

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420112

研究課題名(和文) 超親水性ブラシと表面との相互作用およびナノパーティクル除去メカニズムの解明

研究課題名(英文) Surface scrubbing by superhydrophilic PVA brushes and its cleaning mechanism

研究代表者

真田 俊之 (Sanada, Toshiyuki)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50403978

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：柔軟な多孔質体で水を十分に保有することができる超親水性PVAブラシと表面との相互作用について調査し、その接触状況と不純物除去メカニズムについて調査を行った。その結果、ブラシと表面は高い摩擦係数を示し、表面と局所的に接触していること、その摩擦力が表面の濡れ性や移動速度に依存することを明らかにした。接触しているため、条件によってはスティックスリップ現象を示した。また、強固な付着力を有するパーティクルの除去試験を行い、PVAブラシは液滴衝突よりも高い除去率を示し、局所的な接触が不純物除去に大きな役割を果たすことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：To gain insight into the mechanisms of PVA roller brush cleaning in semiconductor device fabrication, we measure the shear force between PVA brushes and several surfaces. PVA brushes have a sponge-like structure and contain a large amount of water. The contact state between the brush and surface is very complex because of the soft nature of the brush, the asperities on the brush surfaces, and the porous structure of the brush surface. The shear force between the brush and surface is affected by the surface wettability, and the COF is found to decrease and approach 0.5 as the brush rotation speed increases. These results imply that the brush directly makes contact with the surface and that the real contact area of the PVA brush increases with the contact time. Furthermore, we developed a cleaning sample with particles that have optimal adhesive force with the aim of evaluating wet cleaning. Finally, the cleaning performance of PVA brush cleaning was demonstrated.

研究分野：流体工学

キーワード：PVAブラシ 摩擦 表面濡れ性 洗浄

### 1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスの微細化は止まることなく続き、2012年当時ではCPUで22nm、メモリで17nmが代表寸法となっていた。この微細化にはCMP (Chemical Mechanical Polishing: 化学的機械的研磨) と呼ばれるナノスケールの平坦化技術は欠かせない。しかし、このCMP工程は、半導体製造プロセスで最も不純物を作り出す工程でもあり、研磨剤を使用し表面を平滑化するため、本質的に異物の生成を防ぐことはできない。この大量に発生した異物の除去にはPVA (polyvinyl acetal) ロールブラシと呼ばれる、高分子の超親水性で柔軟性を持つブラシが使用されるが、その洗浄メカニズムは解明されておらず、洗浄条件は未だ経験によっている。

そのような背景には、PVAブラシの洗浄メカニズムとして全く異なる二つのモデルが提案されている点が挙げられる。ひとつは、ブラシと表面は接触しておらず、ブラシと表面との間の液膜のせん断力によって不純物を表面から取り除くモデル、他方は、ブラシを表面へ接触させ、その際に不純物をブラシへと付着させるものである。前者ではウェハやブラシを高速回転させた方が、後者では低速回転の方が、洗浄効率が良くなるはずである。しかし実際の洗浄工程はそれほど単純では無い。またナノスケールの不純物と比較すると膨大な大きさとなるウェハにおいて、その全面に渡っての不純物の解析は非常に時間がかかり、製造工程でのメカニズム解明の壁となっている。

### 2. 研究の目的

容積の90%は気孔であり自重の10倍以上の水を保持することが可能な高分子ブラシであるPVAブラシと固体表面との相互作用を詳細に調査し、表面に存在する不純物除去のメカニズムを解明する。それに向け、摩擦力の計測 (マクロ実験) と接触状況の可視化 (ミクロ実験) を行う。さらに、除去力評価のため、ウェットプロセスでも使用可能な高付着力サンプルを作成し、PVAブラシを使用してその除去率評価を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) マクロ実験

本実験では、単一のPVAノジュールをプレート上で摺動させ、その際にノジュールに生じる垂直力と摩擦力の時間変化を測定した。また、試験を行う過程において、PVAブラシの粘弾性による垂直力の緩和過程が観察されたため、一定の垂直力下においても試験を行った。さらに、形状の異なるロールブラシにおいても試験を行い、接触状況を調査した。実験装置の概略を図1に示す。ロールブラシの摩擦力試験においては、ノジュールの数を周方向と列方向に変更させて行った。いずれの試験も様々なプレート上で行い、その濡れ性に着目した。

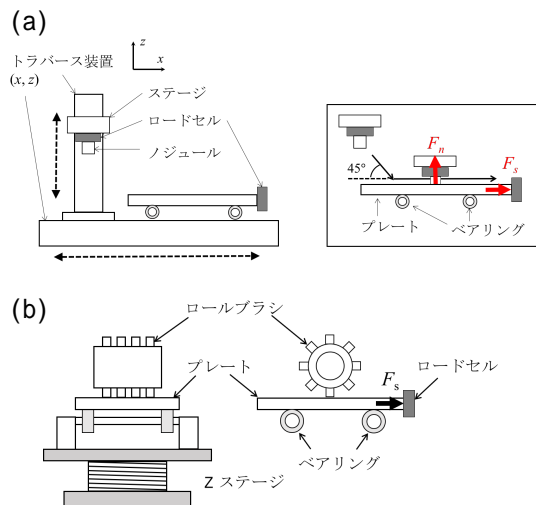


図1 垂直力および摩擦力測定用実験装置図  
(a)単一ノジュール (b)ロールブラシ。

#### (2) ミクロ実験

ブラシと表面は実際に接触しているのか、それとも流体が介在しているのかを解明するため、エバネッセント光とその反射光の偏光を利用した接触顕微鏡を構築した。まず、表面に接している物体の相を区別するため、プラスチック球を押し付けその荷重と接触面積の関係を調査し、その後PVAブラシの接触状況を調査した。実験装置図を図2に示す。

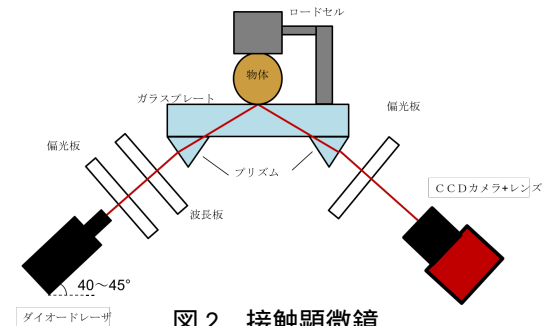


図2 接触顕微鏡

#### (3) 高付着力サンプルの作成と評価

一般的な洗浄評価に使用されるサンプルは、その付着力が小さいためにウェット洗浄には向かない。そこで、付着力を向上させたサンプルを試作し、PVAブラシの摺動による除去試験を行なった。サンプルは基板上を蒸気で結露させ、ふるいにより粒子を散布した。粒子散布後のサンプルを定温乾燥器により加熱温度と加熱時間をそれぞれ変化させ粒子の付着力を制御した。粒子の付着力は、自己感知型カンチレバーによりその粒子を除去することで測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) マクロ実験

図3にノジュールに作用する垂直力  $F_n$  の時間変化の一例を示す。これは押し込み速度 10 mm/s、押し込み深さ 3 mm の結果でありノジュールに接触した瞬間が  $t = 0$  である。ノジュールに作用する垂直力は押し込み深さに

比例して急激に増加しピークをとる。その後、ノジュールの押し込みが終了すると垂直力は緩やかに減少し一定の値に漸近する。垂直力が十分に緩和するためには 10 秒程度必要であった。また、粘弾性体である PVA ブラシは変形速度に応じて応力が変化する。垂直力の最大値  $F_{n-max}$  と押し込み速度  $V_z$  の関係を図 4 に示す。図に示されるように垂直力の最大値は押し込み速度に比例して増加した。この結果は PVA ロールブラシにノジュールを設置している意味を示している。PVA ブラシが粘弾性体であるため、衝突直後に高い垂直力が発生し、その高い垂直力によって摩擦力も増大させることができる。

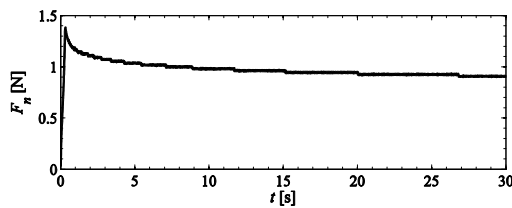


図 3 垂直力の時間変化

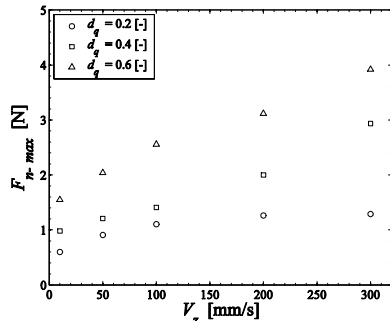


図 4 垂直力の速度依存性

次に垂直力を十分に緩和させた後に水平方向へと移動させ、その際の移動速度と摩擦力の関係を測定した結果の一例を図 5 に示す。図に示されるように、垂直力は時間によって変化しない。一方で、移動速度の増加に伴い摩擦力が低下すること、また移動速度の減少に伴い摩擦力は増加する結果が得られた。さらに、ロールブラシを用いた試験結果の一例を図 6 に示すが、この結果においても回転数の増加に伴って摩擦力が減少することが示された。さらに、この移動速度の違いによる摩擦力の変化は、特に低速度の際に顕著に現れ、濡れ性の影響を大きく受けた。場合によってはスティックスリップ現象も観察された。

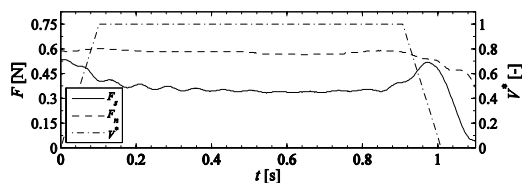


図 5 一定垂直力下における摩擦力の時間変化 (表面: PMMA、移動速度: 300 mm/s 押し込み深さ: 0.6)

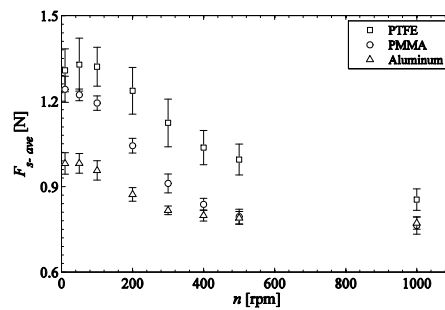


図 6 ノジュール 4 列のロールブラシにおける摩擦力の回転数依存性

## (2) ミクロ実験

本装置において可視化した結果の一例を図 7 に示す。ここで、(a)~(d)の条件は模式図で示している。まずプラスチック球の接触に着目する。図 7(a) および(b)に示されるように、固体が接触している部分が黒い楕円で可視化される。この結果より、大気中および液膜下において、固体と液体の区別が可能なが分かる。図 7(a)に比べて図 7(b)の方が球の接触部と非接触部の輝度の差が小さい。これは球と水の屈折率が近いことによるものである。水を含ませた PVA ノジュールの接触状況を観察した結果を図 7(c)および(d)に示す。この結果を注意深く観察すれば、PVA ノジュールと水および空気の違いが可能であった。また、PVA ノジュールの中には白い点を観測された。図 7 (a)より空気は輝度が高く、白く見えるため、この部分は気泡であると推測する。PVA ブラシには多数の気泡が含まれていることも本実験により新たに確認された。以上の結果より、PVA ブラシはエバネッセント光が発生している領域内に存在しており、高い摩擦係数やスティックスリップ現象が観察されたことより、表面と強く相互作用していることが示唆された。

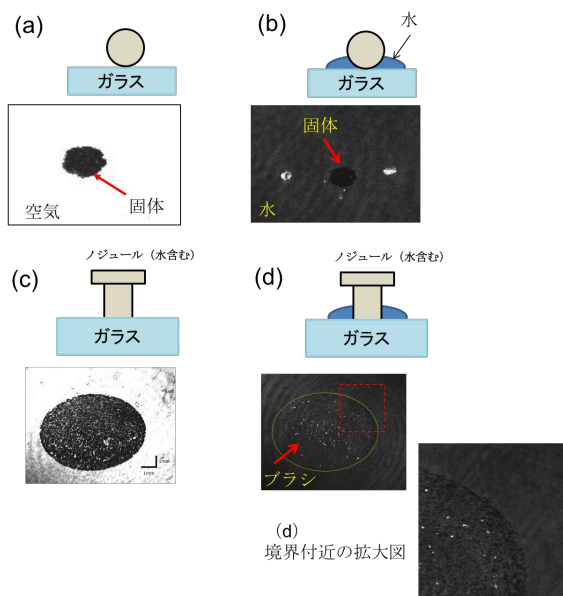


図 7 接触顕微鏡による固体球や PVA ノジュールの大気中および液中での観察結果

### (3) 高付着力サンプルの作成と評価

本手法で作成した洗浄サンプル(加熱温度: 290、加熱時間 60 min)上の粒子の付着力を測定した結果、100  $\mu$ N 以上であることが示された。同様に作成したソーダライムシリケートガラス粒子の付着力は 10 nN 程度であったため、付着力の 1000 倍近い向上に成功した。耐熱温度以上で加熱したことで弾性変形し接着面積が増大したこと、また化学結合が起こったために付着力が増大したのではないかと予測する。

次に加熱温度が 290 のサンプルにおいて、PVA ブラシ滑り実験を行なった結果を図 8 に示す。今回の結果では、移動速度  $U_x$  に関わらず除去率  $S_r$  はほぼ一定であった。また加熱時間が 60 min の場合と比べて 10 min の場合の  $S_r$  は約 2 倍であった。このように定量的に除去率が評価可能なサンプルの作成と付着力の制御に成功した。

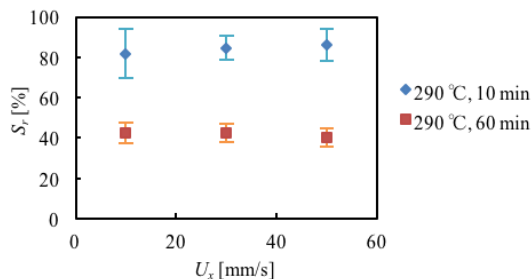


図 8 PVA 滑り試験における粒子除去率

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 4 件)

真田俊之、渡部正夫、流体物理洗浄(3) ジェット洗浄、ブラシ洗浄、その他、ケミカルタイムズ、査読無、238、2015、16-21

Y. Hara, T. Sanada, A. Fukunaga, H. Hiyama, Effect of surface wettability on frictional conditions during scrubbing using polyvinyl acetal brushes, ECS Journal of Solid State Science and Technology, Vol.4(5)、査読有、2015、P141-P148  
DOI:10.1149/2.0111505jss

Y. Hara, T. Sanada, A. Fukunaga, H. Hiyama, Viscoelasticity behavior of PVA brush and its impact on friction: A Guideline for Nodule Configuration, Solid State Phenomena、査読有、Vol.219、2015、148-152  
DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.219.148

T. Fujiwara, T. Sanada, A. Fukunaga, H. Hiyama, Frictional analysis of PVA brush for post CMP cleaning, Solid

State Phenomena、査読有、Vol.195、2013、213-216

DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.195.213

### 〔学会発表〕(計 15 件)

K. Nishio, T. Sanada, A. Fukunaga, H. Hiyama, Normal force and behavior of containing water during the compression of PVA brush, 2015 International Conference on Planarization/CMP Technology、平成 27 年 10 月 1 日、アリゾナ(アメリカ合衆国)

西尾賢哉、真田俊之、檜山浩國、福永明、表面濡れ性の違いによる PVA ロールブラシの摩擦力と水のしみ出し挙動、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、平成 27 年 9 月 14 日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

真田俊之、CMP 後洗浄用 PVA ブラシの摩擦特性、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、平成 26 年 9 月 17 日、北海道大学(北海道札幌市)

T. Sanada, Viscoelasticity behavior of PVA brush and its impact on friction, 19th International Symposium on Chemical-Mechanical Planarization、平成 26 年 8 月 11 日、アルバニー(アメリカ合衆国)

T. Sanada, A Frictional Analysis of PVA Brush for Post CMP Cleaning (invited), SEMICON Korea SEMI Technology Symposium S5 Contamination-free Manufacturing and CMP Technology、平成 26 年 2 月 13 日、ソウル(大韓民国)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

真田 俊之 (SANADA, Toshiyuki)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 50403978