

高解像性ネガ型ホトレジスト「TOYOBEAM CIPシリーズ」

戸	床	正	明
福	富		誠
福	田	三	寿
秋	元		明

High-Resolution Negative Photoresist "TOYOBEAM CIP Series"

Masaaki TODOKO
Makoto FUKUTOMI
Mitsutoshi FUKUDA
Akira AKIMOTO

TOYOBEAM CIP Series, a high-resolution negative photoresist based on cyclized polyisoprene has been developed in an effort to narrow the distribution of molecular weight.

Polyisoprene is obtained by means of living anionic polymerization method. Cyclized polyisoprene (CIP) with very narrow molecular weight distribution can be prepared by treating a dilute solution of the monodispersed polyisoprene with Friedel-Crafts type catalyst.

CIP thus prepared has as high a resolution as 1.1 μm L & S when a 1.0 μm thick resist film on silicon oxide wafer is exposed to ultraviolet light from a UV projection system (Canon MPA-520FA). When a deep UV projection system is used, CIP shows higher resolution less than 1.0 μm L & S.

Thus, TOYOBEAM CIP has been found to possess the highest resolution of any other negative photoresists so far known.

1. はじめに

近年、半導体素子の高集積化と伴に、素子寸法の微細化が進行している。これに伴い、リソグラフィ技術は多様な進展を示している。従来の光による露光法の他に、電子線あるいは軟X線による露光技術が開発されている。電子線露光法はマスク製造の分野で、現在確固たる地位を占めており、また軟X線露光法についても、その実用化をめざした精力的な研究が進められている。

一方、光による露光、すなわちホトリソグラフィにおいても、従来の密着転写法から1対1投影転写法さらには縮小投影転写法へと高集積化の要請に対応した露光技術の進歩がみられ、依然としてリソグラフィプロセスの主流となっている。

これらリソグラフィ技術の進歩は露光装置および加工プロセス技術とともに、レジスト材料に大きく依存している。したがって、電子線あるいは軟X線用の新しいリ

ソグラフィ技術に対応する高性能レジストの研究開発を進めることはもちろんのこと、従来のホトリソグラフィ用レジストについてもその高性能化に目を向ける必要がある。

著者らは、すでに電子線および軟X線用ネガ型レジスト CMS (クロロメチル化ポリスチレン)¹⁾を商品化している (商品名「トヨビーム」CMS シリーズ)²⁾。CMS は高解像性、高ドライエッチ耐性、後重合効果がないなどのいくつかの優れた特長を有するレジストであり、マスク製造およびウェハ直接描画用レジストとして高い評価を得ている。

著者らは、CMS の製造技術特に重合技術を背景にして、環化ゴム系ネガ型ホトレジストの改良研究に着手し、高い解像性を有するレジスト CIP シリーズの開発に成功したので、ここではその特性を中心にして報告する。

2. 開発の背景

周知の通り、レジストはネガ型およびポジ型に分類される。ポジ型としてはフェノール・ノボラック樹脂/キノンアジドが使用され、ネガ型としては、環化ゴムレジストすなわちイソプレンゴムの環化物が使用されている。これまで、ホトレジストとしては主として、ネガ型レジストが使用されてきたが、年々、微細化する素子寸法に対応しきれなくなっており解像性の点で優れているポジ型にとって変わられようとしている。しかしながら、環化ゴム系ネガ型レジストは解像性以外では優れた特徴を有している。すなわち、感度が高いこと、基板との密着性が良いこと、品質が安定していること、さらには加工時のプロセスマージンが大きいことなどである。そこで、高解像性を兼備したネガ型レジストの開発に対して強い要望がある。

さて、ネガ型レジストの解像性を左右する因子のひとつとして素材高分子の分子量分布が挙げられる。Charlesby のゲル化理論に立脚した考察から分子量分布を狭くするほど、解像度指数 γ が大きくなるのが理論的に予測されている^{3),4)}。分子量分布の狭い高分子を得る手段として、分別溶解法などの分子量分別の手法も知られているが多量処理が困難であり実用的な手段とはいえない。リビング重合、特にリビングアニオン重合⁵⁾の手法を利用するのが最も実用的であり、この重合法では、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比で定義される分散度 M_w/M_n が極めて1に近い、いわゆる単分散重合体を容易に合成することができる。本重合法で合成したポリスチレン、ポリイソプレンなどの単分散高分子がネガ型電子線レジストとして極めて高い解像性を示すことが実験的に実証されている⁶⁾。また 前述の電子線/軟X線レジスト CMS は Fig.1 に示すようにリビング

アニオン重合で合成したポリスチレンに、クロロメチル基を導入することによって単分散に近い ($M_w/M_n < 1.1$) 重合体として合成されている。通常のラジカル重合で得られる分子量分布の広い ($M_w/M_n > 2$) ポリ(クロロメチルスチレン) に比較して非常に高い解像性が得られること、さらにレジストパターンの断面形状が優れていることが明らかにされている⁷⁾。これらの結果から、単分散高分子を素材とするレジストの出現により少なくとも電子線レジストに関する限りは、ネガ型の解像性はポジ型のそれに匹敵するといえるだろう。

そこで、著者らはリビングアニオン重合に関する技術的蓄積に基づいて、環化ゴム系レジストの解像性改良研究に着手した。開発の目標は、環化ゴム系レジストに関する上述の特徴を維持したまま解像性を向上させることである。すなわち、リビングアニオン重合法で単分散ポリイソプレンを合成した後、環化反応を行い単分散に近い環化ポリイソプレンを合成することにある。

3. CIP の製造

〔1〕 重合

イソプレンのリビングアニオン重合は、基本的にはスチレンの場合⁸⁾と同じ方法で行うことができる。すなわち、脱水精製したイソプレンと溶媒のベンゼンまたはキシレンを混合後、開始剤 *n*-ブチルリチウムを導入して重合する。転化率は常に100%であり、残存モノマの回収工程が不要であることも本重合法のひとつの利点である。得られる重合体の分子量は、モノマと開始剤との仕込みモル比で一意的に決定され、分子量は約2万から50万の範囲で比較的容易に設計通りに合成可能である。分子量および分子量分布は、示差屈折計 (RI) および光散乱光度計 (LS) を検出器とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) を用いて決定される。Fig.2 に

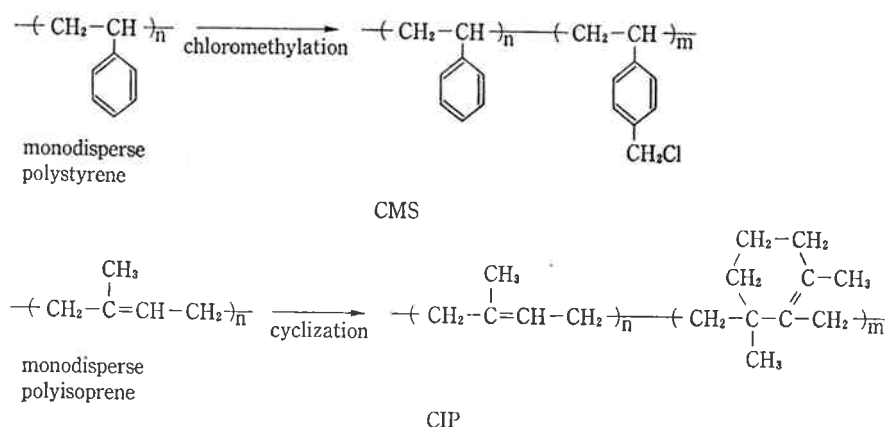


Fig.1 Manufacturing methods of chloromethylated polystyrene (CMS) and cyclized polyisoprene (CIP)

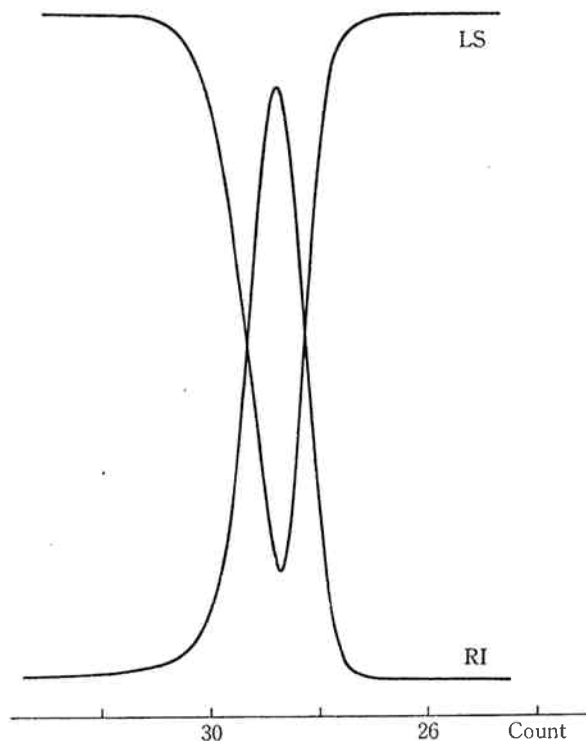


Fig. 2 GPC of polyisoprene
LS: light scattering
RI: differential refractometer

は GPC によって得られた RI と LS シグナルを示してあり、分散度 (M_w/M_n) は 1.05 以下と計算され、ほぼ理想的な単分散ポリイソプレンが得られることがわかる。また重合体のマイクロ構造については、NMR 測定より、90%以上が 1.4 付加体であることが確かめられている⁹⁾。

〔2〕 環化

環化反応はフリーデル・クラフト触媒を添加することにより行なわれる¹⁰⁾。この反応は次の 2 つの副反応を伴う。(1)ポリイソプレン主鎖の切断および(2)分子間反応による架橋体の生成がそれである。環化反応の進行とともに、(1)の反応では低分子量成分が、逆に(2)の反応では高分子量成分が生成し分子量分布が広がる。したがって、原料ポリイソプレンの単分散性を乱さないで環化ポリイソプレン (CIP) を合成するためには、(1)および(2)の副反応を最小限に抑制するような反応条件を見出すことが重要である。**Fig. 3** には、 SnCl_4 触媒で環化を行った場合の典型的な GPC を示す。図 2 の GPC との比較から前述の 2 つの反応(1)(2)が起きていることが明らかである。市販のレジストでもほぼ同様な GPC となっている。反応条件として、触媒、濃度、温度などについて詳細に検討した結果、図 4 に示すような分子量分布の狭い CIP を安定して製造することが可能となった。(1)および(2)の副反応に由来する低分子量成分と高分子量成分の生成が

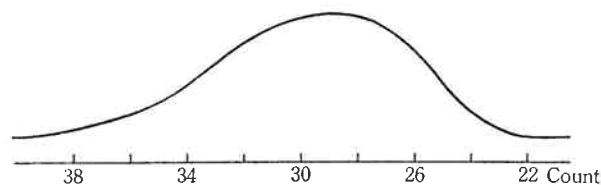


Fig. 3 GPC of a cyclized polyisoprene obtained by a conventional method with use of SnCl_4 as a catalyst.

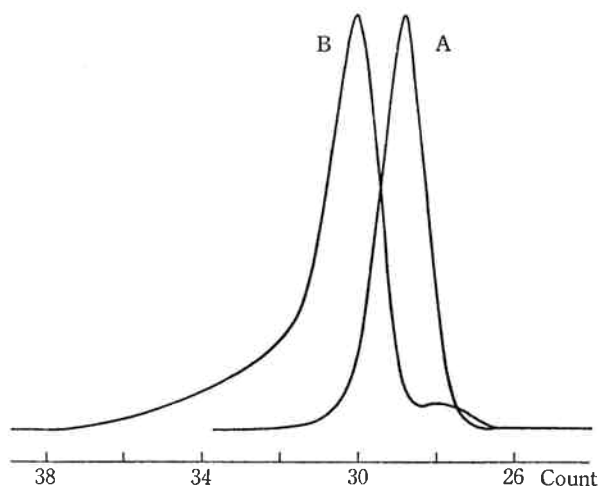


Fig. 4 GPCs of a cyclized polyisoprene (CIP) (B) and polyisoprene (A)

若干認められるが、ほぼ理想的な環化反応が進行していることがわかる。**Fig. 4** の GPC 曲線で CIP (曲線 B) のピーク位置が原料ポリイソプレン (曲線 A) のピーク位置から高溶出量側にシフトしているのは、環化反応によって分子鎖のディメンションが小さくなっていることを示すものである。これから計算される CIP の分散度は 1.15 であり、市販の環化ゴムレジストの分散度が 2 以上であることから、CIP は極めて狭い分子量分布を有することが理解できる。CIP の化学構造の詳細を完全に把握することは困難であるが、少なくとも環化率は NMR 測定などからほぼ正確にその値を知ることができる。**Fig. 4** に示した CIP の環化率は 70% である。また、合成された CIP の性質は市販のレジストと同一であり、耐薬品性、密着性等は狭分散化によって変化するものではない。

GPC の測定は、HLC-803D (東洋曹達工業株) で行い、カラムは TSK-GEL・G4000H₂ 2 本、溶媒は THF、流速は 1 ml/min である。検出器は示差屈折計に RI-8、光散乱光度計に LS-8 を用いた。

4. レジストの調製

レジスト溶液は環化反応液中の触媒残渣を除去した

後、13%キシレン溶液として調製した。安定剤および紫外線用光架橋剤 2, 6-ジ-(4'-アジドベンザル)-シクロヘキサノンあるいは、2, 6-ジ-(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノンを所定量添加後 0.2 μm のマイクロフィルタで濾過してレジスト溶液とする。必要に応じて、ハレーション防止剤および増感剤を添加することができる。さらに、紫外線用光架橋剤の代りに遠紫外線域(波長 300 nm 以下)に最大吸収波長を有する光架橋剤、あるいは h 線 (405 nm) に最大吸収波長を有する光架橋剤を添加することによって、遠紫外線用レジスト、あるいは長波長 (h 線/g 線) 用レジストとして調製することができる。これら3つの CIP のグレード名を以下に記す。

- CIP-300 紫外線露光用
- CIP-200 遠紫外線露光用
- CIP-400 h 線露光用

Fig.5 に各レジストの、紫外・可視吸収スペクトルを

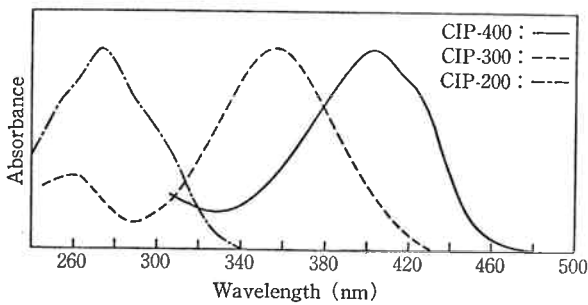


Fig.5 Spectral absorbance of CIP series
 CIP-400 : —
 CIP-300 : - - - -
 CIP-200 : - · - · -

Table 1 Specifications of "TOYOBEAM" CIP series

Type	Negative
Solvent	Xylene
Total Solids	13 wt%
Viscosity (at 25°C)	25 cp
Specific Gravity (at 25°C)	0.87
Polydispersity (M_w/M_n)	less than 1.3
Ash Content	less than 1 ppm
Filtration	0.22 μm
Metal Ion Content ¹⁾	less than 0.1 ppm

1) Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Sn, Fe, Cu, Mn

示す。CIP-300, 200 は、密着あるいは、1対1投影露光機用として、CIP-400 は縮少投影露光機用として適している。Table 1 にレジストの仕様を示す。

5. CIPのレジスト特性

(1) 評価装置

以下に示す2種の露光装置を用いて、CIP のレジスト特性を評価した。

- 1) コンタクト/プロキシミティ転写
PLA-520F (キャノン製)
- 2) 1対1投影転写
MPA-520FA (キャノン製)

いずれの装置も紫外線および遠紫外線の露光が可能である。マスクはいずれも石英製のテストチャートを用いた。膜厚の測定は Talystep (ランクテラー・ホブソン製) を用いた。基板は熱酸化 SiO₂(7000Å)/Si ウェハを用い、塗布膜厚は 1 μm とした。

(2) 感度

Fig.6 には、CIP-300 および比較のため代表的な市

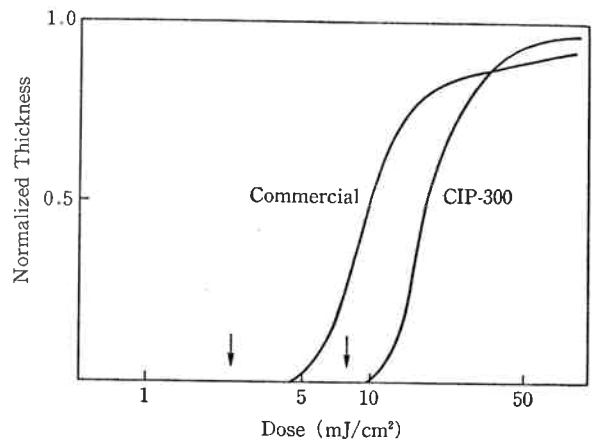
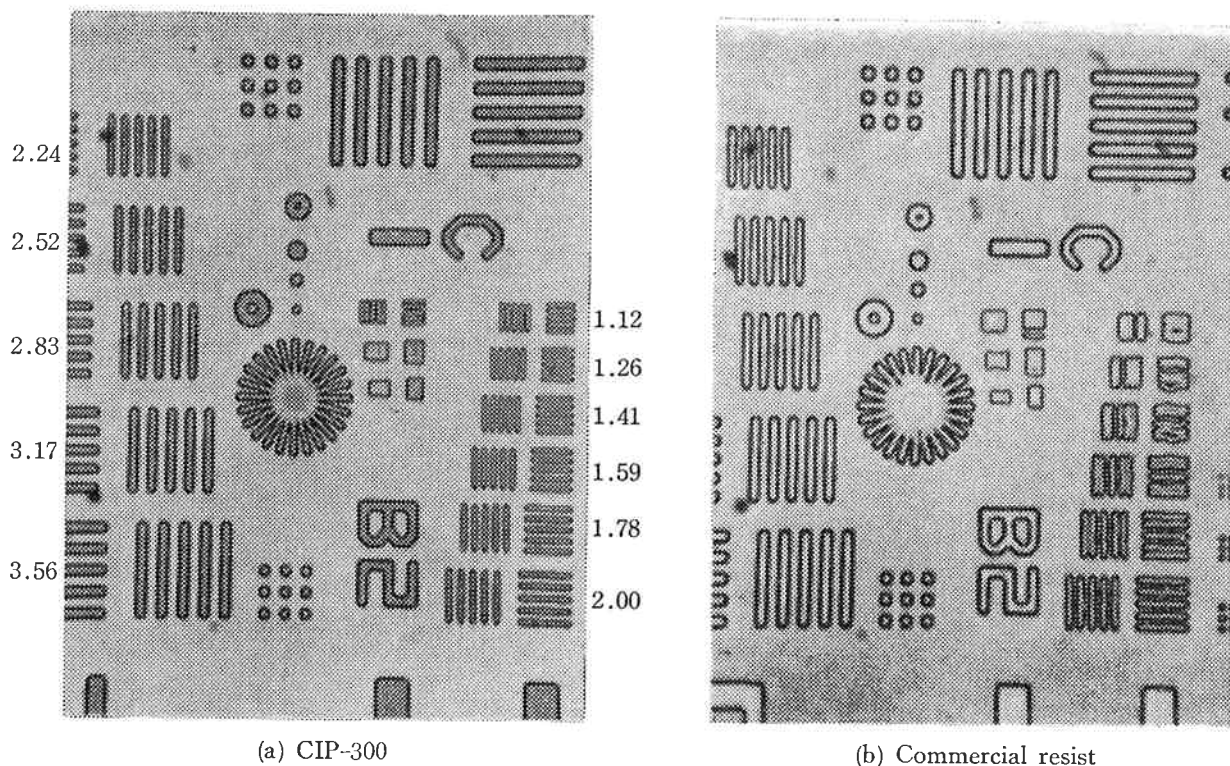


Fig.6 Sensitivity curves of CIP and a commercial resist. Arrow (↓) represents a initial gelation point.

販の環化コムレジストの感度曲線を示す。図の矢印はゲル化点 Dg^i を示すものであり、市販品では低い露光量からゲル生成が起こるのに対して、CIP はゲル生成後ただちに立ち上りを示す曲線を与える。 $Dg^i/Dg^{0.8}$ の値を両者で比較すると、CIP の方が約2倍大きい。これはCIP では高分子量成分の量が非常に少ないことに起因している。また、高露光量域の残膜率は、CIP ではきわめて高い残膜取率(95%以上)が得られる。 $Dg^{0.5}$ の値は両者の間に約2倍の差があるが、これは重量平均分子量の差によるものである。もちろん、分子量を大きくしてCIP を高感度化することは可能である。CIP に対する実際の焼付時間は PLA-520F では1秒程度、MPA-520



(a) CIP-300

(b) Commercial resist

Photo 1 Resist pattern of CIP-300 (a) and commercial resist (b)
Aligner: MPA-520FA
Film thickness: 1 μm

FA では10~15秒であることから、実用上十分に高い感度を有している。

〔3〕 解像性

Photo 1 には、MPA-520FA で得られた CIP-300 (a) および市販品(b)の残しラインアンドスペースパターン(L/S)のレジスト像を比較して示した。両者共に最適露光量でのレジスト像であり、焼付時間はおのおの12秒および7秒である。市販品では、2 μm 以下のパターンで蛇行が顕著であり、2.5 μm のパターンにもブリッジが認められる。それに対して、CIP-300 では、1.1~1.2 μm のL/Sを明瞭に解像していることがわかる。**Photo 2** は **Photo 1** (a)のレジスト像のSEM写真であり、本レジストの解像性が既存の環化ゴムレジストに比較して飛躍的に向上していることを実証している。

次に CIP-200を用いて遠紫外線転写による解像性を調べた。装置およびその他の条件は CIP-300 の場合と同様である。最適焼付時間は約30秒であり、得られたレジスト像を **Photo 3** に示す **Photo 2** との比較から明らかのように、CIP-300 では1 μm 以下のL/Sが解像できないのに対して、CIP-200では0.8 μm 程度のサブミクロンパターンまで解像することができる。両者の高分子素材は同一であることから、**Photo 2** および **Photo 3** の結果は、遠紫外線露光の有効性を直接実証

するものとして注目される。

PLA-520F によるソフトコンタクト転写の例を **Photo 4** に示す。写真中の数字は L/S のパターン寸法 (μm) を表わす。焼付け露光量は L.I. で1.2である。

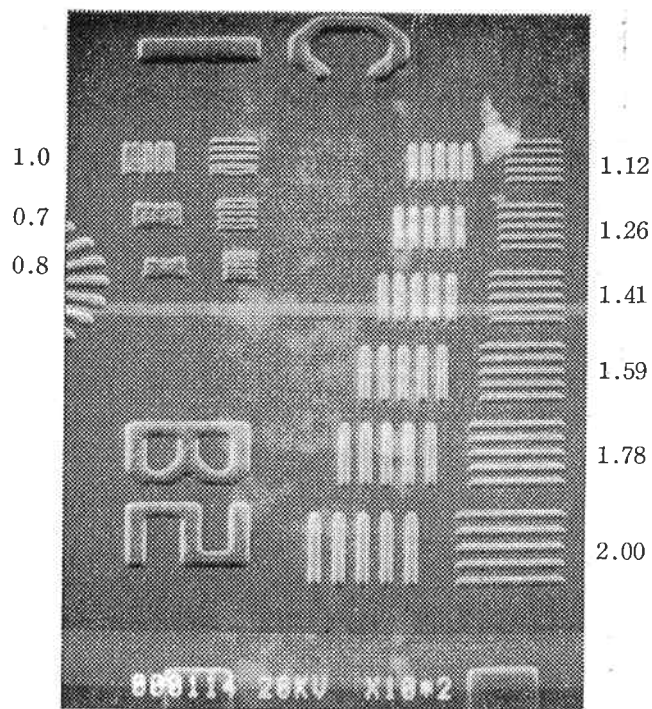


Photo 2 SEM photomicrograph of CIP-300

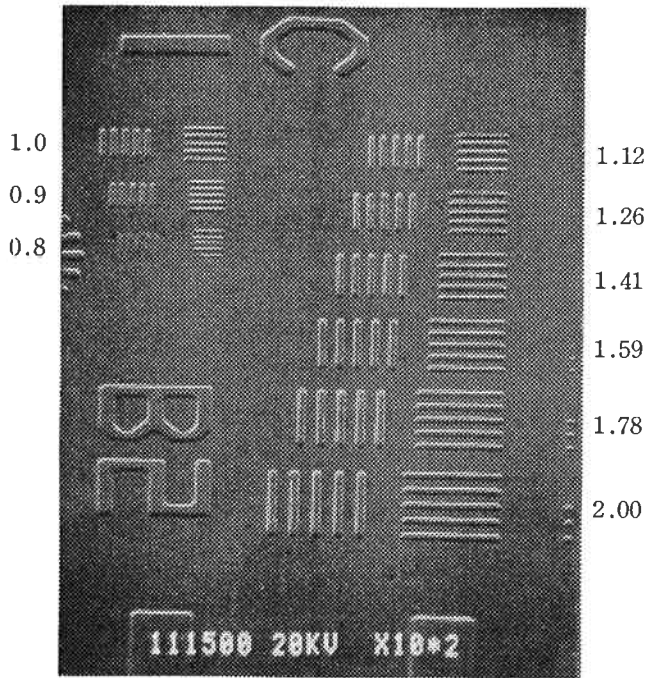


Photo 3 SEM photomicrograph of CIP-200
Aligner: MPA-520FA
Film thickness: $1 \mu\text{m}$

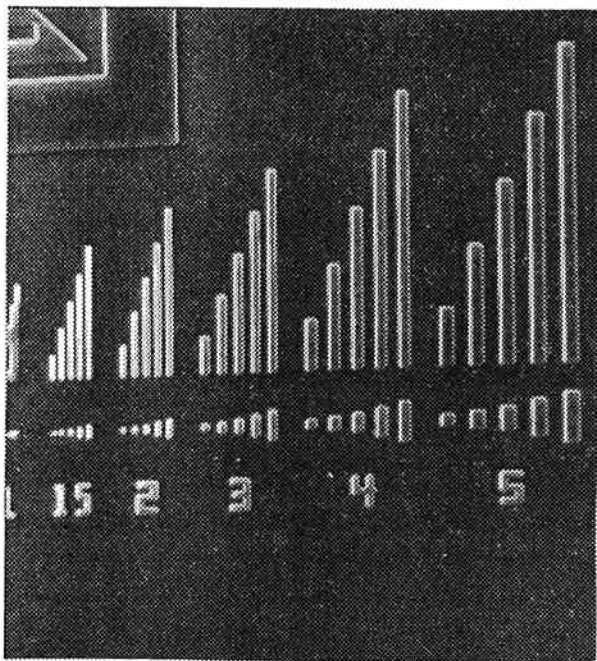


Photo 4 SEM photomicrograph of CIP-300
Aligner: PLA-520F, softcontact mode
Film thickness: $1 \mu\text{m}$

また、写真には示さないが、縮小投影露光機で転写した CPI-400 は $1.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ L/S を解像することができる。

6. レジストプロセス

CIP は既存の環化ゴムレジストと同じ化学構造であ

るから、基本的には現状のレジストプロセスを変更することなくそのまま適用することができる。

(1) 塗布

標準仕様のレジスト溶液粘度は 25 cp であり、スピナー回転数 $3,500 \text{ rpm}$ で $1 \mu\text{m}$ の塗布膜厚が得られる。Fig. 7 に標準仕様品の膜厚と回転数の関係を示す。

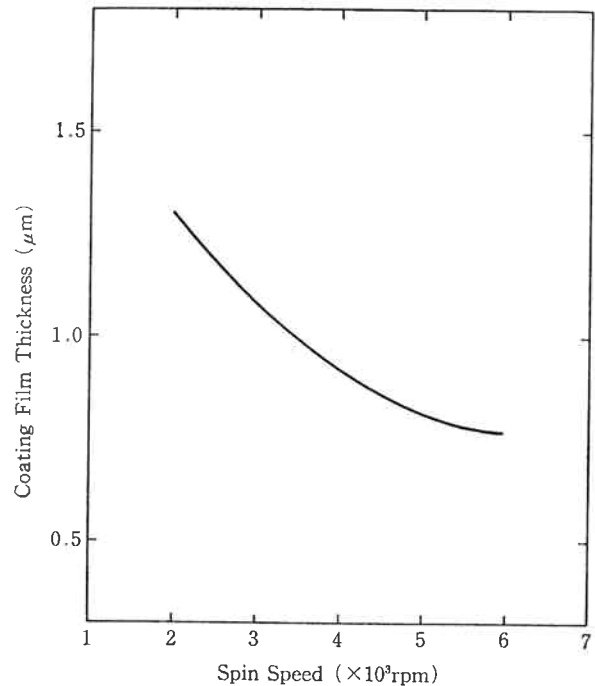


Fig. 7 Dependence of coated film thickness on spin speed of spinner.

(2) プリベーク

空气中または窒素雰囲気中、クリーンオープン内で 80°C にて20分間処理する。温度が 100°C 以上になると熱かぶり（熱による架橋反応）を生じ易くなる。なお、プリベークによる膜厚変化は5%以下である。

(3) 露光

CIP-300 では水銀灯の i 線 (360 nm) 付近が最大感光波長となるので、高圧水銀灯を光源とする通常のコンタクト/プロキシミティおよびミラー投影型の等倍露光装置に適用することができる。CIP-200 は Xe-Hg ランプを光源とする露光装置に、また CIP-400 は、 g 線または h 線を光源とする縮小投影型露光装置に適用することができる。

光架橋剤にビスアジド化合物を用いているので、露光に際しては酸素によるラジカルの消失（酸素効果）に注意する必要がある。酸素効果はレジスト膜厚に依存するが、空气中で露光すると残膜収率は50~60%にまで低下する。Fig. 8 に、露光雰囲気中の膜厚に対する影響を示す。塗布膜厚が薄くなるほど、その影響は顕著となる。

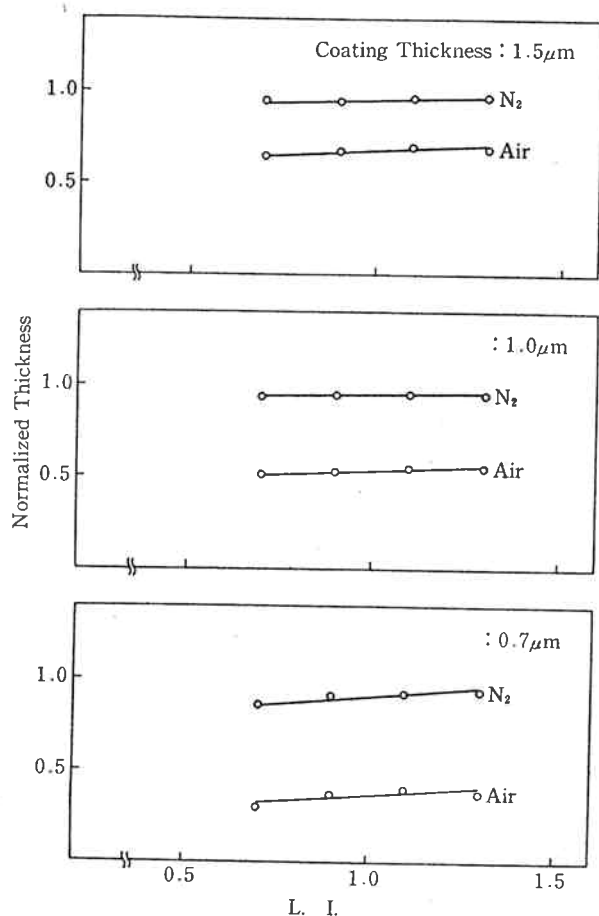
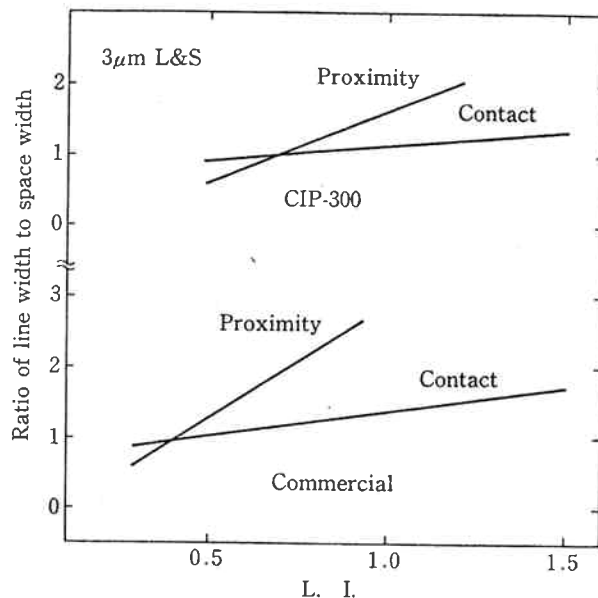


Fig. 8 Effect of purge gas on the resist thickness
ALIGNER: Canon PLA-520F
MODE: proximity 10 μm GAP

解像性は膜厚に依存し、膜厚が薄いほど高い解像性が得られる。また、適正露光量も膜厚に依存するが、膜厚 0.7~2.0 μm の範囲で、±15%程度の露光量調整で適正露光が得られる。

マスクから転写されるレジストパターンの寸法は露光量に依存する(パターン変換差)。その依存性は転写モード、パターンの大きさによって変化する。**Fig. 9** には **Photo 4** に示したパターンの 3 μm L/S について、スペース幅とライン幅の寸法比が露光量によって変化する様子を示す。転写モードはプロキシミティ (10 μm ギャップ) およびソフトコンタクトであり、CIP-300 と市販品を比較して示している。パターン変換差はプロキシミティモードでは顕著であるが、コンタクトモードでは露光量依存性が小さいことがわかる。また、いずれの転写モードにおいても、CIPの方が市販品よりもパターン変換差が小さいことが明らかである。図には示さないが、L/Sのパターンが大きくなるに従って、変換差が小さくなる。

実際のリソグラフィプロセスでは、多くの場合、基板



Aligner: PLA-520F, softcontact and 10 μm proximity mode
Lines and spaces: 3 μm
Film thickness: 1 μm

Fig. 9 Effect of exposure energy on the line width of resist image

には段差が有りレジストの段差被覆性とハレーション効果は重要な問題となる。CIP-300の段差基板上でのレジスト像を **Photo 5** に示す。基板の段差は 7000Å (SiO₂) であり、レジストのパターン寸法は 3 μm L/S である。CIP-300は段差上でも問題なく塗布でき、ハレーション効果も認められないことがわかる。

(4) 現像

通常使用されている環化ゴムレジスト用現像液、すなわちイソパラフィン系あるいはキシレン/ヘプタン系の現像液をそのまま使用することができる。特に、イソパラフィン系現像液では膨潤が小さく高い解像性が得られる。リンスについても、環化ゴムレジスト用リンス液(酢酸 n-ブチル)を使用する。浸漬現像の場合、現像およびリンス時間はそれぞれ60秒間である。スプレー現像では、現像時間は装置に依存するが、通常10~20秒で十分である。

(5) ポストベーク

空気中または窒素雰囲気中、クリーンオープン内で 160°C にて30分間処理する。CIPは耐熱性が高く、180°Cの熱処理でもレジストフローによるパターン形状の変化は認められない。**Photo 6** には、180°C、30分間熱処理した後のレジストパターン断面の形状を示している。140°C以下の熱処理では、基板との密着性が不十分となり、ウェットエッチング不良の原因となる。

(6) エッチング

既存の環化ゴムレジスト同様、基板との密着性は良好

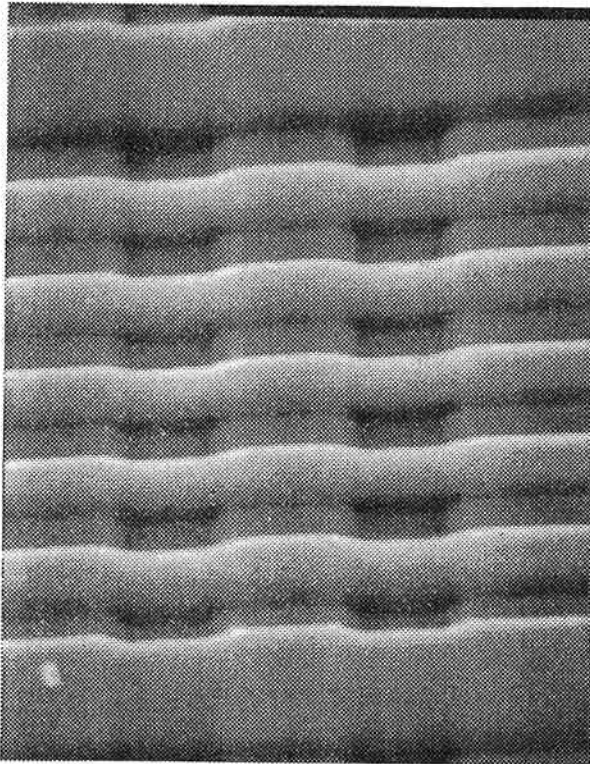


Photo 5 SEM photomicrograph of CIP-300 on a substrate with step
 Lines and spaces: $3\ \mu\text{m}$
 Film thickness: $1\ \mu\text{m}$
 Step height: 7000\AA (SiO_2)
 Aligner: PLA-520F, softcontact mode



Photo 6 Profile of CIP-300 resist pattern after post baking (180°C , 20 min)
 Line width: $3\ \mu\text{m}$
 Film thickness: $1\ \mu\text{m}$

であり、通常のウェットエッチングの手法を採用することができる。

(7) 剥離

熱酸あるいは環化ゴムレジスト用有機溶媒系剥離液を使用する。また CIP は重金属、灰分が極めて少ないので、酸素プラズマによる灰化の方法も有効である。

7. ま と め

はじめに述べたように著者らは電子線レジストの研究成果にもとづいて、レジスト材を構成する高分子素材の分子量分布に注目して、ホットレジストの主流として使われてきた環化ゴムレジストの改良を試みた。その結果、単分散に近い分子量分布を有する環化ポリイソプレン (CIP シリーズ) の合成が可能となった。それによって従来より欠点とされていた解像性を向上させることができた。従来、ネガ型ホットレジストは解像性の問題で、投影転写方式には適用困難であるといわれてきたが、ここで開発した CIP レジストは投影転写方式に対応できる新しいネガ型レジストとして位置付けられる。ネガ型はポジ型に比較して、高感度でスループットが大きいこと、レジストワークに関するプロセスマージンが大きいことなどのメリットがあり、解像性の高いネガ型ホットレジストの出現はホットリソグラフィプロセスに大きなインパクトを与えるものと期待される。

最後に、CIP シリーズのレジスト性能評価について、多大なご支援をいただいたキャノン株式会社の皆様に深く感謝いたします。また、本研究を進めるに当たり、御協力いただいた、柴山乾夫、板谷謹悟、藤本輝雄の各先生に深く感謝いたします。

文 献

- 1) S. Imanura; *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1624 (1979)
- 2) M. Fukuda; *J. Electro. Engineer.*, **19**, 40 (1982)
- 3) N. Atoda & H. Kawakatsu; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1519 (1976)
- 4) T. Kobayashi & E. Arai; *J. Appl. phys.*, **52**, 4785 (1981)
- 5) M. Szwarc; *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956)
- 6) K. Itaya, K. Shibayama & T. Fujimoto; *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 663 (1982); 板谷, 柴山, 藤本; “半導体・集積回路技術第19回シンポジウム講演論文集”, p. 42 (1980)
- 7) S. Imamura, T. Tamamura, K. Harada & S. Sugawara; *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 937 (1982)
- 8) M. Fukuda, M. Fukutomi, Y. Kato & T. Hashimoto; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 871