

電子ビーム用レジスト開発と技術動向

レジスト材料研究グループ - プリ - ダ
四谷 任 (大阪科学技術センター)

1. 研究の目的

市販されている電子ビームレジストの多くは、値が大きく、CGHなどの光学素子・光学デバイスの作製には適していない。値の低い(〜1)レジスト材料はPMMA系及びPMMAとクロロスチレンとの共重合体を使用されているが感度は著しく小さい。高速パターン識別用のフィルタの作製のためには低コストかつ高感度の電子線レジストが必要であるが市販の材料ではそのようなものは存在しない。

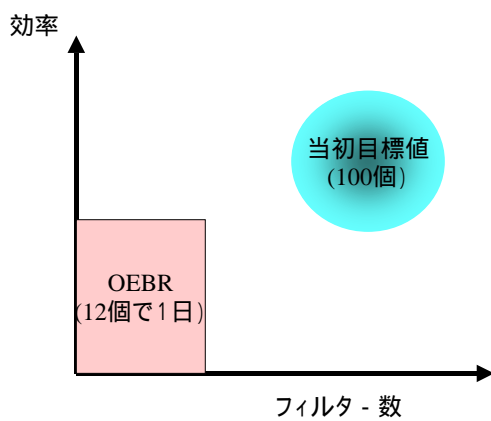


図1 目標に対する現状。EB描画装置が安定に動作する時間内で描画可能なフィルタ数は当初目標に対し〜1/3である。またOEBRなど値の低いレジストはエッチング耐性が低。このため、石英に転写する際、表面荒れをおこしフィルタの特性を劣化させる。高感度でエッチング耐性の高い電子線レジストの開発が必要である。

高速パターン識別用のフィルタは8レベル、256×256ピクセル、1ピクセル12.56 μm^2 で設計されており、その面積は1個あたり約9 mm^2 である。市販されている電子線レジストOEBR1000を使用してこのフィルタを描画する場合、1個あたり約2時間、タイガロボット用の12個のフィルタを描画する場合、約1日かかる。

当初計画の100個のフィルタを描画するには連続運転して10日間かかることになる。一方電子ビーム描画装置が安定して動く時間は数日であり、100個のフィルタを1枚の基板に描画することは不可能に近い。このため高感度のレジストを新たに開発する必要がある。OEBR1000にはもう一つ問題が内在している。フィルタを描画したのち、石英にエッチングで転写する必要があるが、この際OEBRはエッチング耐性が乏しく、表面荒れを示す。これは

フィルタの性能を低下させるため好ましくない。これを防ぐためにエッチング耐性の高い電子ビーム用レジストを開発する必要がある。図1に高速パターン識別用のフィルタに要求される個数、性能に対し市販レジストで対応できる現状を図示した。

2. 市販されているレジストの現状

電子ビーム描画装置を用いた高精度微小光学素子を作製するためにはその設計に適したレジストが必要である。しかしながら必ずしも市販のレジストで対応できない仕様も存在する。表1に市販されているレジストと、その特徴を記す。

表1 市販レジストの一覧表

市販レジスト	特徴	膜厚
PMMA (p型)	PMMAは非常に高分解能でありかつ再現性に優れた、ナノリソグラフィに適したレジストであり古くから使用されている。しかし感度が低く基板との密着性にも問題が多い。	3800rpm/0.34 μm
ZEP520-12 (p型)	PMMAと同様に再現性がよく、また高分解能のレジストである。ZEP520はPMMAと主成分はほとんど同じであるが、感度を上げるために-クロロスチレンで置換されている。この結果描画時間をPMMAに比べ1/3程度に短縮できる。ドライエッチング耐性にも優れた特性を示す。基板との密着性は不十分。アンダ-カットが大きい。このアンダ-カット特性はlift-offのプロセスを行うには有利な特性である。	3000rpm/0.24 μm
APEX-E (p型)	化学増感型 DUV レジストであるが電子ビ-ムにも高い感度を示す。ドライエッチング耐性に優れているが分解能は0.15 μmである。空気中のコンタミ(アミン)に対し劣化する。再現性を確保するためにはスピン-コート、描画、現像を数時間以内に終了しなければならない。また下地層のコンタミをうけるので下地層も選択する必要がある。	使用経験なし。
SAL-601 (n型)	SAL-601は高感度化学増感型のn型レジストである。0.1 μm以下の分解能を有す。このレジストのもっとも大きな問題点はスカムが発生し図形間にブリッジを形成することがある点である。密着性も不十分であり賞味期限が極めて短い(ウエハ-上で数時間、室温におかれた保存瓶では数日、冷蔵庫内でも1ヶ月程度で感度が変化すること)も問題である。雰囲気によっては更に寿命が著しく短くなる。	不安定で使用できない。
SNR-200	スカムの発生あり。	使用経験なし
UVN2	高感度のn型レジスト。化学増感型。	使用経験なし
UVN30	スカムの発生なし。高感度n型レジスト。化学増感型。	使用経験なし
UV5	高分解能、エッチング耐性あり。	使用経験なし
ZEP7000	高感度の電子ビ-ムレジストでレチクル、フォトマスク作製のレジスト。EBレジストとして標準的な地位を占めている。ドライエッチングに対する耐性はやや不満。分解能は0.2~0.5 μm。クロムマスク作製には最適である。感度は20kVの加速電圧に対し8-9 μC/cm ² 。	
ZEP2000	低 レジスト。OEBRに比べて厚塗りが可能。ZEP-520と同程度のプラズマエッチ耐性あり。主成分はPMMA。	
NEB22A	高感度のn型レジスト。化学増感型ではあるが環境に意外と安定。但し描画後現像までの時間は1時間以内にする。機械的強度に優れL&Sを作製しても倒れない。0.1 μm以下の構造を作製するのに最適。	2000rpm/0.285 μm 3000rpm/0.23 μm
OEBR1000	PMMAを主体とするレジスト。一部にクロロスチレンが添加されている可能性があるが特性はPMMAとほぼ同じ。値が1.5程度なので光学素子に適しているが感度が低い。	4000rpm/0.5 μm

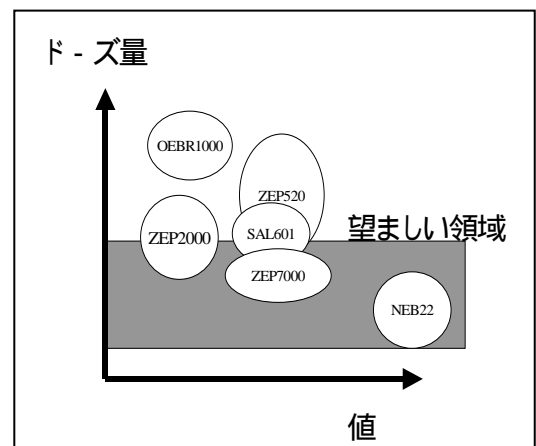
電子ビーム露光でパターンを作製する上での問題点は長い描画時間である。先端光ファクトリに導入された EB 描画装置は光学素子作製に適した描画方式の機器である。しかし描画方式はポイントビーム描画のため描画時間が長いという欠点も存在する。描画時間 T は data の与え方に依存するがこれを無視し、レジストのみの関数であると近似すると

$$T = \frac{Q}{I}$$

で表される。ここで Q は描画に必要な電子のドーズ量（ドーズ量が小さいとき高感度と呼称する）、 I は電流値である。電流値を上げればビーム径が大きくなるため、むやみに大きくはできない。この値は描画図形の mfs (minimum feature size) でほぼ決まる。前述したように OEBR1000 で高速パターン識別用のフィルタを描画する場合、 9mm^2 で約 2 時間である。当初目標の 100 個のフィルタを描画する（従って T を短くする）にはレジスト感度を上げる以外に方法はない。開発の方向性を決めるため、市販レジストを over-view する。市販レジストはいくつかの種類に分類できる。

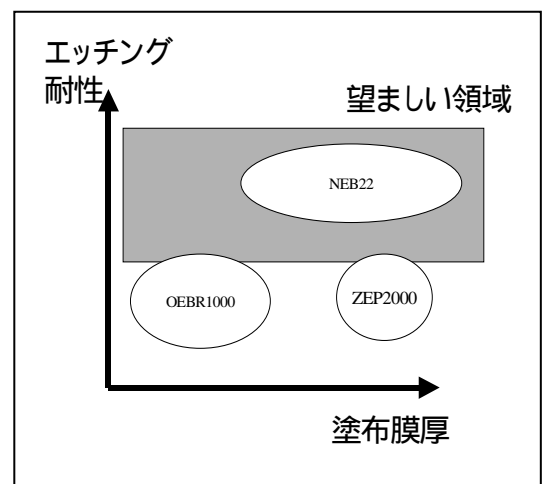
A) PMMA 系

OEBR1000、ZEP520、ZEP2000、ZEP7000 の主成分は PMMA である。PMMA の一部に塩素を導入することで電子との散乱断面積を大きくし、感度を稼いでいる。しかし主成分である PMMA は本質的に低感度の材料であり、大幅な感度向上は望めない。OEBR1000、ZEP2000 の場合、値は 1.6 程度でありアナログ型の光学素子を作製するレジストとして適当な値を示す。しかしながら感度が低いため描画時間が長い エッチング耐性が低いなどの欠点がある。



B) 化学増感型レジスト

半導体に使用されるフォトリソの光源が G 線から I 線、エキシマと波長が短くなるに連れて化学増感型レジストに移行しつつある。この内の一部は電子線に対しても感度がある。SNR-200、UVN2、UVN30、UV5 がそれに該当する。電子線専用のレジストとして開発されたものは SAL601 と NEB22 であるが SAL601 はレジストの経時変化が大きく事実上使用できない。一方 NEB22 は高感度 ($\approx 10\mu\text{C}/\text{cm}^2$) で経時変化も小さく、機械的強度が高く、高分解能で $\lambda = 6$ と 2 値化パターンを作製するには理想的なレジストであることが確認された。



世界的に見て電子線レジストを供給している会社は多くない。主な会社は日本ゼオン、シプレイ、トレ、住友化学の 4 社である。

電子線レジストの主な用途はCrマスク描画でありフォトマスク、レチクルの作製に使用されている。0.2 μm の解像度、10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下のドーズ量、エッチング耐性、プロセス安定性、Crとの密着性が求められている。この用途ではZEP7000が標準的に利用されている。今後の方向性として加速電圧100kV対応のレジストが求められるであろう。

FETのゲートサイズが小さくなるに連れてエキシマレジスト、フッ素レジストでパターンを作製するか電子ビームで直描する方式が検討されている。この用途では50nm以下の高分解能、パターン倒れを防ぐ機械的強度、高感度、数 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下の感度が要求されている。NEB22がこの要求をほぼ満足している。しかしNEB22は化学増感型のn型レジストでありプロセス安定性に問題があるかもしれない。p型のレジストで高感度のものはZEP7000以外ないが分解能は低い。

3. 研究成果と達成度

新しいEB描画用レジスト開発の方向性は市販のレジストの弱点をカバーし、識別用のフィルタを作製できなければならない。高感度で且つ、エッチング耐性を得るためにSi系のレジストの開発を目指した。開発には2チームが取り組んだ。市工研のグループはアクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー、珪素含有アクリルポリマーの共重合体とアルコキシシランとのゾルゲル法で作製した系（以下SIMAC）を試した。その結果、 $\sim 100\text{nm}$ の高分解能で且つエッチング荒れのほとんどないものの開発に成功した。

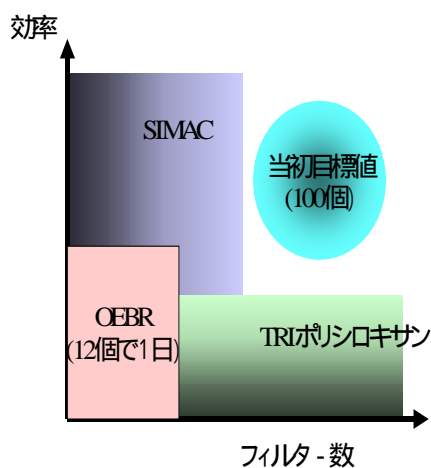


図2 目標に対する到達度

産技研のグループはポリメチルシロキサンの一部をビニル基やフェニル基で置換した系（以下TRIポリシロキサン）を探索した。その結果極めて感度の高いレジストを開発することに成功した。当初の目標が「トータルで900mm²の面積をもつフィルタを描画し、エッチングで石英に転写する」という、既存のレジストでは作製できない要求が出されている。要求に対する満足度を図1に重ねた結果を図2に示す。

図2で明らかのように、市販レジストでは達成できない要求に対し、面積で75%を2つのレジストでカバーしていることが明らかである。

4. パテントマップ

ポリメチルシロキサンの一部をビニル基で置換したレジストの特許は信越化学・日立が提出している（特願 昭58-247283）。またポリメチルシロキサンの一部をフェニル基で置換した系は大日本印刷が特許を出願している（特開昭48-021779）。両者とも25kVの描画装置で実験した結果に基づいたものであり、ポリメチルシロキサンの有効性について完全には特許化されていない。加速電圧が高くなるに連れてレジストとの衝突断面積が小さくなりより高感度のレジスト材が必要となるが、TRIポリシロキサンはその要求に答える実力を有している。

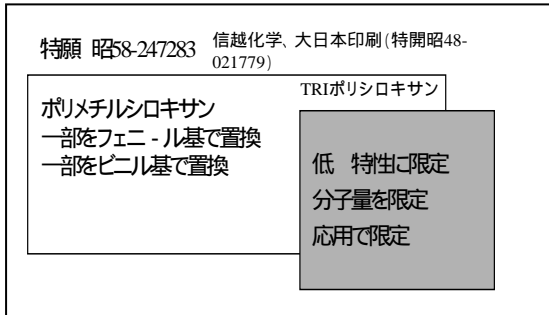


図3 TRIポリシロキサンのEBレジストのpatentマップ

また 値が 1.3 と光学素子を作製するのに適当な値を示している。このことから用途を限定し分子量の限定等で既知の特許との差別化は十分可能であると判断できる。TRI ポリシロキサンのpatentマップを図3に示す。

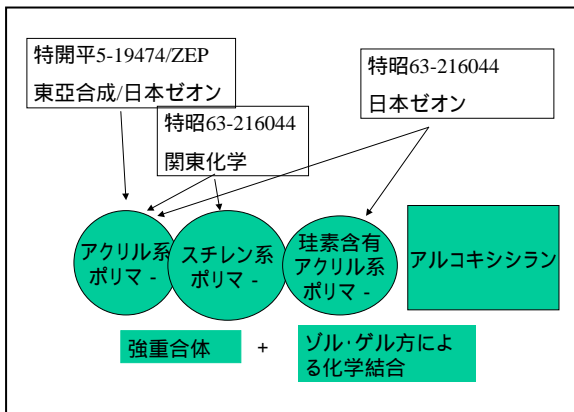


図4 SIMACに関する特許マップ

大阪市立工業研究所で開発された SIMAC はアクリル系ポリマ、スチレン系ポリマ、珪素含有アクリル系ポリマの共重合体とアルコキシシランとのゾルゲル法による化学結合を利用したものである。図4で示すように類似の特許は東亜合成 / 日本ゼオン (特開平 5-19474) 日本ゼオン (特昭 63-216044) 関東化学 (特昭 63-21044) があるがいずれも SIMAC とは組成が異なり特許的には非常に強固なものであると認められる。

5. 成果に関する報告

中小企業総合事業団 平成 15 年度「課題対応技術革新促進事業」に係る研究調査に応募予定 (安達新産業)。

6. フェーズ の取り組み予定

ポリメチルシロキサンを用いたレジスト開発は今後大阪府立産業技術総合研究所独自で開発を検討する。また SIMAC については大量合成法及びレジストプロセスが確立したので、都市エリア産学官連携促進事業等の今後の展開事業に対して必要であればレジストを供給・支援して行く予定である。