### The Technical Association of photopolymers, Japan

## フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.44 October 2008



# Anti-reflective coatings: From ground breaking concept to mature industry

Douglas J. Guerrero Brewer Science, Inc.

Anti-reflective coatings are widely used in photolithography processes by the semiconductor industry. Commercialization of these coatings by Brewer Science, Inc., had its beginnings in 1981 in Rolla, Missouri, USA. The first commercial coatings were designed to absorb and control reflection at 435nm(g-line in the mercury spectrum) for imaging of 1-micron lines.

Anti-reflective coatings, more specifically, bottom anti-reflective coatings (BARCs), are used to minimize substrate reflection that occurs during imaging in the photolithography process. BARCs mitigate reflection by using absorbance and thin film interference effects. As light passes through the photoresist and into the BARC, the mismatch in refractive indices causes some back reflection into the photoresist at the resist-BARC interface. However, the reflection is more severe at the substrate-BARC interface. Substrates such as silicon, TiN, copper, aluminum, SiO2, and others commonly used in integrated circuit (IC) manufacturing are highly reflective at the wavelength used in lithography. The BARC layer is able to reduce back reflection by absorbing most of the light and using appropriate thickness (roughly one -quarter of wavelength) to induce destructive interference of light. This phenomenon is illustrated in Scheme I.

Reduced reflection, in most cases to \$\langle 5\%, allows

printing of high-fidelity patterns. In the early days, BARCs were mostly used while patterning on metal, but as critical dimensions (CDs) continued to shrink, these coatings became widely used in many levels during the manufacturing process. Currently all patterning carried out in IC manufacturing uses some type of reflection control films.

Since the introduction of anti-reflective coatings, many other properties have been added to or evolved from these films. The first two properties of interest were reflection control and adhesion because photoresists do not adhere very well to some metal substrates. As the semiconductor industry matured, new and more demanding geometrical designs were introduced, and BARC layers were also used as filling materials. Figure 1 shows an example of a gap-filling material coated over vias. After the vias are filled, a BARC is coated for reflection control, which is then coated by a photoresist. In some cases, the planarizing material is also a BARC, thus it can be coated directly with photoresist. Planarization reduces CD variations due to resist thickness changes over topography. Such coatings are also utilized in the dual damascene process.

Using hardmask layers as part of a reflection control scheme became important as photoresist thickness decreased. Thinner resist layers did not provide sufficient resist to act as a masking layer during the substrate etching process. Hardmask anti-reflective layers typically contain silicon to increase etch resistance. An example of a harask anti-reflective coating scheme is illustrated in Scheme II.

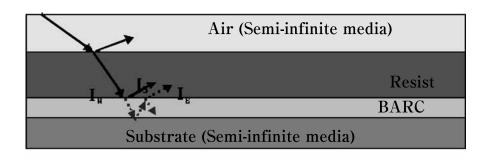
With the advent of high-numerical aperture(high-NA) lithography, that is, NA > 1.2, anti-reflective coatings are being designed to address the x-and y-polarization that occurs at high angles of reflection. In this case, using two BARCs, each with optimized refractive index and absorption values, is being optimized for this process.

An older BARC technology that is being redesigned for aggressive design rules is developer-soluble BARC technology. In the early days, most BARCs were developer soluble, meaning that they could be removed during photoresist removal. This ability simplified the process because an additional BARC etch step was not required. As technology moved from the 365-nm (i-line) to the 248-nm (KrF) wavelength, there was a push for plasma etchremovable BARCs, and developer-soluble BARCs became less attractive. The major reason for this change was that the plasma etching process was able to maintain better CD control than developer -soluble BARCs. However, newer technology has been developed at Brewer Science which allows for printing lines smaller than 100 nm using a developer-soluble BARC that is photosensitive. An example is shown in Figure 2. This type of BARC is similar to a photoresist in that it can only be developed in the exposed areas. This property anisotropic development, is what allowed the new generation of developable BARCs to overcome the limitations of the earlier isotropically developing materials.

The latest evolution of anti-reflective coatings is their use as underlayers for EUV lithography. In conventional lithography ( > 157nm), the resist layer and BARC coating have two distinct and functional optical parameters (refractive index and absorbance). However, under EUV energy, resist and underlayer behave as a single layer. There are not reflection effects, and both materials absorb the same amount. Underlayers in EUV lithography are being used for adhesion, to prevent resist poisoning from the substrate, and to generate secondary electrons to enhance the resist acid generation efficiency and therefore improve line width roughness and sensitivity.

In summary, from their earliest conception, BARCs have been very versatile materials and they have been transforming to keep pace with the evolution of each new IC generation. From its simplest form, as an anti-reflective layer, to more advanced functions, such as planarization layer, Brewer Science continues to develop hardmask BARCs and developer-soluble and photoactive underlayers for the next generation of lithography.

Acknowledgements: The author would like to thank the R&D personnel of Brewer Science for providing material for this article. Thanks to JSR Micro for data/image generation, and for providing best performance by ensuring photoresist and developer soluble BARC compatibility.



Scheme I. BARCs reduce Is by being inherently absorbing and by introducing a phase-shifted Component of light (IB) that destructively interferes with Is.

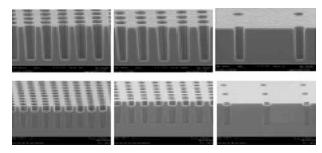
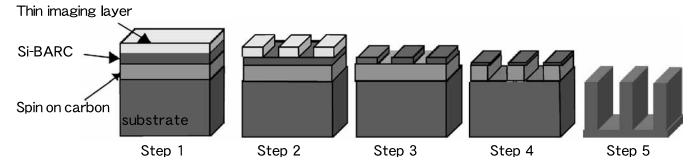


Figure 1. Gap-filling material before (top) and after (bottom) coating of vias of various pitches



Scheme II. Illustration of imaging process using a thin resist and hardmask BARC.

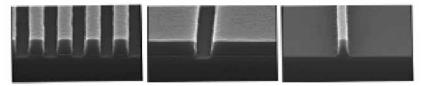


Figure 2. Printing of 90-nm dense and isolated trenches and an isolated line using a developer-soluble BARC.

#### 【第25回国際フォトポリマーコンファレンスの報告】

#### フォトポリマーコンファレンス組織委員 遠藤 政孝

第25回国際フォトポリマーコンファレンス(マイクロリソグラフィーとナノテクノロジー 一材料とプロセスの最前線一)は、千葉大学けやき会館にて6月24日(火)~27日(金)に開催された。参加者は270名程度と例年と同様に盛況であった。

リソグラフィの中心は今年もArF液浸、EUVであったが、 ダブルパターニングの講演も増加してきた。パネルディス カッションは32nm対応のリソグラフィとして、高屈折率 ArF液浸、ダブルパタニング、EUV等についての議論があ り、現状の課題と今後の展望が整理された。

コンファレンスの講演は以下の英語シンポジウム、日本語シンポジウムにより行われた。なおA10とB4は同一テーマのため同一会場で連続して行われた。

A. 英語シンポジウム

A2. Micromachining & Nanotechnology

- A3. Advanced Materials and Technology for Nano Patterning
- A4. ArF Lithography
- A5. Immersion Lithography
- A7. Nanoimprint Lithography
- A8. EUV Lithography
- A9. Chemistry for Advanced Microlithography and Nanotechnology
- A10. Photofunctional Materials for Electronic Devices
- P. Panel Symposium "Resist Materials and Process toward 32 nm Lithography
- B. 日本語シンポジウム
- B1. ポリイミド-機能化と応用-
- B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化
- B3. 光・レーザー・電子線を活用する合成・重合システムと加工プロセス

B4. 光機能性デバイス材料

B5. 一般講演

講演数は以下の通りであった。全体で140件となり 昨年と同数で過去最多であった。

A2 講演5件

A3 講演5件、基調講演1件

A4 講演7件

A5 講演12件、基調講演2件

A7 講演6件、基調講演1件

A8 講演13件

A9 講演4件

A10 講演6件、基調講演1件

B1 講演14件、基調講演1件

B2 講演13件、基調講演1件

B3 講演12件

B4 講演9件、基調講演1件

B5 講演11件

合計 講演132件(A58件、B59件)、基調講演8件(A5件、 B3件) 以下講演のいくつかを紹介する。

ArF Lithographyでは、"Chromphore Effect of Non-ionic Photoacid Generators on Resist Performances"の講演で Nishimae氏(Ciba Speciality Chemicals)が、非イオン性 の光酸発生剤のオキシムスルフォネートの骨格につい て考察した。従来のフルオレンからフェニル基がさら に1つついたフルオランセンによるオキシムスルフォネ ートは炭素の割合が多くなることにより、レジストポリ マーとの塗布特性がよくなった。AZ Electronic Materials のHoulihan氏は、" Approaches for 193 nm and 248 nm First and Second Generation Radiation Sensitive 193 nm Developable Bottom Anti Reflective Coatings (DBARC)" の講演で現像可溶BARCについて述べた。架橋剤を用い てプリベークで架橋する。露光で発生する酸とPEBによ り架橋が解けて現像可溶となる。高活性化エネルギー のレジストを用いた場合にはアンダーカット形状が見 られた。

EUV Lithographyでは、Itani 氏(Selete)が "Current Status and Future Direction of EUV Resists" の講演で、EUVレジストのベンチマークの結果を示した。Seleteの標準レジストはハーフピッチ26nm、感度30mJ/cm²、LWR(ラフネス)>5nm(膜厚60nm)であったが、解像性、LWRを維持したままで感度を17mJ/cm²に改善することができた。コンタクトホールは30nmを解像した。

"A Resist Material Study for LWR and Resolution Improvement in EUV Lithography"の講演では、FUJIFILMのYamashita氏がEUVレジストの開発状況を示した。課題のアウトガスを減少させるために、ポリマーの酸脱離基をバルキーアセタールとし、光酸発生剤のオニウム塩に電子吸引性基の付与を行った。開発したP1101はMEC標準レジストとなり、ADT (αデモツール)の露光

でハーフピッチ32nmをほぼ解像した。LWRと感度の両立の課題に対しては、新クェンチャーによりコントラストを向上させた。20mJ/cm²、LWRは4nmとなった。"PAG Study of PAG Bonded Resist for EUV and EB Lithography "では、Fukushima氏(Univ. of Hyogo)が光酸発生剤をポリマーに結合したレジストの特性を述べた。光酸発生剤のスルフォニウム塩の置換基を変えるとLERは13.6nmから9.6nmと減少したが、感度は4.9nmから20.8nmに低下した。

Panel Symposium: Resist Materials and Processes toward 32nm Lithographyでは、32nm対応のリソグラフィとして、トップコートレスArF液浸レジスト、高屈折率ArF液浸、ダブルパターンニング、EUVについてショートプレゼンを中心にディスカッションを行った。内容は興味深いもので、外国人の参加者も多く、盛況であった。

Next Generation Lithographyでは、ASMLのSewell氏 がKeynote Lectureで高屈折率液浸リソグラフィの展望を 行った("An Update on the Progress in High-n Immersion Lithography")。NA 1.55では、液(第二世代)の開発が必 要、レンズ、レジストに課題はない。NA1.70では、液 (第三世代:n(屈折率)>1.8)の開発が必要、レンズ、 レジストともに n > 1.8が必要である。レンズ (LuAG) の 吸収は現在0.05cm<sup>-1</sup>で0.003cm<sup>-1</sup>がスペック。NA 1.55、 NA1.70ともに今年9~10月に決定する。NA1.55は生産す る場合2011年になる。"A Novel Resist Process for Double Patterning"の講演ではAbdallah氏(AZ Electronic Materials) がVCR (Vapor Reaction Chamber) 法によるダブルイメー ジングプロセスについて述べた。1回目のパターン形成 後、パターンをジエチルアミン等の蒸気で架橋させる。 ポリマー間のラクトンを開環して架橋させる。90nmピ ッチのパターンを形成できた。Terai氏 (Mitsubishi Electric) は"Novel Wafer Bevel Treatment for Water Immersion Lithography"の講演で、液浸リソグラフィでの膜はがれ や微小ドロップレットの生成などの課題があるベベルの 制御について検討を行った。直鎖アルキルのシランカッ プリング剤と添加剤(酸、塩)により最も良好な結果が 得られた。500mm/sのスキャン、ウエハーからの水漏 れ対策を行うことができた。" Development of Materials and Processes for Double Patterning toward 32nm Node 193nm Immersion Lithography"の講演では、Tarutani氏 (FUJIFILM) が露光1回、現像2回のダブルパターニング プロセスを開発した。露光後、1回目の有機溶媒現像に よるネガパターン形成、2回目のアルカリ現像によるポ ジパターン形成による。NA0.75のドライ露光で120nm ピッチパターンを形成した。これはk1=0.23に相当し、 NA 1.35の液浸露光では33nmの解像が期待できる。JSR のAnno氏は "Double Pattening Materials for Sub-40nm Application"の講演で、塗布フリージング剤によるダブ ルイメージングプロセスについて述べた。1回目のパタ

ーン形成後、パターンをフリージング剤 (FZX F103) 塗布、ベークにより架橋させる。これを除去後2回目のパターンを形成する。フリージング剤はそれ自身は架橋せず、レジストを架橋させる。1700iの露光で、64nmピッチパターンを形成した。フリージングによるダメージは少なく、ダブルパターニング全体を通じてCD変化は2nm以内であった。また、クロスラインによるコンタクトホール形成で44nmコンタクトホールを得た。

Yamaguchi氏 (Ushio) は "A Study of Photoresist Pattern Freezing for Double Imaging using 172nm VUV Flood Exposure" の講演で、光キュアによるダブルイメージングプロセスについて述べた。1回目のパターン形成後、パターンを172nm光照射により安定化させる。172nm光照射によりレジストポリマー中のラクトン、直鎖エステルの脱炭酸反応が起こる。1回目のパターンのリフローが起こらない照射量ではパターンのボリュームは約25%のシュリンクがあり課題である。安定化の機構は、ポリメ

リゼーションと考えている。なお193nm光照射ではパターンのリフローが起こり安定化しない。

3日目にはThe Photopolymer Science and Technology Awardの授賞式が行われた。本年度の受賞は3件で以下の通りであった。

- ・業績賞 Prof.Kato (Tokyo Univ. Science)
- ・論文賞 Tsuchimura氏他(Fujifilm)
- ·論文賞 Yatsuda氏他 (JRC, Univ. Tokyo, AIST)

コンファレンス期間中、1日目夕方のGet Acquainted Together Party、3日目夜のBanquetはコンファレンス参加者間の交流を広げ、情報交換の場として非常に有意義であった。

全体の感想として、今年度のコンファレンスも多くの 参加者が集まり、また議論も活発で非常に盛況であった。 来年度以降も一層充実した学会となるように組織委員の 一員として努力していきたい所存である。

#### 【研究室紹介】

#### 千葉大学大学院融合科学研究科情報科学専攻 画像マテリアルコース

千葉大学大学院融合科学研究科 情報科学専攻 画像 マテリアルコース 宮川研究室を紹介致します。

千葉大学の理系大学院は改組をし、新たに融合科学研究科が設立され、本研究室はそんな中2年半前に立ち上がりました。所属は大学院ですが、元の所属の工学部も次いで改組し、学部では「画像科学」科の所属となります。立ち上がり当初は、学生の居ない研究室でしたが、今年は修士課程1年生1名、学部4年生(旧情報画像工学科)4名の、合わせて6人体制で研究活動を行っています。設備的にはまだまだな研究室でありますが、大型の分析装置(核磁気共鳴分光器や質量分析機)は大学の共通設備の測定ライセンスを取得し、小型の実験装置に至っては何社かの企業様に支えられ整いつつあります。

研究室では、新式の高速オンデマンド印刷機に関する研究なども行っていますが、フォトポリマーに関しては、特に光開始剤系の研究を行っています。ひとつは、環状のヨウ素化合物を骨格に持つ光酸発生剤(下図)で、合成を始め光分解機構の調査をしています。

その他にもこれまで光酸発生剤として用いられていなかった共有結合型の分子を設計、合成し光酸発生剤として

千葉大学工学部 画像科学科 宮川 信一

活用できないか試みています。特に露光波長に拘る事のなく様々に開始剤となる化合物を考えていますので、近赤外域に吸収をもつ色素と既存の光開始剤を組み合わせた増感系で高感度な光開始剤が得られないか等も試みてもいます。一方では、どうしても光分解を利用することになりますので、光分解物の樹脂に対する影響等も考慮するように、結果を開始剤あるいは開始剤系の設計にフィードバックするようにしています。

その他、一般的な手法ではありますが、高屈折率を示す化合物に重合性官能基を付与することで光硬化性樹脂材料への応用を、特には光インターコネクション等に応用可能なフォトポリマーによる光導波路形成用の材料なども検討しています。



元々が合成系で出発していますので、大学ならではの、 既存に囚われない変わった構造を有する化合物等を設計、 合成して研究を進めていくよう常々心懸ける事を、研究 室での方針としています。

#### 【新商品紹介】

#### 耐熱自己剥離粘着テープ「SELFA」

積水化学工業(株) 開発研究所 IT材料開発センター 杉田 大平

#### 1. 開発背景

近年、携帯電話やIcカード等電子機器の発展はめざましく、半導体チップを複数枚積層する3次元実装の開発がさかんに行われている中で、50μm以下極薄半導体の実用化がさかんに行われようとしている。この薄さ領域では、半導体自体が非常に脆く、プラスチックフィルムのように柔軟になる為、・従来片面保護テープ方式での極薄化後工程での搬送時割れ・欠け・極薄ウェハでの反り等のようなプロセス上の課題があった。 このような状況から筆者らはUV光照射すると被着体ラスウラスウから自ら剥がれようとする自己剥離型粘着テープ「SELFA」を開発し、ガラス基板等によるガラスウェハサポートシステム(GWSS)を構築し、非常に脆い、柔軟なウェハでも安全にかつ歩留まり良く取り扱える方法を市場に提案してきた。

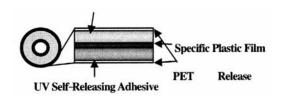


Fig.2 Components of SELFA-BG

このような状況の中、更に最近では極薄化された後のウェハへ熱処理等を行う様々な最新のデバイスやプロセスへの対応が必要とされてきている。

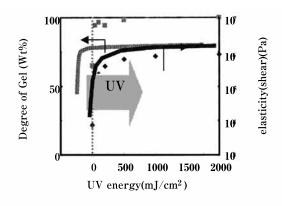


Fig.1 Change of adhesive by UV irradiation

筆者らはGWSSを更に広く市場に展開出来るよう、 従来の自己剥離型粘着剤の耐熱性向上検討を行った。

#### 2. 自己剥離粘着テープ "SELFA"

1) UV自己剥離型粘着テープ技術

「SELFA」の最大の特徴であるUV自己剥離粘着剤は基本的に特殊アクリル系ポリマーとUV感応型ガス発生物質からなる。粘着剤にUV光が照射されると粘着剤が架橋を開始し、弾性率が上昇する(UV硬化;図1)。その後、粘着剤内部に発生したガスがその内部で発泡することなく、表面に表出されて自然に接着界面に溜まり、接着面積が減少していく。

#### 2) セルファBGとGWSS

「SELFA」技術の応用例である極薄ウェハ研削用テープ「SELFA-BG」は図2に示すように、少なくとも 片側にUV自己剥離型粘着剤を形成した両面テープである。

また、図3に「SELFA-BG」を用いたGWSSのフローを示す。1mm前後の厚さのガラス基板にウェハをしっかりと固定して、極薄研削・研磨や搬送時での反りや割れを防ぐ。また、後述するが極薄研削後に研削裏面への様々な処理(スパッタリング、蒸着、ドライエッチング等)をされることが多くなってきている。その後、50~100mW/cm2程度のUV光をガラス面から照射するとUV自己剥離表面から極薄ウェハが自然に剥がれ、安全にダイシングテープへ転写できる。

#### 3) 耐熱性の向上

さて、前述した通り、研削・研磨された後、ウェハ裏面に様々な処理をされることが多くなってきている。例えば、ダイアタッチフィルムの貼り合わせ、AI等の金属膜の形成や絶縁膜処理、ドライエッチングによる貫通孔形成などが挙げられる。これらの処理は高温下で行われる為に、用いられるバックグラインドテープへも必然的に相応のまえ、耐熱SELFA-BGの検討を進めてきた。

#### ①耐熱性について

SELFAの含まれるUV感応型ガス発生物質が高温下で熱分解し、UV光照射時と同様に感応することが分かっており、SELFAの耐熱性はこれに起因していることと考えられる。

耐熱セルファBGの熱安定性を従来のSELFA-BGと比較したデータを図4に示す。図からも分かるとおり、従来のSELFA-BGでは100℃を超えたあたりより微小な重量減少が始まり、150℃付近にて急激な熱量変化を伴う重量減少が発生する。一方、耐熱SELFA-BGに関しては、従来のSELFA-BGより遙

かに高い温度領域でしか変化を示さない。

そこで、SELFA-BGの耐熱性を検証した。耐熱SELAF-BG及び従来のSELFA-BGを用いて極薄ウェハとガラス基板とを貼り合わせサンプルを高温ホッ

プレート上に置き、加熱試験を行った。表1の通り、従来のSELFA-BGと比較し、耐熱SELFA-BGは高温下でも変化が無いことが確認された。

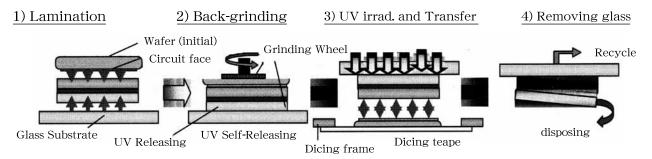


Fig. 3 Glass Wafer Support System(GWSS) with SELFA-BG

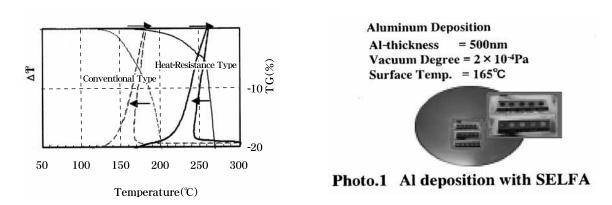


Fig.4 Heat stability of Heat-Resistance SELFA-BG

	≦150°C	170℃	180℃
Conventional Type	≦50sec	25sec	20sec
Heat resistance type	120min≦	90min OK	20min OK

Table 1 【Evaluation】 Time is measured until gas generation.

#### ②実用性能;成膜プロセス

そこで、真空蒸着法により極薄研削ウェハ裏面にAI成膜を行った。 $2\times10^{-4}$  Paにおいて成膜時間約20分で500 nm厚のアルミニウム膜を形成した(写真1)。この時 165 °Cまでウェハ表面温度は達していたが、SELFA-BGの変化は無かった。その後、50 mW/cm² のUV光を照射することにより、 $50\mu$ m厚みウェハを安全にダイシングテープに転写することができた。

更に、スパッタリングにより 100 nmの絶縁膜( $SiO_2$ )を形成した。同様に SELFA-BGに変化無く、 UV光を照射することにより安全にダイシングテープに 転写できた。

以上、筆者らは、SELFAの耐熱性を向上することにより、耐熱プロセスを必要とする極薄ウェハの裏面加工においても安全かつ安定的に取り扱える極薄半導体ウェハのハンドリング方法を提案している。

この方法により、非常に複雑な形態、構造を有する半導体デバイスや微小機能部品を効率的に製造できるようになり、新規な高機能デバイスの一層の進化に寄与できることを確信している。今後、プロセス装置やデバイス設計など装置メーカーやデバイスユーザーとの連携を強化して、我々の身の回りにある電子機器の発展を促進させていくとともに、幅広いニーズに応えて行きたい。

#### 【会告】

#### 【第170回講演会】

会 期 10月15日 (水) 13時~17時

会 場 森戸記念館 (東京理科大学) 第1フォーラム 新宿区神楽坂

テーマ 『大学発:実用化を狙う新規光機能分子』 プログラム

1) 屈折率パターニング材料

東理大 山下 俊氏

2) 光で移動する高分子膜とその応用

名大 関 隆広氏

3) 感熱型蛍光記録材料および長寿命励起状態を有する材料システム

農工大 渡辺敏行氏

4) 超分子ナノデバイスによるDDSイノベーション 東大 片岡一則氏

参 加 費 会員:1社2名まで無料(要、会員証呈示) 非会員:3,000円、学生:2,000円 (いずれも予稿集代を含む)

申込方法 ホームページ(http://www.tapj.jp)のメールフォームにて送信、又は、氏名・所属・連絡先を明記の上 FAXにて事務局 (FAX: 043-290-3460) まで。

定 員 95名(定員になり次第締め切ります)

#### 【第171回フォトポリマー懇話会・ 第173回有機エレ材研合同講演会】

会 期 12月11日 (木) 13時~17時 会 場 DIC(株) 本社ビル17階大会議室 テーマ 『フラットパネルディスプレイ』 プログラム

1) 次世代型高分子安定化強誘電性液晶の開発

DIC 藤沢 宣氏

2) 印刷法で形成した有機TFTアレイによる電子ペーパー駆動

大日本印刷 前田博己氏

3) 動画用有機TFT駆動フレキシブルディスプレイ NHK 藤崎好英氏

参 加 費 会員:1社2名まで無料(要、会員証呈示) 非会員:3,000円、学生:2,000円 (いずれも予稿集代を含む)

申込方法 ホームページ (http://www.tapj.jp) の メールフォームにて送信、又は、氏名・ 所属・連絡先を明記の上FAXにて事務局 (FAX:043-290-3460) まで。

定 員 95名(定員になり次第締め切ります)

#### 【2008年度 P&Iシンポジウム開催のお知らせ】

フォトポリマー懇話会は、P&Iシンポジウムに協賛 しております。

主 催:(社)日本印刷学会 技術委員会·P&I研究会

日 時: 2008年10月6日(月) 10:00-17:00

場 所:日本印刷会館2階会議室

(東京都中央区新富1-16-8)

参加費: 主催及び協賛学会会員8,000円,

学生・教職員3,000円

詳細は(社)日本印刷学会 TEL: 03-3551-

1808, FAX: 03-3552-7206まで。 URL: http://www.jfpi.or.jp/jspst

編集者 坪井當昌

発行人 山岡亞夫

発行所 フォトポリマー懇話会事務局

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学工学部情報画像工学科 微細画像プロセス工学研究室内

電話/FAX 043-290-3460 URL: http://www.tapj.jp/ 2008年10月1日 発行