

# 半導体デバイスの微細加工の限界を打開する 分子レジスト

Molecular Resist Based on Star-Shaped Molecule

服部 繁樹      山田 有紗      浅川 鋼児

■ HATTORI Shigeki

■ YAMADA Arisa

■ ASAKAWA Koji

リソグラフィ技術<sup>(注1)</sup>の革新的な進歩がNAND型フラッシュメモリなどの微細化を支えているが、微細化が進むにつれてフォトレジストが解像しにくくなり、結果としてラフネス(荒さ)が顕著化するという深刻な問題に直面している。

東芝は、フォトレジストの主成分として通常用いられている高分子化合物に代わり、新しい低分子化合物を用いた分子レジストを開発した。この分子レジストを、加速電圧30 keVの電子線描画装置で露光したところ、ハーフピッチ (hp) 50 nmのラインアンドスペース (L&S) パターンの形成に成功した。また、この分子レジストは分子サイズが小さく、分子鎖の絡まり合いが弱いいため、高解像性と低ラフネスが期待できる。

The shrinkage of technology node sizes in semiconductor products, such as NAND flash memories, is attributable to the development of lithographic technology. However, resolution limits and line width roughness (LWR) of photoresists are becoming problematic in advanced nanolithography. High resolution and low roughness are expected from the molecular resists because of their small molecular size and poor conjuncture of molecular chains.

Toshiba has developed a molecular resist using a new amorphous molecule instead of a conventional polymer in order to overcome these problems. Half-pitch (hp) 50 nm line-and-space (L&S) patterns could be constructed by exposing a developed molecular resist to an electron beam (EB) at an incident energy of 30 keV.

## 1 まえがき

NAND型フラッシュメモリに代表される半導体デバイスの微細化は、リソグラフィ工程の革新的な進歩で大きく支えられている。半導体デバイスは低コスト化及び高性能化の観点から回路パターンの微細化が進み、現在、回路線幅は32 nmに達しようとしている。それに伴い、露光装置も短波長化が進み、波長436 nmの可視光のg線から波長13.5 nmの極端紫外線 EUV (Extreme Ultraviolet) と変貌(へんぼう)を遂げてきた。露光波長が変わるため、それに合わせてフォトレジストも開発され、現在、露光波長13.5 nmのEUV露光に合わせたフォトレジストの開発が行われている。

しかし、回路パターンが小さくなるに従い、フォトレジストが露光装置の光学像どおりに解像しなくなる。結果として、LER (Line Edge Roughness), LWR (Line Width Roughness) といったラフネスが顕著化する深刻な問題に直面している。

東芝は、リソグラフィによる微細加工の限界を打開するため、高解像性と低ラフネスが期待できる分子レジストを開発した。ここではこの分子レジストの概要について述べる。

## 2 分子レジスト

フォトレジストが露光装置の光学像どおりに解像しなくなる主な原因の一つは、フォトレジストの主成分に用いられている

高分子化合物にあると考えられる。高分子化合物は、塗布性が良い反面、分子サイズが大きく、分子鎖の絡まり合いも大きいため、露光領域が微細になると前述のような問題が発生すると考えられる。そこで、この高分子化合物に代わり、分子サイズが小さく分子鎖の絡まり合いも弱い低分子化合物を用いることが検討され、これは一般的に分子レジストと呼ばれている。

分子レジストに用いる低分子化合物に求められる特性は、分子サイズが小さく、ガラス転移温度が高く、分子鎖の絡まり合いが弱いものと考えられる。このような要求を満たす材料として、**図1**に示すトルクセンと呼ばれる低分子化合物を考案し

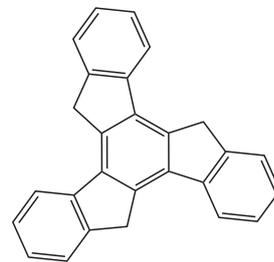


図1. トルクセンの構造 — トルクセンは、星型のユニークな構造の低分子化合物であり、剛直な分子構造で、融点も高い。

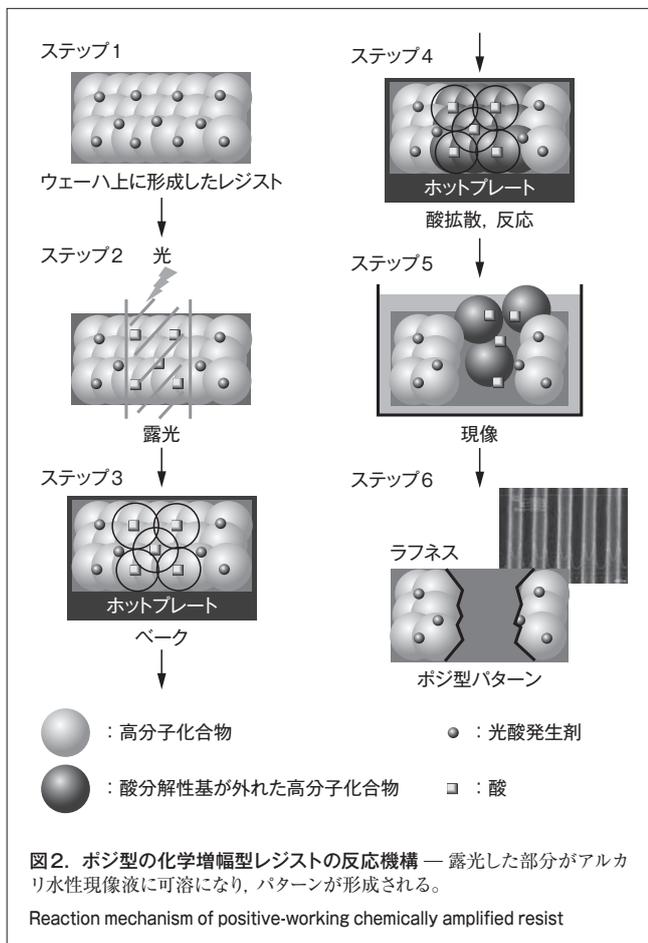
Structure of truxene

(注1) 半導体ウェーハ上に形成したフォトレジストと呼ばれる感光性材料へ、回路パターンを露光機を用いて転写する技術。

た<sup>(1)</sup>。トルクセンは、星型のユニークな構造の低分子化合物であり、剛直な分子構造で、融点も高い。そこで当社は、この星型分子であるトルクセンの誘導体を用い、新しい分子レジストを開発した。

### 3 化学増幅型レジスト

半導体デバイスなどの量産には、化学増幅型レジストと呼ばれるものが一般的に用いられる。化学増幅型レジストは感度が高いという特長があり、生産性が非常に高い。化学増幅型レジストは、極性変換基を導入した高分子化合物と光酸発生剤の混合物を用いる。例として、露光した部分がアルカリ水性現像液に溶解するように変化するポジ型レジストの場合を述べる(図2)。アルカリ水溶性の高分子化合物の末端にある水酸(OH)基に酸分解性基を化学結合し、光酸発生剤と混合してレジスト膜を作る。露光することによって酸を発生させ、加熱(ベーク)することで酸が拡散、反応し、導入した酸分解性基を解裂して元の水酸基に変換する。最後に、アルカリ水性現像液で現像することによってポジ型パターンを得る。レジスト中に発生した酸は、ベークすることで拡散し、多くの領域を可溶性に変質させる。このようなメカニズムで高感度を実現



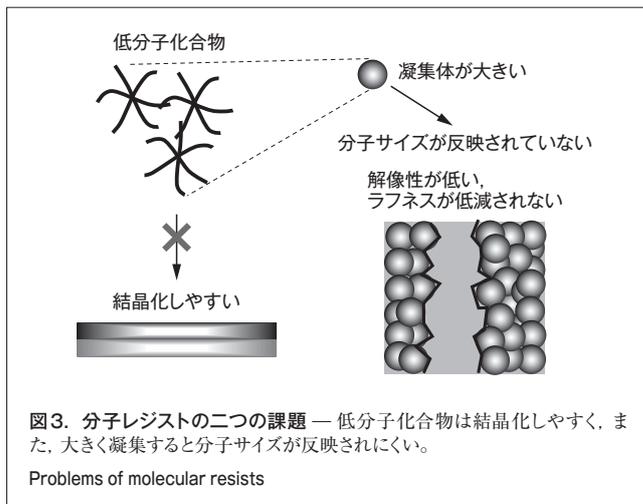
している。

しかしながら、図2で示したように、高分子化合物の形成する凝集体の大きさが大きい場合、現像時に溶解、除去される領域が大きい。露光サイズが小さくなると、その光学像どおりに現像されなくなり、結果として充分な解像性が得られず、また、パターンエッジのラフネスが顕著化してしまう。

そこで、高分子化合物の代わりに、分子サイズが小さい低分子化合物を用いた分子レジストが必要と考えられる。

### 4 分子レジストに用いる低分子化合物

通常、レジストに用いられる高分子化合物は、塗布すると結晶化しないアモルファス性(非晶性)を示す。アモルファス性の化合物は、光透過性が高く、結晶配向面がなく、平滑な膜を形成する。この性質はフォトリソグラフィで用いられるレジストに必要不可欠である。しかし、分子レジストに用いる低分子化合物は、分子鎖の絡まり合いが弱いため、塗布すると図3のように配向して結晶化しやすい。アモルファス性を示す低分子化合物はいくつか報告されているが、分子レジストに適した低分子化合物はまだ研究段階である。



また、分子レジストを用いれば解像性が上がりラフネスが低減されるはずであるが、期待されるほどの効果が得られた報告例はほとんどない。その原因としては、光酸発生剤の問題なども考えられるが、分子サイズが現像時に脱離する露光部のレジスト材料の大きさに反映されていないことが主な原因と考えられる。図3で示すように、アモルファス性を示す低分子化合物は、分子鎖の絡まり合いが強くなりやすく凝集するため、分子サイズが反映されにくい。そこで、高解像で低ラフネスの分子レジストを開発するためには、アモルファス性の膜を形成し、分子サイズが直接ラフネス低減に影響するような、新しい低分子化合物の設計が必要とされている。

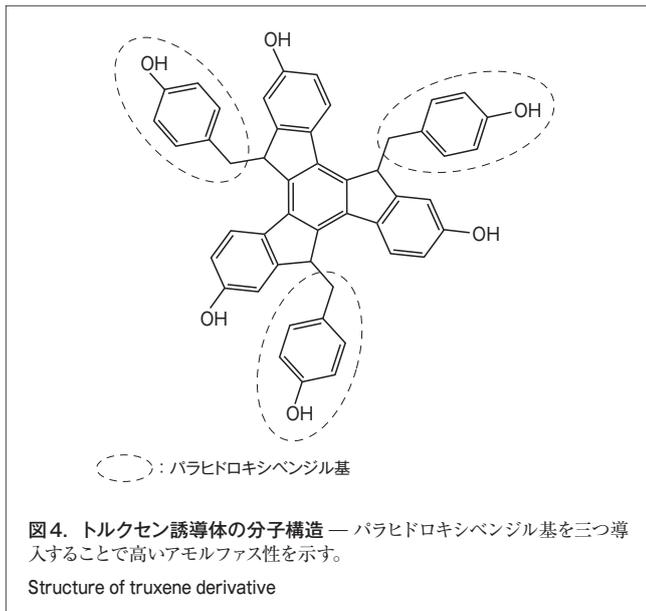
## 5 アモルファス性低分子化合物

ラフネス低減に分子サイズが効果的に影響するようになるためには、分子鎖の絡まり合いを極力抑え、凝集体の大きさを小さくする必要がある。そこで、分子鎖の絡まり合いが少ない剛直構造を備える分子として、図1に示したトルクセンと呼ばれる星型分子を分子レジストに用いることを考えた。しかし、低分子化合物においてアモルファス性を示すことは非常に特異的であり、トルクセンも同様に結晶化してしまう。そこで、この分子構造の改良を行い、トルクセン骨格でアモルファス性を発現させることを目指した。低分子化合物において、アモルファス性を発現させるためには、分子構造に次の四つの工夫を凝らすことが有効とされる。

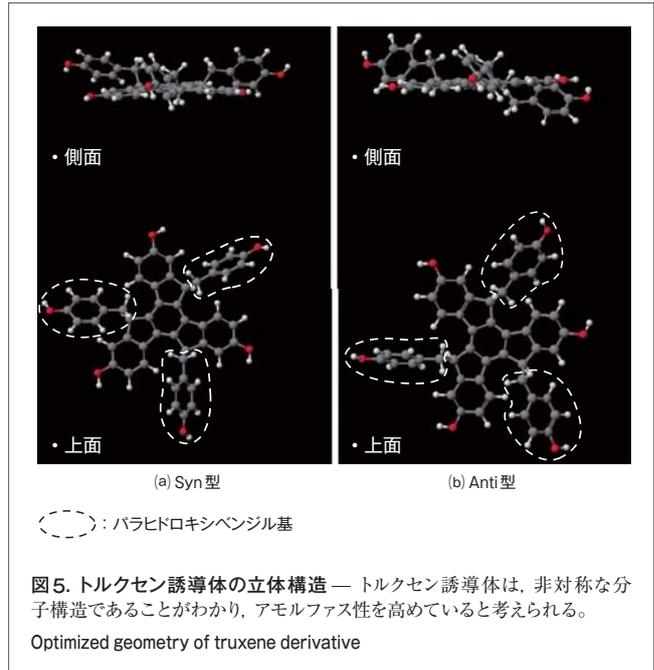
- (1) 平面性が崩れた構造にすること
- (2) 異なる立体配座の構造を取りうること
- (3) 剛直で分子量の大きい置換基を導入すること
- (4) 分子サイズを大きくすること

そのため、トルクセンの5員環の部分に、やや剛直な置換基であるパラヒドロキシベンジル基 (-CH<sub>2</sub>PhOH) を導入した、ヒドロキシ基 (-OH) を六つ備える分子構造を設計し合成した。その分子式を図4に示す。

シリコン (Si) ウェーハ上に設計し合成したトルクセン誘導体 (5, 10, 15-tris (p-hydroxyphenylmethyl) -2, 7, 12-trihydroxytruxene)<sup>(注2)</sup> を形成した結果、良好なアモルファス膜を形成することができた。トルクセンは前述のとおり、平面性の高い剛直な分子構造を持ち、結晶化しやすいが、やや剛直な置換基であるパラヒドロキシベンジル基を三つ導入することでアモルファス性を発現した。市販の分子軌道計算ソフトウェア



(注2) IUPAC (国際純正・応用化学連合) に基づいて命名した化合物名。



を用いて計算した最適化構造を図5に示す。この分子は、トルクセンの分子面に対し、パラヒドロキシベンジル基が三つとも同じ方向に飛び出したSyn型と呼ばれる構造及び、パラヒドロキシベンジル基が二つ同じ方向に飛び出し、一つが反対方向に飛び出したAnti型と呼ばれる構造をとる。特にAnti型では、非対称な分子の立体構造であるため、前述の(1)~(3)の条件を満たし、アモルファス性を高めていると考えられる。

更に、このアモルファス性トルクセン誘導体は、ほかに報告されているアモルファス性低分子化合物と比べて、ガラス転移温度が175℃と高い性質を持っている。プラスチックやガラスなどに代表されるアモルファス性材料は、熱で軟化するガラス転移と呼ばれる特徴を持っている。フォトレジストに用いるアモルファス性材料は、このガラス転移するときの温度(ガラス転移温度)が低いと、露光後、バーク時に露光パターンが崩れてしまう問題が起こるので、ガラス転移温度はレジストでは高いほうがよい。開発したアモルファス性トルクセン誘導体は、高いガラス転移温度を持っており、分子レジストに用いる低分子化合物としては理想に近いものと考えられる。

## 6 トルクセン誘導体を用いた分子レジストの性能

アモルファス性トルクセン誘導体は、その剛直性からSiウェーハとの密着性が比較的低い。密着性は、下地基板とレジストとの親水・疎水性の指標である表面エネルギーの差を小さくすることで高められることがわかっている。そこで、トルクセン誘導体を用いた分子レジストでは、レジストの表面エネルギーを調整するため、やや親水性のある保護基ハイパーラクトンアセタール基と疎水性の保護基アダマンチルエチルアセター

ル基を同時に用いている。また、光酸発生剤と混ぜて化学増幅型レジストとして用いるため、レジスト表面の酸失活を緩和する必要があり、少量の塩基性化合物を混入させている。

調整したトルクセン誘導体を用いた分子レジストは、整った形状のパターンを形成できる。パターンニングテストとして、露光機に加速電圧30 keVの電子線描画装置を用いて、2.38% TMAH (Tetra-MethylAmmonium Hydroxide: 水酸化テトラメチルアンモニウム) 水溶液で30秒間現像した。hp 100 nmのL&Sパターンの描画を行なうことで、対応したパターンを得ることができた。走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したhp 100 nm L&Sパターンの断面形状を図6に示す。

ここでトルクセン誘導体を用いた分子レジストは高い解像性

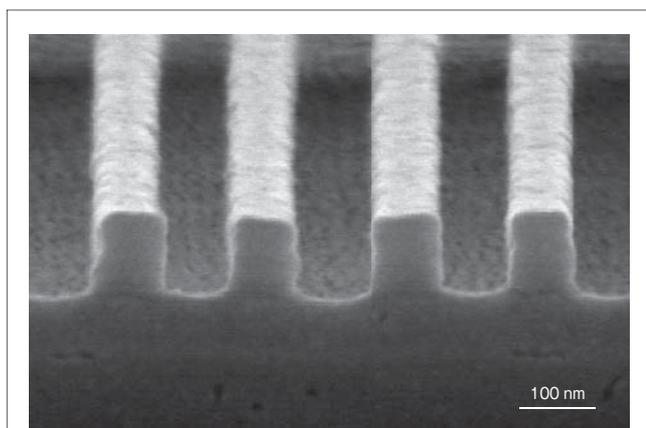


図6. hp 100 nm L&SパターンのSEM像 — 調整したトルクセン誘導体を用いた分子レジストで、hp 100nm L&Sパターンの描画を行い、整った形状のパターンを形成できた。

Scanning electron microscope (SEM) image of hp 100 nm L&S pattern fabricated with molecular resist based on truxene derivative

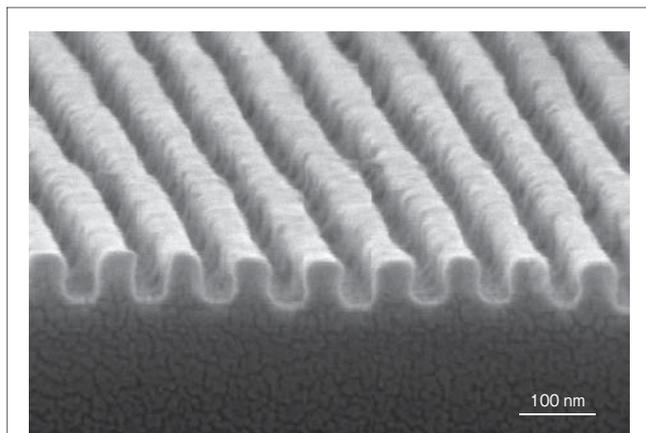


図7. hp 50 nm L&SパターンのSEM像 — 加速電圧30 keVの電子線描画装置で、一般的な高分子化合物に基づいた化学増幅型レジストを描画してもhp 50 nm L&Sパターンを得られなかったが、トルクセン誘導体を用いた分子レジストでは、装置の解像限界に等しい整ったhp 50 nm L&Sパターンを得ることができた。

SEM image of hp 50 nm L&S pattern fabricated with molecular resist based on truxene derivative

を持っていると考えられる。そこで、更に細かいパターンの形成を試みた。パターンニングテストに用いた加速電圧30 keVの電子線描画装置は、hp 50 nm L&Sパターンの描画が限界性能である。通常、この装置を用いて一般的な高分子化合物に基づいた化学増幅型レジストを描画しても、hp 50 nm L&Sパターンを得ることができない。しかし、トルクセン誘導体を用いた分子レジストでは、整ったhp 50 nm L&Sパターンを得ることに成功した。図7は、SEMで観察したhp 50 nm L&Sパターンの断面形状である。この結果から、トルクセン誘導体を用いた分子レジストは高解像性であることがわかった。

また、hp 100 nm L&Sパターンで、測長区間640 nmでLWRの平均値を評価した結果、一般的な高分子化合物を用いた化学増幅型レジストの場合のLWR8.1 nmに比べて、トルクセン誘導体を用いた分子レジストの場合のLWRが6.7 nmとなり、小さいことがわかった。

現在は、更に性能の良い露光装置を用いて、開発した分子レジストがどの程度の微細なパターンまで解像できるかを評価している。

## 7 あとがき

リソグラフィによる微細加工の限界を打開するため、高解像性と低ラフネスが期待される分子レジストを開発した。開発した分子レジストを加速電圧30 keVの電子線描画装置で露光することで、hp 50 nm L&Sパターンの形成に成功した。

この分子レジストは、次世代露光装置と期待されるEUVリソグラフィにも対応していると考えられ、今後、次世代リソグラフィ用に開発を進めていく。

## 文 献

- (1) Hattori, S., et al. Novel Molecular Resist Based on an Amorphous Truxene Derivative. Proc. of SPIE, 6923, 2008, 69230 - J1 - 69230 - J12.



服部 繁樹 HATTORI Shigeki

研究開発センター 機能材料ラボラトリー。  
機能性有機材料の研究・開発に従事。応用物理学会会員。  
Functional Materials Lab.



山田 有紗 YAMADA Arisa

研究開発センター 機能材料ラボラトリー。  
機能性有機材料の研究・開発に従事。応用物理学会会員。  
Functional Materials Lab.



浅川 鋼児 ASAKAWA Koji, Ph.D.

研究開発センター 機能材料ラボラトリー主任研究員、工博。  
機能性有機材料の研究・開発に従事。応用物理学会、高分子学会会員。  
Functional Materials Lab.