

高純度オゾンを用いたアッシング技術

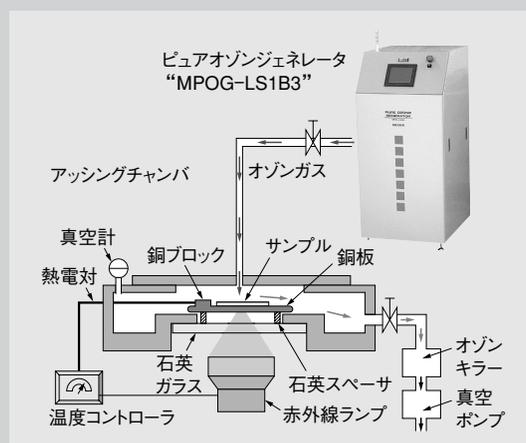
🔊 ピュアオゾン，アッシング，フォトレジスト

* 三浦敏徳 Toshinori Miura

* 花倉 満 Mitsuru Kekura

概要

当社ピュアオゾンジェネレータを利用した低ダメージのフォトレジストアッシングを検討している。オゾンを使用した方法では荷電粒子を含むプラズマを発生させる必要がないため、高性能化した半導体デバイスへの損傷を低く抑えることができる。今回、必要な場所以外でのオゾン分子の熱分解を抑制するため、サンプルのみを加熱する構造とし、ガス間の熱伝達の低い真空チャンバを試作した。その結果、広く使用されているノボラック系フォトレジストに対して、当社ピュアオゾンを使用した時5.6 μm /分のアッシングレートが得られ、従来のオゾンアッシング装置の10倍以上の高速処理を実現した。更に従来除去の難しかった高ドーズイオン注入後フォトレジストも除去できることを確認した。



アッシング装置模式図と
ピュアオゾンジェネレータ

1. ま え が き

半導体デバイス製造プロセスを始めとする微細加工技術では、様々な材質からなる薄膜をフォトリソグラフィと呼ばれる写真印刷技術を応用した方法で加工し、半導体層・配線層・絶縁層からなる多層構造を形成する。超LSIなどの最先端デバイスでは20数回にも及ぶフォトリソグラフィ工程を経るものもある。この工程ではフォトレジストと呼ばれる感光性樹脂を用い、これを加工したい薄膜などのついた基板上に塗布する。次に配線パターンなどが描かれたガラスマスクを介して光を当てることによってパターンを転写する。更にこのフォトレジストをマスクとして、下地の薄膜と反応する薬品やガスで処理することで、薄膜をガラスマスク上のパターンと同じ形に加工する。このガスは真空中でプラズマ化して用いることが多い。

ここで、パターン状に加工した薄膜上にはマスクとして用いたフォトレジストが残っているため、これを除去する必要がある。そこで、プラズマ化した酸素ガスによるアッシング（灰化）と呼ばれる除去方法が広く利用されている。また、処理面積の広いFPD（Flat Panel Display）などの加工ではアミン系有機溶剤が利用される。しかし、有機溶剤の多用は作業員への健康被害のほか、地球環境への影響も懸念され、更に高コストとなるため使用を抑える傾向にある¹⁾。

一方、プラズマによるアッシングでは、電子やイオンを含む高エネルギー粒子が薄膜へ影響を及ぼし、微細化したデバイスの電気特性に致命的な欠陥を発生させるプラズマダメージの問題がある。この影響軽減のために、処理する基板から離れた位置でプラズマを発生させ、電荷を持たない中性ラジカルのみを基板上へ導き反応させる試みがな

*基盤技術研究所 高純度オゾン研究部

されている。しかしこの方法はアッシングレートが低く、完全なダメージフリーは達成できていない⁽²⁾。

これ以外に、プラズマを用いない方法としてオゾンを用いたアッシングがあるが、この方法でも除去速度の低さと制御性の課題から十分な効果が得られていない。

この原因として、工業用に利用されるオゾン発生器では最高でも十数%程度のオゾン濃度しか得られないことが挙げられる。また、これらオゾン発生器には放電式のものが多く用いられるため、重金属などの不純物が含まれている可能性があり、半導体分野への普及を阻む一因となっている。

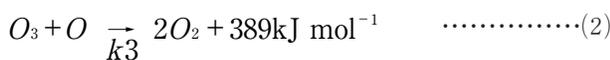
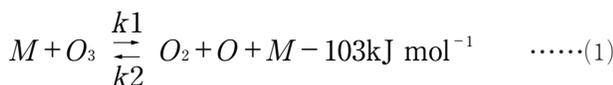
これらオゾンアッシングに対する問題を解消するため、ほぼ100%のオゾンガスが得られる当社ピュアオゾンジェネレータを使用し、オゾンの特性を生かしたアッシング処理チャンバを試作・検討したので本稿で紹介する。

2. アッシング実験

2.1 処理装置

従来のオゾンアッシング装置では、放電式オゾンナイザから発生したオゾンと酸素の混合ガスを大気圧で処理容器に導き、UV光を照射しながら加熱された基板上的フォトレジストをアッシングする方式が多い。この方式は真空ポンプを用いず装置が簡便になるが、オゾンが漏れる恐れがある。

ここでオゾンは加熱により容易に分解し、その反応は式(1)と(2)で表される⁽³⁾⁽⁴⁾。



$$k_1 = 4.61 \times 10^{12} \exp(-10^5/RT) [\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}] \quad \dots(3)$$

$$k_2 = 6.00 \times 10^7 \exp(2512/RT) [\text{Lmol}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad \dots(4)$$

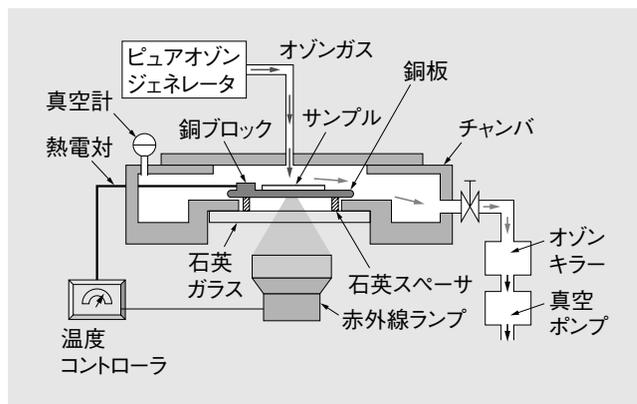
$$k_3 = 2.96 \times 10^{10} \exp(-25120/RT) [\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}] \quad \dots(5)$$

Mは第三体、O₃はオゾン分子、O₂は酸素分子、Oは原子状酸素、k₁~k₃は各反応の速度定数を示したものである。

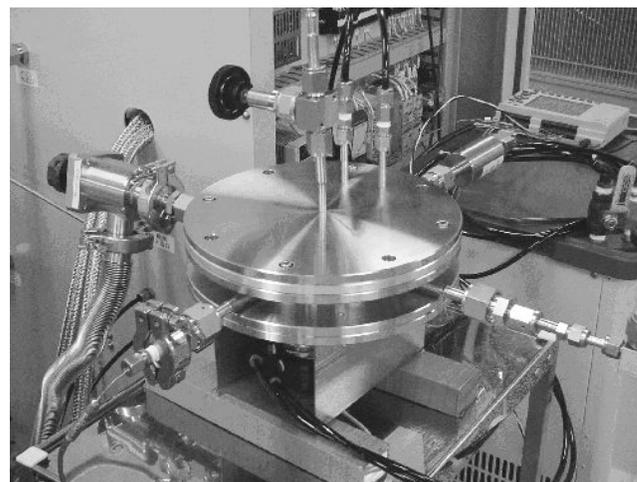
式(1)の反応で、吸熱により発生する原子状酸素

は、式(2)でオゾンと反応し、酸素分子に変わる。従来の大気圧処理では加熱した基板の熱が対流により基板から離れた場所まで到達する。このため基板に達するまでにオゾンが分解されて反応に寄与するオゾンの濃度が下がっていると考えられる。従ってオゾンガスを有効に使うためには加熱した基板表面近傍のみで分解を起こす必要がある。

そこで、今回オゾンアッシング用に試作した処理装置は基板からの熱伝達を抑えるためにアッシングチャンバ内を減圧する方式とした。第1図にアッシングチャンバの構造を、第2図に外観を示す。本装置では真空ポンプで減圧状態にされた実験チャンバ内に配置した銅板をチャンバの下部から石英ガラスを介して赤外線ランプにより加熱する。この時の温度は銅板上に置かれた銅ブロックに熱電対を取り付けてモニタし、温度が一定になるようにランプ強度を調節した。この銅板は石英



第1図 実験用アッシングチャンバの構造
本実験に用いたアッシングチャンバの断面模式図を示す。真空チャンバでサンプル以外への熱伝達を抑制した。



第2図 アッシングチャンバ外観
本実験に用いたアッシングチャンバの外観を示す。簡単な構成でアッシング処理ができる。

スパーサ上に置き熱絶縁した。このことによりチャンバ内壁への熱侵入を遮断，チャンバ温度を低温に保ちオゾン分子の熱分解を防いでいる。オゾンガスはチャンバ上部より導入し，ガス流がフォトレジスト付きサンプルに直接当たるように配置している。これによりオゾンは濃度の低下無しにサンプル表面に達し，フォトレジストとの反応に有効に使われる。チャンバ内での反応後，ガスは排気ポートに配置したオゾンキラーを通して無害化した後，真空ポンプにより外気に放出する。

オゾンガスの供給には，当社ピュアオゾンジェネレータ MPOG-LS1B3 (第3図) を用いた⁶⁾。本装置は工業的に広く用いられている放電式オゾナイザから発生するオゾン濃度が数vol%のオゾン・酸素混合ガスを，減圧下で-183℃ (90K) に冷却した容器内で液化する。この時，オゾンと酸素の蒸気圧差が3桁以上あるため，酸素ガスの大半は気体のままであるので排出して，液体オゾンのみを蓄積する。その後，数℃の加熱を行うことで残存酸素ガスを排出する。蓄積した液体オゾンは加熱によってガスとして取り出すことができ，この時のオゾンガスの平衡蒸気圧から濃度99vol%以上になっていることが確認できる。(ユースポイントでは90vol%以上を保っていることを確認している⁶⁾。)

本実験では，放電式オゾナイザで発生したオゾン約8vol%を含む酸素との混合ガスと，ピュアオ



第3図 ピュアオゾンジェネレータ MPOG-LS1B3
当社ピュアオゾンジェネレータ。本装置は研究用小形機である。

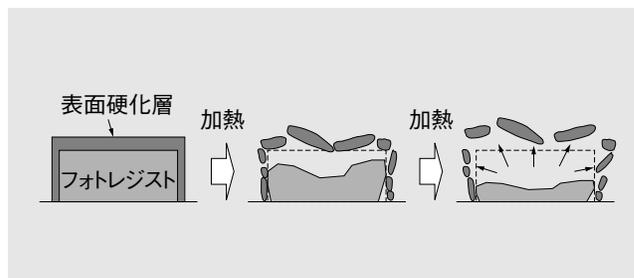
ゾンジェネレータによる約100%の高濃度オゾン(ピュアオゾン) ガスのアッシング効果を後述する従来法と比較した。

2.2 実験サンプル

フォトレジストとして東京応化工業(株)製OFPR-800を使用し，アッシング効果を検証した。本フォトレジストはノボラック樹脂を基材としたものでg線(波長436nm)に感度を持ち，最小パターン幅250nm程度までのデバイス製造で幅広く利用されている。サンプルは4インチシリコン基板上へ上記フォトレジストを約1.2μmの厚さに回転塗布した後，120℃で1分間のプリベークを行ったものをサイズ約1cm角に切り出して使用した。

また，半導体製造プロセスで形成される最も除去困難な高ドーズイオン注入後のフォトレジストへの効果も調べた。近年の半導体デバイスでは微細化に伴う抵抗増大による損失を低減するために，より多くのイオンを注入して低抵抗の半導体層を作る。注入するイオンの量が多くなるとマスクとして用いているフォトレジストの表面は変質し，硬化層を形成する。この表面硬化層は，真空中で200℃程度の加熱で下層の硬化していないフォトレジストからの脱ガスや熱膨張のためにひび割れ，はじき飛ばされる第4図のようなポッピングと呼ばれる現象を引き起こし，細かい粒子が基板だけでなく処理装置内部を汚染する。この硬化層は従来のアッシングだけでは除去できず，薬液洗浄やスクラブ洗浄など，物理的方法も取り入れた後処理が行われることが多い。また，処理チャンバも短周期でのメンテナンスが必要となる。

この高ドーズイオン注入後のフォトレジストの除去を検討するため，イオン注入後のフォトレジスト試料として，厚さ約0.5μmのフォトレジスト



第4図 ポッピング現象

高ドーズイオン注入フォトレジストでは表面が硬化している。これを熱処理することで内部の未硬化層からのガスが硬化層の下に充填し，内圧の上昇によって硬化層を吹き飛ばす。

にP（燐）を加速電圧50keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 注入したサンプルを用いた。

2.3 アッシング処理条件

前記サンプルを第1図の銅板上に載置し、真空排気後、赤外線ランプで約 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱・昇温、所望の温度になった時点でオゾンガスを供給した。イオン注入していないサンプルでは、オゾン供給時間は0.2分間とし、処理条件は圧力300Pa、温度は $150 \sim 400^\circ\text{C}$ で実験した。

また、比較のため広く工業的に利用される放電式オゾナイザから発生する約8vol%のオゾンガスを用いて、同じ条件でアッシングレートを算出し、濃度による違いを検証した。

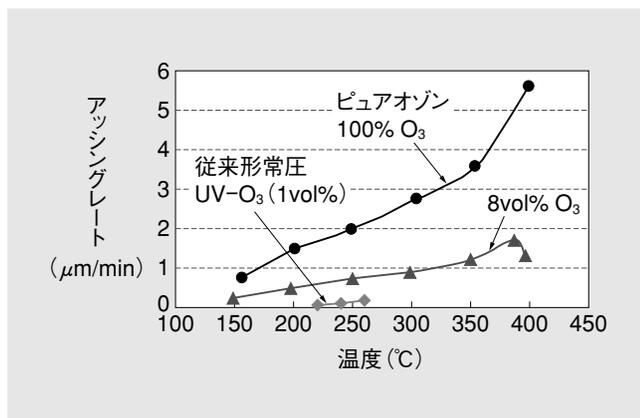
更に、従来のオゾンアッシング法として、大気圧でのUVオゾン処理装置（オゾン濃度約1vol%）を用い、 $220 \sim 260^\circ\text{C}$ の処理を行って比較した。

高ドーズイオン注入後のフォトレジストのアッシング処理の条件は3.2項に記す。

3. 結果及び考察

3.1 アッシングレートの比較

第5図にアッシングレートのサンプル温度依存性を示す。これから、高温になる程、また、全温度域で濃度が高い程アッシングレートが高くなっていることが分かる。8vol%のオゾンでは 400°C でのアッシングレートが若干下がっているが、反応に寄与するオゾンの量が足りなくなっているためであり、十分なオゾンがあれば上昇すると考えられる。最大アッシングレートはピュアオゾンで $5.6 \mu\text{m}/\text{min}$ 、8vol%オゾンで $1.7 \mu\text{m}/\text{min}$ であった。



第5図 アッシングレートの温度依存性

従来形UV-O₃アッシングに比べて、本実験装置による8vol% O₃が、更にはピュアオゾン（約100% O₃）の方がより速いアッシングレートを示す。

約100%のピュアオゾンでは、従来法として併記した従来形常圧UV-O₃の値より10倍以上、8vol%オゾンでも3倍以上にレートが向上している。

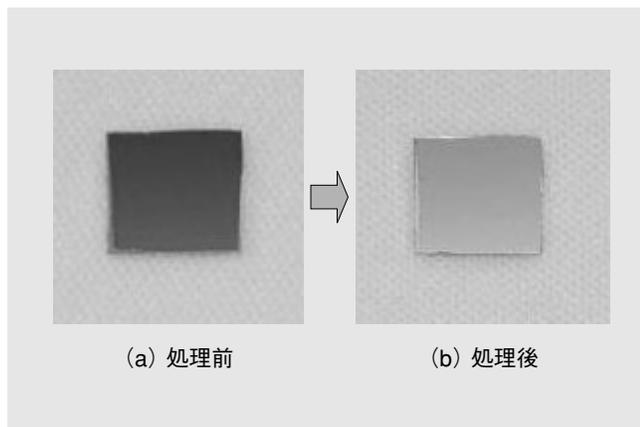
前記式(3)~(5)で表される式(1)及び(2)の反応速度定数 $k_1 \sim k_3$ から、 250°C 程度以上で k_3 のオゾンの分解反応が支配的となる。式(1)の k_1 の反応は、吸熱反応であることから温度の高いサンプル付近で起きていると考えられ、ここで発生する原子状酸素はオゾンより強い酸化力を示し、フォトレジストとの反応に寄与していると考えられる。更にサンプルへオゾンガスを吹き付けることで、常に原子状酸素の数よりオゾン分子数が多くなり、継続的にオゾンの分解反応が進行する。これに加えて真空ポンプで排気を行うことにより、アッシング反応を阻害する生成物の炭酸ガスや水分子に加えて式(2)のオゾン分解により発生する酸素分子も排除している。

一方、大気圧UVオゾンアッシングでは対流熱伝達を伴っているため、式(1)の分解反応は広範囲に及ぶと考えられ、更にUVのアシストによる原子状酸素の供給も加わる。従って、式(2)の反応も広範囲で進み、全体的に酸素分子の数が多くなっていると考えられる。

このように、ピュアオゾンジェネレータと減圧式試作チャンバを用いることで原子状酸素を有効に使うことができ、従来よりも高速なアッシングレートを達成できた。

3.2 イオン注入後フォトレジストのアッシング

次に、前記イオン注入後のフォトレジストの除去に対し、高いアッシングレートを示した 400°C の条件で、ピュアオゾンガスでの処理を試みた。処理時間は3分とした。処理前後の写真を第6図(a)及び(b)に示す。第6図(a)ではサンプル（シリコン試験片）上にフォトレジストが存在しているが、第6図(b)では下地シリコンの色が見えており、除去できていることが確認できた。この処理では、オゾンガス導入前の昇温過程でポッピングが起こりパーティクルが発生しているが、本アッシング処理によりサンプル上のフォトレジストはパーティクルも含めて除去できている。チャンバ内壁へのパーティクル付着もほとんど認められず、チャンバのメンテナンス周期も従来より長くできると思われる。



第6図 イオン注入後のフォトレジストのアッシング
イオン注入により表面の硬化したフォトレジスト（左）をピュアオゾンにより残渣なく除去（右）できている。

4. む す び

当社では超高濃度のオゾンガス発生装置としてピュアオゾンジェネレータを開発し、研究用の小容量機から生産用の大容量で連続供給可能な装置までを製造・販売している。

本装置から供給される濃度100%のピュアオゾンガスは、反応性が強いいため、漏れた場合における外部への影響を防ぐため、減圧下での使用を推奨している。この使用法に合致した用途として半導体を始めとする微細加工、表面処理技術などで様々な用途に利用できる。

今回、フォトレジストのアッシング処理に焦点をあて、ピュアオゾンガスを適用した事例を紹介した。本稿では、専用のアッシング処理チャンバを試作し、ピュアオゾン及び一般的に使用される放電式オゾナイザで生成したオゾンガスについてアッシング性能を比較すると共に、従来行われてきたUVオゾンアッシングによる特性とも比較した。

この結果、一般に広く用いられているノボラック系樹脂からなるフォトレジストOFPR-800で、最大アッシングレート5.6 $\mu\text{m}/\text{min}$ （ピュアオゾン）と1.7 $\mu\text{m}/\text{min}$ （約8vol%オゾン）が得られ、従来のオゾンアッシングに比べて非常に高いアッシングレートを確認できた。更に、同様の処理を、最

も除去が困難な高ドーズイオン注入後のフォトレジストに適用した結果、ポッピングが発生するものの3分以内で除去できることを確認した。

従って、ピュアオゾンジェネレータを用いることでプラズマダメージの無いオゾンアッシングが、十分なアッシングレートと除去効果を持って達成できると考える。

《参考文献》

- (1) 堀邊英夫：「オゾンを用いたレジスト除去」、高濃度オゾン研究会第4回研究会予稿集，2006，pp.5～7
- (2) 塙哲郎：「アッシング技術と装置・材料」，2002半導体テクノロジー大全，電子ジャーナル，2002，p.319
- (3) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用，光琳，1996，p.87
- (4) M. Horvath, L. Bilitzky and J. Hutener: Ozone, Elsevier, Amsterdam, 1985, pp.37～39
- (5) 花倉ほか：「ピュアオゾンジェネレータ」，明電時報293号，2003/No.6，pp.46～49
- (6) T. Nishiguchi, et al.: “LARGE-CAPACITY, HIGH-PURITY OZONE GENERATOR FOR APPLICATION TO SEMICONDUCTOR DEVICE PROCESSES”, The ECS International Semiconductor Technology Conference (ITSC2001), 2001, pp.625～631

《執筆者紹介》



三浦敏徳 Toshinori Miura
高純度オゾン発生装置及び関連技術の開発に従事



花倉 満 Mitsuru Kekura
高純度オゾン発生装置及び関連技術の開発に従事