

オゾン・紫外光併用による洗浄技術に関する研究

浅野 俊之* 加藤 健* 岩澤 健太* 安藤 亮* 池 昌俊** 阿部 豊***

1. はじめに

半導体製造プロセスにおいて半導体基盤上に電子回路をパターンニングするフォトリソグラフィ工程では、まず、シリコン基盤上にフォトレジストとよばれる感光性高分子材料を塗布する。さらにレジスト膜を部分的に露光することで、基盤上に回路パターンを転写、その後現像やエッチング等の加工工程を経て酸化膜上に回路のパターンを形成する。その際、最終的に不要となるフォトレジストを除去する工程が必要となる。現在、この洗浄のためには熱濃硫酸や過酸化水素水などを用いた洗浄が用いられているが、使用済み洗浄液を廃棄するために多大なコストとエネルギーが必要となり環境負荷を発生させるという問題がある。

近年これらの対策として、高濃度オゾン水を熱濃硫酸の代替として導入する方法が提唱されている。高濃度オゾン水とは半導体の製造に使用される超純水にオゾンガスを高濃度に溶解させた機能水である。従来の洗浄方法に比べ金属不純物が少ないことや時間経過とともに無害な物質に変化するという環境負荷が低いという特徴が挙げられる。しかし現段階では熱濃硫酸を媒体とする洗浄液に比べて洗浄速度が低く、レジスト除去に要する処理時間も長くなるため実用化に向けてはいまだ課題があり、その解決が急務となっている。

2. 目的

本研究は高濃度オゾン水を用いたフォトレジストの除去における流体力学的な作用の寄与の検討を行うとともに、フォトレジストの除去と紫外光の寄与についての検討を含めた化学的分析の二つの側面から研究を行う。昨年度の洗浄実験結果から本実験で用いている回転円盤近傍で90%程度レジストの除去が確認された。しかしオゾンが効率的に洗浄へ寄与していないことが示唆された。これより本年度は高濃度オゾン水を生成するための手法を確立することを目的として、オゾンガスの溶解実験を実施した。

3. 研究内容

3.1 オゾン実験用ブースの構築

オゾン水によるレジスト除去実験のための実験装置を構築および改良を行った。以下にその内容を示す。まず、オゾン実験のための実験ブースを構築した。その様子を図1に示す。このようにアルミフレーム材を用いた実験ブースを作成し、排気システムの拡充を実施した。また、図2に実験ブース内に設置した排気ダクトの様子を示す。排気用のファンと室外を蛇腹のホースで接続することにより、実験ブース内で発生するオゾンガスを排気できるようにした。

今回、評価用に作製したショートループ用の配管系統図(図3)、タンクおよびポンプの様子(図4)を示す。

ポンプにより汲み上げた液相を計測するため、ポンプの下流に流量計を設置した。液相流量計のラインの様子を図5に示す。この流量計ラインを分岐させる理由は、循環連続混合を行うことで、循環させるオゾン水濃度が高濃度になり、カルマン式流量計の故障を防止するためである。流量計前後のバルブを閉とし、V-3バルブを開とし同一条件を担保した。気相液相混合ユニット前後は、PFA配管製とし、耐オゾン性とした。



図1 実験ブース外観図

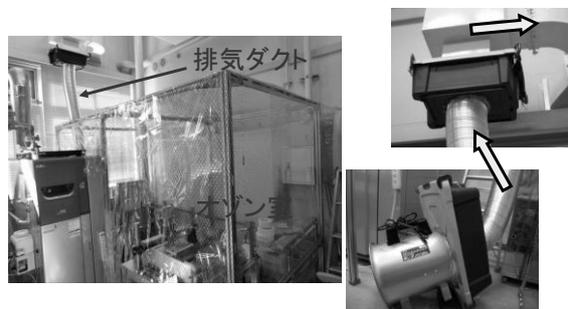


図2 実験ブース内排気ダクト

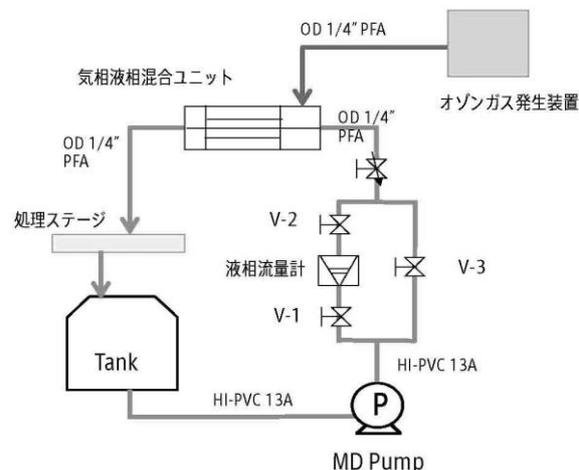


図3 配管系統図

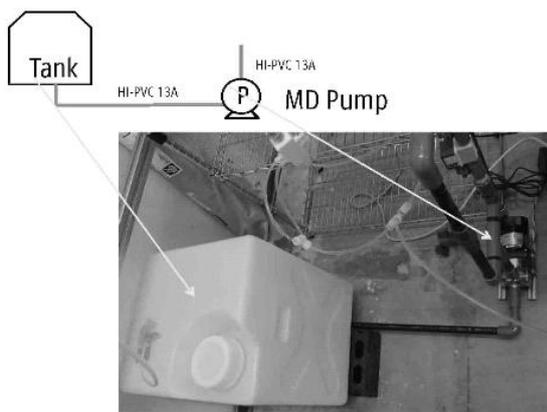


図 4 タンクおよびポンプの様子

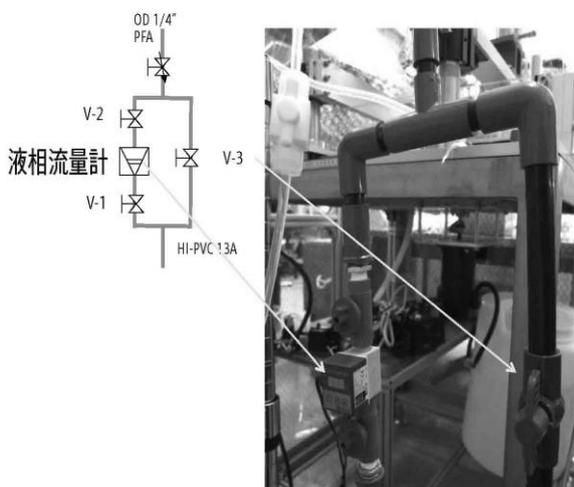


図 5 気液流量計ユニット

3.2 オゾンガス発生装置の導入

オゾン発生装置として、電気分解式によるオゾンガス発生装置が多く用いられている。この電気分解式発生装置の特徴は、金属などの不純物をオゾンガスに含まずに得られるメリットと、同時に発生する高純度水素ガスによるアンモニア添加水素水など、複数の洗浄工程へのガス洗浄液供給に利用できることが挙げられる。しかしながら、オゾン水の製造プロセスを簡便化することなどを考慮する場合、下記の点で困難となっている。

1. 副産物である水素ガスの後処理が必要となる
2. ガス発生用電極は常時通電する必要がある
3. 維持費用として電解膜の定期交換が必要となる
4. 電気分解用に純水を常時供給し続ける必要がある
5. 装置が大型化し、コストが上昇する

以上の点を考慮し、本研究では無声放電によるオゾンガス発生方法を使用することとする。無声放電とは、誘電体と誘電体を一定の間隔で配置し、その間に交流電圧を負荷して放電を起こさせる方法である。このような方法により発生する放電は、火花が発生する大気圧放電のような音を伴わないために無声放電と言われる。本研究で導入した無声放電式オゾンガス発生装置

を図 6～7 に示す。図 6 は装置の外観を示しており、装置内部には図 7 に示す石英の三重円筒管が組み込まれている。中心側の円筒管内部には接地電極が導入されており、管内には冷却水が流入する。また、最外郭の円筒管は高圧電極用の水槽となっており、印加用の電極が導入されている。両円筒管の間に原料ガスが流入し、放電開始に伴いオゾンガスが生成される。原料ガスとして、ボンベから供給される純度 99.9% の酸素を使用しており、空気を用いる場合に発生するような、硝酸による腐食などは発生しない。

放電部出力値 (%) と原料酸素ガス流量を調整することで、発生するオゾンガスの制御を行うことが可能である。また、オゾン水を溶解させてオゾン水を製造する場合、原料である酸素ガスの圧力により、強制溶解させることが可能となる。しかしながら、本装置では放電部が石英管で構成されているため、原料の酸素ガスの最大圧力は 0.15 MPa であり、それ以上の高圧を設定することはできない。



図 6 オゾンガス発生装置

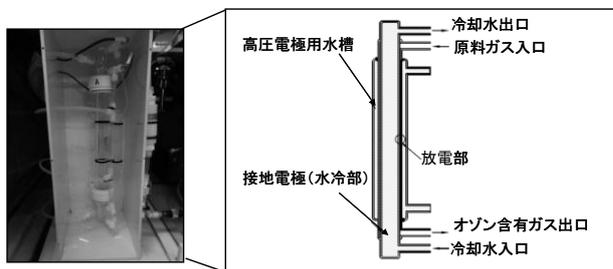


図 7 無声放電式オゾンガス発生装置

3.3 オゾン実験装置の操作性向上

オゾンガス発生装置およびオゾンガスを室外に排気するためのファンのスイッチングを、オゾン実験ブースの外側から行えるようにすることで、オゾン実験を行う際の安全性を向上させた。その様子を図 8 に示す。また本研究においてパラメータとして扱う回転円盤の回転数や流量については、実験毎に変更する必要があ

る。そのことからオゾン実験時には、回転円盤およびポンプのスイッチングや出力の調節の操作性を向上させることが必要とされる。またこのことは、オゾンを用いた実験における安全性向上の観点からも重要である。改良した実験装置スイッチ類の様子を図9に示す。

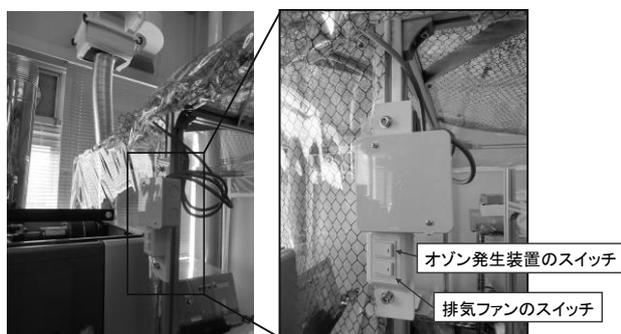


図8 実験ブース内排気ダクト

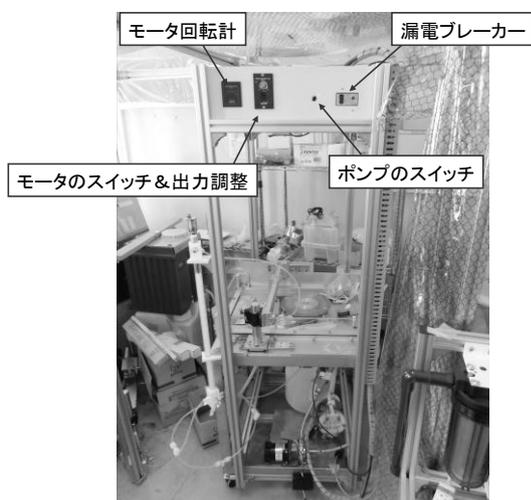
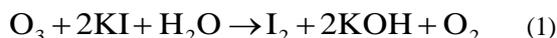


図9 実験ブース内排気ダクト

3.4 オゾンガス濃度計測

本研究で導入したオゾンガス発生装置は、酸素ポンベから供給される酸素ガスを無声放電によりオゾンガスを発生させる方式であった。この際に全ての酸素がオゾンに変わるのではないことから、オゾン発生装置から供給されるガスは酸素とオゾンの混合気体である。そこで、オゾンガス発生装置から発生するオゾン水の濃度を確認するために、濃度計測実験を行う。

オゾンガスの濃度計測においてはヨウ化カリウム (KI) を用いた滴定が用いられる。図10に示すように、KI 水溶液中にオゾンガスを吹き込むと、式(1)の反応によりヨウ素 (I₂) が遊離する。



このとき遊離するヨウ素は、オゾンと同じモル数であることが式(1)から確認できる。ヨウ素が遊離した液体は、赤褐色に着色する。この着色した液体をチオ硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₃) を用いて滴定することにより、ヨウ素が還元され、ヨウ素による着色が消えていく。このときの反応式を式(2)に示す。



完全にヨウ素の着色が消えるまでに滴下したチオ硫酸ナトリウムの量 x から、オゾンの量を算出することができる。式(2)から、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムの反応は1 : 2のモル比で行われることから、オゾン : ヨウ素 : チオ硫酸ナトリウムの反応比は1 : 1 : 2である。以上の滴定量と、オゾンガスをヨウ化カリウム水溶液に捕集させた時間 t 、ガスの流量 Q などを用いてオゾンガス濃度を算出することができる。算出式を以下に示す。

$$C \text{ (g/m}^3\text{)} = \frac{x}{1000} \text{ (l)} \times C_0 \text{ (mol/l)} \times \frac{1}{2} \times 48 \text{ (g/mol)} \times \frac{1}{Q \text{ (l/min)} \times t/60 \text{ (min)}} \times 1000 \text{ (l/m}^3\text{)} \quad (3)$$

ここで、 C_0 は滴定に用いるチオ硫酸ナトリウムの濃度である。オゾン濃度 C は、ガス1 m³中に含まれるオゾンの質量として算出される。

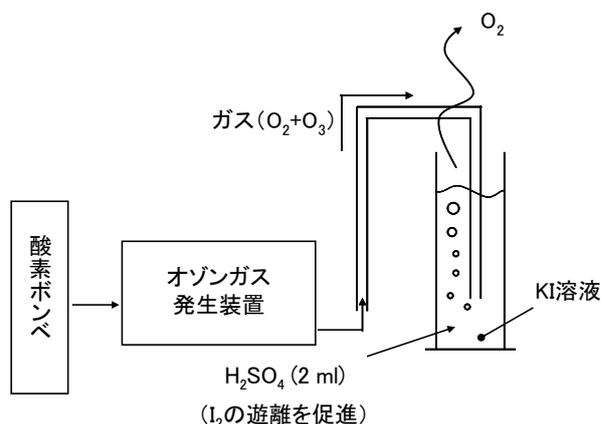
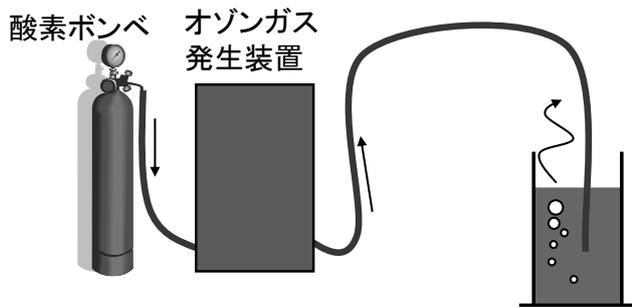


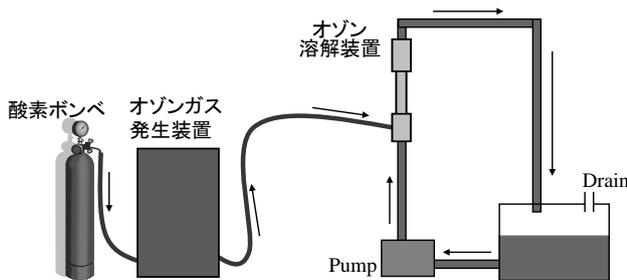
図10 オゾンガスの捕集方法

3.5 オゾン水濃度計測

三通りの溶解方法でオゾン溶解させ、製造されたオゾン水の濃度を滴定により計測した。オゾンガスの溶解方法を図11に示す。(a)は、200 mlの蒸留水を溜めたビーカーにオゾンガスを直接通過させる方法である。通過時間は600 sとする。(b)はタンクに貯めた2.0 lの蒸留水を0.6 l/minで循環させながら溶解させる方法である。そこに、オゾンガス発生装置から1.0 l/minでガスを供給する。この際に使用する気液混合装置を図12に示す。装置は二つのサイドブロックと、中心の溶解部から構成されている。溶解部はアクリル管とその内部の充填物から構成されており、充填物の違いによる溶解効率の変化を評価できる仕様とした。アクリル管の内径は25 mm、長さは60 mmとする。充填物を図13に示す。(a)に示すガラス玉および、(b)に示すPFAチューブをおよそ5 mmに切断して作製した中空の円筒形充填物 (ラシヒリング) の二通りを用いて溶解効率の比較を行う。



(a) オゾン通過による溶解方法



(b) オゾン循環による溶解方法

図 11 実験装置テスト部の外観

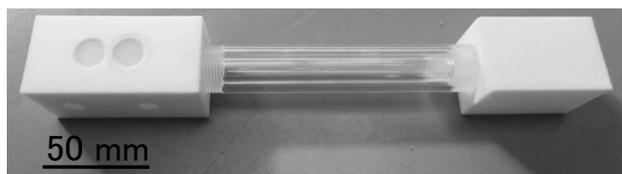
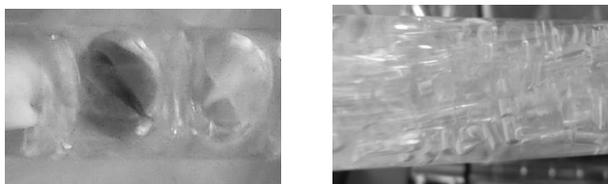


図 12 オゾン溶解装置



(a) ガラス玉 (b) ラシヒリング

図 13 溶解装置内充填物

4. 研究結果

4.1 オゾンガス濃度の計測結果

オゾンガスの濃度滴定結果について表 1 に示す。濃度滴定実験は二度行っており、ガスの流量は $Q = 1.0$ l/min, ヨウ化カリウム溶液への吸収時間は $t = 15$ s とした。(1)は滴定で用いるチオ硫酸ナトリウムとして $C_0 = 0.02$ mol/l のものを用いた。このときの滴定量は $x = 20.06$ ml であった。(2)においては, $C_0 = 1.0$ mol/l のチオ硫酸ナトリウムを用い, $x = 4.05$ ml の滴定量を得た。これらの値から, 式(3)を用いてオゾンガス濃度を算出すると, (1)においては $C = 38.5$ g/m³, (2)においては $C = 38.9$ g/m³ であった。

以上の結果から, 本研究で導入したオゾンガス発生装置は, 濃度 $C = 39$ g/m³ 程度のオゾンガスを発生させられることが確認された。

表 1 オゾンガス濃度滴定結果

	(1)	(2)
ガス流量 Q (l/min)	1.0	1.0
吸収時間 t (s)	15	15
$Na_2S_2O_3$ 濃度 C_0 (mol/l)	0.02	1.00
滴定量 x (ml)	20.06	4.05
オゾンガス濃度 C_g (g/m ³)	38.5	38.9

4.2 オゾン水濃度の計測結果

オゾン水の濃度滴定結果について表 2 に示す。(1)は, オゾンガスをビーカー中の蒸留水に直接通過させた場合の濃度結果である。また, (2-1)および(2-2)はオゾン溶解装置を含むループを循環させる方法を示しており, 充填物がそれぞれガラス玉, ラシヒリングの場合である。オゾンガスを通過させただけでは, オゾン水濃度 $C_1 = 2.13$ ppm である。これに対して, オゾン溶解装置を用いた場合において, オゾン水濃度は $C_1 = 31.5$ ppm および 40.8 ppm である。このことから, オゾンガスを通過させるだけではオゾンの溶解量は少なく, 溶解装置を用いて溶解させる必要があることが示唆される。また充填物の違いに着目すると, ラシヒリングの場合に高いオゾン水濃度が得られている。

表 2 オゾン水濃度滴定結果

	(1)	(2-1)	(2-2)
溶解時間 t (s)	600	600	600
オゾンガス濃度 C_g (g/m ³)	38.5	38.5	38.9
オゾン水取得量 M (l)	0.09	0.09	0.10
$Na_2S_2O_3$ 濃度 C_0 (mol/l)	0.02	0.02	1.00
滴定量 x (ml)	0.4	5.9	1.7
オゾン水濃度 C_1 (ppm)	2.13	31.5	40.8

5. まとめ

本年度の研究により以下の結果を得た。

1. オゾン実験を行うための実験設備として, 実験ブースの作製および排気方法の確立を行った。
2. 導入したオゾンガス発生装置から発生するオゾンガス濃度の滴定実験を行い, オゾン濃度が $C = 39$ g/m³ 程度であることを確認した。
3. 溶解方法の検討を行い, ラシヒリングを充填した充填層を用いることでオゾンガスの溶解を促進できることが示唆された。
4. 本手法を用いることで, オゾン通過による溶解方法と比較して約 20 倍高濃度(40 ppm 程度)のオゾン水を製造することに成功した。

6. 謝辞

本研究は産学官連携研究開発推進事業の支援を受けて実施した成果である。ここに記して感謝の意を表す。