## NEXAFS による SOG 膜表面の構造解析

## Surface structure of SOG films studied by NEXAFS

## <u>富永 哲雄</u><sup>1</sup>, 杉田 光 <sup>1</sup>, 滝沢 優 <sup>2</sup>, 難波 秀利 <sup>3</sup> <u>Tetsuo Tominaga</u><sup>1</sup>, Hikaru Sugita<sup>1</sup>, Masaru Takizawa<sup>2</sup>, Hidetoshi Namba<sup>3</sup>

1JSR 株式会社, 2立命館大学総合理工学研究機構, 3立命館大学理工学部物理科学科

<sup>1</sup>JSR Corporation, <sup>2</sup>Research Organization of Science and Engineering, Ritsumeikan University, <sup>3</sup>Department of Physical Science, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

SOG (Spin-on-Glass)膜の膜厚方向の組成分布について調べるため,X線吸収端微細構造(NEXAFS) による構造解析を試みた.部分電子収量法(PEY)および全電子収量法(TEY)によるSiL吸収端スペクトルより,メチルシルセスキオキサン成分がSOG 膜表面に偏在していることを示唆するデータが得られた.

Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) was applied to SOG (Spin-on Glass) films in order to study their vertical composition distribution. Si L-edge NEXAFS spectra recorded by partial electron yield (PEY) detection and total electron yield (TEY) detection indicate that methylsilsesquioxane exists at surface of SOG films.

Keywords: SOG,半導体リソグラフィー,三層レジストプロセス,X線吸収端微細構造

**背景と研究目的**: X線吸収端微細構造 (NEXAFS)は,電子収量法を用いることにより薄 膜表面の化学状態,分子配向を評価する分析法 である.立命館大学SRセンターBL-8のNEXAFS 測定ではこれまで主に部分電子収量法(PEY)を 用いて薄膜極表面の構造解析を行ってきたが, PEYより検出深さの深い全電子収量法(TEY)と 併用することで,薄膜表面における組成の深さ 方向分布に関する情報が得られると期待される. そこで,SOG (Spin-on-Glass)膜を用い表面組成の 深さ方向分布の解析法について検討する.

SOG は、半導体リソグラフィーにおける三層 レジストプロセスの中間層として使われるゾル ゲル技術をベースとした材料である[1].半導体 集積回路では線幅の微細化が進んでおり、レジ ストパターンのアスペクト比増大によるパター ン倒壊が顕在化してきた. 三層レジストプロセ スはこの問題を解決する方法として近年広く用 いられている. SOG の主成分は SiO<sub>2</sub>で,上層の レジスト膜との密着性をコントロールするため メチルシルセスキオキサン(MSQ)が添加剤とし て加えられている.以前実施した SOG 膜の NEXAFS 測定より SOG 膜の極表面は MSQ で覆 われていることが判明した(S 立大 H14-004)が, MSQ が膜厚方向にどのように分布しているかは まだ分かっていない. 今回の実験では,含まれ る MSQ の量を変化させた SOG 膜を用意し,そ れらの TEY および PEY 測定を行い MSQ の膜厚 方向分布の解析を試みた.

<u>実験</u>: 測定試料は,基本のSOG(SOG1)に対し Table 1の割合でMSQを添加しSi基板上に製膜し たものを用いた.比較試料としてSOG1膜および MSQ膜を用意した.分光エリプソメータで測定 したそれぞれの膜厚をTable 1に示す.

NEXAFS 測定は、立命館大学 SR センターBL-8 の NEXAFS 測定装置を用いて行った. TEY 測定 はバイアス電圧を 0 V, PEY 測定はバイアス電 圧を 50 V に設定し Si L 吸収端スペクトルを得た.

<u>結果、および、考察</u>: Fig.1にPEY測定の結果 を示す. MSQを含むSOG2, SOG3, SOG4 膜のPEY スペクトルは主成分のSOG1 膜と大きく異なり SOG5(MSQ)膜と一致している. このことから SOG2, SOG3, SOG4 膜の極表面は添加された MSQで覆われていることが分かる.

Fig.2 に TEY 測定の結果を示す. SOG2, SOG3, SOG4 膜の TEY スペクトルは異なっており, MSQ の含有量に従って系統的に変化している. すなわち, MSQ 量の最も多い SOG4 膜は SOG5(MSQ)膜に類似のスペクトル形状であり, MSQ の量が少なくなり SOG1 の量が多くなるに 従って MSQ の特徴である 106.5 eV のピークが 減少し SOG1 の特徴である 108 eV のピークが増 加している. SOG2, SOG3, SOG4 膜において MSQ が表面に偏在していると仮定すると, MSQ の厚さは, それぞれ, 4 nm, 9 nm, 18 nm とな る. TEY 測定における検出深さは 10 nm 程度と 考えられることから, Fig.2 のスペクトル変化は MSQ が表面に偏在している描像で説明すること ができる.

上記 PEY 測定および TEY 測定の結果より, SOG2, SOG3, SOG4 膜において MSQ は表面に偏 在していることが示唆される. MSQ の膜厚方向 の分布については,完全に上下 2 層に分離して いるケースと膜厚方向で組成が段階的に変化す るケースが考えられる.分布の決定には TEY 測 定における検出深さを考慮した詳細なデータ解 析が必要であり,現在検討を行っている.

## <u>文</u>献

[1] H. Sugita, et al., J. Appl. Polym. Sci. 88, 636 (2003).

Table 1 Composition and thickness of SOG films.

Sample	Composition		Thickness /nm
	SOG1	MSQ	Thickness/ nm
SOG1	100.0	0.0	165
SOG2	97.5	2.5	169
SOG3	95.0	5.0	174
SOG4	90.0	10.0	182
SOG5	0.0	100.0	228



Fig.1 NEXAFS spectra recorded by partial electron yield (PEY) detection for SOG films.



Fig.2 NEXAFS spectra recorded by total electron yield (TEY) detection for SOG films.