

COMA-アクリルハイブリッド系樹脂を利用した ArFレジストの開発

193 SLR System based on COMA-Acryl hybrid system

山本將史
Masafumi Yamamoto

石井寛之
Hiroyuki Ishii

下川 努
Tsutomu Shimokawa

Cycloolefin/maleic anhydride copolymer system (COMA) is one of the promising approach to high performance single layer resist for 193nm lithography. Since hydrophilicity of the material is required for more adhesion to inorganic substrates, several acrylate monomers with hydroxyl-functionalized alicyclic pendant groups were applied into acrylate-hybrid COMA systems. The hydrophilicity of each chemical was estimated by the computer aided group contribution method. Several COMA/acrylate-hybrid polymers were synthesized by radical polymerization, and the dark film loss measurement and resin characterization experiments regarding new hybrid resins were carried out. A resist comprising an optimized hybrid polymer has shown 60nm isolated line on a 0.55NA micro-stepper without any optical enhancement techniques, and another resist could print 110nm line/325nm pitch with $>0.7\mu\text{m}$ DOF on SiON substrate.

1 はじめに

ノルボルネン誘導体と無水マレイン酸(MAH)のラジカル重合により得られた交互共重合体(COMAポリマー)を用いたArF用レジストについての研究結果が幾つかの研究グループより報告されている¹⁾。これらのレジストは良好なりソグラフィ性能、高いドライエッチング耐性を示すものの、同時に現像性不良や無機基板への密着性不足といった問題を内包していた。このような樹脂系に依存した問題点を解消するため、これまでに幾つかのアプローチが提唱されている。それらのうちの1つとしてCOMAポリマーに水酸基を導入するという手法がある。我々は既に水酸基含有テトラシクロドデセン誘導体を用いたCOMA系ArFレジストを報告している²⁾。その他、同様のコンセプトに基づいてSamsungからはノルボルネンメタノールを導入した系³⁾、Hyundaiからはノルボルネンカルボン酸ヒドロキシメチルを導入した系⁴⁾が提唱されている。

我々は、更なる性能向上を目指し側鎖に基板密着性と

現像性を改良するため脂環式アクリレートと共重合したCOMA-アクリルハイブリッド樹脂系-保護基含有ノルボルネン/無水マレイン酸/水酸基含有脂環族ペンダントアクリレート3元系を開発した。本論文では、各モノマーユニットの溶解度パラメータ、疎水性パラメータと基板密着性、現像性の相関について検討した結果、ならびに開発した材料を用いて最適化したレジスト性能について報告する。

2 実験方法

2.1 合成および重合

水酸基をもつテトラシクロドデカニルアクリレート誘導体、(テトラシクロドデカニル)メチルアクリレート誘導体は図1と図2に示す方法で合成した。出発物質の脂環式部分はDiels-Alder反応により合成した。トリシクロドデカニルアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、3-ヒドロキシアダマンチルアクリレートは市販のものを使用した。

ラジカル重合反応はジメチル-2,2-アゾビス(2-メチルイソ

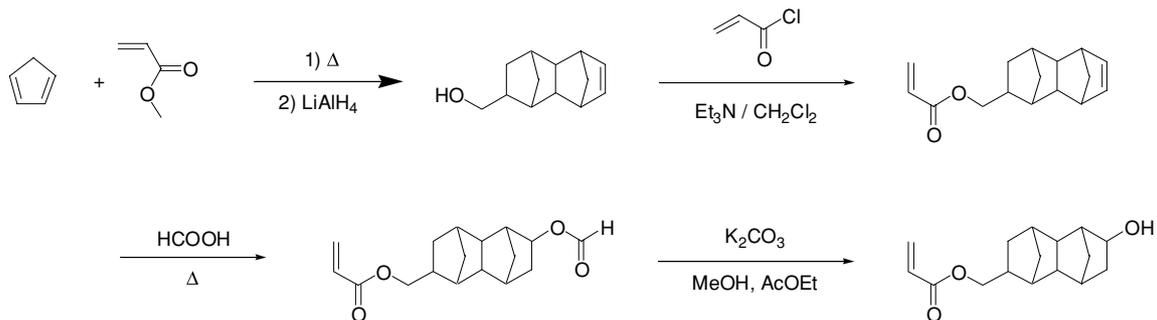


Fig. 1 Synthetic procedure for (hydroxyl substituted tetracyclododecanyl) methyl acrylate.

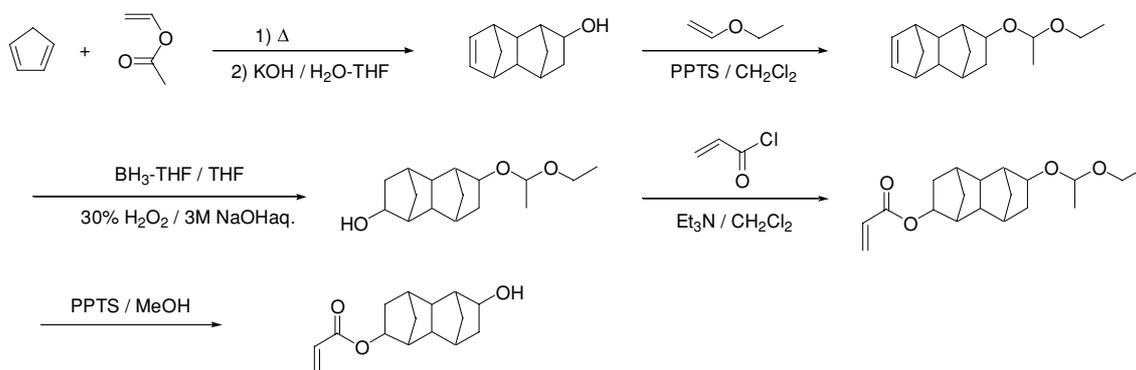


Fig. 2 Synthetic procedure for hydroxyl substituted tetracyclododecanyl acrylate.

プロピオネートをラジカル開始剤として用い、70℃で6時間行った。n-ヘプタン/酢酸ブチルを加えて凝固、ろ別し、n-ヘプタンを用いて洗浄後真空下50℃で24時間乾燥した。回収率は70–90%であった。

2.2 測定方法

合成した樹脂の分子量(Mw)はRIディテクタを装備したGPC(東ソーHLC-8220)で測定した。各々の樹脂の溶解度パラメータ(SP値)と疎水性パラメータ(Log P)はCACHeworkSystem⁵⁾を用いて計算を行った。SP値はBiceranoらと同様の方法⁶⁾を用いて推算した。Log P値はGhose、Crippenらによる、atom typing schemeにより計算した⁷⁾。

各モノマーの溶出時間はODSカラムとUVディテクタを装備したHPLC(日立655A)を用い、溶離液としては水/アセトニトリル=80/20を使用して測定した。膜減り量は、HMDS処理したシリコン基板上に樹脂溶液をスピコート後130℃でバークして0.6μm厚の膜を作り、通常現像液(0.26N TMAH水溶液)を用い60秒間のパドル現像を行った。スピコート、バーク、現像には東京エレクトロン社製「クリーントラックMark-8」を、現像前後の膜厚測定にはKLAテン

コール社製分光エリプソメーター「PROMETRIX UV-1280 SE」を使用した。露光実験はニコン社製ステッパー「NSR 2205EX12B(KrF、NA=0.55)」もしくは「ArF小フィールド露光装置(ArF、NA=0.55)」を使用した。

2.3 相対酸拡散距離測定—サンドイッチテスト

光酸発生剤(PAG、Photo acid generator)としてトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホン酸(TPST)を2重量%添加した樹脂溶液と、PAGを添加しない樹脂溶液を準備した。それぞれの溶液をHMDS処理したシリコンウエーハ上にスピコートし、130℃90秒バークしてそれぞれポリマーフィルムを得た。PAGを含んだポリマーフィルム(A)をKrF(100mJ/cm²)露光後、そのウエーハとPAGを含まないポリマーフィルム(B)を重ね合わせて、(A)側を下にして130℃180秒でバークした。バーク後(B)を0.26N TMAH水溶液で60秒現像してバーク/現像前後の膜厚変化を測定した。(A)の露光領域の酸はウエーハ間の酸拡散により(B)に転写されるため、樹脂中の熱による酸拡散距離は(B)の現像前後の膜厚変化として測定することが可能である。

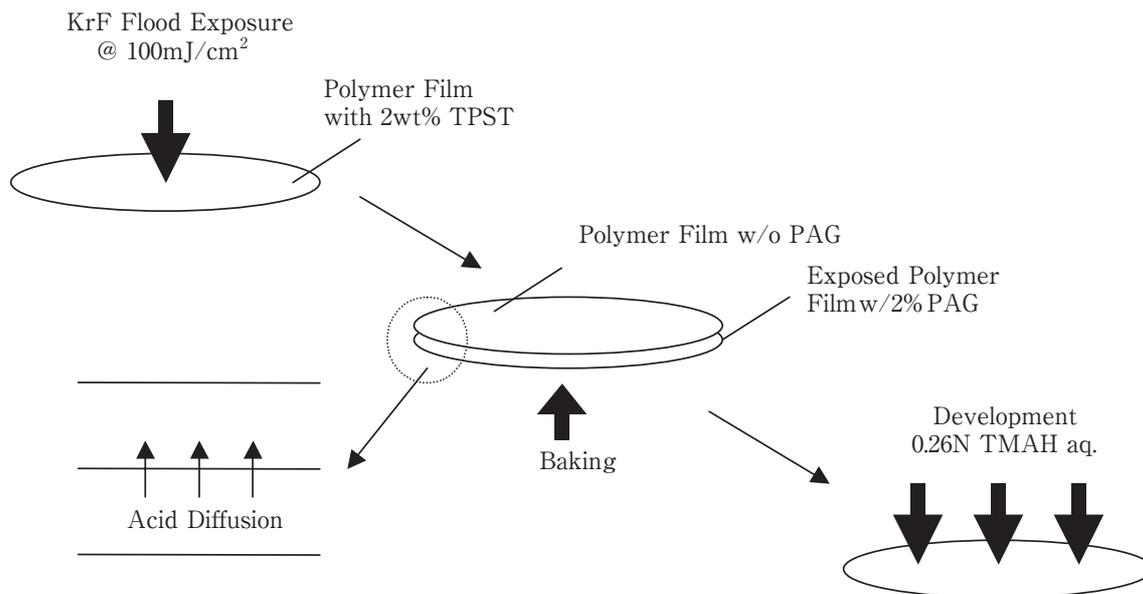


Fig. 3 Relative acid diffusion length measurement, "Sandwich Test".

3 結果と考察

3.1 疎水性パラメータと溶解度パラメータの計算

疎水性パラメータ(Log P 値)と溶解度パラメータ(SP値)は様々な化学物質の親水性/疎水性を予測する上で非常に有用なパラメータのひとつである^{2,8)}。本研究では、我々の以前の報告と同様に各モノマーの疎水性を計算化学的な原子団寄与法により推算した。Log P 値は以下のように計算される、1-オクタノール/水の分配係数の対数値である。

$$\text{Log } P = \text{Log}(C_o/C_w).$$

ここで C_o は1-オクタノール中のモノマー濃度、
 C_w は水中のモノマー濃度を示す。

Log P 値が低い化合物ほど、より親水性であると言える。一方、SP値が低いポリマーはより疎水性であると言える。表1にモノマーの化学構造式、対応するホモポリマーのSP値、対応するモノマー水添体のLog P 値、HPLCの溶出時間(RT、リテンションタイム)を示す。ノルボルネン誘導体、テトラシクロドデセン誘導体は主に2種類の立体異性体を持つため、HPLC分析では2つのピークを示す。モノマー3-7から誘導されるホモポリマーはBNC/MAH交互共重合体(1+2, ポリマーA)のSP値19.242よりも高い値を示した。これらのことは水酸基を持つ脂環族ペンダントアクリレートは繰り返し単位Aよりも親水性が高いことを示している。一般的に、SP値は主に極性、水素結合、分子間力により決まるが、この場合脂環式ペンダント部分の化学

Table 1 Various parameters for estimation of monomer characteristics.

	1 BNC	2 MAH	1+2 polymer A	3 HAaA	4
structure					
SP ($J^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$)	16.622	26.360	19.242	21.590	21.482
Log P	2.334	-0.425	1.505	0.918	1.635
RT (min)	6.524			3.872	4.138
	7.120				4.325
structure					
S.P. ($J^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$)	21.254	21.333	20.875	26.636	17.360
Log P	1.876	1.876	2.382	0.049	2.463
RT (l/min)	4.538	4.752	5.232	3.125	8.245
	4.778	5.205	5.552		

構造や炭素原子の数はSP値に対しての影響はほとんどないと考えられ、主に水酸基の親水性により比較的高い値が得られているものと考えられる。一方、アダマンチル骨格を持つアクリレートはポリマーAよりも低いLog P を示すが、テトラシクロドデセン骨格を持つアクリレートは高いLog P を示した。4-7のLog P 値より、これらの値は主に置換基の炭素数に依存していると考えられる。例えば2級アルコール

を持つ炭素数16の置換基を有しているモノマー5は、1級アルコールを持つ炭素数16の置換基を有するモノマー6と全く同じLog Pを与える。また、予想されるとおりトリシクロデカニルアクリレート9は最も高いLog P値を示した。これらの結果より、モノマー置換基の全炭素原子数と水酸基による修飾が系全体の親水性コントロールに非常に効果的であることが示唆されたが、水酸基の級数は親水性/疎水性に与える影響はほとんど見られなかった。Log PとHPLCのRTとはよく相関が取れている。

3.2 モデルポリマーの膜減り量測定

表2に合成したポリマー組成、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)、現像時の膜減り量を示した。Mwの影響を出来る限り排除するために、すべてのポリマーのMwは7K~11.5Kとした。また、BNC-alt-MAH-co-HAdA(1+2+3, B, C, D)ポリマーの膜減り量を図4に示した。これらの結果より、分子内にアルカリ可溶性部位を持たないにもかかわらず、3の共重合比、すなわち分子内の水酸基含量と膜減り量に相関があることが示唆された。IBMのItoらにより、無水マレイン酸構造が現像液と接触するとアルカリ触媒による開環(加水分解)反応が起きてフリーのカルボン酸を生成することが報告されている⁹⁾。この場合、親水性基である水酸基が膜中への現像液の浸透とアルカ

Table 2 Synthesized polymers and dark film loss.

Exp. Name	Monomer Feed Ratio (mol)	Mw (Dalton)	Dark Loss (angstrom)
Polymer A	1/2 =50/50	7100	42
Polymer B	1/2/3=45/45/10	10600	79
Polymer C	1/2/3=40/40/20	9500	115
Polymer D	1/2/3=35/35/30	8200	141
Polymer E	1/2/5=40/40/20	8100	25
Polymer F	1/2/8=40/40/20	10800	-3.4
Polymer G	1/2/9=40/40/20	11500	1.7

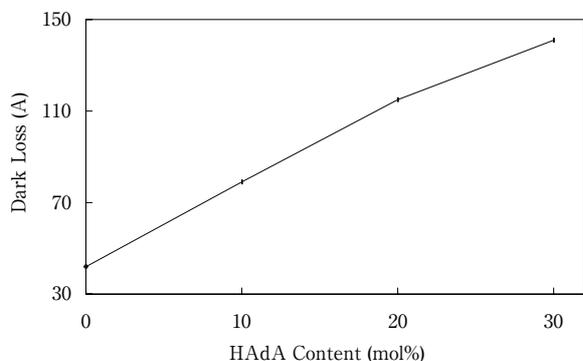


Fig. 4 Relation between HAdA content of hybrid polymer and dark film loss.

リによる開環反応を促進し、間接的に膜減りを促進したと考えられる。以上の結果より、水酸基の導入、共重合比の最適化でCOMA樹脂の極性をコントロールすることにより、レジスト膜の現像性や溶解特性を制御できるということが示された。ポリマーEの膜減り量はポリマーAよりも小さい値となった。この結果は推算したSP値とは一致しないが、Log P値やHPLCのリテンションタイムとよく一致する。ポリマーFの膜減りは負の値であるが、これはヒドロキシエチルアクリレートの親水性が高すぎるために現像液により膨潤した結果である。対照的にポリマーGは全く膜減りを示さなかったが、これはTCDアクリレートの強い疎水性により膜への現像液浸透が阻害されたため、無水環の開環反応が起こらなかったためと考えられる。これら膜減り量の測定結果より、ある特定のモノマー構造をもつ樹脂系の溶解特性を推測するにはSP値よりもLog P値を用いることがより適していることが分かった。今後の検討において、膨潤することなく良好な現像特性を得られる樹脂の最適Log P値の範囲を明らかにしていく予定である。

3.3 相対的酸拡散距離の測定

フォトレジストを開発する上で、PAGより発生する酸の拡散距離を制御することはより良い粗密依存性を得るため、またLER(ラインエッジラフネス)を小さくするための重要な要因の一つである。酸拡散に対するアクリルユニットの寄与に関しては、ポリマーA「COMA樹脂」とポリマーC、E「水酸基含有ハイブリッド樹脂」の3種類の樹脂を比較することで大まかに推測が可能である。予備検討の結果を表3に示した。ウエーハに転写される酸量を一定とするために、PAGを含む樹脂溶液はポリマーAを用いて調製した。興味深いことに、ハイブリッド樹脂の膜減り量はCOMA樹脂よりも僅かながら小さい値(約10%減)を示した。この結果はハイブリッド樹脂中の酸拡散距離がCOMA樹脂に比べて比較的小さいことを示唆しているが、この拡散抑制の詳細な機構は現在のところ明らかではない。ひとつの考察として、酸と水酸基の相互作用によりR-OH₂⁺といった構造を形成することで、酸の拡散を抑制していると考えられる。

Table 3 Result of "sandwich test" for acid diffusion estimation.

Name	Thick. Loss(A)	Acid Diffusion Length
Polymer A	2548	Long
Polymer C	2356	Short
Polymer E	2388	Short

Table 4 Contact angle of water and diiodomethane on polymer films.

Exp. Name	H ₂ O/°	CH ₂ I ₂ /°
Polymer A	75.4	57.5
Polymer B	73.3	45.1
Polymer C	73.3	45.8
Polymer D	72.4	43.4
Polymer E	73.5	46.7



Fig. 5 Adhesion test of patterned film on bare-Si substrate.

3.4 無機基板への密着性

無機基板に対する密着性は、フォトレジストに求められる本質的な要求のひとつである。デバイスの基本構造の設計はより複雑になり、特にArF以降の世代では低誘電層間絶縁膜 (Low-k) などの様々な無機基板の使用が予想されるためである。表4にモデルポリマーのフィルムに対する水とヨウ化メチレンの接触角を示した。水酸基含有ハイブリッド樹脂であるポリマーB～Eは、いずれもCOMA樹脂であるポリマーAよりも低い接触角を示し、基板に対する密着性が改善されることを示唆している。

ベアシリコン基板上的COMA樹脂とハイブリッド樹脂のパターニング実験結果を図5に示す。この結果より、ハイブリッド樹脂の密着性がCOMA樹脂より優れていることが明らかである。水酸基を含むことにより基板との相互作用が増大したこと、主鎖にアクリル骨格を含むことにより内部応力が緩和されたことなどが密着性の向上に寄与したと考えられる。

3.5 リソグラフィ性能

COMA-アクリルハイブリッド樹脂を用いて最適化を行ったレジストは、Quadrupole (四つ穴) 照明条件下110nmライン/215nmスペースパターンにおいて0.7ミクロン以上のDOF (焦点深度) を示し、110nm孤立ラインパターンとの共通DOFは0.3-0.4ミクロンを示した。無機基板であるSiON上で、パターン倒れは全く見られなかった (図6)。また、別の最適化したレジストはいかなる超解像技術を用いることなく、NA0.55の条件下で60nmの孤立ラインパターンを形成できた (図7)。

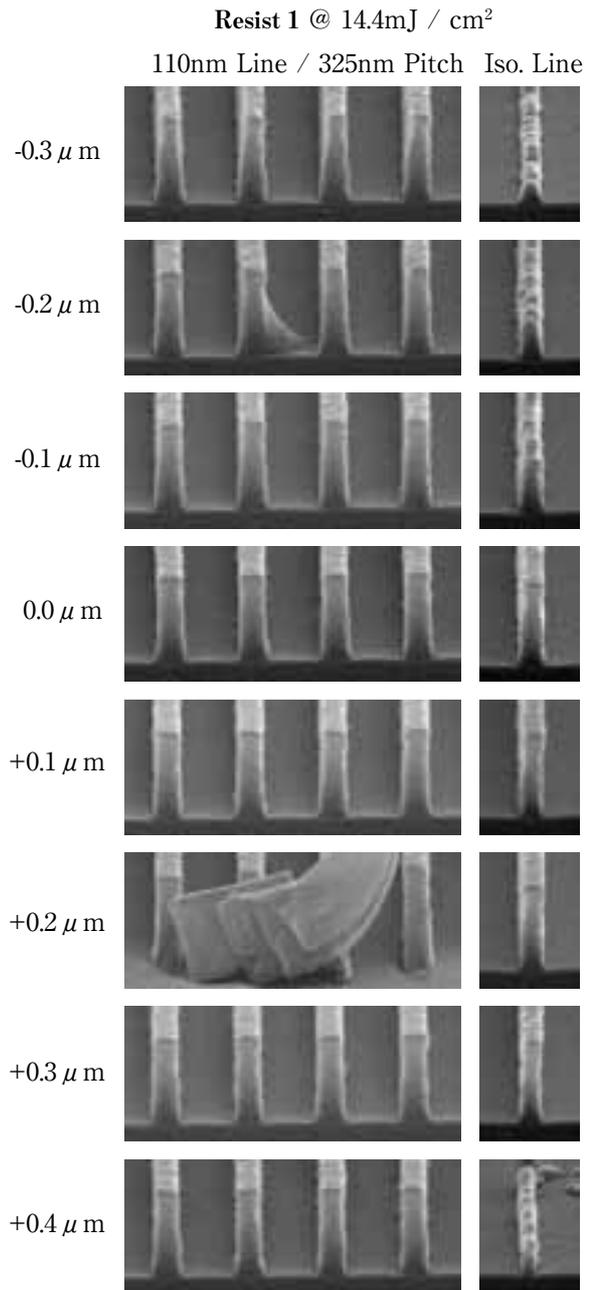


Fig. 6 Focus Latitude of semi-dense and isolated features on SiON. The resist is 385nm thickness (NA=0.60, quadrupole illumination, binary mask).

4 まとめ

COMA樹脂と種々のアクリルモノマーについて、水酸基置換された脂環式アクリレートの親水性を推測するために溶解度パラメータ (SP値) と疎水性パラメータ (Log P値) の計算を行った。実際に合成した樹脂特性のうち、膜減り量とポリマーフィルムの接触角、すなわち現像性と基板密着性についてSP値よりもLog P値とよく相関が取れることが分

Resist 2 @ 20.5mJ / cm²

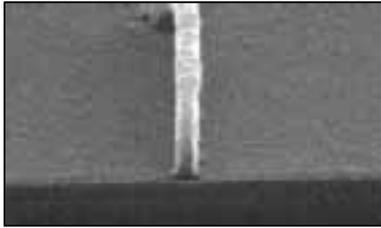


Fig. 7 Profile of 60nm isolated line on BARC. The resist is 340nm thickness (NA=0.55, $\sigma=0.7$, binary mask).

かった。本研究の結果、Log P値は今後ArFレジストの開発を進めていく上で非常に有用なパラメータであることが示唆された。これらのCOMA-アクリルハイブリッド樹脂を用いて最適化したレジストは、無機基板上での密着性を保ちつつ広いDOFを確保できることが判り、我々の新規ハイブリッド系ArFレジストは今後の110nmルール以下のデバイス製造に十分適用できる可能性が示された。

発表紙

Proceedings of SPIE, **4345**, 680 (2001).

引用文献

- 1) U. Okoroanyanwu, T. Shimokawa, J. Byers, D. Medeiros, C. G. Willson, Q. J. Niu, J. M. J. Frechet, R. D. Allen; *Proc. SPIE*, **3049**, 92 (1997).
- 2) K. Douki, T. Kajita, T. Shimokawa; *Proc. SPIE*, **3999**, 1128 (2000).
- 3) S.-J. Choi, Y. Kang, D.-W. Jung, C.-G. Park, J.-T. Moon; *Proc. SPIE*, **3049**, 104 (1997).
- 4) J.-C. Jung, C.-K. Bok and K.-H. Baik; *Proc. SPIE*, **3333**, 11 (1998).
- 5) Fujitsu Ltd.; 9-3 Nakase 1-chome, Mihara-ku, Chiba, JAPAN
- 6) Prediction of Polymer Properties; Marcel Dekker Inc., New York (1993).
- 7) A. K. Ghose, *et al.*; *J. Comp. Chem.*, **9**, **80** (1988).
- 8) T. Ushirogouchi, K. Asakawa, N. Shida, T. Okino, S. Saito, Y. Funaki, A. Takaragi, K. Tsutsumi, T. Nakano; *Proc. SPIE*, **3999**, 1147 (2000).
- 9) H. Ito, R. D. Allen, J. Optiz, T. I. Wallow, H. D. Truong, D. C. Hofer, P. R. Varanasi, G. M. Jordhamo, S. Jayaraman, R. Vicari; *Proc. SPIE*, **3999**, 2 (2000).



山本 将史
Masafumi Yamamoto
1997年入社
研開・精・半導体材料開発室



石井 寛之
Hiroyuki Ishii
1998年入社
研開・精・半導体材料開発室



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