

多価アルコールがレジスト現像液のぬれ性に及ぼす影響

Influence of polyalcohol in developer contact angle to novolac type positive-tone resist.

阪本薬品工業¹, 大阪市立大学² [○]梶田 舜平¹, 宮路 由紀子¹, 堀邊 英夫²Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd.¹, Osaka-city Univ.², [○]Syunpei Kajita¹, Yukiko Miyaji¹, Hideo Horibe²

E-mail: kajita@sy-kogyo.co.jp, miyaji@sy-kogyo.co.jp, hhoribe@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

<緒言>

近年、電子デバイスの小型化に伴い、半導体基板上のパターンの微細化・高集積化が進み、半導体の製造工程において、レジスト未露光部の溶解に伴う解像度の低下が問題となっている。レジストの解像度を向上させる手法の1つに、現像液にグリセリン(Gly)やエチレングリコール(EG)を添加する方法が報告されている^[1]。これは、多価アルコールがレジストの溶解性を制御し、パターンの解像度を向上させるためと推察されるが、その作用機序の詳細は不明である。我々は、この作用機序が把握できれば、レジストを選択的に溶解する薬液組成の設計が可能になると考え、作用機序の解明に取り組んでいる。これまでの研究から、グリセリンを添加した現像液は、グリセリン以外の多価アルコールを添加した現像液と比較して、感度曲線から得られる γ 値や溶解速度比が高くなることを見出した^[2]。これらの効果はレジストに対する現像液のぬれ性が関与すると考えられる。

そこで、本検討では、レジスト露光部および未露光部に対する現像液の接触角を測定し、パターン作成時のレジスト感度との関係性を調査した。

<実験方法>

Si wafer(ワカテック製, $\phi 3''$ N-type single mirror wafer)に対し Hexamethyl disirazane を 2000 rpm $\times$ 30 sec の条件でスピンコートし、90 $^{\circ}$ C にて 1 min 加熱した。i line resist OFPR-800LB を 2000 rpm $\times$ 30sec の条件でスピンコートした後、90 $^{\circ}$ C にて 1 min 加熱し、初期膜厚 1.3 μ m のレジストを成形した。i line band-pass filter を介してマスクアライナー(MIKASA 製, M-1S 型)にて、露光強度 0.18 mW/cm² で露光した。現像液には Tetramethyl ammonium hydroxide-2.38%水溶液に、Gly、EG、イオン交換水をそれぞれ 2%添加したものをを用いた。なお、イオン交換水を 2%添加したものを Control とした。調製した現像液に露光後のレジストを 2min 浸漬し、手攪拌することで現像を行った。

現像液のぬれ性は、露光前と 50mJ/cm²露光直後のレジストに対する接触角で評価した。接触角は Drop Master 300(協和界面科学製)にて測定した。パターン作成時のレジスト感度は、露光量を調整したレジストパターンを現像して評価した。得られたパターンの SEM 観察を JSM-7900F(JEOL 製)にて行い、線幅 10 μ m パターンの L/S が 1/1 となる露光量を最適露光量(E_0)とした。

<結果と考察>

Figure 1 には接触角の測定結果を示した。Gly や EG を添加した現像液は、Control と比較して未露光部の接触角は約 1 $^{\circ}$ 上昇し、露光部の接触角は約 2 $^{\circ}$ 低下した。Gly と EG を添加した現像液のレジストに対するぬれ性は同様であった。

次に、Figure 2 にパターン作成時の E_0 示す。EG を添加した現像液は E_0 は、Control と比べて 20mJ/cm²増加したのに対し、Gly を添加した現像液の E_0 は Control より 20mJ/cm²低下した。Gly にパターン作成時のレジスト感度を向上させる効果が確認された。

Figure 3 に示した SEM 画像においても、Gly を添加した現像液で作成したパターンは、Control や EG を添加した現像液で作成したパターンより、端部の形状が明らかにシャープであった。

以上のことから、Gly と EG は、レジスト現像液のぬれ性に対する寄与は同等であるが、パターン作成の感度は異なることが明らかとなった。このため、パターン作成時のレジスト感度は、接触角の評価では説明がつかず、他の要素が関与していると示唆された。

<参考文献>

[1] 特許：特開 1998-259560「ポジ型フォトリソレジスト用有機アルカリ洗浄液」

[2] 第 80 回応用物理学会秋季講演会：19p-PB2-6「レジスト現像液に対する多価アルコールの添加効果」

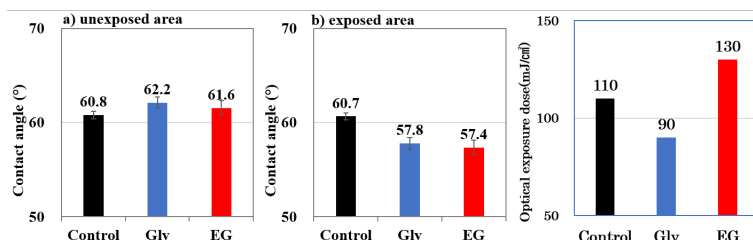
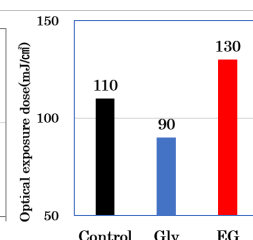
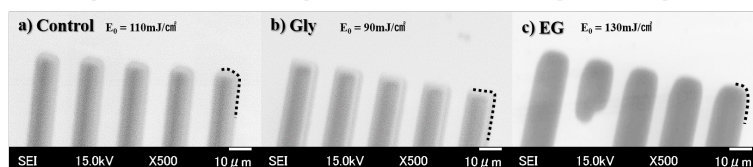
Figure 1 Comparison of contact angle in each alcohol. a) unexposed resist, b) 50mJ/cm² exposed area. (n = 10)

Figure 2 Optical exposure dose of developer with each polyalcohol.

Figure 3 10 μ m pattern SEM images developed optical exposure dose. a) Control, b) Gly, c) EG.