

新規 ArF レジスト用光酸発生剤の設計とその性能

Design and lithographic performances of 193-specific photoacid generators

石井寛之
Hiroyuki Ishii

臼井信志
Shinji Usui

銅木克次
Katsuji Douki

梶田 徹
Toru Kajita

茶碗谷 仁
Hitoshi Chawanya

下川 努
Tsutomu Shimokawa

The improvement of the transparency of photoacid generators (PAGs) has a researchers' attention for 193-resist application. In this study, sulfonium salt was chosen as a target PAG. Triphenyl sulfonium salt (TPS) showing strong absorption at 193 nm was selected as a standard PAG. Starting from the ordinary compound, designing several 193-specific PAGs was attempted. Molecular orbital (MO) calculation was used for the estimation of transparency of PAGs. The calculated absorption results fit in with observed absorption spectra of synthesized PAGs in poly(methyl methacrylate) matrix. Furthermore, MO calculation illustrated that polycyclic aromatic systems based on π -system extension concept should be preferable in terms of transparency at 193 nm. A new PAG was synthesized based on the π -extended concept. The resist comprising the new PAG was evaluated in order to verify the effect of transparency improvement. The resist provide good lithographic performances, vertical wall angle without deterioration of photospeed. The MO calculations have materialized a 193-specific PAG for further improvement of resist performances.

1 はじめに

レジスト材料の光学物性は一般にレジスト性能と密接に関わりを持つため、性能向上のキーファクターの一つとなっている。特にレジスト材料の光透過率は解像度、形状、プロセスウインドウなどに大きく関与し、高い透過率を持つレジストは一般に高性能を発現する。そのため ArF (193nm) レジスト材料の中でも、樹脂については比較的早い段階から 193nm 波長の光透過率を向上させるために多くの研究がなされてきた。しかしながら、同様に ArF レジスト材料の一つである光酸発生剤 (PAG) についての透過率向上に対する研究はほんの二、三件程度しか報告されていない (IBM によるビス (ターシャリーブチル) フェニルヨードニウム塩骨格の PAG¹⁾、NEC によって提案されている環状アルキルスルホニウム塩²⁾、そして東芝によって提案されているナフタレンを含んだ PAG^{3,4)} など)

今回、我々の行った研究の目的は ArF 用 PAG の構造設計である。特に透過率について注目し、分子軌道法計算を

用いてスルホニウム塩骨格をもつ PAG の光の吸収スペクトルを求め、これを構造設計に適用した。また計算によって設計した PAG の透過率について実測値を得るためにいくつかの PAG を実際に合成し、かつ PAG の透過率の向上によるレジスト性能への効果も確認した。

2 実験方法

2.1 計算手法

化合物の吸収波長と振動子強度を分子軌道法を用いて求める手法として、一電子配置間相互作用法を用いた ZINDO/S⁵⁾ を用いた。これは、汎用分子軌道法計算用ソフトである Gaussian 98 に含まれ、半経験的な分子軌道法を使用した UV 吸収計算用のプログラムである。半経験的な計算に必要なパラメータは Gaussian 98 内の ZINDO プログラムにあらかじめ導入されているものを用いた。すべての PAG の構造は MOPAC AM1 法⁶⁾ を用いて完全に構造最適化を行い UV 吸収計算に用いた。また、計算には PAG のスルホニウム塩を含むカチオン部のみを用い、酸

であるカウンターアニオンは考慮しなかった。すべての化合物に関して最低励起状態から数えて40番目までの励起状態の吸収波長及び振動子強度を計算した。これは波長が170nm以上の吸収波長領域に存在するすべての励起状態を求めるためである。ただし、化合物5に関しては吸収の数が多く、最低励起状態から数えて70番目の励起状態まで計算を行っている。本論文内では、計算された吸収波長のうち、180nmから240nmの範囲の吸収ピーク位置を図に示した。

2.2 測定

PAGのアセトニトリル中での吸収スペクトル測定はVUV-2010によって行った。PMMA(ポリメチルメタクリレート)フィルム中でのそれぞれのPAGの透過率測定についてはJASCO VUV-200によって行った。PMMAフ

ィルムは、PAGとPMMAのPGMEA溶液を調製し(PAGの添加量はおのおの等モルにした)この溶液を石英基板上に塗布し、130℃で90秒間バークすることで形成した。

2.3 リソ性能評価

評価用ArF用レジストは、樹脂にJSR内製の環状オレフィン-無水マレイン酸交互共重合ポリマーを用い、PAGとしては新規に合成したものと、リファレンスとして既知のKrF用PAGであるトリフェニルスルホニウム塩をそれぞれ2-ヘプタノン/シクロヘキサノン混合溶媒に溶解させて調製した。レジストは反射防止膜をコートしたシリコンウェーハ上に塗布し、130℃で90秒間バークした。レジスト膜はArF露光機(Nikon; 0.55NA, 0.7)で露光し、130℃90秒でポストバーク、ただちに0.26Nテトラ

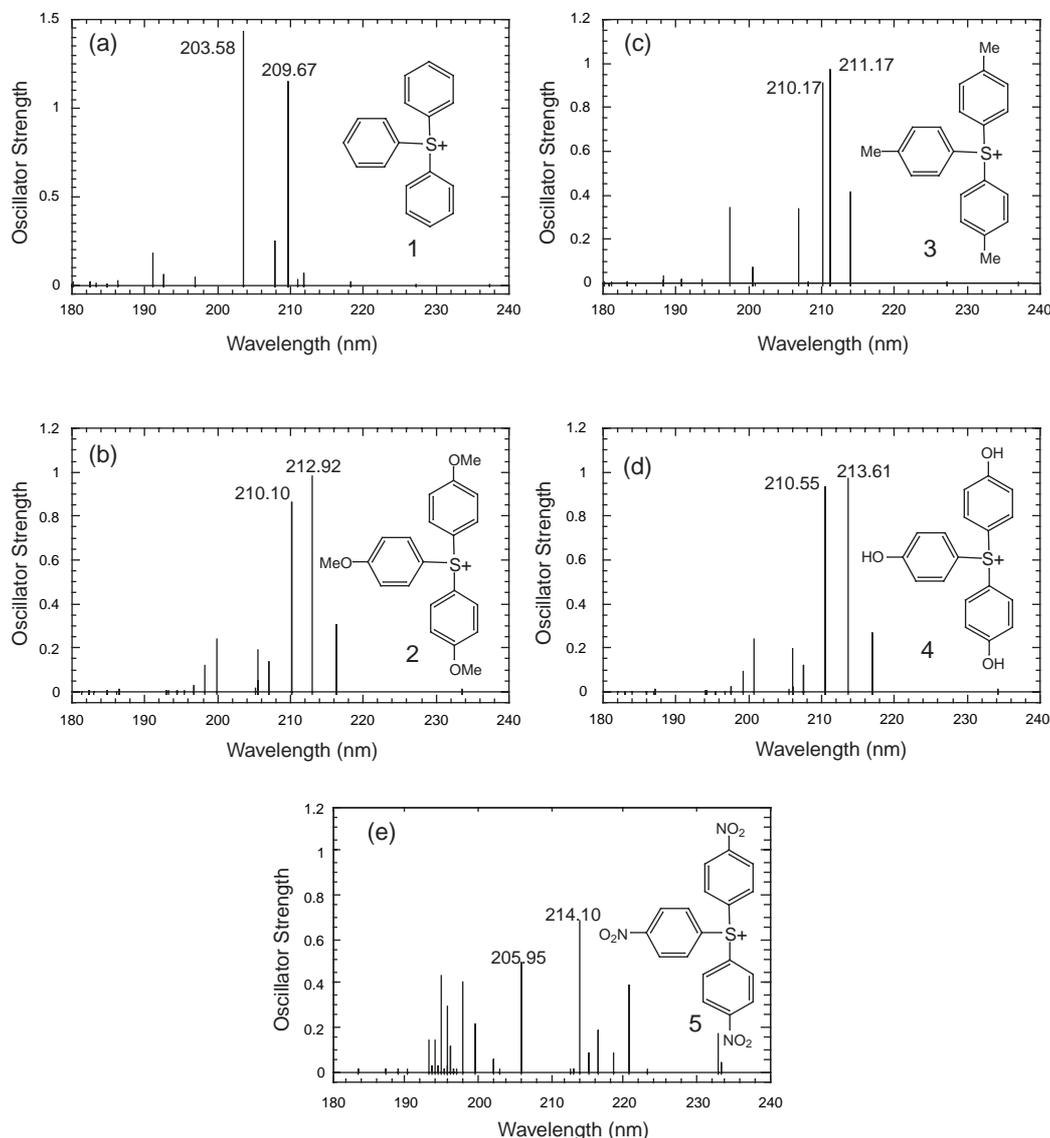


Fig. 1 The calculated UV spectra of 1, 2, 3, 4, and 5. The numerical values in the spectra indicate the wavelength of the peaks.

メチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、超純水でリンスした。

3 結果及び考察

3.1 トリフェニルスルホニウム塩に対する電子供与基および電子吸引基の導入

トリフェニルスルホニウム (化合物1) のUVスペクトル計算結果を図1(a)に示す。横軸は吸収波長を示し、計算された max の吸収波長は縦線で示される。この線の高さはそのUV吸収の振動子強度でモル吸光係数 (= 吸収の強さ) に比例する値となる。トリフェニルスルホニウムの場合、203.58nm と 209.67nm に二つの大きな吸収ピークが現れる。これらのピークはベンゼン環由来の許容のπ-π*遷移と考えられる。193nm 近傍には他に大きなピークは計算されず、実験的に193nmにおいて観測されるPAGの吸収はこのピークの短波長側の裾野にあたるものと考えられる。よって、新規のより透過率の高いPAGを設計するには、この二つのピークをより長波長側にシフトさせるか、もしくはこの二つの吸収の強度を減少させれば良いことがわかる。

まず初めにトリフェニルスルホニウムに対し、数種の置換基を導入し、UV吸収にどのような影響があるかをZINDO計算を用いて調査した。図1の(b)(c)(d)に化合物2, 3及び4の計算結果を示す。これらはトリフェニルスルホニウムのベンゼンに対して、電子供与基であるメトキシ基、メチル基及び水酸基を導入した化合物である。どの化合物においても、化合物1と同様に二つの大きな吸収が現れることがわかる。この二つの吸収の吸収波長は化合物1のそれよりもわずかに長波長側にシフトし、また振動子強度もわずかに小さくなっている。しかし波長のシフトの幅と、振動子強度の減少の割合は小さく、193nmでも透過率に対しては特に際立った改善はないものと推定

される。図1(e)に化合物5の計算結果を示す。化合物5はトリフェニルスルホニウムのベンゼン環に電子吸引基であるニトロ基を導入した化合物である。この場合205.95nmと214.10nmに他の化合物と同様に強い吸収が現れるほか、190nmから200nm付近に小さな強度の吸収が数多く出現することがわかる。よってニトロ基のような電子吸引基をベンゼン環に導入すると193nmにおける透過率はかえって悪くなることが予想される。

3.2 PAG内のベンゼン環数

PAG内のベンゼン環の数を変化させることにより193nmにおける透過率がどのように変化するかを調査した。図2(a)に化合物6のZINDOによるUVスペクトル計算結果を示す。化合物6はスルホニウム塩構造でベンゼン環を二つもつ構造である。この場合紫外領域に四つの大きな吸収(199.76nm, 205.01nm, 206.02nm, 209.25nm)が計算される。このうち最も短波長側に現れる吸収位置(199.76nm)は化合物1のそれ(203.58nm)よりも短波長に位置している。よって、化合物6のようにベンゼン環を二つもつたタイプのスルホニウム塩は化合物1よりもより透過率が悪い可能性がある。図2(b)に化合物7のUVスペクトル計算結果を示す。化合物7は一つのベンゼン環からなるスルホニウム塩でR1とR2はアルキル基である。化合物1の計算結果と同様に二つの振動子強度の強いピークがやはり観察される。化合物7におけるこの二つのピークの吸収波長は化合物1とほとんど変化はないが、振動子強度は化合物1よりも小さい値として計算される。よって化合物7においては、これらのピークの裾野の吸収として観測される193nmの吸収強度は化合物1よりも小さくなるものと推定される。以上から化合物7のようにベンゼン環を一つ持ったタイプのスルホニウム塩は複数のベンゼン環をもつたスルホニウム塩よりも193nmにおける透過率が改善される傾向にあることが示唆された。

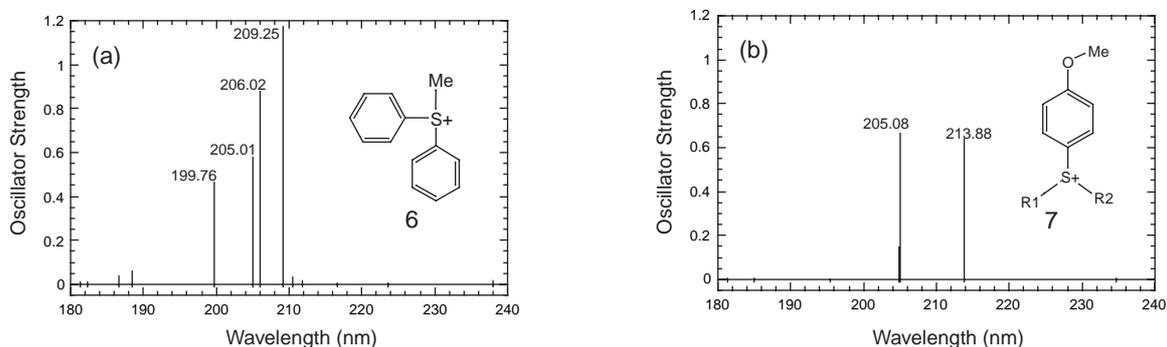


Fig. 2 The calculated UV spectra of 6 and 7. The numerical values in the spectra indicate the wavelength of the peaks.

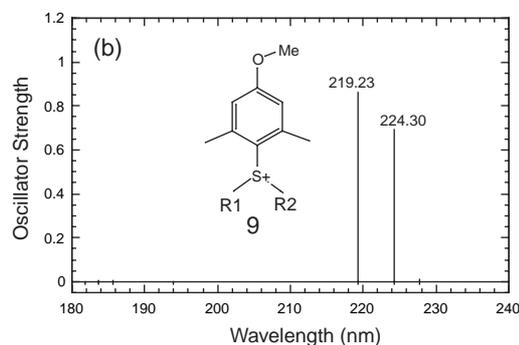
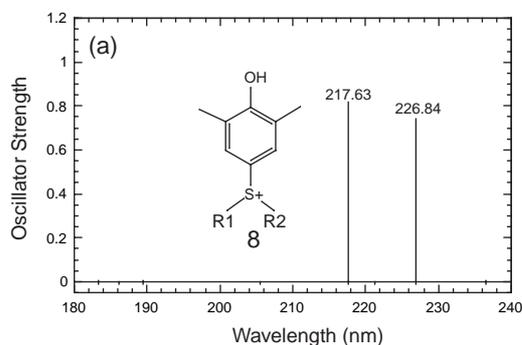


Fig. 3 The calculated UV spectra of **8** and **9**. The numerical values in the spectra indicate the wavelength of the peaks.

3.3 一つのベンゼン環をもつタイプのPAGに対する電子供与基の導入

前節において、化合物**7**のように一つのベンゼン環をもつタイプのスルホニウム塩は193nmにおける透過率が高くなることが予想された。化合物**7**をリーディング化合物として更なる透過率向上を目指し、化合物**7**のベンゼン環に電子供与基もしくは電子吸引基の導入を試みた。先の計算結果から予測されるように、ニトロ基のような電子吸引基の導入を行っても193nmの透過率は改善しないという計算結果が得られた（計算結果の記載は省略）。よって複数の電子供与基を導入することにより、透過率の改善を試みた。図3(a)と(b)に化合物**8**と化合物**9**のUVスペクトル計算結果を示す。化合物**8**及び**9**は、構造内に一つのベンゼン環を持ち、さらにベンゼン環に複数のメチル基、水酸基、メトキシ基が導入されている。化合物**8**及び**9**において、主要な二つのピーク波長は化合物**7**に比べて長波長側にシフトしていることがわかる。しかし振動子強度は化合物**7**に比べて増加しており、193nmにおける透過率が改善されるかどうかを計算結果から想像するのは難しい。

3.4 結合の延長

一般的に結合が共役的に広く伸びた化合物は、より長波長側にUV吸収を持つことが知られている。前節にて化合物**7**のように、一つのベンゼン環をもつ化合物は193nmにおける透過率が向上することが示唆された。ここから容易に想像できるように、より結合を共役的に延長した芳香族環を一つだけもつ化合物は化合物**7**よりも、193nmにおける透過率が改善できるものと考えられる。これより、共役を拡張した多核の芳香族環であるナフタレンを導入した化合物**10**を考え、そのUVスペクトルの推算を行った。図4に計算結果を示す。これより、この領域で振動子強度の大きいピークは223.87nmに一つ存在す

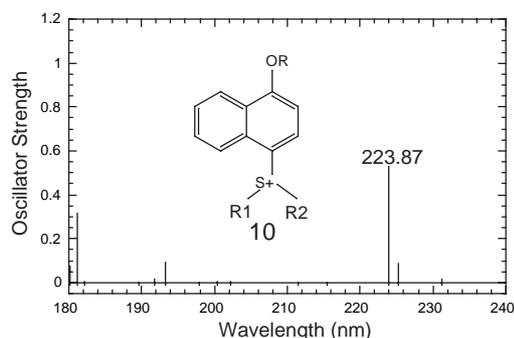


Fig. 4 The calculated UV spectrum of **10**. The numerical value in the spectra indicates the wavelength of the peak.

るのみであることがわかった。これは吸収波長は化合物**1**のmaxに比べて20nm程度長波長側に位置する。また振動子強度も化合物**1**に比べて3分の1程度となっている。これより化合物**10**のナフタレン誘導体では、193nmにおける透過率は大幅に改善される可能性があることが示唆された。

3.5 実測値と計算値の比較

計算結果から比較的透過率が高くなると予想される化合物**7**、**8**、**9**、**10**について、文献⁷⁾を参考に合成し、リファレンス化合物としてトリフェニルスルホニウム塩化合物**1**(TPS)も合成した。得られた化合物についてアセトニトリル中(0.2×10^{-4} M)で吸収スペクトルを測定した。

Table 1 Calculated and experimental UV data

	max/nm (exp.)	max/nm (calc.)	Oscillator Strength (calc.)
1	201.6	203.58	1.4303
7	204.4	205.08	0.6628
8	211.6	217.63	0.8189
9	215.4	219.23	0.8630
10	(a)	223.87	0.5286

(a) Only shoulder was observed in the deep UV region.

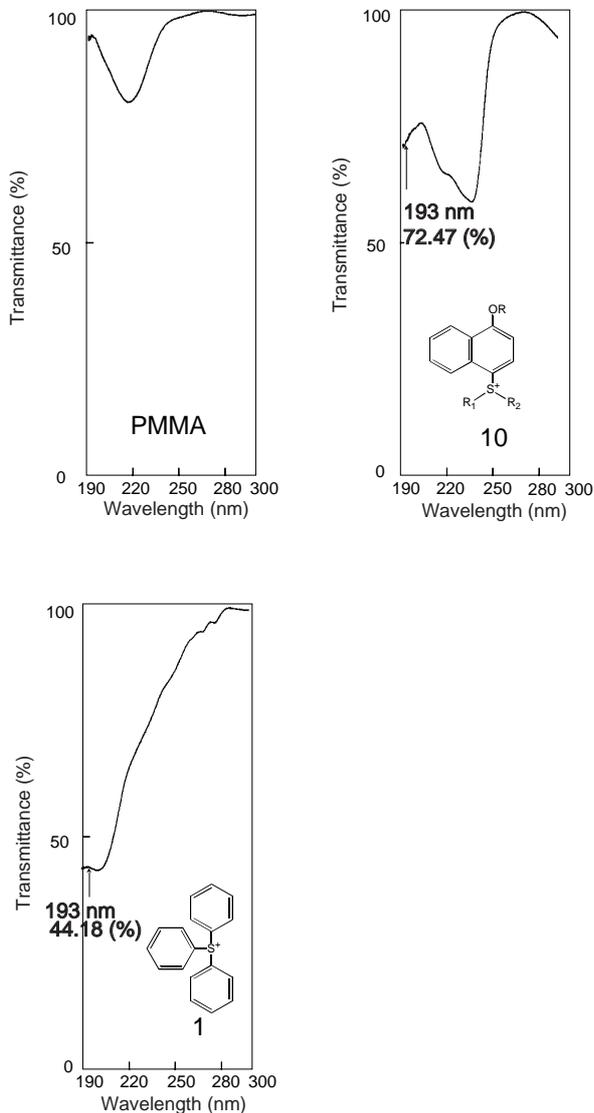
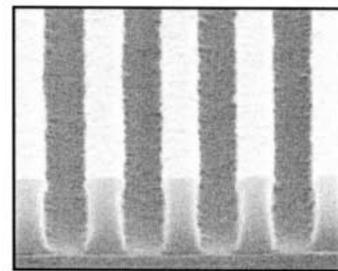


Fig. 5 Transmittance of newly synthesized PAG and TPS

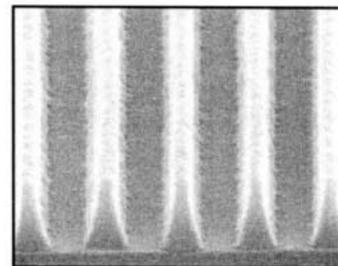
計算値と実験値それぞれの吸収極大波長を表1に示した。なお計算値の吸収極大波長は振動子強度の最も大きい波長とした。化合物10に関しては明確な吸収極大が観測されなかった(深紫外部にはショルダーピークが観測されただけであった)が、そのほかの化合物に関しては吸収波長は実験値のそれとよく一致した。すなわちZINDOプログラムを用いた計算法は十分に吸収波長を見積ることができると結論づけることができた。

3.6 PAGの193nm光に対する透過率

PAGの透過率をPMMA樹脂中で測定した(樹脂フィルム膜厚5000 PAG濃度一定)それぞれのPAGの透過率スペクトルを図5に示した。化合物1はピークトップが193nm付近に存在するため、193nm付近の透過率は非常に低いことがわかる。これに対して新規に設計したPAGである化合物10については193nm周辺での透過率



(a) newly designed PAG
18.5 mJ/cm²



(b) TPS - Triflate

Evaluation Conditions

Thickness: 0.34μm on Organic BARC
Soft Bake: 130°C, 90 sec
Exposure: Nikon ArF Exposure Tool (0.55NA, 0.70)
Post Exposure Bake: 130°C, 90 sec
Development: 40 sec (Developer: 0.26N TMAHq)

Fig. 6 SEM photographs (size: 0.16μm) of 193-photoresist containing 5% (by weight) (a) newly designed PAG (b) TPS, respectively.

は高い。これは計算結果から期待できたようにピークトップが長波長側にシフトするため193nm周辺の吸収が減少したことによると考えられる。193nmでのそれぞれのPAGの透過率も図5に示したが、化合物1は44.18%、化合物10は72.47%であり、このことは我々が193nm光において透過率の高いPAGの開発に成功したことを示している。

3.7 リソ性能

化合物10についてリソグラフィー性能を評価した。図6はPAGとしてそれぞれ化合物10とTPSを使用したレジストの断面SEM写真である。TPSを使用した方はレジスト膜の透過率が低いためテーパ形状となっている。これに対して新規PAGについてはより矩形性の高い形状を示していることがわかる。この結果はPAGの透過率向上による効果を明確に示しているということが出来る。また、透過率に加えて言及しておくべき事にPAGの感度がある。我々の合成した新規PAGは高い透過率を発現しながらも十分良好な感度を保持していることがわかる。

4 結論

我々は今回分子軌道法計算によって様々な化合物の吸収波長を見積もり、そのうち良好な透過率を示すと思われるPAGについていくつか合成を行った。新規に設計、合成したPAGを使用したレジストは良好なリソグラフィ性能を発現した。このことは今後、ArFレジストを改良するに当たって高透明性のPAGというものがキーファクターの一つになることを示している。

発表紙

Proceedings of SPIE, 1120, 3999 (2000)

引用文献

- 1) R. R. Kunz, R. D. Allen, W. D. Hinsberg, and G. M. Wallraff, *Proc. SPIE*, **1925**, 167 (1993)
- 2) K. Nakano, K. Maeda, S. Iwasa, J. Yano, Y. Ogura, and E. Hasegawa, *Proc. SPIE*, **2195**, 194 (1994); K. Nakano, K. Maeda, S. Iwasa, Takeshi. Ohfuji, and E. Hasegawa, *Proc. SPIE*, **2438**, 433 (1995)
- 3) M. Nakase, T. Naito, K. Asakawa, A. Hongu, N. Shida, and T. Ushirogouchi, *Proc. SPIE*, **2438**, 445 (1995)
- 4) T. Ushirogouchi, N. Kihara, S. Saito, T. Naito, K. Asakawa, T. Tada, and M. Nakase, *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **7**, 3, 423 (1994)
- 5) J. Redley, M. Zerner, *Theor. Chim. Acta.*, **32**, 111 (1973)
- 6) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985)
- 7) S. R. Akhtar, J. V. Crivello, and J. L. Lee, *J. Org. Chem.*, **55**, 4222 (1990)



石井寛之
Hiroyuki Ishii
1998年入社
半導体材料開発室



臼井信志
Shinji Usui
1998年入社
物性分析室



銅木克次
Katsuji Douki
1994年入社
半導体材料開発室



梶田 徹
Toru Kajita
1988年入社
半導体材料開発室



茶碗谷 仁
Hitoshi Chawanya
1984年入社
物性分析室



下川 努
Tsutomu Shimokawa
1987年入社
半導体材料開発室