

## 電子線ポジ型レジスト (1)

堤		義	高
秋	元		明
清	田		徹
松	村	光	三
仲	澤	經	良
宮	原	章	子
			哲

## E-Beam Positive Resist. (1)

Yoshitaka TSUTSUMI  
Akira AKIMOTO  
Toru SEITA  
Kosaburo MATSUMURA  
Kyoko NAKAZAWA  
Akinori MIYAHARA

A new type e-beam positive resist PCLTF, poly (1-phenyl-2,2,2-trifluoroethyl- $\alpha$ -chloroacrylate), was prepared by radical polymerization in solution and evaluated for its applicability to e-beam lithography. The influences of polymer structures and developers on e-beam exposure characteristics such as sensitivity, resolution and dry etching durability were estimated. Using diisobutyl ketone/isopropyl alcohol (35/65) as the developer, PCLTF was imaged 0.5  $\mu\text{m}$  L & S at 25  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (20 kV). It could resolve fine patterns as narrow as 0.2  $\mu\text{m}$ . The image at 8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  level was also attainable using diisopropyl ketone/isopropyl alcohol (35/65). Dry etching durability of PCLTF was found to be 1.5 times higher than that of PMMA.

## 1. はじめに

近年、半導体集積回路は高密度化、高集積化が進み、集積度 4M から 16MDRAM の時代を迎えようとしている。それに伴い、設計寸法がサブミクロンさらにはハーフミクロンであるパターン形成が必要になってきている。

電子線ポジ型レジストとしては、ポリメチルメタクリレート (PMMA) がよく知られており、ネガ型レジスト及び他のポジ型レジストと比較して解像度が優れているため、広く使用されている。現状では、前述の要求項目を満足できるのは、PMMA 以外にないといっても過言ではない。しかしながら、PMMA は感度が不十分なために使用範囲が限定され、試験生産、実験室用に用いられているにすぎない。そこで、研究の多くは PMMA の

欠点である感度の改良に向けられ、その研究成果は種々の共重合体及びフルオロアルキルメタクリレートにみられる<sup>1)~4)</sup>。

C. Pittman<sup>5)</sup> は、 $\alpha$ -位の置換基の影響について詳細に検討し、電子吸引基の導入が主鎖切断をより容易にする結論づけている。しかし、 $\alpha$ -位の置換基による主鎖切断の促進は同時に架橋反応をも増加させ、ネガ型レジストとしての性質を示すことも多い。また、 $\alpha$ -位にトリフルオロメチル基を導入したポリメチル $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート (PTFMA) は主鎖切断が増加するのみで、架橋反応は認められない<sup>6),7)</sup>。

一方、フルオロアルキルエステルを導入した PMMA 誘導体も種々検討されている。ポリフルオロアルキルメタクリレートの特徴は、高感度であるとともに解像度が PMMA と同等であるところにある。

さらに、 $\alpha$ -位に塩素、エステル部にフッ素を導入したポリトリフルオロエチル $\alpha$ -クロロアクリレート (PCLEF) は、高感度、高解像度の電子線ポジ型レジストになる。

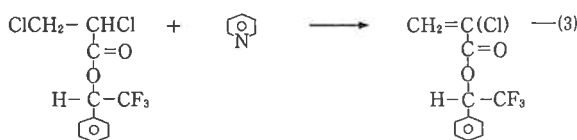
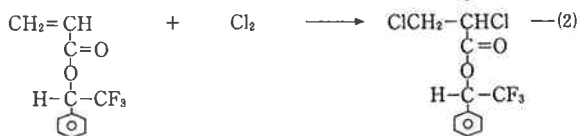
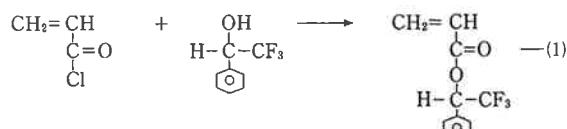
しかしながら、以上述べてきたレジストはいずれも、サブミクロン領域の微細加工には必須となる反応性イオンエッチングに対する耐性 (ドライエッチング耐性) に乏しく、今後の 4M, 16M ビット用レジストには使用できない。

そこで、本研究では、時代の要請に応えることのできるレジストを開発するために、ポリフルオロアルキルアクリレート誘導体について検討した。特に、 $\alpha$ -位に塩素、エステル部にフェニルグループを導入した新規ポリマーを合成し、レジスト特性を評価した。本研究のポイントは、一般にポジ型レジストは感度とドライエッチング耐性とが相反する問題点を抱えており、その克服にある。本研究はポリマー構造及び現像液の種類・組成により、問題点を解決しようとした。

## 2. 実 験

### (1) 試料

1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエチル $\alpha$ -クロロアクリレート (CLTF) は、下式に示すように、アクリル酸クロライドと1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタノールを原料とし、エステル化、塩素化、脱塩酸を行うことにより合成できる。収率は50%である。



1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル $\alpha$ -クロロアクリレート (CLHF)、ペンタフルオロフェニル $\alpha$ -クロロアクリレート (CLPF) についても同様に合成を行った。開始剤としての $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は、市販品をメタノールから再結晶して用いた。

### (2) 重合

CLTF, CLHF, CLPF, CLEF (トリフルオロエチル $\alpha$ -

クロロアクリレート) は AIBN を開始剤とするラジカル重合により、重合体を得た。フェニル $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート (TFPA)、ベンジル $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート (TFBA) の場合には、ラジカル開始剤では重合は進行せず、ピリジン、*t*-ブトキシカリウムを開始剤とするアニオン重合により、高収率で重合体を得ることができた。このことは、成田等によっても認められている<sup>8)</sup>。

Table 1 には、重合条件及び分子量、熱特性を示す。なお、分子量は GPC 法により、ポリスチレン換算とした。また、DTA, TGA により、PCLTF の  $T_g$  は 120°C, 熱分解点は 250°C であった。

### (3) レジスト評価

ポリマーはキシレンあるいは酢酸エチレンジグリコールモノエチルエーテルに溶解し、0.22  $\mu\text{m}$  のフィルターにて濾過を行い、レジスト溶液とした。次に、膜厚が 0.5~0.6  $\mu\text{m}$  になるように、Si, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上にスピコートした。プレベークは所定温度 (PCLTF は 200°C), 30分間行った。その後、ELS-3300 (Elionix) を用いて、加速電圧 20 kV にて、電子線露光を行った。

現像は、種々の良溶媒/貧溶媒の組合わせで最適な現像液を選んだ。現像方法は浸漬法、温度は 24°C で行った。イソプロピルアルコール (IPA) にてリンス後、ポストベークを 100°C, 30分間行った。

評価項目は感度曲線, SEM 観察による解像性とした。反応性イオンエッチング, プラズマエッチング試験は、平行平板型 DEM-451 (ANELVA) を用いて、CF<sub>4</sub> あるいは CCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ガスにて行った。

### (4) G 値測定

ポリマー粉末をガラスアンプル管に真空封入し、照射量を変化させて Co-60 $\gamma$  線を照射した。照射後のポリマーの分子量を測定し、下式に従って  $G_s$  及び  $G_x$  を求めた。

$$\overline{M}_n^{-1} = \overline{M}_{n,0}^{-1} + [(G_s - G_x)D]/100N$$

$$\overline{M}_w^{-1} = \overline{M}_{w,0}^{-1} + [(G_s - 4G_x)D]/200N$$

$\overline{M}_w, \overline{M}_n$  ; 照射後の分子量

$\overline{M}_{w,0}, \overline{M}_{n,0}$  ; 照射前の分子量

$D$  ; Dose 量 (eV/g)

[1 Mrad = 6.24  $\times 10^{19}$  eV/g]

$N$  ; アボガドロ数

$G_s$  ; 100 eV の吸収により切断する分子数

$G_x$  ; 100 eV の吸収により架橋する分子数

## 3. 結果及び考察

### (1) ポリマー構造の決定

まず、レジスト感度に及ぼす PMMA 誘導体の  $\alpha$ -位

Table 1 Poly CLTF and other polymer samples

Sample no.	Polymer structure	Molecular weight	Thermal properties	Initiator mol %	Solvent	Monomer Conc.	Temp. °C	Time hrs
		$M_w \times 10^{-4}$	$T_g$	vs. monomer		wt%		
1 PCLTF	$-\text{C}(\text{COOCH}_2\phi\text{CF}_3)\text{Cl}-\text{CH}_2-$	140	120	AIBN 0.02	Benzene	50	70	6
2 PCLHF	$-\text{C}(\text{COOC}\phi(\text{CF}_3)_2)\text{Cl}-\text{CH}_2-$	45	123	AIBN 0.05	Chloroform	50	70	6
3 PTFPA	$-\text{C}(\text{COO}\phi)(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-$	63	130	Pyridine 1.0	THF	10	0	20
4 PTFBA	$-\text{C}(\text{COOCH}_2\phi)(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-$	87	119	t-BuOK 1.6	THF	15	-78	168
5 PCLPF	$-\text{C}(\text{COO}(\text{C}_6\text{F}_5))\text{Cl}-\text{CH}_2-$	91	110	AIBN 0.02	Benzene	50	70	6
6 PCLEF	$-\text{C}(\text{COOCH}_2\text{CF}_3)\text{Cl}-\text{CH}_2-$	90	136	AIBN 0.02	ECA	50	70	6

Table 2 Dependency of sensitivity on the structure of poly (methyl methacrylate) derivatives<sup>1</sup>

$R_1$	$R_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\phi$	$-\text{CH}(\text{CF}_3)\phi$	$-\text{C}(\text{CF}_3)_2\phi$	$-\phi$	$-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$	$-\text{C}_6\text{F}_5$	$-\text{CH}_2\text{CF}_3$
		$-\text{CH}_3$	60	—	12~15	12	900	500	15~20
$-\text{Cl}$	—	—	6	4	—	—	16	3	
$-\text{CF}_3$	10	10	—	—	16	—	—	—	

1. On the silicon wafer at 20 kV

2.  $R_1$  and  $R_2$  mean  $\alpha$ -substituent and alkyl ester group of  $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_1)(\text{CO}_2\text{R}_2)-)_n$ , respectively.

及びエステル部の影響について検討した。特に、 $-\text{C}(\text{COO}(\text{CF}_3)\text{H}\phi)\text{Cl}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{COO}(\text{CF}_3)_2\phi)\text{Cl}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{COOCH}_2\text{CF}_3)\text{Cl}-\text{CH}_2-$  のようなフルオロアルキル  $\alpha$ -置換アクリレート系ポリマーに着目して種々のポリマーを合成した。適切な現像液を選択 (レジスト残膜率を90%以上に限定) することによって、レジスト感度を測定し、ポリマーを選択しようとした。

Table 2 に、結果をまとめて示した。本系列のポリマーにおいては、 $\alpha$ -位はメチルをクロル、トリフルオロメチルのような電子吸引基に置換することにより、感度の向上が認められた。一方、エステル部については、フェニル基は感度を低下させる傾向にあることがわかった。しかしながら、 $-\text{C}(\text{CF}_3)\text{H}\phi$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\phi$  のようなフルオロアルキル基にフェニル基を導入した場合は、高感度レジストを実現することができた。また、ベンゼン環に、直接フッ素を導入した場合には、その置換数に依存して感度の改良に寄与した。ただし、ベンゼン環に直接フッ素を導入するよりはアルキル鎖にフッ素を導入する方が、効果はより顕著であった。

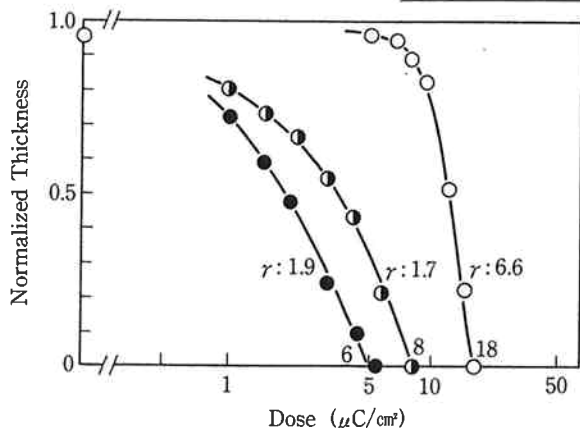
以上より、我々は PCLTF (ポリ1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエチル- $\alpha$ -クロロアクリレート) 及び

PCLHF (ポリ1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル- $\alpha$ -クロロアクリレート) をポリマー構造に決定し、詳細な検討を行った。

本報では、PCLTF についての結果を述べ、PCLHF は別途報告する。

## (2) PCLTF の現像特性及び解像性

Fig. 1 には、PCLTF の電子線露光による感度曲線を示した。PCLTF の現像液は、メチルイソブチルケトン (MIBK)、ジイソプロピルケトン (DIPK)、ジイソブチルケトン (DIBK)、エチレングリコールモノエチルエーテル (EC) 等の良溶媒とイソプロピルアルコール (IPA) 等の貧溶媒の組み合わせから選択することができる。Fig. 1 は、種々の組み合わせの中から最適と考える現像組成、条件を示した。感度は、MIBK/IPA, DIPK/IPA, DIBK/IPA の順で高感度である。MIBK, DIPK 系現像液を使用することにより、 $6\sim 8\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の高感度レジストとしての使用が可能である。一方、コントラスト ( $\gamma$  値、残膜0における曲線の傾き) は、逆の傾向にある。高解像度を重視すると、 $\gamma$  値の高い DIBK 系現像液が適切であるといえる。DIBK/IPA の比が35/65の現像液を使用すると、PCLTF は現像中に膨潤がなく、感度が



- DIBK/IPA 35/65, 2min.
- ◐ DIPK/IPA 35/65, 1min.
- MIBK/IPA 30/70, 0.5min.

Fig. 1 Effect of developer on the characteristics of PCLTF

18  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (25  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 0.5  $\mu\text{m}$  L & S),  $\gamma$  値が6.6であるという結果が得られた。PCLTF は PMMA と比較して、解像度は同等であり、感度は 0.2  $\mu\text{m}$  の微細パターンで3~4倍高感度であった。

Fig. 2 には、PCLTF の感度に及ぼす分子量の影響を示した。現像条件は各分子量のサンプルによって適切にしている。図から明らかなように、分子量の増大とともに、感度は向上した。ただし、 $10 \times 10^5$  以上になると、分子量の効果はあまり現われなかった。粘度等の取扱い面を考慮し、分子量は  $11 \sim 13 \times 10^5$  に設定した。

Fig. 3 には、長時間現像した場合の感度曲線を示した。EC/IPA (30/70), 30分の現像においては、5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  を

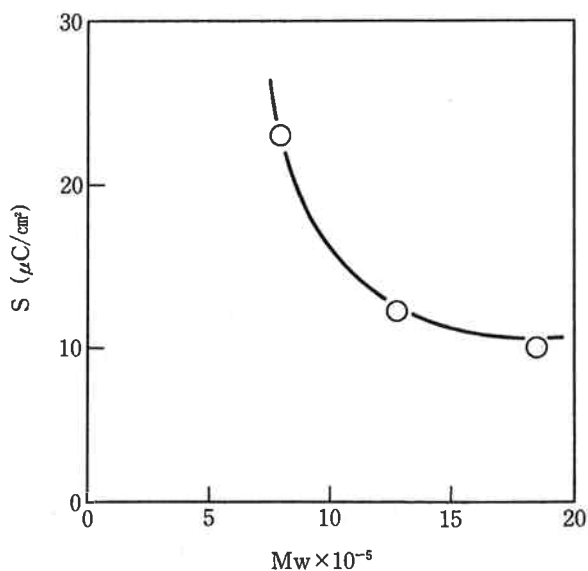


Fig. 2 Effect of molecular weight on the characteristic of PCLTF

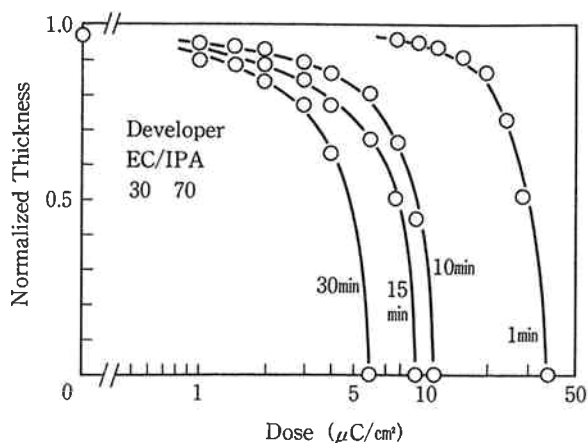


Fig. 3 Effect of developing time on the characteristic of PCLTF

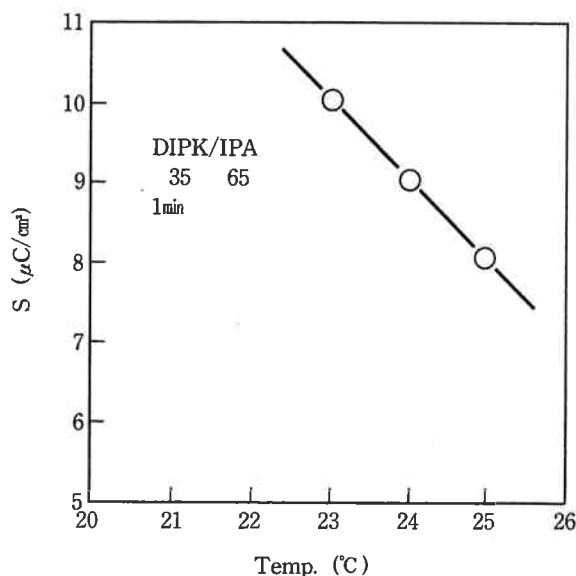


Fig. 4 Effect of developing temperature on the characteristic of PCLTF

達成し、解像度も優れていた。しかし、現像時間の増大のためによるパターンの丸まり、細りが若干観察された。

また、Fig. 4 に示すように、感度は現像温度に依存する。現像時間、現像液組成についても同様の傾向を示す。しかしながら、その変化は  $1 \sim 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $1^\circ\text{C}$  当り) であり、あまり大きくはない。市販の電子線ポジ型レジストは現像条件の制御が非常に困難であり、PCLTF は現像面で取り扱いやすいレジストといえる。

さて、電子線ポジ型レジストの感度は、1) 主鎖切断の容易さ、2) 切断前後のポリマー溶解性変化の程度に起因する。そこで、1) の項目を明確にするために、主鎖切断のしやすさ、すなわち  $G$  値を求め、感度との相関性を検討した。その結果を、Fig. 5 及び Table 3 に示した。表から明らかなように、 $G_s$  と感度には相関性が

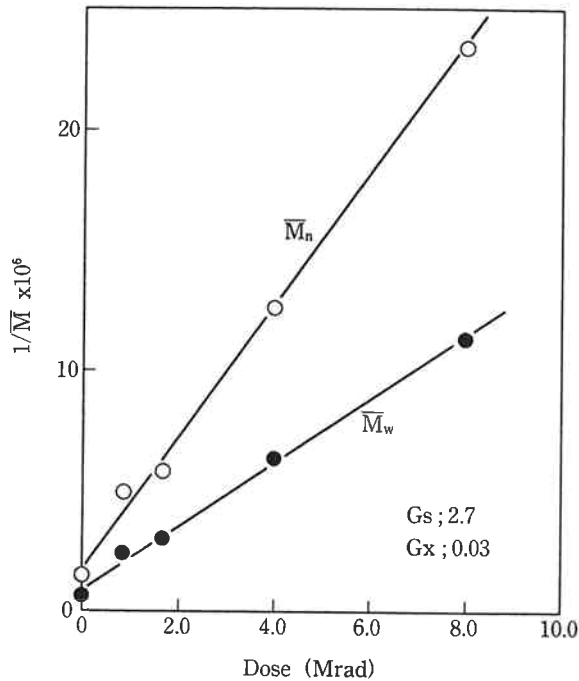


Fig. 5 G value of PCLTF

Table 3 G value and sensitivity of poly (methyl methacrylate) derivatives

Polymer	G value		Sensitivity ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
	$G_s$	$G_x$	
PCLTF	2.7	0.03	6
PMMA	1.5	0.1	60
PCLEF	3.6	0.0	3

認められ、PCLTF の主鎖切断の程度は PMMA と PCLEF との中間に位置することがわかった。

Fig. 6 には、PCLTF の DIBK/IPA で現像した 0.5  $\mu\text{m}$  及び 0.2  $\mu\text{m}$  L & S の SEM 写真を示す (膜厚 0.5  $\mu\text{m}$ )。PCLTF が高解像性であり、高アスペクト比を有するレジストであることがわかる。

### (3) ドライエッチング耐性

Table 4 には、PCLTF のドライエッチング速度を示した。比較として、他レジスト及び  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の値を併記した。PCLTF は PMMA と比較して、 $\text{CCl}_4/\text{O}_2$  ガスでは 1.5 倍、 $\text{CF}_4$  ガスでは 1.2 倍の耐性を有していた。市販レジストの中で最もドライエッチング耐性の優れている CMS と PMMA との中間に、PCLTF は位置することになる。

フルオロアルキルエステル (PCLEF) の場合は耐性が著しく低下し、ベンゼン環を含むポリマーは相対的に高い耐性を示した。このことはベンゼン環の保護効果によるものであり、耐性はベンゼン環の数、割合に依存すると考える。

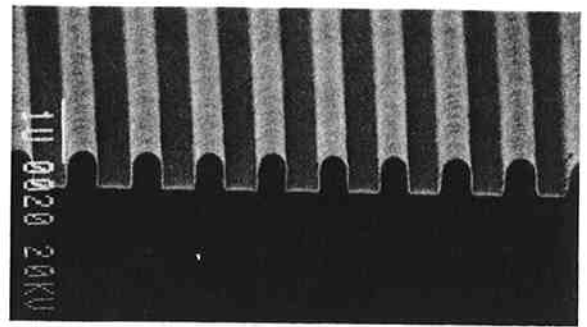
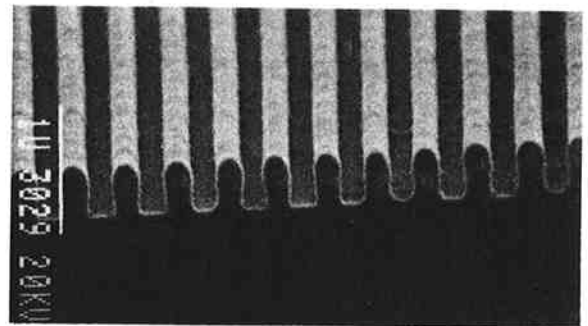
0.5  $\mu\text{m}$  L & S0.2  $\mu\text{m}$  L & S

Fig. 6 SEM photographs

Table 4 Dry etching rate of various resists

Resists	R-1 <sup>1</sup>	R-2 <sup>2</sup>
PCLTF	650 Å/min	1700 Å/min
PTFBA	630	1750
PTFMA <sup>3</sup>	1300	—
PPhMA <sup>3</sup>	580	—
PCLEF	1700	4800
RE-5000P	300	700
CMS	260	450
PMMA	1000	2000
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	345	—

1. Dry etching condition;  $\text{CCl}_4$  100 sccm,  $\text{O}_2$  50 sccm, pressure 30 Pa, energy 300 W, time 2 min.
2. Dry etching condition;  $\text{CF}_4$  30 sccm, pressure 8 Pa, energy 200 W, time 1 min.
3. PTFMA; methyl- $\alpha$ -trifluoromethylacrylate, PPhMA; Phenyl methacrylate.

Fig. 7 には、ドライエッチング耐性(エッチング速度)と感度の関係を示した。電子線ポジ型レジストでは、両者は相反する傾向にあり、図からも容易にわかる。PCLTF と RE-5000P (日立化成製電子線ポジ型レジスト) は、この傾向と異なった特性を示し、直線からずれている。

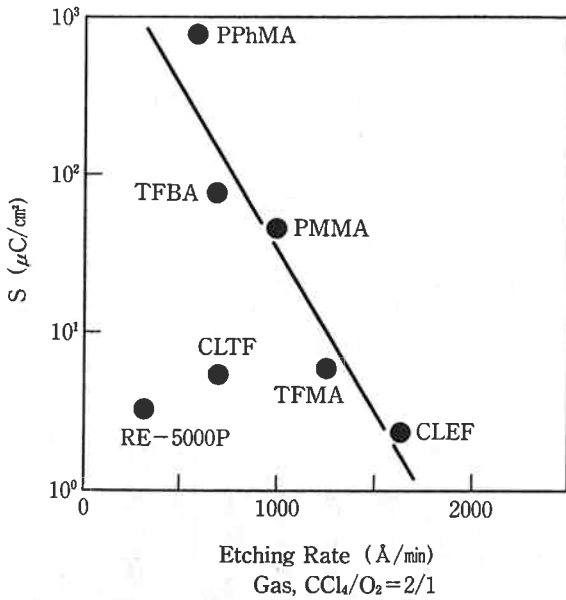


Fig. 7 Relation between sensitivity of resists and dry etching rate

以上より、PCLTF は高感度でかつ高ドライエッチング耐性を有するレジストであることが明らかになった。

#### 4. 結 論

ポリ1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエチル- $\alpha$ -クロロアクリレート (PCLTF) タイプの電子線ポジ型レジス

トについて種々検討を行った結果、下記の結論を得た。

- 1) PCLTF は、現像液を選択することにより、感度を重視すれば  $6\sim 8\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、解像度を重視すれば  $18\sim 25\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の感度を有していた。
- 2) PCLTF は感度とドライエッチング耐性の相反する性質を克服したレジストであることがわかった。ドライエッチング耐性は PMMA より優れていた。
- 3) PCLTF は  $0.2\ \mu\text{m}$  L & S の解像が可能であった。

#### 文 献

- 1) Murase, K., and Kogure, O.; *Rev. Electrical Comm. Lab.*, **33**, 528 (1985).
- 2) Murase, K., et al.; *Proc. of Intn. 1 Conf. on Microlithograph*, p. 261 (1977).
- 3) Kakuchi, M., et al.; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1648 (1977).
- 4) Harada, K.; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 419 (1980).
- 5) Pittman, C. U., et al.; *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **20**, 602 (1979).
- 6) Ito, H., et al.; *Macromolecules*, **15**, 915 (1982).
- 7) Willson, C. G., et al.; *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1000 (1983).
- 8) Narita, T., Hagiwara, T., et al.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 5 (1985).