回転塗布における膜厚変化過程の光干渉による計測*

星野正和^{*1}, 飯野利喜^{*1}

Measurement of Transient Film Thickness in a Spin-Coating Process Using Laser Interference

Masakazu HOSHINO and Toshiki IINO

A new technique has been developed for measuring the transient film thickness in a spin-coating process. Interference of a reflecting laser beam from film surface and film base is used in this technique. This laser beam is rotated synchronously with a spinning disk using a rotating prism which rotates at half the speed of the spinning disk. The rate of decrease in film thickness is obtained by measuring the frequency of change of the interference beam intensity. Using multiple laser beams, this technique allows simultaneous measurement at several arbitrary points. This technique has been applied to a photoresist spin-coating process to determine the dependence of the film thickness upon disk angular acceleration and photoresist viscosity. The rate of decrease in film thickness increases with the increase in angular acceleration and the decrease in viscosity. The change of the radius of the measuring position does not have much influence on the results.

Key Words: Measurement, Transient Response, Spin Coating, Film Thickness, Laser Interference, Photoresist

1. 緒言

半導体素子の製造プロセスにおけるホトレジスト膜や磁気ディスク用の磁性膜は、主に回転塗布法により形成される。この方法では、ウェハやディスク面上に滴下された塗布液を遠心力を利用することにより外周方向に流動させて薄膜化している。この塗膜形成のメカニズムについては、ホトレジスト塗布を対象とした解析的な研究⁽¹⁾⁽²⁾が行われており、塗布過程における塗布液からの溶剤蒸発による粘度や固形分濃度などの物性変化を考慮したシミュレーションにより、膜厚の時間的な変化が解析的に求められるようになってきている。しかし、これらの解析では、いずれも液膜の軸対称流れを仮定しており、膜形成初期（ホトレジスト滴下後0～0.1s）の非軸対称的な液膜流れをシミュレートすることはできない。

ホトレジスト膜や磁性膜の回転塗布時の膜厚の均一性や薄膜化を達成するためには、塗膜形成のメカニズムを解明する必要がある。このためには、膜形成過程における膜厚の変化を測定することが有効であるが、

膜形成が回転円板上で行われることや膜厚の変化範囲（数mm～数 μm ）が広いことなどの理由により、これまでに、計測した報告例はない。

ここでは、回転塗布時の時間的に変化する膜厚を計測するために開発した計測技術と、この技術による計測システムの概要と、この計測システムを用いて実験的に明らかにした塗布液の粘度、回転数や角加速度等の塗布シーケンスが回転塗布時の膜形成過程に及ぼす影響について述べる。

2. 膜厚の計測方法

2.1 膜厚計測の原理 光干渉の原理による薄膜厚の計測方法を図1を用いて説明する。試料上に形成される膜の表面からの反射光 R_1 と膜の底面（ウェハ表面）

図1 光干渉法による膜厚計測の原理

* 原稿受付 平成元年10月31日。

*¹ 正員、(株)日立製作所機械研究所 (〒300 土浦市神立町502)。

面)からの反射光 R_2 との位相差によって光干渉が起こる。反射光 R_1 と R_2 は反射に伴い、それぞれ半周期位相が変化することを考慮すると、 R_1 と R_2 との位相差 β は、

$$\beta = 2\pi(2nd/\lambda_0) \dots\dots\dots (1)$$

となる。ここに d は塗布膜の膜厚、 n は塗布膜の屈折率、 λ_0 は入射光の真空中における波長である。

膜の表面からの反射光強度を I_s 、膜の底面からの反射光強度を I_w とすると、干渉光強度 I は、

$$I = I_s + I_w + 2\sqrt{I_s \cdot I_w} \cdot \cos \beta \dots\dots\dots (2)$$

となる。したがって、式(2)から位相差 β が 2π の整数倍ならば I は極大となり、奇数倍なら極小となることが分かる。式(1)において、 β が $2\pi M$ および $2\pi(M+1)$ の時の膜厚をそれぞれ d_1 、 d_2 とすると、式(1)は、

$$\beta_1 = 2\pi M = 2\pi(2nd_1/\lambda_0) \dots\dots\dots (1)'$$

$$\beta_2 = 2\pi(M+1) = 2\pi(2nd_2/\lambda_0) \dots\dots\dots (1)''$$

となる。ここに、 M は整数である、 $(1)'' - (1)'$ は、

$$\beta_2 - \beta_1 = 2\pi = 2\pi[2n(d_2 - d_1)/\lambda_0] \dots\dots\dots (3)$$

となる。式(3)から $d_2 - d_1 = \lambda_0/2n$ となることがわかる。これは、膜厚 d が $\lambda_0/2n$ 変化する間に干渉光強度 I が一周変化することを示している。このように、干渉光強度の余弦関数的変化の周波数から膜厚 d の減少速度(変化量)を知ることができる。

この計測法において必要な信号量は、干渉光強度変化の交流成分である。計測感度を上げるためには、直

流成分に対する交流成分の割合を大きくする必要がある。式(2)から明らかなように、 I_s と I_w が等しい場合に最大の交流成分が得られる。ホトレジスト塗布膜の場合、入射光量の僅か6%が膜表面から反射し、28%が膜底面(ウエハ表面)から反射すると考えられるので、 $I_w/I_s = 4$ 程度となり、感度の面からは良い条件にあるとは言えない。

3. 実験装置および方法

3.1 計測システムの構成 図2に開発した計測システムの構成を示す。この計測システムでは、回転している円板上に形成される膜の膜厚変化を動的に計測するために、ハーフミラーと回転プリズムより成るレーザ光回転導入システム(Image Derotator, JURID optronics 社)を用いた。図3に、その基本原理を示す。図3(A)に示すように、物体とその反射像はプリズムの軸 $X-X'$ に関して対称の位置関係となる。図3(B)を参照すると、物体の回転に伴ってプリズムをその1/2の速さで同期回転させると反射像は常に静止して観察できることがわかる。

この計測システムでは、回転塗布部の円板の回転数を光学式回転ピックアップにより検出して、レーザ光回転導入システム内のプリズムを円板の半分の速度で同期回転できる構造となっている。3本の He-Ne レーザ光($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, 5 mW)をレーザ光回転導入システム内のプリズムを経由させて、レンズ L(1)(2)を用いて回転直径を拡大または縮小した後、回転塗布部の回転円板面上の塗布膜に垂直に入射させる。このようにすると、3本のレーザ光は円板の回転に追従して回転する。これにより、回転円板面上の常に同じ位置での膜厚変化を異なる3点の計測位置について同時に連続的に計測することが可能となる。円板上の計測半経位置の変更は、レーザ La およびレンズ L(2)をトラバースすることにより行う。塗布膜の表面および底面からの反射レーザ光は干渉光となり、レーザ入射光路をハーフミラー Hm(4)まで逆進して、ドーナツ状に開口されたスリット S(1)~(3)により3本の干渉

図2 計測システムの構成

図3 レーザ光回転導入システムの原理

光に分離されて、フォトダイオードの受光面に集光する。ここで、それぞれの干渉光強度が電気信号に変換される。開発計測システムでは、多点同時計測を行うために、3本のHe-Neレーザ光源を用いたが、1本のレーザ光源からのレーザ光を複数に分離する方法でも可能である。

3・2 データ処理方法 電気信号に変換された干渉光信号を、ローパスおよびハイパスフィルタに通すことにより、円板やプリズムの回転に伴うノイズ成分を除去し、膜厚減少速度 d_v を求めるに必要な交流信号成分のみとする。この信号をパーソナルコンピュータを主体とするデータ処理系を用いてAD変換し、さらに、移動平均法の2次多項式適合法（信号波形の多項式適合と最小二乗法を基本としたノイズ成分の除去）を用いて、波形データの平滑化を行い、波形の微係数が正から負に変化する波形のピーク位置を連続的に検出する。これにより干渉光強度が一周期変化するのに要した時間 Δt が求まる。この Δt を用いて、回転開始からの時間（回転時間 t ）における膜厚減少速度 d_v が

$$d_v = \lambda / (2n\Delta t) \quad \cdots \cdots (4)$$

により算出できる。ここに λ は、レーザ光の波長 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)、 n は塗布膜の屈折率である。また、回転時間 t は、干渉光強度の i 番めのピークと $i+1$ 番めのピークの時間差 Δt_i の半分を、 i 番めのピークの回転開始からの時間に加えたものである。

さらに、求まった膜厚減少速度 d_v を最小二乗法を用いて、曲線近似し、この曲線を積分することにより、膜厚減少量 d_f を求める。

3・3 信号検出限界と処理精度 本計測システムで検出できる干渉光強度変化の最大周波数は、1点計測時で 50 kHz である。これは、採用したA-D変換器のサンプリング間隔により制約され、サンプリング定理によるサンプリング間隔の5倍のオーバーサンプリング

を仮定した場合である。

この検出信号を処理して得られる最大膜厚減少速度 d_v は、約 $10\,000 \pm 500 \mu\text{m/s}$ である。また3点計測時には、約 $2\,500 \pm 125 \mu\text{m/s}$ となる。

4. 計測システムの性能

確認実験および検討

計測システムの計測原理および性能を確認するために、以下の内容の実験を行った。

4・1 回転円板上の液膜流動と膜厚変化 計測システムの適用範囲を明確にするために、静止円板の中心に塗布液を滴下し、円板を回転させて、塗布液に作用する遠心力により塗布液を外周方向に流動させて塗布する回転塗布の塗布液の流動過程を可視化した。図4は、可視化結果を示したものである。図中、円形状に見える部分が円板であり、その中央部に黒っぽく見えるのが塗布液である。図4から、塗布液の流動過程は、次のように三つの段階に分類できる。

(1) 初期段階(図中①②) 塗布液が渦巻状に円板上を流動し、塗布膜表面に大きなうねりが見られる。

(2) 中期段階(図中③④) しだいに塗布液に作用する遠心力が大きくなり、複数の放射状にのびる筋が発生する。塗布液はこの筋を流れるとともに、筋と筋の間を埋めるように塗布液がほぼ円板全面に広がる。

(3) 後期段階(図中⑤) この時点で、塗布液表面はほぼ平坦になり、膜厚は時間経過とともに減少する。

また、円板回転数一定の下で、(1)塗布液中の溶剤蒸発がなく、(2)初期膜厚が半径方向に一樣である場合の回転塗布過程の膜厚は常に半径方向に一樣のまま変化する。この場合の膜厚減少速度 d_v は、初期の膜厚が数百 μm 以下であるならば、

$$d_v = \partial d / \partial t = -(2\omega^2 d^3) / (3\nu) \quad \cdots \cdots (5)$$

で与えられる。式(5)で、回転時間 $t=0$ における膜厚(初期膜厚)を d_0 として積分することにより、膜厚 d の時間的变化は、

$$d = d_0 \{1 + (4\omega^2 d_0^3) / (3\nu)t\}^{-1/2} \quad \cdots \cdots (6)$$

で与えられる。ここに、 d : 膜厚、 d_0 : 初期膜厚、 ω : 角速度、 t : 回転時間および ν : 塗布液の動粘性係数である。

加速過程の膜厚減少速度 d_v については、式(5)、(6)を用いて、回転数を段階的に微小増加させて計算した。

式(5)の形から、回転時間 t の増加とともに、膜厚

図4 塗布液の流動過程

減少速度 d_v は急激に増加し変曲点を経て急激に減少する傾向を示すことがわかる。

開発した計測システムで膜厚変化過程の計測ができるのは、上記(3)の領域である。(1)、(2)領域については、塗布液が渦巻状や放射状の筋となって流動し、膜表面に凹凸等が発生するために、膜表面と膜底面からの反射光が干渉するとは言えないことや反射光の光路がずれ、干渉効率が低下することなどの理由により、膜厚変化過程を計測することが難しいと考えられる。

4・2 膜厚変化過程の計測 図5は、ホトレジスト液(粘度21 cp) 4 ccを回転時間 $t=0$ に静止ウェハ($\phi=125$) 面上の中心に滴下し、その後、加速(40 000 rpm/s)して、5 000 rpmまで、ウェハの回転数を上昇させて回転塗布する静止滴下法の場合の半径9 mmの位置での干渉光強度(光強度は下方向に増加)の時間的変化の波形を示したものである。図5から、 t が約0.055 sに達した以後から、干渉光信号が検出されていることがわかる。 t が0~0.055 sの区間で干渉光信号が検出されないのは、ホトレジスト液膜表面に波形状のうねりが存在し、ホトレジスト液表面からの反射光と底面からの反射光の光路がずれるために光干渉が起りにくいからであると考えられる。また、計

測システムには直角プリズムおよび円板の回転に伴う振動等による多くの光学的ノイズの発生要因がある。図5の波形において、円板の1回転ごとに大きく光強度の減少する領域があるのは、レーザ光回転導入システムの回転するプリズムの頂角のところをレーザ光が通過するために入射レーザ光の強度が低下するためである。図5から、回転時間 t の経過とともに干渉による光強度変化の周期が長くなっていくことがわかる。

図6は、図5に示した干渉光強度の変化波形をデータ処理して得られた膜厚減少速度 d_v と膜厚減少量 d_f の変化過程を示したものである。膜厚減少速度 d_v を求めるために用いたホトレジスト塗布膜の屈折率 n は1.64であり、これ以後、ホトレジスト液についてはすべてこの値を用いる。図中丸印で示すのが、各々の回転時間 t における膜厚減少速度 d_v である。膜厚減少量 d_f は、膜厚減少速度 d_v の実験値を2次曲線近似した結果を積分して求めた。図6から、 d_v は指数関数的に減少し、 $t=0.055\sim0.4$ sの区間で膜厚 d_f が180 μm 減少したことがわかる。

このように、開発した計測システムを用いることにより、回転円板上に形成される塗布膜の膜厚変化の過程を計測できる。

図5 干渉光強度の時間的変化波形

図6 回転塗布による膜厚変化過程

(B) With Rotating Laser Beam

(A) Without Rotating Laser Beam

図7 レーザ光回転導入の有無による効果

4.3 レーザ光回転導入の効果 レーザ光をレーザ光回転導入システムを用いて円板に追従させて膜面上に導入した場合とレーザ光を円板に追従させることなく膜面上に導入した場合の膜厚変化過程の計測結果の相違について検討した。図7は、塗布シーケンス、塗布液の量やデータ処理などすべて同じ条件で、レーザ光を回転した場合としない場合の膜厚変化過程の相違を示したものである。図7(A)のレーザ光を回転しない場合と、図7(B)のレーザ光を回転した場合を比べると、明らかにレーザ光を回転導入しない場合のほうが、膜厚減少速度 d_v のデータのばらつきの大きいことがわかる。この原因としては、膜厚変化過程の円板の周方向位置による違いが考えられる。この影響で、

膜厚減少量 d_f についても、相違が見られる。しかし、膜厚変化過程に対する際だった相違は見られない。これは、4.1節で述べたように、膜厚変化の計測範囲が円板全面に塗布液が塗布されてから後であり、この場合には、ほぼ軸対称的に膜厚が変化すると考えられるからである。

4.4 円板角加速度の影響 静止ウェハ面上にレジスト液を4cc滴下し、その後、加速して5000 rpmまで回転数を上昇させて塗布する静止滴下法の場合の、角加速度 α が膜厚変化過程に及ぼす影響を検討した。図8は膜厚減少速度 d_v を比較して示したものである。

図8から、同じ膜厚減少速度に達する時間を比較すると、明らかに、角加速度 α が大きいほど短いことがわかる。また、図中加速区間と示した領域と定速回転(5000 rpm)の領域では、 d_v の変化過程が相違するこ

図8 膜厚変化に及ぼす角加速度の影響

図9 膜厚変化に及ぼす角加速度の影響

図10 膜厚変化過程の半径位置による相違

とがわかる。さらに、初期膜厚 d_0 を $500\text{ }\mu\text{m}$ 、粘度を 21 cp 、回転数を 5000 rpm として、式(5)、(6)を用いて求めた図中実線で示す計算値と実験値は定性的に良い一致を示すことがわかる。

図9は、膜厚減少速度 dv を積分して求めた膜厚減少量 df を比較して示したものである。図9において、回転時間 $t=0.1\sim0.5$ の区間の膜厚減少量を比較すると、角加速度 α が大きいほど減少量の少ないことがわかる。これは、 α が大きいほど短時間で膜厚が減少することを示している。

4.5 膜厚変化過程の半径位置による相違 静止ウェハ面上にレジスト液を 4 cc 滴下し、その後、加速 (5000 rpm/s) して回転数を 5000 rpm まで上昇させて塗布する静止滴下法の場合、円板上の塗布膜の膜厚変化過程を3点の異なる半径位置について、同時計測することにより、半径位置が膜厚変化過程に及ぼす影響を検討した。図10は、計測半径位置が $15, 35, 55\text{ mm}$ の3点を同時計測した場合の膜厚変化過程の相違を示したものである。図10から、いずれの計測点においても、 dv が $1000\text{ }\mu\text{m/s}$ となる回転時間 t は約 0.2 s であり、計測位置によらず同一であることがわかる。また、 $t=0.2\sim0.8\text{ s}$ の間に膜厚が $125\text{ }\mu\text{m}$ 減少し、この値は計測位置によらず同一であることもわかる。これは、開発した装置で膜厚変化が計測できるのは、塗布膜がウェハ全面にほぼ一様に塗布された状態からであり、このような状態では、膜厚も薄く、しかも半径方向にほぼ一様であると考えられるので、塗布膜が半径位置によらずほぼ一様に減少していくためと考えられる。

4.6 塗布液の粘度の影響 塗布液の粘度が膜厚変化過程に及ぼす影響を検討した。図11は 20°C における粘度が 0.56 cp のメチルアルコールおよび 21 cp のホトレジスト液の膜厚変化過程の相違を比較して示したものである。ここに、膜厚減少速度 dv を求めるために用いたメチルアルコール液膜の屈折率 n は 1.33 である。図11から、回転時間 $t=0.1\text{ s}$ における膜厚減少速度 dv は、メチルアルコールが約 500 、ホトレジスト液が約 2000 であり、また回転時間 t が $0.1\sim0.5\text{ s}$ の区間における膜厚減少量 df は、ホトレジスト液が約 $110\text{ }\mu\text{m}$ で、メチルアルコールが $35\text{ }\mu\text{m}$ であることがわかる。

塗布液がウェハ面上を流動するのに大きく影響する

図11 膜厚変化過程に及ぼす塗布液粘度の影響

ホトレジスト液およびメチルアルコール液の表面張力 σ は、 20°C で表面が空気に接する時、それぞれ $0.025, 0.023(\text{gf/cm})$ であり、ほぼ同一であることおよび塗布シーケンスや塗布液滴下量が同じであることから、この違いは、塗布液の粘度の影響と考えられ、粘度の小さいメチルアルコールのほうが短時間で膜厚が減少することがわかった。

5. 結 言

回転塗布法により、回転円板上に形成される塗布膜の膜厚変化の過程を計測するための計測技術について検討し、以下の結論を得た。

(1) レーザ光を回転円板に同期回転させて、塗布膜面上に垂直入射させ、膜の表面と底面からの反射光の干渉による光強度変化を利用することにより、回転円板上に形成される薄膜の膜厚変化過程を計測することができる。

(2) 開発した計測システムを用いて、膜厚は角加速度が大きいほど、また粘度が小さいほど急峻に減少することおよび同一塗布過程では、回転円板上の半径位置によらずどの位置でも同一の膜厚変化過程を示すことを実験的に明らかにした。

文 献

- (1) Washo, B.D., Rheology and Modeling of the Spin Coating Process, *IBM J. RES. Develop.*, **21** (1977), 190.
- (2) Meyerhofer, D., Characteristics of Resist Films Produced by Spinning, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), 3993.