

〈熱測定応用研究の頁〉

赤外分光法によるエンタルピー緩和現象の解析と、そのレジストヒータイング現象解析への応用

Infrared Spectroscopic Study on Enthalpy Relaxation and its Application to Resist Heating Phenomena

野牧辰夫*, 佐々木秀幸*, 重光文明**

1. はじめに

近年、超 LSI の高集積化・高密度化の進歩は著しく、その回路パターン形成にはサブミクロンレベルの高精度の微細加工技術が要求されている。この微細加工はレジストと呼ばれる感光性樹脂を利用したリソグラフィが要素技術となっており、レジスト物性の安定化がパターンの寸法精度、解像性を向上させる上で重要な課題となっている。

熱によってレジストの現像液への溶解速度（感度）が変化する現象が知られており¹⁾、エンタルピー緩和に関する研究などが行われてきた²⁾。著者らはレジストの感度変化の要因として、描画時に電子線などの照射によって発生する描画熱（レジストヒータイング）^{3),4)}を取り上げ、エンタルピー緩和現象との相関性を検討してきた^{5),6)}。しかしながら、従来からバルクのエンタルピー緩和過程の解析に用いられてきた DSC 法をレジスト薄膜に適用するには測定感度などの面で限界があるため、薄膜測定に有利な分光学的手法を用いることを検討した。著者らは緩和過程においてレジスト分子のコンフォメーションが変化することに着目し、IR スペクトルの変化からこのコンフォメーションの変化を定量的に把握する方法を確立するとともに、緩和エンタルピーとの相関性を明らかにした⁵⁾。本報では IR 法によるエンタルピー緩和過程の解析方法とそのレジストヒータイング現象解析への応用例を紹介する。

2. 赤外分光法によるエンタルピー緩和過程の解析

実験にはポジ型電子線レジストの poly (2, 2, 2trifluoroethyl- α -chloro-acrylate) (商品名: EBR-9)⁷⁾を用いた。Fig. 1 にその化学構造を示す。

レジストは赤外光の反射率を高めるために Au 蒸着した基板上に 0.5~2 μ m の厚さで成膜した。エンタルピー緩和過程の解析には入射角 14° の IR 反射吸収法を用いた。

EBR-9 の IR スペクトルを Fig. 2 に示す。この 2 本のヒークはいずれも C=O 基の伸縮振動に帰属される。C=O 基と C1 基が位置関係の異なる 2 モードの存在状態を取ることで、相互作用の大きさの違いによりヒークが 2 本に分かれることが知られている。そこで、

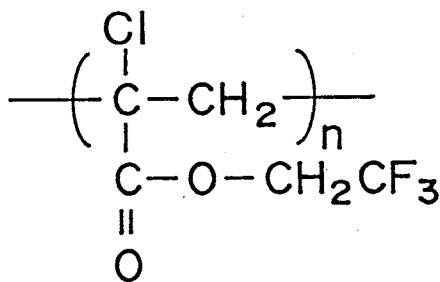


Fig. 1 Chemical structure of EBR-9.

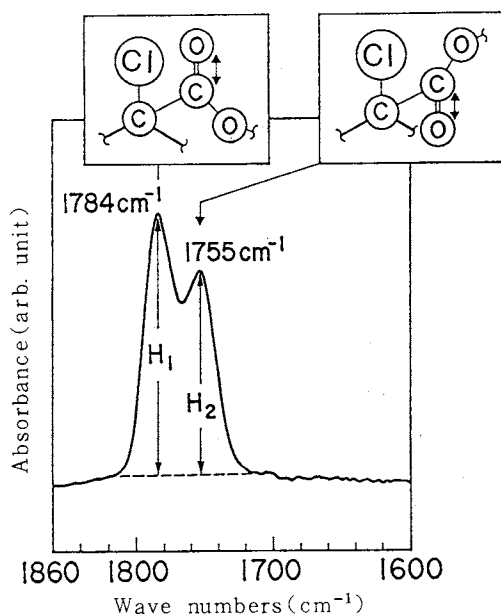


Fig. 2 IR spectrum of EBR-9⁵⁾.

* (株)東芝 総合研究所: 川崎市幸区小向東芝町 1 丁目 210

** 同 半導体事業本部

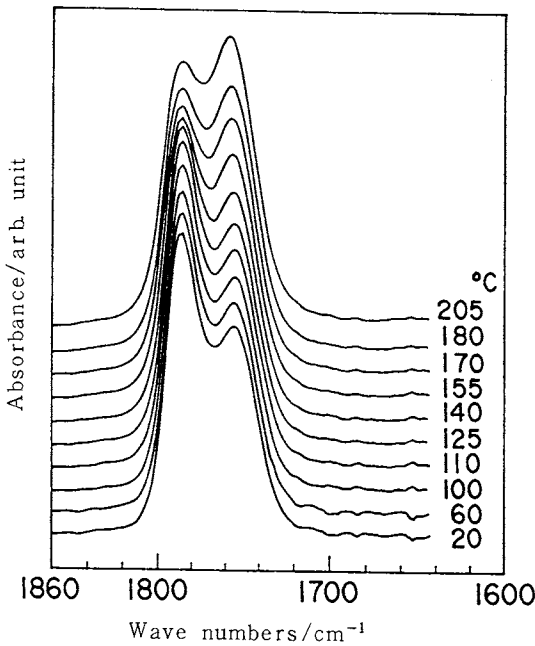


Fig. 3 In-situ IR Spectra of EBR-9 under heating⁵⁾.

この2本のピークの強度比を解析することで、主鎖のバックギングの状態を知ることができると考えた。EBR-9を加熱しながらIR測定を行い、加熱温度とピーク強度比(R) ($R=1784\text{cm}^{-1}/1755\text{cm}^{-1}$)との関係を調べた。

Fig. 3は加熱時のIRスペクトルの変化を示す。また、Fig. 4はピーク強度比Rの変化を示す。EBR-9のガラス転移 (T_g) の130°Cを超える温度から1755 cm^{-1} のピーク強度が増大し、逆に1784 cm^{-1} のピーク強度は減少した。 T_g 以上での主鎖の回転運動にともないピーク強度が変化したものであり、ピーク強度比Rが主鎖の状態を反映していることを示している。次に、DSCで得られる過剰エンタルピーとピーク強度比の相関性について調べた。EBR-9を一度180°Cから室温まで急冷処理した後、 T_g 近傍の130°Cで時間を変えて熱処理し、緩和量の異なる試料を用意し、それぞれの試料についてDSCとIR測定を行った。DSCによる過剰エンタルピーの解析は吉田らの方法⁶⁾に準じて行った。DSCにより測定した過剰エンタルピーとピーク強度比Rとの関係をFig. 5に示す。ピーク強度比Rは過剰エンタルピーと良い相関性を示しており、IR法がエンタルピー緩和過程の解析に有効な手法であることを示している。

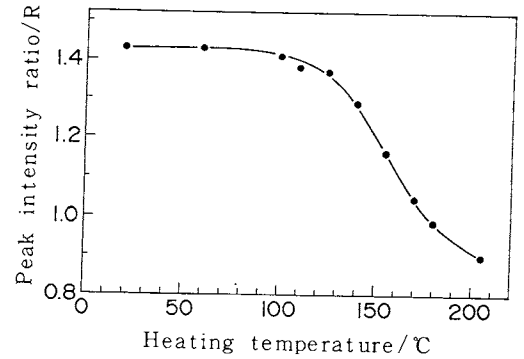


Fig. 4 Plots of peak intensity ratio derived from IR spectra of EBR-9 show in Fig. 3.⁵⁾

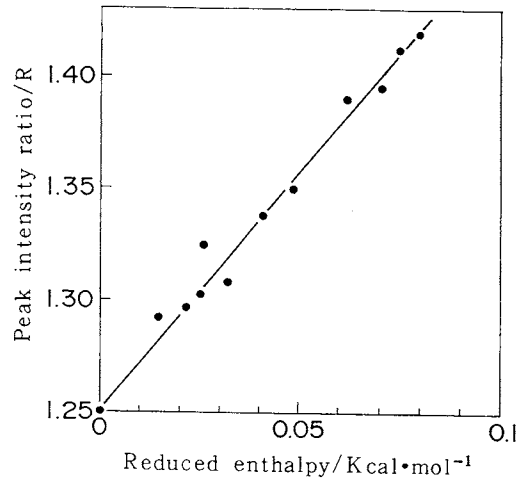


Fig. 5 Relationship between peak intensity ratio and reduced enthalpy for EBR-9.⁵⁾

3. レジストヒーティング現象解析への応用

Fig. 6は加速電圧20kVで電子線照射したEBR-9のIRスペクトルを示す。電子線照射量の増加につれ、ピーク強度が変化した。高ドーズ照射後のIRスペクトルはFig. 3で示した高温状態でのIRスペクトルに類似しており、高ドーズ照射のレジストでは高温状態での主鎖形態を保っていることが類推できる。この結果はEBR-9がレジストヒーティングにより T_g を超える温度で加熱され、その後急冷されたことを示している。スペクトルの変化は電子線照射による分解によっても生じる可能性があるが、再加熱することにより未照射の状態に復帰することからレジストヒーティングの影響であると判定できる⁶⁾。

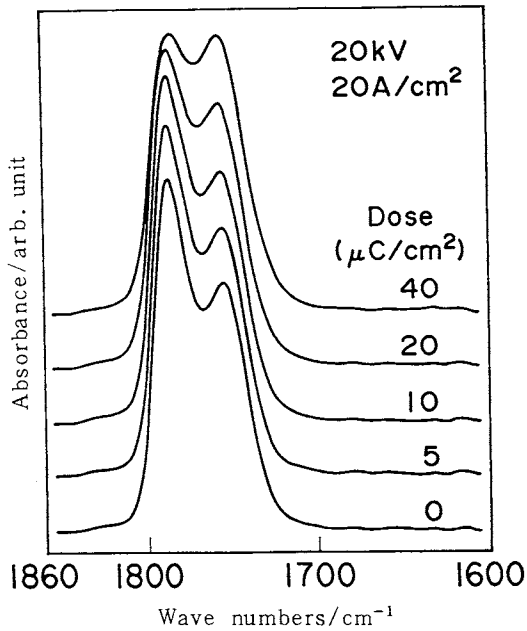


Fig. 6 IR spectra of EBR-9 exposed at various dose.⁶⁾

実際の半導体プロセスにおいてはレジストヒーティングにより見かけ上感度が高くなる現象が見られるが、この現象はヒーティング後の急冷作用が主因であることが理解できる。

4. おわりに

本報告では赤外分光法を用いたエンタルピー緩和過

程の解析法とレジストヒーティング解析への応用例について紹介した。本法はエンタルピー緩和を分子構造の変化として定量的に検出する方法であり、高感度測定法として有効であることを明らかにした。

本法を応用してレジストヒーティングの解析を行った結果、レジストは高ドーズの電子線照射によって T_g 以上の温度に加熱された後、急冷されるという興味ある結果が見出された。これらの結果からレジストヒーティングが感度変化の一因となっていることが明らかに出来た。

文 献

- 1) 白田 他, 第47回応用物理学会学術講演会, 310 (1986).
- 2) F. Shigemitsu, K. Usuda, T. Tsuchiya, T. Nomaki, Y. Kato, K. Kirita and T. Shinozaki, Proc. SPIE., 771, 77 (1987).
- 3) I. Ralph et al, 10th Int. Conf. on Electron and Ion Beam Sci & Tech., 219 (1992).
- 4) M. Muchova et al. J. Appl. Polym. Sci. 37, 817 (1989).
- 5) 佐々木秀幸, 野牧辰夫, 酒井公人, 重光文明, 加藤芳秀, 高分子論文集, 投稿中.
- 6) 野牧辰夫, 佐々木秀幸, 酒井公人, 重光文明, 加藤芳秀, 電気化学および工業物理化学 58, 7, 656 (1990).
- 7) 片岡陸雄, 電子材料 9 (1989) p. 61.
- 8) 吉田博久, 熱測定 13, 191 (1976).