

高濃度オゾン水+エキシマ光併用による半導体レジスト洗浄システムの確立

浅野 俊之* 加藤 健* 濱田 博之** 金子 暁子** 阿部 豊** 藤森 憲** 池 昌俊***

1. はじめに

半導体製造過程におけるフォトリソグラフィ工程で用いられるフォトレジストは、最終的に不要となるため、洗浄除去する必要がある。現在この洗浄には、熱濃硫酸や過酸化水素水などの環境負荷が大きい薬液が用いられている。

近年これらの対策として、従来の洗浄に比べ環境負荷が小さく、時間の経過とともに無害な物質に変化する高濃度オゾン水を熱濃硫酸の代替として使用する方法が提案されている。しかし、現段階では熱濃硫酸に比べ、フォトレジストの除去速度は遅く、処理時間が長くなるため、特定のアプリケーションにしか適用されていない。

そこで、本法により高濃度オゾン水によるフォトレジストの除去速度を向上させるため、エキシマ光を照射した条件下で高濃度オゾン水を用いたレジスト除去方法を提案している。高濃度オゾン水とエキシマ光を併用することにより、フォトレジストの除去量が向上するという結果が得られている。

本研究では、高濃度オゾン水とエキシマ光によるフォトレジスト洗浄のプロセスを確認するために、オゾン水にエキシマ光が照射されることで生成される OH ラジカルの影響を調べた。過酸化水素水とフォトレジストを反応させ、その前後のフォトレジスト表面の化学状態を X 線光電子分光法 (以下 XPS と略す) で解析した。これに基づき、レジストの洗浄除去プロセスについて評価した。

2. 実験

本実験における実験装置を図 1 に示す。実験手順は、シリコン基盤表面上にフォトレジストを均一に塗布し試験片を作製する。この試験片表面のフォトレジストに一定時間過酸化水素水 (和光純薬工業製、濃度 35%) を注水し、エキシマ光 (222 nm, 8 mW/cm²) をシリコン基板上部より照射する。過酸化水素水とエキシマ光の反応より OH ラジカルが生成され、生成した OH ラジカルとフォトレジストを反応させる。その後、未処理のフォトレジストおよび過酸化水素水とエキシマ光処理のフォトレジストを XPS 解析し、その結果を比較することで、フォトレジスト表面の化学変化を確認する。

シリコン基盤を 30 rpm で回転させ、過酸化水素水を平均流量 0.12 L/min. で 150 秒間回転するシリコン基盤上の中心付近に注入した。

実験にあたっては、直径 200 mm (8 inch wafer) のシリコン基盤上にフォトレジストを塗布することで試験片を作製した。フォトレジストにはノボラック樹脂と感光剤となるスルホン酸誘導体等から構成される i

線型フォトレジスト THMR-iP3300HP (東京応化工業製) を用い、初期膜厚を 10000 Å とした。

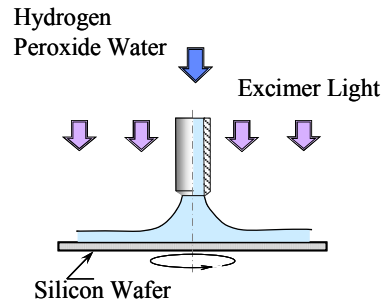
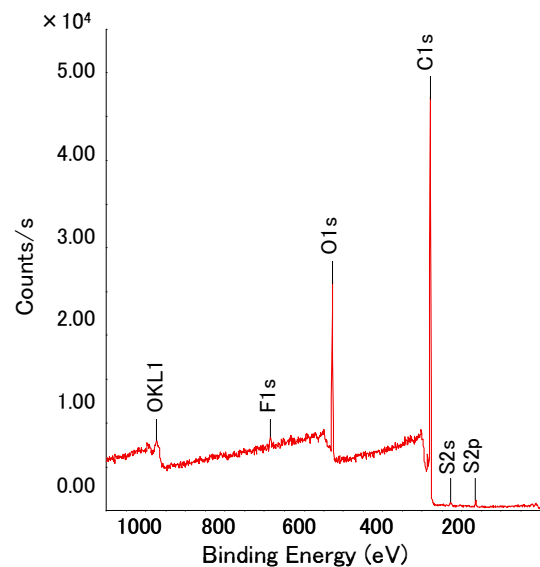


図 1 実験装置

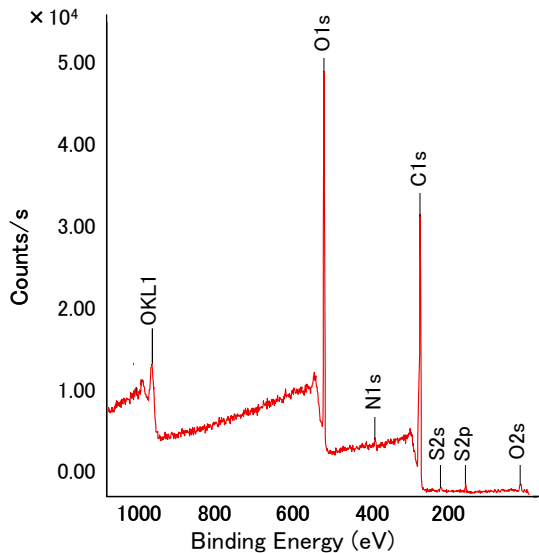
3. 実験結果

XPS 解析による Wide Scan を図 2 に示す。過酸化水素水とエキシマ光処理前後では、フォトレジスト表面の酸素の含有量が 2 倍になっていることがわかった。これより、フォトレジスト表面が酸化していることが確認できる。図 3 に炭素の Peak Fitting を示す。過酸化水素水とエキシマ光処理の前では、炭素-酸素単結合しか見られないが、処理後では炭素-酸素二重結合、カルボキシル基が生成されていることがわかる。図 4 に酸素の Peak Fitting を示す。過酸化水素水とエキシマ光処理することで、炭素-酸素二重結合が生成され、炭素-酸素単結合との割合はほぼ同量であることがわかる。これにより、エキシマ光を照射することによって生成された OH ラジカルはフォトレジストと反応し、フォトレジストを酸化させる作用があることがわかった。



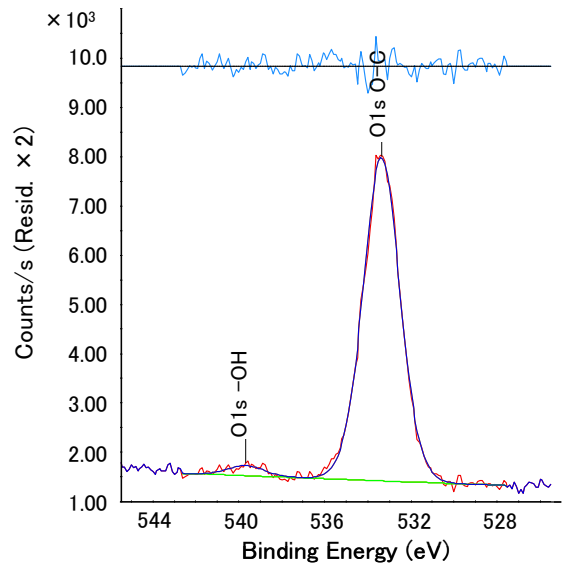
(a) 0 秒 処理前

図 2 処理前と処理後の基盤における XPS 解析結果

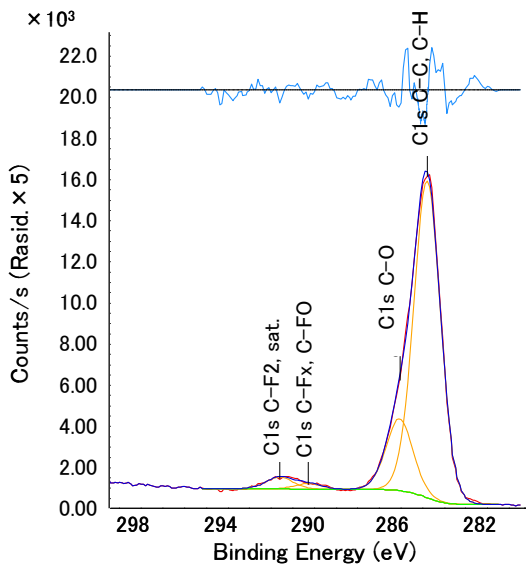


(b) 150 秒 処理後

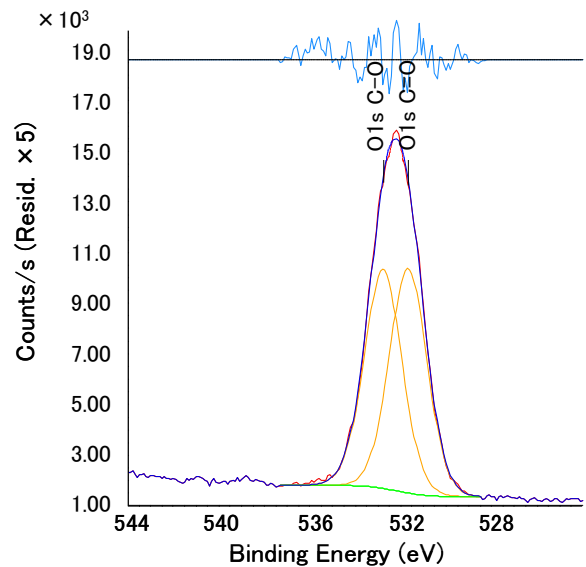
図 2 処理前と処理後の基盤における XPS 解析結果



(a) 0 秒 処理前

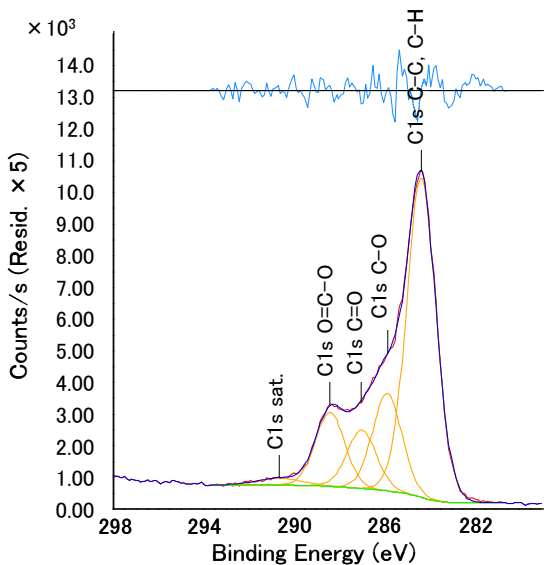


(a) 0 秒 処理前



(b) 150 秒 処理後

図 4 酸素のピークフィッティング



(b) 150 秒 処理後

図 3 炭素のピークフィッティング

4. まとめ

高濃度オゾン水とエキシマ照射を併用した場合に生じる OH ラジカルはフォトレジストを酸化させ、炭素-酸素の二重結合やカルボキシル基を生成することがわかった。高濃度オゾン水とエキシマ照射を併用した場合にフォトレジストの除去量が向上するのは、OH ラジカルによるフォトレジストの酸化が影響していると考えられる。

5. 参考文献

- 1) 八木崇宏, 阿部豊, 池昌俊, 藤森憲, 日本機械学会関東支部第 13 期総会講演会講演論文集, 21719, Page 253 – 254 (2007).