

電子情報通信学会論文誌原稿 (NO.1)

厚膜レジストの高解像化に関する検討

非会員 扇子義久、非会員 三宅康宏、正会員 関口淳

Study on Improved Resolution of Thick Film Resist
Yoshihisa Senu, Yasuhiro Miyake, and Atsushi Sekiguchi

リソテックジャパン株式会社

Litho Tech Japan Corporation
2-6-6 Namiki, Kawaguchi, Saitama, 332-0034, Japan

〒332-0034 埼玉県川口市並木 2-6-6-201

あらまし

厚膜レジスト・プロセスにおいて高解像化や高アスペクト化を実現するためのメカニズムの解析は、ほとんどなされていなかった。そこで今回、我々は、厚膜レジスト・パターン形成において、厚膜レジスト中の水分によるインデンカルボン酸生成への影響を測定し、水分付加プロセスによる高解像度化のメカニズムを検討したので報告する。また、リソグラフィ・シミュレーション用の現像速度測定装置、露光中のレジスト反応解析装置、リソグラフィ・シミュレーションを用い、厚膜レジストのパターンをシミュレートした。さらに、計算結果と実際の形状の比較を試みた。具体的には、ジアゾナフトキノン(DNQ)ノボラック系厚膜用ポジ型レジストを用い、約 22 μm に塗布、プリベークした後、真空デシケータ中に放置し脱水して、純水に浸漬した場合と浸漬しない場合のサンプルを作成し、露光中の光化学反応測定をするとともに、現像速度データを測定した。求めた露光中のレジスト光化学反応の測定結果より水分によるインデンカルボン酸生成の様子を測定できた。現像速度データをリソグラフィ・シミュレータ SOLID-C に入力し、厚膜レジストのシミュレーションを実施し、実際のレジスト像の SEM 観測結果と比較した。露光中のレジスト光化学反応の解析結果から、レジスト中の水分量の違いにより、インデンカルボン酸の生成速度および生成量に影響を与えたことを確かめられた。また、シミュレーションの結果から、レジストを水中に浸漬することで解像度が向上することを確かめた。また、シミュレーション結果と実際のパターンニング結果の傾向が一致し、厚膜レジストにおいて、レジスト中にインデンカルボン酸生成に十分な水分量がある場合に解像度が向上することがわかった。

キーワード <厚膜レジスト><解像度><インデンカルボン酸><レジスト現像速度>
<形状シミュレーション><純水浸漬>

1.はじめに

近年、マイクロマシーン、ハードディスク、メッキ工程や IC のバンプ形成用の厚膜レジストについて高解像化や高アスペクト比が求められている。このため、厚膜レジスト・プロセスにおいて高解像度化のための新規なプロセスへの関心が高まりつつある。このため、厚膜レジスト・プロセスにおいて高解像度化のための新規なプロセスの検討が行われる様になった[1]。今までポジ型レジストの光化学反応に及ぼす水の影響については Shibayama らの報告[2]、Omote らの報告があった[3]。しかし、厚膜レジスト・プロセスにおける高解像化や高アスペクト化についてのメカニズムの解析は、ほとんど行われていなかった。今回、我々は、厚膜レジスト中の水分の影響に着目し、レジスト中の水分の影響が解像度どのような影響を与えるかを露光中の厚膜レジストの光化学反応の解析と、現像特性の測

定から検討を行った。また、シミュレーションの結果と実際のレジスト・パターンである SEM 観測結果と比較し厚膜レジストへのシミュレーションの適用を検討したので報告する。

2.測定・解析システム

図 1 に本検討に用いた解析装置の構成を示す。本検討は、露光におけるレジストのブリーチング反応を測定、解析するために、レジスト感光特性解析装置 ABC アナライザー[4]、露光中のレジスト光化学反応解析装置 PAGA-100[5]を用いた。現像速度測定と形状シミュレーションの検討には、レジストの現像速度を測定する装置 RDA[6]、レジスト形状を計算するソフトウェア SOLID-C[7]を用いた。各装置、ソフトウェアの内容を以下に述べる。

2.1 露光におけるレジストの光化学反応の測定、解析

(1)レジスト感光特性解析装置：これは、露光と透過率測定を行うハードウェアおよび A, B, C パラメータの計算を行うソフトウェアから構成される[4]。

(2)露光中のレジスト光化学反応解析装置：これは、FT-IR スペクトロメータの測定室に露光装置を搭載したハードウェアと、露光時間の関数として得られたスペクトル・データから露光反応によって生ずる官能基の absorbance の変化を解析するソフトウェアから構成されている[5]。

2.2 現像速度測定とレジスト形状シミュレーション

(1) 現像速度測定装置：これは、現像時間進行に応じ反射率測定を行うハードウェアと現像速度を計算するソフトウェアから構成される[6]。あらかじめ、数種類かの露光量に対する現像速度を測定する。これにより、ある露光量 E に対する現像速度 R が求められ、 $R(E)$ データ・テーブルが算出できる。この $R(E)$ データ・テーブルをレジスト形状シミュレータに入力する。

(2)レジスト形状シミュレーション・ソフトウェア：これは、露光装置の投影レンズを透過し、レジスト膜内に結像した光強度分布を計算し、この光強度分布データとレジスト膜内の現像速度分布データを用いレジストの形状を計算するソフトウェアである。光強度分布の計算は次のように行う。レティクル上のクロム・パターンの開口部を透過した光は、クロム・パターンにより回折が起こる。その回折した光は、レンズの NA の制約でレンズを通過できず、結像しない回折光があり、レンズ通過後の光強度分布は、理想強度分布に比べて劣化する。このレンズ透過後の光強度分布を部分コヒーレント結像理論[8]によって求める。光結像強度をレジストの膜内の任意の位置において計算し、レジスト膜内の任意の位置における光強度分布が計算できる。つまり、レジスト膜内方向の位置 D とレジスト

膜横方向の位置 X 、そして光強度 E の $E(X,D)$ データ・テーブルを作成する。この膜内の光強度分布 $E(X,D)$ データと現像速度測定装置にて測定した $R(E)$ データから、レジスト膜内の任意の位置における現像速度分布が計算できる。このレジスト膜内の現像速度分布 $R(X,D)$ をセルリムーバル・モデル[9]を用いて現像計算することで、ある現像時間におけるレジストの形状の計算をすることが可能である。

3. 実験条件

3.1 サンプル条件

実験室の温度は、24.4℃、湿度は 31% の条件にて、サンプルを作成した。プロセスフローを図 2 に示す。ジアゾナフトキノン(DNQ)ノボラック系厚膜用ポジ型レジスト（東京応化工業社製）を Si 基板に 22 μm の厚さに塗布した。このときのベーク条件は、プロキシミティ・ベーク方式を用い 110℃、7 分とした。次にサンプルを真空デシケータ内に 1 時間保存し脱水した後、15℃の純水中に浸漬した。水浸漬時間は、0 分と 30 分とした。

3.2 レジスト感光特性および露光中のレジスト光化学反応の測定

レジスト感光特性は、石英基板を用い、純水浸漬 0 分と 30 分のサンプルを作成し、ABC アナライザー[4]にて露光時間に対する透過率の変化を測定した。露光波長に g 線(436nm)を用い、露光時間 600sec とした。照射エネルギーは、10mW/cm² とした。一方、露光中のレジスト光化学反応の測定は、PAGA-100[5]を用いて行った。露光波長に g 線(436nm)を用い、露光時間 600sec とした。照射エネルギーは、10mW/cm² とした。この時、インデンケテンの生成量を測定するために、アゾ結合の吸収を 2150cm⁻¹ において、インデンカルボン酸生成量を測定するために、カルボン酸の吸収を 1705cm⁻¹ において解析した。

3.3 現像条件および現像速度測定

純水浸漬 0 分、30 分において作成したサンプルを用い、RDA[6]にて現像速度を測定した。それぞれのサンプルに g 線ランプを用い露光時間を変えて露光した。現像は、TMAH 現像液（東京応化工業社製）23℃で、ディップ法を用いた。現像速度の測定は、モニター波長 950nm にて行った。

3.4 レジスト形状シミュレーション

現像速度データをレジスト形状シミュレータ SOLID-C[7]に入力しシミュレーションを行った。シミュレーション条件は、NA0.26、照明系のコヒーレンスファクターは、0.6 とした。レジスト線幅は、4 μm から 10 μm とした (Line : Space=1 : 2)。

露光量は、浸漬時間 0 分の場合は、 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ と $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ とし、浸漬時間 30 分の場合は、 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ と $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。またデフォーカス値は、ベストフォーカスとして計算した。シュミレーションにより、レジスト形状、レジスト線幅、レジスト側壁角度、レジスト形状のトップ部分の減膜量を計算した。

3.5 実際のレジスト・パターン形成

露光装置は、Ultratech 社製の Titan (NA0.26、照明系のコヒーレンスファクター0.6) を用い、TMAH 現像液 (23°C) にてディップ現像を 7 分実施した。レジスト線幅は、 $4\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ (Line : Space=1 : 2) とした。露光量は、線幅 $10\mu\text{m}$ が $10\mu\text{m}$ に仕上がる露光量を E_{op} として、浸漬時間 30 分の場合は、 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。またデフォーカス値は、ベストフォーカスにて露光した。実際のレジスト形状の SEM データから、レジスト形状、レジスト線幅、レジスト残りを観測した。

4. 実験結果および考察

4.1 レジスト感光特性および露光中のレジスト光化学反応の測定の結果

図 3 にジアゾナフトキノン(DNQ)ノボラック系レジストの光化学反応のスキームを示す。ジアゾナフトキノン(DNQ)ノボラック系レジストは、露光によりジアゾナフトキノンがインデンケテンに変化し、このインデンケテンは水との加水分解反応によりアルカリ現像液に可溶性インデンカルボン酸を生成する[10]。

図 4 に露光中の IR スペクトラム測定結果を示す。また、図 5(a)にジアゾナフトキノンの分解を表す 2150cm^{-1} におけるアゾ結合の吸収の変化、図 5(b)にインデンカルボン酸生成を表す 1705cm^{-1} におけるカルボン酸の吸収の変化を露光時間に対して示す。ジアゾナフトキノンを表す 2150cm^{-1} の absorbance 値は、露光により減少している。この absorbance 値の減少は、感光剤であるジアゾナフトキノンが、露光により分解しインデンケテンが生成されたと理解できる。また、純水浸漬した場合としない場合を比較すると、純水浸漬しない場合は、露光時間約 230sec で、純水浸漬した場合は、露光時間約 120sec でほぼ完全に感光剤が分解することがわかった。このことから、露光によるインデンケテンの生成には、水分が多いほど、生成速度が速くなることがわかった。一方、インデンカルボン酸を表す 1705cm^{-1} の absorbance は、露光時間と共に増加している。これは、インデンケテンが水分と反応しインデンカルボン酸が生成することを表している。純水浸漬した場合と純水浸漬しない場合を比較すると、両者とも露光時間約 600sec で反応は飽和している。この露光時間 600sec に着目すると、規格化した absorbance は、純水浸漬した場合の 0.95 に対して、純水浸漬しない場合は 0.85 となり純水浸漬しない場合の方が低くなっている。これは、レジスト膜内

の水分量の差によりインデンカルボン酸の生成量に差が発生することを表していると考察できる。また、露光時間 0 から 150sec の範囲に着目すると、純水浸漬した場合のほうが、急速に反応が進行していることもわかり、純水浸漬した場合は、露光時間 150sec、純水浸漬しない場合は、露光時間 250sec に変曲点がある。このようにインデンケテン生成時とインデンカルボン酸生成時の露光時間がほぼ一致していることから、インデンケテンからインデンカルボン酸が生成する反応は、ほとんど瞬時に進行すると考察できる。

図 6 にレジスト感光特性測定結果を示す。レジストの透過率は、露光開始から約 100sec までは、ほとんど変化せず、その後透過率が上昇している。純水浸漬しない場合は、露光開始約 500sec で透過率の変化量は減少し、ほぼ最大値に近いと考えられる。純水浸漬した場合は、約 200sec で透過率は最大値となり、純水浸漬した場合の方が、透過率の上昇カーブは急峻となっていることがわかる。これは図 5 の露光中のレジスト光化学反応の解析時の結果のように、インデンカルボン酸の生成速度の差によるものであることが考えられる。透過率の最大値に注目すると、純水浸漬した場合は、0.73、純水浸漬しない場合は、0.68 となり、レジスト光化学反応の測定結果と同様に、レジスト膜内の水分量の差によりインデンカルボン酸の生成量に差が発生することを表していると考察できる。また、純水浸漬の場合は、透過率が最大値に達した後、減少している。これは、レジスト透過率が最大になった後（ブリーチングがほぼ完了した後）、徐々に白濁が進んだことによる。

図 7 にレジスト感光特性測定後のレジスト表面の顕微鏡観察結果を示す。この白濁の原因は、インデンケテンを生成する際に発生する窒素がレジスト膜中から放出され、レジスト表面に抜け出る際に微小なピン・ホールを多数形成したためであると考えられる。

4.2 レジスト現像速度の測定結果

図 8 にレジストの現像特性を示す。レジスト感度 (E_{th}) については、純水浸漬をしない場合 $6330\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、純水浸漬をした場合 $1170\text{mJ}/\text{cm}^2$ となり、純水浸漬をした場合のほうが高感度になっている。解像性の指標の一つであるコントラストに関しては、溶解速度曲線の傾き ($\tan\theta$) から判断できる[11]。純水浸漬した場合は、1.16、純水浸漬しない場合は、0.59 となり、純水浸漬した場合のほうがコントラストが向上した。これらは、レジスト膜内の水分量の差がアルカリ溶液に溶解可能なインデンカルボン酸の生成量の差となって、感度とコントラストに影響を与えていると考えられる。

4.3 レジスト形状シミュレーションの結果

図 9 にレジスト形状シミュレーションの結果を示す。解像性については、純水浸漬をしない場合は、分離解像しなかった。純水浸漬をした場合は、 $4\mu\text{m}$ まで解像し、純水浸漬を

した場合の方が高解像性が得られた。レジスト形状の側壁角度については、図 10 のように純水浸漬をした場合の方が垂直性が高く（レジスト膜厚の中間点の角度を用いた。）レジスト形状のトップ部分の減膜量は、図 11 のように純水浸漬をした場合の方が少ない結果となった。解像性、レジスト形状の垂直性、レジスト形状のトップ部の減膜のいずれも純水浸漬をした場合の方が良好な結果となった。この要因は、レジスト現像特性からのコントラストの差から起因していると考えられる。

4.4 実際のレジスト・パターン形成の結果

図 12 に実際にパターン形成した SEM 観測結果とシミュレーション結果を示す。解像性については、純水浸漬をした場合は、露光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $4\mu\text{m}$ ラインが得られた。しかし、純水浸漬しない場合、パターンのボトム部分にレジスト残りが発生し、分離解像しないことを観測した。これはレジスト膜内の水分量が十分ではなく、インデンカルボン酸の生成量が、分離解像するに不十分であることに起因していると考えられる。従って、純水浸漬をした場合のほうが高解像となった。レジスト形状の側壁角度については、純水浸漬をした場合のほうが垂直性が高く、レジスト形状のトップ部分の減膜量は、純水浸漬をした場合のほうが少ないことを観測した。解像性、レジスト形状の垂直性、レジスト形状のトップ部の減膜のいずれも純水浸漬をした場合の方が良好な結果となった。この原因は、レジスト現像特性におけるコントラストの差から起因していると考えられる。また、レジスト形状シミュレーションの結果と傾向がよく一致した。

5.まとめ

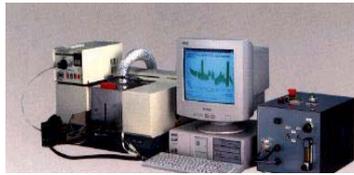
ジアゾナフトキノン(DNQ)ノボラック系厚膜用ポジ型レジストの膜内の水分の差による高解像度化の影響を実験により確かめ、そのメカニズムを考察した。シミュレーションの結果から、レジストを純水浸漬することで解像度が向上することを確かめた。また、露光機を用いパターニングを行いシミュレーションとの比較を試みた。その結果、シミュレーション結果とパターニング結果の傾向が一致し、厚膜レジスト・プロセスへのシミュレーションの適用が可能であることを確認した。また、レジストを純水浸漬することで解像度が向上することが確かめられた。これは、レジスト中の水分量がインデンカルボン酸の生成に影響を与え、高い解像度が得られたと考えられ、厚膜レジストでは、高解像度化の一つのアプローチとして、レジスト内の水分をコントロールする技術が必須であることが確かめられた。また、今後、水分量または、温度の影響および雰囲気湿度、温度の条件による影響を確認する必要があると考える。

謝辞

本研究を進めるにあたり、レジスト材料および SEM 観測結果をご提供下さいました東京応化工業(株)の斉藤宏二氏、三隅浩一氏、レジスト・パターニングにご協力いただいたウルトラテック(株)の星野公俊氏、シミュレーション・ソフトウェア SOLID-C をご提供下さいました SIGMA-C の Dr. Christian K. Kalus 氏に感謝致します。

参考文献

- [1] 荒井良一, "薄膜磁気ヘッド露光装置," 電子材料, pp. 84-89, Feb. 2000.
- [2] Y. Shibayama, and M. Saito, " Influence of Water on Photochemical Reaction of Positive-Type Photoresist, " J. Appl. Phys., vol.29, pp.2152-2155, Oct. 1990.
- [3] T. Omote, H. Mochizuki, K. Koseki, and T. Yamaoka, " Fluorine-Containing Photoreactive Polyimides. 7. Photochemical Reaction of Pendant 1,2-Naphthoquinone Diazide Moieties in Novel Photoreactive Polyimides, " Macromolecules, vol. 23, No. 22, pp. 4796-4802, 1990.
- [4] A. Sekiguchi, Y. Minami, T. Matsuzawa, T. Takezawa, and H. Miyakawa, " Measuring System of A, B, C Photoresist Parameters, " Electronics and Communications in Japan, 78, No.5, pp.21-29, 1995.
- [5] A. Sekiguchi, C. A. Mack, M. Isono, and T. Matsuzawa, " Measurement of Parameters for Simulation of Deep UV Lithography Using a FT-IR Baking System, " Proc. SPIE, vol.3678, Mar.1999.
- [6] A. Sekiguchi, C. A. Mack, Y. Minami, and T. Matsuzawa, " Resist Metrology for Lithography Simulation, Part 2 : Development Parameter Measurements, " Proc. SPIE, vol. 2725, 49, Mar.1996.
- [7] Erddmann A, Henderson C. L, Willson C. G, Henke W, " Influence of optical nonlinearities of photoresists on the photolithographic process : Applications, " Proc. SPIE, vol.3048, Mar. 1997.
- [8] Hopkins, H. H, " On the diffraction theory of optical image, " Proc. Roy. Soc. A217, pp.408-432, 1953.
- [9] Y. Hirai, S. Tomida, K. Ikeda, M. Sasago, M. Endo, S. Hayama, and N. Nomura, " Three-Dimensional Resist Process Simulator PEACE, " IEEE Trans. Comput. Aided Des., 10, 6. pp. 802-807, June 1991.
- [10] 永田一志, " i 線レジスト材料の展望," BREAK THROUGH, pp.15-21, Feb.1992.
- [11] 小久保忠嘉, " 0.5 μ m 時代のポジ型フォトレジスト, " 富士ハント技術セミナー'88, p6, 1988.



PAGA-100 system for analysis of photochemical reactions during exposure



RDA system for resist development rate measurement



ABC analyzer system for photobreach measurement during exposure

図1 測定、解析装置の構成

Figure 1. Configuration of the equipment

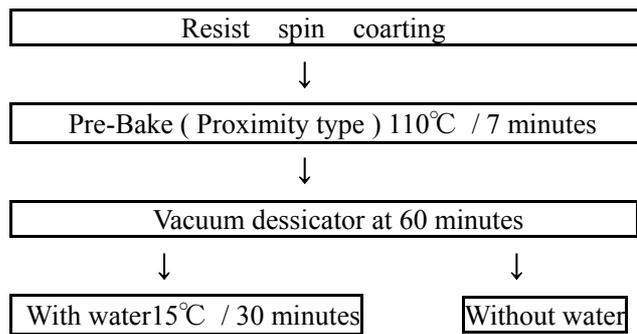


図 2 サンプル作成工程

Fig. 2. Sample preparation processes

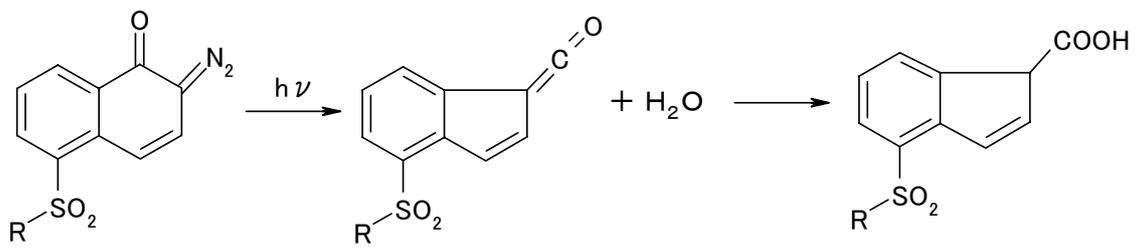
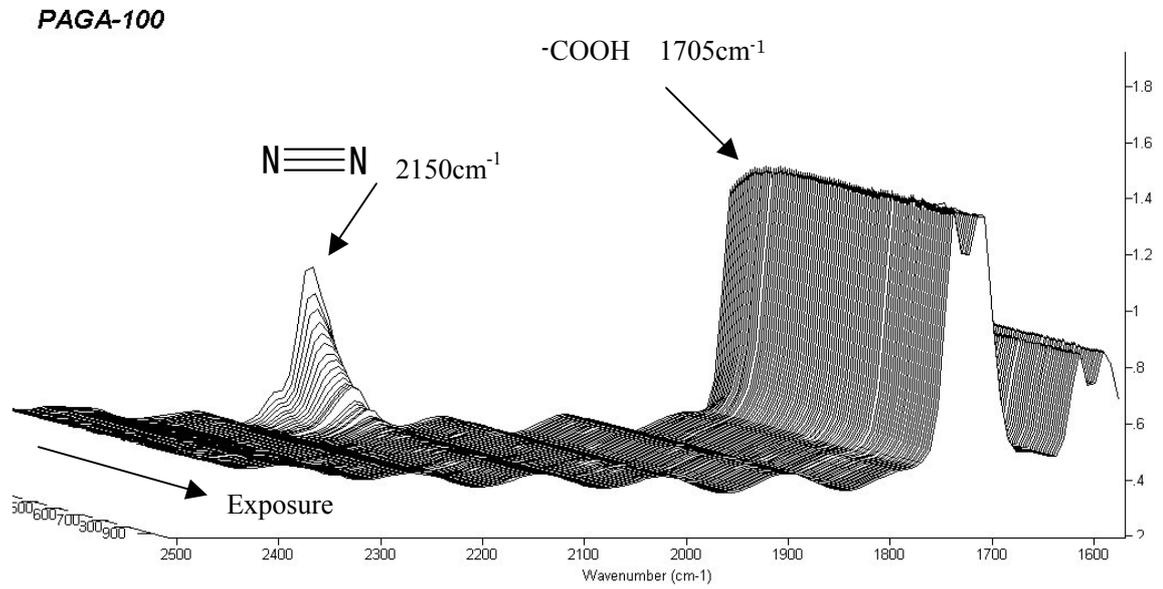
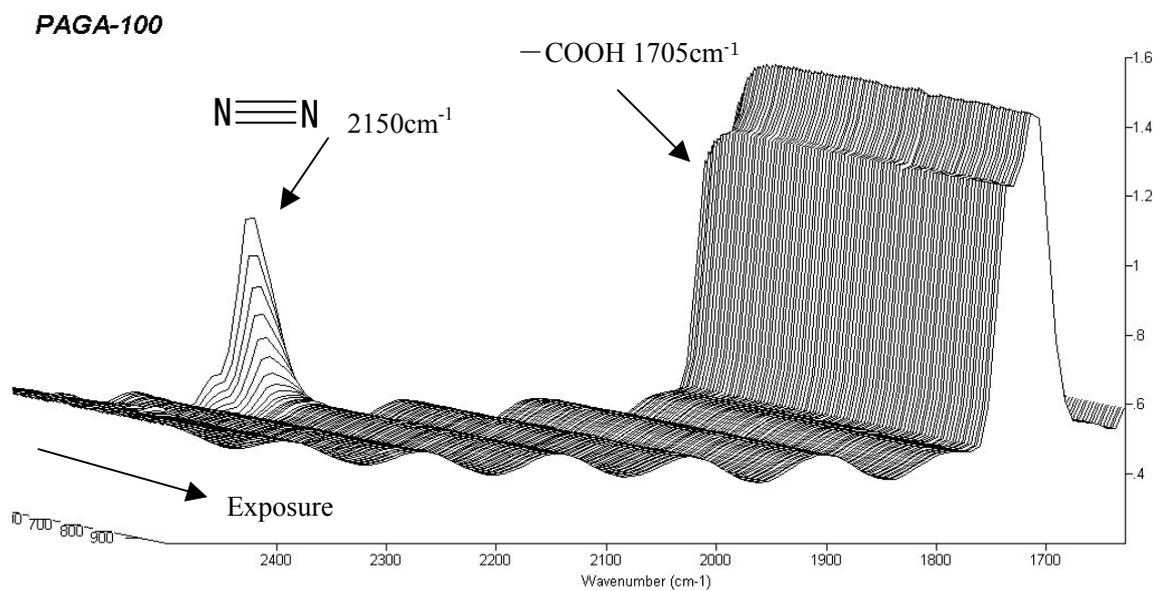


図3 ジアゾナフトキノン(DNQ)ノボラック系レジストの光化学反応のスキーム

Figure 3. The most probable reaction of DNQ-novolak positive resist.



(a)



(b)

図4 露光中の FT-IR スペクトラム測定結果(a)純水浸漬した場合と、
(b) 純水浸漬しない場合 露光量 $10\text{mW}/\text{cm}^2$

Figure 4. Typical FT-IR spectra showing bleaching reactions as a function of (a) Without water process and, (b) With water process at exposed at $10\text{mJ}/\text{cm}^2$.

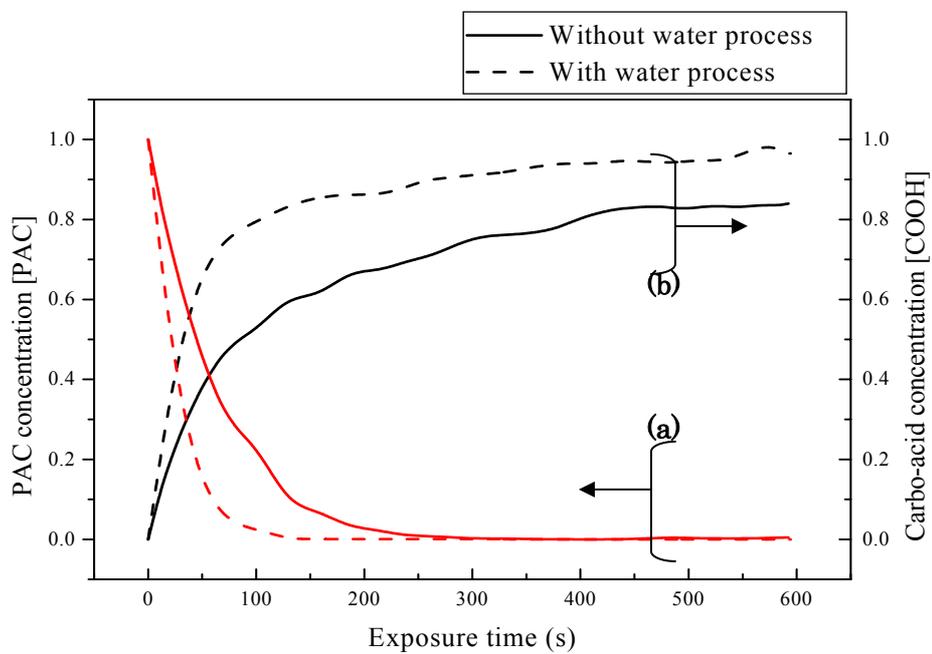


図5 露光時間に対する(a)ジアゾナフトキノンの分解測定結果 (2150 cm^{-1} におけるアゾ結合の吸収の変化)、(b)インデンカルボン酸生成測定結果 (1705 cm^{-1} におけるカルボン酸の吸収の変化)、露光量 10mW/cm²

Figure 5. Relationship between [PAC], [COOH] and exposure time (at exposure power was 10mW/cm²).

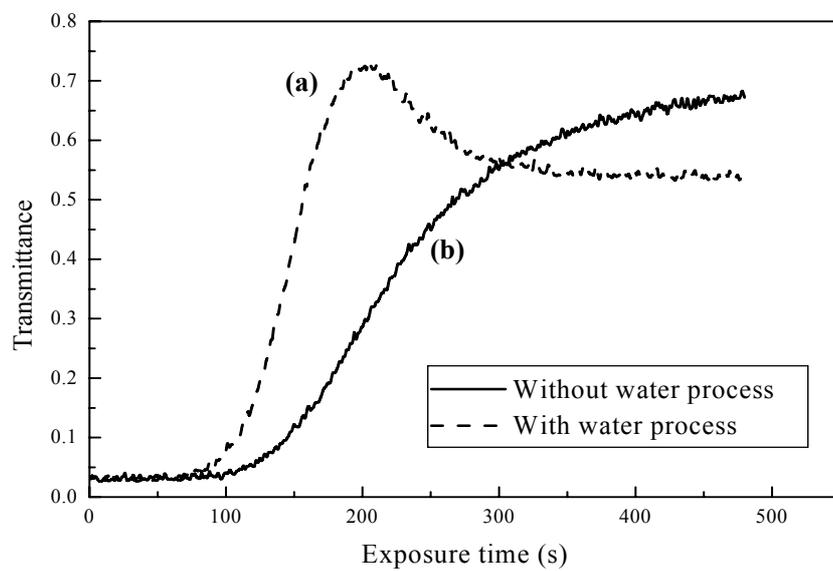


図 6 レジスト感光特性測定結果(a)純水浸漬した場合と、(b) 純水浸漬しない場合
露光量 10mW/cm²

Figure 6. Relationship between transmittance and exposure time

(a)Without water process and (b)With water process, at exposure power 10mW/cm².

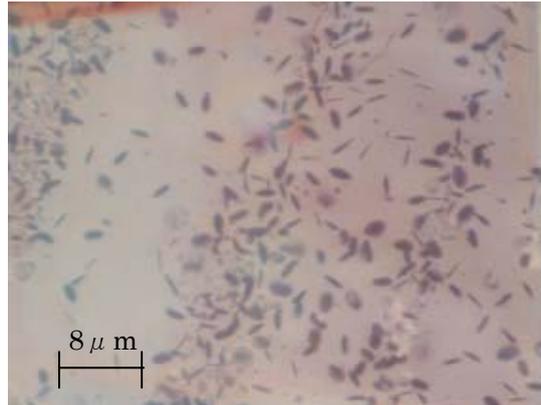
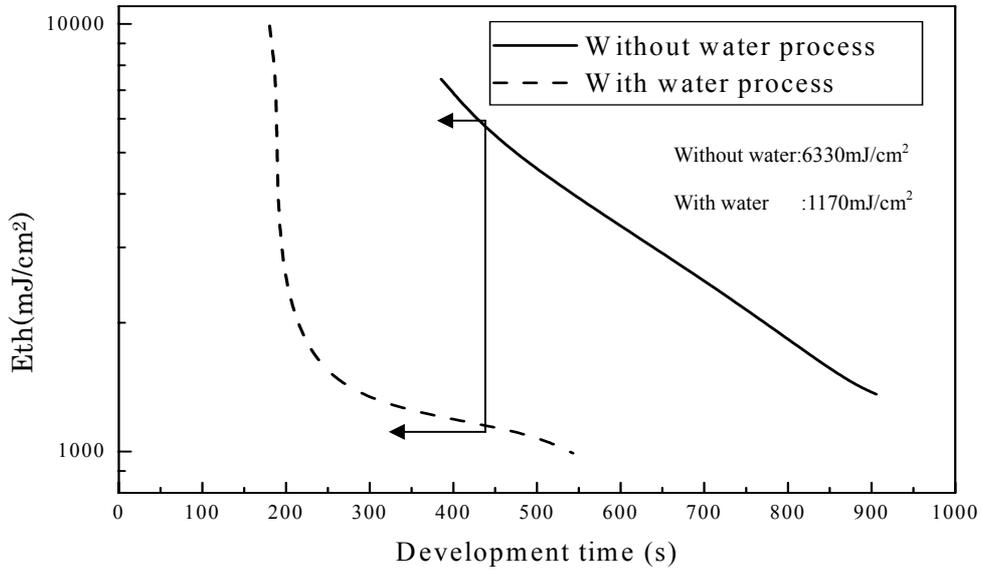
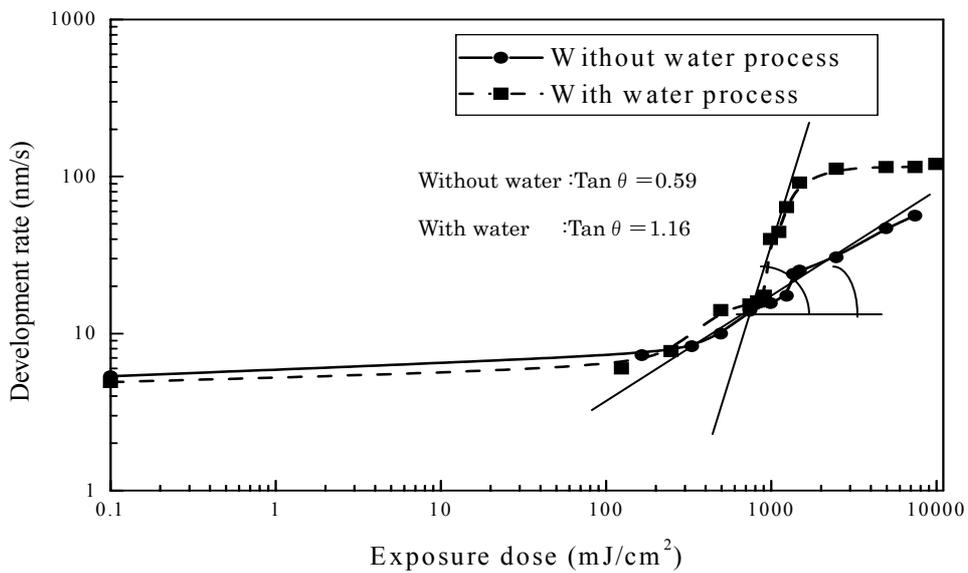


図7 レジスト感光特性測定後のレジスト表面観察結果

Figure 7. Photograph of resist surface after measurement of relationship between transmittance and exposure time.



(a) エネルギー・スレッシュ・ホールド (E_{th})



(b) $\tan \theta$

図 8 レジストの現像特性測定結果

(a) エネルギー・スレッシュ・ホールド E_{th} , (b) 溶解速度曲線の傾き $\tan \theta$

Figure 8. Result of resist development rate measurements

(a) Relationship between energy threshold (E_{th}) and exposure dose

(b) The slope of the development rate curve ($\tan \theta$)

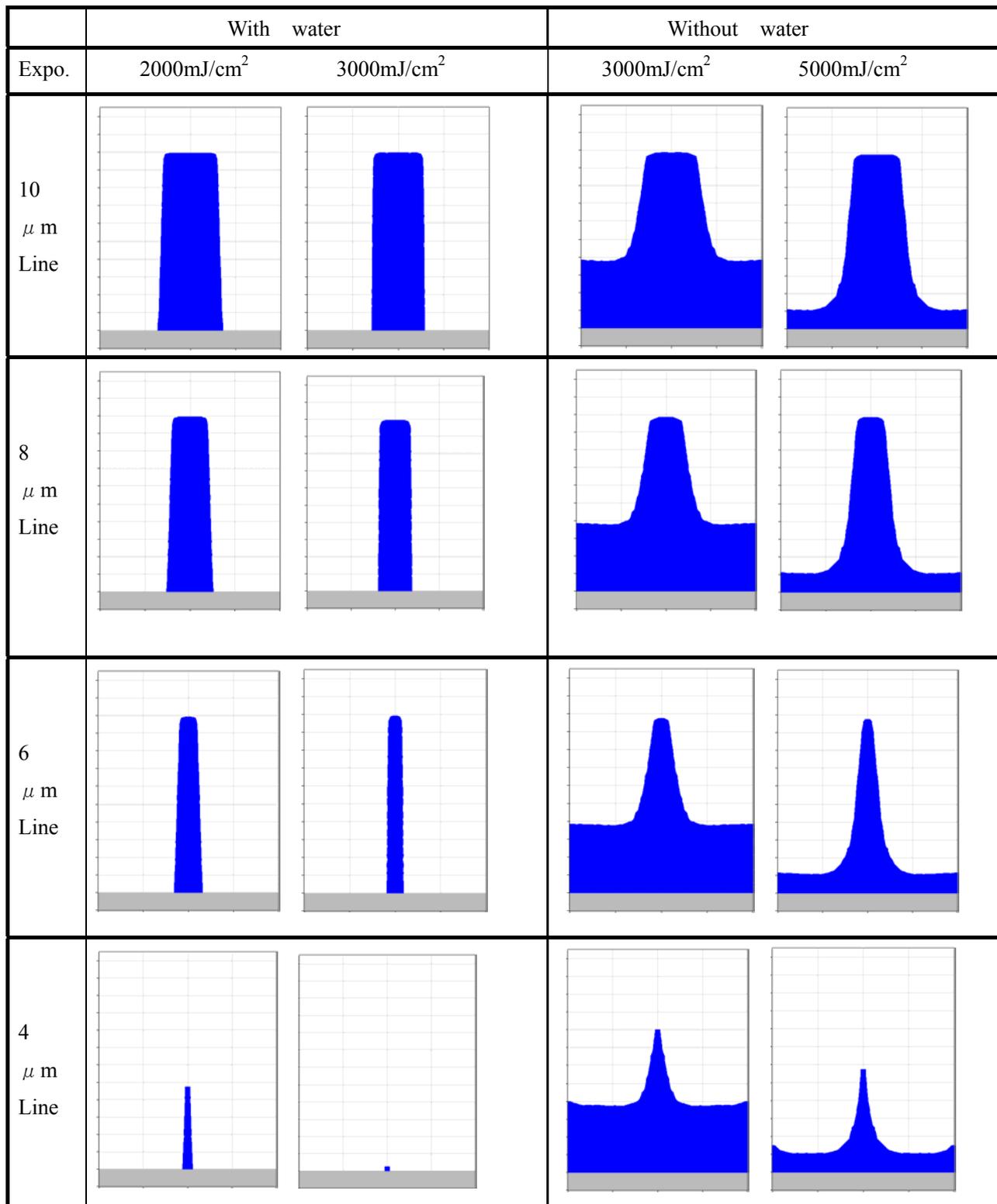


図9 レジスト形状シミュレーションの結果 (ライン : スペース=1:2)

Figure 9. Result of resist profile simulation (Line:Space=1:2)

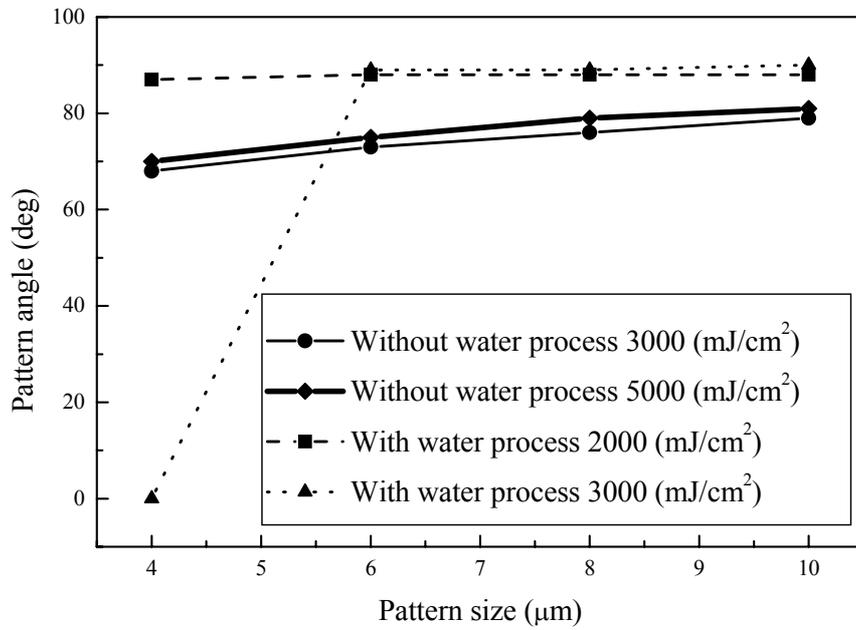


図 10 レジスト形状の側壁角度測定結果

Fig. 10. Relationship between pattern side wall angle and pattern size.

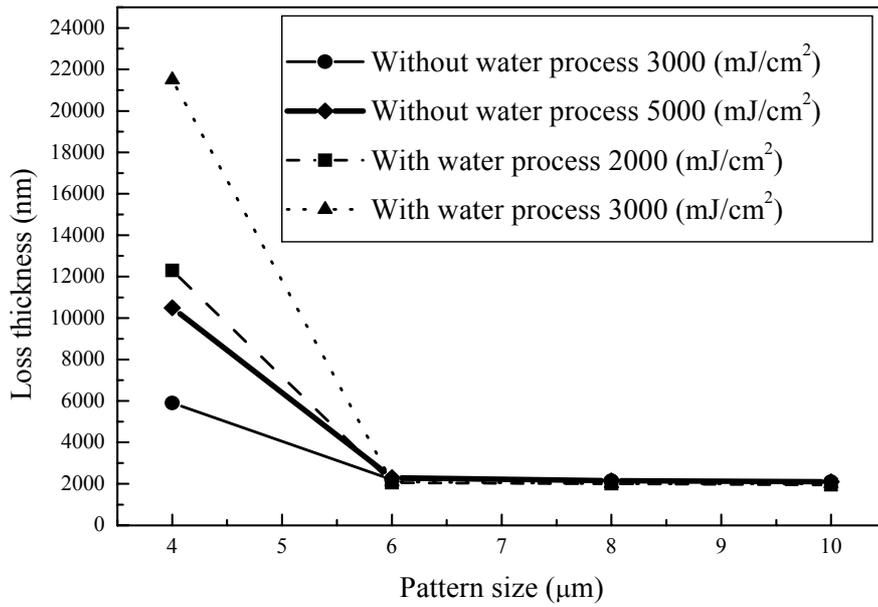


図 11 レジスト形状のトップ部分の減膜量

Figure 11. Relationship between resist loss of pattern top and pattern size.

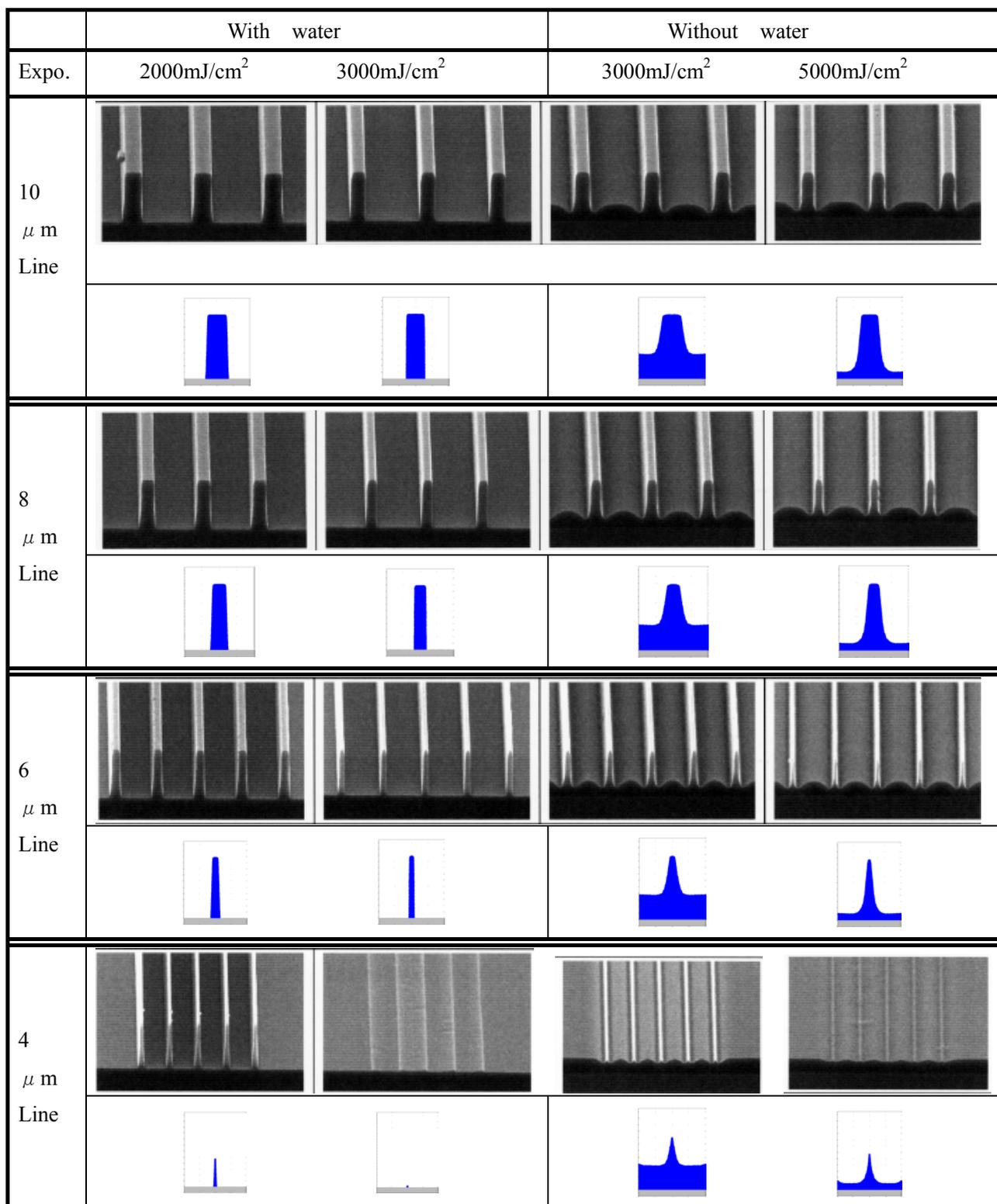


図 12 SEM 観測結果とシミュレーション結果 (ライン:スペース=1:2)

Figure 12. Relationship between SEM photo and simulation (Line : Space=1:2)