

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04273

研究課題名(和文) 半導体製造での環境負荷低減を目指したレーザーを用いた高効率レジスト剥離技術の開発

研究課題名(英文) Development of high performance resist removal technique using laser irradiation for environmental load reduction in semiconductor production

研究代表者

神村 共住 (Kamimura, Tomosumi)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：40353338

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：薬液・廃液処理が不要な新たな低環境負荷レジスト除去技術を提供するため、水中でレーザーを照射することによりレジストを剥離する新しいレジスト除去技術を開発した。本研究では、水中レーザー照射におけるレジスト剥離メカニズムについて解明した。さらに、レーザー照射後にオゾン水技術を用いることにより、レーザー照射によって生じた剥離、及び割れた部分にオゾン水を浸透させ、レジスト表面、剥離・割れたレジスト側面、シリコンウェハー・レジスト界面からの3次元的なレジスト除去に成功した。これららの成果は当該技術の実用化に向けた剥離速度の向上に期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レジスト剥離技術として用いられている手法はレジスト表面から除去を行うが、レーザーを用いた本開発技術ではSiウェハーとレジスト界面から剥離させる全く新しい技術である。水中環境でのみ高効率に剥離可能なメカニズムが解明できたことにより、その他のレジスト材料への応用などが期待できる。また、レーザー照射後にマイクロバブルを含むオゾン水のかけ流し処理を組み合わせることによって実用化に不可欠な剥離速度の向上も可能である。今後、MEMS製造技術、基板上に高密着された様々な高機能性コーティング膜の剥離にも応用でき、我が国の産業競争力を高める基礎技術としても活かすことができる。

研究成果の概要(英文)： The pulsed laser irradiation in the water can improve the resist stripping effect when compared with that of the normal atmosphere irradiation. The resist removal phenomenon was analyzed by using a finite element (FE) method. As for the laser irradiation in the water, a large compressive stress of -10 MPa was confirmed inside the resist. The generation of this compression stress is important for starting the resist stripping process. High-speed laser imaging system was also used to analyze the resist stripping phenomenon.

High-speed resist stripping was evaluated by using an ozone water technology after laser irradiation. The gravity-feed irrigation disposal of ozone water with the microbubble, the stripping site was enlarged to 1.57 times after three minutes. The gravity-feed irrigation of the ozone water after laser irradiation is effective for the realization of the high-speed resist stripping.

研究分野：レーザー工学

キーワード：レーザー照射 レジスト剥離 高速イメージング 有限要素法解析 オゾンマイクロバブル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポジ型レジストを用いた Si 半導体デバイスの製造工程の内、レジストプロセスは、“レジスト塗布”、“パターニング(露光/現像)”、“イオン注入”、“レジスト除去”、“洗浄”等で構成されている。この中の“レジスト除去”工程では、薬液方式が一般的で、アルカリ水溶液、硫酸・過酸化水素水、アミン系有機溶剤などの環境負荷の大きい薬液が大量に使用されている。そのため、環境負荷の低減や薬液コストおよびその廃液処理に基づくコストの削減が大きな課題となっており、薬液フリーで且つデバイス品質を低下させない新しいレジスト除去技術の開発が不可欠である。

新しいレジスト除去技術としてオゾンマイクロバブル水による酸化、原子状水素による還元などの方法が研究されているが、除去速度、高イオン注入密度基板の対応などでいくつかの課題が残されている。一方、レーザー照射を用いた手法では光学的に透明なレジストを剥離することは実現できていなかったが、水中でレーザー照射することで、Si ウェハーへのエネルギー吸収、レジスト-水界面による剥離効率向上効果に着目し、照射レーザー光に対して光学的に透明なポジ型 i 線レジストを世界で初めて剥離可能にしている。既存の実用化されているレジスト剥離工程と比べ低コスト・低環境負荷の剥離処理の実現が見込める。実用化に向けた剥離速度の向上のためにはレジスト剥離メカニズムの解明が必要となっている。

2. 研究の目的

本研究では、フォトンコストが安価な可視から赤外波長を用いて高効率で安定したレジスト剥離技術を確立するために、以下の2つの課題に取り組む。

- (1) 水中レーザー照射におけるレジスト剥離メカニズムの解明と高効率化
- (2) レーザー照射後にオゾンマイクロバブル水を用いた高速レジスト剥離の実現

3. 研究の方法

初年度は、水中レーザー照射条件下での高効率レジスト剥離のメカニズム解明を行うため、有限要素法を用いて Si ウェハー・レジスト膜・大気あるいは水で構成される解析モデルを構築して、波長 532 nm、パルス幅 8 ns のレーザー照射後の温度、変位、応力の解析を行った。大気中、水中といった照射環境による違いについても検証した。

次年度は、水中レーザー照射条件下でのレジスト剥離現象の高速イメージングを行った。高速時間領域における実際のレジストの剥離状態の変化はイメージインテシファイア付きの CCD カメラ、またレーザーフラッシュ法を用いて約 3 度方向から拡大して詳細に観察して剥離過程を明らかにした。これにより、Si ウェハーにレーザーによる損傷を発生せずレジストのみ効率的に剥離可能な照射条件範囲を示した。

最終年度は、高速レジスト剥離の実現に向けて、レーザー照射後にオゾン水技術を用いることにより、レーザー照射によって生じた剥離、及び割れた部分にオゾン水を浸透させ、レジスト表面、剥離・割れたレジスト側面、シリコンウェハー・レジスト界面など 3 次元的なレジスト除去を行った。

4. 研究成果

有限要素法を用いてレーザー照射後からの温度、変位、応力について解析し、さらに剥離開始直後からは高速イメージングカメラを用いた剥離過程の時間分解観察を行い、水中レーザー照射におけるレジスト剥離メカニズムの解明に成功した。

有限要素法による解析結果では、図 1(a)に示すように水中環境でのみ照射後 5 ns で約 -10 MPa の大きな圧縮応力が発生している。これは、レーザー照射での急激な温度上昇に伴い Si ウェハーがレジスト膜方向に熱膨張するが、水中環境下ではレジスト表面上の水が壁の様に振る舞いレジストの変位を妨げるためである。大気中ではレジスト表面が大気方向に変位できるため図 1(b)に示すようにレジスト膜内には全く圧縮応力が発生しないことが示された。

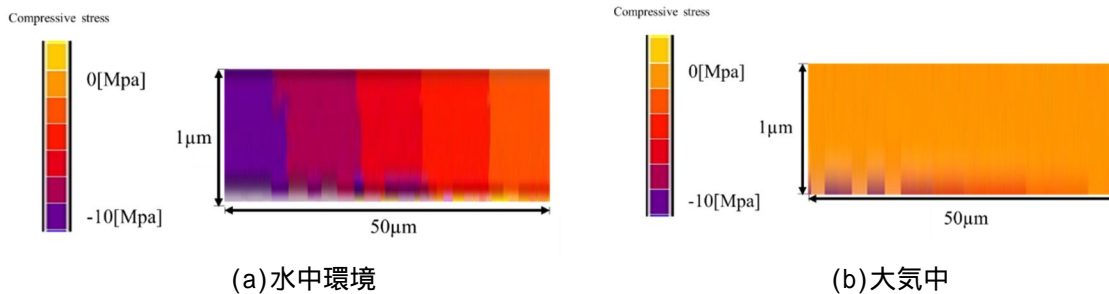


図 1. レーザー照射直後のレジスト内部の応力分布

次に、高速イメージングカメラ、またはレーザーフラッシュ法を用いた剥離過程の時間分解観察では、シリコンウェハー・レジスト界面に対して約 3 度方向から拡大して詳細に観察して剥離過程を明らかにした。図 2(a)に示すレーザー照射 50 ns 後ではレジストの変形だけではなく既に Si ウェハーからレジストの剥離が始まっていることを初めて確認した。その後、ゆっくりと剥離にともない剥離片が Si ウェハーから離れていくが、図 2(b)、(c)に示す 0.1 μs から 10 μs までは観察画像上ではかなり緩やかに変化した。100 μs 程度時間が経過しても剥離した Si ウェハーの直上にとどまっている。大気中では剥離片が勢いよく飛散して 4 μs で観察画面上から見えなくなることから、水中環境下では初期の圧縮応力の発生だけでなく剥離による変位が水により妨げられて大気中より剥離現象に要する時間も長いことも明らかとなった。以上より、大気中と水中で異なるレジストの剥離過程の全てを観察し、レジスト剥離過程とメカニズムを解明した。

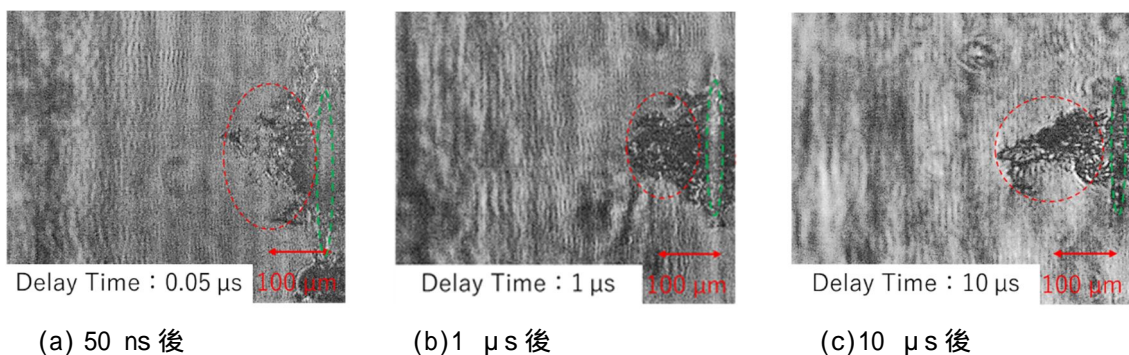


図 2. 高速イメージングを用いた水中環境下でのレジスト剥離過程

レーザー照射後にオゾン水技術を用いることにより、レーザー照射によって生じた剥離、及び割れた部分にオゾン水を浸透させ、レジスト表面、剥離・割れたレジスト側面、シリコンウェハー・レジスト界面など 3 次元的なレジスト除去に成功した。Si ウェハー上に塗布した i 線用ボジ型 DNQ / novolak レジストに、これまでに得られたレジストのみ効率的に剥離可能な照射条

件において 1.2 mm 間隔で直径約 100 μm のレジスト剥離個所を形成し、溶存オゾンガス濃度 36 mg/l のオゾン水中に置いた。オゾン水中へのつけ込み処理では 3 分後には剥離径は 1.16 倍、マイクロバブル有では 1.22 倍に拡大した(図 3)。時間の経過とともに飽和気味となりマイクロバブル有の条件でも 1.40 倍までしか除去が進まなかった。それに対して、オゾン水のかけ流し処理では、3 分後でも剥離径は 1.43 倍、マイクロバブル有では 1.57 倍まで拡大した。オゾンマイクロバブル水をかけ流すことにより、レーザー照射による剥離箇所から効果的に除去拡大できることが分った。一方で、オゾンマイクロバブル水によって広がった剥離箇所どうしがつながり連続的に除去を促進させるためにはレーザー照射間隔をかなり近接させなければならぬ課題についても明らかとなった。レーザー照射による剥離箇所の照射間隔は剥離箇所どうしがほぼ重なるような 150 μm ~ 250 μm 程度で高速レジスト剥離が実現できることが分った。

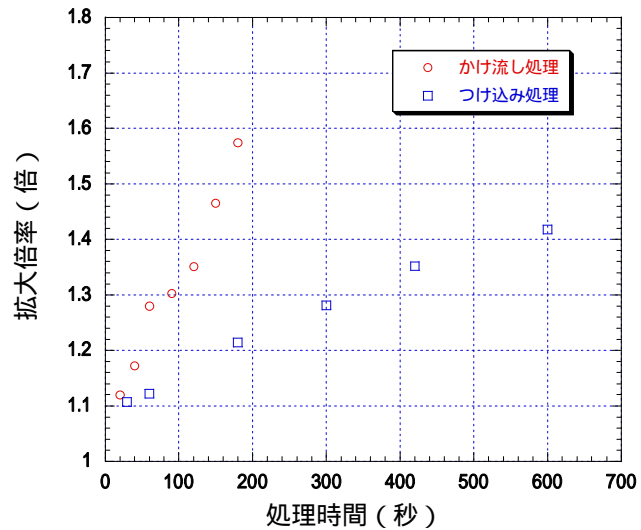


図 3. オゾン水処理でのマイクロバブルの効果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomosumi Kamimura, Naoki Nishioka, Yuji Umeda, Daichi Shima, Yusuke Funamoto, Yoshiyuki Harada, Masashi Yoshimura, Ryosuke Nakamura, and Hideo Horibe	4. 巻 32
2. 論文標題 A Comparison of Removal Phenomena in Photoresist Materials Using Laser Irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 603-607
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.32.603	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 神村 共住	4. 巻 1
2. 論文標題 レーザー照射を用いたレジスト剥離技術開発におけるレジスト剥離過程の可視化	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 真空ジャーナル	6. 最初と最後の頁 13-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 N. Nishioka, Y. Umeda, D. Shima, K. Ono, T. Kamimura, H. Horibe, M. Yoshimura, and R. Nakamura
2. 発表標題 Time-resolved imaging of photoresist stripping dynamics induced by laser irradiation
3. 学会等名 ALPS2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomosumi Kamimura, Naoki Nishioka, Yuji Umeda, Daichi Shima, Yusuke Funamoto, Yoshinori Harada, Masashi Yoshimura, Ryosuke Nakamura, Hideo Horibe
2. 発表標題 Comparison of removal phenomenon in photoresist material using laser irradiation
3. 学会等名 ICPST-36(2019)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西岡直樹、梅田悠史、船本裕介、島大地、倉前宏行、神村共住、堀邊英夫、吉村政志、中村亮介
2. 発表標題 時間分解解析を用いたレーザー照射によるレジスト剥離現象の解明
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西岡直樹、梅田悠史、船本裕介、島大地、神村共住、堀邊英夫、吉村政志、中村亮介
2. 発表標題 時間分解解析を用いたレーザー照射によるレジスト剥離現象の解明
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	堀邊 英夫 (Horibe Hideo) (00372243)	大阪市立大学・大学院工学研究科・教授 (24402)	
研究分担者	中村 亮介 (Nakamura Ryouzuke) (70379147)	埼玉大学・理工学研究科・非常勤研究員 (12401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------