

半導体の歴史

—その22 20世紀後半 超LSIへの道—
ホトリソグラフィ技術と、その成り立ち

株式会社フローディア
代表取締役社長
おくやま こうすけ
奥山 幸祐

前稿の電子ビーム開発に続いて、超LSI共同研究所のもう一つの大きな成果はステップ式縮小投影露光装置（ステッパー）の開発である。この装置は1980年代から凡そ20年間、半導体素子加工の中心技術となる。この装置開発に超LSI共同研究所が大きな役割を果たす。超LSI共同研究所の特徴は、単に研究所に研究員を集めて研究を進めた事ではなく、むしろ研究所が核になり、日本国内の半導体製造メーカー、材料メーカー、装置メーカー、及び国家機関を1つに結集し、電子ビーム装置やステッパーの開発に向け有機的に結合させたことにあるように思われる。その結果として、この国家プロジェクトが完了した後の1980年代から1990年代に、日本は世界一の半導体生産国になるのみではなく、電子ビーム、ステッパーなどの半導体装置やウェーハ、レジストなど半導体材料の製造装置産業も世界一へと育っていく。そして、ここで育まれた技術は他産業へと波及し、日本産業に大きく貢献することになる。後年、日本の半導体製造そのものが振るわなくなった後も、日本の半導体製造装置産業は半導体製造装置、材料を供給し続けることで世界の半導体製造を支え続けている。超LSI技術研究組合が日本特有の技術革新の心意気を大きくステップアップさせた賜物とも言える。

本稿では超LSI共同研究所が中心となったステッパー装置の開発について記載するに当たり、一旦、超LSI共同研究所の話から離れ、この装置を必要とするホトリソグラフィ技術の成り立ちについて触れる。

リソグラフィの発明

アロイス・ヨハン・ネポムク・フランツ・ゼネフェルダー（Aloys Johann Nepomuk Franz Senefelder）は1798年にリソグラフィ（lithography）と言う、一種の平版画手法を發

明する。ゼネフェルダーは、2年前のある日、油性クレヨンで石灰岩の上にメモを書き、後で、硝酸で洗い落とそうとしたがクレヨンの跡が残ってしまうこと、この跡の部分にはよく油が乗ることに気付く。この偶然がリソグラフィ原理の発見へとつながる。彼は油性インクで石灰岩上のクレヨン跡に書き、紙を押し付ける



アロイス・ヨハン・ネポムク・
フランツ・ゼネフェルダー

…
ことで紙にインクの形を転写することに成功する。板を彫ったりして凹凸を作らずに済む、平面のままの印刷用原版を作る平版印刷法の発見である。その基本原理は、物体（この場合は石灰石）の表面に膜（この場合は油性膜）が残る所と残らない所を、化学反応を利用して作り、この膜の絵柄を利用して任意の文章や絵などを版画として描くことにある。この平面版画の原理は、その後の写真技術、及び214年後の今日、数10nmの電子デバイスの加工を可能にする半導体製造技術のホトリソグラフィの基本原理と言える。彼は更に実験を進め、石灰石の上に耐酸性の脂肪クレヨンで字を書いた後に、上からアラビアゴムと硝酸の混合液からなる弱酸性溶液を塗ることで石灰岩に化学変化を起こさせる方法を編み出す。クレヨンで書いた部分には脂肪と硝酸が反応して脂肪酸ができ、脂肪酸は石灰岩の中のカルシウムと反応して油性インクの乗りやすい脂肪酸カルシウムができる。一方クレヨンで書かなかった部分には水を保つアラビアゴムの皮膜ができる。この石板の上に水をたっぷり乗せ、ローラーで油性インクを押し付けると、クレヨンで書いた部分にはインクが乗り、書かなかった部分は親水性の皮膜によって水が油性インクをはじいて、結果クレヨンで書いた部分だけにインクが残り、この上から紙を押し付ければインクが紙に移り、文字の版画が完成する。水と油の反発作用を利用した版画方法である。彼は石灰岩やクレヨンを化学変化させる方法と、インクを石板から紙に転写するプレス機の仕組みを研究し、これを完全なものとしている。2年後の1798年に完成した印刷術を彼は「ストーン・

「プリントイング」「ケミカル・プリントイング」と呼んだが、フランス語による「リソグラフィ」がより広まる。

ホトリソグラフィ

ゼネフェルダーの発明したリソグラフィに興味を持ち、リソグラフィ技術における化学変化を光で起こさせるホト(光)リソグラフィの研究をつけたのがフランスのジョセフ・ニセフォール・ニエプス(Joseph Nicéphore Nièpce)である。1822年、アスファルトの一種であるビチューメンの感光性を利用して、それをラベンダー油に溶解して金属板(スズと鉛の合金または銅板)や石板に塗布し、粗いながらも光画像を作成したのが最初である。この感光性樹脂は感光度が弱く、8時間以上もの露光時間を必要としたが、ニエプスはこの方法をヘリオグラフィ(太陽の描く絵)と名づけている。1826年には、ニエプスはこれを使って銅のプレートで実験を試みる。この原理は写真製版技術の基礎となる。その後、ニエプスと共に研究していたダゲールが1837年、ヨウ素蒸気で感光性を与えた銅板をカメラ・オブスキュラに装着して10分程度光を当て、それを取り出して水銀蒸気で現像すると細部まで明瞭な画像を定着させることのできるダゲレオタイプを開発し、これが写真技術の始まりとなる。カメラ・オブスキュラはレンズを取り付けた暗箱を使用して風景などを写し出す装置であり、紀元前4世紀頃にアリストテレスがその原理を考えたと言われ、16世紀半頃に作られたものである。19世紀半ばから写真技術は急速に発展したが、現在の写真是銀塩の感光性を利用したものであり、感光性樹脂を利用したものではないが、ニエプス、ダゲールらが先駆した感光性樹脂を利用したホトリソグラフィ技術は写真製版印刷へと繋がって行く。1867年、ポアトヴァンがゼラチンとクロム酸アンモニウムを用いて、露光によるゼラチン層の凹凸を利用しインキ付着の濃淡をつくるコロタイプ印刷法を開発し、更に1930年代にはドイツでジアゾ基の光分解を利用した感光性樹脂が開発されていく。そして1950年代から60年代にかけて、世界中の印刷業界において感光性樹脂の研究に勢いがつき、アクリル系感光性樹脂やナイロン系感光性樹脂などが開発され、その後も改良が続けられる。この様にして、感光性樹脂を用いた印刷技術であるホトリソグラフィ技術が立ち上がってくる。IC、LSIはホトリソグラフィ技術でSiウェーハ表面に電子回路を描き、その絵に沿ってSi表面やその上に形成した膜のエッチング加工や選択的な領域へのイオン打ち込み、不純物拡散などを繰り返すこ



ジョセフ・ニセフォール・ニエプス

とで形成される。このホトリソグラフィ技術と、それによる微細化技術の発展が無ければ、今日のLSIは生み出されることは無かったとも言える。

半導体素子へのホトリソグラフィ技術応用

最初にホトリソグラフィ技術を半導体素子の加工に用いたのは1959年であり、フェアチャイルド半導体社創業時の8人のひとりであるジーン・ヘルニ(Joan Hoerni)である。「半導体のはなし9」でも触れたが、同年5月にSi接合型トランジスターの製法としてSiプレーナートランジスタのプロセスを発表するとともに特許



ジーン・ヘルニ

化している。これは、選択拡散法を活用したトランジスターの製法である。Si基板を熱酸化して表面にシリコン酸化膜(SiO₂)層をつくり、これを拡散マスクとして用いる技術で、このSiO₂層にホトリソグラフィ工程で窓孔をあけて、この窓孔から拡散を行い、1工程の拡散が終わることに、再びSiO₂層を表面に形成し、窓孔をあけて、ここから拡散することを繰り返すプロセスである。これをベース層、エミッタ層と必要回数順次上面から選択拡散を繰り返してゆき、Si基板をコレクタとすることによってトランジスターが構成されるというプロセスを確立している。ここでのホトリソグラフィ工程とは、Si表面に形成したSiO₂膜上に感光性樹脂(レジスト：物理的、化学的な処理に耐える(resist)、保護膜と言う意味)を塗布するレジスト塗布工程とレジストの安定化のための熱処理であるプリベークを行うレジスト処理工程から始まる。露光装置を使用して、マスクに形成されているトランジスター素子の像を、ウェーハ上に塗布したレジストに転写する露光工程、その露光工程後にプリベークと呼ばれる熱処理工程をへて、レジスト像を形成するため現像工程および現像後のレジスト像の安定化のためのポストベーク工程まで含めたウェーハ処理工程と、これによってエッチングしたくない部分のSiO₂膜上に形成されたレジストをマスクにして、レジストから露出している部分のSiO₂膜をフッ酸(フッ化水素)溶液などで化学的に溶解することでSiO₂膜を選択的に窓孔を開けるエッチング工程、開口後に残されたSiO₂膜上のレジスト膜を除去するレジスト除去工程までの一連の工程を総称している。

1959年にヘルニがプレーナー技術を発表した翌年には、日本国内の電気関係メーカーと印刷会社から、当時の日本光学工業(後のニコン)にマスク製作用レンズについての問い合わせが来るようになる。要求仕様は光学レンズの限界を超える高解像度である。日本光学は、印刷会社で使用

されていた当時の写真製版用レンズでは、その要求仕様に応える事ができないことが分り、高解像用レンズの開発に取り掛かる。レンズの仕上げに苦労しながら、1962年にはマスク製作用レンズ「ウルトラ・マイクロ・ニッコール 105mm F2.8」を開発している「ウルトラ」と言う命名からも、その苦労が窺い知ることができる。このレンズの開発が、日本における半導体用ホトリソグラフィ技術開発の第一歩と言える。また、この時期に日本光学工業では、もう一つ、重要な技術開発を成し遂げている。1961年に国産初のルーリングエンジンを開発している。「ルーリングエンジン (ruling engine)」は、回折格子を製造するための工作機械で「回折格子刻線機」のことである。当時は半導体製造装置とは関係のないこの装置は、後のステッパー装置開発に役立つことになる。

半導体製造における加工可能な最少寸法はマスクに形成されている像を Si ウェーハ上に転写する露光装置の精度とそれを用いたホトリソグラフィ技術によって決まる。ヘルニがホトリソグラフィ技術を応用したプレーナー技術を特許化した1959年頃の加工寸法は20~30 μm 程度であったが、「半導体のはなし9」以降に示したように、その後のプレーナー技術応用の発達により単体トランジスターから IC、LSI へと高集積化を果たし、17年後の1976年に日本で超 LSI 技術研究組合が設立した頃には加工可能な最小寸法は 3 μm である。更に、その20年後の1996年頃には 0.25 μm が開発されていることから、この加工寸法縮小は留まることなく進められおり、今日まで驚異的な LSI の高集積化が図られている。ホトリソグラフィ技術の進歩による加工精度の向上が、この高集積化の原動力となる。この中で露光工程では露光装置の光学系、機械系技術やマスクの材料、構造、そしてレジスト膜材料の発展が大きく寄与する。

露光装置（アライナー）

半導体素子の露光装置として最初に用いられたのはコンタクト・アライナーである。この装置はレジストを塗布したウェーハの上に、ウェーハと同寸のマスクを隙間なく密着（コンタクト）して重ね、平行光線を照射することで、レジストにマスク像を転写する方式である。まずマスクのパターンとウェーハ上のパターンとの位置合わせ（アライメント）を行うため、ウェーハと数 μm のギャップを置いてマスクを対向させ、ウェーハのパターンにマスクのパターン位置が合ったら両者を密着させる。この時密着している部分を減圧して更に密着性を高めた後にマスクの上から水銀ランプで光を当てて露光する。当時、解像度よりもアライメントに主眼をおいたことから、露光装置を「アライナー」と呼び、その時のなごりで、今日の装置でもその呼称が使われている。コンタクト露光はシンプルであるにもかかわらず、1 μm 位のパターンまで形成することができるが、

位置合わせ後に密着させるときに若干の位置ずれが起ることやマスクとウェーハの間にゴミが挟まると、マスクに欠陥が生じやすい欠点を持っている。1970年代の初めまでは主力として使用され、1K、4K、16K の DRAM はこのアライナーで生産されている。

その後、近接（プロキシミティ）アライナーが開発される。1973年にはキヤノンから PLA-300 が発売されている。レジストを塗布したウェーハとマスクを密着せずに 10 μm から 30 μm 程度の隙間（プロキシミティ・ギャップ）を開け、その上部から平行光線を照射して露光する方式である。マスクとレジスト表面が接触することがなくなり、マスク寿命が長くなると共に、レジストへのダメージがなくなり、半導体製品歩留まりが飛躍的に向上する。一方、密着による欠陥は解決されるが、密着していないために解像度が 4 μm 程度と落ちる欠点をもつ。

マスクとウェーハを非接触にしながら解像度を保つ方法として投影（プロジェクション）アライナーが開発される。微細な回路パターンを転写するために、マスクとウェーハの間にプロジェクション光学系を配置したアライナーをプロジェクション・アライナーと呼ぶ。プロジェクション光学系の特性からは等倍型、縮小型に分類され、機械系的な分類からは検査式、ステップ式（通称：ステッパー）、走査ステップ式（通称：スキャナー）に分類される。等倍型はマスクとウェーハ間の光学系がミラー系で構成されたシステムでありマスク像を等倍でウェーハ全面に一括投影する。これに対し、縮小系はマスクとウェーハ間に縮小投影レンズを設け、マスク像をウェーハ上で分割された一部分に縮小投影し、露光をウェーハ上で繰り返すことでウェーハ全面の露光を行うシステムである。この分割露光により1回の露光当たりの露光面積を縮小することで、解像限界が大幅に向上する。その一方で1枚のウェーハ上で露光を繰り返すことになり、それまでの一括露光に比べ生産性が悪くなる。部分露光による生産性を上げるための機械系の技術開発は次稿に触れる。

最初の等倍プロジェクション・アライナーは1973年で、パーキンエルマー社によって発表されている。その光学系はミラーを用いた反射光学系を使用している。この光学系ではレンズを使わずに、凹面鏡と凸面鏡により像を投影し、投影する像のうち最も解像度の良くなる円弧状の部分だけを使い、マスクとウェーハを同期させて等速で移動しながら円弧状のスリット部を機械的に走査するスキャン方式で行われる。レンズによる色収差が無いこと、解像度の高い円弧状のイメージフィールドだけを使うこと等で精度をあげて、2 μm 程度のパターンまで解像でき、1980年前後の半導体素子加工を支え、64k、256k の DRAM の生産に使われている。

1980年初期から1990年後半までのほぼ20年間の長い間、

活躍したのがステップ式縮小プロジェクション・アライナー（ステッパー）である。このステッパーのルーツはコンタクト・アライナー用のマスクを製作する時のホト・リピーターと言う縮小投影露光装置になる。国内では1976年にキヤノンが縮小投影露光光学系を搭載したプロジェクション・アライナーを発表している。当時、ステッパーと言う言葉がなかったため、ファインパターン・プロテクション・マスクアライナーと呼ばれ、ステッパーの草分け的存在となる。本格的なステッパーが出現するのは1978年である。アメリカのGCA社と日本のニコンが発表している。ニコンの装置は超LSI共同研究所が開発依頼したものである。縮小投影露光では光学系にレンズ系を用いる。コンタクト、プロキシミティ、等倍ミラー・プロジェクション露光の光露光装置では超高圧水銀灯を光源にg線(436nm)、紫外域のh線(405nm)、i線(365nm)が用いられていたが、ステッパーでは、レンズの硝材（レンズの材料）の未成熟からg線に戻って始まり、レンズ系の紫外域の硝材開発が進んでからi線に移行している。その後、硝材が石英になるとKrFエキシマレーザー(248nm)、さらに硝材に萤石が開発されるとArFエキシマレーザー(193nm)へと移行して、今日に至っている。レンズ系の硝材の進歩に伴って光源の短波長化が可能になっている。

縮小露光では画面の大きさが限られるため、一括露光ではなく分割露光となる。マスク（レチクル）にはチップ1個分か4個分の電子回路レイアウト図を1ショットとして描かれ、この1ショット分を1/5か1/10に縮小したパターンをウェーハ上的一部分に投影する。1枚のウェーハ上で1ショット分の露光の繰り返しをステップでウェーハを移動させながら行われる。その動作はステップ、位置合わせ（アライメント）、露光、そして次のエリアへのステップの繰り返し（ステップ・アンド・リピート）になる。このためステップ式縮小プロジェクション・アライナーのことをステッパーと呼ぶ。

1980年前後に光学系が等倍系から縮小系に移行していくことにより、光露光の解像度限界の考え方が大きく変わることになる。それまでの等倍プロジェクション露光では、ウェーハ全面を一括で露光する為に、ウェーハ全面の平坦性を考慮し焦点深度を大きくする必要があり、この焦点深度の大きさを確保することを前提に解像度限界を決定している。ステッパーの出現で縮小系に移行したことにより、1ショット分の限られた面積内の焦点深度を確保すればよくなる。その後のスキャナーでは個々のショットをスリットでスキャンしながら焼き付ける方式なので、露光サイズがスリット面積となり、露光面積が更に小さくなることで、焦点深度に対する制約は大きく緩和されていく。

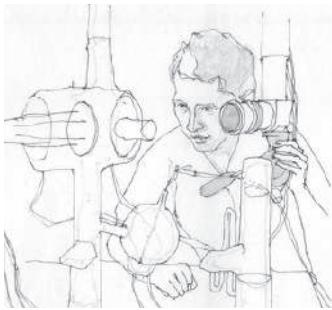
世界を変えた縮小投影露光技術

解像度と焦点深度との関係は光の波長 λ とレンズの開口

数NA（numerical aperture）の関数である。開口数NAは、縮小投影レンズからウェーハ表面に入射する光線の光軸に対する最大角度を θ 、縮小投影レンズとウェーハの間の媒質の屈折率をn（通常の空気ではn=1、大気圧が変化すると空気の屈折率は変化する）として、 $NA = n \cdot \sin \theta$ で表される。NAは焦点を絞った時のレンズ口径を指しているが、媒質の屈折率nのパラメータであることからレンズの明るさを示すと考えるのが正しい。解像度（分解能）は、「レーリーの式」（Rayleigh criterion）から、縮小投影レンズの開口数と、光の波長で決まる。波長を λ とすれば、解像度 δ は $\delta = k_1 \times \lambda / NA$ （k₁は係数）で表される。焦点深度dは $d = k_2 \times \lambda / NA^2$ （k₂は係数、通常0.5）で表される。解像度は波長に比例し、開口数に反比例する。焦点深度は波長に比例し、開口数の2乗に反比例する。解像度は小さいほど、焦点深度は大きいほど鮮明な画像が広い面積で得られる。縮小投影レンズのNA（開口数）が大きいほど、焦点深度は浅くなり、高解像度が得られる。解像度を向上させると、焦点深度は浅く（悪く）なり、解像度を向上させるには、焦点深度を浅くしなければならない。解像度を上げるにしたがい焦点深度は浅くなり、ウェーハの平坦度を厳しくしてフォーカスズレに注意する必要がある。焦点深度が浅い（ピント合せの幅が狭い）ほど、ウェーハの平坦化が必要になる。

1976年頃、等倍プロジェクションが使われ出した頃、ウェーハ全面に鮮明な画像を印刷するために必要な焦点深度として、半導体メーカーは、解像度の3倍の焦点深度を求める。解像度 $\delta = k_1 \times \lambda / NA$ 、焦点深度 $d = k_2 \times \lambda / NA^2$ の式に、解像度×3=焦点深度を代入して、 $3 \times (k_1 \times \lambda / NA) = k_2 \times \lambda / NA^2$ ここで、定数 $k_1 = 1.0$ 、 $k_2 = 0.5$ を入れて、この方程式を解くと、 $NA = 1/6 \approx 0.167$ が得られる。解像度=波長/0.167となるので、当時の解像度と焦点深度のトレードオフからの解像度限界は、g線(436nm)で解像度は2.6μm、i線(365nm)で解像度は2.2μmが限界と考えられる。このため、専門家たちは1980年代以降に2μmのプロセス世代からは光露光装置の限界により、X線や電子ビームが光露光装置に取って代わるものと考える。1975年に超LSI共同研究所設立に当って開かれた分科会で、研究所の目標の1つに電子ビーム装置が取り上げられた背景はここにある。翌年、研究所が発足し、第3研究室の室長となった武石喜幸らは、この光露光の限界説に疑問を持ち、光露光の将来性を確信し、電子ビーム装置の開発と並行し、縮小投影を用いた光露光装置、ステッパーの開発を進めて行くことになる。

その後、1970年代の大半の専門家の予想が外れ、X線・電子ビーム技術とならず、縮小投影露光という光露光技術での対応が可能になっていく。実際には、光露光は今日の数10nmレベルの加工まで長期間使い続けられ、2011年の今日では、最先端のLSI製品の加工レベルは20nm前後に



武石喜幸

到達している。等倍プロジェクションからステッパー、スキャナーへと歩みを進め、縮小露光による露光面積が縮小されるに従い、ウェーハ表面の平坦化を気にしなければならない面積も小さくなり、それまでのウェーハ全面を対象にしていた焦点深度の制約が大幅に緩められる。縮小投影露光技術の出現が焦点深度を小さくしてはいけないと言うタガを大きく緩めたことにより、レーリーの式に則った解像度の縮小化が可能になり、その努力が、今日の加工技術を成している。光源波長 λ の短波長化、レンズとウェーハの間の媒質の屈折率nの増大によるNAの拡大化、補完技術の進歩による係数k1の縮小化などである。それらの技術革新と共に、ウェーハの平坦化技術の発展による更なる焦点深度への要求値の縮小化などが相乗効果を果たすことにより、今日の微細化を可能にしてきている。波長 λ の短波長化はg線以降の縮小投影レンズの硝材、マスク材料やレジスト・プロセスの開発が可能にし、屈折率nの拡大には近年の液浸技術などがある。k1の縮小化のための補完技術として、後述の位相シフトマスク技術、または近接効果などによって起こるパターン歪を修正するソフトウェア技術や制御技術の進歩がある。平坦化技術の進歩にはウェーハ上に塗布するホトレジスト技術、露光プロセス後のポストベークなどがあり、ウェーハ表面の局所部分の凹凸を平面化させるCMP (Chemical Mechanical Polishing、化学機械研磨)などのホトリソグラフィ以外の技術もある。縮小投影露光と言う露光技術の出現が、これらのホトリソグラフィ技術の道を拓いたのである。そして、露光装置が今日では半導体製造装置の中で最も重要で高価な装置となっている。また、縮小投影露光技術による露光面積縮小は微細加工の可能性を拡げただけではなく、ウェーハの平坦化への制約も緩和することになり、1980年代以降のウェーハ大口径化への道を開くことにもなる。

マスク

最初に用いられたマスクはエマルジョンマスクである。このマスクはベース材料となる青板ガラス材（ソーダライムガラス）の上面に、ゼラチンに感光体のハロゲン化銀を懸濁した乳液（エマルジョン）を塗布し、ベークすることで数 μm の厚さのエマルジョン層を形成した後に、写真のネガフィルムと同じく、露光、現像、定着を行うことで作製されることで、遮光部分がハロゲン化銀に光が照射され

てできた黒化金属銀で形成されたマスクである。数 μm プロセス世代のICの世代まではこのマスクが主流として使用されている。

その後、チップ上に形成される電子回路がICからLSIになるに従い高集積化するに従い微細加工が要求されてくると、エマルジョン層の数 μm の厚さによって解像度をあげることが難しくなり、クロム層（または酸化クロム）を用いたクロムマスクが用いられるようになる。クロムマスクの製法はシリコンウェーハ上にホトリソグラフィでトランジスターなどの電子回路を形成する手法と同様な手法である。平坦なガラス板にクロムをスパッターで0.1 μm 程度の膜厚で生成し、クロムの上にレジストを塗布して電子線描画装置で露光することでパターンを描画し、現像した後にクロムをエッチングするとレジストの無い部分はクロムが無くなり、最後にレジストを剥離すると出来上がるマスクである。残されたクロム領域が遮光部分になる。後年、更に微細化が進み、プロセスルールが180nm以下程度の高精細プロセスになると、マスクの基板となっていたソーダライムガラスも合成石英ガラスに入れ替わってゆく。通常のソーダライムガラスでは熱膨張による位置誤差が無視できず石英ガラスは熱膨張率が16分の1程度であることや、ソーダライムガラスでは光の透過率が350nmから落ち300nmではほとんど透過しなくなりためである。初期のホトリソグラフィでは、光源にg線(436nm)が使用されていたが、その後、加工構造の微細化に伴い、光源は短波長化が図られてきているが、ソーダライムガラス基板ではi線(365nm)が限界となり、KrF(248nm)からは合成石英ガラスが必須となる。

位相シフトマスク

微細化が進む中で、既存の露光装置の光源の波長で解像限界を過ぎても、なんとか、その装置で微細パターンを加工したいと言う要望から生まれてきた技術が位相シフトマスク (Phase Shift Mask) 技術である。この技術は1981年に露光装置の製造メーカーであるニコン（旧日本光学工業）の渋谷眞人から特許出願され、

1982年に公開特許広報として初めて公となる。同時期の1982年にIBMのレベンソン(M.D.Levenson)がIEEEのED誌に論文を投稿し、同時に特許出願、翌年に特許公開している。実際に利用されるのが1990年代の初め頃になる。この手法は、隣り合う回路パターン間に位相差を付けて露光することで解像限界を向上させるものである。マスク基板上の隣り合った回路パターンの一方には、ある厚さ、屈折



渋谷眞人

率の透明薄膜（シフター）を設け、隣接パターン間で位相差を付け、位相を180°ずらすことにより、光の干渉で劣化していた解像度、焦点深度を改善させる方法である。位相シフターで反転した強度分布を加えることで、回路パターンのコントラストが強調されることを利用するものである。シフターの薄膜材料は入射光に対して減衰を防ぐために酸化膜系が使われている。本来であれば、1年も先に考案した渋谷の名前を取り、渋谷型位相シフトマスクと呼ばれても良い所であるが、1990年代初期の実用化検討時期にレベンソンの論文を目にした研究者達の思い込みからレベンソン型位相シフトマスクと呼ばれるようになる。呼称に関しては後世の研究者達の目に付きやすい論文にまとめ上げたレベンソンに軍配が上がったことになる。レベンソン型位相シフトマスク以外にもハーフトーン型、エッジ強調型などがあるが位相シフト原理は同じである。ハーフトーン型マスクは、通常のクロム（Cr）マスクではCr層により光が遮蔽される部分から、わずかに光を漏らし、その洩れ光の位相を開口部分と逆位相にした位相シフトマスクであり、コンタクト穴の加工に力を発揮する。エッジ強調型はパターンのエッジにシフターを設け、エッジ部分の解像度を改善する手法である。これらの位相シフト技術は、まずは1990年代にステッパーにてi線の限界が見え、KrFエキシマレーザーに切り替わる時期にi線の延命策として活躍してゆく。

レジスト

初期に使用されていたレジストはゴム系感光性樹脂で、露光工程で光が当たっていない部分は元々キシリレン系有機溶剤に溶ける性質を有しているので、光が当たった部分が溶解せずに残るレジストをネガ型レジストと呼んでいる。コンタクト露光ではネガ型が用いられている。これとは逆に、光が当たった部分が現像工程で強アルカリ性溶液に溶解する感光性樹脂でできているレジストをポジ型レジストと呼んでいる。微細な工程では、解像力が高いポジ型レジストが有利である。初期のポジ型レジストはクレゾールノボラック系樹脂ベースとし、キノンジアジドを感光材とする樹脂が用いられている。ポジ型レジストはネガ型に比べて固く、マスクと密着することで傷が入り易いことから、近接（プロキシミティ）露光、または、その後の投影露光など、マスクとウェーハの非接触型の露光装置になって本格的に使われるようになるが、その後も長い間、微細加工を必要とする工程のみにポジ型、その他の工程はネガ型と併用してゆくことになる。ポジ型レジストが主流になると、高集積化の要求から高解像度が求められ、露光波長がg線（436nm）からi線（365nm）へと短波長化するにつれ、ベース樹脂は光透過率を向上するために、ノボラック樹脂が改良されてゆく。その後、更に短波長化の為にKrF（248nm）、ArF（193nm）が光源として使われてくると、光の強度が

弱く、紫外線だけではなく熱にもよく反応する化学增幅型樹脂が開発される。露光装置で紫外線にて反応させた後に、このレジストを加熱反応させれば、十分な露光で反応したものと同じ反応量が得られるものである。KrFではポリヒドロキシリレン系、そしてArFではこの化学增幅作用に合わせて、更に200nm以下の短波長での透過率確保の為にベース材料からベンゼン環を除かざるを得なくなり、ベンゼン環で確保していたエッチング工程でのドライエッチング耐性を確保する為にアダマンタン基、ノルボルネン樹脂などの導入が検討されてきている。

以上、今日までのホトリソグラフィの成り立ちに大雑把に触れたが、この中のステッパーの開発に、1976年に発足した超LSI技術研究組合／超LSI共同研究所とその関連メーカーが大きな役割を果たしてゆく。

（文中、敬称を略させて頂きます。）

参考文献

- 1) 垂井康夫著「世界をリードする半導体共同研究プロジェクト」工業調査会
- 2) 高橋一雄著「露光装置技術発展の系統化調査」独立行政法人 国立科学博物館 産業技術史資料情報センター
- 3) 「アロイス・ゼネフェルダー」 ウィキペディア フリー百科事典
- 4) 「ニセフォール・ニエブス」 ウィキペディア フリー百科事典
- 5) 「フォト マスク」 株式会社ソノコム
- 6) 間山省一著「超高圧水銀ランプ光技術情報誌「ライトエッジ」 No.15/特集 放電ランプ（1998年11月号）」
- 7) 「第6回 フォトマスク・リソグラフィー」 微細加工特論 Advanced Microfabrication
- 8) 「ルーリングエンジン1号機」 株式会社ニコンホームページ ニコンチャンネル 知られざるニコンの歴史
- 9) 「CANON 4X PROJECTION MASK ALIGNER (FPA-141)」 eBay Business & Industrial
- 10) 田口洋、高橋伸夫「半導体光露光装置は技術的限界を乗り越えたのか？－経営学輪講 Henderson (1995)」赤門マネジメント・レビュー9巻8号（2010年8月）
- 11) Rashmi C.Desai, M.D.Levenson, and J.A.Barker「Forced Rayleigh scattering : Thermal and acoustic effects in phase-conjugate wave-front generation」Physical Review A Vol.27, No.4 (April 1983)
- 12) 大久保信明「湿度制御 TMA による光デイスクリート基板用ポリマー素材のキャラクタリゼーション」エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社 Application Brief TA No.73 (2002.4)
- 13) 武藏篤彦著「ポリマー版画、感光性樹脂版による版画技法」京都精華大学紀要 第三十二号
- 14) 岡崎信次「微細加工技術の発展と感光性高分子材料の役割」フォトポリマー懇話会ニュースレター No.39

（挿絵 奥山 明日香）

次回

第24回 半導体の歴史
—その23 20世紀後半 超LSIへの道—
超エル・エス・アイ技術研究組合（3）