The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	光リソグラフィにおける加工寸法の高精度化に関する研究
Author(s)	吉野, 宏
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44456
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　吉野　宏（よしの　ひろし）

博士の専攻分野の名称　博　士（工　学）

学位記番号　第　17393　号

学位授与年月日　平成15年1月24日

学位授与の要件　学位規則第4条第2項該当

学位論文名　**光リソグラフィにおける加工寸法の高精度化に関する研究**

論文審査委員　（主査）
教　授　田川　精一

（副査）
教　授　城田　靖彦　　教　授　平尾　俊一　　教　授　甲斐　泰
教　授　桑畑　進　　教　授　大島　巧　　教　授　野島　正朋
教　授　小松　満男　　教　授　新原　晧一　　教　授　町田　憲一

論文内容の要旨

本論文は、半導体デバイスの高性能化を推し進めてきた光リソグラフィ技術における加工寸法の高精度化に関する一連の研究成果をまとめたものである。

第1章の序論では、光リソグラフィの技術動向について述べ、本研究に至った経緯と研究の目的について述べた。最先端の半導体デバイスに適用されているKrF（波長248 nm）リソグラフィでは、酸の触媒反応を利用した高感度な化学増幅系レジストが必須となった。しかしながら、化学増幅系レジストはプロセス安定性に乏しいといった問題があった。また、KrFリソグラフィでは反射光による影響が顕在化してきた。一方、デバイス特性の観点から加工寸法の精度向上が強く要求されるようになった。そこで本研究では、高精度な微細加工技術を確立することを目的とし、化学増幅系レジストのプロセス安定性を高めるとともに、反射防止プロセスについて検討を行なった。

第2章では、化学増幅系レジストのプロセス制御に関して、以下のような指針を初めて得た。KrFリソグラフィでは、雰囲気のアンモニア濃度を2 ppb以下に制御する必要があることを示した。また露光後ベーク雰囲気の湿度は、45%程度に保つことが重要であることを明らかにした。

第3章では、ArF（波長193 nm）リソグラフィ用化学増幅系レジストに対して、レジスト材料面から環境耐性を向上する手法について提案した。脂環式メタクリレート樹脂をベースとしたアセタール系レジストでは、酸の酸性度が低いほど安定性が高いことを示した。また、シクロオレフィン/無水マレイン酸樹脂をベースとしたエステル系レジストでは、可塑剤であるt-ブチルコール酸塩エステルを添加することによって高い環境安定性が得られることを示した。

第4章では、段差基板に対する単層レジストプロセスの適用限界を明確にした。また、露光とともに透過率が低下していく光学特性によって反射光の影響を低減する手法について初めて提案した。さらに、レジスト膜厚を感度が最小となるように設定することによって寸法精度を大幅に向上できることを明らかにした。また、上層反射防止膜プロセスの方が下層反射防止膜プロセスよりも大きなプロセスウィンドウを得られることを示した。さらに、下層反射防止膜の相対的な酸性度が中性の場合に、化学増幅系レジストに対する適合性が最も高くなることを明らかにした。

以上が本論文の要旨である。

論文審査の結果の要旨

本研究により、KrF エキシマレーザーおよび ArF エキシマレーザー露光に対応した化学増幅系レジストのプロセス安定性を、プロセス制御ならびにレジスト材料の両面から向上させることができた。また段差基板上におけるパターン寸法の精度を大幅に向上することができた。本研究の成果は、最先端の KrF エキシマレーザーリソグラフィが導入されている半導体量産工場における生産性の向上に大きく寄与するとともに、ArF エキシマレーザーリソグラフィを実用化する上で重要となった ArF 化学増幅系レジストの安定性に関して、レジスト開発の指針を示すことができた。本研究におけるプロセス安定化の手法は、次世代のリソグラフィ技術で用いられる全ての化学増幅系レジストに対して適用され、半導体デバイスの生産性向上に貢献することができる。本論文は、半導体デバイスの高性能化を推し進めてきた光リソグラフィ技術における加工寸法の高精度化に関する一連の研究成果をまとめたもので、以下の５章から構成されている。

第１章の序論では、光リソグラフィによる微細加工技術の動向について述べ、本研究に至った経緯と研究の目的および意義について述べる。半導体デバイスの高速化および高集積化は、主に光リソグラフィによる微細化によって達成されてきた。現在最先端である 0.18～0.15 μm の設計ルールの半導体デバイスには、KrF エキシマレーザー（248 nm）リソグラフィが適用されており、さらに 0.13 μm 以降の設計ルールに対しては、ArF エキシマレーザー（193 nm）リソグラフィが適用される見込みである。また、半導体デバイスにおける設計ルールの微細化に伴い、デバイス特性に与える加工寸法の影響が非常に大きくなってきた。そのためリソグラフィ技術に対しては、加工寸法の精度向上が強く要求されている。KrF および ArF エキシマレーザーリソグラフィでは露光光源の照度が低いため、露光装置の生産性を確保するためには、レジストの高感度化が必須である。そこで露光によって発生する酸の触媒反応を利用した高感度な化学増幅系レジストが提案され、実用化されてきた。現在、最先端の半導体デバイス生産に使用されている KrF エキシマレーザーリソグラフィにおいては、生産性の観点から全面的に化学増幅系レジストが使用されている。しかしながら、化学増幅系レジストは高感度である一方、酸のわずかな濃度変化に伴ってパターン形状および寸法が大きく変化するため、環境の影響を受けやすくプロセス安定性が乏しいといった問題を抱えている。従って半導体デバイス製造において高い寸法精度を確保するためには、化学増幅系レジストのプロセス安定性を向上させることが重要である。また光リソグラフィでは、下地基板からの反射光によるレジスト膜厚の変動に伴った寸法変動（定在波効果）、および段差部での乱反射による局所的なレジスト形状劣化（ハレーション）といった問題がある。これらの問題は、光リソグラフィが始まった当初から発生していたが、KrF エキシマレーザーリソグラフィにおいてより顕在化してきた。従って、段差基板上で高い寸法精度を得るためには、下地基板からの反射光による影響を低減する反射防止プロセスの開発が必要である。本研究の目的は、このような状況をふまえて、化学増幅系レジストのプロセス安定性を高めるとともに、反射防止プロセスについて検討を行ない、高精度な微細加工技術を確立することにある。

第２章では、化学増幅系レジストのプロセス安定化に関して、プロセス制御の面から検討した結果、以下のような指針を初めて得た。初期の KrF 化学増幅系レジストである t-BOC（tert-butoxycarbonyl）系レジストでは塗布後、および露光後の引き置き安定性が悪く、厳しい雰囲気制御（アンモニア濃度≦0.5 ppb）が必須である。これに対して、脱保護反応の活性化エネルギーが低い保護基を用いたアセタール系レジストでは、t-BOC 系レジストに比べて環境耐性が改善されているものの、十分な露光後の引き置き安定性を得るためには、アンモニア濃度を 2 ppb 以下に制御する必要がある。またレジストのガラス転移温度（Tg）以上の温度でプリベークし、レジスト中の自由体積を減少させることによって塩基性不純物のレジスト内への浸入を防ぐといったアニーリング系レジストでは、非常に優れた引き置き安定性を有するため、環境制御は不要となるものの、パターン形状に問題がある。このようにレジストの改良によって環境耐性は向上するが、パターニング性能と環境耐性の両立は難しい。パターニング特性に対する高性能化の要求が高い現在においては、パターニング性能に優れたアセタール系レジストの適用を想定し、雰囲気のアンモニア濃度を制御する必要がある。また、KrF アセタール系レジストでは露光後ベーク（PEB）雰囲気の湿度が低い場合、脱保護反応が阻害され寸法が大きくなる現象が見られた。さらに、PEB 雰囲気の湿度が低い場合にはアンモニアによ

るパターン形状の劣化が観察されたが、湿度が高くなるとアンモニアの影響が緩和されることがわかった。従ってPEB 雰囲気に関しては、アンモニア濃度を抑えるとともに、湿度を通常のクリーンルーム雰囲気と同程度の 45%程度に保つことが重要であると言える。

第３章では、ArF 化学増幅系レジストにおいてレジスト材料面から環境耐性を向上する手法について提案した。ArF 化学増幅系レジストのベース樹脂としては、現在の主流である脂環式メタクリル樹脂およびシクロオレフィン/無水マレイン酸樹脂の２種類の樹脂を用い、それぞれ異なったアプローチで環境耐性の向上を図った。脂環式メタクリレート樹脂を用いた ArF 化学増幅系レジストにおいては、脱保護反応の活性化エネルギーが低いアセクール系保護基を付加した樹脂を用い、酸発生剤から発生する酸の特性（酸性度、塩基との反応性、および分子サイズ）と環境耐性の関係について調べた。その結果、酸の酸性度が低いほど雰囲気中の塩基性物質と中和し難く、安定性が高いことがわかった。また解像性は酸の大きさと良い相関があり、小さい酸（～100 $Å^3$）ほど高い解像性が得られた。従って、脂環式メタクリレート樹脂をベースとしたアセタール系の ArF 化学増幅系レジストにおいて、解像性と環境耐性を両立させるためには、分子サイズが小さく、適度な酸性度を有する酸が最適であることを示した。次に、シクロオレフィン/無水マレイン酸樹脂では、ポリマーの合成上の問題から低活性化エネルギーの保護基を付加することができないため、アニーリング効果によって環境耐性を高める方法を検討した。シクロオレフィン/無水マレイン酸樹脂の Tg は一般的に非常に高く、樹脂の Tg 以上の温度でプリベークすると、樹脂自体あるいは PAG などの分解を招くおそれがある。そこで、可塑剤である t-ブチルコール酸塩エステルをレジスト中に添加して樹脂の Tg を低下させることによって、パターニング特性を劣化させることなく、高い環境安定性が得られることを示した。

第４章では、段差基板に対する単層レジストプロセスの適用限界について明らかにするとともに、反射防止膜プロセスについて検討を行なった。まず始めに、KrF エキシマレーザーリソグラフィにおいて、0.25 μm パターンに対するダイ入りレジストの適用限界について検討した。高反射率基板であるポリシリコン基板に対して、ダイ入りレジストの最適透過率は 40～50%/0.7 μm であった。この最適化されたダイ入りレジストを高さ 0.1 μm の段差基板に用いた場合、段差とパターン端との距離が 0.3 μm 以上の領域で、ハレーションを抑え、かつ十分な焦点深度が得られることがわかった。また、露光とともに透過率が低下していく光学特性をレジスト材料に付加することによってハレーションを低減する手法について初めて提案した。さらに、ハレーションのレジスト膜厚依存性について検討した結果、ハレーションはレジスト底部における露光量に大きく依存するため、レジスト膜厚を感度が最小となるように設定することによって寸法精度を大幅に向上できることを明らかにした。パターン寸法をより高精度に制御するためには、反射防止膜プロセスが必須となる。そこで、下層反射防止膜（BARC）プロセスおよび上層反射防止膜（TAR）プロセスに対して、定在波効果を考慮した実効的なプロセスウィンドウの解析をシミュレーションにより行なった。その結果、TAR プロセスの方が BARC プロセスよりも大きなプロセスウィンドウを得られることを示した。また、KrF エキシマレーザーリソグラフィで用いられている化学増幅系レジストは、先に述べたようにプロセス安定性に乏しいといった問題があるため、化学増幅系レジストを BARC 上で用いる際には、レジストと BARC の適合性が重要となる。そこで化学増幅系レジストと有機系 BARC の適合性に関して、BARC の酸性度、化学増幅系レジストの酸構造および保護基の種類といった観点から調べた。BARC の相対的な酸性度は酸の検出膜によって見積もることができ、BARC が中性の場合にレジストに対する適合性が最も高くなることを明らかにした。レジスト材料の観点から見てみると、アセタール系レジストでは t-BOC 系レジストに比べて低濃度の酸で脱保護反応が引き起こされるため、BARC 上で食い込み形状になりやすい傾向が見られた。また酸性度が低い酸を用いたレジストの場合、脱保護反応効率が低いため、BARC からレジスト中へ拡散してくる酸の影響を受けやすいことがわかった。さらに、高い脱保護反応効率を有する強酸を用いたアセタール系レジストにおいて、種々の BARC に対する適合性が最も高くなることを示した。

最後に第５章では、第２章から第４章までの研究成果を総括し、本研究で得られた主な結論をまとめるとともに今後の展望について述べる。本研究により、KrF エキシマレーザーおよび ArF エキシマレーザー露光に対応した化学増幅系レジストのプロセス安定性を、プロセス制御ならびにレジスト材料の両面から向上させることができた。また段差基板上におけるパターン寸法の精度を大幅に向上することができた。本研究の成果は、最先端の KrF エキシマレーザーリソグラフィが導入されている半導体量産工場における生産性の向上に大きく寄与するものである。また、次

世代のArFエキシマレーザーリソグラフィを実用化する上で重要となるArF化学増幅系レジストの安定性に関して、レジスト開発の指針を示すことができた。今後さらに、半導体デバイスの高性能化に伴った微細化が進められ、それに対応した次々世代の F_2 エキシマレーザーリソグラフィ、電子ビームリソグラフィおよび EUV（Extreme Ultraviolet）リソグラフィの開発が本格化する。本研究におけるプロセス安定化の手法は、これら次々世代のリソグラフィ技術で用いられる全ての化学増幅系レジストに対して適用され、半導体デバイスの生産性向上に貢献することができる。

以上のように、本論文は半導体デバイスの高性能化を推し進めてきた光リソグラフィ技術における加工寸法の高精度化に関する反応機構を解明し、材料開発において重要な知見を得ている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。