

オゾン・紫外光併用による洗浄技術に関する研究

磯 智昭* 加藤 健* 岩澤 健太* 安藤 亮* 池 昌俊** 阿部 豊***

1. はじめに

半導体製造工程では、シリコンウエハ上の酸化膜などにフォトレジストとよばれる感光性高分子材料を塗布し、保護膜を形成させる。レジストは最終的には不要となるため除去する工程が必要となる。現在、このレジスト除去には熱濃硫酸と過酸化水素水を用いた洗浄が行われているが、使用済みの溶液を廃棄する際には多大なコストとエネルギーが必要となり環境負荷が大きくなっている。

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。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レジスト除去速度が低く、処理時間も長くなるため実用化に向けては課題があり、その解決が急務となっている。

2. 目的

本研究では、下記の項目を目的に実施した。

- 2.1. オゾン水高効率洗浄の確立として、オゾンガス発生性能の把握、液体(純水、蒸留水、水道水)へのラヒシリングなどを用いた溶解など、高濃度オゾン水生成手法の確立を行う。
- 2.2. 流動解析においては、高濃度オゾン水を用いたフォトレジスト除去における流体力学的な作用に関して、円盤間へ染料を用いた流動構造の可視化実験・計測を行うと共に、この結果を用いた数値シミュレーションによる解析手法の確立を行う。
- 2.3. 洗浄効果の分析的検証にて、高濃度オゾン水を用いたフォトレジスト除去実験、ノズル形状による影響や数値シミュレーションの解析結果との比較対応を行う。

これらの結果を検討して、オゾン水による洗浄技術の確立を行う。

3. 研究内容及び研究結果

3.1 高効率洗浄方法の確立(オゾン水の生成)

3.1.1 オゾンガスの濃度計測

オゾン水生成には、オゾンガスが必要であるため、オゾンガス濃度計測を行い、特性を評価した。

オゾンガス生成法は、電気分解方式、紫外線ランプ方式などがあるが、本研究では無声放電式を用いた。無声放電式とは、酸素ガスを放電現象により酸素分子からオゾン分子を得る手法である。オゾンガス濃度計測手法として、KI 法を用いた。KI 法とはヨウ化カリウム(KI)を用いてオゾンの酸化還元反応によりオゾンガス濃度を算出する方法である(図 1)。あわせて、紫外線吸収法による測定を行った。オゾン分子が 254 nm 付近に光吸収帯を持つ性質を利用し、オゾンガスの紫外線吸収量を計測する手法である。

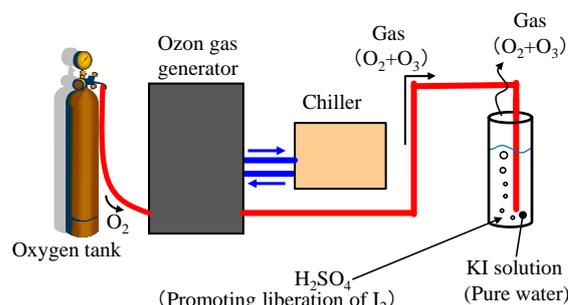


図 1 KI 法によるオゾンガス濃度計測の実験体系

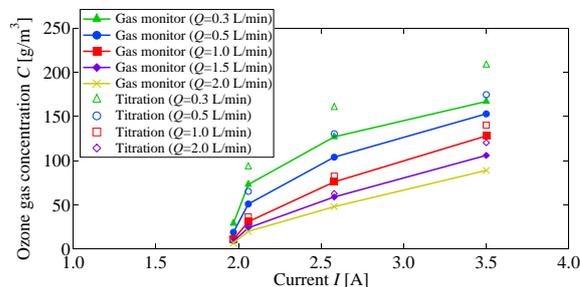


図 2 酸素ガス流量とオゾンガス濃度の関係

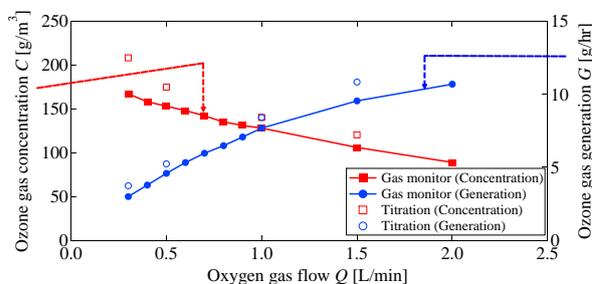


図 3 オゾンガス濃度とオゾンガス発生量の関係

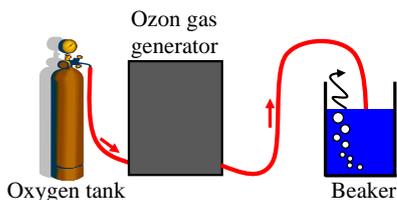
酸素ガス流量、電流値に伴うオゾンガス濃度の変化を計測した結果を図 2、図 3 に示す。

放電時の電流量による影響が最も大きいことがわかった。酸素ガス流量により発生するオゾンガス流量は増えるが全体として酸素ガス流量の増加量が多くなるため、濃度としては低下する。

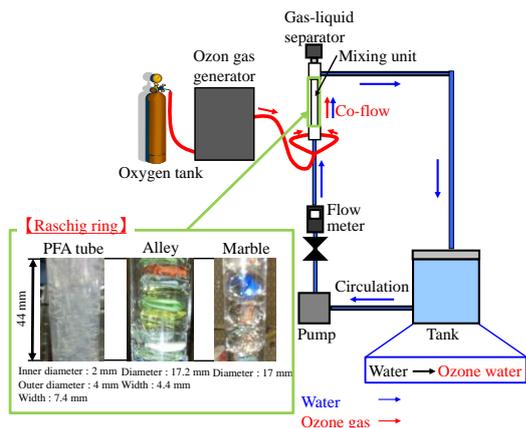
3.1.2 オゾン水の生成

オゾンガス発生装置における基本特性評価を行った。オゾン水生成における実験装置の概略図を図 4 に示す。オゾン水生成を 2 種類の手法で行った。図 4(a)は、200 ml の水道水をビーカーに入れ、オゾンガスを直接 10 分間通過させる。図 4(b)は、タンクに 4 l の水道水を入れ、ミキシングユニットを加えた配管システムでポンプにより流量 0.3 (l/min) で 10 分間または、15 分間循環さ

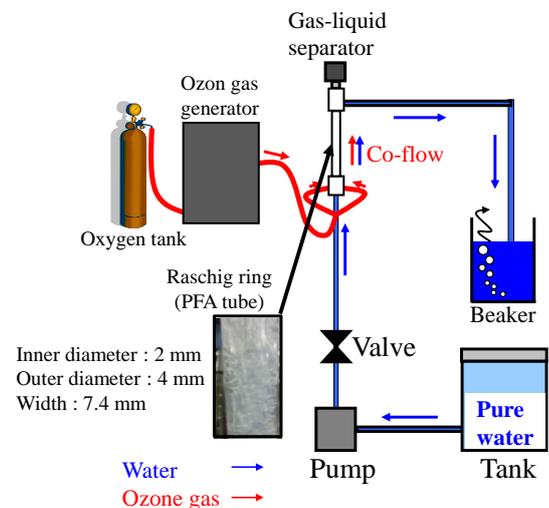
せることにより生成する。ミキシングユニット内には、オゾンと反応しないラシヒリング(充填物)として、PFA チューブ、おはじき、ビー玉を用いた。



(a) オゾンガス溶解によるオゾン水生成



(b) ミキシングユニット循環によるオゾン水生成



(c) ミキシングユニット処理によるオゾン水生成

図4 オゾン水生成方法

オゾン水濃度は、生成される水の純度に依存する。そこで、図4(b)のように、タンクに4 lの蒸留水を入れ、充填物としてPFAチューブを用い、流量0.3 (l/min)でポンプにより15分間循環させてオゾン水生成を行う。追加評価として、図4(c)に示すようにタンクに蒸留水を入れ、ミキシングユニット通過後に循環させることなく、流量0.2 (l/min)でオゾン水生成を行った。使用した蒸留水は、水温15度、溶存酸素濃度7.99 (mg/L)、導電率2.95 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)である。オゾンガスの生成条件は、二通りともオゾンガス濃度が128

(g/m^3)となるように、酸素ガス流量1.0 (l/min)、酸素ガス圧力0.1 MPa、冷却水温度24度、電流値3.5 Aとした。

図4(a)を用いて10分間オゾン水生成を行った結果、11.5 ppmのオゾン水を200 ml生成した。図4(b)を用いてオゾン水生成を行った結果を表1に示す。オゾン水濃度は充填物の総表面積に比例すると考えられる。

表1 ミキシングユニット循環時のオゾン水濃度

溶解時間 t [min]	PFAチューブ		おはじき	ビー玉
	10 min	15 min	10 min	10 min
オゾン水濃度 C [ppm]	19.7 ppm	21.6 ppm	12.0 ppm	10.1 ppm
総表面積 S [cm^2]	632.3		344.8	320.3
空隙率 [%]	44.2		12.9	47.9

図4(a)と(b)の結果を比較すると、単に水中にオゾンガスをバブリングするより充填物を入れ、ミキシングユニットを通過させる事が高濃度のオゾン水生成を効率的に行うことができる。

使用する水の影響として、蒸留水では29.8 ppm、水道水では21.6 ppmであり、影響が確認された。図4(c)より、蒸留水を用いてミキシングユニット処理した場合、39.8 ppmのオゾン水が0.2 (l/min)得られた。

3.1.3 オゾン水濃度の時間減衰評価

オゾン水は時間経過により濃度が減衰する。本実験システムでのオゾン水の時間による濃度変化の特性評価を行った。蒸留水を使用して流量0.4 (l/min)、PFAチューブの充填物を用い25分間オゾン水を生成した。その結果を図5に示す。

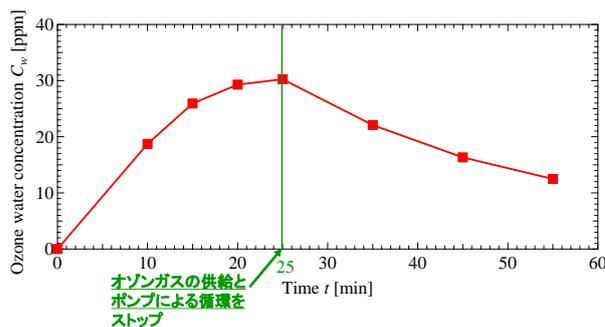


図5 オゾン水濃度の時間変化

循環停止後(25分後)、オゾン水濃度は生成時よりもゆるやかな傾きで減少し、オゾン水濃度が低くなるほど減少速度は遅くなっていくことがわかった。

3.2 流動解析(円盤間流動の可視化)

円盤間に流動を発生させ、可視化計測を実施した実験装置の概略を図6に示す。観察用に各ノズルはガラス、アクリルである。

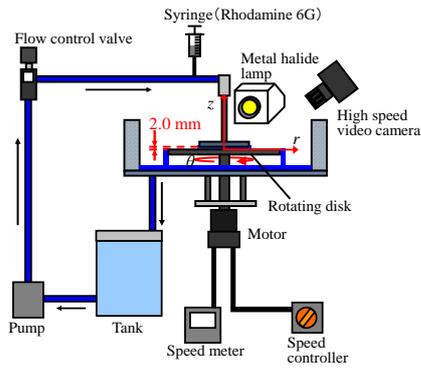


図 6 可視化実験装置全体の概略図

OpenFOAM(CFD ソフト)を用いた数値シミュレーションによる解析結果を示す。円盤型ノズルの z 断面内流跡線を図 7 に、円盤段差付きノズルの z 断面内流跡線を図 8 に示す。図 7 を見ると円盤型ノズルでは外周部で渦構造が発生していることがわかる。これに対して図 8 の円盤段差付きノズルでは、外周部における渦構造が抑制されている。これより円盤間におけるオゾン水濃度の低下が改善され、レジスト除去速度が向上すると推測される。

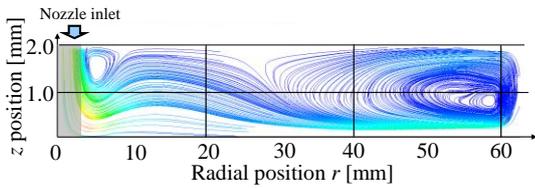


図 7 z 断面内流跡線 (円盤型ノズル)

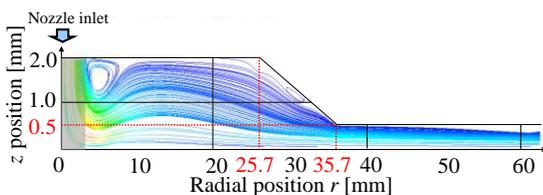


図 8 z 断面内流跡線 (円盤段差付きノズル)

3.3 洗浄効果の分析的検証

3.3.1 レジスト除去実験

円盤型ノズルと円盤段差付きノズルをそれぞれ用いたフォトレジスト除去実験を行う。使用した実験装置の概略図を図 9 に示す。

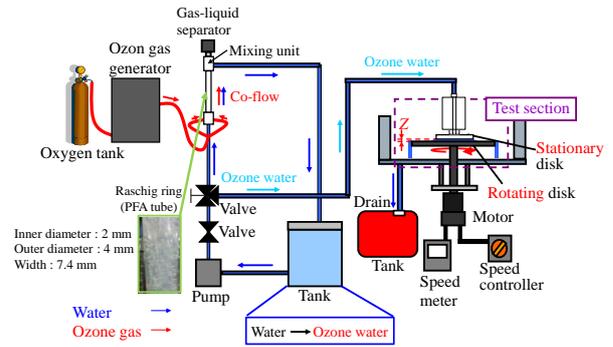
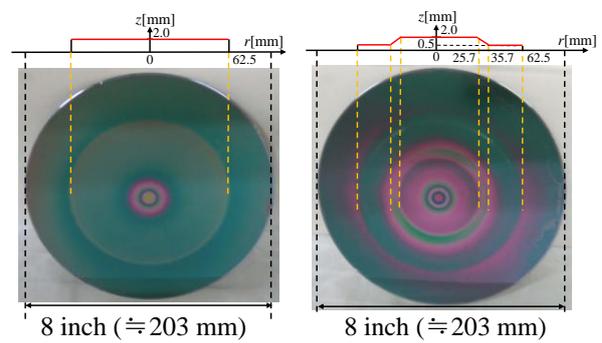


図 9 レジスト除去実験における実験装置

3.3.2 ノズル形状によるレジスト洗浄効果

図 9 に示す実験装置を用いてレジスト除去を行った結果を図 10 に示す。



(a) 円盤型ノズル

(b) 円盤段差付きノズル

図 10 レジスト除去実験後のシリコンウエハ表面 (オゾン水単相)

図 10 から、レジスト表面に見られる色の違いは円盤間における流動構造に起因するものと考えられる。

3.4 ベンチュリ管によるレジスト除去

3.4.1 実験装置及び実験体系

オゾンマイクロバブルは、ガス溶解やレジスト除去に対して、効果的であることが報告されている。円盤段差付きノズルにベンチュリ管を取り付けて評価した。

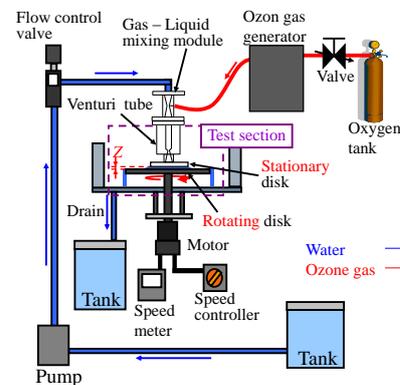


図 11 ベンチュリ管によるレジスト除去実験装置

3.4.2 ベンチュリ管による除去結果

ベンチュリ管式気液二相流によるレジスト除去実験を行った結果を図 12 に示す。

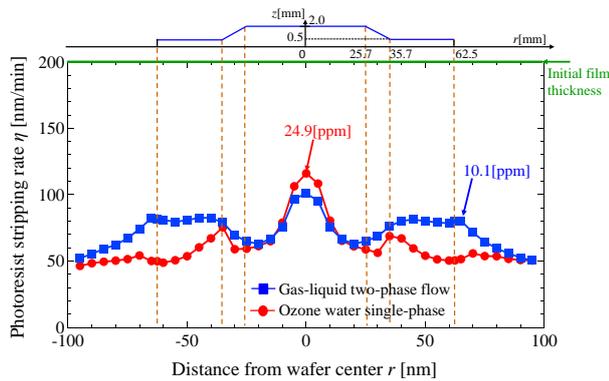


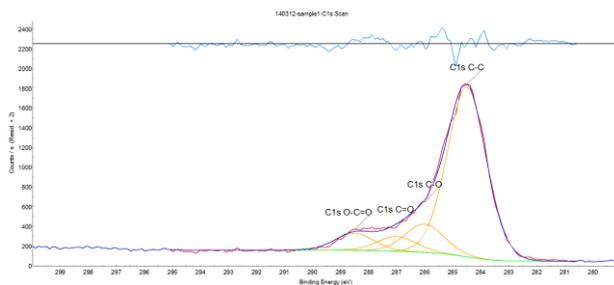
図 12 気液二相流とオゾン水単相時のレジスト除去速度の比較(円盤段差付きノズル)

オゾン水単相において、ノズル直下以外ではレジスト除去速度が低い。一方、ベンチュリ管式気液二相流では、円盤端まで除去速度が改善される。

3.4.3 X線光電子分光分析(XPS)による洗浄評価

X線光電子分光分析は、試料の極表面層(nm オーダ)を定性分析および化学状態解析するものである。この分析によりシリコンウエハ上のフォトレジスト(感光性高分子材料)の化学状態を確認することができるので、X線光電子分光分析を用いて気液二相流およびオゾン単相という洗浄方法における表面の評価を行った。本研究では、フォトレジストの主骨格元素である炭素に着目することとした。気液二相流とオゾン水単相のC1s スペクトルを見ると大きな差異はないと考えられる(図 13)。C1s スペクトルはC-C, C-O, C=O, O-C=Oそれぞれの官能基が混成していると仮定した。これに基づいてピーク分離を行ったところ、それぞれのピーク面積比は気液二相流およびオゾン水単相で大きな変化が見られなかった(表 2)。これより気液二相流及びオゾン水単相という洗浄方法では洗浄における化学的メカニズムに差異はないと推測された。

(a) 気液二相流



(b) オゾン水単相

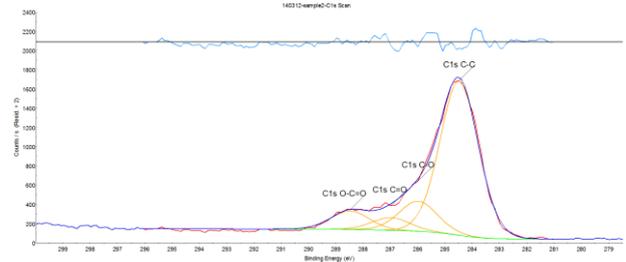


図 13 異なる洗浄方法による表面状態解析

表 2 C1s スペクトルにおけるピーク面積比

	気液二相流	オゾン水単相
C-C	1.00	1.00
C-O	0.17	0.19
C=O	0.09	0.08
O-C=O	0.10	0.12

*C-C の面積を 1.00 とする

4. まとめ

高濃度オゾン水を用いたレジスト除去に関する研究成果として、効率的なオゾン水によるフォトレジスト除去技術が確立された。特に研究開始時には、高濃度/高流量で処理することで、フォトレジストを高速に除去する技法しか確認されていなかったが、低流量、低濃度での効率的な洗浄技術が開発された。また水道水からミキシング処理のみで 40 ppm 程度の高濃度オゾン水が得られることが期待でき、他の洗浄分野への展開の可能性もある。

5. 今後の展望

本研究で得られた成果は、シリコンウエハなど半導体関連の洗浄技術にて製品化へ対応可能である。これらの展開に加え、他の洗浄技術への応用など、広範囲に対処出来ると言える。オゾンガス発生からオゾン水製造までのユニット化を早期に進めることで、アプリケーション(産業用洗浄への応用)が早く展開出来るため、ビジネスモデルの検討を行う予定である。

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。