

# ArF スミレジスト®の展開

住友化学(株) 情報電子化学品研究所  
武元 一樹  
枝松 邦茂

## Recent Innovations in ArF Sumiresist®

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
IT-Related Chemicals Research Laboratory  
Ichiki TAKEMOTO  
Kunishige EDAMATSU

With increasing development of electronic equipments in the highly information-oriented society, the lithography has been making significant advancement. As a result, photoresists that play a critical role in lithography are required high-performance functions to control the feature size, line width roughness (LWR) and defects. We have been developing ArF photoresists since 1996, and led to commercialize the ArF photoresist, PAR-101 in 1997. As critical dimensions get smaller, much effort has been continued to create innovative materials and to optimize photolithography process conditions. The series of ArF Sumiresist® is evolving to fill all sorts of demands in the ArF photoresist market.

### はじめに

高度情報化社会の急激な進展に伴って、電子機器の高機能、多様化が要求されている。例えば、デジタルオーディオプレーヤー、携帯電話あるいはカーナビゲーション等のモバイル機器 (Fig. 1) の必要とするメモリー容量は指数関数的に増加の一途をたどっている。

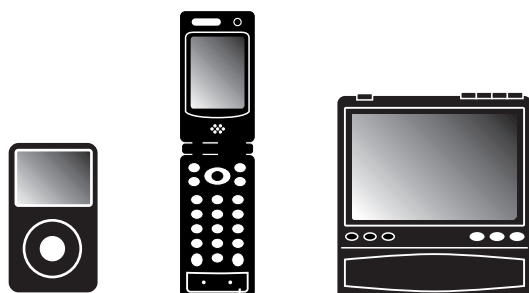


Fig. 1 Electronic Equipment

このために電子関連材料への新たなニーズが高まっていると同時に、既存材料を凌駕する機能が求められており、中でも電子機器に欠かせない半導体デバイス

の高集積化が重要になっている。この高集積化を行うために、デバイス基板上に回路パターンを作成する基盤技術としてリソグラフィー技術がある<sup>1)</sup>。リソグラフィー技術は電子線や紫外線などの露光で微細構造パターンを形成する技術であるが、そのためにフォトレジストと呼ばれる感光性材料が用いられる。2005年版国際半導体技術ロードマップ (ITRS)<sup>2)</sup>によると、65nmおよび45nmノードのデバイスの量産は、それぞれ2006年および2009年に予定されている (Fig. 2)。これらの要求に応えられるように、リソグラフィー技術の進展は目覚しく、その材料となるフォトレジストも盛んに研究開発が進められている。

すでに本誌2000-I号<sup>3)</sup>に、フォトレジストおよびその開発について発表したので、今回はそれ以後の開発

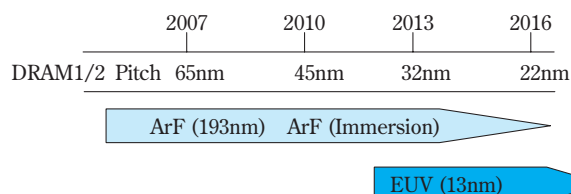


Fig. 2 Lithography Roadmap

について、特に新たな課題として浮かび上がってきた LER (line edge roughness) や LWR (line width roughness) および欠陥問題 (defect) さらに新開発フォトレジストについて述べていくことにしたい。

### ArF レジスト樹脂の開発

当社においては、1996年より ArF レジストの開発を開始し、メタクリル酸エステルの共重合樹脂で良好な性能を示すものを見出し、スミレジスト®PAR-101を他社に先駆けて1997年に上市した。これらの経緯については既に先号で述べたとおりである。その後、微細化が進むにつれて解像度を上げること、エッチング耐性を高めることおよび、パターンが微細になるに従って問題となる LER や LWR および defect を解決することを中心に、メタクリル酸エステル樹脂の改良を行っていった。

樹脂の構成モノマー単位として、光酸発生剤 (PAG) によって脱保護反応をおこして、樹脂の極性を変える酸不安定基モノマーと、基板密着性を保つ極性基モノマーがある。中でも酸不安定基モノマーは重要であり、今までいろいろなモノマーが各社で開発されてきた<sup>4)</sup>。下にいくつか例を挙げて説明する (Fig. 3)。

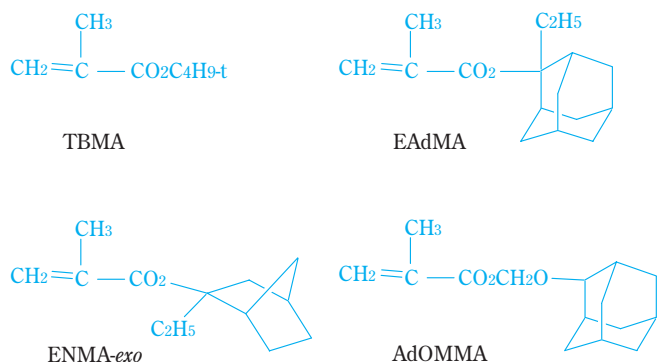


Fig. 3 Acid labile monomers

酸で加水分解する保護基ということで、三級エステルが多く用いられるが、それぞれの保護基の反応性には差があり、加水分解されやすさは、



となっている。ENMA-*exo*の異性体であるENMA-*endo*体は加水分解されにくく立体配置が大きく影響している。さらに三級エステルよりも加水分解されやすいアセタール構造をもつAdOMMAも開発されている<sup>5), 6)</sup>。

当社においてもメタクリル酸エステル部分につい

ては、数多くのスクリーニングを行い最適化を図って、解像度および後述するLERやdefectの面で性能のよいメタクリル酸エステルモノマーおよび樹脂組成をもつレジストを開発した。

最近では、100nm ノードを越えるころから LER や LWR が大きな問題となってきた。LER とは、パターンの側面にできた凸凹の大きさを表す値である。LWR は凸凹によって生じたパターン幅のゆらぎで、ゲートパターンのライン幅ラフネスに影響を与えて、デバイス性能に問題を及ぼすと考えられている。

DRAM のハーフピッチ (hp) 65nm では、LWR の許容値は 3.4nm ( $3\sigma$ ) となっており、さらに hp45nm では、2.4nm ( $3\sigma$ ) となって、パターンのゆらぎに対して厳しい制御が課せられている。化学結合で C-C 結合距離が 1.5Å であることから、hp45nm の LWR が 2.4nm ( $3\sigma$ ) ということは、炭素数 16 個分の大きさを問題とすることであり、分子レベルでの制御が必要となる段階に達している。

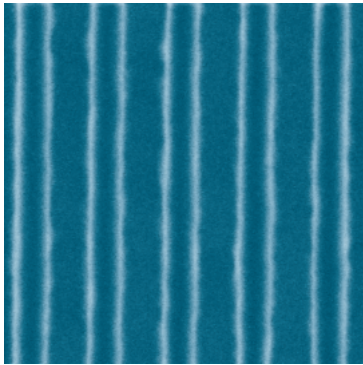
LER の要因として、レジスト素材面からは、樹脂の分子量、分散度、aggregate (会合体) の大きさ、溶解特性、あるいは添加物のアミン濃度さらに光酸発生剤から生じた酸の拡散長などいろいろな点が挙げられている<sup>7), 8)</sup>。

これらの中で、樹脂について種々の検討を試みた。樹脂分子量の検討では、あまり大きい分子量の樹脂では溶解性が悪くなるために最適化を行った。また極性基を導入して樹脂の溶解性を上げすぎると、今度はパターン倒れが発生するため、樹脂全体の極性について、程よいバランスが求められた。酸の拡散長の面では、大きさの小さい酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸のような酸では、拡散長が伸びて LER は良くなるが解像度が悪くなる傾向であった。逆に、大きい酸、例えばペルフルオロオクタンスルホン酸のような酸では、拡散長があまり伸びなくて解像度は良くなるが、LER が悪くなる傾向であった。すなわち、酸の拡散長と LER の間にはトレードオフの関係があり、光酸発生剤の分子構造の最適化が必要であった。

樹脂をはじめとする素材の最適化を行うだけではなく、より良いレジスト性能を引き出すために、プロセスの面でも最適条件を見つけていくことが必須であった。各素材およびプロセス条件の極めて微妙なバランスの上にレジストは成り立っていると言っても過言ではない。

このような過程を経て、解像度および LWR 等のリソグラフィ性能に優れたスミレジスト®PAR-855を開発することができた。

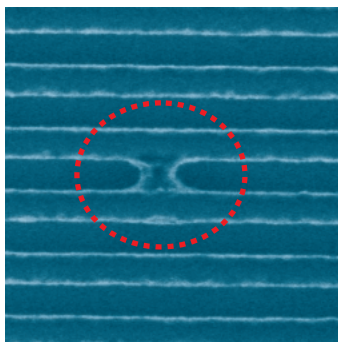
写真はスミレジスト®PAR-855のTop view SEM写真であるが、LWRは4.0nmとパターン側面(白く見える部



**Fig. 4** Sumiresist®PAR-855 top view SEM image (70 nm Line & Space patterns, 140 nm pitch)

分)の凸凹が小さく、大変良好な値を示した(Fig. 4)。

微細化が進むにつれて、defectといわれる欠陥問題が新たにクローズアップされてきた。Defectの例としてmicro bridge defectやsatellite spot defectなどがありデバイス製造工程で歩留まりを低下させるために問題となっている。写真でmicro bridge defectの例を示したが、パターンとパターンの間を小さい橋がかかったようにつながっているのが分かる(Fig. 5)。



**Fig. 5** Micro bridge defect (Top view SEM image, 100nm Line & Space patterns)

Defectの要因のひとつとして、脱保護した樹脂の現像時における溶解性があげられている。樹脂の極性を変化させる脱保護基反応は大変重要である。反

応が不十分であるとアルカリ性の現像液に十分溶解せずパターン上に溶け残ってdefectの原因となる。このため後述するように、酸不安定基モノマーに工夫をこらして、フレキシブルモノマーを開発した。このフレキシブルモノマーを用いた樹脂は、主鎖から離れた位置に保護基が存在するため、酸の攻撃を受けやすくなり脱保護反応がスムーズに進行する。また現像時においては、フレキシブルな基があるため、樹脂フィラメントの絡み合いが低減されて溶解しやすくなると考えられている。

その他に極性基モノマーの最適化やモノマー比の検討さらにプロセスの最適化を図っていった。一例として、スミレジスト®PAR-855の性能を下に写真で示したが、形状は矩形を保ち、DOFが広く、LWRの値が小さくて、リソグラフィー性能の優れたレジストである(Fig. 6)。

## スミレジスト®PARシリーズ

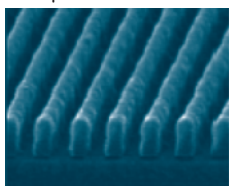
### 1. リフロー用レジスト

微細なパターンを形成する高解像度技術の中で、リフロー技術がある。これは一度露光して、現像してできたレジストパターンをガラス転移温度( $T_g$ )まで加熱して、パターンをより微細化する技術である。通常メタクリル酸エステル樹脂は $T_g$ が高く、例えば、Table 1のMHGB (MAMA/HAMA/GBMA = 50/25/25)では $T_g$ が190 近辺にあるため、量産プロセスの条件からみて、リフロー工程は困難であった。また $T_g$ と樹脂の分解温度が同じであることも困難な原因になっていた。

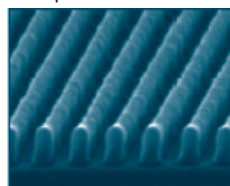
そこで剛直なメタクリル酸エステル樹脂構造をいかにして柔らかくするかを検討した。メタクリル酸エステル重合体を主鎖とするArF用レジスト樹脂は、エステル部に高高いアダマンチル基をもつため主鎖の周りの回転障害をおこすことにより $T_g$ が高くなる。そこで酸不安定基モノマー(MAMA)のエステル部にメチレン鎖を導入して、その長さで樹脂の $T_g$ の関係を調べてみた。Fig. 7に示したメタクリル酸エステルモノマーを用いて、MHGBと同様な樹脂を合成し

65 nm Line & Space (1:1) (130nm pitch) Depth of Focus

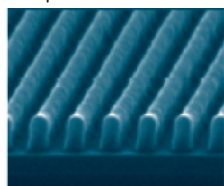
-0.20 $\mu$ m



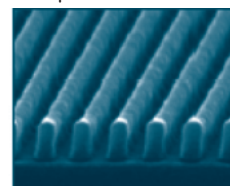
-0.10 $\mu$ m



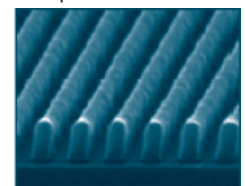
0.00 $\mu$ m



+0.10 $\mu$ m



+0.20 $\mu$ m

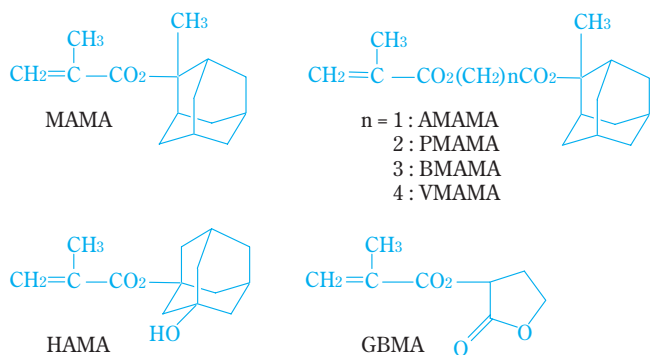


**Fig. 6** Cross-section SEM image of Sumiresist®PAR-855

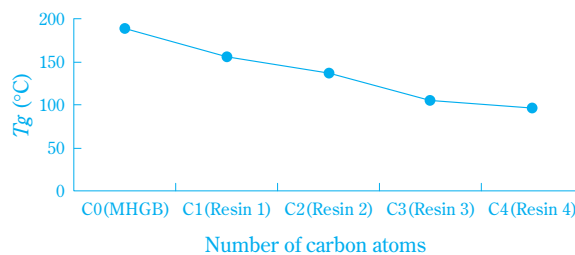
た。鎖は炭素数4個まで伸ばして、樹脂の物性を測定した。するとTable 1およびFig. 8から明らかのように、鎖の長さで樹脂の $T_g$ には直線関係が得られて、自由に $T_g$ をコントロール出来ることが判明した。

**Table 1** The characteristics of the methacrylate polymers

Polymer	Monomers	$M_w$	$PD$	$T_g$ (°C)
MHGB	MAMA/HAMA/GBMA	9400	1.59	188
Resin 1	AMAMA/HAMA/GBMA	11700	1.66	156
Resin 2	PMAMA/HAMA/GBMA	11700	1.84	137
Resin 3	BMAMA/HAMA/GBMA	14400	2.02	105
Resin 4	VMAMA/HAMA/GBMA	13400	1.86	96



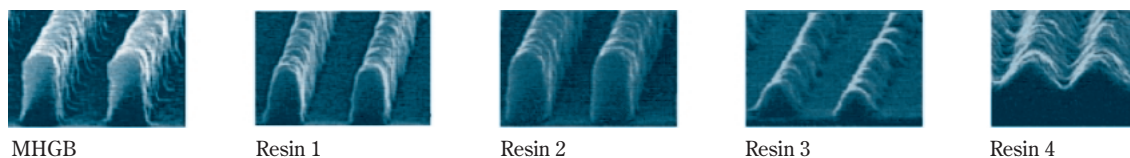
**Fig. 7** Methacrylate Monomers



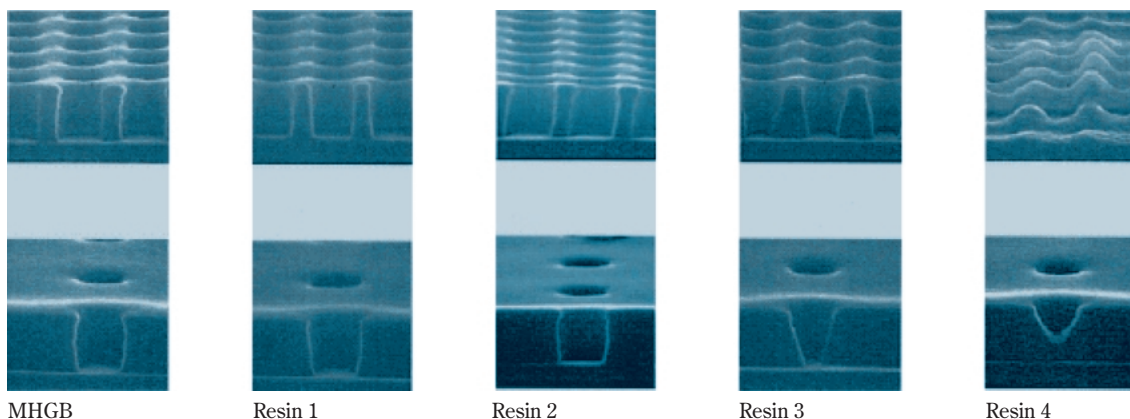
**Fig. 8** Correlation of  $T_g$  with the number of carbon atoms

次に、鎖を伸ばした樹脂とリソグラフィー性能を調べると、Fig. 9と10の写真で示したように、鎖の長さは炭素数が長くなりすぎると性能が低下する傾向が判明した。炭素数を伸ばした樹脂の $T_g$ と分解温度について熱分析を行うと、 $T_g$ と分解温度に、明らかに温度幅が観測されてリフロー工程に適していることが分かった。樹脂の組成を最適化すると、 $T_g$ はプロセス上問題ないことも判明した。ホールパターンの写真 (Fig. 11) およびグラフ (Fig. 12) で示したように、リフロー工程では、真円性を保持したままの状態、より微細なホールパターンを形成することが可能なレジストであった。

これらの基礎的知見を生かして、樹脂およびその他の添加物をさらに最適化することによって得られたレジストは、リフロー用スミレジスト®として上市するに至っている<sup>9)</sup>。



**Fig. 9** Comparison of 150nm 1 : 1 L/S of resists



**Fig. 10** Comparison of 180nm 1 : 0.5 and 1 : 3 contact holes of resists

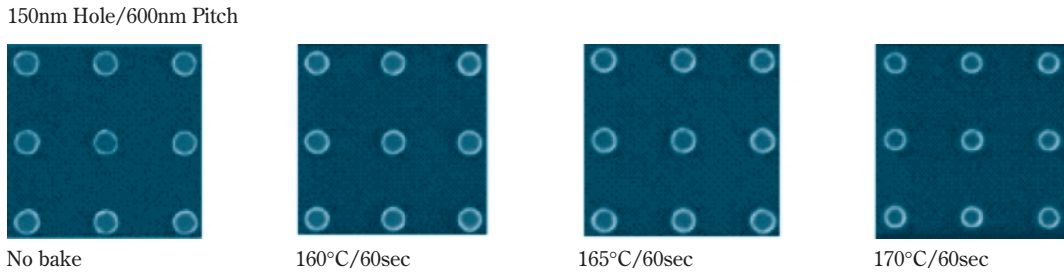


Fig. 11 Thermal flow of contact holes with Resin 1

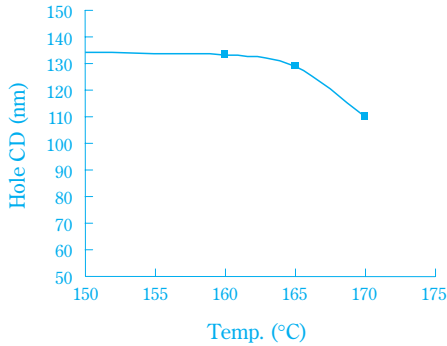


Fig. 12 CD change after thermal flow of Resin 1

2. PARシリーズのラインアップ

上に述べたような基礎的な知見をさらに生かしながら、市場ニーズに即したレジスト素材の開発をさらに押し進めてきた。現在では、Fig. 13に示したように、PARシリーズとして、最先端のArF液浸露光用

のレジストまでそろえたラインアップとなって、ユーザーの要望に応えられるように一層の展開を図っている。

おわりに

当社においては、1996年よりArFレジストの開発を開始し、スミレジスト®PAR-101を他社に先駆けて1997年に上市した。その後微細化が進むにつれて、レジスト素材の開発、およびプロセスの最適化に努めて、市場の要望に応えるべく新製品を上市してきた。ArFリソグラフィーは、先に述べたロードマップによると、ドライ露光から今やレンズとウェハーの間に純水を張ったArF液浸露光となって、微細加工技術が進化して、さらに性能の高いレジストが求められてきている。これらの市場ニーズを満たすべくArFレジストのさらなる開発に邁進していきたいと思う。

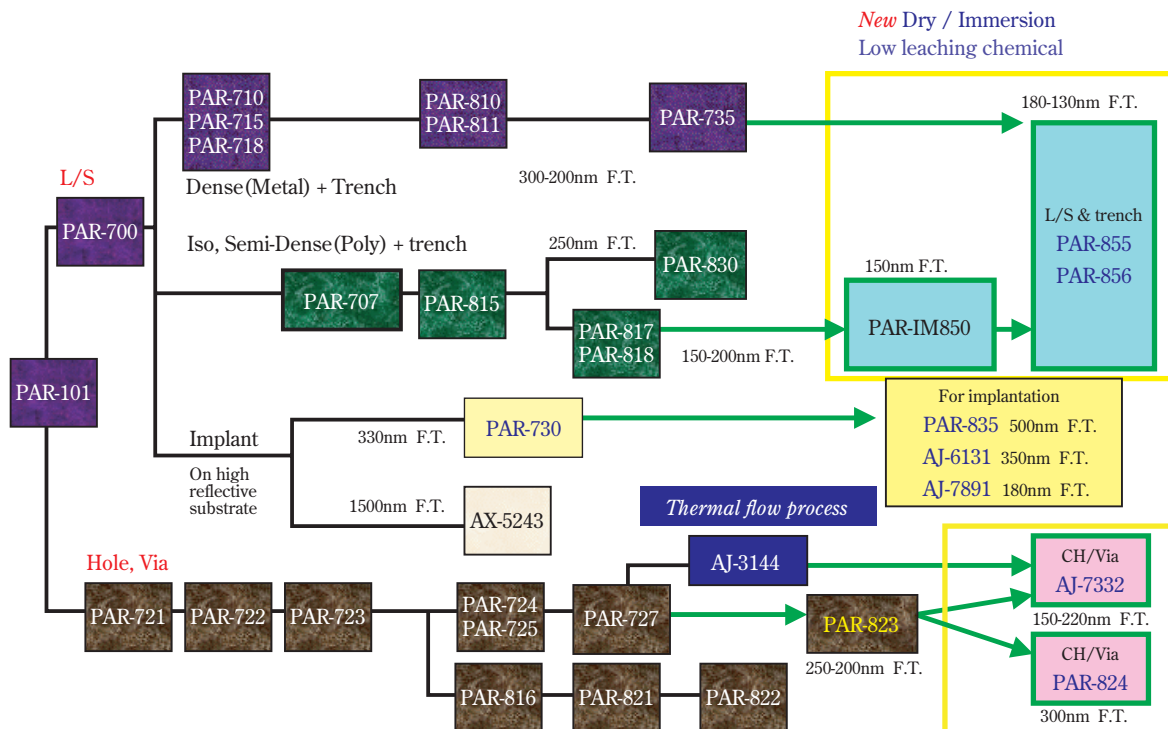


Fig. 13 Sumitomo positive tone ArF resist lineup

## 引用文献

- 1) Harry J. Levinson, "Principles of Lithography", Second Edition, SPIE Press (2005), p.53.
- 2) ITRSのウェブサイト <http://public.itrs.net/> または STRJのウェブサイト <http://strjjeita.elisasp.net/strj/>
- 3) 上谷 保則, 住友化学, 2000-I, 4 (2000).
- 4) H. Ito, "Microlithography · Molecular Imprinting", Springer (2005), p. 37.
- 5) S. Nagura, *SEMI Technology Symposium 2004 Proceedings*, 4 (2004).
- 6) T. Ogata, S. Matsumaru, H. Shimizu, N. Kubota, and H. Hada, *J. Photopolymer Sci. Technol.*, **17**, 483 (2004).
- 7) G. Amblard, R. Peters, J. Cobb and K. Edamatsu, *Proceedings of SPIE*, **4960**, 287 (2002).
- 8) Y-S Kim, Y. Kim, S-H Lee, Y-G Yim, D-B Kim and J. Kim, *Proceedings of SPIE*, **4960**, 829 (2002).
- 9) Ichiki Takemoto, Youngjoon Lee, Yusuke Fuji, Isao Yoshida, Kazuhiko Hashimoto, Takayuki Miyagawa, Satoshi Yamaguchi, Kenji Takahashi, and Shinji Konishi, *Proceedings of SPIE*, **5753**, 584 (2005).

## PROFILE



武元 一樹  
*Ichiki TAKEMOTO*  
 住友化学株式会社  
 情報電子化学品研究所  
 主席研究員 農学博士



枝松 邦茂  
*Kunishige EDAMATSU*  
 住友化学株式会社  
 情報電子化学品研究所  
 主席研究員