

# 三層レジストプロセス用スピオンガラス材料

## Spin-on-glass (SOG) for Tri-layer Imaging Process

杉田 光 齋藤明夫 今野圭二 林 明弘 西山 覚  
Hikaru Sugita Akio Saito Keiji Konno Akihiro Hayashi Satoru Nishiyama

海老沢政彦 西川通則 大田芳久 富永哲雄  
Masahiko Ebisawa Michinori Nishikawa Yoshihisa Oota Tetsuo Tominaga

Maleic acid-catalyzed hydrolysis and condensation of tetramethoxysilane was carried out in 1-propoxy-2-propanol to prepare a spin-on-glass (SOG) material for tri-layer imaging process. The material was found to be stable enough for industry use. Minor amounts of methylsilsequioxane and photo acid generators was introduced into the material. Thin resist (top layer) patterns were imaged on the SOG film (intermediate layer) which was coated on a hard baked i-line resist (bottom layer). The SOG film showed sufficient adhesion to the resist patterns and superior resist profiles were imaged on the film.

### 1 はじめに

180nmデバイス以降に適用できる三層レジストプロセス用スピオンガラス材料(以下SOGと略する)を開発した。近年半導体集積回路の線幅微細化検討はますます加速している。特に露光工程では微細化に伴ってフォトレジストパターンが倒壊しやすくなる問題が顕在化しており、その結果既存の露光プロセスをこの工程に適用しただけでは十分な露光マージンを稼ぐことが極めて困難な状態となっている。フォトレジストを薄膜化してパターンのアスペクト比を小さくすればパターン倒壊は回避できるが、薄膜化した分、被加工基板に対する加工時のマスク性能が損なわれるので、基本的に本手法を現行の単層プロセスに適用することはできない<sup>1,2)</sup>。

三層レジストプロセスはこの問題を解決できる一つの手段である<sup>3-6)</sup>。三層レジストプロセスを図1に簡単に示す。被加工基板上に比較的厚い有機系下層とシリコン酸化物系中間層を積層した後、フォトリソグラフィ工程によりレジ

ストパターンを形成する。次に乾式エッチング法を用いてこのパターンを下地に転写していく。この工程には、下地方向に異方的にエッチングすることが出来る反応性イオンエッチング法が一般に用いられる。

中間層形成に関しては、化学蒸着法(CVD法)と比較した場合、一般にアルコキシランを加水分解縮合したポリシロキサンポリマー溶液を用いる回転塗布法の方がプロセスおよびコストメリットがある<sup>2,6)</sup>一方で、ゲル化しやすい溶液ゆえ低温で保管しなければならないという欠点もある<sup>7-16)</sup>。SOG中のポリマーの構造が変化すると膜の特性が変化するおそれがあり、例えば薬液中で3次元架橋が進行すると薬液粘度が増加して膜厚の制御が困難となる。しかし、このようなポリマーでも最適な反応条件下では原料のアルコキシランの加水分解縮合反応が制御できるだけでなく、ポリマー表面の電荷をも制御して粒子の凝集を抑制できる。また適切な溶媒を選択することにより溶媒がポリマー表面を覆って粒子間の縮合を抑制することができ、

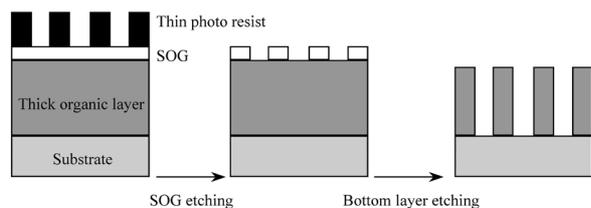


Fig. 1 Process flow of tri-layer imaging process.

実用可能なレベルまで安定化できると期待される<sup>17-23)</sup>。

SOGを三層レジストプロセスに適用する際のもう一つの問題は、レジスト材料との密着性が乏しい点である。これはSOG膜表面にシラノール残基が多く存在して相対的に親水性となることに起因しているためと考えられる。SOG中に有機成分を導入することにより膜表面をより疎水性とすればこの問題は解決できると思われる。

今回開発したSOGはシロキサン樹脂、密着助剤（メチルシルセスキオキサン、MSQと略す）および光酸発生剤（Photoacid generator, PAGと略す）の1-プロポキシ-2-プロパノール（PGPE）溶液からなる。マレイン酸の存在下、PGPE中でテトラメキシラン（TMOS）を加水分解縮合させることにより作製したシロキサン樹脂溶液は実用に耐える安定性を示す。また、メチルトリメキシラン（MTMS）をマレイン酸の存在下、PGPE中で加水分解縮合させることにより得られるMSQ<sup>24)</sup>を添加することによりSOG膜表面を疎水性とすることができ、レジスト材料との密着性を良好にすることができた。さらにSOG膜中のPAGから発生した酸がレジストパターン底部の裾引きを解消して良好な矩形性を示すものを得た。

## 2 実験

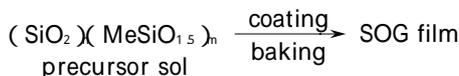
### 2.1 溶媒と原料

溶媒、触媒、およびPAGは精製せずにそのまま使用した。TMOSおよびMTMSは使用前に蒸留して使用した。また使用した化学増幅型ポジレジスト（KrF M60G）、下層膜用レジスト（IX795G）および水酸化テトラメチルアンモニウム（PD523AD）はJSR製品である。

#### SOG (1) の調製

60 に加熱したTMOS（28.94g、190mmol）のPGPE（81.14g）溶液にマレイン酸水溶液（マレイン酸0.57g、4.89mmol、蒸留水13.80g、767mmol）を滴下した。60 で4時間加熱かくはんした溶液を減圧濃縮して透明なシロキサン樹脂溶液（100g）を得た。

### Equation 1



60 に加熱したMTMS（42.42g、311mmol）のPGPE（37.97g）溶液にマレイン酸水溶液（マレイン酸1.10g、9.48mmol、蒸留水18.69g、1.04mol）を滴下した。60 で2時間かくはんした後PGPE（59.86g）で希釈した反応混合物を減圧濃縮してMSQ溶液（100g）を得た。

シロキサン樹脂溶液（21.88g）とMSQ溶液（4.40g）の混合物にトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸（TPST、0.12g）を溶解させた後にPGPE（51.80g）と蒸留水（1.91g）で希釈してSOG (2)（80g）を得た。

#### SOG (2) の調製

60 に加熱したTMOS（40.59g）およびMTMS（8.13g）の1-エトキシ-2-プロパノール（PGEE、116.865g）溶液にマレイン酸水溶液（マレイン酸0.79g、蒸留水33.63g）を滴下した。60 で4時間加熱かくはんした溶液を減圧濃縮してシロキサン樹脂溶液（100g）を得た。

この溶液（12.88g）にPAGとしてTPST（0.05g）を加え、PGEE（12.6g）および蒸留水（1.93g）で希釈してSOG (2)（80g）を得た。

### 2.2 装置

SOGおよび下層（IX795G）は東京エレクトロン社製クリーントラックACT8を用いて製膜した。化学増幅型ポジレジスト（M60G）の塗布および現像は東京エレクトロン社製クリーントラックMARK-8を用いて行った。膜厚はKLAテンコール社製UV-1280SE、大日本スクリーン社製ラムダテースVL-M6000-LS、あるいはSloan社製Dektak3030STのいずれかを用いて測定した。光学定数はKLA社製UV-1280SEを用いて測定した。露光波長は248nmを用い、ニコン社製NSR2205EX12B（NA=0.55、σ=0.80）を使用して露光した。断面観察用のサンプルは全て白金-パラジウム蒸着し、日立製電子顕微鏡S-4100を用いてパターン断面を観察した。膜表面上の接触角はKyowa社製自動接触角測定装置CA-Vを用いて測定した。

## 3 結果と考察

### 3.1 SOG作製条件検討

モデルサンプルとして、TMOS/MTMS=2/8（wt%）の

混合物の加水分解共縮合ポリマー溶液を使用した<sup>25)</sup>。溶液は実験の項に記載した方法に準じて作製し、シリコンウェーハ上に一定の回転数で塗布した後200℃で60秒焼成して1,100nm膜厚の硬化被膜を得た。40℃で保管した溶液について同一の塗布条件で得られた膜の厚さの変化を追跡することによりポリマーの安定性を検討した。1週間放置後のPGPE溶液から得られた膜厚は1,200nmとなり、8%の膜厚変化が観測された。電子材料に多く用いられる一連の溶媒を検討した結果、PGPE溶液およびPGEE溶液が最も膜厚変化が小さいことがわかった。酢酸ブチル(BA)溶液の場合には、40℃で一週間放置した溶液から得られた膜は初期に比べて30%厚くなった。プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、2-ヘプタノン(MAK)、3-エトキシプロピオン酸エチル(EEP)の溶液は同条件で放置すると沈殿あるいはゲル化が認められた。PGPEの水酸基とポリマー中のシラノール基との相互作用によりポリマー間に静電的反発が生じ、そのためにポリマーが凝集することなく安定化したと考えている<sup>17)</sup>。

一方触媒に関しては、酸性水溶液中で加水分解したテトラエトキシシラン(TEOS)のゲル化速度がpH1.5付近で最小となることが報告されており<sup>17,18)</sup>、酸性度を指標として加水分解縮合触媒の選択を行った。TMOS/MTMS=2/8(wt%)の混合物にジクロロ酢酸(pKa1.26)を加えてPGPE中で加水分解共縮合したポリマー溶液はマレイン酸(pKa1.91)を用いた場合と同等の薬液安定性を示し、40℃で1週間放置した溶液から得られる膜厚変化は8%であった。酢酸(pKa4.76)を用いると膜厚変動は17%であった。マレイン酸やジクロロ酢酸を用いた溶液中では粒子の表面ポテンシャルがうまく制御されて粒子間の静電的反発が促され、凝集が抑制されたと考えている。

以上の検討に基づき、ポリマーはTMOSを出発原料としたうえ、加水分解縮合触媒としてマレイン酸を、溶剤としてはPGPEあるいはPGEEを用いて作製した。密着助剤(MSQ)はMTMSを出発原料として上記に準ずる条件にて作製した。上記ポリマーおよび密着助剤の混合物にPAGを加えることによって三層レジストプロセス用SOGとし、対応するフォトリソが最適なリソグラフィ性能を発現するような組成に導いた。

### 3.2 リソグラフィ性能検討

三層レジストプロセスを用いるリソグラフィ評価のために、3つの材料を以下に示すとおり積層していった。シリコンウェーハ上にIX795Gを塗布した後、300℃で60秒焼成して700nm膜厚の下層膜を作製した。248nm波長でのこ

の膜の光学定数は、 $n=1.88$ および $k=0.21$ であった。この下層膜上にSOGを塗布した後300℃で60秒焼成し、700nm膜厚のSOG膜を積層した。248nm波長におけるこのSOG層の光学定数は、 $n=1.53$ および $k=0.00$ であった。膜の主成分は $\text{SiO}_2$ およびMSQである。 $1,065\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Siに帰属される赤外吸収が認められると共に、 $3,400$ および $941\text{cm}^{-1}$ にSiOH、 $1,277$ および $798\text{cm}^{-1}$ にSiCH<sub>3</sub>の特性吸収が認められた。最後にSOG膜上にM60Q(JSR KrF フォトリソ)を塗布して140℃で60秒バークし、280nmのレジスト膜を得た。この積層基板に248nm光を照射したのち140、90秒の露光後バークを施して最後に2.38wt%のTMAH水溶液で30秒間現像した結果、図2に示すように、180nmラインアンドスペースの矩形パターンを解像した。下層有機膜(IX795G)の反射防止能により定在波を効果的に抑制して、がたつきのないパターン側面を再現していることがわかる。SOGには種々の光酸発生剤(PAG)を適用できるが、特にスルホニウム塩系PAGを用いると良好なリソグラフィ性能が得られた。また図3に示すようにPAGを添加していないSOG上ではレジストパターン底部に

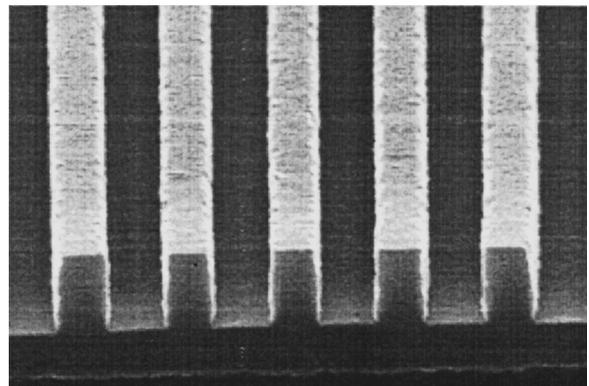


Fig 2 Top resist profile (180nm line/space) on the optimum SOG.

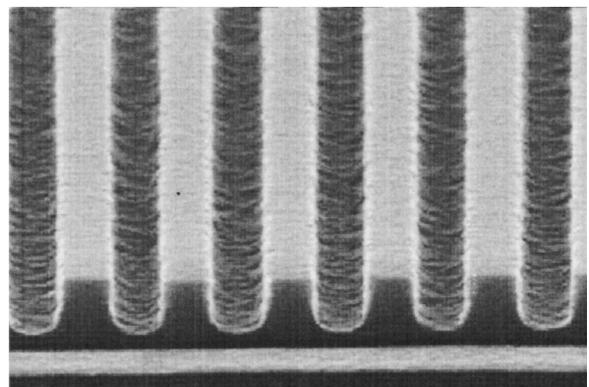


Fig 3 Crosssection of 180nm dense line on the SOG not containing PAGs.

残渣が認められた。

### 3.3 レジスト材料密着性向上検討

SOG表面をより疎水性にするとレジストパターンの密着性が向上することがわかった。MSQを含まないより親水性のSOG上ではパターンが剥がれやすい。水の接触角を測定してSOGの表面状態を調べた結果を図4に示す。TMOS単独の加水分解縮合物に対するMSQブレンド量を増やすと水の接触角が大きくなり、特に2wt%までの添加範囲では急激な増加を示した。MSQの添加量が5wt%以上になると接触角の値はほぼ一定となった。実際のパターン密着性に関して5wt%のMSQ添加で十分な密着性が得られ、パターン密着性と表面状態の間に相関があることがわかった。

一方、TMOSとMTMSを同時に加水分解、共縮合させた材料の場合でもMTMS比率を増やすにつれて水の接触角は大きくなったが、その変化は前者ほど急峻ではなかった。前述のブレンド法と比べた場合、十分なパターン密着性を確保するためには、より大量のMSQを必要とすることが、実際のパターン密着性評価からもわかった。

疎水性のメチル基を持つMSQを添加した場合、MSQがSOG膜表面に選択的に集まってくるのがこれらの結果から推測される。そこで、光電子分光分析(ESCA)を行うことにより、膜組成の傾斜性を調べた。20wt%のMSQを含むSOG表面の炭素、酸素、およびケイ素原子組成比を分析した結果を表1に示す。MSQをブレンドしたタイプ1とMSQを共縮合モノマーとして用いたタイプ2の表面の炭素含量をケイ素含量対比で比較すると、タイプ1表面の炭素含量はタイプ2の2倍であることがわかった。

十分なパターン転写性能を保持するという点で、中間層中の有機成分を可能な限り少なくすることは極めて重要である。三層レジストプロセスでは、上層パターンをエッチングマスクとして下層へのパターン転写を繰り返していくので、中間層は下層加工条件下で十分削れにいくだけの加工耐性を持つ必要がある。すなわち、下層のIX795G加工時の加工耐性を持たせるために、SOG組成物中の有機成分含有量を極力抑える必要がある。したがって、タイプ2より少ない有機成分含量で良好なレジストパターン密着性を示すMSQ添加タイプ1のほうがパターン転写性能の観点から有利である。

### 3.4 SOGの安定性

図5に示すように開発した材料は室温で1ヶ月放置しても膜厚の変化やリソグラフィ性能の変化が認められず、良好な保存性を有することがわかった。

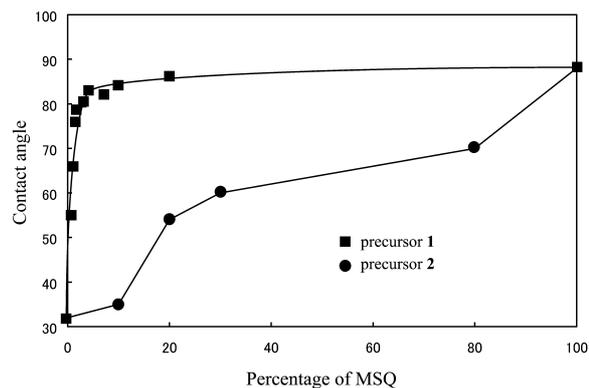


Fig. 4 Variation of the contact angle of water on the SOG film as a function of the percentage of MSQ.

Table 1 Atomic ratio and C/Si value of the SOG film

Precursor	Atomic Ratio(%)			C/Si Ratio
	C	O	Si	
1	29	46	25	1.2
2	15	60	25	0.6

<sup>a</sup>The values are calculated from the peak intensities of C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, and Si<sub>2p</sub>.

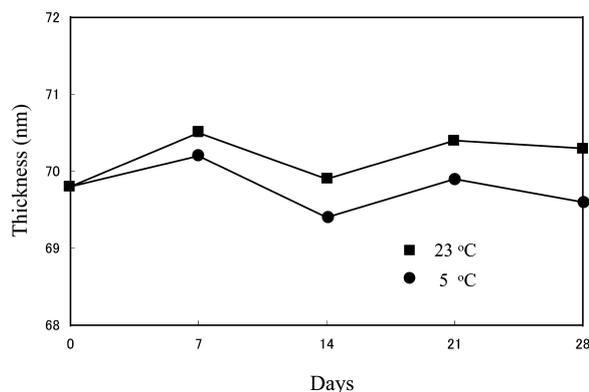


Fig. 5 Storage time dependence of the SOG film thickness.

## 4 結論

三層レジストプロセス用SOGを開発した。樹脂はTMOSおよびMTMSを酸触媒下で加水分解縮合することにより調製した。加水分解縮合触媒としてマレイン酸を、溶媒としてPGPEを選択することにより、従来のゾルゲル材料と比較して非常に薬液安定性に優れた組成が得られた。ポリマーに少量のPAGとMSQとを添加した組成物からなるSOGを下層有機膜上に製膜し、SOG膜上で248nmのKrFフォトリソグラフィ性能を評価した結果、良好な180nmラインアンドスペースを解像した。PAGの添加

によりパターン形状が改善し、MSQのブレンドによりレジストパターンの密着性が向上した。

#### 謝辞

本研究を行うにあたりご高配を賜りましたJSR株式会社の勇元喜次博士、山田欣司博士、橋口裕一様、根本宏明様、中西和男様、大塚秀男様に深く感謝します。また、ESCA分析に関して有益な助言を賜りました福井司臣博士に深く感謝します。さらに、袴塚聡子様、井上靖健様、川辺謙一様の多大な技術的ご協力に深く感謝します。

#### 発表誌

JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE Vol. 88, 636-640 (2003)

#### 参考文献

- 1) M. Asano, Y. Maruyama, E. Shiobara, T. Koike, and T. Ikeda, *Proc. SPIE*, **3333**, 869 (1998).
- 2) T. Azuma, K. Matsunaga, D. Kawamura, S. Mimotogi, and Y. Onishi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 4246 (1996).
- 3) Y. Kimura, H. Endo, and A. Endo, *Proc. SPIE*, **3333**, 347 (1998).
- 4) G. W. Ray, S. Peng, D. Burriesci, M. M. O'Toole, and E. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, **9**, 2152 (1982).
- 5) S. P. Lyman, J. L. Jackel, and P. L. Liu, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 1325 (1981).
- 6) J. M. Moran and D. Maydan, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1620 (1979).
- 7) D. A. Donatti, D. R. Vollet, and A. Ibanez Ruiz, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **18**, 5 (2000).
- 8) Z. Zhang and S. Sakka, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **16**, 209 (1999).
- 9) D. R. Vollet, D. A. Donatti, and A. Ibanez Ruiz, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **15**, 5 (1999).
- 10) M. P. J. Peeters, T. N. M. Bernards, and M. J. Van Bommel, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **13**, 71 (1998).
- 11) S. Sadasivan, A. K. Dubey, Y. Li, and D. H. Rasmussen, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **12**, 5 (1998).
- 12) A. Julbe, C. Balzer, J. M. Barthez, C. Guizard, A. Larbot, and L. Cot, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **4**, 89 (1995).
- 13) S. Sakka, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2**, 451 (1994).
- 14) T. N. M. Bernards, M. J. Bommel, and A. H. Boonstra, *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 1 (1991).
- 15) L. L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1990).
- 16) K. Kamiya, and T. Yoko, *J. Mater. Sci.*, **21**, 842 (1986).
- 17) C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego (1990).
- 18) E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185 (1986).
- 19) C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 31 (1988).
- 20) S. Y. Chang and T. A. Ring, *J. Non-Cryst. Solids*, **147/148**, 56 (1992).
- 21) J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil, and J. Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 345 (1987).
- 22) A. H. Boonstra and J. M. E. Baken, *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 171 (1990).
- 23) M. Yamane, S. Inoue, and A. Yasumori, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 13 (1984).
- 24) Z. Zhang, Y. Tanigami, and R. Terai, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **6**, 273 (1996).
- 25) P. Innocenzi, M. O. Abdirashid, and M. Guglielmi, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **3**, 47 (1994).