

環境負荷を大幅に低減する半導体のレジスト除去技術

Environmentally Conscious Semiconductor Resist Stripping Technology

速水 直哉

田家 真紀子

■ HAYAMIZU Naoya

■ TANGE Makiko

レジスト(感光性樹脂)は半導体回路形成時のマスク材料で、回路パターン加工後に除去される。従来は、レジスト除去剤となる活性なペルオキソ-硫酸を生成するため硫酸に過酸化水素水を混合していたが、硫酸と過酸化水素の反応で生成する水、及び過酸化水素水に含まれる水によって硫酸が希釈されてしまうため、硫酸のリサイクルが困難であった。

そこで東芝は、電解硫酸を用いた枚葉式レジスト除去の環境調和型実用化技術を芝浦メカトロニクス(株)及びクロリンエンジニアズ(株)と共同で開発した。新技術では、硫酸を電気分解してペルオキソ-硫酸を生成するため希釈率が小さく、リサイクルできる。また、これまで難しいとされていた硫酸の直接電気分解を、独自技術で開発したホウ素ドーパダイヤモンド電極を使った電解槽で可能にした。更に、電気分解条件をレジストの種類に合わせることで、種々のレジストを除去することができる。この技術の採用により、レジスト除去工程での過酸化水素水を全廃でき、半導体洗浄プロセスにかかるエネルギーを大幅に削減できる。

A resist is a masking material used in the lithographic process that forms semiconductor circuits on a chip substrate. The resist must be removed after circuits are etched, which is typically done with peroxymonosulfuric acid, conventionally produced by mixing sulfuric acid with hydrogen peroxide. However, once the process is completed, there is a problem that it is difficult to recycle the sulfuric acid because of dilution by the water released as a by-product of the breakdown of the hydrogen peroxide in the mixture.

To improve the process, Toshiba, in cooperation with Shibaura Mechatronics Corporation and Chlorine Engineers Corp., Ltd., has developed a practical semiconductor single-wafer resist stripping technology that employs electrolyzed sulfuric acid. This technology allows the sulfuric acid to be recycled, as the electrolysis of sulfuric acid generates peroxymonosulfuric acid without producing water. Moreover, an originally developed boron-doped diamond electrode permits the electrolyzed sulfuric acid to be used directly without any danger. In addition, it is possible to control the stripping ability according to the various types of resist by optimizing the electrolyte parameters. This new technology makes it possible to totally eliminate the use of hydrogen peroxide and reduce the overall environmental burden of the semiconductor wet process.

1 まえがき

半導体製造前工程のトランジスタ形成工程では、後処理として、レジスト(感光性樹脂)、金属不純物、パーティクル、及びハロゲン化合物の除去など様々な洗浄処理が必要になる。このため、種々の薬品により多様なプロセスで洗浄が行われる。この中で、レジスト除去プロセスとして、SPM(Sulfuric Acid Hydrogen Peroxide Mixture)処理が従来からよく用いられている。

SPM処理は、硫酸と過酸化水素水を混合し、更に加熱することでレジストや金属不純物などの残さを除去するものである。濃硫酸と過酸化水素水を混合すると、両者が反応し、ペルオキソ-硫酸が生成すると言われている。また、濃硫酸の希釈熱により急激に液温が上昇する。液温は、当初の液温や混合比率によって異なるが、100~120℃程度まで上昇し、水の沸騰と過酸化水素が分解して発生する酸素により発泡する。この発泡によるバブリング効果も処理の均一性向上に寄与すると言われている。SPM処理は、通常90~130℃、場合によっては150℃程度で行われる。温度が高いほどレジスト

除去性能は上がってくるが、過酸化水素の消耗が激しくなる。

半導体のレジスト除去プロセスに占める過酸化水素水や硫酸など薬品の環境負荷の割合は比較的大きく、これらの使用を効率化できれば、環境的及びコスト的に大きな効果があると考えられる。

そこで東芝は、過酸化水素水を全廃でき、また硫酸を回収してリサイクル可能な、環境負荷を大幅に低減できる半導体製造前工程のレジスト除去技術を開発した。ここでは、この技術の概要とその評価結果や環境負荷分析について述べる。

2 従来技術と新プロセスの考え方

濃度の高い過酸化水素水は爆発性があるため、通常の運搬や保管などではリスクが大きく、法律的にも大きな制約がある。このため、特殊な設備や保安体制が必要となり、リスクとともに運用コストも大きくなる。そこで、一般には爆発性のない濃度30~35%程度の水溶液がよく使われる。この場合、65~70%は水であり、水の蒸発速度が過酸化水素の分解・

消耗速度よりも小さいときは、一定のタイミングで全液交換が必要になる。

一方、別の手法でペルオキソ硫酸を生成すれば、過酸化水素との化学反応を使用することなくレジストを除去することができると考えられる。また、このとき水を加える必要がなければ、あるいはペルオキソ硫酸の消耗速度に見合った水の供給量と蒸発速度であれば、金属不純物の蓄積など別の要因でしか全液交換が必要なくなり、硫酸の使用量も削減できる。また、従来のSPM処理ではペルオキソ硫酸が酸化種として有機物を分解すると言われているが、ほかの酸化性化学種を使用した場合もペルオキソ硫酸と同様に、あるいはそれ以上に有機物の分解性能を持つ可能性がある。

酸化性化学種を系内で生成する方法として電気分解が挙げられる。水の電気分解でオゾンや酸素を生成する方法は広く知られており、製品として市販されている。しかし、SPM処理のような濃硫酸中では、貴金属であるプラチナ電極を用いても電気分解中に溶解してしまうため、電気分解は可能であるが実用上問題が多い。

近年、電気分解の分野では、CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長) で成膜したダイヤモンドにホウ素をドーピングすることにより導電性とし、電極として用いる研究が進んできた。ダイヤモンドは酸やアルカリに侵食されず、酸化にも非常に強い。電気伝導性があれば、電極として理想的な材質となる。

ホウ素をドーピングしたダイヤモンドの電極は、広い電位窓をもつ特異な性質が報告されている。更に、この電極は基材がダイヤモンド構造であるため、強酸性、強塩基性、及び強酸化性など、金属の電極が溶解し、消耗する条件でも劣化がなく、電極として安定して使用できることがわかってきている。電極自体の溶解と消耗がなければ、半導体プロセスに使用する場合の金属不純物レベルの維持にも有利であると考えられる。また、この電極を用いて希硫酸を電気分解すると、ある条件下でペルオキソ二硫酸を生成できるという報告もされている。そこで、このホウ素をドーピングしたダイヤモンドの電極を用いて、濃硫酸中で直接酸化性の化学種を生成する方法を考案した。

従来の方法では、希硫酸を電気分解してペルオキソ二硫酸を生成することを目的としていたが、希硫酸中でのレジストの除去性能は、濃硫酸に比べて著しく劣ることが知られている。また、SPM中に生成すると言われているペルオキソ硫酸を主要な化学種として生成することが、レジスト除去のために有利に働くことも予想される。

そこで当社は、過酸化水素水を用いることなく濃硫酸を電気分解することでペルオキソ硫酸やペルオキソ二硫酸などの酸化性化学種を生成し、これらの酸化性化学種により種々のレジストをSPM処理と同等に除去できる技術の開発を進めた。

3 濃硫酸の電気分解

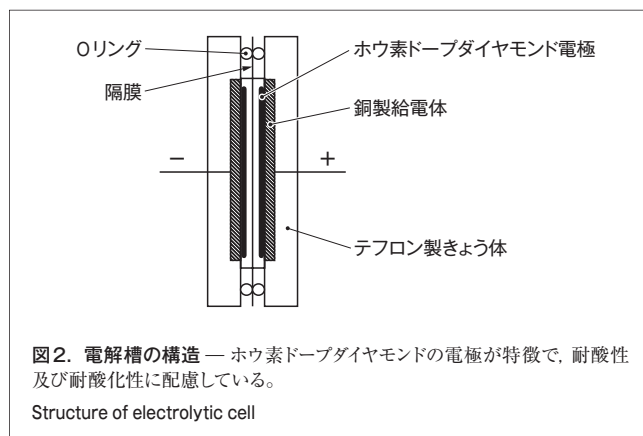
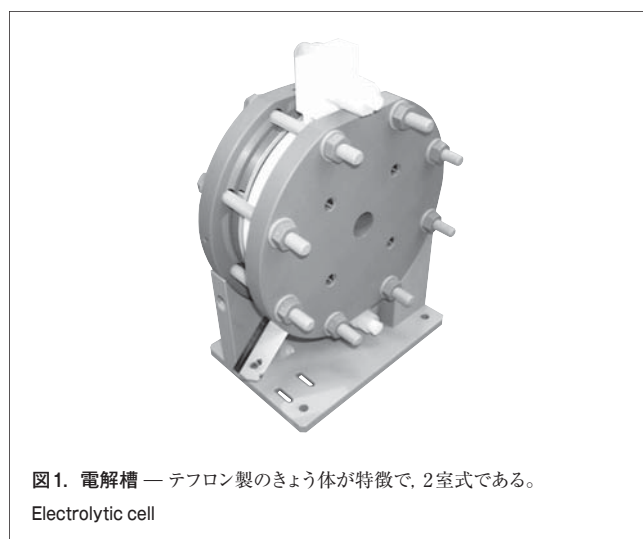
濃硫酸の電気分解のために開発した電解槽の外観と構造を図1、図2に示す。

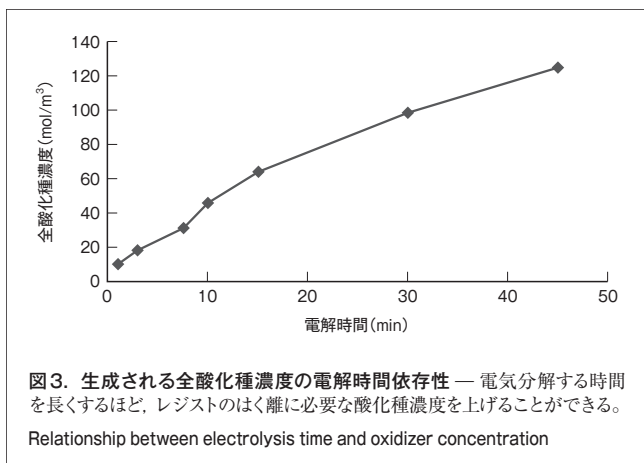
この電解槽は、テフロン製のきょう体に、ホウ素ドーパダイヤモンドの電極、銅製の給電体、及び隔膜を備えた2室式で、接液部はホウ素ドーパダイヤモンドの電極と、フッ素樹脂製の隔膜、きょう体、Oリング、液流路の配管、及び継ぎ手で構成される。いずれも耐酸性で耐酸化性の材質であり、濃硫酸と生成した酸化性化学種に対する耐久性を考慮したものである。

この電解槽で90 wt%の濃硫酸を電気分解したときの、アノード側の溶液をヨウ化カリウム (KI) で酸化還元滴定して求めた、全酸化種濃度の電解時間依存性を図3に示す。

電解時間45分までのデータであるが、この時間範囲内では全酸化種濃度は電解時間に依存してほぼ単調に増加することがわかった。この結果から、電解時間が長いほどレジストはく離性能が高いと予想される。

濃硫酸を電気分解する今回の系では、酸化性化学種として種々の化学種が生成する可能性がある。アノードにある溶液





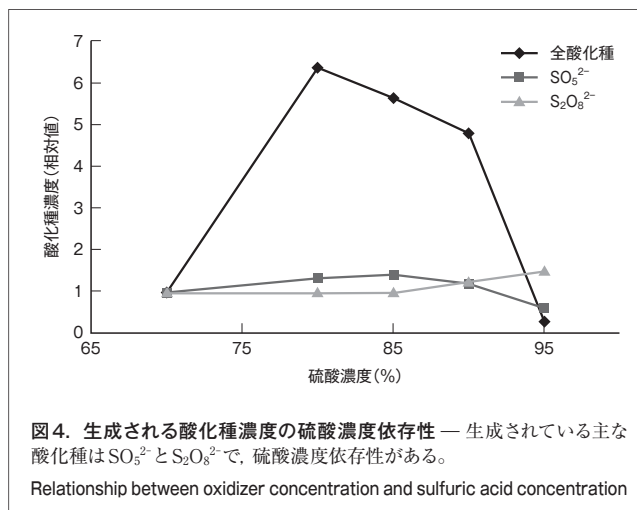
のうち90%を占める硫酸は硫黄のオキシ酸であり、硫酸中の硫黄の酸化数は+VIである。電気分解により、アノード側では硫黄の酸化数が増加した化合物が生成することが予想される。系内には硫酸と水しか存在しないため、硫黄が酸化した化合物としては硫酸化物あるいは硫黄のオキシ酸の形状をとると考えられる。硫酸化物やオキシ酸の中で酸化数が+VIよりも大きい化合物には、ペルオキソ硫酸とペルオキソ二硫酸が知られており、酸化性化学種としてこれらの化合物が生成している可能性が高い。また、系内には水が存在するため、酸素、オゾン、及び過酸化水素が生成する可能性もある。

4 イオンクロマトグラフィーによる電解液とSPMの成分比較

前章で述べた、硫酸を電解したときに生成する化学種について同定を行った。SPM処理では、硫酸と過酸化水素が反応し、ペルオキソ硫酸が生成すると言われている。また、生成したペルオキソ硫酸が酸化剤となり、有機物であるレジストを酸化分解すると言われている。硫酸を電気分解したときにペルオキソ硫酸が生成すれば、SPM処理と同様の反応とレジスト除去性能が期待できる。そこで、電解硫酸中の酸化種の種類と量を、イオンクロマトグラフィー分析で定量を試みた。

4,000倍で希釈分析したペルオキソ硫酸イオン (SO_5^{2-}) 及びペルオキソ二硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) の濃度と、KIを用いた酸化還元滴定で分析した全酸化種濃度の硫酸濃度依存性を図4に示す。

電気分解した硫酸中の SO_5^{2-} 及び $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ のどちらも検出することができた。また、いずれの条件でもペルオキソ硫酸イオンの量がペルオキソ二硫酸の量に比べて2けた程度多いことがわかった。イオンクロマトグラフィーで分析を行うことで、濃硫酸を電気分解したときに生成する酸化性の化学種を初めて分離定量できた。しかし、KI法による酸化還元滴定の結果とは定量的には合わない結果となっている。

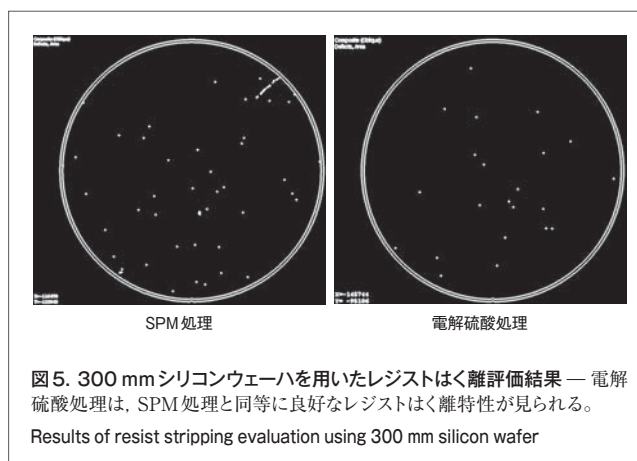


この理由として、イオンクロマトグラフィーでの前処理及び測定中に、 SO_5^{2-} と $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の自己分解が起きている可能性や、KI法による酸化還元滴定で硫酸由来の三酸化硫黄 (SO_3) も同時に反応してしまい、外乱となっている可能性などが挙げられる。これらの要因については引き続き検討を行う予定である。

5 300 mmウェーハを用いたレジスト除去能力の評価

半導体の製造工程では、直径125~300 mmのシリコンウェーハを用いて半導体デバイスの製造を行っている。そこで、量産を行っているシリコンウェーハとしては最大サイズである300 mmのサンプルを用いて評価を行った。評価は、各種レジストをこのウェーハに塗布し、更に前焼成、後焼成まで行ったサンプルに対して、KLA-Tencor社製のウェーハ検査装置 Surfscan SP1を用いて、残留したレジストをパーティクルとして検出し、レジスト残さの有無を確認した。評価結果を図5に示す。

一般的なノボラック系レジストを塗布したサンプルでのレジスト除去能力評価では、20秒程度でレジストが溶解しはく離する結果となり、リファレンスとなるSPM処理と同等のはく離



能力を示した。一方、耐酸化性の強いレジストのサンプルを使用した場合には、レジストを完全に除去するために180秒の処理が必要であることがわかった。今回用いた装置は1枚ずつウェーハを回転させながら処理する枚葉スピントップの処理装置であるため、シリコンウェーハの表面温度が下がってしまった可能性が高い。

今回の評価で300 mmシリコンウェーハでもレジスト除去が可能であることはわかったが、更にはく離性を向上させて処理速度を上げるためには、シリコンウェーハ上での処理液温度を上げる工夫が必要であると考えられる。

6 LCAを用いた環境負荷分析

今回開発したプロセスの環境負荷低減の効果をLCA（ライフサイクル アセスメント）を用いて見積もるために、装置1台当たり1年間に消費するエネルギー、及び装置1台当たり1年間に排出する二酸化炭素（CO₂）の量を計算した。結果をそれぞれ図6、図7に示す。

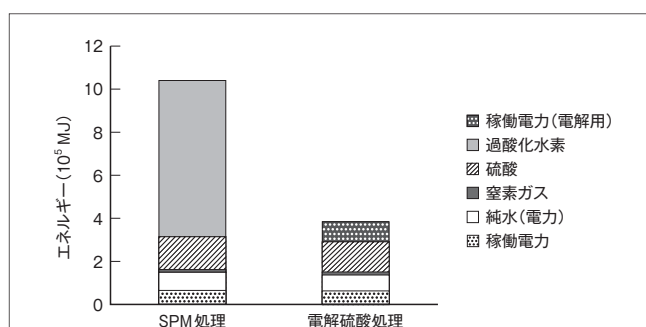


図6. LCAで計算したSPM処理と電解硫酸処理の消費エネルギー比較結果 — 電解硫酸を用いた新プロセスのほうが、稼働電力に伴うエネルギーを加えても、過酸化水素の全廃による効果が大きい。

Comparison of energy consumption of process using sulfuric acid-hydrogen peroxide mixture (SPM) and electrolyzed sulfuric acid

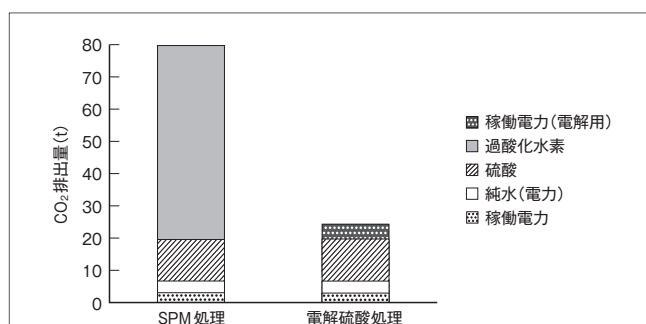


図7. LCAで計算したSPM処理と電解硫酸処理のCO₂排出量比較結果 — 電解硫酸を用いた新プロセスのほうが、稼働電力に伴うCO₂排出量を加えても、過酸化水素の全廃による効果が大きい。

Comparison of carbon dioxide emissions of process using SPM and electrolyzed sulfuric acid

計算結果から、従来プロセスのSPM処理では、装置1台1年間当たり1.04×10⁶ MJのエネルギーを消費しており、開発プロセスの電解硫酸処理では3.85×10⁵ MJのエネルギーを消費している。また、SPM処理では装置1台1年間当たり7.94×10⁷ gのCO₂を排出しており、電解硫酸処理では2.45×10⁷ gのCO₂を排出する計算になる。寄与率が高いのは、SPM処理では過酸化水素、硫酸、稼働電力、及び純水精製用電力であり、電解硫酸処理では硫酸、稼働電力（電解用）、稼働電力、及び純水精製用電力である。また、SPM処理と電解硫酸処理の大きな違いは、過酸化水素の使用量と稼働電力（電解用）である。

このプロセスの目的である過酸化水素の全廃によるエネルギーとCO₂排出量の削減効果は、新プロセスのための稼働電力（電解用）に伴うエネルギーとCO₂排出量を加えても大きくなっており、開発プロセスの環境負荷低減の効果が期待できる。

7 あとがき

今回、半導体製造工程の環境負荷低減のために、レジスト除去プロセスでの過酸化水素水の全廃と硫酸のリサイクルが可能な技術の開発を行った。また、このプロセスについて、LCAを用いた環境負荷分析を行い、環境負荷低減の効果を定量化した。

今後、このプロセスを当社の各半導体工場へ導入し、環境調和型生産を進めていく。



速水 直哉 HAYAMIZU Naoya

生産技術センター プロセス研究センター主任研究員。
半導体、ディスプレイなどのウェットプロセス開発に従事。
Process Research Center



田家 真紀子 TANGE Makiko

生産技術センター プロセス研究センター。
半導体、ディスプレイなどのウェットプロセス開発に従事。
Process Research Center