

P. E. B. プロセスにおけるホトレジストの感光剤の拡散長の推算

関口 淳<sup>†</sup> 扇子 義久<sup>†</sup> 松澤 敏晴<sup>†</sup> 南 洋一<sup>†</sup>

Measuring System for Diffusion Length of Photoactive Compound in P. E. B. Process

Atsushi SEKIGUCHI<sup>†</sup>, Yoshihisa SENSU<sup>†</sup>, Toshiharu MATSUZAWA<sup>†</sup>, and Youichi MINAMI<sup>†</sup>

あらまし ホトレジストの露光後バーク (P. E. B.) 特性を明らかにするため、現像速度測定装置を利用したホトレジストの P. E. B. プロセスにおける感光剤の拡散長の推算方法について報告する。P. E. B. 温度 90°C, 100°C, 110°C, 120°C について超高解像性 i 線ホトレジスト THMR-iP 3000 (東京応化工業社製) の P. E. B. プロセスにおける感光剤の拡散長を推定した。得られた値をホトレジスト形状シミュレータ PROLITH/2 に入力し、形状計算を行った。波長 365 nm, NA=0.5, コヒーレンスファクタ 0.6 の条件で 0.4 μm ラインスペースのパターンのベストフォーカスおよび、-0.6 μm, +0.4 μm デフォーカスにおけるレジスト形状を計算し、更に SEM 観察結果と比較し、本推定計算の方法の妥当性を検討した。その結果、シミュレーション結果と実測結果はほぼ一致しており、本推定計算の方法が妥当であることが確かめられた。

キーワード ホトレジスト, 現像速度, 拡散長, 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

半導体集積回路の設計寸法は、サブハーフミクロンのレベルまで微細化が進んで来ている。その進化の主役は、縮小投影光学系の短波長化, 高 NA 化によるところが大きい [1]。しかし、単一の波長を用いて露光を行う縮小投影方式のリソグラフィプロセスにおいては、定在波効果が問題となる。この効果に起因する最大の問題点は、ホトレジスト膜厚が変動した場合、膜内に吸収される光エネルギーが変動し、これによって現像後のホトレジスト寸法が大きく変動することであった [2]。

そこで、このような寸法変動を押さえ、更に解像度を向上させるために、露光後バーク (Post Exposure Bake : 以降 P. E. B. と記述) によってレジスト膜内の感光剤を拡散させ、レジスト深さ方向の現像速度分布の平滑化を図ることが必要となった [3]。

図 1 に g 線レジスト OFPR-800 および i 線レジスト THMR-iP 3000 (共に東京応化工業社製) でのレジスト深さ方向現像速度分布の比較を示す。OFPR-800

は、通常 P. E. B. を必要としないレジストであり、レジスト深さ方向に現像速度が周期的に変化する現象 (いわゆる定在波効果) が存在していることがわかる。しかし、THMR-iP 3000 は、P. E. B. プロセスを不可欠とするレジストであり、P. E. B. 処理を行うことで定在波効果が著しく減少していることがわかる。

リソグラフィシミュレーションでは、この P. E. B. の効果は拡散モデルによって説明されている。例えば Bernard [4] は次のような拡散方程式を利用した。

$$\partial\rho/\partial t = D\nabla^2\rho \quad (1)$$

ここでは、 $\rho$  は規格化されていない感光剤の濃度、 $\sigma$  は拡散長、 $t$  は拡散時間である。微小時間  $\Delta t$  と拡散係数  $D$  の間には、

$$\sigma = 2D\Delta t \quad (2)$$

の関係がある。しかし、拡散長  $\sigma$  は直接求めることが困難で、シミュレーションの形状が実測の形状に最も良く一致する  $\sigma$  をもって拡散長と見なすのが一般的である。これまでのところ、P. E. B. における感光剤の拡散長を実測し、形状シミュレータに入力して形状シミュレーションを行い、SEM 観察結果と比較した報告はない。

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 [5] を利用して、P. E. B. プロセスにおけるホ

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

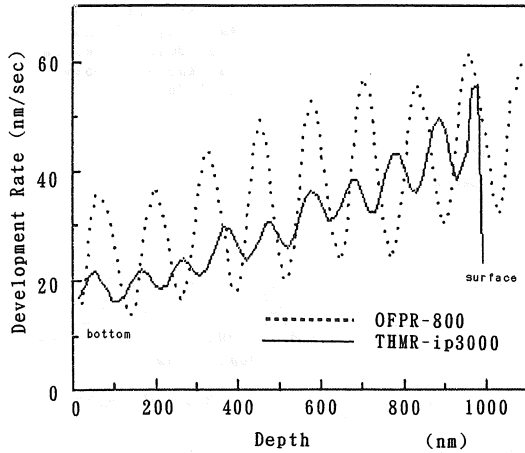


図1 OFPR-800とTHMR-ip3000の深さ方向現像速度の比較

Fig.1 Comparison between OFPR-800 of rate in depth direction and THMR-ip3000 of rate in depth direction.

トレジストの感光剤の拡散長を推算するシステムを開発した。これを用いて、超高解像性i線ホットレジストの異なるP. E. B. 温度に対する感光剤の拡散長を推算し、それぞれの値を形状シミュレータPROLITH/2 [6]に入力し、形状シミュレーションを行って実測結果と比較した。これにより、本推定計算の手法の妥当性に関して検討したので報告する。

## 2. 測定の原理

図2に測定方法のフローを示す。まずはじめにホットレジストの深さ方向の現像速度分布を測定する。この測定には先に我々が開発したレジスト現像速度測定システム [6]を用い、あらかじめ何種類かの露光量で露光したサンプルにP. E. B.を施し、ホッ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)に格納する。拡散長の推定計算を行うソフトウェアDLC(Diffusion Length Calculator)から現像速度測定装置のソフトウェアにアクセスして読み出し、拡散長の計算を行う。P. E. B.を施したサンプルのレジスト深さ位置における現像速度分布データをMackの現像速度式 [7]を用いて感光剤濃度分布に変換する。この際、Mackの現像速度式が必要となるので、既に報告したホットレジスト現像パラメータ測定システム [8]を用いてあらかじめ測定しておく。

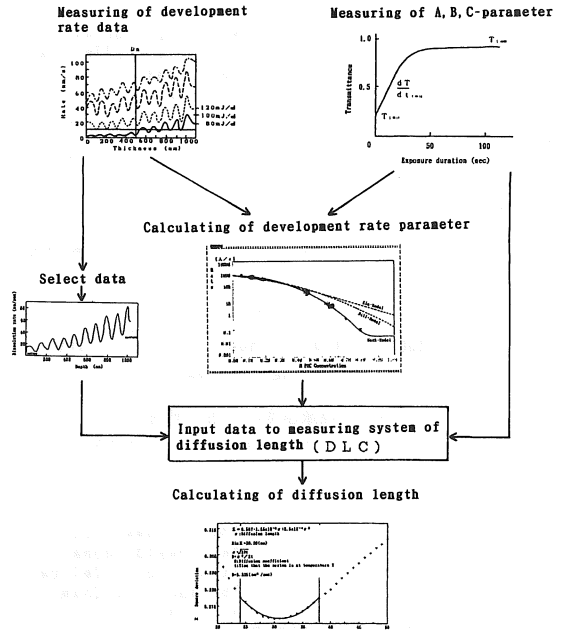


図2 拡散長算出方法の操作フロー  
Fig.2 Flowchart of calculating diffusion length.

これとは別にレジスト深さ位置における感光剤濃度分布を計算で求めておく。この際、ホットレジストの感光パラメータ $A, B, C$ が必要となるので、ホットレジスト感光パラメータ測定装置 [9]を用いて、あらかじめ感光パラメータを測定しておく。後者の計算において拡散長を変化させながら、これら二つの方法で求めた感光剤濃度の差(残差)を計算し、残差の総和を最小にする値をもって拡散長の推定値とする。

## 3. 拡散長の推定方法

ある露光量におけるP. E. B.を施した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(図3)。これに対して、ある露光量におけるP. E. B.を施した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。そのため、便宜的に以下に示す方法でレジスト膜中の任意の深さ $d$ における感光剤の濃度 $M_{ov}(d)$ を求める。すなわち、Mackの現像速度式 [7]を用いてレジスト深さ方向現像速度分布をP. E. B.後の感光剤濃度分布 $M_{ov}(d)$ に変換する(図4)。

一方、別途深さ方向における感光剤濃度分布 $M_{sm}(d)$ を計算で求める。これは、平坦な境界をもつ

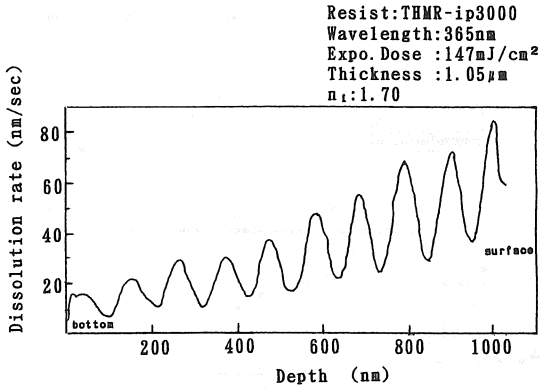


図3 深さ方向現像速度の分布 (実測値)  
Fig. 3 Distribution of development rate (Observed)

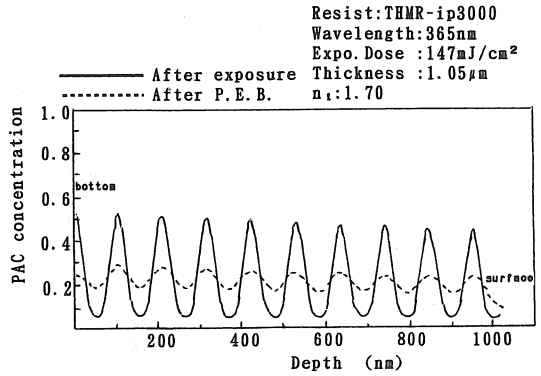


図5 計算により求めた深さ方向の規格化感光剤濃度の分布  
Fig. 5 Normalized PAC concentration distribution in depth direction (Simulated)

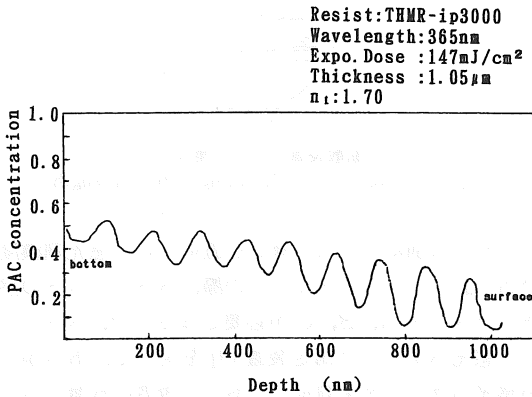


図4 実測現像速度から求めた深さ方向の規格化感光剤濃度の分布  
Fig. 4 Distribution of normalized PAC concentration (Converted data)

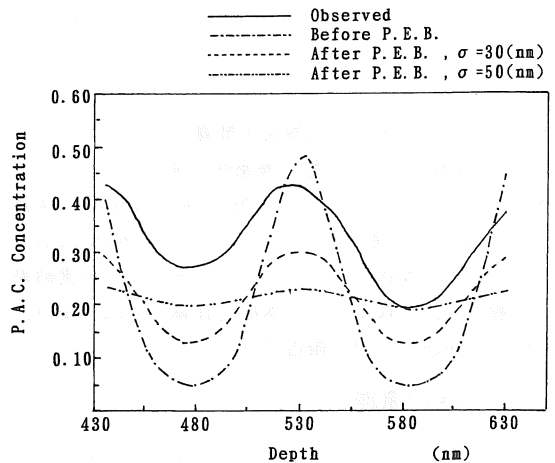


図6 実測による深さ方向の感光剤濃度分布と計算による深さ方向の感光剤濃度分布の比較  
Fig. 6 Comparison of observed PAC concentration and simulated PAC concentration in depth direction.

複数の材料からなる多層の薄膜に単色の平面波が入射した系を仮定し、Dillらのモデル [10] に従って、任意の時刻における感光剤の濃度  $M$  の深さ方向の分布を求めることにより得られる。

ここで、深さ  $j$  層における複素屈折率は、感光パラメータ  $A$ ,  $B$  および感光剤濃度  $M$  を用いて以下のように示される。

$$n_j = n_j - i \frac{\lambda(A \cdot M_j + B)}{4\pi} \quad (3)$$

そして、感光剤は光反応により崩壊し、その濃度  $M$  が時間  $t$  と共に次式に従って変化する。

$$\frac{\partial M_j}{\partial t} = -C \cdot I_j \cdot M_j \quad (4)$$

更に、P. E. B. の効果は、感光剤の熱拡散が支配的で

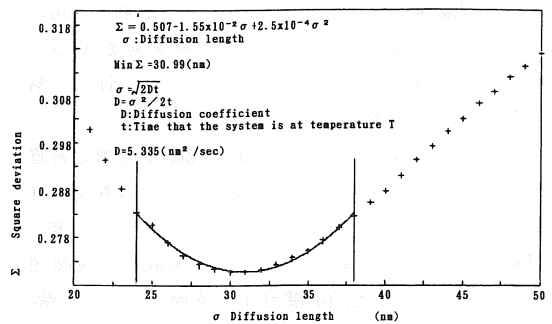


図7 残差と拡散長の関係  
Fig. 7 Relationship between square deviation and diffusion length.

あると考え、レジスト深さ方向に対して1次元拡散モデルを導入し、感光剤をレジスト深さ方向に拡散させて  $M'_{sm}(d)$  を求める (図5)。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial d^2} \quad (5)$$

但し、 $\rho$  は規格化されていない感光剤濃度、 $D$  は拡散係数、 $d$  は深さ座標、 $t$  は拡散時間である。

後者の計算において拡散長を変化させながら  $M'_{sm}(d)$  を求め、先に述べた実測の深さ方向感光剤濃度分布  $M_{ov}(d)$  と比較し (図6)、この二つの感光剤濃度分布  $M_{ov}$  および  $M'_{sm}$  の差 (残差) を計算し、残差の総和を最小にする値をもって拡散長の推算値とする (図7)。

### 4. 実験方法

異なる露光量における深さ方向の現像速度の測定を行う。測定条件は以下のとおりである。

ベアSi基板上にi線ホットレジストTHMR-iP 3000 (東京応化工業社製) を1.05  $\mu\text{m}$  の厚さに塗布した。プリベークは80°Cで90秒、P. E. B. は90°C、100°C、110°C、120°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は0.60である。露光量は、50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  から800  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  とした。また、現像液は水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液 (23°C) を用いてディップ方式で行った。

## 5. 実験結果および考察

### 5.1 拡散長の推算値

図8に  $E_{th}$  で規格化した露光量 (露光量  $E_{dose}$  を、現像時間60秒においてレジストが消失する露光量いわゆる  $E_{th}$  で規格化した値: 以降  $E_{dose}/E_{th}$  と記述する) に対する拡散長を異なるP. E. B. 温度に対して示す。P. E. B. 温度により多少の差はあるが、 $E_{dose}/E_{th} = 0.7 \sim 0.9$  にかけて拡散長は徐々に上昇し (図8斜線左部分)、 $E_{dose}/E_{th} = 1.0$  以上ではほぼ一定となる。このことから  $E_{dose}/E_{th} = 0.7 \sim 0.9$  の範囲では、拡散長が露光エネルギーに依存することがわかった。しかし、通常のパターンニングにおいては、 $E_{dose}/E_{th} = 1.0$  以上の

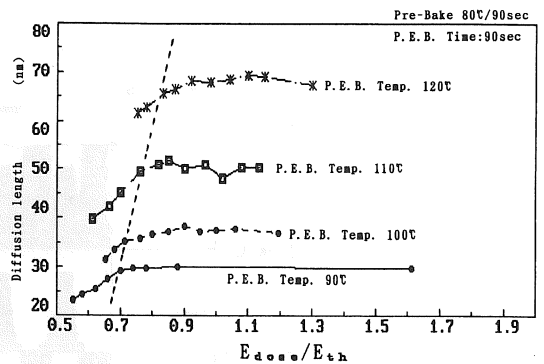


図8 拡散長と規格化露光量 ( $E_{dose}/E_{th}$ ) の関係  
Fig. 8 Relationship between diffusion length and  $E_{dose}/E_{th}$ .

表1 異なるP. E. B.温度における拡散長および拡散係数の推算値

Table 1 The estimated value of diffusion length and diffusion coefficient by different P. E. B. temperatures.

(1) Pre-Bake Temp. 80°C (Pre-Bake Time=90 s, P. E. B. Time=90 s)

P. E. B. Temp. (°C)	Diffusion length (nm)	Diffusion coefficient (nm <sup>2</sup> /s)
90	29.8	4.93
100	37.6	7.85
110	49.7	13.72
120	68.7	26.20

(2) Pre-Bake Temp. 90°C (Pre-Bake Time=90 s, P. E. B. Time=90 s)

P. E. B. Temp. (°C)	Diffusion length (nm)	Diffusion coefficient (nm <sup>2</sup> /s)
100	32.7	5.94
110	39.1	8.49
120	53.8	16.80

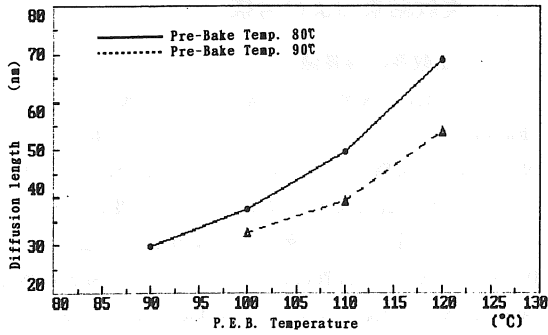


図 9 P. E. B. 温度と拡散長の関係  
Fig. 9 Relationship between diffusion length and P. E. B. temperatures.

露光量を必要とする。そこで、今回は拡散長が一定となる  $E_{dose}/E_{th}=1.0$  の場合の拡散長を用いて形状シミュレーションの検討を行うこととした。表 1 および図 9 に異なる P. E. B. 温度に対する拡散長および拡散係数の推算値を示す。

5.2 各 P. E. B. 温度における拡散長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 P. E. B. 温度における拡散長の推算値を用いて、形状シミュレータ PROLITH/2 により、 $0.4 \mu\text{m}$  ラインスペースパターンでのベストフォーカスおよび  $-0.6, +0.4 \mu\text{m}$  デフォーカスにおける現像後のパターンの形状をシミュレートした。ここで、プラス

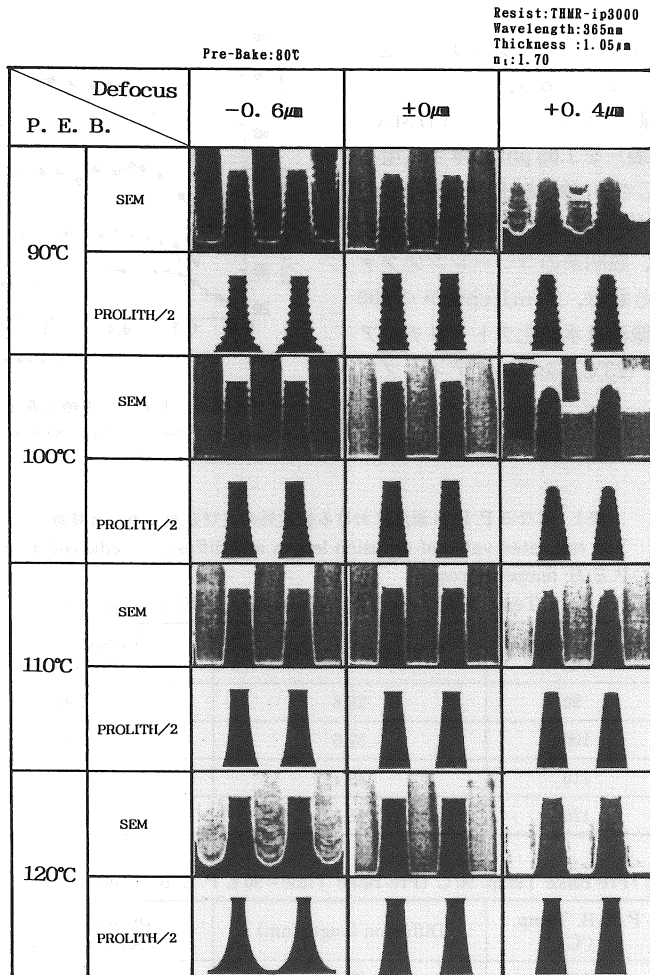


図 10 SEM 観察結果とシミュレーション結果の比較  
Fig. 10 Comparison between actual resist profiles observed by SEM and simulated profiles.

のデフォーカス値は、レンズとレジスト表面が近づく方向で焦点がずれ、マイナスのデフォーカス値はこの逆方向に焦点がずれることを示す。検討に用いた THMR-iP 3000 の  $A, B, C$  パラメータおよび現像パラメータは、実測した以下に示す値を用いた。

〈 $A, B, C$  パラメータ〉

$$A=0.5584 \quad (\mu\text{m}^{-1})$$

$$B=0.1638 \quad (\mu\text{m}^{-1})$$

$$C=0.00850 \quad (\text{cm}^2/\text{mJ})$$

〈Mack の現像パラメータ〉

$$R_{\text{max}}=65.5 \quad (\text{nm}/\text{s})$$

$$R_{\text{min}}=0.02557 \quad (\text{nm}/\text{s})$$

$$n=5.0$$

$$M_{\text{th}}=0.30$$

また、 $i$  線の波長におけるホトレジストの屈折率は、 $n_i=1.70$  とした。

シミュレーション結果と SEM 観察結果の比較を図 10 に示す。

90°C の P. E. B. 条件では、SEM 観察においてパターン側の側壁に定在波が認められる。また、 $-0.6 \mu\text{m}$  と  $+0.4 \mu\text{m}$  のデフォーカスでは、基板まで現像が進行せず、パターンが解像していない。シミュレーション結果でも、強い定在波が認められる。また、 $-0.6 \mu\text{m}$  デフォーカスではパターンは解像しているものの、基板付近で裾を引いた形状を呈している。

100°C の P. E. B. 条件では、SEM 観察結果においてパターン側の側壁の定在波は減少している。

110°C の P. E. B. 条件では、パターン側の側壁の定在波はほぼ消失している。シミュレーション結果でも同様の結果が得られている。

120°C の P. E. B. 条件では、パターン側の側壁の定在波は完全に消失している。しかし、 $-0.6 \mu\text{m}$  デフォーカスでは、再び基板付近で現像が進行せず、パターンが解像していない。シミュレーション結果でも同様にパターンが解像していないことがわかる。

SEM 観察結果とシミュレーション結果を比較した結果、パターンのプロファイルは完全には一致していないものの、パターン側壁における定在波の発生状況は良く一致することがわかった。このことから本推算方法が妥当性を有する手法であることが確かめられた。従って P. E. B. がもたらす作用としては、感光剤またはその光分解生成物の熱拡散が支配的であると言える。

## 6. む す び

レジストの現像速度測定装置を利用して P. E. B. における感光剤の拡散の拡散長を推算するシステムを開発し、最新の  $i$  線ホトレジストについて異なる P. E. B. 温度における感光剤の拡散における拡散長を求めた。また、求めた値を用いて、形状シミュレータ PROLITH/2 により形状計算を行った結果、パターン側壁の定在波の発生状況は良く一致した。このことは、本推算手法が妥当であること、および P. E. B. による効果は主に、感光剤またはその光分解生成物の熱拡散によって生ずることを示すものと考えられる。

謝辞 本研究を進めるに当たり、レジスト材料および SEM 写真を御提供下さった東京応化工業(株)の大野勇人氏、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 Technologies 社の Chris. A. Mack 氏に感謝致します。

## 文 献

- [1] 岡崎信次, “リソグラフィ技術,” 応用物理, vol. 64, no. 11, pp. 1146-1147, Nov. 1995.
- [2] T. Batchelder and J. Piatt, “Bake Effects in Positive Photoresist,” Solid State Technol., vol. 8, pp. 211-217, Aug. 1983.
- [3] E. J. Walker, “Reduction of Photoresist Standing-Wave Effects by Post-Exposure Bake,” IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-22, no. 7, pp. 464-466, 1975.
- [4] D. A. Bernard, “Simulation of post exposure bake effects on photolithographic performance of a resist film,” Philips Journal of Research, vol. 42, no. 5/6, pp. 566-582, 1987.
- [5] 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.
- [6] C. A. Mack, “PROLITH: a comprehensive optical lithography model,” SPIE Optical Microlithography, vol. 538, pp. 207-220, Feb. 1985.
- [7] C. A. Mack, “Development of Positive Photoresist,” J. Electrochem. Soc., vol. 134, no. 1, pp. 148-152, Jan. 1987.
- [8] 関口 淳, 松澤敏晴, 南洋一, “ホトレジストの現像パラメータ測定システムの開発,” 信学論 (C-II), vol. J78-C-II, no. 12, pp. 554-561, Dec. 1995.
- [9] 関口 淳, 南洋一, 松澤敏晴, 武澤 亨, 宮川久行, “ホトレ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.
- [10] F. H. Dil, 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.

(平成 7 年 11 月 30 日受付)



**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取締役。応用物理学会会員。



**扇子 義久**

昭60 中日本航空専門学校・航空整備卒。昭60 住商電子システム入社。昭61 住友ジーシーエーとの合併により移籍。自動終点検出装置の開発に従事。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。



**松澤 敏晴 (正員)**

昭50 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。昭60 工博。昭63 日立製作所退職。同年テクノフロント設立。平5 リソテックジ

ャパン設立に参加、両者を兼務し、現在に至る。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。