

半導体洗浄技術

—平成18年度特許出願技術動向調査より—

特許審査第二部 運輸

三宅 達

1. はじめに

近年の半導体市場は、デジタル家電、携帯電話等の普及に加え、エレクトロニクス化が進む自動車等への用途が拡大し、その裾野がますます広がっています。半導体の高性能化・高集積化に対する要求はとどまるところを知らず、半導体製造分野では常に技術革新が求められています。

変革を求められている点では、洗浄分野も例外ではありません。半導体の微細化、新材料の導入などによって洗浄対象が変化し、それに対応した洗浄技術が必要になるからです。本稿では、平成18年度特許出願技術動向調査「半導体洗浄技術」の調査結果の一部をご紹介しますとともに、半導体洗浄技術の最近の動向と今後の展望について述べたいと思います。

2. 半導体洗浄技術とは

半導体集積回路の製造工程には、熱酸化やCVD等による成膜、リソグラフィによるパターニング、エッチングなど種々のプロセスが含まれ、その工程は数百にもおよびます。そのうち、洗浄工程は各種プロセス間に配され、全

工程のうち約30%を占めています。洗浄工程では、デバイスの不良の原因となる微粒子（パーティクル）や有機物汚染、金属などを除去します。汚染物を可能な限り除去することが製品の歩留まり向上には欠かせず、微細化・高集積化が進む次世代半導体の製造においても洗浄工程の重要度はさらに増すと考えられています。

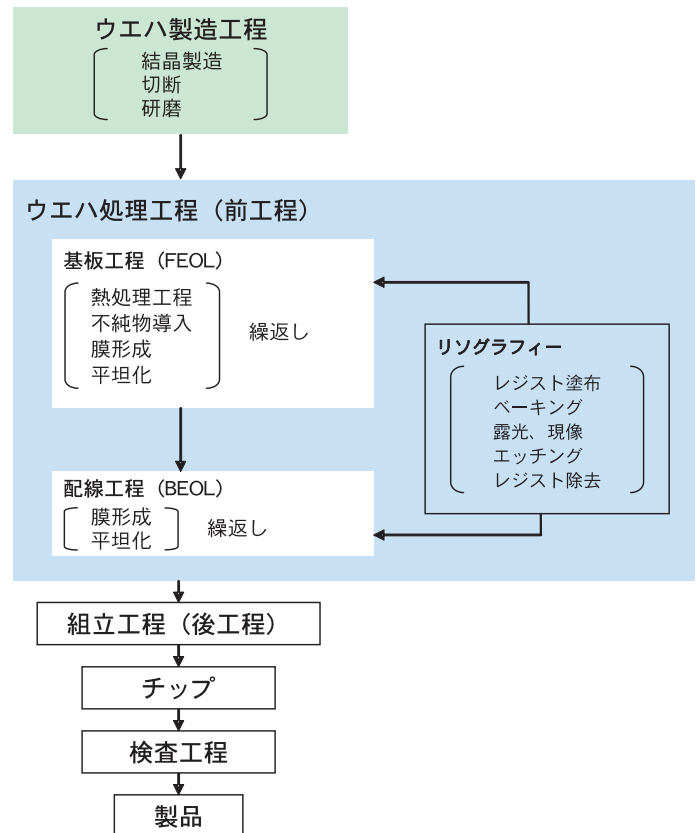


図1 半導体製造プロセスの概略

半導体の洗浄方法は、主にウェット方式とドライ方式が挙げられますが、水を媒体とするウェット方式が、長い歴史と信頼性があり、現在も主流となっています。

ウェット洗浄は、バッチ式（浸漬式）と枚葉式に分けることができます。バッチ式は、洗浄液で満たされた処理槽に数十枚の半導体ウエハを同時に浸漬して洗浄するものです（図2）。洗浄に際して、超音波振動を付加すること等により洗浄効率を高める工夫がなされています。枚葉式は、一枚の基板を回転させながら洗浄液をスプレーして、汚染物を除去する方式です（図3）。バッチ式と異なり、汚染された洗浄液が再付着することが少ないため、洗浄効果が高いという利点があります。スループットではバッチ式に及びませんが、マルチチャンバーの導入、搬送システムの高速度などで処理能力の向上が図られています。

一方、ドライ洗浄は乾式で半導体表面から汚染物質を除去する技術で、プラズマ、レーザー、紫外線、オゾンなどを用いた方法があります。洗浄液やリンス液の排水

処理設備や乾燥工程が不要となるため、環境面で有利であり、洗浄工程が単純化できるというメリットがあります。

3. 半導体洗浄の課題

半導体素子の微細化、高集積化が進むことによって、洗浄の際にどのような問題が発生するのでしょうか。

(1) 半導体素子の製造工程中にパーティクルがウエハ表面に付着した場合、パーティクル自体がマスクとして働き、成膜、イオン注入等が正確に行われません。このようなパーティクルが存在すると、構造体を設計どおり作製することができなくなります。また、パーティクルのサイズが配線間隔より大きいと、配線の短絡をひきおこします。半導体素子が微細化した場合には、除去すべきパーティクルサイズがより小さなものとなり、これまで以上の清浄度が要求されます。

(2) 回路の集積度を高めるにはパターンの幅を狭くする必要がありますが、パターンの高さはそれほど変えることができません。その結果、洗浄液自体が高層化したパターンに与える影響が無視できないものとなります。例えば、パターン間において液体の表面張力による毛細管力が働き、特に乾燥工程においてパターンを倒壊させてしまう問題が発生します（図4）。

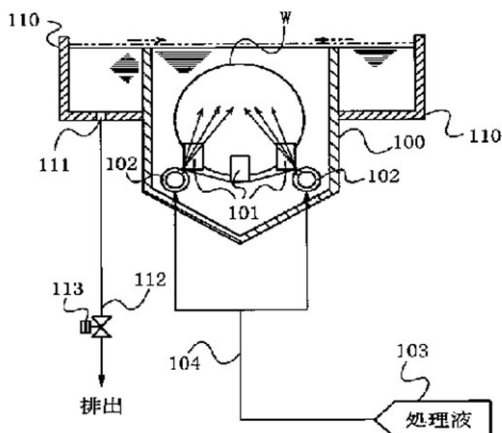


図2 浸漬式の例（特開2002-158200）

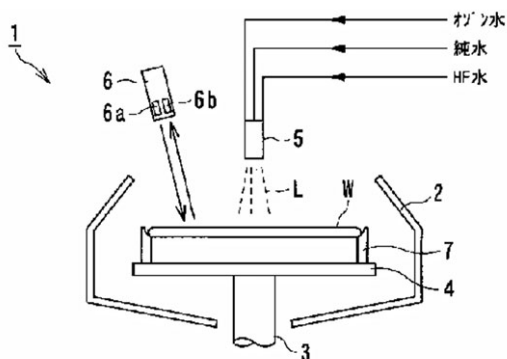


図3 枚葉式の例（特開2003-249477）

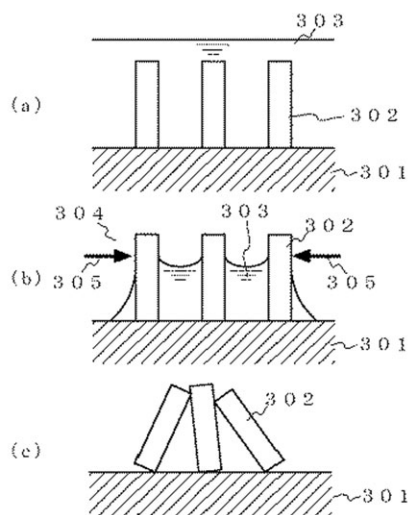


図4 パターン倒れ模式図（特開2004-363404）

(3) コンタクトホールなど高アスペクト比の微細孔では、洗浄液が進入しにくいいため、側壁や底面を効率よく洗浄することができません。また、乾燥時には最深部まで水分を除去することが困難となり、ウォーターマーク発生の原因となります。

(4) 従来は、汚染源となる可能性のある材料は極力使用されませんでした。デバイスの高性能化のためにはあらゆる材料を導入することが検討されています。これらの新規材料は従来の薬液では除去できないことが多く、新たな薬液や洗浄法の開発が必要となってきます。

4. 特許出願動向

こうした課題をふまえた上で、特許出願の動向を見てみることにします。今回の特許出願技術動向調査では、日本、米国、欧州、韓国、台湾（以上5極）へ出願され

たもの（1996～2005年）を調査対象としています。2004年以降の出願データについては、全ての公報が発行されたわけではありませんので暫定の件数です。

洗浄方式の種類としては、「ウェット洗浄」、「ドライ洗浄」、「その他の洗浄」の3つに分類しており、「その他の洗浄」は、スクラブ洗浄などの物理的手段による洗浄が含まれています。

(1) 要素技術別出願件数の比率と推移

図5は、要素技術別の出願件数の比率と推移を示したものです。要素技術別の比率を見ると、ウェット洗浄技術に関する出願が全体の53%を占めており、半導体洗浄がウェット方式を中心に成り立っていることが分かります。出願件数の推移で見てみると、依然としてウェット洗浄が主流であるものの、ドライ洗浄とその他の洗浄が若干伸びており、微細パターンの洗浄など、ウェット洗浄での対応が困難な部分で、他の洗浄方式を模索した研究が行われているのではないかと考えられます。

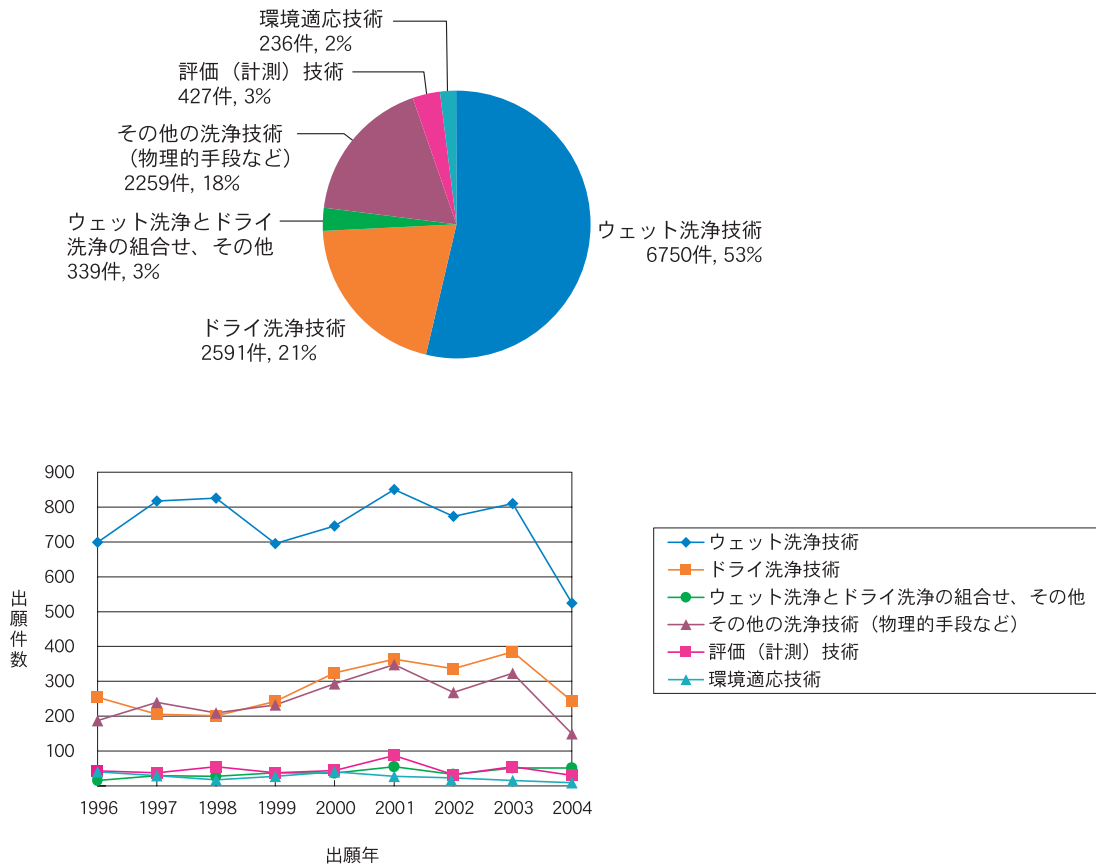


図5 要素技術別出願件数の比率と推移 (5極)

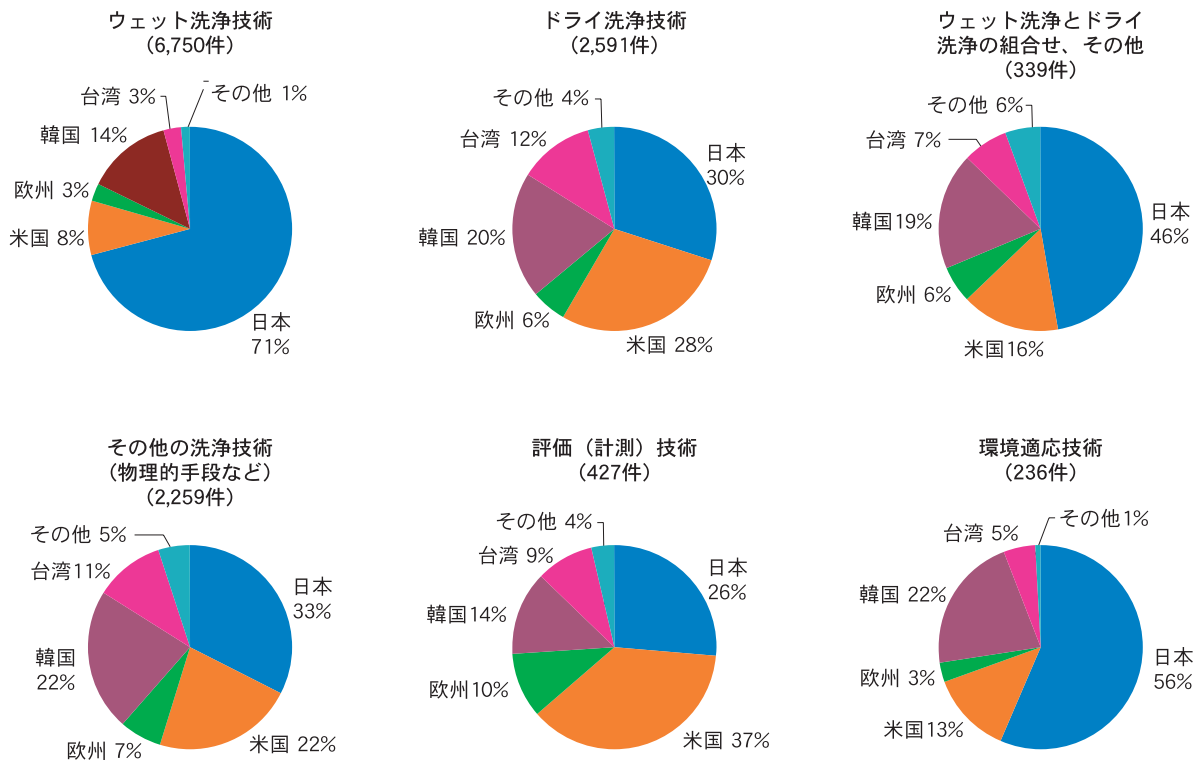


図6 要素技術別の出願人国籍に対する出願件数の比率 (5極)

(2) 要素技術別の出願人国籍に対する出願件数

図6は要素技術別の出願人国籍に対する出願件数の比率を示しています。ウェット洗浄技術をみると、日本国籍出願人の出願が圧倒的に多く、この分野で日本の企業が優位に立っているとと言えます。ドライ洗浄技術では、日本国籍と米国籍の出願がほぼ同じ比率となっており、ウェット洗浄に比べて各国の出願が拮抗しています。

(3) 注目研究開発テーマ別の出願推移

表1に示す12テーマを注目研究開発テーマと位置づけ、日本特許の出願推移を解析したものが表2及び図7です。

経済産業省の技術戦略マップ2007では、微細化に対応する洗浄技術の一つとして、超臨界流体洗浄があげられています。超臨界流体は、気体のような大きな拡散性と、液体のように物質を溶解する性質を持ち、表面張力が全くありません。そのため、微細部分に浸透しやす

表1 注目研究開発テーマ

| 注目開発テーマ | 技術内容 |
|------------------|--|
| ①超臨界流体 | 超臨界流体を用いた洗浄に関するもの |
| ②活性ガス | 活性ガス(オゾン、酸素、水素、フッ素など)を用いた洗浄に関するもの |
| ③プラズマ | プラズマを用いた洗浄 |
| ④光(紫外線、レーザー) | 光(紫外線、レーザー)を用いた洗浄 |
| ⑤評価(計測) | ウエハ表面の評価、洗浄液の汚染度評価に関する技術 |
| ⑥クロスコンタミネーションの防止 | 前工程からの再付着防止、装置からのコンタミ防止に関する技術 |
| ⑦ウォーターマーク防止 | 洗浄工程及び乾燥工程でのウォーターマーク(水しみ)を防止する技術に関するもの |
| ⑧新材料への対応 | 銅配線、Lowk及びHighkゲート材料に対応した洗浄技術 |
| ⑨裏面・エッジへの対応 | ウエハの裏面、エッジ、ベベル面の洗浄 |
| ⑩大型基板への対応 | 300mm大型基板、FPD(半導体と並列的に記載されたもの) |
| ⑪被洗浄物の損傷防止 | 基板の損傷・溶解防止、パターンダメージ防止に関するもの |
| ⑫微細構造への対応 | 微細空隙への浸透性向上に関するもの、高アスペクト比構造に対応した洗浄技術 |

く、毛細管力によるパターン倒れを防ぐことができます。その超臨界流体洗浄は、2001年に急激に出願が増加し、その後も多くの出願がなされています。ダメージフリー化への有力な洗浄手段として期待が寄せられていることが窺えます。

ドライ洗浄技術を代表するプラズマは、2003年、2004年に急激に件数を伸ばしています。洗浄効果の均

一化・メンテナンス容易性向上等を課題とするものが多く出願されたようです。

評価（計測）、クロスコンタミネーションの防止、ウォーターマーク防止、裏面・エッジへの対応については、1996年から出願が多く、近年も引き続き出願が多いことから、従来より継続的に研究がなされているテーマといえます。

表2 注目研究開発テーマ別出願件数推移

| 分類 | 出願年 | | | | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 合計 |
| 超臨界流体 | 6 | 2 | 2 | 8 | 9 | 37 | 25 | 21 | 16 | 126 |
| 活性ガス | 23 | 10 | 8 | 10 | 20 | 11 | 15 | 10 | 10 | 117 |
| プラズマ | 31 | 39 | 13 | 16 | 31 | 28 | 32 | 65 | 61 | 316 |
| 光（紫外線、レーザー） | 13 | 11 | 11 | 28 | 32 | 29 | 12 | 15 | 12 | 163 |
| 評価（計測） | 24 | 16 | 21 | 6 | 13 | 11 | 5 | 12 | 9 | 117 |
| クロスコンタミネーションの防止 | 82 | 85 | 67 | 48 | 77 | 64 | 48 | 53 | 43 | 567 |
| ウォーターマーク防止 | 26 | 30 | 24 | 15 | 24 | 15 | 18 | 16 | 16 | 184 |
| 新材料への対応 | 1 | 5 | 10 | 12 | 10 | 31 | 28 | 33 | 22 | 152 |
| 裏面・エッジへの対応 | 35 | 47 | 47 | 30 | 25 | 46 | 37 | 43 | 39 | 349 |
| 大型基板への対応 | 7 | 13 | 21 | 4 | 16 | 22 | 6 | 19 | 10 | 118 |
| 被洗浄物の損傷防止 | 39 | 38 | 43 | 48 | 58 | 70 | 71 | 58 | 52 | 477 |
| 微細空隙への浸透性向上 | 9 | 15 | 12 | 8 | 26 | 10 | 25 | 13 | 7 | 125 |

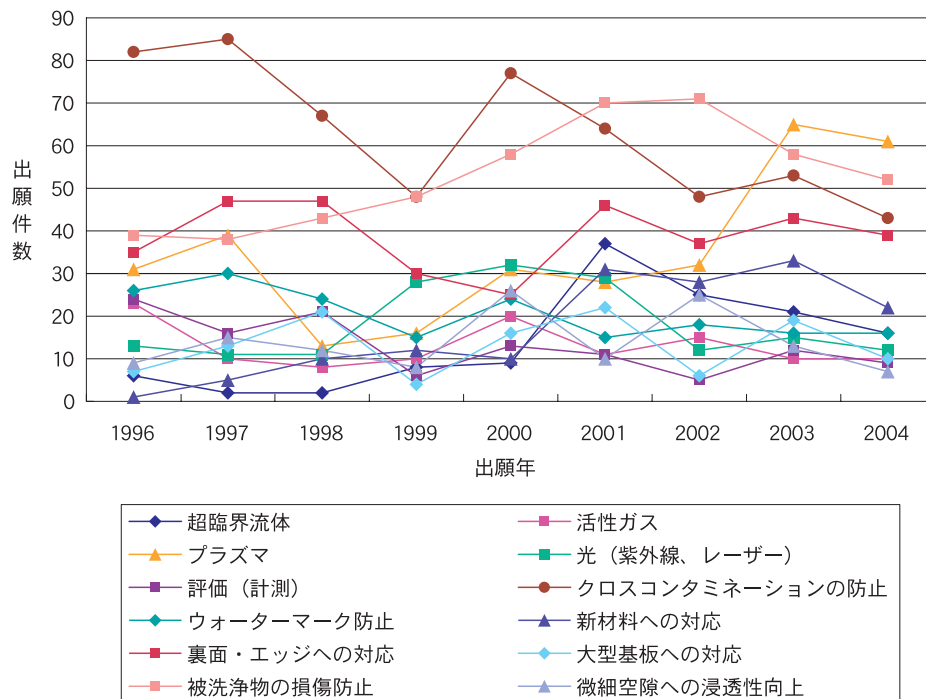


図7 注目研究開発テーマ別出願件数推移

(4) 出願人別出願件数ランキング

図8は5極の合計の出願件数上位出願人ランキング(25位)です。出願年が1996~2005年のものを集計しています。

まず、韓国のSamsung Electronicsが圧倒的な件数でトップとなっているのが注目されます。米国の市場調査会社Gartnerが2007年4月に公表した世界半導体メーカーランキングによると、Samsungの2006年の売上高は、対前年度成長率9.8%で201億ドルに達し、Intelに次ぐ世界第二位となっています。Samsungは洗浄装置メーカーではありませんが、この分野に関しても次世代のプロセスの開発及びその特許出願を積極的に行っているようです。

他の上位出願人を見てみると、東京エレクトロンが第2位、大日本スクリーン製造が第4位など、上位出願人25社中16社を日本企業が占めており、全体としては日

本企業が優勢となっているといえます。

なお、Infineon Technologies(ドイツ)は、1999年にSiemens(ドイツ)の半導体部門が分離独立したメーカーです。両者の出願件数を合計した場合は、順位は6位に繰り上がります。

5. 市場動向

(1) 半導体洗浄・乾燥装置の世界市場

図9は半導体の洗浄・乾燥装置の世界市場を示しています。世界全体では、2004年に市場規模を大幅に拡大しています。日本は、2004年には前年比58.9%増の610億円となり、2008年には、691億円になると予測されています。地域別では、2004年以降アジア、日本、北米、欧州の順で市場を伸ばしていくと見込まれています。

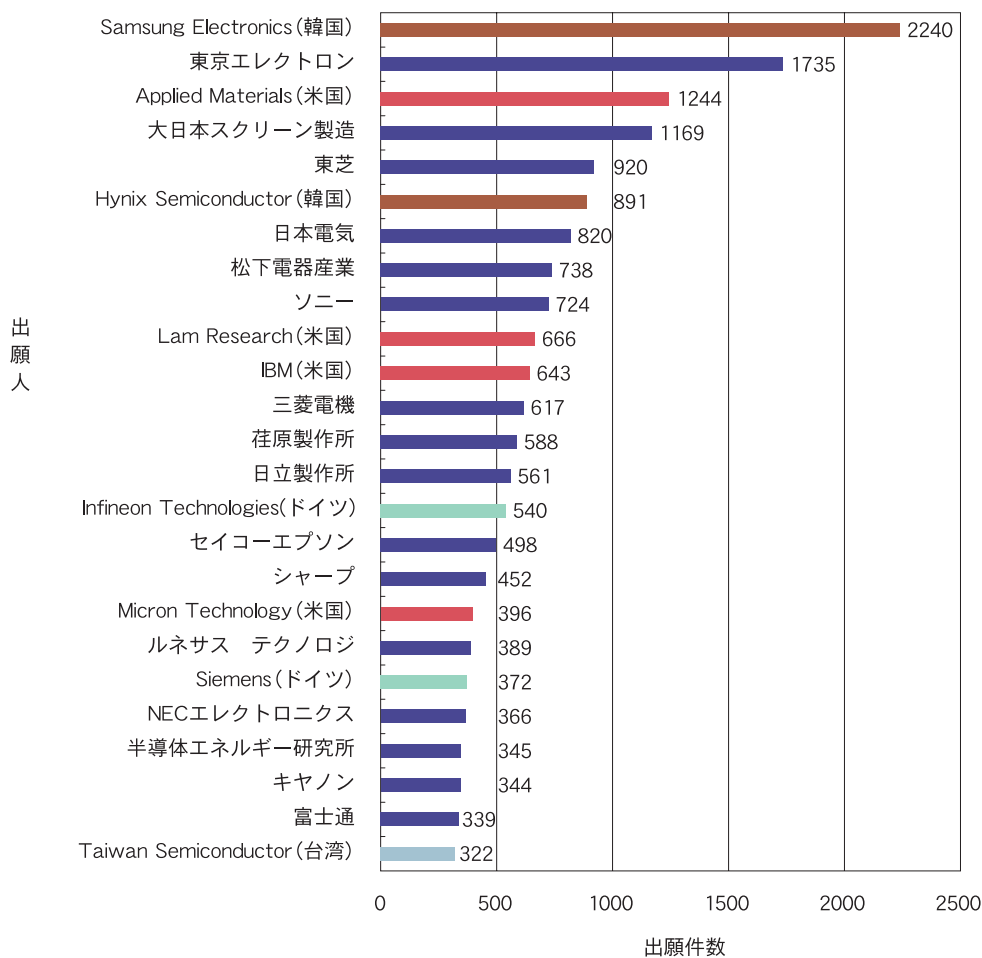


図8 出願人別出願件数上位ランキング(5極)

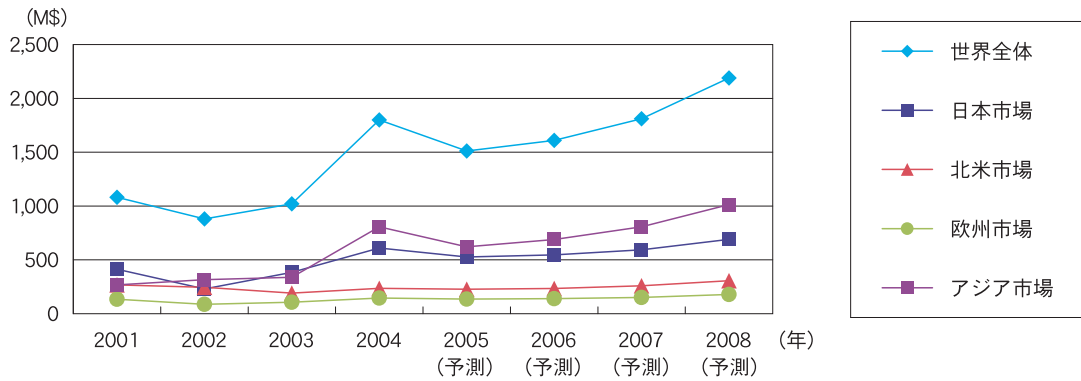


図9 半導体の洗浄・乾燥装置の世界市場

出典：「2005半導体製造装置データブック」, (株) 電子ジャーナル, p 134, 2005年9月発行から数値のみ参照

(2) メーカー別シェア

図10は半導体の洗浄・乾燥装置の世界市場メーカー別シェアを示しています。トップは大日本スクリーン製造で、世界市場の38%を占めています。2位は東京エレクトロン、3位はSEZ（オーストリア）となっています。世界市場の58%以上を日本企業が獲得しています。

大日本スクリーン製造、東京エレクトロンは、バッチ式、枚葉式どちらの洗浄装置も生産していますが、SEZ（オーストリア）は、枚葉式洗浄装置に特化しているメーカーです。SEZは、過去にバッチ式洗浄装置メーカーを買収し、バッチ式洗浄装置も製造していましたが、その後、バッチ式からは撤退しています。また、世界市場4位のSCP Global Technologies（米国）、5位のエス・イ

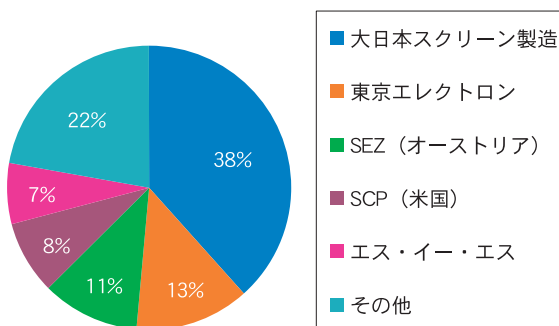


図10 洗浄・乾燥装置の世界市場メーカー別シェア (2004年)

出典：「2005半導体製造装置データブック」, (株) 電子ジャーナル, p135, 2005年9月発行

ー・エスは、バッチ式に特化した装置メーカーです。

近年、バッチ式から枚葉式への移行が加速しており、今後、枚葉洗浄に特化しているSEZが市場を伸ばす可能性も考えられます。

6. 各国の政策動向

(1) 日本

日本では経済産業省の支援のもと、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO技術開発機構）や産業技術総合研究所・次世代半導体研究センター（ASRC）を中心に、民間団体と連携を取り合ってプロジェクトが推進されています。例えば「半導体MIRAIプロジェクト」では、NEDO技術開発機構の委託研究契約のもと、ASRCと民間団体との連携により、次世代材料やプロセス技術の研究開発が行われています。半導体MIRAIプロジェクト予算は、平成16年度45.5億円、平成17年度45.5億円となっています。

(2) 米国

半導体は、軍事産業とのかかわりが大きいため、これまで多額の国防予算が提供されてきました。1980年代、半導体産業が日本に押されていたとき、多額の資金が投じられ、半導体メーカー14社をメンバーとする研究組織セマテック（SEMA TECH：Semiconductor Manufacturing Technology）が立ち上げられました。こうした連邦政府の研究開発投資により90年代後半のハイテク景気の飛躍へつながったと考えられます。

2000年に入ると、東アジア・欧州における産業政策による研究開発・生産能力拡大が加速し、米国の優位性に陰りが見えてきます。その上、半導体支援に向けられていた国防予算が減少し、産業界は危機感を募らせることとなりました。

こうした中、連邦政府に代わって州政府の動きが見られています。ニューヨーク州ではニューヨーク州立大学アルバニー校に巨大な研究施設群であるAlbany NanoTechが設立されました。この施設への企業誘致に、ソニー、東芝、IBM、Infineon、Samsungなど多くの企業が参画し、いわば欧州のIMECに対抗する機関となっています。

(3) 欧州

①EUのフレームワークプログラム、ユーレカによる支援

EUのフレームワークプログラムは、市場前段階における研究開発に対する支援スキームで、欧州委員会が助成金を支出しています。2002～2006年の第6次フレームワークプログラムの予算は、5年間で175億ユーロ（2兆6,367億円）となっています。

ユーレカは、欧州委員会は原則として助成金は出さず各国政府が助成金を出し合う、市場性のある技術開発に対する支援スキームです。フレームワークプログラムが市場前の研究に対する支援であるため、ユーレカとは相互補完的な関係になっています。

②IMEC (Interuniversity Microelectronics Center) / ベルギー

IMECは、マイクロエレクトロニクス分野における欧州最大の研究機関です。世界中の大手半導体企業やベンチャーなど500社以上のパートナーを持ち、非営利組織として1984年に設立されました。企業との共同研究を国際的に展開しているほか、技術移転やスピンオフ企業の設立にも熱心です。スピンオフ企業の支援のために、ベルギーの主要金融機関とIMECの出資によるIMEC Incubation Fund (IIF) を1997年に設立しています。

③LETI (Laboratoire d'Electronique de Technologie de l'Information) / フランス

LETIはフランス原子力庁 (CEA) の傘下にある公的研究機関で、1967年に設立され、主に半導体やナノ、バイオテクノロジーの応用研究を行っています。2005年の予算は175百万ユーロ (264億円) となっています。

(4) 韓国

韓国政府は1999年に先進国に対する科学技術競争力を確保することをめざし「2025年に向けた科学技術発展長期ビジョン」を策定しました。2001年には科学技術基本法を制定し、具体的な目標として科学技術基本計画 (2002～2006年) を策定しています。科学技術基本計画では6分野 (IT (情報技術)、バイオテクノロジー、ナノテクノロジー、宇宙航空技術、環境・エネルギー技術、文化技術) での戦略を設定しています。

また、2003年には、科学技術中心の社会構築に向けて、次世代成長動力推進戦略を策定しその中で「10大未来成長産業」を指定しており、そのひとつに次世代半導体産業があげられています。

(5) 台湾

台湾政府は經濟部傘下に台湾における工業技術の発展促進、新しい科学技術に基づく産業の創立、産業技術水準の向上などを目的として、1973年に工業技術研究院 (ITRI: Industrial Technology Research Institute) を設立しました。ITRI は、①電子・情報・通信、②精密加工・システム、③材料・ナノテクノロジー、④バイオ・医薬品、⑤エネルギー・環境の5大技術分野にわたる先端技術の開発に携わっており、半導体技術については、電子・情報・通信分野で研究開発が進められています。

また、2003年には公的研究機関として国立応用技術研究所 (NARL: National Applied Research Laboratories) が設立されています。研究センターのひとつである National Nano Device laboratories (NDL) で、半導体デバイスの研究および技術者の育成を行っています。

7. 今後の展望

現在、洗浄プロセスの大半はバッチ式のウェット洗浄です。バッチ式のプロセスでは、除去された汚染が隣接するウエハに付着したり、ウエハを引き上げる際に水の表面張力で汚染が再付着するといった問題が存在し、これまで以上の高浄化を図ることが困難となってきました。また、バッチ式は大量の薬液や純水を使用し、廃液も大量に排出されるため、コスト・環境の面から見直しが必要となっています。

こうした問題から、洗浄プロセスは、バッチ式から枚葉式へとシフトしつつあります。枚葉式では、薬液の使

用量が削減でき、プロセスや薬液の変更への自由度が高く、再付着が抑えられるため歩留まりの向上が期待できます。今後は、スループットの向上、スピン洗浄におけるパターンの倒壊防止、処理の均一性の確保、といった課題への対応が開発の方向性となるといえます。

次世代の洗浄技術として注目を集めている超臨界流体洗浄は、コストが大きな課題となっています。すなわち、超臨界状態を維持するための耐圧容器や、圧力・温度を制御するシステムを備えた設備が必要です。また、耐圧容器は構造的強度を確保するため金属を使用する必要がありますが、金属は、半導体製造プロセスにおいては避けなければならない汚染源です。超臨界流体洗浄を採用するにあたって、このような問題に対応するにはコストがかりすぎるのが現状です。

CO₂やアルゴンを冷却してできた微粒子を吹き付けるエアゾル洗浄は、比較的大きな回路パターンに適用することはできましたが、微細パターンに対してはダメージが避けられませんでした。そこで、近年では、CO₂より軽い物質であるN₂を用いたエアゾル洗浄が実用化されています。N₂の微粒子は非常に軽いためパターンダメージを与えずに洗浄を行うことが可能であり、微細化対応技術として着目されています。

さらに高い清浄度が求められる場合に対応する技術として、局所洗浄（ピンポイントクリーニング）が挙げられます。パーティクルを一つ一つ狙い撃ちするもので、例えばナノサイズのピンセットでゴミをつまんで除去する、ナノピンセットを用いた洗浄は実用化段階を目指した研究が進められています。

ウェット洗浄は、どんな汚染にもある程度対応できる点で今後も主流であると考えられますが、微細化にともなってこれまでの洗浄技術で対応が困難となったプロセスでドライ洗浄や他の洗浄方法が採用されていくものと考えられ、洗浄技術の“適材適所”化がさらに進むのではないかと思われます。

半導体洗浄装置の市場動向に関しては、現在日本企業が世界シェアの半分以上を獲得しています。特許出願件数を見ても、現在主流となっているウェット洗浄で日本の出願が圧倒的です。しかしながら、企業別の出願件数を見ると、韓国のSamsungが洗浄分野で他を圧倒しています。Samsungは国内の装置メーカーの育成にも貢献していると言われており、今後韓国の洗浄装置メーカーがシェアを伸ばしてくる可能性も十分考えられます。

8. おわりに

ここでは、半導体微細化の流れに対する洗浄技術の動向を中心に、特許出願動向、市場・政策動向について述べてきました。この微細化の流れは今後も続くと考えられる一方、その限界が見えてきているのも事実です。微細化しても発熱や消費電力の増加によりデバイス性能の向上が見込めず、また、例えば絶縁膜の厚さが原子数個分という寸法になると、わずかに原子1個分のばらつきでもその影響が無視できないものとなります。将来的には微細化以外の手段でデバイス性能の向上を図る必要があり、半導体洗浄に求められる技術もこれまでと異なるものになるのかもしれませんが。

《参考文献》

- ・平成18年度特許出願技術動向調査報告書 半導体洗浄技術
- ・「はじめての半導体洗浄技術」堀池靖浩・小川洋輝著 工業調査会

profile

三宅 達（みやけ すずむ）

平成11年4月 特許庁入庁（審査第三部生産機械）

平成17年4月 特許審査第二部運輸

平成18年7月 特許審査第二部審査調査室

平成19年7月 現職