

フォトエッチング工程における熱分析法の利用

神野 清勝*

(昭和53年7月10日受理)

The Application of Thermoanalytical Methods to Photoetching Processes

Kiyokatsu Jinno

Many physical and chemical techniques are used in the fabrication processes of semiconductor devices exemplified with large scale integration (LSI).

Photoetching processes are of growing importance in the drive toward more complex microelectronics with smaller dimensions. The organic compounds contained photosensitive or radiosensitive materials (photoresists or electron beam and x-ray resists) are used in these processes as masking materials, and it is necessary to know the thermal characteristics of them in order to yield the high accuracy fabrication.

Meanwhile, the thermoanalytical methods are considered the best technique to know the thermal characteristics of organic materials.

The purpose of this report is to describe the application of thermoanalytical methods to the photoetching processes in the LSI fabrication. The investigations indicate that the thermoanalytical methods are very useful to select the resists materials and to establish the best treatment conditions in photoetching processes.

1. 緒 言

半導体集積回路、特に最近話題のマイクロコンピュータに代表されるLSI(大規模集積回路)の製造技術では数多くの物理的、化学的な手法が使用されており、その集大成された技術があつた小さなLSIに驚異的な機能を持たせている。例えば、これらの手法の例をあげると次のようなものがある。1)半導体基板のシリコンの結晶に関する技術、2)半導体基板の酸化技術および半導体基板中への不純物拡散技術、3)有機物の光化学および放射線化学反応の利用に基づくフォトエッチング技術、4)気相成長技術(Cheical Vapor Deposition)およびプラズマエッチング技術にみられる気-固化学反応技術、5)イオンインプランテーションなどの核物理的な技術、6)金属の電極形成に用いられる合金技術

これらの集積回路製造技術の中で有機化合物が大きな役割を果たすのがフォトエッチングの工程^{1,2)}である。フォトエッチング工程とは、Fig.1に示すように光反応性を有するあるいはその性質を付加したフォトレジストとよばれる有機高分子化合物を半導体製造基板(シリコン単結晶、酸化シリコンなど)の上に5,000Åから数μm

PHOTOETCHING PROCESS

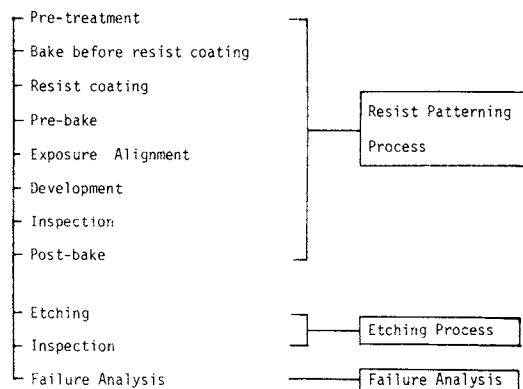


Fig. 1. Photoetching Process in LSI Fabrication

* 豊橋技術科学大学物質工学：豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1 の 1

School of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi, 440 Japan

の厚さに塗布する。ついでフォトリソマスクと呼ばれる所定のパターンが形成されたガラス板(パターンはエマルジョン、酸化鉄、クロム、酸化クロムなどで作られている)を介して光を照射しレジストに光化学反応を起こさせる。露光部と未露光部の有機溶媒などに対する溶解性の差を利用して現像処理^{4),5)}を行い、フォトリソマスク上のパターンを半導体基板上に転写する。こうして形成されたレジストパターンをマスクとしてエッチング工程を行い基板上に所定のパターンを形成する。このフォトリソグラフィ工程は集積回路、特にLSI製造においては最も重要であり、しかも化学反応が一番大きな役割をするところでもある。最近では、光に代り電子線やX線の使用が検討され、ここで用いられるレジストに要求される条件は、光または放射線による反応が容易に起り、照射後の露光部、未露光部の差が大きくしかも耐エッチング性の大きなものが望まれる。これらをよりよくするためにFig. 1に示したように多くの処理が必要とされるのである。特にベーク工程は重要である。このベーク工程が直接的に有機化合物の熱特性と関連が深いことから、条件設定やレジスト材料の選択に熱測定技術の利用が考えられる。

熱測定技術、特にTG, DTA, DSCに代表される熱分析法は、化合物の熱特性を知るのに最も有効な方法である。

しかしながら、熱分析技術を集積回路製造技術の中に応用したという報告は現在のところみあたらない。そこで著者は、レジストのベーク時の特性変化やドライエッチング時の耐エッチング性の評価に熱分析を応用した。その結果、かなり有用であることが確かめられたので紹介する。

2. 実 験

本検討で用いた熱分析装置は以下のようなものである。
 理学電機製 Model 8075型 TG-DTA装置
 Perkin-Elmer Model DSC-1型
 Dupont Model 990型 熱分析装置

プラズマエッチング時の耐エッチング性評価については3種類のドライエッチング装置を使用した。

東京応化製 OPM-100 プラズマエッチング装置
 IPC社製 2005-1813 SC プラズマエッチング装置
 東芝CDE (Chemical Dry Etcher)装置

上記のうち、前二者はプラズマ反応管内でエッチングする型であり、CDEはプラズマ発生部以外の場所でエッチングするものである。

その他、SEM(Scanning Electron Microscope)観察は、日本電子製JSM-5A型、膜厚測定はTaylor-Hobson Taly-Step、寸法測定はオリンパスOSM-2

型測微計を用いて行い日立-Perkin-Elmer 225型赤外分光光度計、Perkin-Elmer Model 900型ガスクロマトグラフを使用した。

測定用試料は、2インチのシリコン(100)半導体基板上にレジストを5.00nmから1.5 μ m程度にスピナーにより回転塗布し、プリベーク後、露光処理を行い、現像により目的のパターンを形成(一部での評価ではパターン形成はしていない)、種々の評価を行った。熱分析用の試料は、シリコンウエハーから機械的にレジストをはがして作製した。

評価に使用したレジストは、フォトリソマスクとして、東京応化製OMR-83(ネガ型)、OFPR-2(ポジ型)、電子線レジストとしては、atactic PMMA (Polymethyl methacrylate), syndiotactic PMMA, isotactic PMMA, Mead Chemical製PBS (Polybutene-1 sulfone), COP (Polyglycidylmethacrylateとethylacrylateの共重合体)、およびPt-BuMA (Poly tert-butylmethacrylate)である。

3. 結果と考察

3.1 プラズマエッチング時の耐エッチング性と熱特性との関係

最近ドライエッチング技術、特にプラズマエッチング^{6~11)}技術の使用がLSI製造工程においては一般化している。この方法は、目的とした半導体基板のエッチングをガスプラズマによって発生する反応活性種を用いて行うものであり、シリコン化合物のエッチングには、CF₄とかCF₄とO₂の混合ガス、アルミニウムのエッチングにはCCl₄ガスが用いられる。しかしこのエッチング時には、マスクとして用いているレジストもエッチングされるため、レジストの耐エッチング特性を知ることは目的パターンの加工精度を向上させるのに必要である。例えば、必要な加工精度は4 μ m幅に対して $\pm 10\%$ (0.4 μ m)程度である。

ここではまずネガ型フォトリソマスクの熱特性とCF₄ガスプラズマ下でのエッチング速度との関係を測定した¹²⁾。エッチング速度に最も効果のある処理工程はポストベークとよばれる熱処理工程であるので、このポストベーク条件と熱分解開始温度(TGにて測定)およびプラズマ下でのエッチング速度との関係をTable 1に示した。ポストベーク処理温度の高いもの程レジストのエッチング速度は小さくなるが、この傾向は熱分解開始温度が上昇するという結果とよく一致している。つまりプラズマ下でのレジストのエッチングは、有機化合物の熱分解反応によるところが大であり、ポストベーク温度を高くして熱的に安定な状態にすればエッチング速度を小さくできる。

Table 1 Influence of Post-Baking on Negative Photoresists (OMR-83) Etch Rate and Initial Decomposition Temperature

Post-Baking Conditions	Etch Rate of OMR-83 Etch Rate of Poly-Si	Initial Decomposition Temperature, $t/^\circ\text{C}$
R.T.	1.00	145
50°C, 20 min	0.82	—
100°C, 20 min	0.45	156
150°C, 20 min	0.38	170
200°C, 20 min	0.09	200

この結果、フォトレジストをマスクとして用いるプラズマエッチングでの加工精度の向上が熱分析による結果から予測できることが明らかとなった。

次に電子線レジストの場合について検討した¹⁹⁾。この場合のプラズマエッチングは、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ガスプラズマを用いてプラズマ発生部以外の場所¹⁴⁻¹⁶⁾でエッチングする型の装置で行ったが、耐エッチング性の評価には、フォトレジストの場合と比較して大きな差はない。

評価した電子線レジストは前述したPMMA 3種、

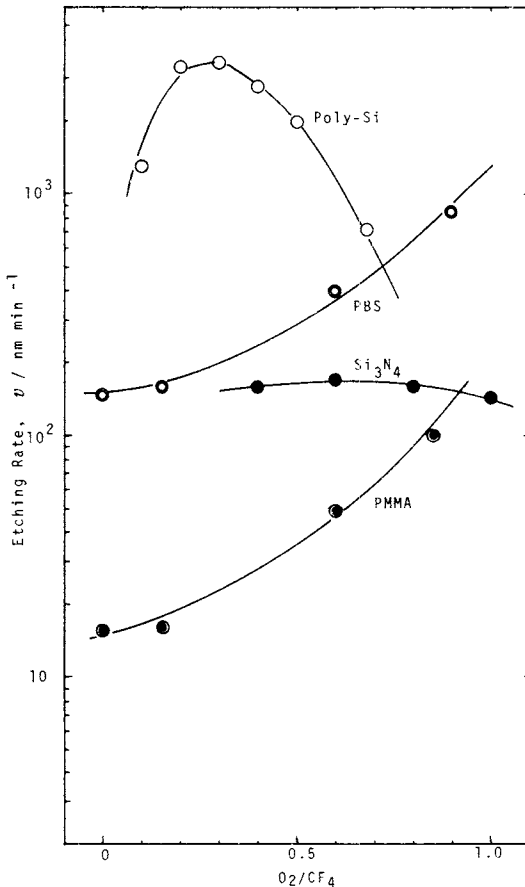


Fig. 2. Etch Rate v.s. O_2/CF_4 Concentration Ratio in Chemical Dry Etching System.

PBS, COP, Pt-BuMAである。

Fig. 2に CF_4 と O_2 の混合比を変化させた時のエッチング速度の変化例を示した。これを見ると電子線レジストのエッチング速度は、酸素量が多くなると大きくなる。例えばatactic PMMAでは、酸素添加がない時に対して、 $\text{O}_2/\text{CF}_4 = 1.0$ では約10倍のエッチング速度となる。この原因は酸素による分解反応の寄与が大きいからである。例えば、このFig. 2から、多結晶シリコン、窒化シリコンのエッチングにPBSはマスクとして使用できないといえる。

種々の電子線レジストの耐エッチング性の違いはTable 2に明確に示されている。ある一定の O_2/CF_4 比のもとでは、レジストのエッチング速度は $\text{PBS} > \text{COP} \approx \text{PMMA} > \text{Pt-BuMA}$ の順に大きくなる。

一方、DSC測定による各々のレジストのガラス移転温度(T_g)および分解開始温度をTable 3に示す。DSC測定の例をFig. 3に示した。これはsyndiotactic PMMAの場合である。

これらの結果から、電子線レジストの耐ドライエッチング性はフォトレジストの場合と同様に各々のレジストの熱特性、 T_g および分解開始温度と大きな相関性があり、熱的に安定なもの程、耐エッチング性が大きいことが確かめられた。

さらに、現在レジストのエッチング後の除去工程に酸素プラズマを用いることが多いので、この酸素プラズマによるレジストの除去速度についても検討した。結果がFig. 4である。

Table 2 Etch Rate of Various Electron Beam Resists In Chemical Dry Etching System

Electron Beam Resists	Etch Rate, $v/\text{nm min}^{-1}$	
	$\text{O}_2/\text{CF}_4 = 0.3$	$\text{O}_2/\text{CF}_4 = 0.6$
PBS	100	200
COP	30	50
atactic PMMA	40	60
Pt-BuMA	6	15

Table 3 Thermal Characteristics of Electron Beam Resists Obtained by DSC Measurements

Resist	T_g	Initial Decomposition Temperature, $t/^\circ\text{C}$
atactic PMMA	138	250~255
syndiotactic PMMA	130	300
isotactic PMMA	76	260
COP	140	210
Pt-BuMA	130	340, 330
PBS	98	148

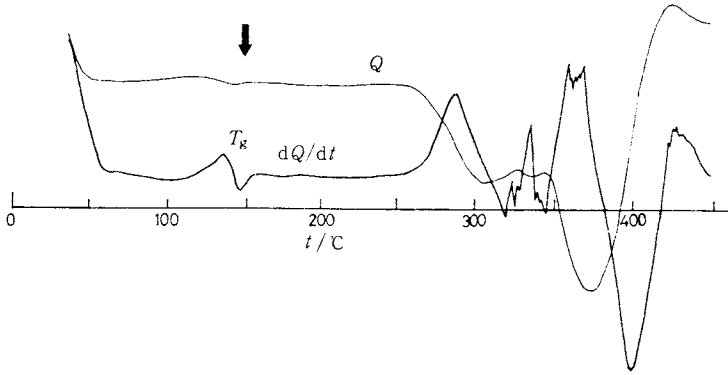


Fig. 3. DSC Thermograms of Syndiotactic PMMA (Heating Rate 20°C/min.)

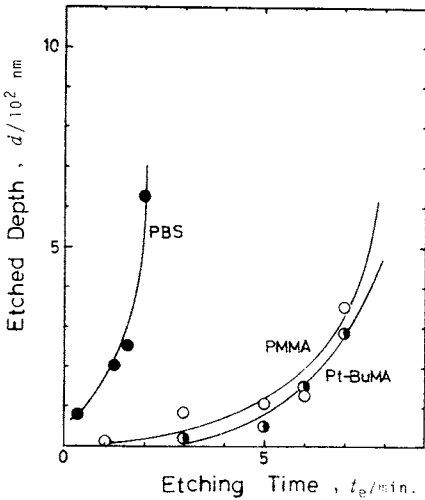


Fig. 4. Etch Rate of Electron Beam Resists by O₂ Plasma

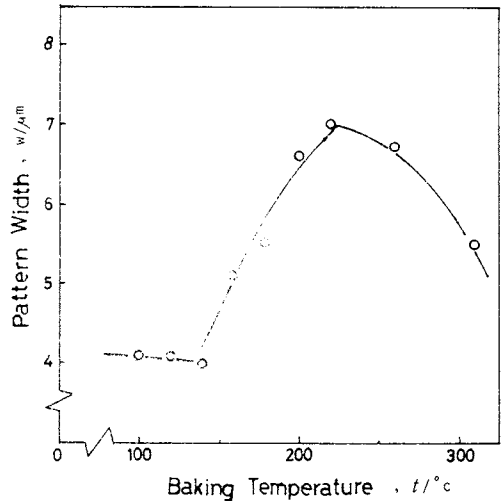


Fig. 5. Dependence of Line-Width on Post-Baking Temperature for OFPR-2

酸素プラズマによるレジストの除去速度はPBS>PMMA Pt-BuMAの順に大きく、Table 2, 3の結果と一致しており、酸素プラズマによる除去の容易さも熱安定性と相関していることがわかった。

3.2 ベーキング時のレジスト特性の変化と熱分析測定結果との関係

LSIのパターン微細化が進むにつれて用いるフォトリソレジストもネガ型から高解像能であるポジ型に移行しつつあるが、ポジ型のフォトリソレジストは、基本的にフェノール樹脂がベースであるため、耐エッチング性、耐熱性に乏しい欠点がある。耐エッチング性はポストベーク温度を高くすることでかなり改善できるがこの上限温度がどれ位かを決定することがプロセス的には必要である。Fig. 5に示すように、レジストのパターン寸法は、ポストベーク温度の上昇とともに広がる傾向がある¹⁷⁾。この

例では約140°Cがその変位開始点である。ここでは、熱分析技術を用いてこの変位がどのような化学反応に起因しているかを明らかにすると同時に、寸法測定やSEM観察を行なわないでDSC測定のみでポストベークの上限温度が決定できることを示す。Fig. 5に対応するレジストの断面形状のSEM観察結果をFig. 6に示した。明らかにレジストが化学変化によりフローしていることが予想できる。Fig. 7はこのレジストのDSC曲線である。120~160°Cに大きな発熱ピークがあり、これがパターン幅の変化と一致していることがわかる。

一方、赤外吸収スペクトルの測定によりPh-C-O-C-Ph基がこの温度付近で生成することが認められた。

Kissinger¹⁸⁾はDTAを用いて化学反応の活性化エネルギーを算出する方法を提案しているが、それによってDTA測定結果を用いてこの変位の活性化エネルギーを

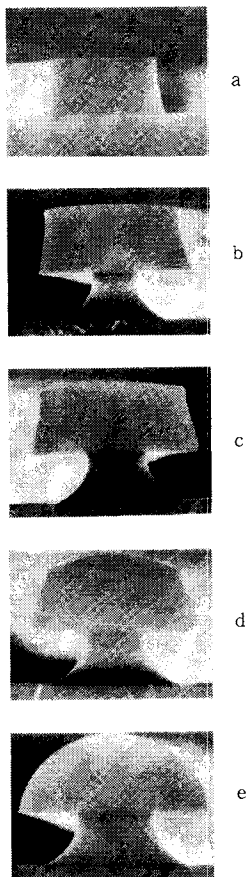


Fig. 6. SEM Photographs of the Cross Section of a 4 μm Wide Line (after a period of 20 minutes baking)
 a. no baking. The magnification is different from the others, and no baking was done.
 b. 100°C c. 120°C d. 140°C e. 160°C

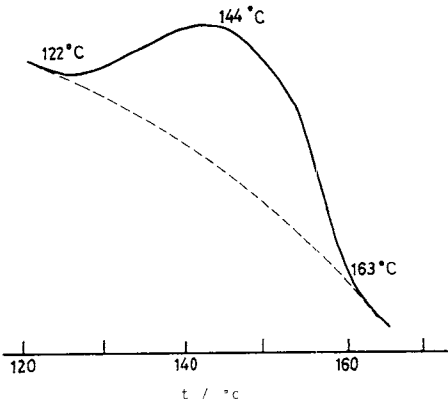


Fig. 7. DSC Thermogram of OFPR-2 (Heating Rate 5°C/min.)

Table 4 Data Obtained by the Use of Kissinger's Method for Evaluation of Kinetic Parameters for the Thermal Reaction of Positive Photoresist

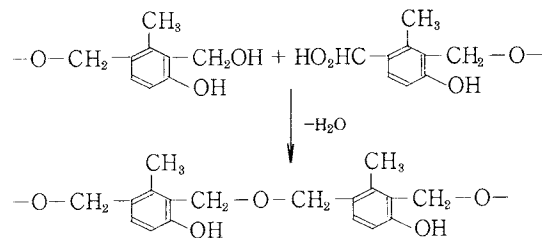
Heating Rate $\phi / K \text{ min}^{-1}$	Peak Temperature T_m / K	$\ln [(\phi / T_m^2) / K^{-1} \text{ min}^{-1}]$	T_m^{-1} / K^{-1}
5	414	2.92×10^{-5}	2.42×10^{-8}
10	421	2.38	5.64
20	435	2.30	10.56
30	447	2.24	20.00

Table 4 と次式により求めたところ 79.9 kJ/mol という値を得た。

$$d(\ln(\phi/T_m^2)/d(1/T_m) = E/R$$

ここで ϕ は昇温速度, T_m は DTA のピーク温度, E は活性化エネルギー, R は気体定数である。

この値は Katovic^{19,20)} らが下に示すような化学反応の活性化エネルギーが 77.4 kJ/mol であると報告していることとよく一致し, 赤外吸収スペクトルの結果とも考え合わせると, フェノール樹脂の脱水縮合によるジフェニルエーテル結合の形成がこの温度で起っていることがわかった。この化学変化がレジストの寸法変化, 形状変化の原因であると確認できた。また熱分解ガスクロマトグラフィーによりこの温度付近で H₂O がかなり発生することが確かめられうらづけとなった。



このように DSC, DTA 測定によってフォトレジストのベーキング処理工程での変化が明らかにされたと同時に, 寸法測定や SEM 観察をせずにレジストの DSC 測定を行うだけでポストバークの温度の上限が決定できるためプロセス条件設定がより容易に行うことができることが明らかにされた。

4. 結 語

TG, DTA, DSC などの熱分析技術を用いることによって半導体集積回路製造技術の中の最も重要な工程であるフォトエッチングプロセスでの条件設定や, 最適なレジスト材料の選択が容易に行うことが明らかにされた。

熱分析技術の半導体集積回路製造工程での利用は, ここで示したフォトエッチング工程以外にパッケージ材料の検討にもみられるが, さらに今後数多くの検討がなさ

れると確信する。

文 献

- 1) H. G. Hughes, and M. J. Rand, "Etching for Pattern Definition." ECS soft bound series. (1976).
- 2) 橋岡清威, 二瓶公志, "フォトエッチングと微細加工", 総合電子出版(1977).
- 3) "Photopolymers: Principles, Processes and Materials" Regional Technical Conference of the Society of Plastic Engineers, Inc. (1976).
- 4) M. Hatzakis, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1033 (1969).
- 5) L. Thompson, *Solid State Technology*. p. 27, July (1975).
- 6) R. A. H. Heinecke, *Solid State Electron.* **18**, 1146 (1975).
- 7) L. Zielinski and G. C. Schwarz, Abstracts **75-1**, p.117, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Spring Meeting, Toronto, Canada, May 11-16, (1975).
- 8) H. A. Clark, *Solid State Technology* p. 51, September (1976).
- 9) A. Jacob, *Solid States Technology* p. 19, November (1976).
- 10) K. Jinno, H. Kinoshita and Y. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1258 (1977).
- 11) K. Jinno, H. Kinoshita and Y. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.* **125**, (5), (in press).
- 12) 神野清勝, 松元保男, 猪股末吉, 電気化学および工業物理化学, **44**, 204 (1976).
- 13) K. Jinno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**, (7), (to be published).
- 14) Y. Horiike and M. Shibagaki, in Proceedings of 7th Conference, Solid State Devices, Tokyo (1975); Supplement, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 13 (1976).
- 15) Y. Horiike and M. Shibagaki, "Semiconductor Silicon" edited by H. Haff and E. Sistle, ECS soft bound series, 1071 (1977).
- 16) 徳田製作所CDE装置カタログ.
- 17) K. Jinno, Y. Matsumoto and T. Shinozaki, *Photographic Sci. and Engi.* **21**, 290 (1977).
- 18) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- 19) Z. Katović, *J. Appl. Polymer Sci.* **11**, 85 (1967).
- 20) Z. Katović, *ibid* **11**, 95 (1967).