

厚膜レジストにおける現像方法の違いによる解像性の検討

非会員 扇子義久、 正会員 関口淳、 非会員 三宅康宏

Improved Resolution of Thick Film Resist

(Effect of Development Technique)

Yoshihisa Senu, Atsushi Sekiguchi and Yasuhiro Miyake

リソテックジャパン株式会社、埼玉県川口市

Litho Tech Japan Corporation

2-6-6 Namiki, Kawaguchi, Saitama, 332-0034, Japan

あらまし

厚膜レジスト・プロセスにおいて高解像性や高アスペクト比を実現するためのメカニズムの解析は、ほとんどされていなかった。そこで今回、我々は、厚膜レジストのパターン形成において、現像方法の違いによる現像特性を調査し、厚膜レジストに有効な現像方法と現像メカニズムを検討したので報告する。検討にはディップ現像方法、ステップ・パドル現像方法、振動現像方法、逆さ現像方法に対応した現像装置、現像速度測定装置、マスク・アライナー、リソグラフィ・シミュレータを用いた。具体的には、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を用い、Si 基板上に $24\mu\text{m}$ の膜厚で塗布した。次いで、プリベーク後真空デシケータ内に塗布基板を放置し脱水した後、純水に一定時間浸漬した。このサンプルをクインテル社製マスク・アライナーQ4000 を用いてパターンの転写を行うとともに、現像速度の測定を行った。その結果、得られたパターンのレーザー顕微鏡観察結果から、パターンの解像性、矩形性はステップ・パドル現像方法が最も高く、次いで振動現像方法、ディップ現像方法、逆さ現像方法の順になることがわかった。そこで、そのメカニズムを各現像方法における現像コントラストおよび活性化エネルギーの比較とレジスト・パターン・シミュレーションを行うことにより考察した。その結果、現像の進行を阻害しパターン形状と解像性の劣化をもたらす要因は、現像中にレジスト内部から発生する N_2 による現像阻害の効果と現像液中の溶解生成物による現像阻害の効果であることがわかった。

キーワード 厚膜レジスト、 アルカリ現像、 解像度、 窒素分子、 現像速度測定、
マスクアライナー、 リソグラフィ・シミュレーション

1. まえがき

近年、MEMS(Micro Electro Mechanical Syatems)、ハードディスク、TAB(Tape Bonding)、COG(Chip On Glass)の bumps 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]。厚膜レジストは厚い膜厚ゆえに、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専用フォト・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水浸漬プロセスを提案した[3]。今回は、厚膜レジストにおける最適現像方法を決定するために、現像方法の違いによりパターニング性能にどのような影響を与えるかを検討した。クインテル社製マスクアライナーQ4000[4]を用いて、異なる現像方法ごとにパターニングを行い、解像度及びパターンの矩形性の検討を行った。さらに、現像速度測定装置 RDA[5]を用い、現像特性の測定を行い、その結果からそれぞれの現像方法における現像メカニズムを検討した。具体的には、それぞれの現像方法ごとに現像コントラストを測定し、リソグラフィ・シミュレータ SOLID-C[6]により現像コントラストとパターン形状の関係を調べた。また異なる現像液温度における現像速度測定結果から、各現像方法における現像の反応速度定数、活性化エネルギーを求め比較した。さらに現像阻害効果を現像中のレジスト表面の N_2 の付着層の形成モデルと、現像の溶解生成物の影響より調べた。得られた結果より厚膜レジストに有効な現像方法の決定とそのメカニズムを考察したので報告する。

2. 研究の目的と実験方法

2.1 研究の目的

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)の光化学反応のスキームを図1に示す。厚膜レジストは、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。そこで、現像中のレジストからの N_2 の放出の程度の異なる4種の現像方法により、パターンング、現像特性の測定を行い、現像中に発生する N_2 が現像特性に与える影響を調べ、厚膜レジストの現像メカニズムを明らかにする。また、最適な現像方法を決定し提案する。

2.2 実験の方法

(1) 実験条件

実験に用いた露光装置、現像装置、解析装置の構成を図2に示す。実験には、レジスト・パターンを転写するためにクインテル社製マスクアライナーQ4000(以降Q4000と記述)(ブロードバンド露光)を用いた[4]。現像特性の検討には、レジスト現像アナライザーRDA[5]を用い、レジスト・プロファイルのシミュレーションには、リソグラフィ・シミュレータSOLID-C[6]を用いた。また、ディップ現像方式、ステップ・パドル現像方式、振動現像方式、逆現像方式に対応した現像装置Litho Spin Cup[4]を用いた。

実験室の温度は、 23.7°C 、湿度は、 31.7% の条件にて、サンプルを作成した。サンプル作成時のプロセス・フローを図3に示す。厚膜レジスト(東京応化工業社製)をSi基板に $24\mu\text{m}$ 厚に塗布した。このときのプリベーク条件は、プロキシミティ・ベーク方式を用い 110°C 、7分とした。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、 15°C の純水中に30分間浸漬した[3]。

(2) 現像方法

現像方法は、ディップ現像方法、ステップ・パドル現像方法、振動現像方法、逆現像方法の4つの方法を用いた。各現像方法の概略図を図4に示す。

・ディップ現像方法 Dipping Development 方法(以降DD方法と記述)

図4(a)にディップ現像方法の概略図を示す。ディップ現像方法は、温度制御された現像液中にレジスト面を上方にしてサンプル基板を入れ現像を行う。この際、現像液および基板は静止した状態で行う。

・ステップ・パドル現像方法 Step Puddle Development 方法(以降SP方法と記述)

図4(b)にステップ・パドル現像方法の概略図を示す。ステップ・パドル現像方法は、温度制御された現像液をサンプル基板にノズルより供給する。供給条件は、サンプル基板を100rpmにて回転させ、5秒間供給し、295秒間静止現像を行う。このステップを3回繰り返す条件とした。

・振動現像方法 Vibration Development 方法(以降VD方法と記述)

図4 (c)に振動現像方法の概略図を示す。振動現像方法は、温度制御された現像液中にレジスト面を上方にしてサンプル基板を入れ現像を行う。この時、現像液および基板は振動装置により振動数 50Hz、振動振幅 $50\mu\text{m}$ にて連続振動を与えて現像を行う。

・逆さ現像方法 Reverse Development 方法(以降 RD 方法と記述)

図4 (d)に逆さ現像方法の概略図を示す。逆さ現像方法は、温度制御された現像液中にレジスト面を下方にしてサンプル基板を入れ現像を行う。この時、現像液および基板は静止した状態で行う。

(3) パターニングの評価

パターニングは、Q4000 を用いて行った。この装置は Quintel 社製マスク・アライナーで露光モードは、真空コンタクト露光、ブロード波長選択で行った。現像は、専用 TMAH 現像液(東京応化工業社製)23°Cにおいて各現像方法を 15 分間実施した。評価に用いたレジスト寸法は、 $10\mu\text{m}$ から $3.5\mu\text{m}$ (Line : Space=1 : 1)とした。露光量は、i 線にて測定し、各現像方法において線幅 $10\mu\text{m}$ が 1 : 1 に仕上がる露光量(E_{op})を基準として用いた。

(4) 現像コントラストの評価およびシミュレーション

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 にて各現像方法にて行った。露光は、Q4000 を用い、露光時間を変えサンプル基板を作成した。現像液は、専用の TMAH 現像液を用いた。さらに、現像コントラストとパターン形状の関係を調べるため、実測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、縮小率は 1 : 1 とし、フォーカス値は、ベストフォーカスとした。レジスト寸法は、 $10\mu\text{m}$ から $4.0\mu\text{m}$ (Line : Space=1 : 1)とした。露光量は、各現像方法において寸法 $10\mu\text{m}$ が 1 : 1 に仕上がる露光量(E_{op})を基準として用い計算した。

(5) 活性化エネルギーの評価

活性化エネルギーの評価については、現像液温度を 13°C から 35°C まで変化させて現像速度の測定を行い、現像の反応速度定数を求めた。得られた現像の反応速度定数をアーレニウスプロットすることにより各現像方法における活性化エネルギーを求めた。また、現像阻害効果をレジスト表面に付着した N_2 分子とレジスト膜内から放出される N_2 分子の衝突理論[8]で考察した。

(6) 新液入れ替え効果の評価

現像液の新液の入れ替え効果の評価については、現像液温度 23°C の現像液にレジストを一定量溶解させた現像液を作り、溶解生物濃度と現像速度の関係を調べた。

3. 実験結果

3.1 パターニングの結果

図5に形成したレジストパターンのレーザ顕微鏡の観測結果を示す。分離解像の限界寸法については、SP 方法が $3.5\mu\text{m}$ 、VD 方法が $4.0\mu\text{m}$ 、DD 方法が $4.0\mu\text{m}$ 、そして RD 方法が $4.0\mu\text{m}$ となった。SP 方法が検討した4つの現像方法の中で最も高解像となった。レジスト形状については、レジスト形状のトップ部分の減膜量、レジスト形状の側壁角度を各現像方法につき比較した。最も側壁角度の垂直性が高く、トップ部の減膜量が少なか

ったのが、SP 方法であり、続いて VD 方法、DD 方法そして RD 方法の順となった。また RD 方法において、スペース部分にレジストの残渣を確認した。従って、解像性およびレジストの矩形性について最も有効な現像方法は、SP 方法であり、次いで VD 方法、DD 方法、そして RD 方法の順となった。

3.2 現像特性の測定結果

表 1 に各現像方法における解像性の指標の一つである現像コントラスト[9](溶解速度曲線の傾き: $\tan \theta$)測定結果、 γ 値の測定結果、レジスト感度(E_{th})の測定結果をそれぞれ示す。 $\tan \theta$ の測定結果は高い方から、SP 方法が 3.4、VD 方法が 2.9、DD 方法が 2.3、そして RD 方法が 1.3 となった。現像時間 15 分における各現像方法での γ 値測定結果は高い方から、SP 方法が 14.6、VD 方法が 8.7、DD 方法が 8.0、そして RD 方法が 3.0 となり $\tan \theta$ と同様の順番となった。現像時間 15 分における各現像方法でのレジスト感度(E_{th})の測定結果は、高感度な順番から、SP 方法が $361.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、VD 方法が $377.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、DD 方法が $455.7\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、そして RD 方法 $510.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ となった。従って、SP 方法が最も高い現像コントラストと γ 値を示し、また高感度であることがわかった。

4. 考察

4.1 現像コントラストとパターン形状の関係

パターンング結果から最も側壁角度の垂直性が高く、トップ部の減膜量が少なかったのが、SP 方法であり、次いで VD 方法、DD 方法、そして RD 方法の順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。図 6 に各現像方法におけるディスクリミネーション・カーブの比較を示す。その結果、SP 方法が最も高い値を示し、次いで VD 方法、DD 方法、そして RD 方法の順である。このことから SP 方法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。各現像方法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 7 に示す。シミュレーション結果からも SP 方法が最も矩形性が高く、次いで VD 方法、DD 方法、そして RD 方法の順であることがわかり、現像コントラストから現像方法の違いと解像性、矩形性の関係が裏づけられた。

4.2 窒素による現像阻害モデル

それでは、なぜ高解像性、高矩形性の順番がステップ・パドル現像方法、振動現像方法、ディップ現像方法、そして逆さ現像方法の順になるであろうか。その理由をそれぞれの現像方法における活性化エネルギーの比較から考察する。表 2 に露光量 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ と $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ における各現像方法での現像の反応速度定数を示す。また、図 8 に現像の反応速度定数をアーレニウスプロットして得られた活性化エネルギー値を示す。活性化エネルギー(Activation energy)および Frequency factor は反応速度定数 K_d と現像温度のアーレニウスプロットの傾きから概算した[10]。

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

ここで、E は活性化エネルギー(kcal/mol)、T は現像液温度(K)、 K_d は現像の反応速度定数(S^{-1}) である。露光量 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ においては、SP 方法が $29.97\text{kcal}/\text{mol}$ 、VD 方法が $11.25\text{kcal}/\text{mol}$ 、DD 方法が $4.41\text{kcal}/\text{mol}$ 、そして RD 方法 $1.14\text{kcal}/\text{mol}$ となり、SP 方法と VD 方法が高い値を示し、DD 方法と RD 方法は低い値を示した。厚膜レジストの現像では、現像中にレジスト膜内部から N_2 が放出される。RD 方法、DD 方法では現像中に基板に対して物理的な力(振動や新液の入れ替え)が加わらないため、発生した N_2 は現像中のレジスト表面に付着して N_2 の付着層を形成する。特に RD 方法ではレジスト膜内から発生した N_2 は気泡となり、レジストの現像界面に厚く堆積すると考えられ、スペース部分におけるレジスト残渣の発生の原因となったと考えられる。一方、SP 方法では現像液の入れ替えにより、また VD 方法では現像中に常に振動が加えられるためにそれらの物理的外力によって現像中のレジスト表面に付着した N_2 の層は効率的に排除される。レジスト感度(E_{th})以下の低い露光エネルギーである $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ では現像速度は遅く、 N_2 の発生はゆるやかである。SP 方法および VD 方法では、DD 方法、RD 方法と比較して活性化エネルギーは高い値を示しており、このような物理的外力が加えられる現像方法(開放系現像方法)では現像反応が N_2 層の阻害効果を受けずに進行するためレジストと現像液の接触が容易に起こると考えられる。反応速度は現像液のレジスト中への拡散の効果で制御される。一方、DD 方法および RD 方法では、SP 方法、RD 方法と比較して活性化エネルギーは低い値を示しており、このような物理的外力が加えられない現像方法(密閉系現像方法)では、現像反応が N_2 層の阻害効果を受けて進行するためレジストと現像液の接触は起りにくくなると考えられる。反応速度はレジスト表面の N_2 の現像液中への放出の効果で制御されると考えられる。露光量の高い $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ でも傾向としては同じであったが、DD 方法と VD 方法の差は小さかった。露光量の大きな領域では現像反応が急速に進むため、現像中のレジスト表面での N_2 の発生は激しく、レジスト中から発生する N_2 の気泡に弾かれて N_2 層が十分形成されずに現像が進行すると考えられる。図 9 に密閉系現像方法と開放系現像方法での現像中のレジスト表面での N_2 の付着層の形成モデルを示す。

この議論をさらにレジスト表面に付着した N_2 分子とレジスト膜内から放出される N_2 分子の衝突理論[8]で考察する。

分子における有効衝突数 Z と全衝突数 Z_0 との比は $e^{(-E/RT)}$ に等しい。

現像液 23°C におけるレジスト 1ml から発生する N_2 の分子数は、

$$n = \frac{N}{RT} = \frac{6.2023 \times 10^{23}}{0.08204 \times 296 \times 1000} = 2.554 \times 10^{19} \quad (2)$$

ここで、N は Avogadro 数、R は気体定数(1 atm/deg mol)、T は現像液温度 (K) である。

1sec 間に N_2 分子間で起こる全衝突数 Z_0 は

$$Z_0 = 2n^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{0.5} \quad (3)$$

で与えられる。

ここで、n はレジスト 1ml 中に存在する N_2 分子数、 σ は N_2 分子の直径(cm)、M は N_2 の分子量である。

反応の有効衝突数 Z は次式で与えられる。

$$Z = Z_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (4)$$

ここで E は活性化エネルギー(kcal/mol)である。

表 3 に各現像方法における現像中のレジスト表面での N_2 の分子衝突数を示す。露光量 350mJ/cm^2 において、SP 方法は 4.60×10^6 molecule/sec、VD 方法は 3.06×10^{20} molecule/sec、DD 方法は 3.44×10^{25} molecule/sec、RD 方法は 8.94×10^{27} molecule/sec の値が得られた。この結果から密閉系現像方法に比べて開放系現像方法では N_2 分子同士の衝突数が少ないことがわかる。これは開放系現像方法では物理的な外力により現像中のレジスト表面での N_2 の付着が少ないことを示唆している。また、露光量 350mJ/cm^2 と 700mJ/cm^2 を比べた場合、 350mJ/cm^2 の方が分子衝突数は多い。これは低露光においては N_2 の付着層がゆっくりと形成されるためであると考えられる。

4.3 新液入れ替えの効果

SP 方法と VD 方法は、共に開放系現像方法である。では、この 2 つの現像方法において SP 方法の方がパターンの高解像性が高かったのはなぜであろうか。SP 方法と VD 方法の違いは現像途中で現像液の入れ替えを行うか否かの差である。そこで、現像液にレジストを一定量溶解させた現像液を作り、溶解生成物濃度と現像速度の関係を調べた。その結果を図 10 に示す。レジスト現像液中にレジストが溶解すると溶解生成物濃度 2.6mg/ml の時に、現像速度は一旦上昇するものの、溶解生成物濃度 5.5mg/ml 以上になると現像速度は低下する。これは、現像液中にレジストが溶け込み、現像液のアルカリ度が低下して、現像活性が低下したことによる影響と考えられる。SP 方法では、効率的な N_2 付着層の除去による現像液のレジスト表面への接触と新液入れ替えによる現像活性の低下を防ぐ 2 つのメカニズムが相乗効果として働き、パターンの高解像性、高矩形性が得られたものと考察できる。

5.まとめ

現像方法の違いによる解像性、矩形性の影響を実験により確かめた。その結果、解像性、矩形性ともに SP 方法が最も高く、次いで VD 方法、DD 方法、RD 方法の順になることがわかった。そのメカニズムを各現像方法における現像コントラストおよび活性化エネルギーの比較とレジストパターン・シミュレーションにより考察した。さらに現像中にレジスト膜内部から放出される N_2 が現像中のレジスト表面に付着し、 N_2 の付着層を形成することによる現像阻害モデルを、 N_2 付着層とレジスト膜内部から放出される N_2 との分子衝突理論により説明できた。この現像阻害モデルを用いて、開放系現像方法(SP 方法と VD 方法)は、密閉系現像方法(DD 方法と RD 方法)と比較し、現像阻害となる N_2 の付着層の除去効率が高く、現像液のレジスト表面への接触が容易であることがわかった。また、現像液中に溶解生成物が溶け込み、現像活性が低下することを実験により確かめ、現像液の新液入れ替えによる現像活性の低下防止の効果を確認した。厚膜レジストでは、高解像化の一つのアプローチとして、現像時の効率的な N_2 の付着層の除去による現像液のレジスト表面

への接触と新液入れ替えによる現像活性の低下を防ぐ現像技術が重要であることが確かめられた。厚膜レジストからの N_2 の発生現象については、プリベーク条件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、レジスト材料をご提供下さいました東京応化工業㈱の齊藤宏二氏、三隅浩一氏、露光装置 Q4000 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. Kalis 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] 扇子義久, 三宅康宏, 関口淳, " 厚膜レジストの高解像化に関する検討, " 信学論(C), vol. J85-C, no. 4, pp. 260-268, Apr. 2002.
- [4] Y. Senu, A. Sekiguchi, and Y. Miyake, : " Improved Resolution of Thick Film Resist (Effect of Development Technique), " Proc. SPIE, vol. 4690, pp. 861-882, Mar. 2002.
- [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, pp. 114-124, Mar. 1997.
- [7] Y. minami, A. Sekiguchi, " Deforcus Simulation Using Observed Dissolution Rate in Photolithography, " Electronics and Communications in Japan, Part 2, vol. 76, No. 11, pp. 106-115, Nov. 1993.
- [8] 東稔節治, 浅井悟, " 化学反応工学, " pp. 37-39, 株式会社朝倉書店, 東京, 1993.
- [9] T. Kokubo, " History of Research and Development for Positive Photoresist, " Fuji Film Research and Development, No. 34, pp. 21-31, 1989.
- [10] 小野宗三郎, 長谷川繁夫, 八木三郎, " 詳解 物理化学演習, " pp. 278-307, 共立出版株式会社, 東京, 1967.

表1 各現像方法における現像コントラスト($\tan \theta$)、 γ 値、レジスト感度(E_{th})

Table 1 Development contrast ($\tan \theta$), γ values, and E_{th} for the different development methods.

Development Method	$\tan \theta$	γ value	$E_{th}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$	$E_{op}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$
SP Method	3.4	14.6	361.5	540.0
VR Method	2.9	8.7	377.4	550.0
DD Method	2.3	8.0	455.7	580.0
RD Method	1.3	3.0	510.4	590.0

表2 各現像方法における現像の反応速度定数 露光量 : (a)350mJ/cm² (b)700mJ/cm²

Table 2 Development reaction rate constants for exposure doses : (a) 350 mJ/cm² and (b)700 mJ/cm²

(a)Exposure dose : 350 mJ/cm²

Dipping Development Method (DD Method)		(S ⁻¹)
Development Temperature (1/T)	Exposure dose: 350mJ/cm ²	
3.48×10^{-3}	6.80×10^{-4}	
3.43×10^{-3}	7.30×10^{-4}	
3.38×10^{-3}	6.60×10^{-4}	
3.35×10^{-3}	7.00×10^{-4}	
3.28×10^{-3}	6.70×10^{-4}	
Vibration Development Method (VD Method)		(S ⁻¹)
Development Temperature (1/T)	Exposure dose: 350mJ/cm ²	
3.48×10^{-3}	8.30×10^{-4}	
3.43×10^{-3}	9.50×10^{-4}	
3.38×10^{-3}	11.50×10^{-4}	
3.35×10^{-3}	13.60×10^{-4}	
3.30×10^{-3}	23.00×10^{-4}	
Step Puddle Development Method (SP Method)		(S ⁻¹)
Development Temperature (1/T)	Exposure dose: 350mJ/cm ²	
3.49×10^{-3}	5.40×10^{-4}	
3.41×10^{-3}	8.20×10^{-4}	
3.38×10^{-3}	10.20×10^{-4}	
3.37×10^{-3}	12.50×10^{-4}	
3.35×10^{-3}	15.70×10^{-4}	

Reverse Development Method (RD Method)		(S⁻¹)
Development Temperature (1/T)	Exposure dose: 350mJ/cm²	
3.46×10^{-3}	1.64×10^{-3}	
3.41×10^{-3}	1.70×10^{-3}	
3.38×10^{-3}	1.72×10^{-3}	
3.34×10^{-3}	1.85×10^{-3}	
3.32×10^{-3}	1.92×10^{-3}	

(b)Exposure dose : 700 mJ/cm²

Dipping Development Method (DD Method)		(S⁻¹)
Development Temperature (1/T)	Exposure dose: 700mJ/cm²	
3.48×10^{-3}	2.27×10^{-3}	
3.43×10^{-3}	3.01×10^{-3}	
3.38×10^{-3}	4.66×10^{-3}	
3.35×10^{-3}	5.43×10^{-3}	
3.28×10^{-3}	5.98×10^{-3}	

Vibration Development Method (VD Method)		(S⁻¹)
Development Temperature (1/T)	Exposure dose: 700mJ/cm²	
3.48×10^{-3}	2.79×10^{-3}	
3.43×10^{-3}	3.54×10^{-3}	
3.38×10^{-3}	4.38×10^{-3}	
3.35×10^{-3}	5.19×10^{-3}	
3.30×10^{-3}	10.73×10^{-3}	

Step Puddle Development Method (SP Method)		(S⁻¹)
Development Temperature (1/T)	Exposure dose: 700mJ/cm²	
3.49×10^{-3}	2.90×10^{-3}	
3.41×10^{-3}	4.36×10^{-3}	
3.38×10^{-3}	7.60×10^{-3}	
3.37×10^{-3}	8.80×10^{-3}	
3.35×10^{-3}	10.00×10^{-3}	

Reverse Development Method (RD Method)		(S⁻¹)
Development Temperature (1/T)	Exposure dose: 700mJ/cm²	
3.46×10^{-3}	3.11×10^{-3}	
3.41×10^{-3}	3.32×10^{-3}	
3.38×10^{-3}	3.53×10^{-3}	
3.34×10^{-3}	3.94×10^{-3}	
3.32×10^{-3}	4.56×10^{-3}	

表3 各現像方法における現像中のレジスト表面での N₂ の分子衝突数

Table 3 Number of molecular collisions between the N₂ deposition layer on the resist surface and the N₂ molecules released from the interior of the resist film.

Development Method	(molecule / sec)	
	Exposure dose: 350 mJ/cm ²	700 mJ/cm ²
SP Method	4.60 × 10 ⁶	1.97 × 10 ²
VR Method	3.06 × 10 ²⁰	6.50 × 10 ¹⁷
DD Method	3.44 × 10 ²⁵	9.71 × 10 ¹⁸
RD Method	8.94 × 10 ²⁷	6.42 × 10 ²¹

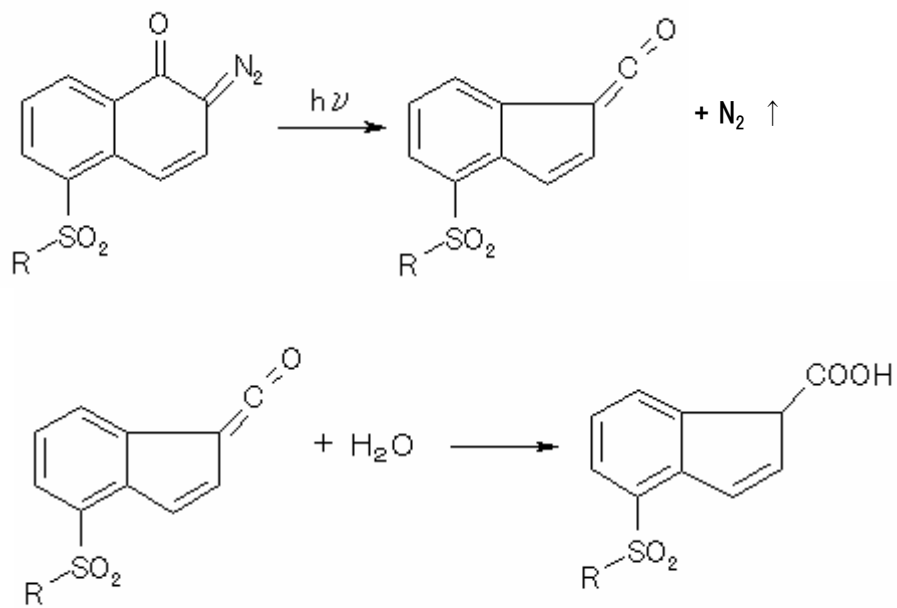
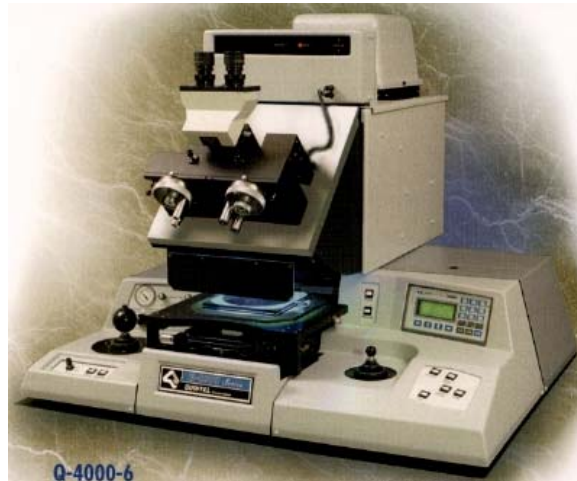


図1 ジアゾナフトキノン(DNQ)ノボラック系ポジ型レジストの光化学反応のスキーム

Fig. 1 Photochemical reaction scheme involving diazonaphthoquinone (DNQ) novolak-based positive resist.



Exposure system: Mask Aligner Q4000 (Quintel Corporation)



Development system: Litho Spin Cup



Resist development rate measurement system: RDA

図2 露光装置、現像装置、解析装置の構成

Fig. 2 Configurations of exposure, development, and analysis systems.

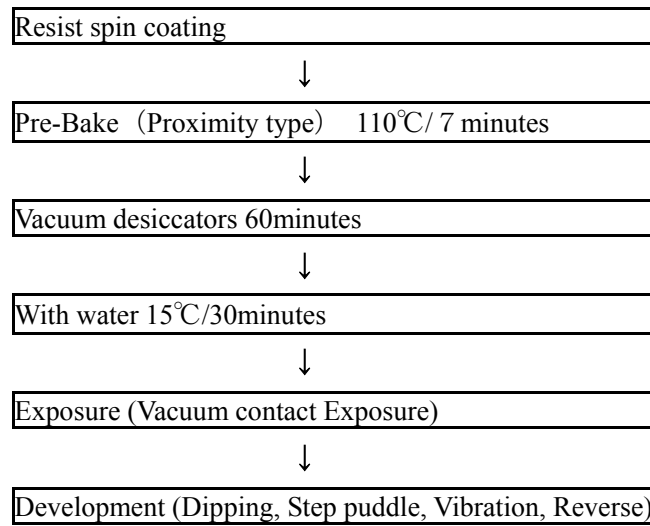


図3 サンプル作成工程

Fig. 3 Sample preparation process.

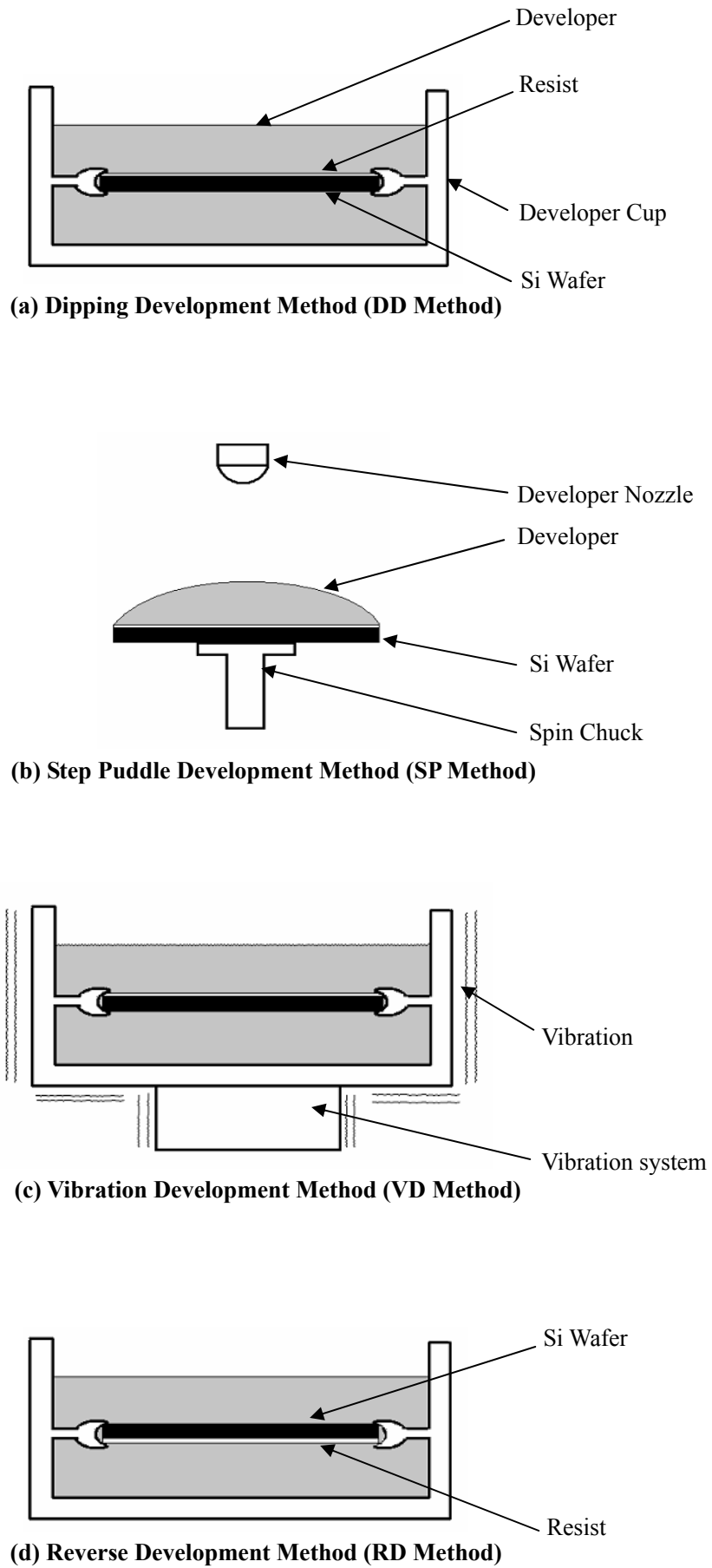


図4 各現像方法の概略図

Fig. 4 Schematic diagrams of the development methods.

	Line Width (μm) Line:Space = 1:1				
	10	8	6	4	3.5
SP Method					
VD Method					
DD Method					No resolution
RD Method					No resolution

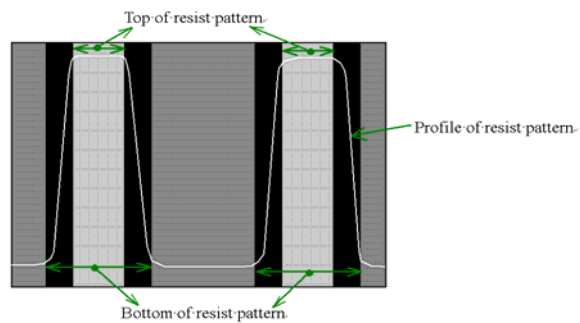
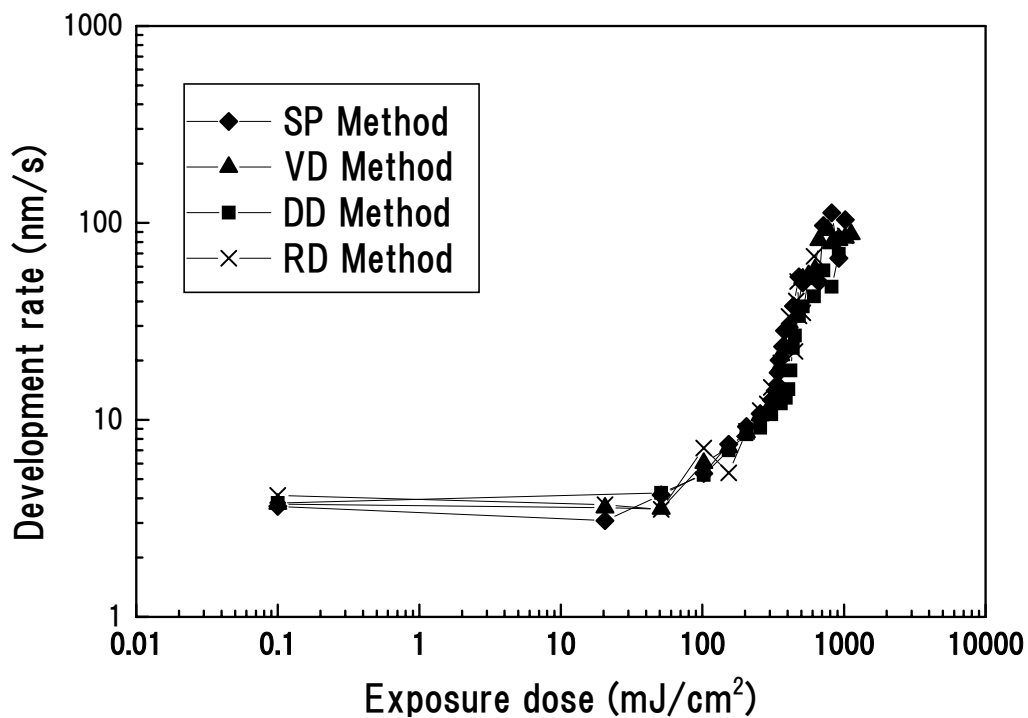


Illustration of resist pattern data

SP Method	VD Method	DD Method	RD Method

The resist residues in the space area

図5 各現像方法におけるレジストパターンの観測結果
 Fig. 5 Resist pattern observation results for the defferent development methods.



Development Method	Development contrast ($\tan \theta$)
SP (Step Puddle)	3.4
VD (Vibration Development)	2.9
DD (Dipping Development)	2.3
RD (Reverse Development)	1.3

図6 各現像方法におけるディスクリミネーション・カーブと現像コントラスト ($\tan \theta$) の比較

Fig. 6 Comparison of discrimination curves and development contrast ($\tan \theta$) for the different development methods.

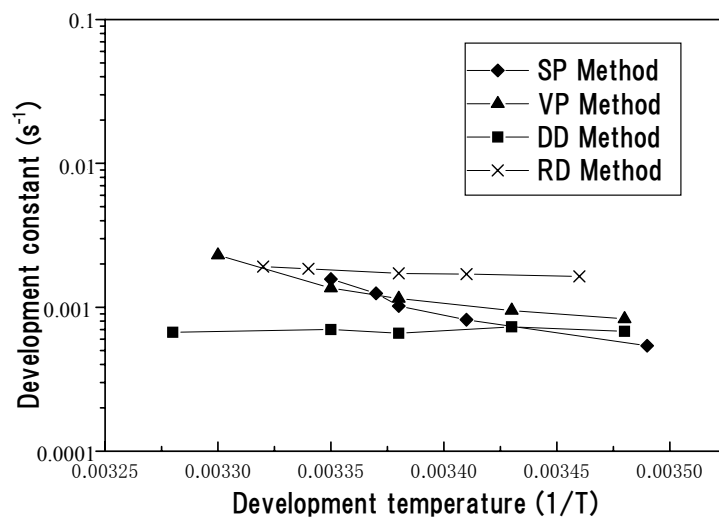
Line:Space = 1:1

Line Width (μm)	10	8	6	5	4
SP Method					
VD Method					No resolution
DD Method				No resolution	No resolution
RD Method				No resolution	No resolution

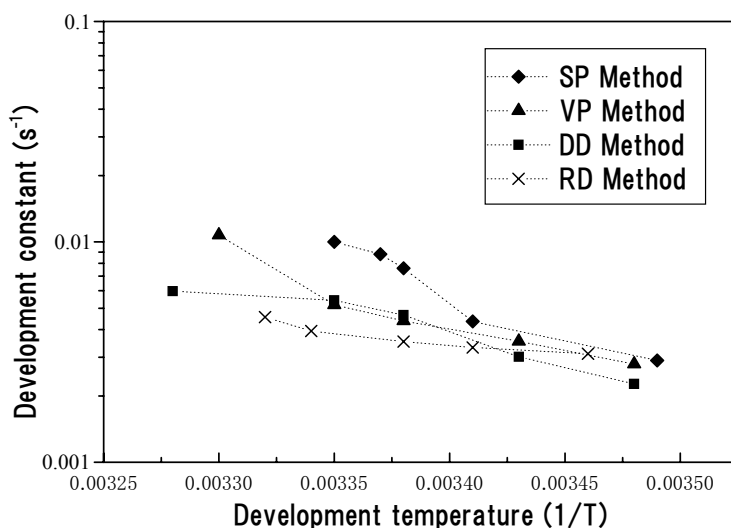
Development Method	E_{op} (mJ/cm^2)	Line Width (μm)	10	8	6	5	4
SP Method	439.7	Sidewall Angle ($^\circ$)	83.3	82.9	82.7	82.1	-----
		Thickness Loss (%)	12.8	12.7	13.4	25.0	-----
VD Method	466.0	Sidewall Angle ($^\circ$)	82.9	82.6	81.4	-----	-----
		Thickness Loss (%)	13.8	13.8	15.8	-----	-----
DD Method	503.2	Sidewall Angle ($^\circ$)	82.2	81.4	-----	-----	-----
		Thickness Loss (%)	14.6	14.9	-----	-----	-----
RD Method	504.8	Sidewall Angle ($^\circ$)	82.3	81.4	-----	-----	-----
		Thickness Loss (%)	13.6	13.8	-----	-----	-----

図7 各現像方法におけるレジストパターン・シミュレーションの結果

Fig. 7 Results of resist pattern simulations for the different development methods.



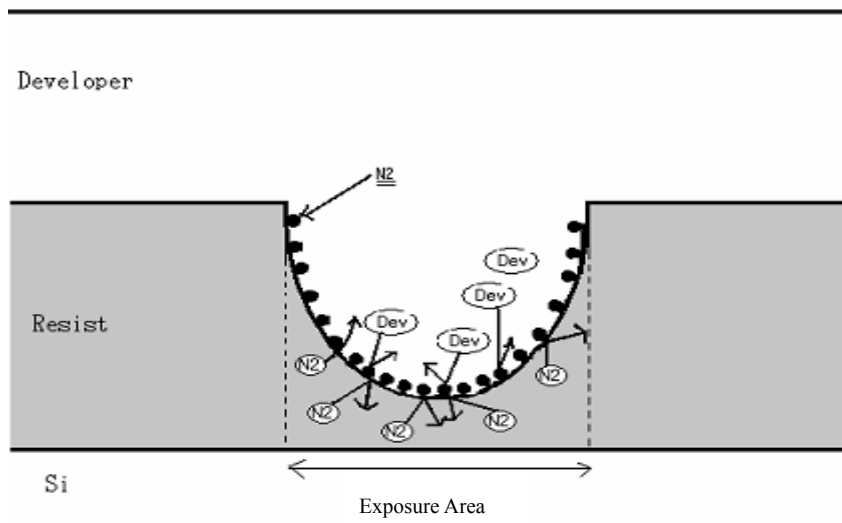
(a) Exposure doses : 350mJ/cm²



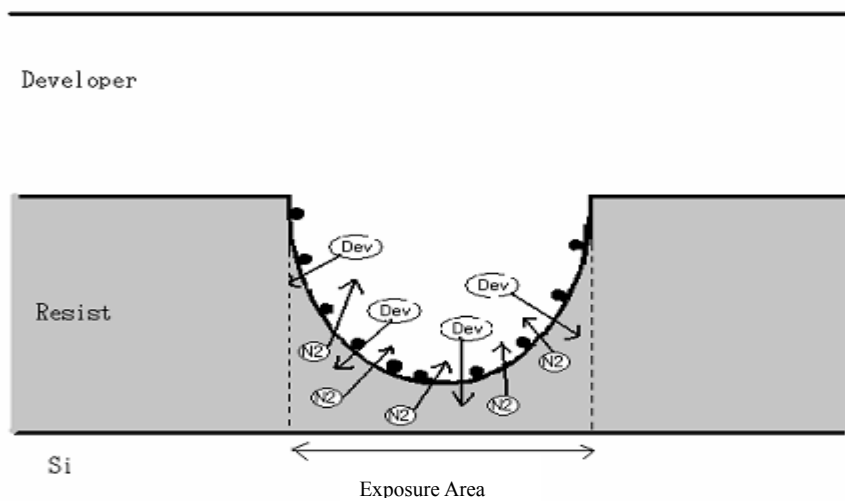
(b) Exposure doses : 700mJ/cm²

Development Method	活性化エネルギー値 (kcal / mol)	
	Exposure dose: (a) 350 mJ/cm ²	(b) 700 mJ/cm ²
SP Method	29.97	35.94
VR Method	11.25	14.87
DD Method	4.41	13.28
RD Method	1.14	9.46

図8 アーレニウスプロットと活性化エネルギー値 露光量 : (a) 350mJ/cm² (b) 700mJ/cm²
 Fig. 8 Arrhenius plots and activation energy for exposure doses : (a) 350mJ/cm² and (b) 700mJ/cm².



(a) Model of closed-system development methods



(b) Model of open-system development methods

図9 密閉系現像方法と開放系現像方法における現像中のレジスト表面の N_2 付着層の形成モデル

Fig. 9 A model diagram describing the formation of an N_2 deposition layer on the resist surface during the development.

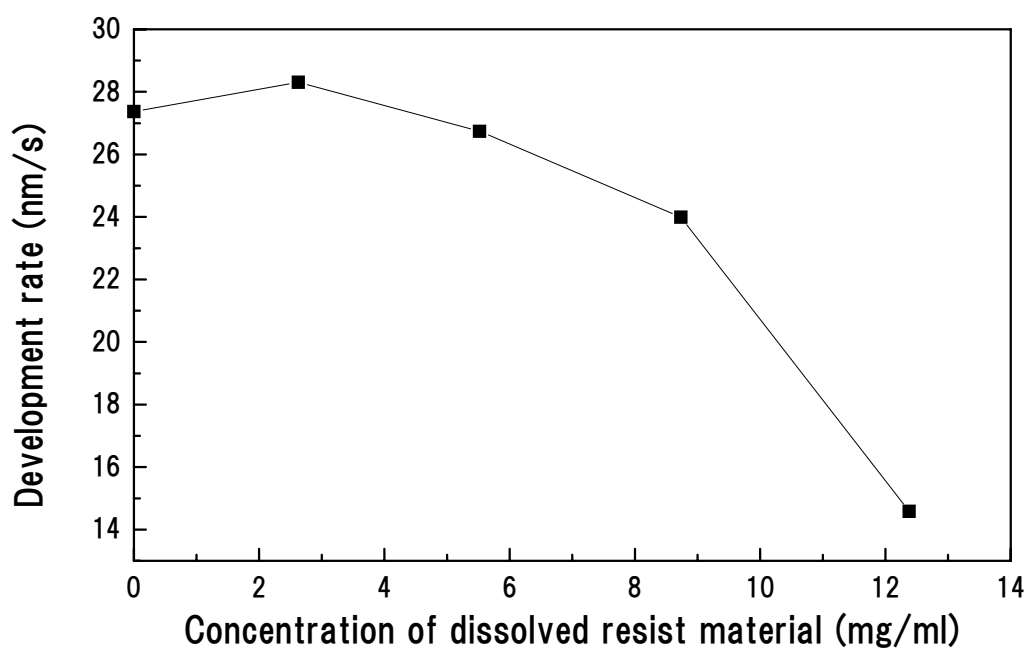


図 10 溶解生成物濃度と現像速度の関係

Fig.10 Relationship between the concentration of dissolved resist material and the development rate.