

フッ素樹脂の半導体用レジスト材料への応用

Fluoropolymer Application to Semiconductor Resist Materials

ダイキン工業株式会社 化学事業部基礎研究部

高 明天

KOH MEITEN

鳥海 実

MINORU TORIUMI

Fundamental Research Dept., Chemical Div., Daikin Industries, Ltd.

1. はじめに

フッ素原子はハロゲン原子中最も小さい原子であるため、特異な性質をもつ。最外殻電子をみると、同じハロゲン族の塩素原子では3s, 3p, さらに3dの空軌道を持っているのに対し、フッ素原子では2s, 2p軌道にある。そのため、フッ素の結合電子は核との相互作用が特に大きくなるので、分極が小さく、電気陰性度はあらゆる原子中で最も高くなる。このような特質をもつフッ素原子が炭素原子と結合した場合には、C-F結合の結合エネルギーが大きくなることから耐熱性、耐酸化性、耐薬品性に優れ、また、分極率が低くなるために屈折率、誘電率、表面自由エネルギーが低くなることが予想される。

このような、フッ素原子やC-F結合由来の機能特性を生かして、含フッ素樹脂は機能性樹脂として様々な用途に応用・展開されている¹⁻³⁾。一例を挙げると、撥水・撥油性を生かした撥剤用途、耐候性を生かした塗料用途、耐酸化性を生かした燃料電池用高分子固体電解質用途、屈折率の低さを生かした光ファイバー用途などがある。

最近、フッ素樹脂の新たな応用展開として、半導体用レジスト材料としての応用が脚光を浴びている。本論文では、この流れについて報告する。

2. 半導体用リソグラフィーの進展

まず、半導体用リソグラフィーについて簡単に概説する。基板を微細に加工する重要な手法として、フォトリソグラフィーという手法がある。フォトリソグラフィーは古くから印刷製版やプリント配線基板の作成に用いられている

技術であるが、半導体に用いられるLSIの作成にもこの手法が用いられている。図1に典型的なLSIフォトリソグラフィ工程を示す。

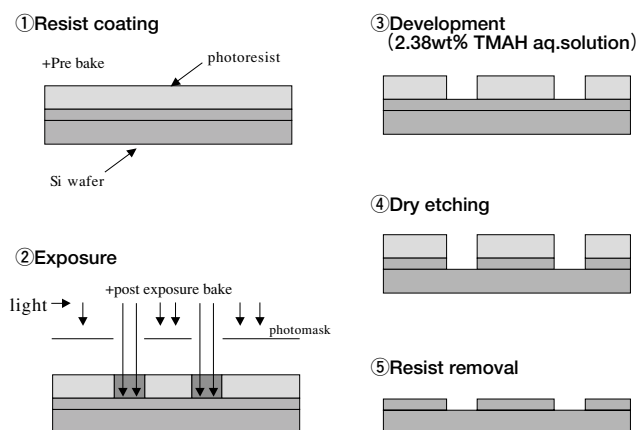


図1 LSIフォトリソグラフィ工程

図1に示すように、シリコン基板上にレジスト膜を塗布、マスクを通して露光して現像すると、現像後に未露光部分が基板上に残る。このレジストパターンを保護膜として、ウェーハー上のレジスト膜に覆われていない部分をプラズマエッチングにより除去すると、ウェーハー上に回路パターンが形成される。用済みとなったレジスト膜は剥離液、または酸素プラズマにより除去される。図1のように、露光部が溶け、未露光部が溶けないという動作をするレジストをポジ型、その逆をネガ型というが、一般的にLSIリソグラフィーではポジ型がよく使われる。

近年、コンピュータの高性能化が急激にすすんでいるが、これはLSIの集積密度の向上に支えられており、この集積密度の向上を支えているのが、より微細な回路を

描きうるリソグラフィー技術の進展である。理論的には、解像度は次の解像度式により決定される。

$$R = k_1 \cdot \lambda / NA$$

(R: 解像度、 k_1 : 定数、 λ : 露光波長、NA: レンズの開口数)

この理論式から、より微細なパターンを描く、即ち、より解像度をあげるには、露光波長をより短波長化することが有効となることがわかる。事実、微細化に伴い、露光波長は短波長化してきている。図2に、最小加工線幅の推移を示す。

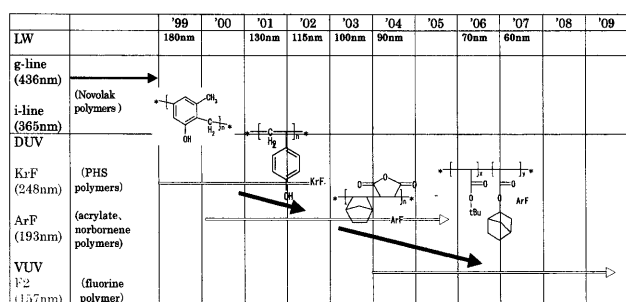


図2 最小加工線幅の推移

図2に示したように、線幅の微細化に伴い、露光波長はg線(436nm)、i線(365nm)からKrFレーザー(248nm)、ArFレーザー(193nm)へと短波長化しており、ArFレーザー光まで実用化されている。線幅65nm以下のパターンに対応する次世代リソグラフィーとして、F₂レーザー光を用いたフォトリソグラフィーが有力視されている。

図2に、各々のリソグラフィーで用いられているレジストベースポリマーを示す。図2に示すように、各々の露光波長に対して異なるベースポリマーが用いられている。g線、i線用レジストではノボラック樹脂が、KrFレジストではポリパラヒドロキシスチレンが、ArFレジストではアクリル系、また、ポリノルボルネン系樹脂が用いられている。このように露光波長によりベースポリマーが変化するのは、露光波長に対してベースポリマーが透明でなくてはならないためである。

3. フッ素樹脂を用いたレジスト用ベースポリマーの開発

次世代リソグラフィーとして有力視されているF₂レーザーフォトリソグラフィーであるが、その実用化に向け、日本のSelete、アメリカのSEMATECH、ヨーロッパのIMECなどで精力的に研究がなされている。レーザー、露光光学系、レチクル、ペリクルなどの各部材において、実用化

の目処がたちつつある。レジストにおいても、確実な進展がみられる。

F₂レーザー用レジスト材料としてベースポリマーに要求される3大特性は、①透明性(F₂レーザーの発振波長である、157nmにおける吸光係数1.0 μm^{-1} 以下)、②標準現像液(2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)への溶解性、③耐ドライエッチング性(ArFレジストと同等以上)、である。以下、この3点に関して現在の状況と当社の取り組みを紹介する。

3.1 透明性

これまで研究されてきた炭化水素系ポリマーを用いたレジストポリマーでは、157nm波長光に対する吸光係数が6~9 μm^{-1} と、F₂レーザー光に対する透明性を満たすことができない。透明性が低い材料を用いる場合、レジストの塗布膜厚を薄くせざるをえず、実用的な単層レジストとしては用いることができない。MITのKunzらの研究によれば、F₂レーザーに対して透明性を満たすことの出来る材料は、フッ素系ポリマーおよびシロキサン系ポリマーであるとされる⁴⁾。図3に、XPSで測定したC_{2p}電子の吸収端と結合エネルギーとの関係を示す。

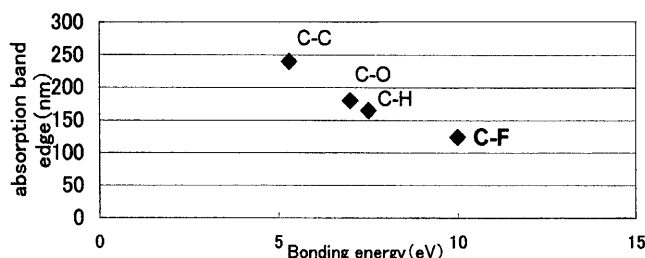


図3 C_{2p}電子の吸収端と結合エネルギーとの関係

有機ポリマーの157nm波長光に対する吸収は、主にC_{2p}電子の電子遷移による。C_{2p}電子の遷移エネルギーは、炭素の結合エネルギーに比例し増大する。C-F結合は結合エネルギーが高いため、遷移エネルギーが高くなる。その結果、157nm波長光に対する吸収が小さくなる。よって、透明性の観点からF₂レーザー用レジストベースポリマーとして、フッ素樹脂が有望となる。シロキサン系樹脂は、露光時に分解したシリコン含有物がレンズを汚染して結像特性を劣化させ、また、アッシングより除去できないため好ましくない。

これまでに開発されてきたベースポリマーの例を図4に示す⁵⁻⁹⁾。

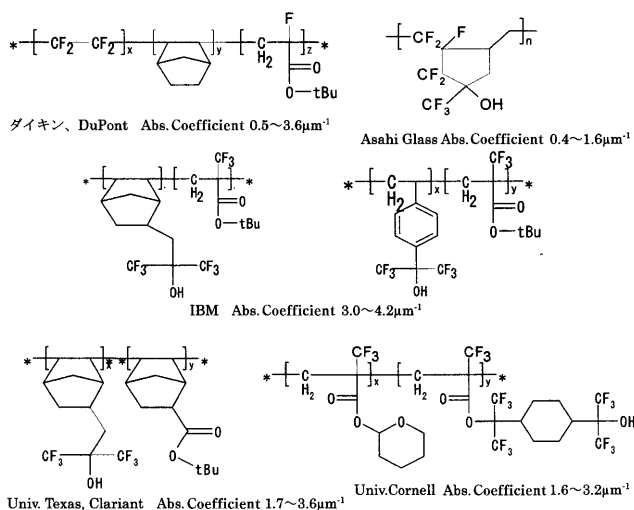


図4 ベースポリマーの例

これらは2つの種類に分けることができる。一方は従来のKrFやArFレジストの骨格にフッ素原子を導入し透明性を増したポリマーであり、一方は新規骨格を用いたポリマーである。KrF、ArFレジストを改良したベースポリマーとしては、ポリスチレンにヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマー、メタクリルの CH_3 を CF_3 に置換したトリフルオロメタクリレートやノルボルネンにヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマーおよびこれらのモノマーの共重合体が挙げられる。これらのポリマーに共通する欠点は透明性が不足することである。例えば、ポリパラヒドロキシスチレンでは吸光係数が $6.5 \mu\text{m}^{-1}$ であるのに対し、ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマーは $3.6 \mu\text{m}^{-1}$ になるなど、フッ素含有基導入以前より透明性は向上するものの、要求事項である $1.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下にははるかに及ばない。

新規骨格としては、ダイキン、DuPontのベースポリマーであるTFEとノルボルネンの共重合体、旭硝子の単環ポリマーといった、主鎖にフッ素原子が含まれるポリマーが挙げられる。これらのポリマーは、吸光係数が $1.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下と透明性が高いことを特徴としている。

ポリマーデザインを行うにあたっての透明性の予測に関しては、分子軌道法を用いた計算によるもの^{10,11)}とDammelらの報告した経験的な算出方法⁹⁾がある。分子軌道法を用いた計算では、モノマーレベルでの透明性は定性的に予測可能であることが報告されている。一方、経験的な算出方法では、ポリノルボルネン系に関してある程度定量的な予測が可能であることが報告されている。当社では、Dammelらの手法に改良を加えた算出

方法を考案し、ポリマーデザインに応用し、定量的な予測が可能であることを見出している。その結果から、KrF、ArFレジストを改良した形の主鎖にフッ素を含まないポリマーでは、透明性はモノマーユニットの透明性の相加平均にしかならないのに対し、TFE/ノルボルネン系共重合体のような主鎖にフッ素を含んだポリマーでは、透明性はモノマーユニットの透明性の相加平均以下になることが示唆され、主鎖にフッ素を含んだ新規骨格ポリマーが透明性に関して優位であることを裏付けている。

3.2 溶解性

現像液に対する溶解性に関しては、①未保護のベースポリマーの溶解速度、②溶解挙動、と大きくわけて2つのファクターがある。①に関しては、早いほうが好ましい。例えば、KrFレジストに用いられるポリパラヒドロキシスチレンでは約800nm/secの溶解速度をもつ。ヒドロキシル基をアルカリ可溶性基として用いる場合、ヒドロキシル基の酸性度を制御する必要がある。フッ素をヒドロキシル基の近くに導入すると酸性度が上がり、溶解しやすくなる。例えば、スチレンにヒドロキシトリフルオロイソプロピル基を導入したポリマーでは溶解しないが、ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマーでは約600nm/secの速度で溶解することが報告されている¹²⁾。また、ポリノルボルネンにヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基を導入したポリマーでは、380～520nm/secの溶解速度が報告されている¹²⁾。可溶性基としてヒドロキシル基より酸性度の強いカルボキシル基を用いた場合、溶解速度は飛躍的に増大する。ただし、溶解速度だけでなく、②の溶解挙動を考慮せねばならない。フォーミュレーションなどを工夫し現像中の膨潤を抑える必要がある。

当社では、ヒドロキシル基含有ノルボルネン誘導体を種々合成し、TFEと共重合してそのポリマーの溶解挙動を調べた。ノルボルネン誘導体中のフッ素含有率を高くすることにより酸性度が上がり、溶解速度の向上に成功した。また、図5に示すように、MOPACから算出したヒドロキシル基の解離エネルギーと酸性度が比例することを見出し、分子設計に生かすことができた。ただし、溶解速度はヒドロキシル基の酸性度のみで一意に決定するものではなく、表面自由エネルギー、疎水性基の存在、などの影響をうけると考えられる。様々な工夫により、現在は500～1000nm/sec程度の溶解速度をもつポリマーの合成に成功している。

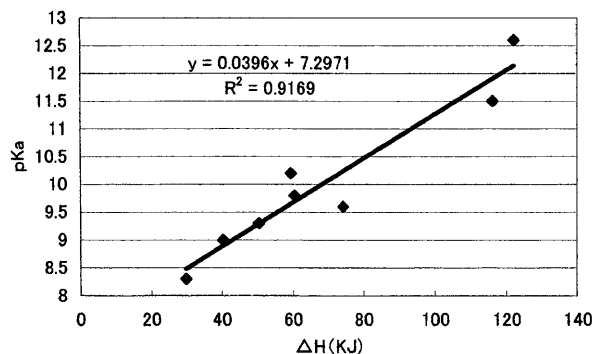


図5 種々の水酸基含有ノルボルネンモノマーのKaと解離エネルギー(計算値)との関係

3.3 耐ドライエッチング性

耐ドライエッチング性に関しては、従来より、芳香環、複環の導入が有効とされてきた^{13, 14)}。F₂レジストでも、ドライエッチング性の向上が要求されている。透明性の観点からは芳香環や複環の大幅な導入は好ましくないため、従来と異なる耐ドライエッチング性向上手法が必要となる。

一方、フッ素が耐ドライエッチング性にどのような効果を及ぼすのかは明確にはわかっていない。松下の岸村らは、主に側鎖にフッ素を含有したポリマーを中心に検討し、フッ素の含有が耐ドライエッチング性を低下させるという結論を導いた¹⁵⁾。当社の検討では、主鎖にフッ素を含む場合、主鎖にフッ素を含まない場合に比べて耐ドライエッチング性はむしろ向上するという結果を得ている¹⁶⁾。当社が検討しているTFE/ノルボルネン系共重合体の中には、KrFレジストと同等な耐ドライエッチング性をもつものもある。このように、主鎖へのフッ素の導入は、透明性だけでなく、新たな耐エッチング性向上手段という観点からも興味深いものである。

図6に当社で合成したベースポリマーを用いたパターンを示す。1/1のラインアンドスペースで65nm程度まできれいなパターンが得られている。

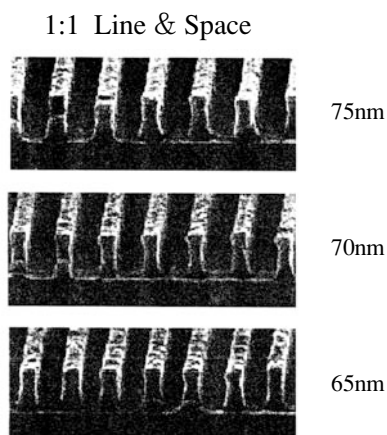


図6 ベースポリマーを用いたパターン

4. 最後に

以上、F₂レーザー用レジスト材料に関して一般動向と当社の試みを中心に概説してきたが、当初は困難とされたF₂レーザー用レジスト材料開発も、実用可能な段階に近づきつつある。露光装置の開発も進んできており、F₂レジストを用いてリソグラフィプロセスを本格的に評価・開発できるようになってきた。このプロセス開発においては、ベースポリマーの更なる改善、レジストの構成成分である光酸発生剤や溶解抑制剤などの最適化が必要になると思われる。次世代リソグラフィの最有力候補として、F₂リソグラフィの研究は今後さらに本格的なされるであろう。

参考文献

- 1) J. Scheirs, *Modern Fluoropolymers*, Wiley and Sons (1997).
- 2) G. Hougham et. al., *Fluoropolymers 1,2*, Kluwer academic/plenum publishers (1999).
- 3) 山辺ら、フッ素材料の開発、シー・エム・シー (1997).
- 4) R. R. Kunz et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **3678**, 13 (1999).
- 5) M. K. Crawford et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **3999**, 357 (2000).
- 6) H. Ito et. al., *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. **14**, 583 (2001) and references therein.
- 7) H. V. Tran et. al., *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. **14**, 669 (2001) and references therein.
- 8) Young. C. Bae et. al., *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. **14**, 613 (2001) and references therein.
- 9) R. Dammel et. al., *J. Photopolymer Sci. Technol.* Vol. **14**, 603 (2001).
- 10) N. Matsuzawa et.al., *Proc. SPIE*. Vol. **4345**, 396 (2001).
- 11) M. Toriumi et. al., *J. Vac. Sci. Technol. B***18**, 3328 (2000).
- 12) H. Gokan et. al., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 143 (1983).
- 13) R. R. Kunz et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **2724**, 365 (1996).
- 14) T. Ohfujii et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **3333**, 595 (1998).
- 15) 岸村ら、応用物理講演会要旨集 Vol. **48**, 737 (2001).
- 16) M. Koh et. al., *Proc. SPIE*. Vol. **4960**, 487 (2002).