

# レジストプロセスの基本

正員 佐々木 実\*

## Basics of Resist Process

Minoru Sasaki\*, Member

Basics of resist process are described including the practical techniques. The proximity patterning is cost-effective process having the potential realizing arbitrary 2-3 $\mu\text{m}$  width pattern. After explaining the standard processes and mechanisms, some issues in MEMS region is described.

キーワード：レジストプロセス, フォトリソグラフィ

Keywords : resist process, photolithography

### 1. はじめに

フォトリソグラフィの基本は、基板面一括の並列処理である。工具を利用する機械加工と比較すると、微細にできるほど製作デバイス数を増やせるなど、生産性も含めて威力を発揮する。MEMS 分野の多くで、パターンニングには、ステッパではなくアライナによる近接露光を利用するであろう。費用対効果が高い。安定にパターンニングできる最小幅は 2-3 $\mu\text{m}$ 、研究レベルではサブ $\mu\text{m}$  が目安である。上記パターンサイズを自在に扱えることは、魅力である。フォトリソグラフィの作業自体は明快で、多くの文献に説明がある。但し、ある程度のノウハウの蓄積が必要となることが多く、フォトリソグラフィをツールとして利用したい者にとってはハードルともなる。高価なアライナを利用しているにも関わらず、得られるパターンが良くない等の経験をお持ちの方は、多いのではないだろうか。

本稿の機会を利用し、著者の知る範囲で具体例を紹介しつつ、基本ではあるがレジストプロセスの解説を試みる。

### 2. 成 膜

図 1 は、経験の少ない学生が OFPR-800LB レジストを利用してパターンニングした例である。図 1(a)は、一見して不良である。(1)基板全体に細かなゴミが付いている。(2)レジストの色が均一ではなく、グラデーションがかかった部分がある。(3)上部にはピッチ 10 $\mu\text{m}$  のライン-アンド-スペース(デューティ比 1:1) が用意されているが、幅 5 $\mu\text{m}$  のラインが、斜めになっていたり、無くなっていたりする。

原因を説明する。(1)の細かなゴミは勿論取り除くべきで

ある。大学ではよく行われるが、丸型ウェハをダイシングして、小さなチップ状にして使っている。この際のゴミと考えられる。基板洗浄としては、ピラニア溶液(硫酸と過酸化水素水)等、強い化学薬品による処理を学ぶ。実は、図 1(a)ではこの洗浄処理を行っている。しかし、ダイシングで最もありえるゴミは Si の破片である。ピラニア溶液は、有機物に有効であり、Si は取れない。有機溶剤と綿棒のような柔らかい繊維で、機械的に拭き取ることをお勧めする。拭き取る方向は、往復させず、一定方向にすると良い。

(2)と(3)は同じ理由である。細かなパターンが流れていることから、パターン転写そのものは出来ているが、ウェットな現像処理で異常が起こったと推測できる。ポジレジストは、基本的に基板との密着が弱い。成膜の際、レジストは液状態で基板上に引き伸ばされる。プリベークによりシンナーが抜け、体積収縮する。構造材料として考えると、大きな膜応力が働いていると考えられる。微細パターン形成は、言い方を替えれば、孤立したレジスト領域の製作で

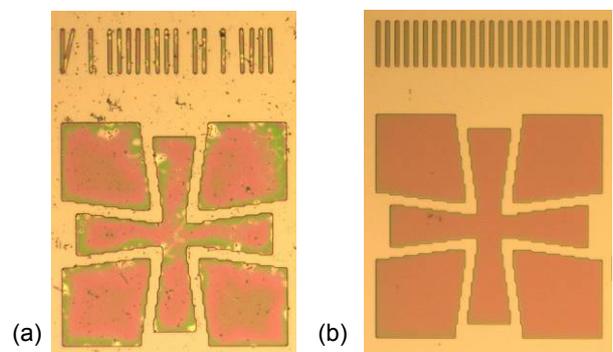


図 1 パターンニング例。(a) 初期結果, (b) 適切な処理  
Fig. 1. Patterning results of (a) 1st trial carried out by beginner, (b) appropriate process.

\* 豊田工業大学  
〒980-8579 名古屋市天白区久方 2-12-1  
Toyota Technological Institute  
2-12-1, Hisakata, Tenpaku-ku, Nagoya 468-8511

ある。レジスト-基板間の接触面積が少なくなる。界面との密着が弱いと、どうしても剥がれ易い。対策は、前処理にある。図 2 が多くの教科書で紹介されるレジストプロセス一連の工程である。前処理には、洗浄と、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理が含まれる。迅速に Si 表面から水の多分子層を除去し疎水化する。図 3 に HMDS 処理で生じる表面改質を示す<sup>(1)</sup>。HMDS は Si 表面の OH と反応し、表面を疎水性にする。実は、図 1(a)の例でも利用しているのだが、HMDS のスピコート後、続けてレジストをスピコートした。(2)、(3)の問題が発生する場合、HMDS 塗布後に高温ベークすることをお勧めする。制限が無ければ 200°C以上が望ましい。HMDS 分子は基板上に分解・固定された場合に、界面活性剤として働く。HMDS に曝したのみでは、付随して生成したアンモニアや未反応の HMDS が Si 表面に残留している。270°Cでベークしたものでは、これらの存在が確認されていない。レジストは基板に食いつくようになり、スピコートのためにレジスト滴下した際、レジストが広がり難くなる様子が観察される。200°Cベークの対策を施したものが図 1(b)である。良好なパターンは、レジストが有るか無いかの違いが明瞭である。中間色やにじみは無い。

以上を踏まえると、レジスト膜厚選択の指針が理解される。微細パターン実現には、許される範囲でレジスト膜は

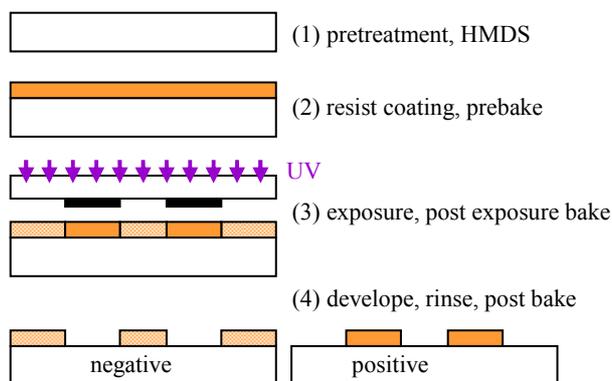


図 2 レジストプロセス

Fig. 2. Resist process.

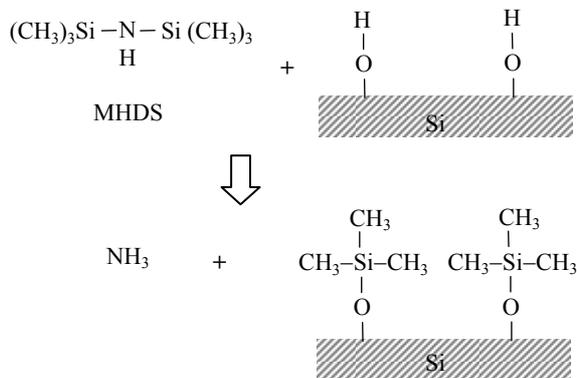


図 3 HMDS 処理による Si 表面改質

Fig. 3. Si surface modification using HMDS treatment.

薄くすることが基本である。レジスト-基板間の接触面積が同じで、レジスト膜が厚くなると、塗膜応力の膜厚分の積分値が大きくなるため、剥離し易くなる。MEMS 特有の厚膜レジストでは、低密着性に加えクラック発生が共通して問題となる。材料による解決が主ではあるが、取り扱い上の注意点もある。基板を高温状態から取り出すなどの場合、熱伝導率の低いものを介すなどして、急峻な温度変化による、温度衝撃を避けることである。

### 3. 露 光

成膜までが正しく行われていれば、解像力を第一に決めるのは露光である。微細パターンの転写には、ハードコンタクトを意識されるであろう。僅かなギャップでも、光伝搬と共に、光強度分布がマスクのそれと変わってしまうからである。フレネル回折であり、コルニユの螺旋から予測できる<sup>(2)</sup>。UV 光の波長が単一かつコリメート光である仮定の下に、全幅 3μm の開口を通り抜けた後、空間的な強度パターンを計算したものが図 4 である。波長λは 400nm、媒質は大気とした。マスク-観察面間ギャップが伝搬に伴って、0 から大きな値に変化すると (図中のパラメータはギャップを規格化した値  $m = \text{gap} / \{(\text{opening width})^2 / \lambda\}$ )、光強度空間分布が開口の矩形から中心にピークを持つ山状に変化する。一種のレンズとして働いており、マイクロレンズ製作に利用する報告がある程である。フレネル回折は  $m < 0.5$  の範囲に対応する<sup>(3)</sup>。これを越えると光強度分布の横広がりが顕著となる。開口幅領域に光強度が残っている  $m = 0.35$  までがマスクパターンに近いと仮定すると、パターンニングできる幅との関係は以下のように表される。

$$\text{gap} \leq \frac{0.35 (\text{opening width})^2}{\lambda} \dots\dots\dots (1)$$

gap はマスク直下からの距離である。この関係をグラフにしたものが図 5 である。開口幅 3μm に対しては、ギャップは 8μm 以下にすべきことが分かる。これは 1 点ではなく、基板全面で満たす必要がある。

実際のライナでは、UV の光束は完全に平行ではない。

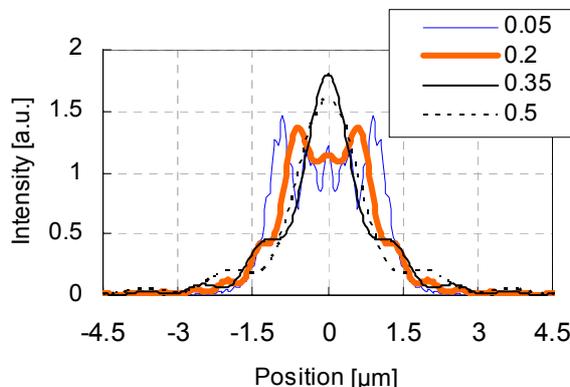


図 4 全幅 3μm の開口を通った光の強度分布 (計算値)

Fig. 4. Optical intensity distribution passed through 3 μm-wide slit.

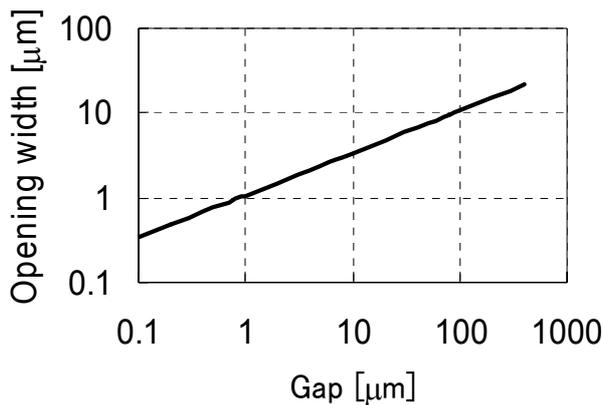


図5 パターニング可能な幅とギャップの関係

Fig. 5. Relation between opening width and gap.

著者の経験では、コリメーションは $\pm 10^\circ$ 程度である<sup>(4)</sup>。斜め入射の光によって、フレネル回折の回折縞を空間的に重ね合わせ、縞が目立たないようにする意図もある。しかし、これはレジストとマスクが近接した配置を確保できる前提での、追加の機能である。近接が十分でない場合、パターンエッジがぼけ易い。8 $\mu\text{m}$ ギャップで、 $\pm 10^\circ$ のUV光が入射すると、幾何学的に両側から各々1.4 $\mu\text{m}$ 分の食い込みがあることになる。ギャップは、より小さな値にせざるを得ない。研究であれば完全なコンタクト状態を利用して差し支えない。しかし、マスクとレジスト面の接触に由来する欠陥が発生するため、ギャップを数 $\mu\text{m}$ 入れる近接露光が利用される。実用レベルにおいて解像力が2-3 $\mu\text{m}$ と言われる理由である。

#### 4. レジスト材料

露光の他、解像力には、光学像をパターンとして再現するレジスト材料の役割が大きい。図6に基本的なレジスト特性を示す。露光量と現像後レジストの残存膜厚からなる特性曲線である。ここで $\gamma$ は曲線の傾きである。

$$\gamma = \tan \phi \dots\dots\dots (2)$$

要求されるのは(a) $\gamma$ が高い、(b)残存膜厚が十分に取れ膜厚減少が小さい、(c)しきい露光量が低い、ことである。UVエネルギーがあるしきい値を越えた際に、膜の性質が急峻に変化することで、光強度はある程度の裾野を持つ空間分布を持つにも関わらず、膜が残るか否かの急峻な2値化した空間分布を作り出す。垂直に近い壁をレジストパターンが持つには、極めて非線形な変化を内部で作成し出すことが必要となる。

厚膜であっても、垂直パターンと高感度を実現するものに、図7に示す化学増幅型レジストがある。IC製作においてはKrF光源( $\lambda=248\text{nm}$ )とともに利用されはじめた。このレジストには、ベースポリマー、溶解抑制剤(ネガ型の場合は架橋剤)に加え、酸発生剤が含まれている。露光により酸が発生する。次工程の露光後加熱(PEB, post-exposure bake)により酸が拡散し、触媒作用によって同じ酸が次々と溶解抑制剤を分解する。フォトン入射量が少なくても多く

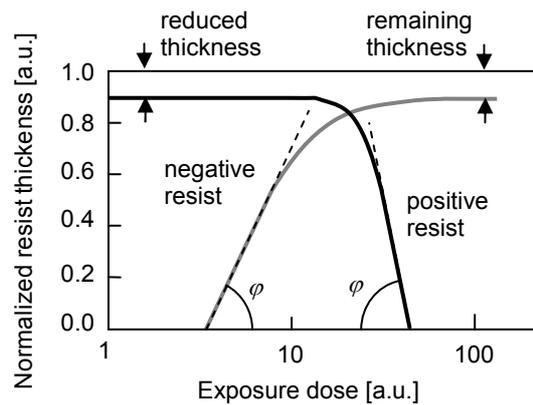


図6 レジストの特性曲線

Fig. 6. Characteristic curve of photoresists.

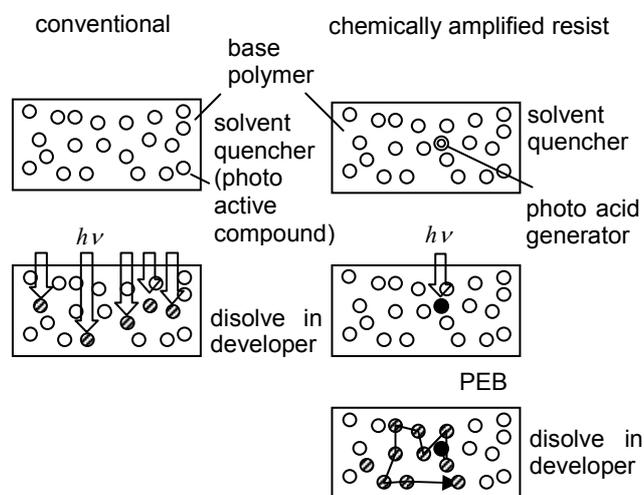


図7 従来型と化学増幅型レジストの原理

Fig. 7. Working principle of conventional and chemically amplified resists.

の溶解抑制剤を分解するため、高感度化する。酸の拡散距離によりレジスト感度、パターン形状は異なることになる。拡散距離が長いほどレジスト感度は上昇するが、長すぎると酸が未露光領域にまで拡散し、形状劣化を引き起こすため、トレードオフがある。

厚膜レジストは、UV光の透過率が高い必要がある。吸収のために光がレジスト層を通過できなければパターン形成できないからである。通過しても、レジストの表面側と基板側とで極端に露光量が異なると、パターン側壁が垂直にならない。また、現像はレジスト表面側から現像液が接触することで基板に向かって順に進行する。表面側ほど現像液に触れる時間が長くなり、表面側の方が長時間現像される。露光部が溶解するポジ型レジストでは、どうしても表面側で露光量が多くかつ現像時間も長くなる。表面側は溶解し易く、基板側は溶解し難い。すなわち、側壁を垂直にし難い。逆に、露光部が不溶となるネガ型レジストでは、強く露光されて溶け難い表面側が、長く現像されるため、より溶解する条件となり、相殺し合って垂直壁を得易い。

厚膜レジストで垂直パターンを形成するには、透過率の高いネガ型レジストを用いるのが原理的に有利になる。

代表的MEMS用レジストである、Microchem社のSU-8は化学増幅型の厚膜ネガ型レジストである。UV光に対する透過性が高く、厚さ100 $\mu\text{m}$ 以上の構造も形成可能である。推奨光源はi線(365nm)であるが、広帯域紫外線光源(350-400nm)での露光が可能である。SU-8の主成分はビスフェノールAノボラックで、これに光酸発生剤を添加している。速乾性・塗布性の向上、密着力向上、塗膜応力低減の改良が続けられている<sup>(6)</sup>。

通常レジストは膜厚変化に対して適性露光量が変化するが、SU-8は露光量変化にあまり左右されない。UV透過率が高く、100 $\mu\text{m}$ 程度の膜厚ではUV吸収量が大きくないためである。膜厚が厚く、精細なパターンを必要とする場合は、現像液槽の攪拌や超音波処理を併用するべきである。但し、微細パターンの倒れや剥がれとのトレードオフがある。乾燥時に発生する、リンス液の表面張力が主要因である。表面張力72kN/mの水ではなく、24kN/mの第3ブチルアルコール50%水溶液が利用されることもある。但し、一般に表面張力の小さな液はレジストと基板との界面に侵入し易く、パターン剥がれを起こし易い。工程が複雑になるが、昇華を利用した凍結乾燥法を用いると、表面張力をほぼ0に低減できる。

## 5. エッジバンブ

エッジバンブは、基板エッジに溜まったレジストの塊である。丸型ウェハに比べて、ダイシングしたチップを利用する場合は、基板厚みは同じでありながらエッジ-エッジ間の距離が短くなるため、剛性が高くなる。基板の反りによって近接条件を確保することは期待できない。一箇所でも大きな塊があると、マスク-基板間の近接が取れなくなり、全面の結果に影響する。著者は、2cm角程度にカットしたチップを利用することが多いが、中心膜厚2.8 $\mu\text{m}$ のレジストで、少なくとも高さ11 $\mu\text{m}$ のエッジバンブ部があることを観察している。微細パターン形成には、無視できない値である。ダイシングによるSiのバリがある場合は、エッジバンブがより大きくなり易い。ダイシングを、45°テーパ(基板面寸法で $\sim 150\mu\text{m}$ )の面取り状にするベベルカットで行うと、エッジバンブは $\sim 4\mu\text{m}$ に抑制されたが無くすまでには至っていない。アセトン等の溶剤を含ませた綿棒等で拭き取ることが望ましい。著者の場合、面内寸法で $\sim 1\text{mm}$ の領域まで拭き取ることもしょくない。また、異形ウェハにスピコートすると、高い確率で裏面にもレジストが回り込む。アライナは、マスクと基板面の近接をアシストするために互いを機械的に押す。平行度が出ていなければ悪影響を与える。取り除くことが望ましい。次に紹介する回折格子の場合、裏面エッジバンブ除去によりパターンニング成功率が20から80%に上がった。

図8(a)は基板全面にピッチ1.67 $\mu\text{m}$ のライン-アンド-スペース(デューティ比1:1)を転写した結果である。回折格

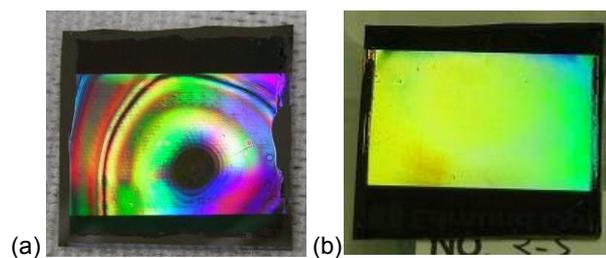


図8 ウェハ全面の回折格子(ピッチ1.67 $\mu\text{m}$ )パターン結果。  
(a) 空気界面。(b) 純水との界面

Fig. 8. Overall patterning result of 1.67 $\mu\text{m}$ -pitch line and space having (a) air-resist and air-mask interfaces, (b) water-resist and water-mask interfaces.

子特有の色に加え、全体に干渉パターンによるムラが確認できる。原因は、マスク-基板間ギャップで生じるUV光の干渉縞である。ランプからの白色光であるので、ギャップを広げれば、干渉縞は無くせる。意図するパターンが太ければ、ギャップを広げても問題無いが、(1)式から分かるように細線パターンではopening widthが小さく、フレネル領域が狭いため、解像度が落ちてしまう。そこで、マスク-基板間に純水を導入した(純水を基板表面に滴下してアライナに導入)。フォトレジストは屈折率 $n$ の比較的高い材料( $n\sim 1.6$ )である。空気( $n=1.0$ )-レジスト界面、空気-ガラス( $n\sim 1.5$ , 青板ガラス相当)界面での屈折率差がある。これにより界面反射および干渉縞が目立ちやすい。水( $n=1.3$ )の導入により、界面での屈折率差が減る<sup>(6)</sup>。図8(b)がパターンニング結果である。干渉縞が軽減し、ピッチ1.67 $\mu\text{m}$ の様なライン-アンド-スペースが得られた。

## 6. プロセスマージン

アライナ利用時の主たる関心事は露光時間の設定であるが、前述のような対策が取れた場合に、露光量の変化がどの程度のパターン寸法の変化をもたらすのかについて例を挙げる。図9は、露光量を変化させた際の、ライン-アンド-スペースのラインおよびスペース幅である。マスクデザインはデューティ比1:1である。レジストはポジ型である。図9(a)はAZ 1500の膜厚2.85 $\mu\text{m}$ でピッチ10 $\mu\text{m}$ 、図9(b)はTMMR P-W1000PMの膜厚7.74 $\mu\text{m}$ でピッチ100 $\mu\text{m}$ である。ラインとスペースの幅は1:1であるべきであるので、図9(a)では最適露光量が $\sim 4\text{s}$ (45.6 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )と分かる。図9(b)では $\sim 7\text{s}$ (82.6 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )である。例えば図9(a)において露光量を最適値の2倍にすると、幅5 $\mu\text{m}$ デザインのラインが3.9 $\mu\text{m}$ の幅となる。言い方を替えれば、デザイン値の78%は確保されている。単純な内挿を取ると、適切な近接露光であれば、最適露光量から $\sim 10\%$ 変化しても、パターン幅の変動は数%程度であることになる。スピコートによるレジスト膜厚、UVランプからの強度分布などに同程度の揺らぎがある訳であるから、フォトリソグラフィはトレランスをある程度持つ技術であるとも言える。著者の経験としては、露光量や現像時間のわずかな差で結果が激変する現象が観察さ

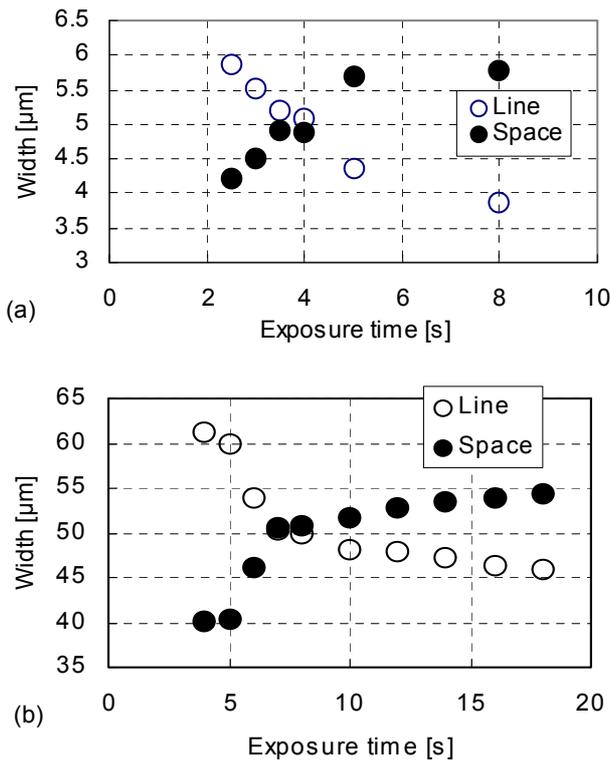


図9 露光時間に対するラインアンドスペースのパターンサイズの変化。ピッチ (a) 10 μm (b) 100 μm  
 Fig. 9. Size dependence of line-and-space on exposure time. Pitch sizes are (a) 10 μm and (b) 100 μm.

れるのであれば、近接状態が安定して得られていない可能性を検討することは価値がある。

なお、特に異形ウェハにおいて、パターンサイズの評価はレジスト膜厚が代表値となる部分で行うべきである。四角形チップにレジストをスピコートした場合、4つのコーナ付近でレジスト膜の色が異なる領域ができる。この部分で、基板全面に対する判断を行ってはいけない。

## 7. UV キュア

UV キュアはドライエッチングの際にレジストのプラズマ耐性を上げる処理として知られる（特に g/i 線用レジスト）。MEMS 特有の利用もできるので紹介する。処理は、減圧または N<sub>2</sub> 雰囲気下で水分を除去して、80℃以上に加熱しながら UV を照射する。主たるレジスト材料はノボラック樹脂と感光剤ナフトキノンジアジド (NQD) である。NQD は、通常露光で発生するインデンカルボン酸を生成せず、樹脂とエステル化反応を起こして、仲立ちとなり架橋反応をする。分子量が増加しレジストを硬化させる。UV キュアしたレジストは感光性が無くなると共に、もとのシンナーに曝しても形崩れしなくなる。パターンングしたレジスト上に、更にレジストを重ね塗りし、パターンングしても、下地形状は劣化せず、多層構造が作れる。

図 10 は筆者らの手作り UV キュア装置である。UV ランプハウス、石英窓を持つチャンバ、ホットプレート、ダイ

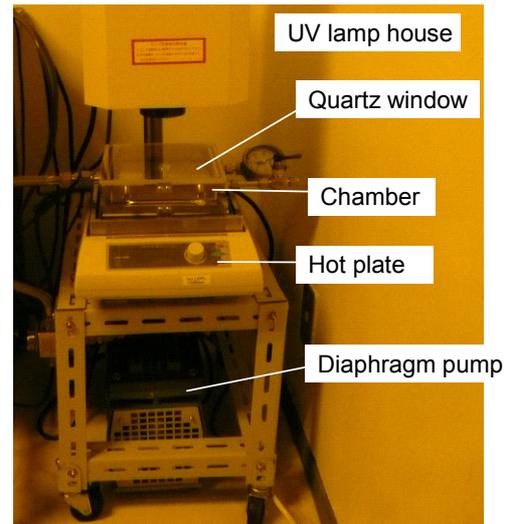


図 10 UV キュア装置の例  
 Fig. 10. Example of UV curing equipment.

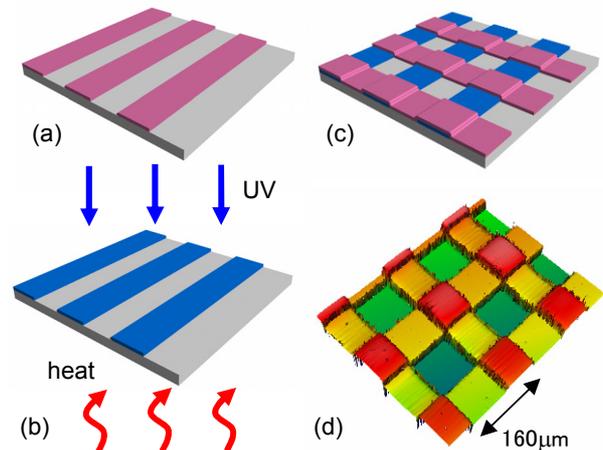


図 11 UV キュア処理によるメッシュ構造製作  
 Fig. 11. Process for mesh structure using UV curing.

アフラム真空ポンプから構成される。レジストのリフローが起こっては都合が悪いので、加熱はプリバーク温度と同じ 90℃とした。この温度ではバイトン O リングが利用できるので、真空室をホットプレート面に密着する真空フランジで構成した。真空～10kPa で、250W の超高压水銀ランプ光（主波長 240～380nm）を 30 分間照射した。この前処理として、サンプルをセットしてから、真空排気とホットプレート温度上昇の待ち時間～30 分を水分除去に利用した。

UV キュア処理を利用したプロセス例を図 11 に示す。(a) 通常のパターニングを行う。ピッチ 160μm のライン-アンド-スペースである。(b) UV キュアを行う。次に、同じレジストをスピコートする。同じライン-アンド-スペースパターンであるが、(c) 向きを直交させてパターンングし、メッシュ構造を形成した。図 11(d) は実際に得たパターンのプロファイルである。レジストの重なり領域は、膜厚がほぼ 2 倍となった。

図 12 は AZ 1500 膜厚～2.9μm レジストの UV キュア前後

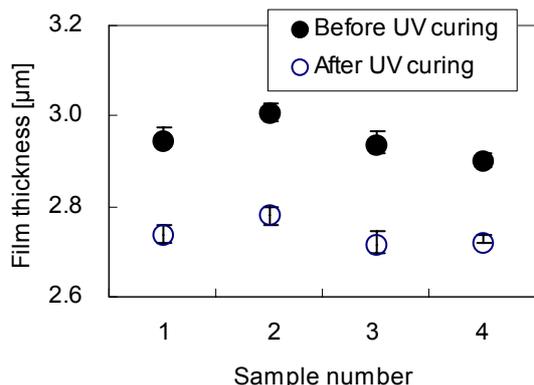


図 12 UV キュア処理前後のレジスト膜厚  
Fig. 12. Thickness before and after UV curing.

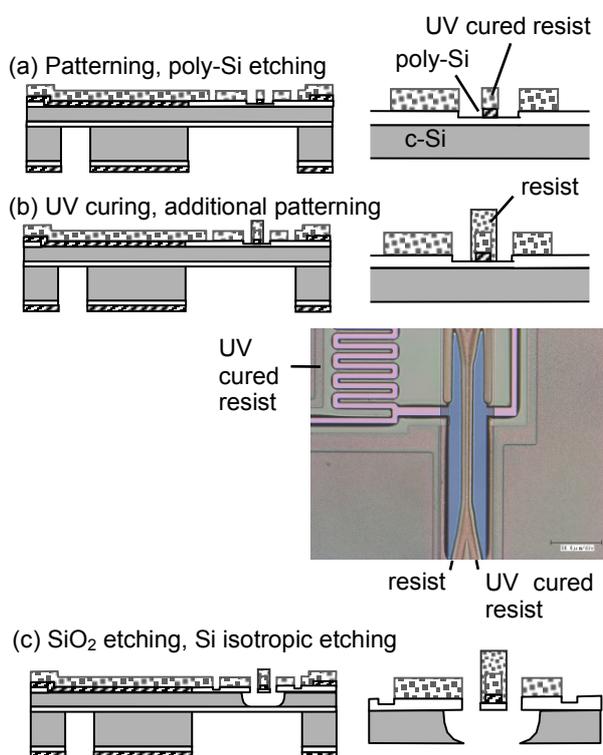


図 13 UV キュアを利用したマイクロミラー製作プロセス (関連部分)。右側はトーションバー部分の拡大図

Fig. 13. Parts of fabrication sequence of micromirror.

の膜厚変化である。UV キュア後に約  $0.2\mu\text{m}$  膜厚減少する。この減少量は Si 基板上に直接成膜されたレジスト (Number 1) でも、パターニングした下層レジストの上に重ね塗りのレジスト (Number 2-4) でも、ほぼ一定であった。

UV キュア処理を応用したマイクロミラー製作プロセス例を紹介する。SOI 基板上に膜厚  $0.3\mu\text{m}$  の poly-Si を成膜し、薄膜からなるトーションバーを形成するプロセスである<sup>(7)</sup>。SF<sub>6</sub> ガスを利用して poly-Si および結晶 (c-) Si をエッチングする。F ラジカルを利用する Si エッチングは等方性であるのでトーションバー上面からだけでなく、側壁面からもエッチングされる。デバイス Si 層厚は  $10\mu\text{m}$  あり、アンダーエッチングによりトーションバーをリリースする。この際、

幅  $5\mu\text{m}$  のトーションバーが無くなるのが頻発した。トーションバー側壁の保護が不可欠となる。パターニングし直すと、アライメント精度分だけ、回転中心軸とアクチュエータ構造等が位置ずれする。そこで、図 13 のプロセス (関連部分のみ示す) とした。(a)トーションバーの poly-Si エッチングは UV キュアしたレジストを利用する。(b)エッチング後、もう 1 層のレジスト成膜と、より太いパターンによって、トーションバー側壁を覆った。他は、下地の UV キュアしたレジストを後の c-Si エッチングに使う。挿入写真はレジストパターンの様子である。(c)c-Si アンダーエッチングによりトーションバーをリリースし、後のアクチュエータ構造製作に続く。Al 等のメタルマスクを利用する方法も考えられるが、プラズマチャンバのメタル汚染とのトレードオフがある。UV キュア処理は、有機材料のみによる多段階マスクを実現する。

## 8. おわりに

レジストプロセスに関して、通常は議論に現れ難い部分も含めて紹介した。近接露光そのものは単純であるので、原理と照らし合わせて、判断の参考になれば幸いである。

紹介した内容には、先端研究施設共用イノベーション創出事業 (ナノテクノロジー・ネットワーク) を通し、梶原建 専任支援員と協力したもの、文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業での結果が含まれる。

(平成 22 年 11 月 5 日受付)

## 文 献

- (1) 山岡亜夫 監修:「レジスト材料ハンドブック」, 第 12 章, リアライズ社 (1996)
- (2) E. Hecht:“Optics”, Chapter 10, Pearson Education Inc. (2002)
- (3) 鶴田匡夫:「応用光学 I」, 第 3 章, 培風館 (1999)
- (4) V. K. Singh, M. Sasaki, K. Hane, Y. Watanabe, H. Takamatsu, M. Kawakita, and H. Hayashi:“Deposition of thin and uniform photoresist on three-dimensional structures using fast flow in spray coating”, J. Micromech. Microeng., Vol.15, pp.2339-2345 (2005)
- (5) 江刺正喜 監修:「MEMS マテリアルの最新技術」, 第 1 章 6 節, シーエムシー出版 (2007)
- (6) K.-S. Chang, S. Tanaka, and M. Esashi:“A micro-fuel processor with trench-refilled thick silicon dioxide for thermal isolation fabricated by water-immersion contact photolithography”, J. Micromech. Microeng., Vol.15, pp.S171-S178 (2005)
- (7) M. Sasaki, M. Fujishima, K. Hane, and H. Miura:“Simultaneous Realization of Stabilized Temperature Characteristics and Low-Voltage Driving of Micromirror Using Thin Film Torsion Bar of Tensile Poly-Si”, IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, Vol.15, pp.1455-1462 (2009)

佐々木 実 (正員) 1995 年名古屋大学大学院工学研究科博士課程 (電気工学・電気工学第二および電子工学専攻) 修了。日本学術振興会特別研究員 (PD) を経て、1996 年東北大学工学部助手、2000 年同講師、2001 年同助教授、2007 年豊田工業大学教授、現在に至る。光 MEMS (センサ (可視、赤外)、アクチュエータ)、立体加工、プラズマ関連の研究に従事。日本機械学会、精密工学会、応用物理学会、IEEE 各会員。博士 (工学)。