特　集　記　事

イオンビーム照射レジストに対する湿潤オゾンによる除去

大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻　堀邊 英夫

We have investigated removal of the novolac resist, PVP into which B and P ions had been implanted with a dose of 5×10^{13} atoms/cm^2, 5×10^{14} atoms/cm^2, and 5×10^{15} atoms/cm^2 at acceleration energies of 10 keV, 70 keV, and 150 keV, using wet ozone. As the amount of ion implantation increased, the plastic deformation hardness of the resist altered layer increased, so it is considered that the resist became difficult to remove. The resist was hardly removed in the order of acceleration energy of 10 keV, 70 keV, and 150 keV. It is thought that the plastic deformation hardness of the resist alteration layer increased with the increase of acceleration energy. From the indentation hardness test and the removal result, when the plastic deformation hardness is more than 5 times that of the non-implanted resist, the implanted resist can not be removed by wet ozone, and when it is 2 times or less, almost the same as the non-implanted resist was removable. Using high concentration ozone, the resist removal time became shorter. By setting the ozone concentration to 30 vol%, it becomes possible to remove P and As ion implanted resists (70 keV, 5×10^{14} atoms/cm^2) which could not be removed with 10 vol%. Alteration degree of benzene ring and OH group of PVP increased with increasing amount of ion implantation, making it difficult to remove.

Keywords: resist remove, ion implantation resist, wet ozone, plastic deformation hardness

Remove of the ion beam irradiated resist by wet ozone
Hideo Horibe (*Department of Applied Chemistry and Bioengineering, Graduate School of Engineering, Osaka City University*),
〒558–8585 大阪市住吉区杉本 3–3–138
TEL: 06–6605–2981, E-mail: hhoribe@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

1　緒言

半導体や液晶ディスプレイ（LCD）製造では，p/n 型構造を作製するために最低でも 2 回のイオン注入が必要である．このとき，Si 基板上に作製した微細パターンに対して 13/15 族のイオン（B，P 等）が基板全体に注入され，マスクとなったレジストにもイオンが注入される．このイオン注入されたレジストは表面が変質し，除去が困難である[1]．現在，酸素プラズマアッシングと硫酸–過酸化水を組み合わせることで除去しているが，ここで使用される薬液は高価であり，大量に使用するため環境負荷が高いという課題がある．また，酸素プラズマアッシングは基板を 250 °C 程度まで加熱するため高温プロセスとなる．さらに，酸素プラズマアッシング除去では，レジストがはじけ飛ぶポッピングという現象が発生し，チャンバー汚染を引き起こす可能性がある[2]．これらの問題を解決するために，新規に開発した湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去を試みた．

現在のデバイス製造では，低加速エネルギー，高イオン注入量が求められている．0.1 μm 以下のパターンを作製する場合やアスペクト比が 5 を超えた場合は，パターン倒れが発生するため，パターンの微細化にともない薄膜のレジストが必要となる[3]．薄膜レジストに 150 keV などの高い加速エネルギーでイオンを注入した場合，マスクとなるべきレジストをイオンが貫通し基板にまで到達してしまうので，低加速のエネルギーで行う必要がある．さらに，素子の抵抗を低くするためにイオン注入量を高くする必要がある．

本論文では，イオン注入条件（イオン種，イオン注入量，加速エネルギー）をパラメータにイオン注入レジストに対する湿潤オゾンによる除去を行い，その除去性について微小押し込み硬さ試験から検討した．また，オゾン濃度が 30 vol%（従来 10 vol%）の高濃度湿潤オゾンを用いてレジストの除去を検討した．さらに，イオン注入されたポリビニルフェノール（PVP）の除去を行った．イオン注入された PVP 変質層の深さ

について二次イオン質量分析法（SIMS）から検討し，湿潤オゾンとイオン注入された PVP との化学反応性についてはフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）から検討した．

2　実験

2.1　イオン注入量を変えたレジストの除去性

2.1.1　イオン注入レジスト

イオン注入レジストは，ノボラック系ポジ型レジスト（AZ6112，AZ エレクトロニックマテリアルズ）にイオンを注入し作製した．レジストはスピンコーター（ACT-300A，Active）により 2000 rpm で 20 秒回転塗布し，ホットプレートで 100 °C，1 分プリベークした．その後，加速エネルギーを 70 keV とし，5×10^{13} 個/cm^2，5×10^{14} 個/cm^2，5×10^{15} 個/cm^2 のイオン（B，P）をレジストに注入した．

2.1.2　イオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去

Figure 1 に湿潤オゾンによるレジスト除去装置（Mitsubishi Electric Corp. and SPC Electronics Corp.）の概要を示す．湿潤オゾンによるレジスト除去は，レジスト基板への湿潤オゾン照射，リンス（水），乾燥工程を繰り返す．湿潤オゾン照射時間に対するレジスト膜厚をプロットすることで除去性を評価した．レジスト膜厚は触針式表面形状測定器（DekTak-6M，ULVAC）を用いて測定した．

湿潤オゾン照射条件は以下の通りである．1 プロセスあたりの湿潤オゾン照射は 10 秒，リンスは 5 秒，乾燥は 20 秒である．基板回転数は湿潤オゾン，リンス工程では 2000 rpm，乾燥工程では 1000 rpm である．オゾン濃度および O_3/O_2 ガス流量はそれぞれ 230 g/m^3（10.7 vol%），0.0125 mL/min とし，湿潤オゾン温度 T_1 を 70 °C，基板温度 T_2 を 60 °C とした．

2.1.3　微小押し込み硬さ試験によるレジストの塑性変形硬さ測定

イオン注入レジストの硬さを評価するため微小押込み硬さ試験（ENT-1040，ELIONIX）を行った．Figure 2 に微小押込み硬さ試験による負荷除荷曲線を示す．次式の塑性変形硬さ H はサンプルの塑性を示し，塑性押し込み深さ h_2 μm と荷重 P mgf より求めた．h_2 は除荷開始部分から接線を引き，荷重 0 まで接線を延長したときの変位である．K は圧子形状に起因する係数であり，バーコビッチ型圧子では 23.96 である[4]．

$$H = K\frac{P\ [\mathrm{mgf}]}{h_2^2\ [\mu\mathrm{m}^2]}$$

荷重は 1 mgf–260 mgf とし，荷重ステップは荷重 8 mgf 以上の場合はその時の荷重/2000 mgf/msec で，荷重 1 mgf–8 mgf の場合は 0.004 mgf/msec とした．圧子には，稜角 115° のバーコビッチ（三角錐）型ダイヤモンド圧子を使用した．また，イオン注入レジストの塑性変形硬さを未注入レジスト（AZ6112）の塑性変形硬さで規格化し，この値を規格化塑性変形硬さ H_2 とした．

2.2　高濃度湿潤オゾンによるレジストの除去

30 vol% の高濃度もしくは通常濃度の 10 vol% での湿潤オゾンによりイオン注入レジストの除去を行っ

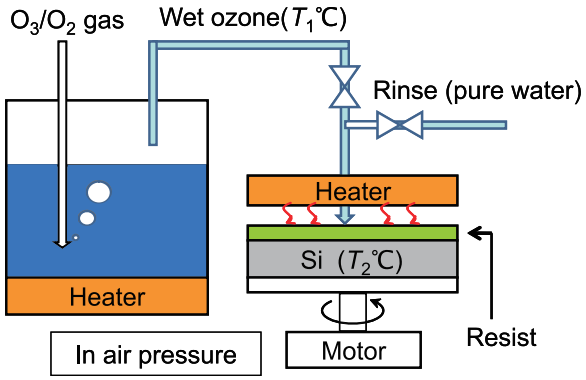

Figure 1.　Experiment apparatus for resist removal using wet ozone.

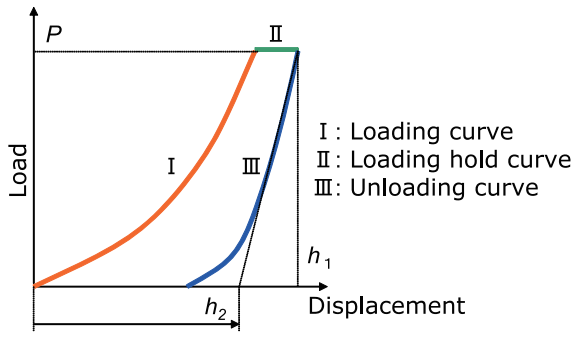

Figure 2.　Schematic diagram of the nanoindentation experimental apparatus. Here, h_1 and h_2 are indentation depth and plastic-deformation depth, respectively.

た．O_3/O_2 ガス流量は 0.0125 mL/min（10 vol% 時），0.0075 ml/min（30 vol% 時）である．O_3/O_2 ガスは高濃度オゾン発生装置（HAP-3024，Iwatani corp.）で発生させた．イオン注入レジストには，ノボラック系ポジ型レジストに，加速エネルギー 70 keV で 5×10^{14} 個/cm^2 のイオン（B，P，As）を注入したものを用いた．湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去では，レジストの基板界面からの剥離の影響が考えられる[5]．これは，イオン注入レジストは表面硬化層と未注入層からなる 2 層構造であり，未注入層（下層）は湿潤オゾンにより容易に溶解するためである．そこで，レジスト除去には，レジスト表面からの溶解によるものと基板からの剥離によるものの両方を含めることにする．レジスト表面からの溶解については膜厚測定により，基板からの剥離については光学顕微鏡（ECLIPSE L150, Nikon）観察により検討した．

2.3 加速エネルギーの異なるイオン注入レジストの湿潤オゾンによる除去とレジスト変質層の評価

サンプルのイオン注入レジストは，ノボラック系ポジ型レジストに，加速エネルギーを 10 keV，70 keV，150 keV とし 5×10^{14} 個/cm^2 のイオン（B，P）を注入して作製した．また，加速エネルギーを 0.5 keV，3 keV とし 1×10^{15} 個/cm^2 のイオン（B，As）を注入したものも作製した．今まで同様に，これら試料の 10 vol% の湿潤オゾンによる除去性を評価した．

2.4 イオン注入 PVP の湿潤オゾンによる除去

2.4.1 イオン注入 PVP

PVP（M_w = 8000）/乳酸エチル溶液を 3 インチ Si ウェハにスピンコーター（ACT-300A，Active）により 2000 rpm で 20 秒回転塗布し，ホットプレートで 100 °C，1 分プリベークした．この PVP に，70 keV の加速エネルギーで 5×10^{13} 個/cm^2–5×10^{15} 個/cm^2 のイオン（B，P，As）を注入した．

2.4.2 SIMS によるイオン注入 PVP 変質層の評価

イオン注入 PVP の変質層の厚みについてアルゴンクラスタービームを用いて SIMS 測定を行った[6]．イオン注入 PVP の深さをイオン照射量とエッチングレートから換算した．エッチングレートは PVP 膜全てをエッチングするのに要したイオン照射量から算出した．最初に，変質層（注入層）の厚みを T_d，エッチングレートを R_d，イオン照射量を D_d，一方，未変質層（未注入層）の厚みを T_i，エッチングレートを R_i，イオン照射量を D_i と定義する．全体のイオン照射量（$D_d + D_i$），および変質層のイオン照射量 D_d より，D_i を決定する．未照射サンプルのエッチングレートは未注入 PVP の測定より $R_i = 3.72\times10^{-13}$ nm/(個/cm^2) であり，未注入層の膜厚は $T_i = R_i \times D_i$ で求められる．さらに，膜厚測定から全膜厚 T_{total} もわかるので変質層の膜厚は $T_d = T_{total} - T_i$ である（Fig. 3）．エッチングには Ar を用い，加速電圧は 13 kV である．イオン注入 PVP には，B，P および As が 70 keV の加速エネルギーで 5×10^{14} 個/cm^2 注入したものを用いた．

2.4.3 FT-IR によるイオン注入 PVP の分光学的評価

イオン注入された PVP の化学的組成を定量的に評価するために全反射測定法（ATR 法）を用いた FT-IR 測定を行った． FT-IR 測定は光路を窒素置換した後に行った．

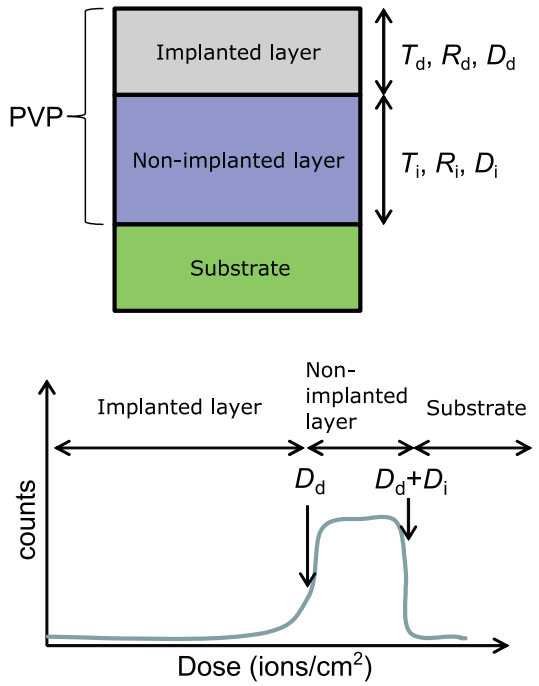

Figure 3. (Top) Schematic diagram of film thickness in cross section direction of ion implanted PVP. (Bottom) Depth direction analysis of ion implanted PVP measured by SIMS.

3　結果および考察

3.1　注入イオン種および注入量の異なるレジストの除去

Figure 4 に異なるイオン注入量の B，P イオンが注入されたレジストの湿潤オゾンによる除去性を示す．Table 1 にそれぞれのレジスト除去速度をまとめた．B，P イオンが注入されたレジストどちらにおいてもイオン注入量の増加にしたがってレジスト除去速度は低下した．5×10^{13} 個/cm^2 のレジストは，B，P イオン両者で除去が可能であり，除去速度は B が 1.04 μm/min，P が 1.07 μm/min であった．5×10^{14} 個/cm^2 のレジストは，B は除去された（除去速度：0.25 μm/min）が，P は除去されなかった．5×10^{15} 個/cm^2 のレジストは，B，P イオン両者とも膜厚が減少せず，除去できなかった．また，除去可能なイオン注入レジストについては，膜厚が急速に減少し始める領域において（5×10^{14} 個/cm^2 の B イオン注入レジストの 200 nm 以下の膜厚の領域）は，未注入レジストと膜厚減少傾向がほぼ同じであったことから，レジスト表面の変質層より深い部分は未注入レジストと同一であると考えられる．

Figure 5 に 70 keV の加速エネルギーで B，P イオンが注入されたレジストの規格化塑性変形硬さ H_2 を示す．イオン注入量の増加にしたがってレジスト表面の塑性変形硬さは増加した．5×10^{15} 個/cm^2 の B イオン注入レジストは 200 nm まで変質しており，これは P イオン注入レジストの値の 95 nm よりも深い．また，5×10^{14} 個/cm^2 のレジストでは B イオンの表面の塑性変形硬さは P イオンのものより低かった．これは，SRIM2008 ソフトウェアによるイオン注入シミュレーション結果[7] より，B は P と比較して軽いイオンのためレジスト深くまで注入される．そのため，同じイオン注入量の場合，B イオン注入レジストの変質の度合いは低くなり B イオン注入レジストが速く除去されたと考えられる．

Table 1.　Removal rate of B and P ion implanted AZ6112 resists with different ion implantation doses.

Ion	Dose (atoms/cm^2)	Removal rate (μm/min)
–	0	1.01
B	5×10^{13}	1.04
B	5×10^{14}	0.25
B	5×10^{15}	Not removal
P	5×10^{13}	1.07
P	5×10^{14}	Not removal
P	5×10^{15}	Not removal

3.2　高濃度湿潤オゾンによるレジストの除去

Figure 6 にオゾンガス濃度 10 vol% におけるイオン注入レジストの膜厚変化を示す．B イオン注入レジストのみ膜厚が減少した．一方，P，As イオン注入レジストの膜厚は減少しなかった．これは，P，As イオン

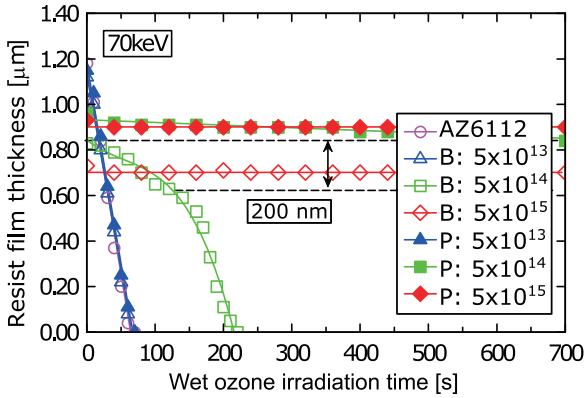

Figure 4.　Removal of B and P ion-implanted resists with various implantation doses using wet ozone.

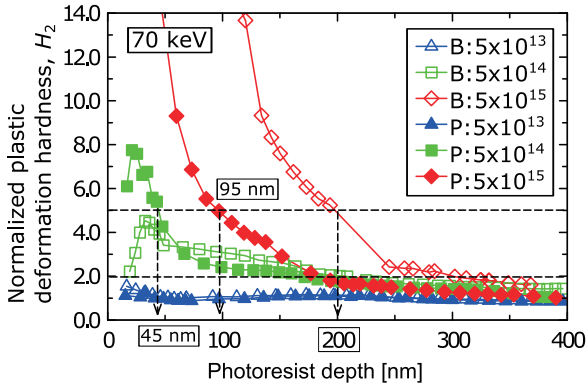

Figure 5.　Relationship between depth of B, P ions implanted resist with an acceleration energy of 70 keV and normalized plastic deformation hardness H_2.

注入レジストの上層の硬化の度合いが B イオン注入レジストに比較し大きいためと考えられる．

Figure 7 にオゾン濃度 30 vol% におけるイオン注入レジストの膜厚変化を示す．B イオン注入レジストのみ膜厚が短時間に減少した．オゾン濃度の高濃度化によりレジスト除去時間は短くなった．Figure 8 に B，P，As イオン注入レジスト表面の光学顕微鏡写真を示す．オゾン濃度は 30 vol% である．全てのイオン注入レジストにおいて剥離が見られた．まず，照射初期段階で，レジスト表面にクラックが発生し，照射時間が長くなるにつれて，クラック部が除去された．クラック部が除去された後，クラック部周辺のレジストが剥離した．クラック部のレジストが除去されると，オゾンはレジスト下層にもアタックすることが可能になる．光学顕微鏡での観察範囲（1.0 mm × 1.5 mm）では，B イオン注入レジストは湿潤オゾン照射時間が 120 秒，P イオンでは 660 秒，As イオンでは 840 秒でレジストが除去された．これらより，高濃度湿潤オゾン（30 vol%）を使用することにより，低濃度湿潤オゾン（10 vol%）では除去できなかったイオン注入レジスト（5×10^{14} 個/cm^2）がイオン種に関わらず除去できることが判明した．オゾン濃度が 30 vol% での B，P，As イオン注入レジストの除去性は，B イオン注入レジストの場合，表面からの溶解と界面からの剥離の両方であり，P，As イオン注入レジストは剥離のみといえる．

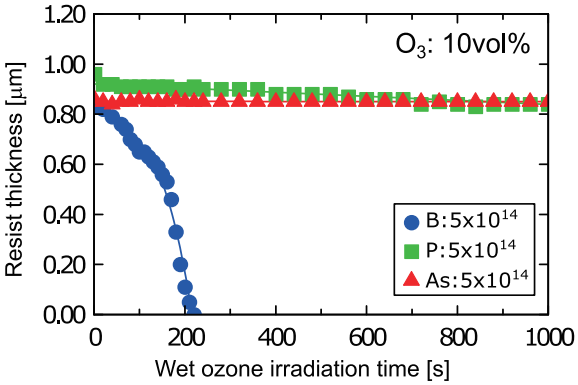

Figure 6. Relationship between resist film thickness of ion implantation resist and wet ozone irradiation time at ozone gas concentration of 10 vol%.

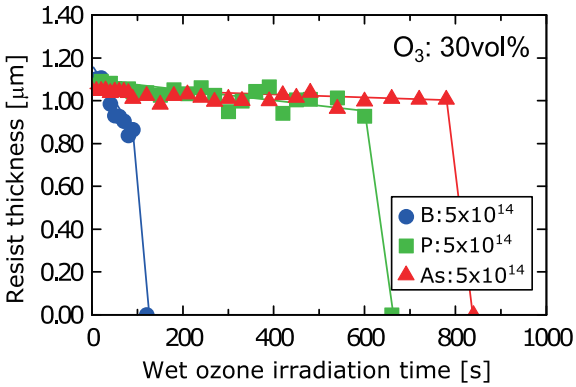

Figure 7. Relationship between resist film thickness of ion implantation resist and ozone irradiation time at ozone gas concentration of 30 vol%.

3.3 加速エネルギーの異なるイオン注入レジストの除去

Figure 9 に異なる加速エネルギーで B イオンが注入されたレジストの除去性を示す．イオン注入量は 5×10^{14} 個/cm^2 である．この結果より，10 keV，70 keV，150 keV の順でレジストは除去されにくくなり，150 keV でイオン注入されたレジストは除去できなかった．加速エネルギーの増加にしたがってレジスト除去速度は低下し，10 keV では 0.69 μm/min，70 keV は 0.25 μm/min であった．加速エネルギーの増加にし

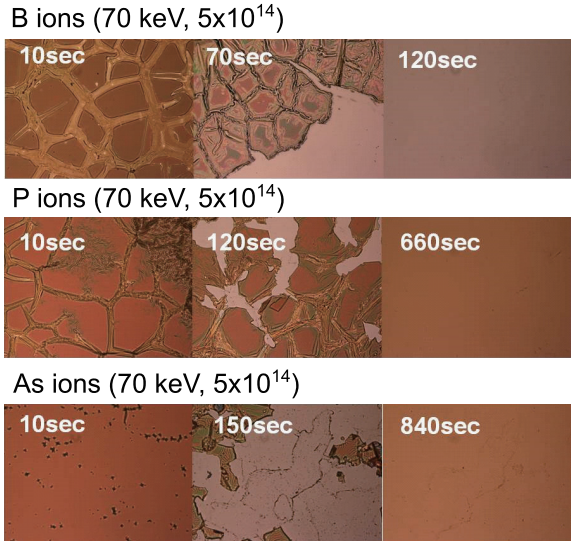

Figure 8. Optical micrograph of B, P, As ion implanted resist (70 keV, 5×10^{14} atoms/cm^2) surface.

たがってイオンからレジストに与えるエネルギーが多くなり，レジスト表面の変質の度合いが増加し，湿潤オゾンとの反応が遅くなったと考えられる．レジスト変質層とみられる部分の厚みは 10 keV では 40 nm, 70 keV では 200 nm である．

Figure 10 に低加速エネルギー (B: 0.5 keV，P: 3 keV) でイオン注入された i 線用レジストの湿潤オゾンによる除去性を示す．低加速エネルギーであれば高イオン注入量のレジストも除去可能であった．As が 3 keV でイオン注入されたレジストは除去可能であったことから B が 3 keV で注入されたレジスト，および As が 0.5 keV で注入されたレジストも除去可能であると考えられる．

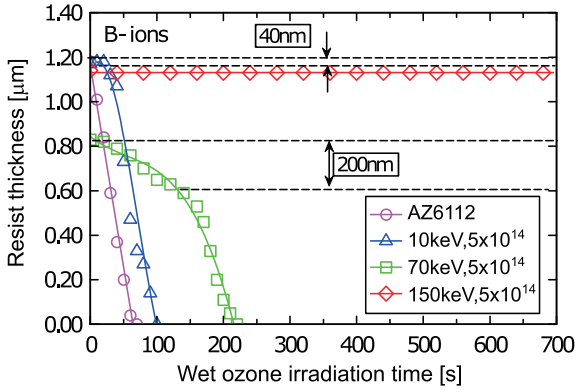

Figure 9. Relationship between ozone irradiation time and B ion implanted resist thickness with an acceleration energy of 10 keV, 70 keV, and 150 keV, dose of 5×10^{14} atoms/cm^2.

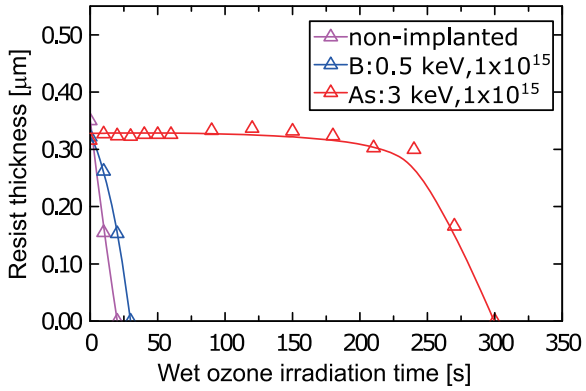

Figure 10. Relationship between resist film thickness of ion implantation resist with low acceleration energies and ozone irradiation time.

加速エネルギーの増加にしたがって湿潤オゾンによるレジスト除去が困難になったことについて微小押し込み硬さ試験により考察した．Figure 11 にレジスト深さに対する B イオン注入レジストの規格化塑性変形硬さ H_2 を示す．これより，加速エネルギーの増加にしたがってレジスト表面の塑性変形硬さが増加し，レジストの変質している範囲（厚み）が広がった．また，湿潤オゾンによる B イオン注入レジスト除去の結果（Fig. 9）より，150 keV で B イオンが注入されたレジストは除去されなかったことから，イオン注入レジストの塑性変形硬さの最も高い値が未注入レジストの 5 倍以上の場合，除去は不可能と考えられる．規格化塑性変形硬さ H_2 が 5 以上になる厚みは 150 keV では 130 nm であった．また，10 keV においては塑性変形硬さは未注入レジストの 2 倍以下であった．70 keV ではレジスト深さ 200 nm より深い部分に存在するレジストは未注入レジストと同様に除去され，規格化塑性変形硬さ $H_2 \leqq 2$ のレジスト深さが 200 nm であることから規格化塑性変形硬さ H_2 が 2 以下であった場合，未注入レジストとほぼ同様に除去できると考えられる．

3.4 イオン注入 PVP の湿潤オゾンによる除去

Figure 12 に異なるイオン注入量で B，P および As イオンが注入された PVP の湿潤オゾンによる除去性を示す．B イオン注入量の増加にしたがって PVP は

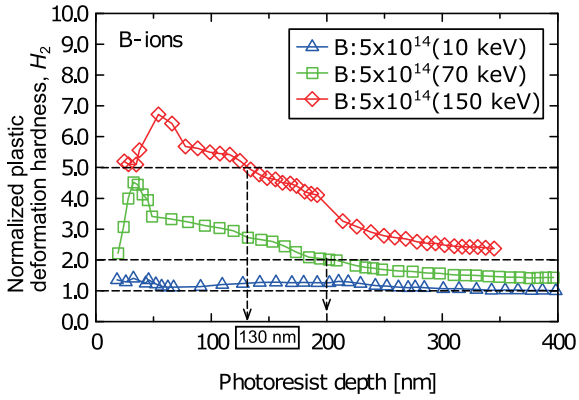

Figure 11. Relationship between resist depth and normalized plastic deformation hardness H_2. Sample is B ions implanted resist with an acceleration energy of 10 keV, 70 keV, and 150 keV, dose of 5×10^{14} atoms/cm^2.

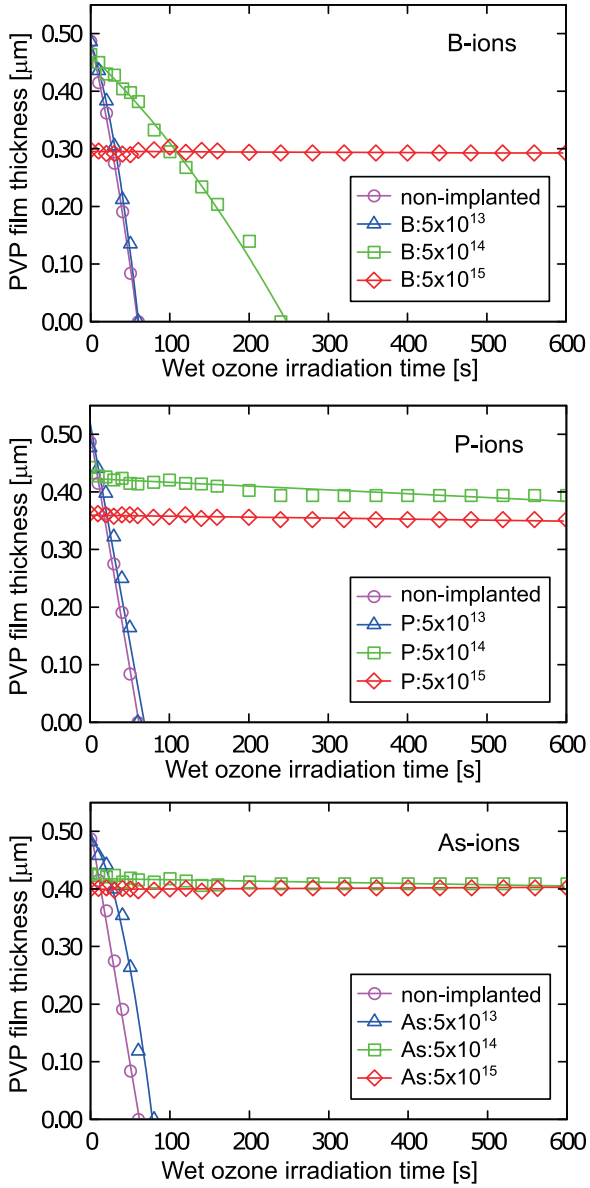

Figure 12. Relationship between PVP film thickness of ion implantation resist and ozone irradiation time. (top) B implanted PVP; (middle) P implanted PVP; (bottom) As implanted PVP.

除去されにくくなり，5×10^{15} 個/cm^2 のイオン注入量の PVP は除去できなかった．また，イオン注入量の増加にしたがって PVP 除去速度は低下し，5×10^{13} 個/cm^2 では 0.49 μm/min，5×10^{14} 個/cm^2 は 0.12 μm/min であった．P イオンが注入された PVP では，イオン注入量の増加にしたがって除去されにくくなり，

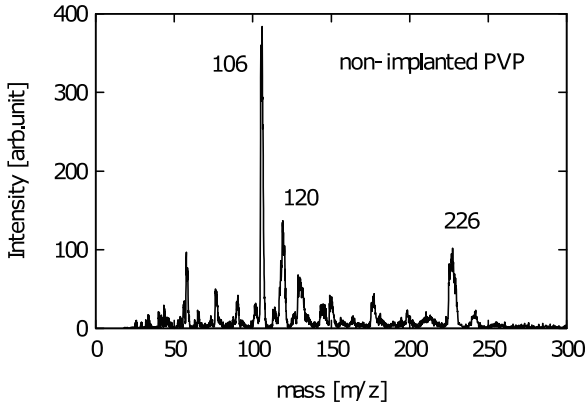

Figure 13. SIMS spectra of Non-implanted PVP.

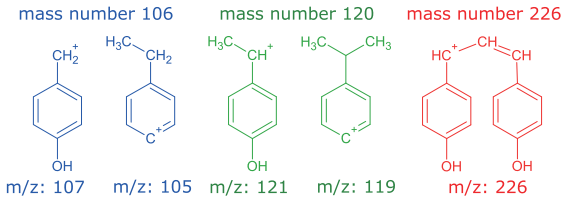

Figure 14. Fragment ion in SIMS measurement of PVP.

5×10^{14} 個/cm^2，5×10^{15} 個/cm^2 においては完全に除去できなかった．5×10^{13} 個/cm^2 注入された PVP の除去速度は 0.48 μm/min であった．As イオンが注入された PVP は，5×10^{14} 個/cm^2，5×10^{15} 個/cm^2 は除去できなかった．5×10^{13} 個/cm^2 注入された PVP の除去速度は 0.36 μm/min であった．

3.5 SIMS によるイオン注入 PVP 変質層の膜厚測定

Figure 13 に未注入 PVP の SIMS スペクトルを示す．質量数 106，120 および 226 のイオンが強く検出され，これらは PVP 特有のイオンであると推定される (Fig. 14)．イオン注入 PVP ではこれらの検出数を深さ方向に対してプロットした．Figure 15 に各種イオン注入 PVP の質量数 106，120 および 226 の深さ方向分析結果を示す．ここでは，イオンカウント数を総イオンカウント数で規格化した．これらの結果より，質量数の大きいイオンになるにしたがって変質層の厚みは減少し，変質層厚みは B，P，As イオン注入でそれぞれ 387 nm，232 nm，142 nm であった．これは，質量数の大きいイオンになるにしたがって PVP の表面にイオンが浅く注入されるためと考えられる[8]．しかしながら，いずれのサンプルも同じ加速エネルギーで注

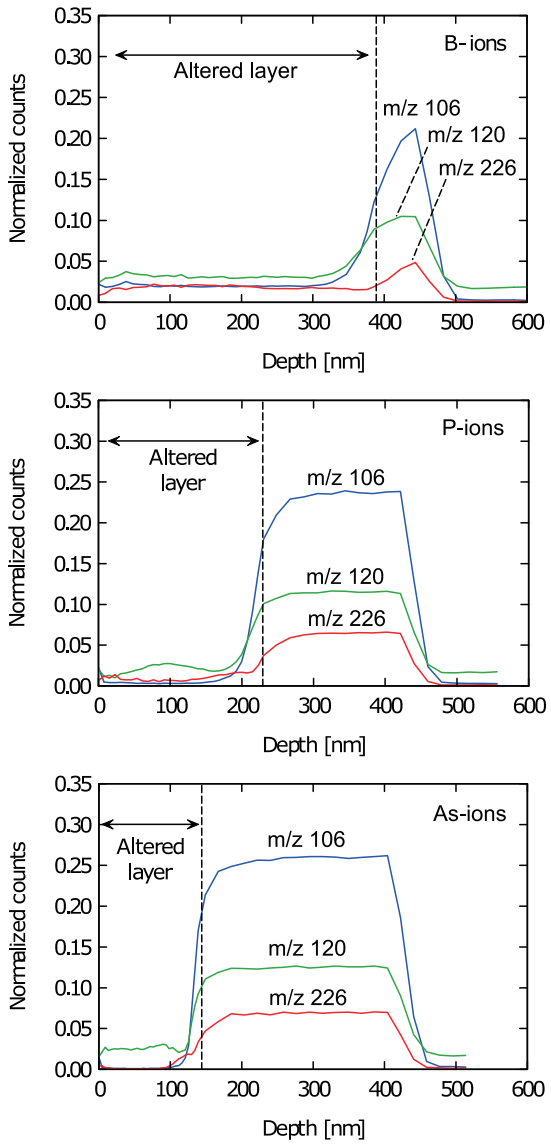

Figure 15. Depth direction analysis of mass numbers 106, 120 and 226 of various ion implanted PVP. (top) B implanted PVP; (middle) P implanted PVP; (bottom) As implanted PVP.

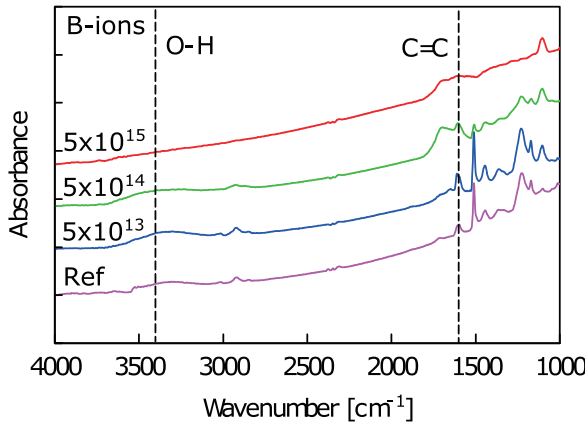

Figure 16. FT-IR spectrum of B implanted PVP.

Table 2. The OH group and benzene ring content of each ion implanted PVP. When the OH group content of non-implanted PVP is taken as 100 %.

OH group

	5×10^{13}	5×10^{14}	5×10^{15}
B	90 %	75 %	10 %
P	90 %	40 %	5 %
As	90 %	40 %	0 %
	Removal	Not Removal	

Benzene ring

	5×10^{13}	5×10^{14}	5×10^{15}
B	95 %	85 %	85 %
P	85 %	85 %	70 %
As	90 %	50 %	50 %
	Removal	Not Removal	

入されているため変質の度合いは質量数の大きいイオンが高くなると考えられる．

3.6 FT-IR によるイオン注入 PVP の分光学的評価

Figure 16 に B イオンが注入された PVP の FT-IR スペクトルを示す．また，Table 2 に未注入 PVP の OH 基含有率を 100 % としたときの各イオン注入 PVP のベンゼン環および OH 基含有率を示す．

いずれのイオン種においてもイオン注入量の増加にしたがってベンゼン環および OH 基含有率は低下した．また，イオン種の違いでは質量数の大きいイオンになるに伴い，表面の変質度合いが高くなっていると考えられる．湿潤オゾンにより除去可能なものと不可能なものの間でベンゼン環含有率はほぼ変化がみられなかった．一方，OH 基含有率は除去可能

なものと不可能なもので明確な違いがあり，P，As の 5×10^{14} 個/cm^2 から急激に低下した．したがって，イオン注入 PVP の湿潤オゾンによる除去性は，ベンゼン環の濃度よりも OH 基の濃度に依存すると考えられる．ここで，オゾンとフェノールとの反応活性化エネルギーは 39.7 kJ/mol であり，オゾンとベンゼンとの反応活性化エネルギーは 66.0 kJ/mol であった[9]．これより，イオン注入 PVP 中の OH 基含有率が減少するにしたがって湿潤オゾンによる除去が困難になると考えられる．

4　結言

ポリマー（ノボラック系ポジ型レジスト, PVP）に異なるイオン注入条件（イオン種（B，P，As），イオン注入量（5×10^{13} 個/cm^2, 5×10^{14} 個/cm^2, 5×10^{15} 個/cm^2），加速エネルギー（10 keV，70 keV，150 keV））にて照射したサンプルを湿潤オゾンにより除去した．

イオン注入量の増加にしたがってレジストは除去されにくくなった．これは，イオン注入量の増加によりレジスト変質層の塑性変形硬さが増加し，レジストと湿潤オゾンとが反応しにくくなったためと考えられる．また，注入イオン種で比較した場合，B イオン注入レジストが P よりも容易に除去された．これは，SRIM2008 によるイオン注入シミュレーション結果より，B イオンがレジストの奥深い部分まで入りこみ，イオンからレジストに与えられるエネルギーが分散するので，レジスト表面における変質の度合いが B イオンの場合低くなるためと考えられる．

異なる加速エネルギーでイオンが注入されたレジストでは，10 keV，70 keV，150 keV の順でレジストは除去されにくくなった．これは，加速エネルギーの増加にしたがってレジスト変質層の塑性変形硬さが増加し，湿潤オゾンとの反応が困難になったためと考えられる．微小押し込み硬さ試験と湿潤オゾンによるイオン注入レジストの除去結果を比較すると塑性変形硬さが未注入レジストの 5 倍以上であると湿潤オゾンによる除去ができず，2 倍以下では未注入レジストとほぼ同様に除去可能であるといえる．

高濃度オゾンを用いることでレジスト除去時間は短くなった．オゾン濃度を 30 vol% にすることにより，10 vol% では除去できなかった P，As イオン注入レジスト（5×10^{14} 個/cm^2）の除去が可能となった．30 vol% での B，P，As イオン注入レジスト（加速エネルギー：70 keV，注入量：5×10^{14} 個/cm^2）の除去性は，B イオン注入レジストは表面からの溶解と界面からの剥離の両方であり，P，As イオン注入レジストは剥離のみであった．

イオン注入 PVP について，イオン注入量の増加にしたがって PVP のベンゼン環および OH 基の変質度合いが増加し，除去されにくくなった．除去可能な PVP と不可のものでベンゼン環含有率がほぼ変化ないのに対し，OH 基含有率は明らかな違いがみられ，イオン注入 PVP の湿潤オゾンによる除去性は，ベンゼン環の濃度よりも OH 基の濃度に依存すると考えられる．

〈参 考 文 献〉

1) C. K. Huynh, J. C. Mitchener, J. Vac. Sci. Technol. B, 9 (1991) 353.
2) 折田 敏幸, レジスト除去技術, in: 石橋 健夫, 上野 巧, 鵜飼 育弘, 嘉代 雄, 田中 初幸 (Eds.), 半導体・液晶ディスプレイフォトリソグラフィ技術ハンドブック, リアライズ理工センター, 東京, 2006, 310–312.
3) 山岡 亜夫, 半導体レジスト材料ハンドブック, シーエムシー, (1996) 217.
4) 山本 雅史, 五十嵐 壮紀, 河野 昭彦, 堀邊 英夫, 太田 裕充, 柳 基典, 電子情報通信学会 C, 93 (2010) 353.
5) M. Itano, F. W. Kern, Jr., M. Miyashita, T. Ohmi, IEEE Trans. Semicond. Manuf., 6 (1993) 258.
6) J. Matsuo, K. Ichiki, Y. Yamamoto, T. Seki, T. Aoki, Surf. Interface Anal., 44 (2012) 729.
7) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler, SRIM - The Stopping and Range of ions in Matter, Lulu Press Co., Morrisville, NC, USA, 2008.
8) M. Yamamoto, Y. Goto, T. Maruoka, H. Horibe, T. Miura, E. Kusano, S. Tagawa, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) H505.
9) M. F. A. Hendrickx, C. Vinckier, J. Phys. Chem. A, 107 (2003) 7574.

〈著 者 略 歴〉

堀邊 英夫：1985 年京都大学工学部合成化学科卒業後，三菱電機（株）入社（先端技術総合研究所）．2003 年高知工業高等専門学校物質工学科助教授．2007 年金沢工業大学バイオ・化学部応用化学科教授．2013 年より大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻教授．1997 年博士（工学）（大阪大学）．専門：高分子物性（レジスト材料・プロセス，活性種とポリマーとの反応性，フィラー分散高分子の電気特性，PVDF の結晶構造制御）．