

黎明期からのリソグラフィの進化：悠久のレジスト材料開発

フォトポリマー懇話会／神奈川大学 鴨志田洋一

e-mail: ykamoshida@k01.itscom.net

1. はじめに

今日の情報化社会は、マイクロエレクトロニクス(ME)の発展に支えられている。MEは、1950年代に Kodak 社がゴム系のネガ型フォトレジストを開発して以来、大規模集積回路(LSI)のパターンの微細化、高集積化、すなわちメモリー大容量化の方向で、一貫して発展してきている。あわせて情報処理の高速化、低価格化も実現してきた。今後もメモリーの大容量化およびシステム LSI の高性能化の流れは止まりそうにないと予測されている。このような流れの中で、フォトリソグラフィの進歩はフォトレジストなどの材料開発が中心軸となって ME の発展に寄与してきたが、これらの材料をうまく使いこなす露光装置を中心としたハードウェア、プロセス技術の進歩も著しいものがある。

レジスト材料の開発はパターンの微細化、高解像度化が中心で、これは主として露光に用いる光の波長を短くすることで実現されてきた。超高压水銀灯を用いた水銀の g 線、i 線から Deep UV へ移行し、それに伴って材料はゴム系ネガ型フォトレジストからノボラック系ポジ型フォトレジストへ、露光プロセスもコンタクト露光、プロキシミティ露光からステップ&リピート、ステップ&スキャンの縮小投影露光方式へと変化してきた。ここまではさまざまな選択肢、さまざまな試行など、紆余曲折はあったものの、結果として振り返ってみれば、それまでの技術の延長線上で進んできている。1970年代から40年余りの短い時間に次のような大きな技術変革を経験している。

- 1) コンタクトアライナーによるリソグラフィ技術の確立
- 2) 投影露光方式の導入
- 3) 化学増幅型レジスト／エキシマレーザ光源の採用
- 4) EUV 光源の採用など

それぞれのステップで多くのイノベーションが実現され課題を克服してきたわけである。ここでは、これまでの材料開発をまとめ、現状の課題を整理する。

黎明期からのリソグラフィの進化

悠久のレジスト開発

フォトポリマー懇話会/
神奈川大学
鴨志田 洋一

概要

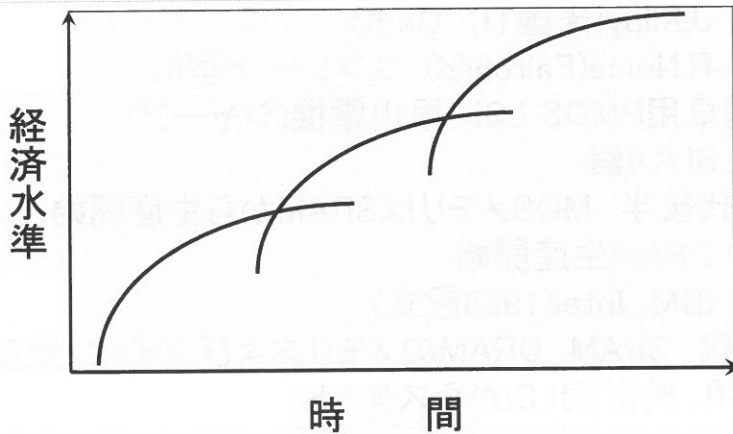
1. 技術パラダイムシフトと半導体集積回路
2. ゴム系ネガ型フォトレジスト
3. ノボラック系ポジ型レジスト
4. X線レジスト
5. Top Surface Imaging: DESIRE
6. DeepUVレジスト
 - (1) 黎明期のレジスト
 - (2) 化学増幅型レジスト
7. エキシマレーザーリソグラフィ
 - (1) KrFレジスト
 - (2) ArFレジスト
8. 今後の展望 まとめ

1. 技術パラダイムシフト と半導体集積回路

技術パラダイムシフトを支えた
集積回路とリソグラフィ材料

技術パラダイム

新しい産業が誕生、発展していくことで、経済
が成長してきた



コンドラチェフの波

歴史

- 1780s－1870s 繊維の工場生産(綿)
- 1840s－1890s 蒸気機関と鉄道(石炭と鉄)
- 1890s－1940s 電気と鋼鉄(鋼) Microelectronics
- 1940s－1990s 自動車と合成原料の大量生産(石油)
- 1990s－ MEとコンピュータ・ネットワーク

Freeman, Chris and Luc Soete(1997)

- ◆ コンドラチェフの波は、約50年の周期を持つ景気循環
- ◆ 技術革新が起因。大循環、長期波動とも呼ばれている。
- ◆ ソ連の経済学者コンドラチェフ (N. D. Kondratieff, 1892－1938)

フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

5

半導体集積回路の黎明期

- 1940年代末 トランジスタの発明→ラジオ量産開始(日本)
- 1950年代末 半導体集積回路(IC)の発明
 - 1958 J.Kilby(米国TI) Ge IC
 - 1959 R.Noice(Fairchild) Siプレーナ型IC
- 1969 電卓用PMOS LSI 早川電機(シャープ)
LSI×4個
- 1960年代後半 MOSメモリはSRAMから生産開始
 - 1968 DRAM生産開始
 - IBM、Intel(1968設立)
- 1970年代 SRAM、DRAMのメモリおよびマイコン量産開始
電卓用、時計用LSIからスタート

フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

6

半導体集積回路の黎明期

- 1971 1KbitDRAM(インテル)
4bitマイコン(インテル)
- 1972,73 電卓エルシーメイト(シャープ、東芝)
- 1976 超LSI技術研究組合設立
- 1984 フラッシュメモリ(東芝)

半導体集積回路を実現するために

ICの発明

- 1959 R.Noice(Fairchild) Siプレーナ型IC
- 必要な要素技術：シリコンウエーハの表面のSiO₂に窓を開ける技術、金属配線を形成する技術
- 利用できる技術：銀塩写真技術
- 必要な感光性材料：シリコンウエーハ上のSiO₂、金属(Al等)膜に薄膜を作成でき、パターンを作成したのち、酸アルカリ等で下地を加工するときに、耐えられる材料
 - ➡ ゴム系ネガ型フォトレジスト
 - ➡ 1976 超LSI技術研究組合設立
 - 1984 フラッシュメモリ(東芝)まで、時代の発展を支え続けた。

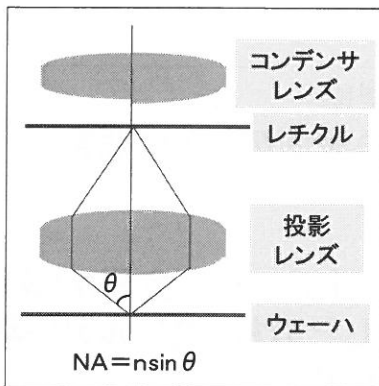
高集積化へのイノベーション

- 1950年代 ゴム系ネガ型フォトレジスト(Kodak社)上市
- 1970年頃 LSI量産開始 Kodak、Hunt、東京応化、JSR
- 同時期にナフトキノンジアジド/ノボラック系ポジ型フォトレジストが上市されていた。
- 1976 超LSI技術研究組合設立
- 1990年頃 ステッパーによる1MDRAM量産から、並行して高解像度化レジスト開発が進む。
 - ◇電子線レジスト
 - ◇DUVレジスト
 - ◇X線レジスト
 - ◇ドライ現像レジスト(ex.DESIRE)
 - ◇化学増幅型レジスト(1981/IBM) ➡KrF、ArFレジスト

フォトリソロジー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

9

フォトレジストの解像度



投影露光法における解像度(Resolution)
レイリーの式

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

k_1 : Process Constant

λ : Light source wavelength

NA : Numerical of Aperture

$$\text{NA} = n \sin \theta$$

n : 媒体の屈折率

戻る

高解像にするには;

Smaller λ (g-line, i-line, KrF, ArF, EUV……)

Higher NA (0.50, 0.55, … 0.73, 0.80, 0.86, ……Immersion)

フォトリソロジー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

10

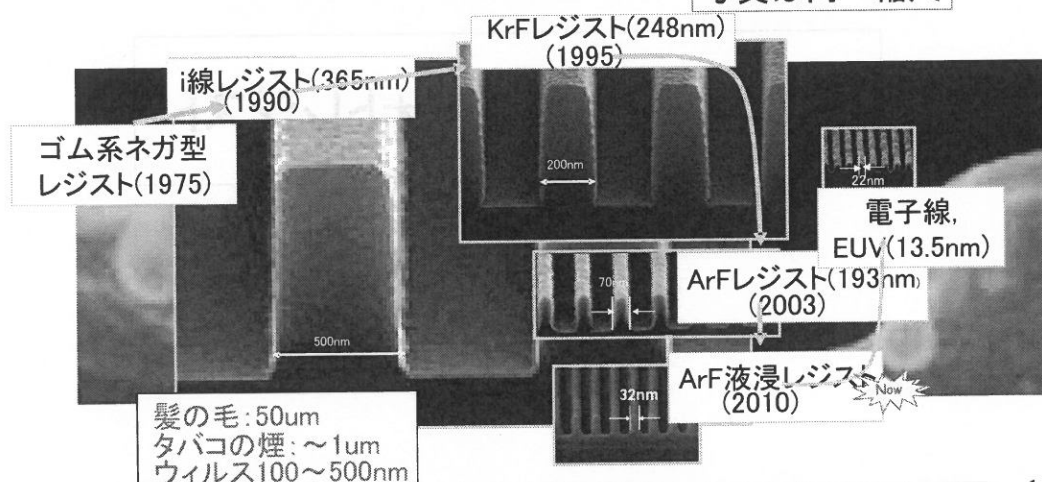
半導体用フォトレジストの展開

- 黎明期(1950年代) ゴム系ネガ型フォトレジスト
リソグラフィ技術の確立期で、プロセス技術の開発により、LSIの量産技術が確立された。
- 発展期(1970年～1990年頃) ナフトキノンジアジト/ノボラック系ポジ型フォトレジスト
効率化と高集積化で、農業から工業へ。様々なプロセス、材料開発が進む。高解像度化レジスト開発が進む。
- 展開期 化学増幅レジストの展開(CMP、ARC技術等)
KrF、ArF、液浸技術等の開発。
- 定着期 EUVレジスト、NIP材料他
LSIの基盤技術化、リソグラフィ技術の限界の追求。

半導体用フォトレジスト解像度

レジストの高解像度化の変遷

写真は同一縮尺



最先端デバイス

DRAM

18nm 4Gbit

10nm 8Gbit(2018発表)

フラッシュメモリー

512GB

多値記憶 3bit/cell

64層3D NAND技術

シリコンダイ 面積130平方mm前後

SSD

2. ゴム系ネガ型フォトレジスト

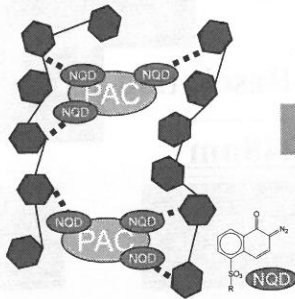
3. ノボラック系ポジ型 フォトレジスト

ノボラック系ポジ型フォトレジストの組成

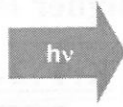
	機能	Chemicals	構造
ベース ポリマー	<ul style="list-style-type: none"> •Matrix •Imaging •Etching durability 	Novolac Resin	
感光剤	<ul style="list-style-type: none"> •Imaging 	Naphthoquinone-diazide(NQD) branched PAC	
添加剤	<ul style="list-style-type: none"> •Coating •Adhesion 	Surfactant etc.	
溶剤	<ul style="list-style-type: none"> •Coating 	EL, MMP, EEP, PGMEA etc.	工夫詳細

Imaging Mechanism of i-line Resist

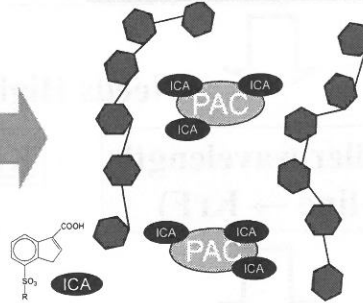
Before Exposure



**Strong interaction
between Resin &
PAC(NQD)**
Developer insoluble



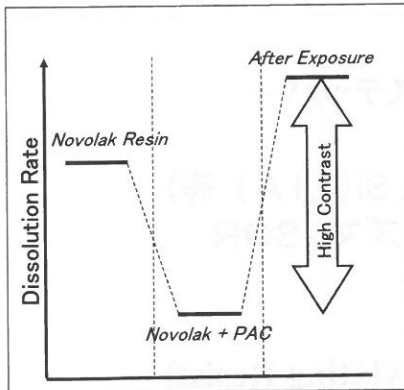
After Exposure



**Disappearance of
interaction between
Resin & PAC(ICA)**
Developer soluble

戻り

レジストの現像速度



Resolution Limit
~ 0.35mm L/S

ノボラック樹脂

- ・ アルカリ溶解性
- ・ ドライエッチング耐性
(Aromatic Ring structure)

感光剤(PAC)

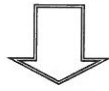
- ・ マトリックス樹脂との会合
により溶解禁止効果を発揮
(Dissolution inhibition)
- ・ 光崩壊性 (Photo bleaching)

i-Line = 365nm

Source : High Pressure Hg Lamp

Change from i-line to KrF

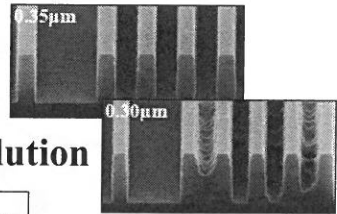
Limits of i-line resist system



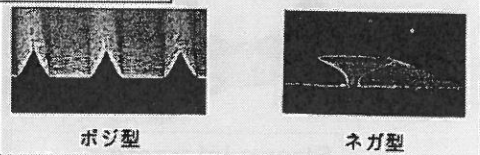
Needs Higher Resolution

Smaller wavelength
(i-line → KrF)

KrF:248nm



New concept resist system



- Transparency@248nm
- Sensitivity

➡ 化学増幅型レジスト (Chemically Amplified Resist system)

フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

21

i-lineから何処へ

1. 電子線レジスト
直接描画、プロジェクション、EBステッパー
2. X線レジスト
X線源: 回転ターゲット(Al(8.3 Å)、Si(7.1 Å) 等)
ガスピンチ、レーザープラズマ、SOR
➡ EUV
3. Top Surface Imaging
DESIRE (Diffusion Enhanced Silylating Resist)
Multi-Layer Resist
4. 化学増幅型レジスト(1981/IBM) ➡ KrF、ArF

フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

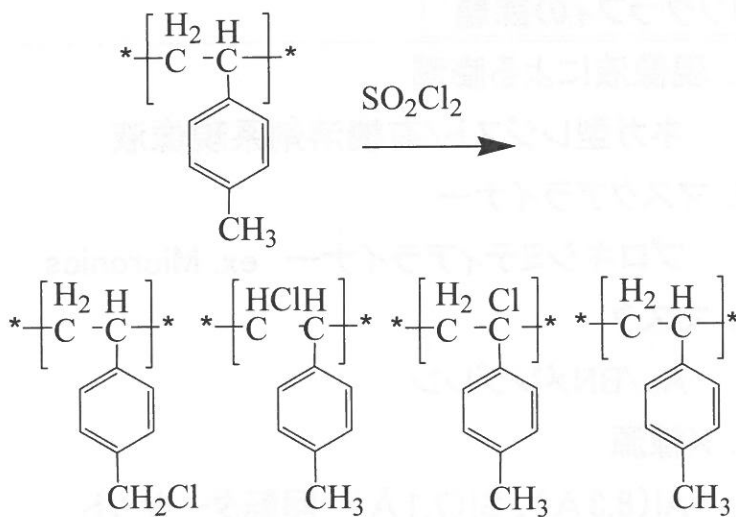
22

4. X線レジスト

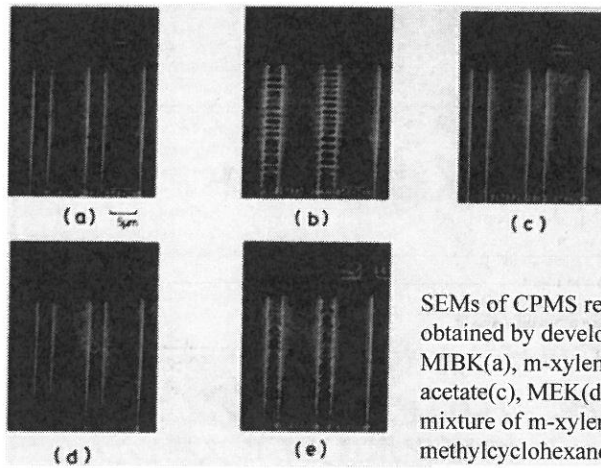
【基本組成】

- ハロゲン化ポリマー
ex. クロロメチルスチレン
塩素化ポリメチルスチレン

塩素化ポリメチルスチレン(CPMS)



塩素化ポリメチルスチレン(CPMS)



SEMs of CPMS resist patterns obtained by development in MIBK(a), m-xylene(b), Cellosolve acetate(c), MEK(d), and a 20 to 80 mixture of m-xylene and methylcyclohexane(e).

現像液による膨潤がある

塩素化ポリメチルスチレン(CPMS)

X線リソグラフィの課題

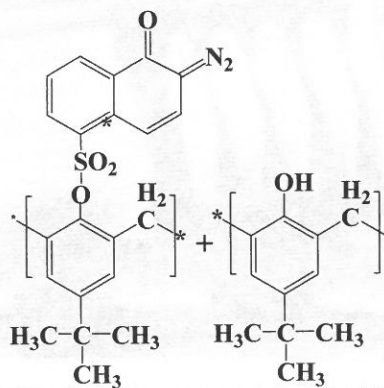
1. 現像液による膨潤
ネガ型レジスト/有機溶剤系現像液
2. マスクアライナー
プロキシミティアライナー ex. Micronics
3. マスク
Au/BNメンブレン
4. X線源
Al(8.3 Å)、Si(7.1 Å) 回転ターゲット

5. Top Surface Imaging DESIRE

DESIRE

DESIRE(Diffusion Enhanced Silylating Resist)

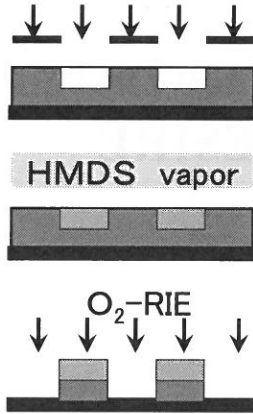
構造



デザイン@1986

DESIRE

機構



1. 露光(潜像形成)

2. シリル化
(HMDS気相処理)

3. ドライ現像
(酸素RIE処理)

パターンプロファイル

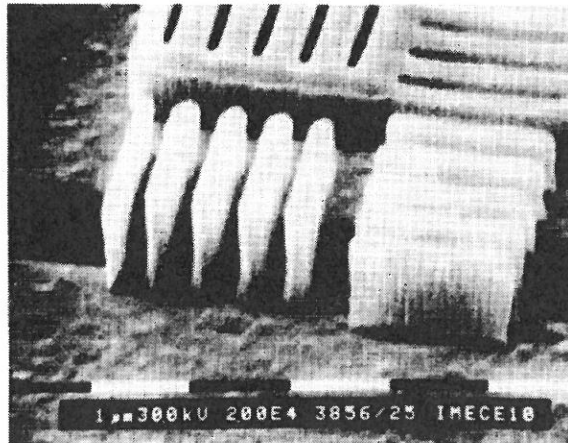
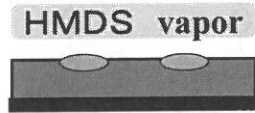


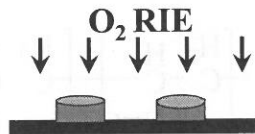
Fig. 13 0.25 μm lines & spaces on aluminum topography
(Courtesy of IMEC Belgium)

DESIRE

シリル化プロファイル



2. シリル化
(HMDS気相処理)



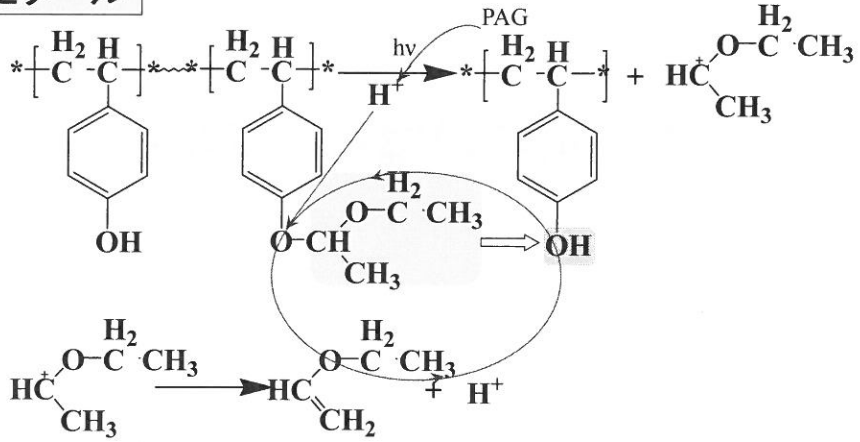
3. ドライ現像
(酸素RIE処理)

シリル化プロファイルが悪く、サブハーフミクロン対応ではLERが無視できなくなる。←致命的

- ## 6. Deep UVリソグラフィ
- (1) 黎明期のレジスト
 - (2) 化学増幅型レジスト
 - (3) 光酸発生剤

アセタールPHSの脱保護反応

アセタール

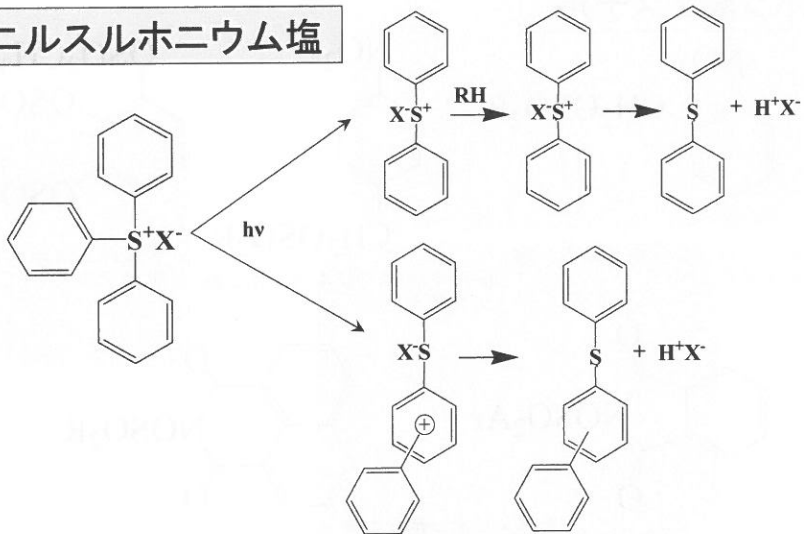


脱保護の活性化エネルギーが小さい

(3) 光酸発生剤

光カチオン開始剤の光分解

トリフェニルスルホニウム塩

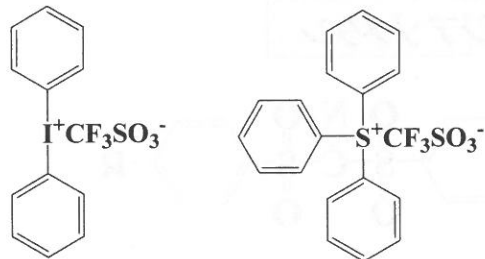


フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

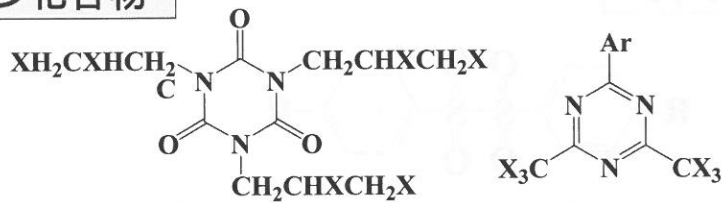
39

光酸発生剤

オニウム塩



ハロゲン化合物

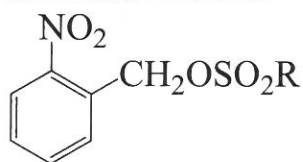


フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

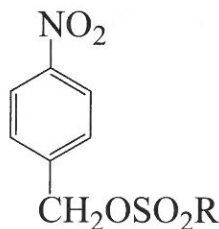
40

光酸発生剤

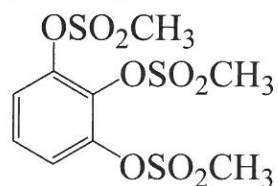
スルホン酸エステル



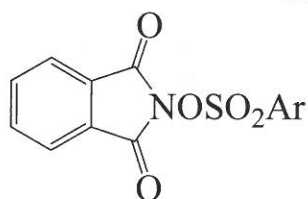
o-ニトロベンジルスルホン酸
エステル



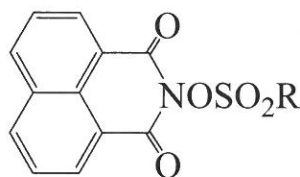
p-ニトロベンジルスルホン酸
エステル



アルキルスルホン酸
エステル

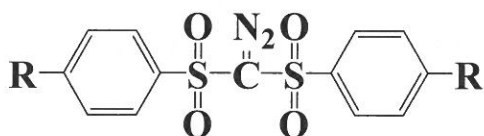


イミドスルホン酸エステル

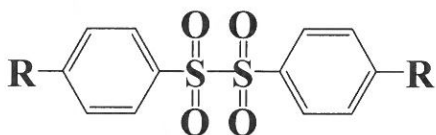


光酸発生剤

スルホニルジアゾメタン



ジスルホン

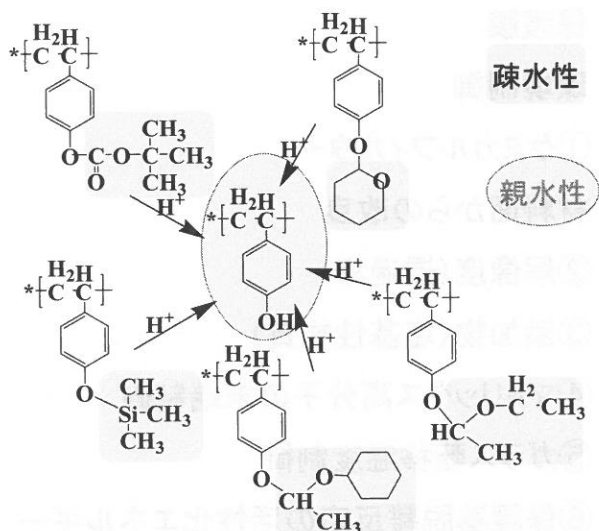


7. エキシマレーザーレジスト

(1) KrFレジスト

(2) ArFレジスト

化学増幅型レジストの保護基



エキシマレーザリソグラフィの課題

1. 光源・光学系の課題
 - 光源の高出力化、硝材・色収差補正→狭帯域化
2. 化学増幅型レジストの課題
 - 材料面からの改良
 1. マトリックスの透明性
 2. 保存安定性
 - プロセスの安定化
 1. 露光後放置時間依存性(PED)
 2. 表面難溶化層
 3. 基板依存性
 4. 温度依存性(PEB)

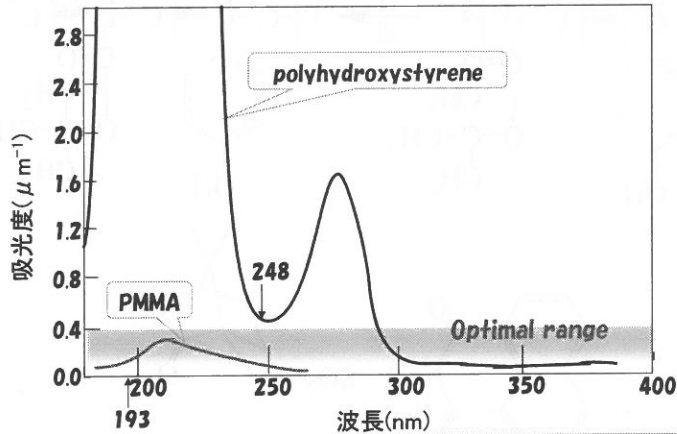
難溶化層

プロセス安定化対策

1. 保護膜
2. 環境制御
 - ①ケミカルフィルター
3. 材料面からの改良
 - ②解像度(透過率)
 - ③添加物(塩基性物質)
 - ④マトリックス高分子の末端制御
 - ⑤ガラス転移温度制御
 - ⑥保護基脱離反応の活性化エネルギー

材料面からの改良(1)

マトリックスポリマーの透明性



PHSは248nmでは透明だが、193nmでは駄目

フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

47

材料面からの改良(2)

1. 添加物(塩基性物質)

アミンの添加: 雰囲気からくるアミンの影響を無視できるレベルにする。

2. マトリックス高分子の末端制御

自由体積を小さくして、酸の拡散長を短くする。

3. ガラス転移温度制御(プレバーク温度とT_g)

4. 保護基脱離反応の活性化エネルギー

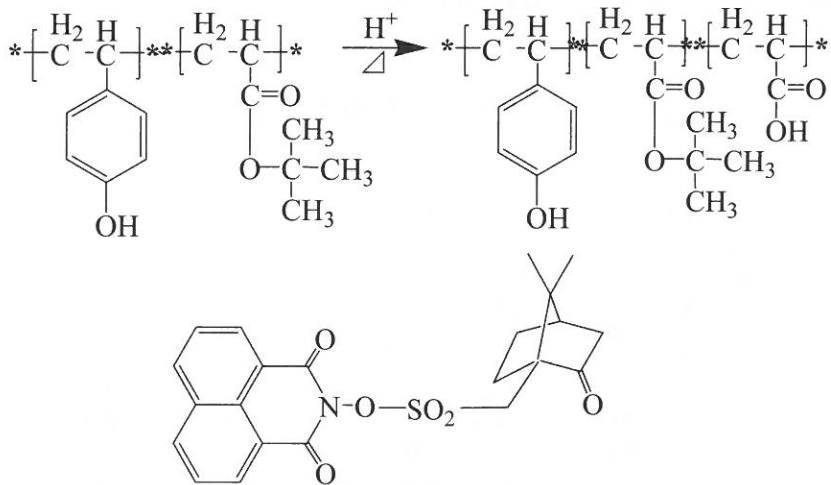
マトリックスポリマーのT_gを高くするとともに、脱離反応の活性化エネルギーの高い保護基を用いることで、PEB工程の安定化をはかる。

エステル結合 > t-BOC > アセタール結合

フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

48

環境安定性の高いレジスト(ESCAP)

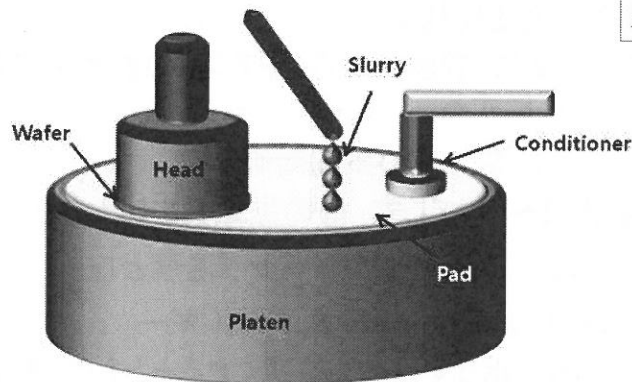


フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

49

化学機械研磨(CMP)

ARC



研磨対象物をキャリアと呼ばれる部材で保持。研磨布または研磨パッドを張った平板(ラップ)に押し付けて、各種化学成分および硬質の微細な砥粒を含んだスラリーを流しながら、一緒に相対運動させることで研磨。化学成分が研磨対象物の表面を変化させることで、研磨剤単体で研磨する場合に比べて加工速度を向上。

フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

50

(2) ArFレジスト

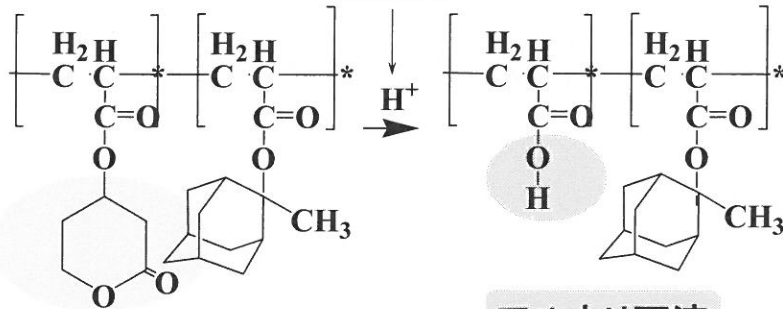
ArFレジスト

1. 透過率
芳香族($\pi - \pi^*$) → 脂環式構造
2. 高感度化
化学増幅型のシステム選択
3. アルカリ現像性 従来と同じ現像液
フェノール → カルボン酸
4. ドライエッチング耐性
芳香環 → 脂環式構造

Arレジスト

Arレジスト第三世代

PAG



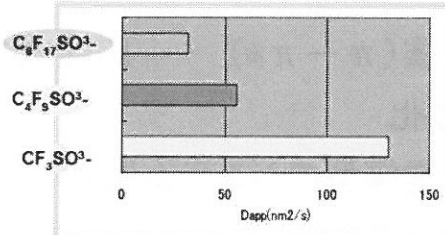
アルカリ不溶

アルカリ可溶

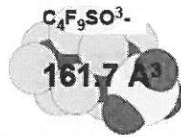
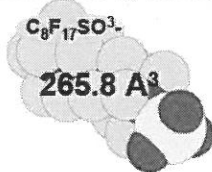
AD基も脱保護できるようにした

アニオンサイズと拡散係数

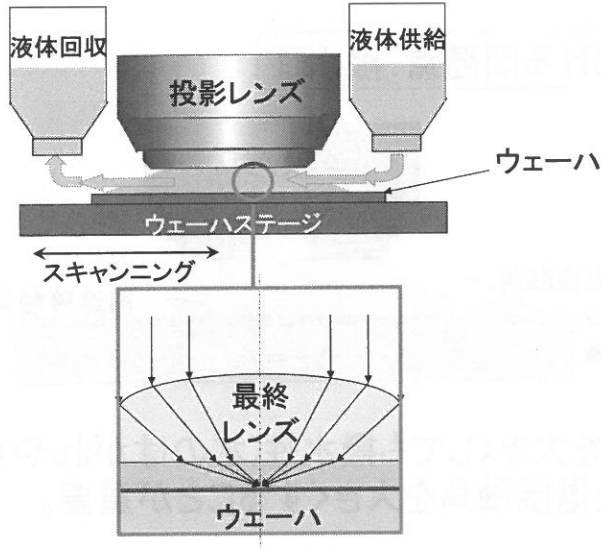
Arレジスト中でのPAGアニオンの拡散係数



Anion volume by MO calculation (B3LYP/6-31+G*)



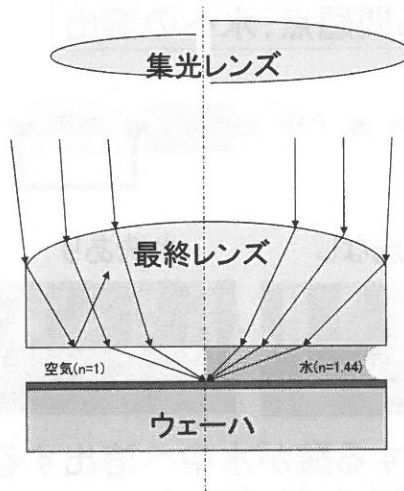
液浸リソグラフィ技術



解像度

液浸リソグラフィ技術

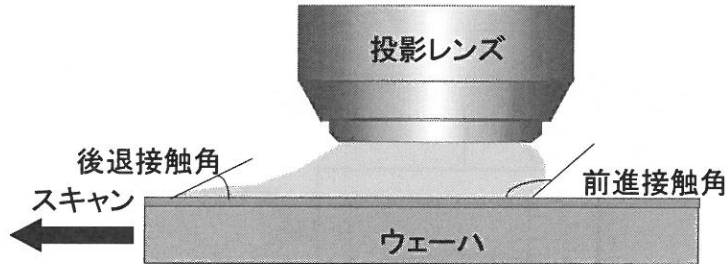
入射角度の大きな光線はレンズと空気界面で全反射してしまうので透過できない。



入射角度の大きな光線でもレンズと液体の屈折率差が小さいので透過できる。

液浸リソグラフィ技術

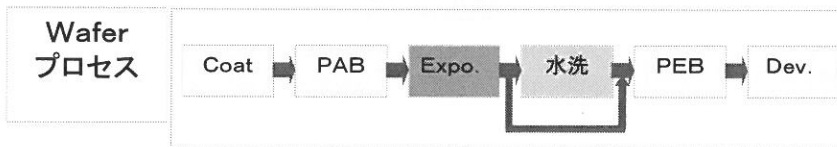
水中露光における問題点：撥水性



静的接触角を大きくしても撥水性(水のはがれやすさ)は向上しない。後退接触角を大きくすることが重要。

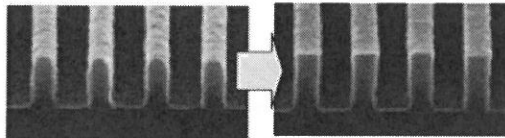
液浸リソグラフィ技術

水中露光における問題点：水への溶出



水洗なし

水洗あり



露光によって発生する酸が水中へ溶出する。表面付近の脱保護に必要な酸が少なくなるため、T-top形状になる。

8. 今後の展開 現像プロセスの考え方

微細化に伴うレジストの課題

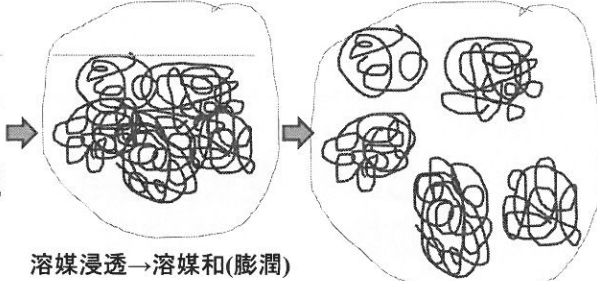
高解像化と現像プロセス

1. ゴム系ネガレジスト 架橋した環化ゴム／炭化水素
2. ノボラック系ポジレジスト
フェノールノボラック・インデンカルボン酸
／TMAH(アミン水溶液)
3. 化学増幅型
KrF PHS／ TMAH(アミン水溶液)
ArF アクリル系／ TMAH(アミン水溶液)
4. EUV アクリル系、無機レジスト？ ショットノイズ？

現像液による膨潤が無視できなくなっている

架橋型ネガ型レジスト

未露光部



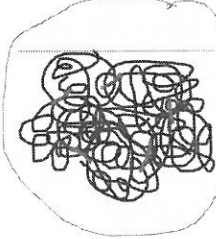
溶媒浸透→溶媒和(膨潤)

溶解

露光部



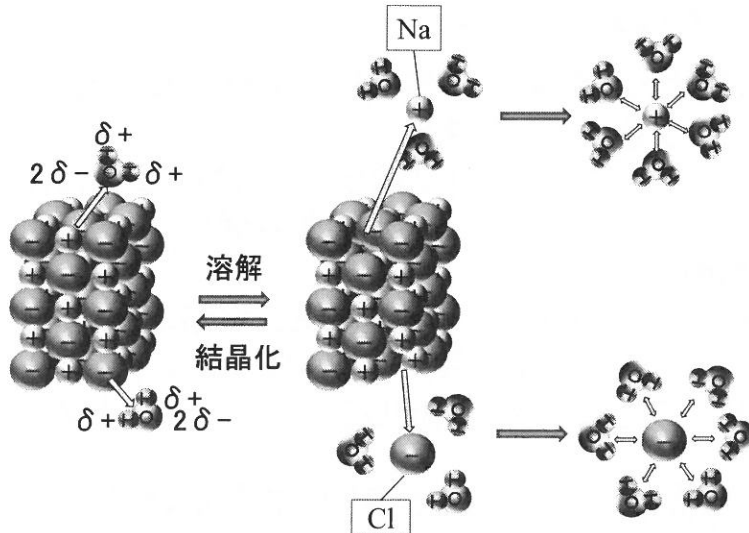
架橋



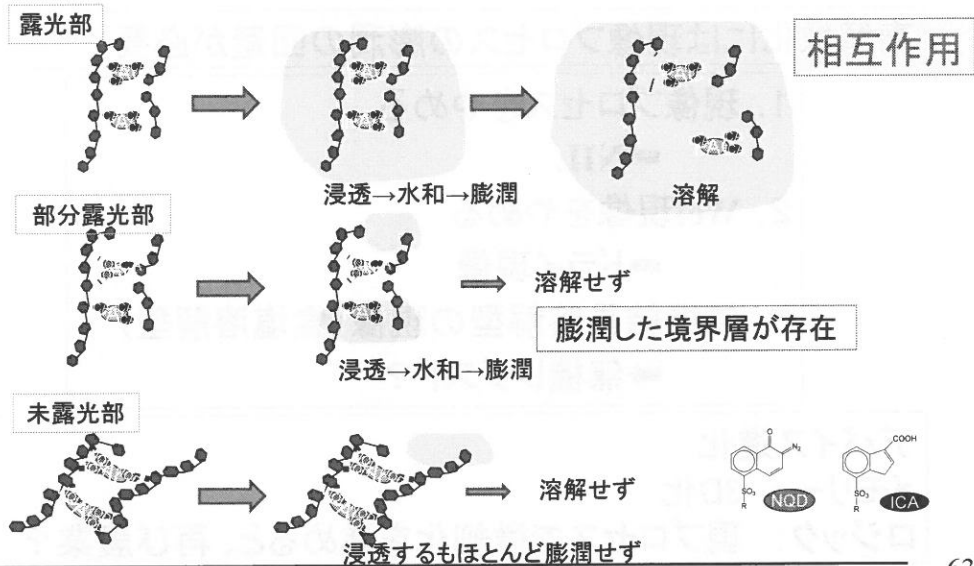
溶解せず

溶媒の浸透速度はポリマーおよび溶媒の種類で変わる

食塩結晶の溶解



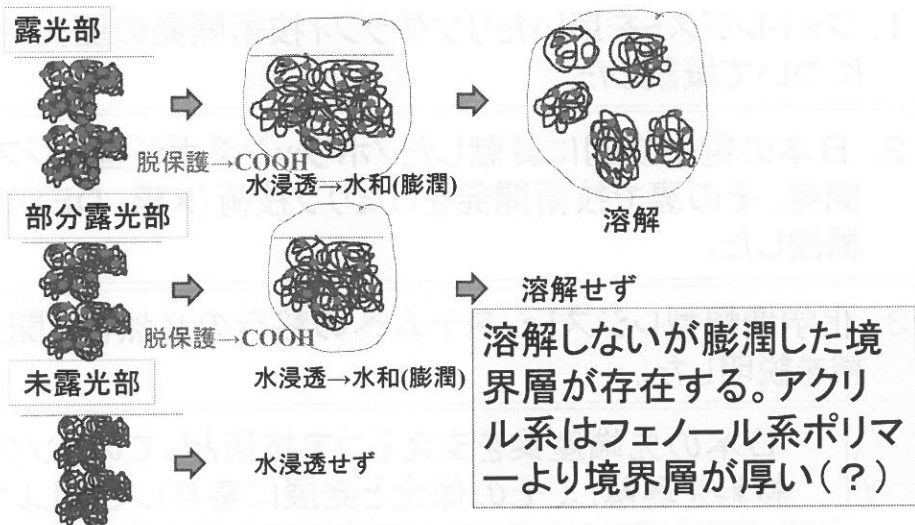
ノボラック系ポジ型レジスト



フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

63

化学増幅型アクリル系



フォトポリマー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

64

パターン形成プロセスの今後

高解像化には現像プロセスの膨潤の回避が必要。

1. 現像プロセスをやめる
⇒NIL
2. Wet現像をやめる
⇒ドライ現像
3. 無機結晶溶解型の現像(食塩溶解型)
⇒無機レジスト?

デバイス進化

メモリー: 3D化

ロジック: 現プロセスで微細化を進めると、再び農業?

フォトリソマナー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

65

まとめ

1. フォトリソレジストを用いたリソグラフィ技術開発の歴史的背景について概説した。
2. 日本の電子立国に貢献したノボラック系ポジ型レジストの開発、その裏で技術開発をしたリソ技術(X線、DESIRE)を概説した。
3. 化学増幅型レジストシステムへの移行の必然性と開発経緯を説明した。



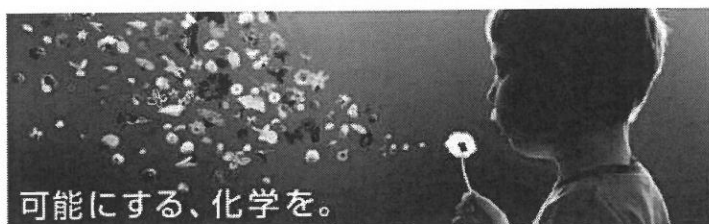
日本の先端産業を支えるコア技術としてのリソグラフィ材料を理解し、その保全と発展に寄与してほしい。

フォトリソマナー講習会2019 ©Yoichi Kamoshida

66

?

ご清聴ありがとうございました。



可能にする、化学を。