液浸露光装置用高屈折率液体の開発*

High Refractive Index Fluid Development for Immersion ArF Exposure Tools

稗田克彦**

Katsuhiko HIEDA

Key words

ArF Lithography, Immersion Lithography, High Refractive Index Fluids, High Refractive Index Materials, High Numerical Aperture Lithography, DoF Enlargement, Transparency Improvement

1. はじめに

ArF 液浸露光技術は、45 nm ノード (Half Pitch (HP) 65 nm) 以降の微細デバイス製造を可能とする次世代リソグラフィ技術として開発が進んでいる¹⁾。液浸露光技術とは、投影レンズとレジストの間の空間を空気より屈折率の高い液体 (純水や高屈折率の液体) 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。それにより解像度を向上させ、同時に焦点深度 (DOF) を拡大できる。すでに純水 (屈折率: $n=1.44$) を用いた ArF 液浸露光技術を用いて DOF 拡大やデバイス試作例が報告されている。ArF 液浸露光技術を 32 nm ノード (HP 45 nm) 以降まで延長するために高屈折率液体や高屈折率レンズなどの高屈折率材料が求められている。純水より高い屈折率 (>1.6) と高い透過率 ($>99\%/mm$) をもつ液体や高い屈折率 ($n>1.8$) のレンズ材料が実用化されれば 22 nm ノード (HP 32 nm) まで ArF 液浸露光技術を延長することができる。本解説では、液浸露光装置用高屈折率液体の開発について述べる。

2. 高屈折率材料の必要性

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 (HP) と NA の関係を示す。 k_1 はプロセス定数 (理論下限界値は 0.25), λ_0 は露光波長 (ArF の場合は 193 nm), NA は光学系の開口数である。この図から高屈折率液体を用いて $NA=1.5$ が実現できれば HP32 nm の解像が理論上可能であることがわかる。HP45 nm およびそれ以下の世代の露光技術については EUV 露光技術が提案

されている。しかし、EUV 用の露光装置はまだ開発段階であり、実用化のためには多くの時間が必要であると考えられている。一方、高屈折率液体を用いた ArF 液浸露光技術は現在開発が進んでいる水を用いた液浸技術を延長できるので有利であると考えられている。

以下の議論では、水を使った液浸世代を第一世代液浸 ($NA<1.4$), 屈折率 $n>1.6$ の高屈折率材料 (レンズ, 液体など) を使った液浸世代を第二世代液浸 ($NA\sim 1.55$), 屈折率 $n>1.8$ の高屈折率材料 (レンズ, 液体, レジストなど) を用いた液浸世代を第三世代液浸 ($NA>1.6$) と呼ぶ。

図 2 に次世代液浸露光に必要な高屈折率材料を示す。HP32 nm に向けた次世代液浸露光技術を実現するには、高屈折率液体のほかに高屈折率レンズ材料, 高屈折率トップコート膜 (TC), 高屈折率レジストなどの新しい材料が必要である。現在, 第二世代液浸には高屈折率レンズ材料として LuAG ($Lu_3Al_5O_{12}$ ($n=2.14$)) と屈折率 $n=1.64$ の液体を組み合わせる案が提案されている。また, 第三世代液浸用には LuAG を使ったレンズ材料, 屈折率がさらに大きな液体 ($n>1.8$) のほかにレジストにも高屈折率材

図 1 レイリーの式から計算した NA と限界解像度の関係 ($HP=k_1 \times \lambda_0/NA$) (限界解像度のレジスト膜への入射角を 68 度 ($\sin\theta=0.93$) と仮定)

*原稿受付 平成 20 年 2 月 20 日

**JSR 株式会社電子材料事業部 (東京都中央区築地 5-6-10)

稗田克彦

1980 年九州工業大学大学院修士修了, 博士 (工学), 1980 年 (株) 東芝入社, 2004 年 1 月より現職。主な研究分野は半導体メモリ, 新材料の開発。著書に「低消費電力, 高速 LSI 技術」, 「液浸リソグラフィのプロセス材料」などがある。

図2 ArF液浸リソグラフィにおける高屈折率材料

表1 液浸用高屈折率液体材料の候補

高屈折率液体材料候補	屈折率(n) @193 nm
Water	1.44
Salt Solutions	1.3~2.1
Organic Liquids	1.5~1.8
Fluoric Fluids	1.3~1.5
Nano Particle	~2.1?

料が求められている。これらの材料の登場時期を考えて材料の組合せを選択することが重要である。

3. 高屈折率液体材料の課題

これまでに提案された高屈折率液体材料の候補を表1にまとめた。水に無機塩を添加したもの、燐酸などを添加したもの、有機系の液体などが提案されている。ArF液浸用の高屈折率液体の最初の開発例は無機化合物を水に添加することにより水を高屈折率化した例である²⁾。また、金属酸化ナノ粒子を用いた例も報告されている。しかし水に添加物を加えた場合、水の屈折率は大きくできるが、透過率が減少してしまうことが多い。一般に屈折率と透過率がトレードオフの関係になっている。また、無機塩や金属酸化物微粒子はレンズに損傷を与えたり、レジスト現像時の欠陥の原因となる恐れがある。さらに水をベースにした組成物の大きな欠点として屈折率の精密な制御が困難になることがある。わずかな濃度の変動が大きな屈折率変動の原因となるためである。このような背景から有機溶剤を用いた単一成分液体について検討がなされている。また、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -デカンといった炭化水素系溶剤についても屈折率の測定結果が報告されているがその屈折率は1.55より低い値である。このように、必要な屈折率(>1.6)と透過率(>99%/mm)を両立して、さらに液浸露光に適用できる諸特性(粘度など)を満足できる液体材料の候補は多くない。

4. 高屈折率液体材料への要求仕様

高屈折率液体に関して検討すべき項目について図3に

図3 高屈折率液体での検討項目

まとめた。最適な屈折率と安定した屈折率の実現、高い透過率、最適な粘度、高速のスキャンを実現する接触角、化学的な安定性、リサイクル性、コスト、レジストとの低反応性、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ている。液体の屈折率は液浸露光の性能向上に直接関係することから、高屈折率液体選択の鍵となる性質である。32 nm ノードをターゲットとした第二世代高屈折率液体の場合、屈折率1.6以上が必要である。高屈折率液体は熱的・化学的に安定であることが必要で、かつ露光光に対して不活性である必要がある。また、液体によるレンズ損傷、露光装置部材への悪影響なども避けなければいけない。液体の粘度はレンズとレジストとの間のスムーズな流れを作るために十分に低い必要がある。またマイクロバブルおよびナノバブルの発生を抑制するためには気体の溶解度は高いことが好ましい。人体および装置、環境に対して安全であることも必須条件である。多くの有機系液体の評価・最適化を行った結果、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。

5. JSR 高屈折率液体の特徴

今回開発した ArF 液浸露光装置用第二世代高屈折率液体(HIL-001)の特徴から透過率、屈折率について報告する³⁾。

5.1 屈折率の評価

高い屈折率の液体の方が大きな開口径(NA)と広い焦点深度(DOF)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。これは材料の共鳴効果でHIL-001の場合、ちょうど波長190 nmあたりで急激に透過率が低下する(図4)。現在のArFレジストの屈折率が約1.7であることから、HIL-001の $n=1.64$ という値(波長193.4 nm, 23℃)は液浸第二世代用高屈折率液体として非常にバランスのとれた値である。HIL-001の屈折率温度依存性および圧力依存性はそれぞれ25.0℃において $dn/dT = -5.60 \times 10^{-4}/K$ 、 $dn/dP = 5.0 \times 10^{-10}/Pa$ であった。水の193 nmにおける報告値($dn/dT = -1.0 \times 10^{-4}/K$ 、 $2.2 \times 10^{-10}/Pa$)よりやや大きい⁴⁾、液体の温度制御($< \pm 0.01^\circ C$)を考えると実用上の大きな

図4 屈折率と透過率の関係。短波長側で屈折率は上昇するが、透過率が低下する材料が多い。

問題とならないレベルである。また、HIL-001の製造ロット間の屈折率のバラツキは装置の検出限界以下 ($<1.0 \times 10^{-5}$) であり、高い屈折率再現性と屈折率制御性を実現していることがわかった。

5.2 透過率の評価

透過率は紫外可視分光光度計を用いて測定した。JSRで開発した炭化水素系の高屈折率液体 (HIL シリーズ) は溶存酸素濃度が高いため 193 nm における透過率は溶存酸素の影響を大きく受ける。このため透過率の測定には溶存酸素を厳密に制御してから実施することが重要である。また、高屈折率液体の透過率の測定にも工夫を行った。今回の測定では正確な透過率測定を行うために UV セル表面の光の反射の補正を行った。光路長 5 cm の吸光度と光路長 1 cm の吸光度の差を光路長 4 cm あたりの吸光度とし、その値から透過率を求めている。この方法は石英と高屈折率液体の屈折率差が非常に小さいため、反射率が非常に小さくなり有効な評価方法である。HIL-001 を本測定方法で評価し、測定波長: 193.4 nm において 99%/mm 以上の透過率が実現できていることを確認した。

5.3 さらに透過率の優れた材料の探索

透過率をさらに向上させるために吸収の原因や材料の純度と吸収の関係を解析した。解析には化学計算を用いた。材料の密度、分極率などを Lorentz-Lorenz 式に代入して波長依存分極率を求め屈折率波長依存性を計算した。また、UV 吸収スペクトルは、振動子強度とモル吸光係数の関係式よりスペクトルを求め吸収の波長依存性を計算した。いろいろな材料について屈折率と吸収スペクトルを比較し、吸収がより短波長側にある材料を探した。HIL-001 は、波長 190 nm 近傍に材料の吸収があるが、それよりも吸収が短波長側にある液体材料: HIL-203 および HIL-204 を開発した⁴⁾⁵⁾。図5に HIL シリーズの透過率波長依存性を示す。HIL-204 は屈折率 $n = 1.64$ であるが透過率 $T = 99.8\%/mm$ と純水よりも優れた透過率の液体の開発に成功した。透過率の向上には材料の選択とともに残留不純物などの除去を行う精製処理技術も重要なポイントである。

図5 JSR で開発した高屈折率液体シリーズ。HIL-204 は透過率 99.8%/mm であり、純水の透過率 (99.3%/mm) を越える。

図6 2 光束干渉型露光装置 (キヤノン (株) 製) の概念図

6. 2 光束干渉露光実験装置を用いた露光結果

高屈折率液体を使った場合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。今回使用した 2 光束干渉型露光装置は 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 (図6)。ArF レーザ光は本プリズムと HIL-001 との組合せにより高屈折率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、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おこし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) を用いた。HIL-001 を用いた場合 32 nm の Line/Space パターンが形成された。2 光束干渉露光装置に HIL-001 を用いて液浸露光した 32 nm Line/Space パターンの SEM 写真を示す (図7)。LWR < 4 nm (3σ) であり、きわめて良好な形状であった。このように、高屈折率液体を用いることにより $NA = 1.5$ を実現でき、ArF 液浸露光で理論限界の HP32 nm まで解像できることを実証できた。

7. 高屈折率液体用の精製器の必要性

図8に実際に高屈折率液体を循環させながら ArF レーザを照射した場合の吸光度の劣化を調べた結果を示す。液

(a) 平面 SEM 写真 (b) 断面 SEM 写真

レジスト：高感度 ArF レジスト (JSR 製)

露光ドーズ量：14 mJ/cm²

図 7 2 光束干渉露光装置 (キヤノン製) を用いた 32 nmhp の解像度実験結果. $hp = k_1 \times \lambda_0 / NA$ の式から NA 値を計算すると 1.51 となる.

図 8 小型精製器の性能評価結果. 液体を循環させながら ArF レーザ照射を行い吸光度の劣化を測定する.

体の循環系に精製器を入れないと高屈折率液体の吸光度劣化が大きいことがわかる. 高屈折率液体向けの精製器の開発は高屈折率液体を使用するために重要な技術である⁵⁾.

8. 今後の課題と必要な技術開発

JSR で作成した露光技術ロードマップを図 9 に示す. 従来 EUV 露光が必要と考えられていた領域に高屈折率液体を用いた ArF 液浸露光技術を延長できる可能性が出てきている. ArF 液浸露光用高屈折率材料としてレンズ硝材, 液体, レジストなどの新規材料が登場し, レンズ設計などの問題を解決できれば ArF 液浸技術で HP32 nm の領域までカバーできる可能性は大きい. ダブルパターニング技術との組合せにより HP32 nm 以降への対応も可能である.

9. ま と め

液浸露光装置用高屈折率液体の開発について述べた. 第二世代液浸用液体として開発された JSR 高屈折率液体材

図 9 露光技術のロードマップ (JSR 作成)

料 (HIL シリーズ) は波長 193 nm における高透過率 (>99%/mm), 高屈折率 ($n=1.64$), 屈折率の安定性, 再現性, 粘度など, 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た露光実験にて HP32 nm の解像能力を実証し, $NA=1.5$ レベルの高 NA 化が実現可能であることを示した. LuAG などの高屈折率レンズ材料が開発されると ArF 液浸露光技術は HP32 nm に向けて延長でき露光技術のロードマップが塗り変わる可能性が大きい. 高屈折率材料の開発には材料メーカーだけでなく露光装置メーカーや半導体メーカーとの協力が重要である.

参 考 文 献

- 1) B. J. Lin: Immersion lithography and Its Impact on Semiconductor Manufacturing, Journal of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems, **3** (533) 2004.
- 2) B. W. Smith, A. Bourov, Y. Fan, L. Zavvalova, N. Laffettry and F. Cropanese: Approaching the Numerical Aperture of Water-Immersion Lithography at 193 nm, Proceedings of SPIE, **5377**, 24 (2004).
- 3) 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).
- 4) Y. Wang, T. Miyamatsu, T. Tominaga, Y. Makita, H. Nakagawa, A. Nakamura, M. Shima, S. Kusumoto, T. Shimokawa and K. Hieda: Material Design for Highly Transparent Fluids of the Next Generation ArF Immersion, 2nd International Symposium on Immersion Lithography, (2005).
- 5) T. Furukawa, T. Kishida, T. Miyamatsu, K. Kawaguchi, K. Yamada, T. Tominaga, Z. Liu, M. Slezak and K. Hieda: High Refractive Index Fluids and Top Coat Design for Next Generation ArF Immersion Lithography, 4th International Symposium on Immersion Lithography, (2007).