

高度情報化社会の発展を支え続けるフォトリソグラフィの進化

工藤 宏 人*

Evolution of photo-lithography system for development of highly information society

Hiroto KUDO

要 約

半導体集積回路 (IC) は、最近20年の間に驚異的な進化を遂げ、高度情報化社会を牽引してきた。IT産業という言葉 を定着させ、その発展を支えたのはICの進化のおかげであると断言しても過言ではない。ICを進化させたのは、フォトリソグラフィの発展により、レジストパターン幅を縮小させることに成功してきたからである。そのレジストパターンの発展も、いよいよ限界に近づき、分子レベルでのコントロールに迫ろうとしている。

1. はじめに

最近の電子機器の発展は目覚ましい。例えば、パソコンや携帯電話は10年前と比べると飛躍的に進化を遂げ、それらの電子機器により処理できる情報量が10年前とは比べ物にならない。この進化は、半導体集積回路(IC)の進化でもあることにほかならない。ICとは、多数の素子を集積させた電子部品であり、携帯電話やデジタルカメラ、パソコンなどの内部に搭載されている箱型のチップである (図1)。

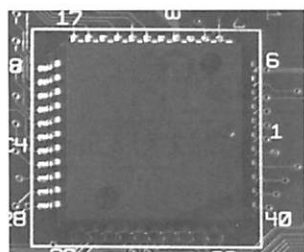


図1 標準的な半導体集積回路 (IC)

携帯電話の小型化の進行と共に、いろいろな機能が可能になり、カメラやビデオ、あるいはテレビの受信機能なども搭載された。メール機能やインターネット機能さえも、今や標準的の装備となった。携帯電話のような小さい電子機器でも膨大な情報を処理することが可能になったのである。それはまさに、ICの進化のおかげでもある。ICは、現在も進化中であり、この進化過程は、フォトリソグラフィの進化とリンクする。ICを高密度化するには、回路パターンをより小さくすればよい。その回路パターンをシリコンウエハー上に転写する技術がフォトリソグラフィ技術である。もっと分かりやすく説明すると、ICチップをある教室に例えよう。教室の中に机がある。今、机がICの回路に相当すると仮定する。回路の密度をより向上させるには、机の数を多くすればよいことになる。では、机の数を増やすには、単純に机の幅を狭くすればよい。机の幅をより狭く作成する技術がフォトリソグラフィである。ただし、机の幅を狭くするためには、大工道具を用いる代わりにレーザーを用いて化学反応を進行させる。図2に、フォトリソグラフィプロセスの模式図を示した。

Si基板に化合物を塗布し、レーザーを照射することでパターンを形成させる。パターンが上記で述べている机の幅に相当する。レーザーで照射した部分をパターンとして残すのがネガ型であり、その逆がポジ型である。当初はネガ型が主流であったが、現在はポジ型が主流となっている。パターンを形成させた後、エッチングプロセスにより、パターンが無い部分のSi表面を削る。このエッチングプロセスに耐える (resist) 材料という意味から、リソグラフィプロセスで使用される化合物はフォトレジストと呼ばれている。その後、

原稿受付 平成24年9月13日

*化学生命工学部 化学・物質工学科 准教授

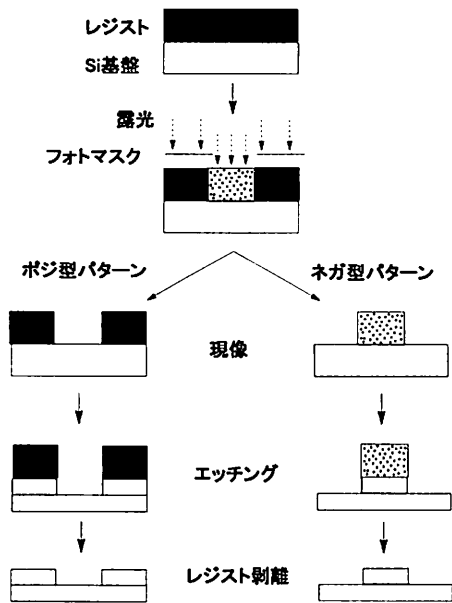


図2 フォトリソグラフィプロセス

レジストパターンは剥離され、Si上にパターンが転写され、ICチップを作成する基板となる。現在のところ、パターン幅は25~30nmであるが、1985年頃は150nm程度であった。

2. ムーアの法則

ICを高密度化するには、レジストパターン幅を小さくすればよいが、レーザーの種類によりパターン幅の限界がある。当初はg線やi線を使用していたが、これらのレーザーの波長は436nmと365nmである。パターン幅を小さくするには、レーザーの波長を小さくすれば済む。そこで、レーザー幅をどんどん小さくし、それらに対応する露光装置が考案され、パターン幅もどんどん小さくすることに成功してきた。その結

果、ムーアの法則¹⁾と呼ばれるものが生まれることになった。この法則は、インテルの創始者の一人であるゴードン・ムーアが将来のICの高密度化上昇幅の予想を唱えたもので、2年毎に倍になっていくとされた。

図3にICの高密度化と、フォトリソグラフィ技術の進展の関連図を示した。この図は、あくまでも経験則にしか過ぎないのだが、ICはムーアの法則に乗っ取って劇的に進化を遂げてきたのである。

3. フォトレジスト材料

フォトレジストの初期は、環化ゴム-ビスアジド系レジストが利用され、光架橋反応を利用したネガ型であった。次に、フェノール樹脂-ナフトキノンジアジド系レジストがポジ型として開発され、優れた解像度として、2~4 μm程度の解像性であった(図4)²⁾。

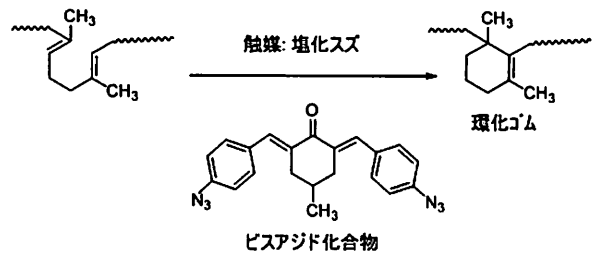


図4 環化ゴム-ビスアジド系ネガ型レジスト

さらに、レジストパターンとして、マイクロ(μm)加工の領域からナノ加工(nm)の領域が求められると、光源とレジスト材料の両方の開発が同時に進められ、化学増幅型フォトレジスト材料の開発が行われた。化学増幅型フォトレジストの原理は、始めに光反応により酸(H⁺)などの活性点が発生する。次に発生した活性点の触媒作用により、次の反応が繰り返して進行し、

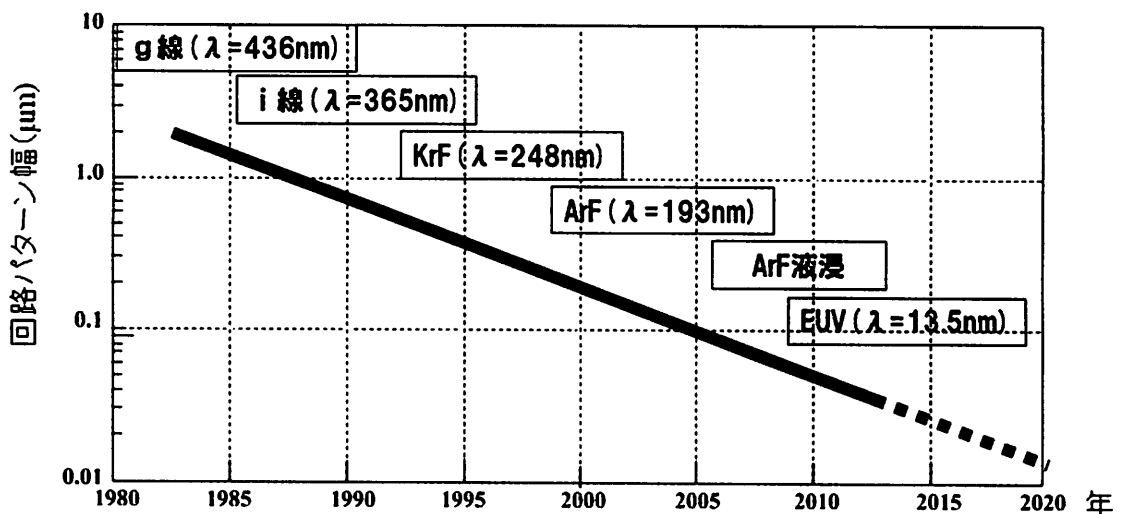


図3 半導体集積回路のデザインルールとリソグラフィ技術の進展との関連図

光照射による脱保護反応の感度を高くすることに成功し、KrF用レジスト材料として使用された(図5)³⁾。

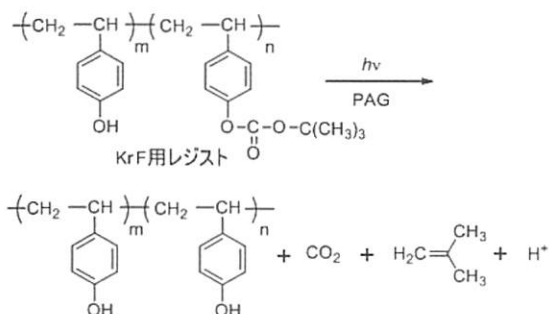


図5 KrF用フォトレジスト、ポリヒドロキシスチレンタイプ

次に、図6に示すように、ArF用レジスト材料として、ポリアクリレートタイプが使用された。これらのポリマーの構造は、使用するレーザーに対して透明性の確保が可能であるかどうかで、その分子骨格構造が異なっている¹⁾。

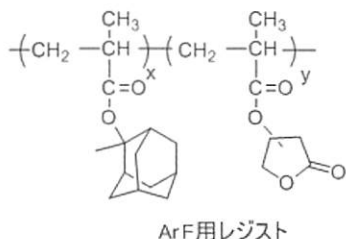


図6 ArF用フォトレジスト、ポリアクリレートタイプ

これらのポリマーにより、50~100nm程度のレジストパターンが達成された。さらに、ArF液浸レジストシステムが開発され、25~30nm程度のレジストパターンの開発に成功している。

4. 次世代フォトレジスト材料

ムーアの法則に従い、レーザーに適用可能な、フォトレジスト材料も改良されてきた。レジスト材料に求められる特性として、使用するレーザーがレジスト材料を透過することが求められ、高分子材料の構造も変化してきた。現在のレジストパターンは、ArF液浸レジストシステムを用いており、20~30nm幅のパターンのICが電子機器に利用されようとしている。さらに、次世代として10nm台のパターン幅のICが求められようとしている。その要望に応えるべく、電子線(EB)、極端紫外線(EUV)($\lambda=13.5\text{nm}$)、X線などが新しい露光方法として検討されている。10nmのサイズになると、もはや高分子よりも小さくなってしま

うので、低分子材料が検討されるようになった¹⁾。分子量約1万の高分子の分子サイズを約3~4nmとすると、16~22nmのパターン幅は、5~6分子で形成されることになる。図7に示すように、高分子の場合と低分子の場合でパターンを形成させたときの概念図を示した。高分子の場合、低分子と比べると分子サイズが大きいので、解像性が悪くなり、パターン形状の凹凸(ラフネス、LER)が粗くなる。また低分子の場合、分子量分布がなく単分散であることが、解像度やLERに有効であると考えられる。さらに、分子材料は高分子と比較すると分子運動性に優れるので光反応性も優れると考えられる。これらのことから、分子レジスト材料が高解像性レジスト材料、すなわちEBおよびEUVレジスト材料として広く検討されてきた。分子レジスト材料の多くは、複数の水酸基を有するので、反応性官能基の導入、基板への密着性と製膜性の向上を考慮した分子設計となっている。

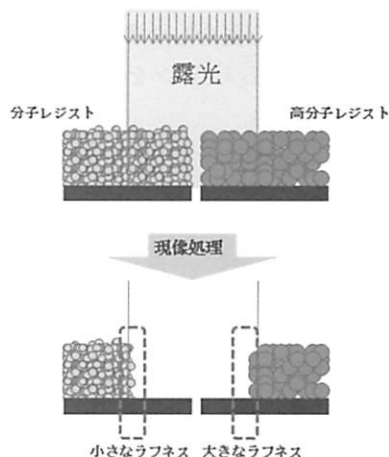


図7 分子レジストと高分子レジストによるパターン形成概念図

分子レジストは、当初電子線(EB)レジスト材料として開発された。EBレジスト材料としてパターン特性が得られれば、そのままEUVレジスト材料として応用することが可能である。したがって、一つのレジスト材料から、EB露光とEUV露光の両方を評価検討している場合が多い。

4.1. カリックスアレーンタイプ

カリックスアレーンは、フェノールとアルデヒドとの付加縮合反応により合成される環状オリゴマーであり、耐熱性にも優れる。また、構造によっては、製膜性と光反応性に優れる。カリックスアレーンは、*p*-tert-ブチルカリックス[8]アレーン(BCA)、*p*-メチルカリックス[6]アレーン(MCA)、およびカリックスレゾルシン[4]アレーン(CRA)が基本構造体と

して、容易に合成可能である。その中で、CRA がよく分子レジストとして応用されている。その理由は、CRA の構造上、椅子型と舟形があり、環状構造でありながら分子運動性に優れ、溶解性と製膜性を有し、さらに一分子内に 8 個の水酸基を有することから機能化が容易であることによる。

上田⁵⁾らは、CRA を用いて、水酸基を *tert*-ブチルオキシカルボニル (*t*-BOC) 基で保護した誘導体を合成し、光酸発生剤 (PAG) を用いてレジスト薄膜を調製し、UV 露光により 1.5 μ m のレジストパターンが形成されることを初めて示した (図 8)。著者^{6), 7)}らも、CRA 誘導体が光反応性に優れ、レジスト材料として有用であることを明らかにした。

さらに、Ober⁸⁾らにより、ジアゾナフトキノンを有する CRA 誘導体が合成され、ネガ型 EB レジストとして、60nm までのパターンが得られている。さらに、上田⁹⁾らは、CRA 誘導体と 4,4'-メチレンビス [2,6-ビス (ヒドロキシメチル) フェノール] と、光酸発生剤 (PAG) を混合した薄膜を製膜し、UV 露光することで、ネガ型パターンを作製している。

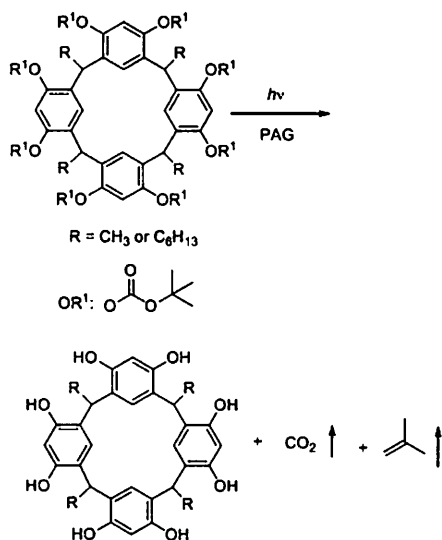


図 8 CRA の化学増幅型光脱保護反応

CRA を EUV レジスト材料に応用する場合、*tert*-BOC 基や *tert*-ブチルエステル基は保護基としては好ましくない。それは、EUV 露光装置は真空中で行うので、アウトガスが発生すると露光装置を汚染してしまうためである。そこで、EUV レジスト材料において、一般的な脱保護基として、アダマンチルエステル残基が導入されている。側鎖にアダマンチルエステル残基を有する CRA 誘導体を合成し、その EUV レジスト特性が検討され、45nm-hp のパターンニング特性を示すことが報告されている¹⁰⁾。このレジスト材料はま

だ解像性として優れているとは言えないが、感度が 10.3mJ/cm² と比較的高い。さらに、側鎖の水酸基に光脱保護基を導入した CRA 誘導体の場合、22nm-hp までの解像性を示唆している (図 9)¹¹⁾。この報告では、光脱保護基およびその導入率に関しては詳しく記載されていないが、感度、解像度、LER の値は、導入率に大きく依存し、最も適切な導入率が存在すると考えられる。すなわち、分子レジストは、分子の骨格を少し変化させることで、レジスト特性に大きな影響を与える。

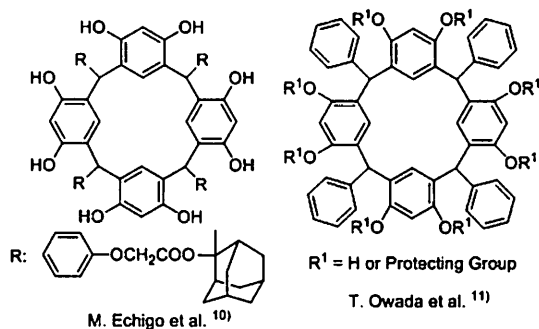


図 9 CRA 誘導体の EUV レジスト材料への応用

4.2. フェノール樹脂タイプ

Ober¹²⁾らは多官能性フェノールとして 6,6',7,7'-テトラヒドロキシ-4,4,4'-テトラメチル-2,2'-スピロピクロマン、架橋剤としてテトラキス(メトキシメチル)グリコーリル (TMMGU)、および PAG を使用したネガ型 EUV レジストは 35nm 程度の解像度を示すことを報告している (図 10)。

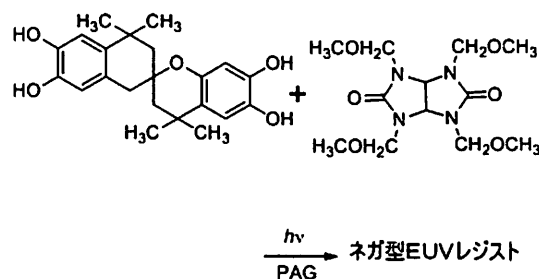


図 10 フェノール樹脂と架橋剤により EUV ネガ型レジスト材料への応用

さらに彼らは、様々なフェノール樹脂を合成し、水酸基の一部を *tert*-BOC 基で保護したレジスト材料を調整し、その物理特性とレジスト特性について検討している。水酸基による水素結合力により、ガラス転移温度 (T_g) をコントロールし、 T_g の値により EUV 露光プロセスにおける加熱温度の設定を調整することで、50nm の EUV レジストパターンの形成に成功し

ている (図11)^{13), 14)}。

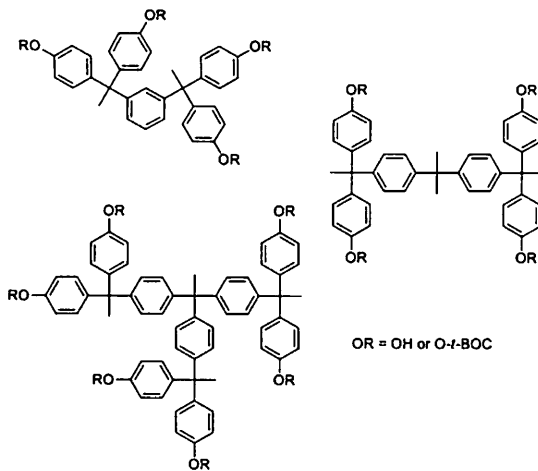


図11 EUVポジ型レジスト材料として応用されたフェノール樹脂類

さらに最近、EBレジスト材料の結果であるが、truxene¹⁵⁾を基盤にした材料では、22nm程度の解像性を示すことが報告されている。他の分子レジストとして福島、渡辺、木下¹⁶⁾らの報告では、アダマンチルエステル基の導入を一個の場合(レジストA)と二個の場合(レジストB)のフェノール樹脂を合成し、それらのEBレジスト特性について検討している。その結果、レジストAの場合は、20nmまでの解像性を示し、レジストBよりも優れていることを明らかにしている(図12)。このことは、分子レジストは、保護基一分子分の差で、解像性が大きく変化することを証明した点で高く評価できる。今後、これらの分子レジストを用いたEUVパターンニング評価の結果に興味を持たれる。

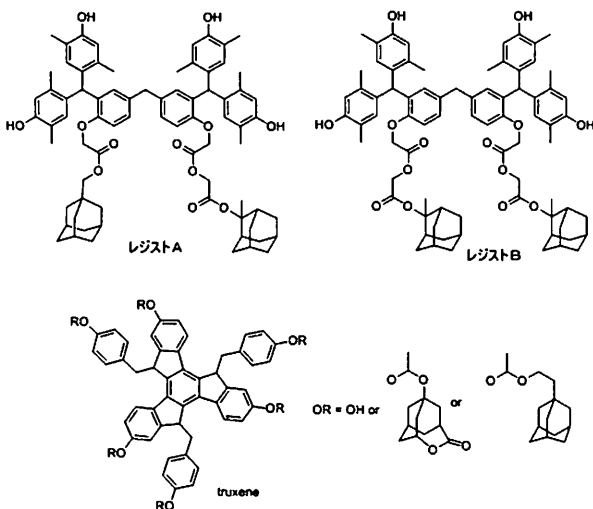


図12 高解像度EB分子レジスト材料の例

4.3. 特殊骨格タイプ

C₆₀で知られるフラーレンは、六員環と五員環で形成されていることから、レジスト材料に応用した場合、優れた耐酸素プラズマエッチング特性が期待される。老泉¹⁷⁾らは、*tert*-BOC基を有するフラーレン誘導体を合成し、そのEUVレジスト特性について評価検討した結果、26nm-hpまでの解像性を示した(図13)。

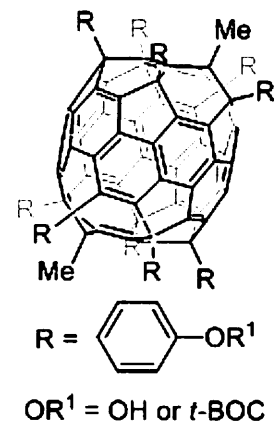


図13 フラーレン骨格を有するEUVレジスト

最近、筆者^{18) ~21)}らは、レゾルシノールと1,5-ペンタンジアルの付加縮合反応において、動的共有結合化学システムを見出し、選択的にラダー型環状オリゴマー[noria = 水車(ラテン語)]を合成することを見出し、その誘導体をEBおよびEUVレジスト材料として評価、検討を行った。その結果、EBレジストとして、30nmまでの解像性を示し、EUVレジスト材料として、22nmまでの解像性を示すことを明らかとした。さらに、一般的な傾向として、光反応性基の導入率が低いほど、感度、解像度、およびLERが優れていることを明らかにした(図14)。

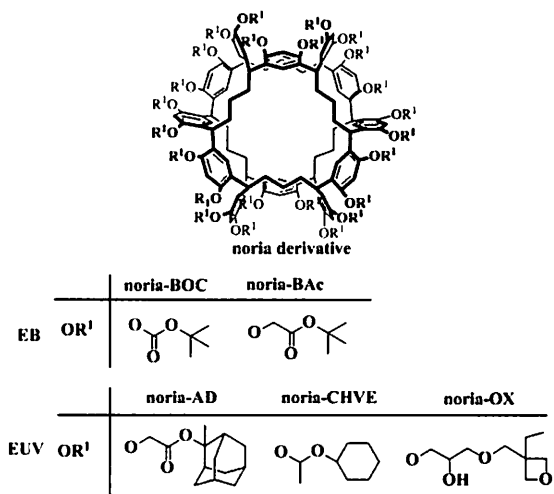


図14 Noriaを基盤としたEBおよびEUVレジスト

4.4. PAG含有タイプ

EUVレジストの感度と解像度を上昇させるには、PAGとクエンチャーの含有量を多くするとよい。中でもPAGの分子構造が大きく影響することが知られている。しかしPAG自身には製膜性がなく、含有量を多くすると解像性は低下する。そこで、PAGを含有させた分子レジストを合成し、そのパターン特性について検討されている。Henderson²⁵⁾らは、トリフェニルスルフォニウム塩誘導体（イオン系）や、ノルボルネンジカルボキシイミド誘導体（非イオン系）を合成し、EBおよびEUVレジスト特性について評価した（図15）。その結果、イオン系においては、EUVで50nmまでの解像性を示し、非イオン系においてはEBにより40nmまでの解像性を示した。非イオン系のEUVでの報告はまだなく今後期待される。また、PAG含有分子レジストはLERの値が比較的改善される傾向を示している。

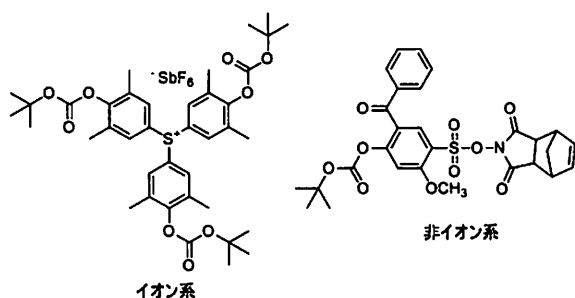


図15 PAG含有型EBおよびEUV分子レジスト

5. おわりに

10nm台のICが、将来的に実用化されるのかどうか、今のところはまだ不確定である。では、10nm以降のさらに次の世代である1~5nm台は可能であるのだろうか。その領域になると、分子一個の大きさに相当し、人類が分子一個を容易に制御することになり、もはやナノ領域ではなく、オングストローム領域に到達することになる。その場合、予想を超えた見たこともないような世界が開けることになるかもしれない。

参考文献

- 1) (a)工藤宏人、西久保忠臣、高分子、**60**, 122(2011).
- 2) 伊藤 洋、レジスト材料、共立出版 (2005).
- 3) C. G. Willson, H. Ito, J. M. J. Frechet, T. G. Tessier, F. M. Houlihan, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 181(1986).
- 4) E. Hasegawa Ed., *Organic Electronics*, p.38 (2005).
- 5) M. Ueda, et al. *J. Mater. Chem.*, **12**, 53 (2002).
- 6) H.Kudo and T. Nishikubo et al. *Bulletin of the Chemical Society Japan*, **77**, 2109 (2004).
- 7) H. Kudo, and T. Nishikubo, et al. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **77**, 819 (2004).
- 8) C. K. Ober. *Chem. Mater.* **19**, 3780 (2007).
- 9) M. Ueda, et al. *Chem. Mater.* **10**, 2230-2234 (1998).
- 10) M.Echigo, D. Oguro, *SPIE 7273*, 72732Q-1 (2009).
- 11) T. Owada, et al, *SPIE 7273*, 72732R-1 (2009).
- 12) C. K. Ober, et al. *J. Mater. Chem.*, **16**, 1693 (2006).
- 13) C. K. Ober, et al. *Chem. Mater.* **20**, 1606 (2008).
- 14) C. K. Ober, et al. *Adv. Mater.*, **20**, 3355 (2008).
- 15) S. Hattori, et al. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 609-614 (2009).
- 16) T. Watanabe, and H. Kinoshita, et al. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 649-655 (2010).
- 17) H. Oizumi, et al. *Jpn. J. Appl. Phys* **49**, 06GF04 (2010).
- 18) H. Kudo, and T. Nishikubo et al. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **23**, 657 (2010).
- 19) H. Kudo, and T. Nishikubo, et al. *J. Mat. Chem.*, **20**, 4445 (2010).
- 20) T. Nishikubo, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 06GF06 1-6 (2010).
- 21) T. Nishikubo and H. Kudo, et al. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **22**, 73 (2009).
- 22) M. Tanaka, et al. *J. Mat. Chem.* **19**, 4622 (2009).
- 23) H. Kudo, and T. nishikubo et al. *J. Mat. Chem.*, **18**, 3588 (2008).
- 24) X. André, and C. K. Ober et al. *SPIE 6519*, 65194B (2007).
- 25) C. L. Henderson, et al. *SPIE 6923*, 69230K (2008).