

## 2. [ONSA 賞受賞講演]

イオンビーム照射レジストの除去技術の確立と

レジスト材料の開発

— 放射光を利用した感光性樹脂（レジスト）の開発 —

大阪市立大学 大学院工学研究科

堀邊英夫

半導体、液晶デバイスの高密度化は著しい速度で進んでおり、より微細なパターンを短時間で加工するには、高解像度・高感度の感光性樹脂（レジスト）の開発が重要である。具体的には、EUV用3成分レジストの開発について報告する。また、デバイス製造ではレジスト除去工程に有害な薬液が使われており、これを、酸化力の強いオゾンや還元力の強い水素ラジカルを用いることにより、環境にやさしい安全で安心なレジスト除去プロセスを開発しており、このことについて報告する。

# イオンビーム照射レジストの除去技術の確立とレジスト材料の開発

## — 放射光を利用した感光性樹脂（レジスト）の開発 —

公立大学法人 大阪市立大学 大学院工学研究科 化学生物系専攻  
堀邊英夫

### 1. 緒言

半導体メモリや液晶ディスプレイなどの製造では、成膜、リソグラフィ、洗浄、配線工程などを繰り返し行い、シリコン（Si）ウェハなどの基板の上にトランジスタを集積化する。リソグラフィ工程では、露光、現像を行うことにより感光性高分子（レジスト）をパターンニングし、これをマスクとして基板のエッチングやp/n接合を形成するためのイオン注入を行う。この段階でレジストの役目は完了し除去されることになる。現在のレジスト除去法では、薬液を用いるウェット方式と酸素プラズマやオゾンアッシングなどのドライ方式が多用されている。薬液方式では、高価で環境負荷の大きい硫酸過酸化水素水やアミン系有機溶媒などのレジスト除去液が大量に使用されていることが大きな問題となっている[1]。酸化系ガスを用いるアッシング方式では、基板や金属配線の酸化劣化やプラズマによるデバイス特性の不安定化などが問題となっている。そのため、産業界では、薬液フリー、酸化レス、プラズマレスな新規レジスト除去方式が強く求められている。そこで、我々は加熱したタングステンフィラメント（Hot-wire）で水素分子を分解し生成する水素ラジカルを用いた環境に優しい新規レジスト除去方式の開発に取り組んでいる[2-9]。

近年、光・電子デバイスの多様化、高精細化の進展に伴い、レジストの露光波長の短波長化が進行している。これは、レジストの解像度（ $R$ ）がレーリーの式  $R = k_1 \lambda / NA$  で決まることによるものである。ここで  $\lambda$  は露光波長、 $NA$  はレンズの開口数（numerical aperture）、 $k_1$  はレジストプロセスによって決まる定数である。実際、レジストの露光光源の波長は、436/365nm（g/i線）→248nm（KrFエキシマレーザー）→193nm（ArFエキシマレーザー）と短波長化している。これに伴い、レジストのベースポリマーもノボラック樹脂（g/i線用）→ポリビニルフェノール（KrF用）→ポリメチルメタクリレート（PMMA）（ArF用）へと変遷している。水素ラジカルによるレジスト除去技術の実用性を明らかにするためには、レジストの化学構造と除去性との関係の解明が不可欠といえる。

しかしながら、ArF用レジストのベースポリマーであるPMMAを基本構造としたポリマー（“PMMA系ポリマー”と呼称）と水素ラジカルとの反応性に関する報告例はない。これは、現在の半導体製造プロセスで実際に用いられるレジストの主流がノボラック樹脂であることが大きな要因と考えられる。将来的に配線サイズのさらなる微細化が進めば、PMMAをベースとしたArF用レジストによるプロセスが主流となる。

今回は、加熱触媒法を用いて生成した水素ラジカルにより、化学構造が異なるPMMA系ポリマー薄膜の除去速度（反応速度）を検討し、ポリマーの化学構造と除去性との関係を明らかにしたので報告する。

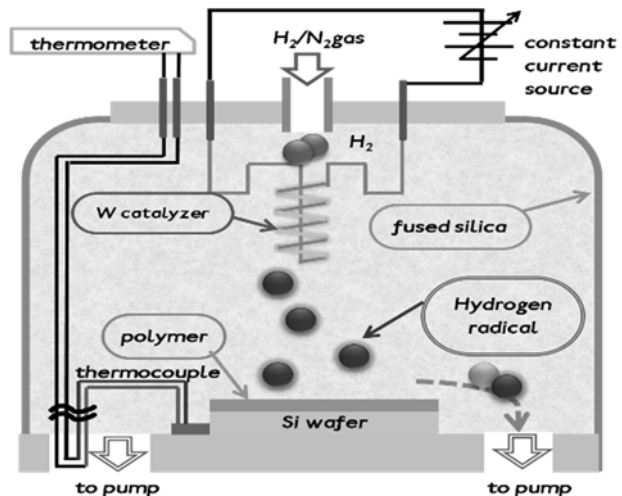


図1 水素ラジカル生成装置の模式図。

## 2. 実験

### 2.1 水素ラジカル照射条件

図1に水素ラジカル生成装置の模式図を示す。加熱触媒体には、全長500mm、直径0.7mmのタングステンワイヤー（Nilaco製、純度99.95%）を用いた。各種ポリマーを塗布した基板は、触媒体の直下に設置した。触媒体と基板との距離は100mmに設定した。触媒体の加熱には定電流源を使用した。触媒体温度は2020°C（電流値=22A）である。触媒体温度は2波長赤外放射温度計（Impac Electronic製ISR12-L0）で測定した。原料ガスには水素/窒素混合ガス（ $H_2/N_2=10/90\text{vol}\%$ 、300sccm）を使用し、ノズルを通して上部中央から石英ガラスチャンバー内へ供給した。窒素ガス添加により、水素ガスの濃度を希釈し爆発の危険を防止している。水素ガス分圧は2.13Pa、初期基板温度は室温である。基板温度は、基板表面に熱電対を取り付け測定した。

### 2.2 評価したPMMA系ポリマー

PMMA系ポリマーの基本構造を図2に示す。評価したポリマー（図3）は、PMMAの $\alpha$ 鎖の $R_1$ 、及び $R_2$ が異なった構造である。これらを2グループに分類し、グループ毎で除去速度を比較した。

Aグループのポリマーには、ポリメチルメタクリレート（PMMA、(a)）、ポリエチルメタクリレート（PEMA、(b)）、ポリメチアクリレート（PMA、(c)）、ポリエチルアクリレート（PEA、(d)）、ポリアクリル酸（PAA、(e)）の5つである。

PMAとPEAは、PMMAおよびPEMAの $R_1$ がメチル基から水素原子に置き換わった構造である。PAAは $R_1$ と $R_2$ が水素原子となっている。

Bグループのポリマーには、Aグループと同じPMMA、PEMAに加えて、ポリプロピルメタクリレート（PPrMA、(f)）、ポリシクロヘキシルメタクリレート（PCHMA、(g)）、ポリフェニルメタクリレート（PPhMA、(h)）、ポリベンジルメタクリレート（PBeMA、(i)）の6つのポリマーを用いた。Bグループのポリマーは全て $R_1$ がメチル基となっている。PMMA、PEMA、PPrMA、PCHMAは $R_2$ のアルキル基がメチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基と嵩高くなっている。PPhMAとPBeMAは $R_2$ にベンゼン環を有するポリマーである。

ポリマー膜作製条件を表1に示す。各ポリマーをそれぞれ所定の濃度で適切な溶媒に溶解させた溶液を作製し、これをSi基板上に所定の回転数で20秒間スピコート（ACTIVE製300A）により塗布した。塗布後にホットプレート（Dataplate製PMC720Series）を使用し100°Cで1分間ベークした。ポリマー膜厚は触針式表面段差計（ULVAC製DekTak 6M）で測定した。

加熱触媒体によって生成した水素ラジカルによるPMMA系ポリマーの除去速度を評価した。

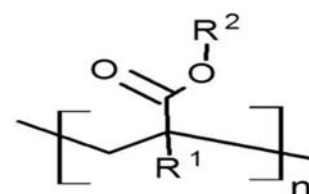


図2 PMMA系ポリマーの化学構造。

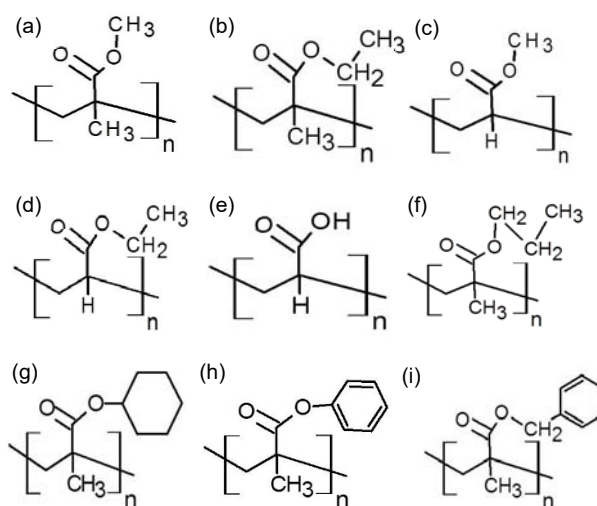


図3 側鎖の化学構造が異なるPMMA系ポリマーの化学構造 (a)PMMA, (b)PEMA, (c)PMA, (d)PEA, (e)PAA, (f)PPrMA, (g)PCHMA, (h)PPhMA, (i)PBeMA。

水素ラジカル照射中のポリマー膜の除去の様子は、チャンバー外から目視で確認した。1回の水素ラジカル照射時間を4分間とし、照射完了後に装置から基板を取り出し、逐次膜厚を測定した。4分以内で下地のSi基板が確認できた場合は、その時点で照射を終了した。除去速度は水素ラジカル照射時間に対するポリマー膜厚の変化量（時間 vs. 膜厚の傾き）から算出した。ただし、水素ラジカル照射時間が4分以下ではポリマー膜中に残存した溶媒の揮発が生じるため[10]、その間での膜厚変化量を除去速度の算出に用いないこととした。

表1 サンプル作製条件。

Group	Polymer	Mw	Solvent	Polymer concentration (wt.%)	Spin coating conditions (rpm/20sec)
A&B	PMMA	$1.0 \times 10^5$	Ethyl lactate	10	1500
A&B	PEMA	$2.5 \times 10^5$	Ethyl lactate	10	2550
A	PMA	$1.0 \times 10^5$	Toluene	10	700
A	PEA	$1.0 \times 10^5$	Toluene	10	1550
A	PAA	$2.5 \times 10^4$	N,N-dimethylformamide	10	700
B	PPrMA	$1.5 \times 10^5$	Ethyl lactate	15	1250
B	PCHMA	$6.5 \times 10^4$	Xylene	12	750
B	PPhMA	$1.0 \times 10^5$	Xylene	12	1100
B	PBeMA	$7.0 \times 10^4$	Xylene	15	1100

ただし、水素ラジカル照射時間が4分以下ではポリマー膜中に残存した溶媒の揮発が生じるため[10]、その間での膜厚変化量を除去速度の算出に用いないこととした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 除去速度に影響するビニル型ポリマーの性質

図4にAグループに属するポリマーの水素ラジカル照射時間と膜厚との関係を示す。PMA、PEAおよびPAAの除去速度は、PMMAやPEMAに比較し6~30%の除去速度と遅かった。PMMAやPEMAの側鎖のR<sub>1</sub>はメチル基であるが、PMAやPEA、PAAは水素原子である。この違いが除去速度に大きく影響していると考えられる。

図5にBグループに属するポリマーの水素ラジカル照射時間と膜厚との関係を示す。PPrMAおよびPCHMAは、PMMAおよびPEMAとほぼ同様な除去速度であった。一方、PPhMAやPBeMAの除去速度は、これらに比較し13~17%の除去速度と非常に遅かった。この除去速度の違いは化学構造中のベンゼン環の有無に起因するものと考えられる。表2に、図4および図5から求めた各種ポリマーの除去速度と特徴を示す。ここで、炭素含有率( $C_{\text{Content}}$ )と大西パラメータ(OP)は、それぞれレジスト材料のプラズマエッチング耐性の指標といわれるものである[11]。 $C_{\text{Content}}$ は、ポリマーの繰り返し単位1ユニット中における炭素の原子量 $AW_C$ 、全原子量 $AW_{\text{ALL}}$ を用いて、次式で表わされる。

$$C_{\text{Content}} = AW_C / AW_{\text{ALL}} \quad (1)$$

OPは、ポリマーの繰り返し単位1ユニット中における、炭素原子C、酸素原子O、水素原子Hのモル数を用いて、次式で表わされる。

$$OP = (n_C + n_O + n_H) / (n_C - n_O) \quad (2)$$

エッチング耐性は、 $C_{\text{Content}}$ の数値が大きいほど高くなり、OPは数値が小さいほど高くなる。

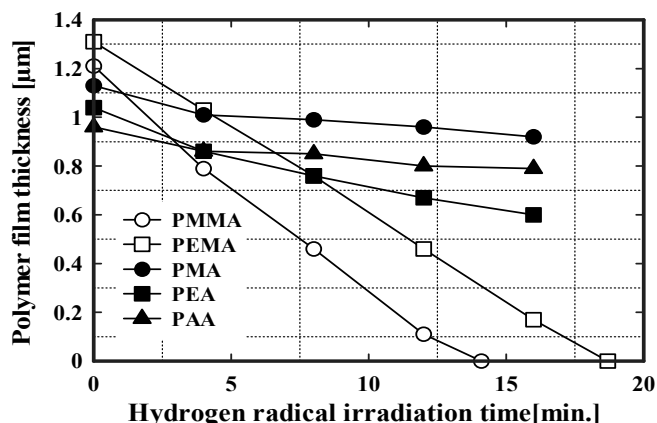


図4 Aグループに属するポリマーの水素ラジカル照射時間と膜厚との関係。

ポリマー中の炭素の割合が多くなるにつれ、エッチング耐性が高くなると考えるためである。

$R_1$  基が水素原子以外の原子のビニル系ポリマーは、外部からのエネルギー供給（例；電子線や  $\gamma$  照射）で主鎖切断が起こりやすい（主鎖崩壊型）。一方、 $R_1$  基が水素原子のものは、主鎖同士が架橋する（主鎖架橋型）[12]。PMMA や PEMA、B グループのポリマーは主鎖崩壊型ポリマーであり、PMA や PEA、PAA は主鎖架橋型に分類できる。表 2 より、主鎖崩壊型である PMMA、PEMA は主鎖架橋型である PMA、PEA と PAA に比べ、 $C_{\text{content}}$  が同等かそれ以上であり、 $OP$  も同等かそれ以下であった。つまり、PMMA、PEMA は PMA や PEA、PAA よりもエッチング耐性が高いといえ、除去速度も遅くなることが予想される。しかしながら、PMA や PEA、PAA の方が、PMMA、PEMA よりも遅かった。主鎖架橋型ポリマーでは、水素ラジカルによる還元分解とともに主鎖架橋が並行して起こるため、低分子への分解反応が見かけ上抑制され除去速度が低下したと考えられる[13]。すなわち、主鎖架橋型ポリマーでは、 $C_{\text{content}}$  や  $OP$  などのエッチング耐性よりもポリマーの主鎖架橋の方が除去速度に対して支配的であるといえる。

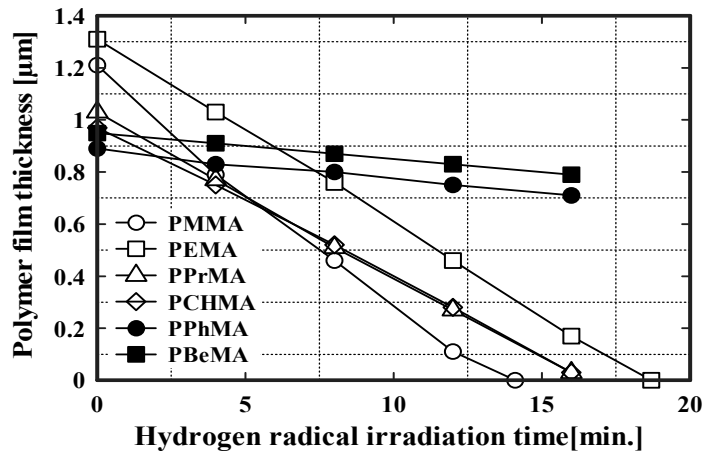


図 5 B グループに属するポリマーの水素ラジカル照射時間と膜厚との関係。

表 2 PMMA 系ポリマーの除去速度と性質。

Polymer	$V_{\text{rmv}}$ [μm/min]	Scission type	Cross-linking type	Benzene ring	$C_{\text{content}}$ [%]	$OP$
PMMA	0.085	○	—	—	59.9	5.00
PEMA	0.072	○	—	—	63.0	4.48
PMA	0.007	—	○	—	55.8	6.00
PEA	0.022	—	○	—	60.0	5.00
PAA	0.006	—	○	—	50.0	9.00
PPrMA	0.062	○	—	—	66.0	4.20
PCHMA	0.060	○	—	—	70.9	3.50
PPhMA	0.010	○	—	○	73.9	2.75
PBeMA	0.010	○	—	○	75.0	2.76

### 3.2 除去速度に影響するベンゼン環の有無

主鎖崩壊型である B グループのポリマーにおいて、ベンゼン環を有する PPhMA および PBeMA の除去速度はベンゼン環を持たないポリマーに比較し 17% 以下の除去速度と非常に遅かった。ベンゼン環を持たないものの中で最も  $C_{\text{content}}$  が高い PCHMA に対して、ベンゼン環を有する PBeMA を比較すると、その差は 5% 程度である。 $OP$  での差も 0.7 であり、エッチング耐性ではほとんど差がないにも関わらず除去速度は 6 倍も異なった。ベンゼン環の共鳴安定化や結合エネルギーの高い C=C 結合があることが、水素ラジカルによる分解反応の抑制につながったものと考えられる。すなわち、ベンゼン環を有するポリマーでは、エッチング耐性よりもベンゼン環の化学的性質が除去速度に支配的であるといえる。

主鎖架橋型ポリマーおよびベンゼン環を有するポリマーでは、それぞれの特徴的な性質が除去速度を低下させることがわかった。一方で、ベンゼン環を持たない主鎖崩壊型ポリマーでは、嵩高さの違いがエッチング耐性に直接関係すると考えられる。

図 6 に主鎖崩壊型ポリマーの除去速度と  $OP$  との関係を示す。比較のため、ベンゼン環を有するポリマーのプロットも併せて示す。ベンゼン環を持たない主鎖崩壊型ポリマーでは、除去速度が低下するにつれ  $OP$  が線形に減少しており、エッチング耐性と除去速度に相関があることがわかる。ベンゼン環を持たない主鎖崩壊型ポリマーにおいて、側鎖の嵩高さの増加により構造中の  $C_{\text{content}}$  が増加し  $OP$  が低下するため、エッチング耐性が向上し除去速度が低下したと考えられる。エッチング耐性は除去速度を左右する重要な因子であり、ポリマー中の炭

素の割合が律速といえる。なお、一般的な ArF 用レジスト（側鎖：アダマンチル基）の  $OP$  は 2.67 ( $C_{\text{Content}}$  は 77.8%) である。これはベンゼン環を持たない主鎖崩壊型ポリマーといえるので図 6 の線形性から除去速度を見積もると 0.037  $\mu\text{m}/\text{min}$  となる。よって、水素ラジカルを用いることにより一般的な ArF 用レジストは比較的容易に除去できると考えられ、本方式は ArF 用レジストの除去プロセスとして有用であるといえる。

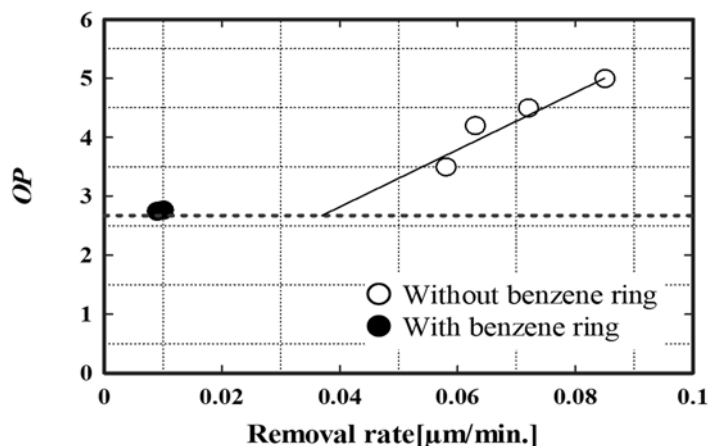


図6 主鎖崩壊型ポリマーの除去速度と  $OP$  との関係。

#### 4. 結言

加熱触媒体法により生成した優れた還元力を有する水素ラジカルを用い、ArF 用レジストのベースポリマーである PMMA の  $\alpha$  位の化学構造が異なる PMMA 系ポリマーについて、還元分解反応による除去性を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ① 側鎖  $R_1$  が水素原子である主鎖架橋型ポリマー（PMA、PEA および PAA）の除去速度は、側鎖  $R_1$  がメチル基である主鎖崩壊型ポリマー（PMMA、PEMA、PPrMA および PCHMA）の 6～37% と遅かった。主鎖架橋型ポリマーでは水素ラジカルによる還元分解反応と主鎖架橋が並行して起こるため、除去速度が低下したと考えられる。
- ② 側鎖にベンゼン環を有する主鎖崩壊型ポリマー（PPhMA および PBeMA）の除去速度は、ベンゼン環を持たない主鎖崩壊型ポリマーの 13～17% と遅かった。ベンゼン環の共鳴安定化や結合エネルギーの高い C=C 結合のため分解反応が抑制されるため、除去速度が低下したと考えられる。
- ③ ベンゼン環を持たない主鎖崩壊型ポリマーにおいて、側鎖の嵩高さと除去速度との間に相関があることを見出し、嵩高さの増加とともに除去速度が遅くなった。嵩高さの増加によりエッチング耐性が向上するため、除去速度が低下したと考えられる。

以上より、主鎖架橋型ポリマーおよびベンゼン環を有するポリマーでは、それぞれの特徴的な性質が除去速度を低下させることがわかった。主鎖崩壊型かつベンゼン環を含まないポリマーが比較的容易に除去できることから、加熱触媒体法を用いて生成した水素ラジカルによるレジスト除去方式は、ArF 用レジスト除去プロセスとして有用であるといえる。

#### 参考文献

- [1] 陶山正夫編集, エレクトロニクス洗浄技術, 技術情報協会, pp. 31-64, (2007).
- [2] M. Yamamoto, T. Maruoka, A. Kono, H. Horibe, and H. Umemoto, *Appl Phys. Express*, 3(2), 026501, (2010).
- [3] K. Ishikawa, N. Sumi, A. Kono, H. Horibe, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, and M. Hori, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 1278-1281 (2011).
- [4] A. Kono, T. Maruoka, Y. Arai, Y. Hirai, and H. Horibe, *J. Photopolym Sci. Technol.*, 24(4), 383- 388 (2011).

- [5] H. Horibe, M. Yamamoto, T. Maruoka, Y. Goto, A. Kono, I. Nishiyama, and S. Tagawa, *Thin Solid Films*, 519, 4578-4581 (2011).
- [6] M. Yamamoto, T. Maruoka, Y. Goto, A. Kono, H. Horibe, M. Sakamoto, E. Kusano, H. Seki, and H. Umemoto, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (7), H361-H370 (2010).
- [7] M. Yamamoto, T. Maruoka, A. Kono, H. Horibe, and H. Umemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49(1), 016701 (2009).
- [8] T. Maruoka, Y. Goto, M. Yamamoto, H. Horibe, E. Kusano, K. Takao and S. Tagawa, *J. Photopolym Sci. Technol.*, 22(3), 325-328 (2009).
- [9] H. Horibe, M. Yamamoto, E. Kusano, T. Ichikawa, and S. Tagawa, *J. Photopolym Sci. Technol.*, 21(2), 293-299 (2008).
- [10] 新井祐, 渡邊誠, 河野昭彦, 山岸忠明, 石川健治, 堀勝, 堀邊英夫, *高分子論文集* 69(6) 266 (2012).
- [11] H. Gokan, S. Esho, and Y. Ohnishi *J. Electrochem. Soc.*, 130, 143-146 (1983).
- [12] A. Miller, E. J. Lawton, and J. S. Balwit, *J. Polym. Sci.*, 14, 503-504 (1954).
- [13] M. Yamamoto, H. Horibe, H. Umemoto, K. Takao, E. Kusano, M. Kase, and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 026503 (2009).