

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 6 部門第 2 区分
 【発行日】平成 17 年 7 月 7 日 (2005.7.7)

【公開番号】特開 2003-330206 (P2003-330206A)
 【公開日】平成 15 年 11 月 19 日 (2003.11.19)
 【出願番号】特願 2002-229394 (P2002-229394)
 【国際特許分類第 7 版】

G 0 3 F 7/42
 G 0 2 F 1/13
 G 0 2 F 1/1333
 H 0 1 L 21/027
 H 0 1 L 21/304
 H 0 1 L 21/306
 H 0 1 L 21/3065

【F I】

G 0 3 F 7/42
 G 0 2 F 1/13 1 0 1
 G 0 2 F 1/1333 5 0 0
 H 0 1 L 21/304 6 4 7 A
 H 0 1 L 21/30 5 7 2 B
 H 0 1 L 21/302 1 0 4 H
 H 0 1 L 21/306 R

【手続補正書】
 【提出日】平成 16 年 11 月 1 日 (2004.11.1)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】請求項 10
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【請求項 10】

表面に有機被膜を有する基体に、液状の炭酸エチレン、炭酸プロピレンまたは炭酸エチレンと炭酸プロピレンとの液状混合物からなる処理液にオゾン溶解させてなるオゾン含有処理液を接触させて、有機被膜を溶解しつつ低分子量物質に分解して除去し、該除去処理後の処理液に更にオゾン処理を施し、該オゾン処理済液を別の基体进行处理するための処理液として再生し循環使用することを特徴とする有機被膜の除去方法。

【手続補正 2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0003
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0003】

ピラニア処理は大量の硫酸を排出するし、有機溶剤を使用する場合もその使用量が多いので、いずれにしても環境面での問題が大きい。そこで、最近オゾン水を用いたレジスト除去が試みられている。オゾンの水への溶解度は低温になるほど高く、高濃度オゾン含有ガス（以下、オゾンガスという）を用いると、0 近い冷水でのオゾンの溶解量は 70～100ppm に達する。しかし、このようなオゾン水処理では、LSI 製造で広く使われている I 線用ノボラック樹脂系ポジ型レジスト膜の場合、剥離速度が 0.1μm/分以下と遅く、実用的に十分とはいえない。最近、高濃度オゾンガスを水蒸気と併用して処理する方法や

、加圧したオゾンを用いた高濃度オゾン水で処理する方法が開発されているが、その剥離速度は $1\ \mu\text{m}$ /分程度で遅く、また下地が Cu, W, Mo 等の配線金属膜である場合に損傷を与えやすい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

なお、特許第 2679618 号公報には、4-メトキシ-1-ブタノールまたは 3-メトキシ-1-ブタノールと 3-メトキシ-1-ブタノールとの混合物からなる溶剤と、炭酸プロピレンとから構成されるフォトレジスト用剥離液組成物が記載されているが、炭酸プロピレン単独での使用については開示されておらず、かつ、オゾンの活用についても何ら記載されていない。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

また、米国特許第 5,690,747 号明細書には、(a)40～50 容量%の炭酸エチレン等の非プロトン性・環状炭酸エステル、並びに (b)エチレンジアセテート、エチレンジブチレート等のプロトン性極性化合物、更に N-メチル-2-ピロリドンおよびトリエタノールアミンを含む溶剤の超音波攪拌浴中でフォトレジストを除去する方法が記載されている。また、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等によるインク等の洗浄効果についても記載がある。しかし、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレン単独でのフォトレジスト除去のための使用について、およびオゾンの活用については、何ら記載されていない。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

この炭酸アルキレン液は極性溶媒であるためオゾンの溶解性は低い。しかし、低濃度であっても、炭酸アルキレン液中に含まれるオゾンは、溶解した有機物（特に、二重結合を持つ化合物や芳香族系化合物）に対して強い分解作用を有するが、それにも拘わらず、炭酸アルキレン液自体はオゾンとの反応性が低温ではそれ程大きくないことから、炭酸アルキレン液自体のオゾンによる分解は比較的軽度であることを本発明者らが見出した。炭酸アルキレン液とオゾンとの反応で酸化性物質（過酸化物と推定される）を生じるが、炭酸エチレン液の方が炭酸プロピレンよりもオゾンと反応し難く、40 の液に 250mg/NL のオゾンガスを 5 分で飽和させた場合、酸化性物質の生成量は 15mg 当量/L 以下であるにすぎない。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

従って、レジスト膜除去処理後の処理液にオゾンガスを通気して液中へ移行したレジスト成分を分解すれば、そのまま（未分解レジストが残存する恐れがあるときは、必要に応

じ精密濾過して)順次別の基板のレジスト除去処理液として循環再利用することができる。すなわち、オゾン処理を施せば、処理液の再生ができるという大きな利点がある。このことは、従来の高価な有機溶剤の場合と比較して、経済的に極めて有利である。本発明では、レジスト剥離処理済の処理液のオゾン処理・精密濾過という再生手法で、処理液を新たに交換することなく数十回繰り返して使用することができる。

更に、本発明では、有機被膜除去処理後の処理液のオゾンガス通気によって有機被膜由来の成分を低分子量物質に分解する工程は、バッチ式によって行ってもよく、かつ、有機被膜除去を行う区域とは異なる区域、例えば、別の建物等に移送して行うことができる。その場合、前記の異なる区域に移送する際には、必要に応じタンクローリー車を使って遠距離移送を行ってもよい。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

[実施例 1]

図 1 に、カセットに入れた複数枚のレジスト膜付ウェハーを、オゾンガスを通気した炭酸エチレン融解液に浸漬して、該レジスト膜を除去する装置の概念図を示す。

実験用に作られたドラフトは前室 1、清浄化された空気が導入されている処理室 2 および後室 3 に仕切られており、全面には開閉可能なガラス戸があるが、操作時にはドラフト内と外部とは隔離されるようになっている。下記のバルブ類は全て電磁弁であり、これらと送液ポンプおよび(カセット移送のための)ロボットは、全て外部における操作によって作動する。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

6 ウェハー 4 が 7 枚入る石英ガラス製カセット 5 を前室 1 から背部に排気口(図示せず)を有する処理室 2 に入れ、また処理後後室を経てドラフトから取り出せるように、前室 1 と後室 3 には、処理室内のオゾンガスを含む雰囲気気をドラフト外に漏らさないための空気置換機構(図示せず)と開閉できる戸口 6 が設けられてある。

処理室 2 には、石英ガラス容器 7、8 および 9 があり、容器 7 はカセットの処理を行う約 3 L の炭酸エチレン液の容器であり、容器 8 は未使用の炭酸エチレン液でスプレーリンスを行う容器である。また、容器 9 は超純水によるオーバーフローリンス容器である。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

上記の装置を稼働させて、液温 40 の炭酸エチレン液のレジスト剥離効果を調べた。使用した試料は、酸化した 6 シリコンウェハーの表面に、HMDS 処理を行い、ノボラック樹脂系 I 線用ポジ型レジスト(商品名: IX555、JSR(株)製)を 1.5 μm 塗布し、140 で 60 秒間バークしたものである。まず、この 1 枚をカセットにセットし、容器 7 中の炭酸エチレン融解液に高濃度オゾンガスを 2 L/分で 5 分間バブリングさせ、42 の液がオゾン溶解した結果、僅かに青色になったのを確かめた後に、前記カセットを液に浸して、レジストの剥離状況を肉眼で観察した結果、4 秒間で剥離が完了したことを

確認した（剥離速度：22.5 $\mu\text{m}/\text{分}$ ）。その後、直ちにカセットを引上げ、容器 8 で炭酸エチレン液スプレーリンスを 2 秒間施し、次に容器 9 で超純水のオーバーフローリンスを 3 分行き、スピン乾燥して顕微鏡で表面の観察を行ったところ、剥離されていない部分は認められなかった。なお、カセットを引上げた直後の容器 7 中の液温は 40 であった。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

〔実施例 5〕

図 2 に、枚葉スピン処理で炭酸エチレン液による剥離を行う場合の装置を示す。枚葉スピン処理のできる機構は、6 ウェハ-4' の支持具 43 とその回転軸 44 と駆動部 45 とからなり、支持具 43 上のウェハ-4' が低速から高速までスピン回転するように作られていて、底 46 のあるチャンバー 47 に収納されている。炭酸エチレン液は液温を所定温度、例えば 100 に加熱できる加熱器 48 を具備した容器 49 の中に加熱して液状で準備される。三方バルブ 50 の操作で、送液ポンプ P により微粒子除去フィルター F、配管 51 を経てその先端にあるノズル 52 より 1 ~ 2 mL/秒の流量でウェハ-4' 上に供給される。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

〔実施例 6〕

枚葉スピン剥離で、室温の炭酸プロピレン液とオゾンガスを同時にレジスト面に吹付けて効率よく処理を行なう例を示す。

図 2 に記載した装置を用いるが、当初容器 49 に炭酸プロピレンを供給し、各容器の加熱器を使用しないことと、冷風供給管 74 をオゾンガス供給管に変更し、流速 5 ~ 10 L/分で高濃度オゾンガスを炭酸プロピレン液と同時に供給できるように改造した。さらに、乾燥段階で高圧チッ素ガス吹付けがウェハ-中心に向けてできるように別のノズルと配管系を設けた。以上の変更点以外は、実施例 5 と同様に操作を行う。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

さらに、オゾンガスをウェハ-面に放出する間、ウェハ-全面を覆い、液供給管およびオゾンガス供給管の受け入れ箇所以外はウェハ-面との間が約 5 mm となるように、屋根状の石英ガラス製フード体 83 が配置されている。なお、ウェハ-脱着の際はこのフード体は蓋部と共に上方に移動して待機する。炭酸プロピレン供給管 78 は上記図 2 の微粒子除去用フィルター F に接続している。一方、ガス供給管 81 はガス流量 4 L/分の高濃度オゾンガス発生装置（図示せず）に接続している。その配管にはバルブ 84 に近く、三方バルブ 85 により発生装置からのオゾンガスを一旦貯蔵し自動ピストン 86 で約 2 L のオゾンガスを約 10 秒間でガス放出口 80 から放出できるシリンダー 87 が結合されている。このシリンダーは内部のオゾンガスが加熱できるよう加熱体 88 で覆われている。なお、上記実施例 6 でチャンバー 47 に設けた、乾燥段階で高圧チッ素ガス吹付けがウェハ-中心に向けてできるようにしたノズルと配管系はこの改造でも具備されている。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 8 4】

室温の炭酸プロピレン 1 L を容器 9 0 に満たし、高濃度のオゾンガスを 2 L / 分で 5 分通気した。三方バルブ 9 5 を操作してチッ素のガス圧によりノズル 5 2 から 120 m L / 分の流速でオゾン飽和炭酸プロピレンを 30 秒ウェハーに投射した後、容器 4 9 の炭酸プロピレンを送液ポンプ P によりノズル 9 8 に供給し、同様の流速で 5 秒リンスを行った。以降は、実施例 6 と同様に処理し、超純水洗浄・乾燥後の表面を電子顕微鏡で観察した。残存レジストは、加工部側面の変質膜を含めて見出されなかった。