

光投影リソグラフィの波長極限を目ざすレジスト材料

Resist Materials for Ultimate-Short-Wavelength Optical Projection Lithography

後河内 透
T. Ushirogouchi

内藤 卓哉
T. Naitō

中瀬 真
M. Nakase

ArF (フッ化アルゴン) エキシマレーザ (193 nm) は、LSI の量産に適したもっとも短波長の光源であると考えられているが、この波長領域では、通常の芳香族化合物によるレジスト材料はほとんどその光を透過しない。他社からは脂環化合物レジストが発表されているが、芳香族化合物の優れた光化学、溶解性がこの波長領域のレジストにも必要不可欠であると考え、ArF エキシマレーザ露光に対して透明な芳香族化合物の探索を分子軌道計算により行ってきた。

ここでは、芳香族化合物の透明性の研究、および ArF エキシマレーザ露光に最適な芳香族レジスト材料を紹介するとともに、0.17 μm 幅の単層によるパターン形成例を報告する。

The wavelength of the ArF excimer laser (193nm) is thought to be the limit of a photo-exposure illumination suitable for the mass production of semiconductor devices. In this wavelength range, however, conventional aromatic components used in resist materials usually have extremely low transparency. Although other companies have reported aliphatic 193nm resists, we regard aromatic compounds, which have high photo-efficiency and good dissolution characteristics, as indispensable materials for resists at this wavelength range. We have therefore conducted a study to identify aromatic compounds that are transparent to ArF excimer laser irradiation, employing molecular orbital (MO) calculations.

This paper reports on our study of the transparency of aromatic compounds and on materials suitable for ArF laser exposure, and also describes the resist performance of a 0.17 μm size single-layer novel resist fabricated with these components.

1 まえがき

音声・画像処理をはじめとする急速なマルチメディア産業の発展は、DRAM をはじめとする高密度メモリ素子の需要を再拡大し、さらなる高密度化の要求を生み出している。また、高速・低電力駆動のロジック、CPU の発展などが、微細加工技術の新しいけん引車となる兆候も示してきている。

光を用いた微細加工 (光リソグラフィ) では、微細化要求にこたえ、露光波長の短波長化の一途をたどってきた。これは、縮小投影露光における解像性が光波長に依存するためであり、現在、波長 248 nm の KrF (フッ化クリプトン) エキシマレーザを用いた露光技術を 256 M ビット級 DRAM 以降に適用するため、各社とも研究にしのぎを削っている⁽¹⁾。

DRAM など LSI の量産に適した露光波長の極限は、空気中の酸素の光吸収の理由から、190 nm 近傍がこの限界であると言われ、波長 193 nm の ArF エキシマレーザ光が候補と考えられている。この波長における露光装置技術は、KrF エキシマレーザ露光技術の延長上にあり、実現の可能性がきわめて高い。一方、実際の半導体基板へのパターン転写に用いられ

る感光性材料 (レジスト) の場合、従来の光レジスト材料は、この波長領域ではまったく対応不可能である。それは、この波長領域では従来の材料は、感光に必要な光透過性が 1/30 以下に低下してしまうためである (1 μm 当たりの吸光度 30)。そのため、ArF エキシマレーザリソグラフィ技術においては、透明性の高いレジスト材料の早期開発がもっとも重要であるといっても過言ではない。

近年、富士通⁽²⁾、IBM 社⁽³⁾、松下電器産業⁽⁴⁾、日本電気⁽⁵⁾から、強い光吸収の原因となる芳香族化合物 (ベンゼン環) を含まない脂環化合物レジストが報告されてきている。しかしながら、芳香族化合物を用いて培ってきた光化学、溶解の化学を失うことは、同時に別の意味での性能低下も引き起こす原因になってきている。これに対し、当社は、従来の芳香族化合物で透明性を向上させる新規な手法を考案し、この波長領域での芳香族化合物の使用を他社に先駆けて提唱した^{(6),(7)}。

ここでは、この方法を用いた ArF エキシマレーザレジスト材料の、材料設計から 1 G ビット DRAM 級の線幅を目ざしたパターンニング例までを紹介する。

なお、この報告は、計算機を利用した材料設計・材料探索が有効な手段であることを示す一例である。

2 芳香族の光吸収と吸収波長の制御技術

芳香族化合物、いわゆるベンゼン環骨格は、レジストに耐熱性やドライエッチング耐性を与える基本骨格であり、また、光反応のアンテナの役割や、アルカリ溶解性を付与するために重要な役割を与えてきている。特に溶解性に関しては、芳香族アルコールの溶解性を変化させる技術、いわゆる“フェノール化学”の上に既存の高解像性レジストは成り立っている。筆者らは、ArF レーザ露光でも、芳香族化合物は必要不可欠であると考え、これらの短波長領域における透明性向上を試みた。まず、ベンゼン誘導体の光吸収の理論を分子軌道から理解することからはじめ、ベンゼン環の193 nm 付近の強い吸収帯は、ベンゼン環の光吸収による第一電子励起 ($\pi-\pi^*$ 遷移) のうち、分子の対称性から遷移が許容なものによって生じていることを見いだした。この吸収極大波長が、半経験的分子軌道計算⁽⁸⁾における、電子配座相互作用法 (CI 法⁽⁹⁾) を用いて、かなり良好に予測できることに着目し、表1に示すような、一連の芳香族化合物における吸収極大波長の依存性について MOPAC⁽¹⁰⁾ で計算した。

表1. 芳香族化合物の極大吸収 (計算値)

Calculated λ max for model aromatic compounds

化合物名	共役可能な二重結合数	遷移エネルギー (eV)	吸収極大波長 計算値 λ (nm)
ベンゼン	3	6.29	197
クロルベンゼン	3	6.09	203
ニトロベンゼン	3	6.00	206
メトキシベンゼン	3	6.05 6.04	205
スチレン	4	5.47 5.77	226 215
フェニルブタジエン	5	5.36 5.62	231 226
ナフタレン	5	5.50	225

表1の結果は、ベンゼン環に一般的な置換基を導入しても、吸収極大波長はほとんどシフトしないことを示している。しかしながら、ベンゼン環に対して共役 (二重結合が一つの平面上に一結合おきに並ぶことのできる状態) 可能な置換基の導入によって、吸収は大きく移動し、その共役の長さが長ければ長いほど長波長側にシフトすることがわかった。多環縮合芳香族化合物の場合、置換基が回転の自由度をもたないため、吸収帯幅は狭くなり、なかでも193 nm 露光にはナフタレン骨格が良好であることがわかった。

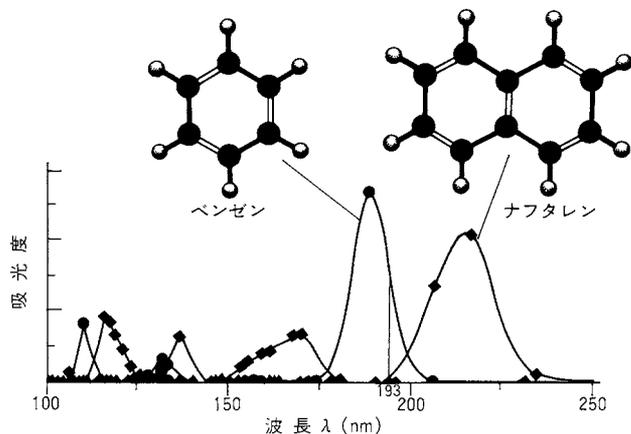


図1. シミュレーションによるベンゼンとナフタレンの吸収スペクトルの比較 ナフタレン化合物は193 nmの光透過性に優れることがわかる。

Simulated spectra of benzene and naphthalene

図1に ZINDO⁽¹¹⁾ でシミュレーションしたベンゼン環とナフタレン環の吸収スペクトルの比較を示す。

このようにナフタレン誘導体は、ArF エキシマレーザ用レジスト材料としてきわめて重要であり、われわれは、この、材料にナフタレン骨格を導入して193 nm 領域にスペクトルウィンドウを作る光吸収制御技術を、“吸収帯シフト法”と命名している。

3 吸収帯シフト法を用いたレジスト材料の実際

次に、実際に吸収帯シフト法を用いたレジスト材料の開発について述べる。ここでは、レジストを化学増幅型⁽¹²⁾で設計した。化学増幅型レジストは、光酸発生剤と酸触媒で可溶化する化合物、アルカリ可溶ポリマーからなり、露光によって発生した微量の酸を加熱拡散させ、その酸触媒反応によって溶解性を変化させる。そのため、光反応を化学反応で増幅する機構をもち、高感度であるという利点がある。

3.1 光酸発生剤

吸収帯シフト法の効果を実証するため、光酸発生剤を題材に実際のスペクトル測定と実験値との対応を試みた。

表2にベンゼン環またはナフタレン環をもっている光酸発生剤の、吸収極大波長の分子軌道計算による計算値、真空紫外吸収スペクトル測定による実測値 (透明な樹脂中での値) を示す。図2に実際のスペクトルを示す。表2には、それぞれの酸発生剤のポリメチルメタクリレート中での酸発生剤の量子効率⁽¹³⁾を同時に示した。表2から分子軌道計算による材料選択がかなり良い精度で可能であり、また、ナフタレン骨格をもっている光酸発生剤は、ベンゼン骨格の光酸発生剤よりも量子効率が2倍程度高いことがわかった。前者の量子効率が高い理由は、ナフタレン骨格の透明性が高いことに起因するものである。このようにナフタレン骨格をもっている光酸発生剤は、ArF エキシマレーザレジストに必須(す)な成分であ

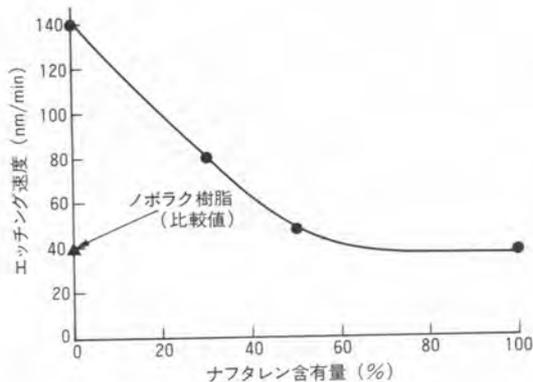


図5. ナフタレン含有率とドライエッチング耐性 ナフタレン含有率の上昇に従ってドライエッチング耐性は上昇する。
Plot of etching rate vs. naphthalene content

4 微細パターンニング

3章に示してきた光酸発生剤, 溶解抑制剤, ポリマーを組み合わせ, 乳酸エチルに溶解し, プロトタイプのArFエキシマレーザー用レジスト(ALR-1)を試作した。総計のナフタレン含有率は約30%である。

このレジストを $NA=0.55$ (レンズの開口数)のプロトタイプ投影装置で露光し, 120°C で2分間ベークした後, 0.056 規定のテトラメチルアモモニウムハイドロオキシドを含有したアルカリ現像液で現像し, パターン形成を行った。その結果を図5に示す。図6では, レジスト膜厚 $0.5\mu\text{m}$ で, $0.17\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターン形成ができることを示し

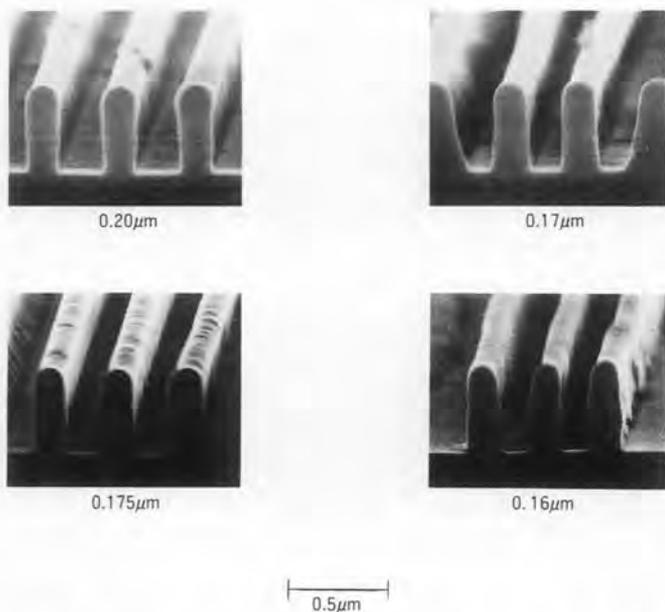


図6. ArFエキシマレーザー露光装置で形成したALR-1の微細パターンプロファイル $0.17\mu\text{m}$ までは問題なく解像している。
ALR-1 resist pattern profiles exposed using N.A.O.55 prototype ArF excimer laser lens

ている。これは, 1G ビットDRAM級の高密度デバイスの試作に使用できるパターン寸法である。

5 あとがき

吸収帯シフト法は, 193nm 領域で, これまで使用不可能と考えられていた芳香族化合物を使用可能にした。これにより, 単層ArFエキシマレーザーレジストの材料選択の幅が大きく広がり, かつパターン形成実験の結果は, 193nm リソグラフィが現実に近いものと成り得たことを示した。今後の課題は, さらに一段飛躍したドライエッチング耐性を達成していくことにある。これらを達成するためには, 単量体の共重合順などを制御する, より高度な高分子材料設計・合成技術が必要であり, 現在その研究に注力している。

謝辞

露光実験に協力いただいた㈱ニコンに感謝の意を表する。

文献

- Advances in Resist Technology and Processing X-XII, SPIE, 1992-94, 2193-5.
- M. Takahashi, et al: J. Photopolym. Sci. Technol. **7**, 1, pp.31-37 (1994)
- Robert D. Allen, et al: J. Photopolym. Sci. Technol. **7**, 3, pp.507-516 (1994)
- K. Yamashita, et al: J. Vac. Sci. Technol. **B11**(6), pp.2692-2696 (1993)
- K. Nakano, et al: SPIE, **2195**, pp.194-204 (1994)
- T. Ushirogouchi, et al: SPIE, **2195**, pp.205-213 (1994)
- T. Naito, et al: Jap. J. Appl. Phys., **33** (12B), pp.7028-7032 (1994)
- 米澤貞次郎, 他: 量子化学入門(上), 化学同人(1983)
- 米澤貞次郎, 他: 量子化学入門(下), 化学同人(1983)
- J.J.P. Stewart, et al: Research Lab. U.S. Air Force Academy, MOPAC (QCPE # 455): Colorado (1988)
- Anderson W. P., et al: Inorg. Chem., pp.2728-2732 (1986)
- H. Ito, et al: J. Vac. Sci. Technol., **B6**(6), pp.2259-2263 (1988)
- 浅川鋼児, 他: 吸収帯シフト法を用いた化学増幅ArFエキシマレーザーレジスト, 平成6年応用物理学会秋期大会要旨集, p.495 (1994)



後河内 透 Toru Ushirogouchi

1985年入社。次世代レジスト材料の研究・開発に従事。現在, 研究開発センター 材料・デバイス研究所主務。
Materials & Devices Research Labs.



内藤 卓也 Takuya Naito, D.Eng.

1991年入社。次世代レジスト材料の研究・開発に従事。現在, 研究開発センター 材料・デバイス研究所, 工博。
Materials & Devices Research Labs.



中瀬 真 Makoto Nakase, D.Eng.

1971年入社。次世代レジストプロセス, 材料の研究・開発に従事。現在, 研究開発センター 材料・デバイス研究所主任研究員, 工博。
Materials & Devices Research Labs.