

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ホモジニアス バブルジェネレータの研究開発による
次世代エコ常温洗浄技術の確立」

成果報告書

平成23年9月

委託者 近畿経済産業局

委託先 財団法人京都高度技術研究所

目次

第1章 研究開発の概要

- 1 研究開発の背景・研究目的及び目標・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2
- 2 研究体制・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
- 3 成果概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6
- 4 当該研究開発の連絡窓口・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

第2章 半導体適用材料の検討

- 1 次世代エコ常温洗浄技術確立に向けてのバブルの種類に関する調査・・・・・・・・ 8
- 2 バブル発生装置構成材料調査・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8

第3章 ホモジニアス バブルジェネレータの構成要素別検討

- 1 超微細気泡発生機構の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
- 2 半導体洗浄装置搭載のための全体構造概要検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
- 3 微細均一化マイクロバブル生成部の詳細検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 14

第4章 コントロール部の開発

- 1 目的・目標・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 18
- 2 実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 18

第5章 洗浄装置としてのバブル濃度向上対策

- 1 目的・目標・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 23
- 2 実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 23

第6章 評価

- 1 目的・目標・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26
- 2 実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26

最終章 全体総括

- 1 半導体適用材料の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36
- 2 ホモジニアス バブルジェネレータ構成要素別検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36
- 3 コントロール部の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36
- 4 洗浄装置としてのバブル濃度向上対策・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36
- 5 評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36
- 6 今後に向けての見通し・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36

第1章 研究開発の概要

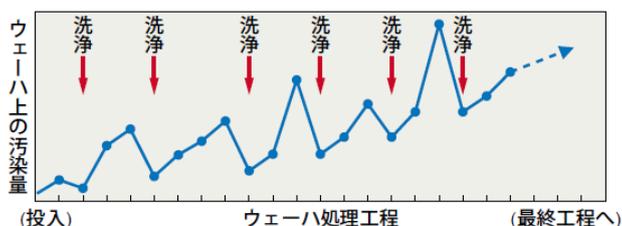
1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1)背景

地球温暖化傾向の急速な進行の中で、半導体産業には、高エネルギー・高環境負荷型産業となっている現状がある。特に、その洗浄技術においては、1970年代に開発された高温、高蒸気圧でのフッ酸、塩酸、硫酸等を使用するRCA洗浄技術(1970年に米国RCA社のWerner KernとD.A.Puotinenらによって提案されたウェット洗浄技術)を基本とし、一部は機能水を使用する等の改良は加えられているものの、基本形において大きな変化はなく、ウエーハ当たり6t程度(注)の超純水を含む薬液使用量がある現実は大きくは変わっていない。

(注)RCA洗浄及びウエーハ当たりの超純水を含む薬液使用量に関する論文「日本の半導体産業の未来 No186-1」株式会社リアイズ 理工センター刊(山形大学教授 都田昌之論文より)

この洗浄方法は過酸化水素をベースとし、硫酸、フッ酸、アンモニア、塩酸等の種々の薬品および超純水を使用して効果的にウエーハ表面を洗浄するものである。まず有機不純物を除去するため温度120~150℃の硫酸と過酸化水素の混合液が用いられる。次いで前のプロセスで生成した酸化膜を除去するために、希フッ酸が使用される。その後、SC-1と称される温度80~90℃のアンモニア・過酸化水素・水の混合液によってパーティクルが除去され、そしてSC-2と呼ばれる温度80~90℃の塩酸・過酸化水素・水の混合溶液で金属不純物が除去される。最後に希フッ酸によって酸化膜を除去するものである。そして、これらのプロセスの間にはウエーハ表面をリンスするため、室温あるいは温度80~90℃の超純水が使用されている。この超純水による洗浄は、半導体前処理工程の全ての各プロセス後に必須となっており、デバイスが完成するまで数百回も繰り返され、その中で超純水の使用量は8インチウエーハでも12インチウエーハでも変わりはなく、1枚当たり約5~7トンと言われている。ウエーハ表面を超高度清浄に保つために必要な量ではあるが、この使用量の低減も課題となっている。



本事業では、このような現状にある半導体洗浄技術の分野において、微細均一高濃度化ナノバブル発生技術「ホモジニアス ナノバブル発生技術」を活用し、バブルの有する洗浄殺菌効果、保有電荷量及びゼータ電位(注)等を活用し、フッ酸、硫酸、塩酸等の薬液を使用することなく、オゾン、水素、酸素、窒素等の環境に優しい高濃度ナノバブルを使用した次世代エコ洗浄技術を確立する。

(注)溶液に別の相(例えば電極やコロイド粒子)が接触した時、その界面では表面荷電に対する対イオンにより電気二重層が形成され、電位差(イオン濃度勾配)が生じる。溶液に対して接触した相が相対的に運動している時、接触相の表面からある厚さの層にある溶液は、粘性のために接触相とともに運動する。この層の表面(滑り面)と界面から十分に離れた溶液のバルク部分との電位差をゼータ電位(zeta potential)と言う。

正式には界面動電電位(electro kinetic potential)であるが、記号ζで表すことが一般的であることからゼータ電位と呼ばれる。

なお、高濃度ナノバブルでは、バブルとパーティクルの微粒子間相互作用が働くため、ウエーハ等に吸着したパーティクルを選択的に酸化脱離させて洗浄することも可能となる結果、最先端洗浄プロセスへの適用も可能となる。

(2)研究開発の目的及び目標

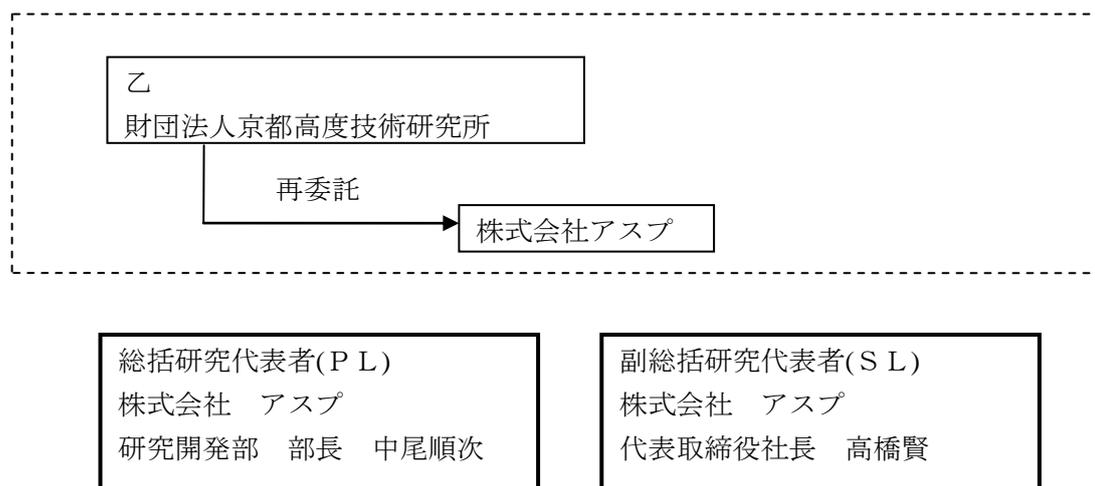
バブル粒径 100nm 以下・バブル濃度 1000 万個/ml 以上の微細均一高濃度化バブル発生装置を研究開発し、ナノバブルの有する洗浄・殺菌効果、水酸基、水素基のラジカル反応や高マイナス電荷・高マイナスゼータ電位等を活用した環境に優しい次世代エコ常温洗浄装置に適用可能な基本技術を確認する。併せて、超純水とオゾン、水素、窒素等の気相バブルや半導体洗浄薬液等のバブル化とその最適活用で超純水・薬液使用量の現状比 1/10 以下を実現する。具体的目標値は以下のとおりとする。

- 1)バブル粒径 100nm 以下かつ濃度 1000 万個/ml を達成すること。
- 2)P S L (Polystyrene Latex) 標準粒子のウエーハ表面上への吸着率が現状洗浄技術の 1/2 以下であること、かつ超純水を含む薬液使用量が 1/10 以下となること。併せて、ホモジニアスバブルの有する様々な特性を効果的に活用することで、液洗浄工程全てを常温洗浄処理する技術を確認すること。

2 研究体制

(1)研究組織及び管理体制

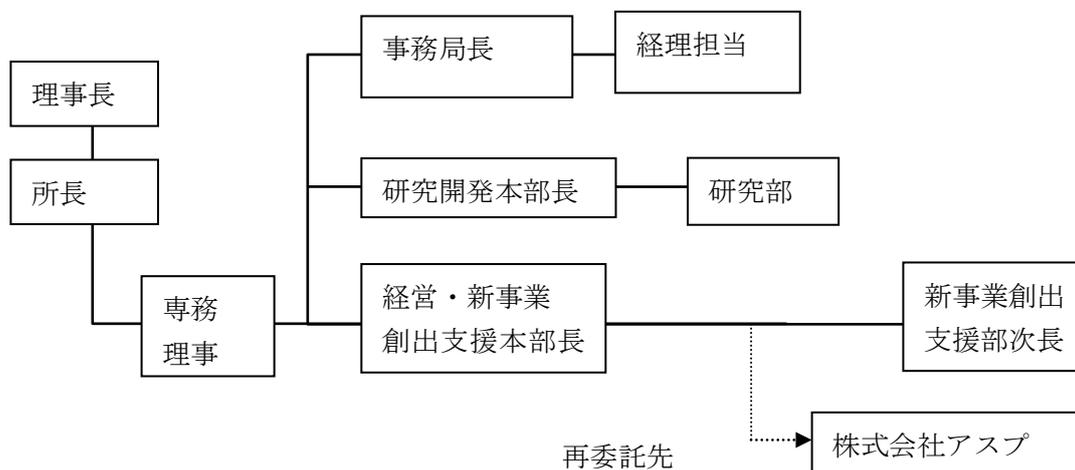
1)研究組織(全体)

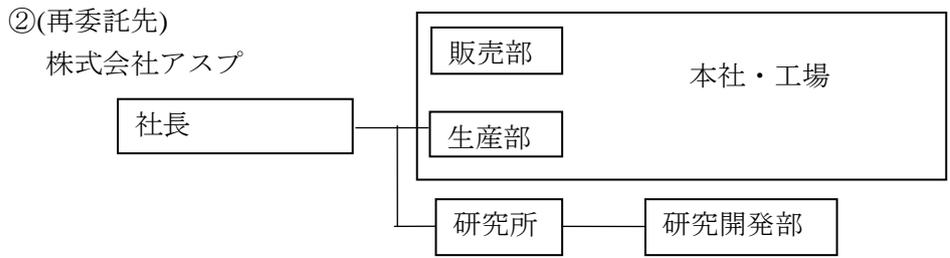


2)管理体制

①事業管理機関

財団法人京都高度技術研究所





(2)管理員及び研究員

【事業管理機関】財団法人京都高度技術研究所

管理員

| 氏名 | 所属・役職 |
|--------|---------------|
| 孝本 浩基 | 経営・新事業創出支援本部長 |
| 山本 麻起子 | 新事業創出支援部・次長 |
| 山口 敏 | 新事業創出支援部・次長 |
| 上田 真由美 | 新事業創出支援部 |

【再委託先】株式会社 アスパ

研究員

| 氏名 | 所属・役職 |
|-------|---------------------|
| 中尾 順次 | 研究開発部 部長 |
| 高橋 賢 | 代表取締役 社長 |
| 高橋 浩司 | 取締役 副社長 |
| 小沢 弘 | 本社・工場 生産担当部長 研究員 |
| 小田 圭介 | 研究開発部 課長 研究員 経理担当兼務 |

(3)経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理機関】財団法人京都高度技術研究所

(経理担当者) 新事業創出支援部 次長 山口 敏
 (業務管理者) 経営・新事業創出支援本部長 孝本 浩基

【再委託先】株式会社 アスパ

(経理担当者) 研究開発部 課長 経理担当兼務 小田 圭介
 (業務管理者) 研究開発部 部長 中尾 順次

(4)その他

委員会メンバー

| 氏名 | 所属・役職 |
|--------|-----------------------|
| 孝本 浩基 | 経営・新事業創出支援本部長 |
| 山本 麻起子 | 新事業創出支援部・次長 |
| 山口 敏 | 新事業創出支援部・次長 |
| 中尾 順次 | 株式会社 アスパ 研究開発部 部長 |
| 高橋 浩司 | 株式会社 アスパ 取締役 副社長 |
| 小田 圭介 | 株式会社 アスパ 研究開発部課長兼経理担当 |

アドバイザー

| 氏名 | 所属・役職 | 指導・協力事項 |
|-------|---|--------------------|
| 間瀬 暢之 | 国立大学法人静岡大学工学部 物質工学科 准教授 | バブル応用に関する 技術指導 |
| 桜井 秀昭 | 株式会社東芝 研究開発センター PL4 主務 | バブル応用に関する 技術指導 |
| 南 輝臣 | 東京エレクトロン九州株式会社 プロセス技術部 課長 | バブル応用に関する 技術指導 |
| 今井 敏彦 | 信越半導体株式会社 半導体白河研究所 評価解析部 主任研究員 | バブル応用に関する 技術指導 |
| 奥内 滋 | 株式会社SUMCO 米沢研究所 技術本部 ウエーハニ部ウエーハプロセス技術開発課 課長補佐 | バブル応用に関する 技術指導 |
| 神戸 章史 | 株式会社コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 主任研究員 | バブル応用に関する 技術指導 |
| 宇田 光宣 | 日本電産株式会社長野技術開発センター 事業支援部 基礎技術グループ 部長 | バブル応用に関する 技術指導 |
| 岩見 優樹 | 大日本スクリーン製造(株) 洗浄技術統括部 開発設計部 副部長 | バブルを使用した 洗浄評価指導 |
| 玉置 登 | 日本ピラー工業株式会社福知山事業所 福知山技術部 開発グループ 課長 | バブル応用に関する 技術指導 |

3 成果概要

委託事業の研究成果としては、ほとんど目標のレベルまで達成した。以下、個別目標に対して成果をまとめる。

(1)半導体適用材料の検討

パーティクル発塵を極小化するため、接液部には全てテフロン材、シール部にはテフロン系シール材を使用することを検討。ホモジニアス バブルを活用した常温エコ洗浄技術確立のためにはオゾンナノバブルの使用が必須となるため、オゾンに対する耐性を調査したが、金属では腐食耐性の最も高い Hastelloy 材でも孔蝕(金属材料の表面に生じる局所的な腐食。ステンレス鋼やアルミニウムなどに見られる。)が短期間で発生することを確認でき、金属が材料として不適當であることを確認。ホモジニアス バブルジェネレータに適用する材料は、微細気泡発生部のポンプによる加圧液での耐圧の関係も考慮すると、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)か PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)が最適との結論を得た。なお、使用すると装置立ち上げに時間を要することから、半導体製造装置メーカー、半導体製造メーカーが、その使用に難色を示す UPVC(超高純度塩素系樹脂)も、初期的には多くのパーティクル発塵があるが、十分な枯らし(パーティクル発塵が追加の洗浄をしても変化しない状態まで洗浄すること)を行えば使用できることが判明した。

(2)ホモジニアス バブルジェネレータの構成要素別検討

微細気泡発生部の構成要素であるインナー部の内部圧力を 1.2MPa~1.5MPa 程度(現状 0.8MPa 程度)に向上させることで、マイクロバブルの濃度を目視レベルでも飛躍的に向上させることができた。濃度確認方法は、主として部分的なスケルトンモデル(骨子モデルのことであり、本研究では、外部より見える構造にしたものを言う)を製作活用しながら、複数種(インナー部、発泡部などの形状(長さ、直径、穴径、孔数など)の変更を加えたもの)の試作で最適値を求めた。

微細気泡発生部全体の構成としては、従来品が横型発生構造であったのに対して、本研究開発で縦型を採用し、開発対象であった全ての流量試作品も縦型とすることができ、これにより、半導体洗浄装置への搭載時、フットプリント(クリーンルームの床面積)を大幅に削減できる見通しができた。

一方で、微細気泡発生部を含む全ての接液部をフッ素樹脂化(PVDF 化)できる見通しが立ち、本研究開発等での設計に基づいて製作された超音波圧壊装置を用いて、超音波による連続的同時圧壊法を確立した。

(3)コントロール部の検討

ホモジニアス バブルを発生するための最適制御法を確立。バブル濃度を常時高く安定させる見通しが立った。

(4)洗浄装置としてのバブル濃度向上対策

2タンク循環法の開発により、バブル含有水の洗浄装置供給量の変動に対しても常にバブル濃度を一定にする手法が開発できる見通しが立った。

(5)評価

1)ナノバブル粒径 100nm 以下かつナノバブル濃度 3000 万個/ml(パーティクルセンサ計測値 300 万個/ml)の達成が、ゼータ電位測定からも裏付けられた。

2)PSL 吸着比較法(SEMI std 準拠法で、一点量の PSL 含有水を洗浄装置にて洗浄し、スピンドライヤなどで乾燥させた後、ウェーハ表面検査装置にて、PSL 吸着数をカウントし洗浄法、洗浄装置などの性能を比較検証する方法)で、超純水比 1/10 程度が達成できることが判明した。

3)超純水使用量 1/10 以下への使用量削減の可能性が見えてきた。

4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社 アスプ 研究所 研究開発部 部長 中尾順次
〒615-8245 京都市西京区御陵大原1-36 京大桂ベンチャープラザ北館209号
TEL : 075-392-7600 FAX : 075-392-7600 E-mail : nakao@asupu.com

財団法人京都高度技術研究所 経営・新事業創出支援本部長 孝本 浩基
〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町134番地
TEL : 075-315-3625(代表) FAX : 075-315-3614 E-mail : komo@astem.or.jp

第2章 半導体適用材料の検討

1 次世代エコ常温洗浄技術確立に向けてのバブルの種類に関する調査

次世代エコ常温洗浄技術確立のためには、どのようなバブルを使用すれば現行洗浄法に代替できる可能性があるかを最初に調査した。

この調査により、オゾンバブルを使用することが次世代エコ常温洗浄技術の確立に必須の条件との結論に達した。

現行洗浄法との比較を下表に示す。

| 洗浄プロセス | 現行洗浄法 (RCA洗浄法) | 次世代エコ常温洗浄法 (ホモジニアスバブル洗浄法) |
|---------|---|------------------------------|
| レジスト剥離 | S P M(硫酸過水) (注)硫酸に過酸化水素水を添加したもので、130℃程度の高温で使用される。 | オゾンナノバブル |
| 微粒子除去 | A P M、S C - 1 (アンモニア過水) (注)アンモニアに過酸化水素水を添加したもので、80℃程度の高温で使用される。 | 水素ナノバブル |
| 金属除去 | H P M、S C - 2 (塩酸過水) (注)塩酸に過酸化水素水を添加したもので、80℃程度の高温で使用される。 F P M(フッ酸過水) (注)フッ酸に過酸化水素水を添加したもので、70℃程度の高温で使用される。 | オゾンナノバブル |
| 静電気耐電防止 | 炭酸バブル | C O 2 ナノバブル 窒素ナノバブル |

2 バブル発生装置構成材料調査

現行ステンレス材を適用しているバブル発生装置の耐食材料適用で対応可能かどうか調査をした。その結果、半導体適用材料として半導体製造装置協会基準(S E M I Std)にも認定されている SUS316L、酸・アルカリ耐食金属材料として最も性能の高い Hastelloy 材(C22、C276)について調査したが、オゾンに対しては、比較的短期間に錆が発生することが判明した。その程度も、現在超純水接液部にテフロン材とともに最も広範囲に使用されているステンレス材 SUS316L とほとんど大差のないことも判明した。

オゾンバブルに対しては、フッ素系材料以外には、その耐性が低く、特に最も薬液耐性のある Hastelloy 材の Cr 酸化不動態処理においても錆の発生することが、本調査研究によって明らかになった。詳細データを以下に示す。

(注)本調査結果は、つくばセミテクノロジー株式会社のオゾン水評価データ提供に拠る。

(1)ハステロイ材の調査

ステンレス材料の中で、酸、アルカリに対して、最も耐食性があり、化学合成などで使用されているハステロイ材について、オゾン耐性を評価し、ホモジニアス バブルジェネレータの構成材料として使用できるかどうかの調査を行った。その結果、長時間耐性がなく、パーティクル発塵大で使用不可との結論に達した。

<実験方法>(以下の環境にハステロイ材テストピースを浸漬)

オゾン水濃度：100ppm 流量 1.5L/min 35℃加温 30 時間浸漬

<結果>

オゾン水浸漬時間が30時間程度以上になると、オゾン水による酸化ダメージが顕著に現れ、素地表面の変色、ピーリング(剥がれ現象)も認められている。

EDS解析(エネルギー分散型 X 線分光解析装置による解析法)でも浸漬前後で、表面組成に若干の差が報告されている。糸状に剥がれるものや、異物として Fe(鉄)や Al(アルミニウム)も検出した報告がある。(表面分析結果に拠る)

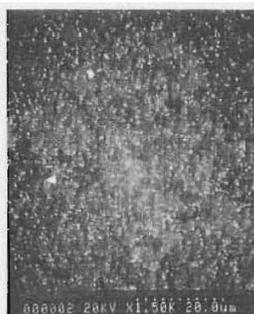
<考察と結論>

浸漬時間 15 時間と 30 時間の比較では、30 時間の方が高濃度オゾン水のアタックにより表面劣化が進行、表面がなめらかになる、剥がれるなど酸化腐食が進行していく。従って、ハステロイ材でもオゾン水環境では長時間の使用に耐えられない。

(2) イオン溶出に関する材料別調査

超純水に対しては、ステンレス材料は電解研磨(Electrical Polishing)、Cr 酸化不動態膜処理 GEPW(Gold EP White)等の表面処理で実用に耐えるレベルとなっていることが判明した。しかし、オゾンに対しては、以下に示すように、オゾン自体を使用した抑制効果(オゾンパッシベーション効果)等の手法は開発をされているが、オゾン水で使用可能なレベルには達しておらず、本研究開発のホモジニアス バブルジェネレータ超微細気泡発生部の主構成材料に使用できる状況とはなっていないことが判明した。

オゾンによるイオン溶出についてまとめた技術資料の詳細は以下のとおりである。



(a) オゾン不動態化処理なし



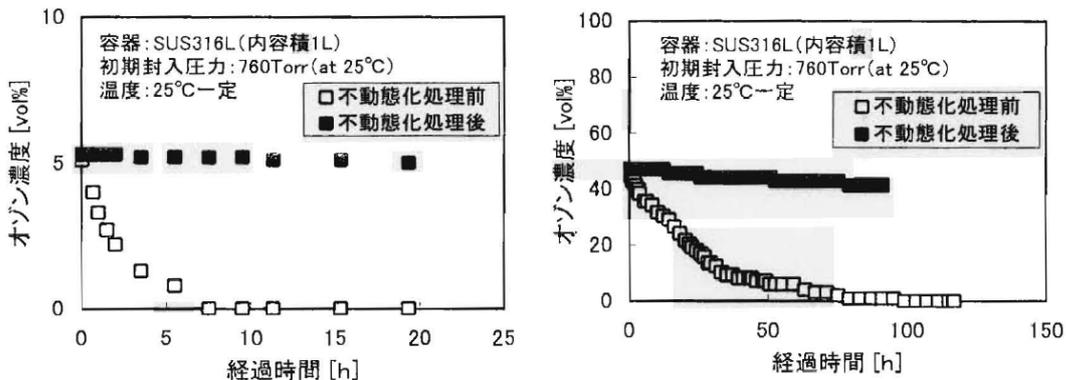
(b) オゾン不動態化処理あり

図 1. HCl 暴露後 (60℃、6 日間) の SEM 写真

図 1 は、SUS316L 電解研磨のオゾンパッシベーション処理有無サンプルに、HCl ガスを 60℃、6 日間暴露したときの電子顕微鏡 (SEM) 観察結果です。

無処理サンプルにはマイクロレベルの腐食生成物が全面に観察されるのに対し、オゾン処理サンプルでは清浄な表面が保たれているのがわかります。

図6は、オゾンパッシベーション処理有無の SUS316L 製 1L 容器について、初期濃度それぞれ 5%、48%のオゾンガスを大気圧で封入し、室温下でのオゾンの分解特性をみたものです。オゾンパッシベーションによりオゾンの自己分解反応を著しく抑制し、長時間の濃度維持が可能です。



〔「オゾンパッシベーション技術資料 2003年2月5日 報告」

岩谷産業株式会社 技術部 滋賀技術センター 電子材料ガス部 3ページ～5ページ引用）

以上により、ホモジニアス バブルジェネレータでの次世代エコ常温洗浄技術の確立に必要な材料としてはステンレス材料はオゾン耐性が低く、適用材料としては不適であるとの結論に達した。

(3) その他の材料調査

ステンレス材料以外にオゾン耐性のある材料はあるかどうかの可能性を検討するため、材料文献調査を実施した。その結果、オゾン耐性のある材料として、フッ素樹脂や石英があることが判明した。

耐オゾン性材料評価

| 材質 | 高濃度 | | 低濃度 | | 極低濃度 | 備考 |
|----------|--------------------------|-------------------------|--------------|-------------|------------|-------|
| | >100 g/m ² | >50 g/m ² | >1000 ppm | <200 ppm | <10 ppm | |
| 構造材料 | SUS316L | 要定期点検 | ○ | ◎ | ◎ | ※1 |
| | SUS316 | 要定期点検 | ○ | ◎ | ◎ | ※1 |
| | SUS304 | 要定期点検 | 要定期点検 | ○ | ○ | ○ |
| | アルミアルマイト処理) | × | 要定期点検 | 要定期点検 | ○ | ○ |
| | アルミ | × | × | × | × | × |
| | テフロン | 要定期点検 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 配管材料 | 石英ガラス | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| | コンクリート | 要定期点検 | 要定期点検 | ○ | ○ | ○ |
| | SUS316 | 要定期点検 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | SUS304 | 要定期点検 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | テフロン | 要定期点検 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 硬質塩ビ(VP管) | × | × | ○ | ○ | ○ |
| パッキン材料 | シリコン内面テフロンコート | × | × | × | ○ | ○ |
| | シリコン | × | × | × | × | 要定期点検 |
| | ウレタン | × | × | × | × | × |
| | ナイロン | × | × | × | × | × |
| | テフロン | 要定期点検 | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| | 軟質テフロン | 要定期点検 | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 配管継手 | バイトンゴム | × | × | 要定期点検 | ○ | ○ |
| | シリコンゴム | × | × | 要定期点検 | ○ | ○ |
| | 塩ビゴム | × | × | × | ○ | ○ |
| | エチレンプロピレンゴム | × | × | × | ○ | ○ |
| | クロロプレンゴム | × | × | × | × | × |
| | ニトリルゴム | × | × | × | × | × |
| その他 | シリコンスポンジ | × | × | × | ○ | ○ |
| | ポリウレタンフォーム | × | × | × | × | × |
| | テフロン | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | バイトン・テフロンコート | × | × | 要定期点検 | ○ | ○ |
| 配管継手 | バイトン | × | × | 要定期点検 | ○ | ○ |
| | SUSくい込み | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | ねじ込み(テフロンシール) | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 塩ビ継手(接着) | × | × | ○ | ○ | ○ |
| 溶接フランジ継手 | 要定期点検 | ○ | ○ | ○ | ○ | ※1 |

◎:最通 ○:使用可 ×:不適

※1 溶接部は処理(酸洗い、電解研磨、等)が必要

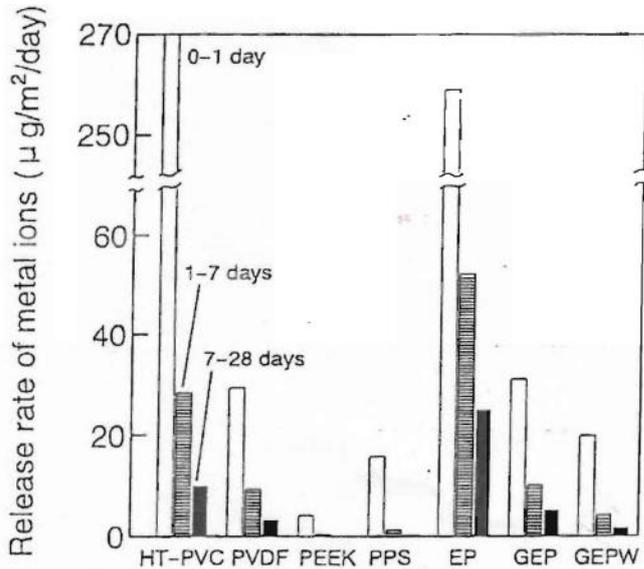
出展:平成13～15年度 省エネルギー型廃水処理技術開発報告書(NEDO)

(平成13年～15年度 省エネルギー型排水処理技術開発報告書(NEDO)報告)

(4)イオン溶出に関する初期流動特性について

イオン溶出の観点からは、以下のグラフに示すような特性が材料ごとにあることが判明した。

特徴的なのは、UPVCの代表でもあるHT-PVC(硬質塩化ビニル樹脂)に関して、初期的には、溶出量が極大であるが、十分な枯らしを実施した後は、PVDFの3倍程度の溶出イオン量となることである。



神鋼パンテック株式会社
(現神鋼環境ソリューション株式会社)
1995年 SPWC 発表論文 10 ページより
Release Behavior of Metal Ions
from passivated Stainless Steel in
Hot Ultrapure Water
A.Miyake and T.Isagawa

Fig. 3 Metal release from heat-resistant resins and reformed stainless steels in ultrapure water at 80 °C

(5)樹脂材料のホモジニアス バブルジェネレータ微細気泡発生部適用について

ホモジニアス バブルジェネレータの微細気泡発生部は、下記構成図にしめすように、加圧剪断圧壊部の内部圧力をどれだけ上昇できるかが微細均一高濃度バブルを発生させる最も重要な要素である。このため、現行幾においては、ステンレス配管材である SUS304 を用いて切削加工と電気溶接によって微細気泡発生部を製作している。

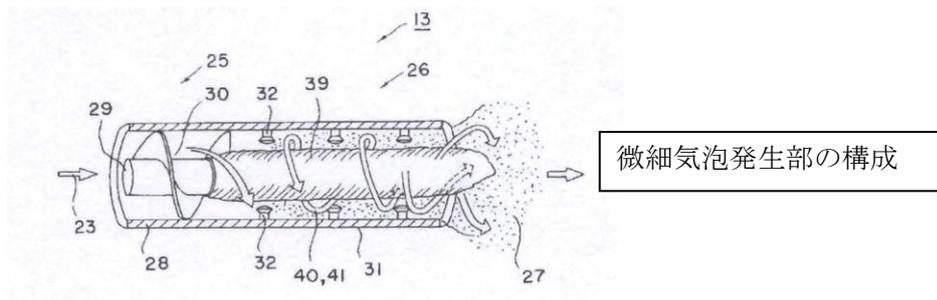
フッ素樹脂の内、PFA(ポリフルオロフェニルアランin)は柔らかく、加工性には富むが構造体として使用するには変形するため向かない。研究調査の結果、微細気泡発生部に適用できるフッ素樹脂は PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)と PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、フッ素樹脂ではないが、UPVC(超高純度塩化ビニル樹脂)も、その対象とすることができるとの結論に達した。

これらの状況を、特に、本研究対象の成果物であるホモジニアス バブルジェネレータを洗浄装置に搭載評価していただける可能性のある洗浄装置製造メーカーである2社に打診したところ、いずれも PVDF での試作を要求された。

その理由は以下のとおりであった。

PVDF は、既に超純水や薬液供給用ポンプ等に活用されているが、特にイオン溶出やパーティクル発塵の問題は発生していない。他方 UPVC 材料は、2000 年頃までの超純水製造装置には使用されていたが、塩素イオンが半導体ウエーハ中に拡散することから現状では使用されておらず、この材料での試作作成では、洗浄装置搭載評価はできないとの回答を得た。そこで、PVDF 材料で微細気泡発生部を作成できる加工業者を調査したところ、この材料は熱溶着技術が必要であり、特殊ヒータがないと製作できず、できる業者は数社に限定されるとの結論を得た。しかも、東日本震災の影響で、半導体工場のダメージが大きく、半導体に適用できる超純

水や薬液用の配管材料の絶対量が不足しており、新規製作案件に対応できる状況ではないとの報告を受けた。一方、UPVC 材料であれば、一般の溶接業者での製作も可能であり、入手もできることから、試作には、この材料を採用することとしたが、洗浄装置搭載評価には、PVDFでの製作も必要であることから、PVDFでの製作図面化も対応することとした。

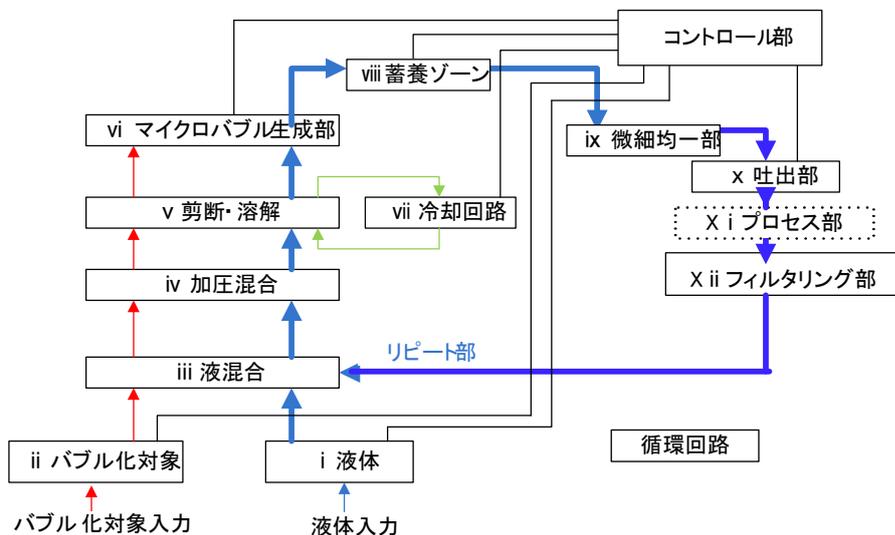


第3章ホモジニアス バブルジェネレータの構成要素別検討

1 超微細気泡発生機構の検討

(1) 対象流量と生成フロー図

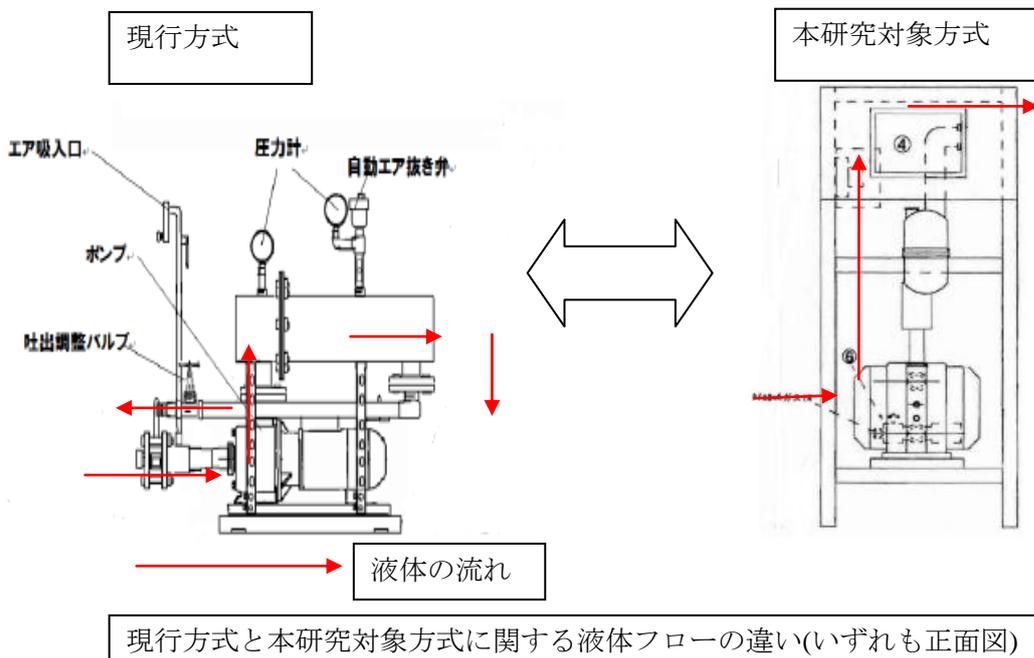
対象流量は、0.1L/min、1L/min、10L/min 及び 50L/min の4種とし、本研究開発の目的達成のため、現行の微細均一高濃度化マイクロナノバブル発生技術の改良とバブル濃度向上に重点を置いて開発した。最初に、液フローとバブルの属性を考慮し、併せて洗浄装置搭載を前提としたバブル発生装置構成検討を行なった。その結果、下記に示すフロー図の構想となった。



ホモジニアスバブルジェネレータ構成名称と生成フロー図

2 半導体洗浄装置搭載のための全体構造概要検討

本研究は、半導体洗浄装置搭載を前提としているため、現行の横型発生構成で良いか、検討を行った。その結果、気液混合された液体が重力に逆らって、ポンプ吐出圧で圧縮加圧される考え方にに基づき、縦型方式を採用することを決定した。現行法と本研究法による構造上の相違点は、以下のとおりである(特に液体の流れを示す)。



現行方式と本研究対象方式に関する液体フローの違い(いずれも正面図)

本研究方式では、液に対しての管の曲がり部分が現行方式の1/3となる結果、微細気泡発生部に対して液圧力が構造上では3倍となり、しかもポンプ吐出圧が低くても管内圧力損失が微細気泡発生部のみの圧力損失に近いことバブル含有水が部分滞留することなく、微細気泡内圧が高められる結果、より高濃度のバブル発生が見込めると判断し、この方式での試作を決定した。

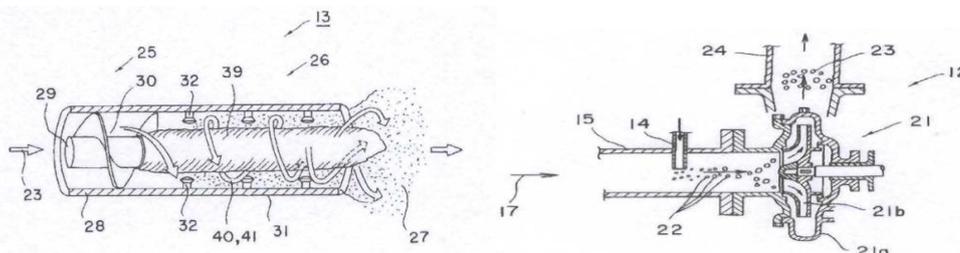
この方法では、半導体製造工程におけるクリーンルームのフットプリントを大幅に削減できることが予測されることから、評価採用を検討していただける川下製造業者からも受け入れられるものと判断した。

3 微細均一化マイクロバブル生成部の詳細検討

(1) 構造検討

微細均一化マイクロバブル生成部は、マイクロバブル発生の最重要開発部分であるため、手法としては、本開発部分を現行機に組み込む形での入れ替え組み立て方式を採り、発生するマイクロバブルの状態を目視確認する方式で、最適解を求めた。

試作の過程で、スケルトン部分も同時並行して試作し、比較検証しながら微細均一化高濃度マイクロバブルの達成に努めた。詳細検討の内容は以下のとおりである(主たる試作重点検討を行った部分は下記微細気泡生成部(下記左図)と微細気泡発泡部(下記右図)である)。



対象流量ごと、その試作回数を下表にまとめ、報告する。

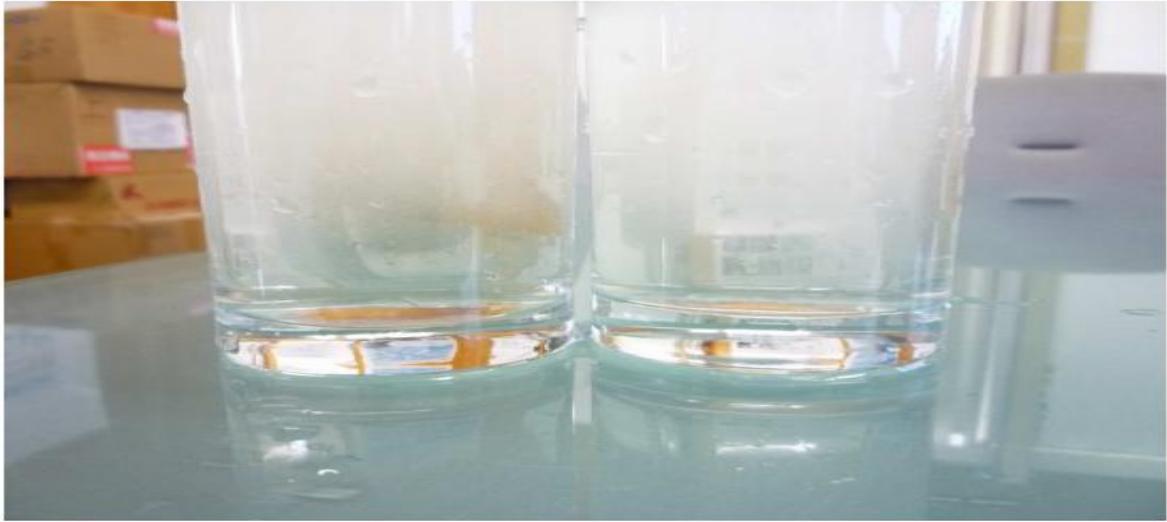
特に、微細均一高濃度バブルを発生させるために、構造も管内部圧力が均等化するように工夫をした。方式としては、現行モデル機を基本とし、微細気泡生成部と微細気泡発泡部のインナー部について、より高濃度化を図るための検討試作したものと入れ替え組み立てと目視や位相差顕微鏡を活用して比較しながら、最適形状を決定した。

| 対象流量 | 0. 1L 用品 | 1L 用品 | 10L 用品 | 50L 用品 |
|---------------------|----------|--------|---------|------------|
| 入れ替え組み立て用 現行モデル機 | MA3 型 | ASG1 型 | ASG10 型 | S MX 115 型 |
| インナー部試作回数 | 6 回 | 4 回 | 3 回 | 3 回 |
| スケルトン部試作回数 | 5 回 | 3 回 | 3 回 | 1 回 |
| 発泡部試作回数 | 6 回 | 5 回 | 4 回 | 3 回 |
| 剪断溶解部内部圧力(現行機) | 0.8Mpa | 0.8Mpa | 0.7Mpa | 0.6Mpa |
| 剪断溶解部内部圧力(試作機) | 1.5Mpa | 1.2Mpa | 1.2Mpa | 1.2Mpa |

(2)発生濃度の判定方法

超微細気泡(マイクロバブル)発生濃度は以下に示す目視比較判定法を採用した。構造上工夫を加えることで、微細気泡が目視レベルでも大きく異なっている様子が見える。

110421－高橋賢、高橋浩司 100CC インナー部試作 A1-2【左】および A1-3【右】 サンプルリング目視写真



110519－高橋賢、高橋浩司 1L スケルトン発生部試作①左②右 サンプルリング目視写真



(3)微細均一部の検討

1)超音波圧壊装置の開発

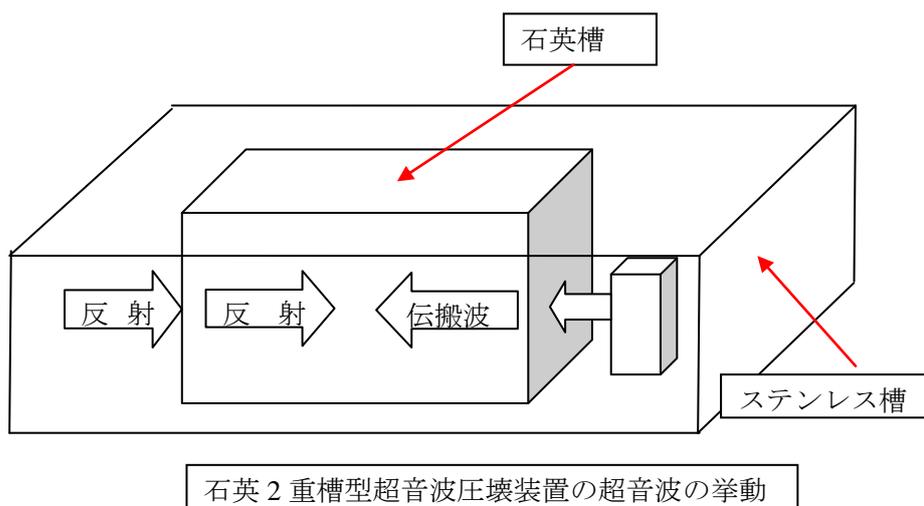
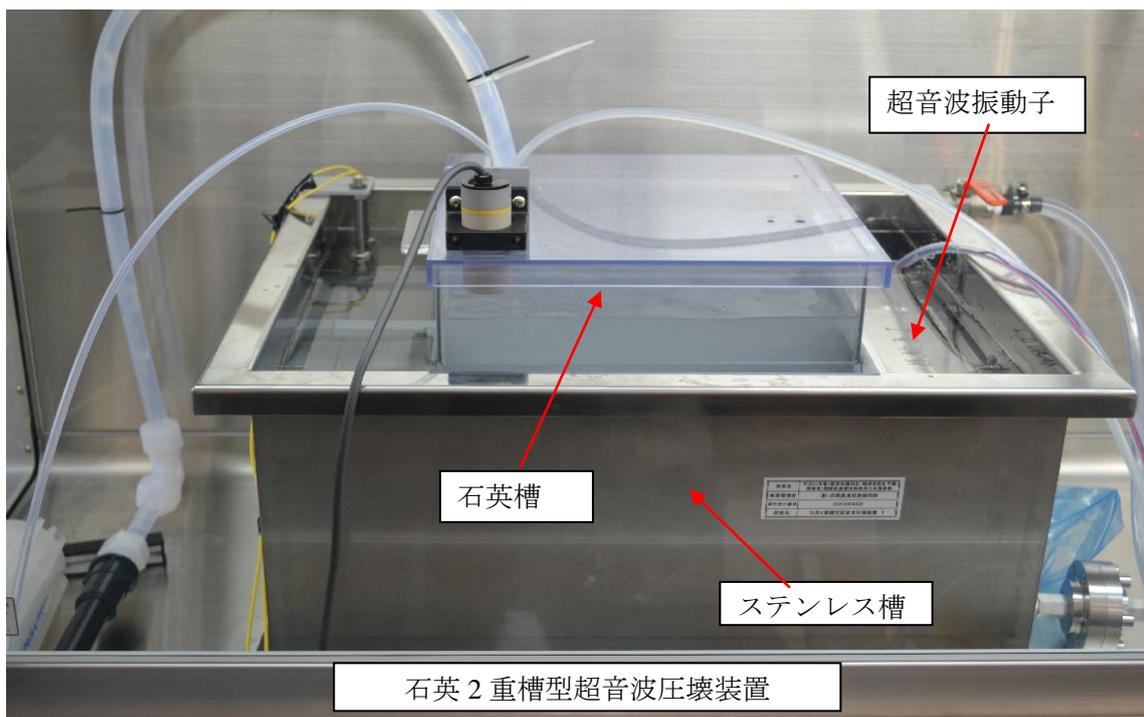
本研究の過程で、超音波圧壊に関して、当初予定していたテフロンタンク内での超音波圧壊法が下記理由により、採用できないことが判明した。

- ①超音波振動子は、ステンレスでないと固定保持できず、超音波を伝搬できないこと。
- ②超音波振動子の発生するエネルギーを利用してバブルを圧壊して微細均一高濃度ナノバブルとする場合、超音波振動子を液浸固定(液に沈めて機械的に固定すること)して、液を介して超音波エネルギーを伝搬する必要があること。
- ③内槽にテフロン槽を使用した場合、テフロン樹脂によって超音波エネルギーが吸収されるため吸収率の少ない石英槽とすることが必要であること。

このため、計画を変更して石英2重槽型超音波圧壊装置を設計して特注し、本研究微細均一部の機能を持たせることとした。

本研究開発によって超音波同時圧壊技術を開発し、マイクロバブルからホモジニアス ナノ

バブルに同時圧壊する技術を確立した。



超音波振動子を横向けに取り付けることで、左図のようにステンレス壁面を介した反射エネルギーが得られ、中央付近での瞬時圧壊現象を確認した。

(4)プロセス部の検討

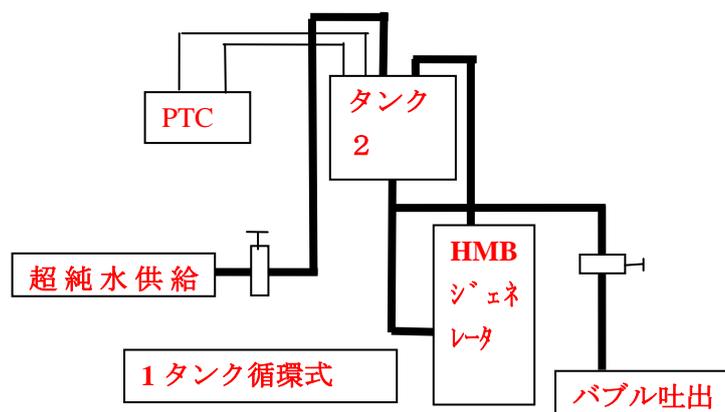
本研究テーマは、半導体洗浄装置への搭載を目的としたものであるため、現在稼働中の枚葉洗浄装置やバッチ式洗浄装置で使用されることを前提としている。このため、以下2つの手法で検討を行った。

1) 該当装置を単独で見た場合に液の補充がなされないケース

本ケースにおいては、装置の小型化の観点から1タンク方式が適している。液の使用が常時発生する枚葉洗浄装置に関しては2タンク方式が、液量変化に対してもバブル濃度が極めて安定しており、最適な結果が得られている。詳細は、第5章に述べることとする。

①1 タンク循環型ホモジニアス バブルジェネレータ構成

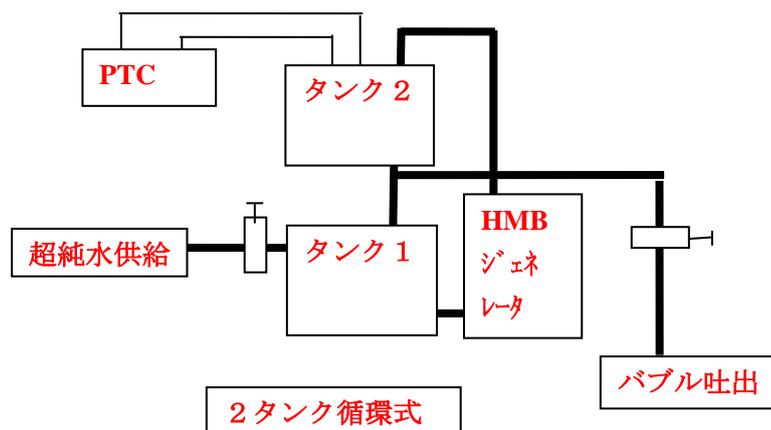
本構成ユニットは、元々バッチ式洗浄槽での液循環による高濃度化を想定したものである。



(注)HMB ジェネレータとは、本研究開発のホモジニアス バブルジェネレータの内、超音波圧壊装置を除く超微細気泡発生部を示す。タンク 2：超音波圧壊装置を示す。PTC：パーティクルセンサ(ナノバブル仕様)

②2 タンク循環型ホモジニアス バブルジェネレータ構成

客先評価提案の中で考案したものであり、バブル供給水が大きく変動してもバブル濃度は安定しており、枚葉洗浄装置用途として最適なバブルジェネレーションシステムと考えている。



(注)HMB ジェネレータとは、本研究開発のホモジニアス バブルジェネレータの内、超音波圧壊装置を除く超微細気泡発生部を示す。タンク 2：超音波圧壊装置を示す。PTC：パーティクルセンサ(ナノバブル仕様)

第4章 コントロール部の開発

1 目的・目標

微細均一高濃度化バブルを液種、ガス種によらず再現性高く発生させるために各構成要素全体を制御し、流量制御、時間制御及び濃度制御を司る機能を開発する。

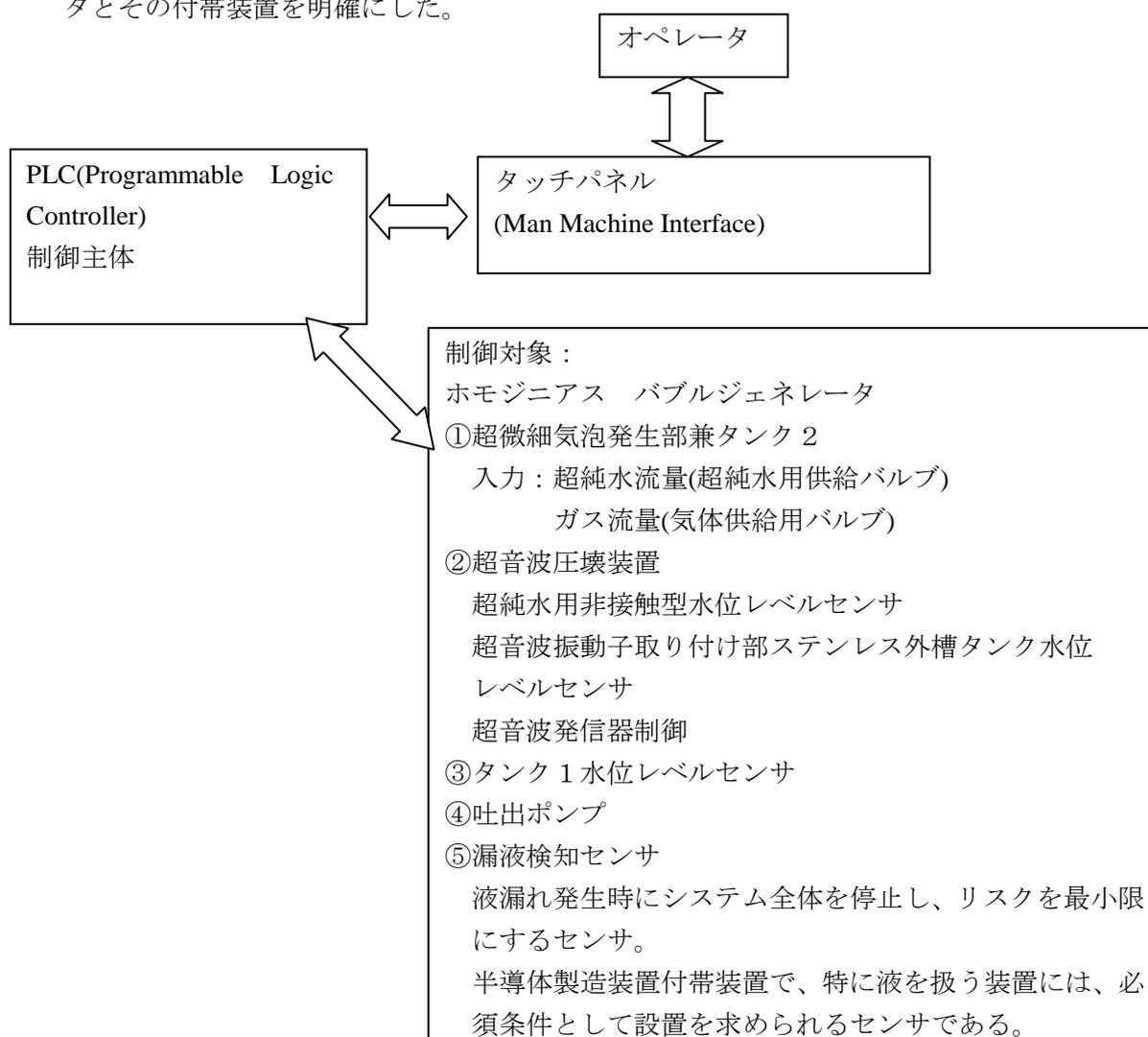
PLC(注)を使用したシーケンシャル制御法を採用し、濃度、温度、圧力等のアナログ入力要素とバルブ制御等の ON/OFF 制御要素を有し、バブル濃度が目標値以上となったことを検知するセンサや時間的制御要素を付加して、目標とするバブル粒径 100nm 以下かつバブル濃度 1000 万個/ml 以上の達成を画一的に制御するソフトを開発する。本ソフトをインストールする対象は、PLCとマンマシンインターフェースを司るタッチパネルである。

(注)Programmable Logic Controller の略であり、シーケンス制御、アナログ制御等を画一的に制御することを目的として開発された汎用コントローラであって、記憶要素に目的とするプログラムをインストールすることで、開発者の意図した制御を行えるようにした機器を言う。

2 実施内容

(1)制御対象の明確化

制御対象と Man—Machine Interface 及び制御対象であるホモジニアス バブルジェネレータとその付帯装置を明確にした。



(2)タイムチャートの検討

前記設計の動作フローチャートを元に、ホモジニアス バブルジェネレータとして超微細気泡を発生させるタイムチャートを検討した。

この時、ホモジニアス バブルジェネレータの超微細気泡を画一的に再現性高く発生させる条件が以下の通り明確になった。

- 1)ポンプ稼働開始時には、気体入力是全閉である必要があること。
- 2)ポンプ稼働開始後、数分程度経過した後、気体バルブを開にすると、微細均一化高濃度マイクロバブルを再現性高く発生させられること。
- 3)ポンプ稼働開始後、数分で超音波圧壊槽内に配置された石英2重タンク槽内に吐出継続されている微細均一化高濃度マイクロバブルが白濁安定する。このタイミングで、超音波発信器を起動して超音波圧壊を開始すると連続的に安定した超高濃度ナノバブルが得られること。

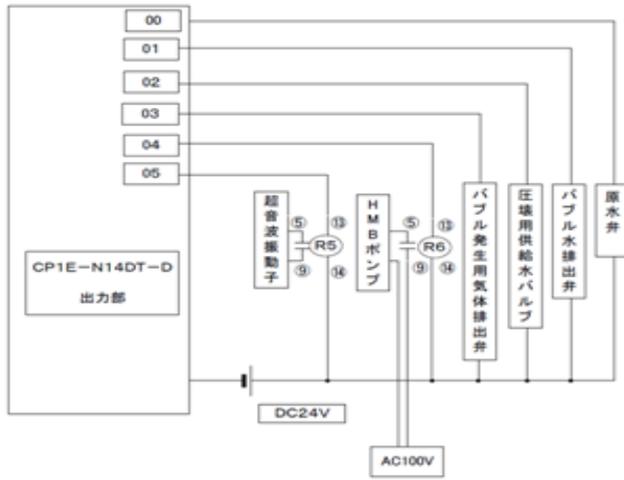
この時系列的な関係をタイムチャートに組み込んだ。

(3)操作画面の設計

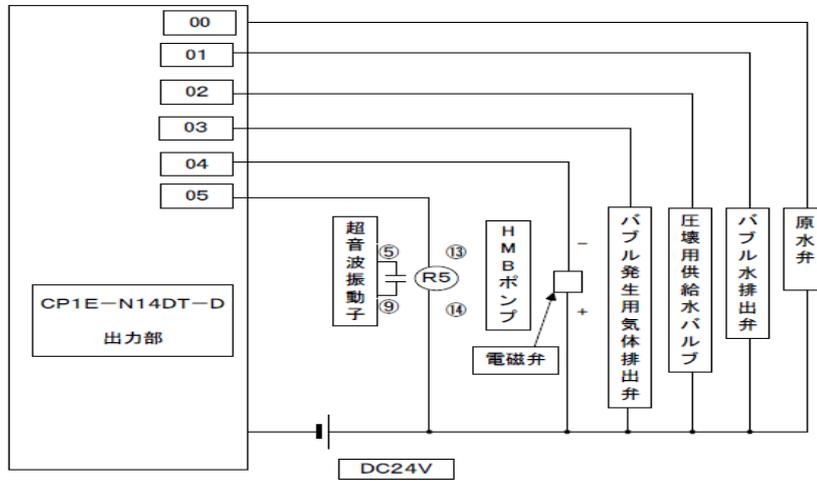
| | |
|--------------------------------|-------------------|
| メイン画面 | |
| 画面番号 | 0 |
| [状態モニタ] | |
| バブル水排出弁 閉 | タンク2 水位レベル低下 |
| 原水弁 閉 | タンク1 水位レベル低下 |
| 圧壊用 供給水バルブ 閉 | 超音波振動子 水位レベル低下 |
| バブル発生用 エア排出弁 閉 | 漏液無し |
| HMBポンプ 信号OFF | |
| <動作> | |
| 停止 | 開始 |
| 手動画面 設定画面 | |
| ⑧ 数アスブ 流量:10L/min HMBポンプ操作ユニット | |

| | |
|--------------------------------|-----------------|
| 手動画面 | |
| 画面番号 | 10 |
| [手動画面] | |
| バブル水排出弁 閉 開 | HMBポンプ 停止 運転 |
| 原水弁 閉 開 | 超音波振動子 停止 運転 |
| 圧壊用供給水バルブ 閉 開 | ○ 水位上限1(タンク2) |
| バブル発生用気体排出弁 閉 開 | ○ 水位上限2(タンク1) |
| | ○ 水位上限3(超音波振動子) |
| | メイン画面 |
| ⑧ 数アスブ 流量:10L/min HMBポンプ操作ユニット | |

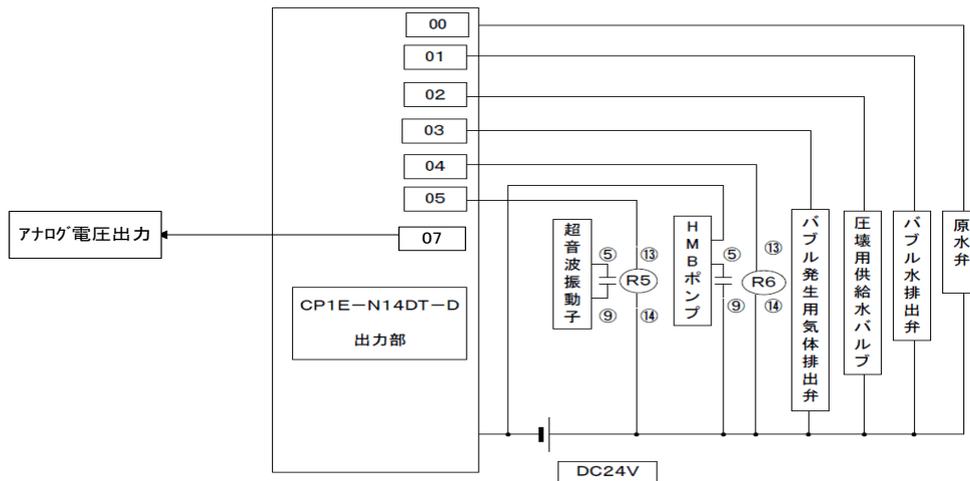
ii. 出力回路 0.1L/min 用品



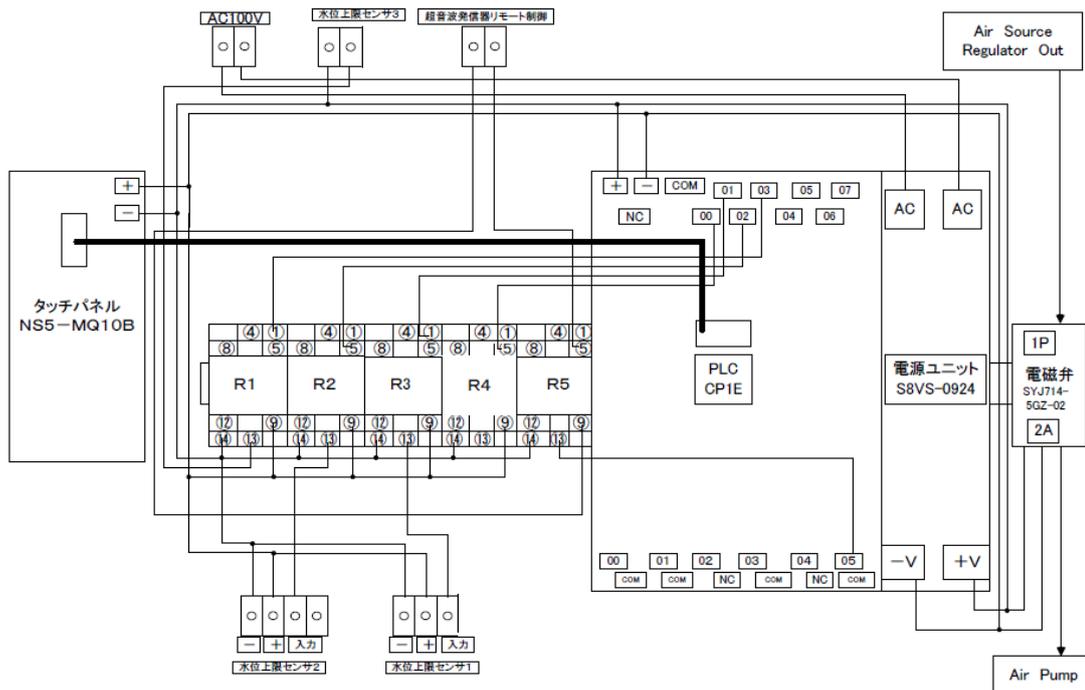
iii. 出力回路 1 L/min 用品、10L/min 用品共通



iv. 出力回路 50L/min 用品、吐出ポンプ部共通



②配線図



なお、流量のモニタリング、圧力のモニタリング、バブル濃度のモニタリングは、全て計測付帯装置と別途調達したパーティクルセンサ(ナノバブル仕様)とゼータ電位計測装置を使用し、新たなセンサ機器の開発は、見送った。

理由：微細均一化高濃度ナノバブルを正確に同定する理論的根拠が未だ確立しておらず、現在計測器として一般に認知されているレイリー散乱理論(注)に基づくパーティクルカウンタも含めてナノバブル粒径サイズを正確に同定する手段は未だ確立していない。このため、電気伝導率による違いを考慮に入れたセンサも検討をしたが、バブル濃度よりもイオン変化を捉える傾向にあることから現実的でない判断した。

(注)レイリー散乱(Rayleigh scattering) (レイリー卿ジョン・ウィリアム・ストラットにちなむ)は、光の波長よりも小さいサイズの粒子による光の散乱である。透明な液体や固体中でも起きるが、典型的な現象は気体中の散乱であり、太陽光が大気で散乱されて、空が青く見えるのはレイリー散乱による。

第5章 洗浄装置としてのバブル濃度向上対策

1 目的・目標

川下製造業者の要求である高精度・精密洗浄の達成と、目標とするバブル粒径の微細均一高濃度化ナノバブルを実現した時に洗浄プロセスを開始できるバス型循環系バブル濃度向上対策を検討した。

<想定>バブル濃度向上のため、下記手段を検討した。

- ①バス構造の下記工夫によって、バブル濃度向上対策を図る。
 - ②バスからの吸引部に液体とバブルを分離する分離装置を設ける。
 - ③バブルが循環系吸引部に滞留すると、バブル濃度向上の阻害要因となることが想定できるため、バブルの親水性、疎水性の特色を生かしたフィルタリング手法の検討が必要であるが、バブル自体をフィルタリングするとその保有する効果が低減(フィルタのイメージ帯電やバブル固有のゼータ電位等が変化)するため、バブルはフィルタを通過させず、溶液のみを通過させる工夫をする。
 - ④粒径密度分布を含めて、コールターカウンターなど最適な計測手段を導入。
- これらを明確にした上で、バブル発生装置の各構成要素について要求を達成するための工夫をした。

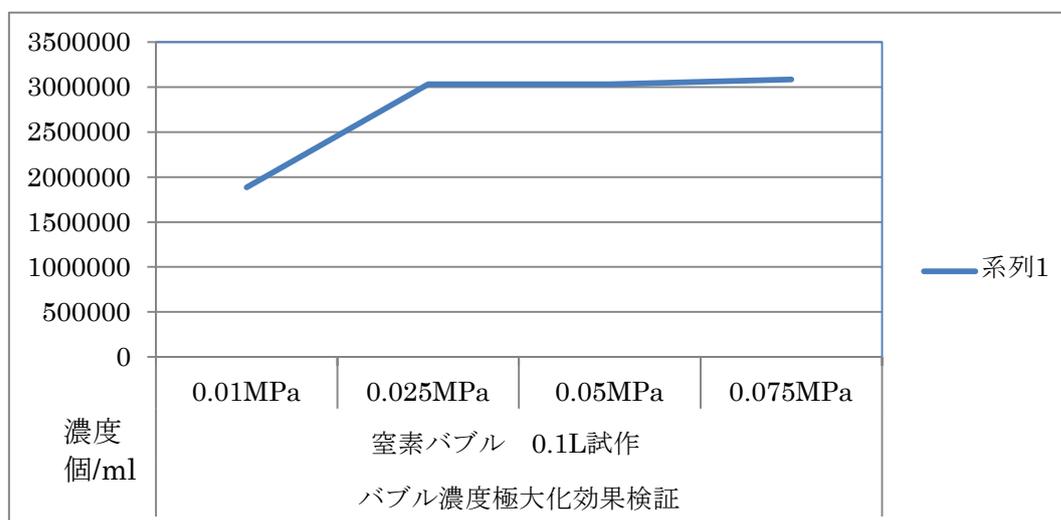
2 実施内容

(1)バブル濃度極大化点の特性測定と考察

バブル濃度のバブル化対象の注入圧力依存性が高いことは以前からの目視によるマイクロバブル発生度検証で把握していた。

本研究では、圧力と微細均一高濃度化バブルの超音波圧壊後のパーティクルセンサ(ナノバブル仕様)とゼータ電位測定装置による計測で、具体的な数値として明確にすることができた。詳細な数値は、測定結果データに基づく、以下のような特性があった。

本特性は、試作開発した 0.1L/min 用試作品、1L/min 用試作品、10L/min 用試作品、50L/min 用試作品に共通し、ほとんど差異がないことが判明した。



(2) バブル濃度極大化点測定結果に対する全体考察

各流量別試作ともガス入力圧力に対する極大化特性は、ほとんど変化なく 0.025MPa 付近からバブル濃度の飽和現象(それ以上変化がないこと)が認められた。また、共通の現象として、ガス供給圧力時気体流量 20cc/Min でポンプの動作に応じて流量計が上下する現象が認められている。

バブル化対象供給ガス圧力を更に増加させると、0.03MPa 近辺から大きな気泡である数センチサイズのバブルが吐出する現象が、0.11L/min 用試作品、1 L/Min 用試作品、10 L/Min 用試作品、50L/Min 用試作品からも確認された。

(3) バス構造に関する検討

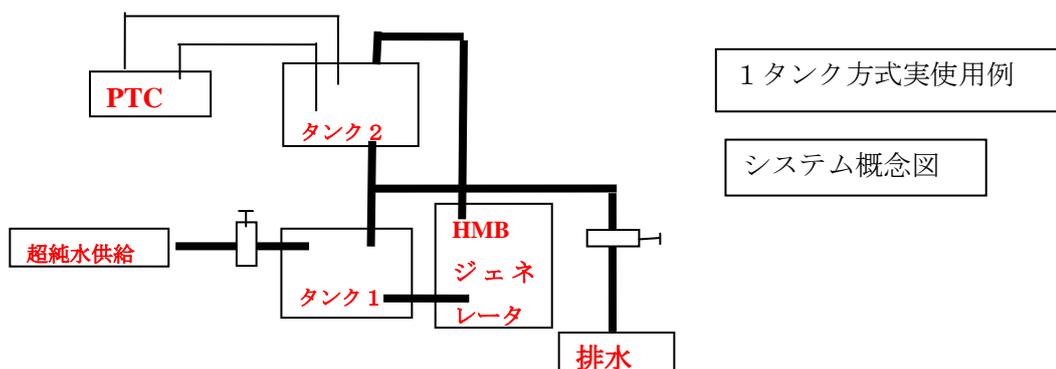
本研究は、バッチ式洗浄装置や枚葉洗浄装置への搭載を前提としているため、実使用環境を複数社に調査打診した結果、以下の情報が得られた。

1) 枚葉式洗浄装置

液消費が常時発生し、実使用量 0.1 L ~ 10 L 程度と大きく変動。この条件下でバブル濃度を常時一定にしたい。

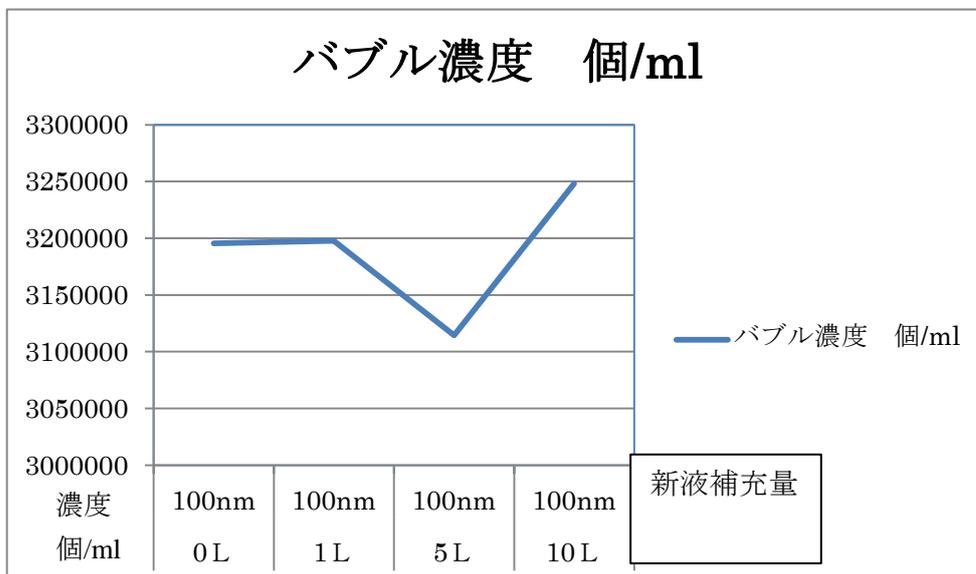
この求められた条件を解決するため、新たに 2 タンク方式を考案し、実地検証を行った。

① 2 タンク循環式ホモジニアス バブルジェネレータシステム



2 タンク循環式ホモジニアス バブルジェネレータシステム

2) 2 タンク循環式ホモジニアス バブルジェネレータにおける新液補充量とバブル濃度 2 タンク循環式ホモジニアス バブルジェネレータにおける新液補充量とバブル濃度の関係は以下のとおりであった。



| 新液補充量に対するバブル粒径ごとの濃度変化 | | | | |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|
| 新液補充量 | 0 L | 1 L | 5 L | 10 L |
| 粒径 | 100nm | 100nm | 100nm | 100nm |
| バブル濃度 個/ml | 3195418 | 3197668 | 3114456 | 3248235 |

新液とは、超純水供給装置より供給される超純水をいう。なお、200nm、400nm サイズ粒径において特徴的な現象は認められていない。

以上の結果から明らかなように、本研究で開発した、ホモジニアス バブルジェネレータと超音波圧壊による超微細均一化高濃度ナノバブル発生装置は、2タンク方式においては、超純水の新液補充を行っても、バブル発生濃度に大きな低減作用はなく、追従性が極めて高いこと、つまり、超純水新液を追加しても、すぐに高濃度バブルとなることが証明された。

この結果をもたらしたのは、以下2つの要因があると推定する。

- ①超微細気泡発生部の内部圧力が高いため、バブル化対象であるガス等の注入開始直後から微細均一化高濃度マイクロバブルを発生できること。従って応答性が極めて高いこと。
- ②超音波圧壊が反射波も活用できているため、連続的同時圧壊で、未圧壊マイクロバブル残渣を残さないこと。

第6章 評価

1 目的・目標

本研究テーマである「ホモジニアス バブルジェネレータの研究開発による次世代エコ常温洗浄技術の確立」による試作開発機が以下に示す具体的な目標値に到達したかどうかを客観的に評価することにある。

- (1) バブル粒径 100nm 以下かつバブル濃度 1000 万個/ml 以上
- (2) SEMI std で標準化され、一般的手法として確立しているダミーウエーハを用いた洗浄性能比較法で、PSL標準粒子での吸着率が現状洗浄技術の1/2以下であること、かつ超純水を含む薬液使用量が1/10以下となること。併せて、ホモジニアス バブルの有する様々な特性を効果的に活用することで、洗浄工程全てを常温洗浄する技術を確立すること。

2 実施内容

(1) バブル粒径・濃度評価

1) 評価手法について

以下の方法で計測した。

①ホモジニアス バブルジェネレータの発生するバブルの定量的評価

レーザー静的散乱光理論による干涉縞方式でのバブル粒径とバブル濃度評価。バブル粒径と濃度はパーティクルセンサを使用して計測した。

(使用装置)パーティクルセンサ(ナノバブル仕様)、ゼータ電位計測装置、溶存水素計、水質チェッカ、比抵抗計、オゾンモニタ

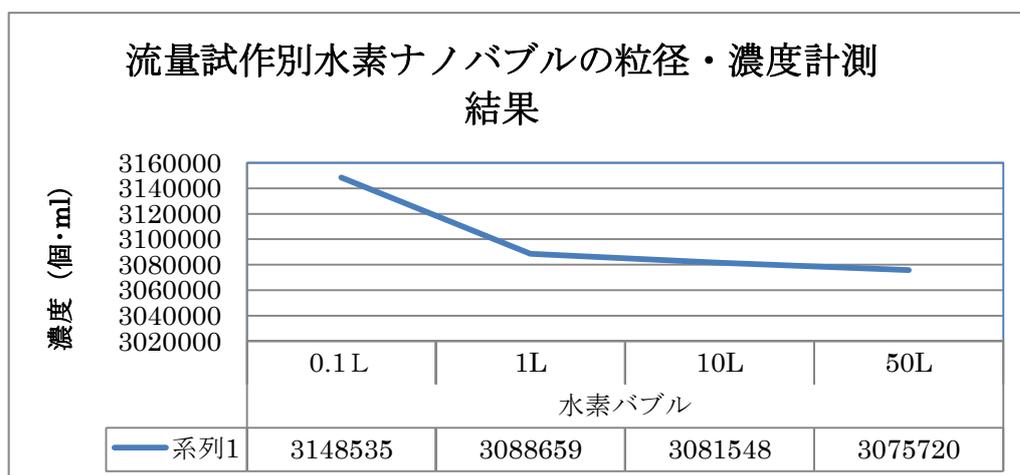
②評価結果

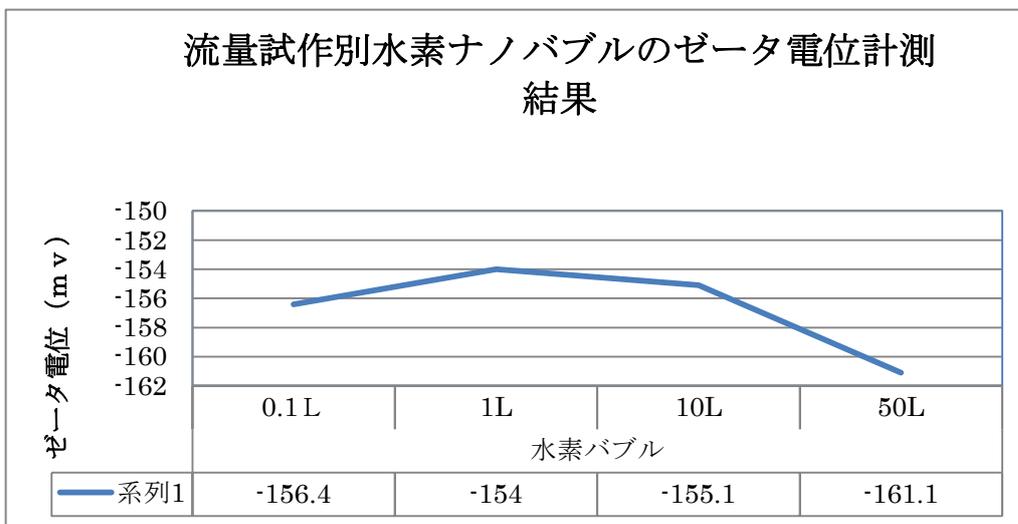
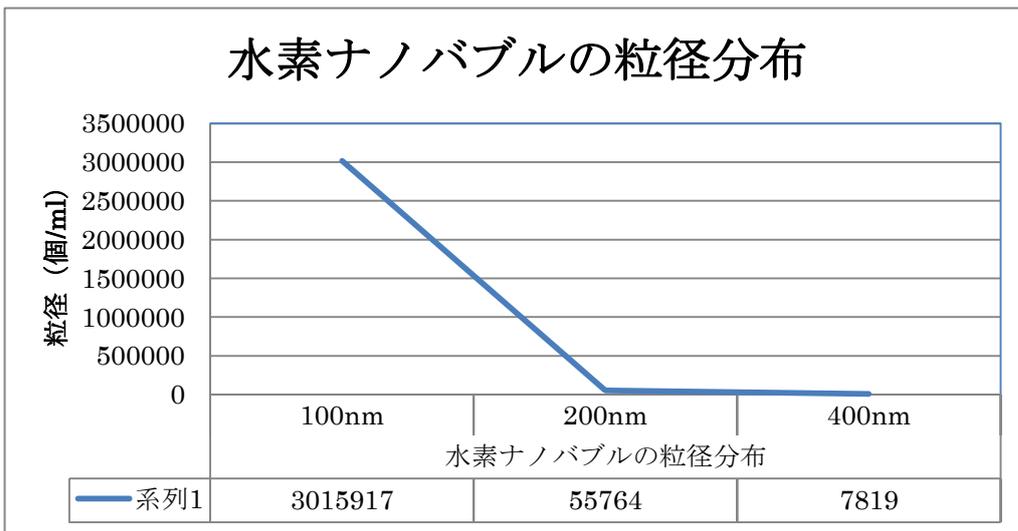
流量0.1L/Min、流量1L/Min、流量10L/Min、流量50L/Minのホモジニアス バブルジェネレータの各試作品を用いて生成した窒素ナノバブル、水素ナノバブル、酸素ナノバブル、オゾンナノバブルについて、バブルの粒径と濃度を、パーティクルセンサ(ナノバブル仕様)を用いて評価した。代表例として、水素ナノバブルとオゾンナノバブルの例を以下に示す。

(注)以下、パーティクルセンサ測定データの内、100nm についてのみ記載する。

流量試作別窒素ナノバブル、水素ナノバブル、酸素ナノバブル、オゾンナノバブルの粒径100nmでの濃度を測定し、目標とするバブル粒径、バブル濃度が達成できたかどうかを判定するために評価した。代表例として、水素ナノバブルとオゾンナノバブルの例を以下に示す。

i 水素ナノバブル調査(流量試作別水素ナノバブルの粒径100nm前後での測定結果)

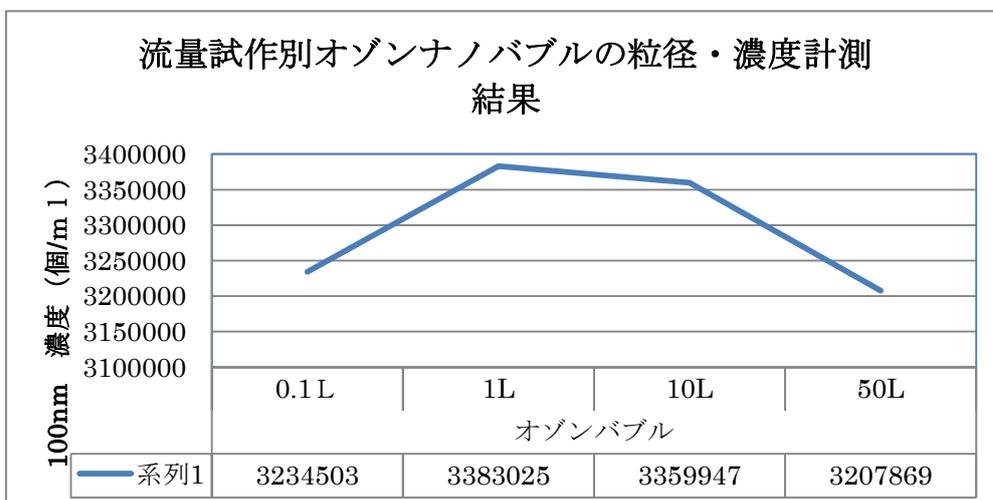


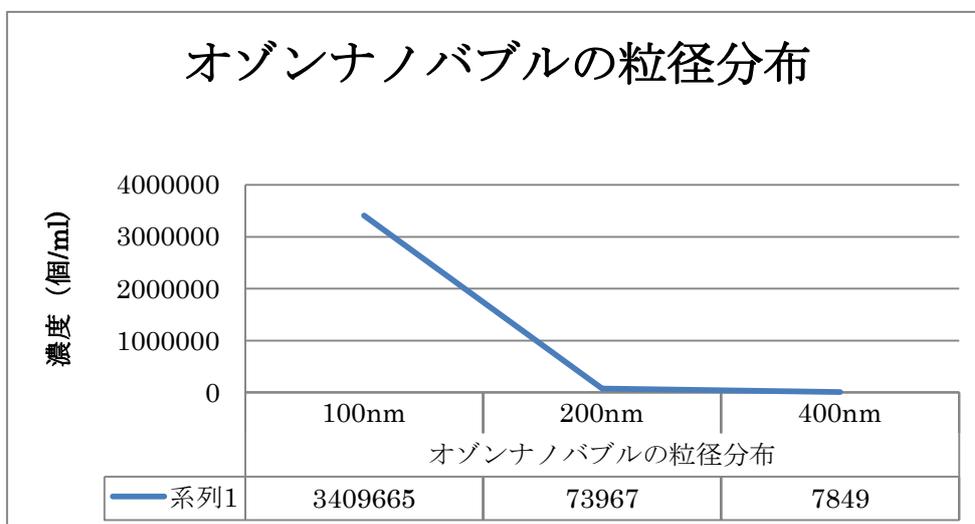
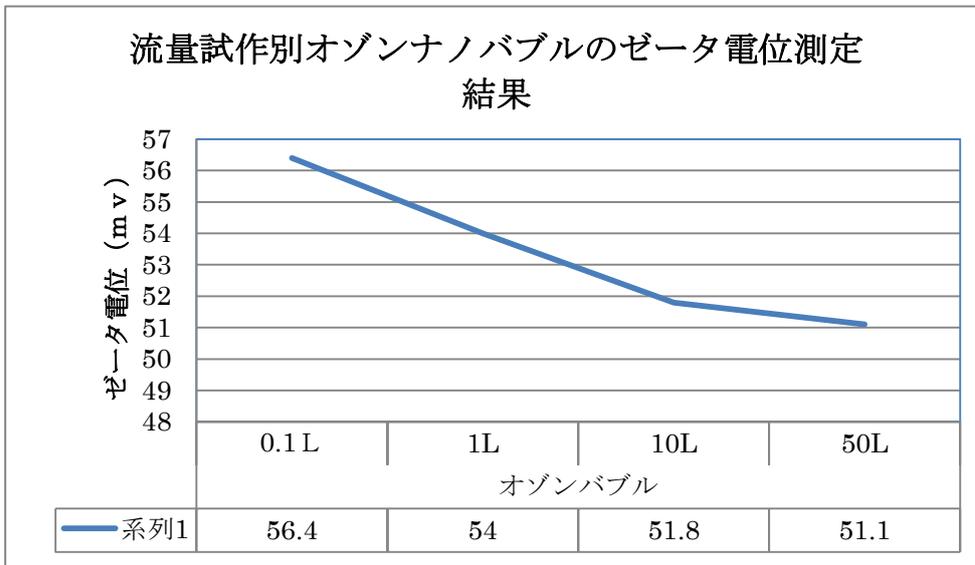


水素ナノバブルの代表例

| | | |
|--------|----|------------|
| バブル気体 | 水素 | |
| 比抵抗 | | 3.04 MΩ・cm |
| 溶存水素濃度 | | 1788 μg/L |
| | pH | 7.84 |
| 液温度 | °C | 25.36 |

ii オゾンナノバブル調査 (流量試作別オゾンナノバブルの粒径 100nm 前後での測定結果)





オゾンナノバブルの代表例

| | | |
|-------|------|------------|
| バブル気体 | オゾン | |
| 比抵抗 | | 2.85 MΩ・cm |
| オゾン濃度 | 発生濃度 | 3000 ppm |
| | 液濃度 | 50.45 ppm |
| | pH | 2.65 |
| 液温度 | °C | 25.76 |

③結果のまとめ

本測定結果を半導体洗浄装置搭載用途として川下製造業者より求められている流量 10L/min についてまとめると以下の結果となる。

この結果から、バブル粒径 100nm では、酸素バブルを除いていずれも 300 万個/ml を超えている。ゼータ電位的に見てもガスに特徴的な挙動を示している。

酸素バブルに於いては、純水溶存酸素 25.0°C の飽和溶存酸素量 8.11 とすると酸素ナノバブル水の方が 6.61 倍の DO 値 (溶存酸素値) を示すことがわかる。

又、超純水中に於ける飽和水素濃度 1.6ppm に対して、ナノバブル水素水の濃度は 1.788 の結果が得られており、1.117 倍の濃度が達成できている。

オゾン濃度もガス濃度 3000ppm に対して、50.45ppm を達成している。

| バブルの種類 | バブル粒径 100nm(個/ml) | ゼータ電位 (mv) | 溶存酸素 濃度 mg/L | 溶存水素 濃度 μg/L | オゾン 濃度 Ppm | 比抵抗 (MΩ-cm) | pH |
|----------|----------------------|---------------|--------------------|--------------------|------------------|----------------|------|
| 窒素ナノバブル | 307万個 | -51.7 | ———— | ———— | ———— | ———— | ———— |
| 水素ナノバブル | 308万個 | -155.1 | ———— | 1788 | ———— | 3.04 | 7.84 |
| 酸素ナノバブル | 285万個 | 11.8 | 53.65 | ———— | ———— | 2.75 | 5.34 |
| オゾンナノバブル | 335万個 | 51.8 | ———— | ———— | 50.45 | 2.85 | 2.65 |

④結果の考察

本流計計測に使用したパーティクルセンサ(ナノバブル仕様)は、P S L (polystyrene Latex)と言う標準粒子をパーティクルとし、その粒径と濃度を基本として校正されているものである。測定原理は、レイリー散乱理論に基づく、レーザー反射強度と投入P S L数との相関値で演算するものであって気泡バブルを直接同定するものではない。

ナノバブルの散乱強度をP S Lと比較した文献は、調査の結果、研究論文すらないというのが現状である。P S Lは球状ラテックスあるのに対して、100nm 近傍のバブルは透明の球体であり、中身はガス。これらを勘案して、P S Lとの散乱強度を10倍と設定した場合、3000万個/mlの濃度が達成されたものと推定できる。

これは、特にゼータ電位測定結果が極めて高かく安定値となっていることでも裏付けられている。一般に、超純水が支配的な水である場合、バブルの散在があってもゼータ電位はほとんど変化せず、ゼロ値を示すからである。

(2) P S L 吸着比較試験法

P S L 吸着試験法は、現行洗浄法として超純水浸漬洗浄と、窒素ガスナノバブル水での比較洗浄を実施した。その結果、下表に示すように、最悪値で超純水比 15.1%の吸着率であった。

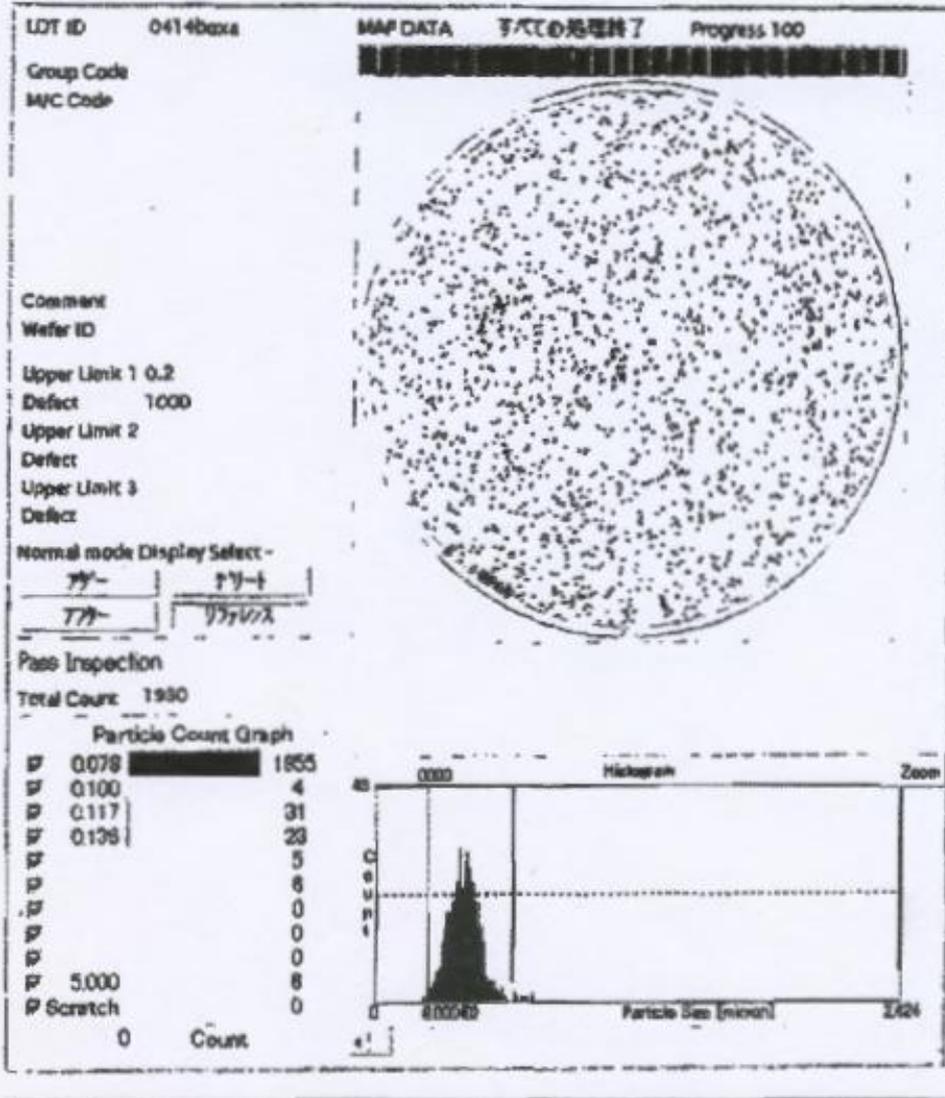
ホモジニアス バブルジェネレータを用いた洗浄度評価実験結果

| ホモジニアス バブルジェネレータ | 超純水での P S L 吸着量 | ホモジニアスナノバブル水 での吸着量 |
|---------------------|--------------------|-----------------------|
| 流量 0.1L/min 試作用品 | 601 | 91 (超純水比 15.1%) |
| 流量 1L/min 試作用品 | 15351 | 14 (超純水比 0.09%) |
| 流量 10L/min 試作用品 | 1930 | 17 (超純水比 0.88%) |
| 流量 50L/min 試作用品 | 663 | 1 (超純水比 0.15%) |

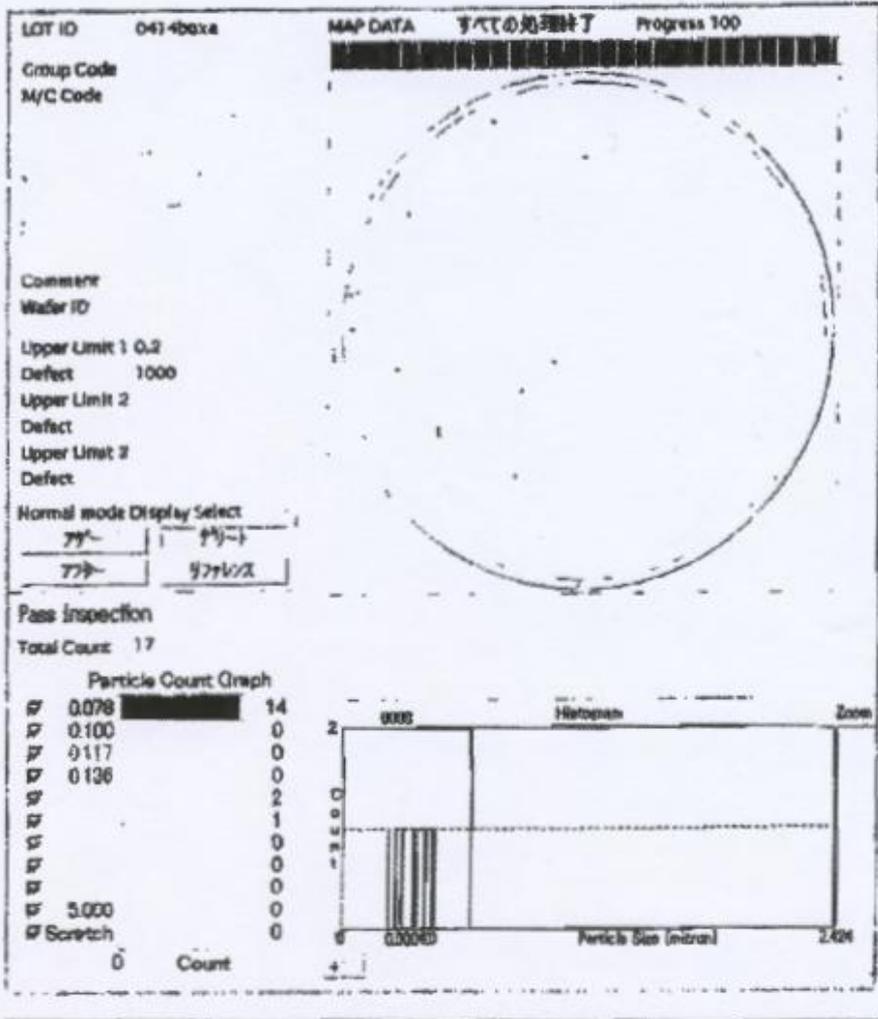
<評価試験条件>

- ①超純水 20L 中に P S L を 3000 個/ml の条件で 10ml 添加し、循環させた状態で超純水とホモジニアスナノバブル水での吸着状態を比較。
- ②循環時間：20 分間
- ③乾燥法：6 インチウエーハ用スピンドライヤを用いて乾燥。
- ④評価企業にて、ウエーハ表面異物検査装置にて検査し、比較。
- ⑤クリーンベンチに簡易クリーンブースを上部から覆って、ヘパフィルタ 3 台による簡易クリーンルームを仮設し評価。サンプル製作は全てクリーンベンチ内ダウンフロー中で実施。
- ⑥超純水製造装置を使用。

サンプル5
超純水
10L/Min品



サンプル6
Bubble水
10L/Min品



(3) 超純水を含む薬液使用量の低減効果について

現行洗浄法とホモジニアス バブル洗浄法を比較すると洗浄プロセス工程で下図のような薬液またはガスバブルを使用することとなる。

| 洗浄プロセス | 現状法 (RCA洗浄法) | 次世代エコ常温洗浄法 (ホモジニアス バブル洗浄法) |
|-----------|---|-------------------------------|
| レジスト剥離 | S P M (硫酸過水) | オゾンナノバブル |
| 微粒子除去 | A P M、S C - 1 (アンモニア過水) | 水素ナノバブル |
| 金属除去 | H P M、S C - 2 (塩酸過水) F P M (フッ酸過水) | オゾンナノバブル |
| 静電気耐電防止 | 炭酸バブル | CO ₂ ナノバブル不要 |
| ウォータマーク除去 | I P A 置換マランゴニ洗浄 | 高濃度ナノバブル洗浄のためウォータマーク発生せず。 |

現行法と次世代エコ常温洗浄法(ホモジニアス バブル洗浄法)による超純水薬液使用量を客先企業より提示された枚葉洗浄装置比較の場合で概算すると以下の超純水使用量となる。

10 L / Min × 5 (連続使用時間) × 3 (荒洗浄、本洗浄、仕上げ洗浄) × 4 工程 / 6000 L (現行洗浄法はこれだけ使用中の超純水を含む薬液を使用) = 1 / 10

以上から、超純水使用量は、1 / 10 以下を達成できるものと見なせる。

なお、常温エコ洗浄法では、硫酸過水、塩酸過水、アンモニア過水、フッ酸過水を全く使用せずガスナノバブルのみの洗浄となるため、これらを考慮すると、その薬液によるリンス洗浄が追加になることから薬液を含む使用量は1 / 20 以下～1 / 30 程度となる見込である。

また、現行洗浄法では、超純水によるウォータマーク除去(詳細は末尾に述べる)のため、I P A 置換マランゴニ洗浄法(後述する)が一般的に採用されているが、ホモジニアス バブル洗浄法は、バブルによる超純水流動帯電除電効果があり、帯電で水滴がウエーハ表面に吸着して珪酸塩を析出する現象が生じないため I P A 置換洗浄も不要となり、更なる超純水薬液使用量の削減が見込めるものと推定する。

(4) ホモジニアスナノバブル(微細均一高濃度化ナノバブル)によるその他の効果

ホモジニアスバブル洗浄技術は洗浄技術として、特に、以下の特殊な洗浄効果があることが、本研究により明らかになった。

- 1) 微細均一高濃度化ナノバブルの有するマイナス電荷とゼータ電位により、基本的にプラス電荷を有するパーティクルやバクテリア(超純水も流動を停止するとバクテリアが発生することは既知となっており、実はこれが超純水を流し続けなければならない川下製造業者にとって環境負荷の最も大きな要因となっている。)との微粒子間相互作用(静電気引力)により選択的吸着脱離洗浄効果が、特にオゾンナノバブル使用において得られること。
- 2) 微細均一高濃度化ナノバブルは、超純水のクラスタ(注)レベルでの流動帯電除電効果があり、半導体製造工程で超純水帯電がもたらす絶縁層劣化要因を防止することができ、現状洗浄法で使用されている CO₂ バブリング法(超純水に溶解し易い二酸化炭素ガスをバブル化することで、超純水の比抵抗を下げ、流動帯電を抑制する手法)による超純水の比抵抗低減法を必要としない。

(注) 水クラスタ(water cluster)とは、水分子が水素結合で結びついてできる集合体、すなわち水分子のクラスタのことを指す。

- 3) 半導体の立体構造化が進む中で益々高アスペクト比(注)となるトレンチ構造(注)へ、ナノバブルは微細クラスタで帯電をしていない(バブルの界面電位が水素基と水酸基に誘電分極して存在しているため)ためトレンチへ容易に入り込む結果、トレンチ構造最深部での選択的吸着洗浄も可能。
- 4) 細均一高濃度ナノバブルはバブルの寿命が大変長いため、その流動が停止してもバブルの有する洗浄殺菌効果のためバクテリアが発生しない。
- 5) 現行洗浄法でウォータマーク除去の目的で使用されている IPA(注)置換マランゴニ(注)洗浄法の適用が必要なく、ナノバブル洗浄でウォータマーク(注)が発生しない。

これらを実証検証していくことについて、上記半導体洗浄装置搭載評価を川下製造業者の、洗浄装置を手がける大手半導体製造装置メーカーと合意決定した。

(注) IPA: イソプロピルアルコール。水との置換効果が得られるため、ほとんど全ての洗浄工程に採用されているが発火点が低く危険。蒸気圧も高く、多量に吸引すると人体に危険。

ウォータマーク: 水分子とシリコンの反応でケイ酸塩ができ、これが半導体の歩留まりを低下させることが知られている。

アスペクト比: 縦横の比率のこと。

マランゴニ: マランゴニ対流のことで、流体表面の表面張力が不均質になることが原因で流体の流れが駆動される対流のことである

トレンチ構造: 半導体製造過程で形成される溝のこと。この溝中にパーティクルが残留すると製造不良となる。最先端超微細構造では特に洗浄工程での重要な課題である。

6) ホモジニアス バブル洗浄後と超純水洗浄後のパーティクルの状態比較結果

ホモジニアス バブル洗浄後では、パーティクルは単体分散しているのに対して、超純水洗浄後ではパーティクルは凝集することがTEM解析(注)で証明された。

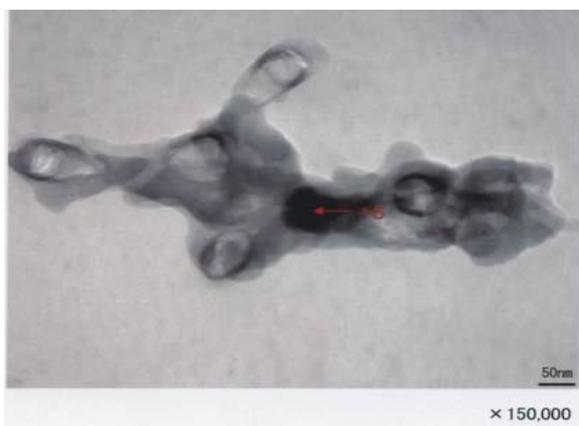
超純水は定義上比抵抗(注)が18.2MΩ以上であるのに対して、バブル含有水は比抵抗が大きく低下し、オゾンバブル、酸素バブルで最低値を示し、2.75MΩであった。従って、超純水洗浄時にはパーティクルが超純水流動帯電の影響で2次的に帯電するのに対して、高濃度ナノバブル水はバブル表面の水酸基、水素基が乖離した状態で分布する結果、比抵抗が大幅に低下し、超純水流動帯電を大幅に抑制したものと考えられる。

(注)TEM解析: 透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope)を用いた解析。nmサイズの元素の特定が可能。

比抵抗: 電気抵抗率の別称

パーティクルTEM 写真(フィルタトラップ法による)

現行洗浄法での液中パーティクルの顔



パーティクルが超純水流動帯電によって、凝集されている。クロスコンタミネーションを引き起こす要因となる。

クロスコンタミネーションとは、このパーティクルによって、その後の洗浄でのパーティクル汚染要因となることを言う。

ホモジニアス バブルでの液中パーティクルの顔



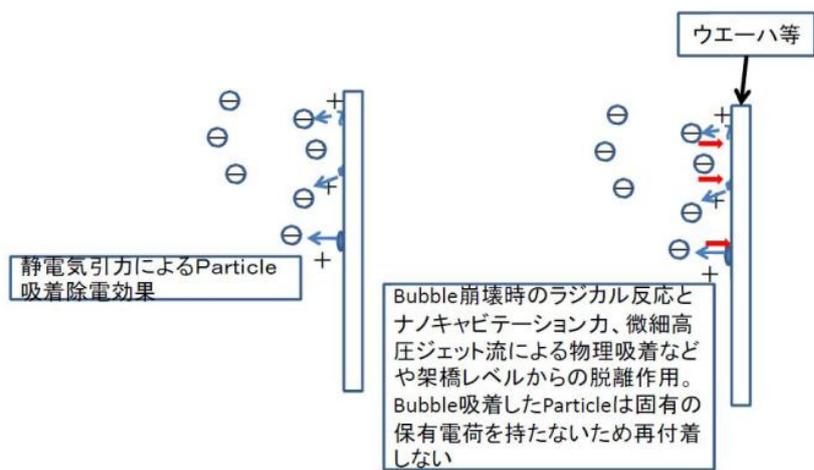
パーティクルが水酸基ラジカルで粉碎され微細化されている。
パーティクルが除電されているため、電荷を持たず、凝集されない

洗浄工程で発生するウォーターマークの写真(DHF(注)洗浄後や、洗浄後超純水+アルカリ系リンス洗浄で頻繁に発生するウォーターマーク)⇒半導体洗浄においては洗浄プロセス欠陥となり、歩留まりに大きく影響を与える。

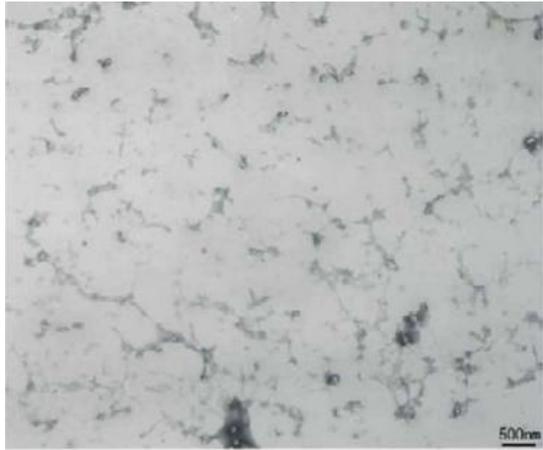
(注)DHF: フッ酸(HF)を純水で希釈した希フッ酸(DHF)を用いたシリコンウェーハなどの洗浄薬液。金属の除去効果が大きく、また自然酸化膜除去にも使われる。



バブルとパーティクル(ゴミ)との微粒子間相互作用による選択的吸着脱離洗浄の原理



超純水によるパーティクル帯電凝集写真

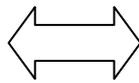


洗浄後の SEM 写真
 超純水の流動帯電によってパーティクルが帯電し、ウエーハ表面に吸着している状態を示す。
 パーティクル相互間は、帯電によってニードル状に繋がっている。
 倍率×15000

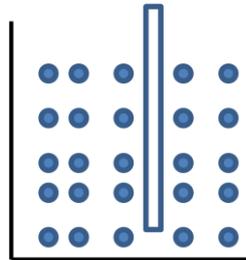
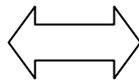
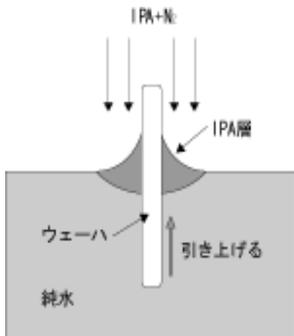
超純水流動耐電の現状
 フィルタトラップ法での確認

現行洗浄法(IPA 置換マランゴニ洗浄乾燥法)とホモジニアス バブル洗浄法の比較模式図

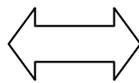
IPA 置換マランゴニ洗浄法



IPA 置換不要



水分子と IPA を置換させ、ウエーハ表面から水分子を除して、洗浄。IPA が可燃性、多量の吸気は、人体に危険。

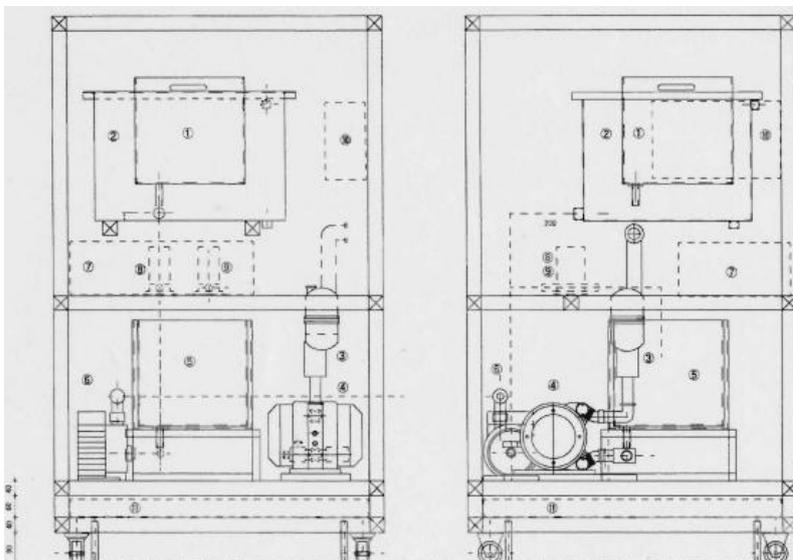


ホモジニアスバブルによる洗浄効果で、超純水のクラスタ微細化と除電効果により、水滴吸着が発生しないため、珪酸塩の析出がない。従って、ウォーターマーク発生せず。

川下製造業者評価用装置外観図(本研究成果物組込)

正面図

右側面図



第7章 全体総括

本プロジェクトの研究開発成果は以下のとおりである。

1 半導体適用材料の検討

オゾンバブルにも適用可能かつ川下業者が要求する設備装置の早期立ち上げのため、枯らし洗浄の必要がない PVDF 材料、テフロン材料の特性がパーティクル発塵や孔蝕のレベルでも技術データとして入手できた。

2 ホモジニアス バブルジェネレータ構成要素別検討

流量 0.1L/Min 用品、流量 1L/Min 用品、流量 10L/Min 用品、流量 50L/Min 用品全てほぼ同一条件でバブル粒径、濃度を達成できた。また、1 で材料適性が判明した PVDF 材料を使用してホモジニアス バブルジェネレータの微細気泡発生部を製作できる見通しが立った。また、マイクロバブルの超音波同時圧壊装置が開発できた。

3 コントロール部の開発

ホモジニアス バブルジェネレータの制御機能として、吐出開始直後から再現性の高い微細均一高濃度バブルを発生させる制御法を開発できた。

4 洗浄装置としてのバブル濃度向上対策

吐出量の変化にも追従可能な洗浄システムが確立できた。

5 評価

ホモジニアス ナノバブルの粒径、濃度をインラインで計測できる装置を検証できた。SEMI std で標準化されている P S L 吸着比較法が把握でき、洗浄技術評価に対応できた。

具体的数値目標であるバブル粒径 100nm 以下且つバブル濃度 1000 万個/m^l 以上を大幅に超える水準の数値を達成できた。

6 今後に向けての見通し

川下製造業者である大手半導体製造装置メーカーからの評価を受け、今後、同社と本開発装置を活用、または、その一部を改良して、洗浄装置搭載評価を実証する合意ができた。

以上

引用文献リスト

- P. 2 「日本の半導体産業の未来 No186-1」
株式会社リアイス 理工センター刊(山形大学教授 都田昌之論文より)
- P. 10 「オゾンパッシベーション技術資料 2003年2月5日 報告」
岩谷産業株式会社 技術部 滋賀技術センター 電子材料ガス部刊
- P. 10 「平成13年～15年度 省エネルギー型排水処理技術開発報告書」NEDO報告
- P. 11 “Release Behavior of Metal Ions from passivated Stainless Steel in Hot Ultrapure Water” (A.Miyake and T.Isagawa)
(1995年SPWC発表論文)
神鋼パンテック株式会社(現神鋼環境ソリューション株式会社)