

GPCを用いたシンクロトロン露光PMMAの熱現像機構に関する考察

藤村, 剛

九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻 : 博士後期課程

黒木, 幸令

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

池田, 晃裕

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

服部, 励治

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

他

<https://doi.org/10.15017/1515729>

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 6 (1), pp.131-135, 2001-03-26. 九州大学大学院システム情報科学研究院

バージョン :

権利関係 :

GPCを用いたシンクロトロン露光PMMAの熱現像機構に関する考察

藤村 剛*・黒木 幸令**・池田 晃裕**
服部 励治**・Suk Sang CHANG***

A Study for Thermal Development of PMMA after SR Exposure Using GPC

Tsuyoshi FUJIMURA, Yukinori KUROKI, Akihiro IKEDA, Reiji HATTORI and Suk Sang CHANG

(Received December 21, 2000)

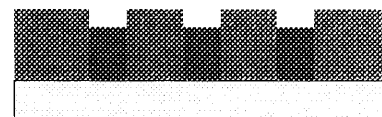
Abstract: Mask pattern image is engraved into polymethylmethacrylate (PMMA) film after SR light irradiation, and additional thermal treatment makes it deeper. PMMA molecular weight distribution was measured by using gel permeation chromatography (GPC) after each process. GPC measurement showed that PMMA molecular weight became lower after SR exposure, and lower PMMA molecules than M.W. 7,000 disappeared from the film thoroughly after thermal development at 135°C in vacuum. Comparing the density measured by microbalance with the refractive index by ellipsometry, the change of molecular composition in PMMA might occur by SR irradiation.

Keywords: Thermal development, Gel permeation chromatography, Polymethylmethacrylate, Synchrotron radiation

1. はじめに

シンクロトロン放射 (Synchrotron Radiation, SR) 光は制動放射の一種で、可視光からX線までの波長範囲をもつ。このうち、短波長X線成分は高い透過力を持ち、従来にはない厚膜レジストの露光を可能とする。SR光で露光した直後のPolymethylmethacrylate (PMMA) 膜表面には、マスクパターンが浅く刻み込まれる。引き続きオープン内で加熱すると、この刻みは深くなる。これは、露光後の加熱によって、SR露光の際に低分子化したPMMAの膜外への昇華が促進されるためであると予想される (Fig.2)。この現象を用いると、現像のために化学薬品を必要とせず、廃液処理の問題がないドライプロセスが可能となる。熱現像プロセスを電子ビーム露光と組み合わせ、浅いナノスケールの構造を作製した例が報告されている¹⁾。透過力の強いSR露光と組み合わせる場合には、深い加工ができると期待される。実際に実験をおこなったところ、約5 μm 程度の加工深さが得られた²⁾。

本研究は、SR露光後のPMMAの熱現像機構を解明することを目的に、Gel Permeation Chromatography (GPC) により分子量の変化を詳細に解析する。昇華していくPMMAを定量化するため、同時に重量及び密度測定を行う。これらのデータを元に上記の熱現像機構について考察する。



(a) After SR exposure.



(b) After thermal development.

Fig.1 Schematics of engraved pattern into the PMMA surface. (a) after SR exposure and (b) after thermal development.

2. 実験

露光源には、波長約3Åに強度ピークを持つ、大韓民国浦項工科大学校付属浦項加速器研究所 (POSTECH, PAL) シンクロトロン施設を使用した。X線露光マスクには、SOI基板を用いた吸収体埋め込み型を考案し、電子ビーム露光、電気メッキを用いて作製した³⁾。Au吸収体、Siメンブレンの厚さは、それぞれ12 μm 、15 μm である。PAL 9C1ビームラインのフィルター構成で決まる波長を考慮すると、吸収体部分とメンブレン部分を透過した光の強度比であるマスクコントラストは1:40である。

平成12年12月21日受付

* 電子デバイス工学専攻博士後期課程

** 電子デバイス工学部門

*** 浦項工科大学校付属浦項加速器研究所

PMMAレジストは、市販PMMA粉末 (Acros Organics社製) から調整した。これを3cm×3cm Si基板上にスピン塗布した後、オープン内で170°C、20分間のプリベイクを行った。MIBK:IPA=1:3混合溶液を用いた湿式現像による露光感度は10,000 J/cm³である。これらのサンプルを、露光時間を変化させながら露光した。続いて熱現像のために、真空オープンを用いて、大気中及び0.1 Pa真空中で135°C、20分間加熱した。各工程後のサンプルの膜厚は、表面形状測定装置 (Alpha-Step^(R) 500, KLA-Tencor社製) を用いて計測した。各工程後のサンプルに対して、GPC (WatersTM 150-C plus) により分子量分布測定を行った。この際サンプルには、アルミニウムフィルタを使い長波長成分をカットして全面露光した膜厚20 μmのものを用いた。これは、GPC測定に十分なサンプル量を得るためである。同サンプルをテトラヒドロフラン (99.8% Tetrahydrofuran, 高速液体クロマトグラフ用, Wako社製) 20 mlに溶かした。検量線は、狭い幅の分子量分布を持つポリスチレン (Polystyrene, TSK standard, Tosoh社製) を用いた。測定中、テトラヒドロフラン溶媒流量は1 ml/min., カラム温度は40°Cに保った。各工程後に、GPCに用いるサンプル重量をマイクロ天秤により測定した。GPC測定結果を補正するためである。

高分子材料の屈折率 n と密度 ρ の間には、Lorentz-Lorenzの式で与えられる関係がある。

$$\rho = \frac{3M_0}{4\pi N_A \alpha} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (1)$$

ここで、 M_0 はモノマー単位あたりの分子量で、PMMAの場合は $M_0=100$ である。 N_A はアボガドロ数、 α は分極率である。この関係式を用いると、膜の屈折率から密度を見積もることができる。そこで、各工程後にエリプソメータ (He-Ne 633 nm, DHA-XA, Mizojiri社製) により、露光前後の屈折率測定を行った。この際、膜厚は5 μm程度とした。

3. 実験結果

3.1 GPCによる分子量分布測定

熱現像は、SR露光により低分子量化されたPMMAが昇華することで起こると考えられる。そこで、露光量を変化させ、露光後PMMAの分子量分布をGPCにより測定した。その結果をFig.2に示す。サンプルの初期分子量はM.W. 140,000である。横軸は分子量M、縦軸は重量分率wのlog Mによる微分量である。グラフ中右側より、それぞれ0, 2,500, 5,000, 10,000, 15,000 J/cm³露光PMMAから得られた分子量分布曲線である。分布曲線の高さが不揃いな理由は、GPC測定に使用したPMMA総重量が異なるからである。グラフ中に矢印で、15,000

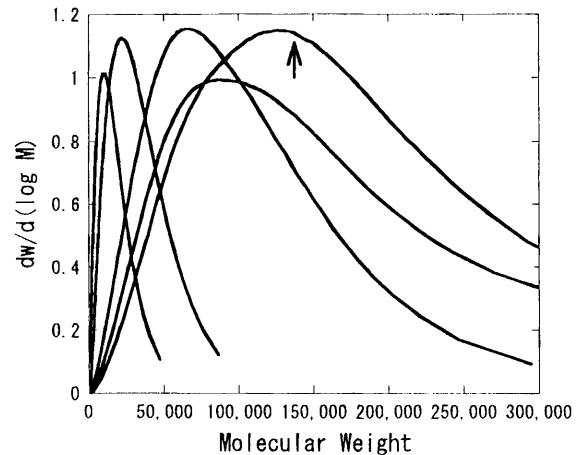


Fig.2 PMMA molecular weight distribution measured by GPC for different exposure dose. From the right hand side, exposure dose is 0, 2,500, 5,000, 10,000 and 15,000 J/cm³, respectively. An arrow indicates mean molecular weight of the distribution.

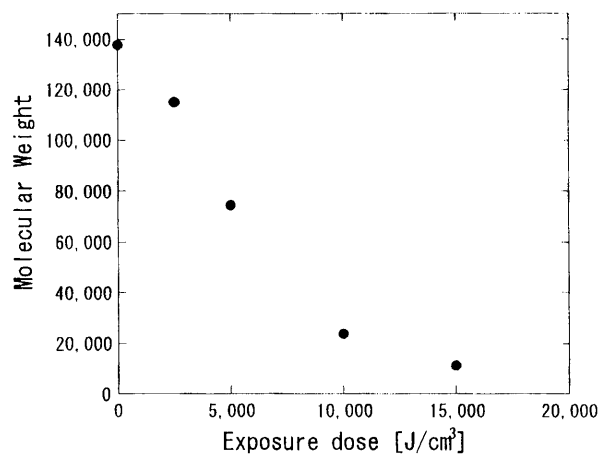


Fig.3 PMMA molecular weight variations after SR irradiation as a function of exposure dose.

J/cm³露光の分布曲線に対する重量平均分子量を示している。平均分子量は、露光量の増加とともに低分子側に移動していく。また、分子量分布曲線の分散が減少し、分子量が揃っていく様子が見られる。

Fig.3にSR露光量と平均分子量の関係を示す。露光量の増加とともに平均分子量が減少していき、M.W. 12,000あたりで飽和し、これ以上の減少は見られない。この飽和は、露光中にM.W. 12,000以下の分子が昇華することにより起こると考えられる。

Fig.4に熱現像前後の分子量分布測定の結果を示す。横軸は分子量M、縦軸は重量分率wのlog Mによる微分量である。15,000 J/cm³で露光した熱現像前の分布曲線を実線で、大気中及び0.1 Pa真空中での熱現像後の分布曲線

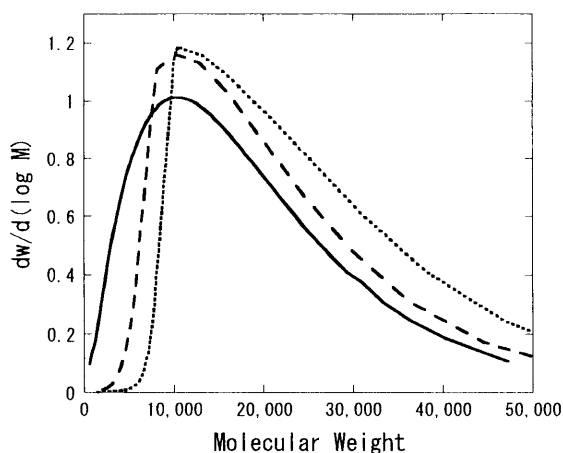


Fig. 4 The comparison of molecular weight distribution curve. Solid, broken and dotted curve shows before thermal development, after thermal development in air and after thermal development in 0.1 Pa vacuum, respectively.

を、それぞれ破線、点線で示している。グラフから、昇華したPMMAの分子量範囲が分かる。大気中での熱現像では、M.W. 5,000以下に低分子量化されたPMMAが昇華し、真空中での加熱では、M.W. 7,000以下の更に大きい分子までが昇華している。低圧力下では飽和蒸気圧が低く、より大きいPMMA分子までが昇華できるためである。

3.2 マイクロ天秤ならびにエリブソメータによる密度測定

GPC曲線を補正するために、測定に使用した膜の重量をマイクロ天秤により測定した。その結果をTable-1にまとめた。また、同時にエリブソメータを用いて屈折率を測定し、Lorentz-Lorenzの式から露光後の膜密度を計算した。実験に使用したサンプルの露光前膜密度は $\rho=1.160 \text{ g/cm}^3$ 、屈折率は $n=1.375$ であり、市販されているPMMA板の密度 $\rho=1.188 \text{ g/cm}^3$ 、屈折率 $n=1.490$ と比較して低い。膜の組成は疎であるといえる。

4. 考 察

熱現像は、SR露光により低分子化されたPMMAが膜から昇華することにより起こると考えられる。Fig.3から分かるように、露光量の増加によりPMMAの平均分子量は減少する。分子量の小さい分子ほど昇華しやすいと考えられるため、露光量が多いと、SR露光および熱現像による膜重量の減少量も多くなる。また、通常のMIBK:IPA=1:3混合溶液などによる湿式現像では、M.W. 20,000程度になるとPMMA分子が現像液に溶け出して、現像が行われていることが分かる。

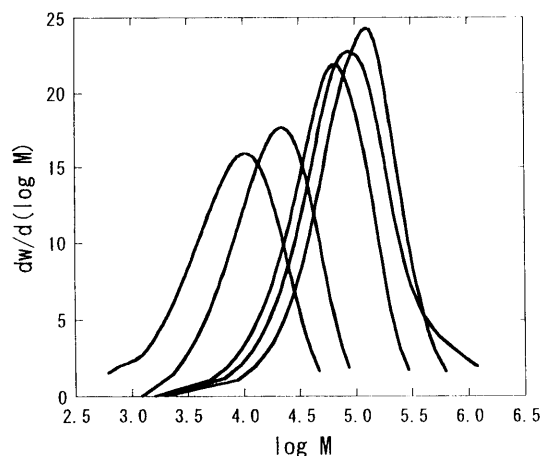


Fig. 5 Normalized molecular weight distribution curves after SR exposure. From the right hand side, exposure dose is 0, 2,500, 5,000, 10,000 and 15,000 J/cm^2 , respectively. Each area of the curve equals to film weight used for GPC.

Fig.5に、Fig.2に示した露光後の分布曲線を膜重量を用いて補正した結果を示す。横軸は $\log M$ 、縦軸は重量分率 w の $\log M$ による微分量を補正したものである。グラフにおいて、分子量分布曲線の囲む総面積が測定に使用したPMMA膜の総重量と対応する。これにより、分布曲線の面積変化が、露光による分子量分布変化と重量変化を同時に表すことになる。SR露光量増加とともに、PMMA分子が切断され低分子化し、昇華し、膜重量が減少していく様子が分かる。SR露光中には、室温で昇華するほど低分子化されるものもあり、そのために浅い刻みがPMMA表面に形成されると推測できる。

Fig.6に、Fig.4に示した熱現像前後の分布曲線を補正した結果を示す。横軸は $\log M$ 、縦軸は重量分率 w の $\log M$ による微分量を補正したものである。高い分子量側で分布曲線が一致するように補正してある。これは、M.W. 12,000以上の高い分子量を持つPMMAは熱現像によっても昇華せず、膜内にそのまま残っていることによる。露光直後の分子量分布を見ると、かなり低分子側まで裾を引いている。これは、SR光は透過率が高いため、膜の厚さ方向にわたって一様に露光され、低分子化されていくと考えられるので、露光直後のPMMA膜の底部には昇華できなかった低分子化PMMAが残留しているからであると考えられる。熱現像後の分布曲線は、低分子量側で急峻な立ち上がりを示す。これは、熱現像により、低分子化PMMAが膜全体にわたって、すべて昇華していることを示している。また、低い分子量側で面積が減少している。この面積変化量が、熱現像により膜から昇華した低分子化PMMAの総重量と対応する。同グラフの面積から、大気中及び0.1 Pa真空中での熱現像後の減少量を求めると、

Table-1 Film weight measured by microbalance.

Exposure dose [J/cm ³]	Film weight after SR exposure [mg/cm ²]	Film weight after thermal development [mg/cm ²]	Film weight loss [mg/cm ²]
0	2.352		
2,500	2.545		
5,000	2.106		
10,000	1.750		
15,000	1.749		
In atmosphere	1.749	1.438	0.311
In 0.1 Pa vacuum	1.748	1.345	0.403

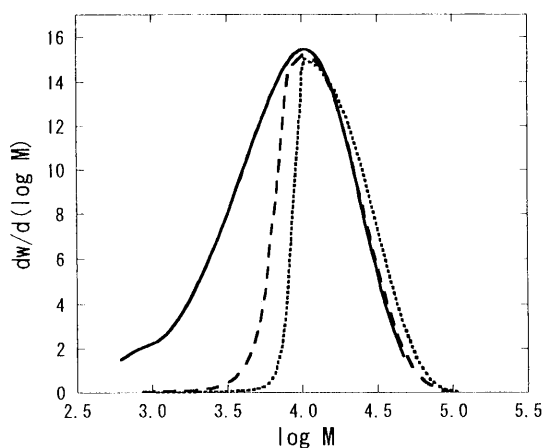


Fig.6 Normalized molecular weight distribution curves. Solid, broken and dotted curve indicates after S-R exposure, after thermal development in air and after thermal development in 0.1 Pa vacuum, respectively. Each area of the curve equals to film weight used for GPC.

それぞれ18%, 22%であった。一方、膜重量の測定から求めた減少量は、大気中加熱、0.1 Pa真空中加熱で、それぞれ17.8%, 22.5%であり、面積変化から得られたものと良い一致を示している。真空中では、大気中の場合と比較して、約1.3倍の量が減少している。熱現像後に低い分子量のPMMAが測定されないことから、加熱によるPMMAの分解はないと考えられる。また、高い分子量のPMMA量には変化がないことから、加熱による重合もないと考えられる。

Fig.7に屈折率から計算した膜密度と膜重量及び膜体積から計算した膜密度の関係を示す。●, ×, ○, △は、それぞれ露光前、15,000 J/cm³露光後、大気中熱現像後、0.1 Pa真空中熱現像後の結果である。グラフ中の実線は、Lorentz-Lorenzの関係式から予想される、原点と露光前の値を通る正比例の直線である。測定された密度は予想

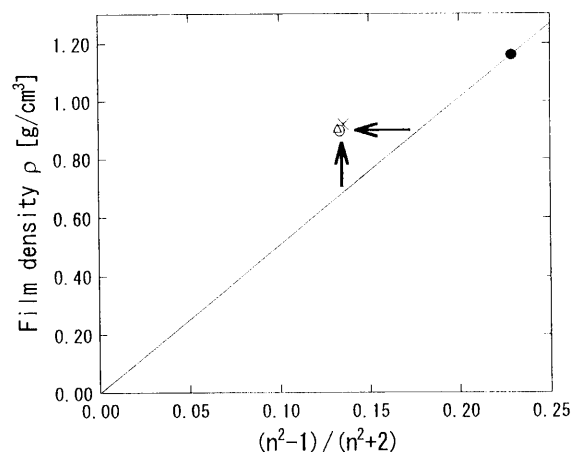


Fig.7 A relationship between density calculated from refractive index and density measured by microbalance. Closed circle, cross, open circle and triangle mark indicates before SR exposure, after 15,000 J/cm³ exposure, after thermal development in air and after thermal development in 0.1 Pa vacuum, respectively. The line indicates a linear relationship expected from Lorentz-Lorenz equation.

されるものより大きい。これは、露光後に(1)式の係数 M_0/α が増加、つまりモノマー単位あたりの分子量 M_0 の増加、または、分極率 α が減少するためであると考えられるが、露光により M_0 が増加することはない。SR照射により、PMMA内に多く存在し分極率の値に寄与する C=O結合が減少することが知られている^{4),5)}ので、SR照射時にPMMA分子内で弱い結合が破壊され、分子構造が変化したものと考えられる。

露光後、大気中熱現像後、0.1 Pa真空中熱現像後の膜密度は、それぞれ0.921, 0.899, 0.907 g/cm³であり、露光後と熱現像後、また、熱現像の際の圧力差による膜密度の変化はほとんどない。しかし、膜は熱現像により深く彫り込まれていくことを考えると、熱現像時には低分

子化PMMAの昇華時に膜がガラス化して、その温度において昇華しないで残るPMMA分子量と粘性で決まるように流れていく。熱現像によりマスクパターンが深く刻み込まれるのは、密度変化では説明できず、体積変化が原因であると判断できる。

5. ま と め

本研究では、SR露光後の熱現像機構に関して考察を行った。方法としては、GPCを用いてSR露光後及び熱現像後の分子量の変化を詳細に解析した。この際、GPC測定の結果を膜重量測定により補正し、定量化した。熱現像はSR露光により低分子量化されたPMMAの昇華が、加熱により促進されることにより起こることが分かった。GPC分子量分布曲線の面積変化から低分子化PMMAが、露光、熱現像により昇華していく様子を視覚的に捉えることができた。この際、GPC曲線の面積変化量と膜重量の変化量は良い一致を示した。また、マイクロ天秤を用いた膜密度測定とエリブソメータを用いた膜密度測定の結果を比較したところ、SR照射によりPMMAの分子構

造が変化したと見られる結果を得た。この熱現像は、厚いPMMA膜を加工する際、底まで貫通させることなしに途中で加工を止め、溝を形成する場合に有効である。応用例としては、マイクロ化生化学分析チップ用流路などが挙げられる⁶⁾。

参 考 文 献

- 1) S.V. Babin, A.I. Holopkin, M.N. Lyakhov, K.A. Valiev, L.V. Velikov and E.N. Zhikharev: *Microelectronic Engineering* **23** (1994) 303.
- 2) T. Fujimura, Y. Kuroki, T. Hisakado, A. Ikeda, R. Hattori, Y. Hakiyai, M. Hidaka, J. Y. Choi and S. S. Chang: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 384. (to be published)
- 3) 中井貴之, 藤村剛, 池田晃裕, 黒木幸命: 平成12年度応用物理学会九州支部学術講演会予稿集 **26** (2000) 59.
- 4) S. Ichimura, M. Hirata, H. Tanino, N. Atoda, K. Hoh and M. Ono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1978) 121.
- 5) S. Ichimura, M. Hirata, H. Tanino, N. Atoda, M. Ono and K. Hoh: *J. Vac. Sci. Technol.* **B1** (1983) 1076.
- 6) T. Fujimura, S. Etoh, S. Ishikawa, A. Ikeda, R. Hattori, S. S. Chang and Y. Kuroki: *Int. Symp. Smart Structures and Microsystems 2000*, October 19-21, Hong Kong, 2000.

