

平成 25 年度
博士学位論文

「オゾンを用いた環境に優しい
レジスト除去に関する研究」

金沢工業大学大学院
工学研究科
バイオ・化学専攻

指導教員：大澤 敏 教授

後藤 洋介
(学籍番号: 7100020)

目次

第1章 序論

1.1 研究背景	1
1.2 レジスト材料及び回路パターン形成における化学反応機構	
1.2.1 ノボラック系ポジ型レジスト	8
1.2.2 ノボラック系ネガ型レジスト	9
1.3 研究目的	10
1.4 本論文の構成	

参考文献

第2章 湿潤オゾンを用いたレジストの高速除去に関する研究

2.1 緒言	17
2.2 実験	
2.2.1 湿潤オゾンを用いたレジスト除去におけるオゾン濃度と レジスト除去速度との関係	18
2.2.2 湿潤オゾンを用いたレジスト除去反応の活性化エネルギー評価	18
2.3 結果及び考察	
2.3.1 湿潤オゾンを用いたレジスト除去におけるオゾン濃度と レジスト除去速度との関係	20
2.3.2 湿潤オゾンを用いたレジスト除去反応の活性化エネルギー評価	21
2.4 結言	26

参考文献

第3章 化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去

3.1 緒言	29
3.2 実験	
3.2.1 vis-UV によるレジスト用ベースポリマー及びレジストの光学特性	31
3.2.2 化学構造の異なるポリマーの除去	32
3.2.3 分光学的手法による湿潤オゾンとポリマーとの反応機構の解明	34
3.2.4 分子量の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去	36
3.2.5 膜厚の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去	38
3.3 結果及び考察	
3.3.1 vis-UV によるレジスト用ベースポリマー及びレジストの光学特性	38
3.3.2 化学構造の異なるポリマーの除去	40
3.3.3 分光学的手法による湿潤オゾンとポリマーとの反応機構の解明	42
3.3.4 分子量の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去	44
3.3.5 膜厚の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去	45
3.4 結言	46

参考文献

第4章 湿潤オゾンによるレジスト除去反応機構の解析

4.1 緒言	48
4.2 実験	49
4.3 結果及び考察	53
4.4 結言	57

参考文献

第5章 イオン注入レジスト化学構造の解析

5.1 緒言	61
5.2 実験	61
5.3 結果及び考察	62
5.4 結言	67

参考文献

第6章 イオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去

6.1 緒言	69
6.2 実験	
6.2.1 イオン注入量の異なるイオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去	71
6.2.2 高濃度湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去	74
6.2.3 加速エネルギーの異なるイオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去	75
6.2.4 イオン注入ポリビニルフェノールの湿潤オゾンによる除去	78
6.3 結果及び考察	
6.3.1 イオン注入量の異なるイオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去	81
6.3.2 高濃度湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去	83
6.3.3 加速エネルギーの異なるイオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去	85
6.3.4 イオン注入されたポリビニルフェノールの湿潤オゾンによる除去	95
6.4 結言	99

参考文献

第7章 総括

謝辞

研究業績目録

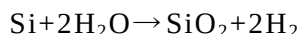
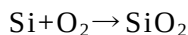
第1章

序論

1.1 研究背景

今日の情報化社会は、シリコン(Si)などの真性半導体や GaAs などの化合物半導体による半導体エレクトロニクスによって支えられている。科学技術の発展に伴い、半導体デバイスには小型化、省電力化など、さらなる高集積化・高機能化が求められている¹⁾。

半導体(Integrated Circuit: IC, Large Scale Integration: LSI), 液晶(Liquid Crystal Display: LCD)等の電子デバイス製造では、レジストと呼ばれる感光性樹脂が用いられており、これにマスクを通して露光し、その後現像することによりレジスト上に集積回路のパターンが転写される。図 1.1 に半導体デバイス製造プロセスについて示す。まず、Si 基板を 800~1000℃の高温の炉に挿入して酸素(O₂)または水蒸気(H₂O)と反応させると基板表面で下記の酸化反応を起こし、SiO₂膜が形成する。



続いて、SiO₂膜を成膜した Si 基板にレジストを塗布する。それを 100℃前後の温度で、1分から2分間加熱し、レジスト中に残存する溶媒を除去する(プリベーク:Pre Bake)。これにより、残存溶媒を揮発させるとともに基板との密着性を高め、レジスト特性を安定化させる²⁾。その後、マスクを通して露光し、一般にはアルカリ性の現像液で現像し、純水によってリンスする。これによって、レジスト上にパターンを作製する。レジストパターン作製後、レジストをマスクに CF₄+H₂によるエッチングを行い、基板に微細パターンを形成する。また、p型/n型半導体を作製する際に、14族の Si に対して 13族/15族のイオンビーム(ホウ素:B, リン:P, ヒ素:As 等)を基板全体に照射し、基板中にイオンを注入する。ここで、Si に 13族元素(B)を打ち込むと p 型、15族元素(P, As)を打ち込むと n 型半導体となる。最後に、レジストを薬液によって除去する。この工程が、半導体デバイス製造では 20 回程度、液晶デ

イスプレイ製造では5回程度繰り返される。

レジスト除去及び不純物除去方式として、一般的な基板洗浄方式であるRCA洗浄³⁾がある。図1.2にRCA洗浄のプロセス及び処理条件を示す。これは、1970年代にRCA社が開発した基板洗浄方式であり、異なる種類の薬液を用いてレジスト除去、有機不純物除去、パーティクル除去及び金属不純物除去を行うものである。

半導体製造プロセスのイオン注入工程において、注入イオンはマスクに用いるレジストにも注入されるためレジストが変質し、除去が困難となっている^{4,5)}。現在のレジスト除去工程では酸素プラズマアッシングや薬液(硫酸-過酸化水素混合液(Sulfuric Peroxide Mixture: SPM))を用いてレジストを除去している。表1.1にレジスト除去に用いられる薬液及び除去条件を示す^{6,7)}。このレジスト除去に用いる薬液は環境負荷が高く、大量に使用されているため環境へのダメージが大きい⁸⁾。また、薬液方式では、薬液処理の後に数回の純水によるリンスを行わなければならない、6インチ基板1枚当たり5~7トンの純水を必要とする⁹⁾。さらに、SPMによるレジスト除去では、除去速度が0.20 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度と遅いため通常の製造ラインでは25枚程度の基板をバッチ式で処理することにより見かけの除去速度を向上させている^{10,11)}。

薬液を用いた手法が高環境負荷であることから、ガスやプラズマによるレジスト除去手法が検討されている。表1.2に薬液を用いないレジスト除去手法を示す。酸素プラズマアッシングは、酸素プラズマなどの反応性ガスのプラズマを発生させ、レジストレジストを二酸化炭素や水に分解除去する手法である。発生させた酸素ラジカルがレジスト樹脂に付加し、レジスト樹脂中のベンゼン環が開裂する。最終的にレジスト樹脂は二酸化炭素や水に分解される(図1.3)。このプロセスは、反応性の高い酸素プラズマを用いており、高い除去速度が得られるが、基板を250℃以上にしなければならず、非常に高温プロセスとなる。また、荷電粒子によってSi基板のチャージアップや欠陥が生じる場合がある¹²⁾。

薬液や酸素プラズマを用いない方式として強い酸化力を持つオゾン(O_3)がレジストや有機残渣の除去に期待されている。しかし、オゾンのみではレジストを除去できず、ドライオゾンプロセスでは、レジストを除去するために、オゾンの熱分解によって酸素ラジカルを発生させるため250℃以上の温度を必要とする。そのため、ドライオゾンプロセスは基板や金属配線の酸化

を引き起こす問題がある¹³⁾。また、オゾンを用いた手法として超純水にオゾンをバブリングして溶解させたオゾン水を用い、レジスト付 Si 基板を浸漬することでレジストを除去する場合がある。図 1.4 にオゾン水を用いたレジスト除去反応の概要を示す。しかし、オゾンの水に対する溶解度は非常に低く、水中オゾン濃度は数十~数百 ppm オーダーであるため、レジスト除去速度は $0.010 \mu\text{m}/\text{min}$ と非常に低速である¹⁴⁾。そのため、25 枚程度のバッチ式によりレジスト除去し、見かけのレジスト除去速度を向上させている。

原子状水素によるレジスト除去は、20 A 以上の定電流で加熱させた触媒体 (タングステンフィラメント) に水素ガスを減圧雰囲気接触させることにより発生した水素ラジカルを用いてレジストを還元分解する手法である。触媒体とレジスト間距離を 20 mm とすることで $1.6 \mu\text{m}/\text{min}$ と高いレジスト除去速度が得られるが、加熱触媒体からの輻射熱により基板温度が 240°C 程度の高温になるという問題が生じる¹⁵⁾。

湿潤オゾンであるが、これはオゾンガスと水蒸気の混合物(湿潤オゾン)をレジストに照射し、レジストを親水性のカルボン酸に酸化分解させる手法である。薬液方式や酸素プラズマアッシング方式と比較してレジスト除去速度は若干遅いが、薬液を用いず低環境負荷であることと水を使用しており、 $70\sim 90^\circ\text{C}$ で処理が可能という利点がある。したがって、湿潤オゾン方式が低環境負荷であるレジスト除去手法として最も適していると考えられる。

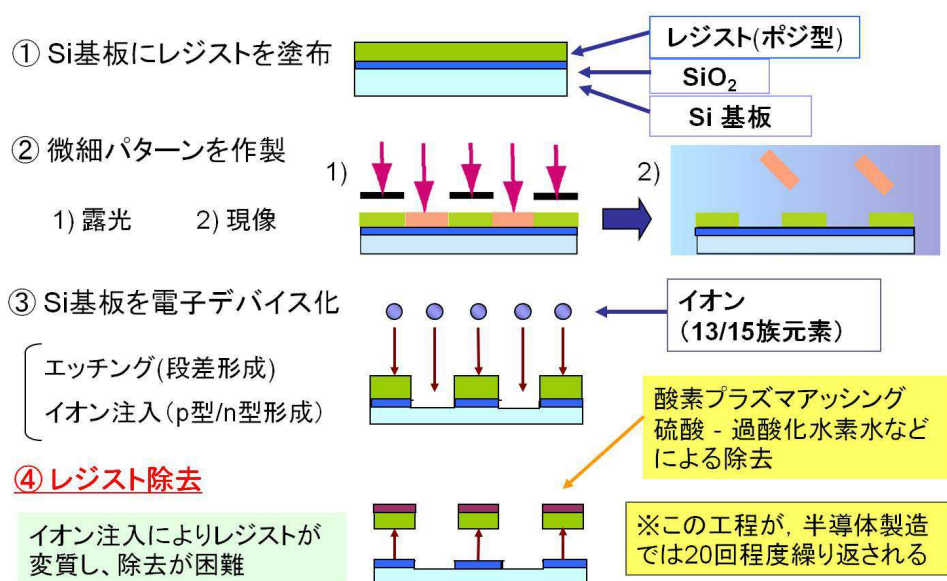


図 1.1 半導体デバイスの製造プロセス

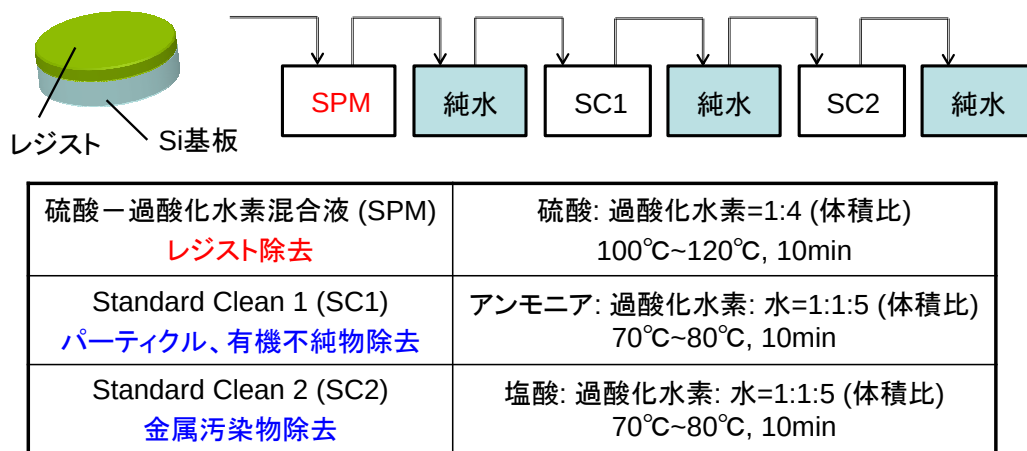
図 1.2 RCA 洗浄のプロセス及び処理条件³⁾

表 1.1 レジスト除去に用いられる薬液

半導体デバイス (IC, LSI)	硫酸-過酸化水素水 (SPM) 硫酸: 過酸化水素=1:4 (体積比) 100°C~120°C, 10min ⁶⁾
液晶ディスプレイ (LCD)	”106 溶剤” (エタノールアミン 70%+ジメチルスルホキシド 30%) 80°C~120°C, 10min ⁷⁾

表 1.2 薬液を用いないレジスト除去手法

除去方式	環境負荷	処理温度	除去速度
薬液方式	高	80~120°C	0.20 μm/min
アッシング方式	低	200~300°C	2~3 μm/min
オゾン水方式 ¹⁴⁾	低	常温(25°C)	0.010 μm/min
原子状水素方式 ¹⁵⁾	低	240°C	1.6 μm/min
湿潤オゾン方式	低	70~90°C	1.4 μm/min

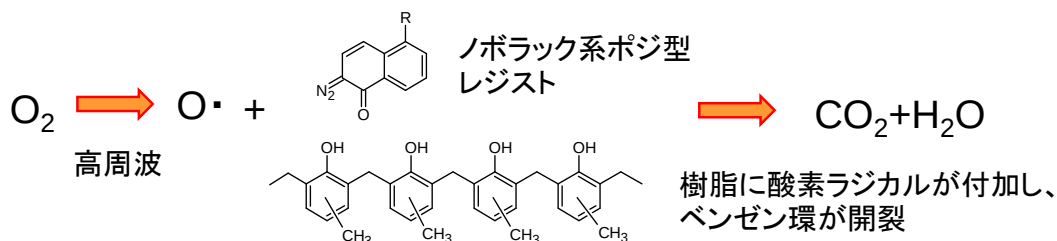


図 1.3 酸素プラズマを用いたレジスト除去反応の概要

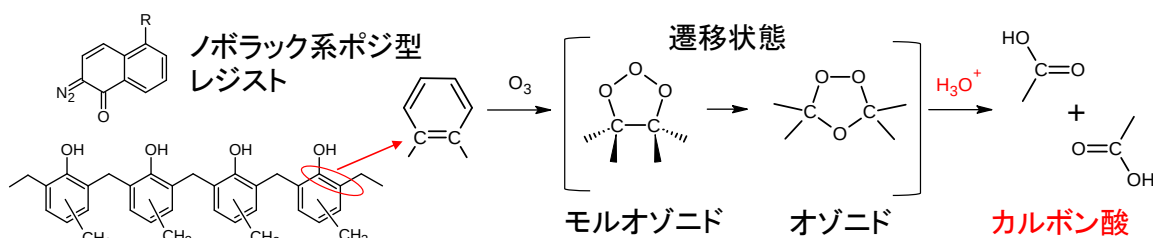


図 1.4 オゾン水を用いたレジスト除去反応の概要

湿潤オゾン方式は、薬液フリーでレジストを除去する有力な手法として開発されたものである。図 1.5 に湿潤オゾンによるレジスト除去装置の概要を示す。温水にオゾンをバブリングさせ、微量の水が混在したオゾン(湿潤オゾン)を発生させる。湿潤オゾンと基板の間に温度差($\Delta T = T_1 - T_2$)を設け、微量の水をレジスト上に結露させる。ここで、両者の温度差を調節することにより、レジスト表面に結露する水分量を制御する。図 1.6 に炭素-炭素二重結合と湿潤オゾンとの反応及びオゾニドの加水分解について示す。湿潤オゾンによるレジスト除去では、ノボラック系ポジ型レジストに含まれるベンゼン環の炭素-炭素二重結合とオゾンが反応し、モルオゾニドからオゾニドが生成し、レジスト表面に結露した微量の水により親水性のカルボン酸になると考えている。最後に、大量の純水で生成したカルボン酸を洗い流す(リンス工程)。オゾンは反応後、酸素に戻るため環境に優しい方法と言える。湿潤オゾン方式では、水蒸気が混在したオゾン(湿潤オゾン)が 100℃以下でレジストに照射され、オゾン及び結露した水によってレジストは親水性のカルボン酸に変化する^{16, 17)}。

ここで、湿潤オゾン方式の温度差による結露量であるが、結露量過多の場合、オゾンガスの水に対する溶解度は低く、レジスト樹脂に対して有効に反応するオゾン濃度は低い。また、照射されるオゾンガスは厚い水膜中に拡散

しなければならないためレジストに対して有効に反応するオゾン濃度は低下する．一方，最適結露量となった場合，結露により作製された薄い水膜中に $O_3/O_2=10/90$ vol% 程度のオゾンガスが拡散し，高濃度の状態でレジスト樹脂と反応することが可能となる¹⁶⁾．また，結露水によりレジスト樹脂とオゾンとの反応生成物が加水分解し，レジスト除去反応は促進される(図 1.7)．本方式では基板を回転させ，1枚ずつ処理を行う「枚葉スピン方式」を採用している．図 1.8 に枚葉スピン方式とバッチ浸漬式によるパーティクル除去について示す．オゾン水方式に用いられているバッチ浸漬式では，基板を引き上げる際に反応生成物やパーティクルが引き上げ方向へ沿うように再付着する．一方，枚葉スピン方式は基板を回転させ，リンス液を外側へ流す．そのため，反応生成物やパーティクルは基板上に残存せず，より基板清浄度の高いレジスト除去が可能である¹⁸⁾．

本研究では，薬液フリーで環境に優しく，かつ低温プロセスである湿潤オゾン方式を用いたレジスト除去の実用化に向けた知見を得ることを目的とし，湿潤オゾンを用いたレジストのさらなる高速除去について検討した．また，液晶ディスプレイ製造用途として開発された湿潤オゾン方式の更なる展開として半導体デバイス製造において用いられる化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去性や反応メカニズムを解明した．さらにイオンが注入されたレジストの湿潤オゾンによる除去性について検討し，レジスト除去工程におけるレジスト除去が適用可能な範囲(化学構造，注入イオン種，イオン注入量，加速エネルギー)を明らかにした．

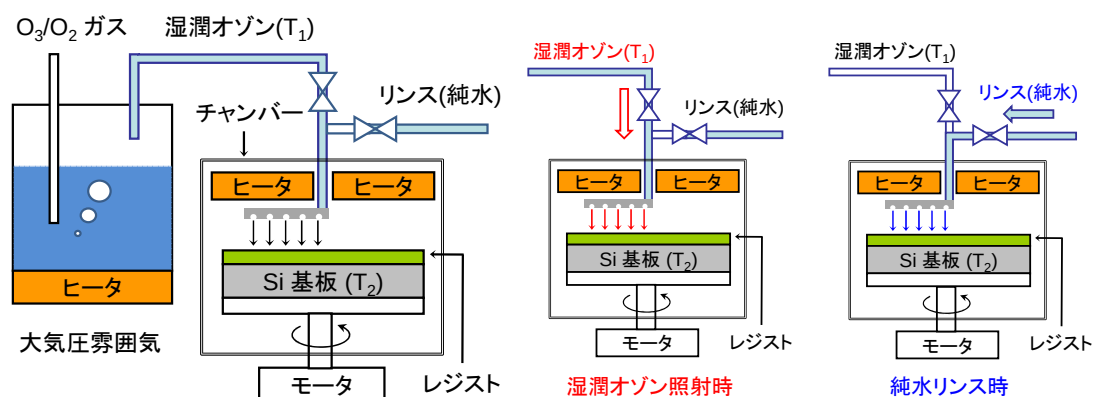


図 1.5 湿潤オゾンによるレジスト除去装置の概要

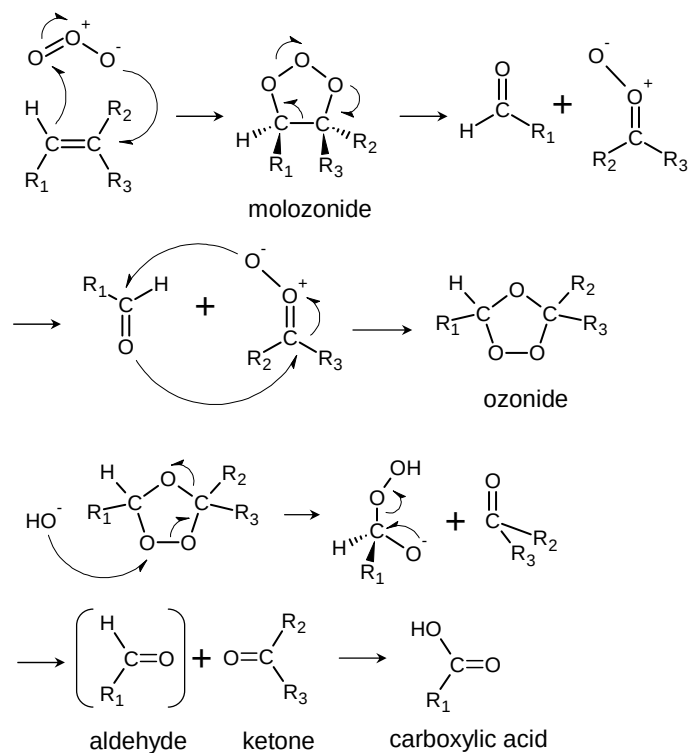


図 1.6 炭素-炭素二重結合と湿潤オゾンとの反応及び
オゾニドの加水分解

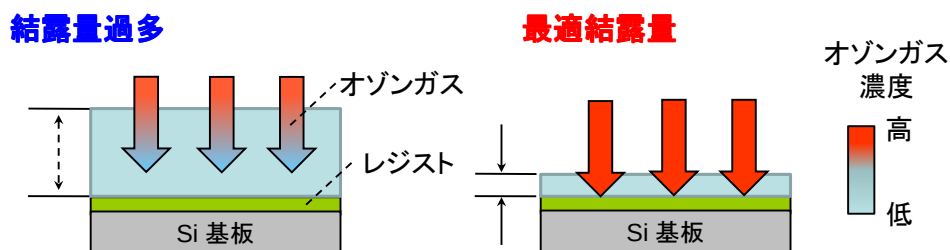


図 1.7 結露量による水膜中のオゾン拡散

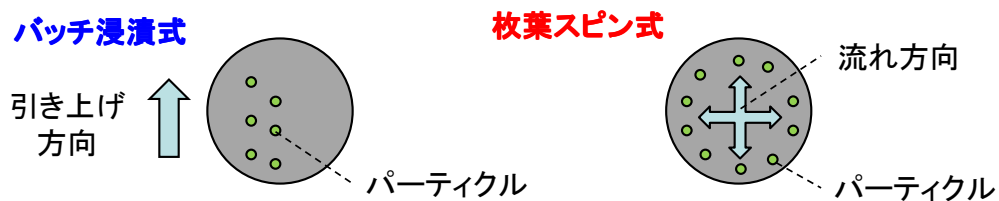


図 1.8 枚葉スピン方式とバッチ浸漬式によるパーティクル除去

1.2 レジスト材料及び回路パターン形成における化学

反応機構

1.2.1 ノボラック系ポジ型レジスト

図 1.9 にノボラック系ポジ型レジストの化学構造を示す。ノボラック系ポジ型レジストは、ベース樹脂にノボラック樹脂を用い、感光剤及び溶解抑制剤としてベンゾフェノン骨格に付加された疎水性のジアゾナフトキノン誘導体(DNQ: diazonaphthoquinone)が用いられている。ノボラック樹脂と DNQ の比率は 70:30 wt%程度であり、その DNQ の N_2 とノボラック樹脂のヒドロキシル基(-OH)は水素結合しており、DNQ は疎水性のため DNQ と水素結合したノボラック樹脂はアルカリ現像液に対する溶解性が抑制される¹⁹⁾。図 1.10 に DNQ の光反応について示す。レジストが露光されると DNQ は窒素を放出してカルベンとなり、ケテンに転移する(ウルフ転移)。その後、ノボラック樹脂にトラップされている水と反応してインデンカルボン酸に変化し、水素結合は消失する。

図 1.11 にノボラック系ポジ型レジストの現像液への溶解性の変化について示す。ノボラック樹脂単体はヒドロキシル基をもっており、酸性であるためアルカリ現像液に対して溶解するが、DNQ との水素結合によりアルカリ現像液に対する溶解性は抑制される。露光された部分は DNQ がインデンカルボン酸に変化し、アルカリ現像液に溶解するため露光部のアルカリ現像液に対する溶解性は向上する。一方、未露光部はアルカリ現像液に浸漬された場合、DNQ とノボラック樹脂の間でジアゾカップリング反応を起こすためアルカリ現像液への溶解性は低下する²⁰⁾。このように、レジストの現像液への溶解特性を露光によって変化させることで微細パターンを作製する。

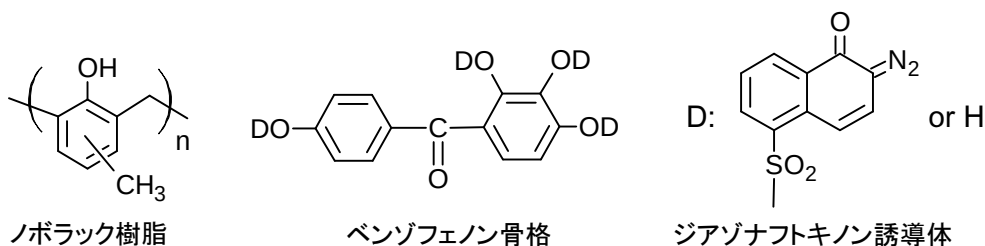


図 1.9 ノボラック系ポジ型レジストの化学構造

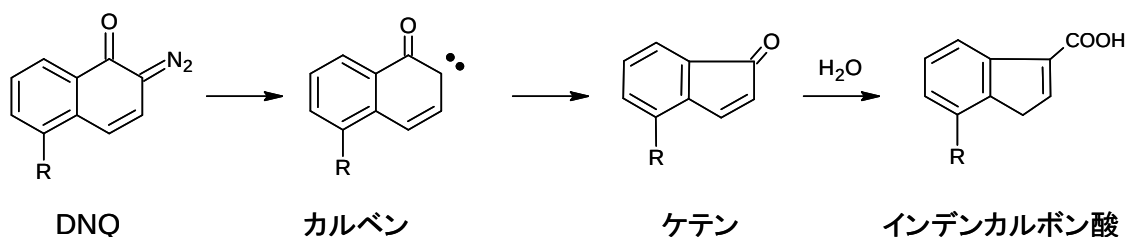


図 1.10 ジアゾナフトキノン誘導体の光反応

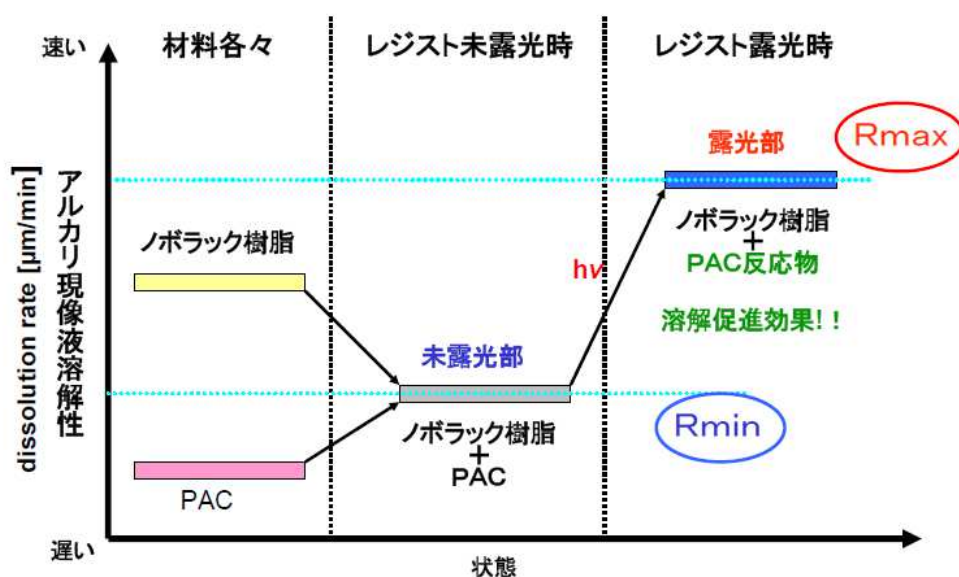


図 1.11 ノボラック系ポジ型レジストの現像液への溶解性の変化

1.2.2 ノボラック系ネガ型レジスト

図 1.12 に一般的な化学増幅 i 線用ネガ型ノボラックレジストの架橋反応を示す。化学増幅 i 線用ネガ型ノボラックレジストは、ノボラック樹脂、酸発生剤(トリアジン)、架橋剤(ヘキサメトキシメチルメラミン)からなる。光照射によって酸発生剤からプロトン酸を発生させる。このプロトン酸を触媒として露光後に行う熱処理工程(PEB: post-exposure baking)によりメラミン架橋剤とノボラック樹脂が架橋反応を起こす²¹⁾。これによりノボラック樹脂が架橋して分子量が増大し、現像液であるアルカリ水溶液に不溶になる。メラミン架橋剤とノボラック樹脂が架橋反応するとき、ノボラック樹脂中のベンゼン環から水素が脱離するため、プロトン酸が再生されて化学増幅ネガ型レジストとなる。

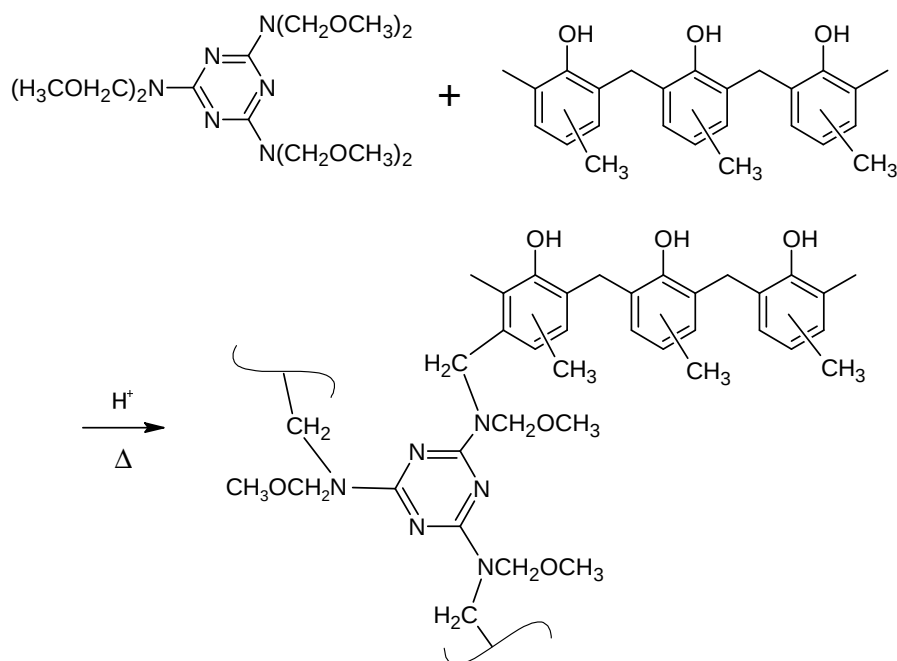


図 1.12 化学増幅 i 線用ネガ型ノボラックレジストの架橋反応

1.3 研究目的

半導体製造プロセスにおけるレジスト除去工程では、一般的に環境負荷の高い薬液や酸素プラズマによるアッシングが用いられている。環境への負荷を考慮する際、薬液を用いないレジスト除去方式が必要である。また、酸素プラズマは Si 基板や金属配線へのダメージがあり、デバイス品質の劣化が問題となっている。

そこで、薬液フリーであり、かつ 100℃以下でレジスト除去可能な湿潤オゾン方式の開発を目的として研究を行った。原理として、温水にオゾン进行バブリングさせ、微量の水とオゾンの混合物(湿潤オゾン)を発生させる。これを、温度差を設けた基板に照射し、湿潤オゾンと基板との温度差に応じた、微量の水がレジスト上に結露する。

微量の水とオゾンの混合物によってレジストを除去する湿潤オゾン方式は、上記問題に対する有効な解決手段と考えられる。表 1.3 にオゾンと酸素の物性について示す²²⁾。オゾンはフッ素に次ぐ高い酸化還元電位を持ち、酸化力が高いため硫酸-過酸化水素水(SPM)を用いた方式に替わるものとして注目されている。しかしながら、湿潤オゾンを用いたレジスト除去について湿

潤オゾンの照射条件，湿潤オゾンとレジストとの反応メカニズム，さらにイオン注入されたレジストの除去性について検討されておらず，湿潤オゾンが適用可能な範囲(化学構造，イオン種，イオン注入量，加速エネルギー)も解明されていない．本研究では，湿潤オゾンの実用化に向けた知見を得るために湿潤オゾン照射最適条件の検討，分光学的手法を用いた湿潤オゾンとレジストとの反応メカニズムの解明，さらに除去が困難とされているイオン注入されたレジストの湿潤オゾンによる除去性について検討し，湿潤オゾンによるレジスト除去が適用可能な範囲(化学構造，イオン種，イオン注入量，加速エネルギー)を解明した．

表 1.3 オゾンと酸素の物性

項目	オゾン	酸素
分子量	48.0	32.0
気体密度(0℃, 101.3kPa)/gdm ⁻³	2.144	1.429
結合解離エネルギー/kJmol ⁻¹	101.0	491.6
イオン化エネルギー/eV	12.3	12.07
電子親和力/eV	1.92	0.15
酸化還元電位(25℃)/V	2.07	1.23

1.4 本論文の構成

本論文は，第1章(序論)，第2章から第6章(本論)，第7章(結論)から構成されている．

第1章では，本論文の背景、目的及びレジストの光化学反応及び湿潤オゾンによるレジスト除去の原理について述べた．

第2章では，最適湿潤オゾン照射条件の検討及び半導体プロセスで一般的に用いられるノボラック系ポジ型レジストの湿潤オゾンによる除去について述べた．湿潤オゾン温度 $T_1=74^{\circ}\text{C}$ ，基板温度 $T_2=66^{\circ}\text{C}$ のとき，レジスト除去速度が最も速くなることを明らかにし，ノボラック系ポジ型レジストについて実際の半導体プロセスで求められる除去速度(1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$)の約 1.8 倍の除去速度を達成した．

第3章では，化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去と分光学

的手法を用いた湿潤オゾンとポリマーとの反応メカニズムの解析について述べた。各露光波長用のレジストのベースポリマー(ノボラック樹脂, ポリビニルフェノール:PVP, ポリメタクリル酸メチル:PMMA)及びそれぞれに類似した化学構造のポリマー(cis-1,4-ポリイソプレン, ポリスチレン:PS, ポリ塩化ビニル:PVC)の湿潤オゾンによる除去を行い, 主鎖に炭素-炭素二重結合を持つポリマー(ノボラック樹脂, cis-1,4-ポリイソプレン)が最も速く除去でき, 次に, 側鎖に炭素-炭素二重結合を持つポリマー(PVP, PS)が除去できた。湿潤オゾンを照射したポリマーの FT-IR スペクトルを測定した。結果, PS および PVP の両者において, 湿潤オゾン照射時間の増加にしたがってカルボン酸由来の C=O 伸縮振動ピーク (1690 cm^{-1} , 1740 cm^{-1})と O-H 伸縮振動ピーク (3400 cm^{-1})が増加し, 芳香族 C-H 伸縮振動のピーク (3000 cm^{-1})及び C=C 骨格振動のピーク (1520 cm^{-1} , 1600 cm^{-1})が減少した。これより, ベンゼン環が主鎖に存在するポリマーは主鎖が切断されることによる分解反応, 側鎖にベンゼン環が存在するポリマーは, ベンゼン環が分解され, カルボン酸に変化することによって除去されていることを明らかにした。さらに, 湿潤オゾン方式では除去速度はポリマーの分子量に依存しないことが判明した。

第4章では, 今回, 化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去を行い, FT-IR 及び in situ FT-IR により反応生成物とポリマー除去中のアウトガス分析から以下のことを明らかにした。化学構造の異なる種々のポリマーの除去において, オゾンは酸化反応により求電子的に反応するため主鎖および側鎖に C=C を有するポリマー(ノボラック樹脂, PVP)は除去できたが, C=C のないポリマー(PMMA)は除去できなかった。また, ノボラック樹脂の除去速度は, PVP の除去速度に比べて速かった。主鎖に C=C を有するポリマー(ノボラック樹脂)は湿潤オゾンとの反応で主鎖が切断されカルボン酸に分解されることで除去される。一方, 側鎖に C=C を有するポリマー(PVP)は湿潤オゾンとの反応で側鎖がカルボン酸に変化し, 水溶性ポリマーとなり, 水への溶解性が増加することで除去されるためと考えられた。

リンスの有無における湿潤オゾンによるポリマーの除去では, リンス無で湿潤オゾンと PVP の反応生成物が基板上に残存した。しかしながら, ノボラック樹脂は, リンスの有無で除去速度は変化しなかった。これは, ノボラック樹脂の主鎖が湿潤オゾンとの反応により切断され, ガスに低分子化されたためと考えられる。PVP の湿潤オゾンによる除去では, FT-IR 測定より 1690

cm^{-1} , 1740 cm^{-1} に飽和脂肪カルボン酸の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動ピークがみられ、カルボン酸の生成が確認された。また、湿潤オゾンの照射時間の増加に従い、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動ピーク強度が増加した。この結果より、PVP は側鎖のベンゼン環が湿潤オゾンにより分解され、カルボン酸(ポリアクリル酸)に変化していると言える。一方、ノボラック樹脂では、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動ピークは 10 s 湿潤オゾンを照射した後は変化しなかった。したがって、ノボラック樹脂と湿潤オゾンの反応生成物はガス化していると考えられる。

in situ FT-IR より、湿潤オゾン照射中に CO_2 等の低分子ガスの生成も確認された。したがって、湿潤オゾンによるポリマーの除去において、ノボラック樹脂は湿潤オゾンにより主鎖が低分子化され、カルボン酸を経て、最終的に CO_2 などの低分子ガスにまで分解される。一方、PVP は側鎖のベンゼン環に湿潤オゾンが反応し、ポリマーはカルボキシル基を持つ水溶性ポリマー(ポリアクリル酸)に変化し、また、副生成物として低分子のカルボン酸も生成するが、オゾンにより酸化され、 CO_2 などの低分子ガスにまで分解されることが考えられる。

第5章では、イオン注入レジスト変質層の化学構造の解析結果について述べた。UV, XPS 及び FT-IR 測定よりヒドロキシル基のピーク強度は低下し、ベンゼン環由来のピーク強度が増加した。これより、レジスト変質層はポリマー中のヒドロキシル基が脱離し、架橋した構造であるため除去が困難になることを初めて解明した。

第6章では、湿潤オゾン方式を用いて、イオン注入条件(イオン種、イオン注入量、加速エネルギー)の異なるレジストの除去について述べた。レジスト断面の SEM 観察や溶剤を用いたイオン注入レジストの剥離現象の観察より、イオン注入レジスト表面に変質層が存在することを明確にした。湿潤オゾンによるレジスト除去において、レジストへのイオン注入量(5×10^{13} , 5×10^{14} , $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$)を変化させた場合、イオン注入量の増加にしたがってレジストは除去されにくくなった。イオン注入レジストの微小押し込み硬さ試験より、イオン注入量の増加にしたがってレジスト表面の硬さが増加したためであることが判明した。イオン注入量を固定し、イオン種(ホウ素:B, リン:P)について比較した場合、B イオン注入レジストは P イオン注入レジストより容易に除去された。SRIM2008 によるイオン注入シミュレーション結果より、B イオンは P イオンより軽く、レジストの奥深い部分まで注入された。

イオンがレジストの深くまで注入されることによりイオンからレジストに与えられるエネルギーが分散したため、レジスト変質の度合いは B イオン注入レジストの方が低くなり、除去されやすくなると言える。注入イオン種、イオン注入量を固定した場合、加速エネルギーの増加にしたがってレジストは除去されにくくなった。これは、微小押し込み硬さ試験より、加速エネルギーの増加にしたがってレジスト表面の硬さが増加したためであることがわかった。最終的に、イオン注入レジストの塑性変形硬さが未注入レジストの 2 倍以下であれば未注入レジストとほぼ同様に除去できることを明らかにした。

高濃度湿潤オゾンを用いてレジストの高速除去及びイオン注入レジストの除去について検討した。B イオン注入レジストにおけるオゾン濃度が 30vol%，及び 10vol%のときの除去性の比較より、オゾン濃度が高くなることでレジスト除去時間は短くなった。オゾン濃度を 30 vol%にすることにより、オゾン濃度が 10vol%では除去できなかった P, As イオン注入レジスト ($5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$) の除去が可能となった。オゾン濃度が 30 vol%での B, P, As イオン注入レジスト(加速エネルギー：70 keV，注入量： $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$)の除去性は、B イオン注入レジストは表面からの溶解と界面からの剥離の両方であり、P, As イオン注入レジストは剥離のみであると言える。

湿潤オゾン方式を用いて、様々な条件でイオン注入されたポリビニルフェノール(PVP)の除去を行った。また、イオン注入 PVP 変質層の深さについて SIMS から検討し、湿潤オゾンとイオン注入 PVP との反応性について FT-IR から検討した。湿潤オゾンによるイオン注入 PVP の除去結果より、いずれのイオン種においてもイオン注入量の増加に従って、除去速度が低下した。SIMS 測定の結果より、PVP 変質層の厚みは、それぞれ 387 nm (B), 232 nm (P) で 142nm (As)であった。しかしながら、いずれのイオン種も 70keV で注入されているため変質の度合いは As が最も高く、P, B の順で小さくなると考えられる。さらに FT-IR の結果より、ベンゼン環含有率が湿潤オゾンにより除去可能なものと不可であるものの間でほぼ変化がないのに対し、OH 基含有率は B 及び P の $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ から急激に低下した。したがって、イオン注入 PVP の湿潤オゾンによる除去性は、ベンゼン環の濃度よりもヒドロキシル基(OH 基)の濃度に依存することを解明した。

第 7 章は結論であり、以上 6 章で得られた知見についてまとめた。

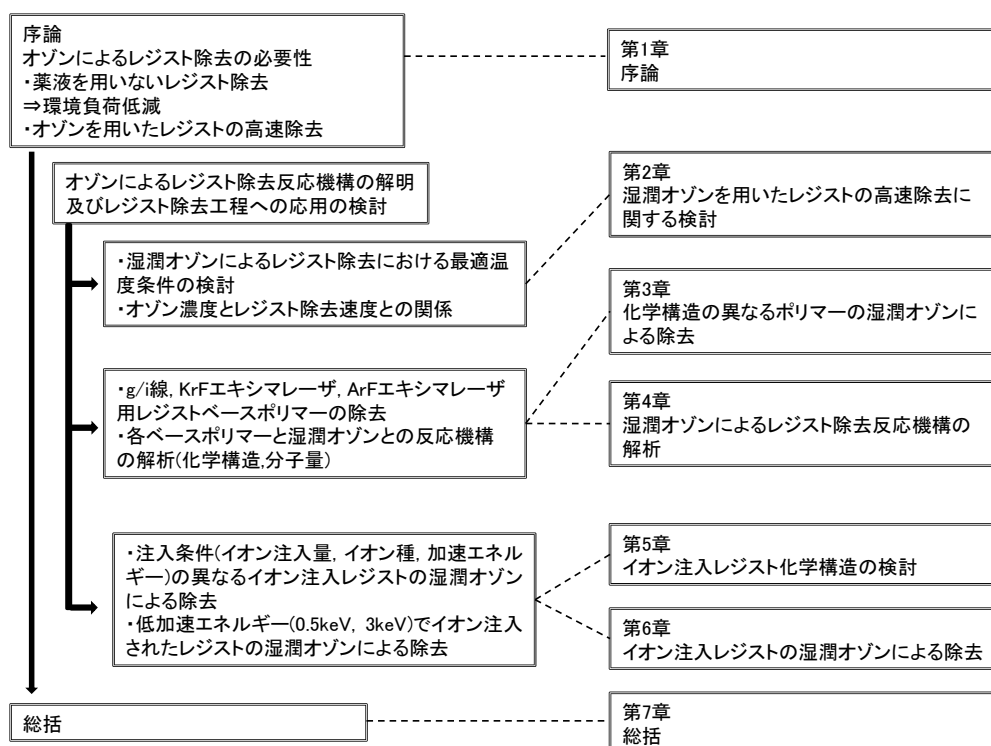


図 1.13 本論文の構成

本研究成果は、低環境負荷かつ低温プロセスである湿潤オゾン方式の有効性を実証したものであり、レジスト除去技術の発展に大きく貢献できるものと期待する。

参考文献

- 1) 山岡亜夫, ナノテクノロジーとレジスト材料, シーエムシー(2007), pp.14-17.
- 2) 山岡亜夫, 半導体レジスト材料ハンドブック, シーエムシー(1996), p211
- 3) 小川洋輝, 堀池靖浩, はじめての半導体洗浄技術, 工業調査会(2002), p50.
- 4) H. Umemoto, K. Ohara, D. Morita, Y. Nozaki, A. Masuda and H. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **91** (2002), 1650.
- 5) Mark N. Kawaguchi, James S. Papanu, Bo Su, Matthew Castle, and Amir Al-Bayati, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B24** (2006), 657.

- 6) 小川洋輝, 堀池靖浩, はじめての半導体洗浄技術, 工業調査会(2002), p66.
- 7) 島 健太郎, 半導体集積回路用レジスト材料ハンドブック, シーエムシー(1996), p222.
- 8) M. Yamamoto, T. Maruoka, A. Kono, H. Horibe, and H. Umemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010), 016701.
- 9) 都田 昌之, BREAK THROUGH No.10, リアライズ理工センター(2001), p2
- 10) H. Morinaga, T. Futatsuki, T. Ohmi E. Fuchita, M. Oda, and C. Hayash, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 966.
- 11) H. Morinaga, M. Suyama, and T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(1994), 2834.
- 12) C.K. Huynh, ,Mitchener,J.C.,*J.Vac.Sci.Technol. B*, **9**(1991), 353.
- 13) W. L. Gardner, A.P. Baddorf, W.M. Holber, *J.Vac.Sci.Technol. A*, **15**(1997), 1409.
- 14) H. Vankerckhoven et al., *Solid State Phenomena*, **103-104** (2005), 309.
- 15) T. Maruoka, Y. Goto, M. Yamamoto, H. Horibe, E. Kusano, K. Takao and S. Tagawa, *J. Photopolym.Sci.Technol.*, **22**(2009),325.
- 16) S. Noda, M. Miyamoto, H. Horibe, I. Oya, M. Kuzumoto, and T. Kataoka, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003), 537.
- 17) S. Noda, K. Kawase, H. Horibe, I. Oya, M. Kuzumoto, and T. Kataoka, *J. Electrochem.Soc.*, **152**(2005), G73.
- 18) 服部 毅, 電子材料別冊超LSI製造・試験装置ガイドブック2004年版, 工業調査会, pp24-28.
- 19) H. Horibe, M. Yamamoto, Y. Goto, T. Miura, and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009), 026505.
- 20) 伊藤 洋, レジスト材料, 共立出版(2005), pp13-16.
- 21) T. Ueno, T. Iwayanagi, S. Nonogaki, H. Ito and C. G. Wilson, Resist Materials for Short Wavelength (Tanpacho Photo Resist Zairyo), pp. 89-96, Bunshin Syuppan , Japan (1988)
- 22) 杉光英俊, オゾンの基礎と応用, 光琳(1996), p19.

第2章

湿潤オゾンを用いたレジストの高速除去に関する検討

2.1 緒言

湿潤オゾンによるレジスト除去では，湿潤オゾンと Si 基板の温度差を制御することにより産業界で求められる除去速度 $1.0 \mu\text{m}/\text{min}$ が達成されている．また，酸素プラズマアッシングでは，反応場の温度を変化させ，アレニウスプロットより酸素プラズマとレジストとの反応における活性化エネルギーを算出した．その結果，活性化エネルギーは 50 kJ/mol と見積られた¹⁾．

本章では，湿潤オゾンとレジストとの反応における活性化エネルギーを算出するために，正確な反応場温度測定と横軸を絶対温度の逆数，縦軸をレジスト除去速度の自然対数としたアレニウスプロットについて検討した．さらに，湿潤オゾン方式において，湿潤オゾン温度，基板温度をパラメータにレジスト除去速度を評価し，除去速度に支配的な要因を明らかにした．

レジスト除去速度は湿潤オゾン方式の水分量に大きく影響され，最適量の水分を供給するための温度差(=湿潤オゾン温度－基板温度)の制御が非常に重要であることを明らかにした．条件の最適化により，半導体プロセスで要求される除去速度の約 1.8 倍($1.8 \mu\text{m}/\text{min}$)を達成した．この時の反応の活性化エネルギーは，アレニウス則より 28.0 kJ/mol であった．この値より，本方式では，レジストをオゾン分解してオゾニドにする過程より，オゾニドを加水分解する過程が律速段階と推測される．一般的なアッシング方式の活性化エネルギーに比較し $10\sim 20 \text{ kJ/mol}$ 小さいため，低温でも高速にレジストを除去できることを解明した．

2.2 実験

2.2.1 湿潤オゾンを用いたレジスト除去における オゾン濃度とレジスト除去速度との関係

今回使用したレジストはノボラック樹脂/ジアゾナフトキノン(DNQ)レジスト(AZ6112; AZ エレクトロニックマテリアルズ)である。スピncerコーター(ACT-300A; Active)を用いて8インチのSi基板にレジストを2000 rpm, 20 sで回転塗布し, 100℃, 1min プリベークを行ったものをサンプルとした。本実験では, 初期膜厚を測定したサンプル(初期膜厚: 1.0 μm)をレジスト除去装置で湿潤オゾン照射, リンス, 乾燥を行い, 湿潤オゾン照射後のレジスト膜厚を触針式表面形状測定器(DekTak 6M; ULVAC)で測定し, 膜厚減少量を求めた。O₃/O₂ガスは高濃度オゾン発生装置(HAP-3024; Iwatani corp.)で発生させた。湿潤オゾン照射は10 s, リンスは5 s, 乾燥は20 s行った。基板回転数は, 湿潤オゾン及びリンスは2000 rpm, 乾燥は1000 rpmである。O₃/O₂ガス流量は $1.27 \times 10^3 \text{ Pa m}^3/\text{min}$ であり, 湿潤オゾン温度は70℃, 基板温度は60℃とした。以上の条件の下, オゾン濃度を0, 5, 10, 15, 20, 25 及び30 vol%とし, レジスト除去を行った。

2.2.2 湿潤オゾンを用いたレジスト除去反応の活性化 エネルギー評価

図 2.1 に, 本実験で使用したレジスト除去装置の模式図を示す。オゾンガスはオゾナイザー (OP-300C-S; Mitsubishi Electric Corp.)により生成した。オゾンガスの濃度および流量は, それぞれ 230 g/Nm³(10.7 vol%), $1.27 \times 10^3 \text{ Pa m}^3/\text{min}$ である。オゾンガスを温水にバブリングさせ, 水蒸気と混合させることで湿潤オゾン(Wet O₃)を生成した。レジストを塗布したSi基板(8 inch)をケース内の回転台上に設置し, 湿潤オゾンをノズルからレジスト表面に照射した。ノズルと基板表面との距離は2 mmである。ノズルから噴出直後の湿潤オゾンの温度は温水タンクのヒータにより調整した。湿潤オゾン照射前

の Si 基板の温度はケース内のヒータにより調整した。レジストの加水分解に必要な水分は、湿潤オゾン温度と基板温度との温度差により生じる結露量を制御することで調整した。本装置の動作内容は、基板昇温 80 s (300 rpm)、湿潤オゾン照射 10 s (2000 rpm)、リンス 5 s (70°C, 1000 rpm)、乾燥 20 s (1000 rpm)である。これをレジストが除去されるまで複数回繰り返した。除去時の Si 基板の表面温度は、Si 基板の中心から 60 mm に設置したクロメル・アルメル型熱電対をデジタルマルチメータ(Digital Multimeter PC520M; SANWA)に接続して測定した。評価レジストには、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドから成るノボラック系ポジ型レジスト(AZ6112; AZ エレクトロニックマテリアルズ)を用いた。スピンのコーター (ACT-300A; Active) で Si 基板上にレジストを 2000 rpm で 20 秒間回転塗布した後、ホットプレート (PMC 720 Series; Dataplate) により 100°C で 1 分間プリベークした。レジスト膜厚は触針式表面形状測定器(DekTak 6M; ULVAC)で計測した。レジストの初期膜厚は約 1.2 μm である。

湿潤オゾン方式によるレジスト除去では、湿潤オゾン照射中の表面温度は、湿潤オゾン温度や Si 基板温度によって変動することが予想される。そこで、ノズル噴出直後の湿潤オゾン温度($T_{\text{wo}}[^\circ\text{C}]$)を 47~74°C、照射前の基板温度($T_{\text{is}}[^\circ\text{C}]$)を 33~82°C とし、各温度条件下における照射後のレジスト膜厚を計測し、レジスト除去速度(照射時間に対する膜厚の変化)を算出した。

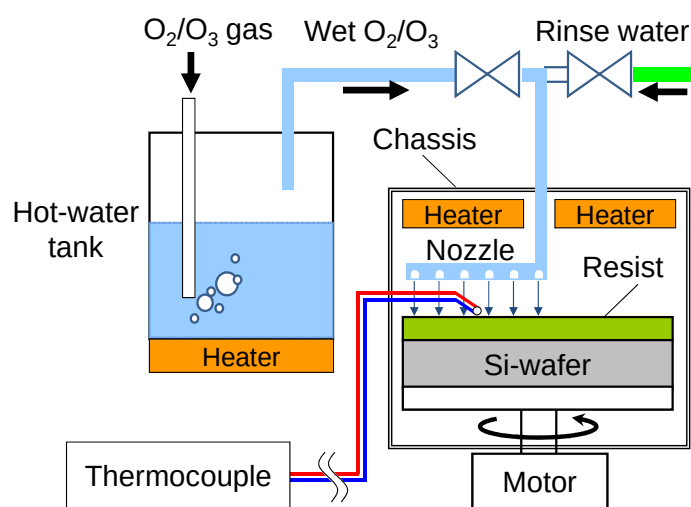


図 2.1 レジスト除去装置の模式図

2.3 結果及び考察

2.3.1 湿潤オゾンを用いたレジスト除去における

オゾン濃度とレジスト除去速度との関係

図 2.2 にオゾン濃度と除去速度との関係を示す．レジスト除去速度はオゾン濃度について 1 次であった．この結果より，湿潤オゾンによるレジスト除去では，オゾン濃度の増加にしたがってレジスト除去速度が速くなり，30 vol% では 3.84 $\mu\text{m}/\text{min}$ (半導体製造工程で求められる除去速度(=約 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$)の約 4 倍)となった．これは，オゾン濃度の増加によりレジストと反応するオゾン分子数が増加したためと考えられる．このことから，レジスト除去速度は以下の式に従うと考えられる．

$$v_{\text{rmv}} = k[\text{O}_3][\text{R}] \quad (2.1)$$

ここで， v_{rmv} はレジスト除去速度， $[\text{O}_3]$ はオゾン濃度， $[\text{R}]$ はレジスト濃度を表す．

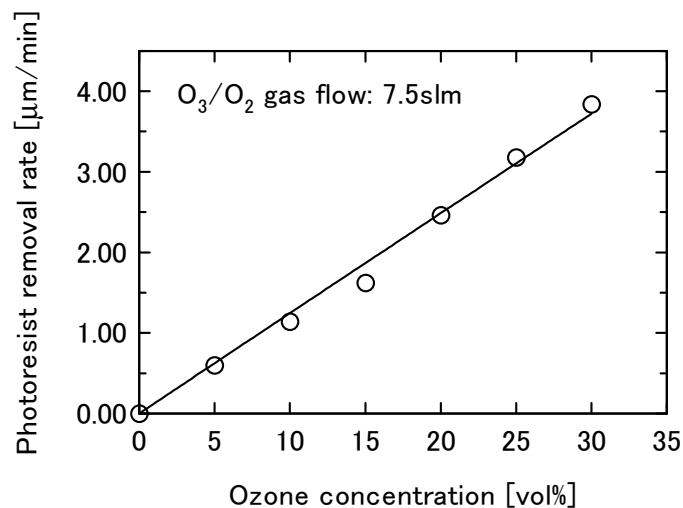


図 2.2 湿潤オゾンによるレジスト除去におけるオゾン濃度とレジスト除去速度との関係

2.3.2 湿潤オゾンを用いたレジスト除去反応の活性化

エネルギー評価

図 2.3 に, $T_{WO}=74^{\circ}\text{C}$ および $T_{IS}=66^{\circ}\text{C}$ における湿潤オゾン照射時間(t_{WOI} [s]) に対するレジスト膜厚(L_{RT} [μm])の変化を示す. レジスト除去速度(v_{rmv} [$\mu\text{m}/\text{min}$])は, このグラフの傾き, すなわち以下の式より算出した. この結果より, 時間とともに直線的に膜厚が減少し, 傾きからレジスト除去速度は $1.8\mu\text{m}/\text{min}$ と見積もられた.

$$v_{rmv} = \frac{dL_{RT}}{dt} = \frac{L_{RT}}{t_{WOI}} \quad (2.2)$$

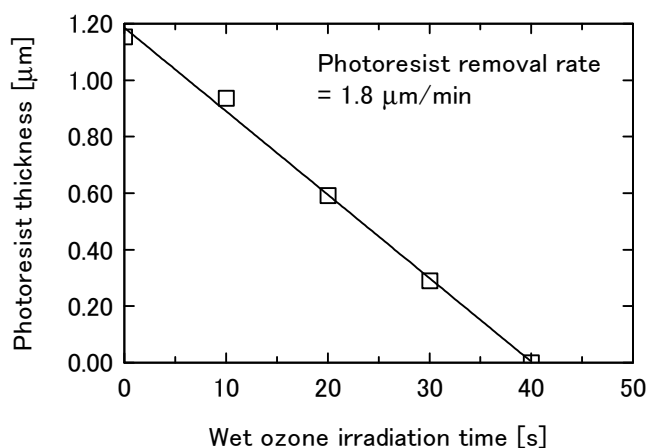


図 2.3 $T_{WO}=74^{\circ}\text{C}$ および $T_{IS}=66^{\circ}\text{C}$ における湿潤オゾン照射時間(t_{WOI} [s]) に対するレジスト膜厚(L_{RT} [μm])の変化

図 2.4 に湿潤オゾン方式での反応メカニズムを示す. 湿潤オゾン方式では, レジスト表面層を加水分解して水溶性のカルボン酸に変化させ, これを水洗することでレジストを表面から徐々に分解・除去する. 主な分解反応過程は, レジストを「オゾン分解する過程」と「その分解生成物を加水分解する過程」の 2 つである. オゾンはノボラック樹脂やナフトキノン誘導体に含まれる炭素-炭素二重結合と反応してモルオゾニドを生成する. その後, モルオゾニドはオゾニドへと変化する.

オゾニドに微量水分を供給すると加水分解により親水性かつ低分子のカルボン酸が生成される^{16, 17)}. ノボラック樹脂では, 電子密度の高い OH 基

のオルト位をオゾンが酸化(求電子付加)する反応から始まり上記過程を経て主鎖が切断され低分子化すると考えられる¹⁸⁾。前述の水洗は、このとき生成した低分子化合物(カルボン酸)を洗い流すためである。

図 2.5 に各湿潤オゾン温度における Si 基板温度とレジスト除去速度との関係を示す。いずれの湿潤オゾン温度においても、レジスト除去速度は Si 基板温度に対して極大値が確認された。各湿潤オゾン温度でのレジスト除去速度の極大値は、湿潤オゾン温度 46°C では基板温度 44°C のとき 0.9 $\mu\text{m}/\text{min}$, 湿潤オゾン温度 68°C では基板温度 62°C のとき 1.6 $\mu\text{m}/\text{min}$, 湿潤オゾン温度 74°C では基板温度 66°C のとき 1.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。

基板温度が極大値より低温側では、レジスト除去速度は基板温度に比例して増加した。 $\Delta T(=T_{\text{WO}}-T_{\text{IS}})$ が大きくなるため結露水量が多くなると推測される。供給される水分量が十分あれば、除去速度はアレニウス則に従って温度とともに増加すると考えられる。一方、基板温度が極大値より高温側では、除去速度は基板温度の増加とともに急激に低下した。 ΔT が小さくなるため、湿潤オゾン照射中の結露水量が少ないことが推測される。

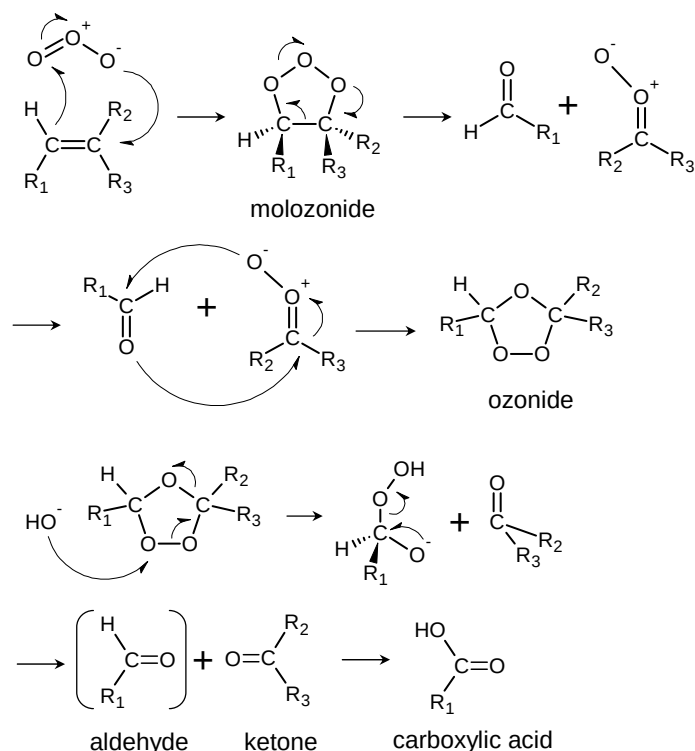


図 2.4 湿潤オゾン方式での反応メカニズム

以上より，レジスト除去速度は，基板表面温度の上昇にともなう分解反応速度の増加と，その反応(加水分解)に必要な結露水量(湿潤オゾン温度と基板温度との差)に左右される．図 2.6 に各湿潤オゾン温度における Si 基板温度と単位面積・単位時間あたりに基板表面に供給される水分量(結露水量)との関係を示す．結露水量は，各湿潤オゾン温度および Si 基板温度における飽和水蒸気量($A[\text{g}/\text{m}^3]$)の差に湿潤オゾン供給量($1.27 \times 10^3 \text{ Pa m}^3/\text{min}$ ($12.5 \text{ L}/\text{min}$))を乗じて算出した．湿潤オゾン温度が Si 基板温度よりも高い場合の結露量は“正”となり，結露水量が多くなる．逆に，湿潤オゾン温度が Si 基板温度よりも低い場合は“負”となり，結露しにくくなる．飽和水蒸気量(A)は，Tetens の式(式(2.3): 飽和水蒸気圧($E[\text{hPa}]$))を水蒸気の状態方程式から導かれる式(2.4)に代入して見積もった．ここで， $T[^\circ\text{C}]$ は雰囲気温度であり， T_{WO} および T_{IS} を代入した．

$$E = 6.11 \times 10^7 \cdot \left(\frac{7.5 T}{T + 273.15} \right) \quad (2.3)$$

$$A = 217 \times \left(\frac{E}{T + 273.15} \right) \quad (2.4)$$

図 2.6 中に，図 2.5 で示した除去速度の極大値(Maximum v_{rmv})を記載する．各条件での Maximum v_{rmv} を破線で結ぶと，最速の除去速度を得るために必要な結露量が求まる．この破線より下方(結露量が少ない)側では結露量不足となる．なお，結露量がマイナス領域では，結露が起こらないことを意味する．したがって，図 2.5 で示したように基板温度が高温側では結露量不足により除去速度が大きく低下するため，除去速度が極大値を示したと考えられる．基板温度が高くなるとオゾニドの生成量が増加するため，これを加水分解するために必要な結露量が増加する．このため，Maximum v_{rmv} を結んだ破線が基板温度とともに増加したと考えられる．図 2.5 と図 2.6 から，湿潤オゾン温度の上昇に伴い，レジスト除去速度が極大となる Si 基板温度が高くなった．また，各湿潤オゾン温度において除去速度が極大値(Maximum v_{rmv})となるときの結露水量は基板温度に比例して増加する傾向が見られ，極大値より高温側(図 2.6 中の Maximum v_{rmv} を結ぶ破線の下方)では，加水分解に必要な水分(オゾン溶解水)が不足していると予想される．

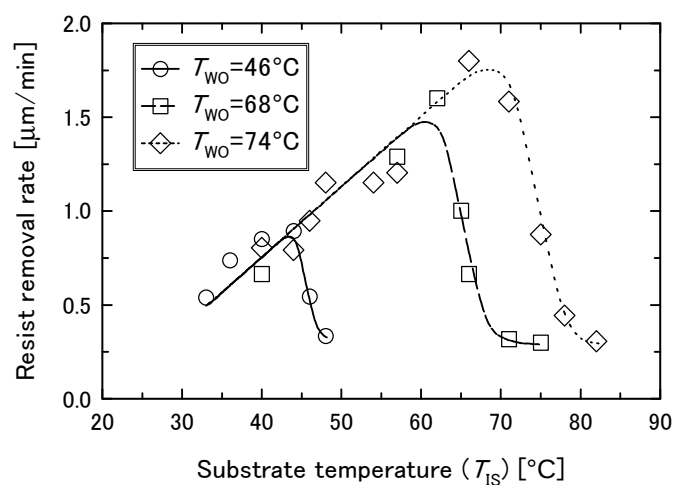


図 2.5 各湿潤オゾン温度における Si 基板温度とレジスト除去速度との関係

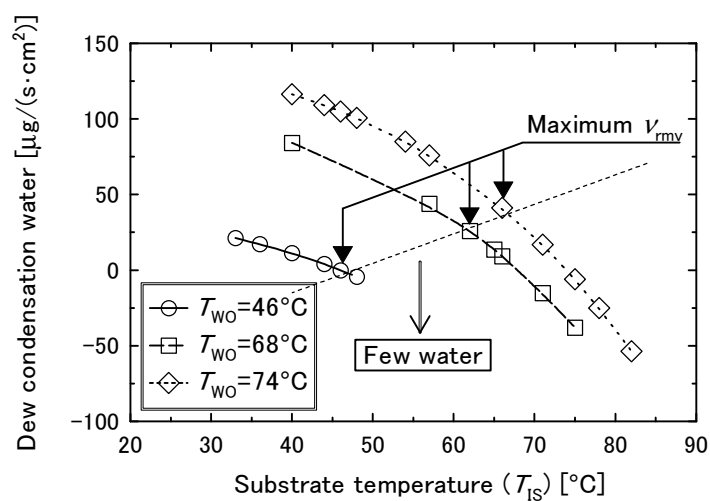


図 2.6 各湿潤オゾン温度における Si 基板温度と単位面積・単位時間あたりに基板表面に供給される水分量(結露水量)との関係

図 2.7 に除去速度の極大値とそのときの結露水量との関係を示す．これらの中には線形性があることがわかった．一般に基板温度が高くなると反応速度が速くなる．それに伴い，反応に必要な水分量が増加するため，除去速度が結露水量に比例して増加したと考えられる．すなわち，湿潤オゾン方式では，各温度条件に応じて最適量の水分を供給するための温度差 ΔT が存在すると言える．既存の酸素プラズマアッシングやオゾンアッシングでは 200°C 程度以上に基板を加熱した条件において 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上の除去速度が報告されているのに対し^{1,7)}，湿潤オゾン方式では 100°C 以下でも同等以上の除去速度を達成可能である．

既存の方式に比較し湿潤オゾン方式の除去速度が速い理由を考察するため，湿潤オゾンとレジストとの除去速度式をアレニウス則に当てはめて，分解・除去反応における活性化エネルギーを見積もった．横軸に Si 基板温度(絶対温度)の逆数を取り，縦軸にレジスト除去速度の自然対数をとったアレニウスプロット(図 2.8)の傾きから活性化エネルギーを算出した．除去速度が極大値をとるまでの基板温度範囲(低温側)における除去速度を線形近似した傾きから活性化エネルギーを算出した．その結果，28.0 kJ/mol であった．既存の薬液フリーなレジスト除去技術である酸素プラズマアッシングの活性化エネルギーは 50 kJ/mol¹⁹⁾，オゾンアッシングでは 41.5 kJ/mol(200°C 以下)⁷⁾ であり，どちらも湿潤オゾン方式に比較し大きい．このため，湿潤オゾン方式では比較的低温でも高速での除去が可能であったと考えられる．ところで，オゾンとエチレンとの反応により 1,2,3-トリオキソランが生成されるときに活性化エネルギーは 3.3 kJ/mol，ノボラック樹脂の化学構造の一部であるベンゼンやフェノールとオゾンとの反応では 15.8 kJ/mol(ベンゾトリオキソル生成)，9.5～12.5 kJ/mol(ベンゾトリオキソオール生成)とされている²⁰⁾．本実験で得られた活性化エネルギーは，上記オゾン分解反応時のそれに比較し大きい．したがって，活性化エネルギーの値より，湿潤オゾン方式では，レジストをオゾン分解してオゾニドにする過程より，オゾニドを加水分解する過程が律速段階と推測される．

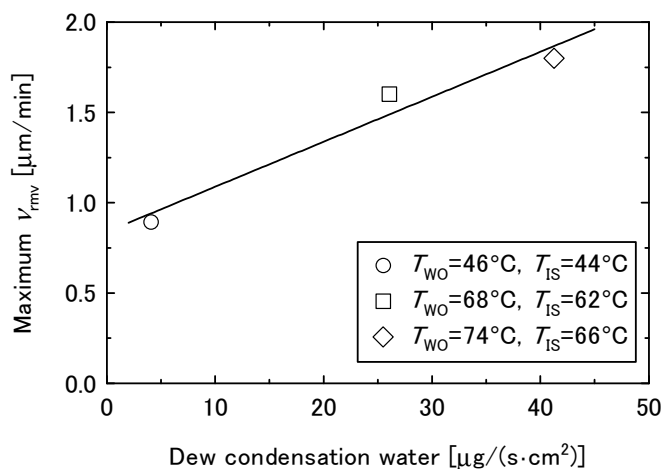


図 2.7 除去速度の極大値とそのときの結露水量との関係

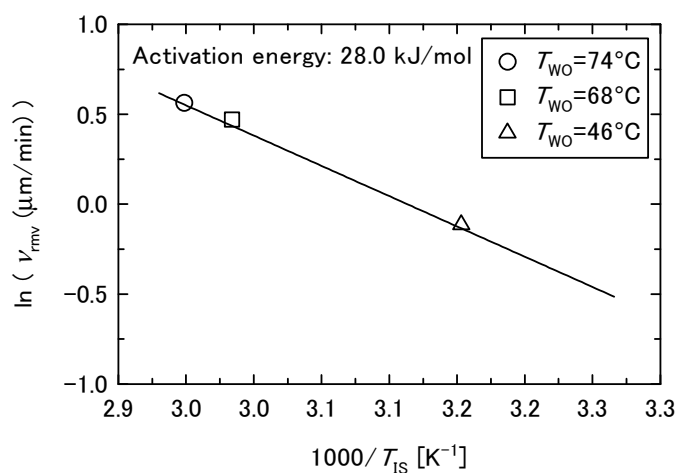


図 2.8 湿潤オゾンとレジストとの反応におけるアレニウスプロット
(横軸：Si 基板温度の逆数，縦軸：レジスト除去速度の自然対数)

2.4 結言

高濃度湿潤オゾンを用いてレジストの高速除去について検討した。その結果，オゾン濃度の増加にしたがってレジスト除去速度が速くなり，30 vol%では $3.84\mu\text{m}/\text{min}$ (半導体製造工程で求められる除去速度($=1.0\mu\text{m}/\text{min}$)の約 4 倍)となった。

薬液フリーで且つデバイス品質を低下させない新規なレジスト除去技術

の1つである湿潤オゾン方式を用いてノボラック系ポジ型レジストの除去を行い、レジストとオゾンとの反応における結露の影響を解明した。レジスト除去速度は湿潤オゾン方式の水分量に大きく影響された。基板温度の増加に比例してレジスト除去速度は速くなった。ただし、必要十分な水分量を供給しなければ除去速度が急激に低下した。すなわち、湿潤オゾン方式では、単に基板を加熱するのではなく、最適量の水分を供給するための温度差(=湿潤オゾン温度－基板温度)の制御が非常に重要と言える。条件の最適化により、半導体プロセスで要求される除去速度の約1.8倍(1.8 $\mu\text{m}/\text{min}$)を達成した。この時の反応の活性化エネルギーは、アレニウス則より28.0 kJ/molであった。この値より、本方式では、レジストをオゾン分解してオゾニドにする過程より、オゾニドを加水分解する過程が律速段階と推測される。一般的なアッシング方式の活性化エネルギーに比較し10~20 kJ/mol小さいため、低温でも高速にレジストを除去できたと考えられる。

参考文献

- 1) K.Shinagawa, , H. Shindo, K. Kusaba, T. Koromogawa, J. Yamamoto, and M. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001), 5856.
- 2) Van der ven, E. P. G. T. and H. Kalter, *Electrochem. Soc. Ext. Abst.*, **76-1** (1976), 332.
- 3) S.Fujimura, and H. Yano, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1195-1201 (1988).
- 4) W. L. Gardner, A. P. Baddorf and W. M. Holber: *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997), 1409.
- 5) K. Omiya, and Y. Kataoka, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998), 4323.
- 6) C. K. Huynh and J. C. Mitchener, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**(1991), 353.
- 7) T. Miura, M. Kekura, H. Horibe, M. Yamamoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **21** (2008), 311.
- 8) S. Fujimura and H. Yano, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988), 1195.
- 9) K. Tsunokuni, K. Nojiri, S. Kuboshima, and K. Hirobe, *Extended Abstracts of the 19th Conference on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, 195-198, 1987.

- 10) H. Horibe, M. Yamamoto, T. Ichikawa, T. Kamimura and S. Tagawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20** (2007), 315.
- 11) S. Noda, M. Miyamoto, H. Horibe, I. Oya, M. Kuzumoto, and T. Kataoka, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003), G537.
- 12) S. Noda, H. Horibe, K. Kawase, M. Miyamoto, M. Kuzumoto, and T. Kataoka, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **6** (2003), 132.
- 13) S. Noda, K. Kawase, H. Horibe, I. Oya, M. Kuzumoto, and T. Kataoka, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005), G73.
- 14) Y. Kataoka, S. Saito and K. Omiya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(1999), 3731.
- 15) R. G. Frieser, J. A. Bondur and E. F. Gorey, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987), 419.
- 16) C. Geletneky and S. Berger, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998** (1998), 1625.
- 17) Wade Jr., L. G.; *Organic-chemistry*, 6th ed, 360-362, Pearson Prentice Hall, USA (2006).
- 18) Y. Abe, A. Kaneko, T. Yagi, H. Hamada, M. Ike, T. Asano, T. Kato and K. Fujimori, *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, **36** (2010), 41.
- 19) S. Fujimura, K. Shinagawa, M. Nakamura and H. Yano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990), 2165.
- 20) M. F. A. Hendrickx, and Vinckier, C, *J. Phys. Chem. A*, **107**(2003), 7574.

第3章

化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去

3.1 緒言

本章では、化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去を行い、ポリマーと湿潤オゾンの反応メカニズムについて検討した結果を述べる。

現在、半導体デバイス製造工程において製造コストの低減化及び半導体の小型化のためにパターンの微細化が重要な課題となっている。図 3.1 に半導体フォトレジストの材料技術ロードマップ¹⁾を示す。

パターンの微細化は以下に示すレイリーの式により露光波長を短波長化し、レジスト解像度を向上させることで実現されており、半導体製造工程では g 線(436 nm), i 線(365 nm)から KrF(フッ化クリプトン)エキシマレーザー(248 nm), さらに ArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー(193 nm)へと露光波長が変遷している²⁾。

$$R = k \lambda / NA \quad (3.1)$$

ここで、 R はレジスト解像度(最小露光寸法), λ は露光波長, NA はレンズの開口数である。しかしながら、g/i 線用レジストのベースポリマーであるノボラック樹脂(Novolak resin)は、主鎖に含まれるベンゼン環が 270nm, 190nm の波長域に強い吸収帯を持つため 248nm, 193nm の波長では基板の下まで露光されない³⁾。そのため、KrF 用レジストのベースポリマーにはポリビニルフェノール(PVP), ArF 用レジストのベースポリマーとしてポリメタクリル酸メチル(PMMA)が用いられている(図 3.2)^{4,5)}。また、波長 13.5nm の極端紫外線(Extreme Ultraviolet: EUV)を用いたリソグラフィ技術が現在開発されており、レジスト材料には、PVP を主体としたポリマーに酸発生剤(Photo Acid Generator: PAG)を付加させたものやベンゼン環含有の低分子アモルファスを用いたものなどが検討されている(図 3.3)^{6,7)}。EUV 用レジストにはベンゼ

ン環が含まれているが，EUV 露光では膜厚が 100nm から 150nm と薄いため露光が可能であり，エッチング耐性を向上させる目的でベンゼン環を用いる必要がある．

本章では，各露光波長用レジストのベースポリマー(ノボラック樹脂，ポリビニルフェノール:PVP，ポリメタクリル酸メチル:PMMA)及びそれぞれに類似した化学構造のポリマー(cis-1,4-ポリイソプレン，ポリスチレン:PS，ポリ塩化ビニル:PVC)の湿潤オゾンによる除去を行った．これより，ベンゼン環が主鎖に存在するポリマーは主鎖が切断されることによる分解反応，側鎖にベンゼン環が存在するポリマーはベンゼン環が分解されカルボン酸に変化することによって除去されていることを明らかにした．さらに，分子量の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去を行い，ポリマーの除去速度は分子量に依存しないことを明らかにした．

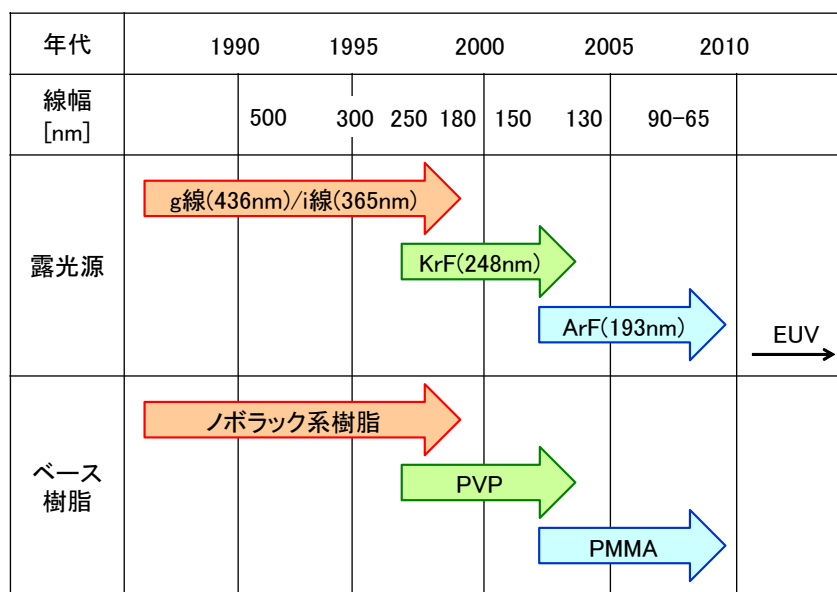


図 3.1 半導体フォトリソグレイスの材料技術ロードマップ¹⁾

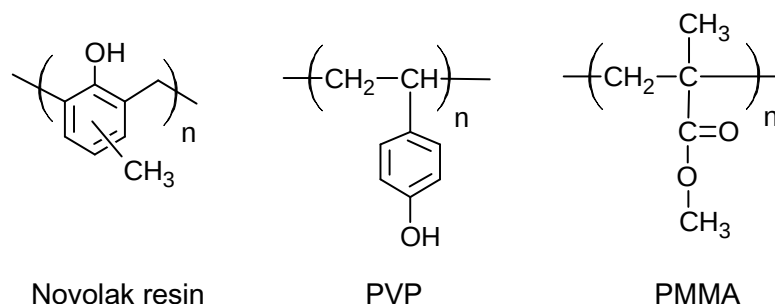


図 3.2 各露光波長用レジストベースポリマーの化学構造

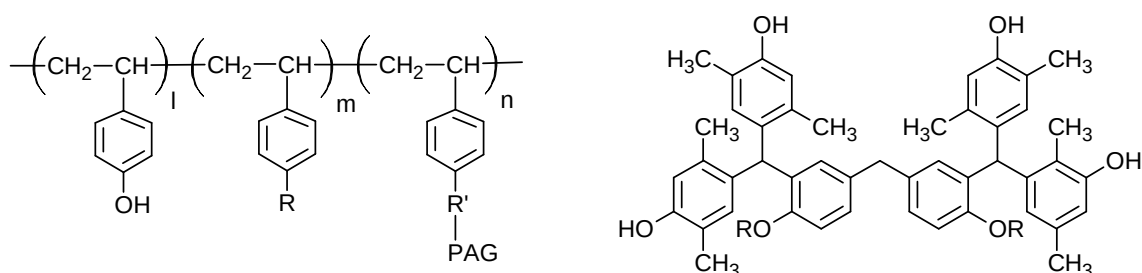


図 3.3 EUV 用レジストの化学構造

3.2 実験

3.2.1 vis-UV によるレジスト用ベースポリマー及び

レジストの光学特性

レジストのベースポリマー(ノボラック樹脂, ポリビニルフェノール(PVP), ポリメタクリル酸メチル(PMMA))及び g/i 線用レジスト, KrF 用レジスト, ArF 用レジストの光透過率を調べるために, vis-UV(可視紫外光吸収スペクトル)測定を行った.

ノボラック樹脂はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解させ, 20 wt%に調製し, PVP 及び PMMA は乳酸エチル(EL)に溶解させ, それぞれ 20 wt%, 13 wt%に調製した.

これらをスピncer(ACT-300A; Active)により 2000 rpm, 20 s, 石英ガラスに回転塗布し, ホットプレートで 100℃, 1min プリベークしたものをサンプルとして用いた. 膜厚は, ノボラック樹脂が 1.03 µm, PVP が 1.18 µm, PMMA が 1.21 µm であった. また, レジストの vis-UV スペクトル測定では, ノボラック系ポジ型レジスト(AZ6112; AZ エレクトロニックマテリアルズ), KrF エキシマレーザー用化学増幅ポジ型レジスト(TDUR-P015PM; 東京応化工業), ArF エキシマレーザー用化学増幅ポジ型レジスト(TARF-P6239ME; 東京応化工業)に対して, ノボラック系レジストは 4000rpm, KrF 用レジスト及び ArF 用レジストは 1000 rpm で 20 s 石英ガラスに回転塗布し, ホットプレートで 100℃, 1min プリベークしたものをサンプルとした. 膜厚は, ノボラック系ポジ型レジストは 0.86 µm, KrF 用レジストは 0.95 µm, ArF 用レジストは 0.17 µm である.

上記サンプルの vis-UV スペクトルは紫外分光光度計(UV-2450; 島津製作所)により測定した。さらに、ベースポリマー及びレジストの吸光係数は以下の式より算出した。

$$I/I_0 = \exp(-\alpha d) \quad (3.2)$$

ここで、 I_0 は入射前の光強度、 I は入射後の光強度、 d は膜厚 [μm] で、 α は吸光係数 [μm^{-1}] である⁸⁾。

3.2.2 化学構造の異なるポリマーの除去

湿潤オゾンを用いて異なる化学構造のポリマーを除去し、湿潤オゾンと化学構造の異なるポリマーとの反応性を評価した。

湿潤オゾンによるポリマー除去では、レジスト基板への湿潤オゾン照射、リンス、乾燥の工程を繰り返す。除去速度は初期膜厚をポリマーが完全に除去された時間で除すことで算出した。表 3.1 に湿潤オゾン照射条件を示す。1 回あたりの湿潤オゾン照射時間は 10 s、リンスは 5 s、乾燥は 20 s である。基板回転数は湿潤オゾン、リンス工程では 2000 rpm、乾燥工程では 1000 rpm である。オゾン濃度及び流量はそれぞれ 230 g/Nm³(10.7vol%)、 1.27×10^3 Pa m³/min であり、湿潤オゾン温度を $T_1=70$ °C、基板温度を $T_2=60$ °C とし、ポリマーの除去を行った。

サンプルとして溶媒に溶解させたポリマーを用いた。このポリマーをスピナー(ACT-300A; Active)で Si 基板上に 2000 rpm, 20 s 回転塗布し、ホットプレート(PMC; 720 series)で 100°C, 1min プリベークした。表 3.2 に評価したポリマーと溶媒及び膜厚を示す。また、図 3.4 に評価したポリマーの化学構造を示す。評価したポリマーは、主鎖に炭素-炭素二重結合またはベンゼン環を持つノボラック樹脂, cis-1,4-ポリイソプレン, 側鎖にベンゼン環を持つポリビニルフェノール(PVP), ポリスチレン(PS), 炭素-炭素二重結合やベンゼン環を持たないポリメタクリル酸メチル(PMMA), ポリ塩化ビニル(PVC)である。また、リファレンスとしてノボラック系ポジ型レジスト(AZ6112; AZ エレクトロニックマテリアルズ)の除去を行った。オゾンは、オゾンは求電子反応であり、電子密度の高い炭素-炭素二重結合やベンゼン環に対して優先的に反応するため、ノボラック樹脂, cis-1,4-ポリイソプレンが最も早く除去されると予想される。

表 3.1 湿潤オゾン照射条件
(化学構造の異なるポリマーの除去)

項目	条件
湿潤オゾン温度(T_1)	70 °C
Si 基板温度(T_2)	60 °C
リンス温度	70 °C
1 回あたり湿潤オゾン照射時間	10 s
1 回あたりリンス時間	5 s
乾燥時間	20 s
基板回転速度(湿潤オゾン照射, リンス)	2000 rpm
基板回転速度(乾燥)	1000 rpm
湿潤オゾン濃度	230 g/Nm ³ (10.7vol %)
O ₃ /O ₂ ガス流量	1.27×10 ³ Pa m ³ /min

表 3.2 評価したポリマーと溶媒及び膜厚

ポリマー/溶媒	膜厚[μm]
AZ6112	1.35
ノボラック樹脂($M_w=15000$)/ PGMEA	0.96
cis-1,4-ポリイソプレン($M_w=38000$)/キシレン	0.40
PVP($M_w=20000$)/乳酸エチル	1.62
PS($M_w=4000\sim20000$)/トルエン	0.66
PMMA($M_w=96700$)/乳酸エチル	1.30
PVC($M_w=68750$)/シクロヘキサノン	1.32

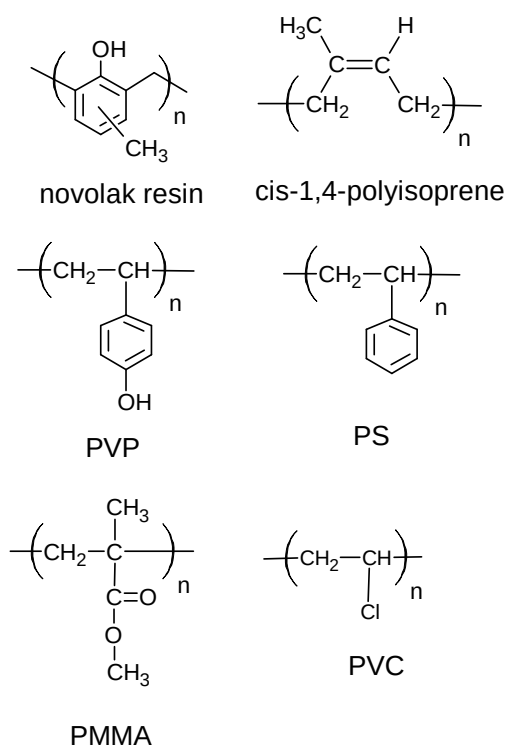


図 3.4 評価したポリマーの化学構造

3.2.3 分光学的手法による湿潤オゾンとポリマーとの

反応機構の解明

ポリスチレン(PS)及びポリビニルフェノール(PVP) に湿潤オゾンを照射し、FT-IR スペクトル測定によって湿潤オゾンとポリマーとの反応機構を検討した。

Si 基板表面上の SiO₂ 膜及び有機不純物を除去するための前処理として、基板を 0.5%フッ化水素酸(HF)水溶液で 1min 洗浄後、さらに 30%アンモニア水(NH₄OH): 30%過酸化水素水 (H₂O₂): H₂O=1:20:100 の混合溶液で 10min 洗浄し、イオン交換水でリンスした。乾燥させた基板に PS/キシレン(PS: 10wt%)及び PVP/乳酸エチル(PVP: 15wt%)をスピンドーター(ACT-300A; Active)で 2000 rpm, 20 s 回転塗布し、ホットプレート(PMC 720 Series; Dataplate)で 100℃, 1min プリベークしたものをサンプルとした。

表 3.3に湿潤オゾン照射条件を示す。オゾン濃度を 10.7 vol%, 流量 1.27×10³ Pa m³/min とし、湿潤オゾン温度は 70℃, 基板温度は 60℃である。湿潤オゾ

ンは 2000 rpm で 30 s 連続照射し、リンス工程を省略し、乾燥を 1000 rpm で 20 s 行った。FT-IR スペクトルはシリコン(Si)基板をバックグラウンドとし、透過法により積算回数 100 回、分解能 4.0 cm^{-1} で測定した。また、溶媒の FT-IR スペクトルは、ATR 法により積算回数 100 回、分解能 4.0 cm^{-1} で測定した。

図 3.5 に PS と PVP の化学構造を示す。PS/キシレンには、カルボニル基及びヒドロキシ基は存在しないが、湿潤オゾンとの反応によりカルボン酸が生成すればカルボン酸由来の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動ピーク (1740 cm^{-1}) と $\text{O}-\text{H}$ 伸縮振動のピーク (3400 cm^{-1}) が現れると考えられる。

表 3.3 湿潤オゾン照射条件
(湿潤オゾンとポリマーとの反応機構の検討)

項目	条件
湿潤オゾン温度(T_1)	70 °C
Si 基板温度(T_2)	60 °C
1 回あたり湿潤オゾン照射時間	30 s
乾燥時間	20 s
基板回転速度(湿潤オゾン照射)	2000 rpm
基板回転速度(乾燥)	1000 rpm
湿潤オゾン濃度	230 g/Nm ³ (10.7vol %)
O ₃ /O ₂ ガス流量	$1.27 \times 10^3\text{ Pa m}^3/\text{min}$

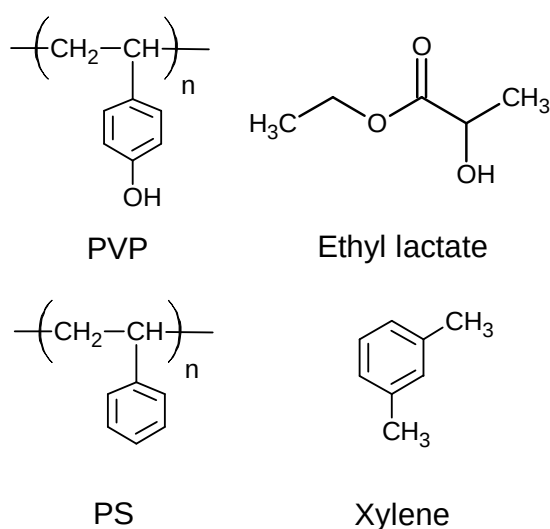


図 3.5 PS/キシレンと PVP/乳酸エチルの化学構造

3.2.4 分子量の異なるポリマーの湿潤オゾンによる

除去

分子量の異なるフェノール樹脂(金沢大学 山岸教授の提供)のサンプル作製を行った。

表 3.4 に分子量が異なるフェノール樹脂の重量平均分子量 M_w , 数平均分子量 M_n 及び分子量分布 M_w/M_n を示す。これらの樹脂を乳酸エチルに溶解させ、20, 15, 13, 10 wt%に調製したものを孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。これらを Si 基板に 2000 rpm で 20 s 回転塗布し、ホットプレート(PMC ; 720 Series)で 100°C, 1min プリベークした。この中から膜厚が 1.0 μm 程度のサンプルを湿潤オゾンにより除去した。

表 3.4 分子量が異なるフェノール樹脂の数平均分子量 M_n
及び分子量分布 M_w/M_n

サンプル	数平均分子量 M_n	重量平均分子量	分子量分布
F-3	5915	7328	1.239
F-4	7634	10237	1.341
F-8	14854	19013	1.280
F-9	17620	25566	1.451
F-10	22091	36030	1.631
F-11	16474	127558	7.743

表 3.5 に作製したフェノール樹脂サンプルの膜厚を示す。これより、F-3 から F-8 までは 20 wt%で調製されたサンプル、F-9, F-10 は 15 wt%で調製されたサンプル、F-11 は 13 wt%で調製されたサンプルを湿潤オゾンにより除去した。

表 3.5 フェノール樹脂サンプルの膜厚(サンプル名は表 3.4 に対応)

サンプル	20wt%	15wt%	13wt%	10wt%
F-3	1.03 μm	—	—	—
F-4	1.03 μm	—	—	—
F-8	1.20 μm	—	—	—
F-9	1.40 μm	0.82 μm	—	—
F-10	1.65 μm	0.86 μm	—	—
F-11	3.23 μm	—	1.30 μm	0.65 μm

表 3.6 湿潤オゾンの照射条件(分子量の異なるフェノール樹脂の除去)

項目	条件
湿潤オゾン温度(T_1)	70 °C
Si 基板温度(T_2)	60 °C
リンス温度	70 °C
1 回あたり湿潤オゾン照射時間	10 s or 5s
乾燥時間	20 s
基板回転速度(湿潤オゾン照射, リンス)	2000 rpm
基板回転速度(乾燥)	1000 rpm
湿潤オゾン濃度	230 g/Nm ³ (10.7vol %)
O ₃ /O ₂ ガス流量	1.27 $\times 10^3$ Pa m ³ /min

表 3.6 に湿潤オゾンの照射条件を示す．フェノール樹脂の湿潤オゾンによる除去では，湿潤オゾン照射，純水によるリンス，乾燥を 1 つのプロセスとする．1 工程当たりの湿潤オゾン照射時間は 10 s または 5 s，リンスは 5 s，乾燥は 20 s であり，オゾン濃度及び O₃/O₂ ガス流量は 230 g/Nm³(10.7vol%)，1.27 $\times 10^3$ Pa m³/min である．また，湿潤オゾン温度は 70°C で基板温度は 60°C である．

3.2.5 膜厚の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去

湿潤オゾンによるフェノール樹脂の除去速度と膜厚との関係について検討した。

それぞれの分子量のフェノール樹脂を乳酸エチルに溶解させ、スピncer(ACT-300A; Active)で 2000 rpm, 20 s 回転塗布し、ホットプレート(720 Series; PMC)で 100℃, 1min プリベークしたものをサンプルとした。表 4.7 に膜厚の異なるフェノール樹脂の初期膜厚を示す。

湿潤オゾン照射条件は 3.2.4 と同様で、オゾン濃度 10 vol%, 流量 1.27×10^3 Pa m³/min で、湿潤オゾン温度は 70℃, 基板温度は 60℃である。湿潤オゾンは 2000 rpm で 10 s 照射し、10 s 以内に完全除去されと考えられる場合、5 s 照射とした。リンスは 2000 rpm で 5 s 行い、乾燥は 1000 rpm で 20 s 行った。また、フェノール樹脂の除去速度は、完全除去された時間を初期膜厚で除することにより算出した。

表 3.7 膜厚の異なるフェノール樹脂の初期膜厚

サンプル	M _n	M _w /M _n	初期膜厚
F-9	17620	1.451	1.35 μm (20wt %)
F-10	22091	1.631	1.56 μm (20wt %)

3.3 結果及び考察

3.3.1 vis-UV によるレジスト用ベースポリマー及び

レジストの光学特性

i 線レジストのベースポリマーはノボラック樹脂で KrF レジストのベースポリマーは PVP(ポリビニルフェノール)で、ArF レジストのベースポリマーは PMMA(ポリメタクリル酸メチル)である。図 3.6 にレジスト用ベースポリマーの vis-UV スペクトルを示す。また、表 3.8 に各ベースポリマーのそれぞれの露光波長における吸光係数を示す。ノボラック樹脂と PVP は 193 nm において透過率は 0%であり、PMMA のみが 80%程度の透過率であった。こ

れは、ノボラック樹脂及び PVP に含まれるベンゼン環が 270 nm 付近に吸収を持つためと考えられる⁹⁾。図 3.7 に露光波長の異なるレジストの vis-UV スペクトルを示す。表 3.9 に各種レジストのそれぞれの露光波長における吸光係数を示す。この結果より、ベースポリマーと比較して全体的に透過率が低下した。これは、レジストの場合、感光剤及び酸発生剤を含み、これらが芳香環を有しており、紫外光が吸収されたためと考えられる。

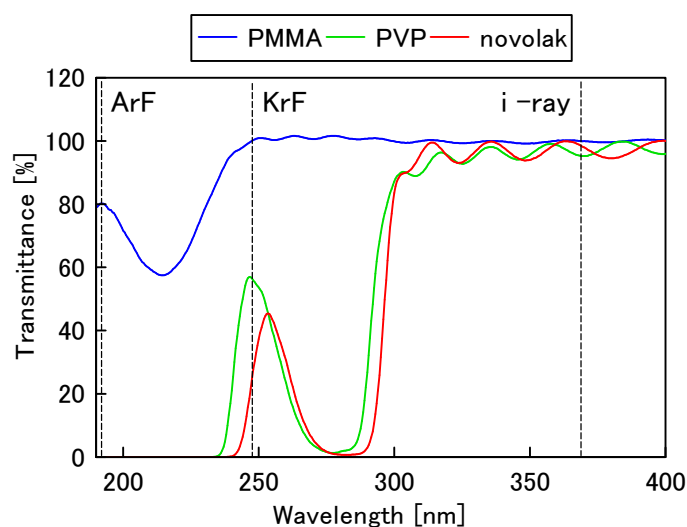


図 3.6 レジスト用ベースポリマーの vis-UV スペクトル

表 3.8 各ベースポリマーのそれぞれの露光波長における吸光係数

	ノボラック 樹脂	PVP	PMMA
i 線(365nm)	0.00 μm^{-1}	0.04 μm^{-1}	0.00 μm^{-1}
KrF(248nm)	1.49 μm^{-1}	0.61 μm^{-1}	0.00 μm^{-1}
ArF(193nm)	10.31 μm^{-1}	8.91 μm^{-1}	1.33 μm^{-1}

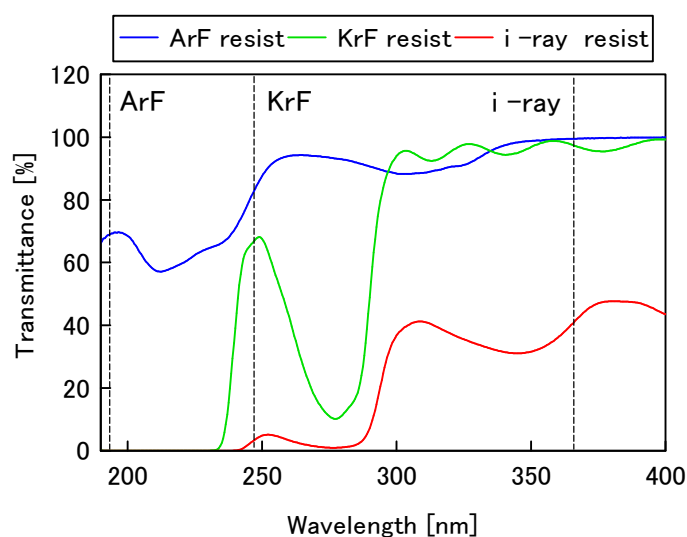


図 3.7 露光波長の異なるレジストの vis-UV スペクトル

表 3.9 各種レジストのそれぞれの露光波長における吸光係数

	i 線レジスト	KrF レジスト	ArF レジスト
i 線(365nm)	$1.06 \mu\text{m}^{-1}$	$0.03 \mu\text{m}^{-1}$	$0.03 \mu\text{m}^{-1}$
KrF(248nm)	$3.74 \mu\text{m}^{-1}$	$0.41 \mu\text{m}^{-1}$	$1.01 \mu\text{m}^{-1}$
ArF(193nm)	$12.57 \mu\text{m}^{-1}$	$8.47 \mu\text{m}^{-1}$	$2.24 \mu\text{m}^{-1}$

3.3.2 化学構造の異なるポリマーの除去

図 3.8 に化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去結果を示す。また、表 3.10 に化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去速度をまとめて示す。この結果より、主鎖に炭素-炭素二重結合またはベンゼン環を持つポリマー(ノボラック樹脂, cis-1,4-ポリイソプレン)の除去速度が最も速く、次に、側鎖にベンゼン環を持つポリマー(ポリビニルフェノール:PVP, ポリスチレン:PS)が除去された。炭素-炭素二重結合及びベンゼン環が存在しないポリメタクリル酸メチル(PMMA), ポリ塩化ビニル(PVC)は除去できなかった。オゾンによる酸化反応は求電子的であり、炭素-炭素二重結合を形成する π 電子系を攻撃するため、ノボラック樹脂, cis-1,4-ポリイソプレン

は主鎖に存在する炭素-炭素二重結合が湿潤オゾンとの反応によって分解されたと考えられる¹⁰⁾。PVP, PS は側鎖に含まれているベンゼン環が湿潤オゾンと反応してカルボン酸に変化し, 水に対する溶解性が増加したため除去されたと考えられる。PMMA, PVC は分子中に炭素-炭素二重結合を含まないため湿潤オゾンによる除去ができなかったと考えられる。

ノボラック樹脂, cis-1,4-ポリイソプレンは主鎖が分解されて除去されるのに対し, PVP, PS は湿潤オゾンと反応してカルボン酸に変化し, 除去される。そのため, 主鎖が分解されて除去されるノボラック樹脂, cis-1,4-ポリイソプレンの除去速度が PVP, PS の除去速度より速かったと言える。

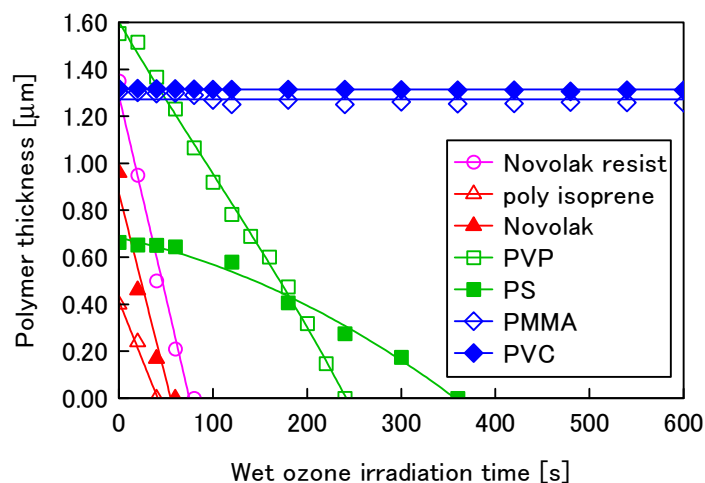


図 3.8 化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去

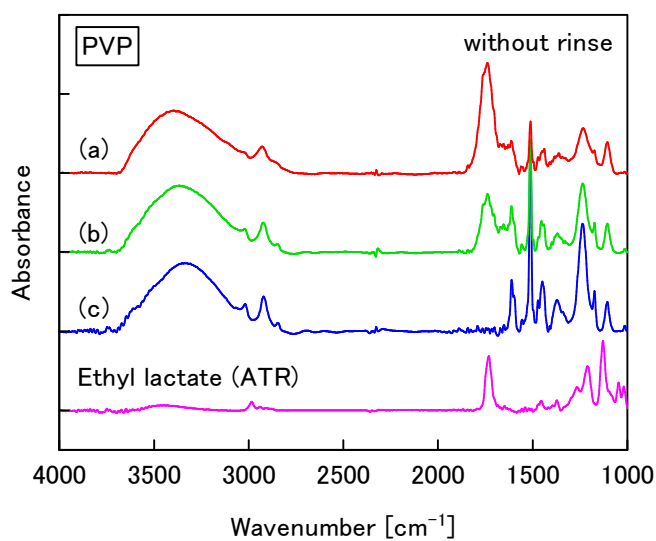
表 3.10 化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去速度

ポリマー	除去速度 [$\mu\text{m}/\text{min}$]
AZ6112	1.01
ノボラック樹脂	0.96
cis-1,4-ポリイソプレン	0.61
PVP	0.35
PS	0.12
PMMA	0.01
PVC	×

3.3.3 分光学的手法による湿潤オゾンとポリマーとの 反応機構の解明

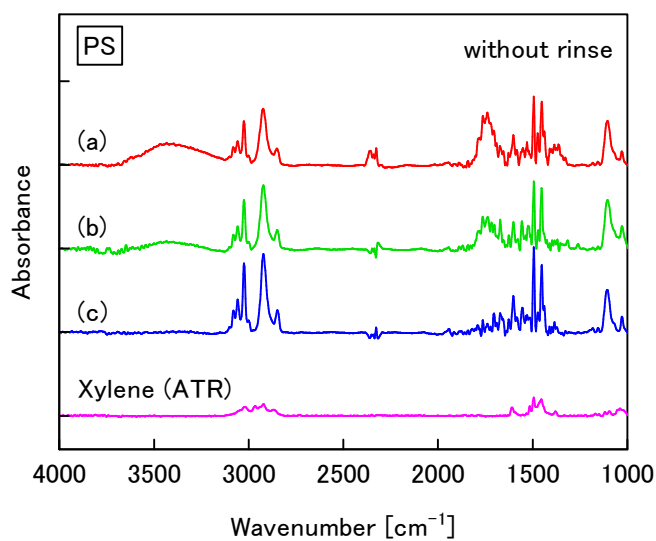
図 3.9 に湿潤オゾン照射後のポリビニルフェノール(PVP)の FT-IR スペクトル, 図 3.10 に湿潤オゾン照射後のポリスチレン(PS)の FT-IR スペクトルを示す. この結果より, PVP 及び PS の両者において, 湿潤オゾン照射時間の増加にしたがってカルボン酸由来の C=O 伸縮振動ピーク(1690 cm^{-1} , 1740 cm^{-1})¹¹⁾と O-H 伸縮振動ピーク(3400 cm^{-1})が増加した. さらに, 湿潤オゾン照射時間の増加に伴い, 芳香族 C-H 伸縮振動のピーク(3000 cm^{-1})及び C=C 骨格振動のピーク(1520 cm^{-1} , 1600 cm^{-1})が減少した. これより, PVP 及び PS の側鎖に存在するベンゼン環は, 湿潤オゾンとの反応によりカルボン酸に変化したと考えられる. また, 湿潤オゾン照射時間の増加にしたがってカルボン酸由来の C=O 伸縮振動ピーク(1690 cm^{-1} , 1740 cm^{-1})が増加したことからも湿潤オゾンにより PVP 及び PS 側鎖のベンゼン環が分解されてカルボン酸に変化し, 湿潤オゾン照射後のリンスによって除去されたと考えられる. これは, リンス工程後におけるリンス液のイオンクロマト分析を行った結果, カルボン酸由来のピークが現れたことから言える¹²⁾. PVP の FT-IR スペクトルにおいて PVP を溶解している乳酸エチルにはカルボニル基が含まれているが, ピークは現れなかった. これは, プリベークにより, ポリマー膜中に乳酸エチルがほぼ残存していなかったためと考えられる.

図 3.11 に湿潤オゾンと PS, PVP との化学反応について示す. PS 及び PVP 側鎖のベンゼン環が湿潤オゾンと反応することによりカルボン酸となる. それにより, PS 及び PVP は一般的な水溶性ポリマーであるポリアクリル酸に類似したカルボキシル基を持つ構造となるため水への溶解性が向上し, 除去されたと考えられる. このことから, 湿潤オゾンは炭素-炭素二重結合と主に反応し, 主鎖にベンゼン環を持つポリマーは主鎖切断による分解反応, 側鎖にベンゼン環を持つポリマーは側鎖がカルボン酸に変化することによって水に対する溶解性が向上することにより除去されると言える. ノボラック樹脂, cis-1,4-ポリイソプレンは主鎖が分解されて除去されるのに対し, PVP, PS は湿潤オゾンと反応し, カルボン酸に変化し, 純水リンスによって除去されたと考えられる.



(a)湿潤オゾン 60 s 照射 (b)湿潤オゾン 30 s 照射 (c)未照射

図 3.9 湿潤オゾン照射後 PVP の FT-IR スペクトル



(a)湿潤オゾン 60 s 照射 (b)湿潤オゾン 30 s 照射 (c)未照射

図 3.10 湿潤オゾン照射後 PS の FT-IR スペクトル

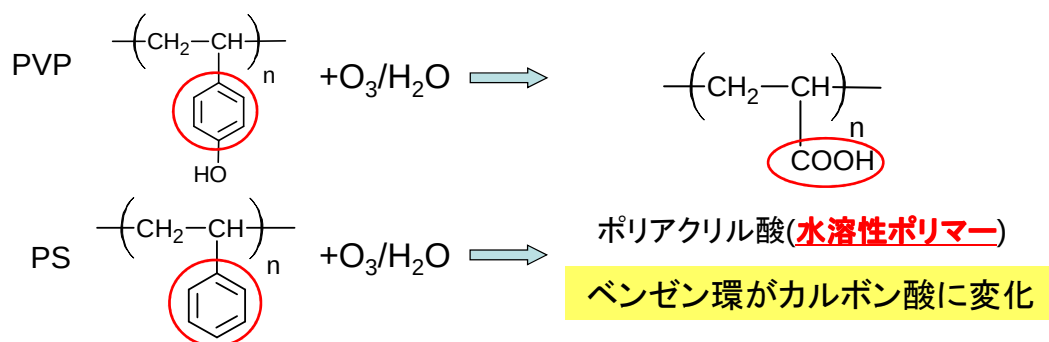


図 3.11 湿潤オゾンと PVP, PS との反応

3.3.4 分子量の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去

図 3.12 に分子量の異なるフェノール樹脂の湿潤オゾンによる除去結果を示す。表 3.11 にそれぞれの除去速度をまとめて示す。除去速度は、初期膜厚を完全除去されたときの湿潤オゾン照射時間で除することにより算出した。この結果より、すべての分子量のフェノール樹脂は除去することができ、除去速度にほとんど変化がないことがわかる。これは、ポリマー膜表面における湿潤オゾンの反応サイトの密度は分子量に関わらず一定であるためと考えられる。

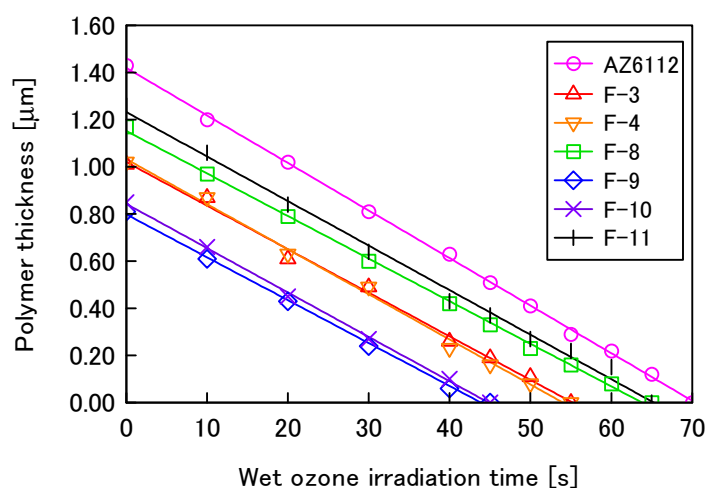


図 3.12 分子量の異なるフェノール樹脂の湿潤オゾンによる除去

表 3.11 分子量の異なるフェノール樹脂の除去速度

サンプル	除去速度 [$\mu\text{m}/\text{min}$]
AZ6112	1.23
F-3	1.10
F-4	1.11
F-8	1.08
F-9	1.08
F-10	1.13
F-11	1.16

3.3.5 膜厚の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去

図 3.13 に膜厚の異なるフェノール樹脂の湿潤オゾンによる除去結果を示す。また、表 3.12 にそれぞれの除去速度をまとめて示す。この結果より、1.5 倍程度の膜厚の違いでは、除去速度には変化はみられなかった。これは、フェノール樹脂のような主鎖にベンゼン環を持つポリマーは、湿潤オゾンがポリマー表面から反応していることを示唆している。

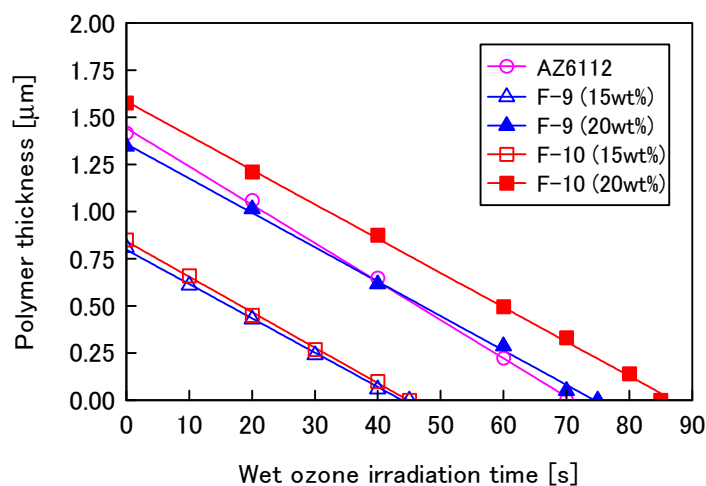


図 3.13 膜厚の異なるフェノール樹脂の湿潤オゾンによる除去

表 3.12 膜厚の異なるフェノール樹脂の除去速度

サンプル	除去速度 [$\mu\text{m}/\text{min}$]
AZ6112	1.22
F-9 (15wt%)	1.08
F-9 (20wt%)	1.08
F-10 (15wt%)	1.13
F-10 (20wt%)	1.11

3.4 結言

本章では、各種レジストのベースポリマーの湿潤オゾンによる除去を行った。主鎖に炭素-炭素二重結合を含むノボラック樹脂, *cis*-1,4-ポリイソプレン, 側鎖に炭素-炭素二重結合を含む PVP, PS は湿潤オゾンによる除去が可能であった。ノボラック樹脂, *cis*-1,4-ポリイソプレンの除去速度は、PVP, PS の除去速度に比べて速かった。炭素-炭素二重結合の存在しないポリマー (PMMA, PVC) は除去されなかった。ノボラック樹脂, *cis*-1,4-ポリイソプレンは、主鎖が分解されることによって除去される。一方、PVP, PS は、FT-IR スペクトル測定より、側鎖のベンゼン環が湿潤オゾンによってカルボン酸または過酸化物に変化し、水に対する溶解性が増加することによって除去されるためである。PMMA, PVC は、炭素-炭素二重結合を含まないため湿潤オゾンと反応できなかったため除去されなかったと考えられる。

分子量の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去では、除去速度に変化はみられなかった。これは、湿潤オゾンがフェノール樹脂の表面から反応しており、ポリマー膜表面におけるベンゼン環の分子密度が変化しないためと考えられる。膜厚を変化させた場合においてもポリマー膜表面におけるベンゼン環の分子密度は、膜厚に依存しないためポリマーの除去速度は変化しなかったと考えられる。

参考文献

- 1) 石橋健夫, 半導体・液晶ディスプレイフォトリソグラフィ技術ハンドブック, リアライズ理工センター(2006), P20
- 2) 伊藤 洋, レジスト材料, 共立出版(2005), p4
- 3) 庄野利之, 脇田久伸, 入門機器分析化学, 三共出版(2007), pp11-14
- 4) H. Ito, C. G. Willson, *Polym. Eng. Sci.*, **23**(1983), 1012.
- 5) S. Takechi, M. Takahashi, A. Kotachi, K. Nozaki, E. Yano and I. Hanyu, *J. Photopolym. Sci. Technol*, **9**(1996), 475.
- 6) H. Oizumi, Y. Tanaka, T. Kumise, D. Shiono, T. Hirayama, H. Hada, J. Onodera, A. Yamaguchi and I. Nishiyama, *J. Photopolym. Sci. Technol*, **20**(2007), 403.
- 7) Y. Fukushima, T. Watanabe, R. Ohnishi, H. Kinoshita, S. Suzuki, S. Yusa, Y. Endo, M. Hayakawa and T. Yamanaka, *J. Photopolym. Sci. Technol*, **21**(2008), 465.
- 8) L. Eckertova, 井上 泰宣, 浜崎 勝義, 鎌田 喜一郎, 薄膜物性入門, 内田老鶴圃(1994), p319
- 9) 山岡亜夫, 半導体レジスト材料ハンドブック, シーエムシー(1996), p99
- 10) 大島晴一, 高分子の劣化機構と安定化技術, シーエムシー(2005), p51
- 11) R. M. Silverstein, 有機化合物のスペクトルによる同定法, 東京化学同人(1999), p100
- 12) 野田清治, 「高濃度オゾンを用いた液晶基板製造用フォトレジストの除去技術に関する研究」, 平成 16 年度 東京大学博士論文(2005), pp76-83

第4章

湿潤オゾンによるレジスト除去反応機構の 解析

4.1 緒言

半導体(IC, LSI), 液晶(LCD)等の電子デバイス製造では, レジストと呼ばれる感光性樹脂が用いられている. 基板上に塗布したレジストを回路パターンが描かれたフォトマスクを通して露光し, 現像することにより, レジスト上に集積回路のパターンが転写される. このレジストをマスクとして基板のエッチングやイオン注入が行われ, 最終的に不要になったレジストを除去する. 現在, 半導体用のレジスト除去工程では酸素プラズマアッシング^{1, 2)}や薬液(硫酸-過酸化水素水)が用いられている. 薬液は環境負荷が高く大量に使用されているため環境へのダメージが大きいという問題があり^{3, 4)}, また, 酸素プラズマアッシングは高温プロセス(250℃)のため下地へのダメージが問題となる^{5, 6)}. これらを解決する新規なレジスト除去技術の開発が産業界で強く求められている(原子状水素⁷⁻¹⁰⁾, UV/オゾン^{11, 12)}, YAG レーザー¹³⁻¹⁵⁾, 高濃度オゾン¹⁶⁾).

本研究では, 研究室で以前から開発を行っている環境に優しく, かつ低温プロセスである湿潤オゾン方式によるレジスト除去技術の高度化を目指した. この方式は, オゾナイザーで発生させるオゾンガスを温水中にバブリングし生成する湿潤オゾンを大気圧下でレジストに照射するものである. オゾンはフッ素に次ぐ高い酸化還元電位を持ち, 酸化力が高いため, 酸素プラズマアッシングや薬液に替わる新規なレジスト除去方式になる見込みがある¹⁷⁻²⁰⁾.

図 4.1 に湿潤オゾンによるレジスト除去装置の概要を示す. 温水にオゾンをバブリングさせ, 微量の水が混在したオゾン(湿潤オゾン)を発生させる. 湿潤オゾンと基板の間に温度差($\Delta T = T_1 - T_2$)を設け, 微量の水をレジスト上に

結露させる．ここで，両者の温度差を調節することにより，レジスト表面に結露する水分量を制御する．湿潤オゾンによるレジスト除去では，レジストのベースポリマーに含まれるベンゼン環の炭素-炭素二重結合にオゾンが反応し，モルオゾニドからオゾニドを生成，微量の水を添加することによって親水性かつ低分子のカルボン酸に加水分解する²¹⁾．最後に，生成したカルボン酸を純水で洗い流す(リンス工程)．このような，一連の工程を経て，レジストは基板表面から除去する．

また，半導体デバイス製造工程においてパターンの微細化は重要な課題である．露光波長を短波長化することでレジストの解像度の向上を図っており、それぞれの露光波長に応じた化学構造を有するベースポリマーが用いられている(22-25)．

本研究では，各露光波長に応じたレジストのベースポリマー(ノボラック樹脂，ポリビニルフェノール:PVP，ポリメタクリル酸メチル:PMMA)の湿潤オゾンによる除去を行い，フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)及び in situ FT-IR (リアルタイム FT-IR)により各種化学構造のポリマーと湿潤オゾンとの反応メカニズムを解明した．

4.2 実験

図 4.2 に本章で用いたポリマーの化学構造を示す．ノボラック樹脂，PVP，PMMA を溶媒に溶解させ，3inch Si 基板にスピncer(ACT-300A, Active)により 2000 rpm で 20 s 回転塗布し，ホットプレートで 100℃, 1min プリベ

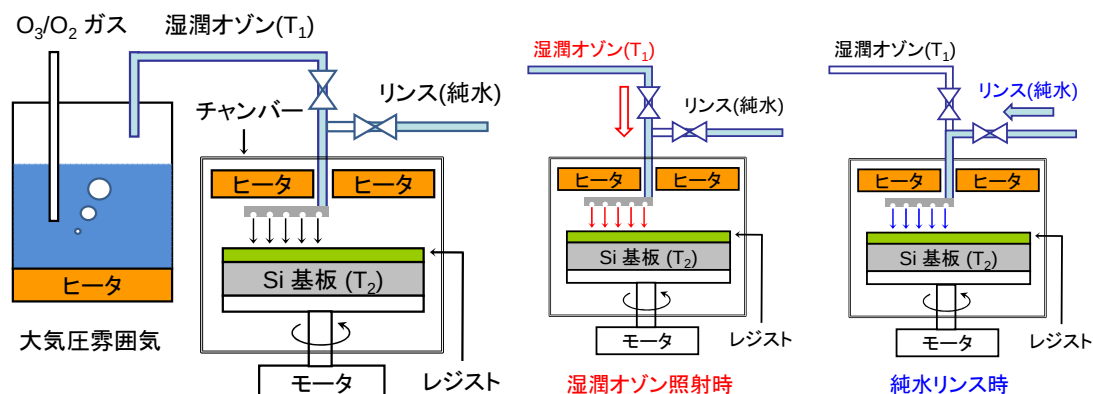


図 4.1 湿潤オゾンによるレジスト除去装置の概要

ークしたものを用いた．溶媒としてノボラック樹脂にはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を用い，PVP 及び PMMA には乳酸エチルを用いた．また，比較評価にノボラック系ポジ型レジスト(AZ6112, AZ エレクトロニックマテリアルズ)を 3inch Si 基板にスピンコーター(ACT-300A, Active)により 2000 rpm で 20 s 回転塗布し，ホットプレートで 100℃, 1min プリベークしたものについても検討した．

温水にオゾンをバブリングさせ，微量の水が混在したオゾン(湿潤オゾン)を発生させる．湿潤オゾンと基板の間に温度差($\Delta T = T_1 - T_2$)を設け，微量の水をレジスト上に結露させる．ここで，両者の温度差を調節することにより，レジスト表面に結露する水分量を制御する．図 4.3 に今回用いたノボラック系ポジ型レジストの化学構造を示す．このレジストは，ノボラック樹脂とジアゾナフトキノン(DNQ)から構成されている．図 4.4 に炭素-炭素二重結合と湿潤オゾンとの反応及びオゾニドの加水分解について示す．湿潤オゾンによるレジスト除去では，ノボラック系ポジ型レジストに含まれるベンゼン環の炭素-炭素二重結合とオゾンが反応し，モルオゾニドからオゾニドが生成し，レジスト表面に結露した微量の水により親水性のカルボン酸になると考えている^{26,27)}．最後に，純水で生成したカルボン酸を洗い流す(リンス工程)．

湿潤オゾンによるレジスト除去は，レジスト基板への湿潤オゾン照射，リンス，乾燥工程を繰り返すことで，レジストを除去する．また，ポリマー及びレジスト膜厚は触針式表面形状測定器(DekTak 6M; ULVAC)を用いて測定した．レジスト除去速度は，初期膜厚をレジストが完全に除去された時間で除すことで算出する．ここでは，湿潤オゾンとレジストとの反応性を評価するために，リンス時間と乾燥時間を除外して求めた．表 4.1 に湿潤オゾン照射条件を示す．1 プロセスあたりの湿潤オゾン照射は 10 s，リンスは 5 s，乾燥は 20 s 行う．基板回転数は湿潤オゾン，リンスでは 2000 rpm，乾燥では 1000 rpm である．オゾン濃度及び O_3/O_2 ガス流量はそれぞれ 230 g/Nm³($O_3: O_2=10.7 \text{ vol\%}: 89.3 \text{ vol\%}$)， $1.27 \times 10^3 \text{ Pa m}^3/\text{min}$ とし，湿潤オゾン温度は $T_1=70^\circ\text{C}$ ，基板温度 $T_2=60^\circ\text{C}$ で除去を行った．

湿潤オゾンと各種ポリマーとの反応メカニズムについて検討するために反応後の基板を FT-IR により測定した．FT-IR (IR Prestage-21; SHIMADZU Corp.)は Si 基板をバックグラウンドとし，透過法で積算回数 100 回，分解能 4.0 cm^{-1} で測定した．反応後のチャンバー内のアウトガスを in situ FT-IR

(FG-110; HORIBA)により分析した．セル長を 0.80 m とし，引き込み経路温度を 80℃とした．

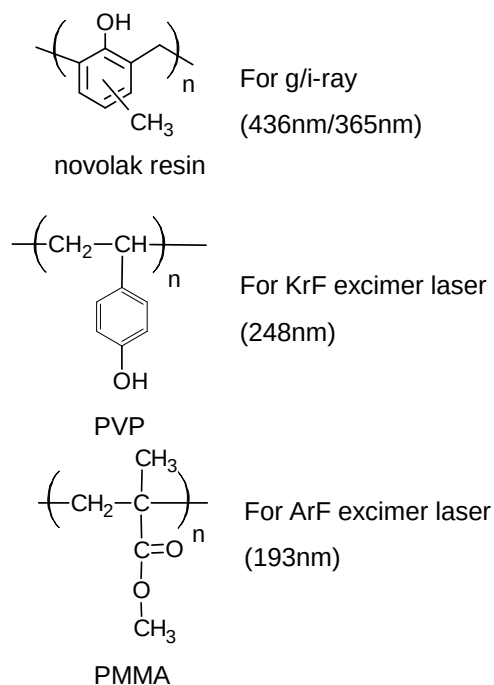


図 4.2 評価したポリマーの化学構造

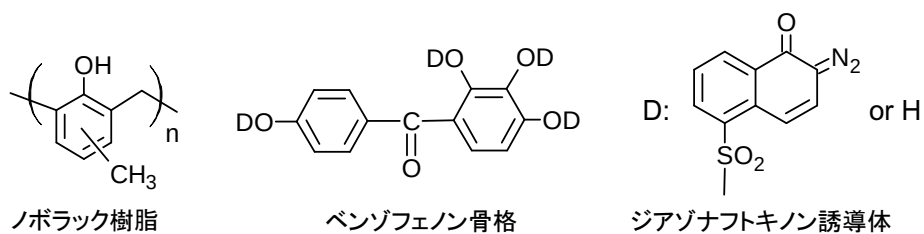


図 4.3 ノボラック系ポジ型レジストの化学構造

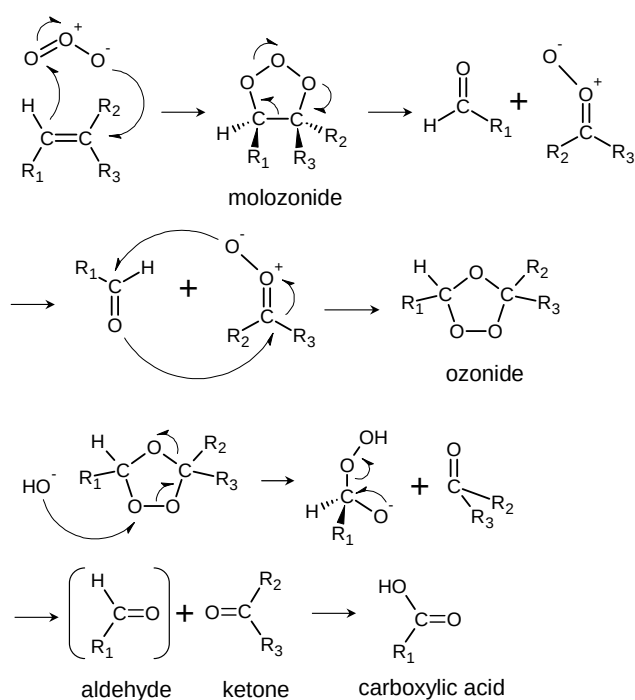


図 4.4 炭素-炭素二重結合と湿潤オゾンとの反応及び
オゾニドの加水分解

表 4.1 湿潤オゾン照射条件(反応機構解析)

項目	条件
湿潤オゾン温度(T_1)	74 °C
Si 基板温度(T_2)	66 °C
リンス温度	70 °C
1 回あたり湿潤オゾン照射時間	10 s
1 回あたりリンス時間	5 s
乾燥時間	20 s
基板回転速度(湿潤オゾン照射, リンス工程, 乾燥)	2000 rpm
湿潤オゾン濃度	230 g/m ³ (10.7vol %)
O_3/O_2 ガス流量	1.27×10 ³ Pa m ³ /min

4.3 結果及び考察

図 4.5 に異なる化学構造のポリマーの湿潤オゾンによる除去を示す。この結果より、主鎖に炭素-炭素二重結合を持つポリマー(ノボラック樹脂)の除去速度が最も速く、側鎖に炭素-炭素二重結合を持つポリマー(PVP)の除去速度はノボラック樹脂の除去速度に比べて遅かった。一方、炭素-炭素二重結合が存在しない PMMA は除去できなかった。除去速度は、 $1.01 \mu\text{m}/\text{min}$ (ノボラック系ポジ型レジスト, AZ6112), $0.96 \mu\text{m}/\text{min}$ (ノボラック樹脂), $0.31 \mu\text{m}/\text{min}$ (PVP) 及び $0.01 \mu\text{m}/\text{min}$ (PMMA)であった。これは、ノボラック樹脂は、主鎖の炭素-炭素二重結合が湿潤オゾンとの反応によって樹脂の主鎖が分解されたためと考えられる。ここで、ノボラック樹脂中のベンゼン環はヒドロキシル基(OH 基)によりオルト、パラ位の電子密度が高くなっており、オゾンは求電子反応であるため OH 基の特にオルト位にオゾンが反応した時、樹脂の主鎖が切断され、低分子化されると考えられる^{28, 29)}。PVP は側鎖に含まれているベンゼン環が湿潤オゾンと反応してカルボン酸に変化し、水溶性ポリマーであるポリアクリル酸となり、水に対する溶解性が増加するため除去されたと考えられる。

図 4.6 にリンスの有無における PVP 及びノボラック樹脂の除去結果を示す。PVP においてリンス有のものがリンス無と比較して速く除去され、除去速度はリンス有が $0.36 \mu\text{m}/\text{min}$ に対し、リンス無は $0.13 \mu\text{m}/\text{min}$ であった。これは、リンスが行われないことにより湿潤オゾンと PVP の反応生成物が基板上に残存していることを示唆している。しかしながら、ノボラック樹脂は、リンスの有無で除去速度は変化しなかった。これは、ノボラック樹脂の主鎖が湿潤オゾンとの反応により切断され、ガスに低分子化されたことが予想される。この考察について、FT-IR 及び in situ FT-IR より詳細に検討した。

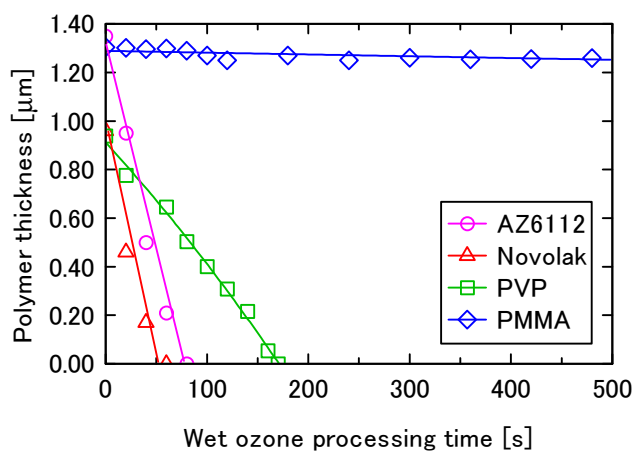


図 4.5 異なる化学構造のポリマーの湿潤オゾンによる除去

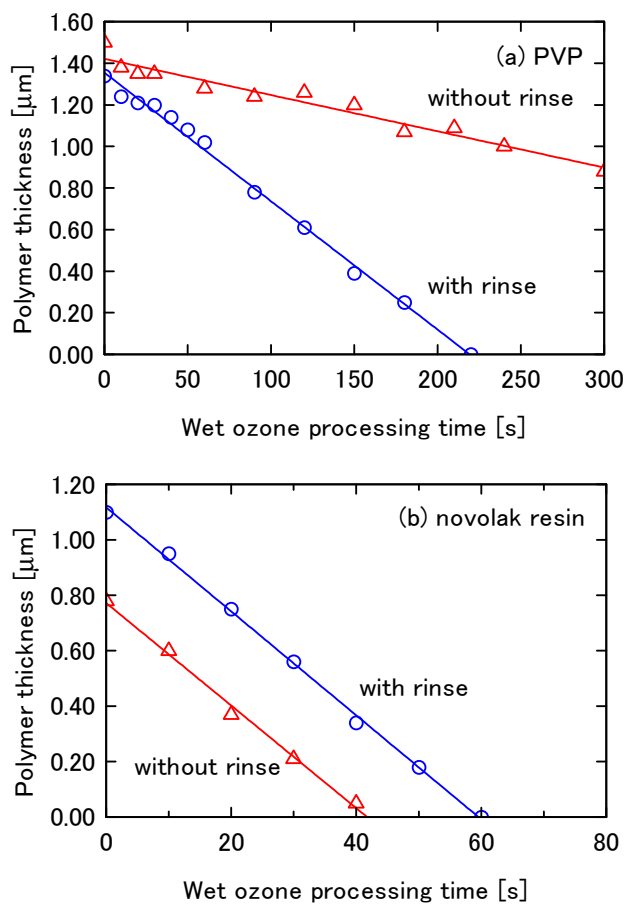


図 4.6 リンスの有無における PVP 及びノボラック樹脂の除去

図 4.7 に PVP 及びノボラック樹脂の FT-IR スペクトルを示す。PVP では、 1740 cm^{-1} 付近に飽和脂肪カルボン酸の C=O 伸縮振動ピークがみられ、メチレン基($-\text{CH}_2-$)由来のピーク(2920 cm^{-1})も検出されたことからポリアクリル酸が生成していると考えられる^{30, 31)}。また、湿潤オゾンの照射時間の増加に従い、C=O 伸縮振動ピーク強度が増加した。この結果より、PVP は側鎖のベンゼン環が湿潤オゾンにより分解され、カルボン酸に変化していると言える。ノボラック樹脂においても、C=O 伸縮振動ピークが確認された。イオンクロマトグラフより、ノボラック樹脂や PVP 除去のリンス液においてギ酸や酢酸の低級カルボン酸が検出された。しかしながら、ノボラック樹脂において C=O 伸縮振動のピーク強度は湿潤オゾンが 10s 照射された後、湿潤オゾン照射時間が増加しても変化しなかった。したがって、ノボラック樹脂と湿潤オゾンの反応生成物がガス化していることが考えられる。

図 4.8 に湿潤オゾンによる樹脂の除去における処理チャンバー内の二酸化炭素(CO_2)濃度をリアルタイムで測定した時のプロセスタイムとの関係を示す。ここでは、アウトガスの FT-IR 測定より得られたスペクトルから CO_2 固有(2350 cm^{-1})のピーク強度を濃度に換算し、Si 基板のみに照射したものから濃度を差し引いた。プロセスタイムの 0~60 s で湿潤オゾン照射が行われており、湿潤オゾン照射時のみ CO_2 濃度が上昇していることから、湿潤オゾンによるノボラック樹脂及び PVP の除去において CO_2 が生成していると言える。このことから、湿潤オゾンとノボラック樹脂との反応により生成されたカルボン酸は、湿潤オゾンによりさらに酸化分解が進み、 CO_2 に分解されることが考えられる³²⁾。また、ノボラック樹脂>PVP>PMMA の順で CO_2 の生成量が増加しており、除去速度もノボラック樹脂>PVP>PMMA の順になっていることから CO_2 の生成量は除去速度に依存していると考えられる。さらに、 CO_2 生成量を湿潤オゾン照射時間 0 s から 60 s までの積分から算出し、ノボラック樹脂の CO_2 生成量を 1 とすると PVP は 0.54, PMMA は 0.06 であった。ノボラック樹脂(繰返し単位中の炭素数: 8)が湿潤オゾンとの反応により全てガス化したと仮定すると、PVP 側鎖のベンゼン環が分解され、ポリアクリル酸が生成し、残りの 5 つの炭素はほぼ CO_2 に変化したと考えられる。また、PMMA はオゾン自身の分解により微量に発生する酸素ラジカルにより CO_2 が発生したものと推察される。

以上より、湿潤オゾンによるポリマーの除去において、ノボラック樹脂は

湿潤オゾンにより主鎖が低分子化され、カルボン酸を経て、最終的に CO_2 などの低分子ガスにまで分解される。一方、PVP は側鎖のベンゼン環に湿潤オゾンが反応し、ポリマーはカルボキシル基を持つ水溶性ポリマーに変化し、また、副生成物として低分子のカルボン酸も生成するが、さらにオゾンにより酸化され、 CO_2 などの低分子ガスにまで分解されることが考えられる(図 4.9)。

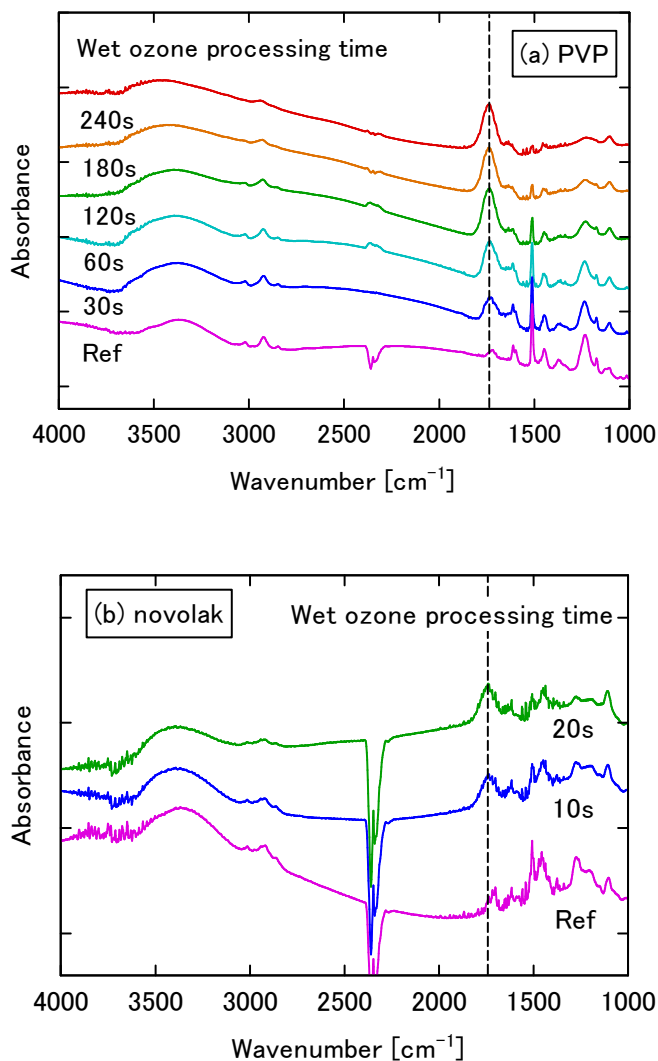


図 4.7 PVP 及びノボラック樹脂の FT-IR スペクトル
(a: PVP リンス未照射, b: ノボラック樹脂リンス未照射)

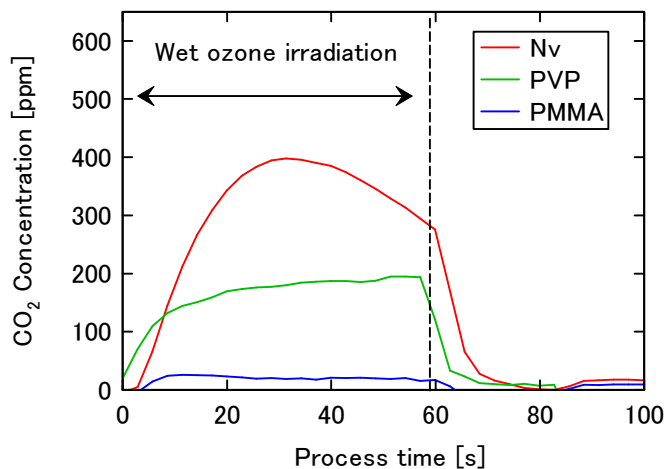


図 4.8 湿潤オゾンによる樹脂の除去における処理チャンバー内の CO₂ 濃度とプロセスタイムとの関係

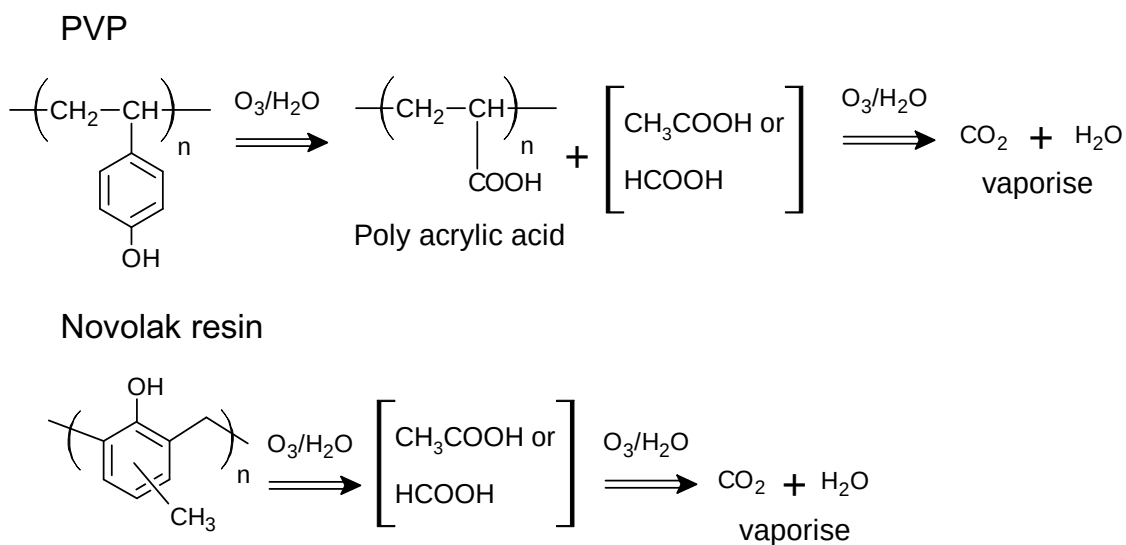


図 4.9 湿潤オゾンとノボラック樹脂及び PVP の反応概略図

3.4 結言

今回、化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去を行い、FT-IR 及び in situ FT-IR により反応生成物とポリマー除去中のアウトガス分析から以下のことを明らかにした。

化学構造の異なる種々のポリマーの除去において、オゾンは酸化反応によ

り求電子的に反応するため主鎖および側鎖に $C=C$ を有するポリマー(ノボラック樹脂, PVP)は除去できたが, $C=C$ のないポリマー(PMMA)は除去できなかった. また, ノボラック樹脂の除去速度は, PVP の除去速度に比べて速かった. 主鎖に $C=C$ を有するポリマー(ノボラック樹脂)は湿潤オゾンとの反応で主鎖が切断されカルボン酸に分解されることで除去される. 一方, 側鎖に $C=C$ を有するポリマー(PVP)は湿潤オゾンとの反応で側鎖がカルボン酸に変化し, 水溶性ポリマーとなり, 水への溶解性が増加することで除去されるためと考えられた.

リンスの有無における湿潤オゾンによるポリマーの除去では, リンス無で湿潤オゾンと PVP の反応生成物が基板上に残存した. しかしながら, ノボラック樹脂は, リンスの有無で除去速度は変化しなかった. これは, ノボラック樹脂の主鎖が湿潤オゾンとの反応により切断され, ガスに低分子化されたためと考えられる.

PVP の湿潤オゾンによる除去では, FT-IR 測定より 1740 cm^{-1} 付近に飽和脂肪カルボン酸の $C=O$ 伸縮振動ピークがみられ, カルボン酸の生成が確認された. また, 湿潤オゾンの照射時間の増加に従い, $C=O$ 伸縮振動ピーク強度が増加した. この結果より, PVP は側鎖のベンゼン環が湿潤オゾンにより分解され, カルボン酸(ポリアクリル酸)に変化していると言える. 一方, ノボラック樹脂では, $C=O$ 伸縮振動ピークは 10 s 湿潤オゾンを照射した後は変化しなかった. このため, ノボラック樹脂と湿潤オゾンの反応生成物はガス化していることが考えられる.

in situ FT-IR 測定より, 湿潤オゾン照射中に CO_2 等の低分子ガスの生成が確認された. したがって, 湿潤オゾンによるポリマーの除去において, ノボラック樹脂は湿潤オゾンにより主鎖が低分子化され, カルボン酸を経て, 最終的に CO_2 などの低分子ガスにまで分解される. 一方, PVP は側鎖のベンゼン環に湿潤オゾンが反応し, ポリマーはカルボキシル基を持つ水溶性ポリマー(ポリアクリル酸)に変化し, また, 副生成物として低分子のカルボン酸も生成するがオゾンにより酸化され, CO_2 などの低分子ガスにまで分解されると考えられる.

参考文献

- 1) Strobel, M., Lyons, C.S. and Mittal, K.L., Plasma Surface Modification of Polymers Relevance to Adhesion, VSP BV Publ., Utrecht, The Netherlands, 1994.
- 2) Liston, E.M., Plasma Modification of Polymer Surfaces, In: Pireaux, J.J., Bertrand, P. and Bredas, J.L. (eds), Polymer-Solid Interfaces, pp. 429-442, Institute of Physics, Belgium, 1991.
- 3) Mark N. Kawaguchi, James S. Papanu, Bo Su, Matthew Castle and Amir Al-Bayati: *J.Vac.Sci.Technol*, **B24**(2) (2006), 657.
- 4) M. Yamamoto, T. Maruoka, A. Kono, H. Horibe, and H. Umemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 016701.
- 5) H. Morinaga, M. Suyama, and T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2834.
- 6) H. Morinaga, T. Futatsuki, T. Ohmi, E. Fuchita, M. Oda, and C. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 966.
- 7) A. Izumi and H. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002), 4639.
- 8) M. Yamamoto, H. Horibe, H. Umemoto, K. Takao, E. Kusano, M. Kase, and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009), 026503.
- 9) H. Horibe, M. Yamamoto, E. Kusano, T. Ichikawa and S. Tagawa, *J. Photopolym.Sci.Technol.*, **21** (2008), 293.
- 10) T. Maruoka, Y. Goto, M. Yamamoto, H. Horibe, E. Kusano, K. Takao and S. Tagawa: *J. Photopolym.Sci.Technol.*, **22** (2009), 325.
- 11) M. D. Gurol, and R. Vatistas, *Water Res.*, **21** (1987), 895.
- 12) Abe, Y., A. Kaneko, T. Yagi, H. Hamada, M. Ike, T. Asano, T. Kato and K. Fujimori, *KAGAKUKOGAKU RONBUNSHU*, **36** (1) (2010), 41. [in Japanese]
- 13) H. Horibe, T. Kamiura and K. Yoshida, *J. Photopolym.Sci.Technol.*, **18** (2005), 181.
- 14) H. Horibe, M. Fujita, I. Nishiyama and A. Yoshikado, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005), 8673.
- 15) T. Kamimura, S. Akamatsu, H. Horibe, H. Shiba, Shinji Motokoshi, T. Sakamoto, T. Jitsuno, T. Okamoto and K. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**

- (2004), L1229.
- 16) T. Miura, M. Kekura, H. Horibe, M. Yamamoto, and H. Umemoto, *ECS Trans.* **19** (2009) 423.
 - 17) S. Noda, M. Miyamoto, H. Horibe, I. Oya, M. Kuzumoto, and T. Kataoka, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003), 537.
 - 18) S. Noda, K. Kawase, H. Horibe, I. Oya, M. Kuzumoto, and T. Kataoka, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005), G73.
 - 19) H. Horibe, M. Yamamoto, Y. Goto, T. Miura and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009), 026505.
 - 20) Y. Goto, Y. Angata, M. Igarashi, M. Yamamoto, T. Nobuta, T. Iida, A. Kono and H. Horibe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012), 026504.
 - 21) H. Horibe, M. Yamamoto, T. Ichikawa, T. Kamimura and S. Tagawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20** (2007), 315.
 - 22) M. Kato, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21** (2008), 711.
 - 23) H. Ito, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20** (2007), 319.
 - 24) N. Abe, S. Takechi, Y. Kaimoto, M. Takahashi, K. Nozaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8** (1995), 637.
 - 25) N. N. Matsuzawa, H. Ozumi, S. Mori, S. Irie, S. Shirayone, E. Yano, S. Okazaki, A. Ishitani and D. A. Dixon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999), 7109.
 - 26) C. Geletneky and S. Berger, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998** (1998), 1625.
 - 27) L. G. Wade, Jr, *Organic-Chemistry* (Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 2006) 6th ed., p. 360.
 - 28) A. Furuta and M. Hanabata, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4** (1986), 430.
 - 29) M. Hanabata, Y. Uetani and A. Furuta, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7** (1989), 640.
 - 30) Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (John Wiley & Sons, New York, 1981), pp. 181-212.
 - 31) D. Tsvetanova, R. Vos, G. Vereecke, T. N. Parac-Vogt, F. Clemente, K. Vanstreels, D. Radisic, T. Conard, A. Franquet, M. Jivanescu, D. A. P. Nguyen, A. Stesmans, B. Brijs, P. Mertens, and M. M. Heynsa, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011), H785.
 - 32) Ahmed A. Abd El-Raady and T. Nakajima, *Ozone: Sci. and Eng.*, **27** (1) (2005), 11.

第5章

イオン注入レジストの化学構造の解析

5.1 緒言

半導体デバイス製造において、p/n 接合を形成するために、レジストをマスクとして基板にイオンを注入する工程がある。レジストは最終的には除去する必要があるが、イオン注入されたレジストは除去が非常に困難である。この原因は、イオン注入によって表面が変質するためといわれている¹⁾。このレジスト変質層の化学構造について研究されてきており、レジスト樹脂がイオン注入のエネルギーにより炭化したモデルや注入イオン種を介してレジスト樹脂同士が架橋するモデルが提唱されている²⁻⁴⁾。しかし、イオン注入レジストの詳細な化学構造についてはいまだ明らかになっておらず、これを明らかにすることはイオン注入レジストの除去を検討する上でも非常に重要である。そこで、これらイオン注入レジストの変質層を含めたイオン注入レジストを分光学的手法(FT-IR, UV, XPS)により解析した。

5.2 実験

イオン注入レジストには、ノボラック系ポジ型レジストであるジアゾナフトキノン(DNQ)/ノボラック樹脂レジスト(AZ6112; AZ エレクトロニックマテリアルズ)に、加速エネルギー70 keV で 5×10^{13} , 5×10^{14} , 5×10^{15} /cm² のイオン(ホウ素:B, リン:P)を注入したものを用いた。図 5.1 にジアゾナフトキノン(DNQ)/ノボラックレジストの化学構造を示す。

これらイオン注入レジストの化学構造を紫外分光光度法(UV), 光電子分光法(XPS)とフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)により解析した。

UV は、190 nm～400 nm の波長域を 8°入射の積分球を用いて、波長分解能 0.5 nm で測定した。XPS 測定では、Ar ガスにより表面をエッチングした。エッチング条件は、加速電圧 1 kV, 管電流 10 mA, Ar ガス圧 10^{-4} Pa であり、

1min エッチングした. 実際に測定で得られた XPS スペクトルから O1s と C1s 以外の信号をバックグラウンド(BG)として除外した(図 5.2). X 線源には波長 989 pm の Mg-Ka を用い, 管電圧 10 kV, 管電流 10 mA, 測定時の雰囲気圧力は 10^{-6} Pa で 0~1000eV の範囲を 0.2eV 間隔で測定した. FT-IR 測定は, 全反射測定法(ATR法)により, 1000 cm^{-1} ~ 4000 cm^{-1} の範囲を積算回数 256 回, 分解能 4.0 cm^{-1} で測定した.

5.3 結果及び考察

図 5.3 及び図 5.4 に B イオン及び P イオン注入レジストの UV スペクトルを示す. UV 測定より, 紫外外部領域(200~400 nm)でイオン注入量の増加にしたがって吸収が増加した. つまりイオンが注入されるにしたがい, π - π^* 吸収が増加し, π 共役系が形成されていることが判明した.

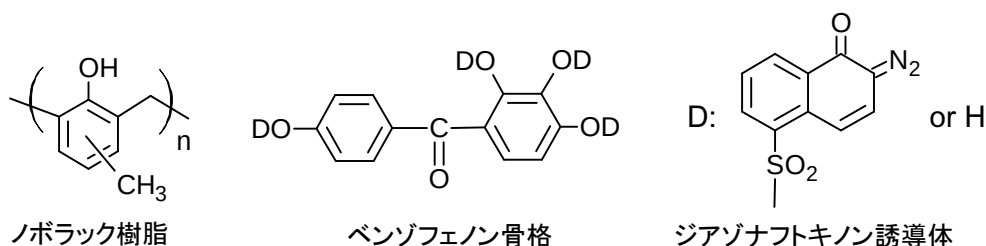


図 5.1 ジアゾナフトキノ(DNQ)/ノボラックレジストの化学構造

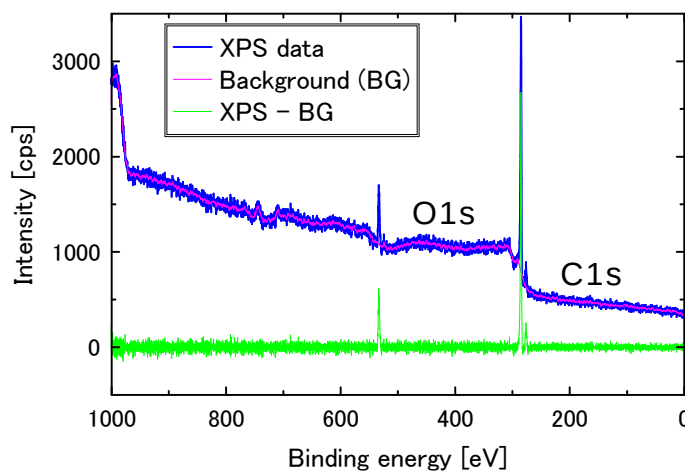


図 5.2 XPS スペクトルのバックグラウンド(BG)除去

図 5.5 及び図 5.8 に B イオン及び P イオン注入レジストの XPS スペクトルを示す. B イオン注入レジストでは, O1s ピークはイオン注入量に対してほぼ一定の値であったが, C1s ピークはイオン注入量の増加にしたがって増加し, 湿潤オゾンによる除去が不可能である $5.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ では大幅なピーク強度の増加が確認された. P イオン注入レジストでは, O1s ピークはイオン注入量の増加にしたがって減少し, C1s ピークはイオン注入量の増加に伴い増加し, 湿潤オゾンによる除去が不可能である $5.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ では大幅なピーク強度の増加がみられた. イオン注入レジストの XPS 測定より, イオン注入量の増加にしたがってレジスト樹脂中の酸素成分が減少し, 一方, 炭素成分が増加したと考えられる.

図 5.7 及び図 5.8 に B イオン及び P イオン注入レジストの FT-IR スペクトルを示す. イオン注入にともない O-H 伸縮振動(3400 cm^{-1})及び C-H 伸縮振動(3000 cm^{-1})のピークは減少した. また, C=C 骨格振動(1600 cm^{-1})のピークが確認された. イオン注入レジスト変質層の化学構造に関して, ノボラック樹脂間に注入イオン種が介在し, 架橋したモデルが提唱されているが, B-O($1300\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$)及び B-C($1100\text{-}1200, 1500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$), さらに P-O ($850\text{-}1040, 1160\text{-}1260 \text{ cm}^{-1}$)及び P-C($1290\text{-}1330, 1400\text{-}1480 \text{ cm}^{-1}$)に見られるイオン種とノボラック樹脂が架橋した構造に由来するピークは測定されなかった. また, イオン注入量の増加に対して, エーテル結合(C-O-C)(1245 cm^{-1})由来のピーク増加は観察されなかった.

表 5.1 にノボラック樹脂に含まれる各結合の結合解離エネルギーを示す. この値は 2 つの原子または分子に解離するときのエンタルピー変化を表しており, 低いほど容易に結合が解離する. これより, ベンゼン環と OH 基との結合が最も低い値であり, 一方, ベンゼン環の結合解離エネルギーが最も高かった. したがって, 変質層にはベンゼン環が多く残存していると考えられる.

上記の結果を総括すると, UV, XPS, FT-IR 測定によりレジスト表面はイオン注入の核衝突により与えられるエネルギーで表面のノボラック樹脂の OH 基や H が脱離し, ラジカル化した部分が架橋したため湿潤オゾンによる除去が難しくなると結論付けられる(図 5.9).

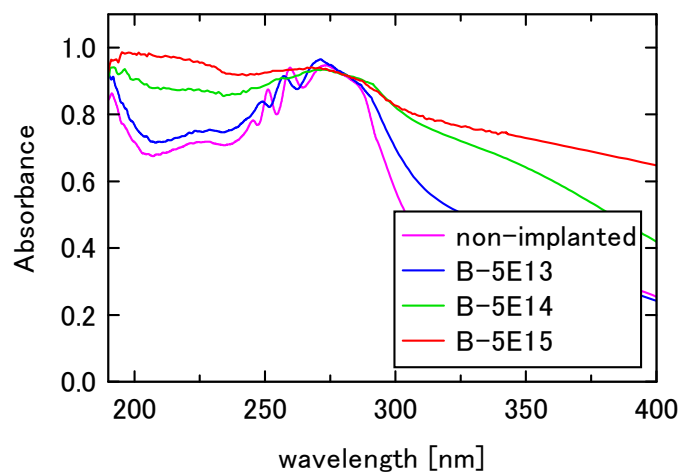


図 5.3 B イオン注入レジストの UV スペクトル

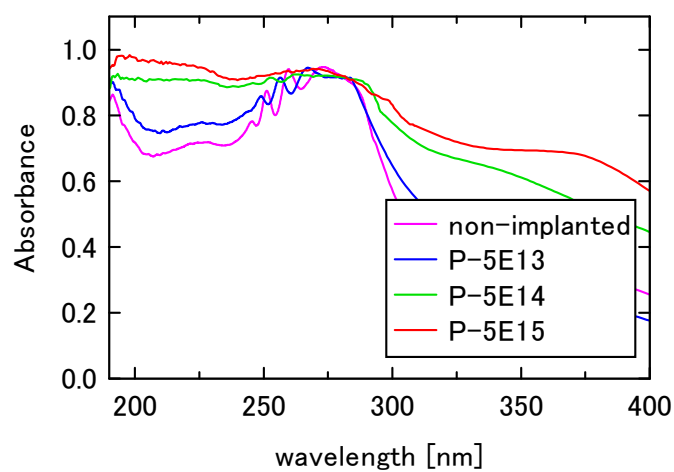


図 5.4 P イオン注入レジストの UV スペクトル

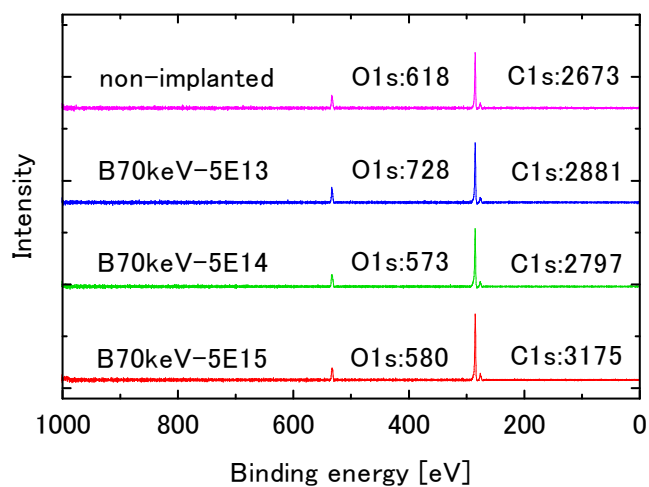


図 5.5 B イオン注入レジストの XPS スペクトル

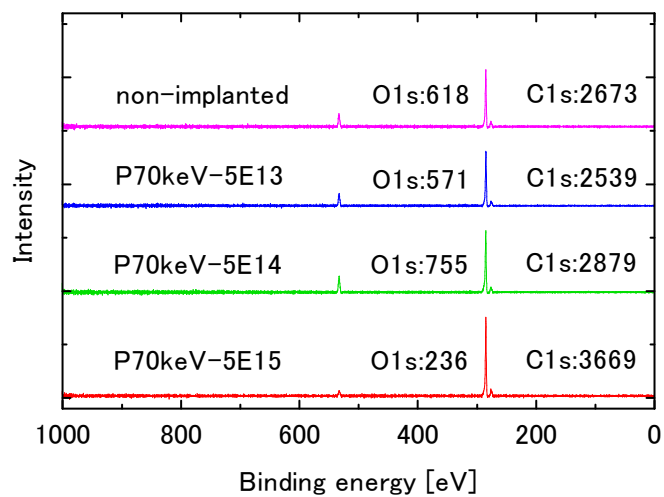


図 5.6 P イオン注入レジストの XPS スペクトル

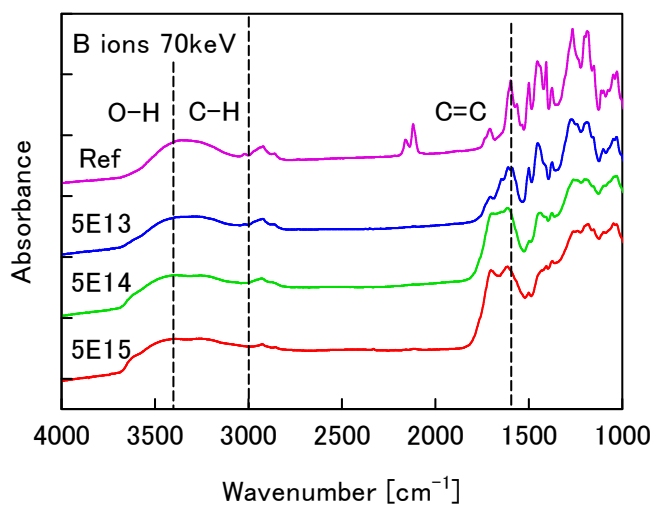


図 5.7 B イオン注入レジストの FT-IR スペクトル

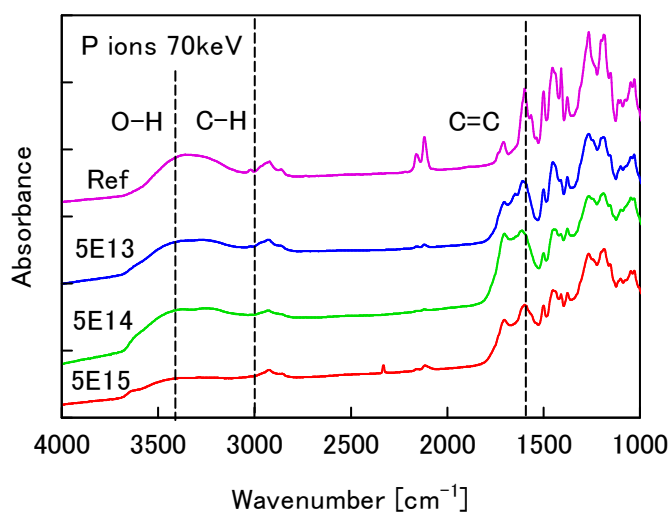


図 5.8 P イオン注入レジストの FT-IR スペクトル

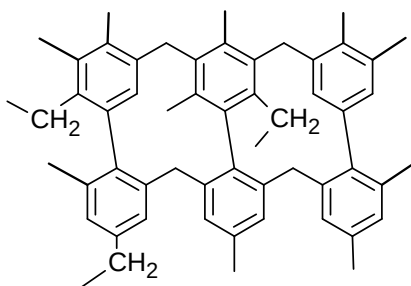


図 5.9 イオン注入レジスト変質層の化学構造

表 5.1 ノボラック樹脂中の結合の結合解離エネルギー^{5,6)}

結合	結合解離エネルギー
	[kJ/mol]
C ₆ H ₆	575.8 (結合 1 つ当たり)
H-CH ₂	457
H-CH	419
H-C ₆ H ₅	464
O-C	360
O-H	424.4

5.4 結言

本章では、イオン注入レジスト変質層の化学構造の解析結果について述べた。UV 測定より、紫外部領域(200~400 nm)でイオン注入量の増加にしたがって吸収が増加した。つまりイオンがレジストに注入されるにしたがい、 π - π^* 吸収が増加し、 π 共役系が形成されていることが判明した。イオン注入レジストの XPS 測定より、イオン注入量の増加にしたがってレジスト樹脂中の酸素成分が減少し、一方、炭素成分が増加したと考えられる。FT-IR スペクトルよりイオン注入にともない O-H 伸縮振動(3400 cm⁻¹)及び C-H 伸縮振動(3000 cm⁻¹)のピークは減少した。また、C=C 骨格振動(1600 cm⁻¹)のピークが確認された。また、イオン注入量の増加に対するエーテル結合(C-O-C)(1245 cm⁻¹)由来のピーク増加は観察されなかった。これより、レジスト変質層はポリマー中のヒドロキシル基が脱離し、架橋した構造であるため除去が困難になることを初めて解明した。

参考文献

- 1) T. Miura, M. Kekura, H. Horibe, M. Yamamoto, and H. Umemoto: *ECS Trans.*, **19** (2009) 423.
- 2) M. N. Kawaguchi, J. S. Papanu, Bo Su, M. Castle, and A. Al-Bayati, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B24** (2006) 657.

- 3) S. Fujimura, J. Konno, K. Hikazutani, and H. Yano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) 2130.
- 4) Jen-Jiang Lee, Chang-Ou Lee, John Alvis, and S. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 711.
- 5) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂4版, 丸善(1993), p. II -301
- 6) P.W.Atkins, アトキンス物理化学要論, 東京化学同人(1994), p.54

第 6 章

イオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去

6.1 緒言

半導体デバイスや液晶パネル製造工程では、p 型/n 型半導体を作製するために最低でも 2 回のイオン注入が必要である。このとき、Si 基板上に作製した微細パターンに対して 13 族/15 族のイオン(ホウ素: B, リン: P 等)が基板全体に注入され、マスクとなったレジストにもイオンが注入される。このイオン注入されたレジストは表面が変質しており、除去が困難となっている¹⁾。そこで現在、酸素プラズマアッシングと硫酸-過酸化水素水混合液などの薬液を組み合わせることで除去している。ここで、薬液は高価であり、さらに大量に使用するため環境負荷が高いという課題がある。また、酸素プラズマアッシングは基板を 250℃程度まで加熱するため高温プロセスとなる。さらに、イオン注入レジストの酸素プラズマアッシングによる除去では、高温でアッシング処理を行うとレジストがはじけ飛ぶ「ポッピング」という現象が発生し、チャンバー汚染を引き起こす可能性がある²⁾。これらの問題を解決するために、湿潤オゾン方式によるイオン注入レジストの除去を試みた。

現在のデバイス製造工程では、低加速エネルギー、高イオン注入量が求められている。以下にこの理由を述べる。0.2μm ライン&スペースのパターンを作製する場合、アスペクト比が 5 を超えるとパターンの曲がりや折れといったパターン倒れが発生するため、パターンの微細化にしたがって薄い膜厚のレジストが必要となる³⁾。その薄い膜厚のレジストに 150keV などの高い加速エネルギーでイオンを注入した場合、イオンがマスクとなるはずのレジストを貫通し、基板にまで到達してしまう。また、素子の抵抗を低くするためにイオン注入量を高くする必要がある。

本章では、イオン注入条件(イオン種、イオン注入量、加速エネルギー)が

異なるイオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去を行い、その除去性について SRIM2008 によるイオン注入シミュレーションと微小押し込み硬さ試験から検討した。これより、イオン注入レジストは、イオン種の原子番号、イオン注入量、加速エネルギーの増加にしたがって除去されにくくなった。しかしながら、微小押し込み硬さ試験の結果と湿潤オゾンによるレジスト除去結果との比較より、レジスト変質層の塑性変形硬さが未注入レジストの2倍以下であれば未注入レジストとほぼ同様に除去できることを明らかにした。

さらに、高濃度湿潤オゾンを用いてレジストの高速除去及びイオン注入レジストの除去について検討した。B イオン注入レジストにおいて、オゾン濃度が 30vol%、及び 10vol%のときの除去性を比較することにより、オゾン濃度が高くなることでレジスト除去時間は短くなった。オゾン濃度を 30vol% にすることにより、オゾン濃度が 10vol%では除去できなかった P, As イオン注入レジスト(5×10^{14} 個/cm²)の除去が可能となった。オゾン濃度が 30vol%での B, P, As イオン注入レジスト(加速エネルギー：70keV, 注入量： 5×10^{14} /cm²)の除去性は、B イオン注入レジストは表面からの溶解と界面からの剥離の両方から起こり、P, As イオン注入レジストは剥離のみであると言える。

湿潤オゾン方式を用いて、様々な条件でイオン注入されたポリビニルフェノール(PVP)の除去を行った。また、イオン注入された PVP の変質層の深さについて SIMS から検討し、湿潤オゾンとイオン注入 PVP との反応性について FT-IR から検討した。イオン注入された PVP の除去結果より、いずれのイオン種においてもイオン注入量の増加に従って、除去速度が低下した。SIMS 測定の結果より、PVP 変質層の厚みは、それぞれ 387nm (B), 232nm (P) で 142nm (As)であった。しかしながら、いずれのイオン種も 70keV で注入されているため、注入イオンによるポリマーの変質の度合いは As が最も高く、P, B の順で小さくなると考えられる。さらに FT-IR の結果より、B<P<As の順で変質度合いが高くなることを明らかにした。また、PVP 中のベンゼン環含有率が、湿潤オゾンにより除去可能なものと不可であるものの間でほぼ変化がないのに対し、OH 基含有率は B 及び P の 5×10^{14} /cm² から急激に低下した。したがって、イオン注入 PVP の湿潤オゾンによる除去性は、ポリマー中のベンゼン環の濃度よりも OH 基の濃度に依存すると考えられる。

6.2 実験

6.2.1 イオン注入量の異なるイオン注入レジストの

湿潤オゾンによる除去

イオン注入レジスト

イオン注入レジストは，ノボラック系ポジ型レジスト(AZ6112; AZ エレクトロニックマテリアルズ)(図 6.1)にイオンを注入し作製した．レジストはスピナー(ACT-300A; Active)により 2000 rpm で 20 s 回転塗布され，ホットプレートで 100℃, 1min プリベークした．その後，加速エネルギーを 70 keV とし， 5×10^{13} ， 5×10^{14} ， $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ のイオン(ホウ素:B，リン:P)を上記レジストに注入した．表 6.1 にイオン注入されたレジストの初期膜厚を示す．

注入量の異なるイオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去

図 6.2 に湿潤オゾンによるレジスト除去実験における装置(Mitsubishi Electric Corp. and SPC Electronics Corp.)の概要を示す．湿潤オゾンによるレジスト除去は，レジスト基板への湿潤オゾン照射，リンス，乾燥工程を繰り返し，湿潤オゾン照射時間に対するレジスト膜厚をプロットする．レジスト

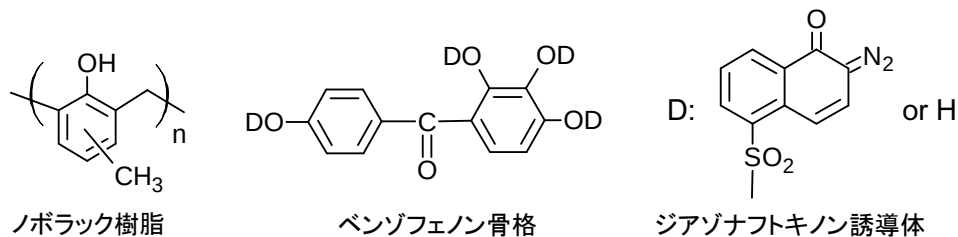


図 6.1 ノボラック系ポジ型レジストの化学構造

表 6.1 イオン注入レジストの初期膜厚

イオン注入量	初期膜厚[μm]	
	B イオン	P イオン
$5.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$	0.83	0.97
$5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$	0.83	0.96
$5.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$	0.73	0.93

膜厚は触針式表面形状測定器(DekTak 6M; ULVAC)を用いて測定した。レジスト除去速度は、初期膜厚をレジストが完全に除去された時間で除すことで算出した。ここでは、湿潤オゾンとレジストとの反応性を評価するために、リンス時間と乾燥時間を除外している。

表 6.2 に湿潤オゾン照射条件を示す。1 プロセスあたりの湿潤オゾン照射は 10 s、リンスは 5 s、乾燥は 20 s である。基板回転数は湿潤オゾン、リンス工程では 2000rpm、乾燥工程では 1000rpm である。オゾン濃度及び O_3/O_2 ガス流量はそれぞれ 230 g/Nm^3 (10.7vol%), $1.27 \times 10^3 \text{ Pa m}^3/\text{min}$ とし、湿潤オゾン温度を $T_1=70^\circ\text{C}$ 、基板温度を $T_2=60^\circ\text{C}$ としてレジスト除去を行った。

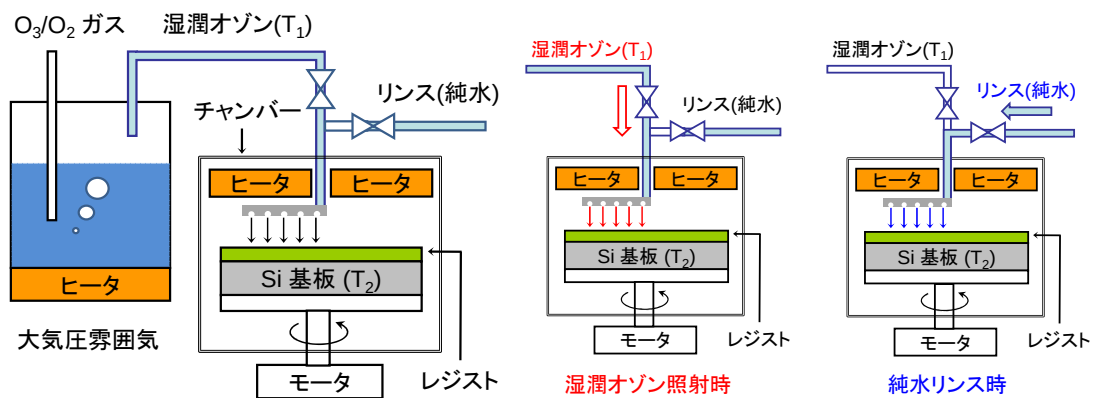


図 6.2 湿潤オゾンによるレジスト除去実験における装置概要

表 6.2 湿潤オゾン照射条件(イオン注入量の異なるレジスト除去)

項目	条件
湿潤オゾン温度(T_1)	70 °C
Si 基板温度(T_2)	60 °C
リンス温度	70 °C
1 回あたり湿潤オゾン照射時間	10 s
1 回あたりリンス時間	5 s
乾燥時間	20 s
基板回転速度(湿潤オゾン照射, リンス)	2000 rpm
基板回転速度(乾燥)	1000 rpm
湿潤オゾン濃度	230 g/Nm^3 (10.7vol %)
O_3/O_2 ガス流量	$1.27 \times 10^3 \text{ Pa m}^3/\text{min}$

微小押し込み硬さ試験によるイオン注入レジストの塑性変形硬さ測定

イオン注入レジストの硬さを評価するため微小押し込み硬さ試験(ENT-1040 ELIONIX)を行った。以前我々は微小押し込み硬さ試験の結果より、イオン注入によってレジスト表面に変質層が形成されていることを明らかにした。イオン注入によりレジスト中の樹脂が架橋すると膜密度が増加し、塑性変形硬さが増加すると予想される。図 6.3 に微小押し込み硬さ試験による負荷除荷曲線を示す。下式の塑性変形硬さ H はサンプルの塑性を示し、塑性押し込み深さ D_2 μm と荷重 P N を用いて以下の式で算出した。塑性押し込み深さ D_2 μm は除荷開始部分から接線を引き、荷重 0 まで接線を延長したときの変位である。 K は圧子形状に起因する係数であり、バーコビッチ型圧子では 2.396×10^8 である⁴⁾。

$$H = K \frac{P[\text{N}]}{D_2^2[\text{m}^2]}$$

表 6.3 に微小押し込み硬さ試験の実験条件を示す。荷重は $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ N}$ とし、荷重ステップは $8.0 \times 10^{-5} \text{ N}$ 以上では(荷重/2000) N/ms で、荷重 $1.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5} \text{ N}$ では $4.0 \times 10^{-8} \text{ N/ms}$ とした。圧子には、稜角 115° のバーコビッチ(三角錐)型ダイヤモンド圧子を使用した。また、イオン注入レジストの塑性変形硬さを未注入レジスト(ノボラック系ポジ型レジスト: AZ6112)の塑性変形硬さで規格化し、この値を規格化塑性変形硬さ H_2 とした。

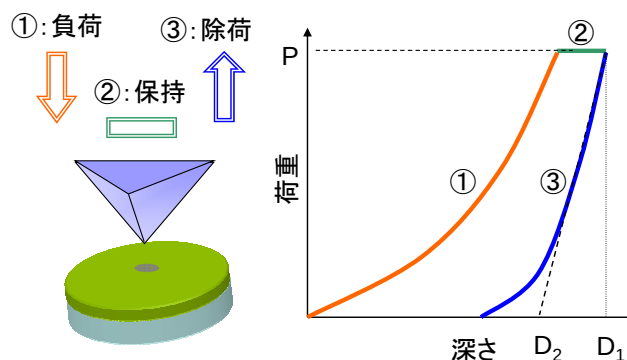


図 6.3 微小押し込み硬さ試験による負荷除荷曲線

表 6.3 微小押し込み硬さ試験の実験条件

項目	条件
荷重	$1.0 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ N}$
荷重ステップ($1.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5} \text{ N}$)	$4.0 \times 10^{-8} \text{ N/ms}$
荷重ステップ($8.0 \times 10^{-5} \text{ N}$ 以上)	(荷重/2000) N/ms
荷重保持時間	2 s
圧子形状	バーコビッチ型(稜角 115°)

6.2.2 高濃度湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去

オゾン濃度を変化させた湿潤オゾンによりイオン注入レジストの除去を行った。湿潤オゾン濃度は 10, 30vol%, O_3/O_2 ガス流量は $1.27 \times 10^3 \text{ Pa m}^3/\text{min}$ (10vol%時), $7.60 \times 10^2 \text{ Pa m}^3/\text{min}$ (30vol%時)である。 O_3/O_2 ガスは高濃度オゾン発生装置(HAP-3024; Iwatani corp.)で発生させた。表 6.4 に湿潤オゾン照射条件を示す。湿潤オゾン照射は 10s, リンスは 5s, 乾燥は 20s 行った。基板回転数は, 湿潤オゾン及びリンスは 2000rpm, 乾燥は 1000rpm である。湿潤オゾン温度は 70°C , 基板温度は 60°C とした。イオン注入レジストには, ノボラック樹脂/ジアゾナフトキノン(DNQ)レジストに, 加速エネルギー 70keV で $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ のイオン(ホウ素:B, リン:P, ヒ素:As)を注入したものを用いた。ここで, $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ イオンが注入されたレジストを用いたのは, このイオン注入量より湿潤オゾンによる除去性に差異が確認されるためである。

湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去では, レジストの基板からの剥離の影響が考えられる。これは, イオン注入レジストは表面硬化層と未注入層からなる 2 層構造であり, 未注入層(下層)は容易に溶解するためである。そこで, レジスト除去には, レジスト表面からの溶解によるものと基板からの剥離によるものの両方を含めることにする。レジスト表面からの溶解については触針式表面形状測定器による膜厚測定により検討し, 基板からの剥離については光学顕微鏡観察(ECLIPSE L150; Nikon)により検討した。

表 6.4 湿潤オゾン照射条件(高濃度湿潤オゾン)

項目	条件
湿潤オゾン温度(T_1)	70 °C
Si 基板温度(T_2)	60 °C
リンス温度	70 °C
1 回あたり湿潤オゾン照射時間	10 s
1 回あたりリンス時間	5 s
乾燥時間	20 s
基板回転速度(湿潤オゾン照射, リンス)	2000 rpm
基板回転速度(乾燥)	1000 rpm
湿潤オゾン濃度	10vol %, 30vol%
O ₃ /O ₂ ガス流量	7.60×10 ² Pa m ³ /min (30vol%)
	1.27×10 ³ Pa m ³ /min (10vol%)

6.2.3 加速エネルギーの異なるイオン注入レジストの 湿潤オゾンによる除去

イオン注入レジスト

イオン注入レジストは、ノボラック系ポジ型レジスト(AZ6112; AZ エレクトロニックマテリアルズ)にイオンを注入し作製した。レジストはスピナー(ACT-300A; Active)により 2000 rpm で 20 s 回転塗布され、ホットプレートで 100℃, 1min プリベークした。その後、加速エネルギーを 10, 70, 150 keV とし $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ のイオン(ホウ素:B, リン:P)を上記レジストに注入した

表 6.5 イオン注入レジストの初期膜厚(イオン注入量: $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$)

加速エネルギー	初期膜厚[μm]	
	B イオン	P イオン
10keV	1.17	1.18
70keV	0.83	0.96
150keV	1.14	1.08

表 6.6 イオン注入レジストの初期膜厚(イオン注入量: $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$)

レジスト	加速エネルギー	初期膜厚 [μm]	
		B イオン	As イオン
i 線用レジスト	0.5keV	0.32	—
	3keV	—	0.32
KrF 用レジスト	0.5keV	0.26	—
	3keV	—	0.26

ものをサンプルとした。また、実プロセスに近いイオン注入レジストも作製した。表 6.5 及び表 6.6 にイオン注入されたレジストの初期膜厚を示す。

イオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去

湿潤オゾンによるレジスト除去は、レジスト基板への湿潤オゾン照射、リンス、乾燥工程を繰り返し、湿潤オゾン照射時間に対するレジスト膜厚をプロットする。レジスト膜厚は触針式表面形状測定器(DekTak 6M; ULVAC)を用いて測定した。レジスト除去速度は、初期膜厚をレジストが完全に除去された時間で除すことで算出した。ここでは、湿潤オゾンとレジストとの反応性を評価するために、リンス時間と乾燥時間を除外している。

実験条件は 6.2.1 と同様である。1 プロセスあたりの湿潤オゾン照射は 10s, リンスは 5 s, 乾燥は 20 s である。基板回転数は湿潤オゾン、リンス工程では 2000 rpm, 乾燥工程では 1000 rpm である。オゾン濃度及び O_3/O_2 ガス流量はそれぞれ 230 g/Nm^3 (10.7vol%), $1.27 \times 10^3 \text{ Pa m}^3/\text{min}$ とし、湿潤オゾン温度を $T_1=70^\circ\text{C}$, 基板温度を $T_2=60^\circ\text{C}$ としてレジスト除去を行った。

SEM 及び溶剤を用いたレジスト変質層の剥離によるイオン注入レジストの構造観察

イオン注入レジスト断面の状態を走査型電子顕微鏡(SEM: JSR-6360; JEOL Ltd.)により観察した。断面 SEM 像は、加速電圧 20kV で観察された二次電子像である。未注入のノボラック系ポジ型レジストを溶剤に浸漬した場合、瞬時に溶解する。また、イオンが注入されたレジストを浸漬した場合、溶剤はレジスト断面の未注入レジストが露出している部分にアタックし、上層が剥離する(図 6.4)⁵⁾。これは、イオン注入によって変質した上層が下部の

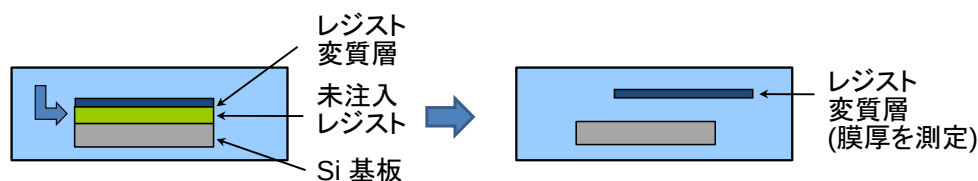


図 6.4 溶剤浸漬によるイオン注入レジスト変質層の剥離

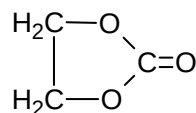


図 6.5 炭酸エチレン(Ethylene Carbonate: EC)の化学構造

未注入レジスト層が溶解することによりリフトオフするためと考えられる。このとき剥離したレジスト膜を回収し、レジスト変質層の膜厚を触針式表面形状測定器(DekTak 6M ULVAC)により測定した。レジスト剥離に用いた溶剤は炭酸エチレン(Ethylene Carbonate: EC) (図 6.5)であり、回転子で攪拌しながら溶剤温度を 70℃に設定した。

レジストへのイオン注入シミュレーション

イオン注入されたレジストにおけるイオン種による影響をみるため SRIM2008 によるイオン注入シミュレーションを行った⁶⁾。加速エネルギーは 70keV で被注入レジストは PMMA である。また、阻止能は電子阻止能及び核阻止能である。SRIM2008 では、レジストの化学構造を考慮してシミュレーションを行うことができないため、レジストを構成する C, O, H 原子に与えられるエネルギーを計算した。

TOF-SIMS によるイオン注入レジストの組成分析

イオン注入レジストの組成について検討するために、イオン注入レジストを SAICAS(NN-04; DAIPLA WINTES)により精密斜め切削し、飛行時間二次イオン質量分析計(TOF-SIMS: TOF-SIMS 5; ION-TOF)により深さ方向について分析した。TOF-SIMS は、発生した二次イオンを一定のエネルギーで加速し、質量に応じた速度(軽いイオンは高速、重いイオンは低速)で質量分析計に入れる。検出器に到達するまでの時間(飛行時間)は質量の関数であり、この飛行時間の分布を精密に計測す

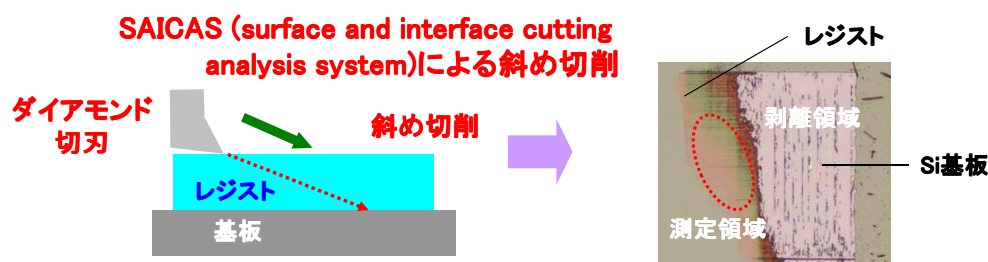


図 6.6 SAICAS によるイオン注入レジスト斜め切削の概要

ることによって質量スペクトルが得られる．図 6.6 に SAICAS によるイオン注入レジスト斜め切削の概要を示す．TOF-SIMS 測定において一次イオンは Bi_3^{2+} で，加速電圧は 25kV である．測定面積は $320\text{ }\mu\text{m}$ 角(未注入レジスト), $380\text{ }\mu\text{m}$ 角(10 keV), $250\text{ }\mu\text{m}$ 角(70 keV), $400\text{ }\mu\text{m}$ 角(150 keV)である．イオン注入レジストには，硬化の度合いを明確にするために，B イオンを 10, 70, 150 keV で $5\times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入したものを用いた．

6.2.4 イオン注入されたポリビニルフェノールの湿潤

オゾンによる除去

イオン注入されたポリビニルフェノール

ポリビニルフェノール(PVP: $M_w=8000$)/乳酸エチル溶液(図 6.7)を 3inch Si 基板にスピンコーター(ACT-300A; Active)により 2000 rpm で 20 s 回転塗布し，ホットプレートで 100°C , 1min プリベークした．この PVP に，70 keV の加速エネルギーで 5×10^{13} , 5×10^{14} , $5\times 10^{15}/\text{cm}^2$ のイオン(ホウ素: B, リン: P, ヒ素: As) を注入した．

イオン注入されたポリビニルフェノールの湿潤オゾンによる除去

湿潤オゾンによる PVP 除去は，レジスト基板への湿潤オゾン照射，リンス，乾燥工程を繰り返すことで，PVP を除去する．また，PVP 膜厚は触針式表面形状測定器(DekTak 6M; ULVAC)を用いて測定した．PVP 除去速度は，初期膜厚を PVP が完全に除去された時間で除すことで算出する．ここでは，湿

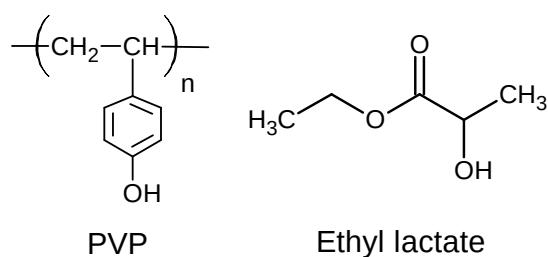


図 6.7 ポリビニルフェノール(PVP)及び乳酸エチルの化学構造

表 6.8 湿潤オゾン照射条件
(イオン注入 PVP の湿潤オゾンによる除去)

項目	条件
湿潤オゾン温度(T_1)	70 °C
Si 基板温度(T_2)	60 °C
リンス温度	70 °C
1 回あたり湿潤オゾン照射時間	10 s
1 回あたりリンス時間	5 s
乾燥時間	20 s
基板回転速度(湿潤オゾン照射, リンス)	2000 rpm
基板回転速度(乾燥)	1000 rpm
湿潤オゾン濃度	230 g/Nm ³ (10.7vol %)
O ₃ /O ₂ ガス流量	1.27×10 ³ Pa m ³ /min

潤オゾンと PVP との反応性を評価するために, リンス時間と乾燥時間を除外して求めた.

1 プロセスあたりの湿潤オゾン照射は 10s, リンスは 5s, 乾燥は 20s 行う. 基板回転数は湿潤オゾン, リンスでは 2000rpm, 乾燥では 1000rpm である. オゾン濃度及び O₃/O₂ ガス流量は 230 g/Nm³(10.7vol%), 1.27×10³ Pa m³/min とし, 湿潤オゾン温度は $T_1=70^\circ\text{C}$, 基板温度 $T_2=60^\circ\text{C}$ で PVP 除去を行った.

SIMS によるイオン注入されたポリビニルフェノール変質層の膜厚測定

イオン注入 PVP の変質層の厚みについてアルゴンクラスタービームを用いた SIMS 測定から求めた⁷⁾. イオン注入された PVP の深さをイオン照射量

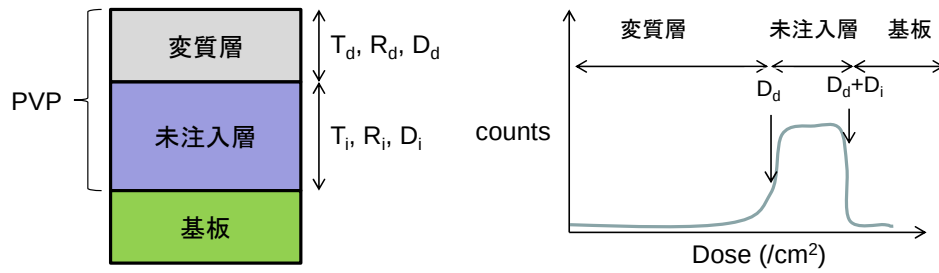


図 6.8 イオン注入 PVP 変質層の膜厚換算概要

とエッチングレートから換算した．エッチングレートは PVP 膜全てをエッチングするのに要したイオン照射量から算出した．PVP 特有のイオンの照射量依存のグラフから，全膜エッチング照射量(D_d+D_i)及び変質層エッチング照射量 D_d を読み取り、 D_i を決定する．未照射サンプルの測定から $R_i=3.72E-13$ nm/($/cm^2$)であるので、未注入層の膜厚は $T_i=R_i \times D_i$ で求められる．

さらに，膜厚測定から全膜厚 T_{total} も分かるので変質層の膜厚は $T_d=T_{total}-T_i$ で求められる(図 6.8)．エッチングには Ar を用い、加速電圧は 13 kV である．イオン注入 PVP には、B, P 及び As が 70keV の加速エネルギーで $5 \times 10^{14} /cm^2$ 注入されたものを用いた．

FT-IR によるイオン注入 PVP の分光学的評価

イオン注入されたポリビニルフェノール(PVP)の化学的組成を定量的に評価するために全反射測定法(ATR 法)を用いた FT-IR 測定を行った．

FT-IR 測定は光路を窒素置換した後，ATR 法により行った．本実験では，PVP に含まれるヒドロキシル基(OH 基)及びベンゼン環に注目し，OH 基は 3400 cm^{-1} ，ベンゼン環は 1600 cm^{-1} におけるピーク高さをを用いて定量化した．

6.3 結果及び考察

6.3.1 注入イオン種及びイオン注入量の異なる

レジストの湿潤オゾンによる除去

図 6.9 に異なるイオン注入量で B, P イオンが注入されたレジストの湿潤オゾンによる除去性を示す. 表 6.9 にそれぞれのレジスト除去速度をまとめて示す. レジストには, 70 keV の加速エネルギーで 5×10^{13} , 5×10^{14} , $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ のイオン(B, P)が注入されたものを用いた. 70 keV でイオン注入されたレジストを用いたのは, この加速エネルギーにおいてイオン注入量及びイオン種による除去性の変化が顕著に現れるためである. B, P イオンが注入されたレジストどちらにおいてもイオン注入量の増加にしたがってレジスト除去速度は低下した. $5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ イオンが注入されたレジストは, B, P イオン両方で除去が可能であり, 除去速度は B が $1.04 \mu\text{m}/\text{min}$, P が $1.07 \mu\text{m}/\text{min}$ であった. $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ イオンが注入されたレジストは, B が P に比較して容易に除去され(除去速度: $0.25 \mu\text{m}/\text{min}$)たが, P は除去されなかった. $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ のイオンが注入されたレジストは, B, P イオン両者とも膜厚が減少せず, 除去できなかった. また, 除去可能なイオン注入レジストについては, 膜厚が急速に減少し始める領域においては, 未注入レジストと膜厚減少の傾向がほぼ同じであったことから, レジスト表面の変質層より深い部分は未注入レジストと同一であると考えられる.

図 6.10 に 70 keV の加速エネルギーで B, P イオンが注入されたレジストの規格化塑性変形硬さ H_2 を示す. この結果より, イオン注入量の増加にしたがってレジスト表面の塑性変形硬さは増加した. また, B イオン注入レジストはレジストの深い部分まで変質しているが, B イオン注入レジスト表面の塑性変形硬さは P イオン注入レジストより低かった. これは, SRIM2008 によるイオン注入シミュレーションの結果より, B は P と比較して軽いイオンのためレジストの深い部分まで注入される. そのため, 同じイオン注入量の場合, B イオン注入レジストの変質の度合いは低くなるので B イオン注入レジストが速く除去されたと考えられる.

イオン種及びイオン注入量の異なるイオン注入レジスト除去の結果(図

6.8)より, 70 keV で B イオンが $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 注入されたレジスト及び 70keV で P イオンが 5×10^{14} , $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 注入されたレジストは除去されなかったことから, イオン注入レジストの塑性変形硬さが未注入レジストの 5 倍以上では湿潤オゾンによる除去は不可能であると言える. 規格化塑性変形硬さ H_2 が 5 以上になる厚みは B の $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ では 200nm, P の $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ では 45 nm, P の $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ では 95 nm であった. また, B, P が $5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 注入されたレジストにおいて塑性変形硬さは未注入レジストの 2 倍以下であることから規格化塑性変形硬さ H_2 が 2 以下であった場合, 未注入レジストとほぼ同様に除去できると考えられる.

6.3.2 高濃度湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去

図 6.11 にオゾンガス濃度 10vol%におけるイオン注入レジストの膜厚変化を示す. B イオン注入レジストのみ膜厚が減少した. これより, このレジストはレジスト表面からの溶解により除去できたと考えられる. また, このレジストは, レジスト上層では膜厚減少の傾きが小さく(除去速度が遅い), 下層では膜厚減少の傾きが大きかった(除去速度が速い). これは, レジスト上層が B イオンの注入により硬化しており, 下層はイオン注入の影響を受け

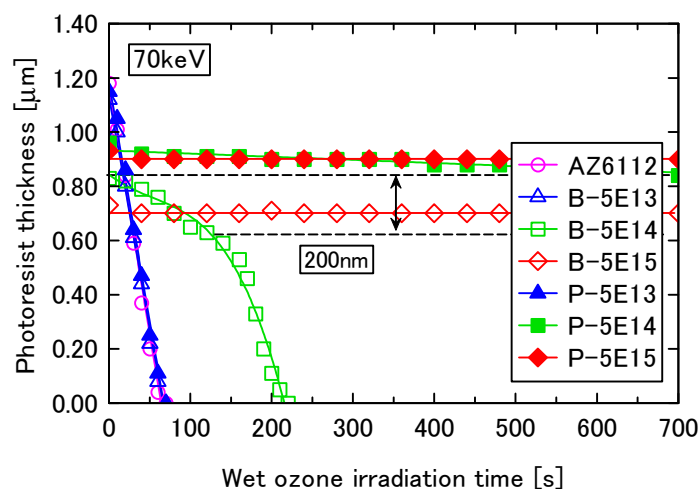


図 6.9 異なるイオン注入量の B, P イオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去

表 6.9 異なるイオン注入量の B, P イオン注入レジストの除去速度

サンプル	除去速度 [$\mu\text{m}/\text{min}$]
AZ6112	1.01
B ions ($5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$)	1.04
B ions ($5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$)	0.25
B ions ($5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$)	×
P ions ($5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$)	1.07
P ions ($5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$)	×
P ions ($5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$)	×

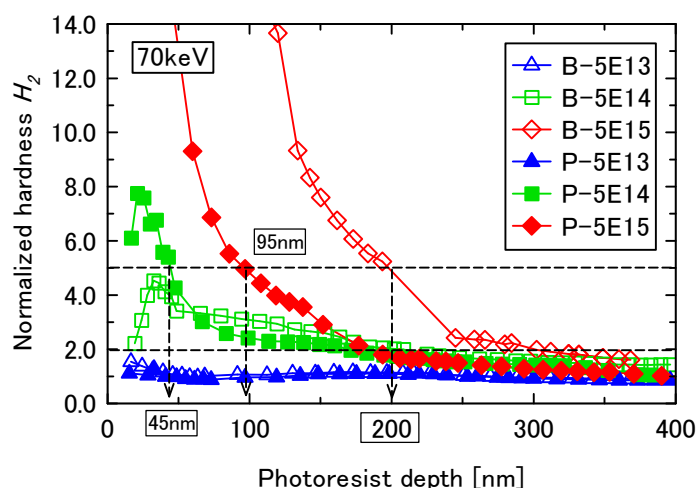


図 6.10 70keV の加速エネルギーで B, P イオンが注入された
レジストの格化塑性変形硬さ H_2

ておらず未注入状態になっているためである．一方，P, As イオン注入レジストの膜厚は減少しなかった．これより，これらのレジストでは，表面からの溶解は起きていないと言える．これは，P, As イオン注入レジストの上層の硬化の度合いが B イオン注入レジストに比較し大きいためと考えられる．

図 6.12 にオゾン濃度 30vol%におけるイオン注入レジストの膜厚変化を示す．オゾン濃度 30vol%におけるイオン注入レジストの除去性は、オゾン濃度 10vol%のそれらと同じであり、B イオン注入レジストのみ膜厚が減少した．B イオン注入レジストにおけるオゾン濃度が 30vol%，及び 10vol%のと

きの除去速度の比較より，オゾン濃度が高くなることでレジスト除去時間は短くなった．これは，オゾン濃度の増加によりレジストと反応するオゾン分子数が増加したためである．

図 6.13 に B, P, As イオン注入レジスト表面の光学顕微鏡写真を示す．オゾン濃度は 30vol%である．全てのイオン注入レジストにおいて剥離がみられた．剥離の様子として，まず，照射初期段階(湿潤オゾン照射時間が短い)で，レジスト表面にクラックが発生した．照射時間が長くなるにつれて，クラック部が除去された．クラック部が除去された後，クラック部周辺のレジストが剥離した．クラック部のレジストが除去されると，湿潤オゾンはレジスト下層にもアタックすることが可能となると言える．イオン注入レジストの下層は，イオン注入の影響を受けておらず未注入状態であるため，湿潤オゾンはレジストを溶解することができると考えられる．したがって，クラック部周辺のレジストが剥離により除去できたと考察した．また，光学顕微鏡での観察範囲(1.0mm×1.5mm)においては，B イオン注入レジストは湿潤オゾン照射時間が 120 s，P イオン注入レジストは 660 s，As イオン注入レジストは 840 s でレジストが除去できた．これらより，高濃度湿潤オゾン(30 vol%)を使用することにより，低濃度湿潤オゾン(10 vol%)では除去できなかったイオン注入レジスト($5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$)がイオン種に関わらず除去できることが判明した．オゾン濃度が 30 vol%での B, P, As イオン注入レジストの除去性は，B イオン注入レジストは表面からの溶解と界面からの剥離の両方であり，P, As イオン注入レジストは剥離のみであった(図 6.14)．

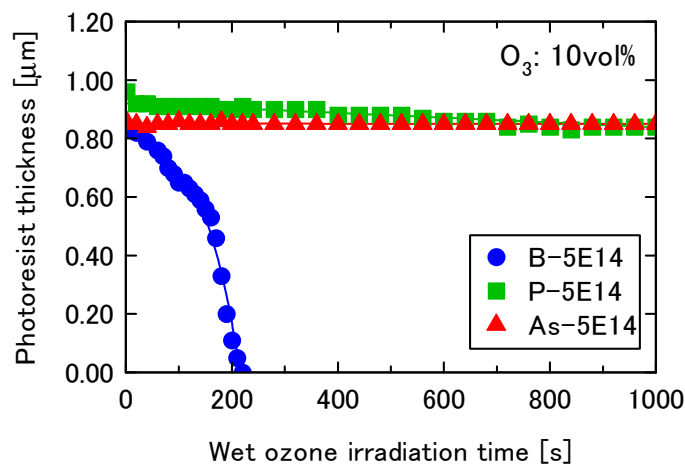


図 6.11 オゾンガス濃度 10vol%におけるイオン注入レジストの膜厚変化

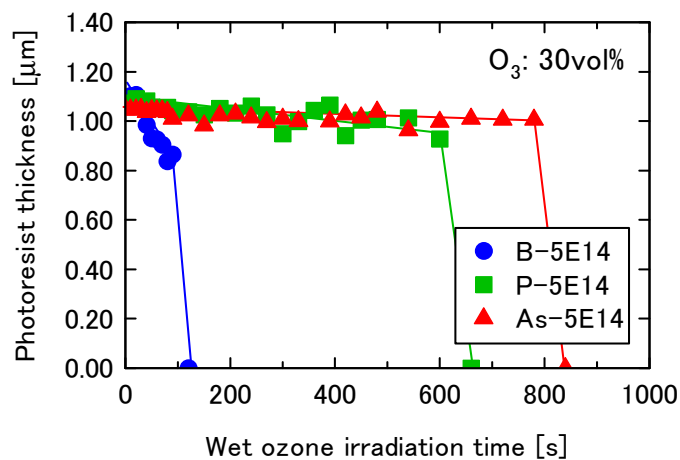


図 6.12 オゾンガス濃度 30vol%におけるイオン注入レジストの膜厚変化

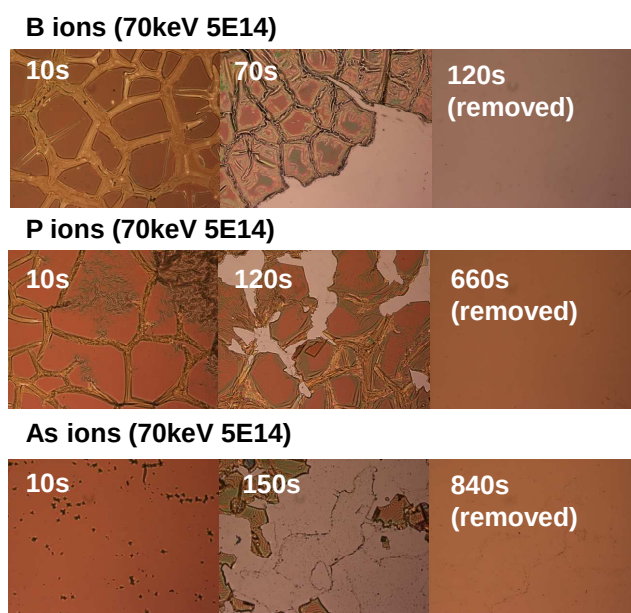


図 6.13 B, P, As イオン注入レジスト表面の光学顕微鏡写真

6.3.3 加速エネルギーの異なるイオン注入レジストの 湿潤オゾンによる除去

図 6.15 に異なる加速エネルギーで B イオンが注入されたレジストの除去性を示す. イオン注入量は $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ である. この結果より, 10, 70, 150 keV の順でレジストは除去されにくくなり, 150 keV でイオン注入されたレジス

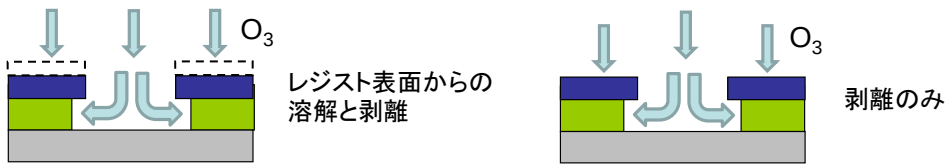


図 6.14 注入イオン種によるレジスト除去形態の差異

トは除去できなかった。また，表 6.10 に異なる加速エネルギーで B イオンが注入されたレジストの除去速度をまとめた。加速エネルギーの増加にしたがってレジスト除去速度は低下し，10 keV では 0.69 $\mu\text{m}/\text{min}$ ，70 keV は 0.25 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。加速エネルギーの増加にしたがってイオンがレジストに与えるエネルギーが多くなり，レジスト表面の変質の度合いが増加し，湿潤オゾンとの反応が困難になったためと考えられる。また，レジスト変質層が除去された後の傾きは，未注入レジストとほぼ同様になることからレジスト表面に変質層が形成されており，変質層より深い部分は未注入レジストであり全体として 2 層構造であると考えられる。B イオンが注入されたレジストの湿潤オゾンによる除去結果よりレジスト変質層とみられる部分の厚みは 10 keV では 40 nm，70 keV では 200 nm であった。

図 6.16 に異なる加速エネルギーで P イオンが注入されたレジストの除去性を示す。イオン注入量は $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ である。この結果より，B イオンが注入されたレジストと同様に 10, 70, 150 keV の順でレジストは除去されに

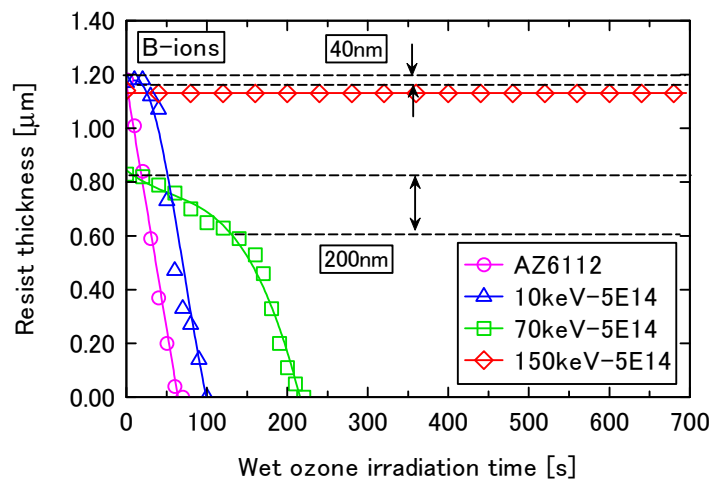


図 6.15 異なる加速エネルギーで B イオンが注入されたレジストの除去性

表 6.10 異なる加速エネルギーで B イオンが注入されたレジストの除去速度

サンプル	除去速度[$\mu\text{m}/\text{min}$]
AZ6112	1.01
B ions (10keV)	0.69
B ions (70keV)	0.25
B ions (150keV)	×

くくなり、70, 150keV においては除去できなかった。表 5.11 に異なる加速エネルギーで P イオンが注入されたレジストの除去速度をまとめた。P イオンが 10 keV で注入されたレジストの除去速度は 0.18 $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。これも B イオン注入レジストと同様に、加速エネルギーの増加にしたがってレジスト変質層の硬さが増加し、湿潤オゾンとの反応が困難になったためと考えられる。また、10 keV で P イオンが注入されたレジストの変質層が除去された後の傾きが未注入レジストとほぼ同様になることから表面にレジスト変質層が形成されており、変質層より深い部分は未注入レジストであると考えられる。

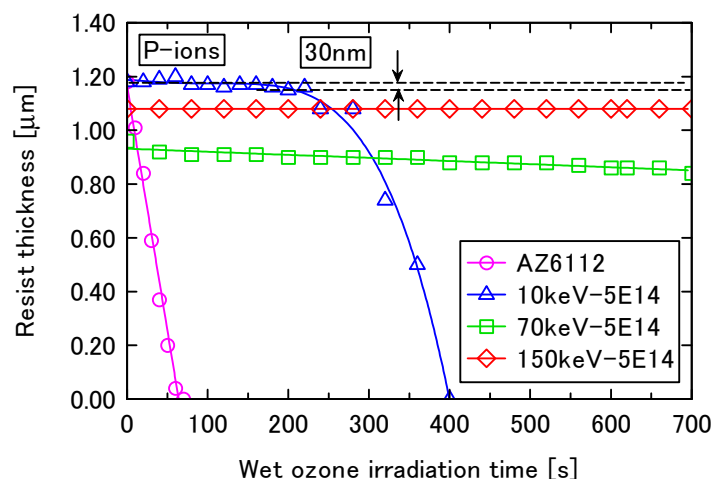


図 6.16 異なる加速エネルギーで P イオンが注入されたレジストの除去性

表 6.11 異なる加速エネルギーで P イオンが注入された
レジストの除去速度

サンプル	除去速度[$\mu\text{m}/\text{min}$]
AZ6112	1.01
P ions (10keV)	0.18
P ions (70keV)	×
P ions (150keV)	×

図 6.17 に低加速エネルギー(0.5keV, 3keV)でイオン注入された i 線用レジストの湿潤オゾンによる除去について示し, 図 6.18 に低加速エネルギー(0.5keV, 3keV)でイオン注入された KrF エキシマレーザー用レジストの湿潤オゾンによる除去について示す. また, 表 5.12 に低加速エネルギーでイオン注入されたレジストの除去速度を示す. 除去速度は, 初期膜厚を完全除去されたときの湿潤オゾン照射時間で除することにより算出した. この結果より, 低加速エネルギーであれば高イオン注入量のレジストもイオン種に関わらず除去可能であった. また, As が 3keV でイオン注入された i 線用レジストが除去可能であったことから B が 3keV で注入されたレジスト及び As が 0.5keV で注入されたレジストも除去可能であると考えられる.

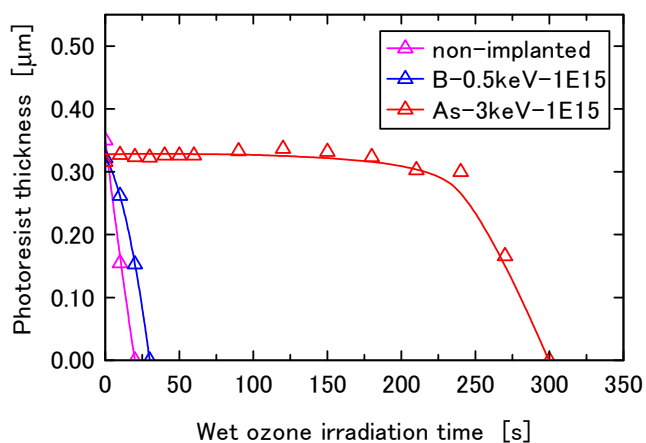


図 6.17 低加速エネルギーでイオン注入された i 線用レジストの
湿潤オゾンによる除去

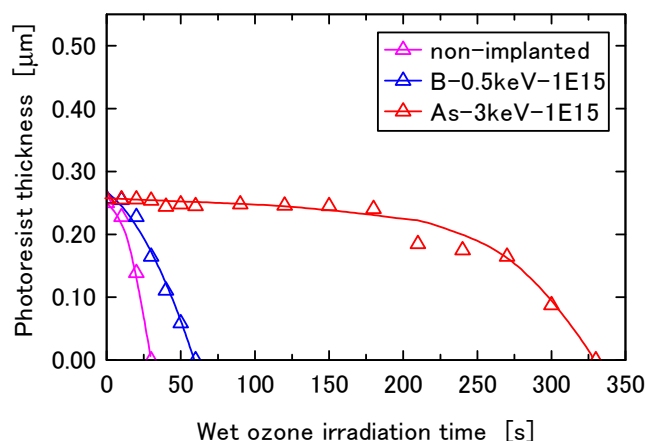


図 6.18 低加速エネルギーでイオン注入された KrF エキシマレーザー用レジストの湿潤オゾンによる除去

表 6.12 低加速イオン注入された i 線用レジスト及び KrF エキシマレーザー用レジストの湿潤オゾンによる除去速度

サンプル	除去速度 [$\mu\text{m}/\text{min}$]
i-ray non-implanted	1.05
i-ray(B, 0.5keV, 1E15)	0.64
i-ray(As, 3keV, 1E15)	0.06
KrF non-implanted	0.50
KrF(B, 0.5keV, 1E15)	0.27
KrF(As, 3keV, 1E15)	0.05

SEM 及び溶剤を用いたレジスト変質層の剥離によるイオン注入レジストの構造観察

図 6.19 に 10, 70, 150 keV で B, P イオン注入されたレジストの断面 SEM 像を示す。この結果より、イオン注入レジスト断面には境界線が確認され、イオン注入レジストには変質層と未注入層の 2 層構造が形成されていると考えられる。また、B, P イオンが注入されたレジストのどちらにおいても加速エネルギーの増加にしたがってレジスト変質層の割合が高くなっていることがわかる。表 6.13 に SEM 観察及び溶剤を用いたイオン注入レジスト変質層の剥離によるイオン注入レジスト変質層の膜厚を示し、表 6.14 にレジスト変質層のレジスト全体に対する割合を示す。この結果より、レジスト変質

層の割合は加速エネルギーの増加とともに多くなり，SEM 像及び溶剤を用いたレジスト変質層の剥離によるレジスト変質層の割合の傾向は，ほぼ同様であった．しかし，湿潤オゾンによるレジスト除去から得られた変質層の割合は，SEM 観察及び溶剤による剥離結果と比較して少なかった．これは，湿潤オゾンによるレジスト除去において閾値以下の変質の度合いをもつレジストが未注入レジストと同様に除去されたためと考えられる．

加速エネルギーの増加にしたがって湿潤オゾンによるレジスト除去が困難になったことについて微小押し込み硬さ試験により考察した．図 6.20 にレジスト深さに対する B イオン注入レジストの規格化塑性変形硬さ H_2 を示す．この結果より，加速エネルギーの増加にしたがってレジスト表面の塑性変形硬さが増加し，レジストの変質している範囲(厚み)が広がった．また，湿潤オゾンによる B イオン注入レジスト除去の結果(図 6.15)より，150 keV で B イオンが注入されたレジストは除去されなかったことから，6.3.1 と同様にイオン注入レジストの塑性変形硬さの最も高い値が未注入レジストの 5 倍以上であった場合，湿潤オゾンによる除去は不可能になると考えられる．規格化塑性変形硬さ H_2 が 5 以上になる厚みは 150 keV では 130 nm であった．

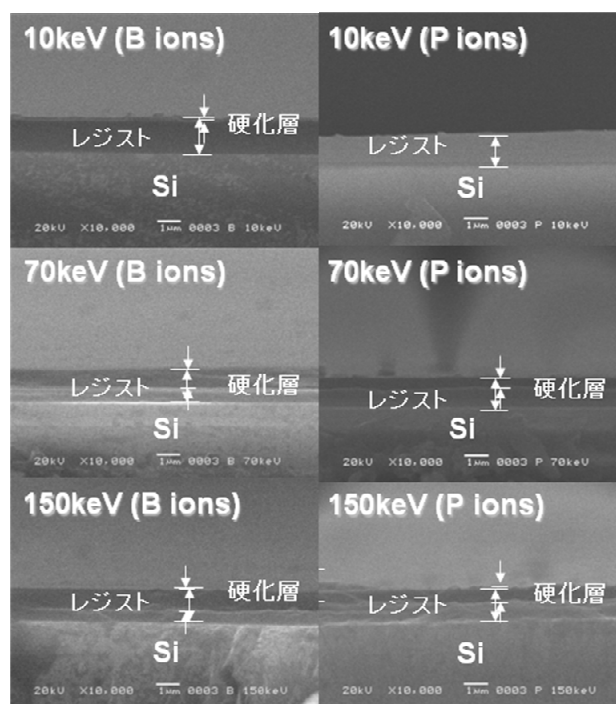


図 6.19 10, 70, 150 keV で B, P イオン注入されたレジストの断面 SEM 像

表 6.13 SEM 観察及び溶剤を用いたイオン注入レジスト変質層の剥離によるイオン注入レジスト変質層の膜厚

サンプル	レジスト除去 (湿潤オゾン) 変質層膜厚	SEM 変質層膜厚	レジスト除去 (溶剤) 変質層膜厚
10keV(B ions)	40nm	110nm	90nm
70keV(B ions)	200nm	500nm	407nm
150keV(B ions)	—	830nm	660nm
10keV(P ions)	30nm	—	40nm
70keV(P ions)	—	330nm	140nm
150keV(P ions)	—	500nm	400nm

表 6.14 レジスト変質層のレジスト全体に対する割合

サンプル	レジスト除去 (湿潤オゾン) 変質層/全体	SEM 変質層/全体	レジスト除去 (溶剤) 変質層/全体
10keV(B ions)	0.04	0.09	0.08
70keV(B ions)	0.25	0.60	0.50
150keV(B ions)	—	0.72	0.60
10keV(P ions)	0.03	—	0.03
70keV(P ions)	—	0.34	0.25
150keV(P ions)	—	0.46	0.36

また、10 keV において塑性変形硬さは未注入レジストの 2 倍以下であり、70 keV ではレジスト深さ 200 nm より深い部分に存在するレジストは未注入レジストと同様に除去され、規格化塑性変形硬さ $H_2 \leq 2$ となるときのレジスト深さが 200 nm であることから規格化塑性変形硬さ H_2 が 2 以下であった場合、未注入レジストとほぼ同様に除去できると考えられる。図 6.21 にレジスト深さに対する P イオン注入レジストの規格化塑性変形硬さ H_2 を示す。この結果より、B イオン注入レジストと同様に、加速エネルギーの増加にしたがってレジスト表面の塑性変形硬さが増加し、レジストの変質している範囲(厚み)が広がった。また、湿潤オゾンによる P イオン注入レジスト除去

の結果(図 6.16)より, 70, 150 keV で P イオンが注入されたレジストは除去されなかったことからイオン注入レジストの塑性変形硬さが未注入レジストの 5 倍以上の部分が存在すると湿潤オゾンによる除去は不可能であると考えられる. 規格化塑性変形硬さ $H_2 \geq 5$ の膜厚は, 70 keV では 45 nm, 150 keV では 130 nm であった. また, 10 keV で P イオンが注入されたレジストは, 全体的に規格化塑性変形硬さ H_2 が 2 以下であったことから表面に存在する極薄いレジスト変質層が湿潤オゾンによって除去された後, 未注入レジストと同様に除去されたと考えられる.

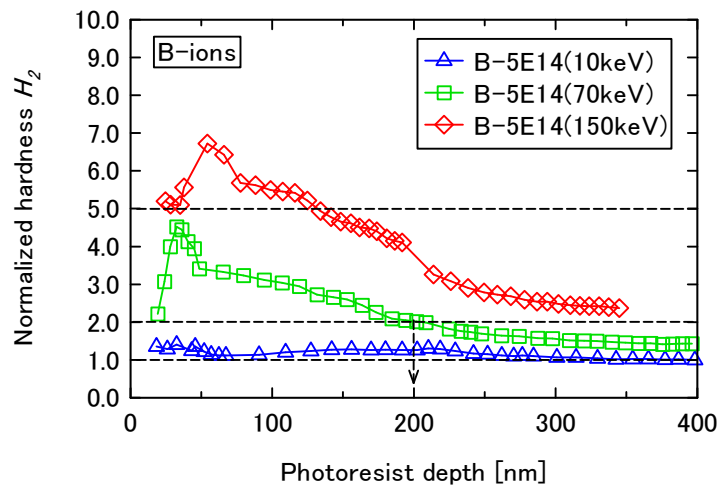


図 6.20 レジスト深さに対する B イオン注入レジストの規格化塑性変形硬さ H_2

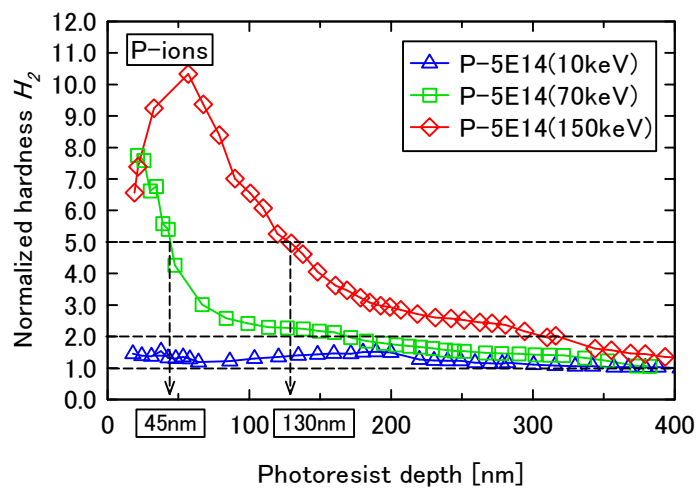


図 6.21 レジスト深さに対する P イオン注入レジストの規格化塑性変形硬さ H_2

TOF-SIMS によるイオン注入レジストの組成分析

図 6.22 に TOF-SIMS 分析による各イオン注入レジストの負二次イオン質量スペクトルを示す. 未注入レジスト成分としてレジストのベースポリマーであるノボラック樹脂由来の $C_8H_9O^-$ (m/z 121.08) が検出され, レジスト硬化層成分として不飽和結合を多く含む炭化水素系の $C_{10}H^-$ (m/z 121.01) が検出された. また, 加速エネルギーの増加にしたがって $C_{10}H^-$ のイオン強度が増大した. これより, イオン注入によってノボラック樹脂の分子構造が破壊され, 炭化したため, 除去されにくくなったと考えられる.

図 6.23 に各イオン注入レジストの負二次イオン像を示す. ここで, h はイオン注入による表面硬化層(変質層), n.i は未注入層, s は基板表面である. 加速エネルギーの増加にしたがってレジスト内部の深い部分から $C_{10}H^-$ のイオンが検出された. 一方, $C_8H_9O^-$ のイオン強度は表面層では弱く, 下層では強かった. これより, 加速エネルギーの増加に伴い, レジストの深い部分まで炭化していると考えられる. また, 未注入レジストと比較してすべてのイオン注入レジストで $C_8H_9O^-$ のイオン強度は高かった. これは, イオン注入によってノボラック樹脂が分子切断されており, イオン化されやすかったためと考えられる. さらに, 10 keV では, レジスト最表面より深い部分で即座に $C_8H_9O^-$ のイオンが観察された.

表面形状測定の結果より, 10 keV は斜め切削時に深さ 100 nm の領域まで欠落していたためと考えられる. 70 keV は深さ 400 nm の領域まで欠落し, 150 keV は深さ 600 nm の領域まで欠落していた. 欠落した原因として, レジスト硬化層が未注入層付近で剥離したことが考えられる. したがって, 10keV でのレジスト硬化層の膜厚は約 100 nm であり, 70 keV でのレジスト硬化層の膜厚は約 400 nm, 150 keV でのレジスト硬化層の膜厚は約 600 nm 程度であると推察される.

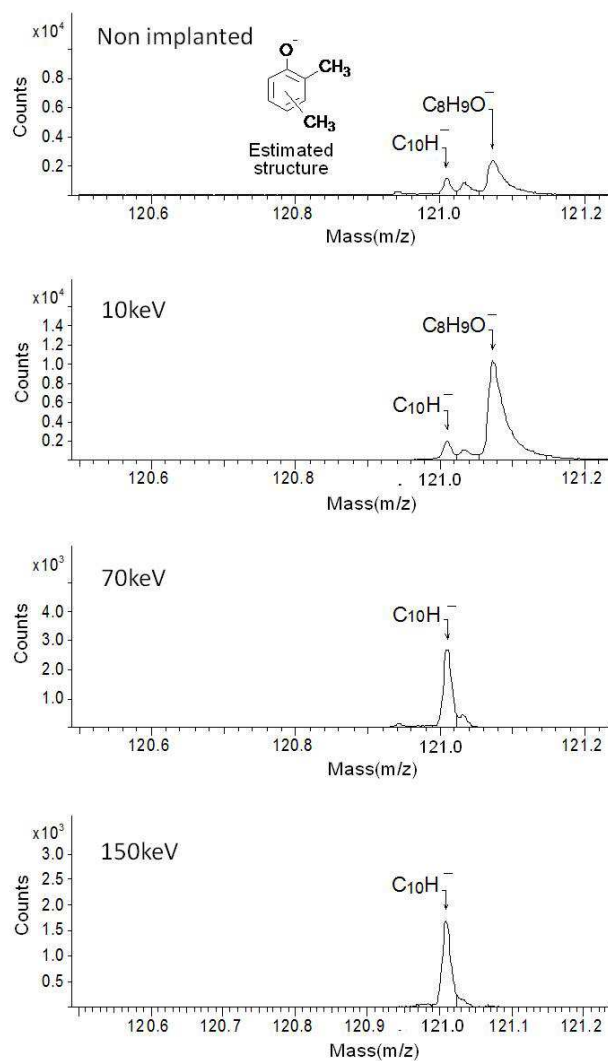


図 6.22 TOF-SIMS 分析による各イオン注入レジストの
負二次イオン質量スペクトル

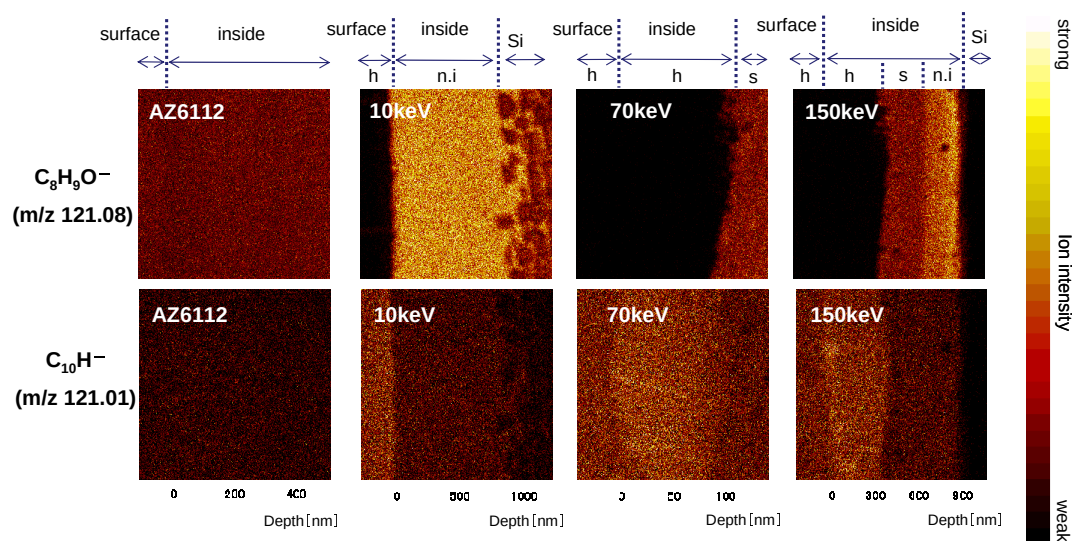


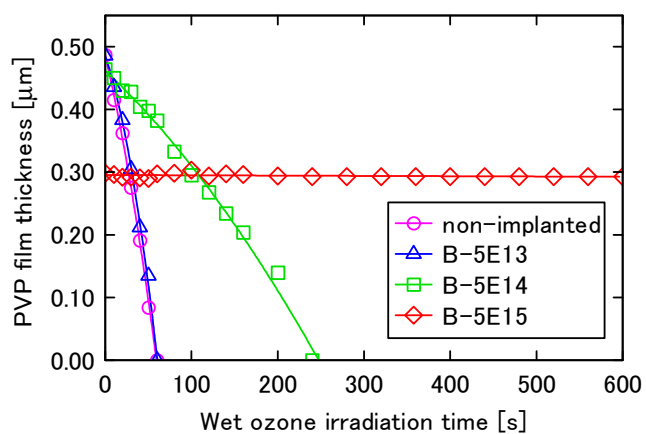
図 6.23 各イオン注入レジストの負二次イオン像

6.3.4 イオン注入されたポリビニルフェノールの湿潤

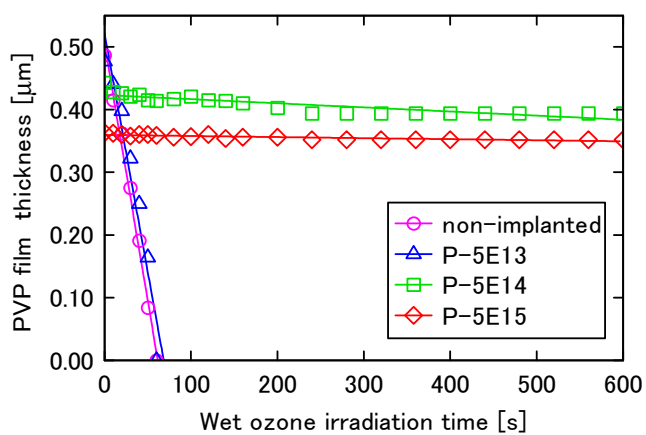
オゾンによる除去

イオン注入ポリビニルフェノールの湿潤オゾンによる除去

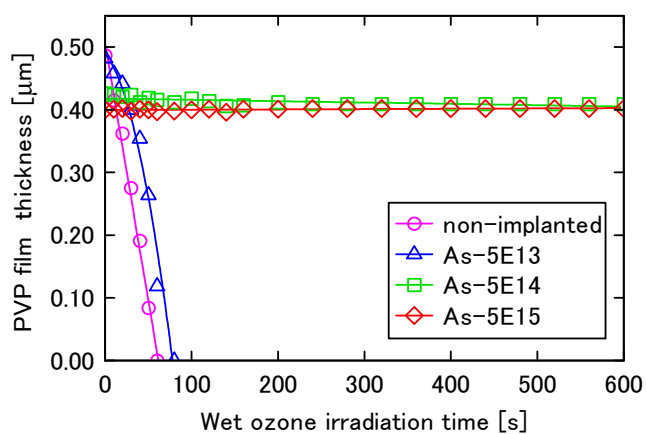
図 6.24 に異なるイオン注入量で B, P 及び As イオンが注入された PVP の湿潤オゾンによる除去を示す. イオン注入量の増加にしたがって PVP は除去されにくくなり, $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ のイオン注入量の PVP は除去できなかった. また, イオン注入量の増加にしたがって PVP 除去速度は低下し, $5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ では $0.49 \mu\text{m}/\text{min}$, $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ は $0.12 \mu\text{m}/\text{min}$ であった. P イオンが注入された PVP では, イオン注入量の増加にしたがって除去されにくくなり, 5×10^{14} , $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ においては完全に除去できなかった. また, P イオンが $5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 注入された PVP の除去速度は $0.48 \mu\text{m}/\text{min}$ であった. As イオンが注入された PVP は, B, P イオンが注入された PVP と同様にイオン注入量の増加にしたがって除去されにくくなり, 5×10^{14} , $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ は完全に除去できなかった. また, As イオンが $5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 注入された PVP の除去速度は $0.36 \mu\text{m}/\text{min}$ であった. これらの結果は, イオン注入量の増加にしたがってオゾンと反応する PVP のベンゼン環及びヒドロキシル基(OH 基)が変質し, 湿潤オゾンによるイオン注入 PVP の除去性が低下したためと考えられる.



(a) B イオン注入 PVP



(b) P イオン注入 PVP



(c) As イオン注入 PVP

図 6.24 異なるイオン注入量で注入された PVP の湿潤オゾンによる除去

注入イオン種で比較した場合、B イオンが注入された PVP が P 及び As イオンが注入された PVP に比べて容易に除去された。これは、SRIM2008 によるイオン注入シミュレーションの結果より、B は P, As と比較して軽いイオンのため PVP の深い部分まで注入される⁸⁾。そのため、同じイオン注入量の場合、B イオン注入 PVP の変質度合いは低くなるので B イオンが注入された PVP が速く除去されたと考えられる。

SIMS によるイオン注入されたポリビニルフェノール変質層の膜厚測定

図 6.25 に未注入 PVP の SIMS スペクトルを示す。この結果より、質量数 106, 120 及び 226 のイオンが強く検出され、これらは PVP 特有のイオンであると推定される(図 6.26)。イオン注入 PVP ではこれらの検出数を深さ方向に対してプロットした。図 6.27 に各種イオン注入 PVP の質量数 106, 120 及び 226 の深さ方向分析結果を示す。ここでは、イオンカウント数を総イオンカウント数で規格化した。また、質量数 40 はエッチングガスのアルゴン(Ar)であり、これが検出され始めた深さから Si 基板に達していると思われる。これらの結果より、イオン注入時のイオンの質量数大きくなるにしたがって変質層の厚みは減少し、B イオン注入 PVP の変質層厚みは 387 nm、P イオン注入 PVP は 232 nm で As イオン注入 PVP は 142 nm であった。これは、質量数の大きいイオンになるにしたがって PVP の表面にイオンが浅く注入されるためと考えられる。しかしながら、いずれのサンプルも同じ加速エネルギーで注入されているため変質の度合いは質量数の大きいイオンが高くなると考えられる。

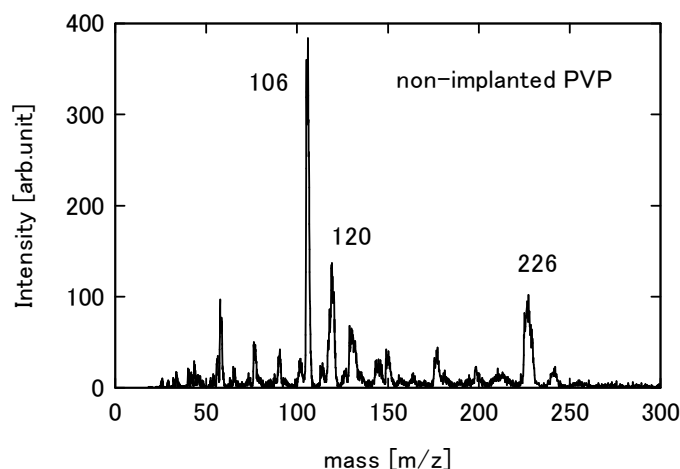


図 6.25 未注入 PVP の SIMS スペクトル

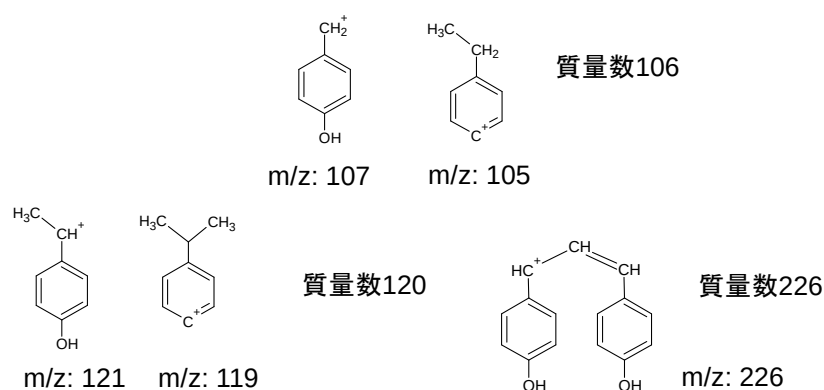


図 6.26 PVP の SIMS 測定におけるフラグメントイオン

FT-IR によるイオン注入された PVP の分光学的評価

図 6.28 に B イオンが注入された PVP の FT-IR スペクトルを示す．また，表 6.15 に未注入 PVP のフェノール性ヒドロキシル基(OH 基)含有率を 100% としたときの各イオン注入 PVP のベンゼン環及び OH 基含有率を示す．この結果より，いずれのイオン種においてもイオン注入量の増加にしたがってベンゼン環及び OH 基含有率は低下した．また，イオン種の違いでは質量数の大きいイオンになるに伴い，表面の変質度合いが増加すると考えられる．

FT-IR の結果より，湿潤オゾンにより除去可能なものと不可能なものの間で，ベンゼン環含有率はあまり変化がみられなかった．しかし，OH 基含有率は，除去可能なものと不可能なもので明確な違いがあり，P, As の 5×10^{14}

$/\text{cm}^2$ から急激に低下した。この結果は、ベンゼン環の結合解離エネルギーが 575.8 kJ/mol であるのに対し、ベンゼン環と OH 基の結合解離エネルギーは 360.0 kJ/mol であり、ベンゼン環と OH 基の結合が解離しやすいため妥当と言える^{10,11)}。したがって、イオン注入された PVP の湿潤オゾンによる除去性は、ベンゼン環の濃度よりも OH 基の濃度に依存すると考えられる。

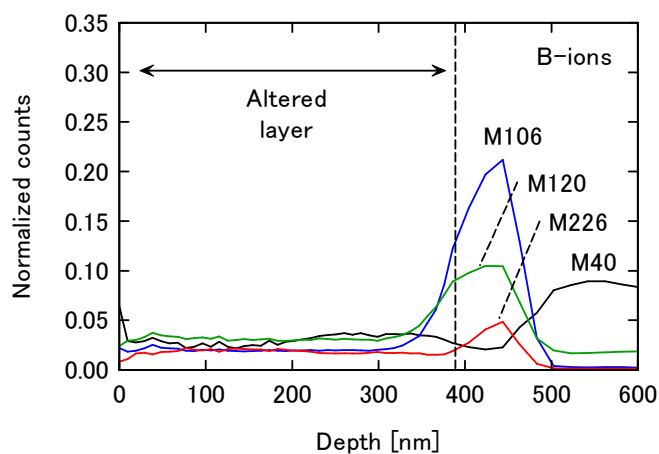
一方、オゾンとフェノール(OH 基含有)との反応活性化エネルギーは 39.7 kJ/mol であり、オゾンとベンゼン(OH 基無)との反応活性化エネルギーは 66.0 kJ/mol であった⁹⁾。すなわち、オゾンとベンゼン環との反応性は、OH 基含有のフェノールと比較して低いと言える。したがって、イオン注入された PVP 中の OH 基含有率が減少するにしたがって湿潤オゾンによる除去が困難になったと考えられる。

6.4 結言

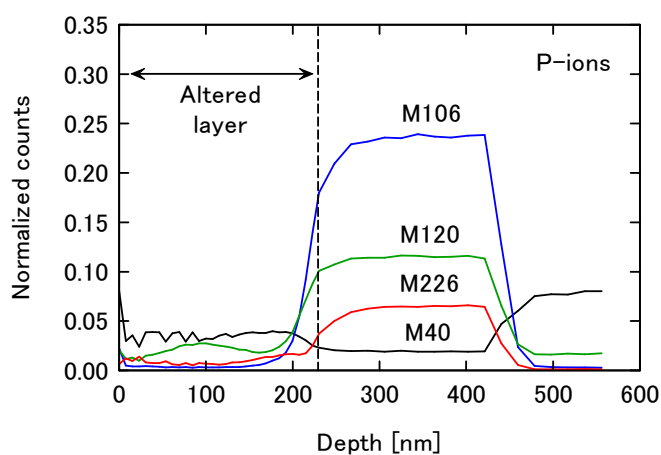
イオン注入条件(イオン種(B, P), イオン注入量(5×10^{13} , 5×10^{14} , $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$), 加速エネルギー(10, 70, 150keV))の異なるレジストの湿潤オゾンによる除去を行った。

イオン注入量の増加にしたがってレジストは除去されにくくなり、70keV で B イオンが $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 注入されたレジスト及び P イオンが $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$, $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 注入されたレジストは除去できなかった。これは、イオン注入量の増加にしたがってレジスト変質層の塑性変形硬さが増加し、レジストと湿潤オゾンとが反応しにくくなったため湿潤オゾンによる除去ができなかったと考えられる。また、注入イオン種で比較した場合、B イオン注入レジストが P イオン注入レジストよりも容易に除去された。これは、SRIM2008 によるイオン注入シミュレーション結果より、B イオンがレジストの奥深い部分まで入りこみ、イオンからレジストに与えられるエネルギーが分散するので、同じイオン注入量の場合、レジスト表面における変質の度合いが B イオンの場合、低くなるためと考えられる。

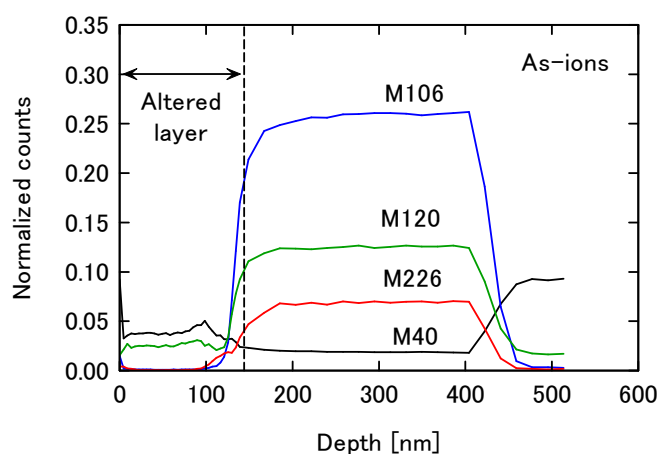
$5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ のイオン注入量で異なる加速エネルギーで B イオンが注入されたレジストの湿潤オゾンによる除去では、10, 70, 150keV の順でレジストは除去されにくくなり、150keV でイオン注入されたレジストは除去できなかった。 $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ のイオン注入量で異なる加速エネルギーで P イオンが



(a) B イオン注入 PVP



(b) P イオン注入 PVP



(c) As イオン注入 PVP

図 6.27 各種イオン注入 PVP の質量数 106, 120 及び 226 の
深さ方向分析結果

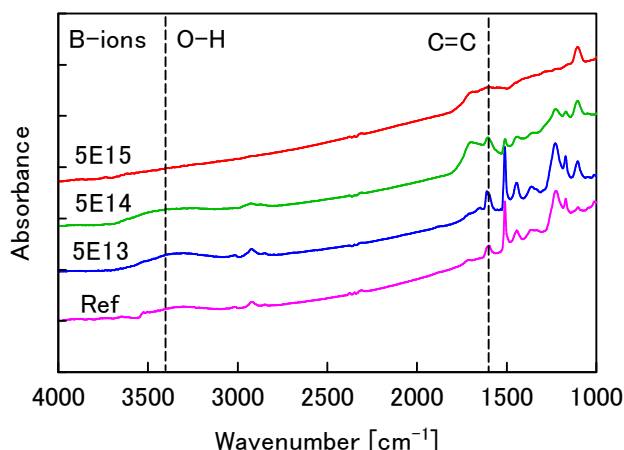


図 6.28 B イオンが注入された PVP の FT-IR スペクトル

表 6.15 未注入 PVP の OH 基含有率を 100% としたときの
各イオン注入 PVP のベンゼン環及び OH 基含有率

(a) フェノール性 OH 基

	$5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$	$5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$	$5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$
B ions	90%	75%	10%
P ions	90%	40%	5%
As ions	90%	40%	0%

(b) ベンゼン環

	$5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$	$5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$	$5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$
B ions	95%	85%	85%
P ions	85%	85%	70%
As ions	90%	50%	50%

注入されたレジストの除去性は、B イオンが注入されたレジストと同様に 10, 70, 150keV の順で除去されにくくなり、70keV, 150keV においては完全に除去できなかった。これは、加速エネルギーの増加にしたがってレジスト変質層の塑性変形硬さが増加し、湿潤オゾンとの反応が困難になったためと考えられる。

イオン注入レジストの断面 SEM 観察及び溶剤を用いたイオン注入レジスト変質層の剥離観察よりレジスト表面に変質層が確認され、加速エネルギー

の増加にしたがってレジスト全体に対する変質層の割合は増加した。

微小押し込み硬さ試験と湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去結果を比較すると塑性変形硬さが未注入レジストの 5 倍以上であると湿潤オゾンによる除去ができず、2 倍以下では未注入レジストとほぼ同様に除去可能であると言える。

高濃度湿潤オゾンを用いてレジストの高速除去及びイオン注入レジストの除去について検討した。B イオン注入レジストにおけるオゾン濃度が 30vol%，及び 10vol%のときの除去性の比較より、オゾン濃度が高くなることでレジスト除去時間は短くなった。オゾン濃度を 30vol%にすることにより、オゾン濃度が 10vol%では除去できなかった P, As イオン注入レジスト (5×10^{14} 個/cm²)の除去が可能となった。オゾン濃度が 30vol%での B, P, As イオン注入レジスト(加速エネルギー：70keV, 注入量： 5×10^{14} 個/cm²)の除去性は、B イオン注入レジストは表面からの溶解と界面からの剥離の両方であり、P, As イオン注入レジストは剥離のみであった。

湿潤オゾン方式を用いて、様々な条件でイオン注入されたポリビニルフェノール(PVP)の除去を行った。また、イオン注入 PVP 変質層の深さについて SIMS から検討し、湿潤オゾンとイオン注入 PVP との反応性について FT-IR から検討した。異なるイオン注入量で B, P 及び As イオンが注入された PVP の湿潤オゾンによる除去結果より、イオン注入量の増加にしたがって PVP のベンゼン環及び OH 基の変質割合が増加するため除去されにくくなったと言える。PVP に質量数の大きいイオンが注入されるにしたがって変質層の厚みは減少した。これは、質量数の大きいイオンになるにしたがって PVP の表面にイオンが集中するためと考えられる。しかしながら、いずれのサンプルも同じ加速エネルギーで注入されているため変質の割合は高いと考えられる。湿潤オゾンにより除去可能なものと不可であるものの間でイオン注入レジストが有するベンゼン環含有率がほぼ変化がないのに対し、OH 基含有率は除去可能なものと不可能なもので大きな違いがみられた。したがって、イオン注入 PVP の湿潤オゾンによる除去性は、ベンゼン環の濃度よりも OH 基の濃度に依存すると考えられる。

参考文献

- 1) Huynh, C.K.; Mitchener, J.C., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**(1991), 353.
- 2) 石橋健夫, 半導体・液晶ディスプレイフォトリソグラフィ技術ハンドブック, リアライズ理工センター(2006), pp310-312
- 3) 山岡亜夫, 半導体レジスト材料ハンドブック, シーエムシー(1996), p217
- 4) 山本雅史, 五十嵐壮紀, 河野昭彦, 堀邊英夫, 太田裕充, 柳 基典, 電子情報通信学会 C Vol. J93-C No.10 pp.353-359
- 5) M. Itano, F. W. Kern, Jr., M. Miyashita, and T. Ohmi, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, **6**(1993), 258.
- 6) J.F.Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, "SRIM, The Stopping and Range of ions in Matter", Lulu Press Co., Morrisville, NC, USA, 2008. (<http://www.srim.org>)
- 7) J. Matsuo, K. Ichiki, Y. Yamamoto, T. Seki and T. Aoki, *Surf. Interface Anal.* **44** (2012), 729.
- 8) M. Yamamoto, Y. Goto, T. Maruoka, H. Horibe, T. Miura, E. Kusano, and S. Tagawa, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009), H505.
- 9) M. F. A. Hendrickx, and C. Vinckier, *J. Phys. Chem. A*, **107**(2003), 7574.
- 10) 日本化学会編, 化学便覧 改訂4版, 丸善(1993), p. II -301
- 11) P.W. Atkins, アトキンス物理化学要論, 東京化学同人(1994), p.54

第7章

総括

半導体デバイス(IC, LSI)や液晶ディスプレイ(LCD)の製造では、レジストと呼ばれる感光性樹脂が用いられている。基板上に塗布したレジストを回路パターンが描かれたフォトマスクを通して露光し、現像することにより、レジスト上に集積回路のパターンが転写される。このレジストをマスクとして基板のエッチングやイオン注入が行われ、最終的に不要になったレジストを除去する。現在、レジスト除去工程では酸素プラズマアッシングや薬液(硫酸-過酸化水素水)が用いられている。酸素プラズマアッシングは高温プロセスで、薬液は高環境負荷であるという問題があり、これらを解決する新規なレジスト除去技術の開発が産業界で強く求められている。

本研究では、薬液フリーかつ低温プロセスである湿潤オゾン方式によるレジスト除去技術の高度化を目指した。この方式は、オゾンガスを温水にバブリングし生成した湿潤オゾンを大気圧下でレジストに照射するものである。オゾンはフッ素に次ぐ高い酸化還元電位を持ち、酸化力が高いため、酸素プラズマアッシングや薬液に替わる新規なレジスト除去方式になる見込みがあると言える。そこで筆者は、湿潤オゾンを用いたレジスト除去について湿潤オゾンの照射条件、湿潤オゾンとレジストとの反応メカニズム、さらにイオン注入されたレジストの除去性について詳細に検討した。

本論文は、第1章(序論)、第2章から第6章(本論)、第7章(総括)から構成されている。

第1章では、本論文の背景、レジストの光化学反応機構及び、目的及び構成について述べた。

第2章では、最適湿潤オゾン照射条件の検討について述べた。レジスト除去速度は湿潤オゾン方式の水分量に大きく影響され、最適量の水分を供給するための温度差(=湿潤オゾン温度-基板温度)の制御が非常に重要であることを実証した。条件の最適化により、半導体プロセスで要求される除去速度の約1.8倍(1.8 μ m/min)を達成し、さらに一般的なドライアッシング方式の

活性化エネルギーと比較し 10~20 kJ/mol 小さいことを明らかにした。

第3章では、化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去性と分光学的手法を用いた湿潤オゾンとポリマーとの反応メカニズムの解析について述べた。各露光波長用 (i 線(365 nm), KrF(248 nm), ArF(193 nm))レジストのベースポリマー(ノボラック樹脂, ポリビニルフェノール:PVP, ポリメタクリル酸メチル:PMMA)及びそれぞれに類似した化学構造のポリマー(cis-1,4-ポリイソプレン, ポリスチレン:PS, ポリ塩化ビニル:PVC)の湿潤オゾンによる除去反応を解析した。FT-IR 測定よりベンゼン環を主鎖に持つポリマーは主鎖の切断による分解反応, 側鎖にベンゼン環を持つポリマーはベンゼン環がカルボン酸に変化し, カルボン酸ポリマーとなることによって除去されたと言える。さらに, 湿潤オゾン方式では, 除去速度はポリマーの分子量に依存しないことを明らかにした。

第4章では、化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去を行い, FT-IR 及び in situ FT-IR により反応生成物とポリマー除去中のアウトガス分析からポリマーとレジストとの除去反応機構をさらに明らかにした。ノボラック樹脂は湿潤オゾンにより主鎖が低分子化され, カルボン酸を経て, 最終的に CO₂ などの低分子ガスにまで分解される。一方, PVP は側鎖のベンゼン環に湿潤オゾンが反応し, ポリマーはカルボキシル基を持つ水溶性ポリマー(ポリアクリル酸)に変化し, 副生成物のカルボン酸の一部はオゾンにより酸化され, CO₂ などの低分子ガスにまで分解される。

第5章では、イオン注入レジスト変質層の化学構造の解析結果について述べた。UV, XPS 及び FT-IR 測定よりヒドロキシル基のピーク強度は低下し, ベンゼン環由来のピーク強度が増加した。これより, レジスト変質層はポリマー中のヒドロキシル基が脱離し, 架橋した構造であるため除去が困難になることを初めて解明した。

第6章では、イオン注入条件(イオン種, 注入量, 加速エネルギー)の異なるレジストの湿潤オゾン方式による除去性について述べた。レジスト断面の SEM 観察や溶剤を用いたイオン注入レジストの剥離現象の観察より, イオン注入レジスト表面に変質層が存在することを明確にした。湿潤オゾンによるレジスト除去において, 注入量の増加($5 \times 10^{13} \rightarrow 5 \times 10^{14} \rightarrow 5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$)にしたがってレジスト表面の硬さが増加し, レジストは除去されにくくなった。注入量, 加速エネルギーを固定し, イオン種(ホウ素:B, リン:P)について比較し

た場合、B イオン注入レジストは P イオン注入レジストより容易に除去された。イオン注入シミュレーション(SRIM2008)結果より、B イオンは P イオンより軽く、レジストの奥深い部分まで注入される。この際、イオンがレジストに与えるエネルギーが分散するため、レジスト硬化の度合いは B イオン注入レジストの方が P イオン注入レジストに比べて低くなり、除去されやすくなったと推察される。注入イオン種、注入量を固定した場合、加速エネルギーの増加に伴い、レジスト除去は困難になった。これは加速エネルギーの増加にしたがってレジスト表面の硬さが増加したためであると言える。ただし、レジストの塑性変形硬さが未注入レジストの 2 倍以下であれば未注入レジストとほぼ同様に除去でき、また $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の高イオン注入量においても加速エネルギーが 3keV 程度であれば除去可能であることを明確にした。

第 2 章から第 6 章までを総括すると、ベンゼン環を主鎖または側鎖に持つポリマー(ノボラック樹脂, PVP)は湿潤オゾンによる除去が可能である。したがって、本方式は i 線用レジスト, KrF エキシマレーザー用レジストに適用可能である。また、現在開発中の EUV 用レジストも分子内にベンゼン環を持つため湿潤オゾンによる除去が可能と推察される。イオンが注入されたレジストは、150 keV の高加速エネルギーであってもイオン注入量が $5 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 程度であれば注入イオン種に関わらず除去可能であることを示した。さらに、実プロセスに近い 3 keV の加速エネルギーで高イオン注入量($1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$)の i 線用レジスト, KrF エキシマレーザー用レジストも加速エネルギーが 3 keV 程度であれば湿潤オゾンを用いて除去できることを解明した。

第 7 章は結論であり、以上 6 章で得られた知見についてまとめた。

本研究成果は、低環境負荷、かつ低温プロセスである湿潤オゾン方式の半導体デバイスや液晶ディスプレイ製造への適用性を実証したものであり、レジスト除去技術の発展に貢献できるものと期待する。

謝辞

本論文は、多くの方々にお力添え頂いた賜物です。ここに、筆者の深甚なる謝意を表します。

本研究の遂行に際し、終始懇篤なる御指導、御鞭撻を賜りました大澤 敏教授(主査)、堀邊 英夫 教授に心から謝意を表します。本研究の研究費用を負担していただきました独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)に甚大なる謝意を表します。素晴らしい研究環境をご提供下さいました金沢工業大学ものづくり研究所に深厚なる謝意を表します。

本論文の作成に際し、副査として懇切なる御指導を賜りました、金沢大学理工研究域 物質化学系 山岸 忠明 教授、金沢工業大学大学院 工学研究科 バイオ・化学専攻 露本 伊佐男 教授、同専攻 谷口 昌宏 教授、金沢工業大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻 前田 正彦 教授に深く感謝申し上げます。

オゾン発生装置及びin situ FT-IRをお借りするとともに原著論文に關しまして多大な御助言を賜りました岩谷産業株式会社 中央研究所 小池 国彦 理事、西村 宏 博士、古谷 政博 氏に深厚なる謝意を表します。微小押込み硬さ試験機をお借りしました、金沢工業大学大学院 工学研究科 バイオ・化学専攻 草野 英二 教授に深く感謝致します。さらに、本研究を遂行するにあたりご援助およびご協力をいただきました株式会社 明電舎 花倉 満 氏、三浦 敏徳 氏に感謝の意を表します。

大学在学中に御指導頂きました、大橋 憲太郎 教授、小松 優 教授、藤永 薫 教授、土佐 光司 教授、大嶋 俊一 講師、坂本 宗明 講師、渡辺 雄二郎 講師に心から謝意を表します。本研究に際して、実験遂行に惜しみない協力を頂いた金沢工業大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻 河野 昭彦 講師、山本雅史博士、五十嵐壮紀君、上田裕樹君、北井龍太君、佐藤翼君、龍田純君、筆谷友貴君、丸岡岳志君、宮川直子さん、ならびに大城浩徳君、加藤大輝君、川代 聡君、北野強也君、杉林敬太君、中尾昭和君、矢田賢治君、安形行広君に厚く感謝の意を表します。最後に心身共に支えて下さった両親、祖父母、妹に心から感謝いたします。

研究業績目録

【論文】

1. H. Horibe, M. Yamamoto, Y. Goto, T. Miura, and S. Tagawa, “Removal characteristics of resists having different chemical structures by using ozone and water”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**(2009), 026505.
2. Y. Goto, T. Maruoka, M. Yamamoto, H. Horibe, E. Kusano, T. Miura, M. Kekura, and S. Tagawa, “Removal of ion implanted resists with various acceleration energy levels using wet ozone”, *J. Photopolym Sci. Technol.*, **22** (2009), 321.
3. M. Yamamoto, Y. Goto, T. Maruoka, H. Horibe, T. Miura, E. Kusano, and S. Tagawa, “Removal of Ion-Implanted Photoresists Using Wet Ozone”, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(2009), H505.
4. Y. Goto, K. Kitano, T. Maruoka, M. Yamamoto, A. Kono, H. Horibe, and S. Tagawa, “Removal of polymers with various chemical structures using wet ozone”, *J. Photopolym Sci. Technol.*, **23**(2010), 417.
5. Y. Goto, Y. Angata, M. Igarashi, M. Yamamoto, T. Nobuta, T. Iida, A. Kono, and H. Horibe, “Study of the removal of ion-implanted resists using wet ozone”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012), 026504.
6. Y. Goto, Y. Angata, A. Kono, N. Makihiro, K. Koike, and H. Horibe, “Removal of ion-implanted resists using high concentration wet ozone”, *J. Photopolym Sci. Technol.*, **25** (2012), 445.
7. 後藤 洋介・船坂 知宏・山本 雅史・小池 国彦・堀邊 英夫, “湿润オゾンを用いたレジスト除去反応の活性化エネルギー評価”, 高分子論文集, **70** (2013), 295.
8. Y. Goto, Y. Angata, M. Yamamoto, T. Seki, J. Matsuo and H. Horibe, “Removal of ion implanted poly vinyl phenol using wet ozone”, *J. Photopolym Sci. Technol.*, **26**(2013), 467.

【発表】

国際学会

1. H.Horibe, M.Yamamoto, T.Maruoka, **Y.Goto**, A.Kono, I.Nishiyama, T.Sanada, T.Mashiko, and S.Tagawa, “Ion-implanted Resist Removal Using Atomic Hydrogen”, HWCVD6, France, **HW6-2**

国内発表

1. **後藤洋介**, 山本雅史, 堀邊英夫, 三浦敏徳, 花倉 満, 草野英二, 田川精一, “湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去”, 応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, **1D-01**
2. **後藤洋介**, 丸岡岳志, 山本雅史, 河野昭彦, 堀邊英夫, 草野英二, 三浦敏徳, 花倉満, 田川精一, “加速エネルギーを変えたイオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去(2)”, 第70回応用物理学会学術講演会(富山), **11a-ZF-10**
3. 河野昭彦, **後藤洋介**, 丸岡岳志, 安形行広, 堀邊英夫, 水谷文一, “Xe₂エキシマ UV 光によるレジスト除去”, 第71回応用物理学会学術講演会(長崎), **14p-ZA-5**
4. 安形行広, **後藤洋介**, 河野昭彦, 牧平尚久, 小池国彦, 堀邊英夫, “高濃度湿潤オゾンを用いたレジスト除去”, 平成22年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会(石川), **B-05**
5. 安形行広, **後藤洋介**, 河野昭彦, 牧平尚久, 小池国彦, 堀邊英夫, “高濃度湿潤オゾンによるフォトレジストの高速除去”, 第58回応用物理学関係連合講演会(神奈川), **24p-BA-9**
6. **後藤洋介**, 安形行広, 五十嵐壮紀, 山本雅史, 信田拓哉, 飯田貴之, 堀邊英夫, “湿潤オゾンによる加速エネルギーの異なるイオン注入レジストの除去性”, 第8回 Cat-CVD 研究会(石川), **P8**
7. 安形行広, **後藤洋介**, 船坂知宏, 河野昭彦, 牧平尚久, 小池国彦, 山岸忠明, 堀邊英夫, “環境に優しいポリマー除去技術について”, 第277回電気材料技術懇談会 若手研究発表会(大阪), **277-6**

8. 安形行広, 後藤洋介, 船坂知宏, 河野昭彦, 西村 宏, 牧平尚久, 小池国彦, 山岸忠明, 堀邊英夫, “湿潤オゾンによるポリマー除去の反応メカニズムの解明”, 平成 23 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会(石川), **18p-C-06**
9. 船坂知宏, 安形行広, 後藤洋介, 河野昭彦, 西村 宏, 牧平尚久, 小池国彦, 堀邊英夫, “湿潤オゾンを用いたレジスト除去に及ぼす基板温度及び湿潤オゾン温度の影響”, 平成 23 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会(石川), **18p-C-07**
10. 後藤洋介, 山本雅史, 河野昭彦, 堀邊英夫, “イオン注入レジストの構造解析”, 第 60 回高分子学会北陸支部学術講演会(金沢), **C-9**
11. 安形行広, 船坂知宏, 後藤洋介, 河野昭彦, 西村 宏, 古谷政博, 牧平尚久, 小池国彦, 山岸忠明, 堀邊英夫, “湿潤オゾンによるポリマー除去の反応メカニズムの解明(Ⅱ)”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会(東京), **16a-A5-9**
12. 後藤洋介, 山本雅史, 信田拓哉, 飯田貴之, 河野昭彦, 堀邊英夫, “イオン注入レジストの構造解析(2)”, 第 59 回応用物理学関係連合講演会(東京), **18p-A4-4**
13. 安形行広, 柄崎絵美, 後藤洋介, 高橋聖司, 小池国彦, 山岸忠明, 堀邊英夫, “湿潤オゾンによるポリマー除去の反応メカニズムの解明(Ⅲ)”, 平成 24 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会(富山), **16p-A-4**
14. 柄崎絵美, 安形行広, 後藤洋介, 高橋聖司, 小池国彦, 堀邊英夫, “湿潤オゾン方式によるレジスト除去時の金属薄膜へのダメージ”, 平成 24 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会(富山), **16p-A-6**
15. 後藤洋介, 安形行広, 柄崎絵美, 高橋聖司, 小池国彦, 山岸忠明, 堀邊英夫, “湿潤オゾンによるポリマー除去の反応メカニズムの解明(Ⅳ)”, 第 60 回応用物理学春季学術講演会(神奈川), **28p-G8-13**