

1.2 付着現象

1.2.1 はじめに

コーティング後のレジスト膜に対して、溶剤の乾燥および凝集力の増加を目的として熱処理を行う。また、各種溶液中へのレジスト膜の浸漬処理も行われる。このような過酷なプロセス履歴により、レジスト膜の性質はコーティング直後から変化し、それぞれの適応性を備えていく。コーティング後のレジスト膜に 80~325℃の熱処理を行い、表面エネルギーモデルを用いて付着性の解析を行う。特に、溶液中および大気中での付着挙動の特性の違いに注目し、要因分析を考察する。熱処理に伴うレジスト膜の表面および膜質変化について述べる。

1.2.2 感光性樹脂

ここで使用するレジスト膜は、集積回路用の微細回路パターンマスクとして重要なフォトリソ材料である。レジストには、Ag-Se 系を利用した無機材料のものがあるが、取り扱いの容易さ、および半導体表面に対する不活性さ等より、ポリマーベースの有機レジストが主体となっている。ここでは、レジストの材料構造、および光、熱に対する反応について概説する。レジスト材料は、バインダー樹脂、感光剤、溶剤の3つで構成されており、**図 1-27** に示されるような化学構造をしている。(a) のバインダー樹脂は、m-, p-クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂で構成され、メタ/パラ比 (m/m+p) は約

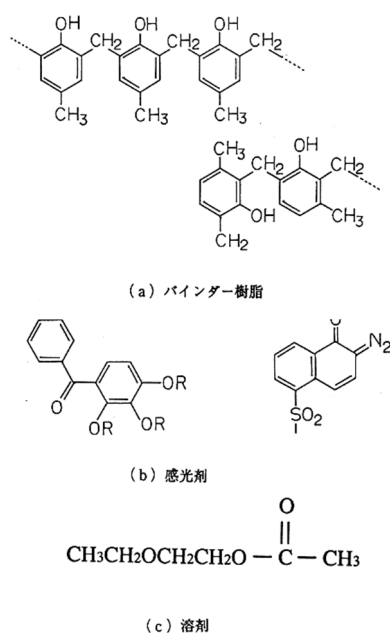


図 1-27 レジスト材料の化学構造

0.75 である。重量平均分子量 M_w も約 20000 近いものも多く、これは、現像液に対する溶解性、耐熱性に大きく影響を与える。また、(b) の感光剤は、エステル化率が約 67% のトリヒドロキシベンゾフェノンであり、このエステル化率が現像液に対する溶解性に影響を与える。(c) は ECA 溶剤である。熱処理時には感光剤中のナフトキノンジアジド基が N_2 を脱離し、露光時と同様にケテンを生じる。そして、さらにクレゾールノボラック樹脂との間でエステル結合を作り熱架橋していく。

1.2.3 水溶液中での付着解析

付着実験として、図 1-28 に示すように、強アルカリである TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 2.38% 水溶液中への浸漬テストを行った。基板材料として、Si (100) ウェハ上に 1500Å の膜厚で形成した SiO_2 膜を用いた。 SiO_2 膜表面の表面エネルギーが高いため、溶液中での接着不良を加速することとなる。スピコート法によりレジスト膜を SiO_2 膜表面に $1\mu m$ の膜厚で形成した。シランカップリング処理は行っていない。 $100\mu m$ の正方形パターンをレジスト膜へ焼き付け、現像のために TMAH 2.38% 水溶液へ浸漬した。現像後にホットプレート上で $80\sim 325^\circ C$ の各温度で 1 分間の熱処理を行った。TMAH 現像液中のレジスト膜の付着強度として、パターン剥離が生じる浸漬時間を用いた。

1.2.4 水溶液中でのレジスト膜付着性

図 1-29 は、各熱処理温度におけるレジスト膜の付着強度を示している。 $150\sim 250^\circ C$ の温度範囲で最大の付着強度を示している。レジスト膜の最適な熱処理温度は、この範囲であると言える。ここでは、表面エネルギーモデルを用いて付着挙動を解析する。図 1-30

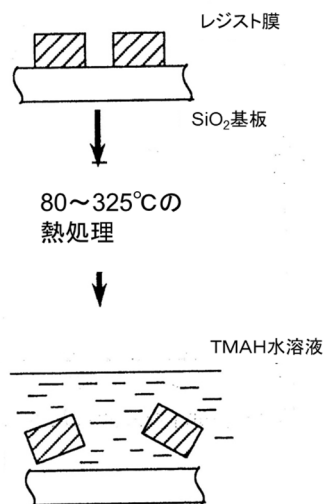


図 1-28 TMAH 水溶液中での浸漬テストフロー

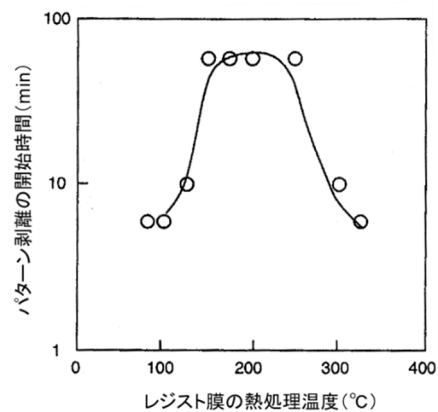


図 1-29 レジスト膜の熱処理温度と付着強度

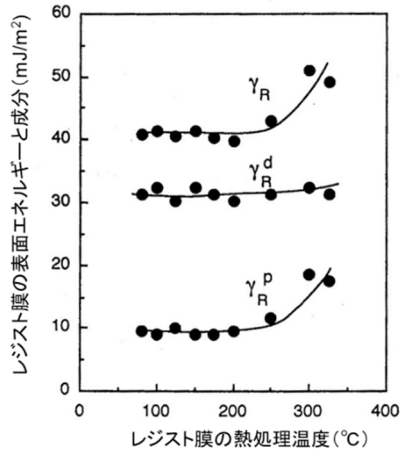


図 1-30 表面エネルギーと各成分の熱処理温度依存性

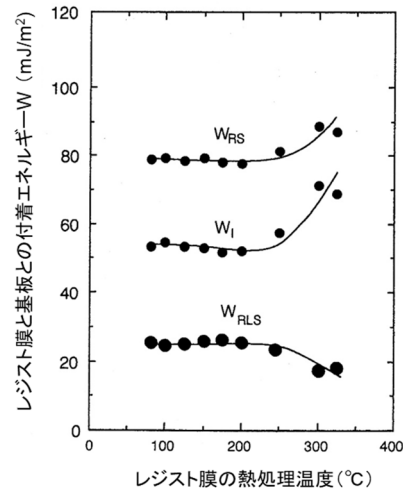


図 1-31 付着エネルギーの熱処理温度依存性

に、各熱処理温度におけるレジスト膜の表面エネルギーと成分値を示す。表面エネルギーの分散成分 γ_R^d は全温度範囲で一定であるが、極性成分 γ_R^p は熱処理温度とともに増加している。表面エネルギー γ_R も極性成分 γ_R^p と同様な変化を示している。よって極性成分は分散成分に比べ、表面エネルギーの変化に寄与している。図 1-31 は、レジスト膜と SiO_2 基板間の付着エネルギーを示している。ここで、 W_{RLS} 、 W_{RS} は、それぞれ TMAH 水溶液中と乾燥下での付着エネルギーを表す。 W_I は、レジスト膜/基板界面への溶液の浸透エネルギーを示す。付着エネルギー W は、付着仕事 (mJ/m^2) を表す。TMAH 水溶液中での付着エネルギー W_{RLS} は、 250°C まで一定となるが、それ以上では減少する。これは、浸透エネルギー W_I の増加が W_{RLS} の減少の原因となり、 W_{RS} よりも密接にかかわっている。 250°C 以上の温度では、付着エネルギーと図 1-29 の付着強度とは同様の傾向を示している。しかし、 250°C 以下の温度では付着挙動が説明できず、他の要因が支配的であると考えられる。

1.2.5 膨潤と溶解

一般的に、表面エネルギーを求める接触角法では、接触角の経時変化のない標準液を使用する。しかし、実際の付着実験に用いた TMAH 水溶液は、レジスト膜および SiO_2 膜上で接触角の経時変化を示す。すなわち、高分子表面が TMAH 水溶液中に浸漬している間に、何らかの相互作用が生じている。図 1-32 は、各熱処理温度における液滴の接触角変化を示す。エチレングリコールでは、滴下後 15~180 秒の範囲で接触角はほとんど変化していない。しかし、TMAH 水溶液では、 150°C 以下と 250°C 以上の熱処理温度において接触角の経時変化が大きい。これらの温度領域で熱処理したレジスト膜に対して、浸漬後のレジスト膜の膜厚測定を行い、膜質変化を評価した。図 1-33 は TMAH 水溶液中へ浸漬したレジ

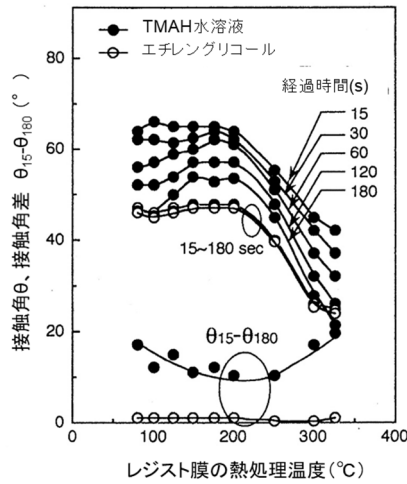


図 1-32 液滴の接触角の経時変化

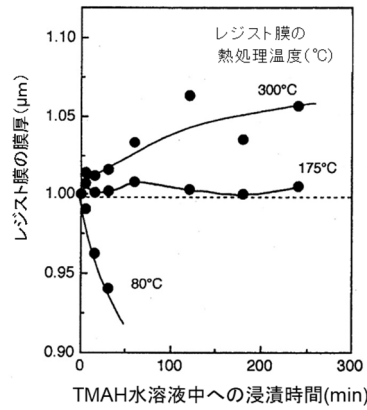


図 1-33 TMAH 水溶液中でのレジスト膜の膜厚変化

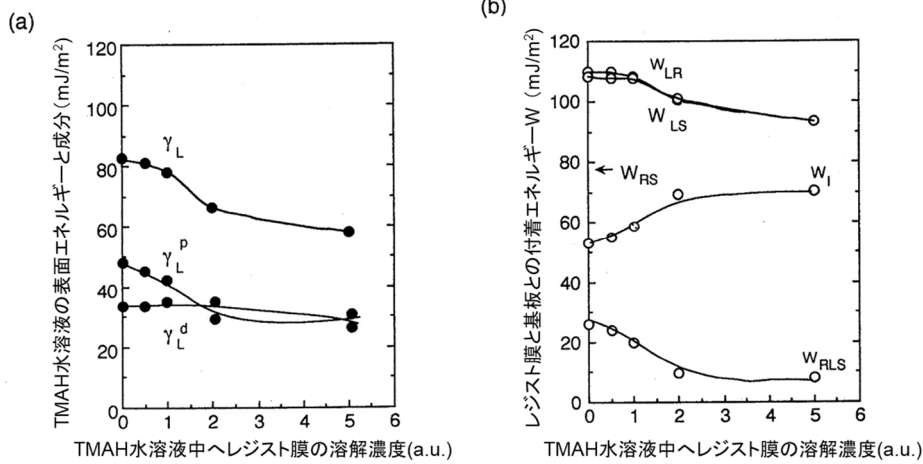


図 1-34 レジスト膜の溶解による TMAH 水溶液の表面エネルギーと付着エネルギー変化

スト膜の膜厚変化を示している。図 1-29 の付着挙動により、熱処理温度を (i) 80~150℃、(ii) 150~250℃、(iii) 250~325℃に分けた。そして、各領域より 80、175、300℃を選択した。80℃で熱処理したレジスト膜の膜厚は、浸漬時間の増加に伴い減少するが、300℃の場合は増加する。また、175℃の場合はほとんど膜厚変化がない。すなわち、レジスト膜の膜厚減少は TMAH 水溶液中への溶解を意味し、膜厚増加はレジスト膜の膨潤を示している。175℃の熱処理では、これらの反応が同時に生じたために膜厚変化が生じないと考えられる。よって、(iii) 250℃以上の熱処理後では、TMAH 水溶液がレジスト膜内へ浸透するために、図 1-32 の接触角の経時変化が説明できる。また、膨潤によってレジスト膜の凝集性が著しく低下しているため付着不良の原因となる。次に、図 1-34 (a)、(b) はレジスト膜の溶

解による TMAH 水溶液の表面エネルギー γ_L と付着エネルギー W の変化を示している。レジスト膜の熱処理温度は 80°C である。表面エネルギー γ_L はレジスト膜の溶解とともに減少する。特に、極性成分 γ_L^p の減少が主要因となる。このことより、**図 1-32**の 150°C 以下の熱処理温度での接触角の減少を説明できる。また、 SiO_2 膜、およびレジスト膜に対する TMAH 水溶液の濡れエネルギー W_{LS} 、 W_{LR} もレジスト膜の溶解量の増加とともに減少している。よって、この現象が浸透エネルギー W_I を増加させる要因となり、TMAH 水溶液中での接着エネルギー W_{RLS} の減少を説明できる。よって、**図 1-29**に示した (i) $80\sim 150^\circ\text{C}$ の熱処理温度によるレジスト膜の付着性低下を説明できる。このように、水溶液中でのレジスト膜の付着メカニズムは、膨潤や溶解などの要因が関与する。これが大気中での付着性とは異なる点である。

1.2.6 大気中での付着解析

レジスト膜の基板材料には、電子デバイス材料である SiO_2 、BPSG、 Si_3N_4 、Al、Si の各膜を用いた。 SiO_2 膜は熱酸化法で、Al膜はスパッタリング、BPSG膜と Si_3N_4 膜は CVD 法を用いて形成した。**図 1-35**には付着テスト用の試験片の構造断面図を示している。2枚の正方形の基板 ($5\text{mm}\times 5\text{mm}$)でレジスト膜を挟んだ試験片を作成した。この試験片を $80\sim 325^\circ\text{C}$ の各温度で5分間ホットプレート上で熱処理を行った。HMDSのようなシランカップリング処理は行っていない。密着力試験機を用いて試験片に剥離荷重を加えた。このときの剥離荷重は $1\sim 20\text{kg}/\text{cm}^2$ であり、実験は 25°C にて行った。この試験片が分離される荷

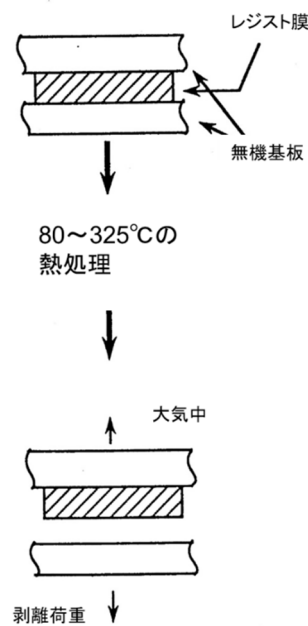


図 1-35 接着強度測定チップ

重を付着強度とした。接触角計を用いて各レジスト膜の表面エネルギーを求め、それより付着エネルギーを計算した。ここでは、分散、極性成分に加え、水素結合成分も考慮した。また、エリプソメーターを用いて $\lambda=633\text{nm}$ でのレジスト膜の屈折率を測定した。

1.2.7 大気中でのレジスト膜付着性

種々の無機基板とレジスト膜間の付着強度の熱処理温度依存性を図 1-36 に示す。付着強度は 150°C まではわずかに減少し、200°C を超えると急激に増加する。本実験で用いた試験片のすべてが同じ傾向を示し、150~200°C の温度範囲で付着強度の最小を示している。これは、図 1-29 の水溶液中での付着挙動と逆の特性である。SiO₂ 基板では比較的大きい付着力を示すが、Al 膜表面では付着強度は小さい。電子デバイス製造に実用的な付着強度を得るには、レジスト膜を約 250°C 以上で熱処理することが必要である。ここで、表面エネルギー理論を用いて付着挙動を解析する。図 1-37 にはレジスト膜の各熱処理温度における 3 成分（分散、極性、水素結合）値の変化を示している。レジスト膜の表面エネルギー γ_R は、200°C まではわずかに減少し、200°C 以上で急激に増加する。この γ_R の熱処理温度依存性は、図 1-36 の付着挙動と似ている。レジスト膜の分散成分 γ_R^d と極性成分 γ_R^p は各々 31mJ/m², 2.5mJ/m² でほぼ一定である。分散成分は表面エネルギーの 3 成分のうち一番大きい値を示すが、表面エネルギーの変動には寄与していない。しかし、水素結合成分はレジスト膜の表面エネルギー変化の原因となっている。図 1-38 には、表面エネルギーより求まる付着エネルギー W の熱処理温度依存性を示している。付着エネルギーは 200°C まではわずかに減少し、200°C 以上では急激に増加する。これは図 1-37 の表面エネルギーの挙動と同じである。分散力の相互作用 W_d と極性力の相互作用 W_p は全温度範囲において、各々

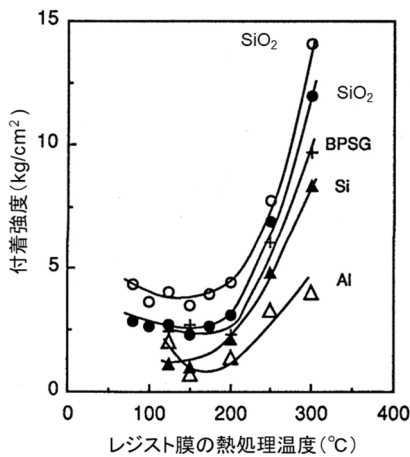


図 1-36 大気中での付着強度の熱処理温度依存性

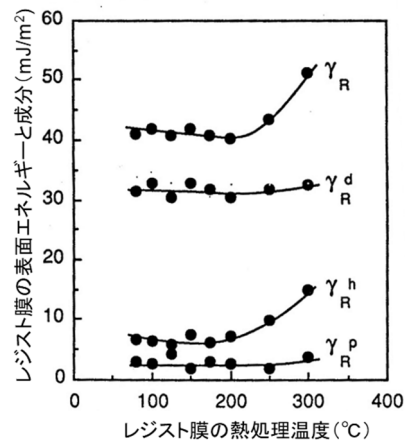


図 1-37 レジスト膜の表面エネルギー (3 成分) の熱処理温度依存性

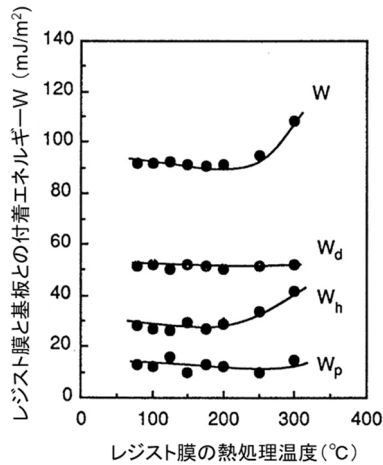


図 1-38 付着エネルギーの3成分値の熱処理温度依存性

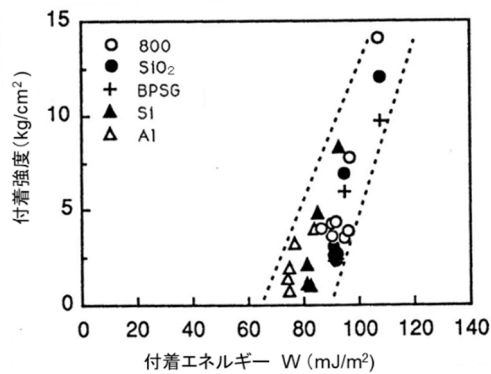


図 1-39 付着強度と付着エネルギーとの相関

53、 15mJ/m^2 で一定となる。水素結合力による相互作用 W_h のみが付着エネルギー W と同様な変化を示し、付着特性の主要因となっている。図 1-39 は、各熱処理温度でのレジスト膜と各無機基板との付着エネルギーと付着強度との相関を示している。これらには正の相関が明確に見られており、表面エネルギー理論で付着挙動を説明できる。また、付着強度が 0kg/cm^2 の場合の付着エネルギーは約 70mJ/m^2 であるが、実際の付着性に寄与していない。そこで、次に付着エネルギーの各成分 (W_d, W_p, W_h) と付着強度との関係を考察する。

1.2.8 レジスト膜の凝集性

図 1-40 (a) ~ (c) には付着エネルギーの3成分と付着強度の相関を示している。図より付着エネルギーは、分散力および極性力による相互作用に対して相関を持たず、水素結合成分と密接な関係を示す。よって、今回の実験において、分散力と極性力による相互作用は、実際の付着強度の変化に寄与していない。図 1-39 における 70mJ/m^2 の付着エネルギーは、この2つの相互作用によるエネルギー量である。これらは、レジスト膜が固体として存在するための凝集力に寄与しており、試験片におけるレジスト膜の凝集破壊を阻止するための凝集エネルギーである。ここで、熱処理に伴うレジスト膜の膜質変化を考察する。図 1-41 はレジスト膜の密度と屈折率の熱処理温度依存性を示している。密度は、熱処理温度の上昇に伴い増加している。また、屈折率は 200°C までは徐々に増加し、 200°C を超えると急激に増加している。この屈折率の変化はレジスト膜の組成、および構造変化を敏感に表す。レジスト膜の密度の増加により、レジスト膜表面の-OH 基密度も増加し、水素結合成分が相互作用の主流となることで、 200°C 以上での付着強度の増加が説明できる。次に、 $80\sim 150^\circ\text{C}$ の熱処理温度における付着挙動を解析する。図 1-42 には、レジスト膜内の残留溶媒量と純水の接触角、および屈折率の変化を示している。残留溶媒のみの影響を調べる

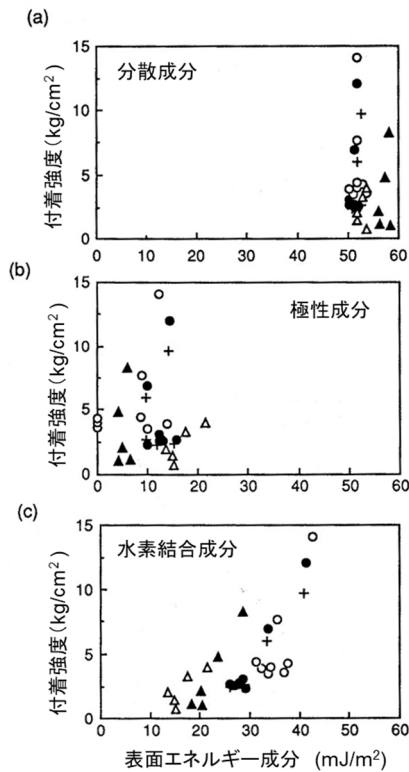


図 1-40 付着エネルギーの3成分と付着強度との相関

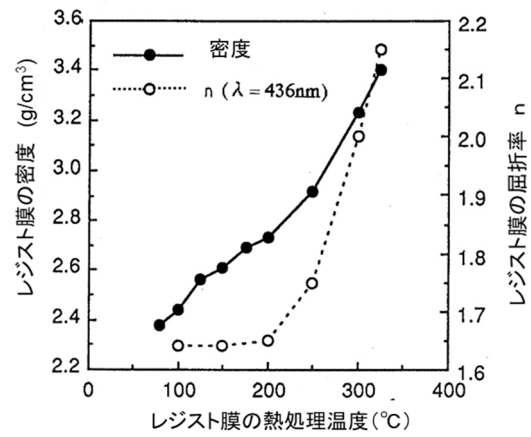


図 1-41 レジスト膜の密度と屈折率の熱処理温度依存性

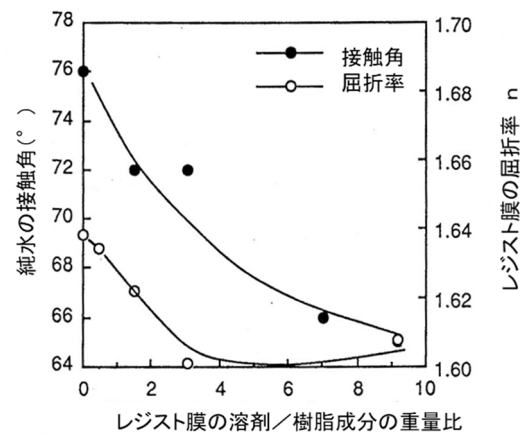


図 1-42 レジスト膜の残留溶媒量と純水接触角、屈折率との相関

ため、感光剤の分解のない 90°C で真空処理を行った。残留溶媒量を真空処理によって制御し、高分子固形分との重量比を示している。乾燥に伴って残留溶媒量が低下するに従い、接触角 θ および屈折率は徐々に増加している。接触角の増加はレジスト膜の表面エネルギーの減少を意味している。よって、レジスト膜を 80~150°C の温度で熱処理したときの付着強度低下の要因の 1 つとして、溶媒の蒸発が考えられる。

80~325°C の温度範囲で熱処理したレジスト膜の水溶液中と大気中での付着挙動を解析した。TMAH 水溶液中での付着挙動は 150~250°C の温度範囲で最大値を示すが、大気中での付着強度は 150~200°C の温度範囲で最小値を示す。水溶液中と大気中で逆の特性を示すことは注目すべきである。これは、コーティング膜の耐久性の設計面からも、熱処理温度の設定が重要になることを示している。