

次世代ArF液浸露光用高屈折率液体材料の開発

Development of Novel High-refractive-index Fluid for the Next Generation ArF Immersion Lithography

宮松 隆 王 勇 中川大樹 中村 敦 富永哲雄 槇田 穰 稗田克彦
Takashi Miyamatsu Yong Wang Hiroki Nakagawa Atsushi Nakamura Tetsuo Tominaga Yutaka Makita Katsuhiko Hieda

ArF water immersion lithography is considered as the most promising candidate for the next generation lithography technology which enables 45nmhp (hp=half pitch) node device manufacturing. With a higher refractive index fluid (HIF) it is expected to extend optical lithography further to the 32nmhp node. It is generally accepted that developing a suitable fluid is one of the most critical technical issues in this HIF immersion lithography. We report here a promising high refractive index fluid, HIL-1, which satisfies the fundamental requirements for immersion lithography. HIL-1 was developed by screening wide variety of organic compounds. Its refractive index and transmittance at 193nm and 23 are 1.64 and higher than 98%/mm, respectively. It has less interaction with resist film than water does. Using a two beam interference exposure tool, 32nmhp patterns have been successfully achieved with HIL-1 immersion lithography.

1 はじめに

近年半導体集積回路の微細化はますます加速しており、現在ドライArF露光技術を用いた最小線幅90nm(90nmhpノード(hp;ハーフピッチ))のLSIが量産されている。65nmhpノード以降の露光技術として液浸ArF露光技術が有力である¹⁾。液浸技術とは、投影レンズとレジストとの間の空間を空気より屈折率の高い液体で満たすことにより光学系の開口数(NA)を大きくできる技術である。それにより露光波長を短波長化することなく解像度を向上させ、同時に焦点深度(DOF)を拡大できる^{2),3)}。純水(屈折率; $n=1.44$)を用いた液浸ArF露光は2006年からデバイス量産プロセスに採用されることが確実視されており、45nmhpノードではメインストリームになると予想されている。一方で、液浸ArF露光技術を32nmhpノードへ延命できるかに注目が集まってきている。

図1にレイリーの式($hp=k_1 \times \lambda_0 / NA$)から計算した限界解像度(ハーフピッチ;hp)とNAの関係を示す。式中で k_1 はブ

ロセス定数(理論下限界値は0.25), λ_0 は露光波長(ArFの場合は193nm), NAは光学系の開口数である。この図から、屈折率1.64の高屈折率液体を用いれば32nmhpの解像が理論上可能であることがわかる。32nmhp以降の露光技術としてはEUV露光技術が有力視されてきたが、

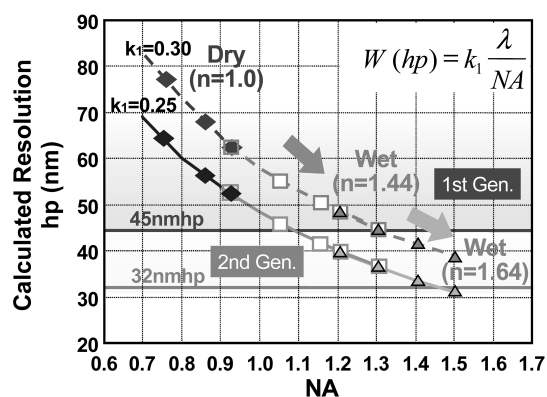


Fig. 1 Calculated resolution vs. NA for water and HIF immersion lithography

実用化へのハードルは高い。一方、既存の水を用いた液浸ArF露光技術を延命できる高屈折率液体(High Refractive Index Fluid; HIF)液浸ArF技術は、ツール開発のコストおよびリスクの点からも有利である。

著者らはArF波長領域(193nm)で屈折率1.64と透過率98%/mmを両立できる高屈折率液体を開発した。また、高屈折率液体を2光束干渉露光装置に適用した露光実験で線幅/線間隔32nm/32nm(32nmhp)の解像に成功した⁴⁾。今後マスクやレンズ材料、レンズ設計などの問題を解決できれば液浸ArF技術で32nmhpの領域までカバーできる可能性がある。

本論文においては、JSRが開発した単一組成の有機高屈折率液体、HIL-1の開発とその性能について論じる。

2 実験

2.1 材料

HIL-1は特殊な高純度炭化水素であり、JSR保有技術を用いて作製した。

2.2 装置および測定

UV吸収は日本分光V-550紫外可視分光光度計を用いて測定した。液体の屈折率はMOLLER-WEDEL社ゴニオメータースペクトルメータ1形UV-VIS-IRを用いて最小偏角法により測定した。LC-MS分析はアプライドバイオシステムズ製Marinerを使用した。

2.3 レジストとの相互作用の実験

図2にレジストとの相互作用(成分溶出)評価のための抽出実験方法を示す。HIFをガラス容器に入れ(Step-1)。

シリコンウェハで蓋をした(Step-2)。容器とウェハを押さえながら180°回転させ液体とウェハを接触させ(Step-3)、最後に液体を収集した(Step-4)。この液体の193nmの吸光度測定およびLC-MSの分析を行った。なお、Step1~4の操作は窒素雰囲気下にて行った。

2.4 2光束露光実験

実験に使用した2光束干渉型露光装置(キヤノン製)は図3に示したようにArFエキシマレーザ、ビームスプリッター、プリズム、防振台を備えたステージから構成されている。ArFレーザ光は本プリズムとHIL-1との組み合わせでは液体を通過しレジスト膜に入射させることが可能となるが、液浸用液体として水を用いた場合このプリズムでは入射光がプリズムと液体の界面で全反射をしてレジスト膜には光が入射しない。今回の露光実験には高解像度用に設計されたメタクリル樹脂ベースのArFレジスト(JSR製)を用

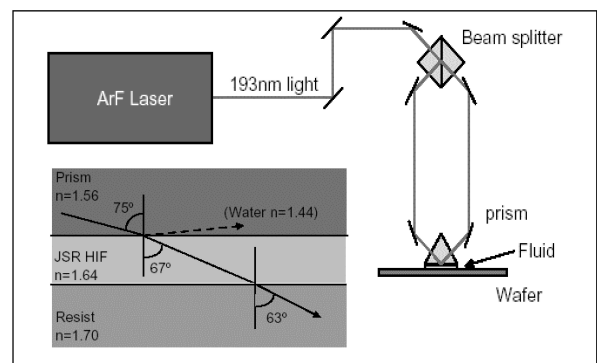


Fig. 3 2-beam interferometer exposure tool

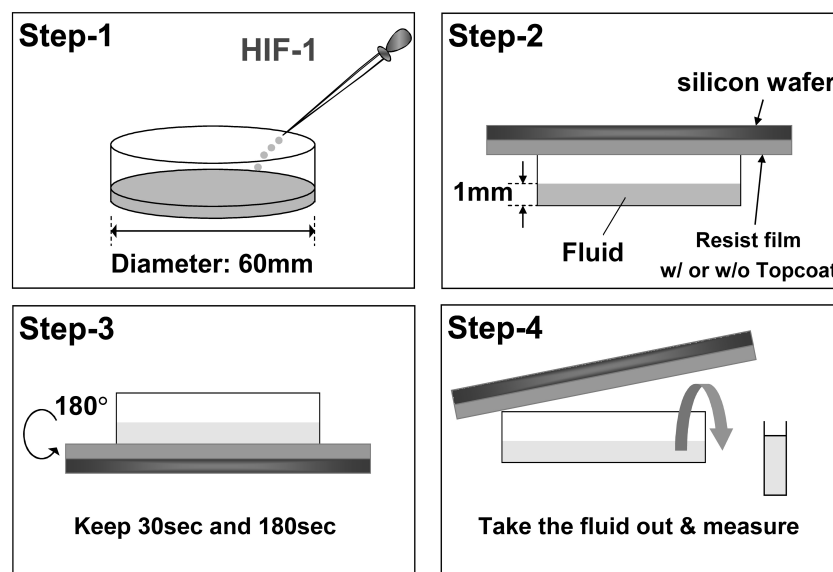


Fig. 2 Fluid leaching experiment

いた。

2.5 量子化学計算

紫外領域の吸光度と屈折率は量子化学計算から推定することが可能であり、今回のHIFの設計およびスクリーニングに活用した。今回用いた計算方法を以下に説明する。

液体の吸光度 A は振動子強度 f と関係式:

$$f \propto \int A(\nu) d\nu \quad (1)$$

で関係づけられる。そこで、候補化合物について時間依存密度汎関数法より励起エネルギーおよび振動子強度を計算し、式(1)を使ってUV吸収スペクトルを求めた。

屈折率 n は、構成する分子の分極率 α と Lorentz-Lorenz 式:

$$n = \sqrt{\frac{3+8\pi N\alpha}{3-4\pi N\alpha}} \quad (2)$$

(n は分子の数密度を表す) により関係づけられる。そこで、候補化合物について時間依存密度汎関数法より波長依存分極率を計算し⁹⁾、式(2)を使って波長依存屈折率を求めた。

3 結果と考察

3.1 HILのスクリーニング

液浸用高屈折率液体には、最適で安定した屈折率の実現、高い透過率、露光装置への損傷が無い材料であることなどが求められる。表1に液浸用高屈折率液体の要求項目を示す。

これらの要求項目を満足するために著者らは図4に示す開発手順を定めた。これまでに報告されている高屈折率液体材料の探索においては屈折率が最優先項目として扱われているが、液体とレジストとの間の相互作用の問題を最重要項目に位置づけた。水は、その光学特性の面から

ArF液浸用の理想的な液体であると認識されているが、レジストとの相互作用が大きく^{5),6)}、レジスト膜中に浸透しレジスト中の成分を抽出する。このことは水液浸を実用化するために克服しなければならない重大課題となっている。パターン寸法がより小さくなる次世代ArF液浸においては、液体とレジストの相互作用によるレジストの欠陥やパターン形状劣化の問題はさらに深刻な問題になることが予測される。有機液体は屈折率については水より高い値をもつものが多い。一方無機液体である水と比較して、ほとんどの有機液体は有機材料からなるレジスト膜を溶解させたり膨潤させる力が強い。レジスト材料に対してこのような相互作用をする液体は液浸露光プロセスに適合しない。このため、著者らは高屈折率液体候補を有機液体の中で、有機系のレジスト材料と相互作用の一番小さいと考えられる炭化水素に絞った。

有機液体の193nmにおける透過率と屈折率は多くの場

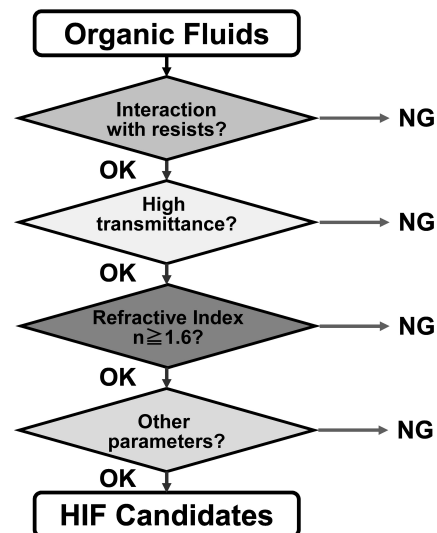


Fig. 4 Scheme for HIF Screening

Table 1 Criteria for HIF

Parameters	Comments
Photoresist interaction	No or limited interaction with photoresist film
Transmittance at 193 Anm(T)	higher than 90%/mm
Refractive Index(n)	higher than 1.6
Stability	Thermally and chemically stable
Damage to equipment	no damage to lens, pipelines, and other parts of tools
Viscosity	Low(close to water)
Solubility of air	Not less than water
Safety	Safe to personnel, equipment, environment
Supply and Cost	Ready in mass production, acceptable cost

合二律背反の関係になり、要求される透過率および屈折率を同時に満たす材料を見つけるのは容易ではない。そこで、液体の設計および探索指針を得るために、一連の炭化水素候補化合物の量子化学計算による193nmにおける透過率および屈折率の予測を行った。

図5にHIL-1および比較試料Ref-1の量子化学計算によるUV吸収スペクトルを示す。Ref-1は185nmに吸収極大を持つのにに対し、HIL-1の吸収極大は170nmであることから193nmにおける透過率はHIL-1の方が高いと予想される。

図6にHIL-1およびRef-1の量子化学計算により得た波長依存屈折率を示す。今回用いた計算法での589nmの屈折率の実測データのある化合物についての計算結果は実験値を1~5%程度過大評価する傾向にあることから、図6の計算値も実験値より最大で5%程度大きいと考えられる。また、図6では屈折率は長波長側で一定の値をとり短波長になるに従って増加しているが、この短波長側での屈折率の増加はUV吸収による共鳴効果によるものである。Ref-1の193nmにおける屈折率はHIL-1より大きいですが、Ref-1は185nmに吸収極大をもつので170nmに吸収極大をもつHIL-1より共鳴効果が大きいいため屈折率が大きくなったものと解釈できる。

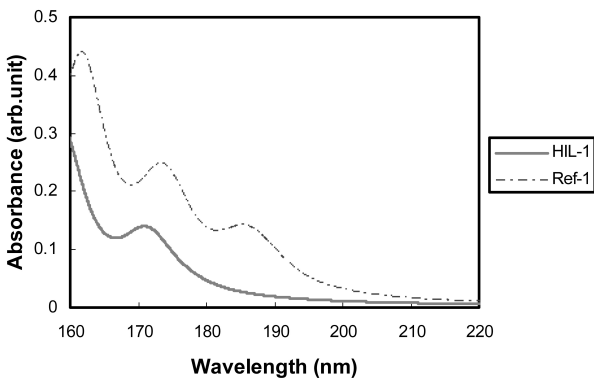


Fig. 5 Calculated spectra of HIL-1 and Ref-1

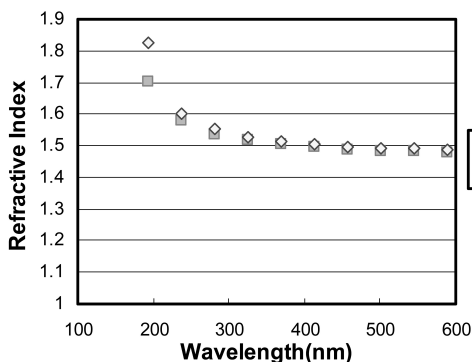


Fig. 6 Calculated refractive indices of HIL-1 and Ref-1

193nmの屈折率だけに着目するとRef-1が有利であるが、Ref-1は193nmの透過率が低いため高屈折率液体としては使えないと予測される。一方、HIL-1はRef-1より193nmにおける屈折率は小さいが、 n の計算値は1.7であり計算値が実験値を3%程度過大評価しているとしても $n > 1.64$ の条件を満たしていると予測されること、193nmにおける透過率も高いと予測されることから、高屈折率液体としての条件を満たしていると考えられる。

上記の材料開発手順に従い、多くの有機系液体の設計・評価を行った結果、液浸露光用液体として非常に有望な性質を有する液体の開発に成功した。以下に、JSR_HIL-1と名付けた高屈折率液体の基本特性の一部を報告する。

3.2 レジストとの相互作用(成分溶出)

HIL-1とレジストとの相互作用(成分溶出)はArFの典型的なレジストを使用して、トップコート(TC)を使用する場合と使用しない場合の両方について検討し、水と比較した。図7は抽出実験前後液体の193nmにおける吸光度変化を示す。HIL-1ではTC使用の有無にかかわらず、抽出実験前後での有意な吸光度変化は確認されなかった。しかし、水の場合では大きな吸光度変化が認められ、また、TC使用の有無で大きな差が認められた。

次に、本抽出実験の手順に従い180秒の浸漬を行った液体(水およびHIL-1)を試験管に収集し、減圧下、濃縮、乾燥した。これらの抽出物を液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)を用い分析し、ArFレジストに使用されているオニウム塩タイプのPAQ(アニオン)を定量した。結果を表2に示す。この結果はHIL-1のレジストからのPAQの抽出が、TC使用の有無にかかわらずほとんどないことを示しており、HIL-1は水よりレジストとの相互作用耐性が優れていると考えられる。本結果はHIL-1の使用により水と比較して欠陥の生成を少なくできる可能性を示唆しているため、非常に重要であると考えている。

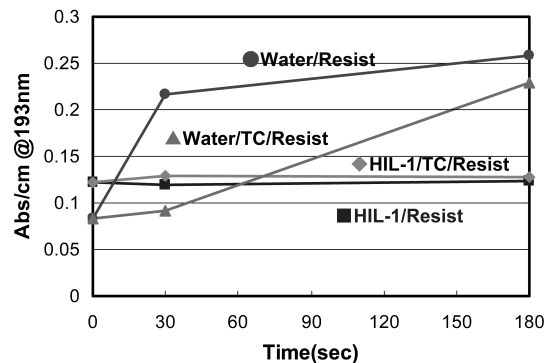


Fig. 7 Absorbance for HIL-1 and water before and after immersion

Table2 Extraction of PAG by immersion

Fluid	Wafer	Extraction of PAG (ng)
Deionized Water	Photoresist w/o topcoat	400
	Photoresist with topcoat	40
JSR_HIF-1	Photoresist w/o topcoat	<1
	Photoresist with topcoat	<1

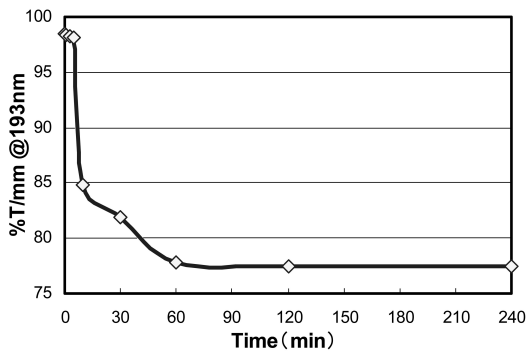


Fig. 8 Transmittance decrease of HIL-1 when exposed to air

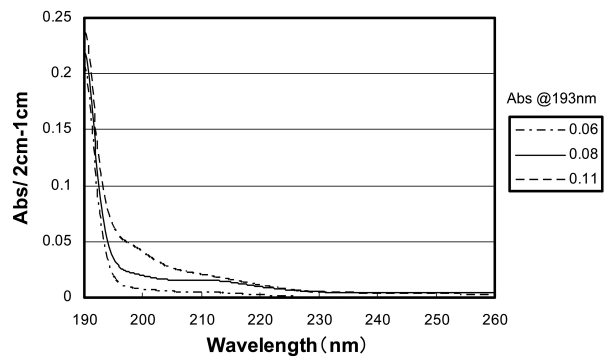


Fig. 9 Measured UV spectra for HIL-1 of different grades

3.3 透過率

HIL-1は酸素の溶解度が高いため、溶存酸素の透過率への影響が大きく、図8に示すように193nmにおける透過率は溶存酸素により大きく低下する。このため、透過率の測定はあらかじめ溶存酸素を厳密に除去してから実施している。

今回の測定では、正確な透過率測定を行うためにUVセル上の光の反射の補正が大きな問題である。2つの物質間の界面における反射率は物質の屈折率の相違に依存する。すなわち屈折率の差が大きければ反射率は高くなる傾向にある。石英およびHIL-1および空気の屈折率は193nmにおいてそれぞれ約1.56, 1.64, 1.0である。HIL-1は空気と比較して屈折率の値が石英と近いためUVセルの内側の面での反射はHIL-1が満たされている場合より空気の場合に大きくなる。UVの吸光度測定において空のセルをリファレンスとして用いる方法は、セルの界面での反射率の違いの影響を受けることから、高透過率の液体の透過率評価法としては十分ではない。そこで、今回の透過率測定ではHIL-1で満たした光路長の異なるセルをリファレンスとして用いる測定法を採用した。例えば、HIL-1を満たした1cmのセルをリファレンスとし、サンプルは光路長2cmのセルで測定し、光路長2cmの吸光度と光路長1cmの吸

光度の差を光路長1cmあたりの吸光度とした。この方法は石英とHIL-1の屈折率差が非常に小さいため、HIL-1をセル中に満たした場合、セル-液体界面での反射率が非常に小さいことを考えれば非常に有効な評価方法である。図9には数種類のHIL-1サンプルを本測定方法でUV測定した結果を示した。本透過率測定により193.4nmにおいて98%/mm以上の透過率が実現できることを確認した。

3.4 屈折率

194nm-220nmの間の4点の異なる波長で屈折率を測定し、図10のようにコーシーの式によりフィッティングを行い、193.4nmにおけるHIL-1の屈折率 n を求めたところ、 $n = 1.64$ (波長193.4nm, 23°C, 1気圧)であった。

屈折率については更に大きな方が大きなNAと広いIDOFマージンを得やすいが、液体の屈折率を高くしようとすると多くの場合透過率が犠牲になる。一方、液浸ArF露光の現在のレンズ材料であるフューズドシリカおよびフッ化カルシウムの193nmにおける屈折率がそれぞれ1.56および1.50⁷⁾、現行のレジストの屈折率が約1.7であり、可能なNAはレンズ、レジスト、液体の最小屈折率を超えられない。この点からHIL-1の $n = 1.64$ という値は十分に高い値である。また、屈折率の温度依存性および圧力依存性はそれぞれ25.0°Cにおいて $dn/dT = -5.60 \times 10^{-4}/K$, $dn/dP =$

5.0×10⁻¹⁰/Paであった。HIL-1のdn/dTおよびdn/dPの絶対値は水の193nmにおける報告値 (dn/dT=-1.0×10⁻⁴/K, dn/dp=2.2×10⁻¹⁰/Pa) よりやや大きい。液体の使用温度が±0.01以内で制御されることを考えると実用上の大きな問題はないと考えている。

また、HIL-1について異なる製造日の数種類のサンプル

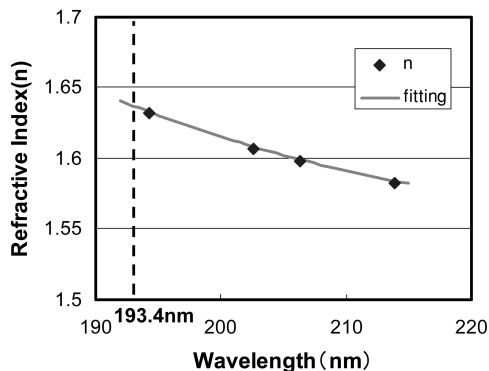


Fig. 10 Refractive index of HIL-1 at various wavelengths. Refractive index at 193.4nm was calculated by data fitting

について屈折率の測定を行った結果を表3に示した。製造ロット間の屈折率の相違は装置の検出限界以下 (<1.0×10⁻⁵オーダー)であり、制御された高い屈折率のものが再現性良く製造できることがわかった。

3.5 他の性質

HIL-1の基本特性を表4に示す。HIL-1は、非腐食性の液体であり、金属や石英、フッ化カルシウム等の無機化合物を浸食する力は水より弱い。粘度は約2cPであり液浸露光に使用可能な低さであると考えられる。また、気体の溶解度は、露光中に液浸用液体中に生成したマイクロバブ

Table 3 Batch-to-batch variation in n (compared with batch 1)

Batch No.	Δn
1	
2	0.00001
3	0.00000
4	0.00001

Table 4 Fundamental properties of HIL-1

Parameters	Comments
Refractive Index (n)	1.63 (194.22nm, 25.0 °C)
dn/dT	-5.60×10 ⁻⁴ /K
dn/dP	5.0×10 ⁻¹⁰ /Pa
Transmittance at 193.4nm (T)	higher than 98%/mm
Photoresist interaction	No significant interaction with photoresist film
Stability	Thermally and chemically stable
Damage to equipment	no damage to lens, pipelines, and other parts of tools
Viscosity	~2cP
Solubility of air	O ₂ (61mg/L) N ₂ (100mg/L)
BP	> 180
Supply and Cost	Ready in mass production, acceptable cost

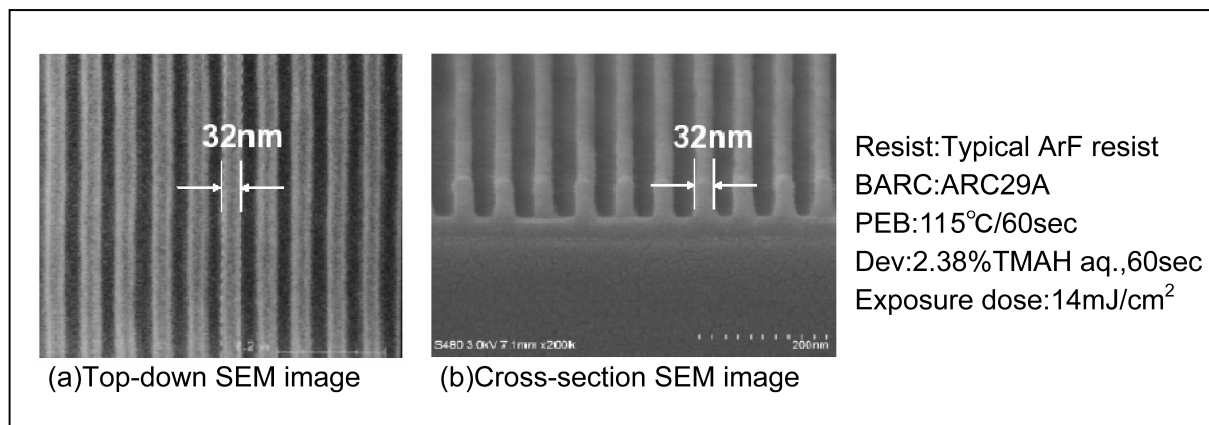


Fig. 11 Resolution of hp32nm with Canon 2-beam interference exposure tool

ルなどがレジストの欠陥を誘発する原因であると考えられているので重要な特性である。HIL-1への気体の溶解度は水と比較して非常に高く、マイクロバブルなどの生成を抑制する効果が期待される。気泡の寿命が一般に気体の溶解度に反比例するためである。さらに、液体の大量生産についても対応可能であり、量産時には低コスト化の実現が可能であると考えている。

3.6 2光束干渉露光実験装置を用いた露光結果

HIL-1の露光特性を調べるために2光束干渉型露光装置を用いて露光実験を行った。水を使用した場合レジスト上には露光パターンはまったく観測されなかったが、HILでは32nmhpのラインアンドスペースのパターンが形成された。図11にHIL-1を用いて露光した液浸ArF技術による32nmhp Line/Spaceパターンの平面SEM(a)および断面SEM写真(b)を示す。線幅のバラつきを示すLWR(Line Width Roughness)は4nm(3 σ)で良好に解像していることがわかる。また、レジストプロファイルはフッティングや、T-topがない矩形形状である。SEMデータとレイリーの式($hp = k_1 \times \lambda_0 / NA$)から本システムのNAを見積もると約1.51であることがわかった。

4 まとめ

第2世代液浸ArF露光プロセスに向けて新しい高屈折率液体材料(HIL-1)を開発した。HIL-1は波長193nmにおける高透過率(>98%/mm)、高屈折率($n=1.64$)、屈折率の安定性、再現性、粘度(約2cP)など、高屈折率液体に対する要求を満たしている。また、2光束干渉型露光装置を用いて露光実験を行い、32nmhpの解像能力を実証できた。HIL-1を用いることで、NA=1.5程度の高NA化が実現可能であることを示した。HIL-1は、HyperNA(NA>1.3)を実現できる高屈折率液体の有効な候補の一つである。今後も、露光装置メーカーや半導体メーカーと協力して最適な高屈折率材料の開発を続けていく。

謝辞

2光束干渉露光装置の実験、透過率の測定など高屈折率液体の開発において協力していただいた、キヤノン株式会社および株式会社ニコンの方々、および、JSR株式会社精密電子研究所の方々に感謝いたします。

発表先

SPIE Microlithography 2005, Advances in Resist Technology and Processing XXII, 27 Feb-4 March,

2005

日経マイクロデバイス2005年4月号

2nd International Symposium on Immersion Lithography, 12-15 Sep, 2005

引用文献

- 1) Burn J. Lin, "Immersion lithography and its impact on semiconductor manufacturing", Journal of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems, 3, 533 (2004)
- 2) Burn J. Lin, "The k_3 coefficient in nonparaxial λ/NA scaling equations for resolution, depth of focus, and immersion lithography", Journal of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems, vol. 1, p. 1 (2002)
- 3) Roderick R. Kunz, Michael Switkes, Roger Sinta, Jane E. Curtin, Roger H. French, Robert C. Wheland, Chien-Ping Chai Kao, Michael P. Mawn, Lois Lin, Paula Wetmore, Vai Krukonis and Kara Williams, "Transparent fluids for 157-nm immersion lithography", 3, 73 (2004)
- 4) T. Miyamatsu, Y. Wang, M. Shima, S. Kusumoto, T. Chiba, H. Nakagawa, K. Hieda, and T. Shimokawa, "Material Design for Immersion Lithography with High Refractive Index Fluid (HIF)", Proceedings of SPIE, 5753-03 (2005)
- 5) Shinji Kishimura, Masayuki Endo, and Masaru Sasago, "Photoresist interaction in 193-/157-nm immersion lithography", Proceedings of SPIE (2004)
- 6) Alex K. Raub, A. Frauenglass, S. R. J. Brueck, Will Conley, Ralph Dammel, Andy Romano, Mitsuru Sato, William Hlsenberg, "Deep-UV Immersion Interferometric Lithography", Proceedings of SPIE, 5377 (2004)
- 7) Willi Ulrich, Hans-Jurgen Rosralski, Russ Hugyma, "Development of dioptric projection lenses for deep ultraviolet lithography at Carl Zeiss", Journal of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems, 3, 87, (2004)
- 8) S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and E. J. Baerends, J. Chem. Phys. 103, 9347 (1995), S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and E. J. Baerends, Comp. Phys. Comm., 118, 119 (1999)