小特集 I. 表面処理における機能水の未来を探る(2)

地球にやさしい機能水洗浄技術
—半導体・液晶パネル製造における適用を中心として—

今 岡 孝 之*, 山 中 弘 次*

Redox-Ultrapure Water Cleaning for LSI/LCD Manufacturing

Takashi IMAOKA* and Koji YAMANAKA

Key Words : Ozone Dissolved Water, Hydrogen Dissolved Water, Wet Cleaning Process

半導体・液晶パネル製造の洗浄プロセスの環境への負荷低減を可能にする機能水洗浄技術について解説する。機能水としてオゾン水、水素水があり、前者は金属・有機物除去、後者は微粒子除去に効果を発揮する。

とその特徴、および洗浄効果について紹介する。

1. はじめに

環境保護意識の高まりと製造コスト低減の必要性から、LSI 製造、LCD 製造、シリコンウェハー製造など、エレクトロニクス分野でのウェット洗浄プロセスにおける、洗浄薬品およびリンス用超純水使用量の削減が強く求められている。機能水は、超純水にガス(オゾン、塩素、酸素、水素)を溶解して、酸化性/還元性を持たせ、あるいはこのガス溶解水にさらに微量の酸/アルカリを添加して pH を調整した「洗浄能力の高い水」であり、従来の洗浄薬液に比べて、薬品使用量やリンス用超純水使用量を大幅に削減できることから、すでに多くの製造ラインで実用に供されている。

表 1 に当社における洗浄用機能水開発の経緯を示す。我々は、1993 年に電解水による洗浄効果を見出して機能水洗浄技術の開発に着手し¹⁾、以後、1994 年にはガス溶解方式による機能水製造を加え、機能水の製造方法と応用技術の拡大に努めてきた^{2)~13)}。本稿では、機能水の各種製造方法

2. 機能水とは…

上述のように機能水とは、超純水にガスを溶解して、酸化性/還元性を持たせ、あるいはこのガス溶解水に微量の酸/アルカリを添加して pH を調整した「洗浄能力の高い水」であり、従来の洗浄薬液に比べて、薬品使用量やリンス用超純水使用量を大幅に削減できるものである。

図 1 に機能水の pH、酸化還元電位(ORP : Oxidation Reduction Potential)の範囲とその典型的洗浄効果を示す。機能水製造方法には、大き

表 1 機能水開発の経緯

1993 年 5 月	電解水によるシリコンウェハー洗浄効果の最初の発表 ¹⁾
8 月	超クリーン電解水製造装置 試作 1 号
1994 年 8 月	ガス溶解機能水 開発開始
11 月	超クリーン電解水製造装置「酸還元 I 型」販売開始
1995 年 5 月	ガス溶解機能水製造装置 試作 1 号
1996 年	機能水デモ機評価 活発化
1997 年 10 月	オゾン水/水素水製造装置「酸還元 II 型」(ガス溶解タイプ) 販売開始
1998 年 3 月	水素水製造装置「酸還元 H 型」(ガス溶解タイプ) 販売開始

*オルガノ(株) (〒335-0015 埼玉県戸田市川岸 1-4-9)
Organo Corporation (1-4-9, Kawagishi, Toda-shi, Saitama 335-0015)

く分けて電解水方式とガス溶解水方式があるが、いずれの方法によっても、pH 中性～酸性でかつ酸化性の機能水、および pH 中性～アルカリ性でかつ還元性の機能水を製造供給することができる。酸化性の機能水は、金属除去^{1),3),5)}、有機物除去、リンス効果^{7),9)}などの洗浄効果をもち、還元性の機能水は、主として微粒子除去^{2),4),8),12),13)}に利用される。機能水の洗浄力の主要因となっている酸化性または還元性を与えているのは各種ガスであ

	洗浄効果	電解水	ガス溶解水
A	金属除去／有機物除去	酸添加アノード水	酸添加オゾン水
B	有機物除去	—	オゾン水
B'	リンス効果	超純水アノード水	—
C	微粒子除去	アルカリ添加カソード水	アルカリ添加水素水
D	微粒子除去	超純水カソード水	水素水

図1 機能水の pH, ORP と主な洗浄効果

り、これらは洗浄後に排水となったとき容易に系外に抜けるので、実質的な排水負荷とはならない。また、必要に応じて添加される酸/アルカリも通常 ppm レベル以下であり、従来の洗浄薬液が%オーダーの薬品を含有しているのに比べれば、1/100 以下の薬品含有量である。よって、機能水の導入により、薬品使用量、廃棄物排出量はもとより、水回収再利用率の向上、濃厚薬品使用量減によるリンス用超純水使用量の削減、リンス時間の大幅短縮、洗浄プロセスのスループット向上が可能である。

表2に機能水中の不純物濃度を示した。電解水方式とガス溶解水方式、いずれの方法によっても、製造される機能水中の不純物は、超純水中のそれと同等に ppt レベルで定量下限値以下であり、極めて高いクリーン度を示している。この機能水の超純水に匹敵する高いクリーン度は、機能水が含有する薬品濃度が従来の洗浄薬液に比較して極めて低いこと、および機能水製造装置部材の徹底したクリーン化によって達成されている。このように高いクリーン度を有する機能水は、原子レベルでの清浄性が求められるエレクトロニクス分野においても、安心してウェット洗浄に適用することができる。

表2 機能水のクリーン度

	超純水	電 解 水		ガス溶解水		分析方法
		カソード水	アノード水	水素水	オゾン水	
Na	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	FLAAS
K	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	FLAAS
Ca	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	FLAAS
Mg	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	FLAAS
Fe	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	FLAAS
Mn	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	FLAAS
Cu	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	FLAAS
Zn	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	FLAAS
Pb	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	FLAAS
Cd	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	FLAAS
Al	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	FLAAS
Ni	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	FLAAS
Cr	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	FLAAS
SiO ₂	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	IC(as Si)

単位 : ppb
FLAAS : 原子吸光法
IC : イオンクロマトグラフィー法

3. 機能水製造方法

機能水製造方法は3種類あり、それぞれ特徴がある。洗浄の目的・規模に応じて最適な方法を選択することができる。図2に各種機能水製造法の概念図を示す。

3種類の機能水製造方法とは、まず、(a)電解水：超純水を電解し電解水をユースポイントに供給する方法、次に(b)ガス溶解水：水電解でオゾンガスと水素ガスを同時に製造し、これらのガスを各々ガス溶解モジュールを介して超純水に溶解させ、オゾン水、水素水の両方を供給する方法、さらに(c)水素水：(b)においてオゾンガスを製造せず、水素水供給のみに特化させて低価格化を実現した方法、である。すべての方法において、必要に応じて酸/アルカリを添加し、機能水のpHをコントロールすることができる。

電解水方式とガス溶解水方式の機能水の特徴と効果を、表3にまとめた。

ガス溶解方式の特徴は、大規模装置に適していることである。電解水方式では、処理水量の増加に比例して多くの電解セルを必要とする。これに対して、ガス溶解方式では、処理水量に比例するのはガス溶解モジュールの規模であるが、このガス溶解モジュールはもともとガス溶解効率が高く、数10m³/hクラスの装置であっても、装置全体をコンパクトに安価に製作することができる。

電解水方式の特徴は、アノード水の水質とその応用にある。ガス溶解方式におけるオゾン水が、

文字通り ppm オーダーのオゾンを溶解した水であり、高い酸化還元電位を持つのにに対し(図1のB)、電解アノード水中のオゾンはわずかであり、オゾン水と比較してやや低い酸化還元電位を示す(図1のB')。たとえば、ある種の金属膜が露出している基板表面を洗浄するような場合に、オゾン水では表面にダメージを与えるが、アノード水ではダメージ無く洗浄できる場合がある。また、

(a) 電解水製造装置：「酸還元Ⅰ型」

(b) ガス溶解水（オゾン水／水素水）製造装置：「酸還元Ⅱ型」

(c) ガス溶解水（水素水）製造装置：「酸還元H型」

図2 各種機能水製造装置の概念図

表3 機能水の特徴と効果

機能水製造装置	電解水				ガス溶解水			
	酸還元Ⅰ				酸還元Ⅱ型/H 型			
	カソード水		アノード		H2水		O3水	
洗浄液	中性	アルカリ性	中性	酸性	中性	アルカリ性	中性	酸性
	○	◎			○	◎		
微粒子除去	○	◎			○	◎		
微粒子再付着防止								
金属除去			○	◎			○	◎
有機物除去				◎			◎	◎
自然酸化膜成長防止	◎	◎			◎	◎		
主な用途	・小流量用途(～20 L/min)				・大流量用途(10 L/min)			

塩酸を加えて pH を酸性とする場合、オゾン水もアノード水も双方とも pH 酸性で強酸化性の機能水となる。後述のように双方とも優れた金属除去効果を示すが、金属除去に必須である強酸化性をこれらの機能水に与えている主要な物質は異なっている。酸化性の主要因は、オゾン水においてはオゾンであり、アノード水においては添加した塩酸がアノード酸化されて生成した塩素である⁵⁾。オゾンも塩素も不安定な物質であるが、比較的塩素が安定と言える。洗浄の目的、他の機能水との組合せなどを検討し、オゾン水とアノード水を選択する必要がある。

電解水方式におけるカソード水と、ガス溶解方式における水素水は、双方とも水素が溶解した還元性水であり、同じように微粒子除去効果を示す。

なお、この分野の工場には、製造プロセス用に水素ガスが配管供給されていることが多く、この配管供給の水素を利用して、還元性機能水を製造することも可能である。しかしながら、ガス溶解方式の機能水製造装置においては、ガス溶解モジュールからの微量の水蒸気逆拡散が起こりうる。製造プロセス用水素は通常高純度を要求されることから、万一のトラブルを回避するため、機能水製造装置は水電解槽を内蔵し、工場内水素供給系とは独立した形で水素を自己供給している。また、機能水用に水素ポンペを独立で設置する方法も考えられるが、機能水製造に要する水素ガスはわずかなので、水電解を内蔵しても必要とする水電解槽は小さく、スペース・コストともにポンペ設置に比べて有利となる。

4. 機能水の洗浄効果

4.1 金属不純物の除去

機能水と従来の洗浄液によるシリコンウェハ上の Cu の洗浄効果を図 3 に示す^{1),5)}。希フッ酸中で Cu を強制汚染したシリコンウェハを、希フッ酸 (0.5%)、温希塩酸 (HCl 350 ppm, 65°C)、HPM (塩酸過酸化水素混合液, 65°C) および機能水 (塩酸アノード水 (HCl 350 ppm, 室温)), 塩酸オゾン水 (HCl 350 ppm, 室温) でそれぞれ 10 分間浸漬洗浄した。機能水 (塩酸アノード水、塩

図3 シリコンウェハ上の Cu 除去効果⁵⁾

酸オゾン水)は、両方とも、従来の金属除去用洗浄液である HPM と同等の Cu 除去効果を示している。HPM が、塩酸 5%、過酸化水素 10% を含有するのに対し、機能水に含まれる薬品は、塩酸 350 ppm のみと 1/100 以下であり、さらに、HPM が高温で使用するのに対して、機能水では常温で優れた洗浄効果を現している。

シリコンウェハ上の汚染金属は、洗浄液の酸性 pH と酸化性によってイオン化されて除去される。従来法 (HPM) では濃厚薬品と高温によって経験的に達成していた、酸性 pH と強酸化性という金属イオン化の条件を、機能水ではオゾンや塩素といった有効成分を効率的に生成させて提供することができる。このために、大幅な薬品使用量の削減を可能にするものである。

4.2 微粒子の除去

LSI 製造工程の内、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 後洗浄における微粒子除去効果を示す。CMP は、粒子径、数十～数百 nm の SiO₂ などの微粒子スラリーを用いて LSI 表面を研磨、平坦化する技術である。LSI 製造におけるシリコンウェハの大口径化や多層配線化によって、CMP による表面平坦化は重要なプロセスとなってきたが、CMP 処理後には膨大な量の微粒子が付着し、また金属配線が表面に露出している場合もあるので、優れた微粒子除去効果を持ち、かつ金属配線にダメージを与えない洗浄方法が求められている。機能水洗浄は、このような CMP 後洗浄の要求に応え、優れた洗浄効果を発揮する。

図4 CMPプロセス後の微粒子除去効果²⁾

図4に、熱酸化膜表面のCMP処理後の付着シリカ粒子を、各種洗浄液で除去した結果を示した²⁾。洗浄は、ウェハを回転させながら洗浄液を流下させるスピン洗浄を5分間行った。微粒子は、粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以上のものを計数した。洗浄前の表面には6インチウェハ上に2万個以上の微粒子が付着している。純水や、通常のアンモニア水での洗浄では、500～600個程度の残留があるのに対し、機能水(アンモニアカソード水とアンモニア水素水、両方ともpH 8.5、アンモニア濃度としては約 0.06ppm)では、微粒子を100個以下にすることができる。さらに、pH 8.5の機能水では、アルミニウム埋め込み配線に対するダメージも全く問題とならないことが示された。

さらに最近、ロジック系LSIデバイス製造で重要となるCuの溝配線や低誘電率層間膜(HSQ: Hydrogen Silsesquioxane)を用いたプロセスでのCMP後洗浄に、還元性機能水が適用され、その有効性が確認されている。このプロセスの洗浄では、従来の洗浄液である希フッ酸やアンモニア水を用いた場合、金属やHSQ膜に対するエッチング、およびHSQ膜の誘電率増加が避けられないが、機能水を用いることにより、金属にもHSQ膜にもダメージを与えず、またHSQ膜の誘電率変化も起こさずに、良好な微粒子除去性能を実現できることが示された^{12),13)}。

次に、TFT-LCD基板上的アルミナ微粒子除去結果を図5に示す⁴⁾。実験は、アルミナ粒子で

図5 液晶基板上的微粒子除去⁴⁾

汚染した4インチ角TFT-LCD基板をスピン洗浄機で洗浄した。スピン回転数は500rpmとした。洗浄液として、メガソニック超音波照射した超純水、希薄アンモニア水、および機能水を用いた。超音波照射装置は、ノズル方式で、1.5MHz、48Wで、液流量は1L/minで行った。用いたアルミナ粒子は、平均粒径 $1\mu\text{m}$ で形状は不定形、等電点がpH 9～10と比較的除去しにくい粒子と考えられる。超音波を併用することにより、アルカリ性でかつ還元性の機能水の粒子除去効果が高いことが明らかとなった。

5. まとめ

エレクトロニクス分野における洗浄用機能水について、その製造方法、特徴、洗浄効果を述べた。本稿で紹介した機能水製造装置「酸還元」シリーズは、すでに納入実績50件を数え(1999年12月現在)、大規模装置が実ラインで稼働するに至っている。今後は、機能水の洗浄メカニズムを追求して、その利用の最適化と用途の拡大に努めるとともに、機能水の効率的製造と回収など、工場全体の水処理システムと機能水の合理的な融合を実現して、さらに環境保全、コスト低減に役立たせたいと考えている。

(1999-12-13 受理)

文 献

- 1) H. Aoki, M. Nakamori, N. Aoto and E. Ikawa ;
Proceedings of Symp. VLSI Tech., p. 107 (1993)
- 2) H. Aoki, M. Nakamori, K. Kikuta and Y. Haya-
shi ; Proceedings of Symp. VLSI Tech., p. 79 (1994)
- 3) K. Yamanaka, T. Imaoka, T. Futatsuki, T.
Iwamori, Y. Yamashita, H. Aoki and S. Yamas-
aki ; Proceedings of SPWCC, 1-22, Santa Clara
(1995)
- 4) 今岡孝之, 小島泉里, 久保和樹, 森田博志, 大見忠弘,
三森健一, 呉 義烈, 笠間泰彦, 吉沢道雄, 山中弘次, 加
藤正行, 都田昌之 ; 信学技報, 8, 1 (1995)
- 5) H. Aoki, S. Yamasaki, Y. Shiramizu, N. Aoto, T.
Imaoka, T. Futatsuki, Y. Yamashita, and K.
Yamanaka ; 1995 International Conference on
Solid State Devices and Materials, (Osaka, Aug.,
1995)
- 6) 今岡孝之, 山中弘次, 三森健一, 呉 義烈, 笠間泰彦 ;
クリーンテクノロジー, (7), 49 (1996)
- 7) K. Yamanaka, T. Futatsuki, H. Aoki, and N.
Aoto ; 1996 International Symposium on Semicon-
ductor Manufacturing, (Tokyo, Oct. 1996)
- 8) H. Aoki, S. Yamasaki, N. Nakamori, N. Aoto, K.
Yamanaka, T. Imaoka, and T. Futatsuki ; Material
Research Society 1997 Spring Meeting, (San Fran-
cisco, Mar., 1997)
- 9) K. Yamanaka, T. Imaoka, T. Futatsuki, H. Aoki,
M. Nakamori and N. Aoto ; Proceedings of
SPWCC '97 (1997)
- 10) 山下幸福, 山中弘次, ニツ木高志, 今岡孝之, 青砥なほ
み, 青木秀充 ; クリーンテクノロジー, (4), 47 (1997)
- 11) 山下幸福, 山中弘次, ニツ木高志, 今岡孝之, 青砥なほ
み, 青木秀充 ; クリーンテクノロジー, (5), 34 (1997)
- 12) 青木秀充, 山崎進也, 宇佐見達矢, 青砥なほみ ; 第 45
回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 874 (1998)
- 13) H. Aoki, S. Yamasaki, T. Usami, Y. Tsuchiya, N.
Ito, T. Onodera, Y. Hayashi, K. Ueno, H. Gomi and
N. Aoto ; Proceedings of IEDM97, p. 777 (1997)