

高解像性光転写 CEL 材料の開発

桜井 郁雄
深町 正人
長谷川 正積

Development of Contrast Enhanced Material for High-Resolution Photolithography

Ikuo SAKURAI
Masato FUKAMACHI
Masazumi HASEGAWA

Material for Contrast Enhanced Lithography (CEL) which contained a photobleachable material, diazonium salt has been developed for submicron optical lithography and its characteristics have been evaluated, using a g-line wafer stepper with 0.35 NA lens, and a computer simulation method.

As a result, gamma value and resolution showed a remarkable improvement and a $0.7\ \mu\text{m}$ L & S pattern with a vertical wall was obtained; also, the resolution of a $0.6\ \mu\text{m}$ L & S pattern was made possible. In addition, an improvement in process latitude, e. g. development time and focus, was exhibited.

Thus, it has been shown that the newly developed material for CEL demonstrated excellent performance using a simple process to achieve a submicron fine pattern and process latitude, which assured high yield production of integrated circuits.

1. はじめに

近年、半導体集積回路の高密度化にともない、パターン寸法の微細化とともに微細化方法の確立が要請されている。現在、光あるいは電子線による露光技術は集積回路の製造分野で確固たる地位を占めており、またX線による露光技術は実用化へ向けて精力的な研究、開発が進められているが、量産性・経済性を考慮した場合には、現状の1 MDRAM パターン寸法 $1.0\ \mu\text{m}$ から 64 M パターン寸法 $0.4\sim 0.3\ \mu\text{m}$ あるいはそれ以上の微細化技術として、光リソグラフィー法は今後とも重要な露光技術として位置づけされる。

ところで、光リソグラフィーによる微細化、すなわち解像度の向上は Rayleigh の理論に基づいて露光波長の短波長化およびレンズの高 NA (Numerical Aperture)

化により達成されるが、同時に光のフォーカス深度が浅くなるため、量産レベルにおけるスループットの低下が示唆されている。そのため、露光装置、レジスト材料さらにはレジストプロセス技術の各分野では加工精度に優れる材料および微細化技術の開発、実用化が進められている。最近、その微細化技術の1つに、露光装置の光学性能で主に支配される解像度を、材料とレジストプロセス技術の両者の立場から向上させる CEL (Contrast Enhanced Lithography) 法が注目されている。CEL 法とは、露光装置の光学系によって低下した光コントラストを、ホトレジスト上に形成した光退色性感光材を含む CEL 層を通して高コントラストに変換することにより、微細レジストパターンを形成する方法である。さらに本方法は、従来の光リソグラフィー技術を変更することなく、量産性あるいはスループットを維持できるなどの特

長を有する。

既に、ニトロ化合物を光退色性感光材とする油性 CEL 材料が上市されているが¹⁾、その実用性能に対する要望は未だ強いものがある。

周知の通り、ポジ型ホトレジストとしては、親油性を示すナフトキノンジアジド/フェノール・ノボラック樹脂が使用されており、油性 CEL 層をホトレジスト上に形成する過程において層間の混合を防止する中間層を必要とする。そのため、プロセスが容易で、さらに解像度の改良効果に優れた材料が望まれている。

そこで、上記要求性能を満足する材料として、ジアゾニウム塩を光退色性感光材とする水溶性 CEL 材料が提案されている²⁾³⁾⁴⁾。本材料においては中間層を必要とせず、また CEL 層の除去を下層ホトレジストの現像と同時に進行得るため、プロセスの簡略化が達成され、CEL 材料として有望視されている。

しかしながら、ジアゾニウム塩は熱あるいは加水分解され易く、その安定性における実用性能面で問題を有していた。

著者らは、安定性、成膜性に優れ、水に対する溶解性の高いジアゾニウム塩を含む CEL 材料を開発し、その評価を行い、優れた性能を確認した。併せて、計算機シミュレーションを通じて、本材料の特性を検討したので報告する。

2. CEL について

(1) 原理

Fig. 1 に示す様に、露光光源から発生した光は、マスク通過直後では矩形形状の強度分布を有するが、実際には、マスクエッジ部において回折、干渉により、光は散乱される。そのため、投影光学系を通過し、レジストに入射する直前の光の強度分布は正弦波状を有し、実際に転写されるレジストパターンは台形あるいは三角形になる。

そこで、正弦波状の光の強度分布を再度矩形波状に変換することにより、矩形形状のレジストパターンを形成し、従来では達成し得なかった微細パターンを解像可能にすることが CEL の狙いである。

すなわち、光吸収性が大きく、光分解後、透明性を示す感光材を含む CEL 層をホトレジスト上に形成する。次に、光照射すると光量の多いマスク開口部ほど感光材は早く分解し、光は CEL 層を通過してホトレジストに入射する。一方、マスク遮へい部は回折による散乱光の光量が少ないため、感光材の分解速度が遅く、光を遮へ

いたままである。従って(1)式中での I_{\min} が CEL 層通過後では小さくなるため、光コントラスト C_{out} は見かけ上増幅され、CEL 層透過直後の光は矩形形状の強度分布を有する。

$$C_{\text{out}} = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{I_{\text{max}} + I_{\text{min}}} \quad (1)$$

ここで、 I_{max} 、 I_{min} はそれぞれ、マスク開口部および遮へい部の光強度のピーク値である。

つまり、コントラストの低下したマスク光学像をいかに高コントラストの光学像に変換できるかが CEL 材料の性能を左右する。

(2) 材料

CEL 材料は、光退色性能を示す感光材、支持結合材であるポリマーおよび溶媒から構成される。それぞれの材料に要求される性能として、

感光材

- ・露光波長における吸光係数が大きいこと。
- ・露光により分解し、分解後の光透過率が高いこと。
- ・保存安定性に優れること。
- ・ホトレジストを溶解しない溶媒への溶解度が大きいこと。

ポリマー

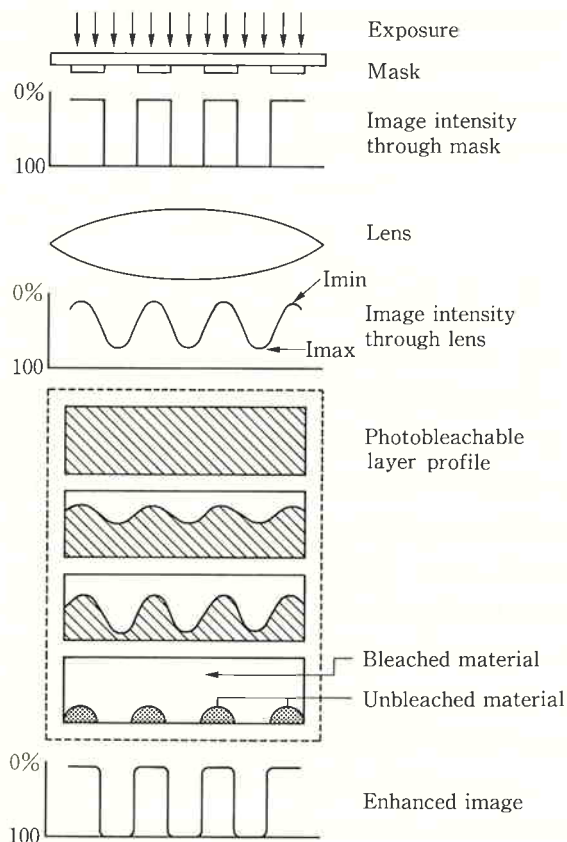


Fig. 1 CEL Concept

- 成膜性に優れること。
- 安定性に優れること。
- 露光波長における光透過率が高いこと。
- ホトレジストを溶解しない溶媒に可溶のこと。
- ホトレジストの現像液であるアルカリ水溶液または水に易溶性であること。

が挙げられる。従って、高性能 CEL 材料の開発においては、それぞれの材料の選択が極めて重要である。

〔3〕 プロセス

CEL プロセスを Fig. 2 に示す。CEL プロセスが半導体製造工程に採用されるためには、プロセスの簡略化が求められている。

通常のプロセス(a)は、CEL 材料が油性であるため、ホトレジスト層と CEL 層とのインターミキシングを防止する中間層が必要とされ、またアルカリ現像液に不溶のためハクリ工程も必要となる。つまり本法は、CEL を使用しない工程に比べて、中間層塗布、CEL 層塗布

およびハクリと3工程増すためプロセスが複雑である。

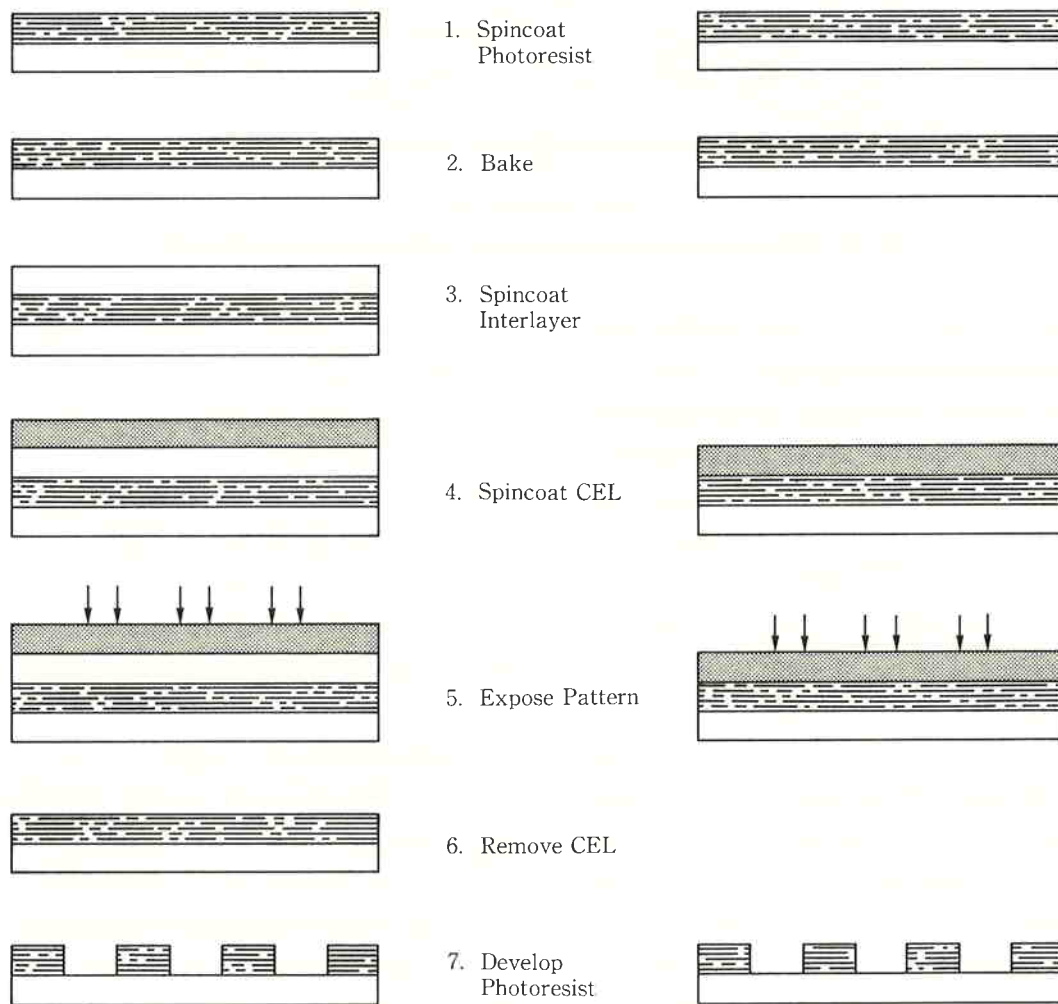
そこで、著者らはプロセスの簡略化を図るため、ジアゾニウム塩を感光材とする水溶性 CEL 材料の開発に取り組んできた。

著者らが開発した CEL 材料では、プロセス(b)で示される様に、中間層を必要とせず、同時にホトレジストの現像液で CEL 層を除去できるため、従来の単層レジストプロセスに加えて、CEL 層の塗布1工程が増加するだけである。

3. 計算機による理論解析

〔1〕 理論

CEL 層の光学特性は、Dill らの提案したモデル⁵⁾を用いて解析できることが報告されている^{2),4)}。本モデルにおいては、光照射により感光材が分解し、CEL 層中の光透過率が上昇する過程を記述できる。そのため、(1)式で表わされる光コントラスト改善の程度が把握される。



(a) Conventional

(b) Modified

Fig. 2 CEL Process

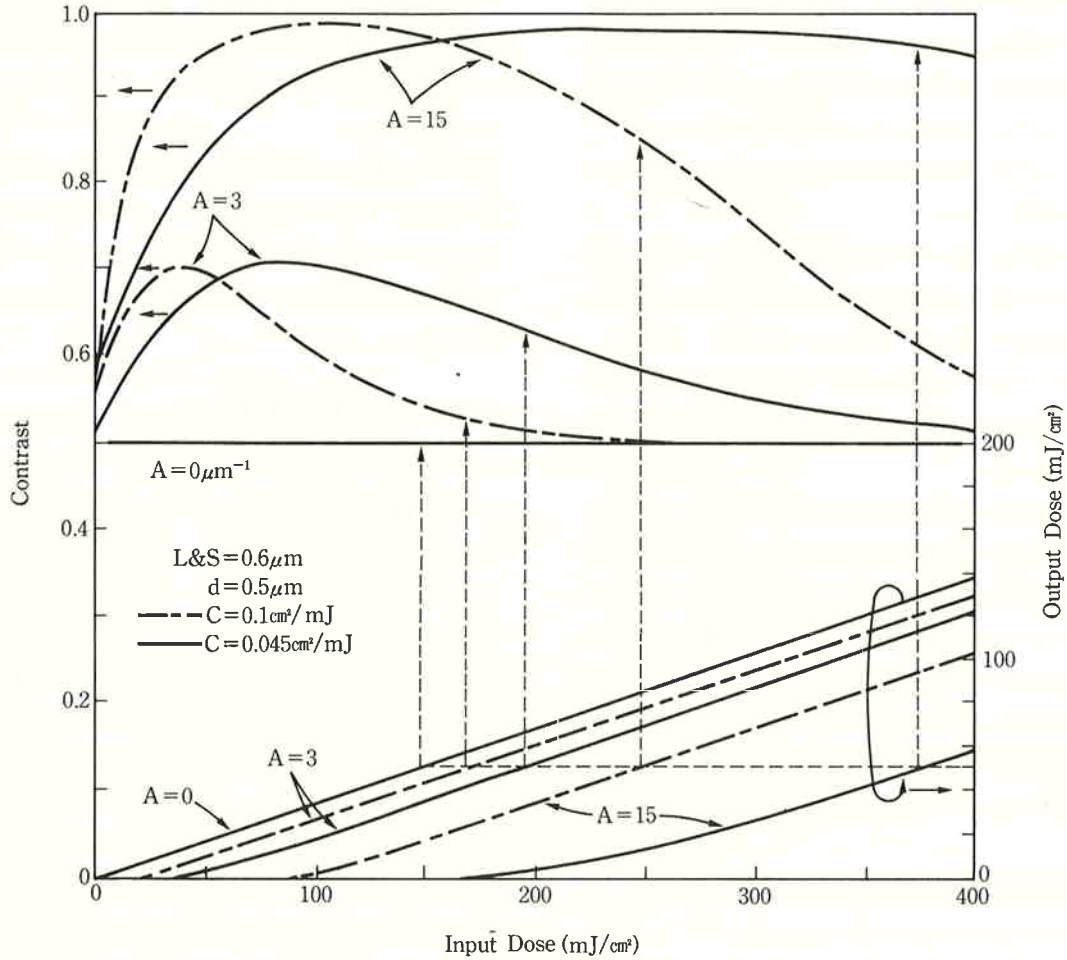


Fig. 3 Influence of A value and C value on contrast and output dose

本報においても Dill らのモデルを通じて、CEL 材料の光透過特性およびその改善効果を推察した。

CEL 層中において、深さ z 、時刻 t における規格化感光材濃度 $M(z, t)$ 、光強度 $I(z, t)$ は次式の連立偏微分方程式を解くことにより与えられる。

$$\frac{\partial M(z, t)}{\partial t} = -I(z, t) \cdot M(z, t) \cdot C \quad (2)$$

$$\frac{\partial I(z, t)}{\partial z} = -I(z, t) \cdot [A \cdot M(z, t) + B] \quad (3)$$

初期条件は、

$$M(z, 0) = 1 \quad (4)$$

$$I(z, 0) = I_0 \cdot \exp[-(A+B) \cdot z] \quad (5)$$

境界条件は、

$$M(0, t) = \exp(-I_0 \cdot C \cdot t) \quad (6)$$

$$I(0, t) = I_0 \quad (7)$$

で表わされる。

ここで I_0 は光の入射強度、 A 、 B 、 C は材料により決定される定数で、それぞれ次式で表わされる。

$$A = \frac{1}{d} \cdot \ln \left[\frac{T(\infty)}{T(0)} \right] \quad (8)$$

$$B = -\frac{1}{d} \cdot \ln [T(\infty)] \quad (9)$$

$$C = \frac{A+B}{A \cdot I_0 \cdot T(0) \cdot [1-T(0)]} \cdot \frac{dT(0)}{dt} \quad (10)$$

上式中、 d 、 $T(0)$ 、 $T(\infty)$ はそれぞれ CEL 層の厚さ、光照射前の光の初期透過率、光照射後の最終透過率である。

A は感光材濃度に関する定数で、 A が大きい程、コントラスト増幅効果が大きく、CEL 材料の性能の指針となる値である。

B は材料の光吸収性を示し、0 が理想値である。また C は感光材の分解速度に関する定数である。

次に、CEL 層を通過した光の透過率 $T(t)$ 、光強度 I_{trans} 、出力露光量 D_{out} はそれぞれ次式で表わされる。

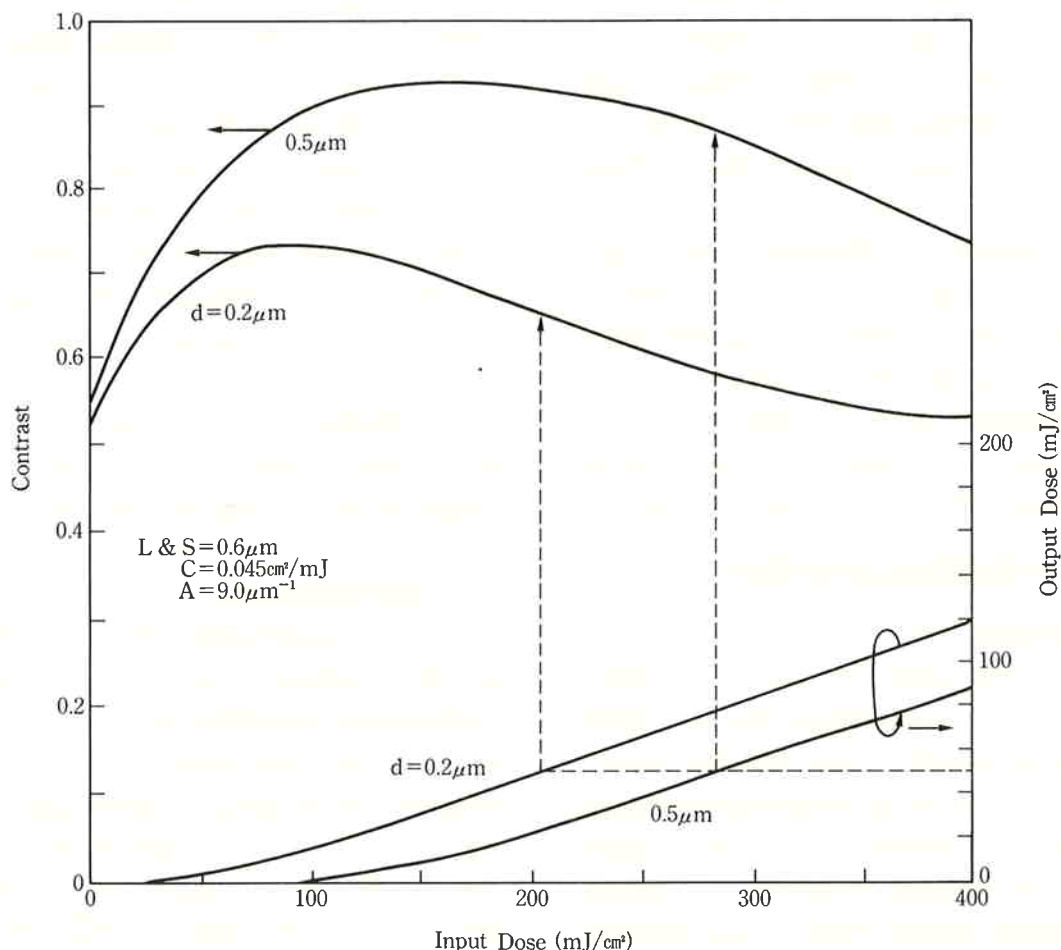


Fig. 4 Influence of CEL film thickness on contrast and output dose

$$T(t) = \exp\left[-\int_0^d \{A \cdot M(z, t) + B\} dz\right] \quad (11)$$

$$I_{trans} = I_0 \cdot \exp\left[-\int_0^d \{A \cdot M(z, t) + B\} dz\right] \quad (12)$$

$$D_{out} = \int_0^t I_{trans} dt \quad (13)$$

一方、線幅 l の等間隔矩形形状格子 (マスク) をパースナルコヒーレント照明にて露光した際に、レンズを透過してレジスト面上に入射する光強度分布 $I_0(x)$ は次式で与えられる。

$$I_0(x) = I_{in} \left[\frac{1}{2} + \frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos\left\{ \frac{(2n+1)\pi}{2} x \right\} \cdot MTF\left(\frac{2n+1}{x}\right) \right] \quad (14)$$

ここで、 I_{in} はマスク上の光強度、 MTF は縮小投影レンズの性能を示すもので、マスク透過後の光強度分布がレンズを介してどの程度忠実にレジスト面上の光強度分布として結像されるかを示す。 MTF は文献6) に基づいて算出した。

(2) 計算結果

露光装置として g 線用ステッパーを想定し、露光波長 $\lambda = 436 \text{ nm}$ 、レンズの開口径 $NA = 0.35$ とし、レンズのコヒーレンシ $\sigma = 0.6$ とした。また CEL 材料の C 値は、実測の結果、 $C = 0.045 \text{ mJ/cm}^2$ であった。これについては後述する。

上述の条件下で、等間隔レジストパターンを露光した際の光強度 I_{trans} および出力露光量 D_{out} をそれぞれ (12)、(13) 式より求め、(1) 式より光コントラスト C_{out} を算出し、CEL 材料の光コントラスト増幅効果を検討した。

Fig. 3 には、 $0.6 \mu\text{m}$ 等間隔レジストパターンにおける光コントラストと出力露光量の A 値および C 値依存性を示す。 $A = 0 \mu\text{m}^{-1}$ は CEL 材料がない場合に相当し、 A 値の増大とともに、コントラスト増幅効果は顕著になる。ここでレジストパターンが解像できる露光量、すなわち出力露光量を 50 mJ/cm^2 とすると、実際に露光装置より与えられる入力露光量は A 値の増加とともに多く必要とし、実質的なレジスト感度は低下する。ま

た C 値を0.1とした場合には、実測値を用いた時と比較して、感度は向上するが、コントラスト増幅効果は劣る。

Fig. 4 には、 $A=9.0$ とし、Fig. 3 と同様に CEL 膜厚依存性を示す。結果は、膜厚の増大とともにコントラストは高くなるが、Fig. 3 の結果と同様に入力露光量は増大する。

以上より、コントラスト増幅効果は、 A 値、 C 値および膜厚に大きく依存することがわかる。上記結果を(8)式で示される A 値について考えると、CEL 層に含まれる感光材量、すなわち A 値と膜厚の積、 $A \cdot d$ 値がコントラスト増幅性能を左右するものと推察される。

そこで、本報では $A \cdot d$ 値に着目し、また C 値も考慮し、実験を通して CEL 材料の性能を検討した。

4. CEL 材料の調整および保存安定性

(1) 材料の調整

芳香族ジアゾニウム塩は、ジアゾカチオンとその対イオンであるアニオンから構成される。従来より、溶解性あるいは安定化方法に関して詳細に研究されており、芳香族環へのアミノ基の導入は、溶解性並びに熱安定性の向上に寄与することが報告されている⁷⁾。また、分解の容易さはアニオンの種類にも影響を受け、スルホン酸あるいは重金属塩との複塩は、安定ジアゾニウム塩の形成に有用であることも報告されている⁸⁾。

そこで、芳香族環にジメチルアミノ基を有するジアゾニウム塩を選択し、アニオンとしては、芳香族スルホン酸(I)および塩化亜鉛複塩(II)とした。尚、ジアゾカチ

オンは同一化合物とした。一方、ポリマーとしては、ポリビニルピロリドン(III)および親水性置換基を有し、ポリスチレンを基本骨格とするポリマー(IV)を用いた。

それぞれの構造を Fig. 5 に示す。

ジアゾニウム塩(I)は、常法に従い、氷浴下亜硝酸ナトリウム-塩酸水溶液中でジアゾ化を行い、1.1倍当量の芳香族スルホン酸と反応させた後、水溶液をメタノール-ジエチルエーテル溶液に添加、生成した結晶を濾取して得た。ジアゾニウム塩(II)においても、同様に合成した。

次に、所定量のジアゾニウム塩とポリマーをそれぞれ純水に溶解後、 $0.22 \mu\text{m}$ のミクロンフィルターで濾過して CEL 材料とした。Table 1 に調整した CEL 材料を示す。

(2) 材料の保存安定性

ジアゾニウム塩に要求される性能において、保存状態下での安定性は特に重要である。ジアゾニウム塩の分解の程度は、CEL 材料の性能の指針でもある A 値の経時変化により把握できる。すなわち、ジアゾニウム塩の分解が認められない場合には、 $T(0)$ は変化せず、 A 値は一定である。しかしながら分解が生じた場合には、 $T(0)$ の上昇とともに A 値は低下する。Fig. 6 には、調整した各 CEL 材料の室温下における A 値の経時変化を示す。

A 値としては、次式で表わされる規格化 A_{rel} 値を用いた。

$$A_{\text{rel}} = \frac{A}{A_{\text{init}}} \quad (15)$$

ここで、 A_{init} および A は、それぞれ測定開始、所定保存日数後の A 値である。

A 値の測定においては、まず、スピンコート法により石英基板上に各 CEL 層を形成した後、日立製作所製分光光度計150-20を用いて透過率 $T(0)$ および $T(\infty)$ を測定した。また膜厚は、Talystep (ランクテラーホブソン製)を用いて測定した。

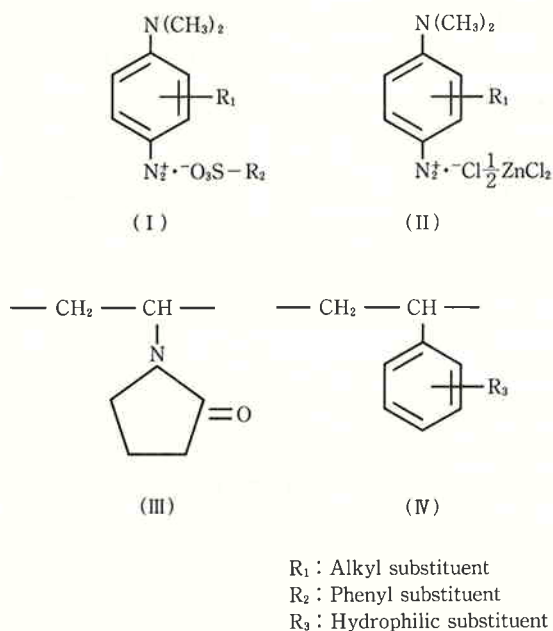


Fig. 5 Chemical structure of diazonium salt and binding polymer

No	Diazonium Salt	Binding Polymer	Solvent
1	(I)	(III)	Water
2	(I)	(IV)	Water
3	(II)	(III)	Water
4	(II)	(IV)	Water

次に、現状の露光装置の光源波長を想定して、435.8 nm における A 値を算出した。また、各 CEL 材料の A_{init} はほぼ同一とした。

材料の保存安定性においては、アニオンをスルホン酸とすることにより、安定性の向上が認められる。ジアゾニウム塩が分解して窒素ガスを放出する際に、ジアゾ基は分子内より電子を受け取る必要がある。従って、ジアゾ基の電子密度が低い場合には分解が抑制され、アニオンに電子吸引効果の大きいスルホン酸とすることにより、ジアゾニウム塩は安定化されたものと考えられる。

また、ポリマー材料によっても安定性の向上を実現できることを確認した。さらに、 A 値の限界について調べた結果、特にジアゾニウム塩(I)は溶解性に優れ、 A 値は $14 \mu\text{m}^{-1}$ まで可能であることを見出した。それ以上では成膜後、結晶の析出が認められた。この値は、従来報告されている A 値のおよそ2倍に相当する。

以上の結果に基づいて、ジアゾニウム塩として化合物(I)およびポリマーとして化合物(IV)を水溶性 CEL 材料に選定し、本材料を MCEL (Material for Contrast Enhanced Lithography) としてリソグラフィ評価を行い、その性能特性を検討した。

5. 材料の性能特性

(1) プロセス条件

下層ポジ型ホトレジストとしては、汎用市販品であるホトレジストA (T社製) を用い、シリコンウェハー上にホトレジストAを塗布した後、MCEL をスピコートした。Table 2 にはプロセス条件を示す。

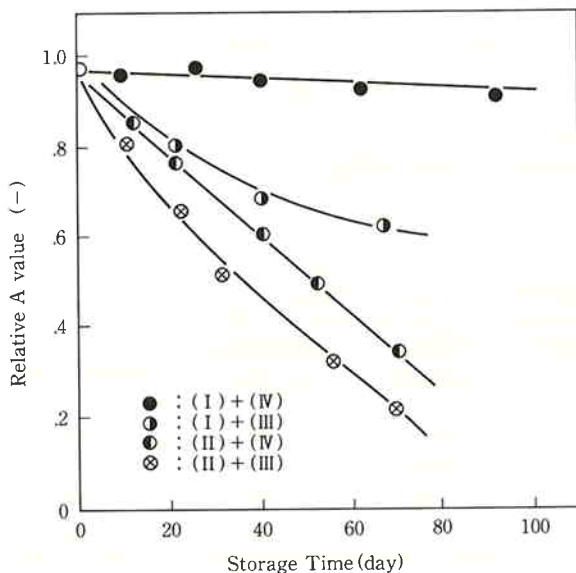


Fig. 6 Storage stability at 22°C

(2) 光学特性

Fig. 7 には、 $T(0)$ が 20% (a) および 1% (b) である MCEL の紫外-可視領域における吸収スペクトルを示す。MCEL の極大吸収波長は 430 nm にあり、露光装置の光源波長近傍に大きな吸収を有していることがわかる。ジアゾニウム塩の吸光係数の程度にも依存するが、このことは少量の感光材量で大きな遮光効果を有すること、換言すると、高 A 値化が可能であることを意味する。また、MCEL (a) および (b) のジアゾニウム塩は、それぞれ15秒および30秒の露光時間で分解が終了し、光透過率はいずれも90%以上を示す。CEL 材料の光学性能として、良好な結果と思われる。

(3) 感度と γ 値

先に述べた計算機シミュレーション結果より、 $A \cdot d$ 値が CEL 性能を左右するものと示唆されている。また、前節の結果では、退色時間は $T(0)$ に大きく依存することも示されている。そこで、それらの観点から MCEL の性能特性を検討する。

材料の調整においては、ジアゾニウム塩、ポリマー、純水の混合比を変えることにより、容易に $A \cdot d$ 値を変更できる。Table 3 には各 MCEL の特性をまとめて示す。また、それぞれの感度曲線を Fig. 8 に示す。

感度曲線の傾きから計算される解像度指数 γ 値は、 $A \cdot d$ 値の増加とともに、高い値となる。例えば、MCEL-C の γ 値は、ホトレジストAのそれに比べて3.3倍を示し、MCEL は高い解像性が期待できることを示唆している。また MCEL-B と MCEL-C を比較した場合、 A 値と膜厚がそれぞれ異なっても、 $T(0)$ を一定、つまり $A \cdot d$ 値を一定とするならば、 γ 値および感度は、ほぼ同一の値を示す。

Table 2 Wafer processing conditions

Item	Conditions
Substrate	4 inches bare silicon wafer
Resist film thickness	1.0 μm
Prebaking of resist	85°C/30 min, in convection oven
Exposure	g-line wafer stepper with 0.35 NA lens DSW 6000 (GCA Corp.)
Development	Dipping, 25°C/75 sec Developer, 2.38% tetramethylammonium hydroxide

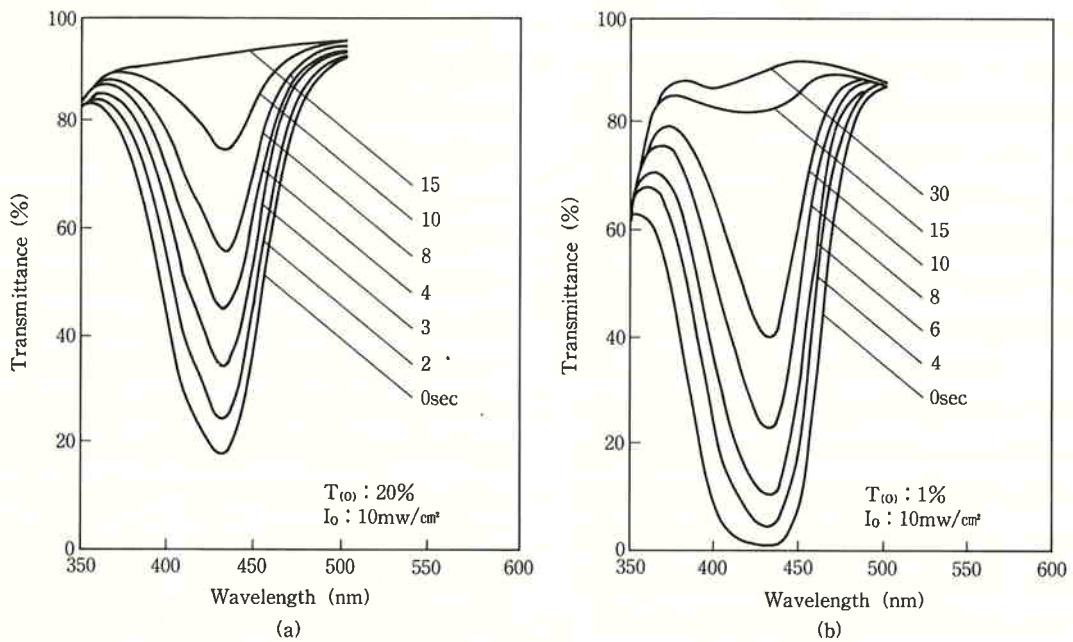


Fig. 7 UV spectral changes of the MCEL films by g-line exposure

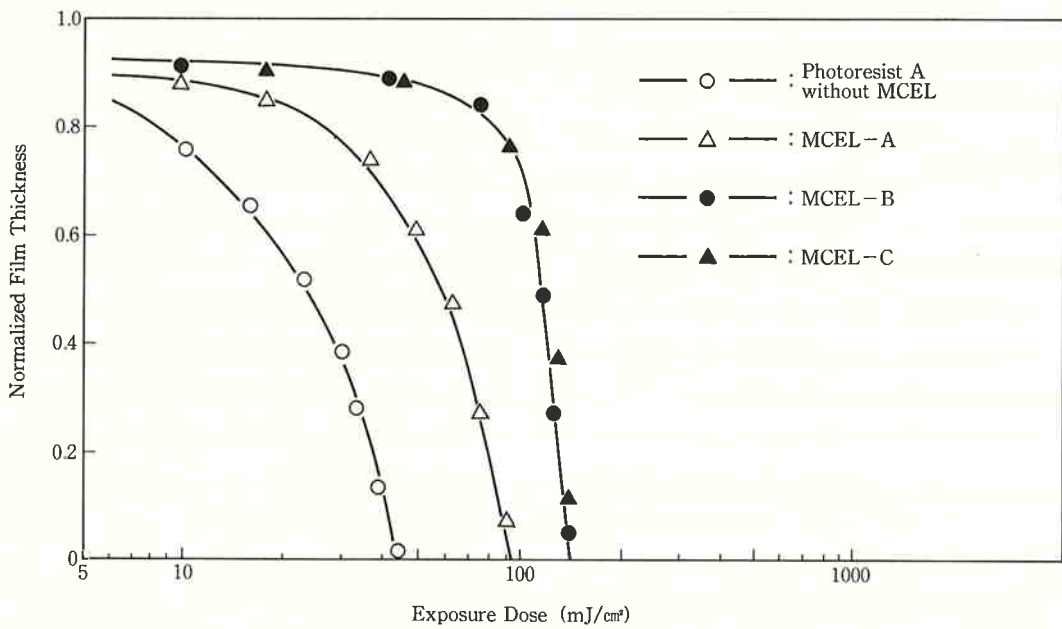


Fig. 8 Characteristic curves without or with MCEL

Table 3 Evaluation results of sensitivity and gamma value

	A value (1/μm)	d (μm)	T(0) (%)	A · d value (-)	C value (cm ² /mJ)	sensitivity (mJ/cm ²)	gamma value
MCEL-A	3.0	0.33	18.5	1.59	0.035	95	2.35
MCEL-B	9.3	0.50	0.9	4.65	0.045	144	4.84
MCEL-C	12.8	0.38	0.7	4.86	0.045	150	5.30
Photoresist A	—	—	—	—	—	50	1.60

一方、 $A \cdot d$ 値の増加は感度の低下傾向を示す。例えば MCEL-B, C はホトレジスト A のおよそ 3 倍の露光量を必要とする。

(4) 設計寸法の露光量依存性

半導体集積回路の製造において重要な点は、設計寸法を精度良く、忠実に形成することである。Fig. 9 には設計寸法 $0.7 \mu\text{m}$ および $1.0 \mu\text{m}$ L & S における寸法の露光量依存性を示す。MCEL の有無にかかわらず、両者で寸法の露光量依存性に相違は認められない。本実験結果は、Griffing⁹⁾ および計算機シミュレーションの結果⁴⁾ と一致する。

(5) 設計寸法の現像時間依存性

Fig. 10 には設計寸法 $0.7 \mu\text{m}$ および $1.0 \mu\text{m}$ L & S における寸法の現像時間依存性を示す。 $A \cdot d$ 値の増加とともに曲線の傾きは減少し、寸法の現像時間依存度は低減される。このことは、現像時間が異なる場合でも、設計寸法に忠実にレジストパターンを形成できることを示すものであり、MCEL は寸法制御性に優れた材料と言える。

(6) 設計寸法のフォーカス依存性

Fig. 11 には設計寸法 $0.8 \mu\text{m}$ L & S における寸法のフォーカス依存性を示す。ここで、設計寸法と同等に解像されるパターン寸法を最適デフォーカス量 0 とし、レジスト深さ方向をプラス、また表面方向をマイナスとしている。

$A \cdot d$ 値の増加とともに、フォーカス許容度は顕著に

改善できる。例えば、MCEL-B, C のフォーカス許容範囲は、ホトレジスト A に比較して $+0.5 \mu\text{m}$ 向上しており、MCEL は露光プロセスにおけるマージンを広げることが可能である。今後、パターン寸法の微細化とともに

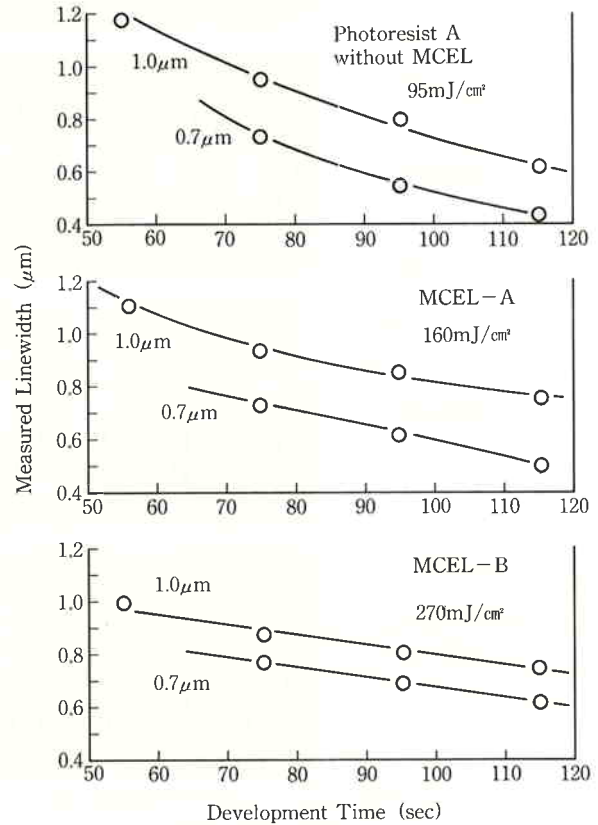


Fig. 10 Influence of development time on measured linewidth

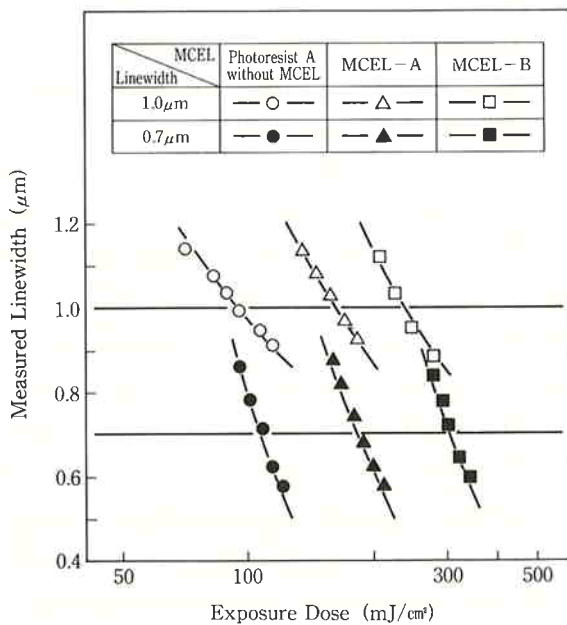


Fig. 9 Relationship between exposure dose and measured linewidth

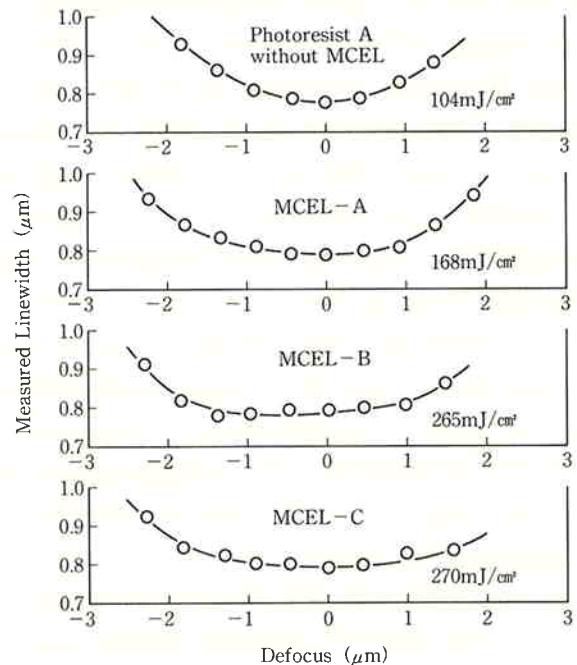


Fig. 11 Measured linewidth as a function of defocus