

# 異なる化学構造を有するポリマー膜に対する 水プラズマアッシングプロセスの分光学的検討

## Spectroscopic Investigations in Water Plasma Ashing Process for Polymer Films with Different Chemical Structures

金沢大<sup>1</sup>, 大阪市大<sup>2</sup>

○鈴木 宏明<sup>1</sup>, 北野 卓也<sup>1</sup>, 塩田 有波<sup>1</sup>, 石島 達夫<sup>1</sup>, 田中 康規<sup>1</sup>, 上杉 喜彦<sup>1</sup>, 西山 聖<sup>2</sup>, 堀邊 英夫<sup>2</sup>  
Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, Osaka City Univ.<sup>2</sup>

○Hiroaki Suzuki<sup>1</sup>, Takuya Kitano<sup>1</sup>, Arufua Shiota<sup>1</sup>, Tatsuo Ishijima<sup>1</sup>, Yasunori Tanaka<sup>1</sup>, Yoshihiko Uesugi<sup>1</sup>,  
Takashi Nishiyama<sup>2</sup>, and Hideo Horibe<sup>2</sup>

Email: h-suzuki@stu.kanazawa-u.ac.jp, ishijima@ec.t.kanazawa-u.ac.jp

### 【研究背景】

半導体デバイス製造におけるレジスト除去は、微細パターン作製のためのフォトリソグラフィにおいて、必ず用いられる重要な工程の1つである。レジスト除去は前工程に応じて、薬液やプラズマを用いる手法に使い分けられている。我々は、水を原料ガスとして用いるマイクロ波励起水プラズマによるレジスト除去法の研究開発を進めている。本手法は、ウェハを水に直接接触させて高い冷却効果を持たせつつ、高密度プラズマをウェハ近傍で生成させることにより、極めて高いレジスト除去速度 ( $> 1 \mu\text{m}/\text{min}$ ) を実現できることが特徴である<sup>[1]</sup>。

現在、半導体デバイス製造プロセスでは、露光源に対応した異なる化学構造のレジスト膜が使用されている。本報では、ベースポリマーを変更した有機薄膜を作製し、水プラズマアッシングの除去特性を調査した。分光学的手法を用いて、レジスト除去メカニズムを検討したので報告する。

### 【水プラズマアッシング装置】

本研究で用いた実験装置を Fig. 1 に示す。角型石英を挿入し封止した矩形導波管を、円筒型 SUS 製チャンバーの上部に設置した。角型石英の先端に Si 製のスロットアンテナを設置した。スロットアンテナの幅は 0.5 mm、長さは 20 mm とした。SUS 製のチャンバー内の排気をスクロールポンプにより行なった。圧力を約 6 kPa とした。今回はウェハ近傍を水中でなく水蒸気雰囲気とした。これは、通常使用する水プラズマを用いるとプラズマ発光が水中気泡により揺動してしまうため、これを抑制するためである。矩形導波管を介して 2.45 GHz 無変調のマイクロ波をスロットアンテナに印加させて、水プラズマを生成した。マイクロ波電力は 130 W とした。プラズマ照射時間は 30 s とした。PVP (Poly vinyl phenol) および PMMA (Poly methyl methacrylate) のポリマー膜をスピコート塗布により作製した。膜厚は約 1.0  $\mu\text{m}$  であった。

### 【異なるポリマー膜に対する水プラズマアッシングの発光分光計測】

ポリマー膜の除去中におけるマイクロ波励起水プラズマの発光分光計測を行うために、光ファイバーロッド ( $\phi = 6 \text{ mm}$ ) をチャンバー側面から挿入した。ファイバーロッド端面とスロットアンテナ中心間の距離を 17 mm とし、ファイバーロッドの中心をスロットアンテナ下方 2 mm に配置した。分光器の露光時間を 50 ms とし、200 ms 間隔で発光スペクトルを取得した。水プラズマが生成された時刻を  $t = 0 \text{ s}$  とした。PVP, PMMA におけるプラズマ照射後  $t = 5.0 \text{ s}$  における発光スペクトルを Fig. 2 に示す。どちらのポリマー膜においても水由来の活性種である  $\text{H}_\beta$  (486.1 nm),  $\text{H}_\gamma$  (434.0 nm) および CO の発光スペクトル THE ÅNGSTRÖM SYSTEM ( $\text{B}^1\Sigma - \text{A}^1\Pi$ ) を観測した<sup>[2]</sup>。Fig. 3 に PVP, PMMA のポリマー膜に対する THE ÅNGSTRÖM SYSTEM  $\Delta v = -2$  (520 nm) の発光強度を最大値で規格化し、その経時変化を示す。プラズマ照射後の PVP および PMMA に対する CO 分子の発光強度は徐々に増加し、ほぼ同時刻 ( $t \sim 5 \text{ s}$ ) にて最大となった。また、発光強度が減少する時間スケールも、ほぼ同じであることがわかった。これより、PMMA と PVP のポリマー膜の炭素は、水プラズマにより生成された活性種等とほぼ同様の反応が生じ、CO 分子として脱離し気化することが示唆される。

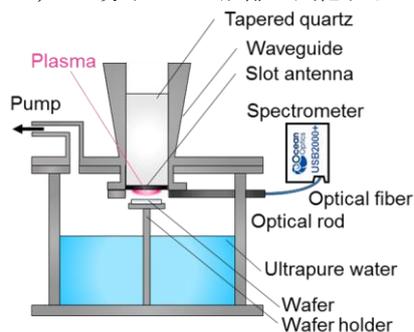


Fig. 1 Experimental setup of microwave excited water plasma with spectroscopic diagnosis.

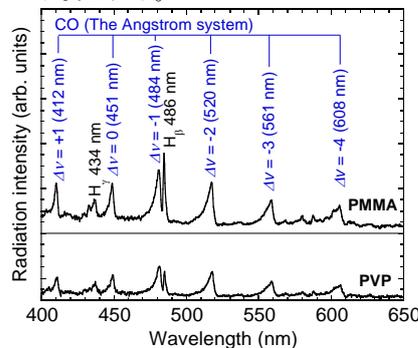


Fig. 2 Optical emission spectra from  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{H}_\gamma$  and CO molecules at  $t = 5.0 \text{ s}$  for PMMA and PVP.

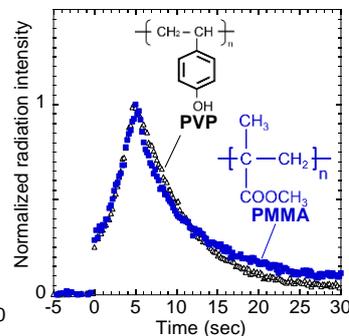


Fig. 3 Temporal variations of radiation intensity of CO ( $\Delta v = -2$ ) for PMMA and PVP.

### 【参考文献】

- [1] T. Ishijima, K. Nosaka, Y. Tanaka, Y. Uesugi, Y. Goto, and H. Horibe : Appl. Phys. Lett., **103**, 142101(2013).
- [2] Raymond T. Birge : Phys. Rev., **28**, 1157 (1926).