

現像液中の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)のオンラインモニタリング

水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)は、主に集積回路(IC)、プリント基板(PCB)、フラットパネルディスプレイ(LCD)の製造に用いられる第4級アンモニウム塩で、これらのデバイス製造時のフォトリソグラフィ工程で最もよく使用されます。この工程では、フォトレジスト現像液を使用して、基板上にパターンを転写します。半導体産業で使用される薬品は、極めて純粋でなければなりません。なぜなら、微量の汚染物質でさえ、電気的特性に悪影響を及ぼす

からです。現像工程はフォトリソグラフィにおける重要な段階であり、生産効率を上げるためにはこの工程を最適化しなければなりません。このプロセスアプリケーションノートでは、オンラインプロセス滴定により現像液中のTMAH濃度をモニターする方法を紹介します。これは、複合pH電極を用いてTMAHを正確に監視することができるマルチパラメータ分析技術です。

はじめに

半導体の製造には、極めて高純度の薬品を使用することがとても重要です。不純物(ごく微量でも)が混入すると、材料の電気的特性に大きな影響を及ぼす可能性があります。製造工程で使用する化学物質の濃度についても同様です。Back End of Line(BEOL)の工程では、シリコンウェハ上に薄く塗布された感光性フォトレジスト剤に、光を用いてフォトマスク(光を通す穴の開いた不透明な板)からマイクロメートル(またはそれ以下)の薄膜パターンを印刷するフォトリソグラフィ工程があります。一定の露光時間の後、プリント回路が現像され、次の工程に備えてフォトレジストを剥がす一定の露光

時間後、プリント回路は現像され、フォトレジストを剥がして次の工程に備えることができるようになります(図1)。水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH、 $N(CH_3)_4OH$)は、フォトレジスト現像液のアルカリ成分で、多くの用途で2.38~2.62%の濃度に保たれています(図2)。TMAHは、現像液に可溶になるため、酸性フォトレジストを剥離するのに非常に有効です。TMAHベースのフォトレジスト現像液は、金属イオンフリーの要求が高まっていることから、従来の多くの現像液(KOHやNaOHなど)に取って代わって使用されています。

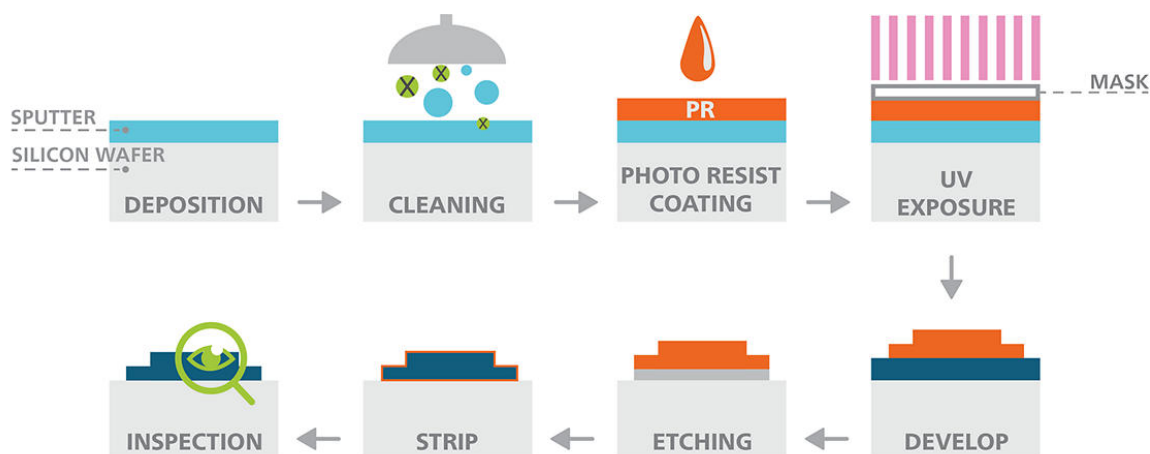


図1. 集積回路製造におけるフォトリソグラフィ工程の図

TMAHの濃縮溶液(25%)は、CCSS(Chemical CentralSupply System)で希釈され、適切な割合で生産ラインに添加されます。フォトレジスト残渣を含む使用済みのTMAH現像液は回収され、さらに

TMAHを加えて濃度を調整します。残渣の量が一定レベルに達すると、廃棄物を除去します。精製装置を使用することで、廃液中のTMAHを最小にすることができます。

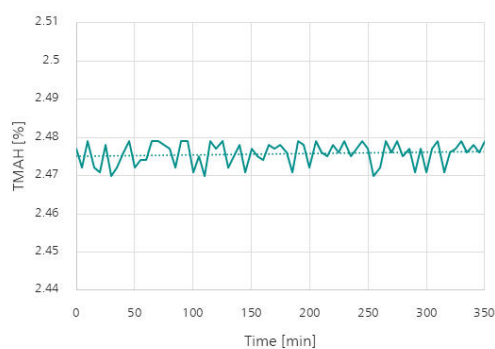


図2. CCSSから得られたTMAH (%) のトレンドチャートの例

現像は重要な工程です。メトロームプロセスアナリティクスの2035 プロセスアナライザー- 電位差滴定仕様(図3)は、現像液のTMAH濃度を監視し、さらに安定化させることができるため、フォトレジストを適切に剥離しながら、毒性の高いTMAHに人がさら

されるのを最小限に抑えられる、完全なターンキーソリューションとなります。また、TMAHを希釈した薬液のブレンド/希釈システムのバッチリリースには、継続的なオンライン分析が不可欠です。

アプリケーション

電位差滴定仕様の2035プロセスアナライザーは、複合pH電極を用いてオンラインでTMAHの正確な分析を行えます。また、現像液中のTMAHを分析装置で正確に添加することにより、バッチごとに安定した濃度を確保することも可能です。

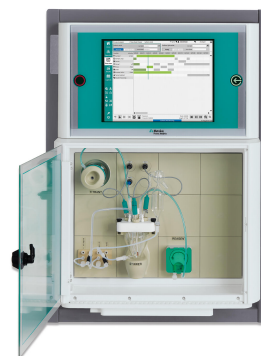


図3. 2035 プロセスアナライザー - 現像液中のTMAHを正確に測定するための電位差滴定仕様

典型的な範囲

希釈した水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH): 2.38~2.62%、濃縮液として: 25%

関連文献

関連アプリケーション

[AN-PAN-1054 CMPプロセス中の過酸化水素のオンライン監視](#)

[AN-PAN-1055 標準的な洗浄浴における品質パラメータの監視](#)

その他の関連アプリケーション

[半導体産業-お客様のプロセス要件に対応した信頼性の高いオンライン、インライン、およびアットラインのソリューション](#)

備考

他にも半導体業界向けのアプリケーションがございます。

- 硫酸銅めっき浴中の銅、硫酸、塩化物
- CMP スラリー中の過酸化水素濃度

- 混酸エッチング剤の酸度
- 標準的な洗浄浴中のフッ酸、水酸化アンモニウム、および塩酸

オンライン滴定の利点

- 適切なTMAH組成によるプリント回路の歩留まり改善
- ウエハ欠陥の少ない製品スループットの向上
- CCSSにおけるより高い配合率と純度
- 再現性、生産率、収益性の向上(廃棄物の削減)



CONTACT

メトロームジャパン株式会
社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



2035 Process Analyzer - Potentiometric

2035 プロセスアナライザーでは、電位差滴定およびイオン選択性測定において特別な滴定試薬および電極を使用します。2035 プロセスアナライザーのこの装置のバリエーションは、その上、メトロームの高性能電極によるイオン選択性分析に適しています。この精確な標準添加物の方法は、難しいサンプル物質の分析に理想的です。

分析装置の電位差測定におけるこの装置のバリエーションは、市場で提供されている測定方法の中でも最も精確な結果を出します。1000を超える既製のアプリケーションにより、滴定も、ほぼ全ての産業分野において最も頻繁に使用される数百の成分の分析方法の一つに数えられ、酸塩基分析から電気めっき浴の金属濃度測定に至るまで幅広く提供されています。

滴定は、今日使用されている中でも最も一般的である、完全な化学メソッドの一つです。その方法はシンプルで、キャリブレーションも不要です。

このコンフィグレーションに含まれる滴定の種類:

- 電位差滴定
- 光ファイバー技術による比色滴定
- カールフィッシャー滴定メソッドによる水分測定