



蒸気と水の混合噴流による洗浄技術の開発

Development of Cleaning Technique by Using Spray Mixed with Steam and Water

真田俊之*, 齋藤隆之**, 林田充司***, 斉藤輝夫***, 山瀬雅男***, 渡部正夫****

Toshiyuki SANADA, Takayuki SAITO, Atsushi HAYASHIDA,
Teruo SAITO, Masao YAMASE, Masao WATANABE

Abstract

A new surface cleaning technique for semiconductor manufacturing is proposed. Relatively low pressure steam (0.1 ~ 0.3 MPa) is mixed with purified water at upstream zone of nozzle body, and sprayed to Si wafer. Using this new technique, we are not only able to strip photo-resist without chemicals very quickly, but also able to clean a wafer surface, i.e., able to eliminate fine particles. In this report, we evaluate both the spray cleanness and the cleaning performance of this technique and discuss the cleaning mechanism.

概要

蒸気と水の混合噴流を用いた新しい洗浄技術を開発した。従来型の2流体ジェット洗浄に比較して低圧の蒸気に水を混合しノズルから噴射させることで洗浄を行う。この技術を用いることでウェハ表面のパーティクルやフォトレジストなどを、薬液を使用せずに取り除くことが可能である。本手法で作製した噴流のクリーン度や洗浄力について評価し、洗浄機構についての検討を行う。

Key Words : Steam-water Mixture, Spray, Cleaning Surface, Super-purified Water, Cavitation

1. 緒言

半導体製造プロセスにおいて、ウェハ表面の清浄化技術はデバイスの歩留り、信頼性を確保するうえで非常に重要である。そのため現在のULSI製造には、1枚当たり50~100回もの洗浄が繰り返される⁽¹⁾。現在一般的に使用されている洗浄方法は、RCA洗浄⁽²⁾を基に構成されている。RCA洗浄は過酸化水素水をベースとした薬液処理で、一例を示すと、SC1(またはAPM)と呼ばれるパーティクルや有機物を除去するNH₄OH/H₂O₂洗浄、SC2(またはHPM)と呼ばれる金属汚染除去のHCl/H₂O₂洗浄、SPMと呼ばれる有機物を酸化してフォトレジストなどを除去するH₂SO₄/H₂O₂洗浄などからなる。しかし、このRCA洗浄は基

本的に浸漬式であるため、将来型の大型口径ウェハでは大量の薬液が必要となること、さらにほとんどの工程が高温下で行われるため、蒸発による薬液組成変化が生じることなどの問題を有する。また、クロスコンタミネーションなどの報告⁽³⁾もあり、洗浄によって洗浄対象物が汚染される可能性もある。さらにこれらの薬液は、非常に強力な酸やアルカリであり、作業環境の安全性の確保や廃棄処理方法が問題視されており、地球環境および労働環境に負荷を与えない新しい洗浄装置が求められている。

本研究では、上記の問題の解決を目指した半導体製造工程向けの新しい洗浄技術を報告する。本洗浄技術は水蒸気と水を混合し、対象物に噴射することにより洗浄を行うものであり、一台でフォトレジスト除去からパーティクル除去までを可能とする

原稿受付日：2007年11月27日

* 静岡大学 工学部機械工学科 (〒432-8561 浜松市中区城北3-5-1)

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Shizuoka University (3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan)

** 静岡大学 創造科学技術大学院 環境・エネルギー専攻 (〒432-8561 静岡県浜松市城北3-5-1)

Department of Environment and Energy Systems, Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University (3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan)

*** アクアサイエンス(株) (〒226-0006 神奈川県横浜市緑区白川1-18-2 ジャーマンセンター)

Aqua Science Corporation (German Center, 1-18-2 Hakusan, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-0006, Japan)

**** 九州大学 大学院 工学研究院機械科学部門 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744)

Department of Mechanical Engineering Science, Faculty of Engineering, Kyushu University (744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan)

ものである。本技術は、薬液を使用しないこと、蒸気を使用していること、圧力が非常に低いこと (0.1~0.3 MPa 程度) などの点で特徴的であり、さらに環境負荷の点で他技術より優れている。本論文では、噴流の清浄度の評価や洗浄力について評価し、洗浄機構について検討を行う。

2. 実験装置および方法

Fig.1 に本装置の概要を示す。本洗浄装置は、電気加熱により超純水から清浄な蒸気を生成し、ノズル入口部にて超純水と混合し、対象物に噴射するものである。ノズル入口での蒸気圧力 p は 0.1~0.3 MPa と低圧であるのが特徴である。また混入する純水の流量 q は 100~500 mL/min 程度である。ノズル出口より 10 mm 程度の位置にウェハを設置し洗浄を行う。なお使用したノズル開口径は 3.8 mm である。

まず洗浄装置としての基本性能について検討した。清浄な蒸気を生成するため、蒸気発生機の改良を行い、金属汚染の程度を ICP 質量分析装置 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) を用いて調査した。また洗浄済みのシリコンウェハに対して、本技術を用いて処理した前後のパーティクル汚染の程度を、パーティクルカウンタ (KLA-Tencor SP1) を用いて評価した。次

に、洗浄性能の評価を行った。洗浄力の指標として、パーティクル除去性能 (PRF: Particle Removal Efficiency) を用いた。また、対象物表面へのダメージを把握するため、ひずみゲージを用いて噴流による荷重を評価し、比較のため空気と水の混合噴流による結果との比較を行った。Fig.2 に荷重評価を行った装置を示す。

また、洗浄機構について以下のように検討した。まず、噴射している噴霧液滴の液滴径、速度の計測を、PDA (Phase Doppler Anemometry, TSI 社 PDPA 1-component system) を用いて行った。次に実際にフォトレジストが剥離する様子を高速カメラにより観察した。実際の基板上での剥離観察は非常に困難なため、石英板 (SiO₂) の上にフォトレジストを塗布し、背面より撮影を行った。以上の実験結果より、本技術の洗浄メカニズムのモデルを提案する。

3. 実験結果および考察

3.1 基本洗浄特性

まず洗浄装置の清浄度について述べる。現状で市販されている蒸気発生装置は各種の金属が使用されており、金属汚染の可能性があるため半導体産業には直接利用できない。そのため、

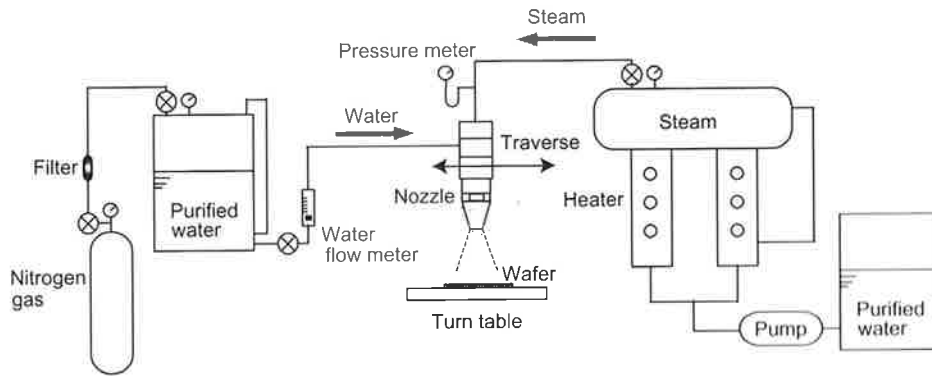


Fig.1 Schematic of experimental setup.

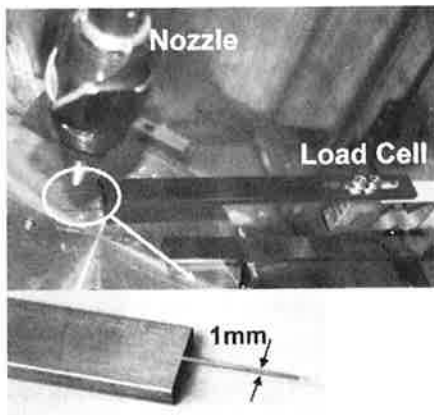


Fig.2 Pressure measurement apparatus.

Table 1 Metal contamination on 8" Si Wafer of steam generator.

Element	Before	After
Fe	$2.1 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Cr	$2.5 \times 10^{+10}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Ni	$1.5 \times 10^{+10}$	$< 4.0 \times 10^{+09}$
Cu	$8.0 \times 10^{+09}$	$< 3.0 \times 10^{+09}$
Na	$3.9 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
K	$1.9 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Ca	$1.1 \times 10^{+12}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Mg	$1.3 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Zn	$9.2 \times 10^{+10}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Al	$4.6 \times 10^{+11}$	$< 6.0 \times 10^{+09}$
Ti	$2.6 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$

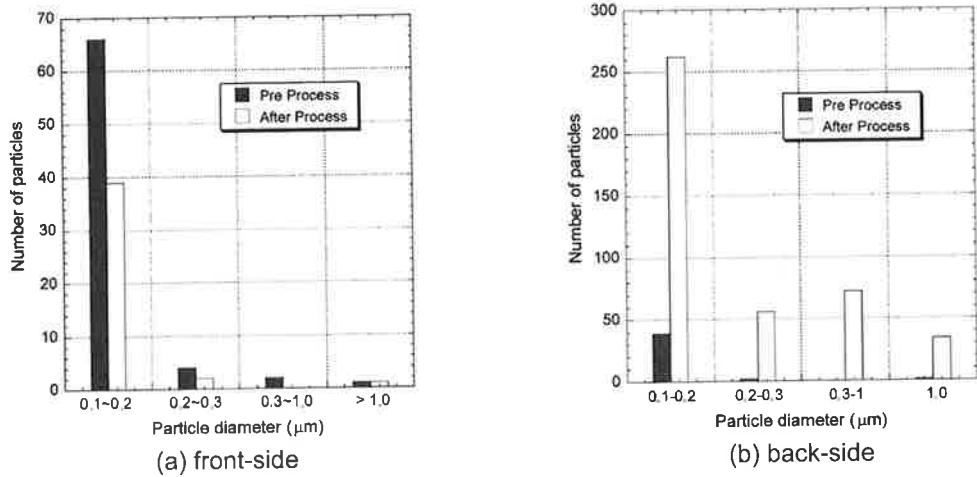


Fig.3 Particle number distribution.

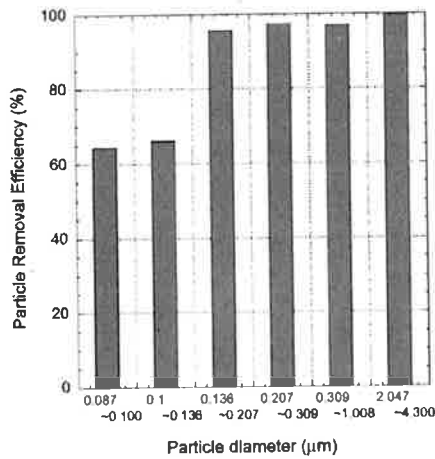


Fig.4 Particle removal efficiency.

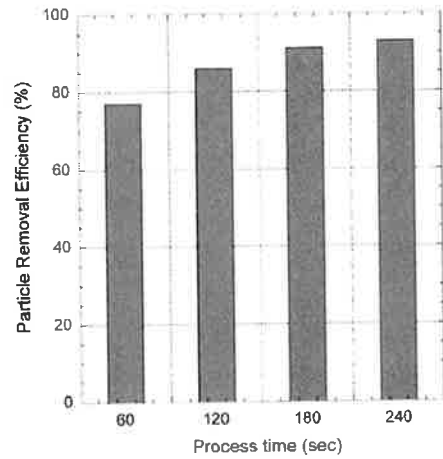


Fig.5 Effects of process time on PRE.

本洗浄装置ではテフロンなどの非金属材料を利用することで金属汚染の危険性の低下を図った。通常の蒸気発生機で超純水から生成した蒸気 (before) と本装置で生成した蒸気 (after) をそれぞれシリコンウェハ上に噴射し、その後、ウェハ上の金属元素を分析した結果を Table 1 に示す。表に示すように、計測機器の測定精度内で、ごく微量の金属しか検出できず、本手法による金属汚染の可能性は低いことが示された。次に、洗浄済みのシリコンウェハに対し、本手法を用いて洗浄を行い、洗浄前後のパーティクル数について検討を行った。洗浄前後の表面 (洗浄面) および裏面のパーティクル数について Fig.3 に示す。Fig.3 (a) に示す表面においては、洗浄によるパーティクル数の増加は認められない。さらに、洗浄機能があるために、パーティクル数が 40% 程度減少している。以上のことから蒸気による汚染はないことが示された。なお Fig.3 (b) に示す、洗浄を行っていない裏面においては、処理後にパーティクル数の増加が観察された。

次に、洗浄性能について述べる。まず、さまざまな粒子径をも

つラテックスパーティクルをウェハに塗布し、その洗浄効果を評価した。なお蒸気圧力、水流量はそれぞれ $p = 0.2$ MPa, $q = 300$ mL/min と設定した。各粒子径における粒子除去率の違いを Fig.4 に示す。パーティクル径が 130 nm 以上であれば、いずれも 95% 以上の高い粒子除去性能を示す。一方、100 nm 程度のパーティクルでは 60% 程度の除去率となる。そのためこの 100 nm スケールのパーティクルに対し、洗浄時間を増加させその影響を調べた。その結果を Fig.5 に示す。図に示すように、洗浄時間を増加させることでパーティクル除去率が増加することがわかる。以上のように本手法は 100 nm スケールのパーティクルも除去できる性能を有することがわかった。またほかの洗浄の一例として、CPM 洗浄後のパーティクルや研磨材などの除去やフォトレジストの除去も可能である。Fig.6 に洗浄前後の顕微鏡写真を示す。図に示すように、本装置を用いることで非常に小さいスケールの不純物やフォトレジストを、薬液を使用せずに除去することが可能である。

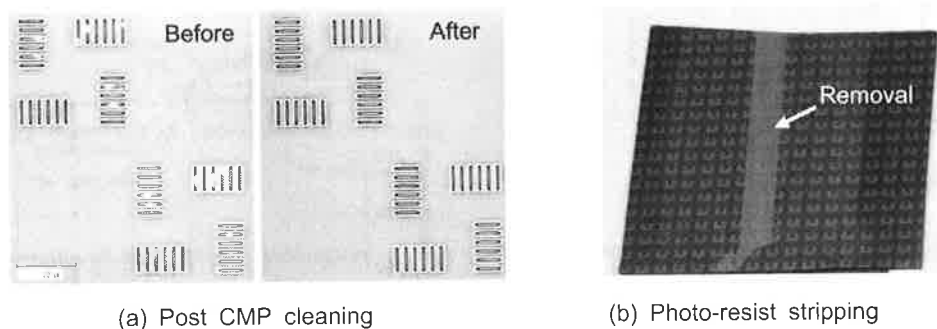


Fig.6 Examples of cleaning.

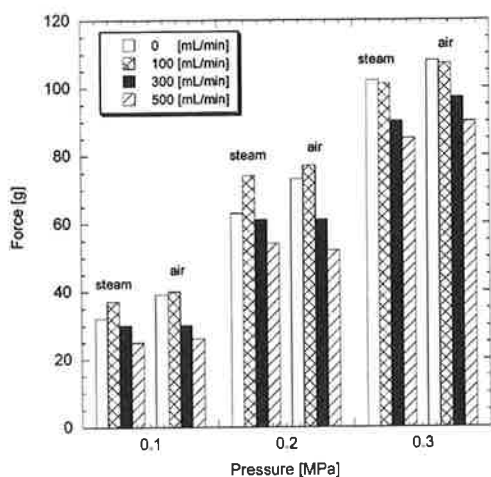


Fig.7 Load by mixture.



Fig.8 Snapshot of steam-water mixture.

近年、パターンの微細化、高アスペクト化などに伴い、対象物へのダメージが問題となっている。そのため、本手法による対象物へのダメージを把握するために、噴流が対象物へ及ぼす荷重評価を行った。なお、比較のため同じ圧力および水流量の空気と水の混合噴流でも実験を行い、比較した。Fig.7に結果を示す。本洗浄装置で用いる噴流は低圧であるために非常に小さな荷重しか加わらないこと、また蒸気と水の混合噴流と空気と水の混合噴流とでは結果に有意な差が生じないこと、さらに、水を付加しても最大でも15%程度しか荷重は増加せず、多くの場合荷重が減少することがFig.7よりわかる。以上の実験結果より、本洗浄装置で用いる圧力は従来型の2流体ジェットに比べて非常に低いため、対象物へ与えるダメージは軽減できることがわかる。

3.2 洗浄機構の検討

前節で示したように、本洗浄装置では、比較的低圧の蒸気を用いることで洗浄が可能である。しかし、同程度の圧力の空気と水の混合噴流を使用しても同様の傾向は得られない。そのため、本節では洗浄機構について検討を行う。

本洗浄装置における噴流の様子をFig.8に示す。Fig.8に示すように、噴流は非常に細かい液滴からなる。また液滴速度は非常に高速で、通常の高速度ビデオカメラでは速度を求めることは困難であった。そのため、本手法で使用している噴流の液滴速度および径をPDAにより計測した。なお比較のため空気と水の混合噴流についても計測を行った。測定は、 $p=0.1$ MPaで、液流量を100～500 mL/minの範囲で変化させた。結果をFig.9に示す。Fig.9(a)に示される液滴径は、15～30 μm 程度であり、液流量の増加とともに液滴径も増加する。また蒸気と水の混合噴流と、空気と水の混合噴流との間に大差はない。Fig.9(b)に示す液滴速度についても、蒸気と水の混合噴流、空気と水の混合噴流との間に大差はなく、水流量増加に伴い液滴速度は減少する。液滴速度は150～300 m/s程度である。なお空気と水の混合噴流の場合には、ノズルからの距離が遠くなるにつれて液滴速度は減少したが、蒸気と水の混合噴流の場合では、ノズルからの距離 $h=10$ mmにおいて液滴速度が最大となった。蒸気と水の混合噴流は空気と水の混合噴流と比較して液滴径、速度に大差ないにもかかわらず、洗浄力は大きく異なることが、これらの

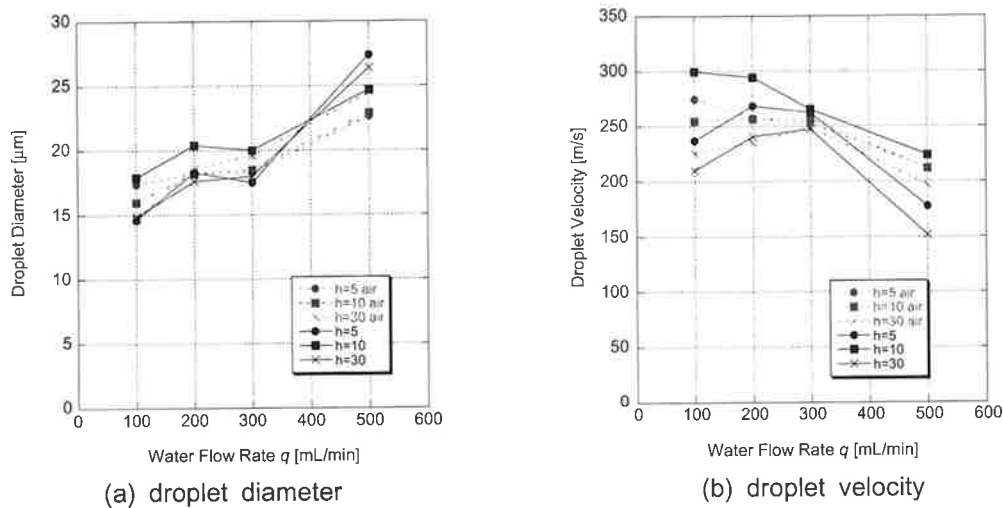


Fig.9 Droplet diameter and velocity ($p=0.1$ MPa).



Fig.10 Visualization of resist stripping process ($\Delta t=0.1$ sec).

実験で示された。

次に、この洗浄力は物理力によるのか、それともほかの作用によるものなのかを確かめるため、フォトレジストの剝離観察を行った。石英ウェハ上にフォトレジストを塗布し、蒸気と水の混合噴流でフォトレジストが剝離する様子を高速で観察した結果を Fig.10 に示す。このとき $p=0.1$ MPa, $q=300$ mL/min と設定した。まず噴流が照射されたレジストにおいて数箇所が剝離した。その後、その領域が広がりながら剝離していく様子が観察された。また噴流がウェハに噴射されてから短時間でレジストの剝離にいたった。通常のフォトレジスト剝離は、薬品やプラズマにより分解しながら行うために、表面より徐々に剝離を行うが、本手法においては、その厚さを保ったまま界面から剝離した。また化学的作用により剝離させる場合の剝離の時間スケールは、本手法の剝離時間に比べて大きく異なる。そのため本洗浄装置では物理力を主体として洗浄を行うものであると考えられる。

3.3 洗浄メカニズムのモデルの提案

前節までの実験事実を踏まえて、現在われわれが考えている洗浄メカニズムについて述べる。蒸気と水の混合噴流が空気と水の混合噴流と比較して異なる点として、まず液滴の温度が挙げられる。高速な液滴が固体壁面に衝突した際には、その液

滴内に衝撃波が発生すること、さらにその衝撃波が液滴上部まで達すると、自由界面で反射して膨張波が生成することが知られている^{(4),(5)}。また、その膨張波によって液滴内にキャビテーションが発生する可能性があることが実験的にも確認されている^{(6),(7)}。さらに、キャビテーションによる壊食は温度依存性を有し、最適温度が存在することも報告されている⁽⁸⁾。このことを考慮すると、高温の液滴が形成される蒸気と水の混合噴流の場合には空気と水の場合に比べてキャビテーションが発生しやすく、洗浄効果が現れたのではないかと考える。また周囲が蒸気雰囲気であるために、液滴内部に捕捉された蒸気気泡などは、液滴衝突時やキャビテーション崩壊時に生じる衝撃波により、容易に崩壊する可能性がある。そのため、マイクロジェットなどが発生し洗浄に寄与すると考える。以上のことを示したものが Fig.11 である。

また、蒸気と水の混合噴流の特異な点として、凝縮の効果が考えられる。PDAによる液滴速度計測において計測されたように、蒸気と水の混合噴流の場合には、ノズルからのある一定位置において、速度の最大値が観察された。これは凝縮の効果によるものではないかと考察する。通常の噴流において液滴は、その周囲の気流に流されているために、気流の最大速度の箇所

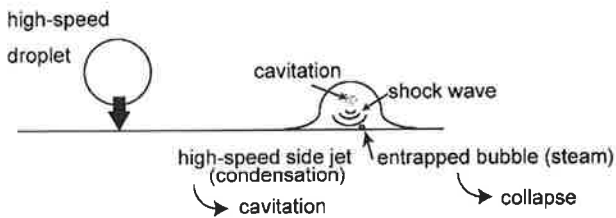


Fig.11 Schematic of shock wave generation.

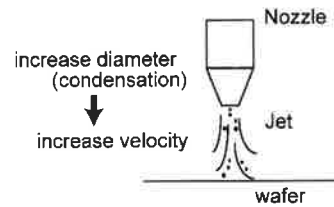


Fig.12 Schematic of condensation effects.

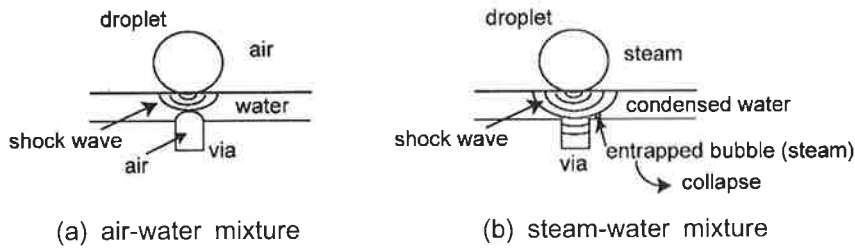


Fig.13 Schematic of differences between steam-water and air-water mixture.

その液滴速度も最大となる場合が多い。ところが蒸気と水の混合噴流の場合、液滴速度は周囲の速度分布だけでなく周囲の温度・圧力にも影響され、凝縮しながら径が増大し、慣性力の影響でノズルから一定位置において最大値が観察されたのではないかと考える。またこの現象は壁面に衝突する際にも発揮され、通常よどみ点となる壁面上では圧力、温度が上昇するために液滴の速度も大きく減少するが、蒸気と水の噴流の場合、液滴が凝縮するために、比較的高速を保ったまま壁面に衝突する可能性がある。この凝縮の効果をFig.12に示す。さらに凝縮の効果は洗浄対象物にも現れると考える。表面に非常に微細なパターン溝がある場合、通常表面張力によって溝は完全に濡れない。そうなると溝の中にあるパーティクルなどはいくら液滴を衝突させても取ることはできない。一方蒸気は表面で凝縮するため、細かな溝も完全に濡らすことができ、そこに液滴が衝突すれば、その衝撃波などでパーティクルを取ることが可能である⁹⁾。また捕捉された蒸気気泡なども簡単に崩壊させることができる。このようなモデルの概略を示したものがFig.13である。本洗浄装置では「温度」と「凝縮」の効果を利用していると考えられるが、以上で述べたモデルは現時点では実験結果を説明するために構築した仮説であり、今後実験および数値解析によって、より詳細な研究を行う予定である。

4. 結 言

蒸気と水の混合噴流を用いた洗浄装置の開発を行い、洗浄性能やメカニズムの検討を行った。液滴径や液滴速度に大差はない2流体の混合噴流であっても、液滴温度が高温であり、また蒸気雰囲気であることにより表面に与える効果は異なり、洗浄

効果を有すること。この洗浄効果は機械的作用によるものであることを明らかにした。本手法の洗浄機構として、温度と凝縮の効果を利用した新しいモデルを提案した。

謝 辞

PDAの測定において、(株)共立合金製作所 (EVERLOY) 柏原工場、高速撮影において(株)フォトロンとの協力を得た。また本研究の一部はNEDO平成18年度産業技術研究助成事業による助成を受けた。ここに記して謝意を示す。

参考文献

- (1) 大見忠弘, 半導体製造プロセスと材料, シーエムシー出版 (2005).
- (2) W. Kern and D. A. Puotinen, Clean Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology, RCA Review 31, pp.187-206 (1970).
- (3) 服部 毅, シリコンウエーハ表面のクリーン化技術, リアライズ社 (1995).
- (4) M. Rein, Phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces, Fluid Dynamics Research 12, pp.61-93 (1993).
- (5) K. K. Haller, Y. Ventikos and D. Poulidakos, Computational study of high-speed liquid droplet impact, Journal of Applied Physics, 92-5, pp.2821-2828 (2002).
- (6) J. H. Brunton and M. C. Rochester, Erosion of Solid Surfaces by the Impact of Liquid Drops, Treatise on Material Science and Technology 16 Academic Press, pp.185-248 (1979).
- (7) M. Rein, Drop-Surface Interactions, Springer Wien New York (2002).
- (8) 加藤洋治, キャビテーション, 槇書店 (1999).
- (9) J. M. Lee and K. G. Watkins, Removal of small particles on silicon wafer by laser-induced airborne plasma shock waves, Journal of Applied Physics 89-11, pp.6496-6500 (2001).

執筆者紹介



真田俊之 Toshiyuki SANADA
静岡大学工学部機械工学科 助教
専門分野：流体工学
2005年 九州大学大学院工学府機械科学専攻 修了。
同年 九州大学大学院工学研究院機械科学部門 助
手。2007年より現職。博士(工学)



齊藤輝夫 Teruo SAITO
アクアサイエンス(株) 開発技術部 部長
専門分野：機械工学
1969年 関東短期大学機械工学科卒業。1970年 日
電バリアン(株) 入社。1985年 アプライドマテリア
ルズ 入社。1998年 ラムリサーチ(株) 入社。2002
年 (株)PWSJ 入社。2003年 三井造船(株) 先進機械シ
ステム 嘱託。2006年 アクアサイエンス(株) 入社。



齋藤隆之 Takayuki SAITO
静岡大学創造科学技術大学院 教授
専門分野：環境工学, 流体工学
1978年 東北大学工学部卒業。同年 通商産業省工
業技術院資源環境技術総合研究所 研究員。主任
研究官, 室長を経て2000年より現職。博士(工学)



山瀬雅男 Masao YAMASE
アクアサイエンス(株) 開発技術部 部長
専門分野：電気・電子・高周波工学
1974年 関東学院大学工学部電気工学科卒業。同
年 日電バリアン(株)入社。1980年 アプライドマテ
リアルズ入社。1998年 テル・バリアン(株)入社。
2000年 ラムリサーチ(株)入社。2003年 アクアサイ
エンス(株)入社。



林田充司 Atsushi HAYASHIDA
アクアサイエンス(株) 開発技術部 課長
専門分野：分析化学 電気化学 物理化学
1992年 長岡技術科学大学大学院工学研究科修士
課程材料開発工学専攻修了。同年 (株)神戸製鋼所
入社。2001年 イーケーシー・テクノロジー(株) 入
社。2006年 アクアサイエンス(株) 入社。工学修士



渡部正夫 Masao WATANABE
九州大学大学院工学研究院機械科学部門 准教授
専門分野：流体工学
1995年 The Johns Hopkins 大学機械工学科博士課
程修了。同年 九州大学工学部機械工学科助教授。
Ph.D.