

# 電子線レジスト「トヨビーム」CMS シリーズ

福 田 三 寿  
戸 床 正 明

## Electron Beam Resist, "TOYOBEAM" CMS Series

Mitsutoshi FUKUDA  
Masaaki TODOKO

The title partially chloromethylated polystyrene (CMS) is a negative-working electron beam resist developed for the VLSI microfabrication. By utilizing a living anionic polymerization technique, we have succeeded in removing the heterogeneity of molecular weight of CMS to effect very high resolution. CMS thus obtained exhibits the highest resistance to dry etching of all known resists and may be used for mask production and wafer fabrication through the direct writing with electron beam exposure system.

### 1. はじめに

集積回路 (LSI) の高密度化に対する要請の中で、1 ミクロンあるいはそれ以下のサブミクロン領域に達する微細加工技術の確立をめざして、LSI 製造プロセス、製造用装置および関連材料などの開発に携わる各分野の研究者、技術者の精力的な努力がなされている。

LSI 製造プロセスの中でリソグラフィ工程は、LSI の集積度を決定する最も重要な工程である。高密度化の要請に対応すべく、特に2つの大きな流れに沿ってリソグラフィ技術が発展しつつある。1つは、露光、描画システムであり、現在主流となっている光を用いる露光法に代る新しい露光法として、電子線あるいは軟X線などの高エネルギー放射線を用いるシステムに関する技術進歩が著しい。特に電子線描画については、最近高性能描画装置の開発が相次ぎ、国内で年間15~20台の納入実績が示すように、電子線描画法は LSI 製造プロセスに定着してきている。既に実用化されているマスク製造のみならず、マスクを用いないでシリコンウェハを加工する電子線直接描画システムも実用化されつつある。X線露光については未だ開発段階であるが、光露光では達成できないサブミクロン領域の転写方法として期待され、1990年実用化を目標に開発が進められている。今一つの流れは、エッチングプロセスのドライ化である。LSI の寸法微細化に伴って、プラズマやイオンを用いるドライエッチングが素子加工上不可欠な手段となりつつあり、

その実用化が急ピッチで進んでいる。

さて、LSI 製造に用いられている材料の中で、レジスト材は微細加工の精度を左右する最も重要な材料である。したがって、上述のリソグラフィ技術の流れに対応できる高性能レジスト材の開発が不可欠である。レジスト材に対する要求は「高性能で使い易い」ものであるが、性能面では、(1)高感度であること、(2)解像度がすぐれていること、および(3)ドライエッチングに対して高い耐性をもつことが特に重要であり、これら諸特性をすべて満たす理想的なレジスト材を開発するため、高分子材料に関する物理および化学の知識を結集した系統的な研究開発が進められている。Table.1 には現在上市されている電子線レジストをまとめて示した。この中で、クロメチル化ポリスチレン (CMS) は NTT 茨城電気通信研究所で開発され、当社で「トヨビーム」の商品系列で製品化したものあり、上記要求性能をすべて満たし、新しいリソグラフィに対応できる高性能ネガ型レジストとして、国内外の半導体メーカーの注目を集め、マスク製造および直接描画プロセスに実績を得ている。

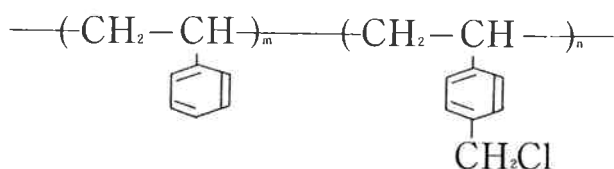
本報告では、CMS の分子設計、製造方法およびレジスト特性について記述する。

### 2. 分子設計

Fig.1 に CMS の化学構造を示す。ポリスチレンの芳香族環に部分的にクロメチル基を導入することによって、CMS を合成することができる。CMS は、電子線

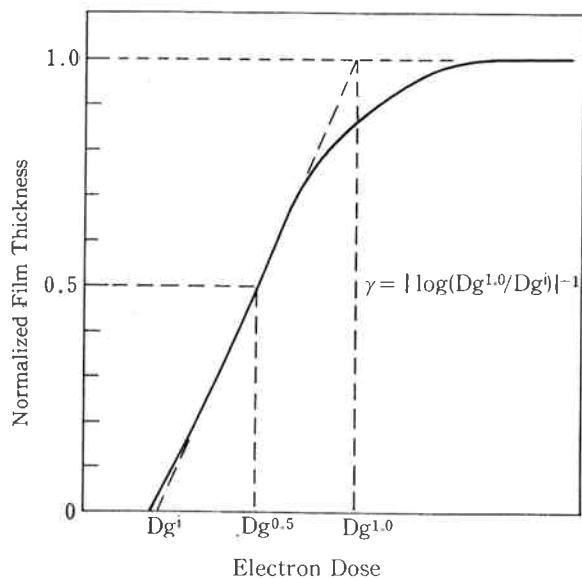
Table 1 Commercially Available Electron-beam Resists

Commercial Name	Material	Type	Supplier
PBS	Poly (butene-1-sulfone)	positive	Mead Associates
FBM-110	Poly (hexafluorobutyl methacrylate)		Daikin Kogyo
EBR-9	Poly (trifluoroethyl $\alpha$ -chloroacrylate)		Toray
RE-5000 P	Novolak/Poly (2-methylpentene-1-sulfone)		Hitachi Kasei
OEBR-100	Poly (glycidyl methacrylate)	negative	Tokyo Ohka
COP	Poly (glycidyl methacrylate-co-ethyl acrylate)		Mead Associates
SEL-N	Maleic acid ester of polymthacrylate		Somar Kogyo
CMS	Chloromethylated polystyrene		Toyo Soda
RE-4000 N	Iodinated polystyrene		Hitachi Kasei
MES-E	Chlorinated polyvinyltoluene		Japan Synthetic Rubber



Chloromethylation ratio:  $n/(m+n)$

Fig. 1 Chemical structure of CMS.

Fig. 2 Typical sensitivity curve of a negative resist; definition of contrast  $\gamma$ 

レジストとして、感度、解像度およびドライエッチング耐性などの点ですぐれた特性を発揮できるよう設計された材料である<sup>1)</sup>。まずドライエッチング耐性と分子構造

について考えると、エッチング時に反応性ラジカルなどの活性種によって遷移する励起状態での安定性が重要である。芳香族環を含む化合物は励起状態でケイ光、リン光を発して基底状態に戻ることが知られているから、ドライエッチング耐性を考える上で基本となる化合物と言える。CMS の設計に当って、芳香族含有高分子として代表的なポリスチレンを基本骨格として採用している。さらに、ポリスチレンはガラス転移点が高く、熱安定性にすぐれている点もレジスト材として優利である。

ポリスチレンは、電子線などの放射線に対して架橋体を生成することが知られているものの、分子量で換算した電子線感度  $Dg^1 \times Mw$  ( $C/cm^2$ ) が 6 であり、実用的感度に到達し得ない。Fig. 2 に示すように、 $Dg^1$  はゲル化点に相当する電子線ドーズ量であり、 $Mw$  は重量平均分子量である。放射線によって、ラジカルを生成し、架橋反応を誘起し易いクロロメチル基 ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) を導入することによって、大幅な感度向上が達成できることを見出した。

ネガ型レジストの解像度を左右する因子の一つとして素材高分子の分子量分布が挙げられる。Charlesby による高分子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  $\gamma$  値が大きくなり、高解像性を示すことが理論的に予測されている<sup>2)3)</sup>。分子量分布が狭い重合体を得る手段として、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って実用的とは言えない。リビング重合、特にリビングアニオン重合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  $Mw$  と数平均分子量  $Mn$  の比で表わされる分散度  $Mw/Mn$  が極めて 1 に近い、

いわゆる単分散重合体を合成することができる。CMS の設計に当っては、分子量分布測定用の標準物質として用いられている単分散ポリスチレンを原料物質として採用することによって、解像性のすぐれたレジスト材が得られるよう工夫されている。

### 3. 製造および分子特性

原料ポリスチレンは、TSK 標準ポリスチレンとほぼ同じ合成法<sup>4)</sup>で製造することができる。極めて高い純度にまで精製された溶媒中で、有機金属化合物を開始剤として重合する。得られる重合体の分子量は、開始剤とスチレンモノマーの仕込み比率で一意的に決定されるので、分子量の制御が容易である。分散度  $M_w/M_n$  は 1.01 程度でほぼ理想的な単分散ポリスチレンが得られることを確認している。本重合法では、金属などの混入がなくほぼ純粋な重合体が得られる点においても、レジスト材の製造法として優れている。

クロロメチル化反応においては、原料ポリスチレンの単分散性を維持したまま反応を行ない分子量分布の狭い CMS を得ることが重要である。この点について、反応条件を詳細に検討した結果、 $M_w/M_n$  の値が 1.1 以下の狭分散 CMS を製造する方法を見出すことができた。

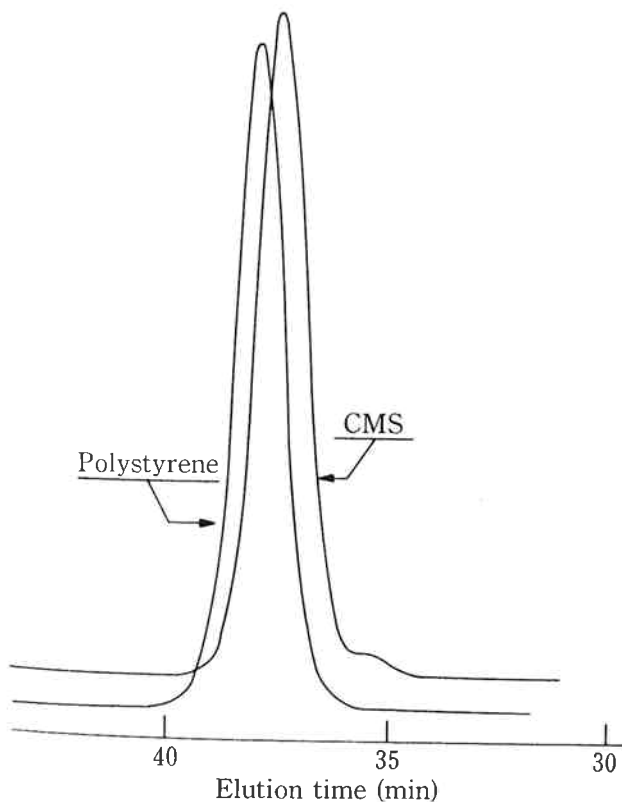


Fig. 3 Typical example of gel permeation chromatograms of CMS and original polystyrene.

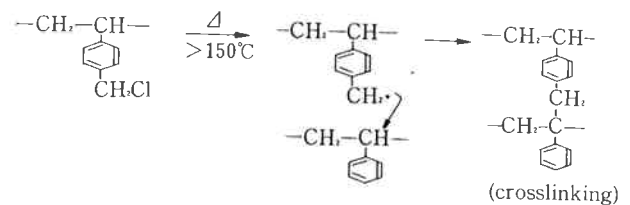


Fig. 4 Proposed scheme for thermal crosslinking of CMS

さらに、クロロメチル化率 (Fig. 1 で  $n/(m+n)$  と定義される値) についても、任意の値に制御することができる。

CMS の分子量および分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて評価している。検出器として、示差屈折計と共に低角度光散乱光度計を用いることによって、精度の高い情報が得られることを確認した。Fig. 3 には、CMS の GPC クロマトグラムの一例を原料ポリスチレンと比較して示した。分子間反応に起因する高分子量成分が若干含まれるもののほぼ理想的にクロロメチル化反応が進行していることがわかる。

クロロメチル化率は、ホルハルト法による塩素測定、あるいは NMR 測定から、高精度で決定することができる。また、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定から、クロロメチル基はベンゼン環のパラ位にあり、オルソまたはメタ位置換体は存在しないことが確認された。

DSC 測定により CMS のガラス転移温度  $T_g$  を調べた結果、 $100\sim 105^\circ\text{C}$  であり、原料ポリスチレンより若干高い  $T_g$  値を示した。熱天秤 (TGA) および質量分析法にて、CMS の熱安定性に関する知見を得ることができる。 $150^\circ\text{C}$  まで全く重量減少がないことおよびそれ以上の温度では、Fig. 4 に示すスキームで架橋反応が進行すること、さらには  $250^\circ\text{C}$  まで主鎖切断による分解反応はないことを確認した。電子線照射の場合にも、Fig. 4 に示したスキームで反応が進行するものと推測している。すなわち、クロロメチル基が反応点となり、電子線照射によって生成したベンジルラジカルが主鎖  $\alpha$ -位の水素を攻撃して分子間橋かけが起ると同時に HCl が生成しラジカルは消滅する。これを繰り返す、逐次的に架橋反応が進行する。この反応機構は、Table 1 のポリグリンジルメタクリレート (PGMA) に代表される従来のネガ型レジストの連鎖反応型機構と大きく異なり、後述の後重合性の有無などに関連した基本的な特性である。



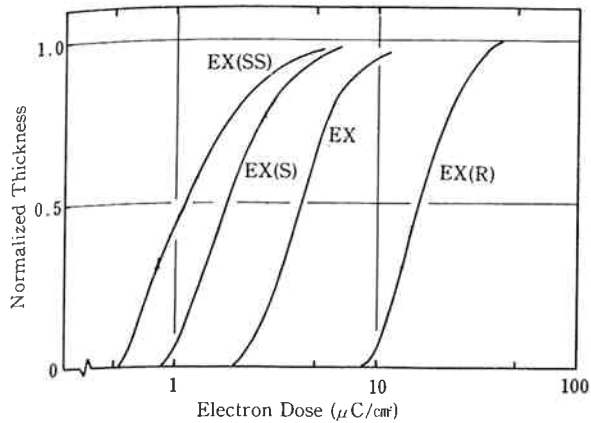


Fig. 7 Sensitivity curves of 4 types of CMS.

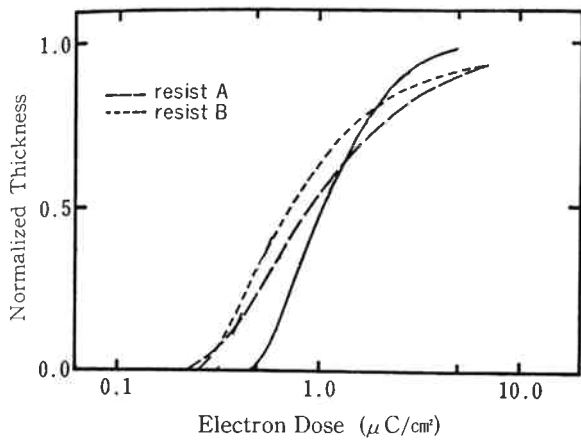


Fig. 8 Sensitivity characteristics of CMS-EX(SS), compared with other types of commercial resists A and B.

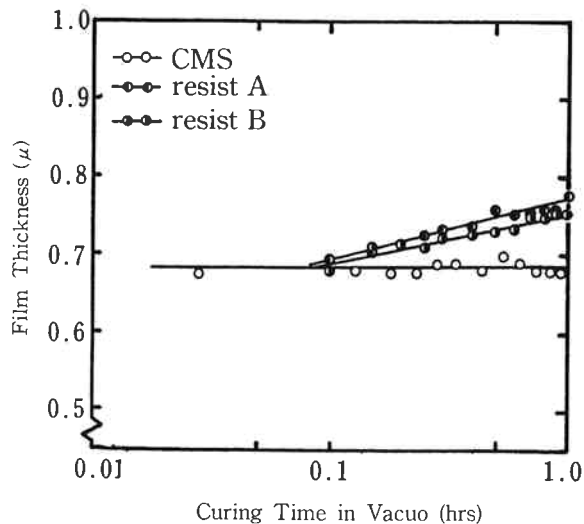


Fig. 9 Post-polymerization effect after electron beam irradiation for CMS, compared with other types of commercial resists A and B.

れるように、分子量の増加と共に徐々に減少する傾向が認められる。Fig. 8 には、ほぼ同程度の感度を有する3種のネガ型レジスト(EX(SS)タイプおよび市販品2種)

の感度曲線を比較して示した。他の市販品に比べて、CMS の  $r$  値が大きく、高い解像性が期待できることを示している。

EB 照射に対する後重合性を調べた結果を、Fig. 9 に示す。照射後、真空中に放置する時間を変化させ、現像した後の残存膜厚を測定した結果である。市販品A、B いずれも時間と共に残存膜厚が増加している。これは、電子線照射後もラジカルが生存し続けて架橋反応が進行していることを示すものである。一方、CMS では、全くこのような後重合効果が認められない。この結果は、架橋反応のメカニズム、ラジカルの安定性およびガラス転移温度などレジスト材の基本特性に関連した現象として理解すべきであろう。CMS は電子線描画後、真空キュアする必要がなく、露光プロセス上、CMS の一つの利点となっている。

## 〔2〕 解像度

ネガ型レジストは露光部分が架橋し溶媒に不溶化するので、未露光部分を現像液で溶解することによって、レジストパターンが形成される。現像時、架橋部分の膨潤度が大きいと、隣接するパターン間にブリッジが発生し解像度を低下させる。膨潤を全く無くすることは不可能であるが、これをできるだけ小さく抑え、かつ未露光部分に現像残りを生じないような現像溶媒系(良溶媒と貧溶媒の組合せ)を見出すことが、高い解像性を発現させる上で重要となる。

このような理想的な現像溶媒を探索する際、膨潤度を定量的に表現できるパラメータを用いる必要がある。膨潤度の大小はレジストである高分子と溶媒との相互作用に起因する。この観点から、膨潤度を表わす実測可能なパラメータとして、第2ビリアル係数  $A_2$ 、あるいは極限粘度  $[\eta]$  などが適当と思われる。すなわち、これらの値ができるだけ小さく、かつ良溶媒と貧溶媒との混合比率によるこれらの値の変化が小さい溶媒系を探索する手法が有望であるものと考えた。パラメータとして  $[\eta]$  を選び、溶媒系を詳細に検討した結果、CMS に対して酢酸イソアミル/エチルセロソルブあるいは酢酸イソプロピル/シクロヘキサンの系が現像液として最適であることを見出した。

解像度を評価するために、Fig. 10 に示す2種類のテストパターンを採用した。一般に、ネガ型レジストでは(b)のギャップパターンのほうが解像が難しい。各タイプのCMS に対して得られる解像度は Table 2 に示されている。

Photo. 1 には、CMS-EX (R) について得られたレジストパターンの SEM 像を示す。0.2  $\mu$  の孤立ラインおよび 0.2  $\mu$  のスペースラインを解像することができ

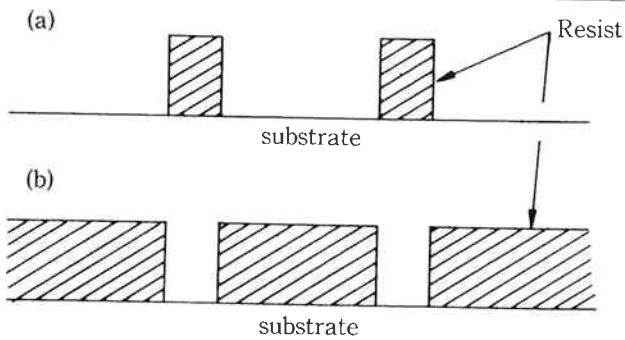


Fig. 10 Two types of resist pattern for evaluation of resolution ; (a) isolated line and (B) gap pattern.

Table 3 Durability Characteristics to Dry Etching for CMS

Substrate	Selectivity Ratio	Apparatus	Reactive Gas
Al	5	P P	CCl <sub>4</sub>
Al-Si	4	P P	CCl <sub>4</sub>
Si N	~∞	B P	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>
Poly-Si	6	B P	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>
Mo	~∞	B P	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>
PSG	2	R S	CF <sub>4</sub>
Cr	2	R S	CCl <sub>4</sub> +air

$$\text{Selectivity Ratio} = \frac{\text{Etching Rate of Substrate}}{\text{Etching Rate of CMS}}$$

P P : Parallel Plate  
 B P : Barrel  
 R S : Reactive Sputter

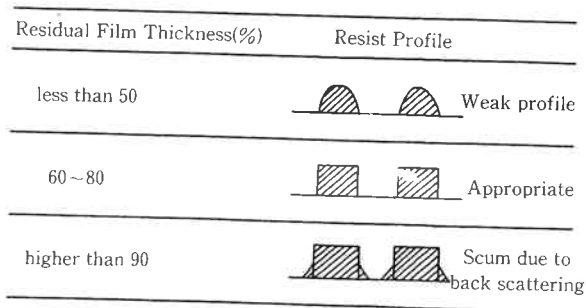
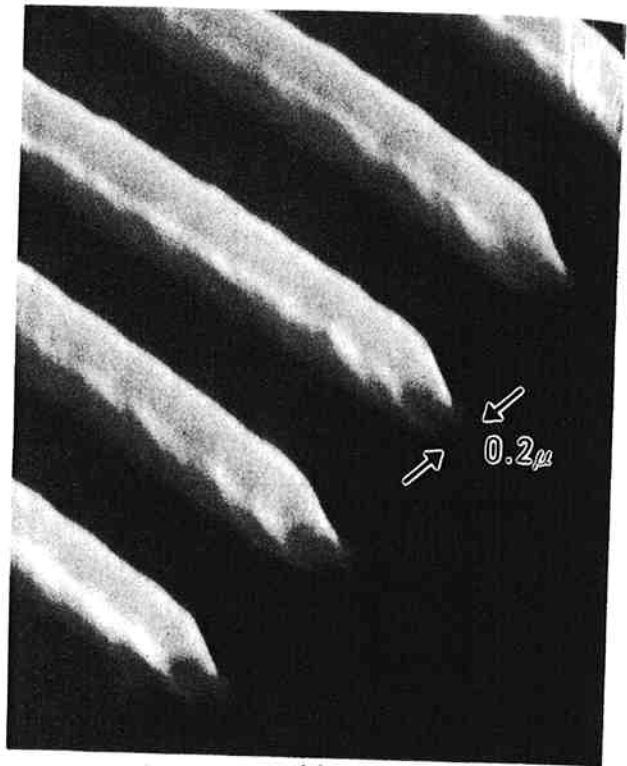


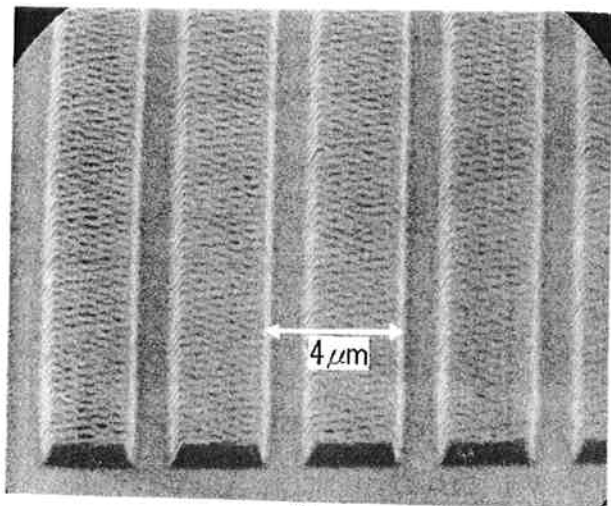
Fig. 11 Schematic representation for electron dose dependence on resist pattern profile delineated by CMS.

る。パターンの断面形状もすぐれていることがわかる。写真のレジストパターンはスプレー現象法で得られたものであるが、浸漬現象でも同様のパターンが得られる。

分子量分布が解像性に与える影響については、すでに今村らによって報告されている<sup>5)</sup>ように、パターン形状、パターン間のスカム発生量など、狭分散化の効果が



(a)



(b)

Photo. 1 SEM photographs of resist pattern profile for CMS-EX (R) ; (a) isolated line of 0.2 μ width and (b) gap pattern of 1.0 μ space.

顕著である。

レジストのパターン形状は、電子線のドーズ量にも依存する。これを模式的に示したのが Fig. 11 である。残膜率が50%以下では、寸法は設計値より小さく、パターン形状も良くない。逆に、残膜率90%以上の高ドーズ領域では、基板からの散乱によるスカム発生が顕著となる。残膜率60~80%となるドーズ量で描画するのが、解像度の点で望ましい。解像度と共にパターンの寸法もドーズ量に依存するので、ドーズ量の最適化が重要である。異なる寸法のライン/スペース (0.5~5.0 μ) パタ

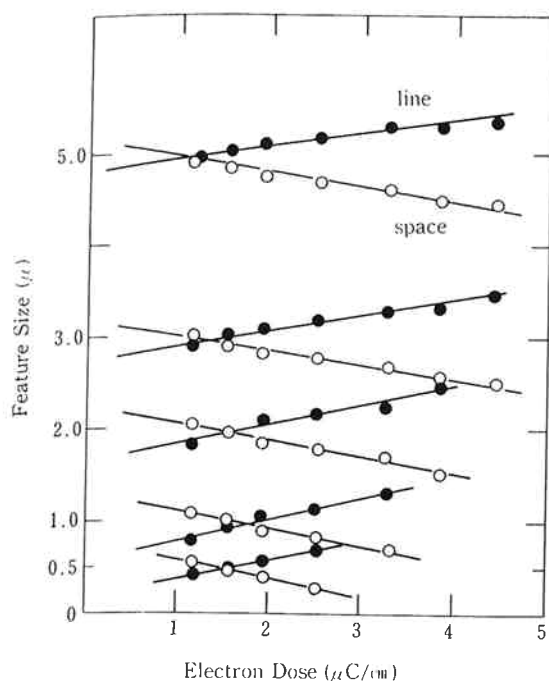


Fig. 12 Effect of electron dose on feature size delineated by CMS-EX (SS). Closed and open circles represent line and space images, respectively.

ンについて、寸法のドーズ量依存性の一例を Fig. 12 に示した。

### 〔3〕ドライエッチング耐性

主に、平行平板型の反応性プラズマエッチング装置（日電アネルバ製 DEM-451M）を用いて、種々の基板材料と CMS とのエッチング速度比（選択比）を測定し、結果を Table 3 にまとめた。例えば、Al に対して選択比は約 5 であり、最も耐性があると言われていたポジ型

フォトレジストに比較して、1.5~2 倍大きく、期待通り極めてドライエッチング耐性にすぐれていることを確認することができた。

### 5. まとめ

単分散ポリスチレンをクロロメチル化することによって得られる CMS は、

- 1) 高解像性である
- 2) 優れたドライエッチング耐性を有する
- 3) 高度度である
- 4) 後重合効果がない

など、起 LSI 製造用ネガ型レジスト材として優れた特性を示すことが確認された。マスク製造用および直接描画用の両分野にわたって、実際の製造プロセスで実績が得られてきた。CMS の出現によって、特に、電子線直接描画プロセスの開発および実用化が促進されることを期待したい。

### 文献

- 1) S. Imamura ; *J. Electrochem. Sci.*, **126**, 1624 (1979)
- 2) N. Atoda and H. Kawakatsu ; *ibid.*, **123**, 1519 (1976)
- 3) T. Kobayshi and E. Arai ; *J. Appl. phys.*, **52**, 4785 (1981)
- 4) M. Fukuda, M. Fukutomi, Y. Kato and T. Hashimoto ; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 871 (1974)
- 5) S. Imamura, T. Tamamura, K. Harada and S. Sugawara ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 937 (1982)