

NMR によるオゾン処理下でのレジスト分解挙動の解析

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 藤井 寿
上元 好仁
野村マイクロ・サイエンス(株) 太田 裕充
柳 基典

フォトリソグラフィ用レジストを炭酸エチレン（エチレンカーボネート，EC）により剥離し，剥離後の EC をオゾン処理して再利用する技術の基礎データを得ることを目的として，オゾン処理で生じる分解生成物を核磁気共鳴（NMR）測定により分析した。その結果，レジストを含む EC 溶液では，EC よりもレジストが優先的にオゾン分解されることと，添加するオゾン濃度を下げることで生成する有機酸量を低く抑えられることが分かった。

キーワード：レジスト剥離，炭酸エチレン，NMR，分解生成物

1 はじめに

液晶パネルなどの製造におけるレジスト剥離工程では，従来N-メチルピロリドンなどのアミン類やジメチルスルホキシドなどの有機溶剤が用いられている。しかし，これらの物質は毒性が強く，環境負荷が大きいなど問題点が多い。そこで野村マイクロ・サイエンス(株)では，毒性の低い炭酸エチレン（エチレンカーボネート，以下 EC）を用いてレジストを剥離する技術を開発し，液晶パネル製造工程などへの展開を図っている¹⁾。この方法では，レジスト剥離後の EC 溶液をオゾン処理することで，EC 中に溶解したレジストをオゾン分解し EC を再利用できるため，環境負荷が低減されるというメリットがある。その一方で，レジストをオゾン分解するときに生成する有機酸などは，液晶パネルの配線金属へ悪影響を及ぼすおそれもある。そのため，この技術の信頼性を高めていくには，レジストをオゾン分解したときに生成する有機酸などの物質を把握し，最適なオゾン処理条件などを明らかにしていく必要がある。

そこで本研究では，レジストが溶解した EC をオゾン処理し，そのときに生じる分解生成物を核磁気共鳴（NMR）測定により分析し，有機酸の生成が少ないオゾン処理条件について検討した。

2 実験

分析に用いた溶液は，溶剤を除去したノボラック系レジストを EC 中に 0.2 wt% または 1 wt% 溶解したもので，この溶液にオゾンを添加し，オゾン濃度やオゾン処理時間を変えたときに生成する分解物について調べた。

核磁気共鳴（NMR）測定には，核磁気共鳴装置 JNM-400 A（日本電子(株)製）を用いた。測定核種は¹H，共鳴周波数は 399.65 MHz，PD は 5 sec，積算回数は 256 回

の条件で，試料は重アセトンにより 3 倍希釈したものをを用いた。ケミカルシフトの値はテトラメチルシランを基準（0 ppm）とした。

3 結果

図1はレジストを1wt%含んだ EC 溶液の¹H-NMR スペクトルである。各ピークのアサインは次の通りである。4.51 ppm の大きなピークは EC，1.14 ppm，1.97 ppm，3.28 ppm，3.36 ppm のピークは残留溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート，PGMEA），2.04 ppm は溶媒として用いたアセトン，2.82 ppm のピークは水分である。レジスト由来のピークは 2.1 ppm，3.7 ppm，6.7 ppm 付近にブロードに現れており，この3つのピークはそれぞれノボラック樹脂のメチル基，メチレン基および芳香環プロトンに対応している（見やすいように 6.7 ppm 付近のピークを 10 倍に拡大してある）。

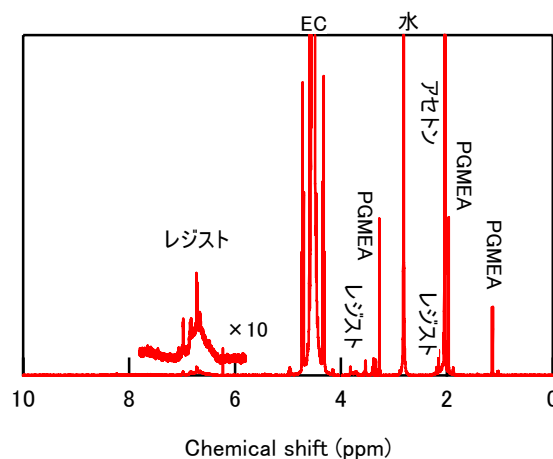


図1 レジスト1wt% EC溶液の¹H-NMRスペクトル

図2はレジストを1wt%含んだ EC 溶液をオゾンで処理したときの経時変化を調べたものである。図2を見るとオゾン処理 30 分では6.7 ppm 付近のレジストのピークが消失しており、レジストが分解されていることを示している（このレジスト分解については、高速液体クロマトグラフィーによる分析でも確認している）。その一方で、図2に矢印で示した 1.95 ppm および8.10 ppm のピークはオゾン処理が進むにつれて増加している。これらオゾン処理の進行と共に増加するピークは分解生成物であると考えられ、ケミカルシフトの値などから、それぞれ酢酸およびギ酸とアサインできる。また、図2中の縦軸を拡大したスペクトルでは、オゾン処理10分の 6.0 ppm および 7.4 ppm やオゾン処理 2h の 6.2 ppm 付近に中間生成物と思われるピークが現れている。縦軸を拡大すると他にも中間生成物が確認できるが、これらの生成量は酢酸やギ酸に比べるとごく少なくなっている。

図3は NMR スペクトルのピーク面積から計算したレジスト、ギ酸、酢酸の濃度をオゾン処理時間に対してプロットしたものである。この図を見るとレジストピークが消失する（オゾン処理時間30分）まではギ酸と酢酸が増加しているが、30分以降は酢酸量が一定となりギ酸のみ増加していることが分かる。このことは、酢酸はレジストの分解により生じており、レジストが分解された後にはメチル基を含まない EC（やその他の中間生成物など）がオゾンにより分解され、そのため酢酸量は変わらずギ酸のみが増加していると解釈できる。このようにレジストが溶解した EC 溶液をオゾン処理すると EC 中のレジストが分解され、主としてギ酸や酢酸などが生成することと、レジストが分解された後もオゾン処理を続けると EC が分解されギ酸量が増加することが分かった。

それではレジストの分解が終わるまでは、EC の分解は進まないのだろうか、それともレジストと EC は同時に分解されているのだろうか。この点を明らかにするために、レジストを含まない EC 溶液とレジストを 0.2wt% 含む EC 溶液を同じ条件でオゾン処理し比較した。このときのオゾン濃度は 10g/m³、オゾン流量は 5ml/s で、40 分程度でレジスト分解が終了する条件に設定した。図4は、レジストを含まない EC とレジスト 0.2wt% を含む EC 溶液について、オゾン処理によるギ酸の生成量を時間に対してプロットしたものである。この図を見るとレジストを含まない EC の方がギ酸の生成量が多くなっていることが分かる。もしレジストが存在する場合にも主として EC の分解が進んでいるならば、図4のようなギ酸生成量の違いが生じないことから、レジストを含む場合には EC よりもレジストが優先的にオゾン分解されていると考えられる。つまりこのことは、添加するオゾン量をレジスト分解に必要

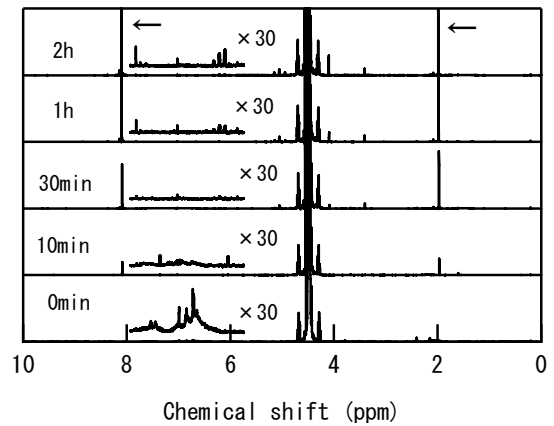


図2 レジスト1wt%EC溶液をオゾン処理したときの¹H-NMR スペクトルの変化

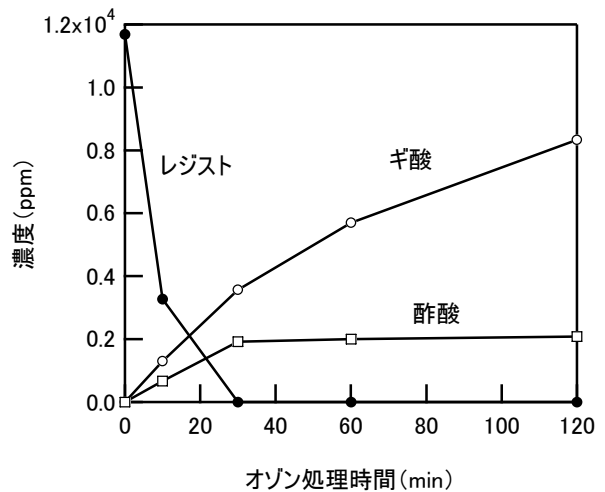


図3 レジスト1wt%EC溶液をオゾン処理したときのレジスト、ギ酸、酢酸量の変化

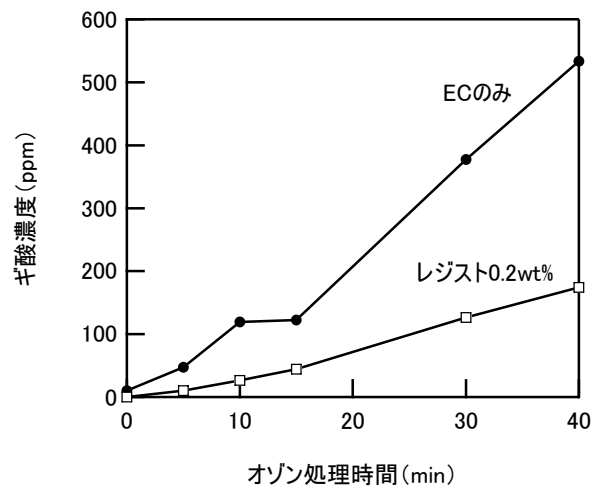


図4 レジスト0.2wt%EC溶液およびレジストを含まないEC溶液をオゾン処理したときのギ酸生成量（オゾン濃度 10g/m³）

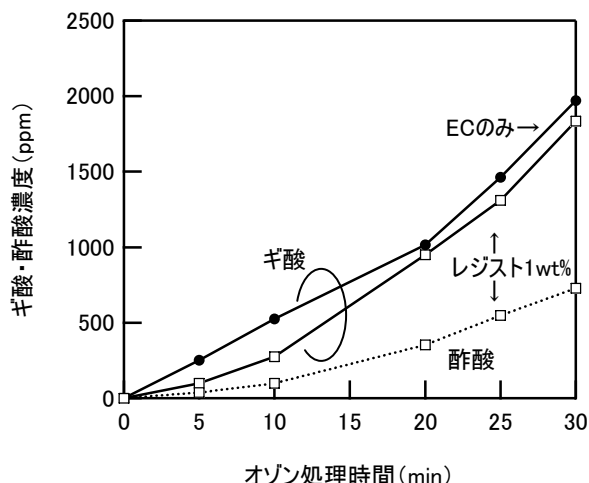


図5 レジスト1wt%EC 溶液およびレジストを含まない EC 溶液をオゾン処理したときのギ酸と酢酸の生成量 (オゾン濃度 $50\text{g}/\text{m}^3$)

最少限に抑えることで、EC の分解が抑えられ、結果として余分なギ酸の生成を抑えられることを示している。

次に、レジスト濃度を5倍の1wt%とした場合の結果について示す。レジスト分解終了時間をレジスト濃度0.2wt%の場合と揃えるために、オゾン濃度も5倍の $50\text{g}/\text{m}^3$ とした。ギ酸生成量を図4と同様にプロットしたものが図5である (レジストを1wt%含む EC 溶液については生成した酢酸濃度も点線でプロットした)。図5では図4の場合と異なり、レジストの有無によるギ酸生成量の

違いが小さくなっている。このときに酢酸量は増加を続けているので、レジストがまだ完全に分解されていないことが確認できる。つまり、レジスト濃度とオゾン濃度を上げた場合には、レジストが残留している状態でも EC の分解が進んでおり、そのためギ酸生成量が多くなっているものと考えられる。このことは、ギ酸生成量を抑えるためには、レジスト濃度およびオゾン濃度の最適化も重要であることを示している。

4 まとめ

炭酸エチレン (EC) 中に溶解したフォトレジストをオゾン処理し、そのときに生成する分解物について NMR により分析した。その結果、主な分解生成物はギ酸と酢酸であり、レジストが分解された後には EC の分解によるギ酸の生成のみが起こること、レジストは EC よりも優先的にオゾン分解すること、レジスト濃度とオゾン濃度を高くするとレジストと共に分解される EC 量が増えることが明らかになった。そして、ギ酸の生成量を抑えるためには、添加するオゾン量をレジスト分解に必要最少限量に抑えることと、オゾン濃度およびレジスト濃度の最適化が重要であることが分かった。

文献

- 1) 太田裕充 ; 電子材料, 45-12, 49 (2006).

NMR Analysis of Photo-resist Decomposition Process Caused by Ozonization in Ethylenecarbonate

Hisashi FUJII, Yoshihito KAMIMOTO, Hiromitsu OHTA and Motonori YANAGI

Photo-resist in ethylenecarbonate (EC) was decomposed by ozon and the decomposition products were analyzed by means of nuclear magnetic resonance (NMR). NMR results show that photo-resist in EC is selectively decomposed by ozon, and the quantity of produced organic acids depends on the concentration of ozon.