

〈一般研究課題〉 環境を配慮した半導体デバイス洗浄プロセスにおける  
静電気障害防止技術の確立

助成研究者 愛知工業大学 清家 善之



## 環境を配慮した半導体デバイス洗浄プロセスにおける 静電気障害防止技術の確立

清家 善之  
(愛知工業大学)

Establishing a technology of electrostatic discharge (ESD) during the  
environmental-friendly cleansing process of semiconductor devices

Yoshiyuki Seike  
(Aichi Institute of Technology)

### Abstract :

There are many cleaning processes to remove particles by spraying pure water, during manufacture of electronic devices such as semiconductor device and flat-panel display (FPD). However, cleaning with pure water spray have a problem that droplet size of insulating pure water will become submicron order by repeating droplet breakups and electrically charged droplet will cause electrostatic discharge (ESD). It is conventionally taken as a countermeasure to make pure water conductive by using function water with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) or ammonia hydrogen water, but it has a problem of mixing impurities to pure water.

To solve these problems, we have figured out the occurrence factor of electrostatic in this report, by measuring electric charge amount generated in Faraday gauge with experimentally manufactured droplets sprayed from single-fluid nozzle. Also, we indicate the relationship between droplets characteristics and generated electric charge amount by measuring the speed and the size of droplets with a high-speed camera. Moreover, to prevent electrostatic hazards, we took a countermeasure with derivative element and suppressed the amount of electrostatic generated by pure water spray.

## 1. はじめに

半導体デバイスは、スマートフォンやテレビなどの情報通信機器、エアコン、冷蔵庫などの家電製品、自動車など暮らしを支える多くの製品に必要な不可欠な電子部品である。この半導体デバイスの製造工程において、シリコンウェハ基材上のナノメートルオーダーの異物除去の必要性から、製造工程の1/3は洗浄工程と言われている。半導体デバイスは1バッチ25枚の単位で、アンモニア水、過酸化水素水、塩酸等に温度をかけた薬品に、順次浸漬させるRCA洗浄方式が一般的であった<sup>1-4)</sup>。しかし最近では、環境負荷の低減や半導体のデバイスの多品種化によって枚葉式の洗浄が求められる、純水をスプレーして洗浄する工程が増えてきている<sup>5-10)</sup>。しかしこの洗浄方法は純水をスプレーする際に半導体デバイスに静電気障害を生じる問題があり、静電気障害を防止するために純水に炭酸ガスを混入させ純水の伝導率を下げる方法で対策しているが<sup>11,12)</sup>、純度の高い純水に不純物を入れてしまうという問題点がある。またこれらの静電気障害の解明や対策は、生産現場の経験的に行われていて、学術的な報告はまだ少ない。本研究では、スプレーした純水に電場を与え、純水から発生する静電気を減らし、半導体デバイスの静電気障害を減らす取り組みである。この方法は純水を改質することなく、薬品を使う洗浄工程を減らすことができるため、地球環境負荷低減に大きく役立つものである。

## 2. 発生電荷量の測定

図1に純水スプレーから発生した発生電荷量を計測するシステムを示す。電荷を収集するためのファラデーケージは内径200mm、高さ200mmと内径140mm、高さ140mmの大小二つのステンレスのポットを用いて試作した。図2に今回測定系の電氣的等価回路を図2に示す。ファラデーケージの静電容量はLCRメータ(エヌエフ回路設計ブロックZM2371)で測定したところ35pFであり、抵抗値は漏れ電流より測定し、11k $\Omega$ であった。この値を用いてファラデーケージで測定した電位差から電荷量へ変換する。実験は圧力を1MPaから5MPa、純水の比抵抗値を1 M $\Omega$ ・cmから8M $\Omega$ ・cmまで可変させて行った。スプレー距離は100mm一定とした。

イオン交換器(野村マイクロ・サイエンスTW-S100-JSO)で生成した純水を高圧ポンプ(旭サナック AF2800S)で加圧し、孔径0.1mmのノズルよりスプレーする。その様子を図3に示すが、スプ

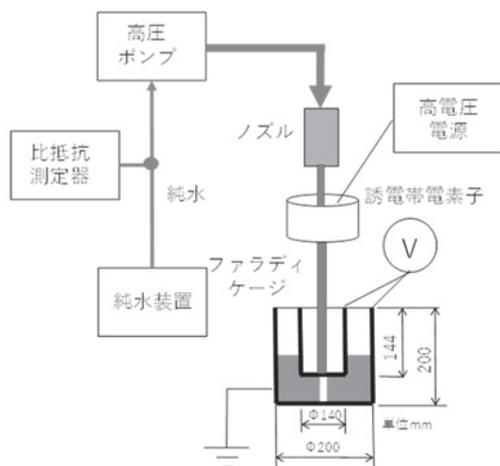


図1. 静電気測定の実験システム

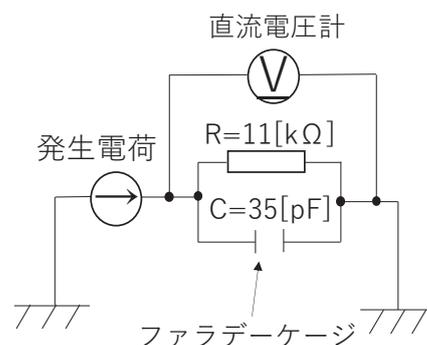


図2. ファラデーケージの等価回路図

レーされた純水は約100mmまでは直線的であり、それ以降でパターン幅が若干広がっていくことを観測した。

図4に噴射圧力を変化させファラデーケージに溜まった純水からの発生電荷量を示す。発生電荷量はファラデーケージ間の電圧を読み取り、電荷量に換算している。図4より圧力が上がるにつれて、発生電荷量がpCのオーダーで比例して増加している。

次に、図5に示すようにスプレーした液滴と発生電荷量の相関を確認するためにあらかじめ高速度スピードカメラ(キーエンスVW-9000)で液滴を測定し、液滴の径と速度を把握した。撮影する位置はノズルのスプレー位置から25mmから200mmまで25mm毎とした。ハイスピードカメラの速度は1フレームの速度は12.5 $\mu$ sである。圧力に対する液滴径および圧力に対する流速をそれぞれ図6、図7に示す。図6において圧力が高くなるにつれて液滴径が小さくなるのがわかる。また図7より圧力が高くなるにつれて、液滴の速度が速くなる。図4、図6、図7から、液滴に対する電荷



図3 噴霧の様子

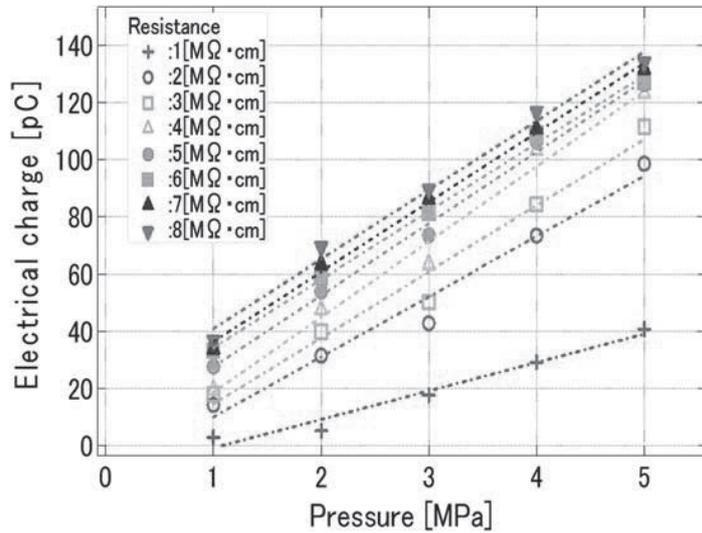
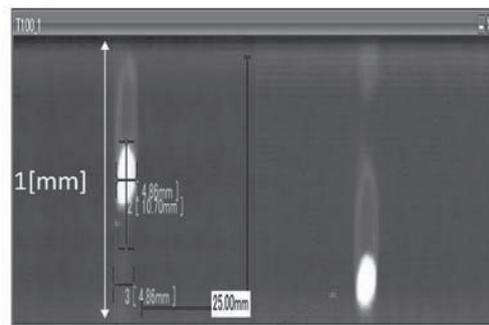
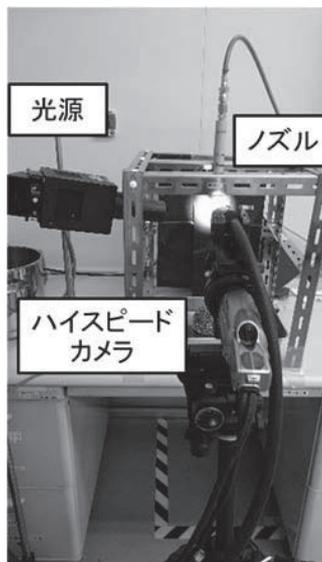


図4 スプレー圧力に対する発生電荷量



粒径A 粒径B  
1フレームの時間: 12.5[ $\mu$ s]

図5 ハイスピードカメラによるスプレーした飛行液滴径と速度の測定の様子

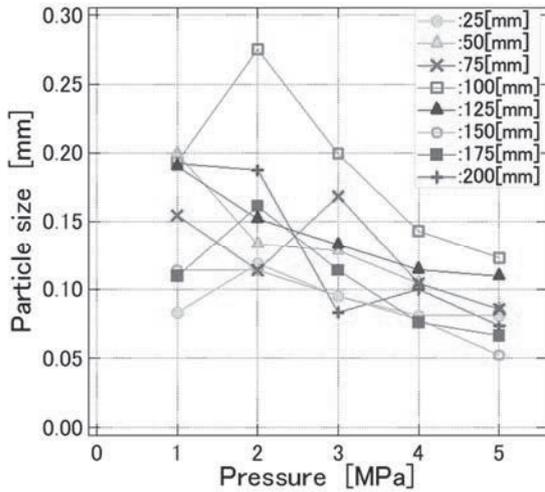


図6 スプレー圧力に対する飛行液滴径

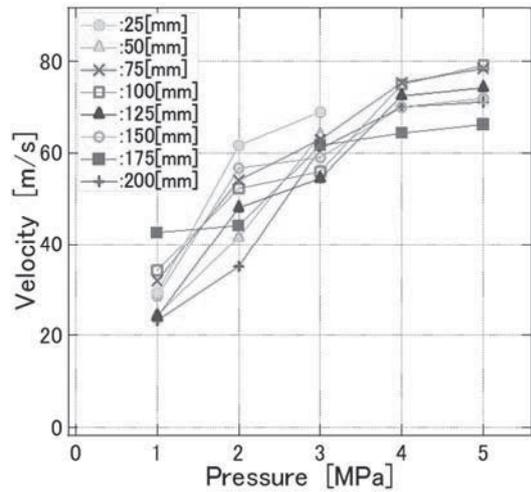


図7 スプレー圧力に対する飛行液滴速度

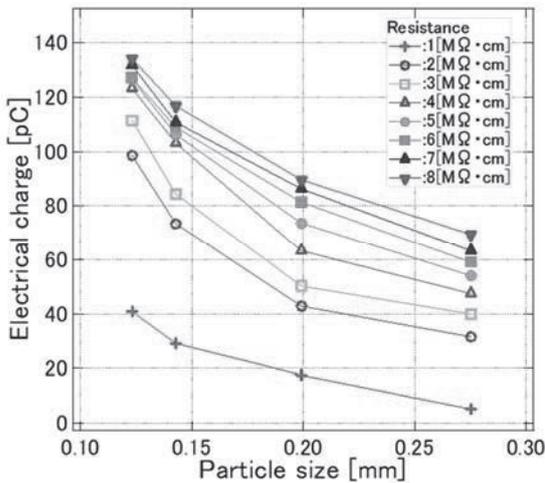


図8 飛行液滴径に対する発生電荷量

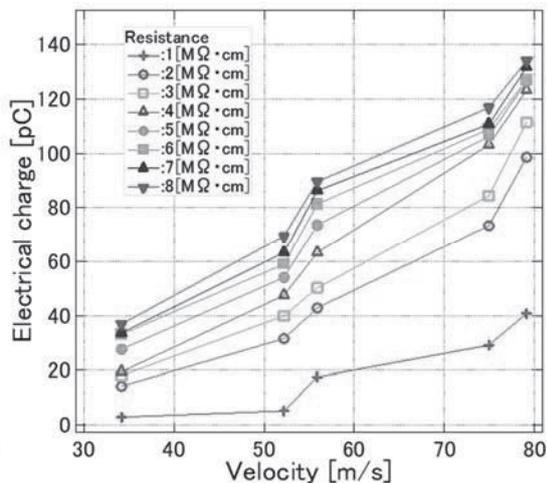


図9 飛行液滴速度に対する発生電荷量

量と液滴速度に対する電荷量を図8, 図9に示す。

これらの結果から、圧力を上げることで粒径は小さくなり、流速は速くなることがわかる。飛行液滴の速度が増すにつれ発生電荷量が増す。この原因としては速度が増すにつれ液滴の微粒化が進み、純水の分裂帯電で発生電荷量が多くなったと考えている。

スプレーされた純水が正極の電荷を持つ原因は色々議論がなされているが、いまだ説明はされていない。多くの議論は、飛行液滴の気液界面付近で、水分子の配向双極子が負イオンを外側に向けて配列し、液滴界面近くでは負イオンが優勢となり、液体内部では正イオンが優勢となるとされている。今回の実験から我々は、スプレーする液滴の表面では、水分子の配向双極子が負イオンを外側に向けて配列するとともに、プロトンが(H<sup>+</sup>)が発生し、液滴に正の電荷を帯びていると考えた。純水中にヒドロニウムが増えると、純水のpHが低下するので、純水のpHとスプレーした液滴のpHを比較した。その結果を図10に示す。スプレー

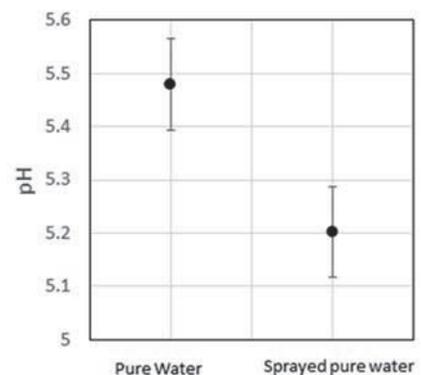


図10 純水と噴射した純水のpH比較

した純水のpHは0.29下がり、飛行液滴気界面に水分子のヒドロニウム濃度が高くなったためと考  
えている。

図8と図9において、純水の比抵抗値が高くなると発生電荷量が多くなった。これは純水中の不  
純物が除去され、純水の抵抗率が高くなるにつれ、純水の比誘電率が高くなるためと考えている。  
実際の電子デバイス製造現場で用いられている比抵抗値 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ の超純水では、さらに大きな電  
位の静電気となり、ESDが生じやすい状態になっていると推測している。

### 3. 静電気防止対策

#### 3.1 静電気防止対策方法

高圧ジェットで純水をスプレーすると静電気が生じ、電子デバイスに静電気障害が生じる可能性  
を持つことを示した。半導体デバイスメーカーはこの対策として炭酸ガスを純水に混入させる方法等  
をとっているが、根本的な対策でなく、純水を改質しない新たな方法が求められている。今回、ス  
プレーする純水に高電圧を印加した誘導帯電素子で、帯電した液滴に誘導帯電させて静電気を除去  
させる方法を発案し、実験でその効果を確認した。

図11に示すように実験システム図において、図12に示すような内径40mmの円筒形のポリアセ  
タル樹脂内部にアルミ電極を形成した誘導帯電素子に高電圧電源(松定プレジジョンHEOPS-  
10B2)で0から20kVの電圧を印加し、その内部にスプレーした純水を通過させて、純水の液滴に誘  
導帯電させた。スプレーした純水の電荷量の測定はスプレーした下部に試作したファラデーケー  
ジを設置して行った。スプレーは直径0.1mmのオリフィスよりストレート状にスプレーする一流体方  
式で、流量は50ml/min(噴射圧力5MPa)である。純水の比抵抗は $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

測定結果を図13に示す。スプレーした純水は正極に帯電し、圧力が高くなるほど、帯電量が多  
くなることが、前章の実験で確認されているが、本実験においても、電圧をかけていない時は、同  
じ傾向を示している。ただし、純水をスプレーする際の発生電荷量は、純水の温度変化による比抵  
抗値の変化やスプレーする温室度による純水の導電性の違いからばらつきを生じる。

誘導帯電素子に正の電圧を印加すると、各圧力において、発生電荷量が比例して減少することが  
確認された。それぞれの圧力で、直線近似をして傾きを確認すると、それぞれ1MPa時で $-1.35\text{pC/}$

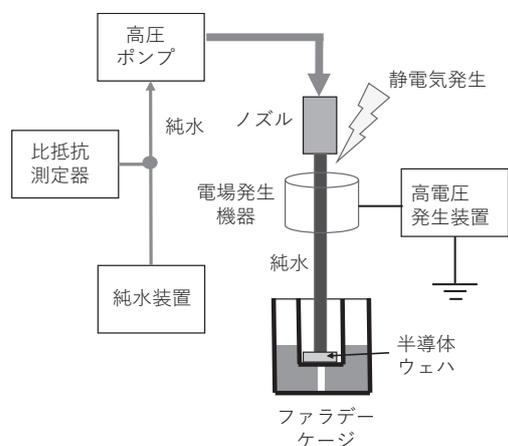


図11 誘導帯電素子を用いた静電気防止  
対策のための実験システム

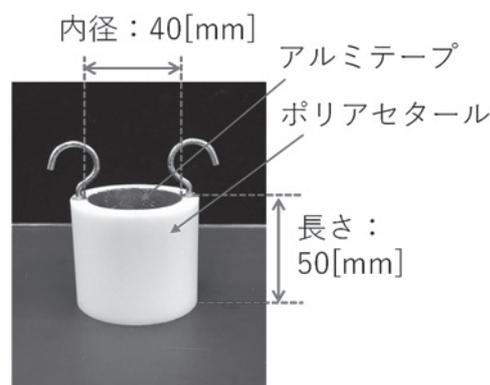


図12 試作した誘導帯電素子

kV、2MPa時で-1.90pC/kV、3MPa時で-2.28pC/kV、4MPa時で-2.29pC/kV、5MPa時で-3.21pC/kVであった。これらのデータの傾向をみると、圧力が高くなる程、傾きが大きくなる。まだ明らかではないが、この現象はスプレーした純水の圧力が高くなるにつれてスプレーされた液滴の速度が速くなり、その結果、誘導帯電素子を通過する液滴(純水)の量が多くなるためだと考えられる。また、印加電圧20kV以上であると、誘導帯電素子内で静電破壊が生じる現象の確認している。

次に、誘導帯電素子の設置位置の最適化をねらい、ノズル先端と誘導帯電素子端面間の距離を変えて30mmから90mmと変えて発生電荷量を測定した。スプレーの圧力は5MPa一定とした。また装置の設置の都合上、ノズルとファラデーケージ間の距離は580mm一定とした。

実験結果を図14に示すが、距離50mmを除き、30mm、70mm、90mmの時を考えると、誘導帯電素子がノズルに近いほど、傾きが大きく、発生電荷量を打ち消す傾向にある。この現象もまだ明らかではないが、スプレーされた液滴が分裂を始める前に電荷を誘導させたためか、もしくは液滴の速度が速いため誘電効率が上がったと考えている。いずれにせよ、本結果よりノズル先端と誘導帯電素子との距離の近い方が、発生電荷量を打ち消し、誘導帯電素子の効果があることが分かった。

#### 4. まとめ

本報告では、電子デバイスの純水によるスプレー洗浄時に生じる静電気障害(ESD)問題について取り上げ、試作したファラデーケージを用いて発生電荷量を測定した。そして静電気障害の対策として、スプレーする純水に高電圧を印加した誘導帯電素子で、帯電した液滴に誘導帯電させて静電気を除去させる方法を発案し、実験で以下の効果を確認した。

- (1)純水スプレー洗浄においては、飛行液滴が小さく、液滴の速度が速い方が、発生電荷量が多くなる。静電気の発生個所はノズルからスプレーされた分裂帯電による影響が大きいと推測される。
- (2)誘導帯電素子に正の電圧を印加することで、各圧力において、発生電荷量が比例して減少する。
- (3)ノズル先端と誘導帯電素子との距離の近い方が、発生電荷量を打ち消し、誘導帯電素子の効果があることが分かった。

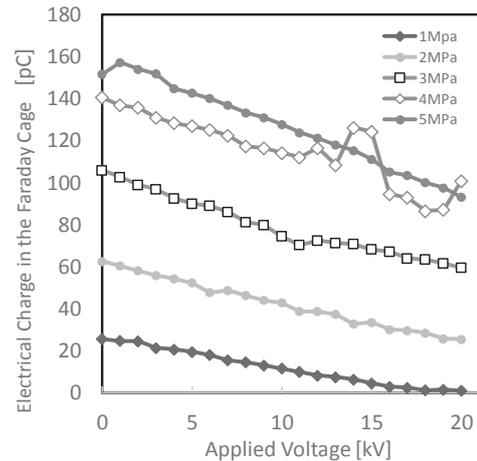


図15 誘導帯電素子に印加した電圧とスプレーによる帯電量

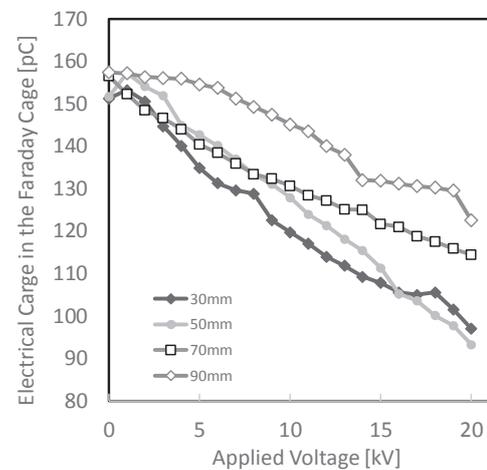


図14 ノズル先端とファラデーケージ間の距離を可変させた場合の発生電荷量

## 参考文献

1. Stanley Wolf: Microchip Manufacturing, Lattice press, p.p.121-143.
2. W. Kern and D. A. Puotinen: RCA Rev. **31** (1970) 187.
3. Kern, W.: The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology, Journal of the Electrochemical Society **137** (6): 1887-1892.
4. Itano, M.; Kern, F. W.; Miyashita, M.; Ohmi, T. (1993). "Particle removal from silicon wafer surface in wet cleaning process". IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing **6** (3): 258.
5. 株式会社SCREENホームページ: <http://www.screen.co.jp/spe/>
6. 東京エレクトロン株式会社ホームページ: <https://www.tel.co.jp>
7. 旭サナック株式会社 ホームページ: <http://www.sunac.co.jp/nc/index.html>
8. 本多電子株式会社 ホームページ: <https://www.honda-el.co.jp/>
9. Yoshiyuki Seike, Keiji Miyachi, Tatsuo Shibata, Yoshinori Kobayashi, Syuhei Kurokawa, Toshiro Doi: Silicon Wafer Cleaning Using New Liquid Aerosol with Controlled Droplets Velocity and Size by Rotary Atomizer Method , Japanese Journal of Applied Physics Vol. 49, 066701.
10. 宮地計二, 黒河周平, 清家善之, 山本浩之, 小林義典, 土肥俊郎: スプレー式洗浄の粒子解析と洗浄力に関する考察-二流体スプレーと高圧マイクロジェットの洗浄力比較-, 精密工学会誌, 第75巻 第4号 P536-541.
11. 清家善之, 電子デバイスのスプレー洗浄工程における静電気対策, 静電気学会誌, 36, 5(2012), p.p.338-343.
12. 帯電の測定方法と静電気障害対策, サイエンス&テクノロジー, p.p.392-408.
13. 浅野和俊: 純水・超純水の噴霧・接触・流動帯電とその制御, T. IEE Japan, 108-D, No4(1988), 362.
14. 梅津勇, 浅野和俊: 噴射液体の帯電とその流れに関する一考察, 静電気学会誌, 9, 4(1985), 262.
15. 浅野和俊: 噴出ジェットからの飛行水液滴形成と帯電, 静電気学会誌, 18, 1(1994), 18.
16. 八塚京子: 液滴の電氣的性質と微粒化現象, 微粒化, 9(2000), 4.
17. 清家善之, 小林義典, 宮地計二, 甘利昌彦日本国特許, 洗浄装置及び洗浄方法, 特願2017-111501.
18. Shogo Miyagawa, Hayato Watanabe, Taishi Segawa, Taishi Segawa, Yoshinori Kobayashi, Keiji Miyachi, Tatso Mori, Yoshiyuki Seike, Static Electric Preventing at the Spray Cleaning in the Electrical Device Manufacturing, International Workshop on Green Energy System and Device (IWGESD2017), P-26, (2017).
19. 清家善之, 渡辺隼人, 宮川将吾, 森 竜雄, 瀬川大司, 小林義典, 宮地計二, 甘利昌彦: 誘導帯電を利用した半導体デバイスの純水スプレー洗浄の静電気障害対策~第2報 誘導帯電素子の位置および形状に関する検討~, 第65回応用物理学会春季学術講演会, (2018), 18a-B301-10.