

ultrafineGALF により生成したウルトラファインバブル水を用いた ウエハ表面不純物の除去効果の向上

Ultrafine bubbles generated by ultrafineGALF improve the removal of contaminants from silicon wafer surfaces

○小林 秀彰(IDEA), 前田 重雄(IDEA), 柏 雅一(IDEA), 井田 勝久(IDEA), 西原 一寛(IDEA), 藤田 俊弘(IDEA)

○KOBAYASHI Hideaki, MAEDA Shigeo, KASHIWA Masakazu, IDA Katsuhisa, NISHIHARA Ikkan, FUJITA Toshihiro

Abstract Studies are expected to be conducted on application of ultrafine bubbles, around 1 μm or less in diameter, in a variety of fields including the manufacture of foodstuffs, cosmetics, pharmaceuticals, and in horticulture. In this study, we investigated the ability of ultrafine bubble water into improve the removal of contaminants from silicon wafer surfaces. It was confirmed that the removal of metallic elements from the silicon wafer surface could be improved by using ultrafine bubble water with a bubble density of $5 \times 10^9/\text{mL}$, instead of plain ultrapure water. This is probably because the continuous redistribution of the bubbles produced by the liquid's motion promotes the ability of these ultrafine bubbles to remove contaminants. Our results suggest that ultrafine bubble water makes it possible to wash objects while causing less damage.

Keywords: Ultrafine bubbles, ultrafineGALF, Silicon wafer, Contaminants, Removal

1. 緒言

当社は 1990 年頃から微細気泡に関する基礎研究を開始し、200 例を超えるアプリケーションに GALF (Gas Liquid Form) 方式の微細気泡発生装置を適用してきた[1]。GALF 方式は、加圧溶解法による気泡生成方式の一種である。

昨今、GALF 方式の構造設計を最適化させた UFB 発生装置 ultrafineGALF を開発し、直径 100~200nm 程度のウルトラファインバブル (Ultrafine bubble : UFB) が 1×10^8 個/mL 以上生成されることを確認した。

UFB は直径 1 μm 以下の超微細気泡で、半導体洗浄・食品への香り付与・薬品合成・植物育成など幅広い分野での応用研究が期待されている[3]。

半導体洗浄は、現在一般的に超純水に薬剤や超音波を添加することで行われている。しかし、薬剤や超音波を用いた手法では、不純物除去とともに半導体に欠損を与えてしまうという課題が存在する。さらに、半導体デバイスの微細化が進んできており、ダメージを与えずに除去できる手法を探索していく必要がある。

本研究では、ultrafineGALF により生成した UFB 水を用いて、薬剤や超音波を使用することなくウエハ表面の不純物の除去率が向上するか調べた。

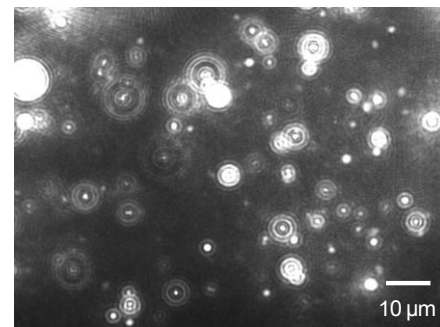
2. 実験方法

UFB 生成の原料水は超純水(Milli-Q 水)を用い、装置は ultrafineGALF (IDEA 製)を使用した。生成する際のガスは、窒素 (99.99%) を選定した。実験で使用した UFB の数密度計測は、粒子トラッキング解析法の NanoSight NS500 (NanoSight 製) を使用した[4]。Fig. 1 (a) は粒子トラッキング解析法による UFB からの散乱光画像で、(b) はバブル径分布である。Fig. 1 (b) から、モード径が 100 nm 程度、数密度が 5×10^9 個/mL と計測された。なお、NS500 の計測範囲の上限は 1×10^9 個/mL なので、超純水(Milli-Q 水)で 15 倍希釈した後計測した[5]。

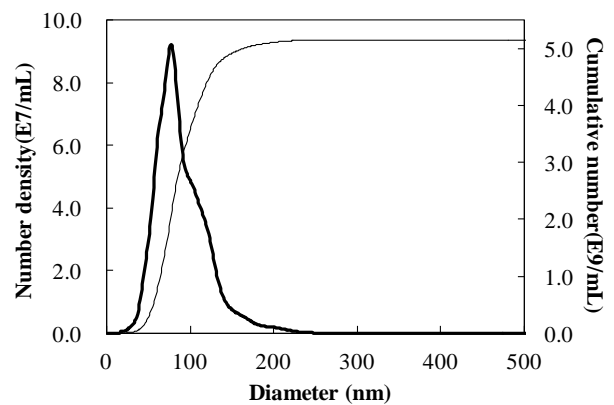
UFB 水による不純物除去効果の検証は、Fig. 2 に示した手順で行った。あらかじめ所定量の金属元素 (Mg, Al, Ga) を付着させた直径 4 インチのウエハ (東芝ナノアナリシス製) を用意し、UFB 超純水と超純水により表面を水洗した。水洗は回転子を用いて流動水中で行った。最後に、水洗後

のウエハ表面の金属元素の残留量を ICP-MS 装置で測定し、水洗前に対する割合を算出した。超純水および UFB 超純水による水洗後の残留量の比較により UFB の除去効果を調べた。

さらに、水洗時の回転子の速度を変化させ、液の流動の大小が除去率に影響を及ぼすか検証を行った。回転子の速度を 0 rpm (静置)、400 rpm、850 rpm に設定し、超純水および UFB 超純水による水洗後の金属元素の残留量を測定し比較することで、各回転速度における UFB の除去効果を調べた。



(a)



(b)

Fig. 1 Scattered-light image (a) and size distribution (b) of UFB measured by Particle tracking analysis method

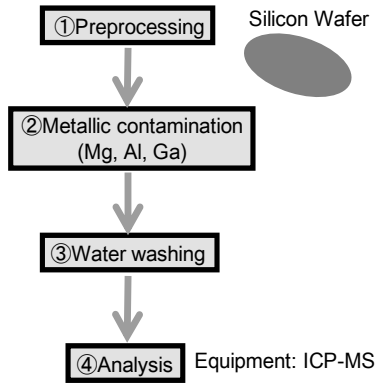


Fig. 2 Experimental procedure

3. 実験結果および考察

Fig. 3 は、UFB 超純水および超純水によりウエハを水洗した後のウエハ表面に残った金属元素の量に関して、水洗前との割合で比較した結果である。マグネシウムの場合、UFB 超純水と超純水のどちらにおいても9割以上が除去され、差はみられなかった。一方、アルミニウムおよびガリウムの場合、UFB 超純水で水洗した後のウエハ上の残留量が、各々超純水の残留量の4割程度、6割程度に減少した。超純水では除去率が低いアルミニウムやガリウムにおいて、UFB 超純水を用いることで除去率が向上した。このことから、UFB はウエハ表面の不純物除去を促進する効果があると考えられる。

Fig. 4 は、回転子の速度を変化させた場合の、水洗後の金属元素の残留量を示した図である。Fig. 4 より、回転速度を大きくした場合、UFB 水の除去率が向上することがわかった。寺坂らは、UFB が静置水中よりも流動水中におい

て結晶に対する除去効果が大いことを確認している[6]。本研究においても同様の傾向を示しており、液の流動による刺激が UFB による金属元素の除去を促進させたと考えられる。

4. 結言

UFB 水を用いてウエハ表面の金属元素を水洗することで、超純水に比べ除去率が向上した。この結果から、UFB はウエハ表面の不純物除去を促進する効果があると考えられる。また、回転速度の増加に伴い、UFB 水による除去率が向上することがわかった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、慶應義塾大学寺坂宏一教授のご指導を賜りました。ここに記し心より感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 石田芳明ほか, 日本混相流学会第 2 回マイクロバブル・ナノバブル技術講習会, Nov.12, pp. 29-40 (2010).
- [2] 柏雅一ほか, 日本混相流学会年会講演会 2012 講演論文集, pp. 180-181 (2012).
- [3] 前田重雄ほか, 日本混相流学会年会講演会 2011 講演論文集, pp. 430-431 (2011).
- [4] 井田勝久ほか, 日本混相流学会年会講演会 2014 講演論文集, ultrafineGALF 技術を用いた高密度ウルトラファインバブルの生成と定量測定における希釈処理の影響 (2014).
- [5] 寺坂宏一ほか, 日本混相流学会年会講演会 2012 講演論文集, pp. 184-185 (2012).

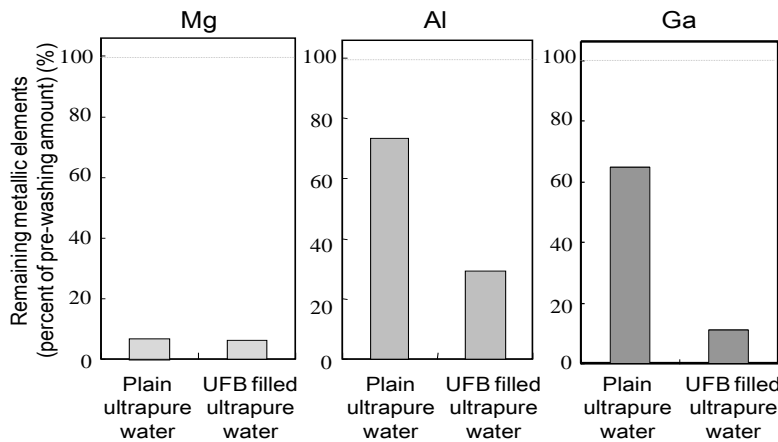


Fig. 3 Percentages of metallic elements remaining on the wafer surface after washing with ultrafine bubble-filled ultrapure water and plain ultrapure water

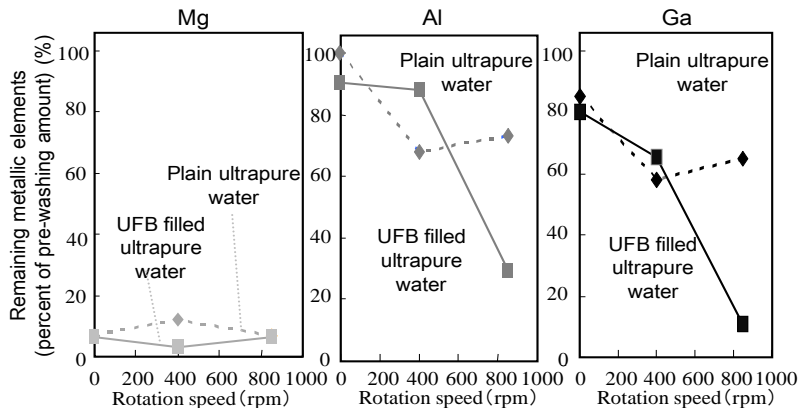


Fig. 4 Percentages of metallic elements remaining on the wafer surface after washing with each rotation speed