

平成 22 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

**「 マイクロナノバブルによる環境対応型
半導体ウエハ洗浄装置の開発 」**

研究開発成果等報告書

平成 25 年 3 月

委託者 関東経済産業局

委託先 株式会社ひたちなかテクノセンター

目次

第1章 研究開発の概要

- 1-1. 研究開発の背景・研究目的および目標
- 1-2. 研究組織
- 1-3. 管理体制
- 1-4. 成果概要
- 1-5. 当該研究開発の連絡先

第2章 マイクロバブルを利用した半導体洗浄の基本原則

- 2-1. はじめに
- 2-2. 半導体の洗浄技術
- 2-3. マイクロバブルの発生と基礎特性
- 2-4. レジスト除去におけるマイクロバブルの効果
- 2-5. マイクロバブルによるオゾンの強制的な分解
- 2-6. まとめ

第3章 半導体洗浄用マイクロバブル発生装置の開発

- 3-1. はじめに
- 3-2. 最適なマイクロバブル発生装置の検討
- 3-3. 半導体用加圧溶解型マイクロバブル発生ユニットの完成
- 3-4. 高温対応ノズルの開発
- 3-5. 大量生産対応型ノズルの開発
- 3-6. まとめ

第4章 枚葉型洗浄装置の開発

- 4-1. 目的
- 4-2. 開発内容
 - 4-2-1 オゾンマイクロバブル発生装置
 - 4-2-2 Φ4インチウエハ搬送専用治具
 - 4-2-3 循環方式のオゾン水生成ユニット
- 4-3. 機能・性能結果
 - 4-3-1 オゾンマイクロバブル発生装置
 - 4-3-2 オゾン水生成ユニット
- 4-4. まとめ

第5章 半導体ウエハの実機による洗浄試験

- 5-1. 目的
- 5-2. 試験内容・結果
 - 5-2-1 オゾンマイクロバブル洗浄（処理能力）
 - 5-2-2 金属汚染・発塵
- 5-3. まとめ

第6章 アルカリ系溶液及びオゾンによる半導体ウエハ洗浄条件の検討

- 6-1. 目的
- 6-2. 研究内容

6-3. 方法

6-3-1 洗浄試験用試料

6-3-2 洗浄試験方法

6-4. 結果

6-4-1. アルカリ系溶液及びオゾンによる半導体ウエハ洗浄条件の検討

6-4-1-1. TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）による洗浄試験

6-4-1-2. オゾンマイクロバブルによる洗浄試験

6-4-2. マイクロナノバブル洗浄の前処理方法と条件の検討

6-4-2-1. 高温純水前処理

6-4-2-2. 高温アンモニア水前処理

6-4-3. 試作洗浄装置による洗浄試験結果の検討

6-4-3-1. 実験条件及び洗浄試料

6-4-3-2. 実験結果

6-4-3-3. 実験結果について

6-5. まとめ

第7章 まとめ

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景・研究目的および目標

情報通信機器の小型化要求に対応するため、プリント配線板等に搭載されるLSIの高性能化、低消費電力化のニーズは著しく増大している。それに伴い半導体製造では、ナノレベルの微細加工が要求され、テクノロジーノード（微細化レベル）は45nm以下の次世代半導体の時代に突入している。このような流れの中で、半導体の製造プロセスにおいては表面吸着化学物質などの微細汚染物質がLSIの品質や信頼性、歩留りに大きな影響を及ぼすようになってきており、製造過程における洗浄の役割は重要性を増している。一方、使用マスクの枚数の増加はフォトリソ除去などに関連した洗浄回数や薬剤の使用量の増大につながっており、塩酸や硫酸、アンモニア、有機溶剤などの薬剤が多量に使用され、その排液処理が大きな問題となってきた。このような状況の中で、我が国の国際的競争力を堅持するためには半導体の微細化への対応は必然の課題であり、それを支えながら環境へも対応した新しい洗浄技術の開発が望まれている。

本研究開発の目的は、マイクロ・ナノサイズの微小気泡を用いた環境対応型の半導体ウエハ洗浄装置の開発と事業化を実現することである。この開発により、半導体ウエハの洗浄に用いられている多量の酸、アルカリ、有機溶剤が不要となる、もしくは少量な使用ながら新たな機能を付加できる洗浄技術として確立され、排液処理等において環境保全性に優れた洗浄装置を市場に送り出すことが可能となる。

本研究開発は平成22年度から3年間の計画で実施したものであり、その内容は次の3点から構成される。すなわち、

- ① マイクロバブル発生ユニット装置の開発
半導体製造現場仕様のマイクロバブル発生装置を開発する。すなわち、ポンプ駆動部や加圧溶解槽、発生ノズル等にテフロン素材を利用するなどして、発生システム自体から汚染物質を生じることがないようにする。また耐オゾン性などを考慮し、汚染レベルの低減化した発生システムとしての最適化を図り、半導体の洗浄プロセスに適したマイクロバブル発生ユニットを開発する。
- ② マイクロバブル技術による半導体ウエハ洗浄技術の開発
マイクロバブルを用いた洗浄法により半導体ウエハの各種レジストを効率的に除去する技術を開発する。特に高ドーズのイオンインプラント処理されたレジストなど従来の薬液処理でも除去が難しいとされた対象に対応可能な洗浄技術を確立する。
- ③ マイクロバブル洗浄装置の開発
マイクロバブル発生ユニットを組み込んだトータルシステムとしての洗浄装置の試作品を完成させる。この装置は、半導体製造ラインにおいて利用されるものであり、様々な洗浄対象や処理工程の変化にも対応可能な柔軟性を実現させるためφ300mmシリコンウエハ対応の枚葉スピン式洗浄装置とする。併せてこの装置の性能評価を行う。

1-2. 研究組織

本研究開発における組織の全体構成を図 1-1 に、管理体制を図 1-2 に示す。

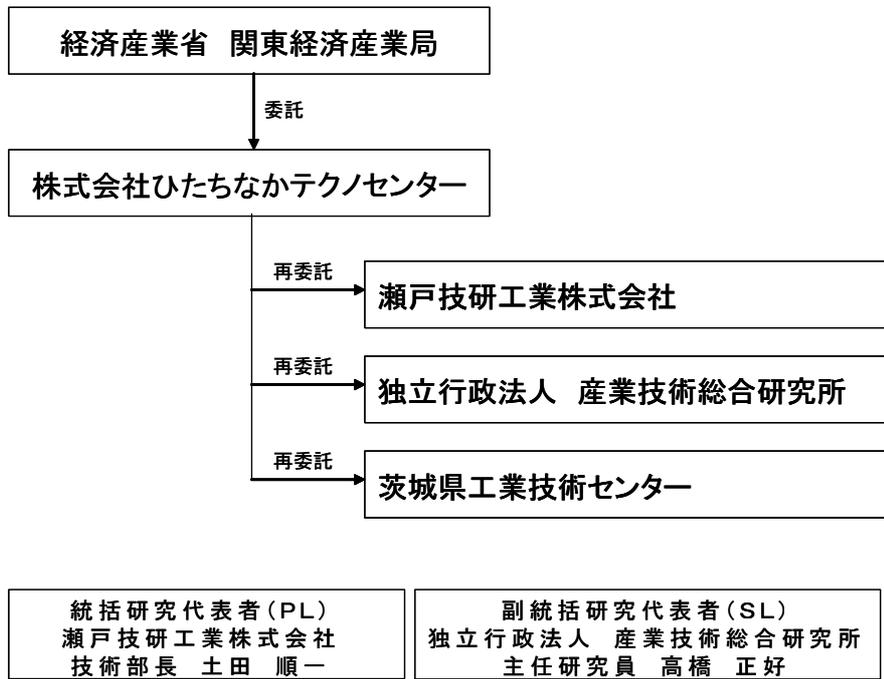


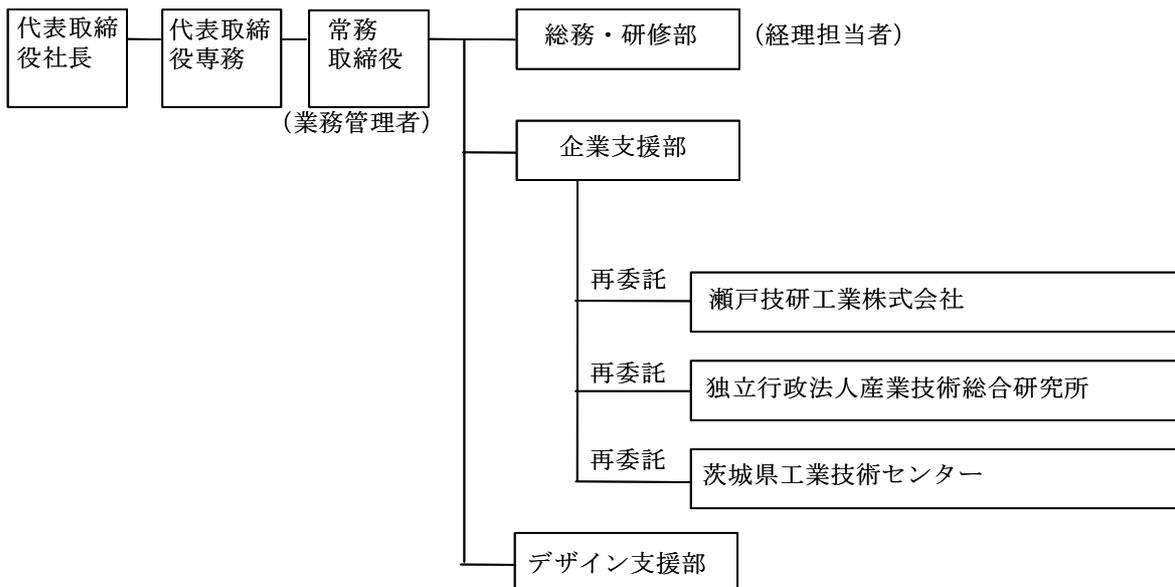
図 1-1 研究開発組織の全体構成

1-3. 管理体制

(1) 体制

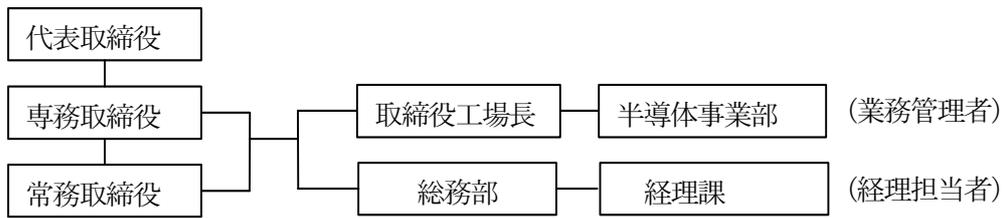
1) 事業管理機関

[株式会社ひたちなかテクノセンター]

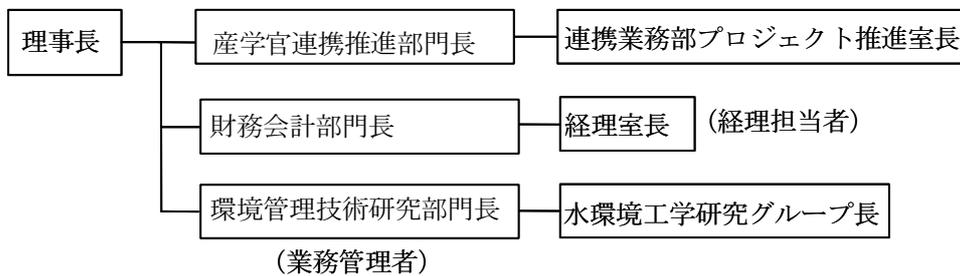


2) 再委託先

[瀬戸技研工業株式会社]



[独立行政法人産業技術総合研究所]



[茨城県工業技術センター]



図 1-2 管理体制

(2) 管理員及び研究員

1) 事業管理機関 株式会社ひたちなかテクノセンター

管理員

氏名	所属・役職
森 茂	常務取締役 (企業支援部部長兼務)
小松崎 和久	企業支援部課長
佐藤 雅之	企業支援部嘱託職員

2) 再委託先

研究員

瀬戸技研工業株式会社

氏名	所属・役職
中島 匠	半導体事業部 製造技術課長
田寺 克己	半導体事業部 技術課長
油谷 直哉	半導体事業部 設計技術主任
渡部 隆志	半導体事業部 研究員

独立行政法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職
高橋 正好	製環境管理技術研究部門水環境工学研究グループ 主任研究員

茨城県工業技術センター

氏名	所属・役職
浅野 俊之	先端技術部門 部門長
石川 洋明	先端技術部門 技師
岩澤 健太	先端技術部門 技師

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

	会社	業務	所属	氏名
事業管理機関	株式会社 ひたちなかテクノセンター	経理	総務・研修部課長	久信田 茂樹
		業務管理	常務取締役（企業支援部部長兼務）	森 茂
再委託先	瀬戸技研工業株式会社	経理	総務部 経理課 課長	金田 誠
		業務管理	半導体事業部 技術部長	土田 順一
	独立行政法人 産業技術総合研究所	経理	総務本部 財務部 経理室長	井佐 好雄
		業務管理	環境管理技術研究部門 部門長	田尾 博明
	茨城県 工業技術センター	経理	企画管理部係長	岡見 八重子
		業務管理	副センター長	佐川 克雄

(4) 他からの指導・協力者

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
土田 順一	瀬戸技研工業株式会社 半導体事業部 技術部長	PL
高橋 正好	独立行政法人産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門水環境工学研究グループ 主任研究員	SL
中島 匠	瀬戸技研工業株式会社 半導体事業部 製造技術課長	委
油谷 直哉	瀬戸技研工業株式会社 半導体事業部 設計技術主任	委
渡部 隆志	瀬戸技研工業株式会社 半導体事業部 研究員	委
田寺 克己	瀬戸技研工業株式会社 半導体事業部 技術課長	委
浅野 俊之	茨城県工業技術センター 先端技術部門 部門長	
石川 洋明	茨城県工業技術センター 先端技術部門 技師	
岩澤 健太	茨城県工業技術センター 先端技術部門 技師	
山本 康治	ナノバブル利活用協議会会長 (ルネサスエレクトロニクス株式会社 生産本部 那珂第一工場 生産技術部 部長)	アドバイザー (謝金、旅費)
栗田 信一	ナノバブル利活用協議会監事 (株式会社日立製作所 電力グループ電機システム 事業部 パワーデバイス本部 開発部 プロセス 開発グループ 主任技師)	アドバイザー (謝金、旅費)

1-4. 成果概要

本研究開発は株式会社ひたちなかテクノセンターが事業管理機関となり、再委託先として瀬戸技研工業株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所および茨城県工業技術センターが再委託先となって進めてきた。研究開発は平成 22 年度からの 3 カ年計画で進めており、その研究内容は次の三項目から成り立っている。

- ① マイクロバブル発生ユニット装置の開発
- ② マイクロバブル技術による半導体ウエハ洗浄技術の開発
- ③ マイクロバブル洗浄装置の開発

これらについて各機関の連携を取りながら、①は産業技術総合研究所、②は産業技術総合研究所、茨城県工業技術センターおよび瀬戸技研工業株式会社の3者、③については瀬戸技研工業株式会社が主体的に実施した。その成果概要について下記に示す。

平成22年度の研究において、下記の項目に示す結果が得られた。

- 通常のオゾン水に比べてオゾンナノバブルを利用した場合にはフォトレジストの除去速度が5倍以上向上することが確認できた(オゾンガス濃度による比較)。
- オゾンマイクロバブルの酸化力を中心とした作用であることから、従来の洗浄法の一つである硫酸過酸化水(SPM)の代替として使える部分が多い。
- 洗浄装置としては、半導体の微細化に対応して、枚葉式の装置とすることが最適である。
- 半導体製造では最高レベルの洗浄環境が望まれるため、装置開発のポイントとしてそれ自体が汚染源とならないことが重要である。
- 上記目的のため、パーティクル除去フィルターを発生装置に入れることが可能であり、設置場所や駆動圧を調整することで十分な量のマイクロバブル発生が可能であった。
- 完全メタルフリーがもっとも好ましいため、ポンプをベローズ式にするとともに、溶解タンクや発生ノズルに工夫を施して、全てテフロン製としたマイクロバブル発生装置を開発した。
- 今回開発したマイクロバブル発生装置の気泡発生量は、気泡径10 μ m付近のピーク内における全気泡個数として、従来の装置の約30%増しであった。
- 純水中にオゾンマイクロバブルを発生させた洗浄試験において、オゾン発生量が多く、オゾン濃度が高い方が、高い洗浄効果が得られることが分かった。
- イオン打ち込み濃度を変化させた試料の洗浄試験結果から、打ち込み濃度が高い方がレジストの除去が困難になることが分かった。
- エッチング処理の方法によってはレジスト除去が非常に困難であった。しかしながら、蛍光X線分析結果より、僅かなレジストの除去が確認できたので、洗浄時間を延ばすなどの工夫によりレジスト除去ができる可能性を示した。
- レジスト剤の種類や後処理を施す装置によっても、洗浄効果の傾向が大きく異なることが分かった。
- アンモニア水中に空気マイクロバブルを発生させた試験において、アンモニア濃度が高い方が、洗浄効果が高かった。しかしながら、環境負荷を考慮し最適な濃度は1%であると考える。
- 洗浄の可否に関して、アンモニア水+空気マイクロバブルと純水+オゾンマイクロバブルでは同じ傾向が見られたが、洗浄速度はアンモニア水+空気マイクロバブルの方が速かった。
- 今回の洗浄所件において、印刷パターンの有無は洗浄度に影響を与えないことが示唆された。
- 純水+オゾンマイクロバブルによる洗浄試験において、処理水温が高い方が洗浄効果が高いことが分かった。
- 「フロントエンドモジュール」、「枚葉スピンドル式洗浄装置」と「マイクロナノバブル発生装置」で構成されている各モジュールを製作し、これらのモジュールを一体化させたシーケンス制御による枚葉スピンドル式洗浄装置を開発した。
- 今回作成した枚葉スピンドル式洗浄装置は総合運転であるウエハ搬送・洗浄液投出の試験において問題なく全自動による動作確認ができた。

- 今回製作した環境対応型ウエハ洗浄装置からの発塵レベルは、十分に半導体洗浄装置として使用できる結果が得られた。
- レジスト剤の剥離能力においては、ウエハ上のレジスト剤が剥離できる条件（オゾンガス濃度・ノズル位置・ウエハ回転速度など）が得られた。しかし、ウエハ試料の種類において剥離能力が不十分であることが判明した。

以上の結果を踏まえて平成 23 年度においては下記の成果が得られた。

- イオン打ち込み $1.0E+13$ 及び $1.0E+14$ の試料について、純水+オゾンマイクロバブルと 1%アンモニア+空気マイクロバブルの洗浄方式を併用することにより、洗浄効果の向上を確認することができた。
- パターン無しの半導体ウエハについて、アルカリ系溶液として TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）を用い、TMAH+空気マイクロバブルにより洗浄試験を行った結果、洗浄時間 10 分において洗浄が可能な TMAH の最低濃度は、レジスト塗布のみ及びイオン打ち込み $1.0E+13$ では 2.5%、イオン打ち込み $1.0E+14$ 、イオン打ち込み $1.0E+15$ 及びエッチング試料では 5.0%であることが示唆された。
- パターン有りの半導体ウエハについて、5.0%TMAH+空気マイクロバブルにより洗浄試験を行った結果、レジスト塗布のみ、イオン打ち込み $1.0E+13$ 、 $1.0E+14$ 及びエッチング 40 秒の試料では洗浄可能であった。しかしながら、イオン打ち込み $1.0E+15$ 、エッチング 1 分 30 秒及び 2 分 20 秒の試料においては洗浄時間 10 分では洗浄不可であった。
- エッチング試料については、純水+オゾンマイクロバブルと 1%アンモニア+空気マイクロバブルの洗浄方式を併用しても洗浄効果の向上を確認することができなかった。
- これまで洗浄が困難であったイオン打ち込み $1.0E+15$ 及びエッチング 2 分 20 秒の試料について、前処理として 80°C 熱水処理を施すことで洗浄することが可能となった。
- 気体の吸引などに工夫を加えることにより、飽和濃度を遙かに超えるオゾン水を作ることに成功した。この方法は超純水環境下や高温状況下においても有効であった。
- 超純水の状況下では触媒的な作用を伴う金属イオンなどの効果が期待できないが気液界面における水素酸イオンが気泡の縮小に伴って濃縮し、溶解したオゾンと反応して水酸基ラジカルを発生させるメカニズムを解明した。
- エッチング分流やインプラント分流の場合に、処理の強度が強いとレジストが著しく落としづらくなる。これに対してマイクロバブルの適応法を見直すことにより洗浄が難しいとされたウエハに対しても純水中に発生させたオゾンマイクロナノバブルを利用しての処理が可能でありことが分かった。
- 完全メタルフリーのマイクロナノバブル発生ユニットを搭載し、本件対応に新たに開発したユニット対応型オゾンガス発生機器を枚葉スピン式洗浄装置内に設置して総合システムとして動作確認を実施した。
- 環境対応型半導体ウエハ洗浄装置にメタルフリーのマイクロ発生ユニットを搭載したところ、空気や酸素でのバブル密度とオゾンガスでの密度に差が生じた。そこで新たなノズルの開発を行ったところ、オゾンガスによるバブル密度は改善され、剥離能力もハードベーク処理を施した試料で立証できた。
- 室温下でのオゾン水オゾンバブル洗浄をイオンインプラ処理が施された変質有機膜試料を使用して剥離試験をした。ウエハ面内でウエハ中心の剥離能力が

低い傾向と、パターン面積が広いフォトレジストの剥離がされにくい傾向の結果が得られた。

以上の結果を踏まえた上で最終年度である平成 24 年度においては、現場での利用を念頭に置いて、半導体製造工程仕様のマイクロバブル発生装置の開発、レジストの剥離速度の高速化や高ドーズのイオンインプラント等への対応、実現場での使用を想定した枚様式洗浄装置によるポリ Si エッチング後（ラインパターン）・インプラ後（ドットパターン）のウエハサンプルの洗浄試験などを実施した。その 3 年間の成果を表 1-1 にまとめて示す。

表 1-1 研究計画と成果概要

	研究計画の目標	成果項目
マイクロバブル発生ユニット装置の開発	<p>半導体製造工程で利用できるレベルのマイクロバブル発生装置を開発する。技術開発のポイントは、</p> <ul style="list-style-type: none"> ・メタルフリー（オールテフロン製）の発生装置であること。 ・系内において問題となる不純物の発生を生まないこと ・十分な量のマイクロバブルを発生できること。 ・高濃度なオゾン水を製造できること。 ・量産対応が可能であること ・継続的に安定した性能を維持できること ・薬液の併用も可能であること 	<p>半導体製造工程で利用できるマイクロバブル発生装置の開発に成功した。</p> <ol style="list-style-type: none"> ①メタルフリー（オールテフロン製）の半導体対応型マイクロバブル発生装置の開発に成功した。 ②マイクロバブル発生個数において 3,500 個/mL を越えるレベルを超純水ベースで達成した。 ③オゾンガス濃度 350g/Nm³ に対して、オゾン水濃度として 150mg/L を越えるレベルを達成した。 ④大量生産にも対応できるノズルの開発に成功した。 ⑤数ヶ月の使用においても性能の劣化を認めないマイクロバブル発生装置を開発して製品化した。 ⑥薬液も問題なく利用することが出来た。
マイクロバブル技術による半導体ウエハ洗浄技術の開発	<p>半導体洗浄においてマイクロバブルが利用できる範囲を明確化すると共に、その範囲を拡張するためのノウハウを取得する。技術開発のポイントは、</p> <ul style="list-style-type: none"> ・洗浄対象となる汚染物を明確化する。 ・半導体の処理工程において処理対象が変質した場合に対処できる範囲を明確化する。 ・洗浄時間を短時間化するためのノウハウを確立する ・各種処理パターンへの対応の程度を確認する ・薬液フリーの状況下での能力を明確化する ・薬液と併用したときの能力を明確化する 	<p>アドバイザーを交え、半導体ウエハの仕様について検討を行ないながら、オゾン水をベースとした薬液フリーのマイクロバブル洗浄技術を検討した。また、薬液を利用したときのマイクロバブルの効果についても検討するため、アンモニア水や TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）による洗浄試験を実施したとともに、製造現場に近い環境下での洗浄条件について検討した。その結果、下記の洗浄能力を達成した。</p> <ol style="list-style-type: none"> ①オゾン水を製造する能力において通常バブリングの 3 倍以上のオゾン水濃度を達成した。 ②本技術の洗浄対象としてフォトレジストの除去を目的とした。すなわち SPM（硫酸過水）の代替を技術開発の目標とした。 ③ベーク処理したレジストの除去速度において通常オゾン水の 30%以上の除去速度を達成した（単純掛け流し、オゾン水濃

		<p>度による比較)。</p> <p>④湿式処理が困難とされた高ドーズのイオンインプラント処理後のレジストや反射防止膜に対して超純水ベースのオゾンマイクロバブルによる洗浄に成功した。</p> <p>⑤ポリシリカエッチングや酸化膜エッチング後のレジストの除去に成功した。</p> <p>⑥アンモニア水やTMAH水中に空気マイクロバブルを発生させることにより大幅なレジスト除去能力の向上を確認した。</p>
<p>マイクロバブル洗浄装置の開発</p>	<p>新規マイクロバブル発生ユニットを搭載した試作洗浄装置を製作する。またそれを利用してレジスト付ウエハによるレジスト除去評価を実施する。さらに実証実験においては、プロセス処理をされたウエハによる評価を実施する。</p>	<p>今回開発したマイクロバブル発生ユニットを装備した環境対応型枚様式洗浄装置を製作し、下記の成果を得ることが出来た。</p> <p>①オゾンマイクロバブル洗浄をしたウエハ上の金属汚染をICP質量分析装置で測定した結果、Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Na, K, Caの全てが$1E+10$ atoms/cm²以下であった。洗浄装置からの発塵レベルを表面検査器で測定した結果、$0.12\mu\text{m}$以上のサイズで20個/300mmウエハ以下であった。これらの測定結果から、製作した環境対応型半導体ウエハ洗浄装置が半導体製造生産装置の使用要求条件を満足している事が立証された。</p> <p>②枚様式の利用により毎分1L程度のオゾンマイクロバブル水で300mmウエハでも十分に対応できることを確認した。</p> <p>③幅広い半導体企業から評価サンプルを受け入れ実証評価を実施するため、$\Phi 4$インチウエハを$\Phi 12$インチウエハ搬送装置で使用可能とする専用治具を製作し、フォトレジスト溶解速度特性を測定した。$\Phi 12$インチウエハと比較したところ溶解平均速度は同等であったが均一性が約2倍高くなっており、GaAsやSiCなどの化合物半導体ウエハを評価できる事が立証された。</p> <p>④$1E+15$atoms/cm²を越えるような各種イオンのインプラント後のレジストであってもオゾンマイクロバブル水(単独)により短時間でこれを除去できる能力を確認した。</p> <p>⑤ポリシリカエッチング(Lineパターン)、酸化膜エッチング(Holeパターン)に対しても短時間で対応可能であった。各工程のドーズエネルギーやエッチング時間などの処理条件によりレジスト剥離時間に差は生じるが、全てのサンプルウエハのレジストが3分以内で剥離されたのが確認された。</p> <p>⑥通常のフォトレジストは主に溶解により、高ドーズ処理などがされたレジストは主に剥離により除去されることが確認</p>

		<p>された。</p> <p>⑦剥離後のレジストなどの再付着は一切確認されなかった。</p> <p>⑧アドバイザー半導体製造企業からの提供された評価サンプルやそれ以外の半導体製造企業以外からの評価サンプルについても実証評価を行った。その結果、洗浄能力において十分に半導体製造現場での利用が可能なレベルにあることを確認した。</p>
--	--	---

1-5. 当該研究開発の連絡先

当該研究開発の事業管理者

名称：株式会社 ひたちなかテクノセンター

住所：茨城県ひたちなか市新光町 38

代表役職・氏名：常務取締役 森 茂

連絡担当者所属役職・氏名： 企業支援部 課長 小松崎 和久

TEL：029-264-2200

FAX：029-264-2203

E-mail：komatsuzaki@htc.co.jp

第2章 マイクロバブルを利用した半導体洗浄の基本原則

2-1. はじめに

半導体シリコンウエハの製造において、洗浄は全工程の3割以上を占める重要なプロセスであり、その中でも湿式洗浄は重要な役割を担っている。湿式のRCA洗浄では、様々なタイプの薬剤を利用して洗浄を行っている。この洗浄方法の中でSC-1（アンモニア+過酸化水素）及びSC-2（塩酸+過酸化水素）は、すでに低環境負荷に対応した技術開発が行われ実用化されている。ところがフォトレジストの除去を目的としたSPM洗浄（硫酸+過酸化水素）は、テクノロジーノードの微細化などの影響により、薬剤が高濃度化するとともに使用量も増加している。また、クロスコンタミネーションのリスクが高いため、微細化への対応も難しくなっている。そこで、テクノロジーノードの微細化への対応と環境負荷の低減を目的とした、SPM洗浄に代わる新しい洗浄技術であるマイクロバブル洗浄技術を開発する。

2-2. 半導体の洗浄技術

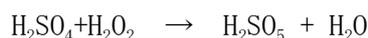
半導体製造においては、シリコンなどのウエハ上に成膜を施し、さらにフォトレジストを塗布した上で、リソグラフィ、イオンインプラント、プラズマエッチングなどの処理工程を繰り返しながら最終的な集積回路を形成していく。その製造過程には洗浄工程が頻繁に組み込まれており、全工程の4割近くを占めると言われる。洗浄工程はレジスト除去、パーティクル除去、酸化膜除去などから構成されており、目的に応じて方法も異なっている。

半導体の洗浄技術は基盤の集積度の上昇に伴い様々な手法が開発されてきたが、基本となるのは湿式の洗浄である。湿式洗浄では目的に応じて薬液を交換しながら実施することが特徴である。主な洗浄液を表2-1に示す。

表2-1 湿式洗浄における主な洗浄液

洗浄名称	組成	目的
APM (SC1)	アンモニア-過酸化水素-水	パーティクル除去
HPM (SC2)	塩酸-過酸化水素-水	金属除去
SPM	硫酸-過酸化水素	有機物除去
DHF	フッ酸-水	酸化膜除去
オゾン水	オゾン-水	有機物除去

APM (SC1) はアンモニアと過酸化水素および水を混合させたものであり主にパーティクルや有機物の除去に利用される。HPM (SC2) は塩酸と過酸化水素および水の混合であり金属汚染の除去を主な目的としている。SPM(ピラニア)は硫酸と過酸化水素の混合液であり有機物除去が主な目的である。これらの混合により過硫酸（カロ酸、ペルオキソ硫酸）が発生する。

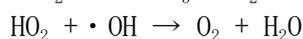
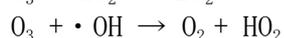
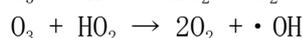
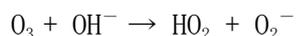


過硫酸は非常に強い酸化剤であり、これによりレジストを含めた有機物を分解することが可能である。その他の薬液としては希薄なフッ酸をベースとしDHFがあり、酸化膜の除去に利用している。これらの薬液を利用した洗浄は一般的に処理コストが高価であり、また廃液処理などにおいて環境負荷が大きい。そのため薬液を利用しない洗浄技術の開発が長年進められてきた。その中で機能水、特にオゾン水が注目されている。オゾン水

はオゾンの酸化能力を利用したものであり、フォトレジストなどの有機汚染を効果的に除去できることが特徴である。また、特別な薬液を利用することなく純水ベースで処理できるため廃液処理が格段に容易である。ただし、他の薬液処理に比べて洗浄速度の点で大きな課題が残されている。さらに実際の洗浄対象となるウエハはイオンインプラントやプラズマ照射などの処理がなされたものであり、例えば高ドーズのイオンインプラント処理（ドーズ量 $5E+14$ atom/cm² 以上）においては洗浄対象となるレジストの一部がクラストと呼ばれる非晶質炭素に変質しており従来の薬液処理においても処理が難しいとされており、これらに対しての合理的な対応も望まれている。製造のスピードアップ化が求められる状況において、オゾン水が洗浄技術の主体として利用されるにはクリアすべき大きな課題が残されている。

オゾンによる半導体の洗浄技術

オゾンとは3つの酸素原子からなる酸素（O₂）の同素体であり、化学式はO₃である。非常に不安定な分子であり、放置しておくとも自然に分解して酸素になる。オゾンは他の物質に対しての酸化能力が非常に高く、また水中の分解においてはOH・（水酸基ラジカル）などの活性種を生成する。水中におけるオゾンの主な分解過程としては、



この様な過程で発生するスーパーオキシドアニオンラジカル（O₂⁻）やヒドロペルオキシド（HO₂）、水酸化ラジカル（・OH）も活性種であり、強い酸化能力を持っている。オゾンを利用した半導体の洗浄は、このオゾンの酸化能力を利用している。ウエハ上にある有機系の汚染物質はオゾンによる酸化を受けて、最終的には二酸化炭素まで分解される。もしくはその途中段階まで酸化されて水溶液中に可溶化されることによりウエハ表面から離脱される。

半導体洗浄におけるオゾン水利用の試みは歴史が古い。レジストの除去速度を上げるために200g/m³を越えるような高濃度オゾン溶解させてオゾン水を生成させたり、紫外線と組み合わせることでオゾンを強制的に分解させ酸化能力がより高い水酸基ラジカルなどの活性種を発生させたりするなどの工夫が施されてきた。しかし、基本的にオゾンの酸化能力ではレジストの除去速度が十分に早くないため、実用技術として確立するためにはレジストの剥離速度を大幅に向上させることが不可欠である。

2-3. マイクロバブルの発生と基礎特性

産総研ではオゾンを利用した排水処理技術の研究を長年進めてきた。その過程でオゾンをマイクロバブルとして供給したときに排水処理の効率が格段に向上することを認めた。このことが今回の半導体洗浄の基礎となっているが、これはマイクロバブル自体が持つ特性に大きく依存している。

図2-1に示すように通常の気泡は水中を急速に上昇して最終的には水表面で破裂して消滅する。これに対してマイクロバブルと呼ばれる直径が50μm以下の気泡は上昇速度が緩やかでありまた内部の気体を溶解させる能力が著しく高いため、水中をゆっくりと浮上しながら縮小していく。そして一部の気泡は最終的に水中で消滅してしまう。図2-2に縮小過程の気泡の粒径変化を実測したデータを示す。水の環境条件によっても大きくことなるが直径が40μmの気泡は約2分程度で消滅しており、気泡径が小さく

なるほど縮小速度も大幅に増加していることがわかる。

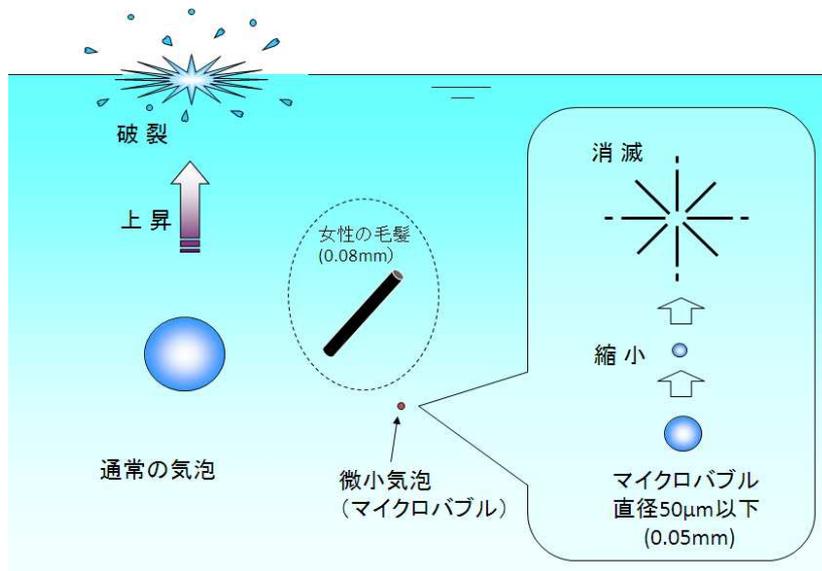


図 2-1 マイクロバブルの基本的な特性

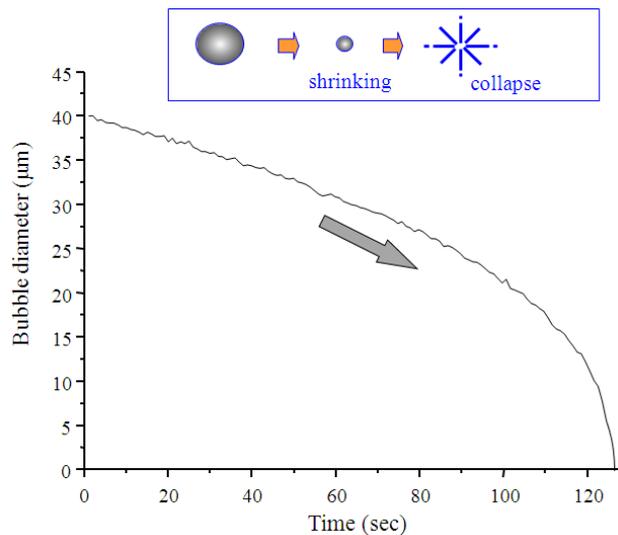


図 2-2 水中におけるマイクロバブルの縮小

マイクロバブルの重要な特性として気泡の帯電がある。これがオゾンを強制的に分解させフリーラジカルを発生させる機能において重要な役割を担っていることが明らかになってきた。気泡の帯電は電気泳動法により測定することが可能である。図 2-3 にその測定部分を示す。水中にマイクロバブルを発生させ、これを微小セル内に導いた後に内部をマイクロスコープにより観測する。セルの両側には電極を配して、セル内に電位勾配を与える。

電気浸透流対策として電位勾配の方向を切り替えると図 2-4 のようにジグザグ運動をしながら気泡は上昇する。この時の上昇速度より気泡の大きさを、横軸方向の移動速度より気泡のゼータ電位を求めることができる。蒸留水中のマイクロバブルのゼータ電位を図 2-5 に示す。蒸留水中では-30～40mV に帯電していることがわかる。また、マイ

クロバブルのゼータ電位は水の pH によって大きく変化する。蒸留水に塩酸および水酸化ナトリウムを加えて pH を変化させた時のゼータ電位の平均と分散を図 2-6 に示す。これらのデータは 3 秒程度の気泡の移動速度をベースに求めたものであるが、一つの気泡に注目してその縮小過程におけるゼータ電位の変化を調べると非常に興味深い特徴が明らかになる。図 2-7 に示すのは図 2-2 に示したような縮小過程を示すマイクロバブルのゼータ電位の変化である。気泡がある程度大きくて縮小速度がさほど大きくない状況ではゼータ電位はあまり変わらない。ところが気泡が小さくなってその縮小速度が大きくなるとゼータ電位も急激に増加を始める。気泡の帯電は気液界面に存在するイオン類により発生している。そのため縮小過程におけるゼータ電位の増加は気液界面における単位面積当たりのイオン量が比例して増加していることを意味している。マイクロバブルは水中で消滅する特性があるため、消滅の瞬間には非常に微小な空間に高濃度のイオンが集積している状況が予測される。このことはイオンの濃縮として界面のエネルギーが蓄えられ、消滅した瞬間にこれが放出されることを意味する。この効果によりマイクロバブルが消滅した瞬間にフリーラジカルが発生する現象が確認されている。さらに気泡内部にオゾンを含んだとき、解放されたエネルギーによってオゾンが強制的に分解される。その結果、オゾンの自然分解では認められないレベルの水酸基ラジカルが発生する。実はこの特性が半導体洗浄におけるレジスト除去において非常に重要な意味を持つ。図 2-8 に pH が 3 以下の酸性水溶液中における通常気泡とマイクロバブルによる水酸基ラジカルの発生状況の違いを示す。通常気泡は散気管を利用してオゾン気泡を発生したものである。図中の上方のスペクトルは水溶液中にスピントラップ剤である DMP0 を添加したうえでオゾン気泡を 3 分間程度発生させ、サンプリングした水溶液を電子スピン共鳴法 (ESR) により計測したものである。左右のマンガン指標の間に 1:2:2:1 のピーク長を持つ水酸基ラジカルの特徴的なピークが弱いながら現れている。これに対して図中の下方のスペクトルは同じ濃度のオゾンガスをマイクロバブルとして供給したときの水酸基ラジカルの発生状況である。オゾンの供給量はほぼ半分であり、またサンプリングまでの時間は 10 秒程度と極端に短いにも関わらず大きな水酸基ラジカルのピークを認めることができる。このことからオゾンマイクロバブルとして供給することによりこれが水中で強制的に分解され大量の水酸基ラジカルが発生されることがわかる。この特性は中性領域においてもほぼ同じであるが、この様に酸性条件下においてもオゾンが分解され大量の水酸基ラジカルが発生する事実は、半導体洗浄においてレジストの除去と金属汚染の除去を同時に行うことができる可能性を示すものである。

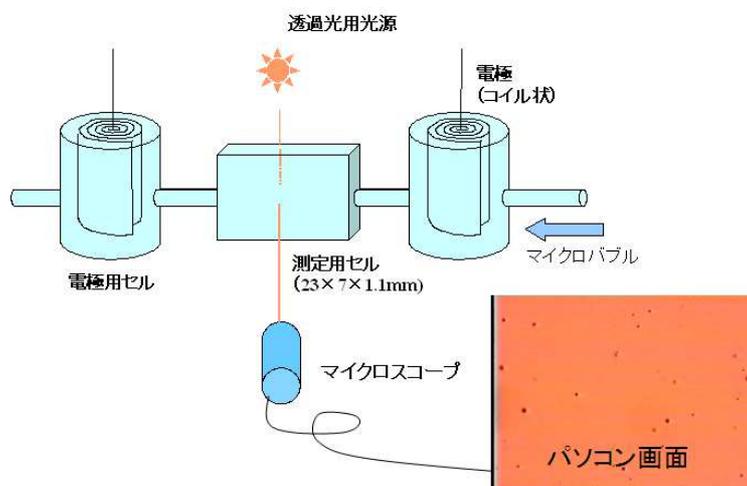


図 2-3 マイクロバブルの電気泳動の測定システム

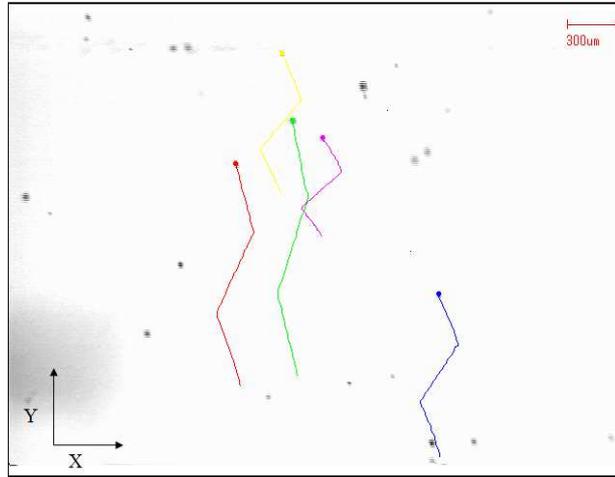


図 2-4 電気泳動セル中のマイクロバブルの移動軌跡

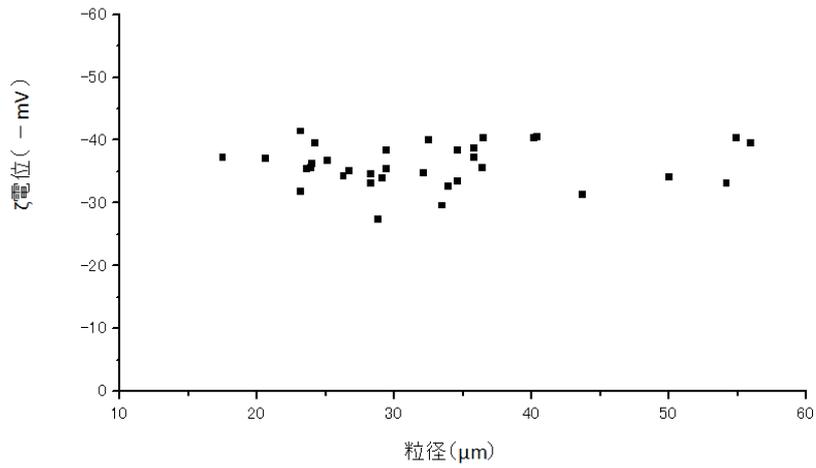


図 2-5 蒸留水中のマイクロバブルのゼータ電位

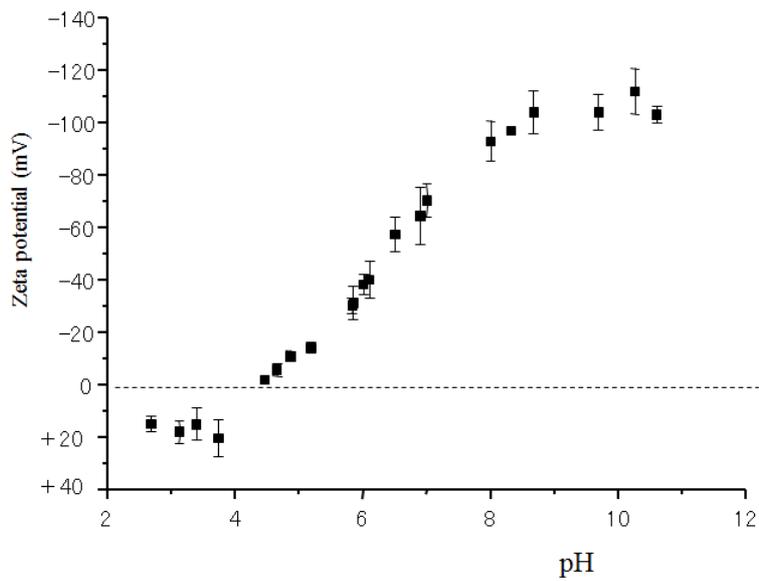


図 2-6 水の pH とマイクロバブルのゼータ電位の関係

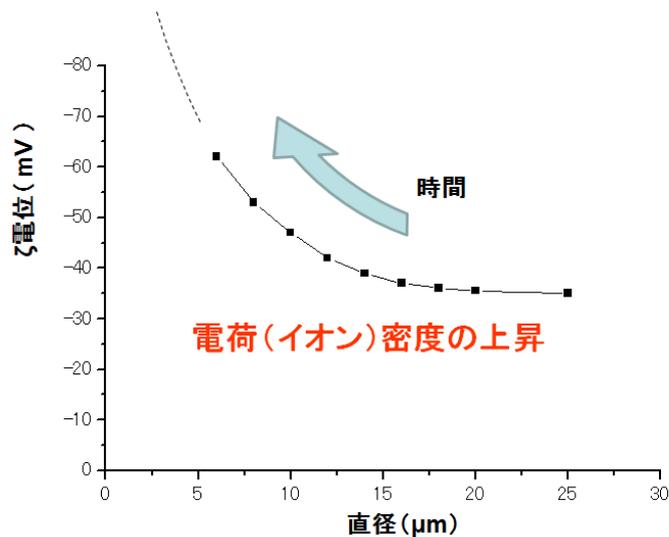


図 2-7 水中での縮小過程におけるマイクロバブルのゼータ電位の変化



図 2-8 DMPO の存在下でオゾンが発生させた時の ESR スペクトル

2-4. レジスト除去におけるマイクロバブルの効果

オゾンマイクロバブルとして供給することによりこれを強制的に分解して大量の水酸基ラジカルが発生できることが明らかになった。これを利用して水溶液中の難分解性有機化学物質を効率的に分解する事ができる。これは革新的な排水処理技術として実用の段階に入ってきた。ウエハ表面の汚染物質の一つである有機物も同様に酸化分解することができれば洗浄技術として使うことができる。そこでフォトレジストを塗布したウエハを利用して予備的な試験を実施した。

半導体の洗浄を行う場合、水溶液中に溶解した有機物ではなく固体を対象としているため気泡濃度は高濃度であるほど都合と考えられる。そこでマイクロバブル発生装置としては加圧溶解型を利用した。これはもっとも高濃度のマイクロバブルを発生することが可能な装置である。なお、比較試験として二相流旋回方式などの低濃度なタイプの試験も実施したが、望ましい効果は得られていない。試験に利用した加圧溶解型のマイクロバブル発生装置の基本的な構成を図 2-9 に示す。装置は循環ポンプと溶解タンク、ノズルなどより構成されている。ポンプの吸引部より水と気体を取り込み、これをポンプ内で攪拌するとともに押しだし側より排出する。先端部にはノズルがついておりこれ

が水の流動に対しての抵抗となるため押しだし側の圧力が上昇する。一般的には0.4MPa程度の圧力が加えられる。水とともにシステム内に取り込まれた気体はこの圧力に応じて水溶液中に溶解する。溶解槽を装着することにより気体の溶解は効果的に進められる。試験で利用した発生装置から放出されたマイクロバブルの粒径分布を図2-10に示す。作動時における通水量は約8L/分であり、気体吸入量は約1L/分である。このような高濃度型の特徴として気泡ピークが2つ出現するが、粒径が細かい方が半導体の洗浄において主に寄与していると考えられる。この部分の気泡個数はトータルで約2,500個である。

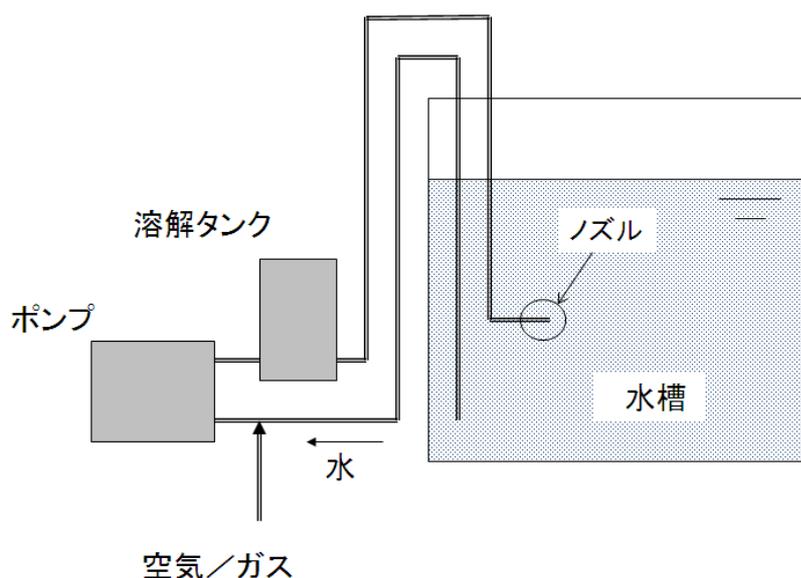


図2-9 加圧溶解型マイクロバブル発生装置の基本構成

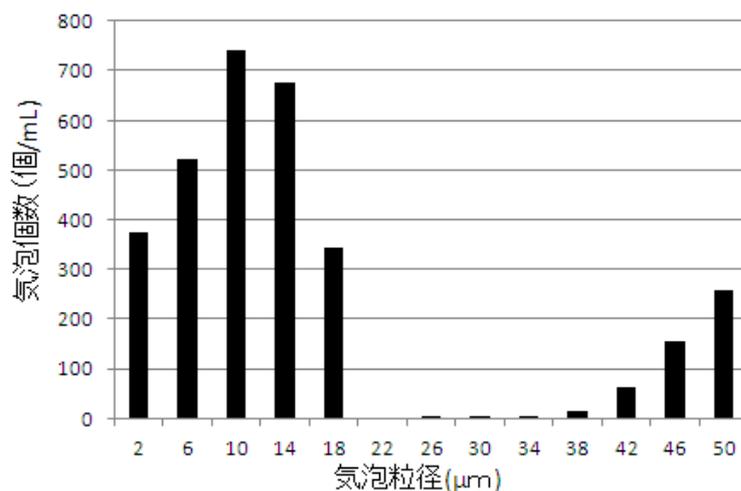


図2-10 加圧溶解型マイクロバブル発生装置の気泡粒径分布

本研究開発の目的はマイクロバブルを利用した枚葉スピン式洗浄装置の開発であるが、その基本となるのはつけ込み条件下での洗浄技術である。そこで現在開発中のオゾンマイクロバブル発生装置（詳細については第4章を参照）を利用して浸漬条件下でのレジストの剥離速度について検討を行った。

図 2-11 に実験設備の全体像を示す。利用したマイクロバブル発生ユニットはテフロン製ポンプユニット（ペローズドタイプ）、加圧溶解タンク、発生ノズルであり、水溶液に接触する部分は全てテフロン製である。ポンプは空気圧駆動であるためコンプレッサーを利用した。圧力は約 0.4MPa である。図 2-12 に実験の状況を写真で示す。ノズルから供給されるマイクロバブル水を 100mL のビーカーに受けてビーカー内にサンプルを固定保持する状態で試験を行った。図 2-13 にマイクロバブル供給前のビーカー内の状況を示す。ビーカー中からは内部の水を連続的に吸入してオゾン濃度計（溶液）によりオゾン濃度を連続測定した。なお、利用したオゾン濃度計は紫外線吸収タイプであり、測定部にマイクロバブルが存在した場合には吸光度等に影響を与えて正確なオゾン水濃度の測定とはならない可能性が考えられた。そこであらかじめ空気マイクロバブルを発生させた条件で測定装置のゼロ調整を行った。これによりオゾンのマイクロバブルが存在した条件下でも精度良く溶液中のオゾン濃度が測定可能であった。洗浄対象として利用したサンプルは石英基板にレジストとして東京応化製 OFPR820-23cp を塗布したものであり、ベーキング処理（N₂ 150℃（タクトベーク））を施したものを 3cm 角に切断して利用した。

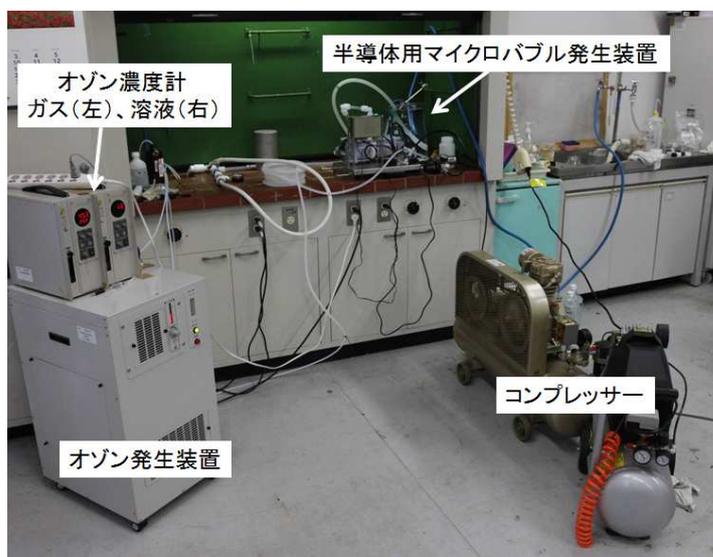


図 2-11 浸漬試験における実験設備



図 2-12 浸漬試験における実験状況



図 2-13 ウエハサンプルの浸漬状況

また比較試験のために同様の浸漬条件下でマイクロバブルを含まないオゾン水の影響についても調査した。この試験ではオゾンガスを散気管により直接にビーカー内でバブリングしながら実験を行った。ビーカー内の水のオゾン濃度はマイクロバブル試験と同様にオゾン濃度計（溶液）によって測定したが、ゼロ補正はオゾンを含まない通常の水で実施した。

試験時のオゾンガス濃度は約 $65\text{g}/\text{Nm}^3$ であり、ガス供給量は約 $1\text{L}/\text{min}$ 、水温は約 30°C である。また試験は目視でレジストがとれるまで実施し、レジストの残量はエネルギー分散型蛍光 X 線を利用してレジスト中の硫黄成分を測定することにより評価した。

試験結果の一部を図 2-14 と 2-15 に示す。通常バブリングの場合にはサンプル全体のレジストが一樣に取れるまでには 120 分の時間を必要とした。これに対してオゾンマイクロバブルの場合には約 20 分程度でレジストが除去された。除去過程における硫黄濃度の変化を図 2-16 に示す。硫黄はこのレジストに含まれる成分であり、硫黄量の減少はレジスト自体の除去を示している。また見た目の結果とも良い整合性を示している。

硫黄量の結果からも同じ濃度のオゾンガスを利用した場合にマイクロバブルの存在によりレジストが急速に除去されていることが分かる。硫黄量が0となるまでの時間からマイクロバブルの存在によりレジストは約6倍の除去速度を持つことが分かる。

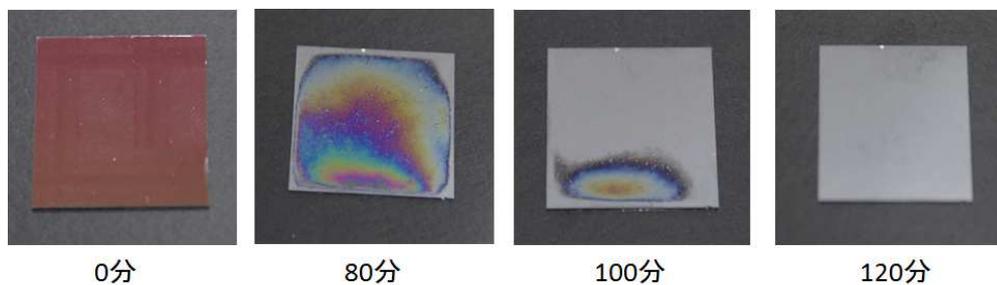


図 2-14 通常オゾン水の場合の時間経過にともなうレジストの除去状況

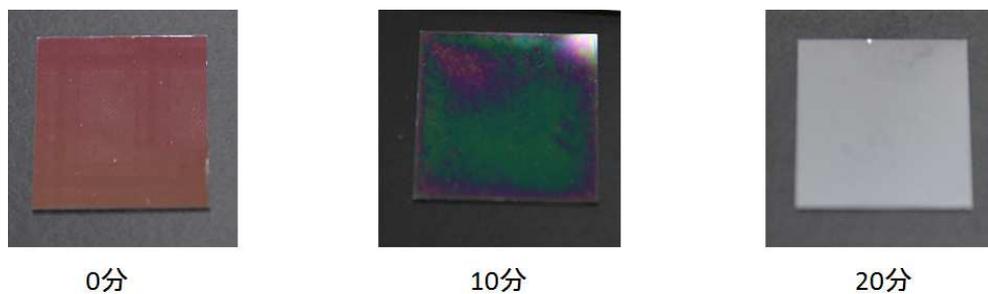


図 2-15 オゾンマイクロバブル水の場合の時間経過にともなうレジストの除去状況

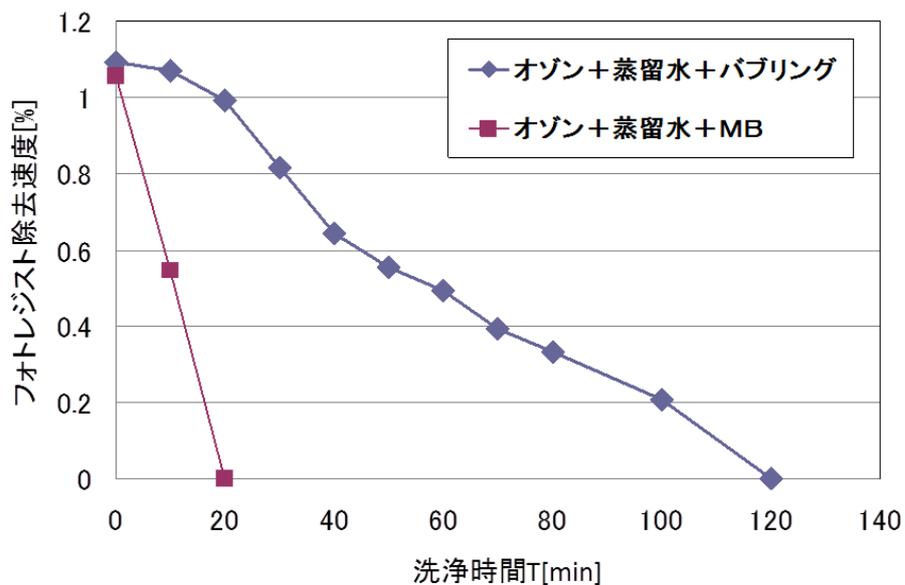


図 2-16 浸漬試験での洗浄過程における硫黄量の時間変化

それではどうしてマイクロバブルの存在はレジストの除去速度をそのように高めたのであろうか。そのメカニズムについて検討を行ってみた。図 2-17 に検討した結果を

概念図として示してみる。まずマイクロバブル有無の時のレジスト除去に与える大きな要因の変化は水溶液中のオゾン濃度である。同じ濃度のガスを同じ分量供給したにもかかわらず水中オゾン濃度には大きな違いが認められた。すなわち通常バブリングの場合が7.2mg/Lであるのに対してマイクロバブルの場合には21.2mg/Lであり約3倍のオゾン水濃度となった。供給しているオゾンガス濃度は約65g/Nm³であるため大気圧下での飽和オゾン濃度は約13mg/Lとなる。マイクロバブルの場合は過飽和に相当する濃度まで高濃度化になっているが、これはマイクロバブルの生成システム内における高压条件やマイクロバブル自体の自己加圧効果が作用しているためと考えられる。先行研究より対象としたレジストの場合にオゾン水濃度と除去速度の間にほぼニアな相関が認められているため(図2-18参照)オゾン水濃度の違いによる除去速度の貢献が3倍分想定される。本試験によるマイクロバブル有無によるレジスト除去速度の違いは約6倍であるため、オゾン水濃度以外の因子の影響が2倍相当分存在していると考えられる。これはマイクロバブル自体の直接的な効果と考えられる。

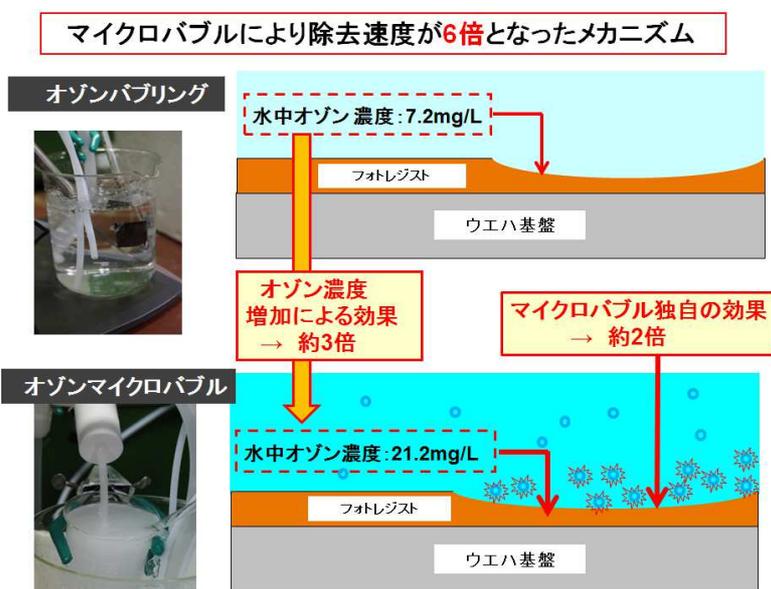


図2-17 マイクロバブルによる除去速度増加のメカニズム

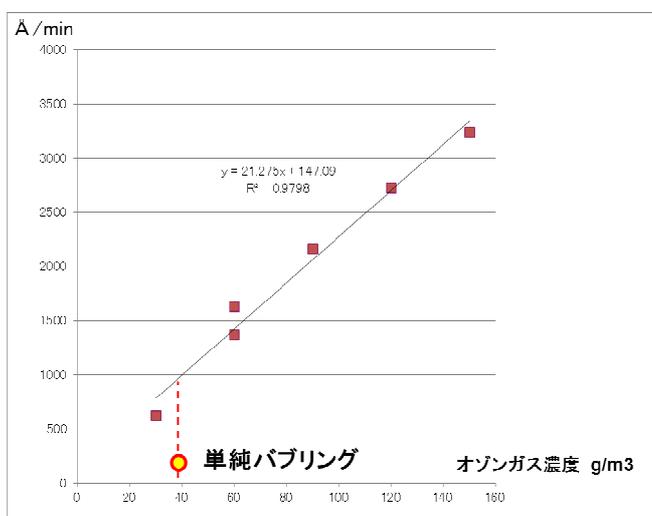


図2-18 供給オゾン濃度とレジストの除去速度との関係

2-5. マイクロバブルによるオゾンの強制的な分解

マイクロバブルの存在がレジストの除去速度を大幅に向上させる要因として、排水処理におけるオゾンマイクロバブルの効果における経験から、オゾンを促進酸化的に分解して水酸基ラジカルを発生させるメカニズムの関与が予測される。しかし排水処理の場合には水溶液中に様々な溶解物質が存在しておりそれがラジカルの生成に寄与した可能性も考えられた。ところが半導体の洗浄においては超純水を利用しており、またマイクロバブルの発生ユニットもメタルフリーのオールテフロン性であるため、促進酸化に寄与しそうなイオン類の存在も皆無に近い。そこで純粋中のオゾンマイクロバブルから水酸基ラジカルが実際に生成するものか否かの検証を行ってみた。

実験は不純物成分の影響を可能な限り除去するため、蒸留水（電気伝導度＝約 $1.0 \mu\text{S/cm}$ ）と今回開発した半導体用のマイクロバブル発生装置（接水部がオールテフロン）を利用した。実験ではオゾンからの水酸基ラジカルの発生の有無を調べるためにスピントラップ剤を利用した電子スピン共鳴法（ESR）を利用した。サンプルはオゾンマイクロバブル水とマイクロバブルを含まない通常のオゾン水である。なお、オゾン水濃度は同一（約 8mg/L ）となるように供給するオゾンガス濃度を調整した。なお、スピントラップ剤は酸素中心ラジカルの測定に最も一般的に利用される DMPN（5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide）、電子スピン共鳴装置としてはキーコム ESRX-10SA-v4 を使用した。

試験ではマイクロバブル有無の条件でのサンプル水に対して DMPN を 40mM の濃度になるように添加して攪拌後に ESR によりスペクトルを求めた。図 2-19 にマイクロバブルを含む場合の ESR スペクトルを示す。

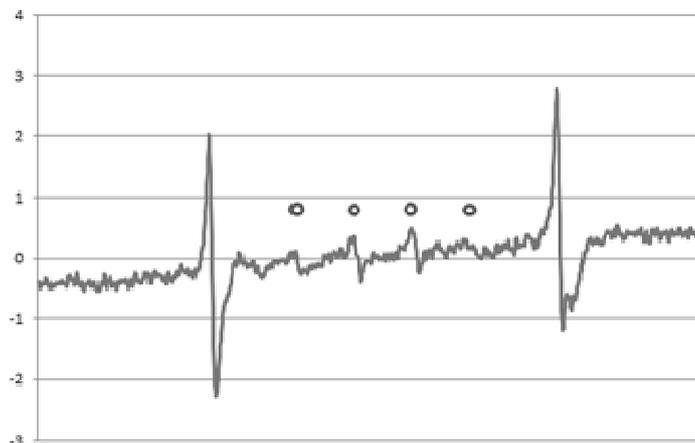


図 2-19 オゾンのマイクロバブルから得られた ESR スペクトル

図より左右のマンガン指標の間に特徴的な 4 つのピークが認められる。これらの超微細結合定数は $A_N=A_H=14.9\text{G}$ であり、DMPN-OH のスペクトルと一致する。このことからオゾンマイクロバブルの存在かでは水酸基ラジカルが発生している可能性が高い。これに対して通所のオゾン水からはこの様なピークは得られなかった。

2-3 節における検討でも同様の傾向が認められたがこれは先行研究におけるものであり、試験水としては蒸留水を利用しているもののマイクロバブル発生装置としては金属などのコンタミが取り込まれる可能性が大変に高いものである。従来技術における水酸基ラジカル発生法として例えばフェントン反応においては鉄と過酸化水素が利用されるが、マイクロバブルの存在下でオゾンとこれらのイオン類が反応して水酸基ラジカルを形成するようなメカニズムの形成も以前は想定されていた。しかし、今回の結果はコ

ンタミをほとんど含まない条件下での結果であり、ラジカルの発生機構としては全く異なるメカニズムを想定する必要がある。

オゾン水単独では明確な水酸基ラジカルのピークが認められていないため、ラジカル発生に関与したのはマイクロバブルの存在と考えられる。図 2-3 に示したようなゼータ電位の測定値から今回のような状況においても気泡の縮小にともなう気液界面での水酸基イオンの濃縮は想定される。そこで図 2-20 に示すようなラジカル発生メカニズムを想定している。すなわちゼータ電位の結果から気液界面には水酸基イオンが局在化しているがこれが気泡縮小過程においてより狭い領域に濃縮している。この過程は気泡内部に含まれるオゾン分子が周囲の水中に溶け出す過程と一体であるが、このことは溶解したオゾンがすぐに高濃度の水酸基ラジカルと接触することを意味している。これはアルカリ水溶液中にオゾンを溶解したのと同じ条件であることを意味している。アルカリ水溶液中ではオゾンは水酸基イオンと 2-2 節で示したような反応を促進的に起こして大量の水酸基ラジカルを発生させる。すなわち超純粋のような中性領域かでかつ金属などのイオン類が存在しない状況下であっても系内でマイクロバブルが縮小消滅する条件があればオゾンはアルカリ水溶液中と同様な反応を起こして大量の水酸基ラジカルを発生させる。

水酸基ラジカルはオゾンよりも高い酸化還元電位を持っており、反応対象物もより広範囲で敏速である。このためマイクロバブル存在化におけるオゾンからの水酸基ラジカルの形成がレジストの除去性能を向上させた可能性が考えられる。なお、この結果は下記の論文を通して公表済みである。

(参考文献： M. Takahashi, H. Ishikawa, T. Asano, and H. Horibe, Effect of Microbubbles on Ozonized Water for Photoresist Removal, *Journal of Physical Chemistry C* **116**,12578-12583, (2012))

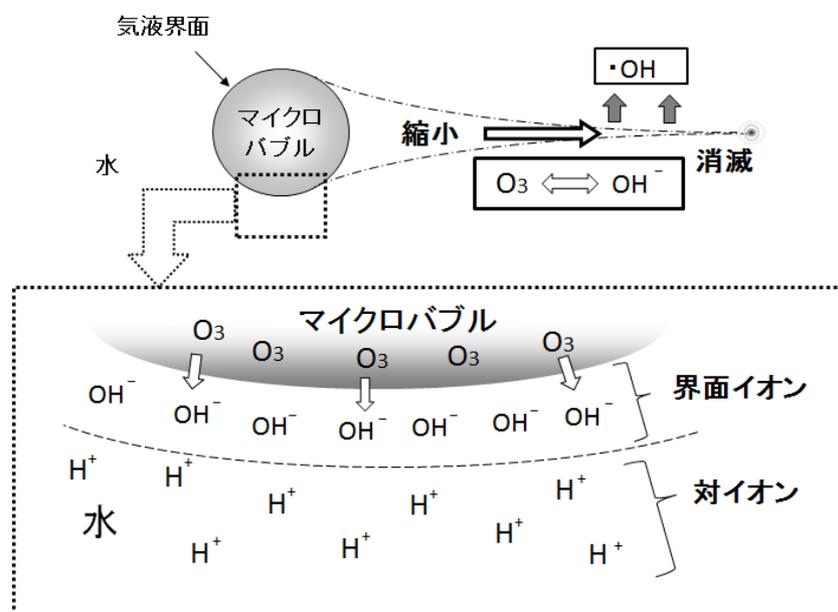


図 2-20 半導体洗浄中におけるオゾンマイクロバブルからの水酸基ラジカルの形成

2-6. おわりに

新しい技術を世の中に出すための必要条件のひとつとして、その作用メカニズムを明らかにしていくことは重要な要因である。平成 22 年度からの 3 年間の研究期間においてマイクロバブルという技術が半導体洗浄においても非常に有効であるという結果を多く得ることが出来ているが、将来的にこれを実用化技術として確立していく過程でその作用メカニズムの解明は技術開発そのものの内容をより充実させる面のみでなく、広くこれをユーザに使ってもらうための技術アピールの面からも大切な検討要素となる。

本研究開発では金属イオン類の汚染をほぼ皆無に近いレベルまで押さえた条件下でオゾンのマイクロバブルからの水酸基ラジカルの発生メカニズムが明らかになった。これは従来考えられていたマイクロバブルからのラジカル発生メカニズムをさらに充実させるものであり、界面科学における現象解明の面からも意味の大きな結果である。

第3章 半導体洗浄用マイクロバブル発生装置の開発

3-1. はじめに

第2章においては半導体洗浄においてマイクロバブルの利用が非常に有効であることを述べた。しかし、半導体ウエハの洗浄に合理的に用いることが可能なマイクロバブル発生装置は存在しなかった。すなわち半導体洗浄には高濃度のマイクロバブルをウエハに対しての金属汚染やパーティクル汚染にならない様に発生させるシステムの開発が不可欠であった。平成22年度においてはシステム内で汚染物が発生してもそれを除去するためのフィルターをノズルの手前に設置することでパーティクルの汚染には対処できることが明らかになったが、出来るだけ簡易なシステム構成が望ましいことを考えると十分とは言えない。また、オールテフロン製のユニットの開発に着手したが、気泡発生時の安定性などの問題があり満足のものではなかった。そこでメタルフリーのオールテフロン製のマイクロバブル発生ユニットを作成するための検討を行った。半導体洗浄の実用化技術としての適正も考慮したときに下記の点が重要なポイントとなった。

- ・安定したマイクロバブル濃度の確保
- ・オゾンマイクロバブル水のオゾン濃度の確保
- ・高温条件下での適応性の確保

そこで本章では、実用化技術として半導体ウエハの洗浄に利用できるレベルのマイクロバブル発生装置の開発について報告する。

3-2. 最適なマイクロバブル発生装置の検討

工学的に応用可能なマイクロバブルの発生システムとしては次の2点が上げられる。すなわち二相流旋回型と加圧溶解型である。半導体の洗浄装置としてマイクロバブルを利用する場合にどちらの方法が適しているのであろうか。機器開発を進めるに当たって検討した。

a) 二相流旋回型マイクロバブル発生装置

二層流旋回方式は水中で気体を引き延ばしてねじ切るという方法であるため、いくつもの方法が考案されている。その代表例について紹介する。

図3-1はA社のマイクロバブル発生装置である。装置内に独特の工夫があり、非常に安定してマイクロバブルを発生できることが特徴である。同じ型式の発生装置が多く市販されているがその中でも最も効率よくマイクロバブルを発生できる。また、アクリル製で作ったものは気泡発生時の状況が分かりやすく、ビデオ画像を利用した解析も行いやすい。発生部は2つもしくは3つの円柱を同心軸として一体化して構成されている。外側の円柱に対して接線方向から水流を供給することにより、円柱内で回転流を作る。回転流は円筒の他端まで来た段階で、その内側の円柱内に導かれる。内側の円筒に至るほど回転流の半径が短くなるため、順次に回転速度が増加していく。最終的に水流は高速で回転しながら中心軸の穴から外部に放出される。また、回転流は遠心力を生じるため中心軸の圧力が低下する。この作用を利用して、出口に対して反対側の孔（気体吸入口）から気体を自給する。自給された気体は円筒の中心軸を流れていき、水と共に回転しながら放出される。外部の水は停滞しているため、放出された水の渦流は急速に崩壊される。

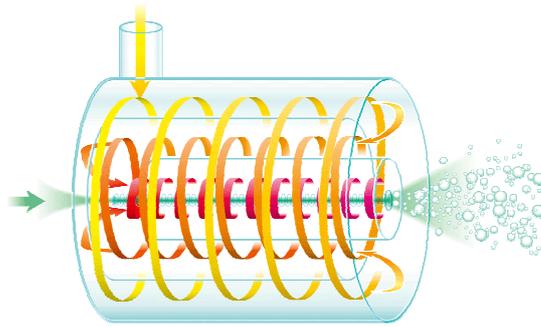


図 3-1 二相流旋回型マイクロバブル発生装置

高速カメラに納められた画像により渦流が崩壊する過程での気体の分断現象を観察することが出来る。渦流には強い慣性力が働いているため放出口からはき出された瞬間に外側に向かって急速に発散される。渦流には気体が巻き込まれているが、外側に向かって急速に広がる水流に引っ張られながら気体はねじ切られつつ引き延ばされる。これにより極めて微小な気泡が生成されていく。

二層流旋回方式のマイクロバブル発生装置を利用する場合、次の2点を常に念頭に置く必要がある。一つは気体の自給量とマイクロバブルの発生である。気体の吸引圧力は回転流の強さに応じて決定されるため、ある程度の強い水流を装置に供給してやることで大きな気体吸引量を得ることができる。ところが渦の崩壊部においては気体量が多すぎると微小な気泡にまで分断することが難しくなり、結果的にマイクロバブルの発生量が低下する。

図 4-2 に A 社の発生装置を利用して気体供給量と発生した気泡量の間関係を求めてみた。マイクロバブル発生装置の気体自給量は発生装置の水深に依存して変化する。水深が大きな場所では環境圧力が高くなるため、水の回転流による遠心力で陰圧が生じても大気圧の気体を自給できなくなる。原理的には例えば水深が 10m よりも深い場所でも気体を自給できるが、それに応じた強い水流を供給する必要があり、費用対効果を考えた場合、効率的とは言えない。また、気体吸引口を閉塞した場合においても、マイクロバブルの発生を認めることが出来る。これは回転流の遠心力によって生じた陰圧により水中に溶解していた気体が気相として引っ張り出されたためである。これはキャビテーションに近い状況が生じていると解釈することができる。

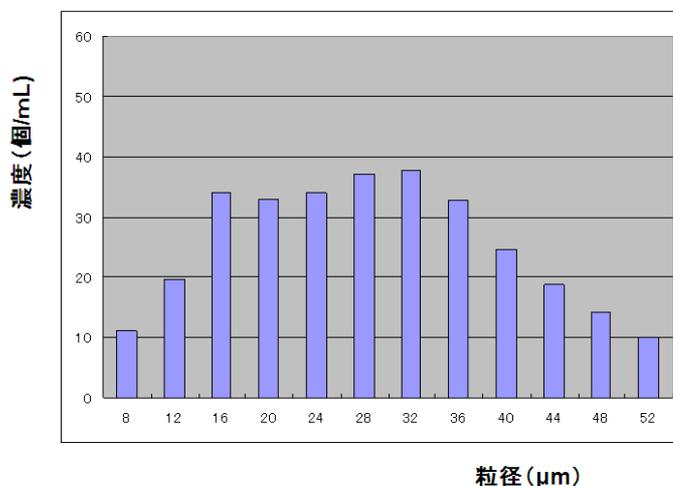


図 3-2 二相流旋回型マイクロバブル発生装置における気泡の粒径分布

b) 加圧溶解型マイクロバブル発生装置

第2章において、加圧溶解型マイクロバブル発生装置の基本的な構造については図2-9に、また粒径分布については図2-10に示した。装置の特徴は二相流旋回方式と同様にポンプの駆動力を利用して水を循環させる型式であるが、この方式に比べて気泡濃度が非常に濃いことが特徴である。蒸留水ベースで比較した場合には10倍以上の気泡の個数を示す。半導体洗浄の場合、気泡の個数の大小が洗浄速度に大きく寄与する。簡単な比較実験として、二相流旋回方式のマイクロバブル発生装置にオゾンを吸引させて、マイクロバブルの出口部にレジストを塗布したウエハを設置した実験を行ったが、加圧溶解の場合には10分程度で洗浄が完了するような対象であっても、30分経過時においても洗浄は完了しなかった。そのため半導体洗浄技術としてマイクロバブルを利用するには加圧溶解型のマイクロバブル発生装置を利用する必要がある。

3-3. 半導体用加圧溶解型マイクロバブル発生ユニットの完成

マイクロバブルの利用が半導体洗浄に非常に有利であることは第2章の基礎研究において明らかである。しかし、半導体の洗浄においては極めて清浄度の高い洗浄システムの開発が要求される。ポンプ部においては場合によって電解研磨された装置を利用するような可能性もあるが、基本はメタルフリーのシステムであり、実用段階ではそれをベースとした上での応用展開が望ましい。平成22年度においてもオールテフロン製の装置開発を進めており、相応の結果に至ったが、下記の問題点が課題として残されていた。すなわち、

- ・ ノズル部の安定性に乏しく、長時間の使用で気泡濃度が低下することがあった
- ・ ある程度に高濃度オゾンガスを吸引しても想定値ほどにオゾン水濃度が上昇しない
- ・ 高温度にしたときにマイクロバブルの発生が不可能になる

半導体製造現場での実用使用のためにはこれらの課題を解決する必要がある。そこで本年度は実用化に適した半導体用マイクロバブル発生ユニットの開発に着手した。

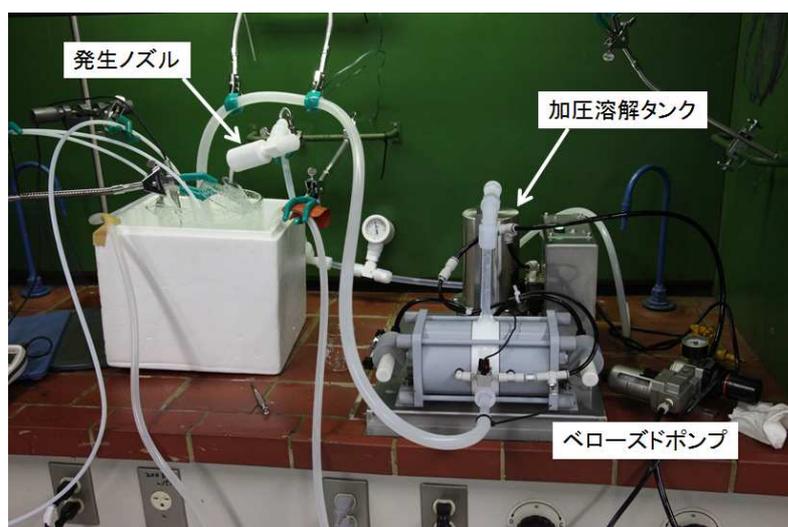


図3-2 半導体用マイクロバブル発生ユニットの基本構成

図3-2に半導体用のマイクロバブル発生システムの基本構成を示す。ペローズドポンプの駆動により回路内に水を取り込む。その時に気体も同時に吸引する。取り込まれたガスと気体は加圧溶解タンクに送られる。溶解タンク内には気体と水を効率的に混合す

る工夫をしており、ポンプ圧の加わった加圧環境下で取り込まれた気体成分が水中に溶解する。十分に気体を溶解した水はノズルに送り込まれ大気圧下で放出される。回路内の圧力はベローズドポンプの作動圧に依存しているが、経験上 0.4MPa の圧力が加えられる。この程度の圧力の時に最も効率的にマイクロバブルが形成されることが知られている。大気圧下に開放された水では、加圧下で溶解された気体成分が過飽和条件となり、過飽和分がガスとして水から分離されようとする。この時に水溶液中に十分な量の気泡核が存在していると、この気泡核に向かって溶解した気体成分が排出されるため、気泡核の成長を招きマイクロバブルとして成長する。

次に発生システム各部についての検討内容について記載する。まず、ベローズドポンプであるが、これについては平成 22 年度において検討済みであり、23 年度の開発もこのベローズドポンプの使用を継続した。特徴について簡単に振り返ると、このポンプは株式会社シグマテクノロジー社製のオールテフロン製ベローズドタイプであり、内部が 2 室の構成になって相互を隔てている隔膜の機動を制御することにより、押し出し側の水の流れを制御している。ベローズドポンプは膜の移動が直線的な往復運動であるため、通常の使用では押し出し側の水の動きに著しい脈動が生じる。ところが今回の目的はマイクロバブル水として連続的な水の供給を行うため、著しい脈動の発生は望ましくない。これに対してシグマテクノロジー社製のベローズドポンプは往復運動時の作動のタイミングを緩やかに切り替えることにより脈動の発生を大きく抑えることが可能である。マイクロバブルの発生ユニットではノズルとポンプの間に加圧溶解タンクが存在しており、これがバッファの機能も果たすため多少の脈動であればこの部分で吸収することが出来る。様々な条件試験を実施した結果、吸引時の水の流量が 2~3L/分程度であれば、加圧溶解タンクの内部容積を 1L 程度確保することでノズル部でのマイクロバブルの発生に影響のないレベルに至ることがわかった。他の回転式ポンプの場合にはどうしても駆動回路内に金属が使用されるが、ベローズドポンプではオールテフロン製が可能であり、選定したポンプにより安定したマイクロバブル発生につなげられることがわかった。



図 3-3 マイクロバブル発生用ベローズドポンプ

平成 23 年度では加圧溶解タンクと発生ノズルの開発を中心に進めた。加圧溶解タンクは発生したオゾン水の高濃度化に必要な開発であり、発生ノズルは安定した高濃度のマイクロバブル発生に不可欠であった。

加圧溶解型のマイクロバブル発生装置は前述したようにシステム内に取り込んだ水と気体のある程度の高圧の条件下で混合させて、与えられた圧力のもとで水に気体を溶解させる。これをノズルにおいて大気圧に開放した時に形成される過飽和条件のもとで微小な気泡を大量に発生させるシステムである。ただし、単純に圧力を開放すればマイクロバブルが形成するわけではなく開放時に以下に大量の気泡核を形成するかがシステムとしての性能を左右する。気泡の核形成は確率論的な事象であることが分かっているが、短時間に大量の核形成を実現するためには強制的な作用を組み込む必要がある。固体同士の摺合せなどの物理的な刺激により核形成が大幅に促進されるがマイクロバブルの発生システムとしては非合理的である。従来のマイクロバブル発生装置はノズル部に小さな穴と網目構造を直列に並べることにより圧力開放の過飽和環境下で水の激しい乱流条件を作り出し、液体同士の摺合せにより強制的な核形成を実現した。半導体洗浄用の高濃度マイクロバブル発生装置を実現させるに当たり、従来のこの方式をテフロン素材で作ることにより踏襲することを開発の方針として取り組んだ。ところが従来の網目構造部などは細い金属線で構成していたのに対して同じ形状をテフロンで作ることは非常に困難を伴った。また出来上がったテフロン性のノズルを実際のマイクロバブル発生ユニットに組み込んでみてもマイクロバブルはほとんど発生しなかった。その原因はテフロンの柔軟性であった。すなわちノズルにおける圧力開放は 0.4Mpa (ゲージ圧) から大気圧への開放であるため、非常に強い力が構造体に作用する。従来の金属製網目の場合にはその圧力変化に十分に耐ええたが、テフロンの場合には柔軟性に富むため構造部が変形をしてしまい、結果として強い乱流を生むような通路の形成が困難となった。その結果、圧力自体は急激に開放されて溶存気体に対して過飽和な水が形成されるものの気泡は発生されずに見た目も透明な水としての供給となった。そこでノズルの構造そのものを変更することを検討した。前年度の段階ではこの部分にテフロン製の小片を多く組み込んで強い圧力で押し込んだもので対処した。これにより最初の段階では高濃度のマイクロバブルを発生させることに成功した。ところがある程度の長時間子のノズルを使っているとノズルの内部に水道 (みずみち) ができてしまい都合の良い乱流条件が作り得なくなってしまう。その結果、時間の経過とともにマイクロバブルの発生は減少していき、ついには気泡の形成が困難になってしまった。これでは実用性がないため、平成 23 年度の取り組みでは乱流の発生構造そのものを見直すことにした。すなわち微細なチップを多数押し込む構造から水の通路の途中に適当な空隙を配すことで乱流の形成に成功した。この場合、チップが移動するなどの継時的な変化が起これないため安定してマイクロバブルを発生させることができる。この様にして新しく開発したノズルを利用した時のマイクロバブルの発生状況と気泡分布を図 3-4 と図 3-5 に示す。従来のマイクロバブル発生装置と比較して 30%程度より濃い個数のマイクロバブルを発生させることが可能となった。経時的にも非常に安定しており、発生としてこの方式を利用しても問題ないと考えられる。

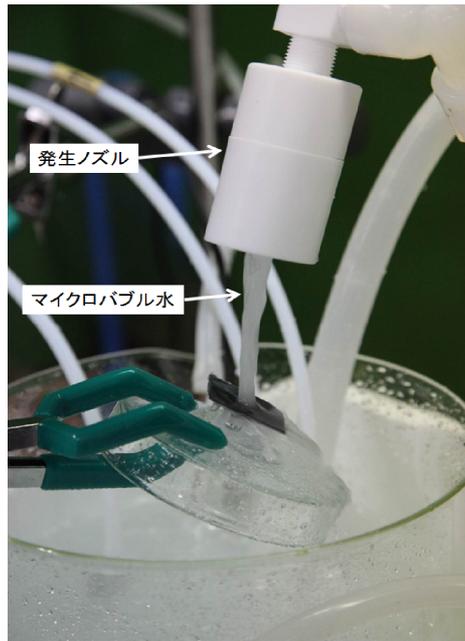


図 3-4 新しい発生ノズルとマイクロバブル水

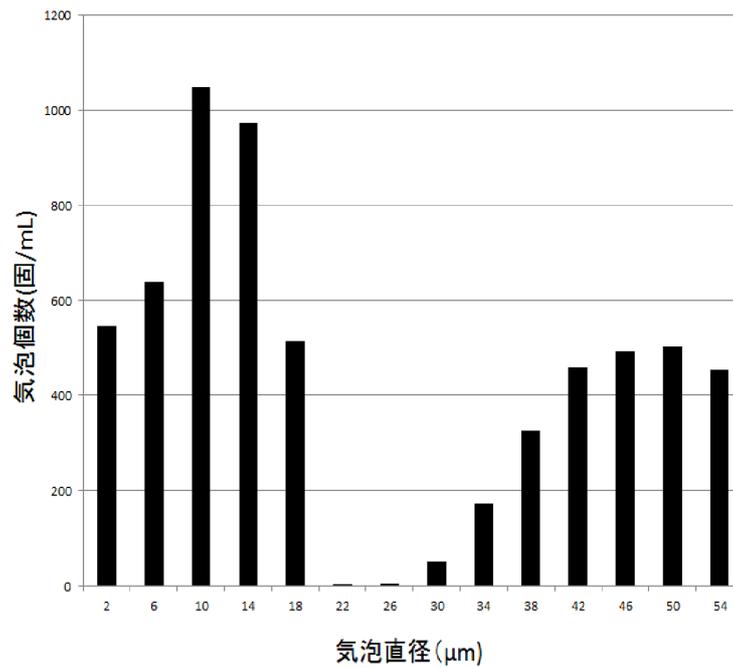


図 3-5 新しいノズルからのマイクロバブルの粒径分布

3-4. 高温対応ノズルの開発

多くのウエハサンプルを対象に洗浄試験を行ってきた経験から、水温が高いときにレジストの除去がより有効に進むことが明らかになってきた。しかし、水温の上昇はオゾンマイクロバブルの作成や高濃度のオゾン水を得るといった観点からは必ずしも好ましい条件ではないため、これを汎用の技術として確立していくためには多くの工夫が必要である。その最大の課題が発生ノズルの改造である。

従来のマクロバブル発生装置のノズル部は金属などの熱膨張率がさほど高くないもので作られていたため、50～60℃程度の高温条件でも常温とさほど変わることなくマクロバブルが発生していた。ところが今回開発している半導体用のマイクロバブル発生ユニットにおいては素材としてテフロンが使われており、またテフロン自体が熱膨張率の高い素材であるため温度変化の影響を著しく被る。事実、瀬戸技研工業での試験では常温で十分な量のマイクロバブルを発生していたノズルが 50℃以上の高温では気泡量の著しい低下が確認された。この報告を受けて高温対応のノズルの開発を進めた。

常温下で大量のマイクロバブルを発生したノズルは微小な空隙から加圧水を大気圧に開放している。この空隙が、テフロンの高い熱膨張率の影響を受けて高温下で縮小することが主な原因であると思われたため、高温下での使用を前提に空隙の調整を行った。また、全体を肉厚にして機械的な強度を増す構造とした。図 3-6 に新たに開発した高温水用のノズルの写真を示す。また、高温用のノズルを利用したときのマイクロバブルの粒径分布を常温条件下と高温条件下の 2 つの場合において計測した結果を図 3-8 と図 3-9 に示す。



図 3-6 通常および高温水用のマイクロバブル発生ノズル

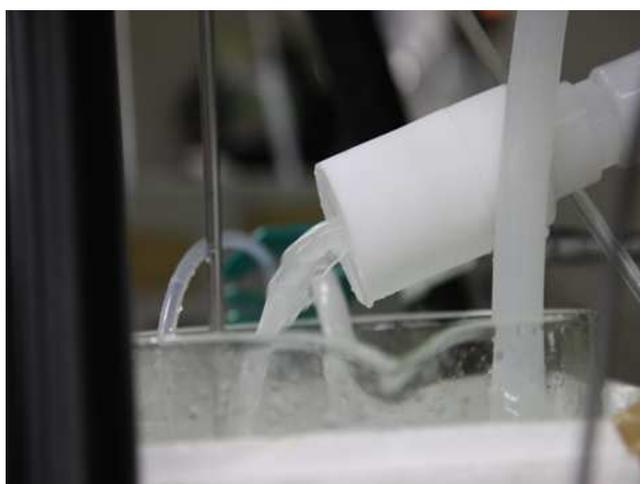


図 3-7 高温用ノズルからの排出されているマイクロバブル水（水温 50℃）

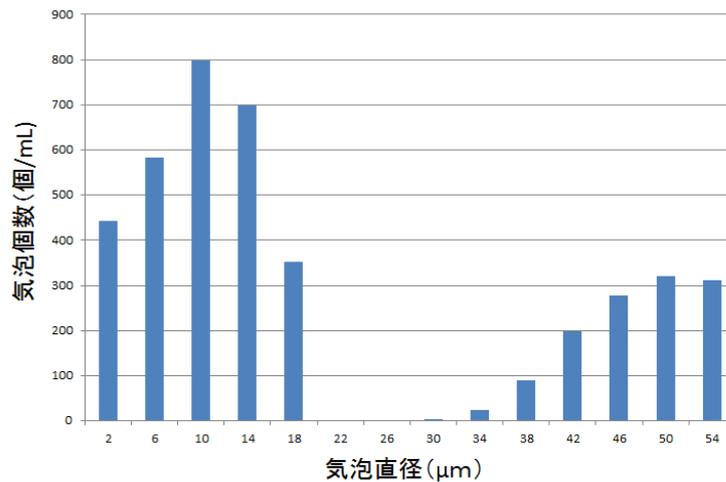


図 3-8 水温 20°Cの時の高温用ノズルから発生したマイクロバブル粒径分布

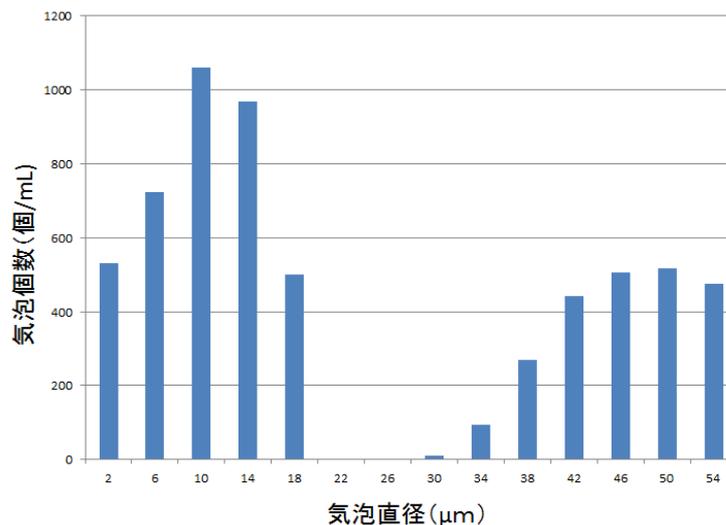


図 3-9 水温 50°Cの時の高温用ノズルから発生したマイクロバブル粒径分布

なお、高温用のノズルは通水量が常温用よりも 20～30%程度多く、そのためポンプ駆動に費やす圧縮空気量が手持ちのコンプレッサー容量よりもやや多くなった。その関係で作動時の圧力が 0.35MPa であり、最適な条件である 0.4MPa よりも少ない条件での作動となった。それにもかかわらず水温 50°Cの条件では常温用ノズルの 20°C条件時の値と遜色のない気泡量となっており、十分に高い性能を得ることが出来た。

高温用のノズルを利用して温度の違いがレジストの剥離速度に与える影響を評価してみた。実験でのサンプルは石英基板にレジスト（東京応化製 OFPR820-23cp）を塗布したものであり、ベーキング処理（N₂ 150°C（タクトベーク））を施したものを 3cm 角に切断して利用した。これを掛け流しの条件で洗浄して、レジストが除去されるまでの時間を調べた。また、同じオゾン濃度のガスを利用して温度の違いによりオゾン水の濃度が異なったため、マイクロバブル存在かでのオゾン水濃度とレジストの剥離速度がリニアな関係にあることを利用して、評価は 1mg/L 濃度相当での剥離速度値（dR/dt）

を計算して比較した。試験結果を表 3-1 に示す。この結果から水温の違いによるオゾンマイクロバブルのレジストの除去速度は以下の値となる。

$$\begin{array}{l} \text{水温 約 } 20^{\circ}\text{C} \text{ の場合} \quad dR/dt/dO_3 = 0.01091 \mu\text{m}/(\text{min} \cdot \text{mg/L}) \\ \text{約 } 50^{\circ}\text{C} \text{ の場合} \quad dR/dt/dO_3 = 0.02409 \mu\text{m}/(\text{min} \cdot \text{mg/L}) \end{array}$$

このことから同じオゾン濃度とした場合に、水温が 20℃から 50℃に上がることでレジストの除去速度は約 2.5 倍となることが明らかになった。

表 3-1 水温の違いによるレジストの除去速度の違い

total time	dR	Liq O3	Temp	dR/DO3
11	0.097818	7.8	22.2	0.012541
9.8	0.109796	10.9	21.3	0.010073
7	0.153714	14	21.2	0.01098
10	0.1076	10.7	21.5	0.010056
				0.01091
9	0.119556	4.5	49.4	0.026568
9	0.119556	5.2	49.4	0.022991
9	0.120444	5.3	49.3	0.022725
				0.02409

3-5. 大量生産対応型ノズルの開発

非常に高濃度のマイクロバブルが発生できるシステム開発に成功したが、将来的な問題点としてノズルの大量生産への対応が上げられる。上記のノズルは最終的な調整を粒径分布を見ながら行う必要があるため、大量生産には不向きである。そこで最終年度である平成 24 年度に新しい概念によるノズルの作成を進めた。

ノズルの役割は気泡の核形成と圧解放を同時に行うことである。気体が大量に溶け込んだ水を単純に圧解放しただけでは大量のマイクロバブル発生は望めない。ポイントは強い乱流場を発生させて水同士の擦れ合いの中で気泡の核を発生させる必要がある。一種の摩擦核形成 (Tribo-nucleation) に相当する現象を発生させる必要がある。上記のノズルは微小な隙間を工夫することによりこれを実現したが、極めて微妙な空隙の違いによって発生する乱流条件が大きく変わるため、ノズル製造の完全自動化には向かない。そこで新しい概念を導入してこの問題策を検討した。その結果、空隙内において高速の水流を衝突させることにより上記ノズルと同様の性能を発揮出来ることが分かった。この原理に基づいたノズルを作成して性能試験を行ったところ、気泡個数の点では上記ノズルよりもやや落ちるものの半導体の洗浄目的に利用するには全く問題ないことが明らかになった。当該ノズルは大量生産可能であり、また水温を変えた状況下においても十分に対応できることが分かった。さらに長時間利用してもマイクロバブル発生個数などへの影響も見られないことが確認できた。

3-6. 吸引オゾンガス濃度と発生したオゾン水濃度との関係

完成したオゾンマイクロバブル発生システムを利用してオゾンガス濃度とオゾン水濃度の関係について調べてみた。全体のシステムの概要を図 3-10 に示す。オゾンガス発生装置としては東芝三菱電機産業システムの発生装置を、供給水としては水道水もしくは蒸留水を利用した。試験の結果を図 3-11 に示す。



図 3-10. 産総研における実験システム

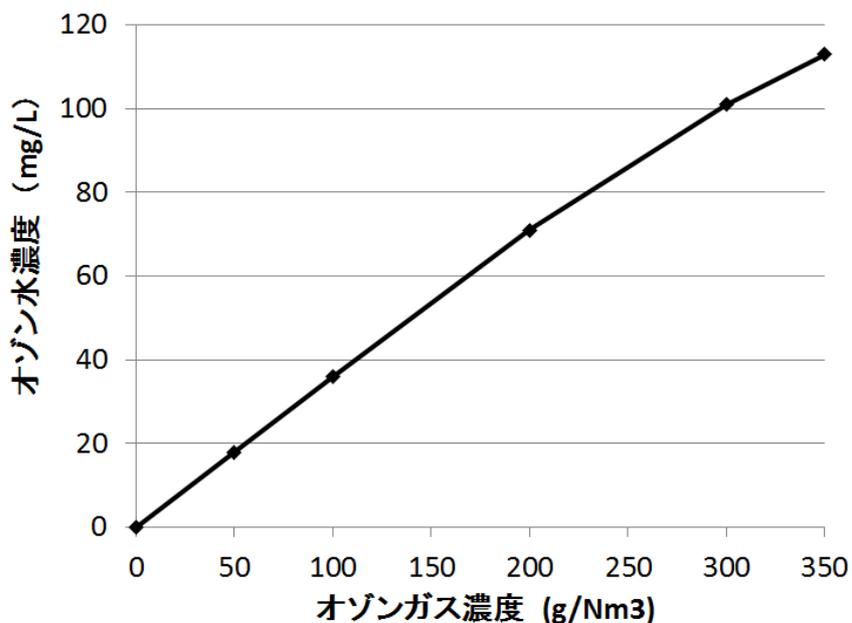


図 3-11. マイクロバブルを利用したときのオゾンガス濃度と生成オゾン水濃度の関係

吸気ガス濃度を上昇させることによりオゾン水濃度もほぼ直線的な関係で上昇することが分かる。図 3-2 に示すような極めて小型で簡素なシステムであることを考えると、高濃度のオゾン水を生成するという点においてもマイクロバブルは非常に有効である。ワンパスによる作動であるため濃度の立ち上がりも極めて敏速である。また多少の工夫をすることにより同じくワンパスの条件でありながら 150mg/L を越えるオゾン水を生成することも可能であった。なお、オゾン水の計測は紫外線吸収方式で行っており、マイクロバブルの存在が計測に与える影響を除いた条件での数値として示している。

3-6. おわりに

マイクロバブルを利用した半導体洗浄技術を完成させるための重要ポイントの一つが半導体分野で利用できるマイクロバブル発生装置の開発である。平成 22 年度ではべ

ローズドポンプの選定を進めるとともにパーティクル汚染があった場合の対策としてフィルターを併用した場合の条件を明確にして一定の結果を得ることが出来た。23年度はシステム全体をメタルフリーのテフロン材に変えることにより金属やパーティクルの汚染の可能性を大きく低減した。これによりフィルターの併用は必要ないものと考えている。また、発生ノズルの安定化やオゾン水濃度の高度化にも成功した。さらに高温での利用も想定して50～60℃の温水でも安定してマイクロバブルを発生でノズルの開発にも成功した。さらに最終年度においては、新しい気泡核発生方法を導入することにより大量生産が可能で、なおかつ水温の変化にも対応できるノズルの開発にも成功した。これによりマイクロバブルの発生ユニットは完成のレベルに十分に達したと考えられる。

第4章 枚葉型洗浄装置の開発

4-1. 目的

平成23年度に開発したメタルフリーのオゾンマイクロバブル発生ユニットに対して、洗浄能力向上の主要パラメータである高濃度オゾン水と高温オゾン水に適するマイクロバブル発生装置に改良する。また、実証実験において、シリコン・ウエハ以外のGaAsやSiCなどの化合物半導体ウエハを評価できる様に改造する。

4-2. 開発内容

4-2-1. オゾンマイクロバブル発生装置

- (1) 高濃度オゾン水を生成するためにオゾンガス発生装置の機能を改造する。
- (2) ノズル改造はオゾンマイクロバブル水の高濃度化を主に改造するタイプと、半導体量産製造工程に適したオゾンマイクロバブル水の流量を主に改造するタイプの2種類を製作する。

4-2-2. Φ4インチウエハ搬送専用治具

本装置において、各半導体製造企業から評価実験に対応できる様に、ウエハサイズΦ4インチが搬送・処理できる治具を製作する。

4-2-3. 循環方式のオゾン水生成ユニット

加圧溶解塔とオゾンガス取込方法を改造して、高濃度オゾン水を製造出来る様にオゾン水生成ユニットを製作する。

4-3. 機能・性能結果

4-3-1. オゾンマイクロバブル発生装置

① オゾンガス発生装置

レジスト剥離洗浄能力向上の主要要因であるオゾン水濃度の高濃度化と安定化を得るために、オゾンガス発生装置のオゾンガス出力性能を下記の様に改造した。

- ・ 定格オゾン発生量 : 18.0 g/h → 52.5 g/h
- ・ 定格オゾン濃度 : 300 g/m³ → 350 g/m³
- ・ ガス流量 : 1 L/min → 2.5 L/min

改造前はガス流量 1.0L/分下での定格オゾンガス濃度が 300g/m³(N)に対して、改造後はガス流量 2.5L/分下での定格オゾンガス濃度が 350g/m³(N)を示した。定格オゾン発生量の制限リミットが 18.0g/h から 52.5g/h に変更された。図 4-1 に改造後のオゾン濃度特性を示す。

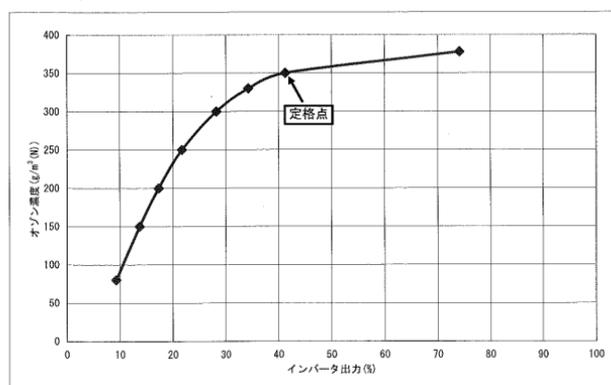


図 4-1 オゾン濃度特性

② 高温用ノズル

レジスト剥離洗浄能力向上の主要要因であるマイクロバブル密度の高密度化を高温オゾン水においても実現できる目的で改造したノズルの特性を確認した。

下記にオゾン水温度 60℃時のバブル発生状態の写真（図 4-2）を示す。室温時と同等のバブルが発生しているのが確認された。また、バブル消滅時間の時間を測定した結果のグラフを図 4-3 に示す。



図 4-2 バブル発生状態

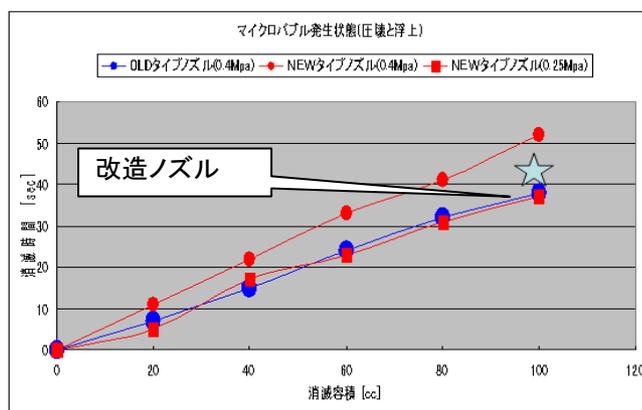


図 4-3 バブル消滅時間

0.3MPa の圧力下でのバブル消滅時間の測定の結果、100cc までの消滅時間は 42 秒と従来ノズル（0.4MPa 時 38 秒）より長い時間の保持結果が得られた。

③ 大流量高温用ノズル

洗浄能力向上を目的としたオゾンマイクロバブル水量の増加を目的として改造した大流量高温用ノズルの特性を確認した。

下記に 6L/min 用のバブル吐出圧に対するノズル流量の関係を測定した結果のグラフ（図 4-4）を示す。バブル吐出圧 0.28Mpa からバブル発生が確認され、バブル吐出圧 0.4Mpa でノズルから流量が 5.8L/min の結果が得られた。

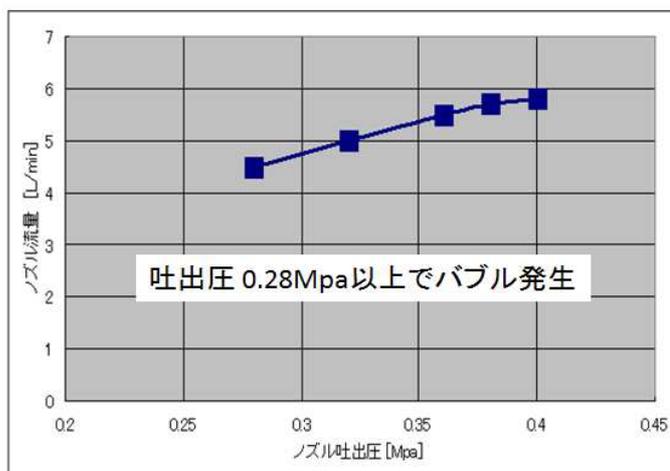


図 4-4 バブル吐出圧に対するノズル流量

④ Φ 4 インチウエハ搬送専用治具 (フォトレジスト溶解速度測定結果)

Φ 4 インチウエハをΦ 1 2 インチウエハ搬送装置で使用可能とする専用治具を製作し、フォトレジスト溶解速度特性を、ノズル流量を変えて測定した。

図 4-5 に製作したΦ 4 インチ用のウエハ搬送治具の写真を示す。また、フォトレジスト溶解速度を測定した結果を表 4-1 に示す。



図 4-5 Φ 4 インチ用のウエハ搬送治具

表 4-1 フォトレジスト溶解速度の測定結果

ウエハサイズ (インチ)	バブル水流量 (L/min)	レジスト溶解速度 [nm/min]			均一性 (%)
		最大値 (ウエハセンター)	最小値 (ウエハエッジ)	平均値	
8	1	165	50	90	53
	4	175	70	118	43
4	1	165	90	130	29
	4	175	110	150	23

- ・レジスト溶解平均速度 (Φ 8 インチ面積) は、流量を 1 L/min から 4 L/min に増やす事により約 1. 3 倍速くなった。
- ・レジスト溶解均一性 (Φ 8 インチ面積) は、流量を 1 L/min から 4 L/min に増やす事により約 1. 2 倍改善された
- ・Φ 8 インチ面積と Φ 4 インチ面積で比較した場合、流量の差に対するレジスト溶解平均速度の差はほぼ同じであったが、ウエハ面内の均一性は Φ 4 インチ面積の方が約 2 倍高くなっている。

4-3-2. オゾン水生成ユニット

循環方式のオゾン水生成ユニットに改造した加圧溶解塔とオゾンガス発生装置を設置し、エジェクターによりオゾンガスを取り込む事により高濃度のオゾン水が生成させる。

下記にオゾンマイクロバブル発生ユニットの構成図 (図 4-6) を示す。オゾン水生成用循環ラインの循環流量を 2 0 L/min、循環圧を 0. 3 M p a にする事により、溶解タンク出口のオゾン水濃度が 3 0 mg/L に達したのを確認した。

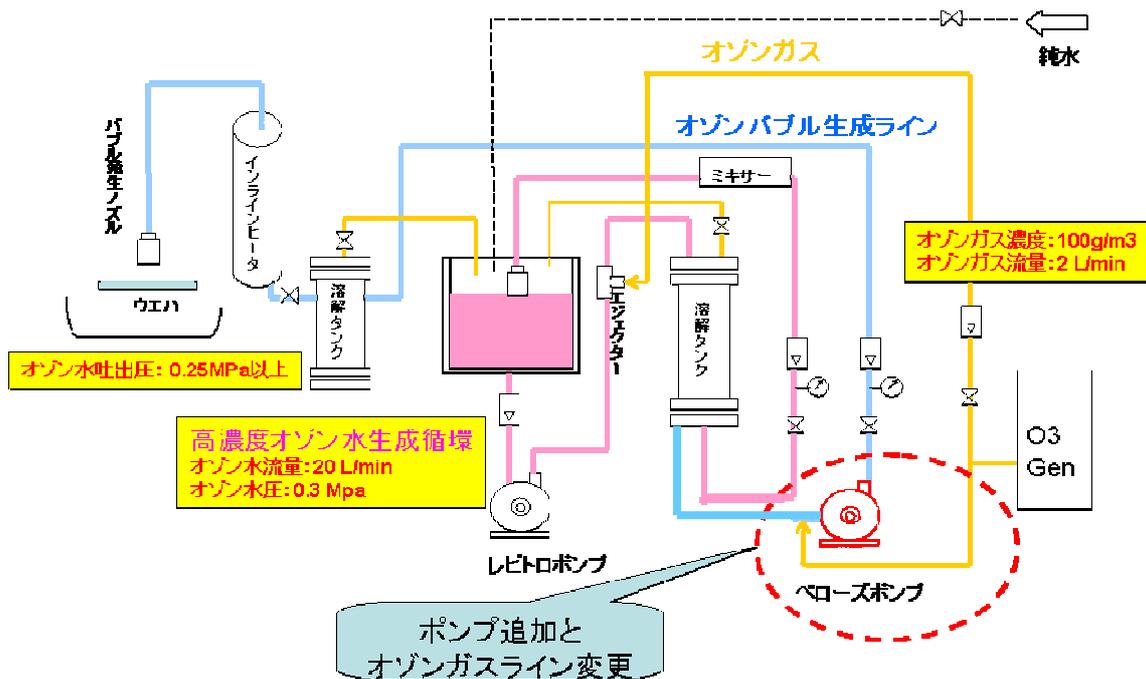


図 4-6 オゾンマイクロバブル発生ユニットの構成図

図 4-7 にこの発生ユニットにおけるオゾンバブル状態の写真を示す。バブル発生ラインにベローズポンプを追加する事によりノズル吐出圧 0.25 Mpa 以上が得られバブル発生も白色状態となった事も確認した。



図 4-7 オゾンバブル発生状態

4-4. まとめ

- ・ノズルの改造は、第一ステップとして平成 23 年度に課題となった高温オゾン水下でのオゾンバブル密度の低下を防ぐ新しいバブル発生機構に改造をした高温用ノズルとし、第二ステップとして洗浄能力向上を目的としたオゾンマイクロバブル水量の増加とした。
- ・改造した高温用ノズルにおいて、常温オゾン水と高温（60℃）オゾン水で同等のオゾンバブル密度が得られた。オゾンマイクロバブル水量を増加する事によりフォトレジスト溶解速度が向上したのが確認された。

- ・循環方式のオゾン水生成ユニットに改造した加圧溶解塔とオゾンガス発生装置を設置し、エジェクターによりオゾンガスを取り込む事により高濃度のオゾン水が生成できる事が確認された。さらに、オゾン水生成の供給する純水を炭酸水に変える事により同等のオゾンガス濃度において約2倍のオゾン水濃度が生成されるのが確認された。
- ・幅広い半導体企業から評価サンプルを受け入れ実証評価を実施するため、Φ4インチウエハをΦ12インチウエハ搬送装置で使用可能とする専用治具を製作し、フォトレジスト溶解速度特性を測定した。Φ12インチウエハと比較したところ溶解平均速度は同等であったが均一性が約2倍高くなっており、GaAsやSiCなどの化合物半導体ウエハを評価できる事が立証された。また、Φ6インチのフォトマスク洗浄ができる専用治具も製作した。

第5章 半導体ウエハの実機による洗浄試験

5-1. 目的

本年度に改造した環境対応型半導体ウエハ洗浄装置にてオゾン・マイクロナノバブルによる変質有機膜（エッチング・イオンインプラ処理後のフォトレジストなど）の剥離能力をアドバイザーである（株）ルネサスエレクトロニクスにて製作したウエハ試料を使用して試験を実施する。また、本洗浄装置が半導体製造生産装置としての使用条件である1枚あたりの処理能力（洗浄時間3分以内）と金属汚染（ $5E+10$ atoms/cm²以下）・発塵（0.12μm以上のサイズで20個/300mmウエハ以下）を検証する。

オゾンマイクロバブル洗浄以外のマイクロバブル応用技術の試験を実施する。

5-2. 試験内容・結果

5-2-1. オゾンマイクロバブル洗浄（処理能力試験）

① フォトレジスト溶解特性

レジストのみを塗布した評価用ウエハサンプルを用いて、オゾンマイクロバブルによるフォトレジスト溶解効果の測定をした。レジスト溶解量測定方法は、光学式膜厚計を用いてレジスト膜厚を洗浄前後で測定し、その差を算出して単位時間当たりの溶解量とした。

バブルの効果と温度の影響を測定した結果を図5-1に示す。また、オゾン水濃度の効果を測定した結果を図5-2に示す。

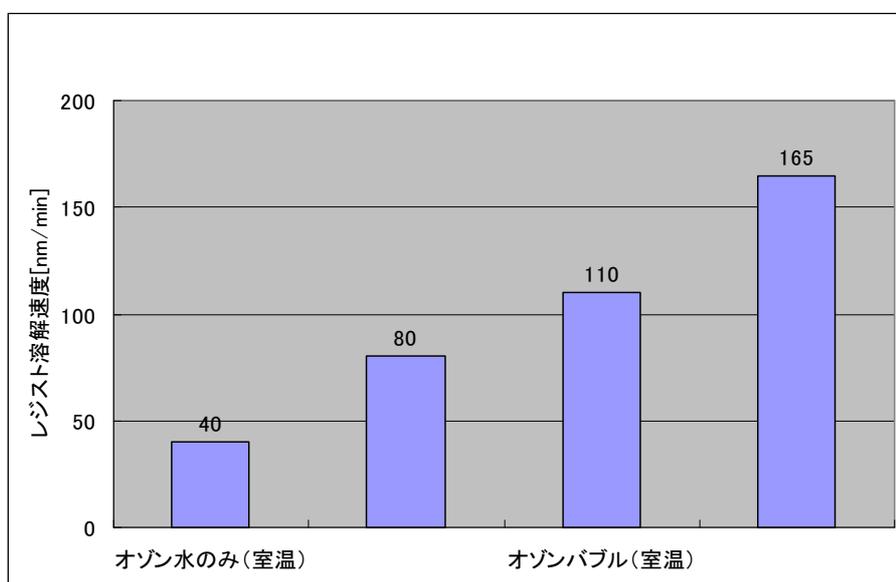


図5-1 マイクロバブル有無でのレジスト溶解速度 オゾン水温度（室温・60℃）

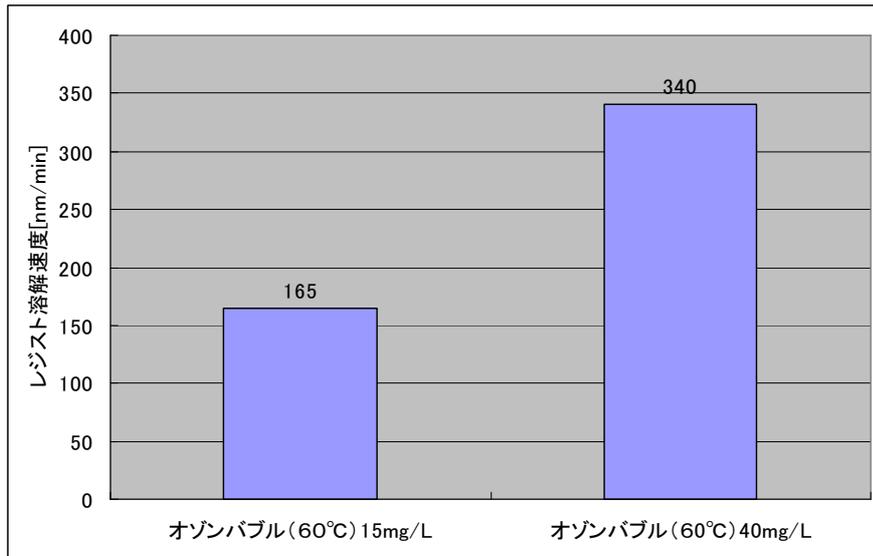


図 5-2 オゾン水濃度 (15mg/L と 40mg/L) に対するレジスト溶解速度

- ・ オゾン水にオゾンバブルを導入するとレジスト溶解速度は 2 ~ 2.7 倍となる
- ・ オゾン水温を室温から 60°C に上げるとレジスト溶解速度は 1.5 ~ 2 倍となる
- ・ オゾンマイクロバブル水濃度を 2.5 倍にするとレジスト溶解速度は 2 倍となる

② フォトリジスト剥離特性 (パターン付サンプル)

ポリ Si エッチング後 (ラインパターン) ・インプラ後 (ドットパターン) のウエハサンプルを洗浄・観察してパターン剥離効果を確認した。

ポリ Si エッチング後 (ラインパターン) のサンプルの観察結果の写真を図 5-3 (洗浄前と洗浄後) に示す。洗浄後、ウエハ全面においてレジストパターンが剥離されている。

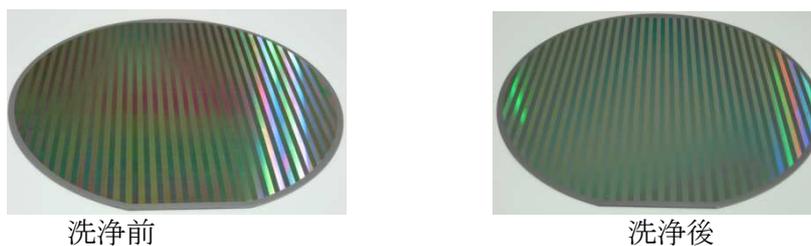
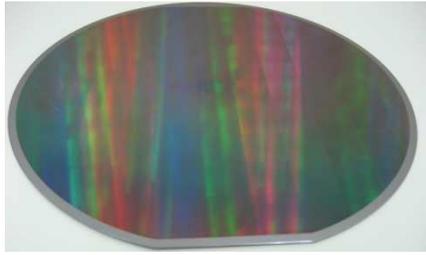
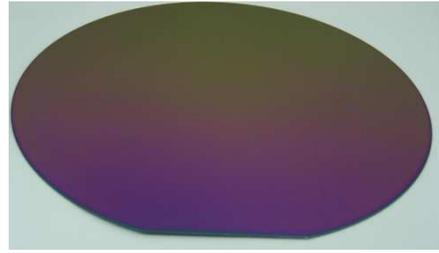


図 5-3 ポリ Si エッチング後 (ラインパターン) のサンプル

次にインプラ後 (ドットパターン) の観察結果の写真を図 5-4 (洗浄前と洗浄後) に示す。洗浄後、ウエハ全面においてレジストパターンが剥離されている。



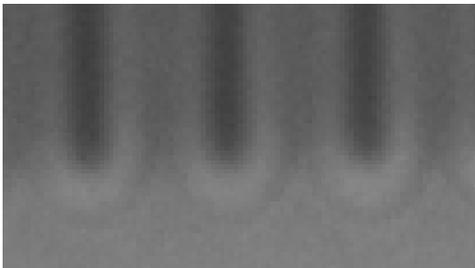
洗浄前



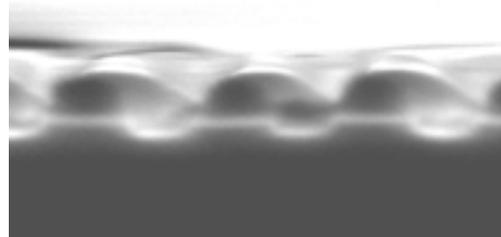
洗浄後

図 5-4 インプラ後（ドットパターン）の観察結果

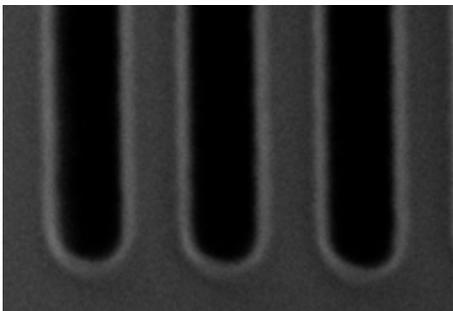
ポリ Si エッチング後（ラインパターン）のサンプルの電子顕微鏡観察の結果の写真を図 5-5 に示す。エッチング生成物（塩素系ポリマー）が除去されている。



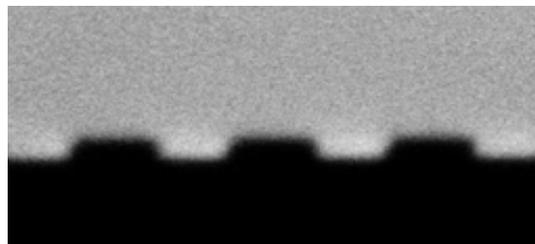
洗浄前 (Top View)



洗浄前 (Cross Section)



洗浄前 (Top View)



洗浄前 (Cross Section)

図 5-5 ポリ Si エッチング後（ラインパターン）の電子顕微鏡観察の結果

5-2-2. 金属汚染・発塵

① 検査方法

試作洗浄装置においてロボットによるウエハ自動搬送で、ロードカセットから洗浄チャンバーを経由してアンロードまでの経路を通過させる。図 5-6 に経路を示す。

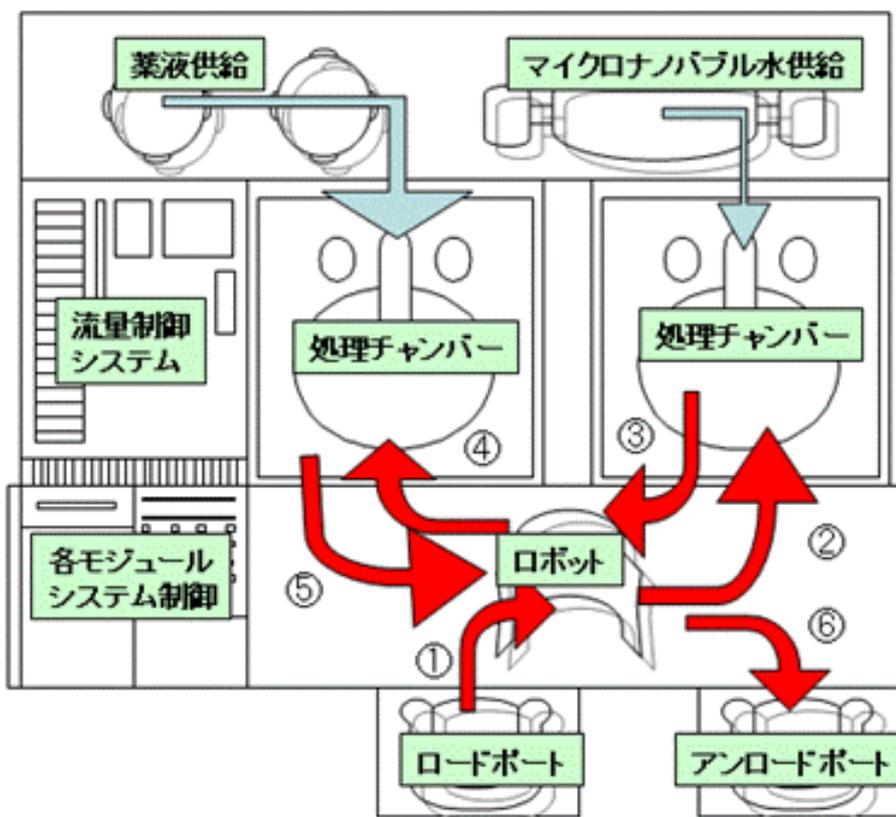


図 5-6 搬送経路
(赤矢印 : 測定用ウェハが通過する経路を示す)

② 発塵

表面検査器（トプコン製：WM-3000）で $0.12\mu\text{m}$ 以上のサイズを測定した。結果を表 5-1 に示す。パーティクルサイズ $0.12\mu\text{m}$ 以上で 20 [個/300mm ウェハ] 以下を満足させる事ができた。

表 5-1 発塵測定結果

PDサイズ [μm]	0.12-0.20	0.20-0.3	0.30-2.00	>2.00	合計
イニシャルPD個数	39	13	2	2	56
装置搬送後PD個数	62	11	3	0	76
増加PD個数	23	-2	1	-2	20

③ 金属汚染

ICP質量分析装置にて測定をした。オゾンバブル洗浄後の結果を表 5-2 に示す。ロボット搬送による全搬送経路の結果を表 5-3 に示す。分析元素 10 種類で、全ての元素が $5\text{E}+10\text{ atoms/cm}^2$ 以下であった。

表 5-2 オゾンバブル洗浄後の結果

(単位:atoms/cm²)

Slot No.	試料名	Na	Al	K	Ca	Ti
24	サンプル 1	2. 2E+10	1. 2E+10	7. 9E+9	1. 9E+10	<2E+9
定量下限		9E+8	8E+8	6E+8	5E+8	2E+9

(単位:atoms/cm²)

Slot No.	試料名	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
24	サンプル 1	<4E+8	1. 2E+9	9. 4E+8	1. 1E+9	5. 0E+9
定量下限		4E+8	4E+8	4E+8	4E+8	3E+8

表 5-3 ロボット搬送による全搬送経路の結果

(単位:atoms/cm²)

Slot No.	試料名	Na	Al	K	Ca	Ti
6	サンプル 2	1. 9E+9	1. 2E+10	<6E+8	2. 3E+10	<2E+9
定量下限		9E+8	8E+8	6E+8	5E+8	2E+9

(単位:atoms/cm²)

Slot No.	試料名	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
6	サンプル 2	<4E+8	1. 2E+9	1. 4E+9	1. 1E+9	5. 6E+9
定量下限		4E+8	4E+8	4E+8	4E+8	3E+8

5-3. まとめ

- ・ 実証実験として、2種類（インプラ処理、P o l y S i エッチング）の半導体製造ウエハ工程で処理されたフォトレジストのウエハをオゾンマイクロバブルにより洗浄を行った。各工程のドーズエネルギーやエッチング時間などの処理条件によりレジスト剥離時間に差は生じるが、全てのサンプルウエハのレジストが3分以内で剥離されたのが確認された。

- ・ オゾンマイクロバブル洗浄をしたウエハ上の金属汚染を I C P 質量分析装置で測定した結果、Al, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zu, Na, K, Ca の全てが 1E+10 atoms/cm² 以下であった。洗浄装置からの発塵レベルを表面検査器で測定した結果、0. 12 μ m 以上のサイズで 20 個/300mm ウエハ以下であった。これらの測定結果から、製作した環境対応型半導体ウエハ洗浄装置が半導体製造生産装置の使用要求条件を満足している事が立証された。

第6章 アルカリ系溶液及びオゾンによる半導体ウエハ洗浄条件の検討

6-1. 目的

平成 24 年度戦略的基盤技術高度化支援事業「マイクロナノバブルによる環境対応型半導体ウエハ洗浄装置の開発」において、オゾン水洗浄技術とマイクロナノバブル技術を組み合わせることにより、環境対応型半導体ウエハ洗浄装置を開発することを目的とする。

6-2. 研究内容

上記の目的を達成するため、茨城県工業技術センターでは研究の一部を受託し、以下に示す各種試験を行った。

- ①アルカリ系溶液及びオゾンによる半導体ウエハ洗浄条件の検討
 - ・「アルカリ系溶液+空気マイクロナノバブル」及び「純水+オゾンマイクロナノバブル」による洗浄試験において、洗浄時間、溶液濃度等を検討した。
- ②マイクロナノバブル洗浄の前処理方法と条件の検討
 - ・高温純水処理において、洗浄時間等を検討した。
- ③試作洗浄装置による洗浄試験結果の検討
 - ・製造現場に近い環境下での洗浄条件の検討を行った。

6-3. 方法

6-3-1 洗浄試験用試料

洗浄試験用試料として、主に三種類の処理を施した半導体ウエハを用いた。この三種類の試料は、イオンインプラ試料・ポリ Si エッチング試料・酸化膜エッチング試料処理の三種類である。これらについて、様々なイオン打ち込み濃度やエッチング時間で処理を施された試料を調達し、それぞれの試料の洗浄度の変化について検討を行った。試料の主な仕様を表 6-1 に示す。

表 6-1 洗浄用試料の仕様（パターン無し）

	酸化膜	ポリSiデポ膜厚	エッチング条件	インプラ条件	パターン
①イオンインプラ	P-TEOS 5000 Å			P, 60keV 1.0E+13 atoms/cm ² , 1.0E+14 atoms/cm ² , 1.0E+15 atoms/cm ²	Dot
②ポリSi エッチング	熱酸化膜 800 Å	850 Å	Cl ₂ = 200 sccm (30秒, 60秒, 90秒)		Line
③酸化膜 エッチング	P-TEOS 5000 Å		C ₅ F ₈ /Ar/O ₂ = 14.0/70.0/20.5 sccm (40秒, 90秒, 150秒)		Hole

また、それぞれの試料のマイクロスコープ写真または電子顕微鏡写真を図 1 から図 3 に示す。図 6-1 より、イオンインプラ試料には Dot パターンが施されており、大きさの異なる様々なパターンがあることが確認できる。図 6-2 は、エッチング時間 30 秒及び 90 秒のポリ Si エッチング試料の電子顕微鏡写真である。それぞれ、line パターン上にレジストが残存しているのが確認できる。また、図 6-3 は、エッチング時間 40 秒及び 150 秒の酸化膜エッチング試料の電子顕微鏡写真である。Top view と Cross section より Hole パターン周辺におけるレジストの残存を確認することができる。

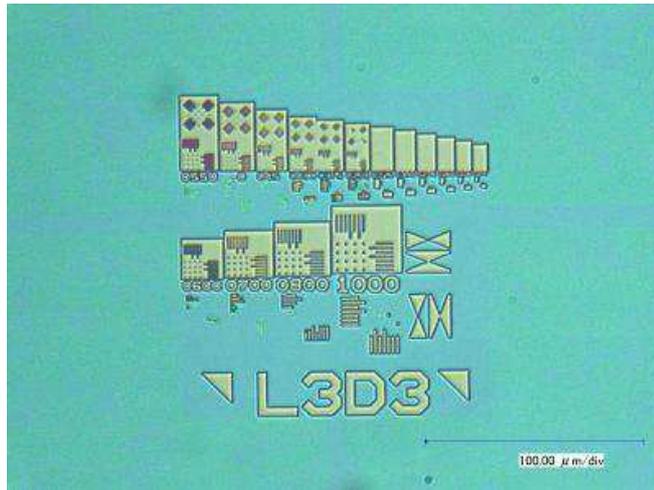


図 6-1 洗浄用試料（イオンインプラ試料【インプラ条件： $1.0E+15$ atoms/cm²】）
拡大写真（倍率：1000 倍）

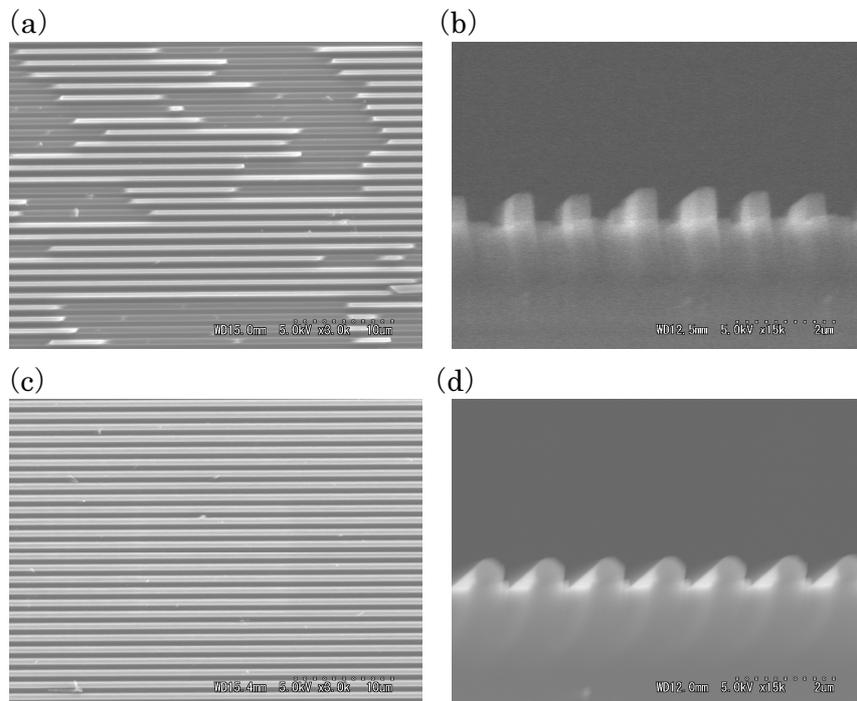


図 6-2 洗浄用試料（ポリ Si エッチング試料）電子顕微鏡写真
(a), (b)・・・エッチング時間 30 秒
(c), (d)・・・エッチング時間 90 秒

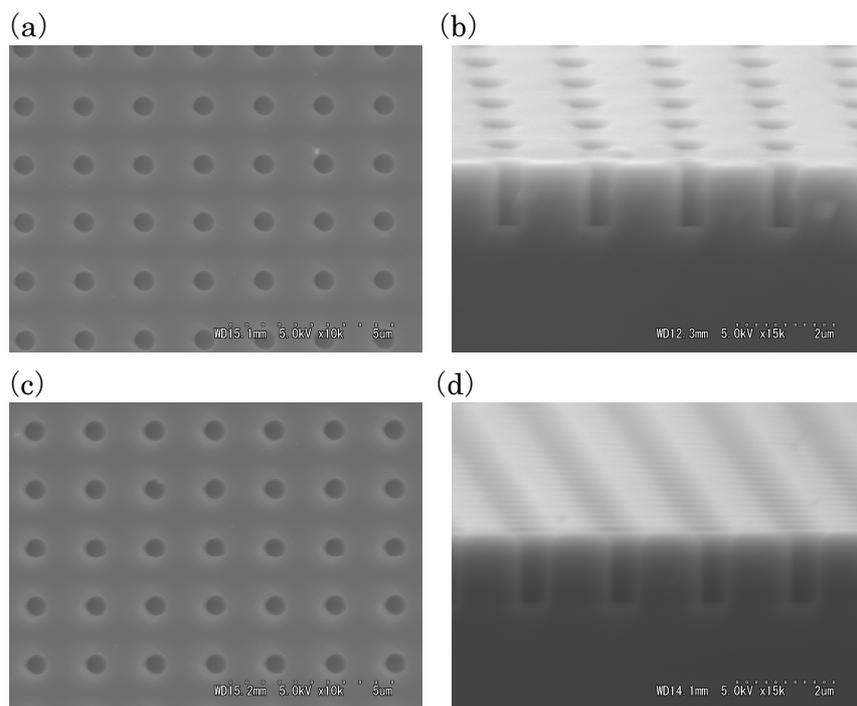


図 6-3 洗浄用試料（酸化膜エッチング試料）電子顕微鏡写真

(a), (b)・・・エッチング時間 40 秒

(c), (d)・・・エッチング時間 150 秒

6-3-2 洗浄試験方法

図 6-4 に示す高濃度マイクロバブル発生装置（㈱資源開発研究所 A-01）により洗浄試験を行った。この装置は、吸い込み口から洗浄液を吸入し、マイクロバブルを吐出するという、洗浄液が循環するタイプの装置である。また、マイクロバブルの発生方法は、加圧溶解方式である。

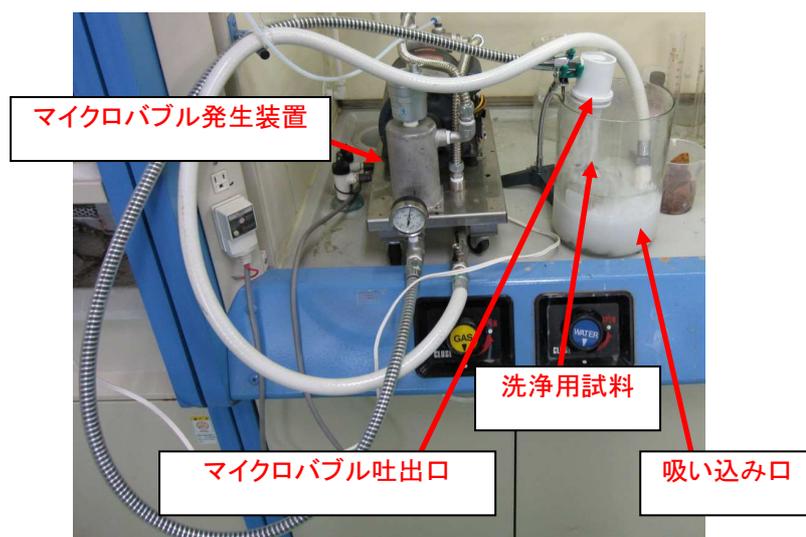


図 6-4 洗浄試験装置

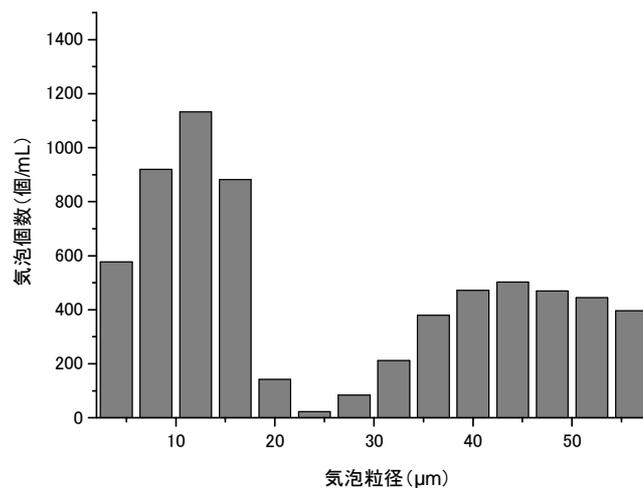


図 6-5 洗浄試験中の写真

洗浄試験は図 6-5 に示すように、マイクロナノバブル吐出口からバブルを含んだ洗浄液を直接試料に当てる、「掛け流し方式」で行った。

この方式で洗浄する場合、洗浄溶液温度が徐々に上昇するという特徴がある。洗浄効果は温度によって変化するため、洗浄試験中の溶液温度は一定でなければならない。したがって、各洗浄試験においては、洗浄溶液温度が上昇し、一定になった時（洗浄液温度：60℃）に試験を開始した。

この発生装置によるバブルの粒径分布を図 6-6 に示す。直径 10 μm 付近に鋭いピークが、また 30 μm 以上になだらかなピークがあることが分かる。この粒度分布や気泡の発生量は装置固有のものであり、発生方式等により大きく異なることが知られている。なお、この粒度分布測定は、産業技術総合研究所において実施したものである。



(独) 産業技術総合研究所による測定

図 6-6 洗浄試験に用いたマイクロナノバブル発生装置により作製したバブルの粒径分布

実験に用いたオゾン発生器を図 6-7 に示す。荏原実業株式会社製 小型オゾン発生器 ECEA-1000 を用いた。



図 6-7 オゾン発生器

洗浄前後の半導体ウエハは、図 6-8 に示す株式会社堀場製作所製 微小蛍光 X 線分析装置 XGT-5000WR (エネルギー分散型) を用いてレジストに含まれる硫黄分を測定することにより洗浄度の評価を行った。



図 6-8 微小蛍光 X 線分析装置

6-4. 結果

6-4-1. アルカリ系溶液及びオゾンによる半導体ウエハ洗浄条件の検討

6-4-1-1. TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) による洗浄試験

洗浄に最適な TMAH 濃度を検討するため、各試料について様々な TMAH 濃度で洗浄試験を行った。なお、この際のマイクロバブルは空気を包含させたものである。

①イオンインプラ試料

イオンインプラ試料の洗浄試験前後の半導体ウエハの写真を図 6-9 に示す。これまで行ってきた洗浄試験の結果、イオンインプラ試料を洗浄するためには 5.0%以上の TMAH 濃度が必要であることが分かっている。この洗浄試験は、Dot パターン処理を施した試料に対しての洗浄効果を確認するためのものである。

洗浄条件は、TMAH 濃度：5.0%，洗浄時間：10 分である。図 6-9 から明らかのように、イオン打ち込み濃度： $1.0E+13$ 、 $1.0E+14$ (atoms/cm²) において洗浄効果が確認できた。一方、イオン打ち込み濃度： $1.0E+15$ (atoms/cm²) においては僅かにレジストの残存が見られたが、大部分のレジストの洗浄は可能であることが分かった。

このことから、今回の条件により作製されたイオンインプラ試料 (Dot パターン) を洗浄するためには、少なくとも 5.0%の TMAH 濃度が必要であることが分かった。

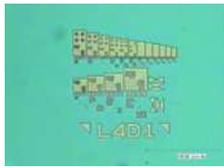
イオン打ち込み濃度 (atoms/cm ²)	洗浄前	洗浄後	評価
1.0E+13			○
1.0E+14			○
1.0E+15			△

図 6-9 イオンインプラ試料 (Dot パターン) 洗浄試験結果

②ポリ Si エッチング試料

TMAH 濃度を 0.1%, 0.5%, 1.0%, 5.0%と変化させて、ポリ Si エッチング試料の洗浄試験を行った結果 (電子顕微鏡写真) を図 6-10 から図 6-18 に示す。なお、全ての洗浄試験において、洗浄時間は 10 分である。

図 6-10, 図 6-11 は TMAH 濃度 : 0.1%の時の洗浄試験結果である。エッチング時間 30 秒及び 90 秒のどちらの場合においてもレジストの残存が認められた。

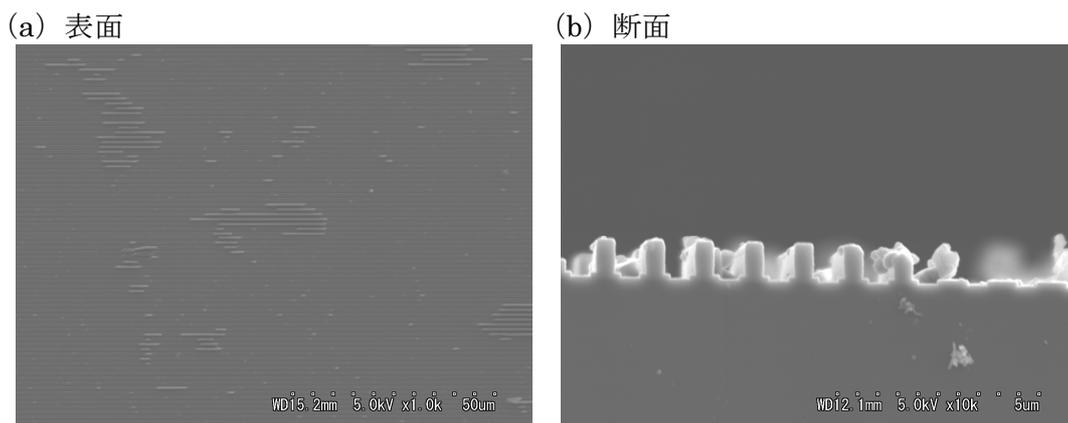
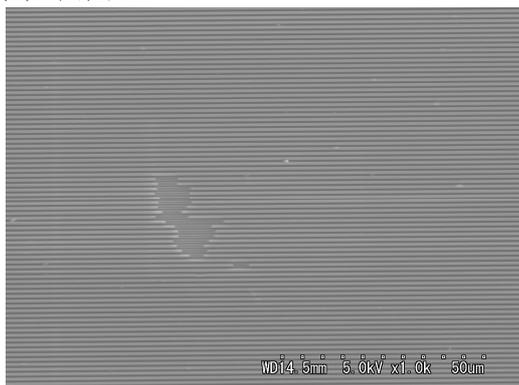


図 6-10 ポリ Si エッチング試料 (エッチング時間 : 30 秒) の洗浄試験結果 (TMAH 濃度 : 0.1%, 洗浄時間 : 10 分)

(a) 表面



(b) 断面

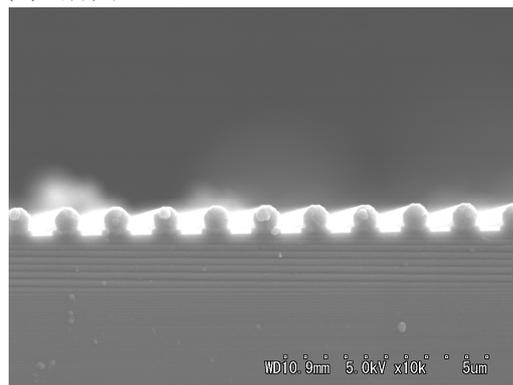
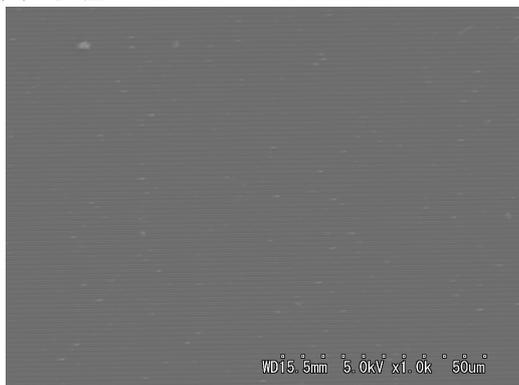


図 6-11 ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：90 秒）の洗浄試験結果（TMAH 濃度：0.1%，洗浄時間：10 分）

(a) 表面

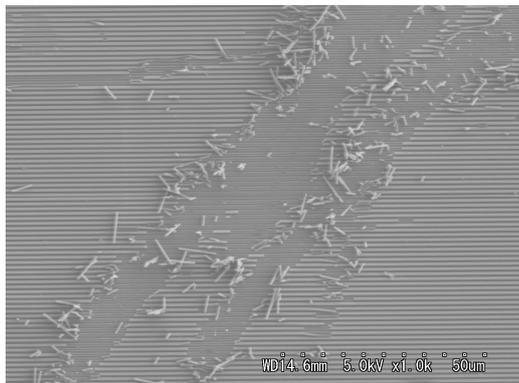


(b) 断面



図 6-12 ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：30 秒）の洗浄試験結果（TMAH 濃度：0.5%，洗浄時間：10 分）

(a) 表面



(b) 断面

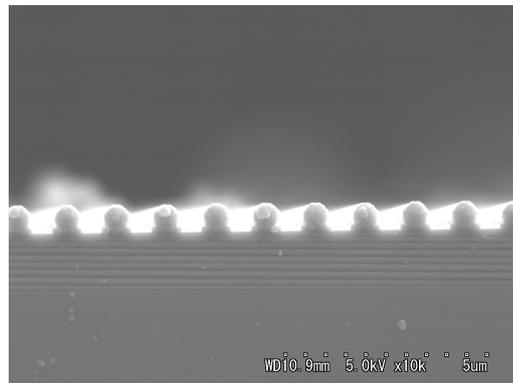


図 6-13 ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：90 秒）の洗浄試験結果（TMAH 濃度：0.5%，洗浄時間：10 分）

図 6-12 及び図 6-13 は、TMAH 濃度：0.5%の時の洗浄試験結果である。エッチング時間：30 秒においては大部分のレジストを除去することができたが、僅かにレジストの残存が認められた。また、エッチング時間：90 秒においては大部分のレジストが残存していた。

図 6-14 及び図 6-15 は、TMAH 濃度：1.0%の時の洗浄試験結果である。エッチング時間：30 秒においては完全にレジストが除去されているのが分かる。一方、エッチング時間：90 秒においては大部分のレジストの残存が確認された。

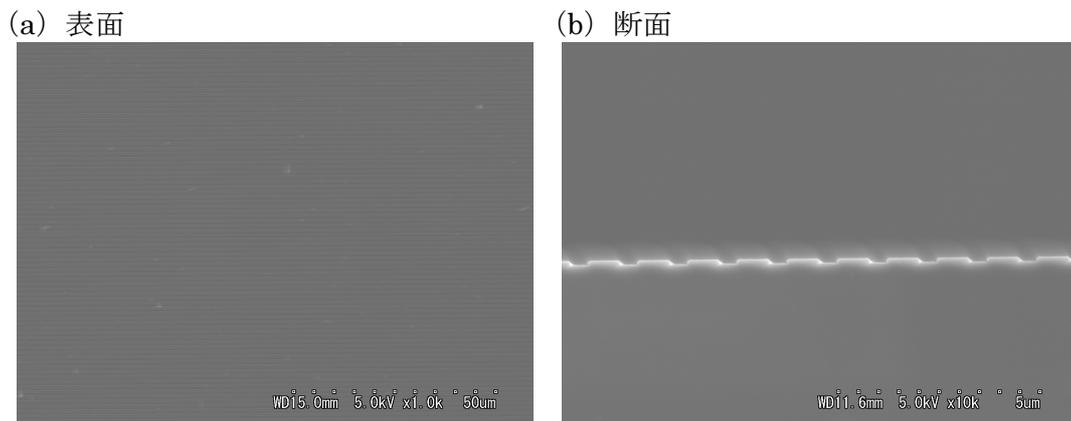


図 6-14 ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：30 秒）の洗浄試験結果（TMAH 濃度：1.0%，洗浄時間：10 分）

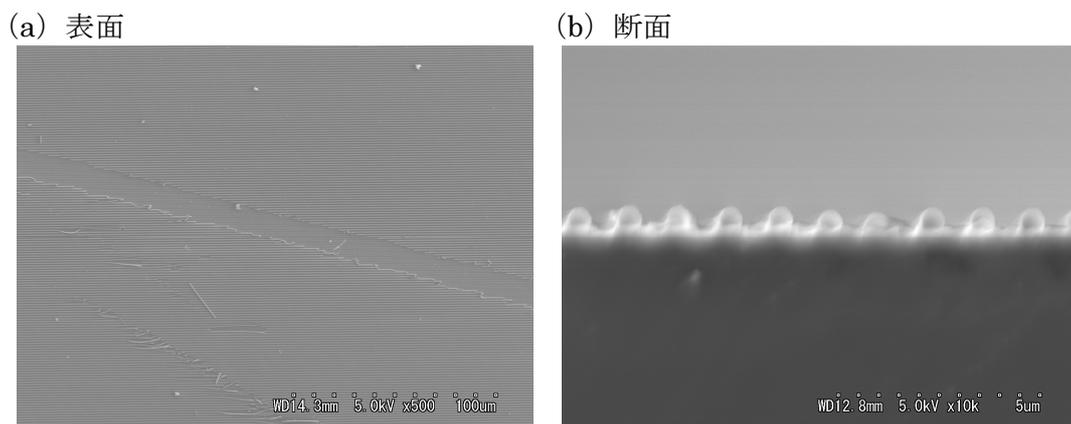


図 6-15 ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：90 秒）の洗浄試験結果（TMAH 濃度：1.0%，洗浄時間：10 分）

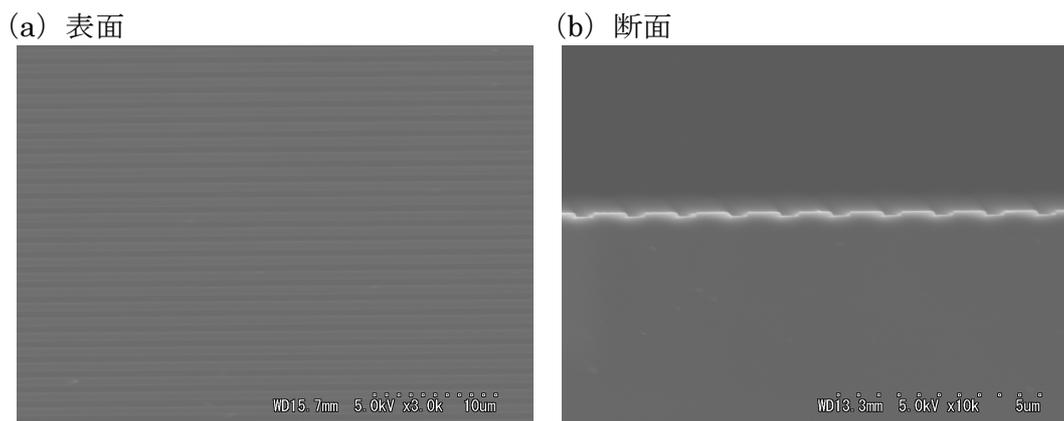


図 6-16 ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：30 秒）の洗浄試験結果（TMAH 濃度：5.0%，洗浄時間：10 分）

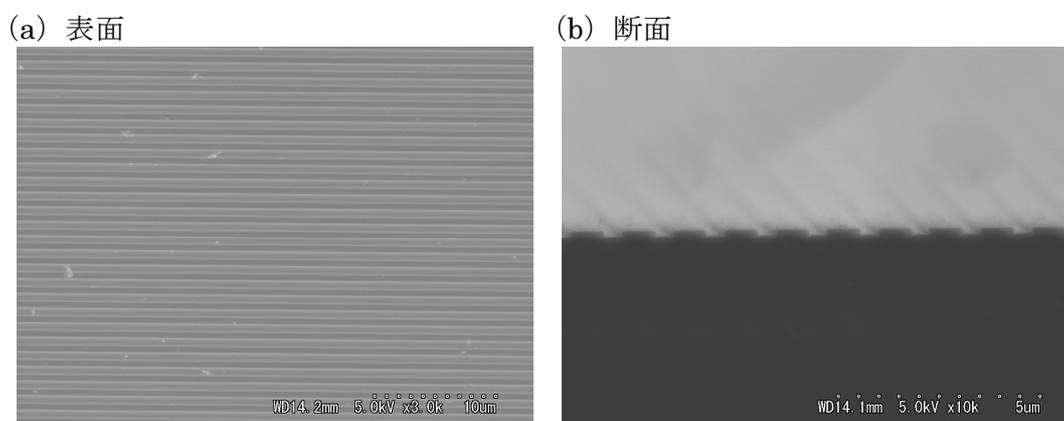


図 6-17 ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：90 秒）の洗浄試験結果（TMAH 濃度：5.0%，洗浄時間：10 分）

図 6-16 及び図 6-17 は、TMAH 濃度：5.0%の時の洗浄試験結果である。エッチング時間：30 秒，90 秒のどちらの場合においても完全にレジストが除去されているのが確認できた。

以上より，今回の条件により作製されたポリ Si エッチング試料（line パターン）を洗浄するために必要な TMAH 濃度は，エッチング時間：30 秒の場合で 1.0%以上，エッチング時間：90 秒の場合で 5.0%以上であることが分かった。

③酸化膜エッチング試料

TMAH 濃度を 0.1%，0.5%，1.0%，5.0%と変化させて，酸化膜エッチング試料の洗浄試験を行った。全ての洗浄試験において，洗浄時間は 10 分である。

この試料については，洗浄試験後にウエハ表面の変色が見られたので，図 6-18（エッチング時間：40 秒）及び図 6-19（エッチング時間：150 秒）に全体像を示す。図 18 より，TMAH：1.0%以上において変色していることが分かる。また，図 6-19 より，エッチング時間：150 秒の場合は TMAH：5.0%で変色が確認された。このこと

から、エッチング時間が長い方が、ウエハ表面に強固な有機膜が存在していることが示唆された。

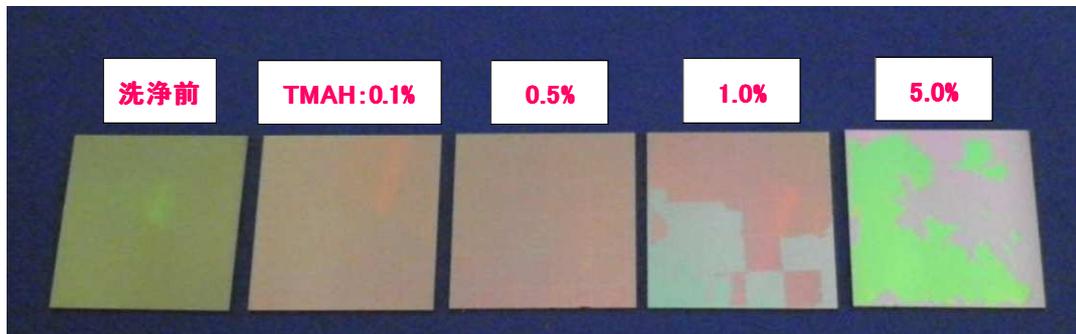


図 6-18 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：40 秒）の洗浄試験結果

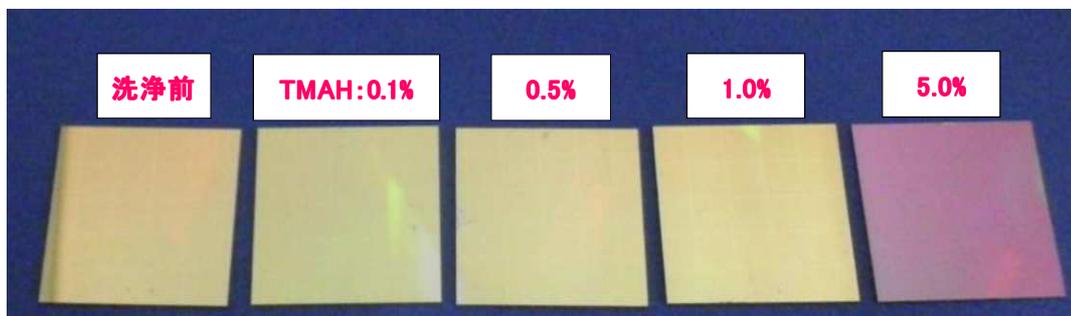
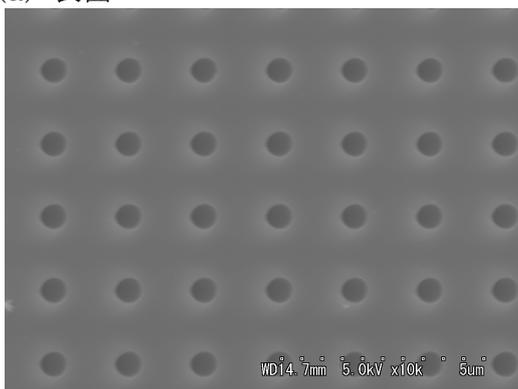


図 6-19 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：150 秒）の洗浄試験結果

次に、この試料の洗浄試験後の電子顕微鏡写真を図 6-20 から図 6-27 に示す。

(a) 表面



(b) 断面

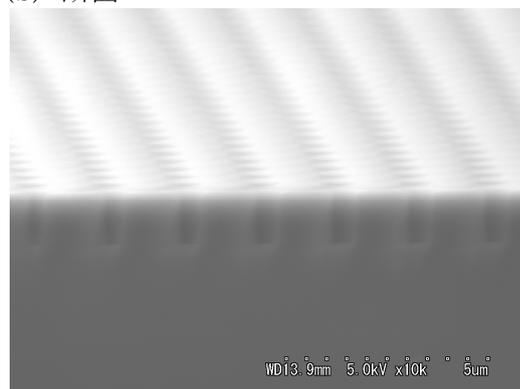
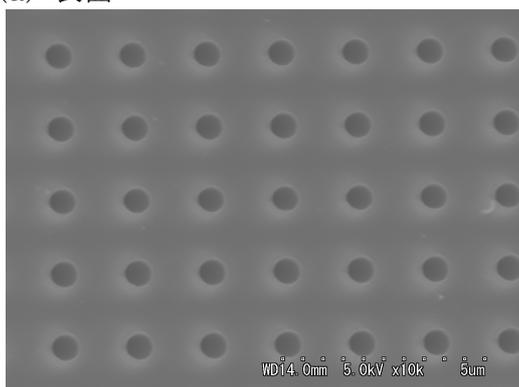


図 6-20 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：40 秒）の洗浄試験結果
（TMAH 濃度：0.1%，洗浄時間：10 分）

(a) 表面



(b) 断面

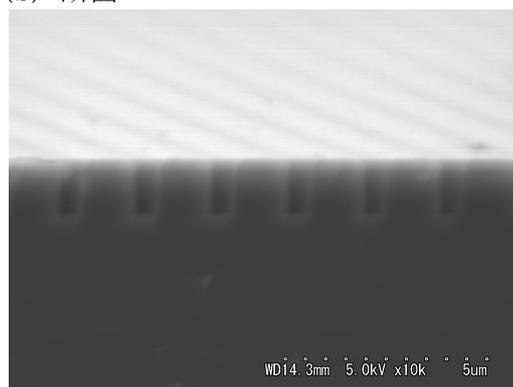
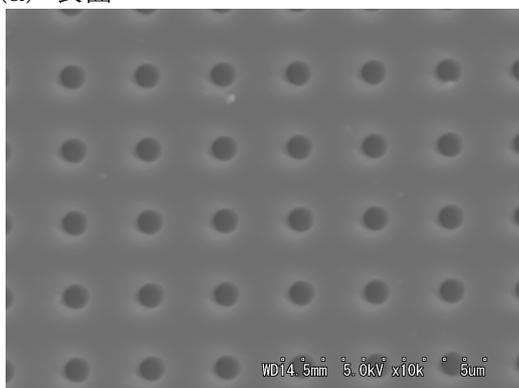


図 6-21 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：150 秒）の洗浄試験結果
（TMAH 濃度：0.1%，洗浄時間：10 分）

(a) 表面



(b) 断面

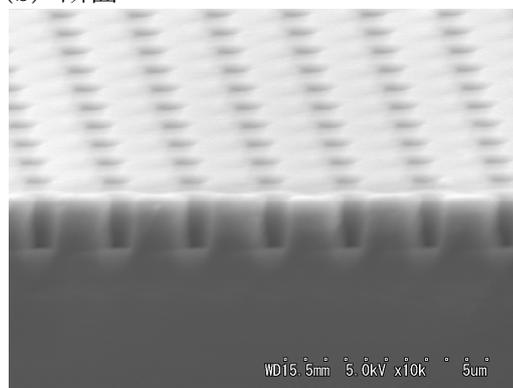
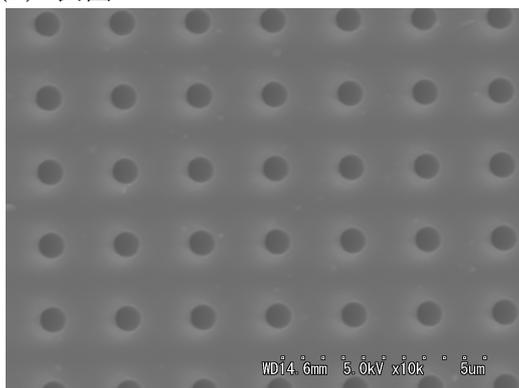


図 6-22 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：40 秒）の洗浄試験結果
（TMAH 濃度：0.5%，洗浄時間：10 分）

(a) 表面



(b) 断面

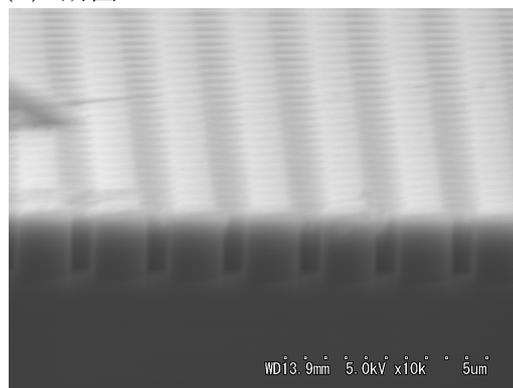
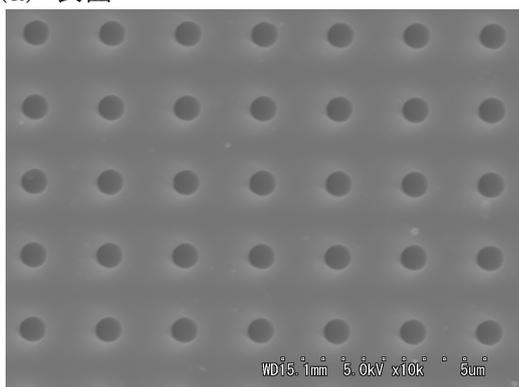


図 6-23 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：150 秒）の洗浄試験結果
（TMAH 濃度：0.5%，洗浄時間：10 分）

(a) 表面



(b) 断面

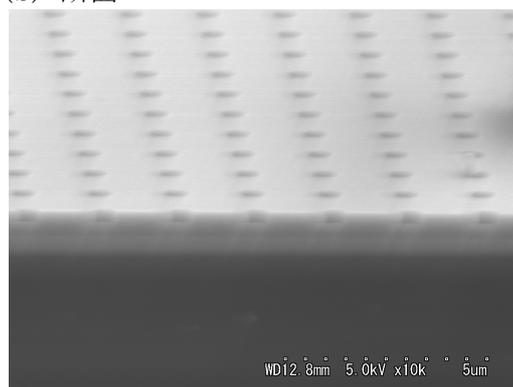
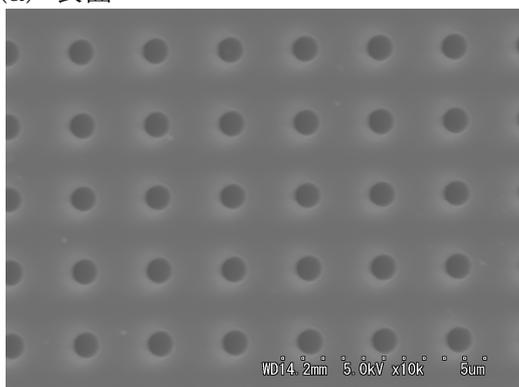


図 6-24 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：40 秒）の洗浄試験結果
（TMAH 濃度：1.0%，洗浄時間：10 分）

(a) 表面



(b) 断面

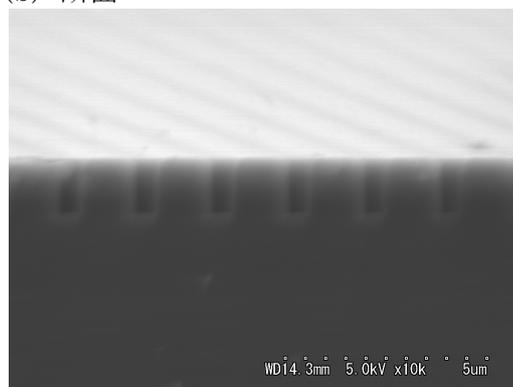
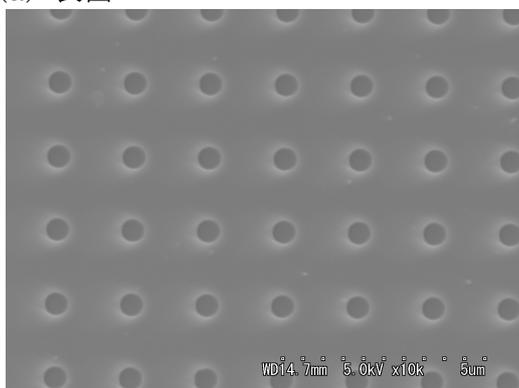


図 6-25 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：150 秒）の洗浄試験結果
（TMAH 濃度：1.0%，洗浄時間：10 分）

(a) 表面



(b) 断面

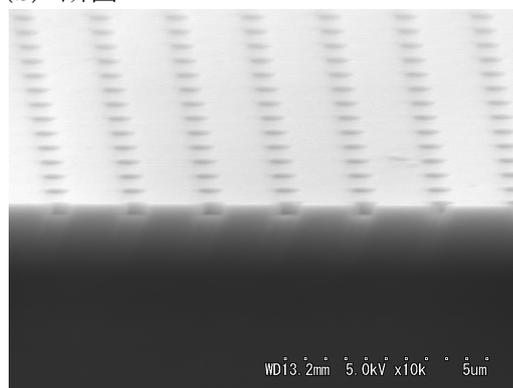


図 6-26 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：40 秒）の洗浄試験結果
（TMAH 濃度：5.0%，洗浄時間：10 分）

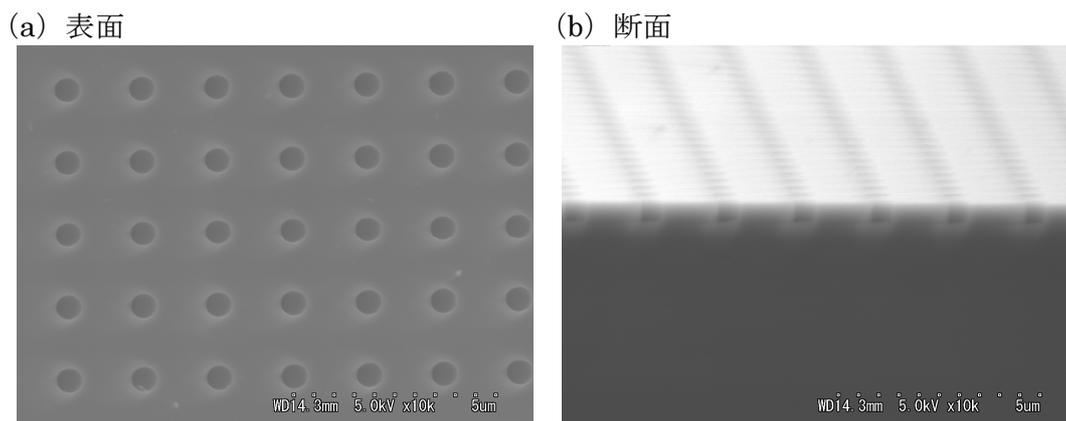


図 6-27 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：150 秒）の洗浄試験結果
（TMAH 濃度：5.0%，洗浄時間：10 分）

図 6-20 から図 6-27 の断面写真より、今回の条件により作製された酸化膜エッチング試料（Hole パターン）を洗浄するために必要な TMAH 濃度は、エッチング時間：40 秒においては 1.0%以上、エッチング時間：150 秒においては 5.0%以上が必要であることが分かった。

酸化膜エッチング試料においては、半導体ウエハ表面のレジストの残存を正確に把握するため、蛍光 X 線分析装置によりレジスト中の硫黄濃度の測定も行った。その結果を図 6-28 に示す。図 6-28 より、エッチング時間：40 秒においては 1.0%以上、エッチング時間：150 秒においては 5.0%以上が必要であることを確認することができた。

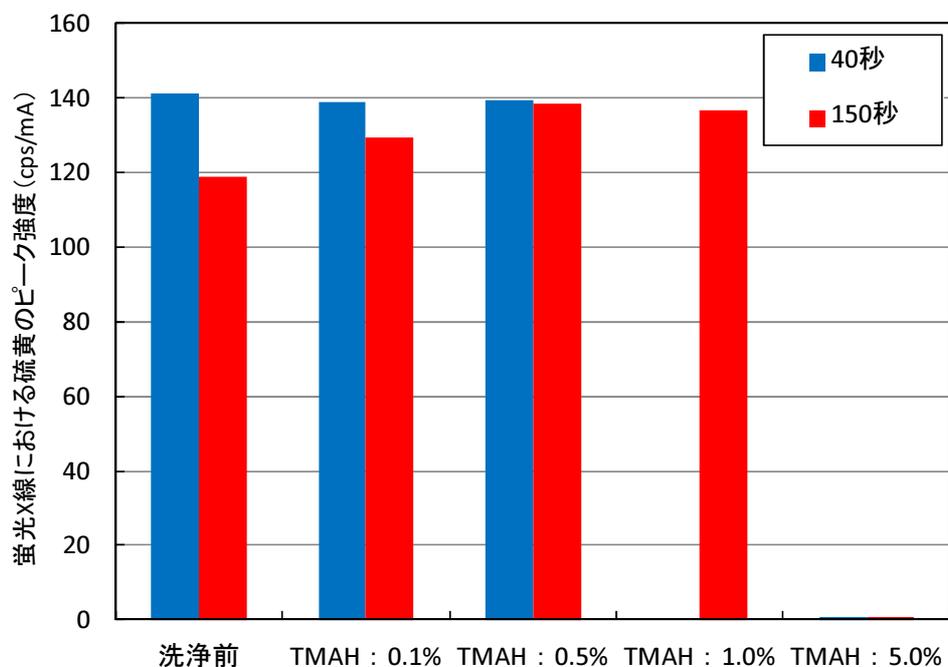


図 6-28 酸化膜エッチング試料の洗浄試験結果（蛍光 X 線）
（洗浄時間：10 分）

6-4-1-2. オゾンマイクロバブルによる洗浄試験

今回作製した試料について、当センターが保有する低濃度タイプのオゾン発生機を用いたオゾンマイクロバブルによる洗浄の可否について検討を行った。なお、この際の洗浄試験条件は、オゾン発生濃度：20g/m³，洗浄時間：10分である。

ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：90 秒）の洗浄試験結果を図 6-29 に示す。図 6-29 より、この試料では、純水+オゾンマイクロバブルにより洗浄が可能であることが分かった。

なお、ポリ Si エッチング試料以外においては、当センター保有の低濃度タイプのオゾン発生機ではオゾン濃度が十分ではないため、洗浄することはできなかった。

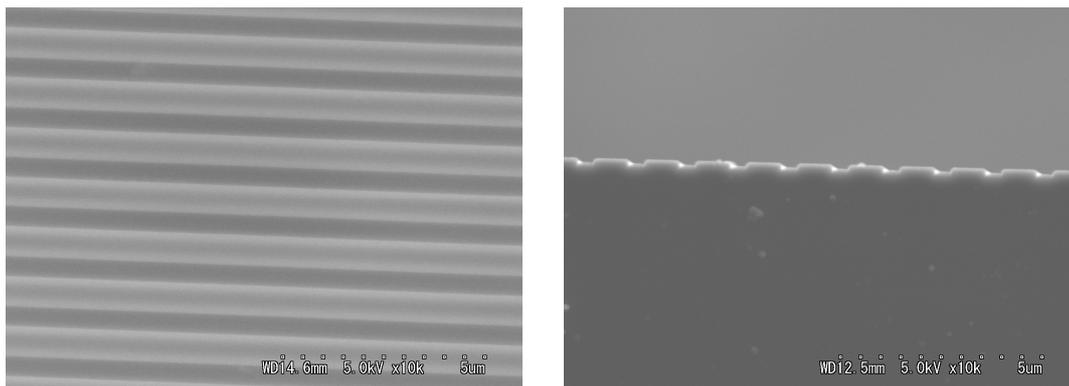


図 6-29 ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：90 秒）の洗浄試験結果
（オゾン発生量：20g/m³，洗浄時間：10 分）

6-4-2. マイクロナノバブル洗浄の前処理方法と条件の検討

洗浄が困難な試料（イオンインプラ試料【イオン打ち込み濃度：1.0E+15atoms/cm²】）について、高温純水または高温アンモニア水により前処理を行うことにより、洗浄効果の向上を試みた。処理を行った後は、純水+オゾンマイクロバブルにより洗浄を行った。なお、オゾン発生量は 20g/m³，洗浄時間は 10 分である。

6-4-2-1. 高温純水前処理

高温純水前処理を施した後の洗浄試験結果を図 6-30，図 6-31 に示す。高温純水前処理の温度は 60℃或いは 80℃，時間は 10 分或いは 30 分とした。図 6-30 より，どちらの処理時間においても洗浄効果を確認することができなかった。

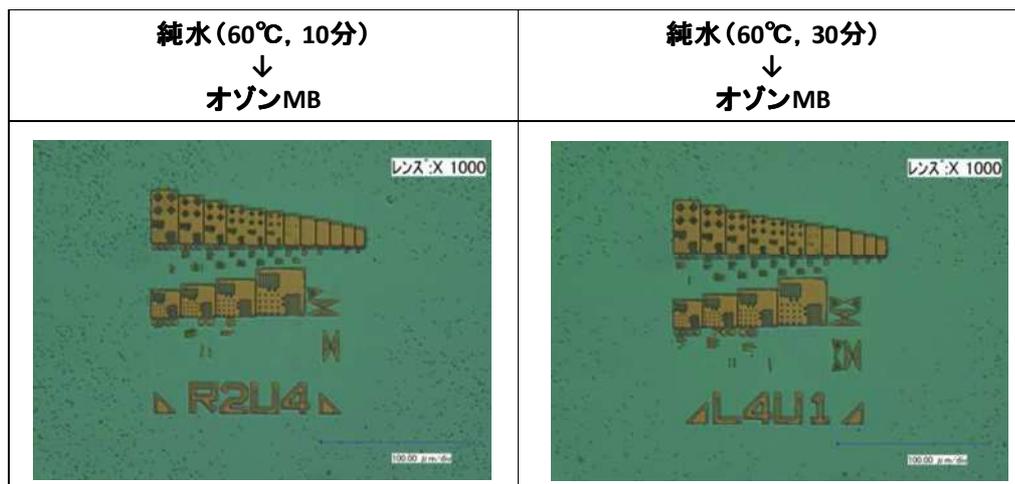


図 6-30 イオンインプラ試料（イオン打ち込み濃度： $1.0E+15atoms/cm^2$ ）の
高温純水前処理を施した試料の洗浄試験結果
(前処理時の純水温度：60℃，洗浄時のオゾン発生量： $20g/m^3$ ，洗浄時間：10分)

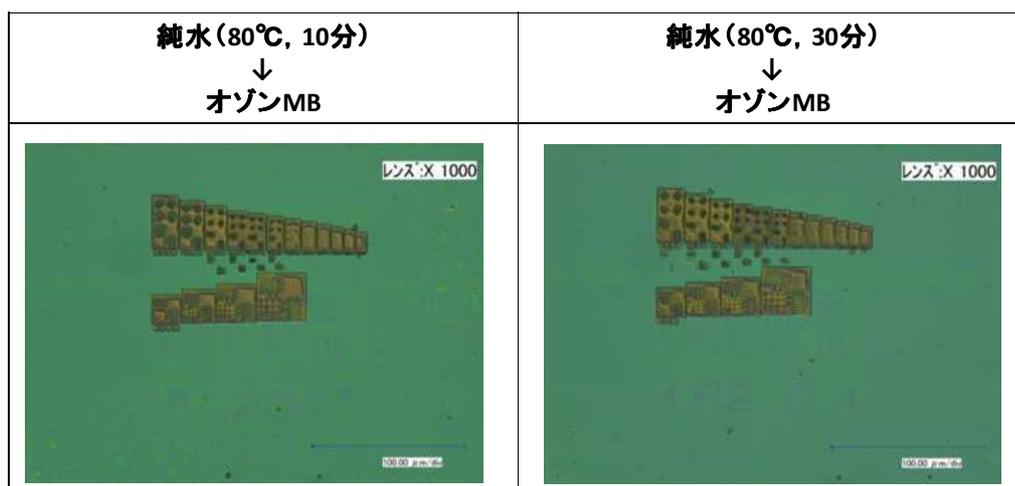


図 6-31 イオンインプラ試料（イオン打ち込み濃度： $1.0E+15atoms/cm^2$ ）の
高温純水前処理を施した試料の洗浄試験結果
(前処理時の純水温度：80℃，洗浄時のオゾン発生量： $20g/m^3$ ，洗浄時間：10分)

また，図 6-31 より，前処理時の純水温度を 80℃にした場合は，まだ不十分ではあるが一部のレジストを除去することができた。高温純水前処理については，パターンが無い試料では劇的な効果が認められたが，今回のパターンが有る試料ではその有効性を確認することはできなかった。

6-4-2-2. 高温アンモニア水前処理

高温アンモニア水前処理を施した後の洗浄試験結果を図 32 に示す。高温アンモニア水前処理のアンモニア濃度は 1.0%，温度は 80℃，時間は 5 分，10 分或いは 30

分とした。図 6-32 より、高温純水前処理に比べて非常に大きな洗浄効果を確認することができた。また、前処理時間による差が見られないことから、アンモニア水によるレジスト剥離の契機を与えるために要する時間は比較的短いということが示唆された。完全にレジストを剥離するためには、より高濃度のオゾンが必要であると考えられる。

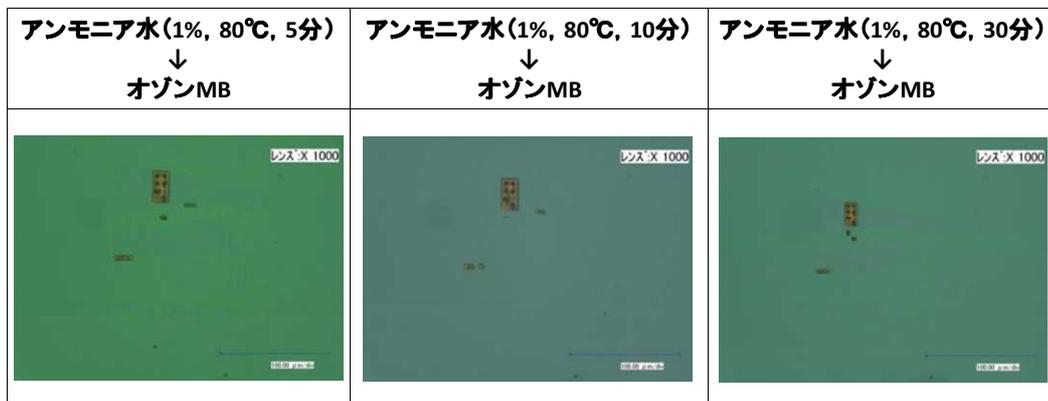


図 6-32 イオンインプラ試料（イオン打ち込み濃度： $1.0E+15atoms/cm^2$ ）の高温アンモニア水前処理を施した試料の洗浄試験結果（前処理時のアンモニア水濃度：1.0%，アンモニア水温度：80°C，洗浄時のオゾン発生量： $20g/m^3$ ，洗浄時間：10分）

6-4-3. 試作洗浄装置による洗浄試験結果の検討

瀬戸技研工業株式会社において製作した試作機に対して当センターで得られた洗浄条件を適用し、より実使用条件に近い状態での洗浄試験を行った。

6-4-3-1. 実験条件及び洗浄試料

- ①TMAH 濃度：5%または 1%
- ②洗浄溶液温度：60°C
- ③溶存気体：酸素
- ④流量：1L/min
- ⑤スピン：200rpm
- ⑥洗浄試料：A. イオンインプラ試料（濃度： $1.0E+15atoms/cm^2$ ）
B. ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：90 秒）
C. 酸化膜エッチング試料（エッチング時間：150 秒）

6-4-3-2. 実験結果

洗浄装置及び洗浄部の写真を図 6-33 に示す。



図 6-33 洗浄装置（全体）【瀬戸技研工業株式会社製】

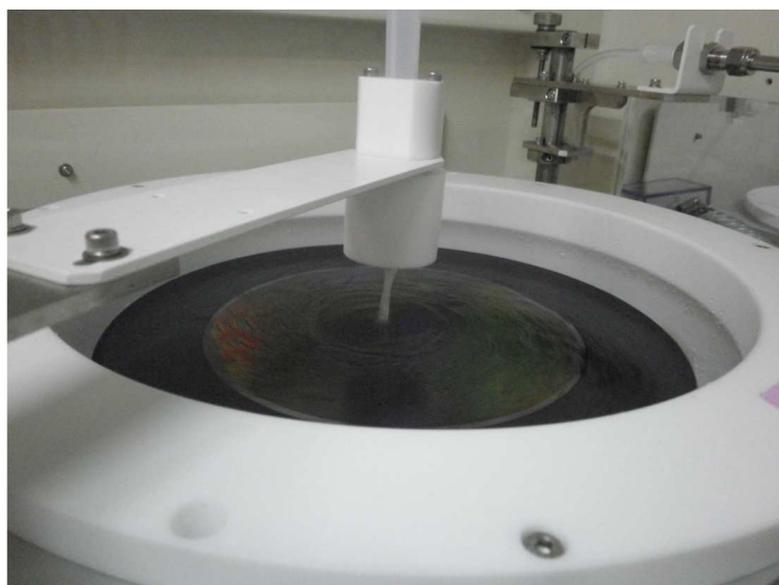


図 6-34 洗浄装置（洗浄部）【瀬戸技研工業株式会社製】

イオンインプラ試料（濃度： $1.0E+15$ atoms/cm²）について 5% TMAH により洗浄試験を行った前後の写真を図 6-35 に示す。中央部にレジストが残留し、中央部から遠ざかるにつれてレジストが剥離している傾向が見られた。当センターにおいても 5% TMAH では完全に剥離することはできなかつたため、試作機と同様の傾向であった。この試料のような高濃度のイオンインプラ試料のレジストを剥離するためには、マイクロバブル吐出口をスキャンさせる等、更なる工夫が必要であると考えられる。

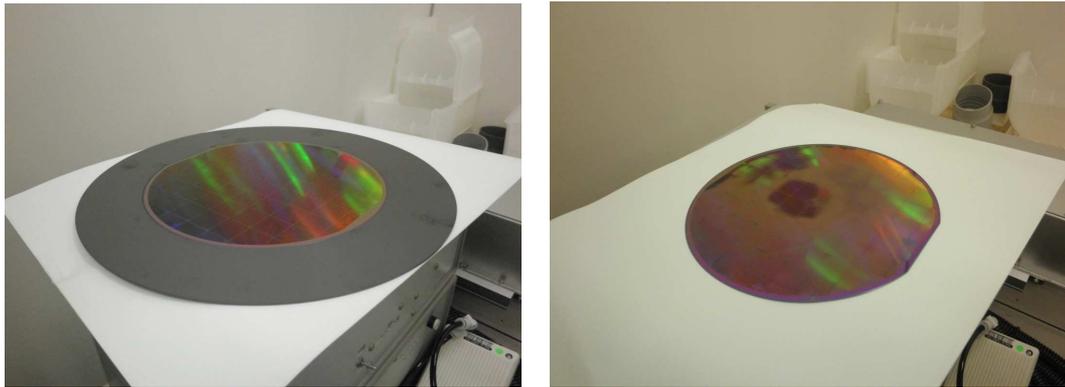


図 6-35 洗浄試験結果（イオンインプラ試料【濃度： $1.0E+15$ atoms/cm²】）

ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：90 秒）について 5% TMAH により洗浄試験を行った結果、5% TMAH において完全にレジストを剥離させることができた。この結果を受けて、1% TMAH により洗浄試験を行ったところ、5% TMAH と同様に完全にレジストを剥離させることができた。したがって、ポリ Si エッチング試料（エッチング時間：90 秒）においては、工業技術センターよりも低い濃度でレジストを剥離させることが可能であることが分かった。これは、試料自体がスピン（200rpm）することによりレジストが剥離しやすくなったことが要因であると考えられる。

酸化膜エッチング試料（エッチング時間：150 秒）について 5% TMAH により洗浄試験を行った前後の写真を図 6-36 に示す。一部レジストの剥離が見られたが、大部分のレジストの残留が認められた。しかしながら、マイクロSCOPE による拡大観察を行ったところ、レジストに亀裂が見られたため、マイクロバブル吐出口をスキャンさせる等の方法により洗浄が可能になるものと考えられる。

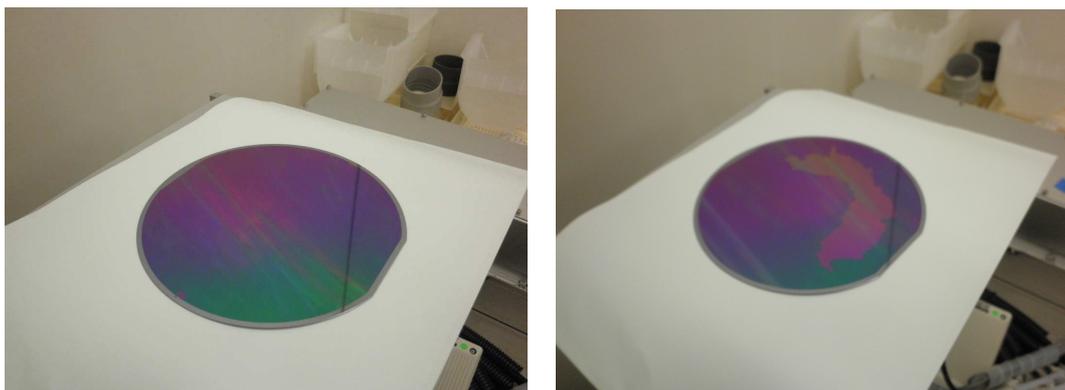


図 36 洗浄試験結果（酸化膜エッチング試料【エッチング時間：150 秒】）

6-4-3-3. 実験結果について

- ・工業技術センターによる洗浄システムと瀬戸技研工業の試作機は完全に同一のものではないため、洗浄度に多少の差が認められた。今回洗浄が困難であった試料については、マイクロバブル吐出口のスキャン等新たな手法が必要であると考えられる。
- ・ポリ Si エッチ試料については、より低い TMAH 濃度で洗浄が可能であることが分かり、新たな知見を得ることができた。

6-5. まとめ

- 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) と空気マイクロバブルにより、レジストの洗浄効果を確認することができた。
- 今回用いた各試料 (パターン有り) について、TMAH+空気マイクロバブルによる洗浄に必要な TMAH 濃度は表 6-2 の通りである。

表 6-2 各洗浄用試料と洗浄に必要な TMAH 濃度の関係

試料	パターン	洗浄に必要なTMAH濃度(%)
イオンインプラ (濃度:1.0E+15 atoms/cm ²)	Dot	5.0
ポリSiエッチング (エッチング時間:30秒)	Line	1.0
ポリSiエッチング (エッチング時間:90秒)	Line	5.0
酸化膜エッチング (エッチング時間:40秒)	Hole	1.0
酸化膜エッチング (エッチング時間:150秒)	Hole	5.0

- ポリ Si エッチング試料については、純水+オゾンマイクロバブル (オゾン発生量:20g/m³) で洗浄が可能であった。
- イオンインプラ試料 (1.0E+15 atoms/cm²) においては、高温純水前処理の効果はあまり見られなかったが、高温アンモニア水前処理についてはある程度の効果が認められた。

連絡先

茨城県工業技術センター
担当部門: 先端技術部門
担当者: 石川 洋明, 岩澤 健太, 浅野 俊之
連絡先: 029-293-7495

第7章 まとめ

本研究開発は株式会社ひたちなかテクノセンターが事業管理機関となり、瀬戸技研工業株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所および茨城県工業技術センターが再委託先となって進めてきた。平成22年度からの3カ年計画で進めており、その研究内容は次の3つの項目から成り立っている。

- ① マイクロバブル発生ユニット装置の開発
- ② マイクロバブル技術による半導体ウエハ洗浄技術の開発
- ③ マイクロバブル洗浄装置の開発

本研究開発に当たっては、アドバイザーボードとしてのナノバブル利活用協議会の会員企業から多大な協力を頂くことが出来た。その結果、3年間という短期間であったが実用化に向けて非常に大きな進展を遂げることが出来た。

マイクロバブルという技術は排水処理などの分野で20年程度前からその一部が実用化されており、オゾンとの併用で水中に溶解した有機物を酸化分解する方法として活用されてきた。産総研ではこの技術の応用としてナノバブル利活用協議会の協力を得て、これを半導体の洗浄に利用する取り組みを6～7年前から進めてきた。基本原理はオゾンマイクロバブルが水中で圧壊(消滅)するときが発生する水酸基ラジカルの強力な酸化能力を応用したものであり、その後に茨城県工業技術センターの協力も得て実用化の可能性も見え始めた。しかし、実際の半導体製造現場に導入するには洗浄装置としてのトータルシステムの開発が不可欠であり、実際の製造工程における適合性の確保や洗浄装置そのものが汚染源とならないような機器開発など解決する課題があまりにも多くあり、その後の取り組みにおいて大きな壁に直面していた。その様な状況を打破すべく、ひたちなかテクノセンターがリーダーとなり本技術開発が開始された。メンバーとして瀬戸技研工業株式会社が加わったことで、同社の持つ半導体分野でのオゾン利用に関連した技術と経験を生かしながら、これに産総研や工技センターが培ってきたマイクロバブル技術を融合させることで半導体製造工程対応の洗浄装置の開発に着手できた。

3カ年の研究開発中は多くの企業や大学などの研究期間の協力を頂くことができ、研究開始時に比べると隔世の感があると思えるほどの進歩を遂げることが出来た。その一例として、産総研が担当した半導体用のマイクロバブル発生装置の開発においては、発生装置の基本原理の部分で株式会社資源開発研究所の協力が、オールテフロン製の各種機器類の開発においてシグマテクノロジー有限会社の協力が極めて重要であった。また、高ドーズなどの難洗浄対象物に対処するために必要であった高濃度オゾン発生装置に関しては東芝三菱電機産業システム株式会社の協力を得ることができた。そして何よりも重要なポイントである洗浄対象となる各種ウエハの提供に関しては、ルネサスエレクトロニクス株式会社および株式会社日立製作所に協力頂くことができた。同時に、実用化に向けた開発の方向性を定める上で極めて重要なアドバイスを頂くこともできた。

3カ年の研究成果は各章に記載しており、また表1-1に「研究計画と成果概要」としてまとめている。この研究開発を総括して言えることは、当初は環境に優しい洗浄技術として、フォトレジストの除去において利用されている硫酸過水の一部を代替することを目標とした。その目標は現在でも変わらないが、洗浄対象によっては硫酸過水の効果を凌駕するような結果が得られているものもあり、使い方によって半導体の製造工程そのものに好影響を与えるような洗浄技術となり得る可能性も認めることができた。今後は事業化という目的に向かって邁進しながら、各現場での要求に対応しつつ洗浄のノウハウを積み重ねていき、最終的には次世代型の半導体洗浄技術として確立させていきたいと願っている。

リサイクル適性 

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。