

SSQ樹脂を用いた157nmフォトレジストの開発

Development of SSQ Based 157nm Photoresist

林 明弘 レイモンド・ハン 山近幹雄 千葉 隆 岩沢晴生 山原 登 下川 努
Akihiro Hayashi Raymond J. Hung Mikio Yamachika Takashi Chiba Haruo Iwasawa Noboru Yamahara Tsutomu Shimokawa

Siloxane/silsesquioxane (SSQ) and fluorocarbon materials have been identified to be relatively transparent at 157nm. While the main stream of material research effort has been focused on the synthesis of fluorocarbon polymers, we have made significant progress on developing silsesquioxane polymers for 157 nm photoresist application. Our current SSQ based photoresists (α , ϵ , and δ type shown in this paper) have absorbance value ranging from 3.4 to $2.5\mu\text{m}^{-1}$. With a 1200 nm thickness, α type has demonstrated 60nm L/S using a 0.85 NA F₂ Exitech tool with an alt-PSM and ϵ and δ type have demonstrated 75nm L/S using a 0.60 NA tool. α type resist patterns (L/S) have been successfully transferred down to underlying spin-on carbon hard mask (HM) using N₂/O₂ RIE. Progress also has been made on reducing the absorbance of SSQ polymers. A new λ type SSQ polymer showed absorbance value of $1.66\mu\text{m}^{-1}$. The design concept and physical properties of synthesized SSQ polymers are presented. Lithographic performance of SSQ based resists is also discussed.

1 緒言

International Technology Roadmap for Semiconductorのロードマップによると、70nmノードデバイスの大量生産は2004年の後半から開始される見込みであり、157nm光リソグラフィーは70nm以降のテクノロジーを支える有力な露光技術と目されている。これまでの露光技術の変遷に見られるがごとく、157nmリソグラフィーにおいてもその主たる技術障壁は透明性であり、いかに高い透明性素材を確保するかということがいくつかの分野で大きな問題となっている。フォトレジスト開発においては、フッ素系樹脂並びにシロキサン/シルセスキオキサン(SSQ)系樹脂が157nm光に対して比較的高い透明性を有することが発見されて以来¹⁾その周辺材料の開発が精力的に行われている²⁾。

SSQ系樹脂においてはガラス転移点(T_g)が低いことが知られており、SSQ系樹脂を用いたフォトレジストの開発の障害となっているが、いくつかのポジ型の開発例は報告されている³⁾。157nmフォトレジストでは、高解像度、アスペク

ト比、透明性の点から膜厚を300nm以下と薄くする必要があるため、十分なエッチング耐性を得ることは難しい。248nm及び193nmリソグラフィーにおいて、Si原子を含む薄膜層がエッチング耐性に優れるということは既に証明されており⁴⁾、それ故、157nmで高い透明性を併せ持つSSQ系樹脂は実用化する上で非常に有効であると考えられる。現在我々はフッ素系樹脂及びSSQ系樹脂の両面から157nmフォトレジストの開発を行っているが、本報では、SSQ樹脂の開発状況とSSQ樹脂を用いたレジストの性能を報告する。

2 実験

2.1 モノマー

モノマーは、Pt(II)触媒を用いたアルケン誘導体とトリエトキシシランのヒドロシリル化反応、あるいはクロロトリエトキシシランと量論量のグリニャール試薬を用いた反応により合成した。これらのアルケン誘導体は、SSQ樹脂にT_gを

高める機能や透明性を上げる機能を有する基、親水性を付与するための極性基、溶解性スイッチ機能を有する酸解離性基のいずれかを有している。これら合成したモノマーは減圧蒸留やカラムクロマトグラフィーにより精製した。表1にそれぞれのモノマーとその機能について示す。

2.2 樹脂

SSQ樹脂はトリエトキシシランの酸触媒縮合反応により合成した。反応温度の範囲は60 ~ 80 °Cで、使用するモノマーにより異なるが、重合反応は通常6時間で終了した。ポリマー精製はヘキサンで洗浄することにより行った。表2に合成したポリマーの結果を示す。

2.3 リソグラフィ評価条件

フォトレジストは、9wt%のSSQ樹脂、0.3wt%の光酸発生剤(PAG)及びクエンチャーの2-ヘプタン(MAK)溶液として調製した。フォトレジストをBare SiあるいはJSR製スピノオン炭素膜上に塗布し、90秒間ベーク(SB)そして1000あるいは1200 Åの膜を作成した。F2露光はインターナショナル・セマテック ISMT)にあるNA0.6のUltratech製157nmミニステッパー、あるいは半導体先端テクノロジーズ(Selete)にあるNA0.85のExitech製マイクロステッパーを用い、通常照明で($\sigma=0.3$)、交互位相シフトマスク alt PSM)を使用して行った。ISMTのクリーントラックシステムはFSI polaris 2000を使用した。このトラックはステッパーとインターフェーズされていない。Seleteにおけるクリーントラックシステムは、ステッパーとインターフェーズされたTEL ACT8を使用した。露光後60秒間ベーク(PEB)し、2.38%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH)で20秒間現像した。

Table 1 Function of each monomer

Monomer	Function	F content
A	Solubility switch and Tg enhancement	none
B	Polymerization promoter	none
C	Hydrophilicity	middle
D	Solubility switch	low
E	Transparency enhancement	high

Table 2 Summary of synthesized polymers

Polymer	Composition	Mw	Yield
test	A / B	2200	98%
	A / B / C	2200	99%
	A / D / C	2000	98%
	D / C	2100	97%
	D / C / E	1800	97%

2.4 真空紫外吸光係数測定

フッ化マグネシウム基板の上にフォトレジストを塗布し、140 °Cで90秒間ベークすることで、1000 Åの膜を形成した。透過率をVU201 vacuum UV spectrometer(分光計器製)により測定し、吸光係数に換算した。

3 結果と考察

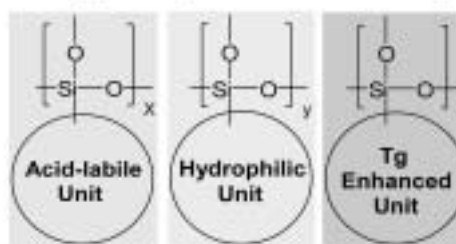
3.1 SSQ樹脂の設計

我々はSSQ樹脂に図1に示したような3つの主要な機能を付与させる設計を行った。①酸解離性ユニットは現像液に対する溶解性スイッチ機能を有するもので、tert-ブチルエステル、あるいは2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル(HFA)基保護体が官能基の候補となり、②極性ユニットは基板との接着性や現像性の向上に寄与するもので、酸性度の弱いアルコールやHFA基を有するもので、③Tg、透明性向上ユニットは高いフッ素化炭化水素誘導体が候補となる。これらの機能を考慮して適宜モノマーを設計・合成しSSQ樹脂開発を進めた。

はじめにSSQ樹脂の持つポテンシャルを調べるべく、Tg向上機能と溶解性スイッチ機能を併せ持つモノマーA(tert-ブチルエステル)と、重合促進剤としてモノマーBを用いてテスト樹脂を重合した。この樹脂は157nmでは吸収の大きいエステル基を含んでいるため、157nmでの透明性は低いと予想されたが、KrF露光機によりパターンニング性能を調べた。図2に結果を示したように、微細部でのパターン剥離が観察されたが、潜在的なパターン形成能力は高い結果であった。

次に、比較的透明で親水性基を有するモノマーCを組

The Design Concept of JSR SSQ Based Polymers



Tg enhanced Unit: Bulky fluorohydrocarbon

Hydrophilic Unit: Free hydroxyl group or HFA

Acid-labile Unit: T-butyl ester or HFA carbonate

Fig. 1 Three sub modules in the designed SSQ polymer.

み込んだ α 樹脂の157nmでの露光結果を図3に示す。この樹脂では、微細パターンでも基板に接着しており、高い解像性を示した。157nmでの吸光係数も上述のテスト樹脂レジストで $6.0\mu\text{m}^{-1}$ であったのに対し $3.6\mu\text{m}^{-1}$ と大幅に小さく

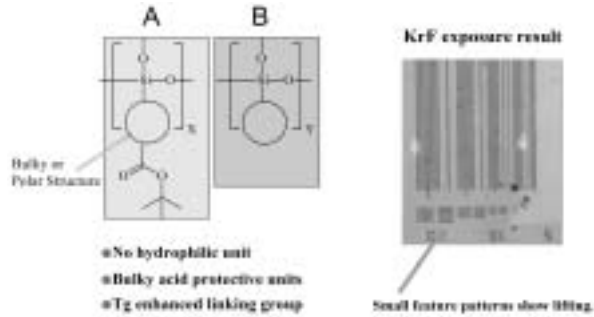


Fig. 2 The first generation SSQ polymers (test polymer) and its lithographic evaluation at 248 nm.

なった。

図3では大きなラインエッジラフネス(LER)が見られたが、これは配合により改善される事が明らかになった(図4)。

しかし、 α 樹脂ではまだ透明性が十分でないため、パターンの側壁が順テーパ形状であることも図4で見られた。 α 樹脂の吸収が大きい原因は、高高いt-ブチルエステル(モノマーA)とフッ素原子を含まない重合促進ユニット(モノマーB)にある。SSQ樹脂の吸光度を下げるため、モノマーAをフッ素含有の比較的透明なt-ブチルエステル(モノマーD)に部分的に置き換え、かつ重合促進モノマーを比較的透明なモノマーCに置き換えた。この新しい δ 樹脂は吸光係数が $3.0\mu\text{m}^{-1}$ であった。図5に示したように、 δ タイプレジストはNA0.6ステッパー、alt-PSMを用いて90 nmL/Sを解像した。

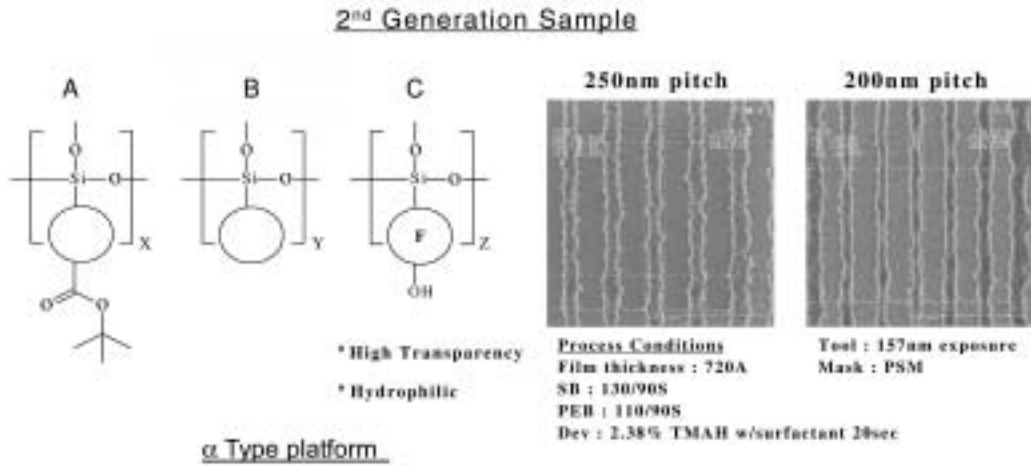


Fig. 3 Second generation SSQ polymers (α type platform) and the lithographic performance evaluation at 157 nm.

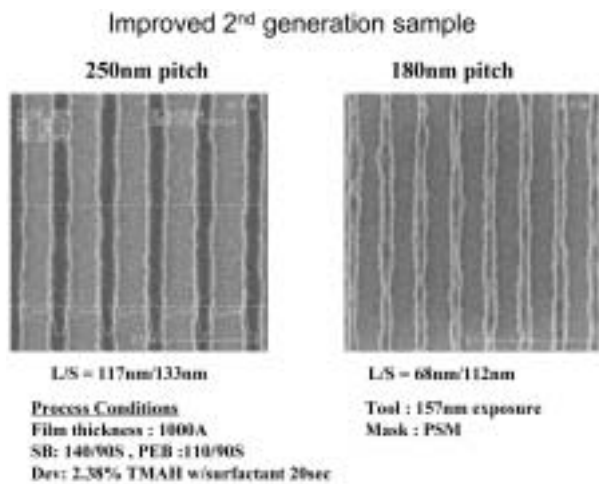


Fig. 4 LER improvement by using a different formulation.

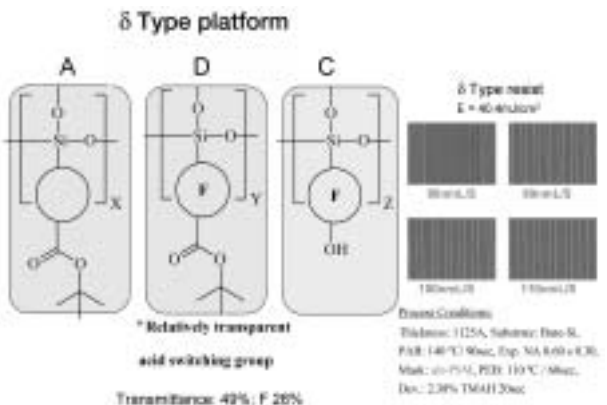


Fig. 5 δ Type SSQ polymer and its lithographic evaluation at 157 nm.

さらに、モノマー-Aをより透明なモノマー-Dに完全に置き換えたε樹脂では吸光係数のさらなる減少に成功した。このε樹脂は膜厚1200で、矩形性がよく85nmL/Sパターンを解像した(図6)。このレジストの吸光係数は $2.5/\mu\text{m}^2$ であり、フッ素含有量は31%であった。図7に示すようにSSQ樹脂の透明性はフッ素含有量が上がるほど向上する結果になった。

そこで、フッ素含有率の高いモノマー-E(48%)をε系樹脂

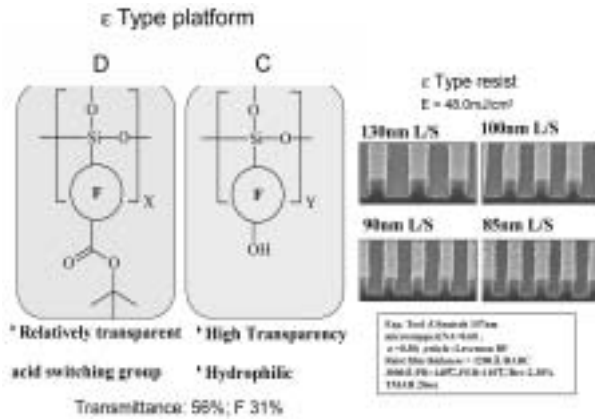


Fig. 6 ε Type SSQ polymer and its lithographic evaluation at 157 nm.

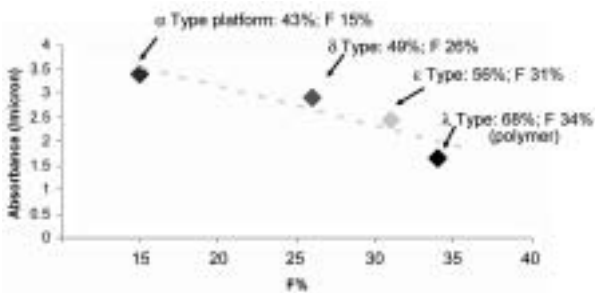


Fig. 7 Trend of decreasing in absorbance with increasing fluorine content in the polymer.

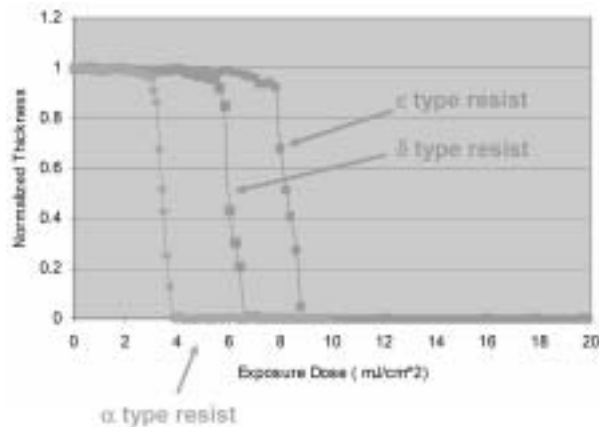


Fig. 8 Contrast curves of SSQ based photoresists.

脂に導入した樹脂を合成。このλ樹脂は34%のフッ素含有量があり、樹脂として $1.66/\mu\text{m}^2$ の高い透明性を達成した。SSQ樹脂の光吸収を減少させる努力は現在も続けられている。

3.2 リソグラフィ評価結果

SSQ樹脂の露光-残膜曲線を図8に示した。δやε樹脂のような、α樹脂と同等のコントラストを持ちながら透明性を上げた樹脂の合成ができた。これらの新しい樹脂は高透明性・高コントラストであるので、適切な配合とプロセス条件を用いれば良好なレジストパターンが得られるものと期待される。下層として、ベア-Si、DUV30J、AR19、スピノン炭素膜などを用いて検討したところ、我々のSSQ樹脂を用いたフォトレジストは、スピノン炭素膜上で最も良い結果を与えた。以下ではスピノン炭素膜上での評価結果を示した。

ISMTにあるNA0.6露光機でalt-PSMを用いてα樹脂使用フォトレジストを露光したところ、70nmセミデンスラインを良好に解像した。同じ材料をSeleteにあるNA0.85露光機でalt-PSMを用いて露光した場合、60nm-L/Sを解像することができた(図9、10)。

δ樹脂とε樹脂を用いたフォトレジストについても良好なリソ

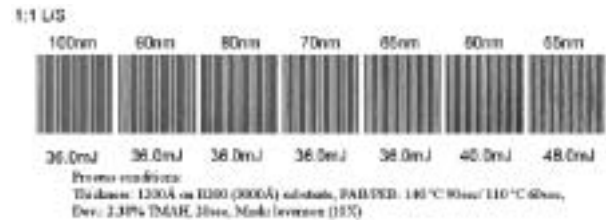


Fig. 9 α Type resist imaged with a 0.85 NA tool at Selete (alt-PSM).

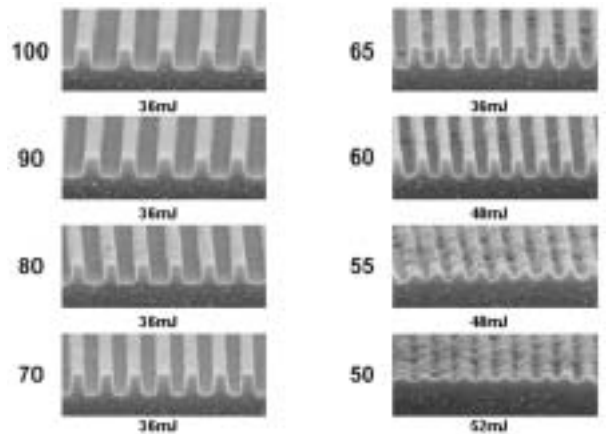


Fig. 10 Cross-sections SEMs of Fig. 9 (α type resist exposed at Selete).

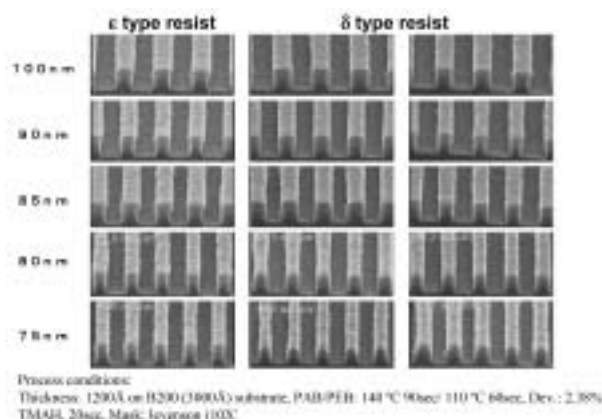


Fig. 11 Cross-sections SEMs of ϵ and δ type resists evaluated with a 0.6NA tool at Selete.

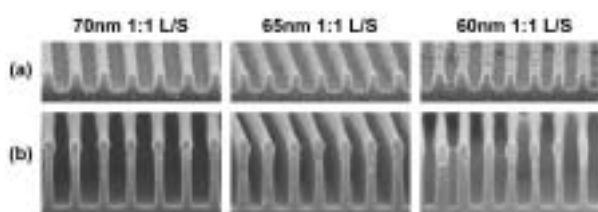


Fig. 12 Pattern transfer results at Selete : (a) resist profile of a type resist on spin-on carbon HM (0.85NA), (b) after N_2/O_2 RIE.

性能を示しており、我々は、0.6NAステッパー (alt-PSM) を用いて、75nm-L/Sを解像することに成功した。これら二つの樹脂は比較的透明なので、 α レジストより矩形なパターン形状で解像していた (図11)。

また、 α 系レジストパターン (L/S) を N_2/O_2 RIEにより、塗布したカーボンHMに転写することに成功した⁵⁾。図12に示すように、アスペクト比が5以上の60nm-L/Sパターンを形成することができた。

4 結論

我々は、157nmフォトレジスト用SSQ樹脂の開発を行い、初期のパターニング実験において、非常に有望な結果が得られた。 α 樹脂レジスト ($3.4\mu m^{-1}$) は、RET (alt-PSM) とNA0.85ステッパーを用いることにより、カーボン膜上、膜厚1200で60nm-L/Sを解像した。 δ と ϵ 樹脂を用いたレジストにおいても、0.6NAステッパー (alt-PSM) を用いて、75nm-L/Sを解像することができた。また、 $3.0 \sim 2.5\mu m^{-1}$ と α 樹脂より透明であることから、より矩形な形状を得ることができた。

最近合成した λ 樹脂は、吸光係数が $1.66\mu m^{-1}$ の値を示した。SSQ樹脂の157nmでの透明性をさらに向上させるた

めの努力はさらに続けられている。

謝辞

本研究を行うにあたり装置借用、データ採取及び有用なる討議の上で多大なるご援助、ご協力を賜りました株式会社半導体先端テクノロジーズ (Selete) 並びにInternational Sematech (ISMT) に深く感謝します。特にご高配を賜りましたSeleteの井谷俊郎博士、三吉靖郎博士及び古川貴光氏、並びにISMTのKaren Turnquest氏、Hyeongsoo Kim氏、Shashikant Patel氏のご尽力に深く感謝します。

発表誌

J. Photopolym. Sci. Technol., **15**, 693 (2002)

参考文献

- 1) R. R. Kunz, T. M. Bloomstein, D. E. Hardy, R. B. Goodman, D. K. Downs, and J. E. Curtin, *Proc. SPIE*, **13**, 3678 (1999).
- 2) H. Ito, G. M. Wallraff, N. Fender, P. J. Brock, C. E. Larson, H. D. Truong, G. Breyta, D. C. Miller, M. H. Sherwood, and R. D. Allen, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 583 (2001). ; T. Chiba, R. Hung, S. Yamada, B. Trinquet, M. Yamachika, C. Brodsky, K. Patterson, A. Vander Heyden, A. Jamison, S. H. Lin, M. Somervell, J. Byers, W. Conley, C.G. Willson, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **13**, 657 (2000).
- 3) H. Sugiyama, T. Inoue, A. Mizushima, and K. Nate, *Proc. SPIE*, **920**, 268 (1988). ; M. Sakata, T. Ito, and Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 3116 (1991). ; H. V. Tran, R. J. Hung, D. A. Loy, D. R. Wheeler, J. Byers, W. Conley, and C. G. Willson, *Polym. Prepr.*, **42** (1), 206, (2001).
- 4) M. H. Somervell, D. S. Fryer, B. Osborn, K. Patterson, S. Cho, J. Byers, and C. G. Willson, *Proc. SPIE*, **270**, 3999 (2000). ; R. Sooriyakumaran, D. Fenzel-Alexander, P. Brock, C. Larson, R. Dipietro, G. Wallraff, D. Hofer, D. Dawson, A. Mahorowala, and M. Angelopoulos, *Proc. SPIE*, **3999**, 1171, (2000).
- 5) S. Miyoshi, T. Furukawa, H. Watanabe, S. Irie, T. Itani, *Proc. SPIE*, **4690**, 27, (2002).