

## オゾンマイクロバブルによるレジスト除去

### Photoresist Removal using Ozone Microbubble

金沢工大<sup>1</sup>, 岩谷産業(株)<sup>2</sup>, 大阪市大<sup>3</sup> 後藤洋介<sup>1</sup>, 北村 瞳<sup>1</sup>, ○西山 聖<sup>1</sup>,  
小池 国彦<sup>2</sup>, 堀邊 英夫<sup>3</sup>

Kanazawa Inst. of Tech.<sup>1</sup>, Iwatani Corp.<sup>2</sup>, Osaka City Univ.<sup>3</sup>, Yousuke Goto<sup>1</sup>, Hitomi Kitamura<sup>1</sup>,  
○Takashi Nishiyama<sup>1</sup>, Kunihiko Koike<sup>2</sup>, Hideo Horibe<sup>3</sup>

E-mail: tnishiyama@neptune.kanazawa-it.ac.jp

**諸言**: 半導体製造プロセスにおけるレジスト除去工程では、硫酸-過酸化水素水が大量に用いられている。薬液フリーな方式として酸素プラズマアッシングがあるが、基板を 250°C 程度まで加熱する高温プロセスである。そこで我々は、薬液フリー且つ常温でレジスト除去可能なオゾンマイクロバブルを用いたレジストの除去を試みた。図 1 に加圧溶解方式のオゾンマイクロバブル発生装置の概略を示す。本方式は、0.5MPa の高圧でオゾン水中に溶解させた後、急激に大気圧に解放することで過剰に溶解したオゾンマイクロバブルとして取り出すものである。マイクロバブルは通常の気泡と異なり水中で収縮して圧壊する際、反応性の高い水酸基ラジカルが発生すると言われている。本研究では、オゾンマイクロバブルによる化学構造の異なるポリマー及びイオン注入されたレジストの除去性について検討した。

**実験**: オゾンマイクロバブルによるポリマー除去では、オゾンマイクロバブル照射と膜厚測定を繰り返す。供給オゾンガス濃度は 300g/Nm<sup>3</sup>(14.5vol%)とした。オゾンマイクロバブル温度を 25°C とし、ノズル直下にサンプルを設置した。サンプルとしてクレゾールノボラック樹脂(Novolak resin), ポリビニルフェノール(PVP), 及びポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いた。これらを溶媒に溶解させ、Si 基板にスピンドーターにより、2000rpm, 20sec 回転塗布し、ホットプレートで 100°C, 1min プリベークしたものをサンプルとした。

**結果及び考察**: 図 2 にオゾンマイクロバブル照射時間とポリマー膜厚との関係を示す。この結果より、主鎖にベンゼン環を持つノボラック樹脂が最も高速で除去され、次に側鎖にベンゼン環を持つ PVP が除去された。ベンゼン環を持たない PMMA は除去できなかった。ポリマー除去速度はクレゾールノボラック樹脂が 0.63μm/min, PVP が 0.17μm/min, PMMA が 0.006μm/min であった。これはオゾンが炭素-炭素二重結合に優先的に反応し、クレゾールノボラック樹脂のベンゼン環がオゾン分解され、主鎖が切断し低分子化するためである。また、PVP は側鎖のベンゼン環がオゾンとの反応により親水性ポリマーであるポリアクリル酸に類似した構造に変化したと考えられる。この結果より、オゾンとポリマーとの反応が水酸基ラジカルとポリマーとの反応に比較してポリマー除去への影響が大きいと言える。また、70keV で B, P が 5E14 個/cm<sup>2</sup> 注入されたレジストも除去可能であり、B イオンが注入されたレジストが P イオンのものと比較して高速で除去された。

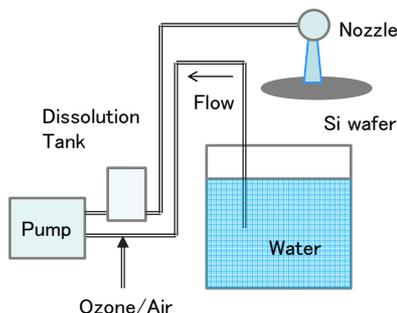


図 1 オゾンマイクロバブルによるレジスト除去装置の概要

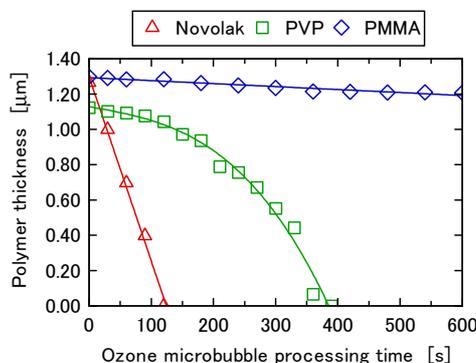


図 2 化学構造の異なるポリマーのオゾンマイクロバブルによる除去