

# 5 nm ノード以細に向けた新規シリコンハードマスク材料の開発

## New Silicon Hard Mask Material Development for Sub 5 nm Node

瀬古 智昭\*<sup>1</sup> 葛西 達也\*<sup>2</sup> 芹澤 龍一\*<sup>3</sup>  
Tomoaki Seko Tatsuya Kasai Ryuuichi Serizawa  
出井 慧\*<sup>4</sup> 酒井 達也\*<sup>5</sup>  
Satoshi Dei Tatsuya Sakai

New spin-on silicon hard mask (Si-HM) material containing Si-C structure in main chain was developed to meet EUV lithography performance, etch requirements and non-lithography patterning applications at sub 5 nm node. New Si-HM material can be used as an alternative to traditional polysiloxane Si-HM. It showed 2.5 times high resistance for oxygen etching compared to polysiloxane Si-HM structure due to low electronegative gap and higher silicon content. It can be chemically modified with various functional units, and photoresist adhesion control would be expected to improve. We also observed sensitivity improvement from EUV lithography tri-layer patterning process including new Si-HM. Wet strip-ability with dilute hydrofluoric acid (DHF) and refractive index at 193 nm were changed significantly for this new Si-HM before and after UV irradiation under air. It also showed excellent gap-fill performance at narrow pattern dimensions on our patterned wafers.

### 1 はじめに

フォトリソグロフィー(PR)材料、塗布型シリコン(SOG)材料、塗布型有機下層(SOC)材料を用いた多層レジストプロセスは、液浸ArFリソグロフィーに適用されており、ロジック及びメモリーデバイスの製造において重要な役割を果たしている<sup>1)</sup>。また半導体デバイスの微細化・複雑化に伴い、リソグロフィー工程に用いる光源種はArFから極端紫外線(EUV)へと拡がっている。多層レジストプロセスは、EUVリソグロフィーにも適用され、半導体デバイスメーカーにおいて量産化検討が進められており、プロセスマージンの広いEUV PR材料、SOG材料、SOC材料が必要とされている<sup>2)~4)</sup>。

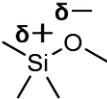
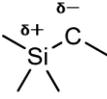
より微細なパターン形成が行われるEUVリソグロフィー

では、三層スタック(EUV PR / SOG / SOC)の膜厚をArFリソグロフィー対比で薄くする必要があり、薄膜においても高い加工耐性(酸素エッチング耐性)を有するSOG材料が必要とされている。加えてSOG材料からの20 nm ハーフピッチ以下でのリソグロフィー性能の改善が求められている。現行のポリシロキサン骨格を有するSOG材料では両性能を満たすことが困難であり、新規シリコンハードマスク(Si-HM)材料開発が必要とされている。

本研究では、主鎖にSi-C構造を有し、5 nmノード以細に必要なリソグロフィー性能とエッチング耐性を有する新規Si-HM材料を開発した。Table 1に新規Si-HM材料(Si-C)とSOG材料(Si-O)の一般的特性を示す。新規Si-HM材料はSOG材料対比で大きく異なる特性を有しており、多層レジストプロセス用途に加えて、新規用途への展開が期待できる。本論文では新規Si-HM材料を用いたEUVリソグロフィー検討結果と、新規用途展開に向けた材料性能評価結果について論ずる。

\*1 2003年入社 精密電子研究所 リソグロフィーソリューション開発室  
\*2 2014年入社 精密電子研究所 リソグロフィーソリューション開発室  
\*3 2008年入社 精密電子研究所 リソグロフィーソリューション開発室  
\*4 2008年入社 精密電子研究所 リソグロフィーソリューション開発室  
\*5 1993年入社 精密電子研究所 リソグロフィーソリューション開発室

Table 1 Comparison of new Si-HM and polysiloxane

Materials	Polysiloxane	New Si-HM
Chemical structure		
Si contents/wt%	-46.7	-50
D Electronegativity	1.54 (Si/O)	0.65 (Si/C)
O <sub>2</sub> -etchant reactivity <sup>5)</sup>	High	Low
Dielectric constant	High	Low
Binding type	Ionic	Covalent

## 2 実験

### 2.1 試料

新規Si-HM材料、SOG材料、SOC材料は、樹脂、添加剤、溶媒を混合することで調製した。EUV PR材料は、EUV PR樹脂、光酸発生剤(PAG)、クエンチャー、溶媒を混合することで調製した。調製した溶液は0.2 μm PTFEフィルターを使ってろ過し、評価に使用した。

### 2.2 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>ガスエッチング評価

新規Si-HM材料とSOG材料をシリコンウェハ上にスピコートで塗布し、加熱処理により硬化膜を作製した。硬化膜が形成されたシリコンウェハを、N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>ガスを用いてエッチング処理し、エッチング前後の膜厚からエッチングレートを算出した。

### 2.3 EUVリソグラフィ評価

シリコンウェハ上にSOC材料、新規Si-HM材料あるいはSOG材料、EUV PR材料をスピコートにより塗布・加熱処理し、三層スタックを作製した。三層スタックを形成したシリコンウェハをEUV露光機NXE3300B(ASML社)により露光し、その後90℃～130℃で60秒加熱し、現像液による現像を行った。シリコンウェハ上に形成されたEUV PRパターンを測長SEMと断面SEMにより観察した。

### 2.4 比誘電率評価

新規Si-HM材料とSOG材料をn型シリコンウェハ上にスピコートで塗布し、窒素下350℃にて加熱処理し硬化膜を作製した。気相蒸着により硬化膜が形成されたシリコンウェハ上にアルミ電極を形成した。比誘電率はLCRメーターHP4284A(HP社)を使用し測定した。

### 2.5 耐熱性評価

新規Si-HM材料とSOG材料を加熱処理し、硬化物を得た。硬化物の加熱による重量減少をTG-DTA 2000SR(NETZSCH社)を使用し測定した。測定条件：rt.→350℃1分→rt.→600℃(10℃/分、窒素下)。

### 2.6 ウェットエッチング評価

新規Si-HM材料とSOG材料をシリコンウェハ上にスピコートで塗布し、加熱処理により硬化膜を作製した。硬化膜が形成されたシリコンウェハを空気下にてUV照射を行った。UV照射したシリコンウェハを室温にて希フッ酸(DHF, 0.5 wt% HF水溶液)処理し、エッチング前後の膜厚からウェットエッチングレートを算出した。

### 2.7 膜厚、屈折率(n)、消衰係数(k)測定

新規Si-HM材料とSOG材料の膜厚、n/k値は、分光エリプソメーター(J. A. Woollam社)を使用し測定した。

### 2.8 埋め込み性評価

新規Si-HM材料とSOG材料を、幅約20 nmのトレンチが形成されたシリコンウェハ(アスペクト比=1:25)上にスピコートで塗布し、加熱処理により硬化膜を作製した。埋め込み性は断面SEMにて確認した。

## 3 結果と考察

新規Si-HM材料とSOG材料の諸物性をTable 2に示す。Si-Mat 1はSOG材料、Si-Mat 2～Si-Mat 4は新規Si-HM材料である。新規Si-HM材料に導入する官能基種により、その特性をコントロールしており、SOG材料対比で特異な電気特性、耐熱性、エッチング性能を有することがわかった。以降、その詳細について述べる。

### 3.1 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>ガスエッチング評価

新規Si-HM材料(Si-Mat 2)、SOG材料、シリコン熱酸化膜(Th-SiO<sub>x</sub>)のN<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>ガスを用いたエッチングレート測定結果をFigure 1に示す。一般的に、Si-HM材料のSi量とO<sub>2</sub>ガスエッチングレートの間に関係があり、高Si量ほどO<sub>2</sub>ガスエッチングレートが遅くなることが知られている。Si-Mat 2は高Si量かつSi/Cの電気陰性度差が小さい(分極率が小さい)ため、エッチングレートがSOG材料対比で約2.5倍、シリコン熱酸化膜(Th-SiO<sub>x</sub>)対比で約1.5倍

Table 2 Physical, electrical and etch properties of new Si-HM materials vs SOG

Materials	Si-Mat 1	Si-Mat 2	Si-Mat 3	Si-Mat 4
Features	Ref.	High Si content	Thermal resistance	Low-k
Si content	42	50	23	39
k value*(100 kHz)	3.5	3.0	4.7	2.8
3 % wt-loss temp. (°C)	<370	420	470	405
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ER(A/sec)	0.8	0.3	2.4	1.3

\*Bake condition : 350 °C 1 min. under N<sub>2</sub>

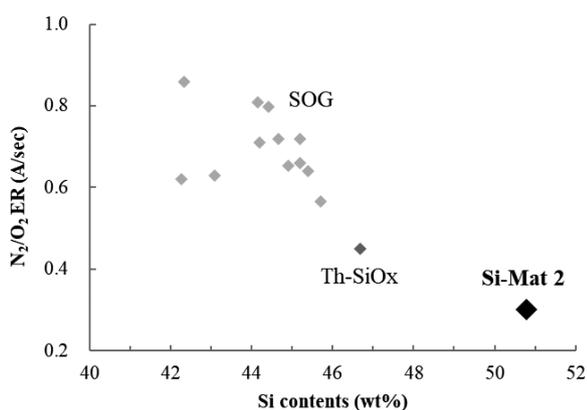


Figure 1 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> etching rate of various silicon materials.

遅く、高いエッチング耐性を有する材料であることがわかった。

### 3.2 EUVリソグラフィー評価

新規Si-HM材料の多層レジストプロセスによるEUVリソグラフィー性能評価を行った結果をTable 3に示す。Si-Mat 2はSi-Mat 1(SOG)対比で最小倒壊寸法(Min. CD)の改善がみられた。またその他の性能は同等の結果

が得られた。新規Si-HM材料は、各種官能基修飾によりEUV PRとの密着性コントロールが可能であり、リソグラフィー性能のさらなる改善が期待できる。

各種Si-HM膜上でのEUV PRの感度をFigure 2に示す。新規Si-HM材料(Si-Mat 2, Si-Mat 2A)上では、SOG(Si-Mat 1)対比で感度の改善が確認された。

新規Si-HM材料はEUV PRのリソグラフィー性能向上に有効であることがわかった。

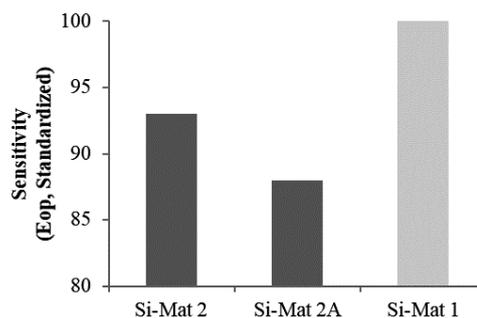


Figure 2 EUV resist sensitivity (exposure dose at Eop, 16 nm Line/32 nm Pitch).

Table 3 EUV lithography performance of new Si-HM

Materials	Si-Mat 1	Si-Mat 2
FT(nm)	10	15
EL(%)	9.1	13.4
DOF(nm)	150	125
LWR(nm)	4.13	4.24
Min CD(nm)	15.1	14.5
16 nmLine 32 nmPitch		

FT : Film thickness, EL : Exposure latitude, DOF : Depth of focus, LWR : Line width roughness, Min CD : Minimum critical dimension

### 3.3 比誘電率評価

新規Si-HM材料、Th-SiO<sub>x</sub>、SOG材料の比誘電率評価結果をFigure 3に示す。新規Si-HM材料(Si-Mat 2、Si-Mat 4)は、Th-SiO<sub>x</sub>やSOG材料(Si-Mat 1)対比で低誘電率であることがわかった。新規Si-HM材料は主鎖にSi-C結合を有しており、Si/C間の電気陰性度差がSi/O対比で小さい(分極率が小さい)ため、低誘電率となったものと考えられる。本結果から、新規Si-HM材料は低誘電率層間絶縁膜(Low-k)材料への展開が期待できる。

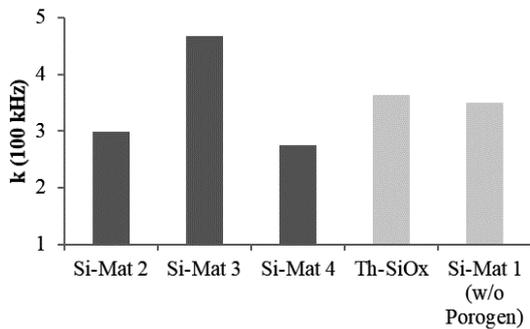


Figure 3 Dielectric constant of silicon materials.

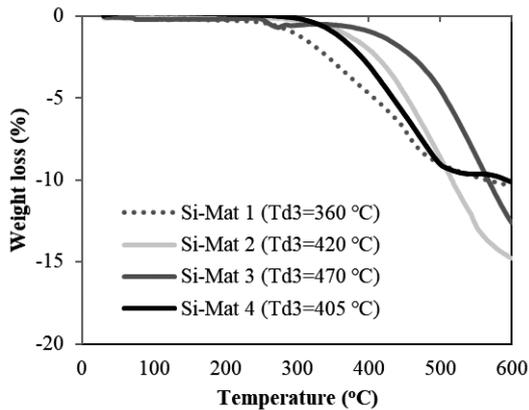


Figure 4 TGA trace of silicon materials.

### 3.4 耐熱性評価

新規Si-HM材料のTG-DTAによる耐熱性評価結果をFigure 4に示す。SOG材料(Si-Mat 1)は縮合反応により水が発生するため、300 °C付近から重量減少がみられる。一方、新規Si-HM材料はSi-Mat 1対比で、3 %重量減少温度(Td3)が高く、耐熱性が高いことがわかった。特にSi-Mat 3はTd3が470 °Cと最も高い結果となった。

### 3.5 光反応性評価

新規Si-HM材料のUV照射による膜性能変化を確認した。Si-Mat 2を空気下UV照射し、その後希フッ酸(DHF、0.5 wt% HF水溶液)を用いてウェット剥離し、ウェット剥離前後の膜厚を確認した。それにより算出されるウェット剥離性評価結果をFigure 5に示す。UV照射前、Si-Mat 2はDHFにより全く剥離できなかったが、UV照射後、容易に除去可能となった。

新規Si-HM材料のUV照射前後のn/k値(193 nm)測定結果をFigure 6に示す。Si-Mat 2にUV照射することで、n値が大きく変化することを確認した。一方、Si-Mat 1では変化がほとんどみられなかった。

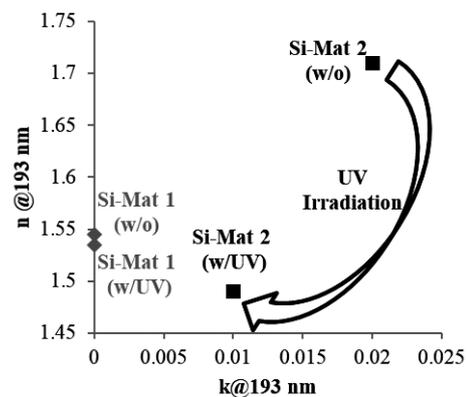


Figure 6 n/k (193 nm) Values of silicon materials with UV irradiation under Air.

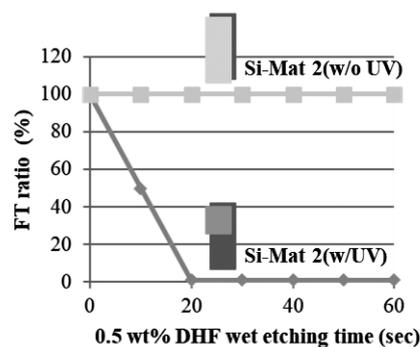
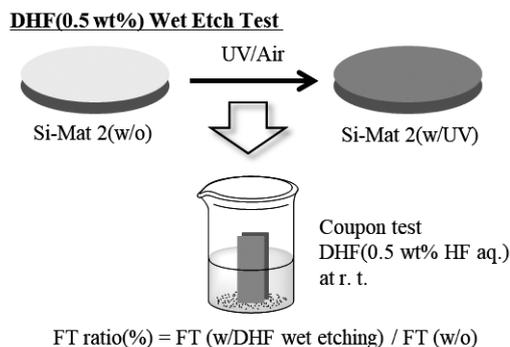


Figure 5 DHF Wet etch test study with UV irradiation under air.

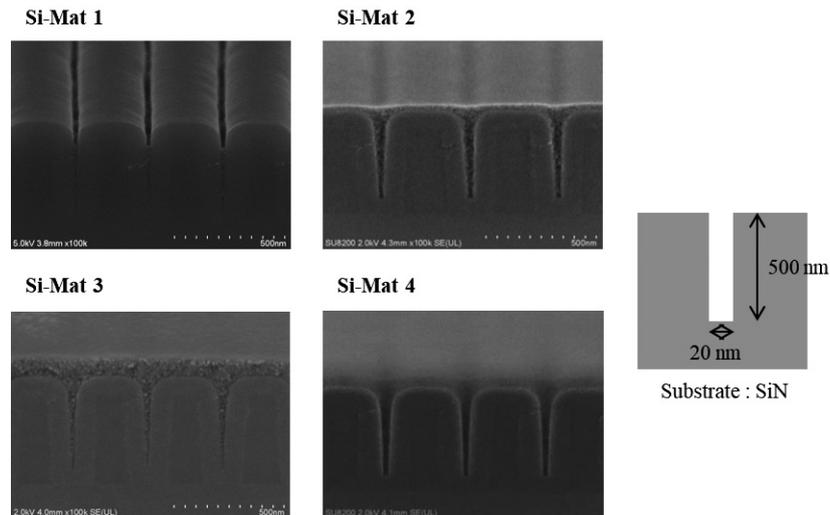


Figure 7 Gap-fill performance results of new Si-HM and SOG.

両結果から、新規Si-HM材料はUV照射により膜質が大きく変化することがわかった。

### 3.6 埋め込み性評価

新規Si-HM材料の幅約20 nmのトレンチが形成されたシリコンウェハ(アスペクト比=1:25)への埋め込み性を確認した。新規Si-HM材料およびSOG材料を塗布したシリコンウェハの断面SEM写真をFigure 7に示す。新規Si-HM材料は、SOG材料と同様に微細なトレンチ内にボイドの発生が見られず埋め込み性良好であり、埋め込み性を必要とする非リソグラフィー用途への展開が期待できる。

## 4 まとめ

5 nmノード以細の半導体パターン形成プロセス向けに、主鎖にSi-C構造を有する新規Si-HM材料を開発した。新規Si-HM材料は、SOG材料対比で良好なリソグラフィー性能と、高いN<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>ガスエッチング耐性を有することがわかった。新規Si-HM材料は優れた耐熱性と低誘電率を示し、空気下UV照射により膜質が変化し、ウェット剥離性と屈折率が大きく変化した。また新規Si-HM材料は微細トレンチが形成されたシリコンウェハへの埋め込み性が良好であった。以上のように、新規Si-HM材料はSOGと大きく異なる物理的・電気的性能を有しており、EUVリソグラフィーの多層レジストプロセス用途に加えて、新規用途への展開が期待できる。今後、更に新規Si-HM材料設計を進め、特色ある材料を開発していく。

### 発表紙

Tomoaki Seko, Tatsuya Kasai, Ryuichi Serizawa, Satoshi Dei, Tatsuya Sakai: *Proc. SPIE*, **10960**, 1096025 (2019).

### 引用文献

- 1) Sean Burns, Dirk Pfeiffer, Arpan Mahorowala, Karen Petrillo, Alexandra Clancy, Katherina Babich, David Medeiros, Scott Allen, Steven Holmes, Michael Crouse, Colin Brodsky, Victor Pham, Yi-Hsiung Lin, Kaushal Patel, Naftali Lustig, Allen Gabor, Christopher Sheraw, Phillip Brock, Carl Larson: *Proc. SPIE*, **6153**, 61530K (2006).
- 2) Shuhei Shigaki, Ryuji Onishi, Hiroaki Yaguchi, Wataru Shibayama, Noriaki Fujitani, Rikimaru Sakamoto: *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **26**, 679 (2013).
- 3) Dario L. Goldfarb, Martin Glodde, Anuja De Silva, Indira Sheshadri, Nelson M. Felix, Krystelle Lioni, Teddie Magbitang: *Proc. SPIE*, **10146**, 1014607 (2017).
- 4) Anuja De Silva, Ashim Dutta, Luciana Meli, Yiping Yao, Yann Mignot, Jing Guo, Nelson M. Felix: *Proc. SPIE*, **10583**, 105830V (2018).
- 5) Jongchan Lee, Alexander Efremov, Kwangsoo Kim, Kwang-Ho Kwon: *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, 106201 (2016).