

ホトレジスト現像パラメータ測定システムの開発

関口 淳[†] 松澤 敏晴[†] 南 洋一[†]

Measuring System for Photoresist Development Parameters

Atsushi SEKIGUCHI[†], Toshiharu MATSUZAWA[†], and Youichi MINAMI[†]

あらまし ホトレジストの現像特性を明らかにする目的で現像速度測定装置および感光パラメータ測定装置を利用したホトレジスト現像パラメータ測定システムについて報告する。本システムの応用として、Dill, Kim, Mack の現像速度式それぞれについて超高解像性 i 線レジスト PFR-ix 500 EL (日本合成ゴム社製) の現像パラメータを算出し、現像速度式の違いが形状シミュレーションにどのような影響を与えるかについて検討した。

露光波長 365 nm, NA=0.5, $\sigma=0.6$ の条件で 0.5 μm ラインスペースのパターンにおける焦点裕度を計算し、実測値と比較した。その結果、溶解速度の対数に対して Mack の現像速度式を適用した場合のシミュレーション結果が実測結果とほぼ一致することがわかった。

キーワード ホトレジスト, 現像速度, 感光パラメータ, 現像パラメータ, 焦点裕度, 形状シミュレーション

1. まえがき

半導体集積回路の微細化は着実に進展しており、その設計寸法は、最近ではサブハーフミクロンの領域に達している。それに対応するためにステッパの投影レンズの開口数 (NA) は次第に増大して来たが、これによる焦点深度の不足は深刻で、NA の増大による解像度の向上は現状がほぼ限界と見られる。他方、これを補う形で位相シフト [1], 変形照明法 [2], [3] などの技術が提案されている。

しかし、これらの技術におけるプロセスの最適条件をすべて実験で求めるには、膨大なコストがかかる。そこで、実験の効率化を図るために、レジスト形状シミュレーション技術がプロセスの最適化を支援する技術として重視されるに至っている。

レジスト形状シミュレーションについては、1975 年、Dill らが発表したモデル [4] を基本としてさまざまな方法が示されている [5], [6]。Dill らは、レジストの感光パラメータ A, B, C を用いてレジスト中の感光剤の濃度分布を計算し、更に実測により定める現像速度式 [7] (以降 Dill の速度式と記述)

$$R = \exp(E_1 + E_2M + E_3M^2) \quad (1)$$

を用いて現像速度分布に変換した後、現像計算を行ってレジストの現像後の形状を求めた。

図 1 に初期の g 線レジスト OFPR-800 (東京応化工業社製) の Dill の速度式でのフィッティング結果を示す。OFPR-800 の現像に関しては Dill の式で問題なく表現できることがわかる。その後、解像度を向上させるために、感光剤濃度の変化に対する現像速度の変化量が大きいレジストが開発されるようになり、Dill の速度式では現像速度特性に対応できなくなってきた。そこで、1987 年に D. J. Kim らが、新しい現像速度式 (以降 Kim の速度式と記述) を提案した [8]。

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1}(1 - M \exp(-R_s(1 - M))) + \frac{1}{R_2}M \exp(-R_s(1 - M)) \quad (2)$$

図 2 に g 線第 2 世代レジストである TSMR-8900 (東京応化工業社製) についての Dill の速度式、Kim の速度式でのフィッティング結果を示す。Dill の速度式では実測点からのかい離が大きい、Kim の速度式では良好に表現できることがわかる。レジストの改良は更に進み、感光剤濃度に対する現像速度の非線形性が強まり、速度曲線は複雑な形になった。そこで、1988 年、Mack は別の形の現像速度式 (以降 Mack の速度式と記述) を提案した [9]。

$$R = R_{\max} \frac{(\alpha + 1)(1 - M)^n}{\alpha + (1 - M)^n} + R_{\min},$$

$$\alpha = \frac{n + 1}{n - 1}(1 - M_{th})^n \quad (3)$$

図 3 に g 線第 3 世代レジストである TSMR-

[†] リソテックジャパン株式会社, 川口市
LITHOTECH JAPAN CORP., Kawaguchi-shi, 332 Japan

V3(東京応化工業社製)のDillの速度式, Kimの速度式, Mackの速度式でのフィッティング結果を示す。Dillの速度式, Kimの速度式では実測点からのかい離が大きい, Mackの速度式では良好に表現できることがわかる。これまでのところ, これらの現像速度モ

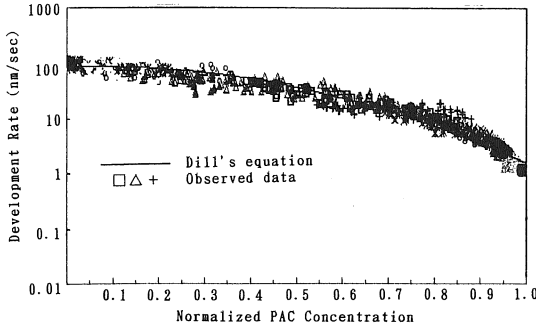


図1 OFPR-800の現像速度と規格化感光剤濃度の関係
Fig.1 Relationship between development rate and normalized PAC concentration for OFPR-800.

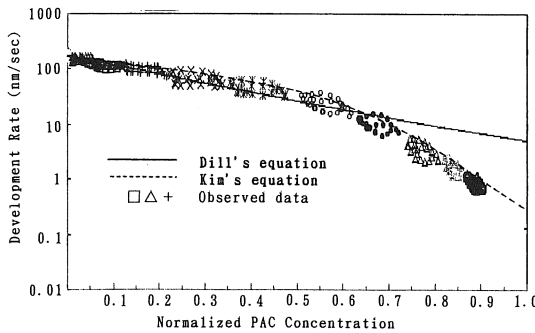


図2 TSMR-8900の現像速度と規格化感光剤濃度の関係
Fig.2 Relationship between development rate and normalized PAC concentration for TSMR-8900.

デルを今後の微細加工での主流となる最新のi線レジストに適用し, 比較した報告はまだない。

そこで我々は, 既に報告したホトレジスト現像速度測定装置[10]および感光パラメータ測定装置[11]を利用してホトレジスト現像パラメータ測定システムを開発した。更に, それぞれの現像速度式を用いて形状シミュレーションを行い, 実測結果と比較し, どのモデルが最新のi線レジストにより精度よく対応できるか検討したので報告する。

2. システムの構成

図4にシステムの構成を示す。本システムはホトレジストの深さ方向の現像速度分布を測定するユニット, ホトレジストの感光パラメータを測定するユニット, および現像パラメータの計算を行うユニットから成る。各ユニットの内容を以下に述べる。

(1) 現像速度測定ユニット: これは, 現像と反射率測定を行うハードウェア, および現像速度を求めるソフトウェア LEAP SET(Lithography Evaluation

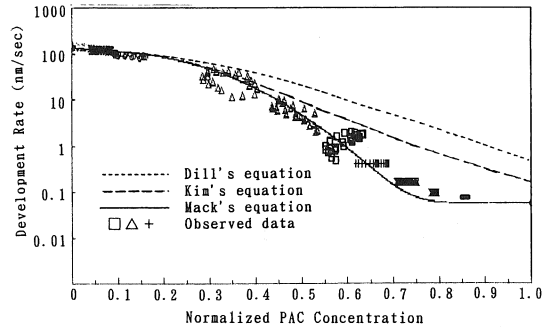


図3 TSMR-V3の現像速度と規格化感光剤濃度の関係
Fig.3 Relationship between development rate and normalized PAC concentration for TSMR-V3.

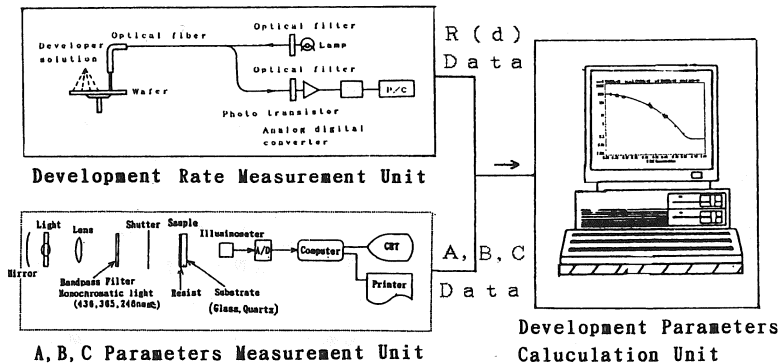


図4 現像パラメータ測定システムの模式図
Fig.4 Block diagram of development parameters measuring system.

and Analysis Program SET) から構成される。このユニットは先に我々が開発したレジスト現像速度測定システム [10] をそのまま用いた。このシステムを用いてあらかじめ、何種類かの露光量に対してホトレジストの深さ方向の現像速度分布を測定する。求めた深さ方向の現像速度データは深さ d に対する現像速度 R のデータテーブル $R(d)$ としてハードディスク (HD) に格納しておき、あとで現像パラメータ算出の際に読み込んで使用する。

(2) レジスト感光パラメータ測定ユニット：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。このユニットは先に我々が開発したレジスト感光パラメータ測定システム [11] を利用した。求めた A , B , C パラメータは、現像パラメータ算出プログラムに入力する。

(3) 現像パラメータ算出ユニット：ここで、先に求めた感光パラメータを用いてレジスト膜中の規格化された感光剤濃度分布を Dill モデルに従って計算し、深さ d に対する感光剤の濃度のデータテーブル $M(d)$ を作成する。この $M(d)$ と実測の $R(d)$ データテーブルとから d を消去して M に対する R のデータテーブル $R(M)$ を作成する。得られた R と M の関係に対して各現像速度式をフィッティングすれば、各現像パラメータが求まる。

3. 現像パラメータ算出方法

ある露光量におけるレジスト膜中の任意の深さでの現像速度 $R(d)$ は実測が可能である。これに対して、ある露光量におけるレジスト膜中の任意の深さ d における感光剤の濃度 $M(d)$ は現在のところ実測の手段が無いので、計算によってしか求められない。今、平坦な境界をもつ複数の材料からなる多層の薄膜に垂直に一樣な単色光が入射した系を仮定する。Dill らのモデル [4] に従って、図 5 に示すように厚さ無限大の基板を第 0 層として表面に向かって番号を付ける。第 j 層については反射係数は、

$$r_j = \frac{\exp(-2i\Phi_{j-1})(F_{j-1} - r_{j-1}) - F_{j-1}(1 - F_{j-1}r_{j-1})}{F_{j-1} \exp(-2i\Phi_{j-1})(F_{j-1} - r_{j-1}) - (1 - F_{j-1}r_{j-1})} \quad (4)$$

透過係数は

$$t_j = \frac{(F_{j-1}^2 - 1)t_{j-1} \exp(-i\Phi_{j-1})}{F_{j-1} \exp(-2i\Phi_{j-1})(F_{j-1} - r_{j-1}) - (1 - F_{j-1}r_{j-1})} \quad (5)$$

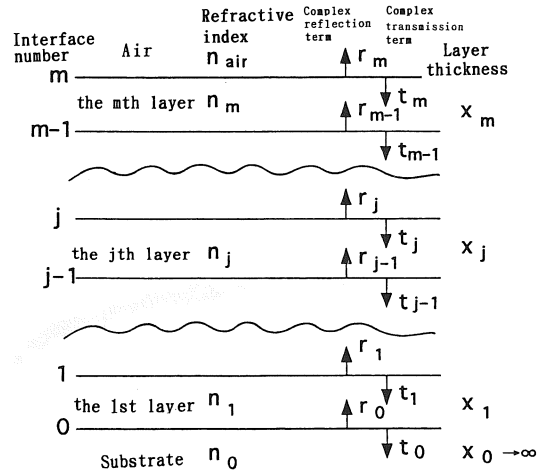


図 5 薄膜の積層モデルと反射率および透過率の関係
Fig. 5 Diagram of substrate and overlaying layers.

ここで、

$$F_j = \frac{n_{air} - n_{j+1}}{n_{air} + n_{j+1}} : \text{Fresnel 係数}, \Phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_{j+1} X_{j+1} :$$

位相因子

λ は入射光の波長, n_{air} は空気の屈折率 (=1) を表している。 n_j は第 j 層の屈折率であるが、光の吸収を扱うために複素数となっている。

$$r_0 = \frac{n_{air} - n_0}{n_{air} + n_0} \quad (6)$$

$$t_0 = \frac{2(n_{air} \operatorname{Re}(n_0))^{1/2}}{n_{air} + n_0} \quad (7)$$

ここで $\operatorname{Re}(n_0)$ は基板の複素屈折率の実部を示す。この境界条件のもとで、式 (4) ~ 式 (9) を解くことにより、

$$n_j = n_j - i \frac{\lambda[A \cdot M_j + B]}{4\pi} \quad (8)$$

$$\frac{\partial M_j}{\partial t} = -C \cdot I_j \cdot M_j \quad (9)$$

任意の時刻における感光剤の濃度 M の深さ方向の分布が得られる [4]。

最新の i 線レジストは、従来のホトレジストと異なり Post Exposure Bake (P. E. B.) が不可欠である。そこで、我々は以上の Dill モデルに加えて、深さ方向の 1 次元の拡散方程式を解くことにより P. E. B. による感光剤の拡散を考慮し、P. E. B. 後の規格化感光剤濃度分布 $M'(d)$ を求めた。図 6 に P. E. B. の後に実測した現像速度分布 $R(d)$ 、および露光直後と P. E. B. 後の感光剤の濃度分布の計算値 $M(d)$ 、と $M'(d)$ を示す。

現像速度式としては、Dill の速度式 [7]、Kim の速度

式 [8], Mack の速度式 [9] について検討した。

4. 実験方法

まず深さ方向現像速度測定における実験条件は以下のとおりである。ベア Si 基板の上に i 線レジスト PFR-ix 500 EL (日本合成ゴム社製) を 1.19 μm の厚さに塗

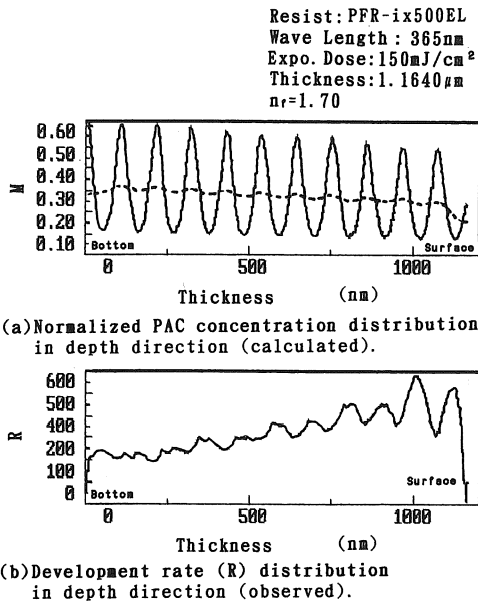


図 6 (a) レジスト深さ方向感光剤濃度分布(計算)
 (b) レジスト深さ方向現像速度分布(実測)
 Fig.6 (a) Distribution of normalized PAC concentration (calculated).
 (b) Distribution of development rate (observed).

布した。プリベークは 90°C で 90 秒, 露光後ベーク (P. E. B.) は 110°C で 90 秒とした。露光装置は, 露光波長 365 nm, NA 0.50, 照明系のコヒーレンスファクタ (σ) は 0.60 である。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.38% 水溶液 (23°C) を用いてディップ式で行った。次に, A, B, C パラメータ測定における実験条件は以下のとおりである。屈折率をホトレジストに合わせた, 反射防止膜付き光学ガラス基板の上に上記 i 線レジストを 1.19 μm の厚さ塗布した。プリベーク条件も上記と同じとした。

5. 実験結果および結果の考察

5.1 実験結果

ABC パラメータ算出のための透過率の測定結果を図 7 に示す。PFR-ix 500 EL の A, B, C 各パラメータは, $A=0.654(\mu\text{m}^{-1})$, $B=0.056(\mu\text{m}^{-1})$, $C=0.012(\text{cm}^2/\text{mJ})$ であった。

現像パラメータ算出においては, 波長 365 nm におけるレジストの屈折率を 1.70 と仮定した。3 種類の現像速度式に対する現像パラメータの算出結果を図 8 および表 1 に示す。データが少ないが, 従来レジストと違って明らかに変曲点が存在することがわかる。その結果, Dill の速度式および Kim の速度式では, 測定点とのかい離が大きかった。また, Mack モデルについては, Dill の速度式, Kim の速度式ほどにかい離は大きくなかったが, 特に変曲点を含む低ドーズ領域 ($M'=0.4\sim 0.7$) において, 実測点からのかい離が目立った。この原因としては, 次のように考えることができる。

このレジストの現像速度値は, 0.01~100 (nm/s) の範囲に存在しており, その多くが 10~100 (nm/s) のレ

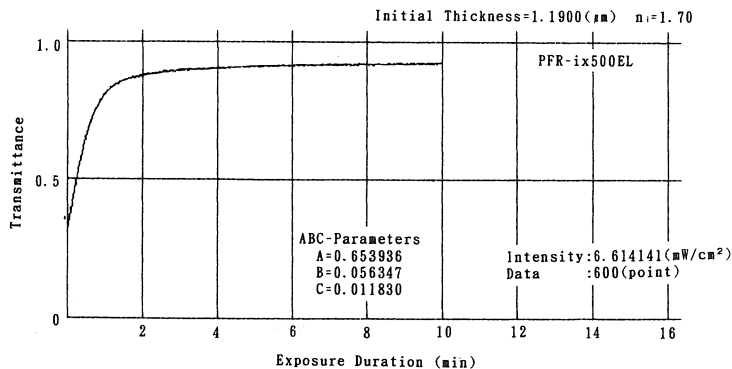


図 7 透過率と露光時間の関係
 Fig.7 Relationship between transmittance and exposure time.

表 1 PFR-ix500EL の現像パラメータ

Table 1 Development parameters for PFR-ix500EL.

	Development Parameters	
Dill's equation	$E_1=6.97275$ $E_2=-3.44995$ $E_3=-5.67805$	
Kim's equation	$R_1=104.652$ [nm/s]	$R_2=0.22636$ [nm/s]
	$R_s=5.13041$	
Mack's equation (Linear)	$R_{max}=94.27413$ [nm/s]	$R_{min}=0.05263$ [nm/s]
	$n=7.45330$	$M_{th}=0.2$
Mack's equation (Logarithmic)	$R_{max}=94.27413$ [nm/s]	$R_{min}=0.05263$ [nm/s]
	$n=10.02640$	$M_{th}=0.3$

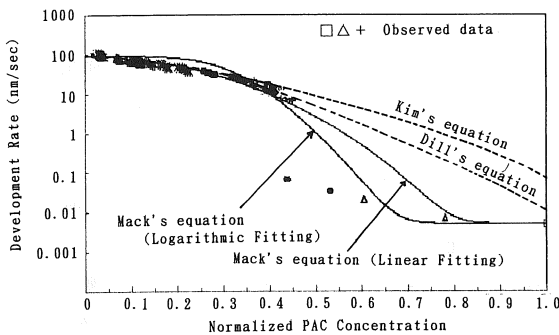


図 8 PFR-ix500EL の現像速度と規格化感光剤濃度の関係および各現像速度モデルのフィッティング結果

Fig.8 Relationship between development rate and normalized PAC concentration for PFR-ix500EL.

バルに集中している。このように 10^4 程度に分散しているデータに対してリニアなフィッティングを行うと $0.01 \sim 0.1$ の範囲の数値の小さなデータは、フィッティング計算上、無視されてしまう。このようなフィッティングのずれを補正するために、従来、Mack の式の n 値を任意に変更しフィッティング精度を高める方法が試みられてきた。しかし、今回は低ドーズ領域でのフィッティング精度を高めるために Mack の速度式に対しては現像速度の対数を取ってフィッティング(以降従来のフィッティング方式をリニアフィッティング、これに対して本方法を対数フィッティングと記述する)を行う対数フィッティングを試みた。

5.2 各現像パラメータを用いた形状シミュレーション結果と SEM 観察結果との比較

先に求めた各モデルの現像パラメータを用いて、形状シミュレーションを行い、デフォーカス量との関係および解像限界について、SEM 観察結果と比較した。形状シミュレーションにおいては、レジスト膜中のデフォーカス効果を、Mack の Bulk Image Model [9] によって考慮した。また、このレジストに関しては、図 6(b) の Surface 領域に示すように、レジスト表面にわずかに現像抑止効果の存在が認められるが、表面層のごく浅い領域に限られているため、今回はレジスト表面における現像抑止効果については特に考慮せずにシミュレーションの検討を行った。まず、 $0.5 \mu\text{m}$ ラインスペースパターンについて、フォーカス値を $+1.0 \sim -1.6 \mu\text{m}$ と変化させた結果を図 9 に示す。ここで、デフォーカス量がプラスであるとは、レンズとレジスト表面が近づく方向で焦点がずれる、デフォーカス量がマイナスであるとはこの逆方向に焦点がずれることを示す。

Dill と Kim の速度式を使用した場合は、プラス・デフォーカスでは $+0.6 \mu\text{m}$ までしか解像せず、またマイナス・デフォーカスでは、 $-0.8 \mu\text{m}$ までしか解像しておらず SEM 観察結果と一致しない。これに対して、Mack の速度式を使用した場合は、リニアフィッティングおよび対数フィッティング共にプラス・デフォーカスでは $+1.0 \mu\text{m}$ まで解像でき、SEM 観察結果と一致している。マイナス・デフォーカスでは、リニアフィッティングで $-1.0 \mu\text{m}$ 、対数フィッティングで $-1.4 \mu\text{m}$ が解像限界であり、対数フィッティングのほうが、SEM 観察結果とよく一致した。

図 10 は、図 9 のデータをデフォーカス値とレジスト寸法の関係としてグラフ化したものである。Mack の対数フィッティング速度式を使用した場合が、最も良く SEM 観察結果と一致した。

図 11 に $0.6 \mu\text{m} \sim 0.34 \mu\text{m}$ ラインスペースパターンのシミュレーション結果および SEM 観察結果の比較を示す。Dill と Kim の速度式では、 $0.40 \mu\text{m}$ が解像度の限界であるのに対して、Mack のリニアフィッティング速度式では、 $0.38 \mu\text{m}$ 、対数フィッティング速度式では $0.35 \mu\text{m}$ まで解像している。実測では $0.35 \mu\text{m}$ まで解像しており、Mack の対数フィッティング速度式が SEM 観察結果に最も近い結果が得られた。

5.3 結果の考察

PFR-ix 500 EL に対しては、Dill, Kim の速度式で

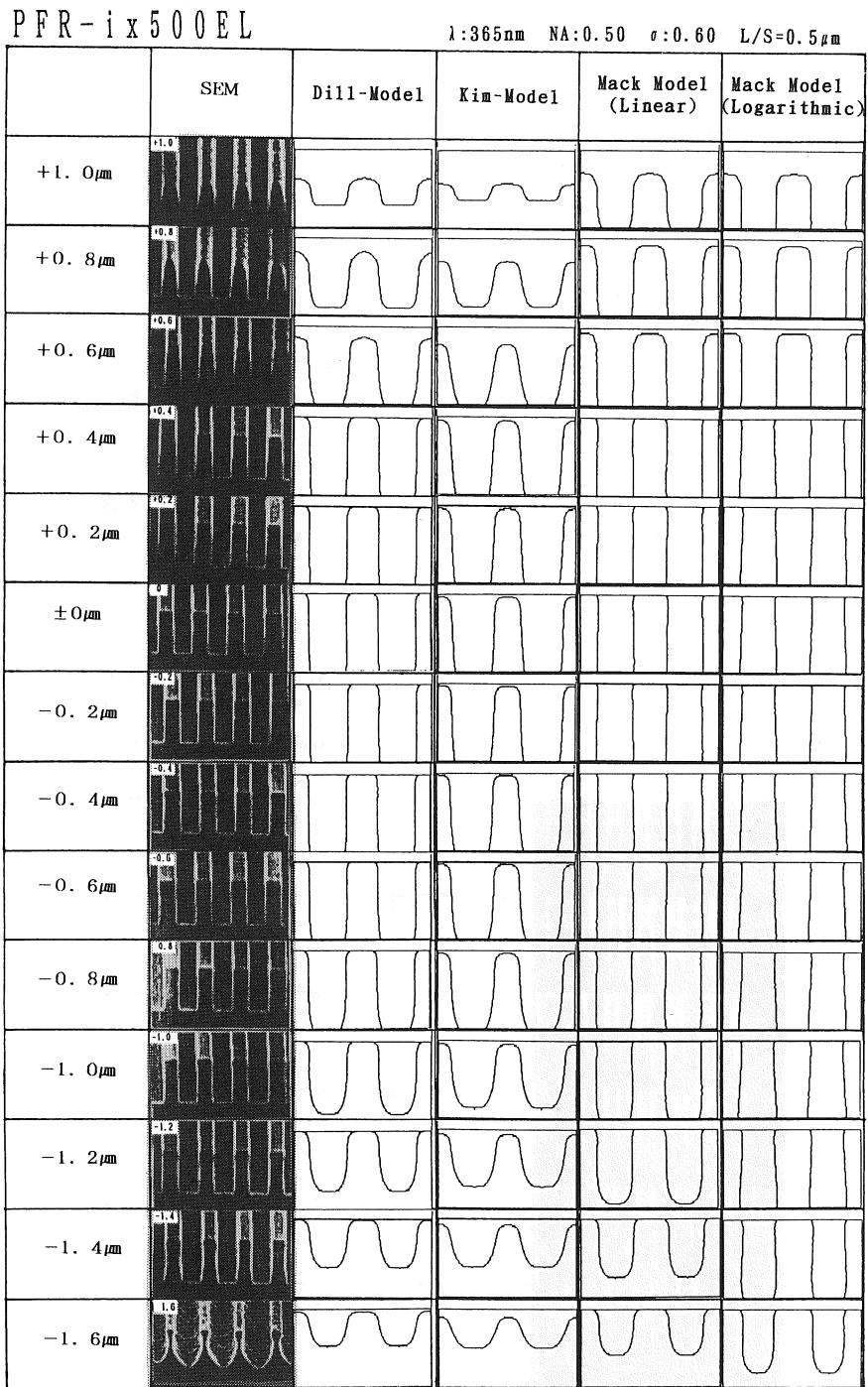


図9 各現像速度式による形状シミュレーション結果と実測結果の比較

Fig.9 Comparison of observed results with simulated profiles with focus varied for different development rate equations.

は、SEM 観察結果との差異が大きかった。PFR-ix 500 EL は $0.5 \mu\text{m}$ より微細なパターンの解像性を有するレジストであり、現像速度は感光剤濃度に対して強い

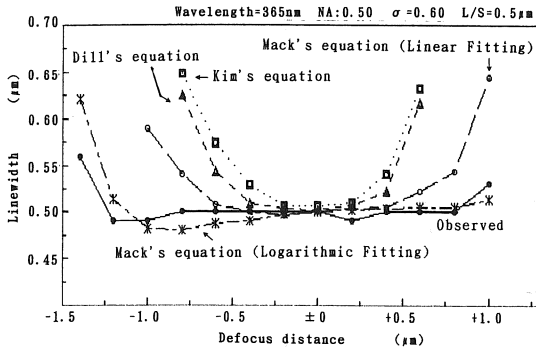


図 10 SEM 測長結果とシミュレーション結果のデフォーカス特性の比較

Fig. 10 Relationship between linewidth and defocus distance.

非線形性を呈する(図 8)。このような非線形性を有するレジストに対しては、Dill, Kim の速度式では式の性質上、高ドース領域 ($M'=0\sim 0.5$) では精度良くフィッティングできるが、低ドース領域 ($M'=0.5\sim 1.0$) ではかい離が大となる。

Mack のリニアフィッティング速度式では、高ドース領域 ($M'=0\sim 0.5$)、低ドース領域 ($M'=0.7\sim 1.0$) ともにフィッティングの状態が比較的良い。しかし、変曲点を含む領域 ($M'=0.5\sim 0.7$) ではかい離が大となる。Mack の対数フィッティング速度式では、逆に高ドース領域でのずれが大きいが、低ドース領域、および変曲点を含む領域では比較的良くフィッティングされている。この結果はシミュレーションの精度を高めるためには、高ドース領域でのフィッティング精度よりも、低ドース領域および、変曲点を含む領域でのフィッティング精度が重要であることを示唆している。特に変曲点を含む領域でのフィッティング精度が解像度の

PFR-ix500EL

$\lambda: 365\text{nm}$ NA: 0.50 $\sigma: 0.60$ L/S: $0.34\mu\text{m}\sim 0.6\mu\text{m}$

	SEM	Dill Model	Kim Model	Mack Model (Linear)	Mack Model (Logarithmic)
0.34 μm					
0.35 μm					
0.38 μm					
0.40 μm					
0.45 μm					
0.50 μm					
0.60 μm					

図 11 SEM 観察結果とシミュレーション結果の限界解像性の比較

Fig. 11 Comparison of observed results with simulated profiles resolution limits.

限界や焦点裕度のシミュレーション結果に大きな影響を与えるものと考えられる。これは、現像後のレジスト形状や解像度の限界を決定する要因が、レジストパターンの側壁部分の現像であり、この部分は、ドーズ領域としては低ドーズ領域および中間ドーズ領域(変曲点を含む領域)に相当するためであると考えられる。

6. む す び

現像パラメータ測定システムを開発し、 $0.5\ \mu\text{m}$ パターン以下の解像性能をもつ最新のi線レジストの現像パラメータ(Dill, Kimの速度式, およびMackのリニアフィッティング速度式と対数フィッティング速度式)を求めた。また、求めたパラメータを用いて形状シミュレーションを行った。その結果、Mackの対数フィッティング速度式が、デフォーカス特性と限界解像性について、SEM観察結果と良く一致した。従って、感光剤濃度に対する現像速度の関係で非線形性が強い最新のレジストについても、Mackの対数フィッティング速度式が実測値を最も良く再現すること、また本システムによって高い精度でMackの現像パラメータを決定できることが明らかになった。今後、ダイ入りレジストについても検討する必要がある。

謝辞 本研究を進めるに当たり、レジストのSEM写真を御提供下さった日本合成ゴム(株)四日市研究所の勇元喜次博士、また、有益な討論および助言を頂いたニコン(株)の小松雅也氏、FINLE社のChris. A. Mack氏に感謝致します。ソフトウェアの開発に際しては、御指導頂いたライトロン(株)の江口満男氏に感謝致します。

文 献

- [1] 岡崎信次, “位相シフト法を用いた高解像光リソグラフィ技術,” 応用物理, vol. 60, no. 11, pp. 1076-1086, Nov. 1991.
- [2] 加門和也, 藤原啓司, 永田一志, 宮本照雄, 名井康人, 田中正明, “変形光源を用いた縮小投影露光法(I)輪帯照明,” 第52回応物秋季予稿集, 2, no. 12a-ZF-3, p. 600, Sept. 1991.
- [3] 白石直正, 竹内裕一郎, 蛭川 茂, 馬込伸貴, “照明光制御による超高解像化(SHRINC) I - 理論,” 第39回応物春季予稿集, 2, no. 30a-NA-3, p. 536, March 1992.
- [4] F. H. Dill, A. R. Neureuther, J. A. Tuttle, and E. J. Walker, “Modeling Projection Printing of Positive Photoresists,” IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-22, no. 7, pp. 456-464, July 1975.
- [5] T. Matsuzawa, A. Moniwa, N. Hasegawa, and H. Sunami, “Two-Dimensional Simulation of Photolithography on Reflective Stepped Substrate,” IEEE Trans. Comput.-Aided Des. Integrated Circuits & Syst., vol. CAD-6, no. 3, pp. 446-451, May 1987.

- [6] 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., vol. T-CAD10, no. 6, pp. 802-807, June 1991.
- [7] F. H. Dill, W. P. Hornberger, P. S. Hauge, and J. M. Shaw, “Characterization of Positive Photoresist,” IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-22, no. 7, pp. 445-451, July 1975.
- [8] D. J. Kim, W. G. Oldham, and A. R. Neureuther, “Development of Positive Photoresist,” IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-31, no. 12, pp. 1730-1736, Dec. 1984.
- [9] C. A. Mack, “Development of Photoresists,” J. Electrochem. Soc., vol. 134, no. 1, pp. 148-152, Jan. 1987.
- [10] 南 洋一, 関口 淳, “ホトリソグラフィにおける実測溶解速度を用いたデフォーカスシミュレーションの検討,” 信学論(C-II), vol. J76-C-II, no. 8, pp. 562-570, Aug. 1993.
- [11] 関口 淳, 南 洋一, 松澤敏晴, 武澤 亨, 宮川久行, “ホトリジストの感光パラメータ(A, B, C)測定装置の開発,” 信学論(C-II), vol. J77-C-II, no. 12, pp. 555-563, Dec. 1994.

(平成7年6月12日受付, 8月8日再受付)



関口 淳 (正員)

昭57芝浦工大・工・工業化学卒。昭58日本ケミテック入社。無電解Auメッキ試薬の開発に従事。昭60住友ジーシーエー入社。レジスト塗布現像装置のプロセス開発に従事。その後レジスト解析装置および形状シミュレータのシステム開発に従事。現在、リソテックジャパンに勤務。応用物理学会会員。



松澤 敏晴 (正員)

1975年、東北大工学研究科化学工学修士課程了。同年日立製作所に入社。同社中央研究所で主にホトリソグラフィのプロセス技術およびシミュレーション技術の開発を行う。1985年、工博。1988年、日立製作所退職。同年テクノフロント設立。日本化学会、応用物理学会、IEEE各会員。



南 洋一 (正員)

昭54電機大・工・電子卒。同年プロセスシステム入社。米国GCA社のフィールドサービスに従事。昭58住友ジーシーエー入社。塗布・現像装置の国産化に従事。その後、現像終点検出コントロール装置の開発に従事。以来、それらを応用したレジストプロセス解析装置の開発に従事。現在、リソテックジャパン代表取締役。