

学 位 論 文 題 名

TFT-LCD製造プロセスにおけるアッシング技術の研究

学位論文内容の要旨

ノート型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサの普及に伴い、カラーの thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) の生産量が年々増加している。TFT-LCDは同じ表示デバイスのブラウン管(CRT)に比較して消費電力が小さいことから、一見、省資源に寄与しているように思われる。しかし、生産に必要な電力、水、薬品の使用量は非常に大きく、環境的な見地からこれらを削減していくことが必要である。このため、レジスト剥離工程の薬液使用量の削減を目的とし、TFT-LCD製造のためのレジストアッシング技術について研究した。

アッシング技術は半導体製造工程では既に使われているが、この方法をそのまま液晶製造プロセスに当てはめることは難しい。なぜなら、①半導体に比べ大形の基板を扱うため専用の装置がない、②基板がシリコンではなくガラスのため真空中での昇温に時間を要する、③半導体に比べ膜質が脆弱なため、ダメージが懸念される、からである。このため、①高温でのアッシングなら加熱しやすい大気圧での方法、②できれば低温の方法、③膜、デバイスにダメージを与えず、環境影響も小さい方法、を基本的な考え方として、オゾンアッシング技術およびフッ素系ガスを添加した酸素のプラズマによるアッシング技術を研究した。

オゾンアッシングは加熱した基板を大気圧下でオゾンガスに曝してレジストをアッシングする方法である。この方法をTFT製造プロセスに適用し、低温化の方法も考えるために、レジストのオゾンアッシングによる分解のメカニズムを調べ、また、TFTの半導体層であるアモルファスシリコン (a-Si:H) へのダメージを表面の酸化と水素濃度について調べた。

アッシング前後のレジストの化学構造変化をFT-IR、XPSで、アッシング中の脱離成分をMSで分析した結果、レジストはオゾンガスで表面に $>C=O$ や $-O-C=O$ 、共役した二重結合を形成しながら、 $CO$ 、 $CO_2$ などを生成して酸化分解されることが示唆された。また、オゾンアッシングによるa-Si:Hの表面酸化を $O_2$ プラズマアッシングと比べた結果、オゾンアッシングの方が酸化の程度が低かった。また、a-Si:H膜中の水素濃度をSIMSで分析した結果、アッシング処理前後で水素濃度に差はなく、これらの結果から電気特性への懸念も少ないことが示唆された。

さらに、オゾンアッシングのアッシングレートを上げ、低温化するために、オゾンへのガス添加の効果を調べた。オゾンガスへアルコールガス、アンモニアペーパーを添加すると、アッシングレートが上昇することがわかり、これらはガスの流量、オゾン濃度が高いほど顕著に観察された。

アルコール、アンモニアの役割を調べるために、アッシング処理したレジストのFT-IR、XPS分析を行った。アルコールとして重メタノールを使用したレジストをIR測定した結果、アルコールの水素がレジストに取り込まれたことがわかり、この水素がレジストの二重結合に付加し、ラジカルを生成させ、アッシングの酸化分解を促進させたことが示唆された。アンモニアの場合は、アルコールとは異なり、水素だけではなく窒素も含む状態でレジストに付加したことがXPS、IRから示された。NH<sub>2</sub>あるいはNH<sub>2</sub>の形でレジストの二重結合に付加し、アッシングを加速したと考えられる。

一方、室温でのアッシングプロセスの可能性を調べるために、フッ素系ガスを添加した酸素のプラズマによるアッシング技術を研究した。

酸素にフッ素系ガスを混合したプラズマが有機膜を低温でエッチングすることは知られている。しかし、この方法はそのままTFTのアッシングには適用できない。なぜなら、フッ素の活性種により下地の膜がエッチングされるからである。そのため、まず、下地の膜に対して高い選択比でレジストのみをアッシングできる条件を調べ、さらに選択比を上げるために下地膜の上に塩を生成させ、エッチングを抑制する方法を試みた。

TFTで使用されるSiO<sub>2</sub>、a-Si:Hなど何種類かの膜とレジストについて、CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスプラズマで処理し、膜のエッチングレート及びレジストのアッシングレートを測定した。その結果、処理条件として、低CF<sub>4</sub>濃度、低処理温度、低圧力であるほど下地の膜がエッチングされにくい、すなわちレジストのみが高い選択性でアッシングされることがわかった。

比較的エッチングされ易いSiNについては、膜上に蒸気圧の低いアンモニウム塩を生成させ、エッチングを抑制させることを試みた。アッシングガスのCF<sub>4</sub>の代わりにCHF<sub>3</sub>を用いて上記の処理を行った結果、レジスト/SiNの選択比が10倍以上増加した。XPS、IRにより処理後のSiN表面を分析した結果、アンモニウムヘキサフルオロシリケート(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>に類似した塩の生成が認められた。CHF<sub>3</sub>由来の水素・フッ素系の活性種とSiNとの反応で塩が生成し、この塩がマスクのように機能しエッチング反応が抑制されたと考えられる。同様な塩の生成によるエッチングの抑制をa-Si:Hにも応用し、選択比が上昇することを確認した。

最後にCF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>及びCHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスプラズマの基本的なアッシング特性を把握するため、プラズマ処理したレジストのXPS分析とアッシングレート測定を行った。その結果、アッシングは処理する基板のレジスト面積(レジストによる被覆率)に大きく依存し、レジスト面積に適したフッ素系ガス濃度があることがわかった。フッ素系ガス/O<sub>2</sub>プラズマを実際のレジスト剥離に運用する際にはこの点を十分考慮して条件を設定する必要がある。

これらのアッシング技術を用いて実際にTFT-LCDを試作した結果、良好なトランジスタ特性が得られた。本研究の一部は実用化の段階にある。

以上

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 戸 倉 清 一  
副 査 教 授 西 則 雄  
副 査 助 教 授 覚 知 豊 次  
副 査 助 教 授 嶋 津 克 明

## 学位論文題名

### TFT-LCD製造プロセスにおけるアッシング技術の研究

申請者は、ノート型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサの普及に伴い、カラーのthin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) の生産量が年々増加しているが、生産に必要な電力、水、薬品の使用量は非常に大きく、環境的な見地からこれらを削減していくことが必要である。このため、レジスト剥離工程の薬液使用量の削減を目的とし、TFT-LCD製造のためのレジストアッシング技術について研究した。

アッシング技術は半導体製造工程では既に使われているが、この方法をそのまま液晶製造プロセスに適用できないため、(1) 高温でのアッシングなら加熱しやすい大気圧での方法、(2) できれば低温の方法、(3) 膜、デバイスにダメージを与えず、環境影響も小さい方法を基本的な考え方として、オゾンアッシング技術およびフッ素系ガスを添加した酸素のプラズマによるアッシング技術を研究した。オゾンアッシングは加熱した基板を大気圧下でオゾンガスに曝してレジストをアッシングする方法である。この方法をTFT製造プロセスに適用し、低温化の方法も考えるために、レジストのオゾンアッシングによる分解のメカニズムを調べ、また、TFTの半導体層であるアモルファスシリコン(a-Si:H)へのダメージを表面の酸化と水素濃度について調べた。

アッシング前後のレジストの化学構造変化をFT-IR、XPSで、アッシング中の脱離成分をMSで分析した結果、レジストはオゾンガスで表面に $>C=O$ や $-O-C=O$ 、共役した二重結合を形成しながら、CO、CO<sub>2</sub>などを生成して酸化分解されることが示唆された。また、オゾンアッシングによるa-Si:Hの表面酸化を酸素プラズマアッシングと比べた結果、オゾンアッシングの方が酸化の程度が低かった。また、a-Si:H膜中の水素濃度をSIMSで分析した結果、アッシング処理前後で水素濃度に変化が無いので、電気特性への懸念も少ないことを示した。

さらに、低温下でオゾンアッシングの速度を上げるために、オゾンへのガス添加の効果調べた。オゾンガスへアルコールガス、気体アンモニアを添加すると、アッシング速度が上昇するが、ガスの流量とオゾン濃度に大きく依存することを示した。

更に、アルコール、アンモニアの役割を調べるために、アッシング処理したレジスト

のFT-IR、XPS分析を行った。アルコールとして重メタノールを使用したレジストをIR測定した結果、アルコールの水素がレジストに取り込まれたことがわかり、この水素がレジストの二重結合に付加し、ラジカルを生成させ、アッシングの酸化分解を促進させたことを明らかにした。アンモニアの場合は、アルコールとは異なり、水素だけではなく窒素も含む状態でレジストに付加したことがXPS、IRから示された。NH<sub>2</sub>の形でレジストの二重結合に付加し、アッシングを加速したと考えられる。

一方、室温でのアッシングプロセスを実現させるため、フッ素系ガスを添加した酸素のプラズマによるアッシング技術を研究した。このプラズマの問題点は、フッ素の活性種により下地の膜がエッチングされることである。このため、まず下地の膜に対して高い選択比でレジストのみをアッシングできる条件を調べ、さらに選択比を上げるために下地膜の上に塩を生成させ、エッチングを抑制する方法を試みた。

その結果、ダウンフロータイプのプラズマ処理装置を用いて、条件を低CF<sub>4</sub>濃度、低処理温度、低圧力にすることで膜がエッチングされにくいこと、すなわちレジストのみが高い選択比でアッシングされることを見付けた。比較的エッチングされ易いSiNについては、CF<sub>4</sub>の代わりにCHF<sub>3</sub>を用いて膜上に蒸気圧の低いアンモニウム塩を生成させエッチングを抑制させることで、選択比が10倍以上増加することを示した。

更にフッ素系ガス/O<sub>2</sub>プラズマの基本的なアッシング特性を調べた結果、アッシングは処理する基板のレジスト面積（レジストによる被覆率）に大きく依存し、レジスト面積に適したフッ素系ガス濃度があることを明らかにした。

これらのアッシング技術を用いて実際にTF-T-LCDを試作した結果、良好なトランジスタ特性が得られた。本研究の一部は実用化の段階にある。

この様に、申請者が提出した論文の内容及び研究の質の高さ、将来展望が広いことから、審査員一同は、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるにふさわしい資格を有するものと判定した。