

電子情報通信学会論文

厚膜レジストにおけるプリ・ベーク条件が解像性に与える影響

非会員 扇子義久、 正会員 関口淳

**Improved Resolution of Thick Film Resist
(Effect of Pre-Bake Condition)**

Yoshihisa Sensu and Atsushi Sekiguchi

リソテックジャパン株式会社

あらまし

厚膜レジスト・プロセスにおいて高解像性を実現するための有効なプリ・ベーク条件とプリ・ベークのメカニズムを検討した。本検討には、プリ・ベークの温度と時間を変化させたサンプルを用いた。得られたレジスト・パターンのSEMと顕微鏡観察結果、そして現像コントラストから、パターンの解像性、矩形性が最も高いのは、プリ・ベーク条件 125°C / 7 分であることがわかった。そのメカニズムを考察するために、各プリ・ベーク条件における現像の活性化エネルギーの比較、プリ・ベーク中の残留溶媒量変化と感光剤濃度の比較、プリ・ベーク後のレジスト内の残留溶媒量と透過率および吸光係数の比較、そしてレジスト・パターン・シミュレーションを行った。その結果、パターンングを阻害しパターン解像性と矩形性の劣化をもたらす要因は、露光により発生した N_2 が、レジスト内の残留溶媒により、レジスト内にトラップされ、レジスト外に効率よく放出されずに発泡現象を引き起こすことと、プリ・ベークによるレジスト内の感光剤の熱分解により、未露光部分の現像抑止効果の低下であることがわかった。

キーワード 厚膜レジスト, 解像度, プリ・ベーク, 溶媒, N_2 , 感光剤

1. まえがき

近年、マイクロマシーン/MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)、ハードディスク、TAB(Tape Bonding)、COG(Chip On Glass)のバンプ形成用、CSP(Chip Scale Package)やメッキ工程に厚膜レジストが用いられている[1]。厚膜レジストは、ICなどに用いられる薄膜レジスト用のプロセスをそのまま導入すると解像度が低下するなどの問題が指摘されている[2]。そこで、厚膜レジストには最適な厚膜レジスト専用のプロセスが必要である。我々は、前報において厚膜レジストの最適な現像方法を提案した[3]。今回は、厚膜レジストにおける最適プリ・ベーク条件を決定するために、プリ・ベーク条件が解像性にどのような影響を与えるかを検討した。ジアゾナフトキノン(DNQ)ノボラック系厚膜用ポジ型レジスト(以降単に厚膜レジストと記述)は、露光によりジアゾナフトキノンがインデン・ケテンに分解するとともに N_2 を発生する。厚膜レジストの場合は、露光時に発生する N_2 がレジスト膜外に放出できずにレジスト内に残留する。このレジスト内に残留した N_2 が現像の進行とともに現像液中に放出され発泡現象となる。 N_2 の気泡は現像の進行に伴ってレジスト現像面に付着することにより現像の進行を阻害するとともに、現像活性の低下と解像性の劣化を引き起こすと考えられる[3]。そこで、プリ・ベーク条件により N_2 の発泡現象を防止するため、 N_2 の発泡現象のメカニズムを明らかにする。さらに、最適なプリ・ベーク条件を決定し提案する。

2. 実験の条件

2. 1 実験条件

実験室の温度は、23.5℃、湿度は、67.0%の条件にて、サンプルを作製した。サンプル作製時のプロセス・フローを図 1 に示す。レジスト塗布ベーク装置 LITHOTRAC[3]を用い、厚膜レジスト(東京応化工業社製 PMER P-LA900PM)を Si 基板に約 22 μm 厚に塗布した。このときのプリ・ベーク条件は、温度と時間を変化させた。次にサンプルを真空デシケータ内に 1 時間放置し脱水した後、23.0℃の純水中に 30 分間浸漬した[4]。そのサンプルを露光、現像した。

2. 2 プリ・ベーク条件

プリ・ベーク条件は、プロキシミティ方法を用い、プロキシミティ・ギャップを 0.1mm に設定した。温度は、80℃、95℃、110℃、125℃、140℃とし、それぞれの温度ごとにベーク時間を 5 分、7 分、9 分に設定した。表 1 に各プリ・ベーク条件を記号にて表示した（以降各プリ・ベーク条件を単に記号にて記述する。例えば温度 80℃、時間 5 分は、80-5 と表示する。）。

2. 3 パターニング条件

パターニングは、マスク・アライナー（Quintel 社製モデル UL7000）[4]を用いた。露光モードは、真空コンタクト露光、ブロード波長（350nm から 450nm）を用いた。現像は、専用 TMAH 現像液(東京応化工業社製 PMER P7G)23℃において 15 分間実施した。評価に用いたレジスト寸法は、10.0 μm と 2.8 μm (Line : Space=1 : 1)とした。露光量は、i 線にて測定し、各プリ・ベーク条件においてレジスト寸法 10 μm が 1 : 1 に仕上がる露光量(E_{op})を基準として用いた。現像後のレジスト・パターン観察は、SEM（日立製作所製モデル S-4000）と顕微鏡を用いた。

3. 評価の方法

3. 1 現像コントラストとレジスト残膜の表面観察の評価

レジストの現像コントラストの測定は、RDA[5]を用い、モニター波長 950nm にて各プリ・ベーク条件にて行った。露光は、マスク・アライナーを用い、露光量を変えサンプル基板を作製した。現像液は、TMAH 現像液を用いた。また、各プリ・ベーク条件のサンプルに 2000mJ/cm²の露光を行い、レジスト膜厚を 10 μm に減膜するように現像時間を制御した。そのレジスト表面を顕微鏡にて観察した。

3. 2 シミュレーション評価

現像コントラストとパターン形状の関係を調べるため、RDAにて測定した現像速度データをレジスト・シミュレータ SOLID-C[6]に入力し、シミュレーションを行った[7]。シミュレーション条件は、レンズの開口数 NA0.1、照明系のコヒーレンスファクター0.999、縮小率 1 : 1、フォーカス値は、ベストフォーカスを用いた。レジスト寸法は、 $10.0\mu\text{m}$ と $2.8\mu\text{m}$ (Line : Space=1 : 1)を用いた。露光量は、各プリ・ベーク条件においてレジスト寸法 $10\mu\text{m}$ の Line : Space が 1 : 1 に仕上がる露光量を基準として用いた。

3. 3 現像の活性化エネルギーの評価

現像の活性化エネルギーについては、RDA を用いて各プリ・ベーク条件のサンプルの現像速度測定を行った。各プリ・ベーク条件における現像速度データをアレニウスプロットすることにより現像の活性化エネルギーを求めた。

3. 4 残留溶媒量と感光剤濃度の評価

プリ・ベーク中の溶媒の変化を FT-IR にベーク・プレートを搭載した PAGA-100[8]を用いて測定した。さらに、プリ・ベーク後のレジスト膜内に残留している溶媒量を GC-MS 法により測定した。また、プリ・ベーク中の感光剤の変化を PAGA-100 を用いて測定した。

3. 5 透過率の評価

レジスト膜と溶媒 Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate (沸点 146°C 、比重 0.96、以降単に PGMEA と記述する。) の透過率を透過率測定装置(Ocean Optics, Inc.社製モデル OOIBase32)を用いて測定した。レジスト膜の透過率測定は、石英基板にレジストを塗布、プリ・ベークしたサンプルを用い、露光前とブロード光による露光後 ($2000\text{mJ}/\text{cm}^2$) に、測定波長 300nm から 700nm の領域について測定した。また、PGMEA の透過率測定は、液状態 (23.5°C) にて石英のセルに入れ、測定波長 300nm から 700nm の領域について測定した。

3. 6 吸光係数の評価

各プリ・ベーク条件におけるプリ・ベーク後のレジスト膜厚値と透過率の測定結果を用い、Beer-Lambert 則[9]より吸光係数を計算し比較した。

4. 実験結果

4. 1 パターニングの結果

図 2 に現像後のレジスト・パターンの SEM と顕微鏡の観察結果を示す。解像条件については、レジスト減膜量が 10%以内を保ち、分離解像した線幅とした(減膜量については、プリ・ベーク後のレジスト膜厚値に対する、現像後のレジスト・パターンのトップ部分のレ

レジスト膜厚の減少量の割合とした)。レジスト・パターンのレジスト減膜量、側壁角度を各プリ・ベーク条件について比較した結果、最もレジスト減膜量が少なく、側壁角度の垂直性が高いプリ・ベーク条件は、図 2(a)の 125-7 であった。分離解像の線幅を比較した結果、最も高解像なプリ・ベーク条件は、レジスト寸法 $2.8 \mu\text{m}$ が分離解像している図 2(a)の 125-7 と 125-9 であった。図 2(b)のプリ・ベーク条件 140°C において、レジスト減膜量が 10%以上発生し、解像性が低下している。また、図 2(d)のプリ・ベーク条件 80°C と 95°C において、 N_2 の発泡に伴う現像欠陥（レジスト・パターンの倒壊と剥れ）が確認できた。従って、レジスト・パターンの解像性および矩形性について最適なプリ・ベーク条件は、125-7 であることがわかった。

4. 2 現像特性の測定結果

表 2 に、各プリ・ベーク条件における解像性の指標である現像コントラスト[10](溶解速度曲線の傾き: $\tan \theta$)測定結果とレジスト感度(E_{th})の測定結果を示す。現像コントラストは、プリ・ベーク条件 125-7 が最も値を示した。現像時間 15 分におけるレジスト感度は、プリ・ベーク条件 110-7 が最も高い値を示した。また、プリ・ベーク条件 140°C は低感度であることがわかった。

5. 考察

5. 1 現像コントラストとレジスト・パターンの関係

図 2 のレジスト・パターン結果から、プリ・ベーク条件 125-7 が最も高解像性、高矩形性であることがわかった。この理由を現像コントラストから考察する。表 2 に各プリ・ベーク条件における現像コントラストの比較を示す。その結果、プリ・ベーク条件 125-7 が最も高い値を示している。このことからプリ・ベーク条件 125-7 において高い解像性と矩形性が得られた要因は、現像コントラストの上昇であることが示唆される。

各プリ・ベーク条件により得たディスクリミネーション・データ $R(E)$ （ここで R は平均現像速度、 E は露光量である。）をシミュレータに入力し、シミュレーションを試みた。その結果を図 2 に示す。シミュレーション結果からもプリ・ベーク条件 125-7 が最も矩形性が高いことがわかった。従って、現像コントラストからプリ・ベーク条件の違いと解像性、矩形性の関係が裏づけられた。また、プリ・ベーク温度 110°C から 140°C において、パターンニング結果とシミュレーション結果がよく一致した。一方、プリ・ベーク温度 80°C から 95°C において、パターンニング結果とシミュレーション結果が一致しなかった。

5. 2 ベーク温度特性

図 3 に各プリ・ベーク温度における現像速度 $K_d(\text{nm/s})$ をアレニウスプロットした。このアレニウスプロットの傾きから現像の活性化エネルギーを概算した[11]。

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1)$$

ここで、 E は現像の活性化エネルギー(kcal/mol)、 T はプリ・ベーク温度(Kelvin)、 R は気体定数($8.31442\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)である。表 3 に各プリ・ベーク条件での現像の活性化エネルギーの計算結果を示す。現像の活性化エネルギーは、レジストのプリ・ベーク温度に依存する現像の反応性を示しており、マイナスの活性化エネルギーの場合はプリ・ベーク温度が上昇するに伴い、現像が進行しにくくなっていることを示している。プラスの活性化エネルギーの場合はプリ・ベーク温度が上昇するに伴い、現像が進行しやすくなっていることを示している。表 3 (a)のプリ・ベーク時間 5 分における、現像の活性化エネルギーは、露光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ と $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合は、 80°C から 95°C の領域でプラスを示し、 110°C から 140°C の領域でマイナスの値を示している。この 2 つの領域では、レジスト現像反応が異なる反応性を示していることがわかる。また、露光量 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合は、高温 (140°C) から低温 (80°C) になるに従い、現像速度は殆ど変化していない。表 3 (b)と(c)のプリ・ベーク時間 7 分と 9 分における、現像の活性化エネルギーは、露光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合は、 80°C から 95°C の領域で現像の活性化エネルギーはプラスを示し、 110°C から 140°C の領域でマイナスの値を示している。この 2 つの領域では、レジスト現像反応が異なる反応性を示していることがわかる。また、露光量 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ と $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合は、高温 (140°C) から低温 (80°C) になるに従い、現像速度は直線的に増加している。このように露光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合は、プリ・ベーク温度 80°C から 95°C までの領域と、 110°C から 140°C までの領域では、レジスト膜の状態が異なることがわかる。

図 4 に露光前後のレジスト膜の透過率を透過率測定装置により測定した結果を示す。測定波長 420nm における露光前の透過率が、 80°C と 95°C の場合は、約 11% に対し、 110°C 、 125°C 、 140°C の場合は、約 0% になっていることから、 80°C から 95°C の領域と 110°C から 140°C の領域の 2 つの範囲ではレジスト膜の状態が極端に異なることがわかる。図 4 の(f)にレジストの溶媒である PGMEA の透過率測定結果を示す。PGMEA の透過率は、測定波長 420nm において 97% となり、他の測定波長に比較し高い値を示している。また、レジスト膜の露光後の透過率が全波長に対して減衰しているのはレジスト膜内からの N_2 発泡現象により、レジスト表面が白濁したためである[4]。図 4 (a)のプリ・ベーク条件 80°C については、他のプリ・ベーク条件に比較し、露光後のレジスト表面の白濁が激しいため透過率が約 1% に減衰している。

図 5 にプリ・ベーク後の溶媒の残留量を GC-MS 法にて定量測定した結果を示す。温度が高いほどレジスト膜内の残留溶媒量は直線的に減少していることがわかる。

それでは、なぜプリ・ベーク温度が高いほど、プリ・ベーク後の残留溶媒量は、直線的に減少しているにも関わらず、図 4 の露光前の透過率が 80°C から 95°C の領域において約 11% と高い値を示し、 110°C から 140°C の領域では約 0% と低い値を示し、この 2 つの温度領域で透過率が極端に変化したのかを、レジストの吸光係数を求め考察する。表 3 に各プリ・

ベーク条件における吸光係数をプリ・ベーク後のレジスト膜厚値と透過率の測定結果を用い、Beer-Lambert 則より計算した結果を示す[9]。

$$\varepsilon = -\frac{\log t}{l} \quad (2)$$

ここで、 ε は吸光係数、 t は透過率(%)、 l はプリ・ベーク後のレジスト膜厚(cm)である。図6に各プリ・ベーク条件における吸光係数の算出結果をプロットした。プリ・ベーク時間5分、7分、9分それぞれの条件において、吸光係数はプリ・ベーク温度80°Cから95°Cの領域と110°Cから140°Cの領域の2つの温度領域に分かれることがわかった。また95°Cと110°Cの間に吸光係数の急激な変化点があり、この変化点を境にしてレジストの膜質に差があることがわかった。この膜質の変化から80°Cから95°Cの領域では、露光前の透過率が約11%になり、110°Cから140°Cの領域では、露光前の透過率を約0%になったと考えられる。このような吸光係数の変化は、レジスト膜内の感光剤の光吸収の状態を表し、プリ・ベーク温度110°Cから140°Cの領域において、露光前の透過率が約0%を示しているのは、残留溶媒が少ないことにより感光剤の光吸収が効率よく行われたためであると考察できる。さらに、プリ・ベーク後の残留溶媒量は、プリ・ベーク温度が高いほど、直線的に減少しており、吸光係数のように急激な変化は見られない。このことからプリ・ベーク温度95°Cの残留溶媒量160 μ g/mgと110°Cの残留溶媒量120 μ g/mgの間に吸光係数が急激に変化する閾値が存在することが考えられる。

以上述べたように、現像の活性化エネルギー、透過率、残留溶媒量の測定結果と吸光係数の計算結果よりプリ・ベーク条件80°Cから95°Cの領域と110°Cから140°Cの領域の2つの温度領域では、レジストの膜質が異なることが考察できる。

図7にプリ・ベーク温度110°CにおけるFT-IR スペクトル・データと、図8にプリ・ベーク中の溶媒(PGMEA)の変化をPAGA-100により測定した結果を表す。PGMEAの変化を表す1736 cm^{-1} のピークを各ベーク温度において、ベーク時間を変化させ測定した。各ベーク温度においてベーク開始から約5分間以内で溶媒量は急激に変化し、その後は一定になり、さらにベーク時間を長くしても、その変化は少ないことがわかる。従い、溶媒は、プリ・ベークによってレジスト表面より蒸発し、蒸発量はプリ・ベークの温度と時間により変化するといえる。

この結果より、図9にレジスト膜の状態をプリ・ベーク後の残留溶媒量と露光によって発生した N_2 の発泡モデルを考察した。ベーク条件80°C、95°Cの場合は、残留溶媒量は多く存在している状態であることがわかる。この状態では露光により発生した N_2 が、残留溶媒によりトラップされレジスト外部への放出が効率よく行われず、現像時に発泡現象としてレジスト膜外に放出される。その際、レジスト・パターン形状を倒壊させ、パターンの剥がれを発生させる。一方、ベーク条件110°C、125°C、140°Cのように残留溶媒が少ないベーク温度の場合は、露光により発生した N_2 は、残留溶媒にトラップされずにレジスト膜外に

放出され、現像時の発泡現象は発生せずにパターンニングが可能となる。

5. 3 レジスト膜内の感光剤の変化

図 10 に、PAGA-100 により感光剤のアゾ結合の変化を表す 2143cm^{-1} のピークを各ベーク温度において、ベーク時間を変化させ測定した結果を示す。ベーク温度 80°C 、 95°C 、 110°C においては、ベーク開始からのアゾ結合の変化は少ない。 125°C においては、徐々に減少している。従い、 80°C から 125°C までの範囲において、アゾ結合の減少は少なく、感光剤はベークの熱による分解は少ないといえる。一方、ベーク温度 140°C において、ベーク開始後、急激にアゾ結合の吸収が減少し、5 分後に 50%、7 分後に 60%、9 分後に 70% 減少し、感光剤が熱分解されていることがわかる。ベーク温度 140°C における感度の著しい低下とレジスト形状の劣化は、感光剤の熱分解による感度の低下とレジストの未露光部分の現像抑止効果の低下による現象であると考察できる。

5. 4 ベナール・セルの発生

図 11 に現像後のレジスト残膜の表面の顕微鏡観察結果を示す。プリ・ベークの際、高温部となるベーク・プレート側と低温部となるレジスト表面側の温度差が発生するためにマランゴニ対流が発生し、レジスト表面にベナール・セルが形成される。マランゴニ対流を表すマランゴニ数は、次の式にて計算することができる[12]。

$$\text{マランゴニ数} = \frac{\left(-\frac{d\delta}{dT}\right)\beta \cdot d^2}{\eta \cdot k} \quad (3)$$

ここで、 η は粘度 ($\text{g/cm} \cdot \text{Sec}$)、 k は熱拡散定数 (cm^2/Sec)、 d は膜厚 (cm)、 δ は表面張力 (dyne/cm)、 β は高温部と低温部の温度差 ($^\circ\text{C}$) を表す。この式よりレジスト粘度 η が小さいほどマランゴニ対流が発生しやすいことがわかる。プリ・ベーク温度が低い場合は、残留溶媒量が多く、レジストの粘度が小さくなることによりマランゴニ数が大きくなり、プリ・ベーク温度が高い場合は、レジスト膜内に溶媒量が少なく、レジストの粘度は大きくなることによりマランゴニ数が小さくなることが考察できる。レジスト残膜の表面の顕微鏡観察結果より、ベーク温度が低い 80°C 、 95°C の場合はマランゴニ数が大きく、ベナール・セルが強く発生し、ベーク温度が高い 110°C 、 125°C 、 140°C の場合はマランゴニ数が小さく、ベナール・セルが弱く発生していることが確認された。

6. むすび

厚膜レジストにおけるプリ・ベーク条件が解像性、矩形性に与える影響を実験により確かめた。その結果、解像性、矩形性に有効なプリ・ベーク条件は 125-7 であることがわかつ

た。また、ベーク温度 140°Cにおいてレジスト減膜量が大きく発生しており解像性が低下し、ベーク温度 80°Cと 95°Cにおいて N₂ 発泡によるパターンの現像欠陥が発生した。そのメカニズムを各プリ・ベーク条件における現像の活性化エネルギーの比較、プリ・ベーク中の溶媒量の変化と感光剤濃度の比較、プリ・ベーク後のレジスト内の残留溶媒量とレジストの透過率および吸光係数の比較、ベナール・セルの観察、そしてレジスト・パターン・シミュレーションを行うことにより考察した。さらに、露光により発生したレジスト膜内の N₂ が残留溶媒によりトラップされることによる、N₂ 発泡モデルを残留溶媒量により説明した。N₂ 発泡モデルと各プリ・ベーク条件の現像の活性化エネルギー値より N₂ 発泡現象を防止するプリ・ベーク条件は、レジスト内の残留溶媒が少なく、現像の活性化エネルギーがマイナスの値を示すことと、感光剤が熱分解しない条件を満足することであることがわかった。厚膜レジスト・プロセスでは、高解像化の一つのアプローチとして、パターン劣化を発生させる N₂ 発泡現象を防止するとともに、感光剤の分解を防ぐプリ・ベーク条件が重要であることがわかった。厚膜レジストの N₂ 発泡現象を防止し、感光剤の分解を防ぐには、さらにプリ・ベーク方法の検討が今後の課題である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、レジスト材料のご提供と有益なアドバイスをいただきました東京応化工業(株)の齊藤宏二氏、三隅浩一氏、露光装置 UL7000 のご提供と貴重なアドバイスをいただきました Quintel 社の Jeffrey Lane 社長、シミュレーション・ソフトウェアをご提供下さいました SIGMA-C の Dr. Christian K. Kalus 氏に感謝致します。

参考文献

- [1] R. Arai, "Exposure machine for the magnetic head, " Electric Parts and Materials, pp. 84-89, Feb. 2000.
- [2] Y. Shibayama, and M. Saito, " Influence of Water on Photochemical Reaction of Positive-Type Photoresist, " J. Appl. Phys., vol.29, pp. 2152-2155, Oct. 1990.
- [3] Y. Sensu, A. Sekiguchi, and Y. Miyake, : " Improved Resolution of Thick Film Resist (Effect of Development Technique) ", Advances in Resist Technology and Processing, Proc. SPIE, vol. 4690, pp. 861-882, Mar. 2002.
- [4] Y. Sensu, A. Sekiguchi, and Y. Miyake, : " Study on Improved Resolution of Thick Film Resist (Verification by Simulation) ", Advances in Resist Technology and Processing, Proc. SPIE, vol. 4345, pp. 921-935, Feb. 2001.
- [5] A. Sekiguchi, C. A. Mack, Y. Minami, and T. Matsuzawa, " Resist Metrology for Lithography Simulation, Part 2 : Development Parameter Measurements, " Proc. SPIE, vol. 2725, p. 49, Mar. 1996.
- [6] Erddmann A, Henderson C. L, Willson C. G, Henke W, " Influence of optical nonlinearities of photoresists on the photolithographic process : Applications, " Proc. SPIE, vol.3048, Mar. 1997.
- [7] Y. Minami, A. Sekiguchi, " Defocus Simulation Using Observed Dissolution Rate in Photolithography. " Electronics and Communications in Japan, Part 2, vol.76, No. 11, 1993.
- [8] A. Sekiguchi, Y. Miyake and M. Isono, " Analysis of Deprotection Reaction in Chemically Amplified Resists Using an Fourier Transform Infrared Spectrometer with an Exposure Tool, " Jpn. J. Appl. Phys. vol. 39(2000), pp. 1392-1398, part 1, No. 3A, Mar. 2000.
- [9] M. Ono, S. Hasegawa, S. Yagi, " Detail Explanation of the Practice of Physical Chemistry, " pp. 308-309, Kyoritsu Shuppan Co. , LTD., Tokyo Japan, 1967.
- [10] T. Kokubo, " History of Research and Development for Positive Photoresist," Fuji Film Research and Development, No. 34, pp. 621-31, 1989.
- [11] M. Ono, S. Hasegawa, S. Yagi, " Detail Explanation of the Practice of Physical Chemistry, " pp. 278-307, Kyoritsu Shuppan Co. , LTD., Tokyo Japan, 1967.
- [12] D. A. Nield, "Surface tension and buoyancy effects in cellular convection," J. Fluid Mech., 19, pp. 341-352, 1964.

表 1 プリ・ベーク条件の記号

Table 1. Lists the pre-baking conditions.

Bake Time (min)	5	7	9
Bake Temp. (°C)			
80	80-5	80-7	80-9
95	95-5	95-7	95-9
110	110-5	110-7	110-9
125	125-5	125-7	125-9
140	140-5	140-7	140-9

表 2 各プリ・ベーク条件における現像コントラスト($\tan\theta$), レジスト感度(E_{th})とパターニング時の露光量(E_{op})の測定結果

Table 2. Development contrast ($\tan\theta$), resist sensitivity (E_{th}) and E_{op} for the different Bake conditions.

Bake Condition	$\tan\theta$	E_{th} (mJ/cm ²)	E_{op} of Simulation (mJ/cm ²)	Patterning Expo. dose (mJ/cm ²)
80-5	0.9	756	760	500
80-7	1.0	654	640	500
80-9	0.8	625	570	500
95-5	1.1	624	610	600
95-7	1.1	670	640	600
95-9	0.9	705	660	600
110-5	2.4	691	700	820
110-7	3.6	811	820	900
110-9	3.7	929	935	960
125-5	3.5	932	920	950
125-7	4.3	938	1010	1050
125-9	4.1	985	1040	1170
140-5	3.3	1595	1500	2250
140-7	0.6	4658	4000	4780
140-9	2.0	5192	5200	6000

表3 各プリ・ベーク条件における現像の活性化エネルギー

ベーク時間 : (a) 5 min, (b) 7 min, (c) 9 min

Table 3. The energy of activation for the different Bake conditions.

Bake time : (a) 5 min, (b) 7 min, (c) 9 min

(a) Bake Time 5 min				(Kcal / mol)
Exposure dose (mJ/cm ²)	50	500	2000	
Bake Temp. (°C)				
80 to 110	-0.4134	4.711	7.472	
125 to 140	-0.4134	-3.896	-11.061	

(b) Bake Time 7 min				(Kcal / mol)
Exposure dose (mJ/cm ²)	50	500	2000	
Bake Temp. (°C)				
80 to 110	-1.926	-2.039	4.806	
125 to 140	-1.926	-2.039	-11.251	

(c) Bake Time 9 min				(Kcal / mol)
Exposure dose (mJ/cm ²)	50	500	2000	
Bake Temp. (°C)				
80 to 110	-2.076	-4.072	0.5611	
125 to 140	-2.076	-4.072	-12.23	

表 4 プリ・ベーク後のレジストの膜厚値、透過率の測定結果と吸光係数(ϵ)の
計算結果

Table 4. Resist thickness, transmittance of the resist film after pre-bake and
Calculation data of absorption coefficient(ϵ).

Bake Condition	Resist thickness (μm)	Transmittance (%)	Absorption coefficient(ϵ)
80-5	25.4	11.0	377.4
80-7	25.7	11.2	370.0
80-9	25.6	11.3	369.9
95-5	25.2	11.2	377.3
95-7	24.6	11.1	388.1
95-9	24.2	11.0	396.1
110-5	23.7	0.3	1064.5
110-7	23.1	0.2	1168.4
110-9	23.0	0.3	1096.9
125-5	22.5	0.3	1121.3
125-7	22.4	0.3	1126.3
125-9	22.4	0.2	1204.9
140-5	21.9	0.2	1232.4
140-7	21.9	0.2	1232.4
140-9	21.6	0.2	1249.5

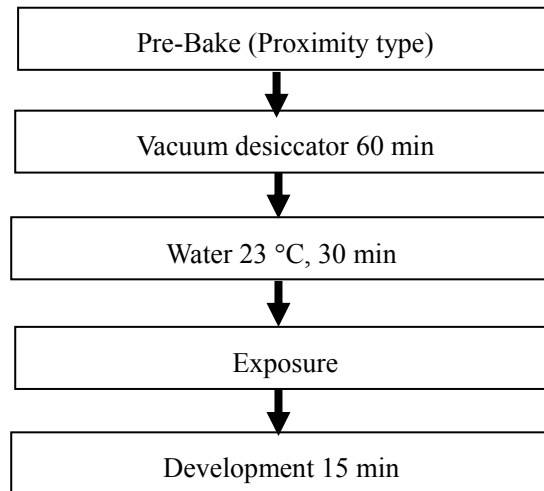
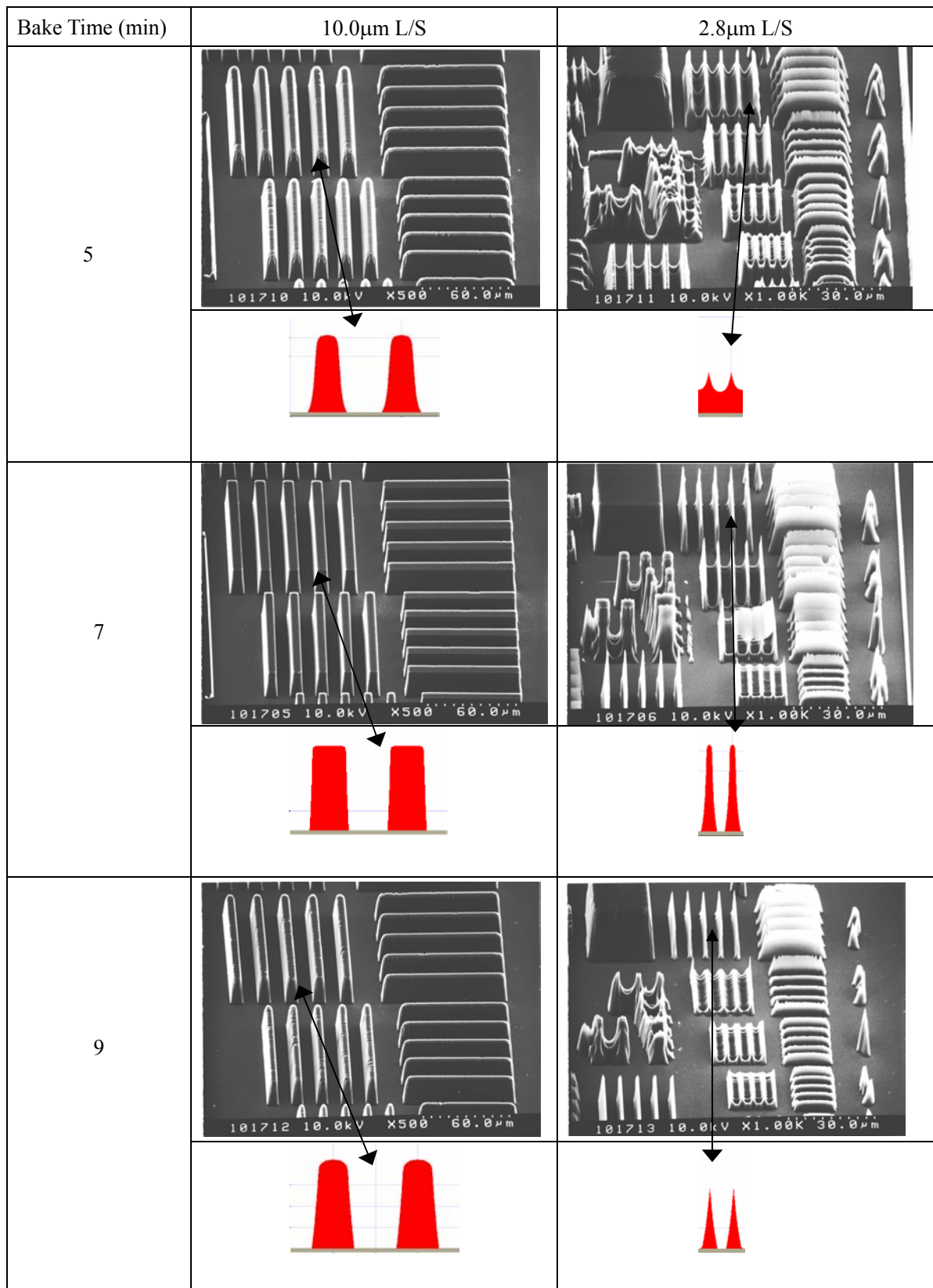


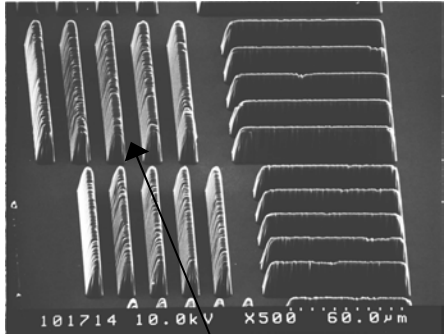
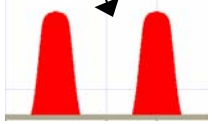
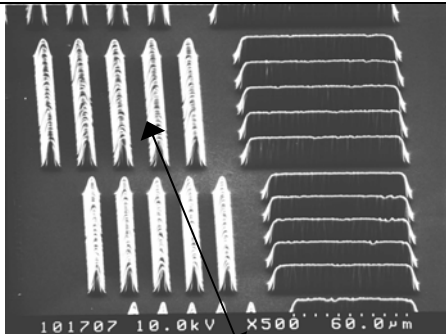
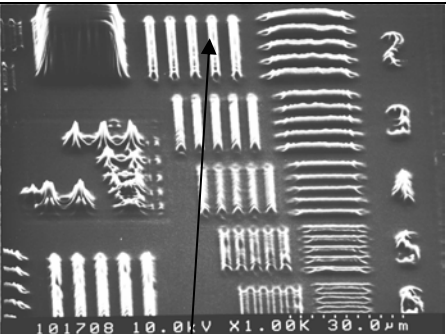
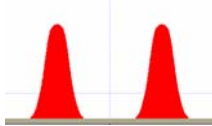

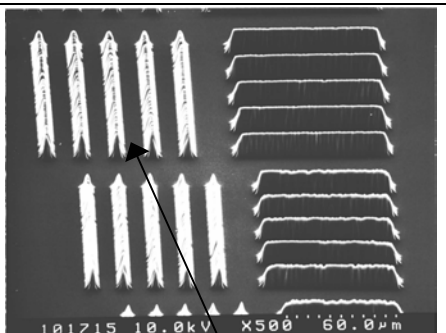

図1 サンプル作製プロセス・フロー

Fig. 1. Sample preparation process flow.

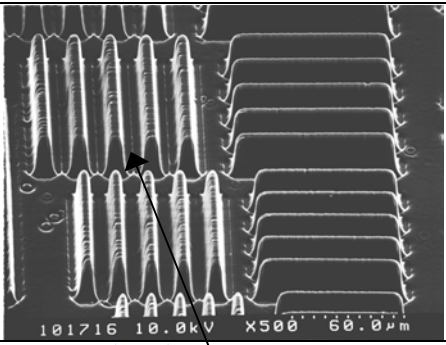
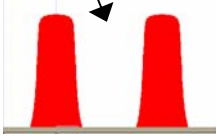
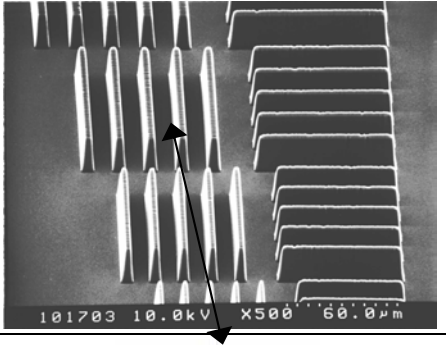

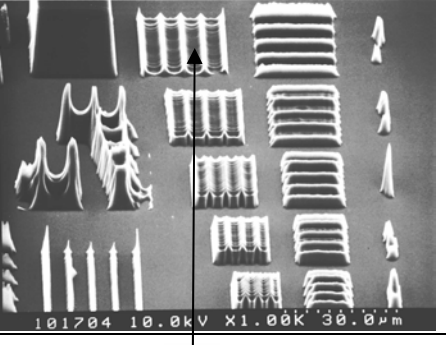

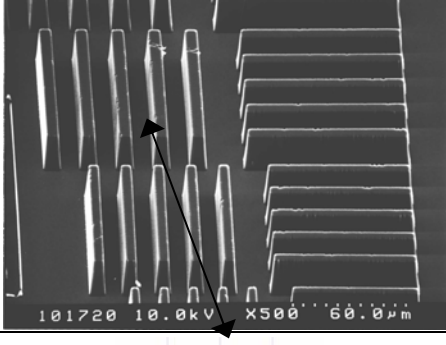
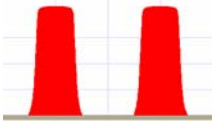
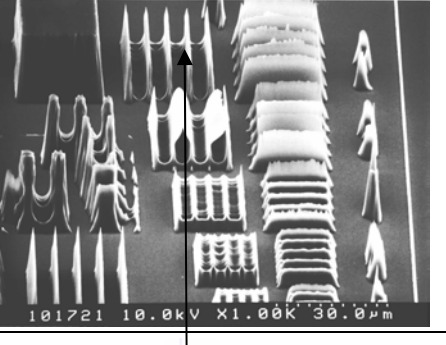

(a) Bake Temp. 125 °C



(b) Bake Temp. 140 °C

Bake Time (min)	10.0 μm L/S	2.8 μm L/S
5	 <p>101714 10.0kV X500 60.0 μm</p>	
		
7	 <p>101707 10.0kV X500 60.0 μm</p>	 <p>101708 10.0kV X1.00K 30.0 μm</p>
		
9	 <p>101715 10.0kV X500 60.0 μm</p>	
		

(c) Bake Temp. 110 °C

Bake Time (min)	10.0 μm L/S	2.8 μm L/S
5	 	
7	 	 
9	 	 

(d) Bake Temp. 95 and 80 °C

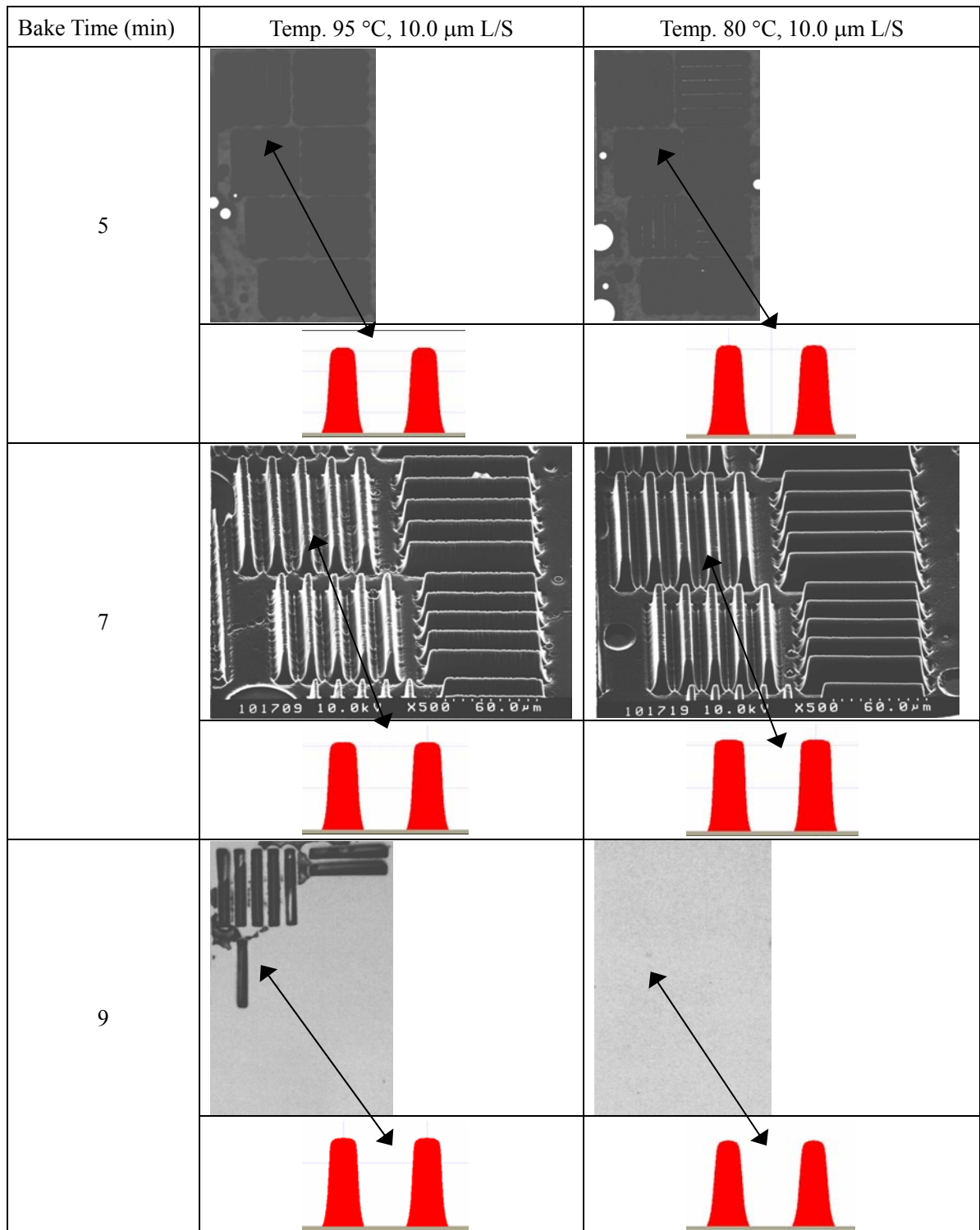
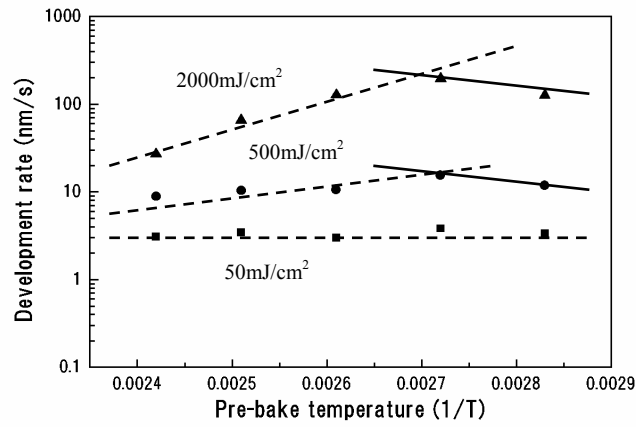


図2 レジスト・パターンのSEM, 顕微鏡観察結果とシミュレーション結果

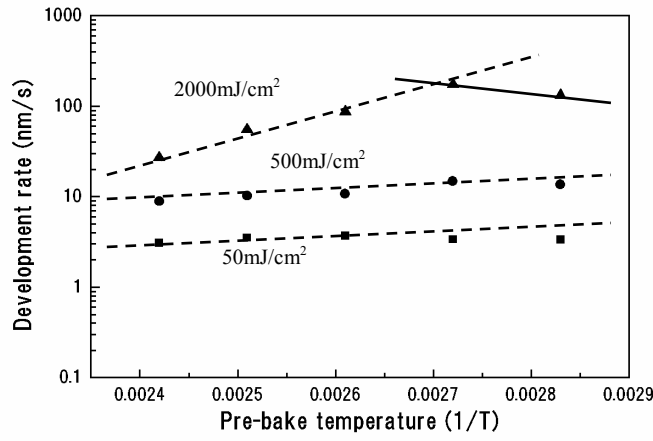
ベーク温度 : (a) 125 °C, (b) 140 °C, (c) 110 °C, (d) 95 と 80 °C

Fig. 2. SEM, Optical micrograph and Simulation data of the resist patterns.

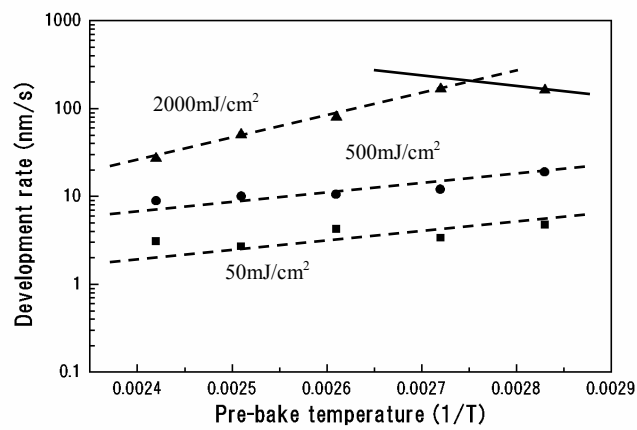
Bake temp. : (a) 125 °C, (b) 140 °C, (c) 110 °C, (d) 95 and 80 °C



(a)



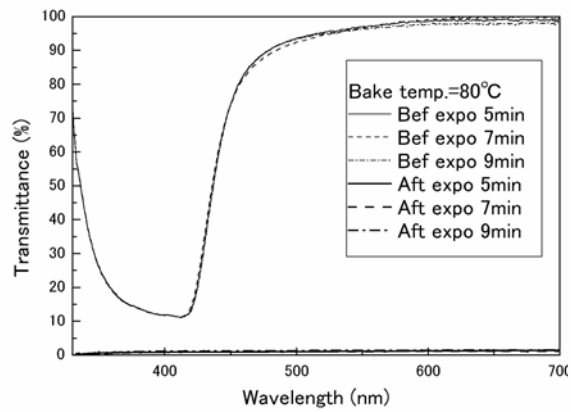
(b)



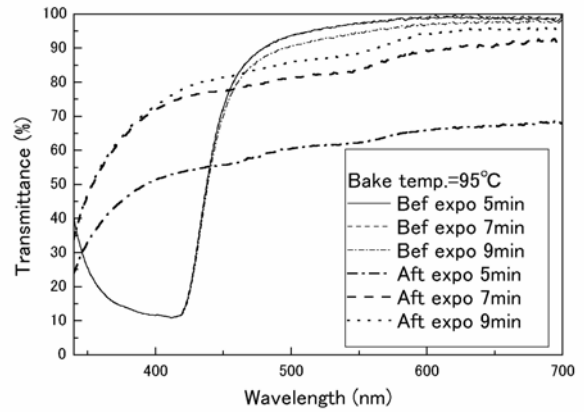
(c)

図3 現像速度のアレニウスプロット ベーク時間 : (a) 5 min, (b) 7 min, (c) 9 min

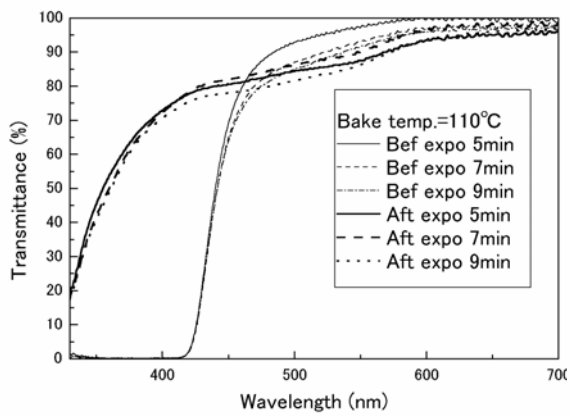
Fig. 3. Arrhenius plot at (a) bake time 5 min, (b) bake time 7 min and (c) bake time 9 min



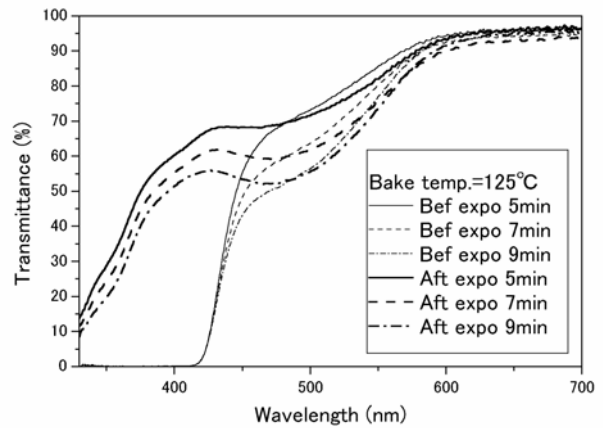
(a)



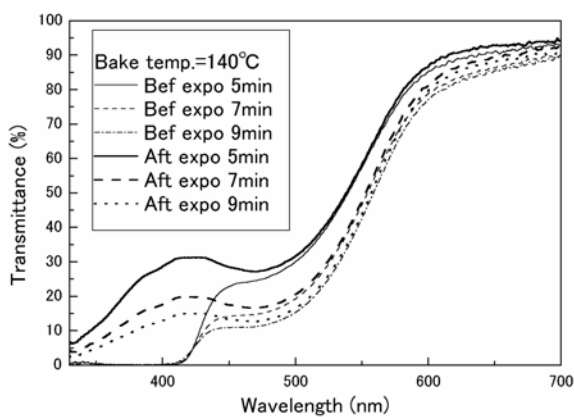
(b)



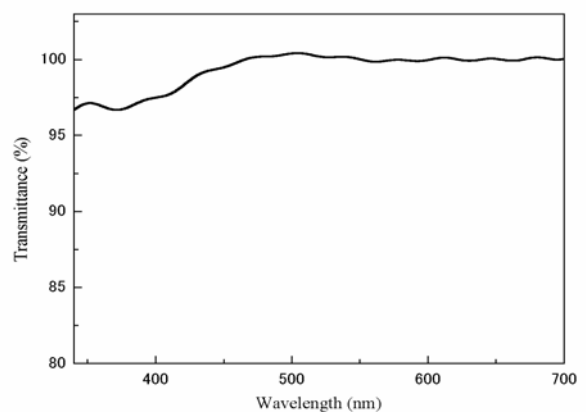
(c)



(d)



(e)



(f)

図4 露光前後のレジスト膜の透過率測定結果

ベーク温度 : (a) 80 °C, (b) 95 °C, (c) 110 °C, (d) 125 °C, (e) 140 °C と (f) PGMEA.

Fig. 4. The transmittance of the resist film before and after exposure.

Bake temperature : (a) 80 °C, (b) 95 °C, (c) 110 °C, (d) 125 °C, (e) 140 °C and (f) PGMEA

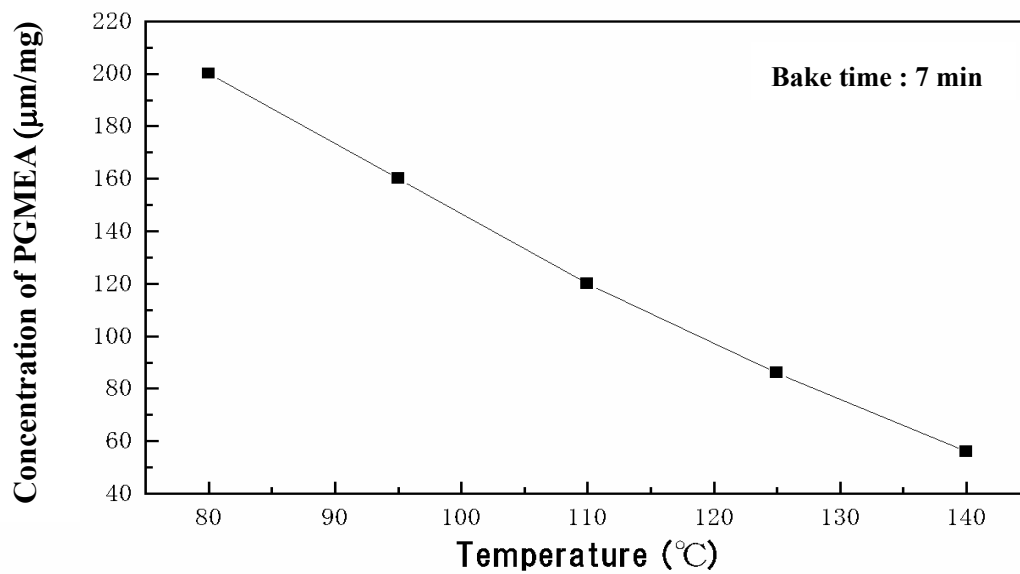


図5 プリ・ベーク後の残留溶媒量の測定結果

Fig. 5. The amount of residual solvent after pre-baking.

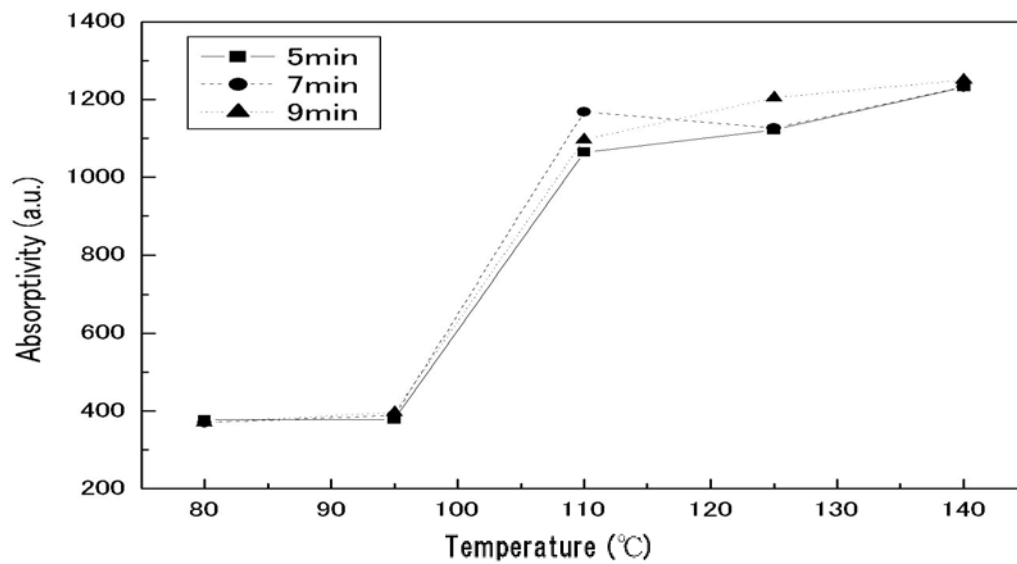


図6 各プリ・ベーク条件における吸光係数の計算結果

Fig. 6. Calculation data of absorptivity for the different Pre-Bake conditions.

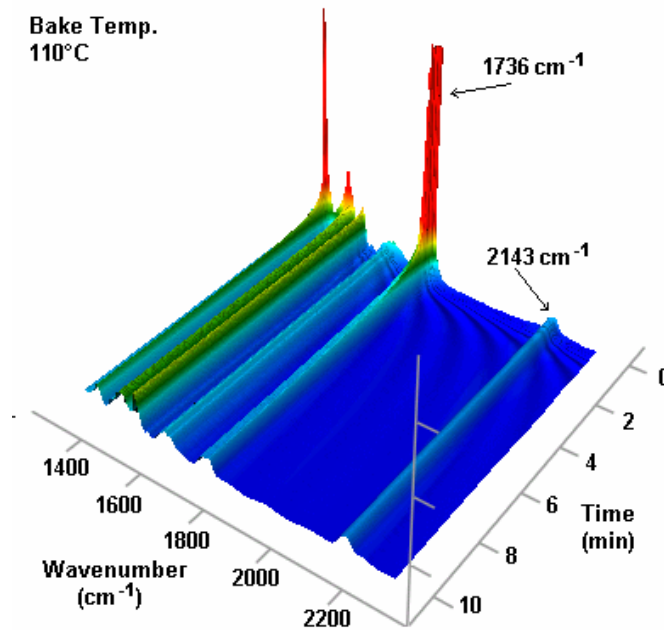


図7 プリ・ベーク温度 110 °C における FT-IR スペクトル・データ

Fig. 7. The FT-IR spectrum data during pre-baking at 110 °C.

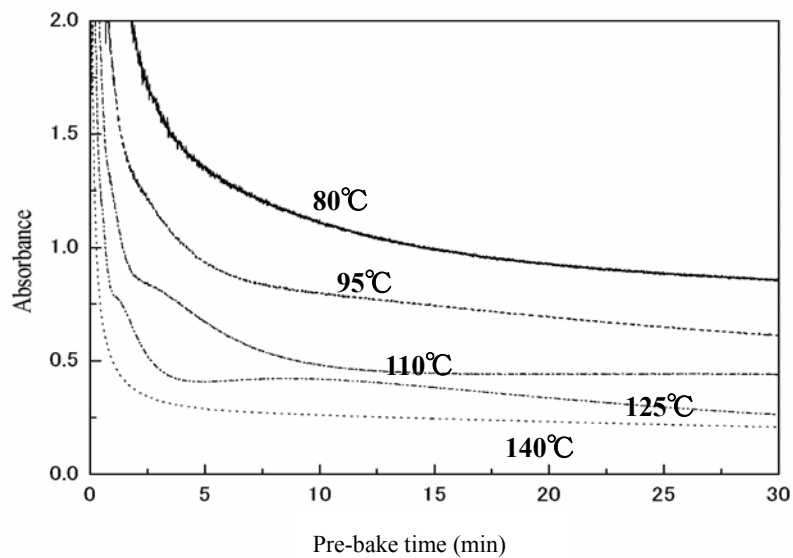


図8 プリ・ベーク時間対 Carbonic-bond の吸収を表す 1736cm^{-1} ピークの吸収変化の測定結果

Fig. 8. Relationship between absorbance and pre-bake time for carbonic-bond absorption at 1736cm^{-1} .

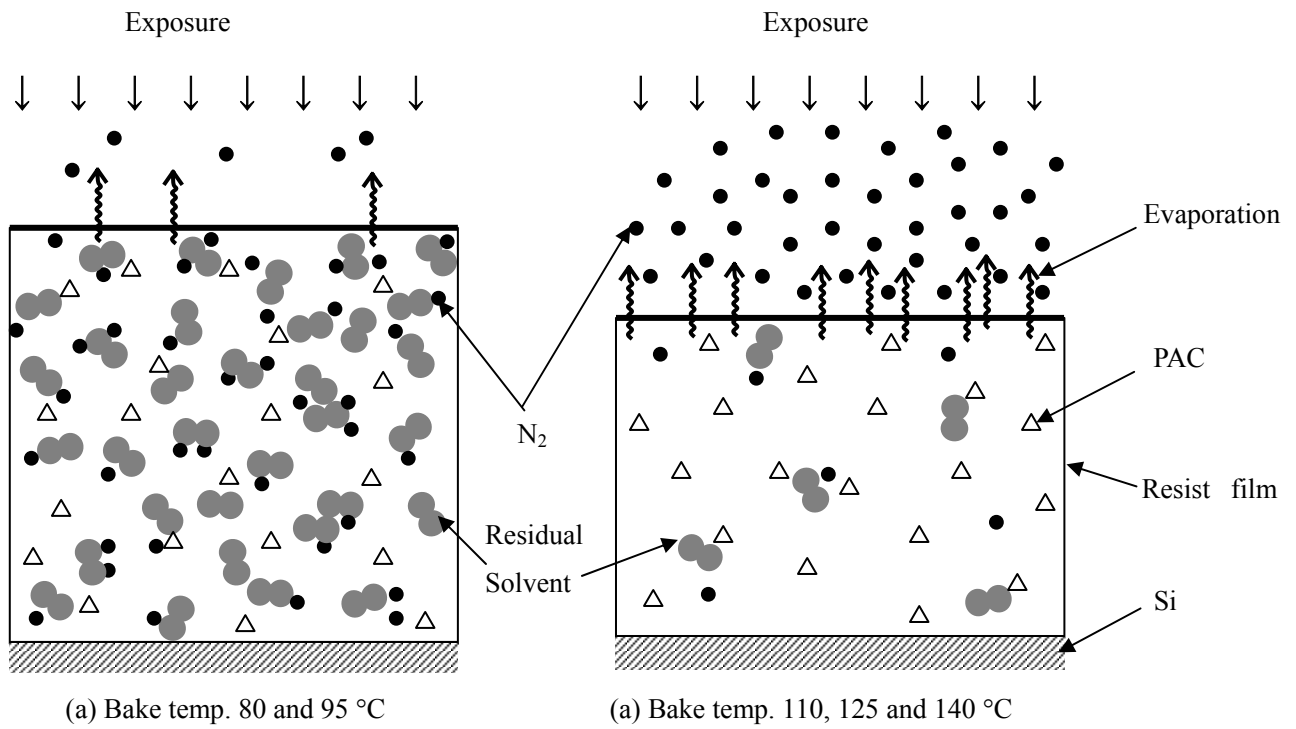


図9 N₂発泡モデル
 Fig. 9. N₂ bubbling model.

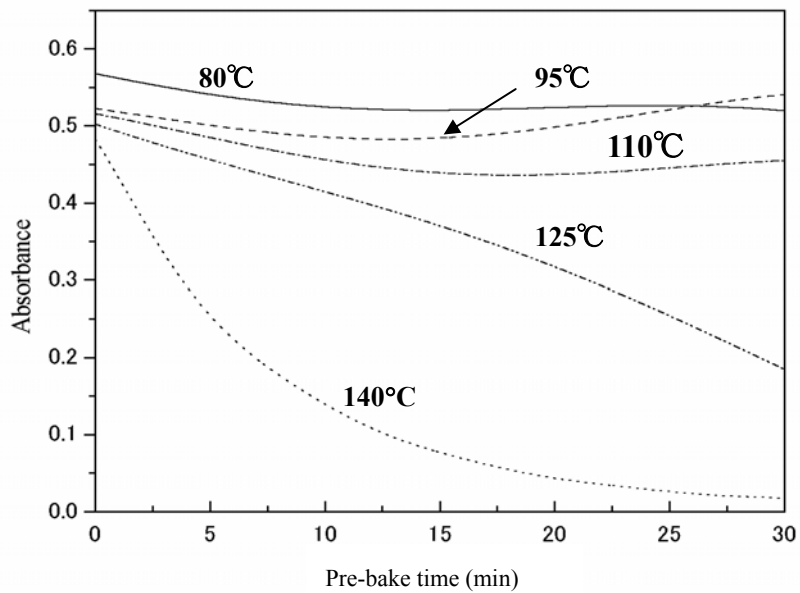
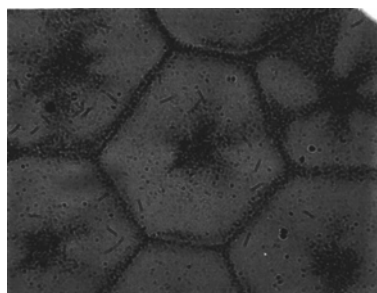
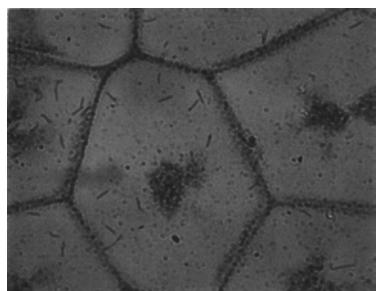


図10 プリ・ベーク時間対感光剤のアゾ結合を表す 2143cm⁻¹ ピークの吸収変化の測定結果
 Fig. 10. Relationship between absorbance and pre-bake time for azo-bond absorption at 2143cm⁻¹.

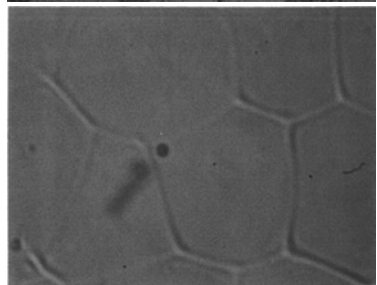


Bake conditions

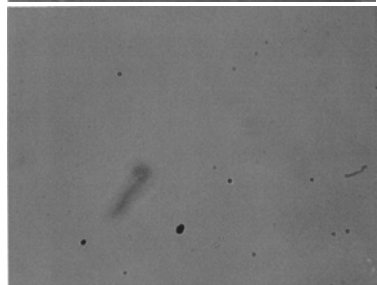
80-7 (Temp. : 80 °C, Time : 7 min)



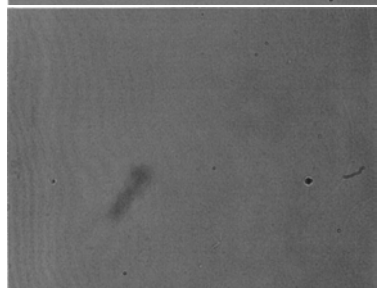
95-7 (Temp. : 95 °C, Time : 7 min)



110-7 (Temp. : 110 °C, Time : 7 min)



125-7 (Temp. : 125 °C, Time : 7 min)



140-7 (Temp. : 140 °C, Time : 7 min)

図 1 1 現像後のレジスト残膜表面の顕微鏡観察結果

Fig. 11. Micrograph of the surface of the residual resist film after development.