

高純度エチレンカーボネート～新規レジスト剥離剤～

新製品開発研究所 飯沼 知久 平川 真

1 はじめに

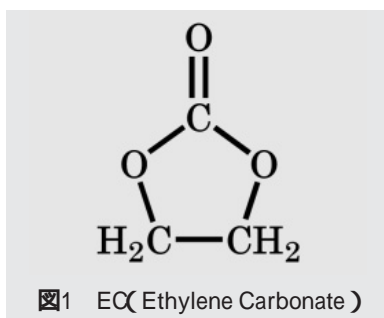
半導体等集積回路における微細加工は、露光・現像によりパターンの形成されたレジスト膜を介して、下地の絶縁膜・半導体膜・金属膜をエッチングすることによりおこなわれる。微細加工、すなわちエッチングが完了した後は、マスクに用いたレジスト膜は基板表面から除去する必要がある。この除去工程をレジスト剥離と呼んでおり、主として、有機溶剤系、水系剥離液等が薬液として使用されているが、剥離性能、安全性、薬液コスト等改善すべき課題が多く、新たな薬剤の出現が望まれていた。

エチレンカーボネート(以降ECと表記)はエチレングリコールの環状炭酸エステル(図1)であり、極性が高く、水、有機溶剤、高分子物質に対し、高い溶解能力を持つ非プロトン性極性溶媒である。本品は、当社名古屋工場にて1973年に工業化し、現在まで土壤安定剤(アロンSR)やLi電池用電解液として販売されていた。

2001年、ピュアレックス社にてECが、液晶、半導体製造工程で一般的に使用されているレジストの剥離剤としての性能に優れること及び、剥離使用液のリサイクル使用が可能であることが見いだされた。以降、ECメーカーである当社は同社と委託評価契約を締結し、本用途に関する技術開発を開始した。そして、当社品を液晶、半導体用レジスト剥離剤として使用するためには、優れた剥離能力に加え、低不純物金属含有量、低パ・ティクル数(微粒子)が要求され、高純度化が必要不可欠であることが明らかになった。

我々は、高純度品の評価方法、精製方法を検討するとともに、ピュアレックス社と協力して、リサイクル技術の開発をおこなった結果、ECの高純度化を実現し、液晶、半導体用レジスト剥離剤としての高純度ECを開発した。

本稿では今回開発した高純度ECのレジスト剥離剤としての特徴及びオゾン処理によるリサイクル(剥離EC中のレジスト分解)、劣化ECの回収リサイクルについて説明し、剥離システムの全体像を紹介する。



2 レジスト剥離剤の種類と問題点

レジスト剥離工程で使用される薬液は開発中のものを含め以下の4種類が知られているが、それぞれ問題点を有している。

1) 硫酸+過酸化水素

廃ガス、廃液の環境負荷が大きい。

回収硫酸の蒸留リサイクル効率が低い。

イオン注入レジストは簡単に剥離できず、基板金属にダメージを与えるプラズマアッシングが必要である

2) 有機溶剤(アミン系、NMP系等)

薬液コストが高い。

危険物である。

剥離後の純水洗浄前に溶剤置換が必要のため排水処理を含め経済性が悪い。

3) オゾン水

レジスト剥離速度が遅い。

基板配線金属へダメージを与える。

4) オゾン-酢酸液

危険物である。

Cu配線にはダメージを与える。

3 高純度ECの特徴

3.1 水溶性有機溶剤剥離液との物性比較

表1にECと水溶性有機溶剤剥離液との物性比較を示した。ECは、沸点が高く、引火点が152 であり、蒸気圧が他の溶剤と比較し1桁低く、室温下では無臭である。融点は36 であるため、剥離処理は40 以上に加温しなければならないが、常温で固体であることから、消防法の危険物ではなく、使用量、使用場所の制限をうけない利点がある。しかしながら、引火点以上では火気に対する注意は必要である。

また、前述したように水に対する溶解度が大きく、中性であるため、剥離処理後、水で直接洗浄可能である。したがって、配線金属に対するダメージは酸系、アミン系溶剤に比較して非常に小さい。さらに、急性毒性LD50の値はエタノールの値より大きく、毒性は低いといえる。

表1 水溶性有機溶剤レジスト剥離液比較表^{1) (A)}

	MEA	DMSO	NMP	EC
沸点 (°C)	171	189	204	240
融点 (°C)	11	19	-23	36
蒸気圧 (mmHg)	6.7 (65°C)	5.1 (56°C)	4.0 (60°C)	0.5 (60°C)
臭気 (室温)	アミン臭	無臭	弱い アミン臭	無臭
引火点 (°C)	93	95	91	152
消防法	第4類第3石油類	第4類第3石油類	第4類第3石油類	非該当
毒劇物取締法	劇物	非該当	非該当	非該当
刺激性	強い	強い	強い	弱い
毒性 LD ₅₀ (経口)	1.7g/kg ラット	17g/kg マウス	7g/kg ラット	10 g/kg ラット
オゾンとの反応性	反応する	反応する	反応する	殆んど反応しない

MEA: Monoethanolamine DMSO: Dimethyl sulfoxide
NMP: N-methylpyrrolidone

3.2 レジスト剥離能力

表2に加熱ECのレジスト剥離速度測定結果を示した。これはB⁺の1×10¹⁴/cm²のイオン注入をおこなった表面硬化ノボラックレジストに対するものであるが、アミン系等既存剥離剤の剥離速度が数μm/minなのに対し、同等以上の剥離速度を示している。また、EC温度が上がるほど剥離速度が増加している。これはECの強誘電率によるレジスト主成分の溶解によるものと考えられる。

表2 加熱ECのレジスト剥離速度¹⁾

液温 (°C)	剥離時間 (sec)	剥離速度 (μm/min)
60	100	0.9
80	20	4.5
100	10	9.0
120	5	18

<試験条件>

(レジスト試料)

下地 酸化膜ウエーハ (2cm×2cm)

塗布条件 HMDS 処理後 IX500 1.5μm 塗布
プリバーク 90°C, 120sec
ポストバーク 130°C, 300sec

イオン注入 ¹¹B⁺, 30KeV, 1×10¹⁴/cm²

(剥離条件)

石英ビーカー内の剥離液 8ml に浸漬

純水の流水リンス 30sec

剥離状態は肉眼観察

4 EC剥離液リサイクル技術

4.1 はじめに

レジスト剥離工程では多量に排出される剥離廃液の処理が大きな問題となる。したがって、剥離液の開発においては資源の節約・環境への負荷を最小限に抑える事が求められている。

そこでECの特徴を生かしたリサイクルシステムの技術開発を行った。この技術によりリサイクル使用・廃液の回収までを含めた環境負荷の小さい剥離システムとを構築できる。

以下本リサイクルシステムの特徴と検討内容を述べる。

4.2 オゾンによるレジスト分解

レジスト剥離後のEC溶液にオゾンガスを通気することで、溶解レジストは短時間で分解される。

図2は、1.5μm全面塗布8インチウエハ - 10000枚を30LのECに溶解したものに相当する濃度(約1.1wt%)のレジスト模擬溶解液に、250mg/Lのオゾンガスを0.3L/minの条件で通気した時のレジスト分解状態を示したものである。通気時間が経過するに従い、レジスト色が薄くなり、20分後には無色透明になっている。このオゾン処理前後のレジスト含有ECをGPCで調べたところ、レジストの高分子量成分はほぼ全量分解していることが確認された。

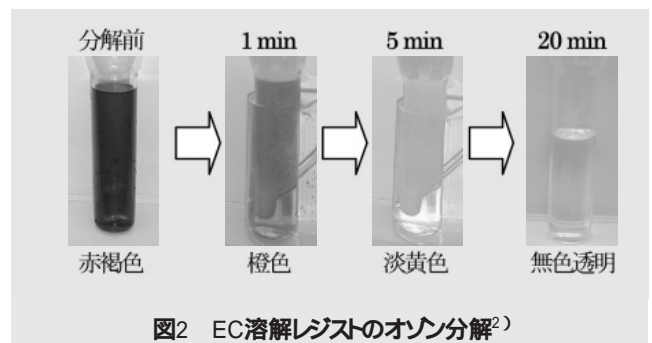


図2 EC溶解レジストのオゾン分解²⁾

4.3 オゾン処理したECのレジスト剥離能力

オゾン分解後のレジスト剥離性能を表3に示した。オゾン通気によりレジスト分解操作を60分おこなったものの剥離速度は新液と差がなく、オゾン処理による剥離速度への影響は小さいと思われる。

一方、200分オゾン通気した大量のレジスト分解液の場合は、剥離速度が若干低下しているが、十分に実用できる範囲内である。

以上の結果から、オゾン処理を行う事で剥離後のECを繰り返し使用することが可能となる。また、レジストの再付着という問題を防止できる。

表3 オゾン処理ECのレジスト剥離速度²⁾

レジスト分解量 (g/L)	オゾン通気時間	B+1×10 ¹⁴ 注入ノボラックレジスト膜 (1.5 μm) に対する 100℃加熱剥離性能	
		剥離時間(sec)	剥離速度(μm/min)
0 (新液)	0	10	9
1	60	9	10
レジスト分解量 (g/L)	オゾン通気時間	140℃60秒ベークノボラックレジスト膜(1.5 μm) に対する 40℃加熱剥離性能	
		剥離時間(sec)	剥離速度(μm/min)
0 (新液)	0	4	22.5
15	200	10	9

4.4 EC専用レジスト剥離装置

オゾン処理を行う事で繰り返しレジスト剥離に使用できるというECの特徴を生かしたEC専用剥離装置が、装置メーカーであるSET殿により開発された。(写真1)この装置の特徴はECの固化対策の工夫が講じられていること及びオゾン処理層を一体化することでECを再生しながらレジスト剥離できるという点である。この装置を使用する事で高い剥離性能を保ちつつ省資源、低環境負荷の循環システムが可能となる。



写真1 EC専用レジスト剥離装置(液晶基板用)³⁾

4.5 オゾン処理によるリサイクル限界

ECをオゾンリサイクルシステムにより繰り返し使用した場合の問題点は、レジスト分解物の蓄積とECがオゾン分解される事によるEC純度の低下である。

そこで、EC及びレジスト含有EC剥離液を8時間オゾン処理した時の分解物の解析を行なった。(表4) EC分解時とレジスト含有EC分解時ではカルボン酸の種類に一部違いはあるが、どちらも主な分解物はカルボン酸及びそのエステル類であった。また、微量であるが過酸化化物も生成していた。

前述の通り、オゾン処理を行なっても剥離性能が急激に落ちる事はない。しかし、分解物の蓄積とカルボン酸の増加は基板へのダメージや臭気等の問題を引き起こす可能性がある。

表4 オゾン処理ECの分解物解析

成分	カルボン酸及びカルボン酸エステル類	過酸化化物	不明成分	EC純度
EC	2~3%	1500ppm	微量	97%
EC+レジスト	5~6%	150ppm	2~3%	91%

したがって、ある程度使用した剥離液については新液との交換が必要となる。この新液との入れ替えのタイミング(限界となるリサイクル処理回数)の把握が本システム構築上非常に重要である。

現在、剥離回数、不純物濃度の剥離性能等への影響を検討している。

4.6 ECの回収リサイクル技術

オゾンリサイクルにより繰り返し使用したECは当社で回収することを前提としている。この回収したECは精製する事により一般用途として十分に再利用が可能である。

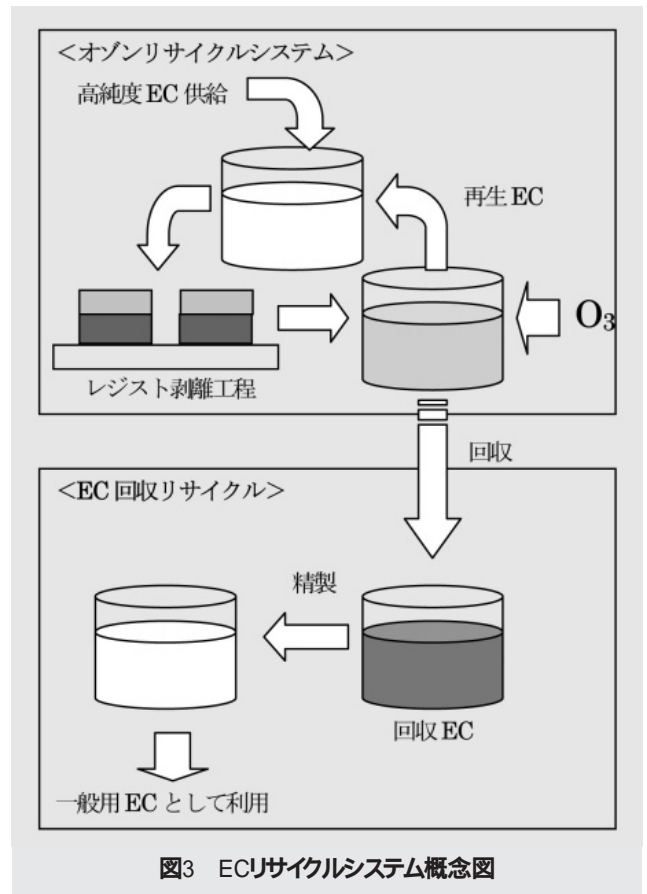


図3 ECリサイクルシステム概念図

この回収リサイクル技術と剥離装置に組み込まれたオゾンリサイクルシステムをユーザーの使用目的や立地等にに合わせて組み合わせる事により、図3に示すような環境負荷が小さい剥離システムを提供できる。

5 高純度ECの品質

表5に液晶用高純度ECの品質規格値を示した。高純度ECには半導体用の超高純度品(Uグレード)と液晶用の高純度品(Hグレード)の2グレードをラインアップしており、いずれも金属不純物量をppbレベル(ICP-MS)で保証している。パーティクル値については、各用途に合わせて設定していく予定である。

表5 高純度ECの品質

	Hグレード	Uグレード
用途	液晶用 剥離剤	半導体用 剥離剤
純度	99.9%以上	99.95%以上
EG	0.01%以下	0.01%以下
水分	0.01%以下	0.01%以下
金属 不純物	500ppb 以下	10ppb 以下

6 まとめ

エチレンカーボネートの新用途であるレジスト剥離剤としての優れた特徴について紹介した。本用途への適用については、まだまだ解決すべき問題点が多々あり、さらなる高純度化を目指した検討を進めていく必要がある。特に、パーティクル低減化技術は早急に解決すべき課題である。

今後は、ユーザー殿、装置メーカー殿との情報交換を一層密にし、次世代レジスト剥離剤として安定供給できるよう、上記課題の解決に取り組んでいきたい。

7 引用文献

- 1) ㈱ピュアレックス 特開平2003-203856.
- 2) 佐藤あすか, "第49回応用物理学会関係連合講演会"発表資料,(2002)
- 3) 野村マイクロサイエンス㈱, "セミコンジャパン2002"発表資料,(2002)
- 4) 東京化成㈱編, "有機化学薬品のMSDS実例集", 化学工業日報社,(1999)
- 5) 化学工業日報社編, "14303の化学薬品", 化学工業日報社(2003)

本紹介に使用した図表の一部は㈱ピュアレックス、野村マイクロサイエンス㈱、エスイーテクノ㈱より転載許可を頂きましたことをここに明記します。