

論文の内容の要旨

論文題目 高濃度オゾンを用いた液晶基板製造用フォトレジストの除去技術に関する研究

氏 名 野田 清治

1. 研究背景及び目的

近年、改正省エネ法、PRTR（Pollutant Release and Transfer Register）法、家電リサイクル法などが制定され、エレクトロニクス業界にとっても環境保全は企業の重大な経営課題であり、その対応は経営のあり方まで転換させつつある。半導体製造及びLCD基板製造では、微細素子加工に用いるフォトレジストの除去プロセスにおいて、硫酸、過酸化水素、アミン系有機溶剤などを大量に使用している。これらの薬液を用いることなくラジカル活性種によって基板上のフォトレジスト膜を除去すれば、環境負荷を低減できると同時に、薬液や薬液洗浄用の純水使用量を大幅に低減し、ランニングコストの削減を期待できる。

本研究では、オゾンと溶媒を用いた新規のレジスト除去技術の開発を目指し、 $O_3/H_2O/O_2$ 混合ガス及び $O_3/CH_3COOH/O_2$ 混合ガスを用いた除去方式のレジスト除去性能や反応機構について実験的検討を行う。また、オゾン処理に伴う金属配線への影響を評価し、腐食抑制のための方法を提示することを目的とする。

2. 序論(第1章)

半導体・液晶基板製造プロセスにおけるラジカル活性種の有用性を述べた上で、主に液晶基板製造プロセスで用いられるレジストの化学構造や、各種ラジカルとの反応性を比較した。一般的にラジカルと有機物の反応は室

温付近でも十分に進行するが、ラジカルの生成効率は低く、再結合による失活によりその大部分が無効消費されてしまう問題がある。一方、オゾンは他のラジカルと比較して生成効率が9倍以上であり、自己分解反応に伴う半減期は1時間以上と長いという特徴を持っている。レジスト材料とオゾンの反応性も比較的高いことから有効な酸化剤と判断した。既往のレジスト除去技術について言及した上で本研究の位置づけと目的を定義した。

3. オゾン溶解水を用いたレジスト除去に関する研究(第2章)

第2章の前半においては、フッ素樹脂製中空糸膜モジュールを用いたオゾン水生成を検討し、オゾンの純水への溶解過程に関する簡易モデルを構築した。最大勾配近似により溶解過程を解析したところ、オゾンの溶解過程は液相内の境膜拡散律速であることがわかった。今回使用した溶解モジュールに関して、実験からその関係式を求めたところ $K_L=4.05 \times 10^{-5} V_L^{1/3}$ となった (K_L : 総括物質移動係数[m/s]、 V_L : 純水線流速[m/s])。また、2つの溶解モジュールを接続(直列・並列)した場合のオゾン水生成についても検討した結果、直列接続の方が並列接続よりもオゾン水を高濃度化できることが分かった。

第2章の後半では、オゾン溶解水によるレジスト除去において、レジスト除去過程全体における拡散過程の影響について実験的に検討し、数値計算により反応過程を解析した。まず、レジスト粉末を水中に分散した系においてオゾン酸化したところ、レジスト(平均分子量1670)はレジスト分解物(平均分子量890)を経由して低分子化されることがわかった。次に反応過程を逐次反応モデルによって解析したところ、レジストとオゾンの単位表面積あたりの反応速度定数は $(6.45 \pm 0.4) \times 10^{-4}$ [m/s]、レジスト分解物とオゾンの反応速度定数は 1.05 ± 0.1 [m³/(mol · s)] となった。次に、レジストを基板上に成膜した系でオゾン酸化実験を行ったところ、除去速度は $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度であり、見かけの反応速度定数の活性化エネルギーは $27.8\text{kJ}/\text{mol}$ と評価された。数値解析の結果から液相反応に伴う溶存オゾン濃度低下は無視できるため「境膜モデル」が適用できることがわかった。また、オゾン溶解水によるレジスト除去過程は、表面反応及びオゾンの拡散過程の両方が影響していることがわかり、除去速度の温度依存性(活性化エネルギー $27.8\text{kJ}/\text{mol}$) を数値計算によって定量的に説明することができた。

4. O₃/H₂O/O₂ 混合ガスを用いたレジスト除去に関する研究(第3章)

本章では高濃度オゾンガスと水蒸気によるレジスト除去を検討した。液晶用大形基板(□520×420mm²)に対する除去速度はオゾン濃度 10.7vol% (230g/Nm³)、ガス流量 12.5slm、基板温度 83°Cにおいて、最大で $1.4 \mu\text{m}/\text{min}$ を得た。また、レジストは湿潤オゾン処理により水に可溶性物質まで部分酸化され、後続の純水リンス処理により基板から溶解除去されることがわかった。次に、レジスト除去速度の温度依存性を評価し、見掛けの反応速度定数の活性化エネルギーを評価した。結果として、湿潤オゾン処理の活性化エネルギーは $45\text{kJ}/\text{mol}$ であり、オゾン水処理の活性化エネルギー ($27.8\text{kJ}/\text{mol}$ 、第2-3-2節)と比較して $17\text{kJ}/\text{mol}$ 程度大きかった。

更に、除去速度に対する基板温度 (T_s) とバブリング温度 (T_w) の依存性を検討したところ、バブリング温度と基板温度の差 ($T_w - T_s$) に対して最適値を持つことがわかった (Fig.1)。第2章で得られた反応速度に関する知見と、結露水の観察結果から液滴内のレジスト除去速度を数値計算によって解析したところ、実験結果の傾向を定量的に説明することができた (Fig.1)。つまり、湿潤オゾン処理ではレジスト上に形成される結露水の厚み (水蒸気濃度) を最適化した結果、オゾンの拡散速度が向上し、除去速度が 10 倍以上に改善したと結論付けられる。

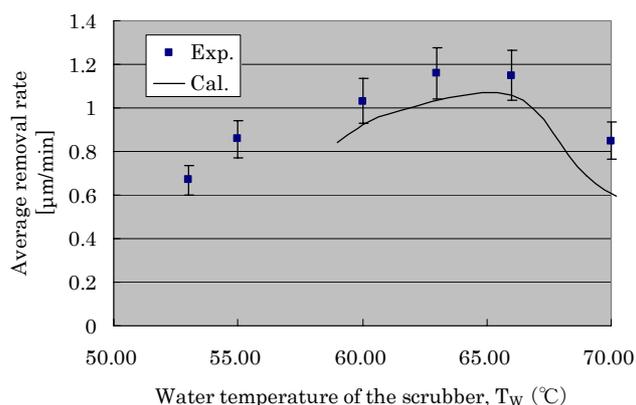


Fig.1 Influence of water temperature (water vapor concentration) on the resist removal rate
Substrate T_s 50°C, ozone gas concentration 230g/m³, Gas velocity 0.2m/s, treatment time 1min

5. オゾン処理に伴う配線金属の腐食抑制に関する研究(第4章)

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 混合ガス (湿潤オゾン) を用いた基板処理における TFT-LCD の金属配線材料に対する腐食抑制を目的として、湿潤オゾン処理に伴う金属配線への影響を評価した。Al は酸性下では腐食が進行するが、 $\text{pH}=7$ (65°C) において 10 分間処理したところ、金属膜厚及びシート抵抗の変化は実験誤差の範囲であり、 pH の中性化によって腐食を抑制できた。一方、Mo に対しては、 25°C においてもオゾンによって激しく腐食し、シート抵抗及び膜厚が変化した。Mo 配線の電位-pH 図では Mo の「不働態」域は狭いため、オゾン共存下では pH 制御による防食が困難と思われる。一方、非水溶媒である酢酸を用いれば、オゾン処理に伴う Mo 防食に有効であることが示唆された。

6. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 混合ガスを用いたレジスト除去における NH_3 添加効果に関する研究(第5章)

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 混合ガス (湿潤オゾン) を用いたレジスト除去に伴う Al 配線への腐食を抑制することを目的として、アンモニアの添加効果について検討した。基板温度 73°C において、レジスト除去速度はアンモニア濃度に伴って増加し、アンモニア流量 0.8L/min (混合ガス中濃度 6.4%) において最大で $2.1 \mu\text{m}/\text{min}$ を実現した (アンモニア添加なしの場合は $0.75 \mu\text{m}/\text{min}$)。また、アンモニア添加によってレジスト分解物であるカルボン酸と反応し、レジスト基板上の結露水は約 $\text{pH}=7$ を示した。レジスト分解物の中和によってアンモニウム塩を生成し、水への溶解速度が改善した結果、レジスト除去速度が向上したと考えられる。次に、レジスト除去に伴う Al 配線への腐食を評価したところ、アンモニア添加量を調節することで Al の膜厚、シート抵抗、Al 表面の酸化膜厚みの変化を抑制することができた。アンモニア添加によるレジスト分解物の中性化によって Al が「不働態域」に入り、Al 配線の露出部の腐食を抑制できたと考えられる。

7. $O_3/CH_3COOH/O_2$ 混合ガスを用いたレジスト除去に関する研究(第6章)

$O_3/CH_3COOH/O_2$ 混合ガスを用いた新規なレジスト除去方式を開発し、レジスト除去速度の操作因子依存性やレジスト除去機構について検討した。小形基板 ($100 \times 100 \text{mm}^2$) に対して、基板温度 $26^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 、オゾンガス濃度 $0 \sim 9.3 \text{vol.}\%$ 、ガス流量 2L/min において処理したところ、基板温度 50°C において最大で約 $6 \mu\text{m/分}$ の除去速度が得られた。次に、除去速度に対する基板温度 (T_S)、酢酸温度 (T_A)、オゾン濃度の依存性を検討したところ、結露した酢酸によるレジスト (分解物) の「溶解過程」と、オゾンによるレジストの「酸化過程」から構成され、それぞれが独立していることがわかった。そこで、レジストの溶解過程の反応速度定数 (K_{dis}) とレジストの酸化過程の反応速度定数 (K_{ox}) を個別に評価した結果、溶解過程の活性化エネルギーが 26kJ/mol 、酸化過程は 49kJ/mol であることがわかった。酸化過程の速度定数は、湿潤オゾン処理と同程度の反応速度定数を持ち、温度依存性 (活性化エネルギー 45kJ/mol) およびオゾン濃度依存性も同じ傾向であった (Fig.2)。従って、酢酸オゾン処理におけるレジスト酸化機構は、湿潤オゾンの場合と同様であり、酢酸の持つ高いオゾン溶解度によりレジスト除去速度が更に向上したと結論できる。また、酢酸オゾン処理に伴う金属配線の腐食を検討した結果、Al に対しては膜厚やシート抵抗は変化せず、表面の酸化膜厚みも変化しなかった。一方、Mo に対しても膜厚やシート抵抗は変化せず、酸化膜厚みが自然酸化膜の半分程度まで減少したが、実用上は問題ないと考えられる。

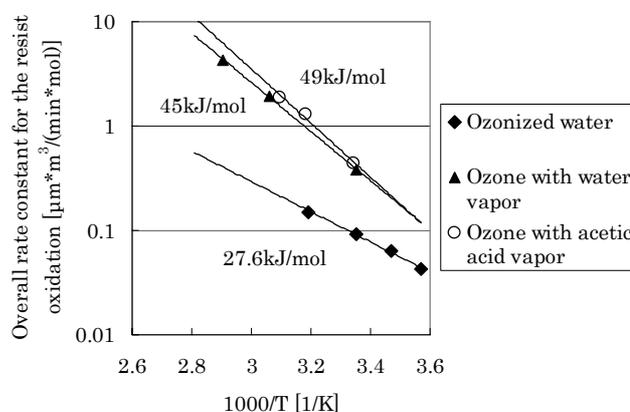


Fig.2 Comparison of the overall rate constant (k , K_{ox}) for the resist oxidation
◆ : Ozonized water treatment, ▲ : $O_3/H_2O/O_2$ gas treatment,
○ : $O_3/CH_3COOH/O_2$ gas treatment

8. 総括

オゾンと溶媒を用いたレジスト除去技術は、オゾンによるレジストの酸化力とレジストの溶解力によって構成される。湿潤オゾン処理においては、レジスト上の結露水を薄膜化することによってオゾンの拡散律速を改善できた。また、アンモニアを添加した湿潤オゾン処理では、レジスト分解物の溶解速度を改善するだけでなく、レジスト上の pH を中性化することによって Al 配線の腐食を抑制できた。更に、酢酸蒸気含有オゾン処理では、酢酸自身がレジストを溶解し、オゾン溶解度も大きいため、湿潤オゾン処理と比較して約 3~6 倍の除去速度が得られた。また、酸化性雰囲気において腐食しやすい Mo 配線に対する腐食も抑制でき、液晶基板製造の実用プロセスに適用可能であることがわかった。また、従来の有機アミン系溶媒による剥離方式とオゾンを用いた除去方式について、環境リスク低減に必要な除害コストと基板処理に必要な運転コストを比較したところ、従来方式と比較してオゾンを用いた除去方式 (湿潤オゾン、酢酸オゾン) は、運転コストは約 2/5、除害コストは約 1/4~1/2 に減少できることがわかり、実用性の高い代替技術であることが確認された。 以上