

外 92-23

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

超 L S I 用 ポジ型 ホトレジスト の 高解像化
および その 機構解析

申 請 者

浅 海 慎 五

SHINGO ASAUMI

平成 4 年 7 月

理 1577 (1832)

LSI 製造の微細加工において大きな役割を担っているのがホトリソグラフィである。64キロビット以降の超LSI のホトリソグラフィはポジ型ホトレジストと投影露光の組み合わせで行われている。2 μm の256 キロビットまでポジ型ホトレジストは投影露光において何の支障もなく使用されていた。しかしながら、1.0 μm の寸法を必要とする1メガビット超LSI の製造では光のコントラストが光の干渉作用で低下するため、従来型ポジ型ホトレジストは、露光量の変化によってパターン寸法が著しく変化するようになり超LSI 製造への利用が困難になった。そのため、1.0 μm パターンでは、露光量に変化しても寸法変化が小さいレジストが不可欠で、この要求に沿った新しいレジスト開発が重要な課題となった。このような背景において、筆者は投影露光の光学特性に適するサブミクロン解像可能なポジ型ホトレジストの開発を行ない、実用化を完成させたが、その過程で高解像化機構について考察を行い、高解像ホトレジストの理論的位置づけを行った。

本論文は4章で構成されている。

第1章では本研究の背景について述べた。IC製造におけるレジストの役割とレジストの歴史について述べた後、ノボラックポジ型ホトレジストの化学的および光学的性質について述べ、さらに、超LSI 製造におけるリソグラフィ工程の投影露光を中心とした光露光の光学的特性について概説し本研究の目的を明らかにした。

第2章では高解像化の検討を行ない高解像ホトレジスト開発の基礎を示した。本章は2.1 “ノボラック樹脂の分子量および感光剂量による高解像化” および2.2 “クレゾールノボラック樹脂組成による高解像化” で構成されている。

2.1 では感光剤によるパターンプロフィルの改善について述べた。ステップレゾの解像限界付近では、ウェーハ上への入射光のコントラストが低下する。例えば、NA(開口数(レンズの絞りの値))=0.28 のレンズでは2.0 μm パターンのコントラストは明確に得られるが、1.0 μm パターンのコントラストは低下している。従って、2.0 μm が解像可能な露光量では、1.0 μm の露光部は露光不足となり、現像後に“膜残り”を起こしてしまう。反対に、1.0 μm 解像可能な露光量では、2.0 μm パターンは露光過多となり、パターンに著しい“細り”現象を生じる。ノボラック樹脂と感光基のナフトキノ-1,2-ジアジド-5-スルホン基(以後NQD 基と略記する)を直接反応させたホトレジストでは、感光基の割合が増加した結果、コントラストが向上する知見に基づき、混合する感光剂量を増加した結果、コントラスト増強効果が現れた。さらに、エステル化率を高めた感光剤を利用し、35wt% 加えたレジストでは、1.0 μm を解像する露光量でも、2.0 μm パターンに“細り”を生じさせず2.0 μm パターンが露光過多とならないことが明らかとなった。この結果、1.0 μm までマスクパターンに忠実なレジストパターンを再現させることができ、1メガビット超LSI 用ポジ型ホトレジスト開発のための指針を明らかにした。

2.2 ではクレゾールノボラック樹脂のクレゾールのm-/p- 比の変化によるホトレジストの高解像化の試みについて述べた。従来から使用されているm-クレゾールリッチなクレゾールノボラック樹脂に対して、p-クレゾールノボラック樹脂は低分子量でも現像液へ溶解しないという知見に基づき、p-クレゾールリッチのノボラック樹脂を使用したホトレジストを作製した結果、従来のm-クレゾールリッチのものに比べて、パターンがトップエッジが鋭く、裾引きの無いサイドウォールを持つプロフィルとなった。その結果、著しいプロフィルを改善する指針が明らかとなった。p-クレゾールリッチのノボラック樹脂は、p-クレゾールノボラック樹脂分子構造の部分が比較的多くなるため、水酸基同士の水素結合によって低分子量でも現像液への溶解性が悪くなり、NQD 基の特性をより強く発揮できるものと推論した。

第3章では著者らが開発したホトレジストの高解像化機構の解析を行った結果について述べた。本章は3.1~3.3の3節で構成されている。

3.1 “露光前現像液処理による高解像化機構の解析”では露光前現像液処理によるパターンプロフィルの改善および溶解抑制層形成の機構を解析している。露光前に現像液処理することによりレジスト表面の溶解抑制力が増大して、露光現像するとトップエッジが鋭く、垂直に近いプロフィルが得られる。露光前現像液処理工程に使用した現像液の溶解物質と現像液処理したレジスト膜を分析した結果、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン(以後TBP と略記する)とナフトキノ-1,2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル化物(以後NQD エステルと略記する)のトリエステルとノボラック樹脂の高分子量領域が現像液に溶解していないことが明らかとなった。この事実より以下の機構を考察した。現像液処理によりレジストのフェノール性水酸基を有する成分が優先的に溶解するが、トリエステルと水素結合したノボラック樹脂はレジストの表面に残る。その結果、表面層のトリエステルと水素結合したノボラック樹脂の高分子量部分の割合が多くなり、溶解抑制層を強固にし、パターンプロフィル改善が行われたと推論した。

3.2 “高解像化プロセスプリベークホトレジスト処理による表面層の変化の解析”ではプリベークしたレジストの表面層の変化について考察した。プリベーク温度を高くするとレジストの感度は低下するが、未露光部の膜減り量が少なくなり、パターンプロフィルは改善される。プリベークしたレジストの現像液への溶解特性は、表面層の溶解速度は遅いが、中間層へ行くほど溶解速度は速くなり一定の速度に近づくことが明らかになった。プリベークした未露光のレジストを現像液に浸漬し、現像液中に溶解した成分を分析した結果、レジスト表面層に含まれているTBP 量はレジスト内部層のその量に比較して著しく減少していることが明らかとなった。この結果より、以下の機構を考察した。レジストの表面部分に存在する現像液への溶解性が高いTBP およびノボラック樹脂の低分子量部分が、プリベークプロセスにより蒸発してこれらの濃度が低下し、その結果、レジスト

表面層の溶解抑制効果が明確に生じ、プロフィルの改善をもたらしたことを推論した。

3.3 “ポジ型ホトレジストの露光部の現像プロセスの解析”では露光部のレジストの現像液溶解特性について考察した。レジストを現像したとき、露光部に“薄膜残り”を生じることがあり、一度生じた薄膜は再現像しても現像液に溶解しない。“薄膜残り”はドライエッチング不良の原因になるので、この機構を解析して“薄膜残り”を生じない対策を講じることができればLSIの歩留向上につながる。露光したレジストを現像途中で取り出して再び現像すると、部分現像の現像時間の長さにより露光部溶解特性が異なってくる。すなわち、部分現像時間が短いと再現像速度が速くなり、部分現像時間が長いと再現像速度は遅くなる。この現象の機構について以下のように考察した。露光部の膜が60秒で完全に溶解する（標準現像）とき、部分現像5秒により50秒で膜が完全に溶解する。部分現像15秒では標準現像と同じ60秒で膜が完全に溶解する。部分現像25秒では60秒で膜が完全には溶解できず“膜残り”を生じる。部分現像5秒の溶解速度が標準現像時間より速い理由は、部分現像によってレジスト表面層の現像速度の遅い部分が洗い流されて、その下の溶解速度の速い部分が露出したため溶解速度が加速されたと考えられる。露光したレジスト膜中には、光分解を受けていないNQDエステルも残っており、定在波の影響によってレジスト膜中に1/2波長毎にNQDエステルが多い層と少ない層ができていく。部分現像25秒のとき、再現像で膜残りを生じたのは、一次現像中にNQDエステルが多く残った層の溶解速度が遅く、全体的にNQDエステルが堆積したため、溶解性が低下して膜残りを生じたと推論した。また、一部、露光・現像により架橋反応が起きることが示唆された。このような機構解析により、“膜残り”を生じない条件が明らかとなり、実際のプロセスにおける歩留り向上に示唆を与えた。

第4章は本論文の総括であり、本研究で得られた知見をまとめると共に今後の展開についても記述した。

ホトレジストの高解像化は、NQDエステルとノボラック樹脂の現像液中での溶解抑制によるコントラスト増強効果と結論づけられる。NQDエステルの高エステル化率と高添加量はNQDエステルとノボラック樹脂の水素結合をより効率的にし、またp-クレゾールリッチのノボラック樹脂は現像液への溶解性を悪くする。この結果、レジスト表面に溶解抑制層を形成し易く、露光部と未露光部の溶解度差を大きくしてコントラスト増強効果が現れ、高解像が可能になると結論づけられる。

p-クレゾールリッチのノボラック樹脂を用いたホトレジストは、既にサブミクロン用レジストとして、1メガビット以上の最先端半導体デバイス製造に使用されている。本論文で示した内容の一部であるエステル化率を著しく高くした感光剤とp-クレゾールリッチのノボラック樹脂を組み合わせることで0.5 μm までの解像が可能にすることができた。ホトレジストの最終目標は、露光前現像液処理を行わ

ずに鋭いトップエッジで垂直なサイドウォールのプロフィルを形成するホトレジストの開発である。このようなレジストがp-クレゾールリッチのノボラック樹脂と高エステル化率の感光剤の組合せで可能になることを示唆することにより、今後のホトレジスト開発の方向づけを行った。