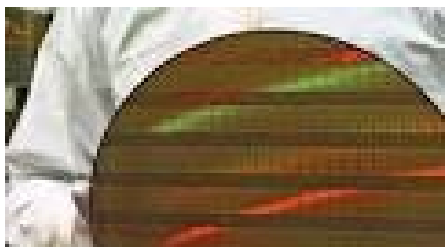


先端フォトレジスト技術

JSR株式会社

主任研究員 丸山 研

フォトレジストとは？



photo

resist

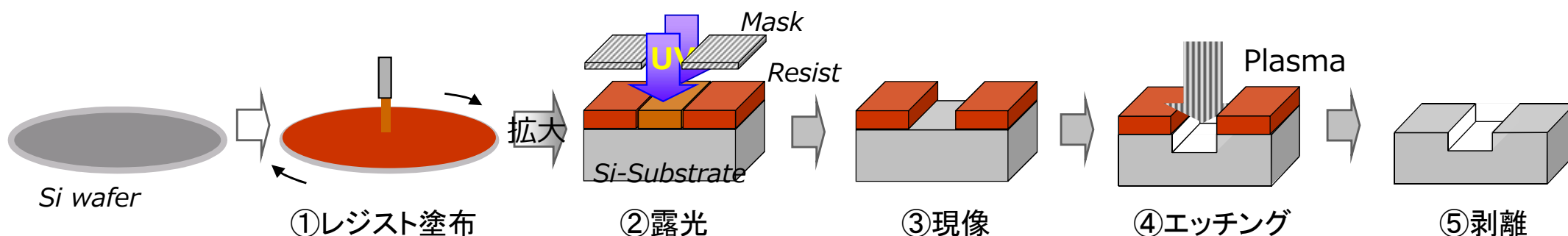
光に反応して、エッチングに**耐える**

ポリマー、感光剤、溶剤を主成分とする感光性樹脂



基本特性

- ◆ 塗布性・・・スピン塗布でシリコンウェハー上に膜厚100nm～数umの薄膜を成膜する。
- ◆ 感光性・・・光を受けた部分が化学反応しポリマーに現像選択性を付加する。
- ◆ パターン形成能・・・光反応部を選択的に取り除き(または残し)光のイメージどおりのパターンを作る。
- ◆ エッチング耐性・・・基板をエッチングする際にパターン部がエッチングされることを防ぐ。

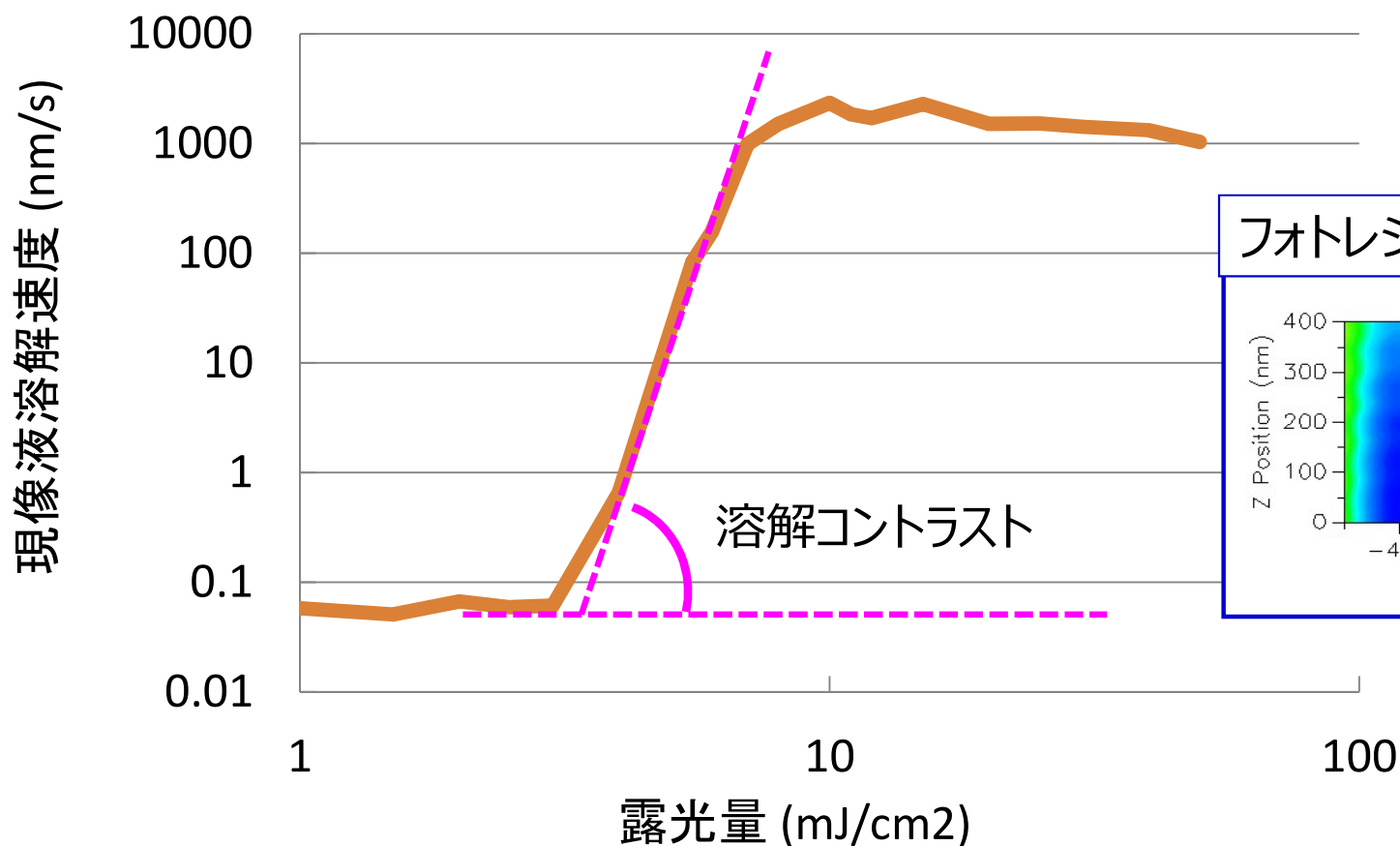


パターン形成の原理

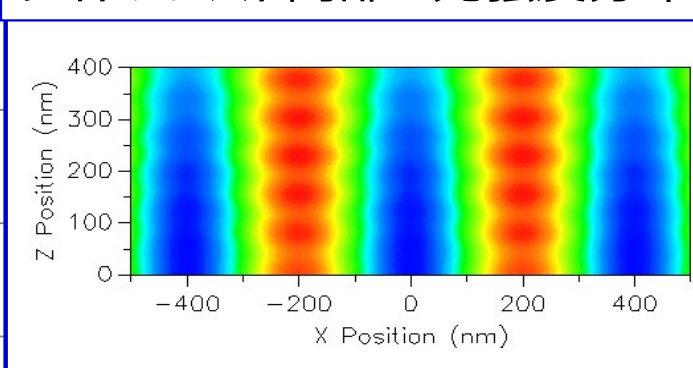
◆ 露光量によりフォトレジストの現像液の溶解速度が変化

→ 溶解コントラスト → パターン形性能

ポジ型フォトレジストの溶解速度カーブ

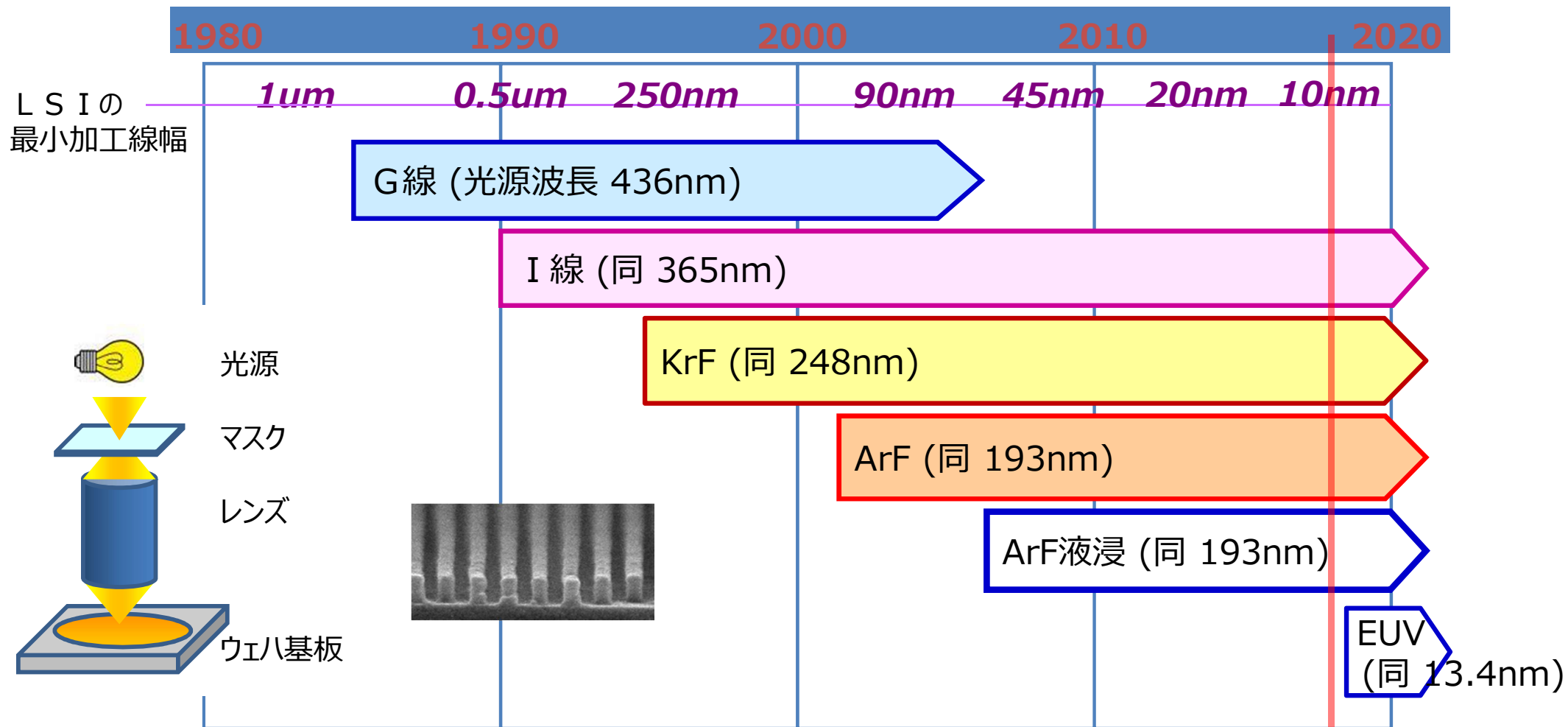


フォトレジスト内部の光強度分布



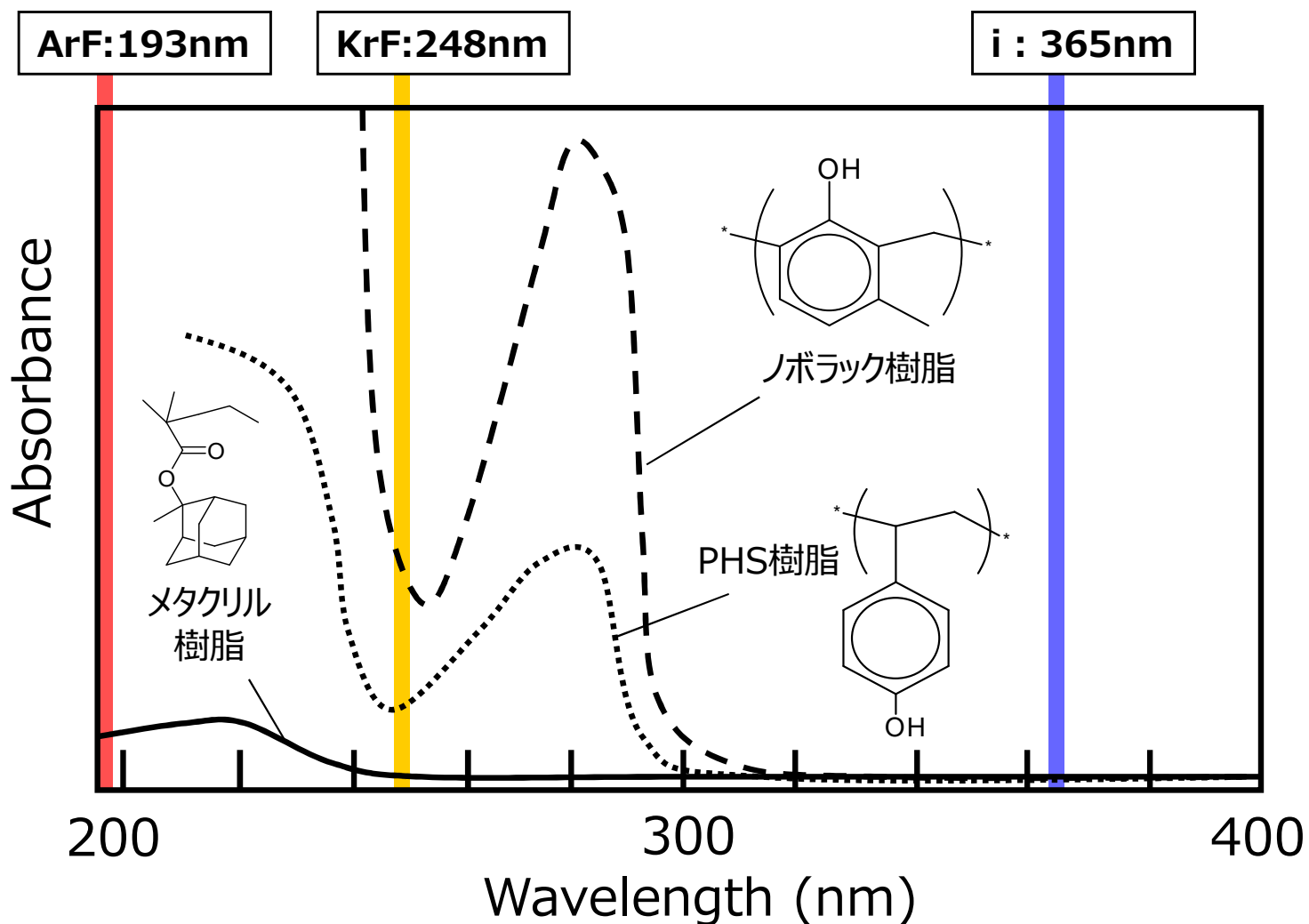
フォトリソグラフィの変遷

◆ リソグラフィーによる微細化は光源の短波長化によって成し遂げられてきた。

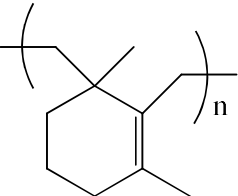
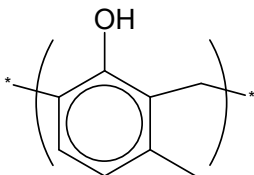
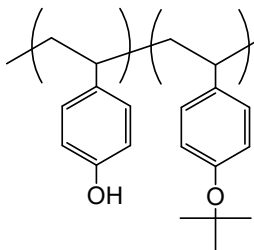
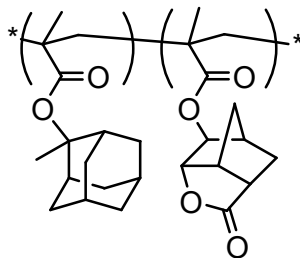
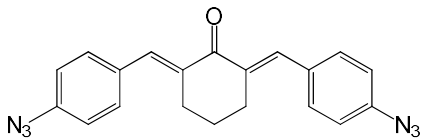
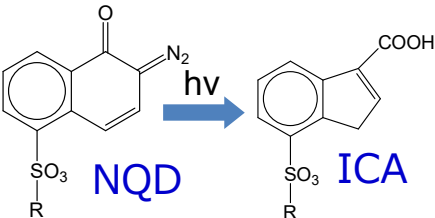
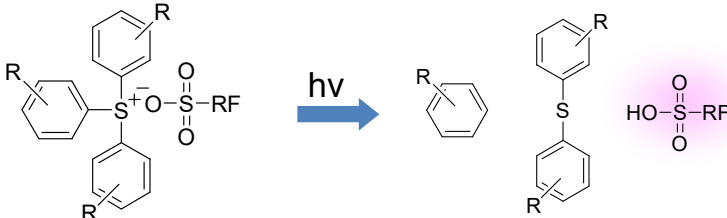


レジストポリマーへの要求特性

- ✓ 露光波長で透明性が高い
- ✓ エッチング耐性がある



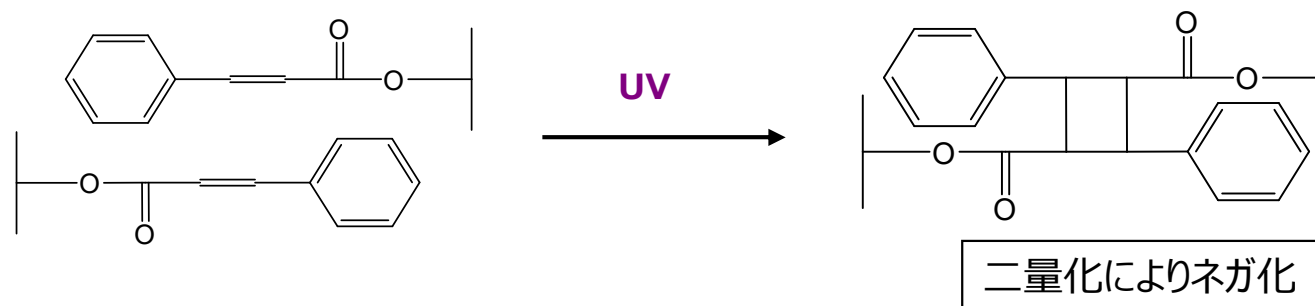
フォトレジストの種類

	ラジカル架橋型	ノボラック・NQD型	化学増幅型	
	UVネガ	i線ポジ	KrFポジ	ArFポジ
樹脂	環化イソプレンゴム 	ノボラック樹脂 	ポリヒドロキシスチレン樹脂 	アクリル樹脂 
感光剤	ビスアジド 	ナフトキノンジアジド (NQD) 	光酸発生剤(PAG) 	
現象	有機溶剤現象	アルカリ現象	アルカリ現象	アルカリ現象

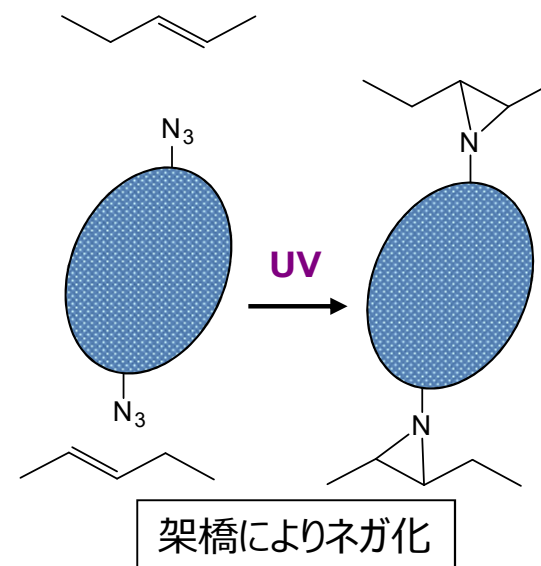
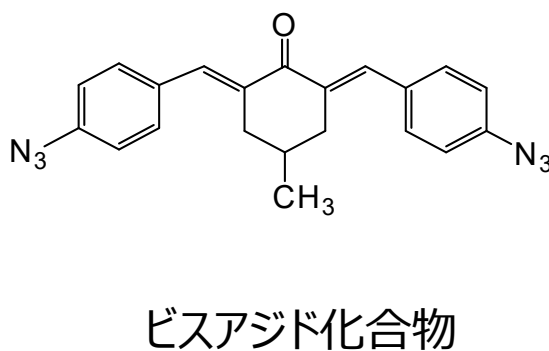
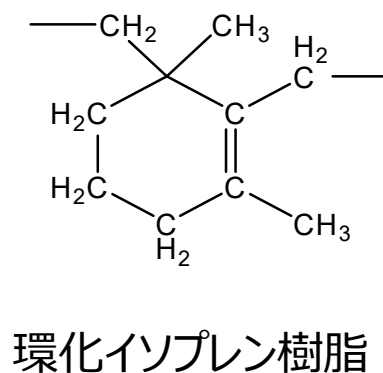
フォトレジストの誕生

➤ ラジカル架橋型フォトレジスト(有機溶剤現像)

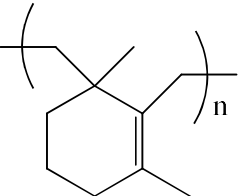
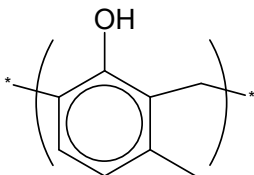
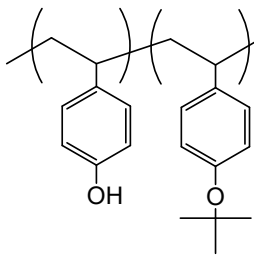
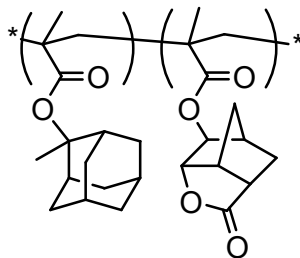
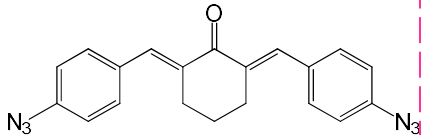
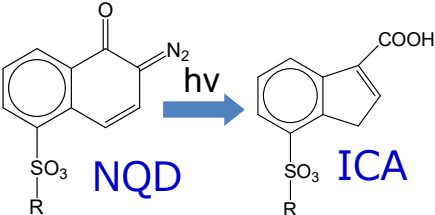
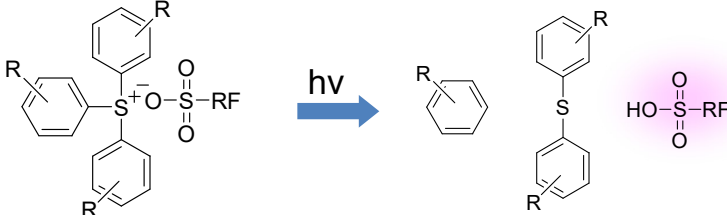
◆ポリケイ皮酸ビニル (Kodak)



◆感化ゴム+ビスアジド (Kodak)

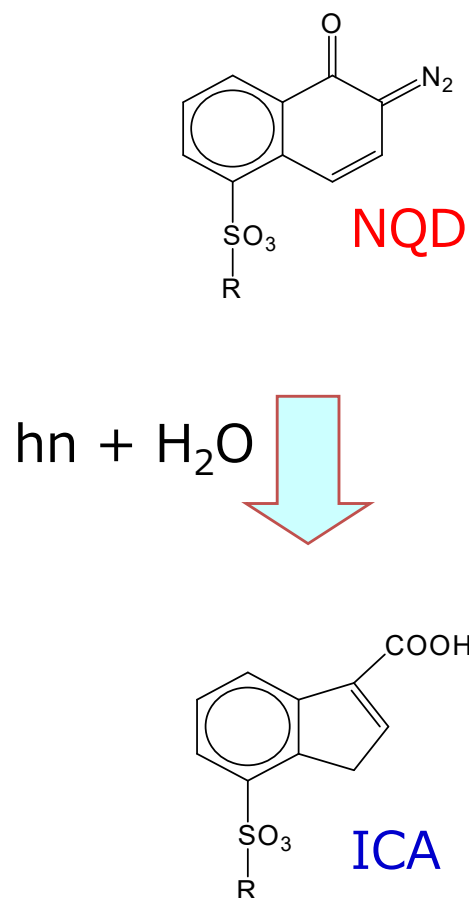


フォトレジストの種類

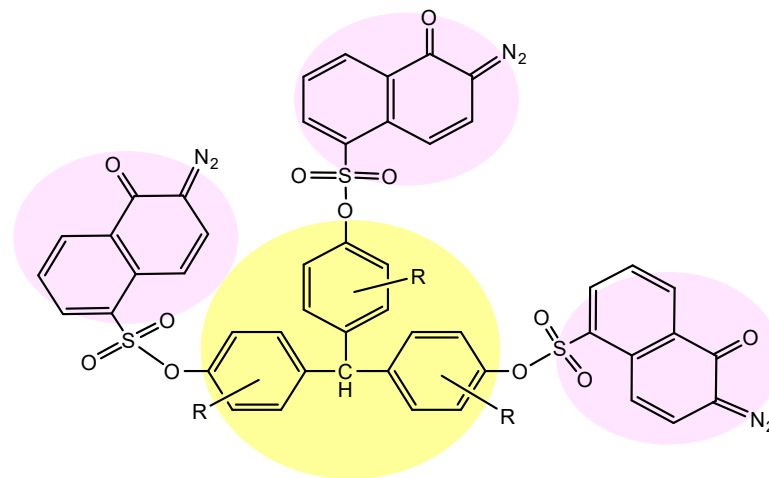
	ラジカル架橋型	ノボラック・NQD型	化学増幅型	
	UVネガ	i線ポジ	KrFポジ	ArFポジ
樹脂	環化イソプレンゴム 	ノボラック樹脂 	ポリヒドロキシスチレン樹脂 	アクリル樹脂 
感光剤	ビスアジド 	ナフトキノンジアジド (NQD) 	光酸発生剤(PAG) 	
現像	有機溶剤現像	アルカリ現像	アルカリ現像	アルカリ現像

感光剤：ナフトキノンジアジド(NQD)

➤ ナフトキノンジアジド(NQD)の光反応

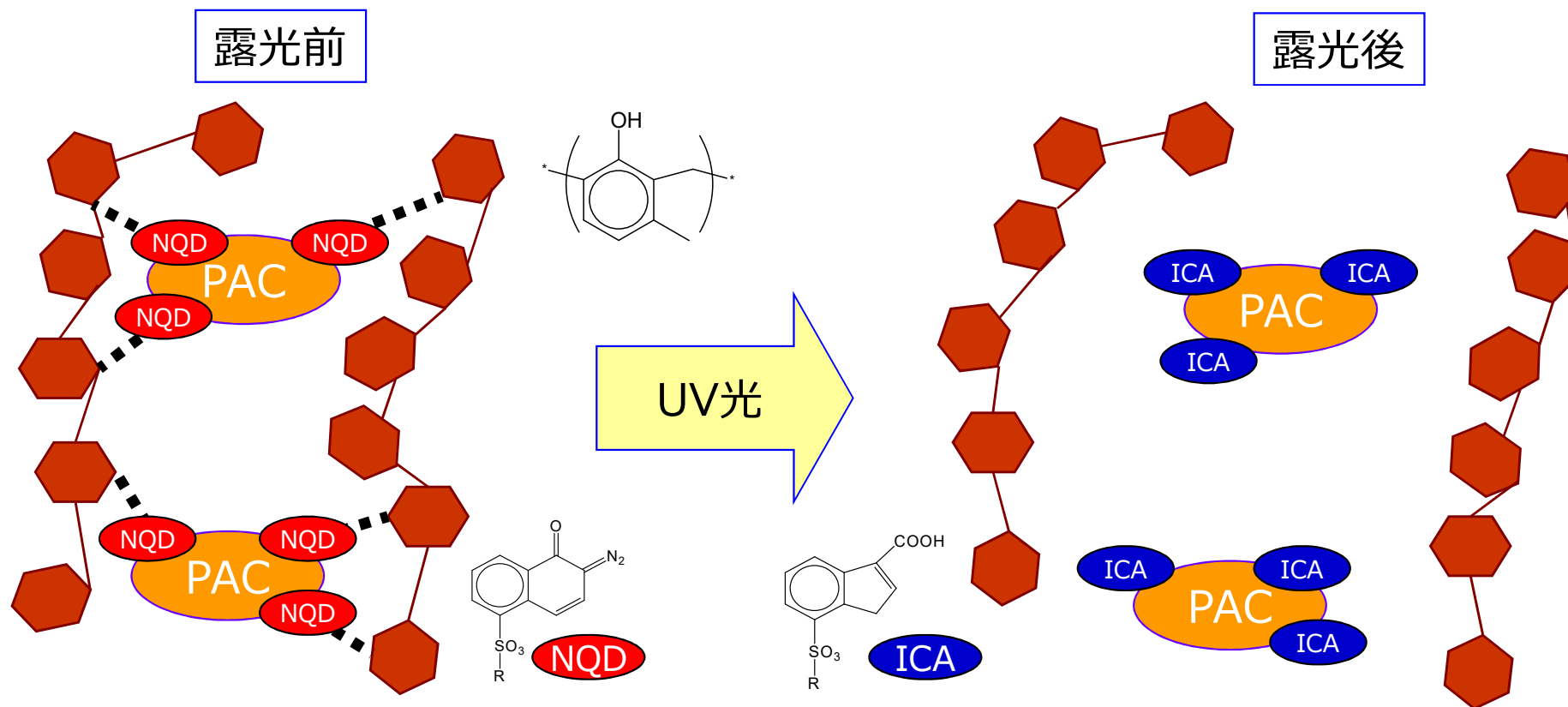


PAC : NQD branched phenol compound



i 線レジストの像形成の原理

- ◆ ノボラック樹脂とNQD感光材の相互作用で溶解コントラストを発現する
 ……もともとはオフセット印刷用の感光性樹脂



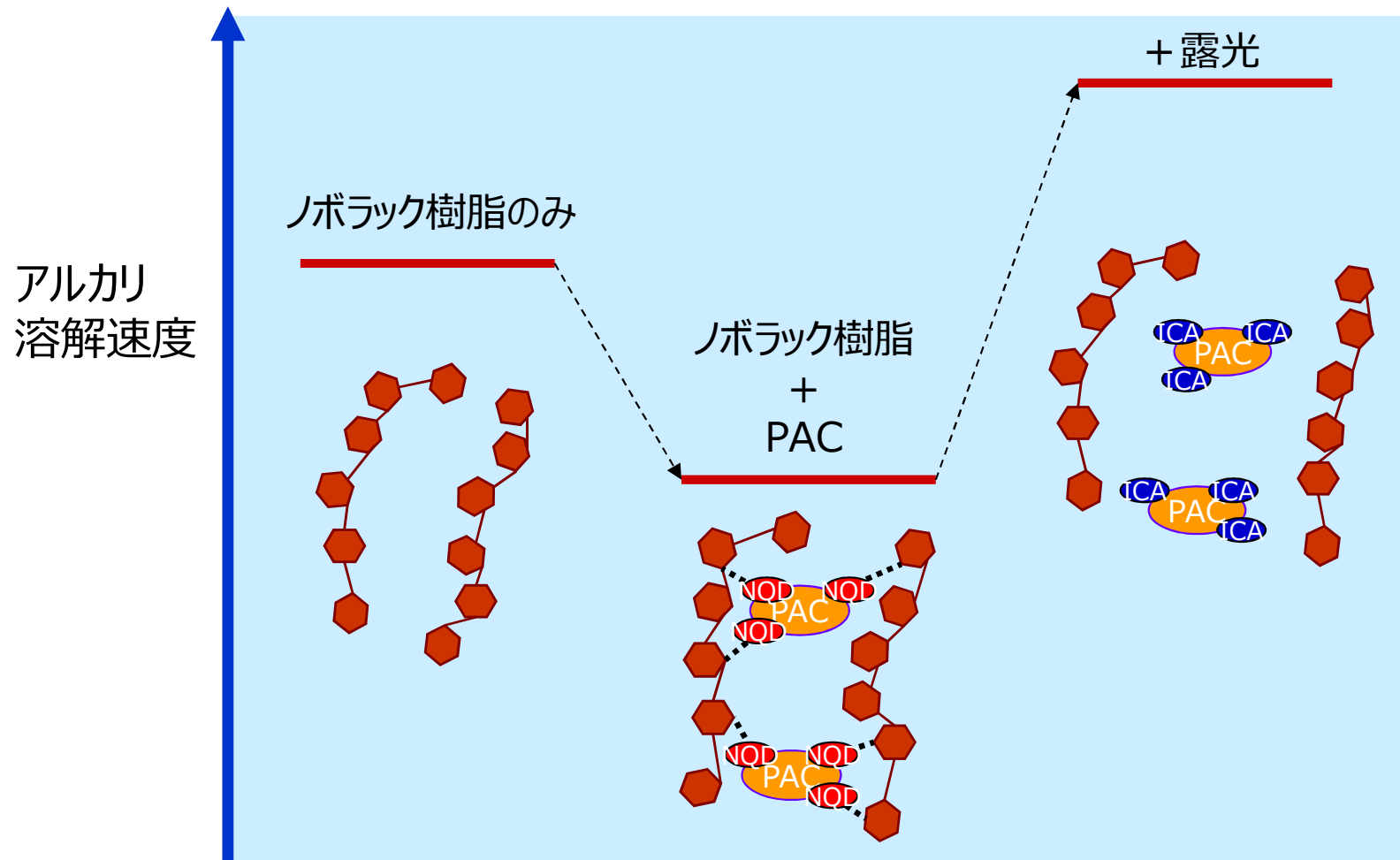
PAC(NQD)とポリマーの間に強い相互作用がある。

PAC(ICA)とポリマーの間に相互作用がなくなる。

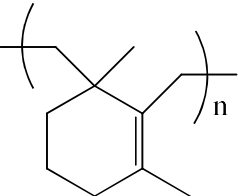
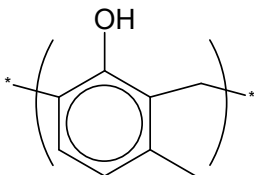
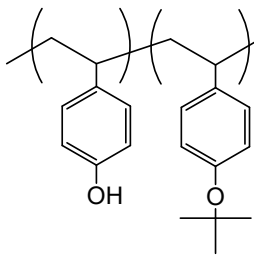
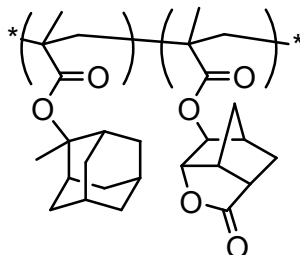
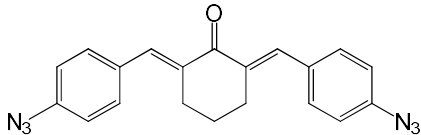
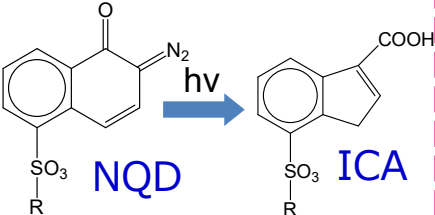
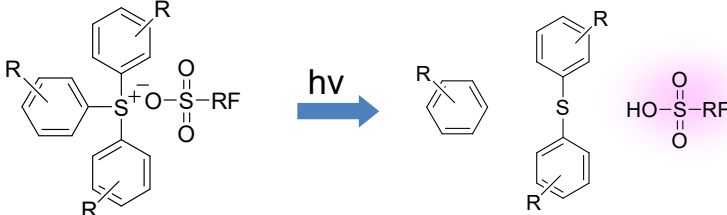
アルカリ現像液に可溶

g, i 線レジストの像形成の原理

ノボラック樹脂 + NQD型PACは露光部/未露光部の溶解速度差を利用してポジ型レジストとして機能する。

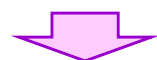


フォトレジストの種類

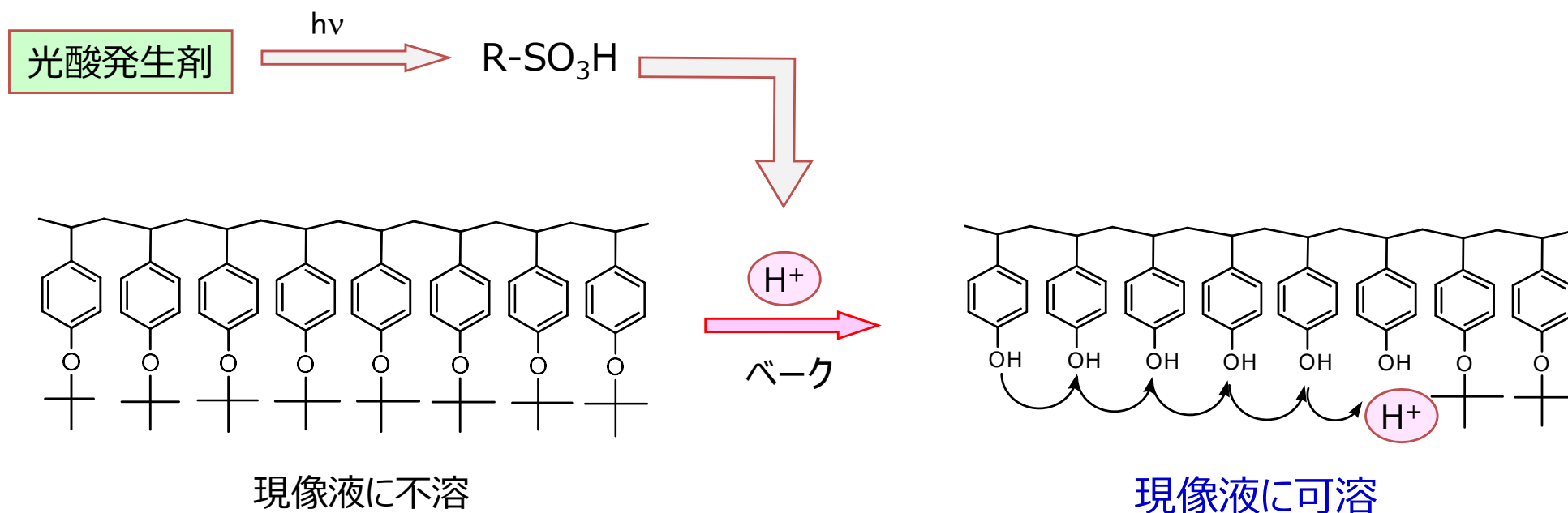
	ラジカル架橋型	ノボラック・NQD型	化学増幅型	
	UVネガ	i線ポジ	KrFポジ	ArFポジ
樹脂	環化イソプレンゴム 	ノボラック樹脂 	ポリヒドロキシスチレン樹脂 	アクリル樹脂 
感光剤	ビスアジド 	ナフトキノンジアジド (NQD) 	光酸発生剤(PAG) 	
現像	有機溶剤現像	アルカリ現像	アルカリ現像	アルカリ現像

化学増幅型レジストとは？

- 1) 露光で酸が発生
- 2) ひとつの酸が多数の脱保護反応を引き起こす・・・増幅

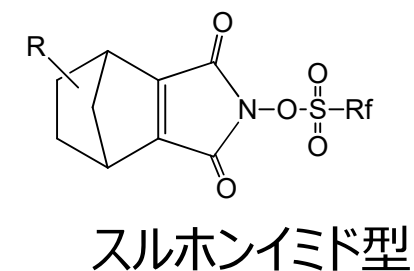
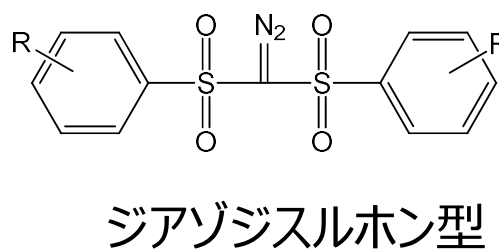
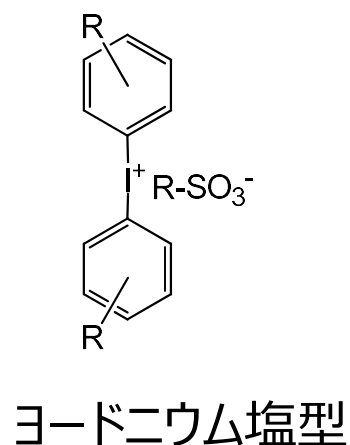
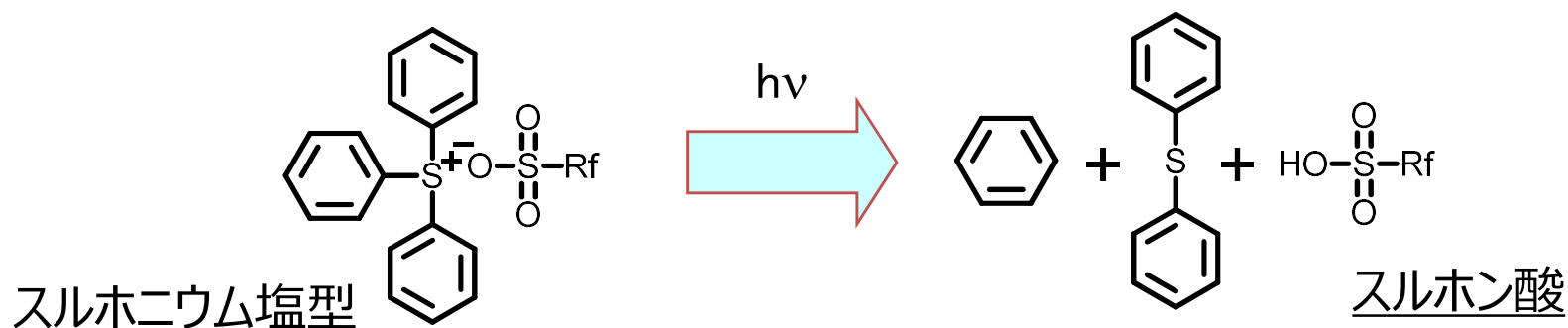


高感度 & 高コントラスト



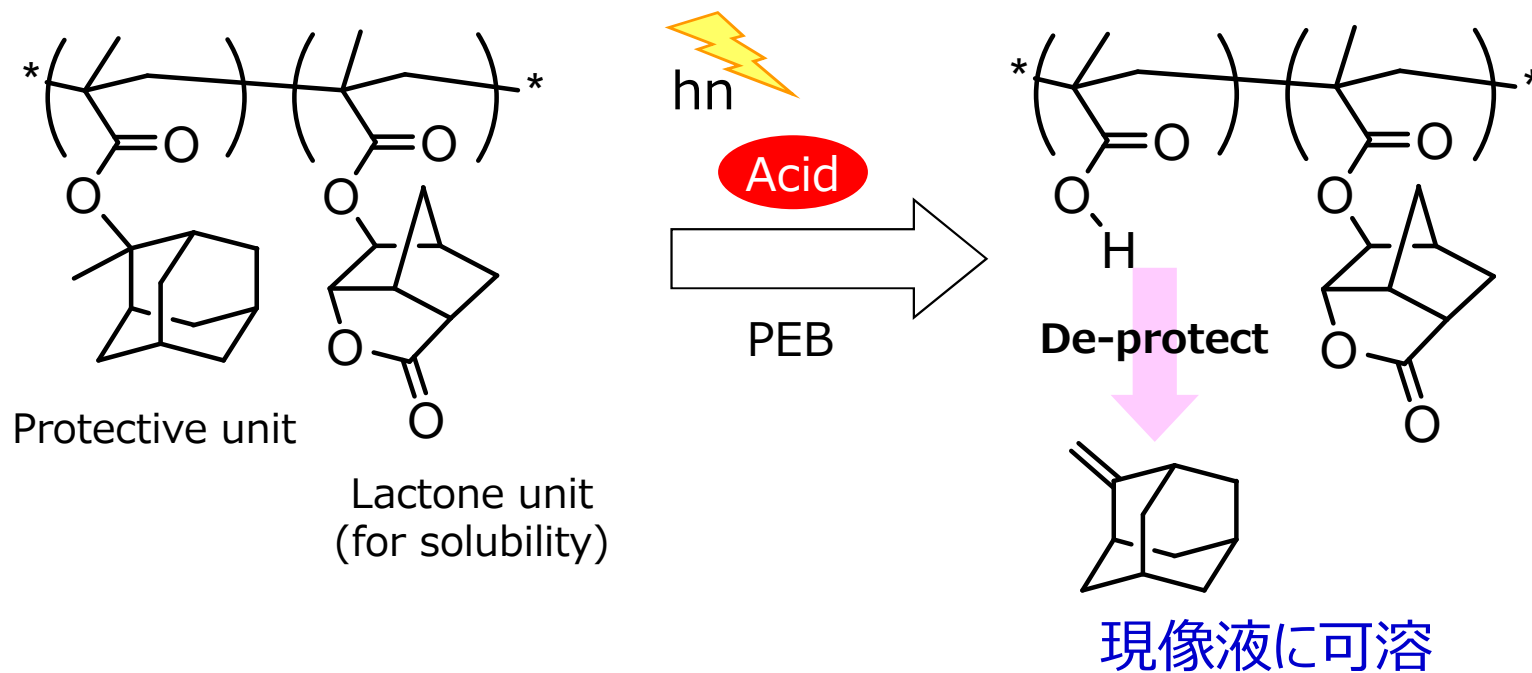
光酸発生剤 : PAG

Photo Acid Generator : PAG

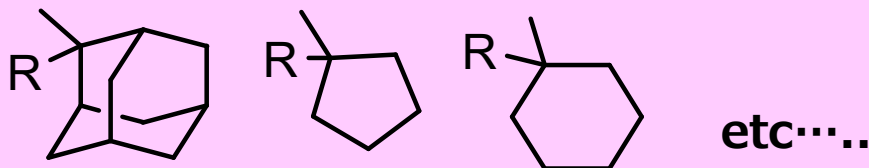


Arレジストのポリマー

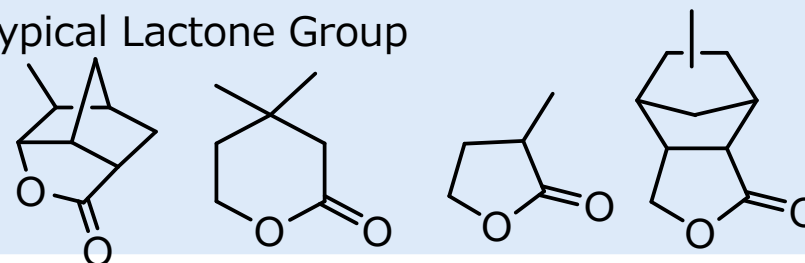
- ◆ ベンゼン環を持たないアクリルポリマーはドライエッチング耐性が低い
→ 側鎖に脂環式ユニットを導入



Typical Protective Group...Cyclic hydro-carbon

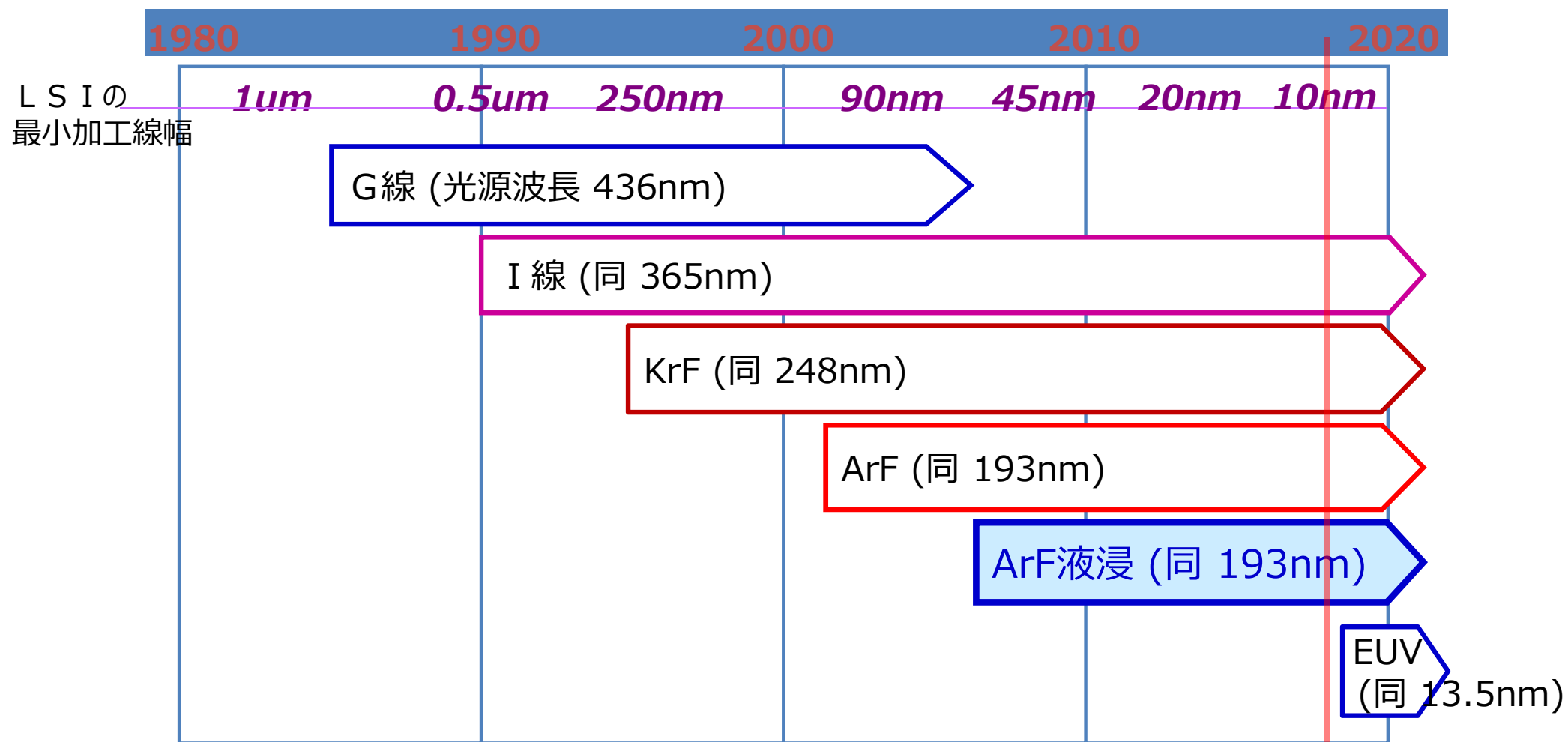


Typical Lactone Group



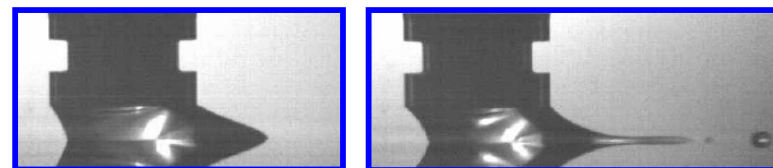
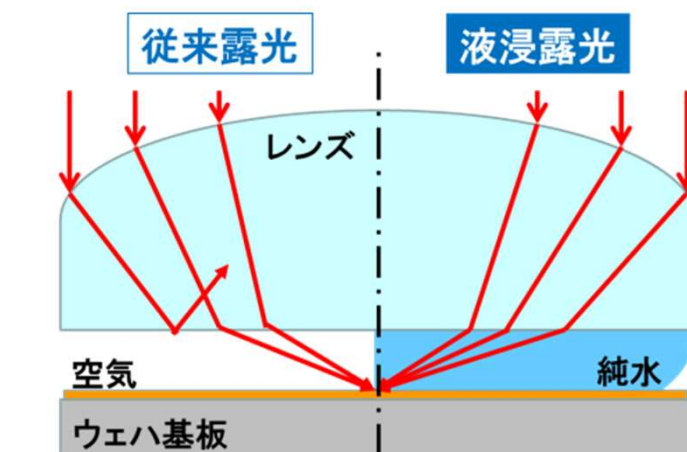
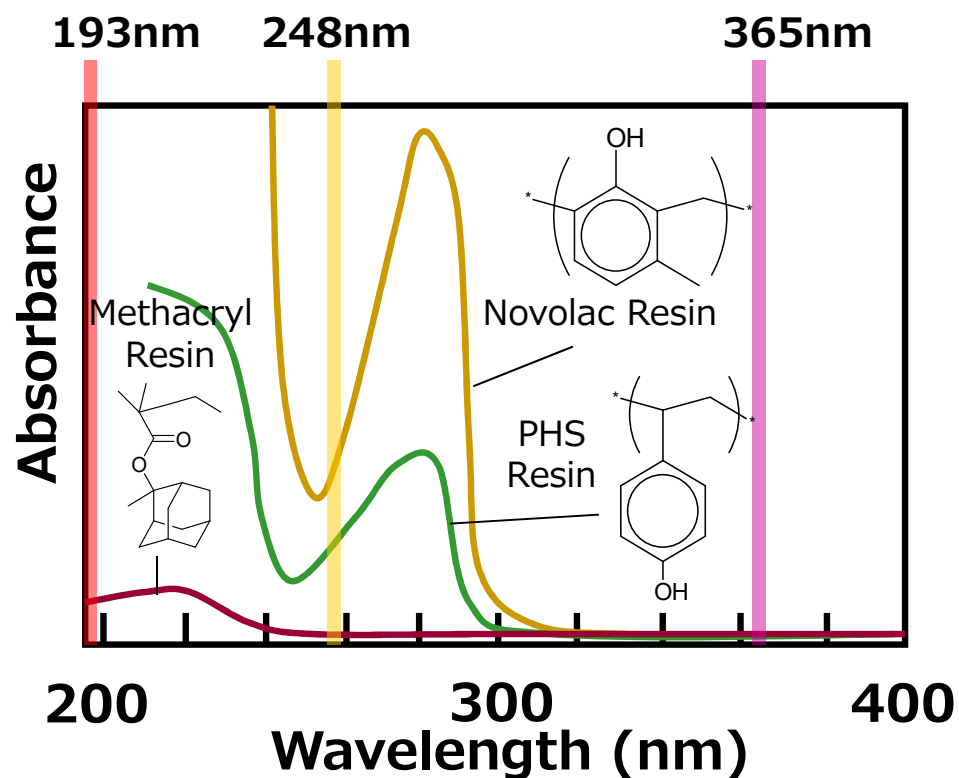
フォトリソグラフィの変遷

◆ 「液浸リソグラフィ技術」は短波長化以外で微細化を進める初の技術



ArF液浸リソグラフィの原理と技術課題

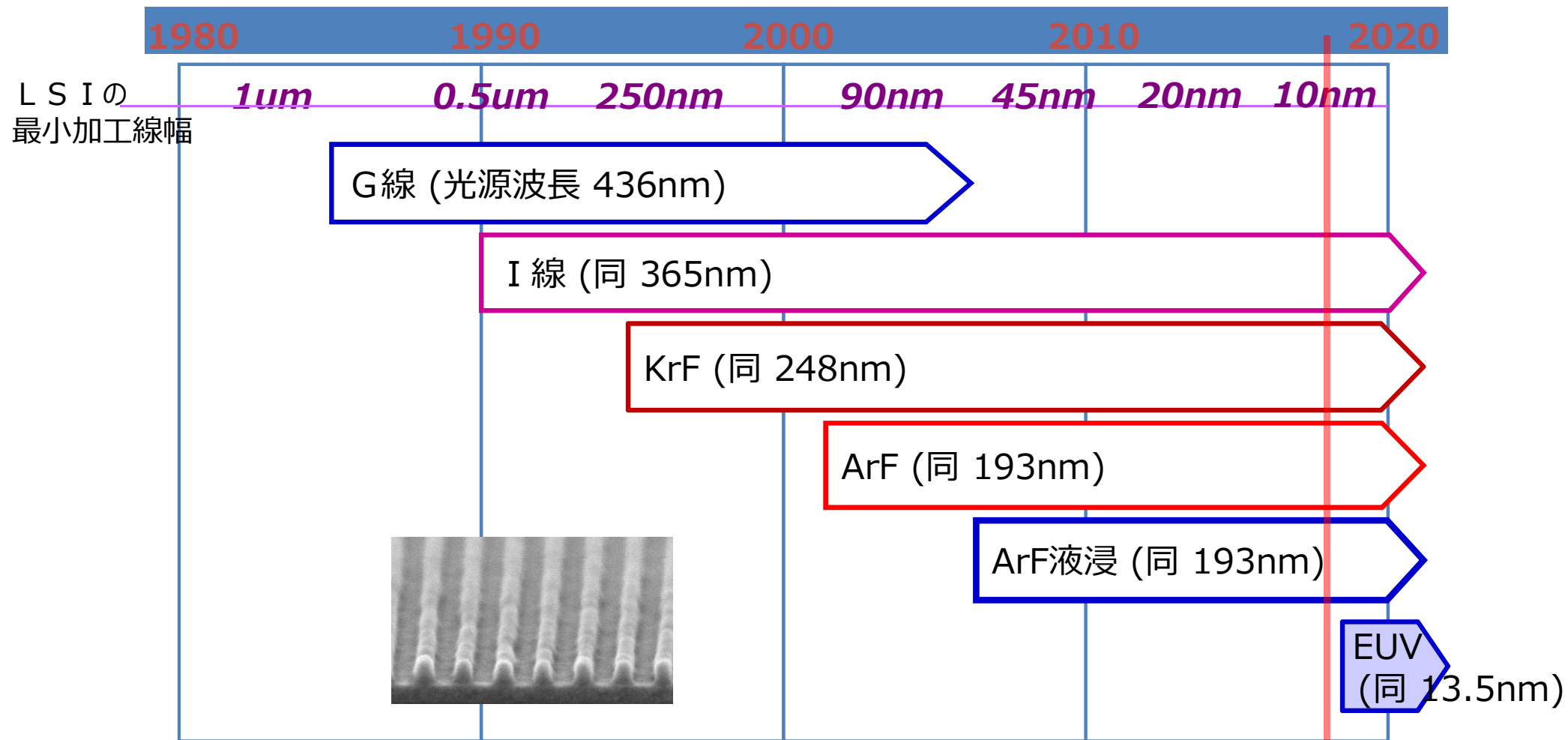
- ◆ フォトレジストの開発：各世代の露光波長に対応する材料開発
- ◆ ArF液浸では撥水性など「純水」に対する表面特性のコントロールが必要



基板が高速スキャンする

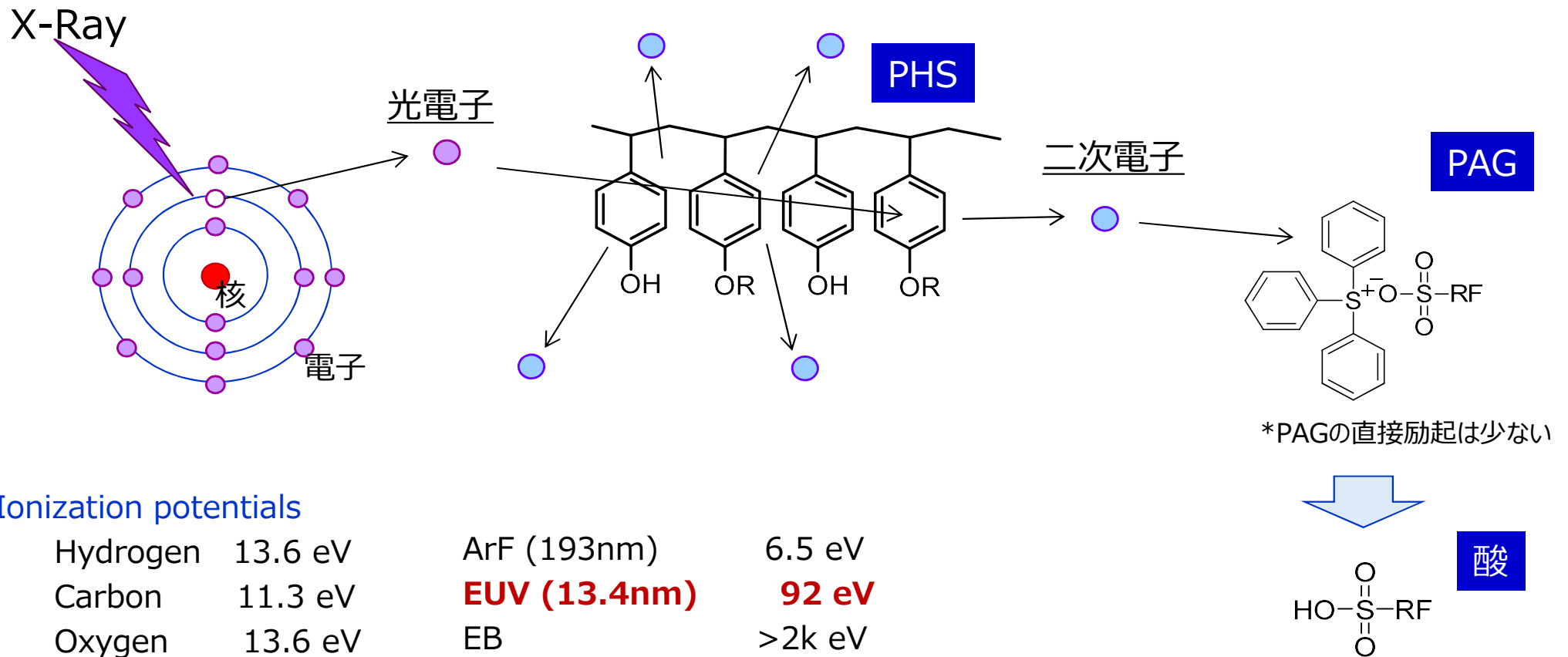
フォトリソグラフィの変遷

◆ X線を使ったEUV技術の量産適用が目前に迫っている



X線(EUV)による酸発生機構：放射線化学

1. X線によって電子(光電子)がたたき出される・・・光電効果
2. 光電子がポリマー中を進む過程で二次電子が発生
3. 二次電子がPAGに当たるとPAGが分解し酸が放出

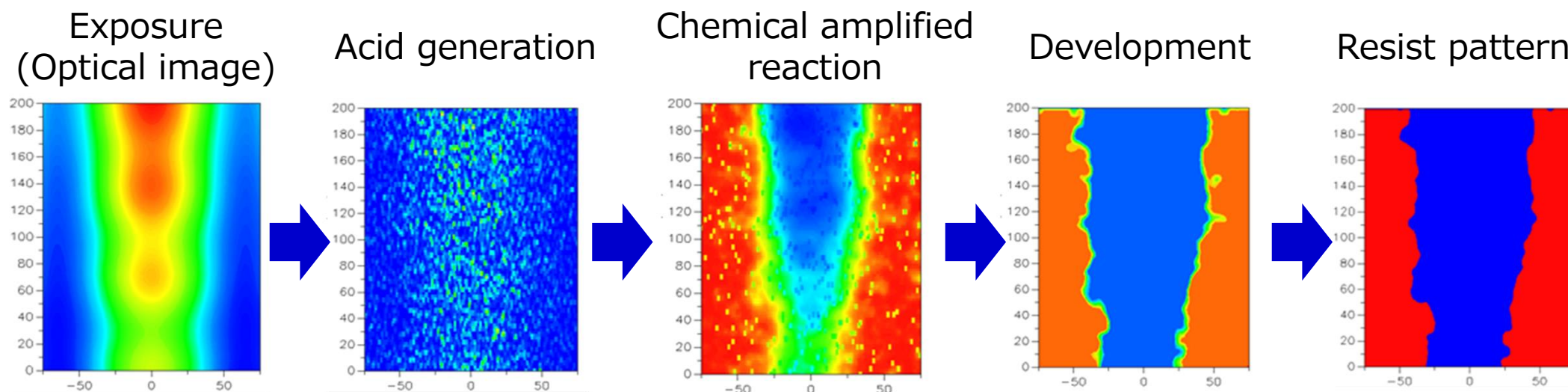


Ionization potentials

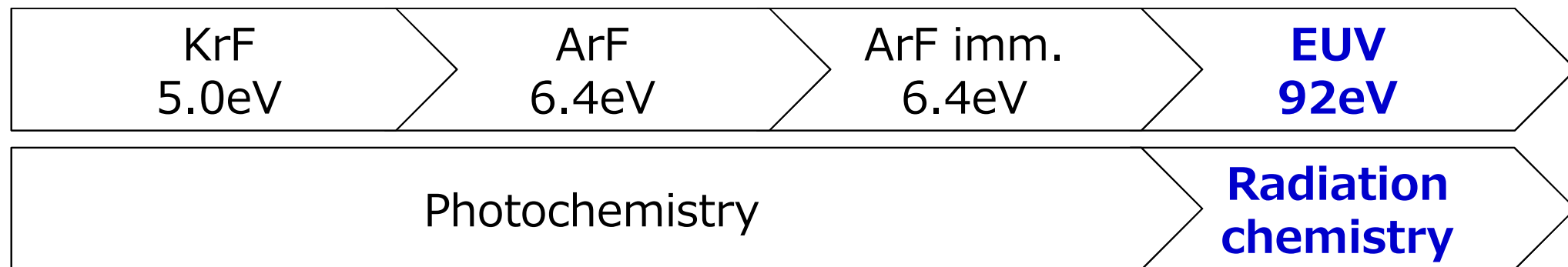
Hydrogen	13.6 eV	ArF (193nm)	6.5 eV
Carbon	11.3 eV	EUV (13.4nm)	92 eV
Oxygen	13.6 eV	EB	>2k eV

リソ材料開発視点からのEUVとArFの相違点

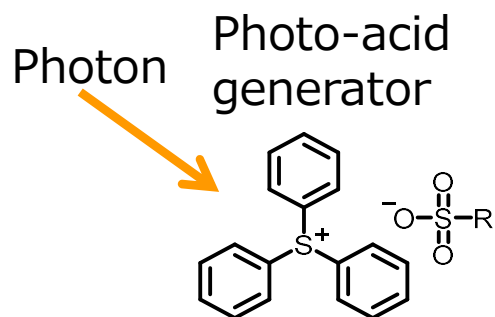
Photo-resist patterning process



リソ材料開発視点からのEUVとArFの相違点

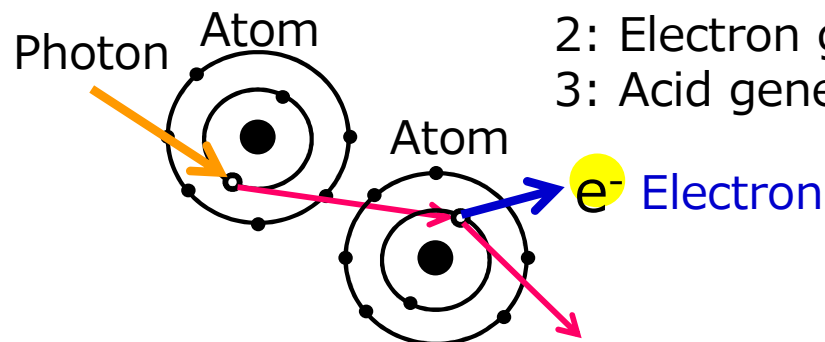


ArF imm.



- 1: Photon absorption
- 2: Acid generation

EUV



- 1: Photon absorption
- 2: Electron generation
- 3: Acid generation

EUVレジスト性能改良のための着眼点

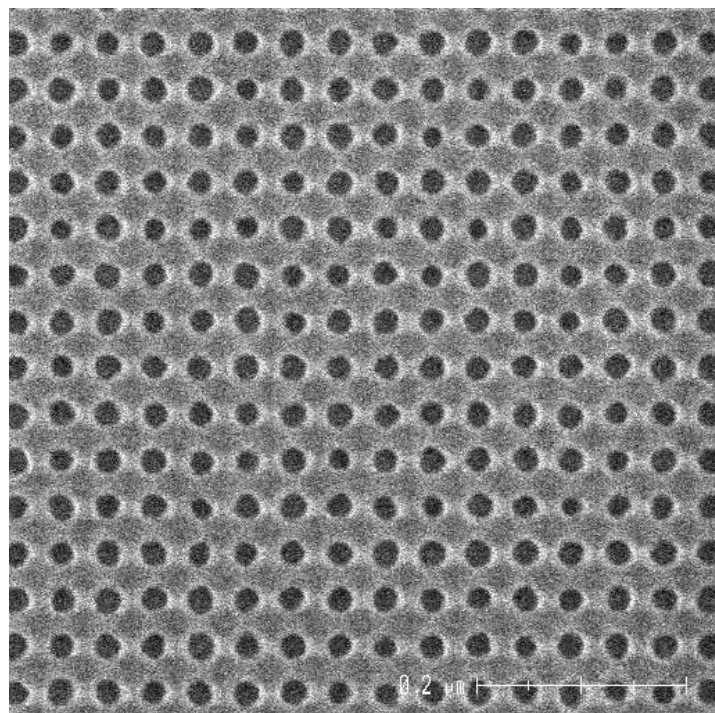
Process	<ul style="list-style-type: none"> • Exposure • Acid generation 	<ul style="list-style-type: none"> • Chemical amplified reaction 	<ul style="list-style-type: none"> • Development
Key chemical	<ul style="list-style-type: none"> • Absorption • Electron generation • Acid generation 	<ul style="list-style-type: none"> • Acid diffusion control • Active energy of protecting group • Uniformity of resist component 	<ul style="list-style-type: none"> • Dissolution rate • Dissolution contrast

化学増幅型レジスト

- Pitch 45nm_CH -

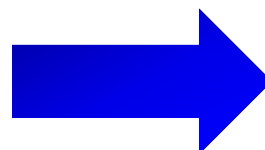
Exposed at NXE3300B

オリジナルレジストデザイン

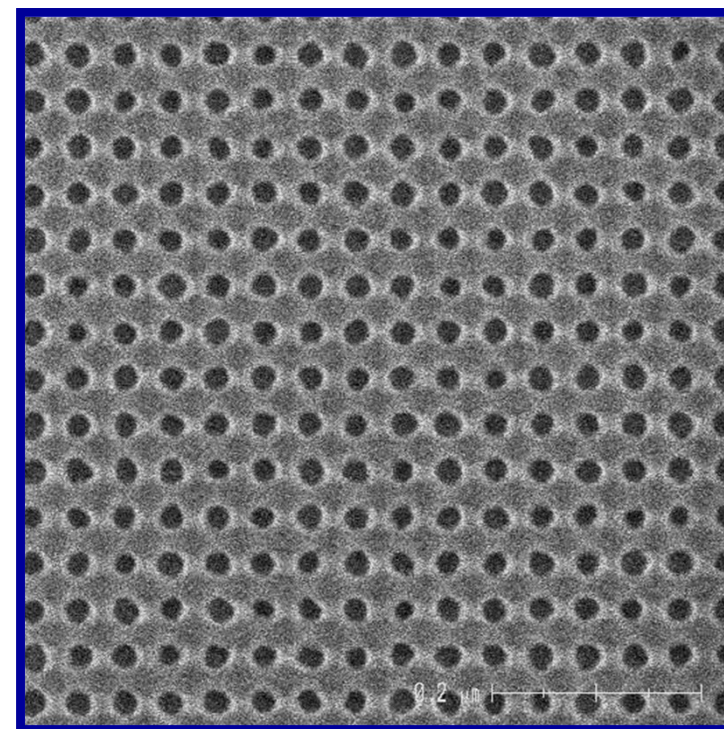


Sensitivity: 32mJ/cm²
LCDU: 2.0nm

40%
露光量改良



新レジストデザイン



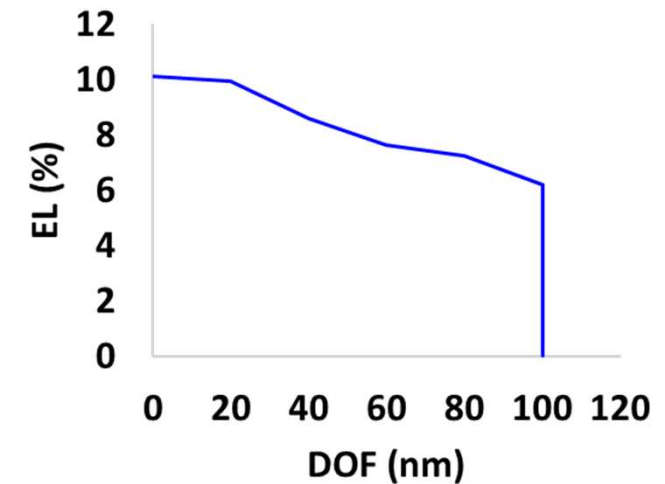
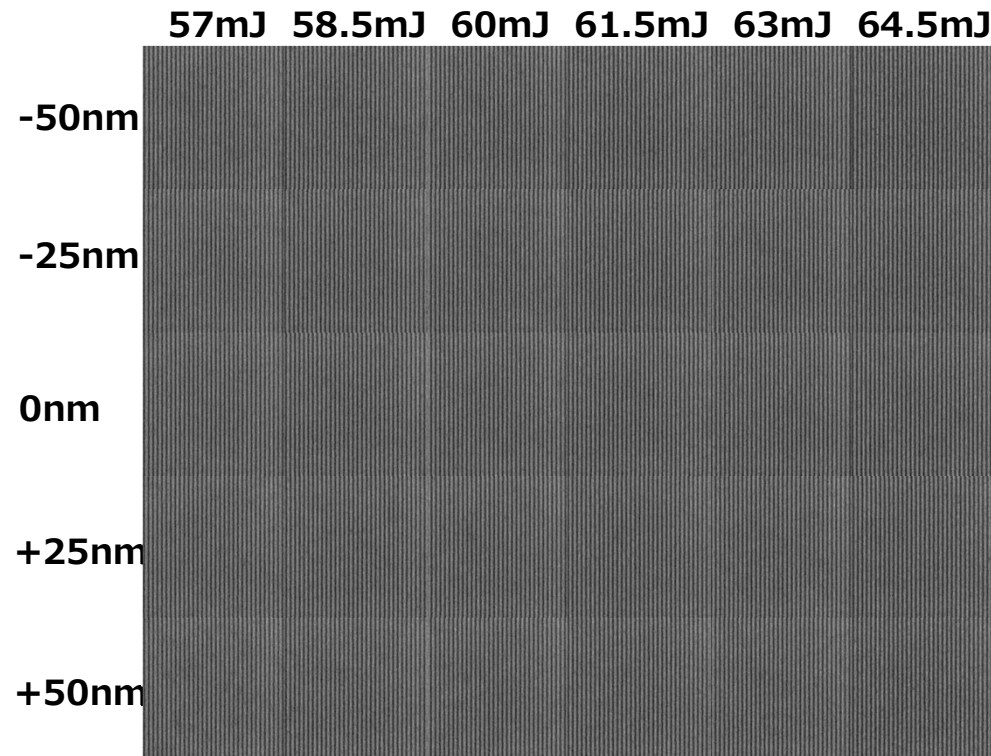
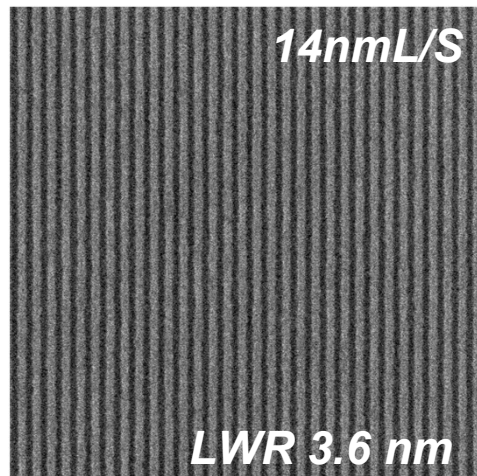
Sensitivity: 19mJ/cm²
LCDU: 2.0nm

◆ 新デザインを適用することで感度とLCDUのバランス改善を実現

化学増幅型レジスト - Pitch 28 nm_LS-

Exposed at NXE3300B

Best dose / best focus



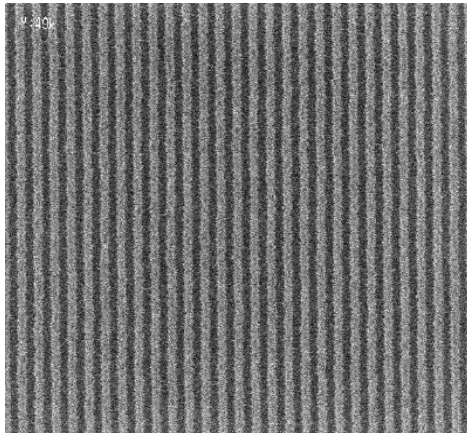
◆ 28nmピッチ (14nmL/S) が良好なLWRとプロセスウインドウでパターンニング可能

Sensitizer Under Layer

-Pitch 32 nm_LS -

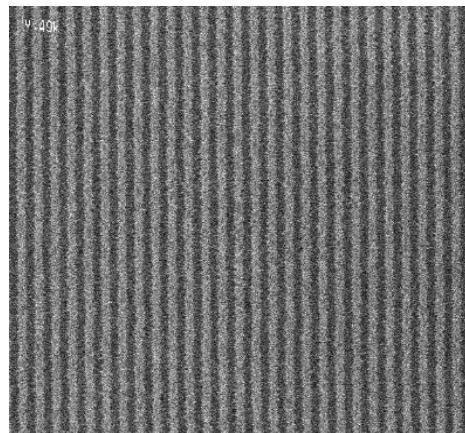
Resist / Organic UL

Sens. 28.5mJ/cm²
LWR 5.7nm



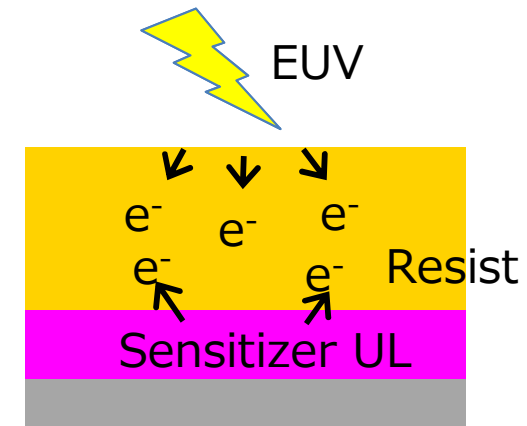
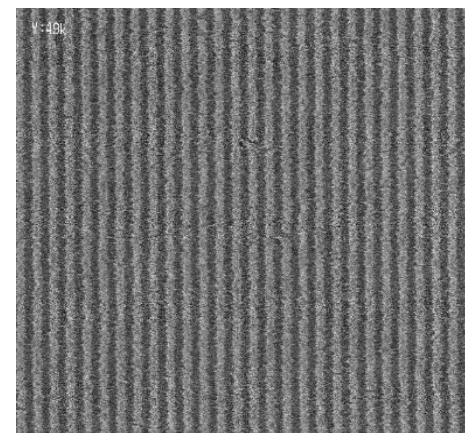
Resist / Sensitizer UL

Sens. 15.5mJ/cm²
LWR 7.1nm



Resist / Sensitizer UL
(High bake temp. applied
for sensitizer UL)

Sens. <9mJ/cm²
LWR >8nm



◆ Sensitizer under layer適用にて高感度化を実現

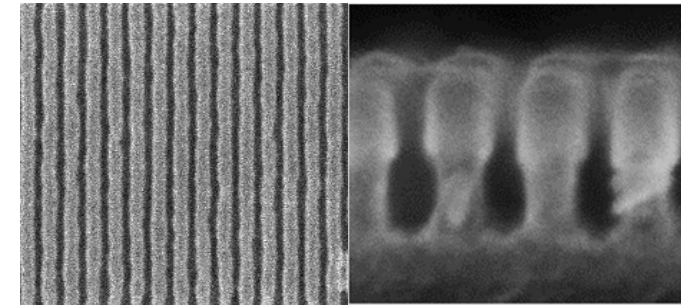
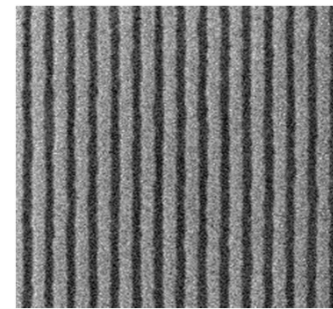
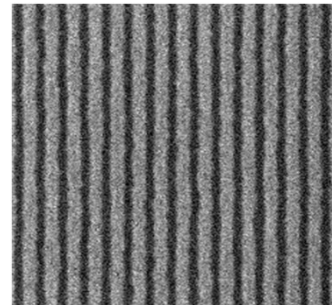
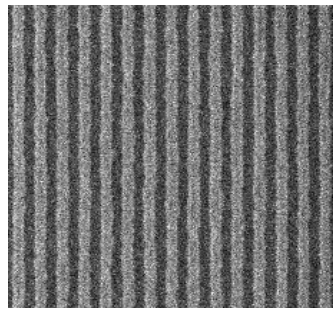
エッチングデモンストレーション -Pitch 30nm-

Post Litho
54mJ/cm²,
LWR=3.7nm

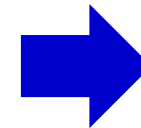
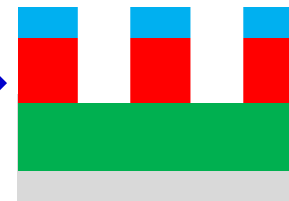
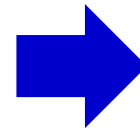
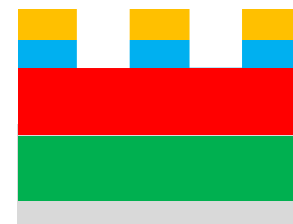
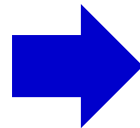
Post SiHM Open
55mJ/cm²,
LWR=3.1nm

Post CHM Open
55mJ/cm²,
LWR=2.7nm

Post Substrate Open
55mJ/cm²
LWR=2.9nm



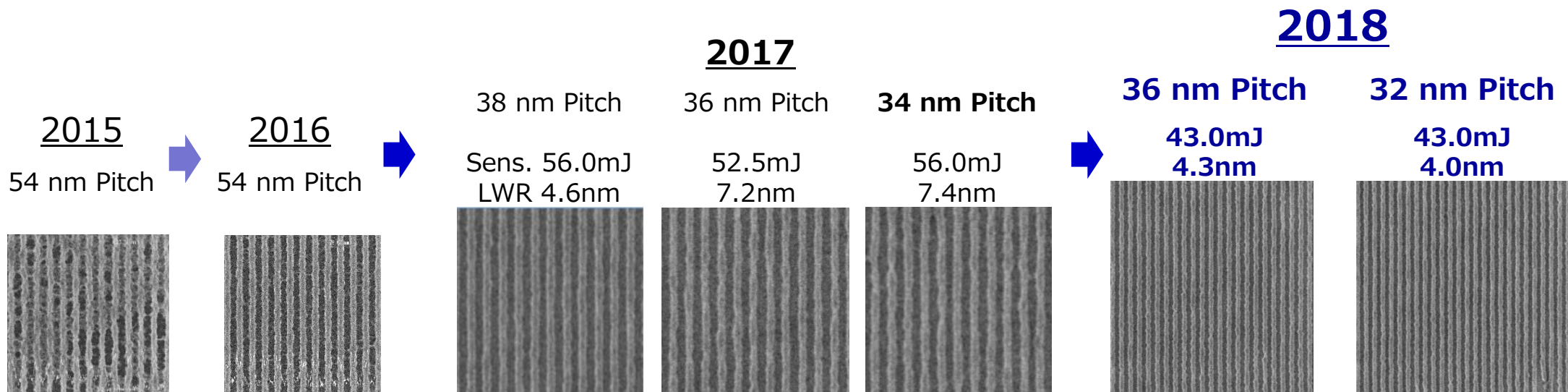
JSR Resist
JSR SiHM
JSR CHM



◆ Sensitizer under layerを用いたエッチングデモンストレーションに成功

金属レジスト開発

Exposed at NXE3300B



次世代材料開発に向けた課題

$$\text{Resolution} = k_1 \frac{\lambda}{n \sin\theta}$$

$$= k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

$k_1=0.3$

Technology	Wavelength /nm	Resolution /nm	NA
g line	436	145	0.9
I line	365	122	0.9
KrF	248	83	0.9
ArF	193	64	0.9
ArF immersion	193	45	1.3
EUV (NA 0.33)	13.5	12	0.33
EUV (NA 0.5)	13.5	8	0.5
6.7 nm wavelength	6.7	4	0.5