

低温プラズマと有機薄膜の物理的・化学的相互作用

—機構の解明とドライ現像レジスト分子設計への応用—

津 田 穰

千葉大学薬学部 〒260 千葉市弥生町 1-33

(1984年9月14日 受理)

Physical and Chemical Interactions between Low Temperature Plasma and Organic Thin Film

—Clarification of the mechanism and its application to the molecular design of dry developable resist—

Minoru TSUDA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chiba University
1-33, Yayoi-cho, Chiba 260

(Received September 14, 1984)

Physical and chemical interaction mechanisms between low temperature plasma and organic polymer film was elucidated on the basis of the results of quantum-chemical calculations and experimental observations. The radiation effects on polymers are approximately reproduced in low temperature plasma, because the degradable and crosslinkable properties originate from the reactions on the lower excited state potential energy hypersurfaces. In oxygen plasma, crosslinkable polymers are converted to degradable polymers by the reaction with oxygen atom. The origin of the dry etch resistance of resist film was also clarified. The elucidated interaction mechanism was applied to the molecular design of dry etch resistant and dry developable resist, an example of which was shown in the last section.

1. はじめに

低温プラズマ中での有機薄膜の物理的、化学的变化については、半導体デバイスの微細加工技術に関連して強い関心が持たれている¹⁾。まず、デバイス構造の微細化に伴って、エッチングプロセスがドライ化されたため、耐ドライエッチ性の高いレジストが必要となった。レジストの耐ドライエッチ性を高めるにはどうしたらよいであろうか。また、半導体微細加工プロセスのトータルドライ化のためにドライ現像レジストが必要とされている。現在、微細レジストパターンはレジストポリマーに電子線や光を照射すると、現像液に対する溶解性が変化することを利用して形成しているのであるが、現像液を全く使わず、プラズマによって耐ドライエッチ性の高い微細レジストパターンを形成するにはどうしたらよいであろうか。

このような具体的な技術を考えるためには、低温プラズマと有機薄膜との相互作用についての明確なイメージ(物理的・化学的意味での)を得ておく必要がある。著者らは、化学構造と化学反応ならびに物質の物理的性質をエネルギー固有値とその固有関数によって一義的に決めることができる量子化学の方法によって、この問題にアプローチした。Pauling, Mulliken, Fukuiらのノーベル賞受賞にもかかわらず、量子化学が人間の生活にかかわる実際の技術に本当に役に立つとの認識は、残念ながら極めて低いように思われる。これは、一つには、自然界の具体的なイメージを数学的に正確に記述することは思うほど容易でないため、精緻な量子化学的研究は、単原子から数原子分子止まりであって、一見、実際の問題の解決にはとても使えそうにないからであろう。しかし、量子化学は、Schrödinger方程式一つからすべての結論を導き出すことができ、しかも、その結論の物理的・化

学的イメージは明確で具体的であるから、取扱い方によっては、実験と結びついた複雑な問題への応用が可能であり、しかも単に自然界に対する理解を深めるだけでなく、人間の生活に実際に役に立つ生産的技術をも生み出すことができる。その一例をこの小文で示したいと思う。

2. 低温プラズマ

2.1 低温プラズマとラジカル

分子を構成する原子核と電子が、それぞれ独立の粒子として振舞っている高いエネルギー状態をプラズマ状態という。半導体微細加工プロセスに用いられるプラズマは低温プラズマ（非平衡プラズマ）とよばれ、気体の中の一部の電子が独立に振舞っている程度のエネルギー状態である。したがって、プラズマ状態とはいえ、構成成分の大部分は中性分子（励起状態の分子を含む）であり、これに電子とイオン（励起状態のイオンを含む）およびフリーラジカル（中性およびイオン）を含んでいるような状態と考えられる。目的とする化学反応のための活性試薬として、フリーラジカルを用いるのがプラズマ化学反応の第1の特徴である。

2.2 低温プラズマ中の電子エネルギー分布

それでは低温プラズマ中の電子はどのように振舞うのであろうか。Fig. 1 は CH_4 プラズマ中の電子エネルギー分布である。この図の特徴は、電子エネルギーの平均値が、4.4 eV と小さく、電子分布も、その附近に偏っていることである。20 eV 以上の電子分布は小さいが決して零ではない。見かけ上、零となっているのは、分布の積分値を規格化したからである²⁾。

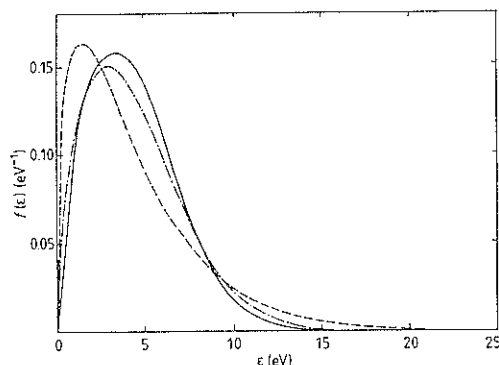


Fig. 1 Electron energy distribution in CH_4 plasma.

- Experiment: RF power 5W, gas pressure 0.22 Torr and gas flow rate 3 sccm.
- Maxwellian distribution.
- .-.- Druyvesteynian distribution.

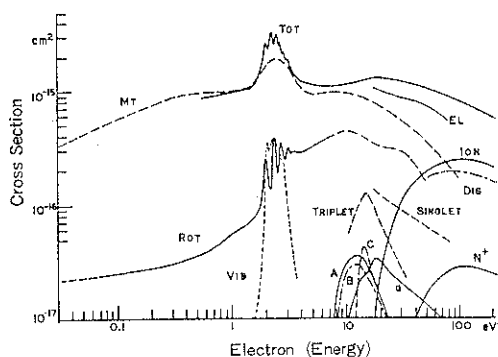


Fig. 2 Cross section in the collision of electron and nitrogen molecule.

- TOT: Total cross section
- MT: Momentum transfer cross section
- EL: Elastic collision cross section
- ROT: Rotational excitation cross section ($J=0 \rightarrow 2$)
- VIB: Vibrational excitation cross section
- TRIPLET: Excitation cross section to the triplet states (Sum of the 6 states including A, B and C) A: $A^3\Sigma_u^+$, B: $B^3\Pi_g$, C: $C^3\Pi_u$
- SINGLET: Excitation cross section to the singlet states (sum of the 9 states including a) a: $a^1\Pi_g$
- DIS: Dissociation cross section
- ION: Ionization cross section
- N: N ion production cross section

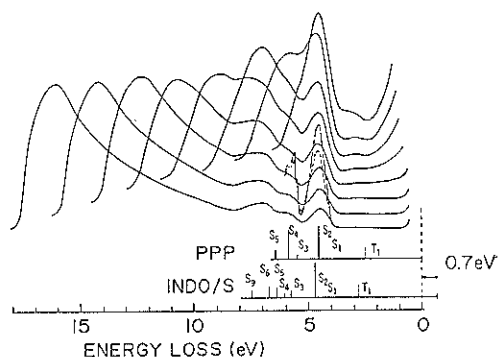


Fig. 3 Electron energy loss spectrum of poly(vinylcinnamate) film.

Initial energy of electron beam: ~17.8, 15.8, 14.0, 12.5, 11.0, 9.5, 7.8, and 6.2 eV from the bottom,

.....: UV Absorption spectrum

PPP: Theoretically calculated values by SCF MO CI under π -electron approximation

INDO/S: Theoretically calculated values by SCF MO CI considering all the valence electrons.

Excitation cross section to the lowest triplet state is extraordinarily large in the cases of low-energy electron beam.

このような小さい運動エネルギーを持つ電子と気体との相互作用の一例を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は窒素分子の励起・イオン化断面積を相互作用する電子の運動エネルギーの関数としてあらわしたものである³⁾。これを見ると、低温プラズマ中の気体のイオン化、分解、電子励起、振動励起、回転励起の生起の様子が良くわかる。

Fig. 3 は、ポリマー薄膜に 6.2 eV~17.8 eV 程度の低い運動エネルギーの電子が衝突した場合のエネルギー損失スペクトルである⁴⁾。このスペクトルは、200 nm より長波長側では、よく知られている光学的吸収スペクトルと一致している。ポリマー薄膜の場合でも電子の運動エネルギーが大きくなれば、イオン化や高い励起状態への直接励起が起こることは明らかである。

2.3 イオンの作用

半導体微細加工プロセスに用いられる平行平板電極型プラズマエッチング装置では、プラズマ状態は二つの電極の間に形成される。このとき電子とイオンの質量に大きな差があるため（最も軽いプロトンでも電子の 1,800 倍以上の質量を持つ）、高周波電界の変化に際して、電子の方がはるかに早く電極に到達する。このため電極面の電位は、中心のプラズマ部分の電位にくらべて低くなる（イオンシースの形成）* この電位差によって、電極付近にいた正イオンは加速され、電極面に大きな運動エネルギーを持って垂直に入射する。この方向性を持つイオンを反応試薬として利用するエッチングを反応性イオンエッチングと呼ぶ。プラズマ部分の電位にくらべて電極の電位が低いから、この電位差より小さい運動エネルギーを持つ電子は、電極面に入射できない。この電位差は圧力、高周波入力、電極構造にもよるが、500 V~1 kV にも達するといわれている¹⁾。バレル型プラズマ装置でも、被エッチング物表面に流れ込む電子とイオンの数は等しく、電子の方が早く到達するから、被エッチング物表面はプラズマ部分よりも数~数十 V 低くなる（浮遊電位）¹⁾。

運動エネルギーを持つイオン（イオンビーム）とレジスト薄膜との相互作用は大体三つに分けられる。まず、イオンは荷電粒子であるため運動エネルギーをもつ電子の場合と同様にレジストの電子的励起ならびにイオン化による二次電子の放出を惹き起こす。イオンビームの飛程は短かいので、大量のエネルギーをレジスト薄膜に与える。このことは、同一レジストのイオンビームに対する感度が電子ビームに対するそれにくらべて、みかけ上

* 特に平行平板電極装置では、一方の電極は接地され、他方の電極にコンデンサーを介して高周波電圧が印加される構造になっているため、多量の電子が蓄積されるコンデンサーに接続された方の電極の電位降下が著しく大きくなる。

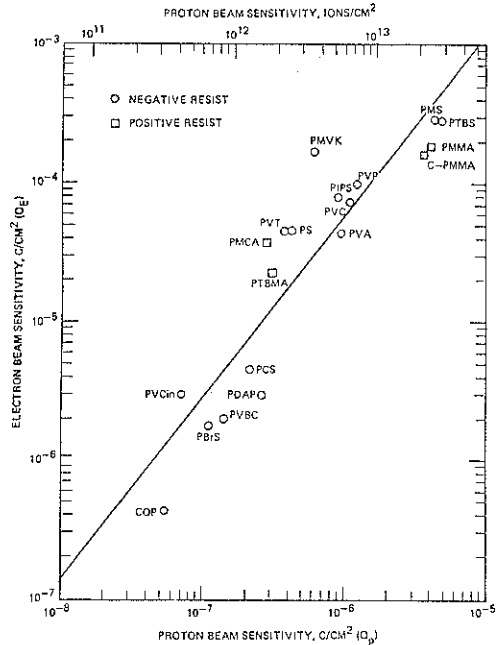


Fig. 4 Proton beam and electron beam sensitivities of organic polymer film.

The sensitivity for the proton beam (100 kV) is $10^{1.5} \sim 10^2$ times higher than that for the electron beam (20 kV).

高くなることから明らかである (Fig. 4)⁵⁾。第2に、イオンの質量はレジスト分子を構成する原子の質量に近いので、衝突によるスパッタリング効果を無視することができない。第3に、イオンの化学反応性が大変重要である（たとえば、リアクティブ・イオンエッチング）。

3. 低い電子的励起状態で有機薄膜

2.2 で明らかにしたように、低温プラズマ中で、有機薄膜中の分子は、運動エネルギーを持つ電子（即ち、電子ビーム）によって低い電子的励起状態に移る。また、イオンビームによっても同様なことがおこる。このような低い電子的励起状態に移ったポリマー分子の挙動は、その分子構造の違いにより、二つのタイプに分れることを、量子化学の方法によって示すことができる⁶⁾。その一つは、Fig. 5 に示したような主鎖切断反応の生起であり、もう一つは Fig. 6 に示した側鎖切断によるポリマーラジカルの生成である。前者のタイプのポリマーは、その結果、分子量が低下するが後者のタイプでは、生成したポリマーラジカルが再結合して橋かけするため、ポリマーは溶剤に不溶となる。ビニルポリマーに高エネルギー放射線（電子線、 γ 線、イオンビーム）を照射すると、分子構造の違いによって、分解型と橋かけ型

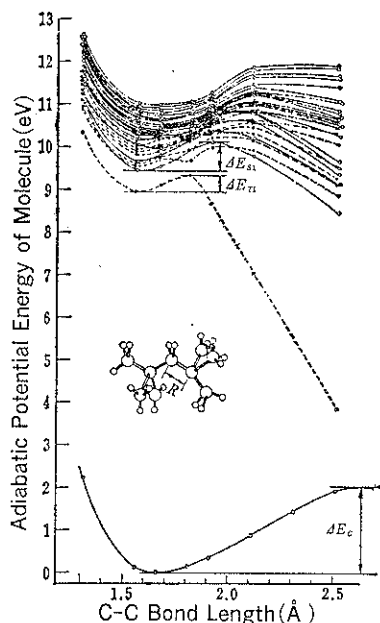


Fig. 5 Potential energy change following the main chain scission of radiation-degradable polymer (theoretically calculated).

ΔE_G : Activation energy in the main chain scission in the ground state (thermal degradation).

ΔE_{S1} : Activation energy in the lowest excited singlet state.

ΔE_{T1} : Activation energy in the lowest excited triplet state.

The main chain scission takes place easily in the excited states of the radiation-degradable polymer, because $\Delta E_G \gg \Delta E_{S1}$ and ΔE_{T1} .

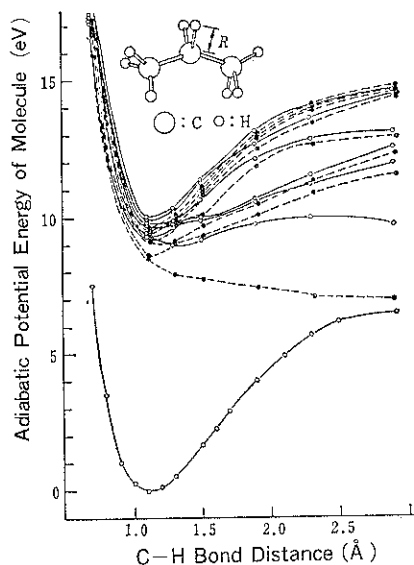
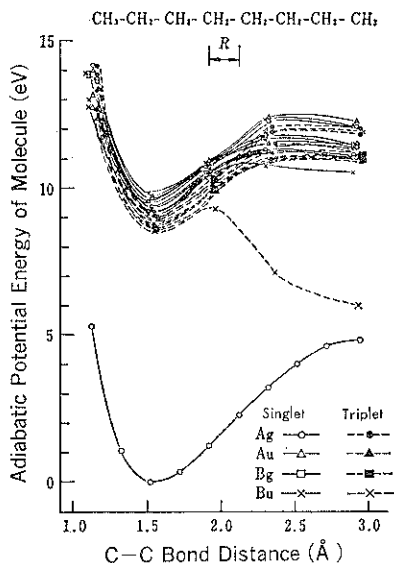


Fig. 6 Potential energy change following the main chain scission (left) and side chain scission (right) of radiation-crosslinkable polymer (theoretically calculated). See the foot note*.

* 右図と左図は、同じポテンシャルエネルギー超曲面の異なる断面をあらわしている。基底状態では、主鎖切断も側鎖切断も大きな活性化エネルギーを必要とするので生じ難い、しかし、励起状態では、主鎖切断には大きな活性化エネルギーを必要とするのに対し、同じ励起状態での側鎖切断反応は小さな活性化エネルギーで起こり得るので、主として側鎖切断がおこって重合度はそのまま

のポリマーラジカルを生成する。ポリマーラジカルが結合して橋かけを形成する。

Fig. 5 では、主鎖結合と側鎖結合の起こり易さが同じ程度になる（縦軸のスケールが Fig. 5 と Fig. 6 で異なることに注意せよ）から、放射線分解型ポリマーでは、側鎖切断も並行して生じする。

に分類されることは、経験的に知られているが、この経験則と Fig. 5, Fig. 6 によって、理論的に予測される結果とは完全に一致する。しかも、経験則には、例外がいくつか（ポリフッ化ビニリデン、テフロンなど）があるが、理論的予測の方は、例外なく実験結果を再現する⁶⁾。このことは、高エネルギー放射線とポリマーとの相互作用の結果は、事実上、ポリマーの低い励起状態から生じる化学反応によって生起されていることを物語っている。即ち、ポリマー薄膜に対する低温プラズマの作用は、定性的に高エネルギー電子線やイオンビーム、あるいは γ 線的作用と一致する。このことを実験的に支持するデータを Fig. 7 に示す。Fig. 7 に明らかなように、酸素プラズマ中でのポリマー薄膜の膜減り速度と、 γ 線によるポリマー分解のG値とは直線関係にある⁷⁾。

4. ラジカルと有機薄膜との反応

Fig. 7 は、分解型ポリマーの場合であるが、酸素プラズマを用いると、分解型ポリマーだけでなく橋かけ型ポリマーも有効にエッチングされる。これは、明らかに、単なる放射線効果とは異なるプラズマの作用であるが、この事実は、後述するように、酸素プラズマ中で、橋かけ型ポリマーが分解型ポリマーに変化するためであることを量子化学の方法によって示すことができる。こ

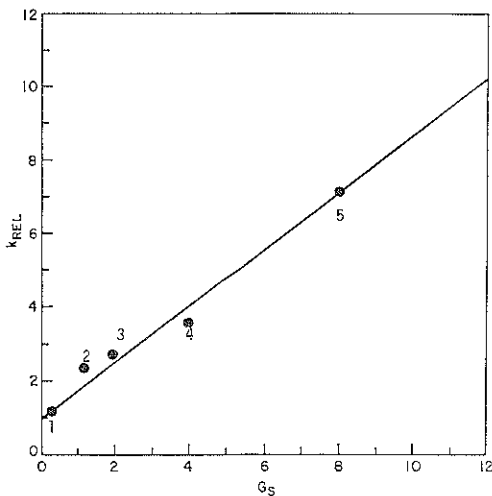


Fig. 7 Linear relationship between the relative rate of the organic polymer film removal by oxygen plasma and the G-value of the degradation by high-energy radiation.

1. Poly (α -methyl styrene)
2. PMMA
3. Co-polymer of methyl methacrylate and methacrylonitrile 94 : 6 mol%
4. Poly (isobutylene)
5. Poly (butene-1-sulfone)

のような酸素ガスプラズマによる有機薄膜のエッチングは、反応性エッチングと呼ばれており、プラズマ中に生成するラジカルの反応性によるものと考えられる。

イオンシースにより、運動エネルギーを与えられたイオンは、3. で述べたようにポリマー分子を励起状態に移して反応を生起させるが、イオンシースの存在は、薄膜表面に電子が十分に存在することを意味するから、表面に到達して運動エネルギーを失ったイオンは電氣的に中和されて、ラジカルに変化するはずである。このことから、反応性イオンの表面での反応は運動エネルギーによる励起と重ね合ったラジカルの反応とみなし得る。

4.1 酸素プラズマ中のラジカル

我々の住んでいる空間では宇宙線による分子のイオン化のため絶えず自由電子が生成している。低圧の酸素ガス中に生成した、この自由電子に電場をかけて運動エネルギーを与えれば、酸素分子と衝突して、Fig. 2 に示した励起・イオン化が起こり、イオン化によって増殖した電子によって同様なことが雪崩状に起こるためプラズマ状態が形成される。励起状態の酸素分子は Fig. 8 に示すように解離して酸素原子（ラジカル）を与える⁸⁾。Fig. 1 の電子分布から考えると、酸素プラズマ中で主と

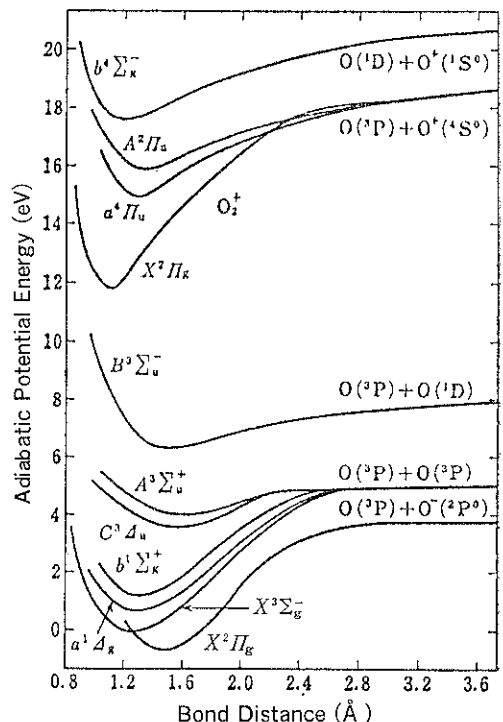


Fig. 8 Dissociation of oxygen molecule.

$X^3\Sigma_g^-$: Ground state

$X^2\Pi_g$: O_2^-

$a^1\Delta_g$ and $b^1\Sigma_g^+$: So-called singlet oxygen.

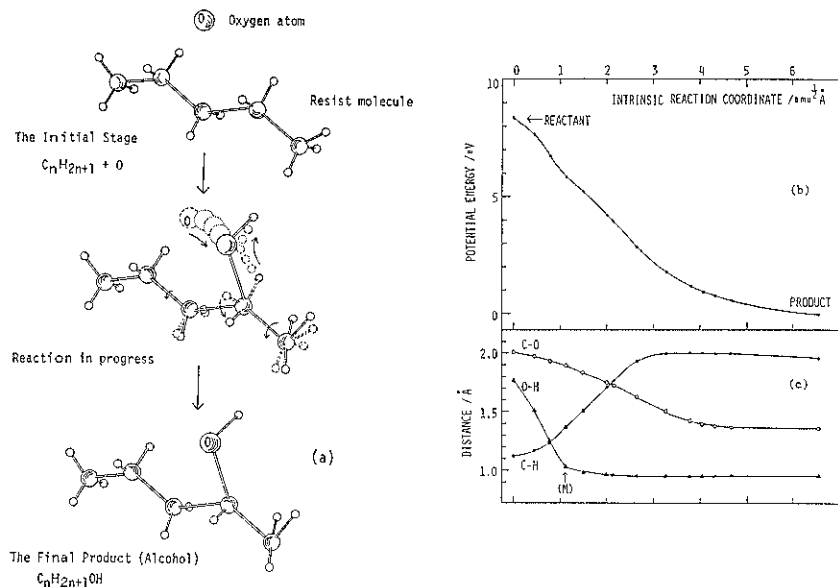


Fig. 9 Insertion of the singlet oxygen atom to organic molecule (theoretically calculated). See foot note*.

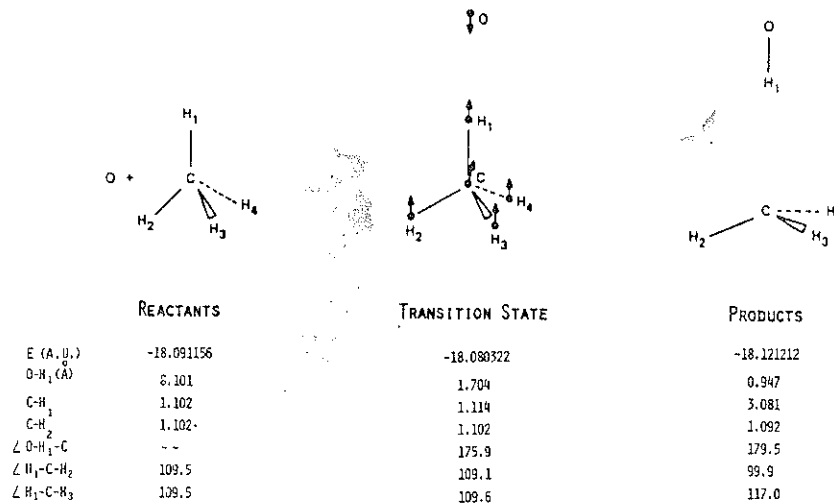


Fig. 10 Hydrogen abstraction by the triplet oxygen atom

して生成し、反応にあずかるラジカルは、最低の三重項状態、および、一重項状態の酸素原子であると考えられるが、このうち、一重項状態の酸素原子は、Fig. 9に示すように、化学結合の間に、直接、挿入反応を起こす⁹⁾。また、ポリマーの主鎖結合に直接入り込むこともできるから、主鎖切断に重要な役割を果すと考えられ

る。三重項状態の酸素原子はポリマー側鎖の水素原子引抜き反応を起こす。Fig. 10に、メタンと三重項状態酸素原子との反応を例として示した¹⁰⁾。このように、三重項状態の酸素原子は、主鎖切断には直接かかわらないが、生成した二つのラジカルが再結合すれば、一重項酸素原子の場合と全く同じ生成物(アルコール)を与える。

* 炭化水素の例、(a)は(b)と(c)のデータを基に描いた。(b)は一重項酸素原子が、遠くから炭化水素分子に近づいてきて、ポテンシャルエネルギー最小の反応経路

(横軸)を通して、挿入反応を完了するまでのポテンシャルエネルギー変化である。(c)は横軸に対応する分子構造変化から求めた反応に伴う核間距離変化をあらわす。

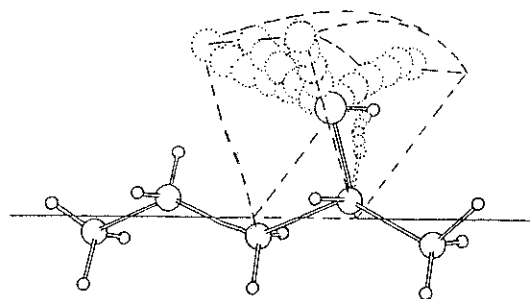


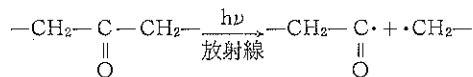
Fig. 11 Reaction between hydrocarbon and singlet oxygen atom. Alcohol is produced in any case. See foot note*.

4.2 有機薄膜と酸素原子との反応

まず、放射線橋かけ型ポリマーが酸素プラズマ中で、放射線分解型ポリマーに変化するメカニズムを示そう。そうすれば、酸素プラズマ中で、すべてのポリマーが Fig. 7 の分解型ポリマーと同じようにエッチングされる理由が明らかになる。この目的のため、モデルポリマーとしては代表的な橋かけ型ポリマーであるポリエチレンを選び、Fig. 11 に示すように、一重項酸素原子がポリエチレン分子に近づく可能性のあるすべての方向を考え、そのすべての場合に、どのような反応が起こるかを研究した。その結果、生起する反応は、すべての場合に同じであって、それは、Fig. 10 の C-H 結合への挿入であった⁹⁾。C-C 主鎖結合への挿入は起こらない⁹⁾。したがって、生成物は常にアルコールであって、三重項酸素原子の場合でも、水素引き抜きが起こった後、再結合すれば、見かけ上、同じ結果となる。ただ、三重項酸素原子の場合は、生成した OH ラジカルは活発に水素引き抜き反応を起こす性質を持っているから、水素引き抜き反応が、隣接したポリマー鎖に起これば、橋かけが生成し、同一ポリマー鎖で起これば二重結合が形成される。

次に、二つ目の一重項酸素原子も、C-C 結合には、はいらず、C-H 結合に挿入することを同様にして示すことができる⁹⁾。この 2 番目の酸素原子が最初に形成された OH 基が結合している炭素の C-H 結合に挿入された時は、gem-diol が生成するのであるが、よく知られているように、gem-diol は安定に存在することなく、脱水反応が自然におこって C=O に変化する。この結果、ポリマー主鎖にカルボニル基が導入されることになるが、このタイプの構造は良く知られているように、光や放射線によって、次のように分裂する (Narish Type 1 反応)。

* $(\text{CH}_2)_n\text{H}_2$ に一重項酸素原子が、点線内のいろいろな方向から近づいてきた時、必ず、アルコールを形成する。この分子を取り囲む全空間は、点線で囲んだ空間と等価な空間に分割できる。計算法は Fig. 9 と同じ。



即ち、ここで、放射線橋かけ型ポリマーのポリエチレンは、放射線分解型ポリマーに変わったのである。

一重項酸素原子がポリマー主鎖の C-C 結合に直接挿入反応を起こすのは、さらに、いくつかの酸化反応が進行して、 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ が $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}$ に変化してからで

あって、まず、 $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---O---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}$ が、ついで $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---O---O---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{---}$ が形成される⁹⁾。ベンゼン核に対しては一重項酸素

原子は側鎖 C-H 結合に挿入して ---OH 基を形成し、環の C-C 結合に挿入してエポキシ環を形成する。どちらが生成するかは一重項酸素原子がベンゼン環に近づく方向によって決まる⁹⁾。

以上のように一重項酸素原子は活性化エネルギーを要することなく C-C 結合や C-H 結合に挿入反応を起こし、三重項酸素原子は、水素引き抜き反応を起こす。これは、放射線分解型ポリマーの場合でも放射線橋かけ型ポリマーの場合でも変わらない。即ち、酸素プラズマによるレジストのアッシングはレジストが有機薄膜であれば、その種類を選ばないのである。

ここで特に注目する必要があるのは、放射線橋かけ型ポリマーが酸化反応の極く初期に、放射線分解型ポリマーに変わるという量子化学の結論である。この発見が、後に示すように、耐ドライエッチ性レジストや、ドライ現像レジストを開発する技術の基礎となる。

5. レジストの耐ドライエッチ性

デバイス構造の微細化・高集積化に伴って半導体微細加工プロセスではプラズマやイオンビームを用いて金属・半導体及び、酸化物薄膜のドライエッチングが広く行われるようになり、このため、エッチングマスクである微細レジストパターン薄膜に、高い耐ドライエッチ性が要求されるようになった。ここでは、これまでの基礎的考察の上に立って、ドライエッチ耐性を持つ有機レジスト薄膜を得るには、どうしたらよいかを考えよう。

ドライエッチングには、 CF_4 、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 、 $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ 、 C_2F_6 、 CCl_4 、 BCl_3 、Ar、等のプラズマおよび、これらのプラズマから引き出されたイオンビームが使われている。これらのプラズマ中に形成される主なラジカルは $\cdot\text{F}$ や $\cdot\text{Cl}$ であるが、これらは水素引き抜き反応を起こしたり、ポリマー表面に附着することが多いため、酸素プラズマの場合のように橋かけ型ポリマーが分解型に変化することは、あまり考えなくてよい。ドライエッチングに際し

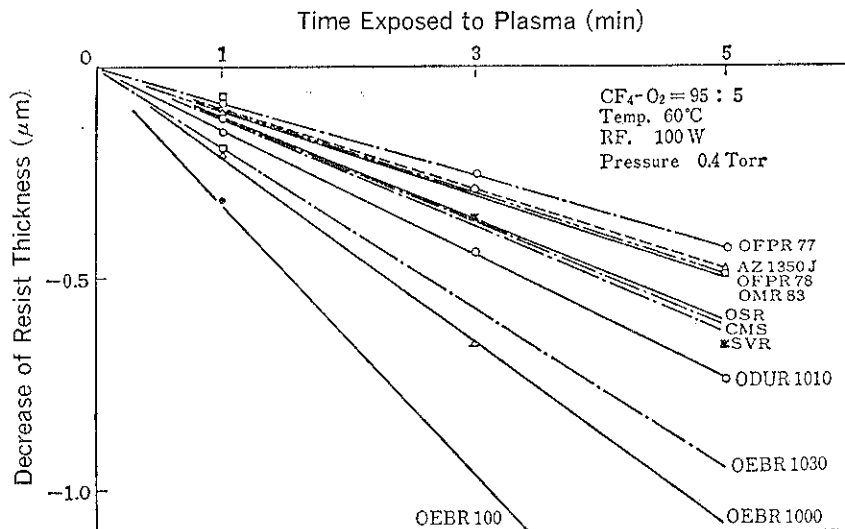


Fig. 12 Dry etch resistance of various polymer film.

Degradable polymer

OEER 100: Poly (glycidyl methacrylate)

OEER 1000: PMMA

OEER 1030: Co-polymer of methyl methacrylate and acrylonitrile

OEER 1010: PMIPK.

Crosslinkable polymer

SVR: Poly (vinyl cinnamate)

CMS: Chromomethylated Polystyrene

OSR: Poly (β -cinnamoyloxy-ethyl vinyl ether)

OMR-83: Cyclized Rubber (+ Bisazide Compound).

Crosslinkable polymer films were exposed to the CF₄-O₂ plasma after the usual patterning irradiation.

OFPR-78, AZ 1350 J and OFPR 77: Novolak (+ orthodiazonaphthoquinones)

て、レジスト薄膜の耐性を考える上で最も重要な因子は、運動エネルギーを持つ電子やイオンによるレジスト分子の励起イオン化である。したがって、放射線分解型ポリマーは耐ドライエッチ性が低く、橋かけ型ポリマーは高いことになる。その例を Fig. 12 に示す¹¹⁾。

それでは、分解型ポリマーの耐ドライエッチ性を高くするにはどうしたらよいであろうか。Fig. 5 に示したように分解型ポリマーは励起状態で容易に主鎖切断反応を起こすから、耐ドライエッチ性が低いのである。したがって、何らかの方法で、主鎖切断反応が起こる前に、励起状態から、基底状態に戻してしまえば、耐ドライエッチ性は高くなるはずである。

ところで、そのような機構が働くのに、十分な時間的余裕があるのだろうか。Fig. 5 には時間的情報は全く含まれていないが、分子鎖の切断が1回の分子振動で完了するとすれば、切断される主鎖結合を構成する二つの炭素原子はポリマー分子が励起状態に移った後、 $10^{-12} \sim$

10^{-13} 秒で空間的に大きく離れることになる。しかし、励起状態に移っても、その分子がまわりのポリマーによって固定されていれば、二つの炭素原子は離れることができず、電子的励起エネルギーが振動エネルギーとして散逸する十分な時間的余裕が生れる。このことを如実にあらわした実験データを Fig. 13 に掲げる。Fig. 13 で明らかなように、CF₄ プラズマ中での二種の分解型ポリマーの膜減り速度は、ガラス転移温度の前後で大きく変化する¹²⁾。

ポリマー鎖に橋かけを十分につくって固定しても同様な効果が期待できるが、このとき、励起エネルギー散逸の時間的余裕をつくと同時に、励起エネルギーを積極的に受け取る Quencher をポリマー鎖に結合させることができれば、耐ドライエッチ性はさらに高くなるはずである。そこで、励起エネルギー Quencher としてはどのような化合物が適当であるかを考えてみよう。

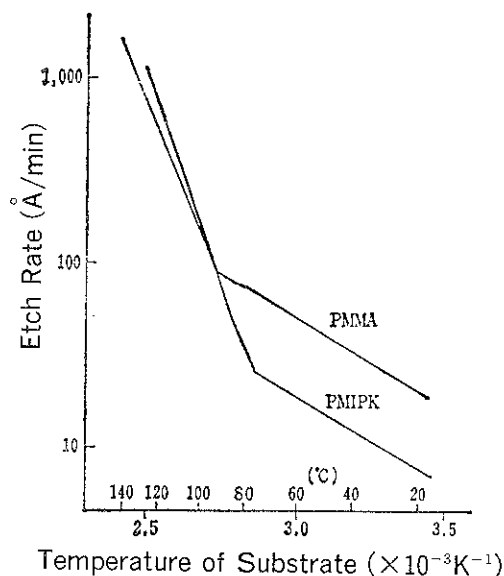


Fig. 13 Dramatic change of dry etch resistance at the glass-transition temperature PMMA and PMIPK in CF_4 - O_2 plasma.

6. 励起エネルギー Quencher

6.1 芳香族化合物

Fig. 12 をみると、特に耐ドライエッチ性が高いのは、ノボラック樹脂の薄膜であることがわかる。ノボラックは、フェノール類を $-CH_2-$ で連結したポリマー、即ち、主鎖に芳香族化合物を含むポリマーである。OMR-83 の場合は、環化ゴムを芳香族ビスアジド化合物で橋かけしたので、同じく、芳香族化合物を主鎖を含むポリマーである。OSR や SVR は橋かけ後も、芳香族化合物が側鎖についている。CMS は、橋かけによって芳香族化合物が主鎖にはいるはずであるが、おそらく、その数は少なく、大部分が側鎖に結合しているのであろう (Cl 原子を含むポリマーは一般に CF_4 プラズマに弱いので、その影響も出ていると思われる)。このように、芳香族化合物を主鎖を含むポリマーと側鎖を含むポリマーは、耐ドライエッチ性に関して、別々のグループをつくっているが、これは、ポリマーに与えられた励起エネルギーが芳香族化合物に流れ込む効率を反映していると考えられる。

芳香族化合物の低い励起状態は、すべて π 電子の励起によって生ずる状態で、これは、 σ 電子によって生ずる励起状態にくらべて常に低いから、ポリマー薄膜の励起エネルギーは、芳香族化合物に流れ込むことになる。即ち、芳香族化合物は励起エネルギー・トラップとして作用する。そして、励起エネルギーを Quench するのであ

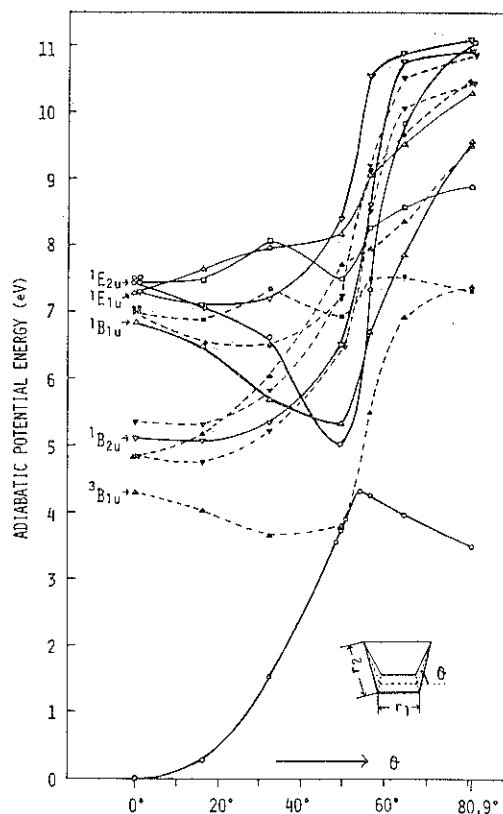


Fig. 14 An example of electronically excited energy quenching mechanism by aromatics, see foot note*.

る。Fig. 14 に最も簡単な芳香族化合物であるベンゼンが励起エネルギーを熱エネルギーに変える機構の一例を示す¹³⁾。Fig. 14 は、デュワーベンゼンを介する場合であるが、この他、ベンゼン異性体のベンツバレン、プレフルベンの場合にも同じような機構が見つかった¹⁴⁾。ベンゼンが開環する量子収率は極めて小さく、事実上、分解しないと見て良い。

芳香族化合物は、励起エネルギー Quencher として働くばかりでなく、酸素プラズマ中では、酸素原子と容易に反応し、しかも、直鎖状炭化水素で見られた分解型へ

* 横軸 0° はベンゼン、 80.9° はデュワーベンゼンの構造に対応する $1B_{2u}$, $1B_{1u}$, $1E_{1u}$ は光学吸収によって生成するベンゼンの励起状態でいずれも電子系の励起によって生ずる。(点線は三重項状態)。 $1B_{1u}$ と $1E_{2u}$ の励起状態ではベンゼン環はデュワーベンゼンを形成するように曲がる。 50° 位曲ったあと、基底状態に落ち、右へ安定化すればデュワーベンゼン、左へ安定化すればベンゼンに戻る。デュワーベンゼンは、常温でも活性化エネルギーを得て、山を越し、ベンゼンに戻る。それ以外の励起状態は、すべて、 $1B_{1u}$ を除いて、ベンゼンが最も安定である。 $1B_{1u}$ は、 50° 附近まで曲ったあと、基底状態に移り、左へ安定化して、ベンゼンに戻る。

の変化は起こらない。即ち、酸素原子を大量に消費しなければ分解に至らないという特徴を持つ⁹⁾。

6.2 水素結合を有する化合物

ベンゾフェノン¹⁰⁾は、ポリマーの光劣化を促進するが、2-ヒドロキシベンゾフェノンは、光劣化を抑制することが知られている。4-ヒドロキシベンゾフェノンに抑制機能は見られないから、これは、2-ヒドロキシベンゾフェノンが水素結合（水素橋、点線で示した）を形成するためであると考えられる。

最近、筆者らは、PMIPK と芳香族アジド化合物の混合溶液をスピコートして薄膜をつくり光や電子線を照

射した後、熱アニールすると Fig. 15 に示すような水素結合が形成されることを見出した¹⁶⁾。

それでは、なぜ、水素結合を形成すると励起エネルギー

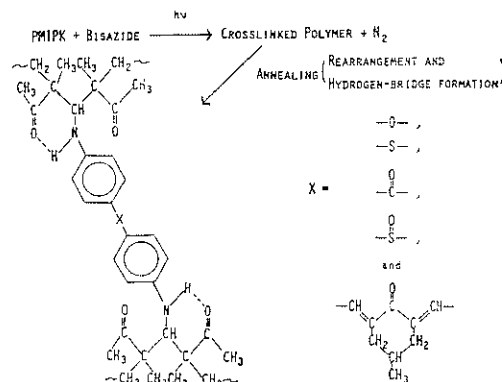
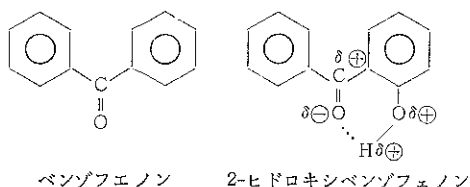


Fig. 15 Hydrogen bond produced in the film comprised of PMIPK and aromatic bisazide compounds by radiation.

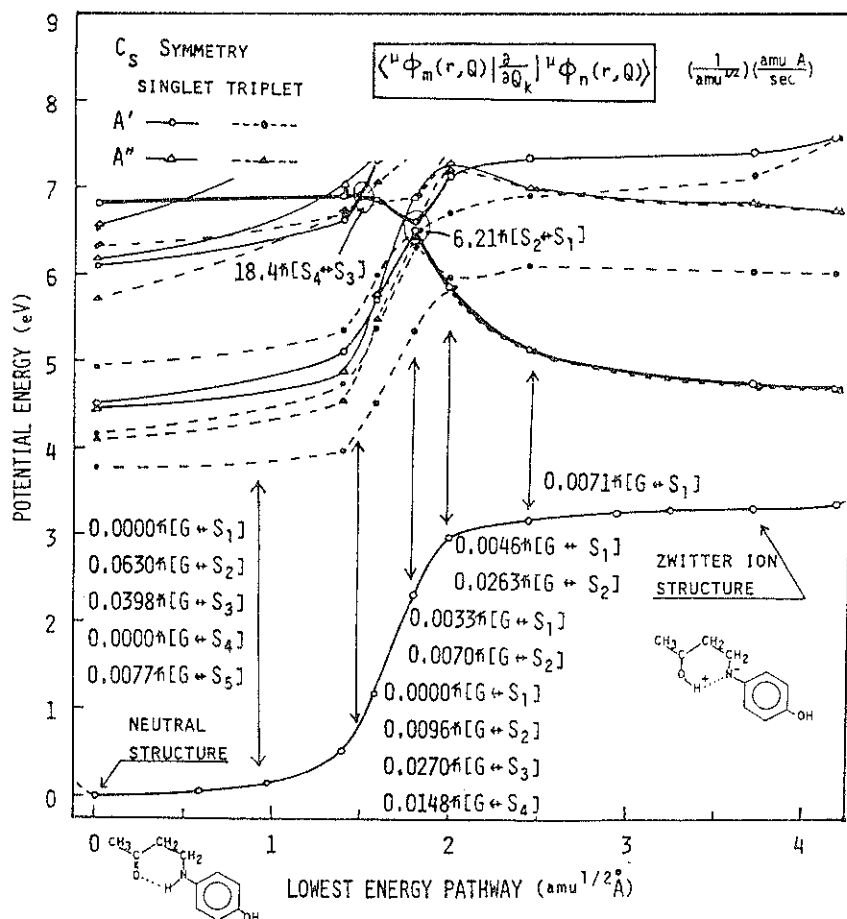


Fig. 16 Conversion mechanism of electronically excited energy to heat by hydrogen bond, see text.

ーが Quench されるのであろうか。Fig. 16 にその機構を示す¹⁷⁾。Fig. 16 の太線は、励起が水素結合部分に局在している励起状態である。この状態は右へ移るに従い、安定化する。横軸は、このエネルギー安定化に伴う分子構造の変化であるが、左端は通常の水素結合構造、右端は水素結合を形成している水素原子が、もともと結合しているN原子から離れて、PMIPK のC=O 基の酸素と結合した両性イオン構造である。即ち、水素結合部分に局在化した励起状態が生起すると、通常の水素結合構造は不安定となり、自動的に両性イオン構造を形成する。つぎに、基底状態に落ちると、両性イオン構造は不安定になり、水素結合構造の方が安定になるから、再び、左へと移る。即ち、水素結合を形成している水素原子は、これをはさんでいるN原子とO原子の間を行ったり来たりして、励起エネルギーを熱エネルギーへと変換するのである。

Fig. 16 の数値は、無輻射遷移の確率の平方根に比例する量である。太線のエネルギー超曲面は、所々で切れているが、その切れ目を無輻射遷移する確率が、それ以外の場所に比べて、非常に大きい値を持っており、太線に沿っての水素結合系の構造変化が容易に起こることを示している。

7. ドライ現像レジストの分子設計

半導体微細加工プロセスのトータルドライ化で最も困難であると考えられてきたのは、レジストの現像である。現在、使われているレジストは、すべて、レジスト薄膜が、光や電子線照射によって、溶媒（現像液）への溶解速度が変化することを利用してパターン形成を行っている。即ち、現像は完全な物理過程である。これにひきかえ、ドライ化が成功したエッチングは、ウェットプロセスの場合でも化学反応を利用してきたから、反応生成物が低下圧で気体であるような気相反応を選べば、最初から成功の可能性があったわけであり、また、レジスト膜の気相形成技術は従来から知られているプラズマ重合反応の応用であった。さらに、エッチングでは、レジストパターンをエッチングマスクとして化学反応を行っているが、もし、レジストのドライ現像を単純に有機薄膜のエッチングと考えるのであれば、予め、マスクをつくっておく必要がある。このような、マスク付ドライ現像は多層レジストやイオンビーム描画法などで報告されている²³⁾。しかし、普通、レジストのウェット現像に際してマスクを用いることはないから、真のドライ現像はマスクレスでなければならない。また、ドライ現像で得られたレジストパターンは、ウェットプロセスで得られるパターンと同等かそれ以上の解像力、パターン形状、

耐ドライエッチ性を持つものでなければならないことは当然である。

それでは、このような困難を克服してドライ現像を実現するには、どうしたらよいだろうか。次に、筆者らの研究を簡単に説明しよう。

まず、半導体微細加工プロセスへの取り入れやすさから、ドライ現像はプラズマプロセスを用いるのが適当であると考えた。なぜなら、低温プラズマを用いたエッチング技術は広く普及しており、Si ウェーハの全面を均一にエッチングできる装置がすでに市販されているからである。この装置の性能はレジストのアッシング装置に較べて格段に向上しており、うまくいけば、同じ装置を現像とエッチングに共用できる可能性がある¹⁶⁾。

低温プラズマによって、ドライ現像を行なうとすれば、これは、当然、化学反応を利用することになる。このことは、物理過程のみによる現像が有効であった従来のレジストとは全く異った化学的性質を持つドライ現像レジストを新しくつくらなければならないことを意味している。具体的には従来の現像が、レジストパターンを形成するために、有機薄膜の不要な部分を溶解除去していたのであるから、ドライ現像では、この不要な部分を反応によって除去すればよい。即ち、レジスト薄膜の選択的マスクレスエッチングを行なえばよいのである。これは、光や放射線が当たった所だけ（ポジ型レジスト）あるいは当たらない所だけ（ネガ型レジスト）を、プラズマによって選択的にエッチングすれば実現できるはずである。もちろん、通常のレジストは、このような性能を持っていないから、新しくドライ現像レジストを創製するための分子設計を行わなくてはならない。ここで、これまで長々と論じてきた理論的考察が役立つことになる。というのは、ドライ現像レジストが持つべきであると考えられる特異なプラズマ反応性を現わす物質は、これまでに知られていないから、良く行なわれるような、何か似た性質を持つ既存の物質をお手本にする、いわゆる経験的方法を使うことができないからである。このようなわけで、世界各地の研究室から出てきたドライ現像レジストの組成は、それぞれ全く異っている。この方面の事情については、著者が別に解説したので、興味のある方は参照されたい²³⁾。

さて、5. で述べたように、レジストの耐ドライエッチ性にはポリマーの種類によって大きな差がある。その大きな差が出てくるメカニズムについては、我々は、これまでの考察によってすでに良く知っている。即ち、低温プラズマ中で、ポリマー有機薄膜が分解される最大の原因は、励起状態への遷移が起こるからであった。酸素プラズマ中で橋かけ型ポリマーがエッチングされるの

も、分解型ポリマーへと構造が変化するためであった。しかし、励起状態に遷移したとしても、分解反応が起こる前に励起エネルギーを熱エネルギーに変えてしまうことができれば、分解反応は起こらない。即ち、分解反応を起こさないためには、①励起エネルギー Quencher をレジスト薄膜中につくっておくこと、② Quencher への励起エネルギー移動効率を良くするためには、これをポリマー側鎖としてよりも、むしろ主鎖に入れておくべきであること、③励起状態での寿命を出来るだけ長くして、励起エネルギーが熱エネルギーへ変化する時間的余裕を十分与えること、が必要である。この3つの要件の各々については、これまでに、十分、考察した。マスクレソドライエッチングを実現させるためには、④：光や電子線照射によって、①、②、③の要件を満たす化学変化をレジスト薄膜中に起こせばよい（ネガ型レジスト）、あるいは、⑤：①、②、③の要件を満たしているレジスト薄膜に光や電子線を照射することによって、①、②、③の要件を失わせれば良い（ポジ型レジスト）。このような考え方で分子設計されたレジストの微細パターンは①、②、③の要件を満たしているから、当然、耐ドライエッチ性が大きいはずである。

つぎに、半導体微細加工プロセスの立場から考えると、ドライ現像に要する時間はウェット現像と同じ程度の短時間で完了することが望ましい。但し、ウェット現像では、現像、リンス、乾燥の三工程が必要であるが、プラズマ現像では、初期排気と現像の時間だけを考えれば良い。レジストが有機薄膜である場合には、酸素プラズマを用いると最も大きなエッチング速度が得られるから、プロセス面からは、酸素プラズマによる現像が最も有利である。

以上の考察に従って、筆者らが提案したドライ現像レジストは、分解型ポリマー PMIPK と芳香族ビスアジド化合物の組合せである¹⁶⁾。このレジストに光や^{16, 17, 18)}電子線¹⁹⁾を照射することにより、①の要件を満たす水素結合系と芳香族化合物を、②の要件を満たす主鎖結合の形で、レジスト薄膜のポリマー鎖のネットワークに組み込むことができる。③の要件は芳香族化合物による橋かけによって満たされる。したがって、光や電子線を照射した部分の耐ドライエッチ性が著しく高くなり、その結果、酸素プラズマによるエッチレートは十分小さくなる。しかし、前述したように、酸素プラズマは、あらゆる有機化合物を酸化分解するから、強力な酸素プラズマと長時間にわたって相互作用すれば、どんな耐ドライエッチ性の大きいレジストでもアッシングされてしまう。したがって、この点からも、また、現像時間の短縮のためにも未照射部分のエッチレートはなるべく大きい方が

良い。PMIPK は、ガラス転移温度79°C以上でエッチレートが極めて大きくなる (Fig. 13) ので、この目的に適している。未反応のビスアジド化合物は、そのままでは、プラズマ中の電子線やイオンビームによって橋かけを起こすので、初期の頃は、これを、パターン露光後、加熱することによって除去していた。しかし、後に、芳香族化合物がベンゼン環程度であれば、アジド基を熱分解しておけば、照射部と未照射部のエッチレートの差は十分大きくなることがわかった^{16b)}。ポリマー薄膜中に単に混合しただけの芳香族化合物への励起エネルギー移動の効率は、側鎖に結合した場合よりも更に小さいからである。また、紫外可視スペクトルの変化から、アジド化合物の熱分解を第1の目的としたアニールによって、照射部分の水素結合系形成が促進されることがわかった^{16b)}。その結果、照射部分のエッチレートがさらに小さくなり、耐ドライエッチ性が向上することが証明された^{16a, 21)}。

このようにして設計されたドライ現像レジストのパターン形状は Fig. 17 に示すように、切り立っており、半導体微細加工プロセスに極めて望ましい形になっている。残膜率は90%以上であって、ウェットプロセスの場合と変わらない。解像力は、市販の電子線描画装置の限界である。0.1 μm line and 0.2 μm space pattern が

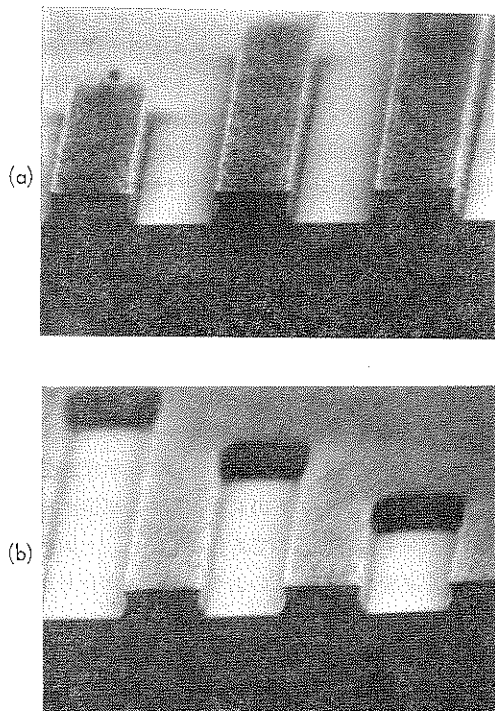


Fig. 17 Dry developed resist patterns 2 μm line and space,
(a) island and (b) window.

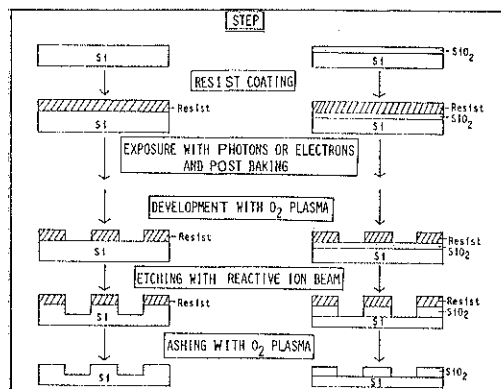


Fig. 18 Totally dry-processing utilizing dry developable resist in the etching of Si or SiO₂ thin layer.

容易に得られる¹⁹⁾。筆者らは、このドライ現像レジストを用いて、Si と SiO₂ のエッチング加工を Fig. 18 に示すトータルドライプロセスで行った^{16a, 21)}。

8. 終わりに

筆者の研究室では、数多くの化学反応を「反応に関与する電子と原子核の座標を独立変数とする Schrödinger 方程式を解く」という方法で、長年にわたって研究してきた。その研究の蓄積が、このような実用性のあるドライ現像レジスト²²⁾の分子設計に寄与できたことを大変うれしく思っている。筆者は、理論的研究と同時に、数多くの実験的研究も進めているので、レジスト薄膜や低温プラズマについての実際の知識を、豊富に持っており、それが、この成功のもう一つの要素であることは否定できない。理論屋の話は、とかく後講釈が多いとの批判を聞くことがある。しかし、常に Schrödinger 方程式から出発するという一見迂遠な研究方法は、完全な基礎から固めていく手法だけに、ドライ現像レジストのような特に経験的蓄積のない技術の開発には、実験技術と結びついた場合に極めて強力な武器となることを認識してほしい。優れた独創的技術を産み出すためには、実際の生産技術に携わる研究者が基本方程式から出発した理論的アプローチを同時に進めていくのが最も有効ではなからうか、と筆者は考えている。この小文で解説したように、コンピュータの発達によって、今ではそれも大して困難なことではない時代になったと言えよう。

文 献

- 1) (a) 半導体プラズマプロセス技術, 菅野卓雄編, 産業図書, 東京, (1980); (b) 超 LSI 時代のプラズマ化学, 電子材料編集部編, 工業調査会, 東京 (1983).
- 2) K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima and Y. Urano: J. Phys. D: Appl. Phys. **17** (1984) 1727.
- 3) 高柳和夫, 市川行和, 第12回薄膜表面物理セミナー「低温プラズマと薄膜」応用物理学会, 東京 (1983) p. 1-1.
- 4) S. Oikawa, M. Tsuda, N. Ueno and K. Sugita: Chem. Phys. Lett. **74** (1980) 379.
- 5) R. G. Brault and L. J. Miller: Proc. Int. Conf. Photopolymers, Ellenville, Society of Plastics Eng. (1979) p. 91.
- 6) M. Tsuda and S. Oikawa: J. Polymer Sci. Polymer Chem. **17** (1979) 3759.
- 7) G. N. Taylor and T. M. Wolf: Proc. Int. Conf. Photopolymer (1979) p. 175.
- 8) J. R. Hollahan and A. T. Bell: Technique and Application of Plasma Chemistry, Wiley, New York (1974) p. 27; 松本 修, 低温プラズマ化学, 南江堂, 東京, (1976) p. 14.
- 9) M. Tsuda, S. Oikawa, S. Ohnogi and A. Suzuki: Proc. Int. Conf. Microlithography, Delft Univ. Press. Amsterdam (1980) p. 553.
- 10) A. T. Pudziański and G. H. Loew: J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 5443.
- 11) 文献 1) (a) (1980) p. 327.
- 12) 文献 1) (b) (1983) p. 130.
- 13) M. Tsuda, S. Oikawa, K. Kimura: Int. J. Quantum Chem. **18** (1980) 157.
- 14) S. Oikawa and M. Tsuda: J. Am. Chem. Soc., **106** (1984) 6751.
- 15) (a) M. Tsuda, S. Oikawa, W. Kanai, K. Hashimoto, A. Yokota, K. Nuino, I. Hijikata, A. Uehara and H. Nakane: J. Vac. Sci. Technol. **19** (1981) 1351; (b) M. Tsuda, S. Oikawa, A. Yokota, M. Yakota, W. Kanai, K. Kashiwagi, I. Hijikata and H. Nakane: Polymer Eng. Sci., **23** (1983) 993.
- 16) M. Tsuda and S. Oikawa: Jpn. J. Appl. Phys., **21** (suppl. 21-1) (1982) 135; M. Tsuda, M. Yabuta, S. Oikawa, A. Yokota and H. Nakane: Proc. Int. Ion Eng. Congress. Kyoto, IONICS, Tokyo (1983) p. 1483.
- 17) M. Tsuda, S. Oikawa, W. Kanai, A. Yokota, I. Hijikata, A. Uehara and H. Nakane: J. Vac. Sci. Technol. **19** (1981) 259.
- 18) M. Tsuda, M. Yabuta, K. Yamashita, S. Oikawa, A. Yokota, H. Nakane, K. Gamo, and S. Namba: J. Vac. Sci. Technol. **B3** (1985) in press.
- 19) M. Tsuda, A. Yokota, K. Kashiwagi, M. Yabuta, S. Oikawa, W. Kanai and H. Nakane: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) 1215.
- 20) M. Tsuda, S. Oikawa, M. Yabuta, A. Yokota, and H. Nakane: Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) 259.
- 21) D. Fanvel and S. Gonrrier: Microcircuit Engineering **83**, (H. Ahmed, et al. ed.) Academic Press, London (1983) p. 381.
- 22) 津田 穰, 応用物理 **52** (1983) 110.