# 半導体用レジストの微細加工技術

に関する研究

# 2016年3月



# 目次

第1章	序論		1
	1.1	研究背景	1
	1. 2	研究目的	10
	1.3	本論文の構成	10
参考文書	伏		13

#### 第2章 ペルヒドロポリシラザンを用いた塗布型ハードマスクによる

ダブ	ルパターニ	ニングプロセスの開発	15
2. 1	緒言		15
2. 2	実験		18
	2. 2. 1	実験条件	18
	2. 2. 2	第一パターニングとエッチング	21
	2. 2. 3	第二パターニングとエッチング	22
2.3	結果と考	夸察	22
	2. 3. 1	FT-IR 分析による Si0₂転化度確認	22
	2. 3. 2	イオンクロマト分析による SiO2 転化度確認	26
	2. 3. 3	レジストパターニング評価	28

2.3.4	エッチンク	ブレート測定	29
0 0 F	10 - T- T-1		

## 2.3.5 塗布型ハードマスクを用いた実証評価 \_\_\_\_\_\_ 32

34

36

- 2.4 結言 \_\_\_\_\_ 33
- 参考文献

#### 第3章 シリコンウェハの撥水化処理剤の開発

3. 1	緒言		36
3. 2	実験		38
	3. 2. 1	材料系の選定	38
	3. 2. 2	実験装置及び条件	40
3.3	結果と孝	<b>务察</b>	41
	3. 3. 1	シランカップリング剤の選定	41
	3. 3. 2	ウェハベベル撥水処理剤としての特性評価	43
	3. 3. 3	模擬実機評価	51
3.4	結言		53
参考文献			54

# 第4章 高い後退接触角を有するトップコートにおける、液浸露光固有

欠陥	に関する研	开究	56
4. 1	緒言		56
4. 2	実験		58
	4. 2. 1	トップコート材料	58
	4. 2. 2	レジストパターニングと欠陥評価方法	59
	4. 2. 3	静的接触角と動的接触角の測定	60

		4. 2. 4	トップコート層の吸水量測定	61
		4. 2. 5	トップコート表層の化学状態観察	61
		4. 2. 6	トップコート表層の物理形状観察	61
	4. 3	結果と考	察	62
		4. 3. 1	静的接触角と動的接触角	62
		4. 3. 2	パターン欠陥検査	63
		4.3.3	トップコート層の吸水率測定	67
		4. 3. 4	XPS によるポリマー立体構造の分析	71
		4. 3. 5	AFM 測定によるトップコートの表面状態の観察_	73
	4.4	結言		74
参考文南	ť			75

第5章	<b>193</b> I	nm レジス	トに対応したパターン微細化技術の開発	77
	5.1	緒言		. 77
		5. 1. 1	ArF レジスト対応のパターン微細化技術の必要性_	_ 77
		5. 1. 2	ArF 向けパターン縮小材料	. 80
	5.2	実験		. 81
	5.3	結果とネ	务察	. 82
		5. 3. 1	パターン縮小特性	. 82
		5. 3. 2	量産プロセスへの適用性	. 87
	5.4	結言		. 90
参考文献	ť			91

#### 第6章 総括

謝辞

研究業績目録

96

## 第1章

# 序論

## 1.1 研究背景

近年、インターネットに代表される情報産業は着実な発展を遂げている。半 導体デバイスは、この産業を足元で支えるインフラ機器に搭載されており、産 業発展の一翼を担う重要な製品の一つである。また、半導体デバイスは、コン ピュータや携帯電話、家電製品など日ごろ目にする大部分の電子機器に組み込 まれており、さらには自動車や航空機、鉄道車両などの制御装置や駆動装置に も搭載されている。従って、各種半導体デバイスは国内のみならず、グローバ ル市場においても経済的および工業的な重要性は非常に高い。

半導体デバイスの1つである集積回路(IC: Integrated circuit)の基本概 念は1950年に考案され、米国を中心に種々の研究がなされた。1959年にはKilby によってICが実際に作製されており<sup>1)</sup>、その後、半導体デバイスの現在の製造 原理である蒸着薄膜を用いた内部回路の構成法が確立された。それ以来、半導 体デバイスは製造方法の高度化と改良を続けており、小型化・高機能化を実現 することで持続的な成長を続けてきている。

一般的に半導体の小型化・高機能化は、デバイス密度を増大することと同義 であり、これは回路パターンを微細化することによって達成されてきた。量産 工程で用いられる回路パターンサイズは 1970 年代には 10 µm であったが、今 では1 µm を大きく下回り、25 nm を達成している(量産型 NAND 型フラッシュ メモリの分野では 15 nm、研究開発分野では 10 nm 前後にまで到達している)。 この回路パターンの微細化に向けた開発を今後どのように進めていくかについ

ては、国際半導体技術ロードマップ(ITRS: International Technology Roadmap for Semiconductors)と呼ばれる技術マップが半導体業界で策定されており、 これはスケーリング則によって定義されている。スケーリング則とは1974年に Dennard らによって提案され、半導体集積回路の微細化の方向性を示すもので ある。<sup>2)</sup>このロードマップにより、次世代半導体デバイスの開発における業界全 体の目標が明確化されている。世界の半導体関連企業はこのロードマップに沿 った目標の達成に向け、個々の技術分野での課題設定と、技術開発を繰り返す ことで半導体デバイスの高集積化を達成している。特に目ざましい技術革新が なされているのは回路設計や製造装置、プロセス・材料に関わる部分であり、 このうち材料においてはフォトレジスト及びそれを用いるリソグラフィー技術 の進歩が、半導体素子の小型化に大きく貢献している。

リソグラフィー技術は、基板に光や電子ビームなどで回路パターンを転写す るウェハプロセスの一つである。ウェハプロセスは、リソグラフィー技術の他 に蒸着膜の形成手法やエッチングによる回路パターンの転写手法などで構成さ れており、半導体デバイスの製造に不可欠な技術工程の総称である。リソグラ フィー技術によるパターンの転写回数は、初期の大規模集積回路(LSI: Large Scale Integration)では 5~10回程度であったが、近年の LSI では 40回程度 まで増加している。これら複数回にわたるパターン転写では、各転写層の高い 重ね合わせ精度と、超微細なパターン加工技術が必要であり、リソグラフィー 技術はこれらを達成するためのウェハプロセスの中でも最も重要な技術の一つ である。

図1.1に、基本的なリソグラフィー技術の概略フローチャートを示す。まず、 ウェハ上に粘性液体であるフォトレジストを滴下し、ウェハを回転(スピンコ ート)させることによってウェハ全面にフォトレジストの薄膜が形成される。 この層の厚さは一般的に0.1~0.3 µmである。フォトレジストに含まれる溶媒 はスピンコート時に大部分は揮発するが、残留分は約 100 ℃のベーク工程によ り除去される(①塗布)。次に、任意のフォトマスクを用い、フォトレジストを コーティングしたウェハに紫外線を照射し露光する(②露光)。露光処理に引き 続く加熱処理によって、露光部のフォトレジストは化学構造の変化を伴い、未 露光部との現像液に対する溶解性が変化する(③露光後ベーク)。

 $\mathbf{2}$ 



その後、現像液でフォトレジスト層を溶解することにより、レジストパター ンを形成する(④現像)。このレジストパターンをマスクとして、被加工膜にパ ターンを転写する(⑤ドライエッチング)。フォトレジストには、そのパターニ ング形式によりネガ型とポジ型の2種類がある。ポジ型レジストは、光が照射 されたエリアで現像液溶解部位が生成され、現像剤に溶解するようになる。す なわち、光が当たった部位がなくなることでパターンが形成される。一方、ネ ガ型レジストは、光が照射されたエリアで溶解部位が変化して現像液に不溶に なる。つまり、光が当たった部位だけ残ることでパターンが形成される。形成 するパターンの微細度に応じて、用いる露光光源の波長は異なり、また用いる 光源波長に応じたレジスト材料が用いられる。表 1.1 に露光波長とレジストに 用いられるポリマーの代表例の一覧を示す。

最先端の半導体プロセスにおいては、ポジ型レジスト且つ化学増幅型レジストと呼ばれるタイプが主に用いられる。このポジ型化学増幅型レジストは、元々反応中間体などの合成技術として古くから使われていた"酸触媒を用いた保護基脱離反応"をフォトレジストに応用したものである。例えば KrF レーザー用 (248 nm)のレジストの基本構成は、アルカリ可溶性の樹脂であるポリヒドロキシスチレン (PHS)のフェノール水酸基の一部に酸で脱離する保護基を付与して、アルカリ不溶性または難溶性にした置換樹脂を主ポリマーとして使用し、これに光酸発生材 (PAG: Photo Acid Generator)を加えた構成となっている。<sup>3.4)</sup>

Exposesource	Wavelength	Based-polymer of photoresist		
g線 i線	436 nm 365 nm	$(CH_2 - (CH_3))$ OH	ノボラック樹脂	
KrF	248 nm	$ \begin{array}{c} \left( CH_{2}CH_{3}CH_{3}H_{1}^{2}CH_{2}CH_{3}H_{1}^{2}CH_{1}^{2}CH_{3}H_{1}^{2}CH_{1}^{2}CH_{3}H_{1}^{2}CH$	ポリヒドロキシスチレン CH <sub>3)3</sub>	
ArF	193 nm	$ \begin{array}{c} \left(CH_{2}-C\right)^{CH_{3}} \\ \left(CH_{2}-C\right)^{T} \\ \left(CH_{2}-C\right)^{T} \\ \left(CH_{2}-C\right)^{T} \\ \left(CH_{2}-C\right)^{T} \\ \left(CH_{2}-C\right)^{T} \\ \left(CH_{3}-CH_{3}-CH_{3}\right)^{T} \\ \left(CH_{3}-CH_{3}-CH_{3}\right)^{T} \\ \left(CH_{3}-CH_{3}-CH_{3}-CH_{3}\right)^{T} \\ \left(CH_{3}-CH_{$	アダマンチル メタクリル系樹脂	
EUV	13.5 nm	$(CH_{2}CH)_{m}(CH_{2}CH)_{n}$	ポリヒドロキシスチレン CH <sub>3)3</sub>	

表1.1 露光波長とレジストポリマーの一覧

酸脱離保護基としては tert-ブトキシカルボニル基(t-BOC)や tert-ブチル 基、アセタール基などが用いられる。例えば t-BOC により保護された PHS を主 ポリマーに用いたフォトレジストの場合、光照射により光酸発生剤から酸が発 生し、この酸とベークによる熱拡散で保護基である t-BOC 基が脱離反応を起こ す。また、脱離反応後に発生した酸(プロトン)はさらに次の脱保護反応に触媒 として作用する(図 1.2)。



図 1.2 KrF レジストの露光を伴った化学反応式

この繰返しによって脱保護反応が連鎖的に起こり、比較的低エネルギーの光

照射で高い量子効率が得られる。つまり、短時間の露光でパターニングが可能 なため大量生産に向いており、工業的には非常に有利である。反応の結果とし て、光照射部位は極性の高い PHS に変化して現像液に可溶となり、アルカリ現 像液に溶解してパターンが得られる。

化学増幅型レジストは酸触媒反応を利用したものであるため、露光後発生した酸の熱拡散による脱保護反応の進行度合いの変化や、レジストが置かれている環境中の塩基成分の存在による酸の失活など、フォトリソグラフィー工程間の引き置きによる感度や解像度、パターン形状などの変化が発生しやすい。そのため、化学増幅型レジストを用いて繰り返し精度良くパターン形成するためには、材料組成面及び装置面での改良によるプロセスのマージン拡大や引き置きによる性能安定性向上が重要となる。例えばレジストを超純水に接した状態で露光を行う液浸露光技術においては、露光後に発生する酸の水中への拡散等が課題であり、これに対応するために撥水性とバリア性を有するトップコートをレジスト表面に塗布・形成することで実用性と量産性を確立している。<sup>5-7)</sup>トップコートについては後に詳しく述べる。この化学増幅の反応系を利用して実用化されているレジストの範囲は広く、ベース樹脂や PAG を変更することにより、KrF向けのほか i 線(365 nm)、ArF (193 nm)、F<sub>2</sub>(157 nm)、さらには電子ビーム、X線、EUV などの光源に合ったレジスト材料の実用化・検討が進められている。

パターンサイズを決定する要因の一つは、露光光源の波長であり、露光波長 が短い方が微細なパターン形成が可能となる。このレジストパターンサイズと 露光波長との関係はレイリーの式と呼ばれ、  $R = k_i \lambda / M$  で表現される。この うち $\lambda$ は露光波長、M は露光装置の投影レンズの開口数である。 $k_i$ は一般に  $k_i$ ファクターと呼ばれ、プロセスに関連する影響度をあらわす定数である。光学 的に解像度の確保が困難になる $k_i$ ファクターの上限は0.61 と一般的に言われて いるが、光近接効果補正、位相シフトマスク、ダブルパターニング、フォトレ ジスト材料の下層又は上層に形成される反射防止膜等の使用により  $k_i$ の値を小 さくすることが可能である。一方、波長 $\lambda$ の改善のためには、露光光源を変更 することで対応する。すなわち、i 線水銀ランプから KrF エキシマレーザーへ、 さらには ArF エキシマレーザーへと変更することで小さくすることが可能であ

 $\mathbf{5}$ 

る。例えば、 $\lambda$  = 193 nm、*M* = 0.9、 $k_{I}$  = 0.3 をレイリーの式に代入すると、 解像度は 64 nm となる。1996 年頃はこのレベルの解像度が一般的に量産工程で 適用されていた。

ー方で、半導体デバイスは非常に高価な機器を用いて製造されており、これ らインフラへの投資コストは半導体製造企業にとって非常に大きなものとなっ ている。その中でも露光装置は代表的な高価格機器であり、ArFレーザー用の露 光装置で一台 20 億円程度、最先端の EUV 光源を搭載する露光装置は約 700 億円 と言われている。つまり、新しい露光装置を導入することは、半導体製造企業 にとって製品コストに大きな影響を与えることを意味する。そのため、多くの 企業では、従来の露光装置を用いてインフラへの投資を抑制し製品コストを下 げるために、様々な微細化技術を検討・開発している。



図 1.3 露光装置の違いによる入射光角度の許容量に関する概念図: (a) 従来露光方式、(b) 液浸露光方式

Mはレンズ製造技術の向上により、限界(1.0)に近い0.9以上の露光装置が実 用化されてきたが、液浸リソグラフィー技術の開発により従来の常識を覆した。 液浸リソグラフィーとは、露光装置のレンズとウェハの間に液体を満たして露 光処理を行うものである。現在実用化されている液浸リソグラフィーは ArF エ キシマレーザーを光源とし、レンズとウェハの間を満たす液体として水を用いるもので、1.35に相当する高 MA レンズを搭載した露光装置となる。

露光光である ArF エキシマレーザーの水に対する屈折率 nは1.44 であり、従 来の空気(n = 1)の場合よりもウェハヘ入射する露光光の角度が緩和される(図 1.3)。これにより、1 以上の高い MA を実現し、解像力を向上させることが可能 となる。

液浸露光ではフォトレジストに直接水が触れること、及び液浸露光装置の構成上、液浸用液体で満たされる領域はレンズとウェハ間のみとなる<sup>80</sup>ため、これに起因した多くの問題があった。すなわち、レジスト膜と液浸水の間に気泡が 混入し、露光光が偏向することによるパターン形状不良の発生、レジスト膜から液浸水への各種成分の溶出に起因したパターン形状不良、溶出した不純物や 露光装置中の異物に由来したパターン欠陥などである。また、液浸露光後のウェハ上に水滴が残留するとパターン欠陥の要因となるため、露光後には完全に 水を除去する必要がある。そのため、対策として①露光時のレジスト膜表面からの各種成分の溶出防止、②膜表面を疎水性にすること、が求められる(図1.4)。



図 1.4 液浸露光装置の概略図と液浸用フォトレジストの効果

①の対策としては、主にイオンクロマトグラフィを用いた純水中への溶出物 分析により議論がなされており、また②の対策は動的接触角、特に後退接触角 により議論がなされている。そのため、液浸露光で用いられるレジストプロセ スでは、レジストの保護と高い撥水性を達成するためにトップコートを用いる 場合が多い。ただし、トップコートの使用は工程増とコスト増に繋がるため、 殆どのフォトレジストメーカはトップコートレスレジストの開発を進めている。 トップコートレスレジストとは、レジスト膜表面に偏析する特性を有する撥水 性材料が配合されているフォトレジストの呼称であり、レジストコーティング の工程のみでレジスト表面に保護層兼撥水層を形成する。5-7)

しかしながら、液浸露光方式では、従来露光方式では見られなかったパター ン形成不良が生じており、化学的・物理的見地からさらなる研究が必要である。 また図 1.4 に示すように、ウェハ上での水の保持に対する知見については多く の報告があるが、ウェハ端部での水の保持に対する研究はまだ少なく、さらな る検討が液浸露光方式の発展には重要である。

また、レジストパターンの微細化が進みパターン寸法が露光波長と同等以下 になると、マスクパターンの形状や大きさ、隣接パターンの影響によってマス クパターンを忠実にウェハ上に露光できなくなる。この現象を光学近接効果 (OPE: Optical Proximity Effect)という。そのため、あらかじめ変形を見越 してパターン形状を補正し、マスク描画する手法が用いられる(表 1.2)。例え ば、あるエリアに全く別のパターンを加えたり、またパターン幅を変えるなど の補正を行う。これらのパターンはダミーパターンと呼ばれる。



表1.2 微細パターン形成時のマスク上とレジスト上のパターン形状の違い

このパターン補正技術を Optical Proximity Correction (OPC) と呼ぶ。OPC 及び類似技術である位相シフトマスクは、露光装置の変更を伴わずに微細化を 進めることが出来るため装置の寿命を延ばすことが出来る。しかしながら、こ れらの技術は補正パラメータの設定が非常に難しく、またマスク上のパターン が複雑なためマスク製造に負荷が掛かっている。

この課題の解消・低減を目指して、ArF 液浸リソグラフィーを用いたダブルパ ターニングプロセスが検討され、32 nm 以下のパターンサイズを達成するための 製造技術として量産適用されている。ダブルパターニングの簡単なアプローチ の例は、隣接するパターンを分離することによって2つの部分に分割し、それ ぞれのパターンでマスクを分けることである(図 1.5)。



このパターン分割によってパターン同士の最小ピッチを大きくすることがで きる。そのため、隣接パターンの影響によるレジストパターンとマスクパター ン形状の乖離が抑制できるため OPC への負担軽減が可能となる。<sup>9-16)</sup>

しかしながら、2分割したパターンを1層のレジスト上で重ね合わせるため には、2回の露光を順次行う方法や、露光と現像をセットにして2回繰り返す 方法などが考えられるが以下の問題点がある。前者の場合は1回目と2回目の 露光に要するタイムラグに対応できる酸の失活制御、後者の場合は複数回の現 像処理へのレジスト耐性など、フォトレジスト技術の進歩が欠かせない。いま だ、これらの知見は多くなく、さらなる技術の改善が量産性の向上には欠かせ ない。また、自己組織化を利用したパターンの微細化方法<sup>17)</sup>など、ダブルパタ ーニングに頼らない全く新しい材料・プロセス技術の進歩についても期待され ている。

## 1.2 研究目的

1.1章で述べたように、人類の未来社会の発展のためには、各種デバイスの高 機能化、低コスト化が重要であり、この発展を支える技術として、各種デバイ スのキーパーツである半導体素子の微細化方法が開発されている。この半導体 の微細化はレイリーの式によって表現され、数値化できる。本研究では、レイ リーの式 (*R* = *k*<sub>1</sub>λ/*N*4) に従い解像度 *R*を小さく(微細化)するため、①プロ セスファクター (*k*<sub>1</sub>)を改善するための技術開発、②レンズ開口数(*M*4)を改善 するための技術開発、の2つの観点から研究を行い、それぞれの効果について 検証することを目的とした。*k*<sub>1</sub>の改善を目指した技術開発としては、ダブルパ ターニングに関する研究、及びレジストパターン縮小技術に関する研究を行っ た。また、*M*4 の改善を目指した技術開発としては、液浸リソグラフィーの量産 性向上を目指した研究、またレジストパターンの形成不良を低減するための研 究を行った。

## 1.3 本論文の構成

本論文は、図 1.6 に示すように、第 1 章 (序論)、第 2 章 から第 5 章 (本論)、 第 6 章 (総括) で構成されている。

第1章は序論であり、本論文の技術的背景、目的及び構成について述べた。

第2章では、ペルヒドロポリシラザンを用いた新しいダブルパターニングプロセスについて検討し、ペルヒドロポリシラザンの反応制御および各種分析手法を用いて SiO<sub>2</sub>転化度の検証を行うとともに、実機を用いたダブルパターニングにより約70 nm の微細パターン形成を実証した。

第3章では、液浸リソグラフィーの量産性を高めつつ、ウェハ端部での水漏 れを生じさせない撥水処理剤とプロセスの開発を行った。シリコンウェハと化 学結合が形成可能なシランカップリング剤を用い、ウェハの撥水性とレジスト 等のコーティング液の塗布性、双方の必要特性を満たす材料系の探索と検討を 実施し、実機モジュールを用いた検証にて 500 mm/sec での高速スキャンを達成 した。

第4章では、液浸リソグラフィーにおける、レジストパターン不良の要因で あるレジスト固有欠陥と、トップコートの材料組成・各種特性との関連性につ いての研究を行った。従来、液浸リソグラフィー用レジストで生じる固有欠陥 は、トップコート表面に配置した水滴の動的接触角の値と関連性が高いとされ ていたが、種々の化学組成を有するトップコートを用いた評価の結果、動的接 触角だけでは関係性を整理するには不十分であり、動的接触角に加えてトップ コートの吸水量を考慮することで、十分に説明することが可能となった。

第5章では、レジストの化学組成に着目したレジストパターン縮小技術につ いて研究した。ArF レジストは、用いる光源波長への透明性確保の観点から、そ れまでの主流であった KrF レジストの化学構造とは異なっている。すなわち、 KrF レジストの主骨格は図1.2に示すように、ポリヒドロキシスチレンであるが、 ArF レジストのそれはポリアクリル酸である。従って、パターン縮小材料もフェ ノール性水酸基に反応するものではなく、カルボン酸とより積極的に反応する 材料系に変更する必要があり、ArF レジストに最適なレジスト縮小材料について 検討した。その結果、約 40 nm のパターン縮小を実用的に達成できることを明 らかにした。

第6章は総括であり、本研究で得られた成果を要約した。



図 1.6 本論文の構成

## 参考文献

- 1) J. S. Kilby: IEEE Trans ED., ED-23, 648 (1976).
- R. H. Dennard, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. LeBlanc: IEEE J. SSC.,
   9, 5, 256 (1974).
- 3) H. Ito and C. G. Willson: Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983).
- A. A. Lamola, C. R. Szmanda and J. W. Thackeray: Solid State Tech., August, 53 (1991).
- 5) K. Ohmori, T. Ando, T. Takayama, K. Ishizuka, M. Yoshida, Y. Utsumi,
   K. Endo and T. Iwai: Proc. SPIE, 6153, 61531X (2006).
- M. Irie, K. Endo and T. Iwai: J. Photopolym. Sci. Technol., 19, 565 (2006).
- 7) D. P. Sanders, L. K. Sundberg, R. Sooriyakumaran, P. J. Brock, R. A. DiPietro, H. D. Truong, D. C. Miller, M. C. Lawson and R. D. Allen: Proc. SPIE, 6519, 651904 (2007).
- M. Yabuuchi, K. Nii, Y. Tsukamoto, S. Ohbayashi, S. Imaoka, H. Makino, Y. Yamagami, S. Ishikura, T. Terano, T. Oashi, K. Hashimoto, A. Sebe, G. Okazaki, K. Satomi, H. Akamatsu and H. Shinohara: ISSCC Dig. Tech. Papers, 18, 3 (2007).
- T. Kakizawa, G. Wakamatsu, Y. Anno, M. Hori, M. Mita, K. Hoshiko, T. Shio, K. Fujiwara, S. Kusumoto, Y. Yamaguchi and T. Shimokawa: J. Photopolym. Sci. Technol., 22, 641 (2009).
- D. K. Lee, Y. Cao, D. Abdallah, J. Yin, M. Thiyagarajan and R. Dammel: J. Photopolym. Sci. Technol., 22, 653 (2009).
- S. Tarutani, H. Tsubaki and S. Kanna: J. Photopolym. Sci. Technol., 21, 685 (2008).
- J. Byers, S. Lee, K. Jen, P. Zimmerman, N. Turro and C. G. Willson: J. Photopolym. Sci. Technol., 20, 707 (2007).
- 13) S. Lee, J. Jung, S. Cho, C. M. Lim, C. Bok, H. Kim, S. Moon and J. Kim: Proc. SPIE, 6153, 61531K (2006).

- 14) A. Vanleenhove and D. V. Steenwinckel: Proc. SPIE, 6520, 65202F (2007).
  15) W. Y. Jung, S. M. Kim, C. D. Kim, G. H. Sim, S. M. Jeon, S. W. Park,
- B. S. Lee, S. K. Park, J. S. Kim and L. S. Heon: Proc. SPIE, 6520, 65201C (2007).
- 16) H. Liu, W. Hsieh, C. Yeh, J. Wu, H. Chan, W. Wu, F. Chen, T. Huang,C. Shih and J. Lin: Proc. SPIE, 6520, 65202J (2007).
- 17) H. Namai, Y. Hishiro, K. Goto, K. Yasuda, Y. Yamaguchi, J. Y. Cheng,
  D. P. Sanders, R. Sooriyakumaran and A. M. Friz: Proc. SPIE, 7972, 797228 (2011).

## 第2章

# ペルヒドロポリシラザンを用いた 塗布型ハードマスクによる ダブルパターニングプロセスの開発

## 2.1 緒言

ダブルパターニング(DP: Double Patterning)プロセスは、単一露光プロセス では隣接するパターンの影響により密なパターンが形成できない課題に対して、 パターンを2つに分割し、これらのパターンを個別に露光して組み合わせるこ とで解決する技術である。これにより、既存の方法を用いつつより微細なパタ ーンを形成することができる。ArF液浸リソグラフィーを用いたDPプロセスは、 特に *k*,ファクターが0.25以下の微細な配線パターンの形成に有利であると考え られている。<sup>1-8)</sup> その他の微細パターン形成技術としては、高屈折率液体を用 いる液浸露光技術や、極端紫外線(EUV: Extreme Ultra Violet)リソグラフィー 技術等が挙げられる。しかしながら、これらの技術は実用化のためには解決し なければならない重大な問題を抱えている。高屈折率液体は現在使用されてい る超純水に比べて解像特性の安定性に乏しく、またコスト面で液体の再利用は 可能であるが、高屈折率液体の精製システムがまだ未成熟である。一方 EUV 技 術は光源出力や光経路の反射率変動などの光学制御システム、レジスト構造な ど、確立するべき問題点が多い。<sup>9-13)</sup> このため、完成された光学系システムを 活用できる、ハードマスク層を用いたダブルパターニング技術の改善は非常に 重要である。

一般的にSi元素を含んだ材料系は一般的な有機ポリマーよりも硬度が大きい、 いわゆるハード材料である。このため、Si元素を含んだマスク層を"ハードマ スク"と呼んでいる。図 2.1 にハードマスクを用いる3種類のダブルパターニ ング方法を示した。



これらの手法にはそれぞれ長所と短所がある(図 2.2)。これらのダブルパタ ーニング技術に共通の課題は高い製造コストである。これは、従来の単一露光 では1度のパターニングとエッチングプロセスで形成できていたパターンが、 微細配線を形成するために最低でも2回のパターニングとエッチングプロセス を経る必要があるためである。

		Performance			
	Film formation	Performance of resist petterning	Ashing damage to organic mask	Coatability of surface asperity of processed layer	Process cost
(a) Single hard mask	Spin coating	•	ଞ	٢	•
(b) Double hard mask by CVD*	CVD	Θ	<b>©</b>	8	8
(c) Litho freezing	Spin coating	$\odot$	٢	٢	:
+Our study (d) Double hard mask by spin-coating	Spin coating	$\odot$	<b></b>	C	•

\*CVD:chemical vapor deposition.

図 2.2 既存の3種類のダブルパターニング法と、本研究で用いたスピンコーテ ィング法を併用したダブルパターニング法の特性比較:

☺…有利、 ♡…不利、 ♡…普通



図 2.3 スピンコーティング法とCVD法を用いたダブルパターニング時の 被処理層の状態模式図。図中の(b)、(d)は図 2.2.に対応。

特に化学気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)によるハードマス ク層を2層形成するダブルハードマスク技術(図2.2-(b))は最もプロセスコス トが高くなると予想される。また、CVDによって形成されたハードマスク層は被 処理層の凹凸を平坦化する能力に乏しいため、その後の被加工層の加工特性に 問題が生じる恐れがある。

一方、図 2.2-(a)のシングルハードマスク技術の固有の問題としては、有機マ

スク (Organic mask) へのアッシングダメージが挙げられる。これは 1<sup>st</sup>パター ンのエッチングの際に、有機マスクも一定のエッチングを受けるためである。

また、図 2.2-(c)のリソフリージング技術では 1<sup>st</sup>パターン形成のためのフォ トレジストの解像特性に課題がある。1<sup>st</sup>パターンは 2<sup>nd</sup>パターンを形成するフォ トレジストの溶媒に対する耐性を有する必要があるため従来のレジスト特性に 加えて熱架橋性基を導入しているが、これによりパターニング特性が悪化する 恐れがある。

これら3種類のダブルパターニング法の技術的な課題を克服するために、ペ ルヒドロポリシラザン(PHPS: Perhydropolysilazane)を用いたスピンコーテ ィング法によるダブルハードマスク技術(図2.2-(d))の研究に着手した。ダブ ルハードマスク法にスピンコーティング技術を適用することで、有機マスクへ のアッシングダメージを回避しつつ、本方式の課題である被処理層の凹凸平坦 化が可能となる(図2.3)。

#### 2.2 実験

#### 2.2.1 実験条件

スピンコーティング法を適用したダブルハードマスク法を検討するため、ア ミン系触媒が添加されたキシレン希釈ペルヒドロポリシラザン(NP-110; AZ-Electronic Materials)<sup>14,15)</sup>をハードマスク1に、Si 含有率が 30%以上で嵩 高い構造を有した Si 系反射防止膜(HM31;東京応化工業)をハードマスク2に 用いた。<sup>16)</sup>また、ダブルパターニング実験ではポリアクリル酸系 ArF フォトレジ スト(SAIL-X121; JSR)を用いた。

ハードマスク1及び2はスピンコート法を用いてシリコンウェハ上にコーティングした。Siウェハ上のペルヒドロポリシラザンのFT-IRスペクトルは透過 モードにて測定した(FT/IR-350; JASCO)。測定後、Siウェハに起因するスペクトルピークは差し引いたものをペルヒドロポリシラザンのスペクトルとして検討した。

ペルヒドロポリシラザンのSi0,への転化度を調査するため、NH₄・の量をイオン

クロマトグラフィ法 (2010i; DIONEX) にて定量した (一般的な SiO<sub>2</sub> とペルヒド ロポリシラザンから転換させた SiO<sub>2</sub> を区別するため、以降は便宜上後者を PHPS-SiO<sub>2</sub> と呼ぶ)。各種焼成条件にて処理したウェハにまだペルヒドロポリシ ラザンが残っていれば、その後のレジストプロセス時に実施される追加加熱処 理によりさらにアンモニアが発生する。このアンモニア量を検出することでペ ルヒドロポリシラザンの反応度を把握できる。各種条件で焼成したペルヒドロ ポリシラザンをコーティングした Si ウェハをテフロン (登録商標) 容器にセッ トし、脱イオン水をその上に注ぎ、テフロン容器は金属ジャケット内に配置す る。この金属製ジャケットを恒温槽内にて 150 °Cで 2 時間加熱し、ジヒドロキ シスルホン酸、2,6-ピリジンカルボン酸、およびホウ酸を含有する水溶液を溶 出溶媒としてアンモニアを抽出した。分析前には 0.45 μm メッシュで濾過した。 分離カラムは ICS-C25 を用いた。

各種ハードマスク層のエッチングレートの評価は、超高周波(UHF)電子サイ クロトロン共鳴(ECR)エッチャと平行平板型エッチャを用いた。エッチングガ スはフルオロカーボン系と臭化水素系、塩素系ガスを用いた。膜厚は、単一波 長のマイクロスポットエリプソメータ(FE-III; Rudolph Technologies)で測 定した。

ペルヒドロポリシラザンから PHPS-SiO<sub>2</sub> ヘ転化するまでの化学反応式を以下 に示す。

#### -(SiH<sub>2</sub>NH)- + 2H<sub>2</sub>O $\rightarrow$ -(SiO<sub>2</sub>)- + NH<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub> Perhydropolysilazane

ペルヒドロポリシラザンは加熱されることで水と反応して PHPS-SiO<sub>2</sub> が形成 され、副生成物としてアンモニアと水素が生じる。アミン触媒はペルヒドロポ リシラザンの Si-N 結合を Si<sup>δ+</sup>-N<sup>δ-</sup>へと分極させることで Si 原子への水分子の 求核反応を促進させる働きを有する。<sup>17,18)</sup> この反応の進行度合いは、加熱処理 の方法に大きく依存すると考えられる。この反応状態の把握については、フー リエ変換赤外(FT-IR)分光法、イオンクロマトグラフィー(IC) で分析した。 評価した加熱処理方法とその詳細については下記に示す。

#### 一般的加熱法(加熱処理1回)

ペルヒドロポリシラザンを塗布した後、1度の加熱処理によりPHPS-Si0<sub>2</sub>への 転化を行う方法である。焼成条件を表 2.1 に示すが、焼成温度を 100~300 ℃、 焼成時間を 1~30 分まで4条件で変化させた。ペルヒドロポリシラザンの塗布 条件については、前述の通りスピンコート法を用いて膜厚 30 nm の塗布膜を形 成した。

#### 2段階加熱法

ペルヒドロポリシラザンの PHPS-SiO<sub>2</sub> への転化反応を促進することを目的と し、2段階加熱法を検討した。第一焼成条件はいずれの条件においても 100 ℃ 60 秒の同一条件とした。第二焼成条件では温度は 300 ℃一定とし、時間を 0~ 30 分まで変化させた5条件とした。表 2.2 に各条件の詳細を示す。

#### 2段階加熱法+加水

本加熱方法は、2段階加熱法とほぼ同様の処理方法であるが、第一焼成と第 二焼成の間で超純水を用いたリンス工程を追加した。このリンス工程は、ペル ヒドロポリシラザンから PHPS-SiO<sub>2</sub> の転化反応の際に必要な水を膜中に供給す ることで反応を促進することが目的である。第一焼成条件は 100 ℃ 60 秒とし、 第二焼成条件は 300 ℃ 60 分とした。なお、超純水リンスはウェハを室温まで 冷却した後に 60 秒間行った。

#### 過熱水蒸気加熱法

この方法は、ペルヒドロポリシラザンをコーティングしたウェハを過熱水蒸 気により焼成するものである。過熱水蒸気とは、大気圧下で飽和温度以上の温 度にまで加熱された水蒸気である。<sup>19)</sup> 表 2.3 に処理条件を示すが、過熱水蒸気 加熱装置(QF-52000; Naomoto)を用い、焼成温度は 300 ℃とし、焼成時間は 30~900 秒まで 3 条件で変化させた。

	X			
	Test	Baking ste	ер	
	condition	temperature (°C)	time(min.)	_
,	1	100	1	-
	2	250	1	
	3	300	15	
	4	300	30	

表 2.1 一般的加熱条件(加熱処理 1 回)

表 2.2 2段階加熱法を用いた各加熱条件

Test	1st baking step		2nd baking step		
condition	temperature (°C)	time (sec.)	temperature (°C)	time (min.)	
1	100	60	300	0	
2	100	60	300	1	
3	100	60	300	5	
4	100	60	300	15	
5	100	60	300	30	

表2.3 過熱水蒸気加熱法を用いた各加熱条件

Test	Superheated steam		
condition	temperature(°C)	time(sec.)	
1	300	30	
2	300	60	
3	300	900	

#### 2.2.2 第一パターニングとエッチング

有機マスクをウェハ上にスピンコートし、熱架橋反応を進めるために熱処理 した。このウェハにハードマスク1及びハードマスク2をスピンコートして有 機マスク同様、所定の条件にて熱処理した。各層の膜厚は、有機マスクでは150 nm であり、ハードマスク1では前述の通り30 nm、ハードマスク2では50 nm であった。フォトレジストはこれら上記の処理が実施されたウェハにスピンコ ートし、60 nm ライン (250 nm ピッチ)のレジストパターンを露光した (FPA-6000AS4; CANON)。照明条件は *MA* = 0.85、σ = 0.85 である。その後、上 述のフォトレジスト付きウェハを加熱処理し、2.38%に調製されたテトラメチル アンモニウム水溶液 (TMAH: Tetramethy! Ammonium Hydroxide)を現像液とし て現像処理を行い、ハードマスク 1 をエッチングした。使用されるエッチング ガスの種類とハードマスク 1 のエッチング速度との関係については後述する。 上面及び断面からのパターン形状の確認は、走査電子顕微鏡 (S9360, S5200; 日 立ハイテクノロジーズ)を用いた。

#### 2.2.3 第二パターニングとエッチング

第二パターニングは、前章で形成されたハードマスクで形成された第一パタ ーン上に処理される。フォトレジストのコーティング工程と露光・現像工程は、 前章のプロセスと同じであるため割愛する。第二パターニングで用いたマスク は、露光エリアを125 nm だけシフトしている以外は第一パターニングで用いた マスクと同じである。このシフト幅は、第一パターニングで形成されたレジス トパターンのピッチサイズの1/2に設定されている。その後、ハードマスク2、 及び有機マスクのエッチングを実施する。上面及び断面からのパターン形状の 確認については前章と同様の方法にて行った。

## 2.3 結果と考察

#### 2.3.1 FT-IR 分析による Si0,転化度確認

焼成条件を種々変更した際のペルヒドロポリシラザンから PHPS-SiO<sub>2</sub> への転 化の度合いを調査するために FT-IR スペクトルを測定した。ペルヒドロポリシ ラザンからの PHPS-SiO<sub>2</sub> への反応は、Si-H と N-H に起因するピークの消失と Si-O-Si に起因するピークの増大の度合いによって判断した。

表2.1の一般的な加熱方法を用いた焼成条件での結果を図2.4に示す。



図 2.4 一般的加熱法を用いた場合の PHPS-SiO<sub>2</sub>の IR スペクトル: (1)100 ℃ 1 分、(2)250 ℃ 1 分、(3)300 ℃ 15 分、(4)300 ℃ 30 分

条件(1)と(2)は焼成時間が1分と同様であるが焼成温度は100 ℃と250 ℃で 異なる。この両者を比較すると条件(2)の方がペルヒドロポリシラザンに起因す るSi-H、Si-Nのピークが減少しており、またPHPS-Si02に起因するSi-Oのピー クが増加していた。また、条件(3)と(4)は焼成温度が300 ℃と同じであるが、 焼成時間は15分、30分で異なる。この両者を比較すると、条件(4)の方がペル ヒドロポリシラザンに起因するSi-H、Si-Nのピークが減少しており、また PHPS-Si02に起因するSi-Oのピークが増加していた。以上のスペクトル変化よ り、Si02 への転化反応は高温条件で増大し、また長時間の焼成によっても増大 することがわかった。しかしながら、最も良好な転化度を示した条件(4)でも、 ペルヒドロポリシラザンに起因する4つのピークバンド(Si-Hに基づく840、 2180 cm<sup>-1</sup>、Si-Nに起因する950 cm<sup>-1</sup>、N-Hに起因する3380 cm<sup>-1</sup>)が完全に消失 することはなかった。未反応のペルヒドロポリシラザンは、フォトレジスト等 のベーク時にアンモニアを生成する。これらのアンモニアは化学増幅型レジス トの PAG から発生する酸を中和してしまい、これによって微細なレジストパタ ーン形成を妨げる可能性がある。

表 2.2 に示した 2 段階加熱法を用いた結果を図 2.5 に示すが、図 2.4 の結果

と同様、処理温度が高く処理時間が長い方が SiO<sub>2</sub> への転化度が高いことがわかった。条件(1)は2段階目の焼成条件が0秒、つまり図2.4の条件(1)と同様の 処理を行ったものである。この条件(1)のスペクトルは多くの Si-H、Si-N に由 来するピークが多く見られており、ペルヒドロポリシラザンの転化反応はほと んど進んでいないことがわかる。



条件(4)及び(5)は、図 2.4の条件(3)及び(4)に100 ℃ 1分の事前熱処理が追加されたものであるが、この事前熱処理が追加された条件(4)の方が図 2.4の条件(3)よりも転化度が高く、また同様に条件(5)の方が図 2.4の条件(4)よりも転化度が高かった。これは、100 ℃ 1 分の事前熱処理によりペルヒドロポリシラザンの塗布溶媒であったキシレンが除去されたものと考えられる。つまり、非極性溶媒であるキシレンを除去したことで、高温処理に入る前のペルヒドロポリシラザンのコーティング膜中に空気中に存在する極性の高い水分子が入り込みやすい環境が作られたものと考えられる。また図 2.5 の結果より、ペルヒドロポリシラザンに起因するピークは 15 分後には消失していた。この結果より、

ペルヒドロポリシラザンのコーティング膜中の水分子の存在が SiO<sub>2</sub> への転化反応に非常に重要であることが示唆される。つまり、ペルヒドロポリシラザンから SiO<sub>2</sub> への転化反応をさらに効率良く進めるためには、ペルヒドロポリシラザンのコーティングフィルム中に水分子をどのように供給するかについて検討する必要がある。

そこで2つの方法を試みた。1つ目は2段階加熱方法への超純水リンス処理 の導入である。また2つ目は過熱水蒸気を用いた加熱方法である。図 2.6 には 2段階加熱処理の間に超純水リンス処理を導入した結果を示す。





IR スペクトル:

(1) 通常過熱 100 ℃ 1分 (図 2.5-条件(1)と同一処理)、

(2) 100 ℃ 1 分 → 超純水リンス → 300 ℃ 5 分、

(3) 100 ℃ 1 分 → 超純水リンス → 300 ℃ 60 分

2 段階加熱の間に超純水リンス処理を行った条件(2)のスペクトルには、わず かではあるが N-H、Si-H のピークがまだ残存していた。一方、超純水処理以外 は同じである図 2.5 の条件(3)と比較すると Si-0 のピークが大きく、SiO<sub>2</sub>への 転化反応は図 2.5 の条件(3)よりも進行していると考えられる。一方、条件(3) のスペクトルからは、ペルヒドロポリシラザンに起因するピークが消失していた。

また図 2.7 には表 2.3 の条件にて過熱水蒸気加熱法を用いた焼成後の結果を 示す。焼成時間を条件(2)の 30 秒から条件(4)の 15 分まで変更したが、最も短 い 30 秒の処理時間においてもペルヒドロポリシラザンに起因するピークが消失 していた。これは、過熱水蒸気加熱によって、SiO<sub>2</sub> への転化反応に必要な熱と 水分子をペルヒドロポリシラザンの膜内に供給することができ、その結果、短 時間の処理で完全に反応が進行できたものと考えらえる。以上の結果より、過 熱水蒸気処理はウェハ上のペルヒドロポリシラザン膜を SiO<sub>2</sub> へ転化させるのに 適した加熱処理方法であることがわかった。



図 2.7 過熱水蒸気加熱法を用いた場合の PHPS-Si0<sub>2</sub>の IR スペクトル: (1)通常過熱 100 °C 1 分(図 2.5-条件(1)と同一処理)、

(2) 過熱水蒸気処理 300 ℃ 30 秒、(3) 過熱水蒸気処理 300 ℃ 1 分、

(4) 過熱水蒸気処理 300 ℃ 15 分

#### 2.3.2 イオンクロマト分析による Si02 転化度確認

2.3.1章で述べたように、未反応のペルヒドロポリシラザンが残っている場合、 その後のプロセスで行われるベーク処理でアンモニアが生成される。アンモニ アは化学増幅型レジストの PAG から生じる酸の拡散を中和することになり、レ ジストパターン形成を妨げる可能性が高い。そこで、表 2.4 に示すように、前 章で述べた4種類の加熱方法から選出した6つの処理条件について、イオンク ロマト分析による NH<sub>4</sub><sup>+</sup>量の測定を行った。また、本分析のベース量確認のため、 膜中にアンモニアが反応に寄与しない Si 含有反射防止膜についても測定を行っ た。なお、本分析手法の測定精度(検出限界)は±0.0004 μg·cm<sup>-2</sup>である。

結果を図 2.8 に示す。Si 含有反射防止膜の検出量は 0.0044 µg・cm<sup>-2</sup>である ことから、環境雰囲気等から膜に付着・浸透するアンモニアは一定量存在する ことが明らかになった。一方、通常の加熱方法である条件 A からの検出量が 1.2286 µg・cm<sup>-2</sup>と最も高く、次いで2段階加熱の条件 B、2段階加熱に超純水 リンスを組み合わせた条件 C と続き、過熱水蒸気加熱の条件 D の順で検出量は 低くなっていた。FT-IR による分析では、条件 B (図 2.5-条件(4)) において、 ペルヒドロポリシラザンのピークはほとんど検出されなかったが、今回の分析 によれば一定量の未反応物が残っている結果であった。以上より、FT-IR のピー ク分析よりも、イオンクロマト分析の方が感度は高いことがわかった。

未反応のペルヒドロポリシラザンの量、すなわちその後のレジストパターン に与える、残留アンモニアの量的な関係は、次節にて説明する。

表 2.4 イオンクロマトグラフィ分析に供した PHPS-Si0<sub>2</sub> 膜サンプルの 焼成条件

_	Sample Name	Baking method	Condition	
_	condition A	Normal	100 °C 60 sec	
	condition B	Step-baking	100 °C 60 sec ⇒ 300 °C 15 min	
-	condition C1	Step-baking with DIW	100 °C 60 sec ⇒ 300 °C 5 min	
	condition C2		100 °C 60 sec $\Rightarrow$ 300 °C 60 min	
	condition D1	Superheated steam	300 °C 30 sec	
	condition D2		300 °C 60 sec	
_	Si-BARC (ref.)	-	-	
_	condition D1 condition D2 Si-BARC (ref.)	Superheated steam	300 °C 30 sec 300 °C 60 sec -	-



図 2.8 イオンクロマト法にて検出された各 PHPS-Si0, 膜中のアンモニア量

#### 2.3.3 レジストパターニング評価

表 2.4 に示す条件 B と C1、C2、D1 の焼成条件を行った PHPS-Si0<sub>2</sub>を用い、レ ジストパターニング評価を行った。その結果、条件 B と条件 C1 では通常のレジ ストパターンを形成することができなかった。図 2.9 にレジストパターンの SEM 像を示す。図 2.9-(a) に示すように、条件 B の PHPS-Si0<sub>2</sub> 膜上に形成されたレジ ストパターンは部分的に形成できていなかった。図 2.9-(b) は上述の条件のレジ ストパターンの断面形状を示す。レジストパターン間の下部にレジストが全面 的にうっすら残っており、またパターン上部でも部分的にレジストパターンが つながっていた。一方、条件 C2 及び D1 では正常にレジストパターン形成が可 能であった。図 2.9-(c) に条件 C2 の PHPS-Si0<sub>2</sub> 膜上に形成されたレジストパタ ーンを示すが、所望のレジストパターンが形成されていた。

以上の結果より、図 2.9-(a)でみられるパターンの形状異常は、PHPS-SiO<sub>2</sub> 膜の未反応部位からレジストパターニング時の熱処理によって発生するアンモニ アにより、レジストの酸発生剤から発生する酸が中和されることで不活性化さ れたためと考えられる。つまり、微細なレジストパターンを正常に形成するためには、ペルヒドロポリシラザンの SiO<sub>2</sub>転化反応を問題の無いレベルにまで進行させておくことが必要であり、その残留アンモニウムイオンの閾地は、正常にパターニング可能であった条件 C2 で検出された数値(0.3070 μg・cm<sup>-2</sup>)以下であると考えられる。



図 2.9 各条件で形成された PHPS-SiO<sub>2</sub> 膜上のレジストパターン SEM 像: (a) 表 2.4-条件 B、(b) 表 2.4-条件 B、(c) 表 2.4-条件 C2

#### 2.3.4 エッチングレート測定

図 2.1-(b) に示すダブルパターニングを実施するためには、用いる2種類のハ ードマスクのエッチングレートをうまくコントロールすることが重要である。 すなわち、ハードマスク1をエッチングする場合、もう一方のハードマスク2 はエッチングされないこと、またハードマスク2をエッチングする場合は他方 のハードマスク1はエッチングされないこと、この2つの事象を両立できるハ ードマスクの選定、およびエッチング条件を見出す必要がある。通常、上記の 事象を成立させるためには、ハードマスク相互のエッチングレートの比が3以 上でなければならない。

本研究で採用したハードマスク1はPHPS-SiO<sub>2</sub>であり、分子構造的にはCVD法 で生成されるSiO<sub>2</sub>と同様であると考えられる。一般的に酸化シリコンはフッ素 系ガスではエッチングされ易く、その他のガスではエッチングされ難い。一方、 ハードマスク2はシリコン含有とはいえそのシリコン含有率は PHPS-SiO<sub>2</sub>より も低いため、酸素系ガスではエッチングされ易く、その他の分子量の小さい(物 理的衝突エネルギーの小さい)ガス等ではエッチングされ難いと考えられる(便 宜上、Si-BARCと呼ぶ。)

そこで、上記のハードマスクに加えて、PHPS-Si0<sub>2</sub>に類似の分子構造を有する と思われる CVD 法にて形成した Si0<sub>2</sub> (便宜上、CVD-Si0<sub>2</sub>と呼ぶ)の3種類のハ ードマスクについて、フッ素系・非フッ素系ガスによるエッチング評価を行っ た。各ハードマスクのエッチングレートは、ハードマスク2のエッチング量を1 とした相対値として記載した。



(a)  $C_4F_8/Ar$ , (b)  $C_4F_8/CF_4/Ar$ , (c)  $CH_2F_2/O_2/Ar$ 

なお、ハードマスク1である PHPS-SiO<sub>2</sub>の焼成条件は表 2.4の条件 D1 を用い た。また、本評価では、超高周波(UHF)電子サイクロトロン共鳴(ECR)エッ チング装置と平行平板型エッチング装置をそれぞれ用いてエッチングレートの 評価を行った。1台の装置でガス交換のみで2種類のハードマスクが選択的に エッチング可能な場合、プロセス時間及びコスト面で有利になる。



図 2.10 に平行平板型エッチング装置を用いた場合のハードマスクのエッチン グレートの測定結果を示す。いずれのガス種についても PHPS-Si0<sub>2</sub> と CVD-Si0<sub>2</sub>
では、ほぼ同様のエッチング挙動を示しており、PHPS から得られた酸化膜は CVD で形成される酸化膜に近い化学構造を有していることがわかった。エッチング レート比(ハードマスク1/ハードマスク2)は、条件(a)では約9、条件(b) でも約4であることがわかった。また一方、条件(c)では逆のエッチングレート 比(ハードマスク2/ハードマスク1)は約5であり、いずれのエッチングレ ートも目標の3以上であることがわかった。

図 2.11 に、UHF-ECR エッチング装置を用いた場合のハードマスクのエッチン グレートの測定結果を示す。図 2.11-(a)及び(b)より、エッチングレート比(ハ ードマスク2/ハードマスク1)は 8~12 であり、目標の3以上を達成してい たが、逆のエッチングレート比(ハードマスク1/ハードマスク2)では目標 以下であった。

以上の結果より、平行平板型エッチング装置の場合、適切なガス種との組み 合わせにより1台の装置でそれぞれのハードマスクを選択的にエッチングでき ることがわかった。一方、UHF-ECR エッチング装置の場合、今回評価したガス種 の組合せ・条件では1台の装置で選択的エッチングを完結することは難しく、 平行平板型エッチング装置との併用により対応可能であることがわかった。

## 2.3.5 塗布型ハードマスクを用いた実証評価

ペルヒドロポリシラザンを用いた、塗布型ハードマスクによるダブルパター ニングの実証評価を行うため、60 nm クラスのドライ露光装置を用いて検討を行 った(2.2.2、2.2.3 参照)。ハードマスクのエッチング条件は、図 2.10-(a) 及び図 2.11-(b)を用いた。結果を図 2.12 に示すが、塗布型ハードマスクによる ダブルパターニングは、PHPS-SiO<sub>2</sub>とSi-BARC の 2 種類の塗布型ハードマスクの 組み合わせにより実現可能であることがわかった。

第1及び第2のレジストパターンの線幅は約70 nm であった。これらのレジ ストパターンをマスクとして、ハードマスク1とハードマスク2をエッチング した結果、最終的なパターンの線幅はそれぞれ64.9 nm と75.7 nm であった。 最終的な線幅は何れのパターンでも同一サイズが望ましいが、エッチング条件 の最適化により、この問題は容易に解消できるものと考えられる。



図 2.12 PHPS-Si0,を用いたダブルパターニングの各工程時の SEM 像

## 2.4 結言

本章では、塗布型ハードマスクを用いたダブルパターニング法の実現性を探 るため、材料と焼成条件の検討、及びエッチング評価によるエッチングガス・ 条件を検証し、ドライ露光を用いたダブルパターニングテストを行った。その 結果、塗布型ハードマスクを用いたダブルパターニング法は、ハードマスクに ペルヒドロポリシラザンとSi含有率30%以上のSi系反射防止膜を用いることで 実現可能であることが明らかになった。また、ペルヒドロポリシラザンの熱硬 化反応は非常に重要であり、①一般的な1回ベーク処理、②2段階ベーク処理、 等ではペルヒドロポリシラザンの反応率が低く、リソグラフィープロセス時に アンモニアが発生するため、正常なレジストパターンが得られなかった。一方、 ③2段階ベーク+リンス処理、ではレジストパターン形成可能であるが、長時 間ベーク(60分)が必要であった。さらに、④過熱水蒸気加熱処理(300 °C 30 秒) が最も効率良く硬化反応を進めることが可能であった。

一方で、いくつかの改善点も存在する。ひとつはペルヒドロポリシラザン溶液の安全性である。ペルヒドロポリシラザンの溶媒にはキシレンが用いられて おり、環境負荷や作業者の安全を考える上で、溶媒の非キシレン化が望まれる。

また、現状存在する半導体装置でペルヒドロポリシラザンを加熱処理するた めには、加水処理を追加した2段階加熱法が必要であるが、加熱時間が長いた め生産性やコスト面から実用性が低い。本研究で見出した過熱水蒸気加熱装置 の導入か、これに代わる硬化条件の探索(例えば、ペルヒドロポリシラザン溶 液への反応促進剤の添加)等を検討していく必要がある。本研究で得られた知 見は、これらの課題改善を行った上で量産適用することにより、CVD 法よりもプ ロセス面で適用範囲の広い技術となりうると考えられる。

## 参考文献

- T. Kakizawa, G. Wakamatsu, Y. Anno, M. Hori, M. Mita, K. Hoshiko, T. Shio, K. Fujiwara, S. Kusumoto, Y. Yamaguchi and T. Shimokawa: J. Photopolym. Sci. Technol., 22, 641 (2009).
- 2) D. K. Lee, Y. Cao, D. Abdallah, J. Yin, M. Thiyagarajan and R. Dammel:
   J. Photopolym. Sci. Technol., 22, 653 (2009).
- S. Tarutani, H. Tsubaki and S. Kanna: J. Photopolym. Sci. Technol., 21, 685 (2008).
- J. Byers, S. Lee, K. Jen, P. Zimmerman, N. Turro and C. G. Willson: J. Photopolym. Sci. Technol., 20, 707 (2007).
- 5) S. Lee, J. Jung, S. Cho, C. M. Lim, C. Bok, H. Kim, S. Moon and J. Kim: Proc. SPIE, 6153, 61531K (2006).
- 6) A. Vanleenhove and D. Van Steenwinckel: Proc. SPIE, 6520, 65020F (2007).
- 7) W. Y. Jung, S. M. Kim, C. D. Kim, G. H. Sim, S. M. Jeon, S. W. Park,
  B. S. Lee, S. K. Park, J. S. Kim and L. S. Heon: Proc. SPIE, 6520, 65201C (2007).
- H. Liu, W. Hsieh, C. Yeh, J. Wu, H. Chan, W. Wu, F. Chen, T. Huang, C. Shih and J. Lin: Proc. SPIE, 6520, 65202J (2007).
- 9) T. Shoki and T. Watanabe: J. Photopolym. Sci. Technol., 23, 619 (2010).
- S. Masuda, Y. Kawanishi, S. Hirano, S. Kamimura, K. Mizutani and K. Shitabatake: J. Photopolym. Sci. Technol., 19, 533 (2006).
- 11) H. H. Solak, C. David, J. Gobrecht, V. Golovkina, F. Cerrina, S. O.

Kim and J. F. Nealey: Microelectron. Eng., 67, 56 (2003).

- 12) J. H. Burnett: J. Photopolym. Sci. Technol., 18, 655 (2005).
- H. Tran, R. H. French, D. J. Adelman, J. Feldman, W. Qiu, R. C. Wheland,
   L. W. Brubaker, B. E. Fischel, B. B. Fones, M. F. Lemon, M. K. Yang, O.
   Nagao, M. Kaku, M. Mocella and J. J. Schmieg: J. Photopolym. Sci. Technol.,
   20, 729 (2007).
- 14) N. Kawamura and T. Isoda: JETI, 38, 8 (1990).
- 15) E. Kroke, Y. L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel and R. Riedel: Mater. Sci. Eng., 26, 97 (2000).
- 16) H. Harada, K. Yonemura, T. Tanaka, D. Kawana, N. Yamashita and K. Ohmori: Proc. of SPIE, 6519, 65190N (2007).
- 17) F. Bauer, U. Decker, A. Dierdorf, H. Ernst, R. Heller, H. Liebe and R. Mehnert: Prog. Org. Coat., 53, 183 (2005).
- Funayama, Y. Tashiro, A. Kamo, M. Okumura and T. Isoda: J. Mater. Sci., 29, 4883 (1994).
- T. Yoshida and T. Hyodo: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 9, 207 (1970).

## 第3章

# シリコンウェハの撥水化処理剤の開発

## 3.1 緒言

ハーフピッチ 45 nm ノード世代のデバイスの量産化は既に ArF 液浸露光技術 により確立されている。この量産技術ではトップコートと呼ばれる材料を、レ ジスト膜表面を覆うようにウェハ上に成膜するのが一般的である。トップコー トはレジスト材料中の水に対する溶解性成分の液浸液中への放出を防ぐ。また 大きい後退接触角 (RCA: Receding Contact Angle)を持つメニスカスを形成す ることができる。これにより、液浸露光時でもフォトレジスト性能を維持し、 またウォーターマーク欠陥と称する液浸露光技術特有のレジストパターン欠陥 を抑制することができる。<sup>1)</sup>

一方、露光機メーカでは露光スピード(スキャンスピード)の高速化を図る ことでスループットを向上させ、これによりコストダウンを狙う検討が始まっ ている。スキャンスピードの高速化のためには幾つかの課題をクリアする必要 があるが、それらの課題の一つにレジスト等のウェハ上に成膜したフィルムの 剥離がある。このフィルム剥離は、ウェハの端部周辺(ウェハベベル)と成膜 フィルムとの間の密着力が不十分な場合に生じると考えられる。これを改善す るために従来から用いられるウェハ表面処理方法としては、ヘキサメチルジシ ラザン(HMDS)がある。Si ウェハ上に存在するシラノール基(Si-OH)と HMDS が反応することで立体構造的に嵩高いヘキサメチル基が修飾される。このヘキ サメチル基と成膜するポリマーとの絡み合いが増すことで密着性が向上すると 考えられている。しかしながら、図 3.1-(a)に示すようなトップコートフィルム が剥離してしまう現象は、従来からの HMDS 処理ウェハにおいても報告例がある。 この結果は、HMDS 処理によって得られる密着性ではスキャンスピードの高速化 への対応が十分では無いことを示している。<sup>2.3)</sup>

また、スキャンスピード高速化を目指すうえでは、ウェハベベル部の低撥水 性に伴う課題も存在する。撥水性の高いトップコートが存在しないウェハベベ ル部は親水面であるため、大きい RCA により得られるメニスカスをこのエリア で維持することが困難になる。このためウェハベベル部で微小液滴が発生する 可能性がある(図 3.1-(b))。この微小液滴がウェハ裏面に回り込むとウェハステ ージ汚染など、露光機へ悪影響を与える要因となる。4)またこの微小液滴は、水 が蒸発する際の気化熱によって局所的な温度低下を引き起こすため、ウェハス テージをモニターしている温度センサにばらつきが生じ、マスクの重ね合わせ やフォーカス精度の低下を招く要因になる。撥水性の高いトップコートをウェ ハベベル部まで覆うようにコーティングできれば上記の課題は解決されるが、 先に述べた密着性の課題は解決できない。また、Upper bevel 以外のウェハベベ ル部は塗布装置や露光装置内の搬送時に搬送アームと接触するため、この接触 部にトップコート等の塗布膜が存在すると擦れによる膜破壊が生じ、発塵汚染 を引き起こす可能性がある。これらの制約を考慮すると、ウェハベベル部のう ち、トップコート等の撥水性材料で覆うことができる範囲は、図 3.1 に示すよ うにウェハの Upper bevel 部までである。しかしながら、現状の塗布装置では この範囲で制御した膜を塗布工程のみで形成することは非常に困難である。一 般的に現在の量産プロセスでは、前述の発塵を生じさせない範囲で塗布膜を制 御するために Apex および Lower bevel を溶剤洗浄して、範囲外に塗布された膜 を除去する「エッジカット」と呼ばれるプロセスが導入されている。

そこで本章ではスキャンスピードの高速化に対応するため、エッジカットプロセスを利用した、発塵のない、HMDSを越える撥水性と密着性を兼ね備えたウェハエッジ撥水化材料について検討したのでこれを報告する。

37



図 3.1 液浸露光技術における、ウェハベベル部の状態模式図: (a) ウェハと塗布膜の密着性不足による膜剥離現象、(b) ベベル部の撥水性不足 による微小液滴の発生と、液滴の裏面への回り込み現象

## 3.2 実験

## 3.2.1 材料系の選定

ウェハベベル部の撥水性と密着性を向上させる化合物として、シランカップ リング剤の一種であるトリメトキシシラノールに着目した。これは、Si 元素に 3つのメトキシド基を有する化合物である。シランカップリング剤は図 3.2 に 示すような反応スキームを有することが知られている。<sup>5)</sup>メトキシシラノールは 加水分解による脱アルコール反応を経てシラノールとなる(図 3.2-(b))。この シラノールはウェハ表面の水酸基と水素結合を形成し、脱水縮合反応(図 3.2-(c))によるウェハ表面との化学結合を形成するか、他のシラノール同士と の水素結合を形成後に脱水縮合する反応(図 3.2-(d))が進行する。後者の反応は、 一般にオリゴマー化と呼ばれている。シランカップリング剤は、Si 元素の残る 1つの手に様々な有機種(図3.2中の置換基X)を結合させ、種々の機能性を持たせた化合物が販売されていることから、撥水性と密着性を両立する材料が選択しやすいこと、またこれらの化合物を組み合わせることで多様な特性を持たせることができると考えた。

また、シランカップリング剤の溶解溶媒として、プロピレングリコールモノ メチルエーテルアセテート(PGMEA)を使用した。前述の通りシランカップリン グ剤はそれ自身でオリゴマー化する。オリゴマー化は、Siウェハとの反応性が 変化したり、またオリゴマーの溶媒溶解性が低下することで溶液中に不溶物と して析出してきたりする可能性がある。このオリゴマー化による評価結果への 影響を避けるため、特に断りのない限り試薬調製後3日以内に実験に供した。



図 3.2 シランカップリング剤の反応スキーム: (a)シランカップリング剤モノマー、(b)加水分解反応、(c)シランカップリング 剤とウェハ表面のシラノール基との水素結合を介した脱水縮合反応、

(d) シランカップリング剤同士の脱水縮合反応によるオリゴマー化

## 3.2.2 実験装置及び条件

シランカップリング剤の選定・評価時には、マニュアルスピンコーター (1H-D7; MIKASA)を用い、静的接触角及び動的接触角の測定には液滴自動供 給機能付き接触角計(CA-X; 協和界面科学)を用いた。シランカップリング剤 を介したトップコートとウェハ界面の接着強度は、トップコートに直径3 mmの ステンレス製スタッドピンを取り付け、デジタルプッシュプルゲージ(RX-10; アイコーエンジニアリング)を用いて引張強度を測定した(図 3.3)。スタッド ピンの貼り付けにはシアノアクリレート系の接着剤を用い、接着後12 時間以上 静置した後測定した。液浸露光時の接着強度を模擬するため、測定時にはスタ ッドピンの周囲を超純水で覆った。



図 3.3 引っ張り試験サンプルの作製方法と試験模擬図: (a)ウェハ表面へのシランカップリング剤処理、(b)トップコート塗布、 (c)スタッドピン接着、(d)水雰囲気下での引っ張り試験

実機による評価は下記の手順にて行った。まず、コータデベロッパー(CLEAN TRACK ACT-12;東京エレクトロン)を用い、両面研磨した 300 mm ウェハの外周 部(Apex から 10 mm 内側までの範囲)にのみシランカップリング剤にてコーティング処理を行った(図 3.4)。なお、ベベル部の接触角は Apex から 5 mm 内側 の地点で測定し、撥水性評価を行った。また詳細は後述するが、撥水処理は従来のエッジカットプロセスの置き換えによる処理を目指すことから、特に明記しない限りシランカップリング剤の供給量は 0.5 mL/min、処理時のウェハ回転数は 2000 rpm、処理時間は 60 秒とした。その後、コータデベロッパーに付帯するホットプレートを用いて 150 °C 60 秒の熱処理を実施し、シランカップリン

グ剤とウェハ上シラノールとの脱水縮合反応を進行させた。高速スキャンテス トはスキャンステージモジュール(Nikon)を用いた。



図 3.4 実機を用いたウェハへのシランカップリング剤処理の模擬図

## 3.3 結果と考察

## 3.3.1 シランカップリング剤の選定

先に述べたウェハベベル部で生じる課題(図 3.1)を解決するため、シランカ ップリング剤処理後のウェハ表面の撥水性と、トップコートとの密着性を評価 した。撥水性を高めることで微小液滴の発生を抑制することができ、また密着 性を向上させることでトップコート等の塗布膜の剥離を無くすことができると 考えられる。また、原材料のコスト及び環境安全性についても配慮して選定を 行った。表 3.1 にこれらの点を考慮して選定したシランカップリング剤を示す。 図 3.2 の置換基 X に相当する機能性有機種が直鎖フルオロアルキル系、又は直 鎖アルキル系の構造をもつシランカップリング剤を選定した。

PGMEA 溶媒に対して、シランカップリング剤濃度を 3.5×10<sup>-5</sup> mol/g に調製し、 含水量は 3.5×10<sup>-3</sup> mol/L とした。この溶媒及びシランカップリング剤の添加濃 度は、加水分解に必要な水分子の供給と、シランカップリング剤が液中でオリ ゴマー化することを抑制できる範囲で設定した。

上記のシランカップリング剤溶液を用いて撥水性評価を行った。

	Sampla	Silane coupling agent					
_	name	functional group	structure	carbon number			
SCa-F-A		Fluoroallarltupa	CF3C2H4Si(OCH3)3	3			
_	SCa-F-B	гиотоакуттуре	C4F9C2H4Si(OCH3)3	6			
	SCa-A-A		C10H21Si(OCH3)3	10			
	SCa-A-B	A lbyl type	C12H25Si(OCH3)3	12			
	SCa-A-C	Акунтурс	C16H33Si(OCH3)3	16			
	SCa-A-D		C18H37Si(OCH3)3	18			

表 3.1 評価で用いたシランカップリング剤一覧



図 3.5 に接触角と機能性有機種の炭素数の関係を示す。アルキル基、フルオ ロアルキル基共に炭素数が増加するにつれて接触角も大きくなっていることが わかる。これは、炭素数が増加するにつれて表面自由エネルギーが低下し、撥 水性が向上するためと考えられる。また、フルオロアルキル基はアルキル基に 比べて少ない炭素数でも高い撥水性を示しているが、これもフッ素に起因する 低い表面自由エネルギーによるものであると考えられる。<sup>7)</sup> また、図 3.5 に記 載はないが、従来材料である HMDS 処理を実施したウェハの静的接触角は 61.7° であった。フルオロアルキル基を有するシランカップリング剤の場合、HMDS よ りも高い接触角を有するのは炭素鎖が 6 つの SCa-F-B のみであった。また、ア ルキル基を有するシランカップリング剤では、炭素鎖が 12 以上 (SCa-A-B~D) であれば HMDS 以上の静的接触角を有していることがわかった。

## 3.3.2 ウェハベベル撥水処理剤としての特性評価

ウェハ表面のシラノールとシランカップリング剤の反応を効率的に進めるた めには、シランカップリング剤のメトキシ基が、加水分解によりシラノール化 していることが必要であるが、3.1.1 で得られた撥水剤は、各々のシランカップ リング剤が十分シラノール化して反応した結果であるのかどうかは不明である。 また、シランカップリング剤をウェハベベル部の撥水処理剤として利用するた めには、従来から知られている HMDS よりも高い撥水性と優れた密着性を有する 必要がある。

そこで、シラノール化を促進するためにカルボン酸系の酸を添加し、酸の存 在による接触角と密着性との関係について評価を行った。表 3.2 に今回の評価 に用いたサンプルを示す。シランカップリング剤はアルキル系、フルオロアル キル系から、前節の評価で大きい接触角を有していた SCa-F-B と SCa-A-D を選 択した。これらのシランカップリング剤に対して酸の量を変化させた溶液を調 製した。また、参照として従来の撥水剤である HMDS についても併せて評価した。 結果を図 3.6 に示す。アルキル系とフルオロアルキル系のシランカップリング 剤のどちらも、酸添加量が増えるとともに接触角は高くなることが明らかとな った。これは、シランカップリング剤のシラノール化が酸の存在により促進さ れ、ウェハ表面のシラノールとの反応が効率的に進んだためであると考えられ

Sample name	Silane coupring agent	Acid		
Sample name	structure	[Acid]/[Silane coupling agent]		
SCa-A-D		0.01		
SCa-A-E	C18H37Si(OCH3)3	0.19		
SCa-A-F		0.48		
SCa-F-B		0.01		
SCa-F-C	C4F9C2H4Si(OCH3)3	0.19		
SCa-F-D		0.47		
HMDS	(CH3)3Si-NH-Si(CH3)3	-		

表 3.2 評価で用いた撥水処理剤リスト



図3.6 表3.2に記載のシランカップリング剤を用いて撥水処理を行ったウェハ の静的接触角と密着性の関係

一方、密着強度は接触角が高くなるにつれて低下する傾向を示した。これは、 撥水性向上のためにウェハ表面の表面自由エネルギーが下がった結果、トップ コートとウェハ表面の化学的相互作用も低下してしまったものと考えられる。 しかし、アルキル系シランカップリング剤の場合、適切な材料の配合を実施す れば、従来の撥水剤である HMDS よりも撥水性が高く、かつ密着強度の優れたウ ェハ表面を形成することができることがわかった。一方、フルオロカーボン系 シランカップリング剤では、フルオロ基が有する低い表面自由エネルギーのた めに、HMDS を越える撥水性を付与した場合には密着強度が低下してしまうため、 撥水性と密着強度を兼ね備えた材料調製は困難であると考えられる。

次にシランカップリング剤で処理されたウェハ上への、トップコート等の塗 布性評価を行った。本章にて選定しているシランカップリング剤で処理された ウェハベベル部は撥水性を有する。これは、トップコート等の塗膜がウェハベ ベル部に形成できない可能性があることを示している。そこで、表 3.3 に示す 各種サンプルを用いて、撥水処理済みウェハへの塗布性の確認を行った。サン プル材料は、半導体の量産工程で実際にウェハベベル近傍に塗布されるものか ら選定した。

Sample name	Chemical species
ArF resist	Poly-acrylic acid series
BARC-A	Datu phanalia ragin gariag
BARC-B	Poly-phenolic result series
Topcoat	Fluorinated poly-acrylic acid series

表3.3 撥水処理済みウェハへの塗布性評価で用いた塗布材料

表3.2に記載の6種類のシランカップリング剤溶液とHMDSを処理したウェハ に、上記表3.3の材料をスピンコートして、撥水処理エリアでの塗布状況をチ ェックすることで行った。塗布チェックの判定は"OK"と"NG"で示した。"OK" はベベル領域を完全に覆った状態で被膜が形成できており、"NG"はベベル領域 の一部または全部が覆われていないことを意味する。 表 3.4 に結果を示すが、アルキル系シランカップリング剤は 74.0°の接触角 を有するウェハ表面であっても良好なコーティング能力を有することがわかっ た。一方、フルオロアルキル系シランカップリング剤は 21.6°の接触角を越え ると BARC-A と BARC-B にてコーティング NG となった。また、HMDS 処理ウェハは いずれの材料も塗布可能であり、その接触角は 61.7°であった。この結果は、 図 3.6 で示したトップコートの密着性評価の結果とも傾向は同じであり、アル キル系シランカップリング剤はフルオロアルキル系シランカップリング剤や HMDS よりも優れたウェハベベル撥水処理剤であることを示している。

Sample	Silane coupling agent	Static		Coating performance		
name	structure	angle (°)	ArF Resist	BARC-A	BARC-B	Topcoat
SCa-A-D		46.8	OK	OK	OK	OK
SCa-A-E	C18H37Si(OCH3)3	66.2	OK	OK	OK	OK
SCa-A-F		74.0	OK	OK	OK	OK
SCa-F-B	_	21.6	OK	OK	OK	OK
SCa-F-C	C4F9C2H4Si(OCH3)3	46.3	OK	NG	NG	OK
SCa-F-D		54.6	OK	NG	NG	OK
HMDS	(CH3)3Si-NH-Si(CH3)3	61.7	OK	OK	OK	OK

表 3.4 塗布性評価結果

一方、ウェハベベル部の撥水処理剤は、図 3. 2-(d) に示す溶液中でのオリゴマ ー化を避ける必要がある。オリゴマー化が進行すると溶液に対する溶解性が低 下して液中に析出したり、ウェハ表面への反応性の変化などを引き起こす可能 性がある。溶液中のシランカップリング剤の反応を避けるためには、溶液中の 酸の添加量を減らすことが効果的であるが、表 3.4 の結果からもわかるように 酸の添加量を減らすと、ウェハ表面の撥水性も低下してしまう。そこで、シラ ンカップリング剤溶液中への塩(R<sup>+</sup>X<sup>-</sup>)の添加による撥水性への影響について調 査を行った。評価は、表 3.5 に示すシランカップリング剤溶液を調製し、接触 角を測定することで行った。なお、酸の配合比はシランカップリング剤に対し て 0.02 であり、SCa-A-D(表 3.2) に近い酸投入量である。塩はアンモニア系とス ルホン酸系の塩を用いた。

結果を図 3.7 に示すが、SCa-A-Hの接触角は 45° であり、類似組成の SCa-A-D

とほぼ同様の撥水性を有していた(表 3.4)。一方、SCa-A-H に塩を添加した組 成である SCa-A-I は 100°を越える接触角を示した。これは、アンモニウム塩の 添加によってシリコンウェハ上のシランオキサイド(SiO<sup>-</sup>R<sup>+</sup>)の形成が促進され、 シランカップリング剤との加水分解反応が進行しやすくなったためと考えられ る。以上の結果より、塩の添加についても、ウェハ表面の撥水性向上に非常に 有効であることがわかった。

表 3.5 評価で用いた撥水処理剤リスト

Sample	Silane coupling agent	Acid	Salt
name	structure	[Acid]/[Silane coupling agent]	[Salt]/[Silane coupling agent]
SCa-A-H		0.02	0.00
SCa-A-I	$C_{18} G_{18} G_{13} $	0.02	0.35



図 3.7 表 3.5 に記載のシランカップリング剤溶液を用いて撥水処理を行った ウェハの静的接触角

図 3.8 は炭素鎖の長さが異なる2種類の長鎖アルキル基である SCa-A-A と SCa-A-D(表 3.1)を混合し、その配合比を振ったサンプルの接触角を測定した 結果を示す。よりアルキル鎖の長い SCa-A-D の配合比が、5 mol%までは接触角 の増加がみられる。しかしながら、5 mol%を超えると接触角の増加は急激に緩 やかになった。この結果より、塗布膜密着性の観点からはより密着性が高いと 予想される SCa-A-A を 95 mol%配合された溶液でも、撥水性の高い SCa-A-D を5 mol%程度配合すれば、SCa-A-D 単体に近い接触角を発現させることができること を示している。つまり、シランカップリング剤の種類と配合比を最適化すれば ウェハの撥水性と密着性をより高度に制御できる可能性があると考えられる。



図 3.8 SCa-A-D と SCa-A-A の配合比と接触角の関係

検討中のシランカップリング剤溶液を実際の半導体量産工程に適用するため には、溶液の保管前後で性能が安定的に発揮される必要がある。また、処理方 法についても従来から装置に実装されている機器を用いて実施することが設備 投資の面でも望ましい。上述の観点から、シランカップリング剤溶液は装置に 既設のリンスノズルを介して散布する形態をとり、また処理時間についても従 来のエッジカット処理に置き換えて処理できることを目指すこととした(図 3.4)。これにより、撥水性が必要なウェハベベルにのみ処理を実行できるため、 新規材料である本溶液の半導体素子への影響を最小限にできる。また、ウェハ 当たりのシランカップリング剤溶液の使用量を抑えることができるため、溶液 自体や補充の手間等のコストを抑制することができる。

まず、この図 3.4 で示した装置構成から成るコータデベロッパーを用いてシ ランカップリング剤溶液の処理量と接触角の関係について評価を行った。図 3.6 に用いたシランカップリング剤溶液を示すが、SCa-F-C はフルオロアルキル系の シランカップリング剤を用い、SCa-A-J は2種類の長鎖アルキル系シランカップ リング剤を混合し、塩を追加したものを用いた。評価結果を図 3.9 に示す。

評価で用いた2種類のシランカップリング剤溶液のどちらも最終的に到達す る接触角は約70°であったが、この接触角に到達するまでの処理量に差が生じ た。SCa-F-Cの場合、接触角は処理量が増えるにつれて徐々に上昇する。一方、 SCa-A-Jは処理量に関わらずほぼ一定の高い撥水性を示した。以上の結果より、 SCA-A-Jはウェハ表面に対して高い反応性を有しており、短時間で安定した撥水 性を得ることが可能であることがわかった。

表 3.6 評価で用いた撥水処理剤リスト

Sample	Silane coupling agent	Acid	Salt
name	structure	[Acid]/[Silane coupling agent]	[Salt]/[Silane coupling agent]
SCa-F-C	CF <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.19	0.00
SCa-A-J	SCa-A-A:SCa-A-D=98:2	0.02	0.35

次にシランカップリング剤溶液の保存安定性についての評価を行った。溶液 中のシランカップリング剤は、図 3.2-(b)及び(d)に示す反応式のように、加水 分解とそれに引き続いたオリゴマー化が進行すると考えられる。オリゴマー化 によりシランカップリング剤の分子量が増加すると、徐々に溶剤溶解性が低下 してくるため、溶液中に微粒子となって析出してくることが考えられる。



図 3.9 SCa-A-J と SCa-F-C のウェハへの処理量と接触角の関係

そこで、溶液中の微粒子数を光散乱式パーティクルカウンタにて測定し、その数の経時変化を追跡することでシランカップリング剤溶液の保存安定性を確認した。光散乱式パーティクルカウンタは、センサ内の透明流路に光ビームを 照射し、この流路に測定対象の溶液を流すことで通過する粒子による散乱光量 を読み取り、粒子径と個数を算出するものである。

保存安定性の確認には、添加材の量を同条件にした2種類のフルオロカーボン系、長鎖アルキル系シランカップリング剤を用いた(表 3.7)。

Sample	Silane coupling agent	Acid	Salt
name	structure	[Acid]/[Silane coupling agent]	[Salt]/[Silane coupling agent]
SCa-F-E	$CF_3C_2H_4Si(OCH_3)_3$	0.02	0.35
SCa-A-I	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.02	0.35

表 3.7 評価で用いた撥水処理剤リスト

図 3.10 に結果を示すが、フルオロカーボン系の SCa-F-E は短期間で微粒子数 が急激に増加していることがわかった。SCa-F-E で用いられているシランカップ リング剤は、高い撥水性を有するトリフルオロメチル基を有する。つまり、微 粒子数の増加は、オリゴマー化に加えてこの置換基同士の凝集が溶液中で容易 に進行したためと考えられる。一方、長鎖アルキル系の SCa-A-I は溶液調製後 20 日後でも大きな微粒子数の変化は見られず、安定であった。



図 3.10 SCa-A-Iと SCa-F-E の溶液中パーティクル量の経時変化

以上の結果より、新規のウェハベベル撥水処理溶液として長鎖アルキル基を 有するシランカップリング剤を用いた SCa-A-I を選定した。

#### 3.3.3 模擬実機評価

前節で選定した新規ウェハベベル撥水処理溶液とHMDSの比較評価を行うため に、ニコン製スキャンステージモジュールを用いて模擬実験を行った。このモ ジュールは、ウェハステージ装置及びレンズヘッドユニットで構成されている。 作製した3種類のウェハサンプル撥水処理の効果確認用ウェハの構成概要図を 図3.11 に示す。



図 3.11 実機を用いたウェハベベル撥水処理の効果確認用ウェハ構成模擬図: (a1, a2)トップコート剥離評価向けウェハ、(b)高速スキャンテスト向けウェハ

図 3.11-(a1)は、直接ウェハベベルにトップコートが触れるフィルム構成を有 している。この構成は、剥離の生じやすいトップコートを敢えてウェハベベル 部に残留させることで、シランカップリング剤による接着性の向上効果を検証 するのに適したものであるといえる。一方、ウェハベベル部のトップコートを 除外した構成(図 3.11-(a2))は、シランカップリング剤による疎水性の有効性 を検証するのに適していると考えられる。これらの構成からなるウェハを用い て走査速度 300 mm/sec にてスキャンテストを実施し、トップコートの剥離や水 漏れを評価した。また、図 3.11-(b)に示すウェハは、ウェハ全面に撥水処理が 施されたもので、最大スキャン速度のチェックはこれらのサンプルを用いた。 最大スキャン速度は、水滴残がウェハ上に生成されるまでレンズヘッドユニッ トの走査速度を上げることで算出した。

表 3.8 から明らかなように、SCa-A-I を用いた新規ウェハベベル撥水処理溶液 は、従来の HDMS による撥水表面よりも優れた特性を有する。トップコートの剥 離試験では HMDS との差は見られなかったものの、ウェハ裏面への水残りについ ては HMDS 処理したウェハでは確認され、新規の撥水処理を施したウェハでは見 られなかった。さらに、最大スキャン速度試験では、HMDS 処理はウェハ表面に 水滴が残留しないのは 150 mm/sec までであったが、新規撥水処理は 500 mm/sec まで水滴発生は抑制されていた。この新規撥水処理材の優れた特性は、水に対 する撥水性の高さによるものと考えられる。すなわち、HMDS は静的接触角と後 退接触角がいずれも 70°前後であるが、新規撥水剤は 100°を超えており、こ れにより水残りや水滴の発生を抑制できたと考えられる。

	<u> </u>	D 1'		Test results	
Treatment	Static contact angle (°)	contact angle (°)	Peeling of topcoat	Water of bottom	Maximum scan speed (mm/sec)
Selected silane coupling agent (SCa-A-I)	108.6	102.5	None	None	500
HMDS	71.5	64.2	None	Some	150

表3.8 ウェハベベル撥水化ウェハの実機評価結果サマリ

## 3.4 結言

液浸リソグラフィー技術の活用を進める目的で、スキャンスピードの高速化 により、単位時間当たりのウェハ処理枚数を増大可能で、半導体チップの低コ スト化が目指せる新規のウェハベベル撥水処理技術について検討した。撥水化 で用いたシランカップリング剤には、ウェハベベル部での高い疎水性と接着強 度をバランス良く達成する必要があった。

まず、本プロセスの適用に適した数種類のシランカップリングについて、撥 水特性を調査した。その結果、機能性有機種に長鎖構造を有するシランカップ リング剤が高い撥水性を有していることが明らかとなった。この現象は有機種 の種類(アルキル基、フルオロアルキル基)に関わらず同じ傾向を示していた。

次に、接着性、コーティング性能および貯蔵安定性について確認した。その 結果、各種物性のバランスにおいて非常に優れた長鎖アルキル系のシランカッ プリング剤を選択した。また、塩や酸の添加、異なる特性を有するシランカッ プリング剤の混合は、撥水性と密着性を制御するための優れた手段であること を明らかにした。

最後に、長鎖アルキル系シランカップリング剤によって作製された新規のウ ェハベベル撥水処理溶液を用い、実際の液浸スキャンテストを行った。その結 果、新規撥水化処理プロセスは従来の HMDS 処理に比べて裏面への水の回り込み 特性とスキャンスピードの点で高い性能を有することを明らかにした。今回開 発した新規撥水化処理は、PGMEA を溶媒として用いていることから、同じ PGMEA が用いられる、リソグラフィー材料(ArF レジスト、や BARC)のエッジリンス 液として用いることも可能であると考えられる(図 3.12-(b))。本研究では、エ ッジリンスは従来と同様の溶媒やプロセスを用い、ベベル撥水処理工程は別途 追加する形式で検討を進めてきた(図 3.12-(a))。今後、撥水処理とエッジリン ス処理を同時並行して実施する研究が進めば、処理時間は従来と同じでありな がら、優れたベベル撥水能力をウェハに付与できると考える。



図 3.12 ウェハベベル処理方法:

(a)本報告で用いた処理方法、(b) 撥水処理をエッジリンスと併用する処理方法

## 参考文献

 M. Yabuuchi, K. Nii, Y. Tsukamoto, S. Ohbayashi, S. Imaoka, H. Makino, Y. Yamagami, S. Ishikura, T. Terano, T. Oashi, K. Hashimoto, A. Sebe, G. Okazaki, K. Satomi, H. Akamatsu and H. Shinohara: ISSCC Dig. Tech. Papers, 18, 3 (2007).

- J. Mulkens, B. Streefkerk, H. Jasper, J. Klerk, F. Jong, L. lanLevasier and M. Leenders: Proc. SPIE, 6520, 652005 (2007).
- D. Kawamura, T. Takeishi, K. Matsunaga, E. Shiobara, Y. Oonishi and S. Ito: Proc. SPIE, 6153, 61531Q (2006).
- 4) S. Owa, H. Nagasaka, Y. Ishii, O. Hirakawa and T. Yamamoto: Proc. SPIE, 5377, 264 (2004).
- 5) Y. Ohkatsu in "Research and Development of Polymer Additive", CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1998).
- 6) T. Ishibashi, M. Terai, T. Hagiwara, T. Kumada, T. Hanawa, Y. Takebe,
  0. Yokokoji, T. Fujiwara and H. Akiyama: Proc. SPIE, 6923, 692372 (2008).
- 7) E. F. Hare, E. G. Shafrn and W. A. Zisman: J. Phys. Chem., 58, 236 (1954).
- 8) K. Ichino, K. Tanouchi, T. Iseki, N. Ogata, T. Yamamoto, K. Yoshihara and A. Fujimoto: Proc. SPIE, 6923, 692367 (2008).

## 第4章

## 高い後退接触角を有する トップコートにおける、 液浸露光固有欠陥に関する研究

## 4.1 緒言

ArF 液浸露光は、最先端の半導体素子の製造に用いられる技術である。2000 年以降、複数のデバイスメーカーはトップコートを用いた半導体デバイスの製 造を実施してきた。トップコートとは、レジストの構成材料を液浸液中に溶出 することを防ぎ、また液浸液のメニスカスを維持するために高い撥水性を持た せるためにレジスト上にコーティングする材料を示す。<sup>1.2)</sup> 一方でトップコー トプロセスは追加の材料を用いることになるため、液浸工程や材料に起因した パターン欠陥の発生や、コストアップにつながるなどのデメリットもある。こ のため、レジストメーカー各社はトップコートの特性も併せ持つレジスト(ト ップコートレスレジスト)の開発も並行して進めているが、この開発を進める ためにもトップコートで発生している課題の原因追究が重要になる。トップコ ートの選定は、後退接触角(RCA: Receding Contact Angle)とレジスト組成物 の溶出量が重要なパラメータとなる。開発の初期段階では、大きい後退接触角 を有するトップコートはアルカリ現像液に不溶なタイプが主流であったが、後 にアルカリ可溶型トップコートもレジストメーカー各社より製造されてきた。 後退接触角の増大は、ウォーターマーク欠陥と呼ばれている液浸固有欠陥の つである問題を改善できる。ウォーターマーク欠陥とは、液浸装置のレンズユ ニットが高速でスキャン動作する際にトップコート上に水滴が残ると発生する。 この水滴部分でレジスト組成物が水滴中に溶出することによって円形状にパタ ーン異常が発生するものである。<sup>3)</sup> この水滴形成のメカニズムについては図 4.1 に示す2つの考え方が提唱されている。<sup>4)</sup>



図 4.1 水滴発生を引き起こすレンズ下メニスカスの2つの挙動モデル: (a)Film pulling model、(b)Meniscus overflow failures 図は参考論文より引用<sup>4)</sup>

一つは後退接触角が小さい場合によく発生するもので、スキャン後のトップ コート上に液浸液が薄い液膜状に残り、これが水滴となるものである(Film pulling model)。他方は後退接触角が大きい場合でも発生するもので、スキャ ンスピードが速いとメニスカスが不安定になって水滴を残してしまうものであ る(Meniscus overflow failures model)。これら2つのモデルは、レンズユニ ットのスキャン時の後方メニスカスにおいて、水と固体表面との間の界面張力 と表面張力、及びせん断応力によって説明されている。 しかしながら、アルカリ可溶型トップコートを用いた評価にて、そのトップ コートが大きい後退接触角を有しているにも関わらずウォーターマーク欠陥と は異なる別の液浸固有欠陥が発生する場合があることを確認した(本章内にて 詳細に説明)。この固有欠陥はレジストパターン形状が局所的に太くなったり細 くなったりするとともに、円形状を呈していた(図 4.2)。<sup>5.6)</sup>



図 4.2 レジストパターンの変形を伴う円形状欠陥の実例

これらの円形状欠陥は特にスキャンスピードが高速化された場合に増加する 傾向にあった。そこで本章では、液浸固有欠陥である円形状欠陥と、これまで あまり議論されていない前方メニスカスの挙動との関係性に関して検討した。 加えて、円形状欠陥を減少させるための材料物性に対する新たな指針の提案を 試みた。

## 4.2 実験

## 4.2.1 トップコート材料

本章で用いた7種類のトップコートのポリマー構造を図4.3に示す。これらのトップコートの構造上の違いは、フッ素成分がポリマーの直鎖・側鎖のどの位置に存在しているか、あるいはポリマーが1ユニットで構成されたホモポリマーなのか、或いは2ユニットから成るコポリマーなのかという点である。TC-A系のトップコートはフッ素成分がポリマー側鎖にあり、TC-C系は側鎖に加えてポリマー主鎖にもフッ素成分を有している。なお、本章で用いたトップコート



図 4.3 トップコートのポリマー構造: (a) TC-A1, (b) TC-A2, (c) TC-C1, (d) TC-C2, (e) TC-C3, (f) TC-C4, (g) TC-C5 図中の Unit-C、C'、F は主鎖にフッ素成分を持つ

## 4.2.2 レジストパターニングと欠陥評価方法

液浸露光は Nikon 製の開発評価機(EET: Engineering Evaluation Tool)を 用い、300 mm ウェハに開口数 0.85 のレンズを組み合わせて行った。図 4.3 で示 した各種トップコートを ArF 用レジスト(TARF-P6111; 東京応化工業製)上に 塗布し、110 nm のライン&スペースパターンを形成した。レジストはスピンコ ーティング法にて膜厚 150 nm で形成し、Post-application Bake (PAB) 及び Post-exposure Bake (PEB) は共に 130 °C 90 秒で実施した。現像液は 2.38%に 調製されたテトラメチルアンモニウム水溶液 (TMAH: Tetramethyl Ammonium Hydroxide) を用いた。レジストパターンの形状異常は、表面欠陥検査装置 (KLA2351; KLA テンコール) によって確認した。画素サイズ 0.2 μm で検査し

た後、この検出された形状異常を電子顕微鏡(S9360; 日立ハイテクノロジー ズ)にて観察し、形態別に液浸固有欠陥として分類・整理した。

### 4.2.3 静的接触角と動的接触角の測定

トップコートの静的接触角(CA: Static Contact Angle)と動的接触角は接 触角計(DROP MASTER 700; 協和界面化学社)にて、超純水を用いて測定した。 動的接触角は図 4.4-(b)に示すような滑落法を用いて測定した。



滑落法とは、液滴を載せた対象物を傾けて液滴が滑り落ち始める際の角度を 読み取るもので、滑落角 (SA: Sliding Angle) と液滴の前方メニスカスで形成 される前進接触角 (ACA: Advancing Contact Angle)、後方メニスカスで形成さ れる後退接触角 (RCA: Receding Contact Angle)の3 つの接触角が得られる。 静的接触角測定には2 μLの液滴を、動的接触角の測定には50 μLの液滴をそ れぞれ用いた。

## 4.2.4 トップコート層の吸水量測定

トップコートの吸水性は膜厚の変化をとらえることで評価した。水中でのト ップコートの微小な膜厚変化を検出するため、対象物に光を斜めに入射し、そ の反射光の s 偏光波(Rs)と p 偏光波(Rp)の比と元の入射光の比を比較・算出が 可能な光学式膜厚測定機(Model RM-8000;マイクロテック)を用いた。<sup>10)</sup>反 射光の Rp/Rs の数値が対象フィルムの相対的な厚さ変化を示す。本試験ではト ップコートを水中に浸漬後 120 秒間の膜厚変化を測定した。Rp/Rs の数値は対象 物の膜厚により周期的に増減することから、解析精度を高めるため比較的大き な Rp/Rs を得ることができる 190±10 nm にトップコートの初期膜厚を調製した。

## 4.2.5 トップコート表層の化学状態観察

トップコート表面のマクロ的な元素組成・化学状態を把握するため、X 線光電 子分光分析法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて評価を行っ た(Quantera SXM; PHI)。X 線源として Al K<sub>a</sub>1,2 線(1486.6 eV)を用い、3 種類の射出角条件(30°,45°,90°)にて行った。検出深さは90°>45°>30° の順で深くなるため、トップコートの極表層の状態を知るためには測定角 30° の条件が最も適している。トップコートサンプルは膜の乾燥状態と湿潤状態の 2条件で測定した。湿潤状態は直径 1.5 mmの液滴をトップコート表面に滴下し て 120 秒間静置した後、ブロワーで不必要な水分を飛ばし、直後に液滴が触れ ていた部分で測定を行った。また、トップコート表面のミクロ的な分子構造を 把握するために広角 X 線回折(WAXD: Wide-angle X-ray diffraction)測定も行 った(RINT-1400; リガク)。X 線源としては Al K<sub>a</sub>1,2 線(1486.6 eV)を用い た。

## 4.2.6 トップコート表層の物理形状観察

トップコート表面の粗さや凸凹形状を把握するため、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)観察を行った(NanoScopeIIIa; デジタルインスト ルメンツ)。観察はウェハ上の3か所(ウェハセンター、エッジ、中位)にて実 施し、それぞれのエリアでの表面粗さを評価した。

## 4.3 結果と考察

## 4.3.1 静的接触角と動的接触角

表 4.1 に本検討で用いたトップコートと各種接触角についてまとめた。量産 で用いられるトップコートの後退接触角は 50°程度であるが、評価で用いたト ップコートはいずれも 50°を超える後退接触角を有していることがわかった。

Samula nama	Static contact	Sliding	Receding contact	Advancing contact	Hysteresis
Sample name	angle (°)	angle (°)	angle (°)	angle (°)	(°)
TC-A1	72.0	24.0	60.5	82.2	21.7
TC-A2	78.0	20.0	68.4	86.9	18.5
TC-C1	69.5	29.6	53.0	77.3	24.3
TC-C2	75.0	28.6	62.6	81.3	18.7
TC-C3	87.5	24.0	64.5	95.9	31.4
TC-C4	103.4	23.0	80.1	112.6	32.5
TC-C5	78.3	19.8	66.8	84.1	17.3

表 4.1 トップコートの静的接触角及び動的接触角

一般的に大きい後退接触角を有するトップコートは検出される欠陥数も低い 傾向になると考えられている。<sup>11)</sup> これは、大きい後退接触角を有するトップコ ートは、滑落法による測定時でもメニスカスの形状は大きく変化せず、従って 移動後に微小な水滴を残す可能性も低くなるためである。これは、前進接触角 と後退接触角の差を示すヒステリシスの数字が小さくなることで確認できる。 しかしながら、今回評価したトップコートは、大きな後退接触角を有するにも 関わらず、ヒステリシスは17.3°から32.5°と大きく変化していた。特にTC-C3 と TC-C4 は、後退接触角に約 16°の差が有るにもかかわらず、ヒステリシスは 32°前後とほぼ同じ値を示していた。また、TC-C3 と TC-C4 では滑落法で測定し た際のメニスカスの挙動の違いを理論的に説明することが難しかった。

図4.5に今回の滑落法測定で見られたメニスカスの状態変化の模式図を示す。 水滴は被接触面を傾けると自重で自然に滑落する。通常は図4.5-(a)の様にメニ スカスの形状を維持したまま滑り落ちるが、TC-C3とTC-C4では前方メニスカス と後方メニスカスが交互に動く、尺取り虫の様な滑落挙動を示した(図 4.5-(b))。 従って、TC-C3 及び TC-C4 は、他のトップコートの様に同じタイミングで動的接 触角(前進接触角と後退接触角)を測定することは困難である。この現象を回 避するための方法としては、強制的に液滴を移動させる測定等が挙げられるが、 いずれにせよ後退接触角だけでなく、前進接触角含めたヒステリシスと固体表 面特性について研究を進めることが重要であると考えた。



図 4.5 液滴の滑落挙動:

(a) 想定されている滑落状態、(b) 尺取虫様の滑落状態

## 4.3.2 パターン欠陥検査

表 4.1 に記載のトップコートを用いてパターニングウェハを作製し、このウェハで生じた液浸固有欠陥の数を集計した。生じた欠陥は上面 SEM を用いて観察し、その形状で3つのカテゴリに分類し結果を表 4.2 に示した。

パターンが円形状に繋がってしまう欠陥(Bridge patterns)は、液浸露光機 内でメニスカスが保持できずに水滴としてレジスト上に水が残った部分に生じ るものと考えられる。これは、水滴中にレジスト組成物、特に PAG が溶出する ことでパターンが全く形成されなかったためと想定される(図 4.6-(b))。一方、 レジストパターンが円形状に変形する欠陥(Change pattern pitch)は、メニ スカス内部に取り込まれた気泡によって生じるものと思われる。つまり、取り 込まれた気泡で露光光が偏向されることでパターンピッチが変化するためと考 えられる(図 4.6-(c))。前者の欠陥を本論文ではウォーターマーク欠陥、後者 の欠陥を気泡欠陥と呼ぶ。

	TC-A1	TC-A2	TC-C1	TC-C2	TC-C3	TC-C4	TC-C5
Matermark defect Bridge patterns	0	0	17	5	2	0	5
Change pattern pite	4	0	12	7	0	0	0
at large area	5	0	15	19	39	287	172
Total defects	9	0	44	31	41	287	177

表4.2 液浸露光時に生じる3種類の欠陥モードと欠陥数

図 4.7 に、図 4.6 で示したウォーターマーク欠陥及び気泡欠陥と、表 4.1 の 各動的接触角との関係についてプロットした。図 4.7-(a)からは、後退接触角 RCA が大きくなるにつれてウォーターマーク欠陥が減少していくことがわかる。

これは、これまでにも報告されている現象を再現しており<sup>11,12</sup>、RCA とウォー ターマーク欠陥には一定の相関性を有していることを再確認した。これは、稼 働する液浸露光機レンズユニット<sup>13</sup>スキャン後のトップコート上に液浸液が薄 い液膜状に残り、これが水滴となることで生じると考えられる。<sup>4)</sup>



図 4.6 液浸露光で形成されるレジストパターンと形成過程模式図: (a)通常パターン、(b)ウォーターマーク欠陥、(c)気泡欠陥

図 4.7-(b)(c)は後退接触角 RCA 及び前進接触角 ACA と気泡欠陥の関係を示し たものである。RCA、ACA 共に、角度が大きくなると欠陥が増加する大まかな傾 向はみられるものの、強い相関性は見られない。例えば TC-A2 と TC-C5 は、ほ ぼ同じ RCA と ACA の大きさを有しているが、気泡欠陥は TC-C5 の 172 個に対し、 TC-A2 は 0 個である。これは、例えば気泡欠陥と ACA との関係をプロットした図 に近似直線を引いた際の相関係数 R<sup>2</sup> は 0.5556 であり、ここからも相関性が特に 強いものではないことがわかる (図 4.7-(c))。また、滑落角と気泡欠陥の相関 についても確認したが、図 4.7-(d)に示す通り、ACA や RCA よりも相関性が低い ことがわかった。



図 4.7 欠陥数と動的接触角の各指標との関係: (a) ウォーターマーク欠陥と後退接触角、(b) 気泡欠陥と後退接触角、 (c) 気泡欠陥と前進接触角、(d) 気泡欠陥と滑落角

より詳細にトップコートの気泡欠陥数について確認した結果、TC-C4 と TC-C5 は多くの気泡欠陥を有していることがわかった。しかしながら、他のトップコ ートは前進接触角で見れば TC-C4 や TC-C5 と同じ程度の値を示しているにも関 わらず、欠陥はゼロか非常にわずかしか発生していなかった。この欠陥数の違 いは、トップコートの分子レベルの違いによって表面物性に差が生じるためで はないかと考え、評価した。評価材料としては TC-A2 と TC-C5 を取り上げた。 この2種類のトップコートを取り上げた理由は、静的接触角及び動的接触角に 関してはほぼ同様の数値であるにも関わらず、欠陥数は大きく異なる結果を示 したためである。

## 4.3.3 トップコート層の吸水率測定

図 4.8 には s 偏光波(Rs)と p 偏光波(Rp)の比(Rp/Rs 値)の浸漬時間におけ る変化を示した。Rp/Rs 値の急激な増加は浸漬してからの初めの 10 秒程度で観 察され、それ以降大きな変化はほとんど見られず、ノイズレベルの変動のみで あった。この Rp/ Rs 値から推定された膜の膨潤挙動を算出しグラフ化した。 グラフ化はノイズ成分を除去するためまず近似曲線を算出し、これを元に行っ た。



図 4.8 TC-A2 の s 偏光波 (Rs) と p 偏光波 (Rp) の比の時間変化

図 4.9 は TC-A 系トップコートと TC-C 系のトップコートを、水への浸漬直後 から 120 秒までの間の膜の膨潤挙動を示す。TC-A1 系トップコートは TC-C 系に 比べて大きな膨潤量を有していた。特に TC-A1 はおよそ 18 Åの膨潤が見られる。 一方、TC-C4 及び TC-C5 は全く膨潤しなかった。この膨潤量の違いは、図 4.3 で 示したポリマー構造が関係していると考えられる。本研究で用いたトップコー トのポリマー構造の中で、水と親和性の強い置換基としては NH 基、OH 基が挙げ られ、これらの置換基の割合が多いトップコートでは膜厚膨潤量が大きくなっ
ていた。また、TC-A 系トップコートはフッ素含有構造が側鎖に存在しているの に対し、TC-C 系トップコートは同様の構造が側鎖ではなく主鎖にも存在してい る。つまり、TC-A 系トップコートは TC-C 系よりも水との相互作用を起こしやす い構造がポリマー主鎖に存在していることから、膨潤も進行し易かったものと 考えられる。



図 4.9 Rp/Rs より算出した各種トップコートの膜厚膨潤量の時間変化:
 (a)ノイズ有りデータ、(b)近似曲線

4.3.2 で述べた通り、TC-A2 と TC-C5 の気泡欠陥数の違いは、静的接触角や動 的接触角などのトップコートの表面物性だけでは説明できない。

ところで、Gennes らによれば、液滴周囲には 固体の吸水性に応じた"前駆体 膜"と呼ぶメニスカスの振る舞いが存在し、液体による固体の塗れに関与して いること、また前駆体膜は接触角で表現されるような液滴の巨視的動力学とは 無関係に発生することを報告している。<sup>15)</sup>この前駆体膜によって、実際に液体に 接している固体部分の近傍でも固液界面エネルギーが減少することで濡れが進 行する。この前駆体膜の考え方を、本研究対象であるトップコートに当てはめ て考えた。模式図を図 4.10 に示す。



図 4.10 ウェハスキャン時のレンズユニット前方で生じるメニスカスパターン: (a)吸水性をもたないトップコート、(b)吸水性の乏しいトップコート、

(c)一定の吸水性を有するトップコート

吸水性に乏しい現像可溶トップコートでは、水との接触部でポリマー中の親 水性基の再配列現象が生じる。一方で、前駆体膜はそれほど成長していないと 考えられる。つまり液滴の内外で急激に親疎水性が変化するため、露光機レン ズユニットのスキャンスピートが再配列現象の速度よりも速くなると、接触角 変化が追いつかなくなり、気泡が発生するモデルが想定できる(図 4.10-(b))。

また、ある程度の吸水性を有する現像可溶トップコートでは、前駆体膜がメ ニスカス周囲に十分存在しているため、メニスカス周囲のトップコート表面が 水と触れているトップコート表面と同様の状態であると考えられる。つまり、 ポリマー中の親水性基の再配列現象は前駆体膜部分でも起こるため、仮に露光 機のスキャンスピードが速まっても、その速度が前駆体膜の成長速度以下であ れば気泡の巻き込みは生じないと考えられる(図 4.10-(c))。

一方、図 4.10-(a)は吸水性がなく親水性基を持たないトップコートの場合を 示した。この場合、トップコートは水との相互作用が全くないためにヒステリ シスは非常に小さくなり局所的な気泡の巻き込みは生じないと考えた。水と全 く相互作用しないトップコートは、例えば現像可溶ではない溶媒可溶型のトッ プコートである TSP-3A(東京応化工業)等が当てはまると考えられる。<sup>3)</sup>

上述のモデルを定量的に表現するため、動的接触角に加えてトップコート中 への吸水を考慮した指標を検討した。吸水量は、図 4.9 で算出したトップコー トの膜厚変化がこれに相当すると仮定した。

横軸にヒステリシス、縦軸に気泡欠陥数を取り図示した結果を図 4.11-(a)に

69

示す。ヒステリシスとは、動的接触角の指標の一つで、ACA から RCA を引いた角 度である。動的挙動時、液滴の変形が小さい場合はヒステリシスが小さくなり、 逆に液滴の変形が大きい場合にはヒステリシスも大きくなる。つまり、図 4.10-(a)の場合はヒステリシスが小さくなることが予想される。図 4.11-(a)の 近似直線の相関係数 R<sup>2</sup>は0.1753 であり、ヒステリシスと気泡欠陥数との関係性 は非常に低いことがわかった。そこで、吸水量を加味した「有効ヒステリシス *Θ*'」を新たに定義し、この有効ヒステリシスと気泡欠陥の関係について調査 した。*Θ*'の式を(1)に示す。

$$\Theta' = \Theta/(\alpha + \beta T) \tag{1}$$

式中の Tは膜厚膨潤量を示し、 $\Theta$ は表 3.2 で示した一般的ヒステリシスを、  $\alpha \geq \beta$ は定数を示す。これまでの評価結果より、ヒステリシスが小さいトップ コートでは欠陥数が低いこと、また、吸水性を有するトップコートはヒステリ シスが大きい場合でも欠陥数が低いことから、有効ヒステリシスでは、みかけ のヒステリシスが小さくなるように、吸水量でヒステリシスを除算することと した。吸水しないトップコートでゼロ除算されることの無いように、定数  $\alpha$  は 1 と設定した。また、膜厚膨潤量の効果を変化させることができるように定数  $\beta$ を組み入れたが、本章では $\beta$  = 1 と設定した。図 4.11-(b)に $\alpha$ および $\beta$ を1 とした時の  $\Theta'$  と気泡欠陥数の関係を図示したが、相関係数は 0.9557 と高く、 ヒステリシス単体の値を用いた時よりも非常に高い相関性が見られた。

相関係数を高めた要因は、図 4.11-(a) で近似直線から外れていた TC-A 系トッ プコート、及び TC-C1~C3 のトップコートのプロットが図 4.11-(b) ではより近 似直線に近づいてきたためである。また、これらのトップコートは膜厚膨潤量 が大きい結果を有していた。これは図 4.3 で示したポリマー構造が関係してい ると考えられる。本研究で用いたトップコートの構造中にて、水親和性の強い 置換基としては NH 基、OH 基が挙げられるが、ポリマー構造中に占めるこれらの 置換基の割合が多いトップコートで膜厚膨潤量が大きくなっていた。





(b) 気泡欠陥とトップコートの吸水性を考慮した有効ヒステリシス

これらの結果より、気泡欠陥数はトップコート表面の接触角変化とトップコ ート内部への水分吸収量に大きく依存しているものと考えられ、これらを考慮 した有効ヒステリシスは気泡欠陥数の予測に有効であると考えられる。

次に、トップコートポリマーの配向や構造を評価するため、表面分析を行っ た。

#### 4.3.4 XPS によるポリマー立体構造の分析

一般的に、トップコートを構成するポリマー中の疎水性側鎖はトップコート 表面側に配向されやすく、一方で親水性側鎖はトップコートに水が接触した場 合にはトップコート表面に配向されやすいと考えられる。本田と森田らは、パ ーフルオロアルキル鎖を有するポリアクリル酸で構成されたトップコートポリ マーの側鎖の振る舞いについて、XPS分析を用いて議論している。<sup>16,17)</sup> 彼らは、 ポリマーが水と触れた際の高い濡れ性は、固液界面からの疎水性側鎖の退行性 を促進させることを明らかにしており、この現象は界面自由エネルギーを最小 にしようとする働きによって生じると説明している。また、濡れ性が低いポリ マーでは、疎水性側鎖のポリマー中での再配置が非常に起こりにくく、疎水性 側鎖を構成するフルオロメチレン基が8以上の場合にこの現象がみられると述 べている。そこで、トップコート TC-A2 および TC-C5 について XPS 分析を行い、 疎水性側鎖の再配置現象について検証した。図 4.12 に乾燥状態と湿潤状態のト ップコートに対して射出角をパラメータに XPS 測定を実施し、C1s および F1s ス ペクトルのエネルギー値の比(F/C)を算出してプロットした結果を示す。



図 4.12 C1s および F1s スペクトルのエネルギー値の比(F/C)と 射出角の関係: (a) TC-A2、(b) TC-C5

TC-A2、TC-C5 いずれのトップコートでも、最表部(低い射出角)での F/C は トップコートの深層部(高い射出角)よりも大きいことがわかる。これは、サ ンプル表面側にフッ素元素が多く存在していることを示しており、フッ素含有 基の存在率が深層部よりも最表部で高くなっていると考えられる。しかしなが ら、トップコートの乾燥状態と湿潤状態での F/C の違いはみられず同様の数値 を示した。

次に、ポリマー中の規則的な配列の存在について調査を行った。図 4.13 には TC-A1 および TC-C4 の広角 X 線回折 (WAXD) プロファイルを示す。TC-A1 と TC-C4 はそれぞれ TC-A2 と TC-A5 のフッ素含有基とほぼ類似の構成を持つトップコー トである。プロファイルからは、トップコートを形成した Si ウェハ起因と思わ れる 33°付近のピーク以外、明確なピークは検出されなかった。これは、測定 したどちらのトップコートでも同様の結果であり、TC-A1 および TC-C4 はトップ コート膜内で結晶化は進行していないことが判明した。従って、ポリマー構造が TC-A1、TC-C4 にそれぞれ近い TC-A2、TC-C5 についても今回の結果と同様に 結晶化は起きないものと推測できる。



図 4.13 TC-A1 および TC-C4 の広角 X 線回折(WAXD) プロファイル

以上の結果より、トップコートのフッ素含有側鎖は、トップコート内部より も表面に偏在していることが明らかとなった。また、トップコートの結晶性に ついては少なくともトップコート表面では発生していないことを確認した。さ らに、水の存在化でのトップコートの主鎖および側鎖の再配向現象は観測され なかった。

#### 4.3.5 AFM 測定によるトップコートの表面状態の観察

図 4.14 は TC-A2 と TC-A5 の AFM 測定結果を示すが、測定位置によって異なる 表面性状とラフネスが観察された。特に、TC-C5 のトップコート表面には、約 100 nm 程度のマイクロピンホールが複数見られた。これらのピンホールは気泡 の巻き込みによる欠陥の発生を加速させる要因となる可能性があり、気泡欠陥 数の低減にはこのトップコート上のピンホールの解消が重要と考えられる。



図 4.14 トップコート表面の AFM 像:

(a) 8 インチウェハ上の測定ポイント、(b) TC-A2 のウェハセンター部、
 (c) TC-C5 のウェハセンター部、(d) TC-C5 のウェハミドル部、

(e) TC-C5 のウェハエッジ部

## 4.4 結言

液浸固有欠陥を低減するため、欠陥形状を分類・集計し、トップコートの物 理的性質と欠陥発生数との関係について種々の分析を用いて検討した。気泡は レンズユニット移動時にメニスカス前方から入り込むと考えられ、トップコー トの水吸収量が不十分で、動的接触角のヒステリシスが大きい場合に顕著に発 生する傾向があることを明らかにした。また、気泡欠陥を抑制するための指標 として、ヒステリシスを構成する前進接触角と後退接触角だけでは不十分であ り、トップコートの吸水量も重要なパラメータであることが明らかになった。

上述の各種パラメータと気泡欠陥との関係を総合的に判断できる指針として、 有効ヒステリシス法を提案した。トップコートやトップコートレスレジストの 開発において、液浸露光時の表面物性の最適化を有効ヒステリシス法を用いて 行うことにより、スキャンスピードの高速化による量産性向上や、より安価な 材料選定、プロセスコストの低減等、更なる技術革新が期待できる。

## 参考文献

- D. Gil, T. Bailey, D. Corliss, M. J. Brodsky, P. Lawson, M. Rutten, Z. Chen, N. Lustig, T. Nigussie, K. Petrillo and C. Robinson: Proc. SPIE, 5754, 119 (2005).
- J. H. Chen, L. J. Chen, T. Y. Fang, T. C. Fu, L. H. Shiu, Y. T. Huang, N. Chen, D. C. Oweyang, M. C. Wu, S. C. Wang, J. C. Lin, C. K. Chen, W. M. Chen, T. S. Gau, B. J. Lin, R. Moerman, W. Gehoel-van Ansem, E. van der Heijden, F. de Jong, D. Oorschot, H. Boom, M. Hoogendorp, C. Wagner and B. Koek: Proc. SPIE, 5754, 13 (2005).
- T. Ando, K. Ohmori, S. Maemori, T. Takayama, K. Ishizuka, M. Yoshida, T. Hirano, J. Yokoya, K. Nakano, T. Fujiwara and S. Owa: Proc SPIE, 6153, 615309 (2006).
- H. Burnett, T. Shedd, G. Nellis, M. El-Morsi, R. Engelstad, S. Garoff and K. Varanasi: J. Vac. Sci. Tec. B, 23, 2611 (2005).
- 5) H. Nakano, H. Hata, K. Takahashi, M. Arakawa, T. Chibana, T. Honda, K. Chiba and S. Mori: Proc. SPIE, 5754, 693 (2005).
- 6) P. De Bisschop, A. Erdmann and A. Rathsfeld: Proc. SPIE, 5754, 243 (2005).
- 7) K. Ohmori, T. Ando, T. Takayama, K. Ishizuka, M. Yoshida, Y. Utsumi,
  K. Endo and T. Iwai: Proc. SPIE, 6153, 61531X (2006).
- N. Shirota, Y. Takebe, T. Sasaki, O. Yokokoji, M. Toriumi and H. Masuhara: Proc. SPIE, 6153, 615324 (2006).
- T. Yamashita, T. Ishikawa, T. Yoshida, T. Hayami, T. Araki, H. Aoyama,
  T. Hagiwara, T. Itani and K. Fujii: J. Photopolym. Sci. Technol., 18, 631 (2005).

- H. Matsumura and M. Saburi: Colloids Surf. B Biointerfaces, 47, 146 (2006).
- 11) S. Owa, H. Nagasaka, K. Nakano and Y. Ohmura: Proc. SPIE, 6154, 615408 (2006).
- 12) K. Kobayashi, K. Sho, K. Iida, Y. Iwakaji, T. Ori, D. Muto, T. Azuma and S. Ito: J. Photopolym. Sci. Technol., 22, 619 (2009).
- 13) Y. Wei, K. Petrillo, S. Brandl, F. Goodwin, P. Benson, R. Housley andU. Okoroanyanwu: Proc. SPIE, 6153, 615306 (2006).
- 14) M. Sakai, J. H. Song, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima and A. Nakajima: Langmuir, 22, 4906 (2006).
- 15) P. G. de Gennes: Rev. Mod. Phys., 57, 827, (1985).
- 16) M. Morita, H. Ogisu and M. Kubo: J. App. Polym. Sci., 73, 1741 (1999).
- 17) N. Yoshida, Y. Abe, H. Shigeta, K. Takami, H. Osaki, T. Watanabe, K. Hashimoto and A. Nakajima: J. Sol-Gel Sci. Tech., 31, 195 (2004).

# 第5章

# 193 nm レジストに対応した

# パターン微細化技術の開発

## 5.1 緒言

#### 5.1.1 ArF レジスト対応のパターン微細化技術の必要性

化学的手法を用いたレジスト縮小技術は、光学的な解像限界を超える微細な パターン形成を可能とする画期的なプロセス技術として広く知られている。<sup>1,2)</sup> また、市場ニーズの高まりから、化学的なメカニズムを用いたいくつかのレジ スト縮小技術も発表されている。<sup>3-7)</sup>

図 5.1 に KrF レジストの露光部での化学反応について示す。まず露光により 光酸発生剤(PAG)が光分解して酸が発生する。PAG としては図 5.1 のオニウム 塩の他に、ニトロベンジルエステルやトリアジン、ジアゾメタンなどが用いら れる。その後、この発生した酸によってアルカリ可溶基であるフェノール水酸 基から、酸に不安定な保護基である *tert*-ブトキシカルボニル基が脱反応を起こ し、樹脂の極性が変化することによってアルカリ不溶性からアルカリ可溶性へ と変化する。この脱反応で生成した酸が、さらに次の脱反応の触媒として作用 するため、繰り返し脱反応が進む。このような反応機構を有するレジストを化 学増幅型レジストと呼ぶ。

図 5.2 に ArF レジストの露光部での化学反応について示すが、基本的な反応機構は KrF レジストと変わらない。変化した点は、レジストのベース樹脂が KrF レジストのポリヒドロキシスチレンから、ポリアクリル酸になることである。



図 5.1 KrF レジストの脱保護反応スキーム



図 5.2 ArF レジストの脱保護反応スキーム

また、ベースポリマーの変更に応じて保護基が *tert*-ブチル基になることであ る。これは、ポリビニルフェノールの芳香環は、ArF エキシマレーザーの光源波 長 193 nm に大きな吸収帯があり、KrF レジストをそのまま ArF エキシマレーザ ーで露光してもレジスト膜全体に光が行き届かず、PAG を分解するだけの十分な 光量が得られないためである。液浸露光技術においては、この ArF レジストが 用いられている。

開発したレジスト縮小技術では、これまでに述べた化学増幅型レジストのパ

ターン近傍に内在・残存している酸成分を利用する。図 5.3 にレジスト縮小技 術のプロセスフローを示す。



図 5.3 レジスト縮小技術のプロセスフロー

まず、通常のレジストプロセスを用いてレジストパターンをウェハ上に形成 する。次に、このレジストパターンを形成したウェハ上に、レジスト縮小材料 をスピンコートする。その後加熱処理を行うことで、レジストパターン近傍に 存在する脱保護で形成された酸と、レジスト縮小材料との間で架橋反応が進行 し、水に不溶な架橋層が形成される。その後、水洗することで未架橋のレジス ト縮小材料が溶解除去され、元のレジストパターンから縮小されたパターンが 形成できる。本技術のコンセプトは既に量産適用されており、このコンセプト に基づいたレジスト縮小材料も市販されている。

図 5.4 は、市販されているレジスト縮小材料(AZ-R200; MERCK)を、代表的 な KrF レジスト及び ArF レジストに適用したレジストパターン縮小の一例を示 す。従来のレジスト縮小材料では、KrF レジストでは 120 nm のパターン縮小を 達成しているものの、ArF レジストに対してはパターン縮小が十分に行えなかっ たことがわかった。

これは、図 5.1 および図 5.2 で示すように、レジストのベースポリマー構造 が大きく異なるため、KrF 向けのレジスト縮小材料が、効率的に ArF レジストと の架橋反応が進行せず、水不溶化層が形成できなかったものと考えられる。

	KrF resist	ArF resist		
Before shrink process	220nm	<b>O</b> 113nm		
After shrink process	<b>0</b> 100nm	<b>0</b> 105nm		

図 5.4 KrF 及び ArF レジストへの現行レジスト縮小材料の適用例

#### 5.1.2 ArF向けパターン縮小材料

これまで述べてきたように、KrF レジストの主要ポリマーはポリヒドロキシス チレン、ArF レジストはポリメタクリル酸である。KrF レジスト用のレジスト縮 小材料は、この KrF レジストの水酸基と反応して架橋が進行するが、ArF レジス トのカルボン酸とは反応が進まない、または反応性に乏しいと考えられる。従 って、ArF レジストにおいてもレジスト縮小技術を用いてレジストパターンの縮 小を行うためには、フェノール性水酸基ではなく、ポリメタクリル酸中のカル ボン酸とより反応する材料系を見出す必要がある。種々の材料を検討した結果、 ArF レジストポリマーの脱保護反応等で形成されるカルボン酸とは、分子量の小 さい水溶性カチオン性オリゴマーと水溶性ポリマーを主成分とした材料系が適 していることを見出した。

一方、水溶性カチオン性オリゴマーは成膜性に問題があり、しばしば成膜後 の塗布膜にはミクロ相分離を観察した(図 5.5-(a))。これは、水溶性カチオン 性オリゴマーと水溶性ポリマーが膜中で分離するために生じる現象であり、こ れに応じてパターン縮小量も不均一な状態となったと考えられる。つまり、カ チオン性オリゴマーの成分が多い部分に存在するパターンは縮小量が大きく、 水溶性ポリマーの成分が多い部分に存在するパターンは縮小量が小さかったも のと判断できる。これを改善するために、スピンコートの回転数を挙げること、 また水溶性ポリマーの配合比を下げる対策を行った。これにより、図 5.5-(b) に示すような均一なパターン縮小を実現できる材料系を見出した。



図 5.5 ArF レジスト向けパターン縮小剤のスピン塗布後の光学顕微鏡像とパタ ーン縮小前後の SEM 像: (a) 開発初期、(b) 開発最終時

本章では、このカチオン性オリゴマーを主成分とする ArF レジスト縮小技術 の結果について報告する。

### 5.2 実験

評価に用いたレジストパターンは、通常のフォトリソグラフィー技術により 形成した。まず、ウェハ上に市販の ArF レジストをスピンコートした後、90~ 115 ℃で 60 秒間ベーキングした。フォトレジスト層の膜厚は約 250~480 nm で あった。次に、このウェハにホールパターンを露光した (FPA-6000AS4; Canon)。 照明条件は M = 0.80、 $\sigma$  = 0.85 であった。その後、115 ℃ 60 秒間、加熱処 理したのち 2.38%のテトラメチルアンモニウム水溶液 (TMAH: Tetramethyl Ammonium Hydroxide) で現像処理を行った。現像液は 23 ℃、処理時間は 60 秒 であった。その後、超純水でリンス処理を行った。最後に 115 ℃ 60 秒間ウェ ハを加熱乾燥した。

レジスト縮小処理フローは図 5.3 に示したとおりであるが、処理条件を以下 に示す。

- 通常のフォトリソグラフィー技術を用いて形成されたフォトレジストパ ターン上にレジスト縮小材料をスピンコートした。
- このウェハを85 ℃ 70 秒でベーキングした。これにより、レジスト縮小 材料が乾燥・固化してフィルム化される。レジスト縮小材料層の膜厚は 約350 nm であった。
- レジスト縮小材料が形成されたウェハを 90~160 ℃で 70 秒間ベーキン グした。これにより、レジスト縮小材料とレジストとの反応が進行し、 水不溶化層が形成された。本工程をミキシングベーク工程 (Mixing Bake) と称する。
- 4. 超純水を用いて未反応のレジスト縮小材料を洗浄・除去した。超純水は
  23 ℃、処理時間は 60 秒で処理した。

パターン縮小の程度やサイズ測定は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、上面 又は断面によるパターン形状を観察することで行った。パターン縮小量は処理 後と処理前のパターンサイズの差を算出して求めた。

## 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 パターン縮小特性

図 5.6 には ArF 向けパターン縮小材料を用いたパターン縮小処理前後の上面、 及び断面のパターン形状についての SEM 観察結果を示す。上面 SEM からは約 130 nm のホールパターンがパターン縮小処理後に約 93 nm まで縮小していることが わかった。また、断面 SEM 観察より、パターン縮小処理前後で大幅なホールパ ターンの形状変化も無いことが明らかとなった。



図 5.6 パターン縮小処理前後の上面・断面 SEM 像: (a)処理前、(b)処理後(ミキシングベーク 155 ℃ 70 秒)

パターン縮小処理を用いない通常のフォトリソグラフィー工程の場合、ホー ルパターンのサイズ変化は、露光機の機械精度やフォトレジストの厚み変化、 フォトレジスト内部の化学変化の不均一性等の要因から生じる可能性があり、 同一露光量の中で複数のデフォーカス状態(ホールパターンが小さくなる状態) が生じるのは、上記現象の典型的な例である。この場合、デフォーカスした部 分としていない部分でホールパターン近傍のカルボン酸基の数が異なる可能性 があり、それにより ArF レジストとパターン縮小材料との間での架橋反応に差 が生じることが考えられる。例えばデフォーカスエリアで縮小量が通常エリア よりも小さければ、デフォーカスで生じたホールパターンのサイズ差が小さく なる。逆に縮小量が大きければ、デフォーカスエリアと通常エリアのホールパ ターンのサイズ差も大きくなる。前者の場合、ある程度フォーカスがずれても、 パターン縮小処理を実施することでパターンのサイズ差が低減されることになるため均一なパターン形状が要求される半導体デバイスの特性的には非常に有利である。逆に後者の場合、デフォーカスによるパターンのサイズ差が強調されるため、デバイス特性には良い影響を与えない。

そこで、ArF向けパターン縮小材料におけるフォーカスとパターン縮小量の特性について評価した。



図 5.7 パターン縮小処理前後のホールパターンのサイズとフォーカスの関係

図 5.7 より、パターン縮小処理前のホールサイズの挙動はフォーカスがプラ ス側でもマイナス側(-0.2 µm)でもサイズの狭小化現象が見られた。一方、パ ターン縮小処理後では、130 ℃ベーク、155 ℃ベーク共に処理前の形状カーブ がほぼそのままシフトしており、どのフォーカス域でも一定のホールサイズに 縮小していると判断できる。以上より、フォーカスの影響によるホールサイズ の関係は、ArF向けパターン縮小材料を用いる前後で大きな変化は見られず、パ ターン縮小材料によるデフォーカスへの影響は無いと結論付けた。 図 5.8 には ArF 向けパターン縮小材料における、ホールサイズと露光量の関係について示す。いずれの条件下でも、露光量が増加するにつれて、ホールサ イズが大きくなっており、その挙動についは概ねー次直線的に推移しているこ とがわかった。また、その傾きについても大きな変化が無いことがわかった。

以上の結果より、ArF向けパターン縮小材料を用いたパターン縮小処理前後で、 フォーカス・露光量によるホールサイズの変化は概ねー定であることがわかっ た。



図 5.8 パターン縮小処理前後のホールパターンのサイズと露光量の関係

次に、ホールパターン同士の間隔(Pitch)とパターン縮小処理前後のホール サイズの関係について評価した。図 5.9 にその結果を示す。パターンピッチが 280 nm 以上の領域では概ね縮小量は一定であるが、評価中、最も狭ピッチであ る 250 nm の場合、縮小量が大きくなる傾向があることがわかった。これは、隣 接する隣同士のパターンのマスクレイアウトの影響により生じたと考えられる。 すなわち、6%ハーフトーンマスクを用いているため、ピッチが狭くなった場合 にはパターン近傍の漏れ光が隣のパターン周囲にも露光され、その結果レジス ト中のカルボン酸が増加したものと考えられる。



図5.9 パターン縮小処理前後のホールサイズとパターンピッチの関係

次に、ウェハ全面でのパターン縮小量の均一性を確認するため、8インチウェハを用いてパターン寸法を279 点測定した。結果を図5.10 に示す。パターン縮小前後では平均166.9 nm から136.0 nm までパターン縮小をしており、縮小量は30.9 nm であった。

ー方、パターンの最大サイズから最小サイズを引いたサイズ幅(Range)と3  $\sigma$ はそれぞれ14.9 nmから16.4 nm、8.7から8.3であり、パターン縮小処理の 前後で共に大きな変動はなかった。

以上の結果より、ArF レジストに対応したパターン縮小材料では、ウェハ面内 でのパターン縮小量の均一性は高く、量産への適用時でのパターン縮小後のパ ターンサイズのばらつきは問題ないことがわかった。



図 5.10 8インチウェハ上のホールパターンサイズ均一性: (a)パターン縮小処理前、(b)処理後

#### 5.3.2 量産プロセスへの適用性

フォトレジストは、被加工膜へのパターン転写を行うドライエッチング工程 時のマスクとして機能する必要がある。パターン縮小材料についても、被加工 膜のパターン転写を行うためには、フォトレジスト同様にドライエッチング耐 性を有していることが必要となる。パターン縮小材料がレジストよりも低いエ ッチング耐性しか持たなかった場合、パターン縮小を行ってもその形状が被加 工層 (Processed film) に正常に転写出来ないことになる (図 5.11)。この場合、 レジスト縮小処理を実施しても本来必要な機能が満たされていないことになる ため、材料的な改良が必要となってしまう。

そこで、パターン縮小処理前後でのレジストパターンのドライエッチング耐 性について評価した。







図 5.12 レジスト残膜量と被加工膜 (Processed film)の関係と各条件時の断 面 SEM 像: (a)パターン縮小処理有り、(b~d)パターン縮小処理無し

図 5.12 にはレジスト残膜量と被加工膜(Processed film)の厚みとの関係を 示す。パターン縮小処理が実施されていない条件(b)~(d)については、被加工 膜が厚くなるにつれてレジストの残膜量が減少している。これは、被加工膜が 厚いとエッチングに要する時間が延びるため、その分レジストも多くエッチン グされるためである。この結果から、被加工膜の厚さとレジスト残膜量との関 係は概ね1次直線で近似されることが明らかとなった。一方、パターン縮小処 理を用いた場合は、未処理の場合と比べてレジスト残膜量が195 nm から262 nm まで増加した。これは、パターン縮小処理によってレジストのエッチング耐性 が向上したことを示す。これは、レジストとパターン縮小材料の反応が進行す ることで架橋密度が向上したものと思われる。以上の結果より、ArF向けパター ン縮小材料はレジストを超えるドライエッチング耐性を有していることが明ら かとなった。

次に、パターン縮小処理前後でのパターン欠陥数について評価した。図 5.13 に 200 mm ウェハを用いたパターン欠陥位置のマッピング結果を示すが、パター ン縮小処理後においても、処理前の欠陥数とほぼ同数であった。欠陥の発生場 所については、処理前後で同じもの、違っているものが混在していた。これは、 装置内のゴミなどが付着した異物の場合、図 5.3 で示すパターン縮小材料のオ ーバーコート時に異物が洗い流されたり、位置が変わったり、又はパターン縮 小に関わるプロセス時に新たに異物が付着したりすることで生じたものと考え られる。一方、エッチング後の欠陥数が増えているのは、同じ欠陥から発生し たパターン欠陥を別の欠陥として多重に集計したためであった。図 5.13 より、 欠陥の発生位置はパターン縮小処理後のマップ(b)よりもエッチング後のマッ プ(c)の方が、数が減少している。それにもかかわらず集計数が多いのは、一 か所で複数の欠陥を集計したためである。

以上の結果より、パターン縮小処理によって著しいパターン欠陥の増大は無いと判断できる。



図 5.13 8インチウェハを用いたパターン欠陥マップ: (a) パターン形成後、(b)パターン縮小処理後、(c) エッチング後

89

エッチング後の欠陥について SEM にて確認を行った結果の一部を図 5.14 に示 す。パターン縮小処理後の欠陥としてはレジスト内部に存在する異物系の欠陥、 元のレジストパターンが狭小だったことに起因する欠陥、レジスト上に存在す る異物系の欠陥、等が見られた(図 5.13-(a))。また、エッチング後の欠陥とし てはレジスト内部・上部の異物に起因する欠陥、パターン間に白い陰影として 認識される欠陥等が見られた(図 5.13-(b))。大部分は環境中の塵が発生源の異 物に起因する欠陥であったが、ドライエッチング後に見られた白い陰影欠陥は パターン縮小処理に起因する欠陥であると考えられる。これは、パターン縮小 材料内部の凝集物によってドライエッチングが均一になされずに発生したもの と判断できる。この欠陥の解消については原材料の精製やろ過等の対策が必要 であり、今後の課題である。



図 5.14 特徴的なパターン欠陥の SEM 像: (a) パターン縮小処理後、(b)ドライエッチング後

## 5.4 結言

新しいコンセプトに基づいた、新規な ArF レジストに対応したパターン縮小 材料の性能について評価した。ArF 向けパターン縮小材料は、プロセス条件(処 理温度)を制御することにより、10~40 nm のパターン縮小が可能であった。パ ターン縮小量はパターンピッチや露光量、フォーカス等のリソグラフィー条件 には大きく依存せず、ほぼ一定であることが明らかとなった。リソグラフィー 条件によるパターン縮小量への依存が無いことは、量産性を考える上で非常に 使いやすい材料・プロセスであるといえる。さらに、パターン縮小処理後のパ ターン形状、リソグラフィーマージン、パターン均一性、エッチング耐性、及 び欠陥率に悪影響が無いことを確認した。以上の結果より、新しい ArF 向けパ ターン縮小材料は、次世代デバイスのための微細化技術として極めて有用であ ると考えられる。

## 参考文献

- T. Toyoshima, T. Ishibashi, A. Minamide, K. Sugino, K. Katayama, T. Satoya, I. Arimoto, N. Yasuda, H. Adachi and Y. Matsui: IEDM Tech. Dig., 333 (1998).
- 2) T. Ishibashi, T. Toyoshima, K. Katayama, M. Tanaka, N. Yasuda, K. Sugino,
  T. Shoya and I. Arimoto: Proc. Sillicon Tech., 11, 12 (1999).
- 3) R. D. Peters, P. K. Montgomery, C. M. Garza, S. M. Filipiak, T. Stephens,
  D. Babbitt and C. Parker: Proc. SPIE, 5753, 195 (2005).
- 4) T. Abe, T. Kimura, T. Chiba, M. Shima, S. Kusumoto and T. Shimokawa: Proc. SPIE, 5753, 206 (2005).
- 5) M. Hata, J. Hah, H. Kim, M. Ryoo, S. Woo, H. Cho, J. Moon and B. Ryu: Proc. SPIE, 5753, 214 (2005).
- 6) Y. Sugata, T. Kaneko and T. Tachikawa: Japan Patent JP2003-107752 (2001).
- 7) T. Nakamura, H. Matsumiya, K. Ishikawa, Y. Sugata and T. Tachikawa: Japan Patent JP2004-78034 (2002).

# 第6章

# 総括

本論文は、半導体素子の微細化技術についてレイリーの式 ( $R = k_1 \lambda / M$ ) に おける各パラメータについて、①プロセスファクター ( $k_1$ )を改善するための技 術開発、②レンズ開口数 (M)を改善するための技術開発、の2つの観点から 研究を行い、それぞれの効果について検証し、それらが効果的に半導体の微細 化に寄与することを述べたものである。今回得られた成果を要約すると、以下 の通りである。

- *k*<sub>1</sub> ファクターの改善に対する微細化手法である2層ハードマスク法を用い たダブルパターニングプロセスについて検討した。従来の CVD 法の課題であ った被加工膜の凹凸にも対応できるスピンコート法に適用できる、ペルヒド ロポリシラザンを用いることで、本方式の弱点であるエッチング選択性の問 題を解決し、ダブルパターニングの実証に成功した。ペルヒドロポリシラザ ンの SiO<sub>2</sub> 化には過熱水蒸気加熱が最も効果があり、短時間の加熱処理 (300 ℃ 30 秒)でSiO<sub>2</sub>化が可能であることを明らかにした。今後は、環境 負荷の観点からペルヒドロポリシラザンの溶媒であるキシレンフリー化も 重要な検討課題である。(第2章)
- 2. MAの改善による微細化手法である液浸露光プロセスについて、液浸露光機の不具合要因となるウェハ裏面への水滴回り込みを抑制するため、シランカップリング剤を用いたウェハ端部の撥水化処理の検討を実施した。その結果、 撥水性と塗布性・密着性を両立するには、長鎖アルキル基を有するシランカ

ップリング剤が有効であることを見出した。従来の撥水化手法である HMDS では、不具合を生じない露光機のスキャンスピードは 150 mm/sec であった が、本手法を用いることで、スキャンスピードは 3.3 倍 (500 mm/sec) まで 向上することができた。(第3章)

- 3. MAの改善による微細化手法である液浸露光プロセスに関して、液浸露光固有のレジストパターン欠陥である気泡欠陥を抑制するためには、動的接触角に加えてトップコートの吸水性も重要な要素の一つであることを明らかにした。前述の各種パラメータと気泡欠陥の関係を総合的に判断できる新規なパラメータとして"有効ヒステリシス法"を提案し、従来の指標よりも気泡欠陥との相関性が高いことを明らかにした。(第4章)
- 4. k<sub>1</sub>ファクターの改善による微細化手法であるパターン縮小技術について、 KrF レジストに対応したパターン縮小材料では、ArF レジストには対応でき なかった。このため、新たに ArF レジストに対応可能なパターン縮小材料を 開発し、本材料による縮小特性を評価した。その結果、初期のパターンピッ チやパターンサイズにはほぼ影響されず、加熱温度でパターン縮小量が制御 できることを明らかにした。また、パターン縮小処理後のパターン形状、リ ソグラフィーマージン、パターン均一性、エッチング耐性、及び欠陥数に悪 影響が無いことも確認した。(第5章)

	λ	NA	<i>k</i> 1	R	微細化率 (1-(R <sub>x</sub> /R <sub>ref</sub> ))	備考
Ref.	193	0.80	0.61	147	—	_
①2章	193	0.80	0.31	75	49%	実証結果より算出
②3章、4章	193	1.35	0.61	87	41%	NA=1.35実現を仮定
③5章	193	0.80	0.46	110	25%	実証結果より算出
total	193	1.35	0.05	7	95%	$R_{total} = R_{ref} \times ((1 \times (2)) + (3))$

表 6.1 各章で得られた成果による、レイリーの式の各パラメータの改善度

表 6.1 に、各章の研究により k,及び MAがどの程度改善されるかについてまと

めた。なお、改善の基準値として、波長λを193 nm (ArF)、開口数 M を 0.8 と し、k<sub>1</sub>ファクターは一般的に光学的に解像度の確保が困難になる 0.61 を用いた。 各章で用いた露光機の M が異なる場合は、基準値に応じた解像度から各パラメ ータを算出した。その後、各パラメータの改善の結果として得られると想定さ れる解像度の改善率を算出した。

①では塗布型のダブルパターニングを用いることで 75 nm のパターン形成を 実証できた。この結果より k<sub>1</sub>ファクターを算出したところ、0.61 から 0.31 の 改善であり、解像度としては 49%の微細化を図ることが出来ると考えられる。

一方、②では直接的な MMの改善を実証しているわけではないが、液浸露光技術を今後広く量産適用していく上で顕在化するであろう課題に対する解決策を提案したものである。ArF に対する水の屈折率は1.44 であることから、MAは1.44 を超えるレンズを設計することはできない。レンズの製造限界なども考慮すると MA は 1.35 が限界であると考えられることから、本研究で得られる成果によって、より安定的に液浸露光が行える効果として MA が 1.35 を達成できると仮定した。その結果、解像度としては 41%の微細化の改善が可能と考えられる。

また、③ではレジストプロセスで得られたパターンをさらに微細化する手法 を検討したものである。実証プロセスでは 37 nm のパターン縮小を実現できた ことから、基準値である解像度から 37 nm パターン縮小(解像度としては 25% の微細化改善)したと仮定し、この場合の k<sub>1</sub>ファクターを算出したところ、0.61 から 0.46 の改善であった。

最後に、本研究で得られた成果を組み合わせて適用した場合の解像度を試算 した。①及び②の改善率は双方乗算的な改善が図れると考えられる。一方、③ の改善率は、光学的な要素を踏まえずに純粋に改善が図れる項目であることか ら、加算的な改善が見込める。これら考え方のもとで試算した結果、得られる 解像度は7 nmのパターンが形成可能であることがわかった。これは、現在実用 化されている露光機の解像限界を超えるレジストパターンを作製できる見込み があることを示している。以上の結果より、本研究で得られた成果は、液浸露 光プロセスのさらなる微細化に貢献できるものと期待できる。

94

# 謝辞

本論文は、多くの方々にお力添えいただいた賜物です。ここに、筆者の深甚 なる謝意を表します。

本論文の執筆に際し、主査として終始懇篤なるご指導、ご鞭撻を賜りました、 大阪市立大学大学院工学研究科 化学生物系専攻 堀邊 英夫 教授に心より 厚く御礼申し上げます。

本論文の執筆に際し、副主査として懇切なるご指導を賜りました、大阪市立 大学大学院工学研究科 化学生物系専攻 小畠 誠也 教授、山田 裕介 教 授に深く感謝申し上げます。

本論文の執筆に際し、終始懇切なるご指導、ご鞭撻を賜りました、大阪市立 大学大学院工学研究科 化学生物系専攻 西山 聖 特任助教に心より厚く御 礼申し上げます。

本論文の執筆に際し、貴重且つ有益なご意見、ご指導を賜りました、大阪府 立大学 高等教育推進機構 理学系研究科 分子科学専攻 佐藤 正明 教授に 心より感謝申し上げます。

本研究の推進に際し、日夜の議論と方向性を共に支えて頂きました、故 石 橋 健夫氏に感謝致します。

本研究の推進に際し、様々な実験と考察を共に頂きました、三菱電機 豊島 利之氏、熊田 輝彦氏、信時 英治氏、保田 直樹氏、鴇崎 晋也氏、米田 匡 志氏、ルネサスエレクトロニクス 萩原 琢也氏、東芝 塙 哲郎氏、他、お 世話になった皆さまに感謝の意を表します。

本論文の執筆に際し、業務環境面でのサポートを行って頂きました、三菱電 機 葛本 昌樹氏、出尾 晋一氏に感謝の意を表します。

最後に、私を心身ともに支えてくれた家族とこれまでの人生の道しるべになってくれた両親に心より感謝の意を表し、本論文を結ばせて頂きます。

# 研究業績目録

## 【論文】

# 1) Double Patterning Using Multilayer Hard Mask Process with Perhydropolysilazane

<u>Mamoru Terai</u>, Masaaki Shinohara, Kazumasa Yonekura, Takuya Hagiwara, Tetsuro Hanawa and Teruhiko Kumada:

Jpn. J. Appl. Phys., 50(4R), 046503 (2011).

#### 2) Novel Wafer Bevel Treatment for Water Immersion Lithography

<u>Mamoru Terai</u>, Takeo Ishibashi, Takuya Hagiwara, Tetsuro Hanawa, Teruhiko Kumada, Yoko Takebe, Osamu Yokokoji, Tomoharu Fujiwara, Jianhai Jiang, Takafumi Niwa, Shinya Wakamizu and Hideharu Kyouda:

J. Photopolym. Sci. Tech., 21(5), 665-672 (2008).

#### 3) Immersion-Specific Defects of High-Receding-Angle Topcoat

<u>Mamoru Terai</u>, Teruhiko Kumada, Takuya Hagiwara, Tetsuro Hanawa, Tomoyuki Ando, Takeshi Matsunobe, Kazuyuki Okada, Yuichi Muraji, Kazuhiro Yoshikawa and Naoki Man:

Jpn. J. Appl. Phys., 49(6R), 066502 (2010).

#### 4) Characteristics of ArF Immersion Lithography Using Topcoat

Takeo Ishibashi, Tetsuro Hanawa, Toshifumi Suganaga, Shinroku Maejima, Koichiro Narimatsu, Kazuyuki Suko, <u>Mamoru Terai</u>, Teruhiko Kumada and Tomoyuki Ando:

- J. Photopolym. Sci. Tech., 19(4), 547-554 (2006).
- 5) Surface Segregation Analysis of Hydrophobic Additive of Non-topcoat

#### Resist

Takuya Hagiwara, Takeo Ishibashi, <u>Mamoru Terai</u>, Teruhiko Kumada, Naoko Shirota, Osamu Yokokoji, Takeshi Matsunobe, Naoki Man, Kazuhiro Yoshikawa, Yusaku Tanahashi and Tetsuro Hanawa:

J. Photopolym. Sci. Tech., 21(5), 647-654 (2008).

6) Advanced RELACS Technology for ArF Resist

Mamoru Terai, Toshiyuki Toyoshima, Takeo Ishibashi, Shinji Tarutani,

Kiyohisa Takahashi, Yusuke Takano and Hatsuyuki Tanaka:

J. Photopolym. Sci. Tech., 16(4), 507-510 (2003).

7) Newly Developed Resolution Enhancement Lithography Assisted by Chemical Shrink Process and Materials for Next-Generation Devices <u>Mamoru Terai</u>, Teruhiko Kumada, Takeo Ishibashi and Tetsuro Hanawa: Jpn. J. Appl. Phys., 45(6B), 5354-5358 (2006).