

学 位 論 文 の 要 旨

CMP 後洗浄のスピンス工程におけるウェーハ表面への
液中粒子再付着メカニズムに関する研究

Study on Re-Adhesion Mechanism of Detached Nanoparticles to Wafer Surface
during Spin Rinse Process in Post CMP Cleaning Process

氏 名 半田 直廉 印

本研究は、化学的機械研磨（CMP : Chemical Mechanical Polishing）後に行われる洗浄のリンプロセスに関して、液中粒子の再付着メカニズムを検証した。欠陥検査装置を用いて、液中粒子を超純水で洗い流す実験を行った後のウェーハ表面に残留する粒子数を計測した。また、再付着メカニズムを考察するために、モデルを構築し、実験と比較した。そのモデルは、流体力学の境界層理論と移流拡散の理論に基づいている。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べた。半導体製造工程の一つに、ウェーハ表面を平坦化する CMP と呼ばれるプロセスがある。CMP は、研磨と洗浄工程で構成されており、研磨後ウェーハ表面には、砥粒が付着しているため、洗浄工程で除去する必要がある。この洗浄工程は「ウェーハ表面に付着する粒子を分離・剥離するステップ」と「剥離した液中粒子を液流れでウェーハ外に排出するステップ（リンプロセス）」に分けられる。洗浄時の液流速が小さいウェーハ表面近傍を液中の粒子が移動する場合、洗浄時間内でのウェーハ外への排出は困難であると考えられる。液中粒子が液流れで排出されず、洗浄・乾燥後のウェーハに残留して再付着することをできるだけ減少させることが重要になる。本研究では、リンプロセスにおける再付着メカニズムを検討する。

第 2 章では、回転する直径 300 mm のウェーハ表面の中心に、液体噴流が垂直に衝突する軸対称な液流動の解析結果について述べた。回転ウェーハ上の液流動の可視化観察とウェーハ半径方向の液膜厚さを計測した。回転ウェーハ上の液膜厚さは、およそ 200 μm 程度である。ウェーハ半径方向位置 $r = 50 \text{ mm}$ の付近で、局所的に液膜の厚みが急激に増加する跳水を確認した。また、流体力学の基礎方程式を用いて、回転ウェーハ上の液流動の解析を行った。境界層が十分に発達した領域（液体噴流の衝突部から十分に離れた位置）において、ウェーハ表面近傍（例えば、 $z = 1 \mu\text{m}$ ）の液流速は、数 mm/s と非常に小さいことを確認した。一般的なリン時間内では、ウェーハ表面近傍の液中粒子の排出は困難であることを考察した。また、ウェーハ表面近傍に液中粒子を運ぶような液流動の乱れの有無を調査することを目的に、乱流解析を行った。解析領域の入り口に強制的な乱れを付与したとしても乱れは発達せず減衰した。このことから、本研究で対象としたウェーハ回転

軸に対称な液流動は、層流に近い状態であると考察した。

第 3 章では、洗浄特性を検討する際に用いられる Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) 理論の概要を述べた。液中の固体表面には対イオンが分布し、電気二重層と呼ばれるイオンの拡散層が形成される。固体表面同士が接近する際に、固体表面近傍のイオンの拡散層が重なりによってイオン同士が接近する。イオン同士が互いに遠ざけようとして、生じる浸透圧が起源である斥力が作用する。この電気二重層相互作用力とファンデルワールス引力に基づくポテンシャルエネルギーの和を、全相互作用エネルギーと呼んでいる。通常、固体表面の電位が大きいほど全相互作用エネルギーの極大値も大きく、物体同士の付着が起こりにくい。本研究で用いたシリカ粒子とウェーハのゼータ電位の pH 依存性を調査した結果、pH が大きいほどゼータ電位の絶対値が大きく、付着しにくくなることを確認した。

第 4 章では、拡散が回転ウェーハ上の液流中粒子の再付着に与える影響について、実験とモデルの比較から考察した。液中粒子の排出特性のみに着目するために、回転するウェーハに de-ionized water (DIW)、粒子分散液、DIW を順に供給して、ウェーハ上の粒子液を洗い流す実験を行った。実験後のウェーハを検査装置で計測して、ウェーハ半径方向の残留粒子数の分布を実験的に調べた。ウェーハ表面近傍を流れる粒子がウェーハ表面に拡散しながら、ウェーハ半径方向に流れていくとした移流拡散モデルは、実験結果とおよそ一致した。このことから、液中粒子は拡散によってウェーハ表面に接近して再付着すると考えられる。また、一旦再付着した粒子は、液流速の大きい上層には移動せず、液流でウェーハ外に排出されないことも明らかにした。

第 5 章では、DLVO 理論や固体表面近傍のブラウン運動に関する理論を参考にして、ゼータ電位の効果を移流拡散モデルに取り入れた。このモデルでは、拡散によってウェーハ表面に接近する粒子が、ウェーハ表面極近傍に留まる割合をゼータ電位から決めた。ここで構築したゼータ電位の影響を取り入れた移流拡散モデルを実験と比較した結果、両者がおよそ一致した。ウェーハ表面に接近した粒子は、ゼータ電位が大きいほどウェーハ表面から遠い位置に移動することによって、液中粒子が排出される。さらに、洗浄後のスピン乾燥工程も液中粒子の排出に寄与していることを明らかにすることができた。

最後に、研究の結論を第 6 章に示した。

学 位 論 文 の 要 旨

CMP 後洗浄のスピンリンス工程におけるウェーハ表面への
液中粒子再付着メカニズムに関する研究

Study on Re-Adhesion Mechanism of Detached Nanoparticles to Wafer Surface
during Spin Rinse Process in Post CMP Cleaning Process

氏 名 半田 直廉 印

In this study, re-adhesion mechanism of detached nanoparticle to wafer surface during spin rinse process in post Chemical Mechanical Polishing (CMP) cleaning process was fundamentally investigated. The number of residue particles on a wafer was experimentally counted using a defect inspection tool after de-ionized water (DIW) rinse for particle removal. To discuss the re-adhesion mechanism, a model was constructed and compared with experimental results. The model is based on boundary layer theory of fluid dynamics and advection diffusion theory of transport phenomena.

In Chapter 1, the background and purpose of this study is introduced. CMP is one of the semiconductor manufacturing processes, and consists of polishing, cleaning, and spin-drying processes. Many abrasive and other material particles adhere to the wafer surface after polishing, and it is necessary to remove these particles from the wafer since any residual particles will adversely affect the device's properties. First, the adhesive particles on the wafer are detached using physical and chemical cleaning method. The detached particles near the wafer surface are removed via liquid flow from the wafer. Here it is necessary to prevent the detached particles from re-adhering to the wafer surface. In this study, the mechanism of re-adhesion of detached nanoparticles to the wafer surface was investigated by comparing the experimental and modeling results.

In Chapter 2, the liquid flow symmetrical with respect to the rotation axis when the liquid jets collide vertically at the center of the rotating wafer are analyzed and shown. It is confirmed that liquid film thickness on the rotating wafer is about 200 μm and the liquid flow velocity near the wafer surface at $z = 1 \mu\text{m}$ was several mm/s. Therefore, when detached particles move to the wafer surface vicinity, particles cannot be removed. To discuss the effect of liquid flow on the re-adhesion, turbulence analysis was performed on the liquid flow on the wafer. Even if forced turbulence was applied to the entrance boundary in the turbulence analysis of liquid flow, the turbulence did not develop. The liquid jet vertically collides with the center of the wafer surface, and the liquid flow flowing in the downstream direction due to centrifugal force would be close to laminar flow.

In Chapter 3, it describes that Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek theory (DLVO) is utilized to

consider the particle removal characteristics. Counter ions are distributed on the solid surface in the liquid, and an ion diffusion layer called an electric double layer is formed. The repulsive force is generated by the effect of osmotic pressure when an electrical double layer around the objects overlaps. Generally, when the potentials of solid surfaces have the same sign and the absolute value is large, adhesion between solid surfaces is unlikely to occur. The relationship between the potential and pH of silica particles and wafer used in this study was investigated. As a result, detached silica particles will be removed easier via liquid flow when pH is larger.

In Chapter 4, to investigate the re-adhesion mechanism of detached nanoparticle to wafer surface, the experimental result was compared with the model. The number of residue particles on a wafer was counted using a defect inspection tool after de-ionized water (DIW) rinse for particle removal. To discuss the effect of diffusion on the re-adhesion to the wafer surface during spin rinse process, a physical model was constructed and compared with the experimental results. This model is based on the boundary layer theory of fluid dynamics and the advection diffusion theory of transport phenomena. Consequently, the model significantly corresponded with the experiment. Therefore, it was confirmed that detached particles in liquid flow move into the sublayer and re-adhere to the wafer surface by diffusion. Moreover, re-adhesion of particles to the wafer surface cannot be moved out of the sublayer and removed from the wafer.

In chapter 5, With reference to the DLVO theory and the theory of Brownian motion near the wall, the effect of the zeta potential on the interaction between the particles and the wafer was incorporated into the advection diffusion model. In the model, the ratio of particles that approach the wafer surface and stay near the wafer surface was determined by zeta potential. The model results were in line with those of the experiment. It was concluded that more particles on the wafer will be removed via liquid flow since those approaching the wafer receive a greater repulsion force and thus move farther away from the wafer at higher pH values. It was considered that detached particles are removed from the wafer not only during the spin-rinse process but also during the spin-drying process.

Finally, the conclusions of the study were presented in Chapter 6.