

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03913

研究課題名(和文) 極低温微細固体粒子を用いた環境調和型洗浄法の開発と高密度水素貯蔵への展開

研究課題名(英文) Development of environmentally conscious cleaning method using cryogenic fine solid particles and its application to high density hydrogen storage

研究代表者

石本 淳 (ISHIMOTO, JUN)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：10282005

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：水を必要としないサブミクロン・ナノオーダー極低温微細固体窒素粒子高速噴霧流の有する高機能洗浄性に着目し、一成分型超断熱二相ラバルノズル方式による極低温窒素混相流の超音速加速とメガソニック微粒化・氷核生成促進の融合技術により生成される、極低温マイクロ・ナノ固体粒子噴霧連続生成システムを開発した。

続いて、本システムをフォトリジストのはく離と半導体物理洗浄に適用した際の性能評価に関する計測融合型コンピュータシミュレーション、ToF-SIMS, XPS計測を実施した。その結果、本方式による極低温洗浄法は特にノボラック系レジストのはく離・洗浄に対して有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The application of cryogenic high-speed spray of micro-solid nitrogen (SN₂) to the non-aqueous resist-removal and ultra-cleaning system of semiconductor wafer is a focus of great interest.

In the present study, we have newly developed the new single-component micro-nano SN₂ particle production method by using super adiabatic Laval nozzle (converging-diverging nozzle). The physical photo resist removal-cleaning performance using cryogenic particulate spray are investigated by a new type of integrated ToF-SIMS, XPS measurement coupled supercomputing technique. As a result, it has been clarified that the newly developed cryogenic spray cleaning method is effective particularly for the removal and cleaning process of novolac type resists.

研究分野：流体工学

キーワード：混相流 極低温 微粒化 流体解析 噴霧 半導体洗浄 超高熱流束 冷却

1. 研究開始当初の背景

半導体微細化の進展に伴い、高アスペクト比のフォトレジストや回路パターンが薬液洗浄後の純水リンス・乾燥時に倒壊する現象が頻発するようになってきた。これは、乾燥する過程で構造内に残留した水の表面張力に起因する毛管力により、マイクロ・ナノ構造物が変形し、倒壊や癒着を起こすためである。このため、超微細加工においては、世界的な技術情勢から見ても表面張力の大きな水はますます使いづらい状況にある。しかしながら人体に有害な表面張力の小さい有機溶媒を用いる代替策は一時しのぎに過ぎず、地球環境保全上からも好ましくない。このため、ナノデバイスに対し適用可能な水を用いない(Non-aqueous)ドライ洗浄技術の開発が注目されており、研究代表者らは水を必要としないサブミクロン・ナノオーダ極低温微細固体窒素粒子(Micro-Nano Solid Nitrogen, SN₂)高速噴霧流の有する高機能洗浄性に着目している。

本提案による半導体洗浄システムは、水噴霧方式に変わる新洗浄方式である一成分型超断熱二相ラバルノズル方式による極低温窒素混相流の超音速加速とメガソニック微粒化・氷核生成促進の融合技術により生成される、極低温マイクロ・ナノ固体粒子の運動力学的高速衝突と超高熱流束冷却の相乗効果を利用するものである。

2. 研究の目的

極低温微細固体窒素粒子の高機能性に着目した、水不要の環境調和型半導体洗浄システム、太陽電池・タッチパネル用ITO膜(酸化インジウムスズ)のはく離技術、ならびに一成分型極低温粒子連続生成法の活用による高密度水素貯蔵技術に関し異分野融合型の研究開発を行う。本提案による半導体洗浄システムは、ラバルノズル方式による超音速加速とメガソニック微粒化・氷核生成促進の融合技術により生成される極低温微細固体粒子の運動力学的高速衝突と超高熱流束冷却の相乗効果を利用するものである。従来型のプラズマを利用した環境負荷の高いアッシング・溶液分離とは異なる全く新しい原理からなる、サステナビリティの高い半導体洗浄システムと希少金属のリサイクル技術に直結するITO膜のはく離システム、さらには高密度・低容積水素貯蔵システムの開発をめざしている。

3. 研究の方法

【ラバルノズル方式による極低温微細固体粒子生成法とメガソニック微粒化噴霧特性】微細固体窒素粒子の製造法に関しては一成分型超断熱二相ラバルノズル方式を用いることにより、サブミクロン・ナノオーダ固体窒素粒子の高数密度連続生成法の開発を目指す。本方式は過冷却液体窒素と極低温窒素ガスから形成される一成分極低温流体二相

流をラバルノズルより亜音速・超音速噴出させ、窒素液滴を断熱膨張・急冷凝固させることにより固体窒素粒子を連続生成させる(極低温混相流体状態においては常温単相流よりも音速が低下する性質を有効に活用)。さらに、ラバルノズルに対し超音波よりも高周波数で振幅・印加強度が可変なメガソニック振動子を設置し、ナノ固体窒素粒子微粒化促進・氷核生成促進とメガソニック振動の相乗効果を活用したナノ粒径制御・数密度制御が可能となるラバルノズル方式メガソニック極低温微細固体粒子生成システムを開発する。

【極低温微細固体窒素粒子生成システムの高圧・高速化】

微細固体粒子数密度を増大させるためには噴霧流量を増大させる必要があるが、このためには過冷却液体窒素(LN₂)極低温気体窒素(GN₂)二相流をラバルノズル内で超音速領域まで加速流動させ断熱膨張効率を向上させる必要がある。数100m/sを超える極低温固体粒子噴霧流速の高速化を図るため、噴射圧力の高圧化が可能となる高圧法規対応の過冷却液体窒素と極低温気体窒素の高圧容器を新たに設計製作する。本システムにより生成される極低温固体粒子超音速噴霧に対しPIA-PTV融合粒子計測を行うことにより、固体窒素噴霧高速化に要する諸流動条件の検討を行う。

【微細固体粒子噴霧流の有する各種レジスト除去特性の計算融合計測】

引き続き、ウエハレジスト除去量のSEMおよびTEMによる評価、不純物除去特性に及ぼすレジスト化学組成の影響、ウエハ表面検査装置(パーティクルカウンター)を用いた洗浄性能の評価、Poly-Si配線ダメージの評価と洗浄性能予測に関する計測データベース融合解析を実施する。なお、レジスト洗浄性能評価に関しては現有装置であるエネルギー分散型X線分析装置ならびに走査型蛍光X線分析装置を使用する。ウエハ表面上における不純物ナノ粒子残留度等に関する光学的計測ならびに微細固体窒素粒径分布に関するPDPA-PIAハイブリッド計測を実施する。

4. 研究成果

まず、半導体ウエハーフोटレジストはく離・洗浄性能ならびにPoly-Si配線ダメージに及ぼすサブミクロンオーダ極低温固体粒子噴霧流の混相流体力学的特性の検討を目的とし、1)「ラバルノズル利用型極低温固体粒子のメガソニック微粒化特性・氷核生成促進(図1)とレジスト高速衝突噴霧特性の解明」に主眼を置いた研究を行った。具体的には、スーパーコンピューティングを用いたラバルノズル方式による微細固体窒素粒子生成ならびに噴霧流特性の検討を行い、固体窒素噴霧実験との比較検討を行った。さらに本方式による半導体洗浄法への適用実験を

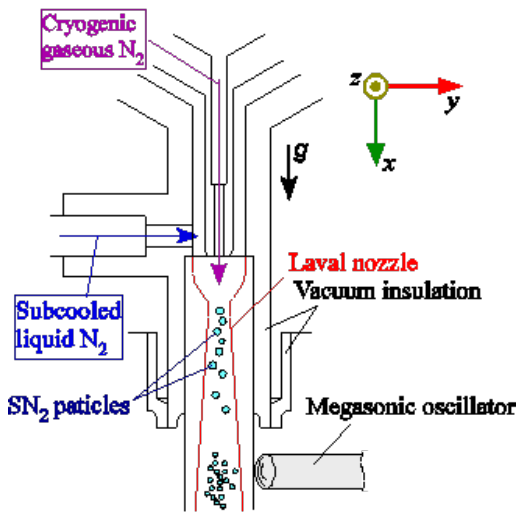


図 1 ラバルノズル方式による微細固体窒素の連続生成

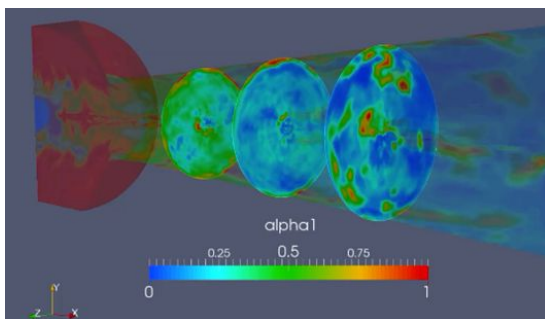


図 2 ラバルノズル内一成分液体窒素混流に関する数値解析結果

行い、以下の検討を行った。まず、固相変化を伴うラバルノズル内一成分液体窒素混相流に関して LES-VOF モデルに基づく基礎方程式系を展開することにより、計測融合型スーパーコンピューティングを用いた固体窒素粒子生成に関する検討を行った(図 2)。次に、極低温粒子噴霧流実験より得られたデータと比較し、数値解析の妥当性を検討した。最後に、微細固体窒素粒子噴霧流の半導体ウエハへの照射実験を行い、本手法の半導体洗浄システムへの有用性を検討した(図 3)。検討の結果、ラバルノズル内に極低温気液二相流が流入後、気液混合されることにより過冷却液体窒素が微細化され液滴流を形成しスロート部に超音速流入していることが判明した。ノズルスロート流入後、微粒化された液体窒素液滴は断熱膨張により自己冷却後固相変化し、微細固体窒素粒子が生成していることを確認した。また、このプロセスが連続的に生じることにより、極低温微細固体粒子の連続生成が可能となっていることを明らかにした。

極低温微細固体窒素粒子生成システムの高圧・高速化を実施した。現在、現有設備による微細固体窒素粒子の生成に際しては 2.0atm から 3.0atm 程度のタンク加圧方式

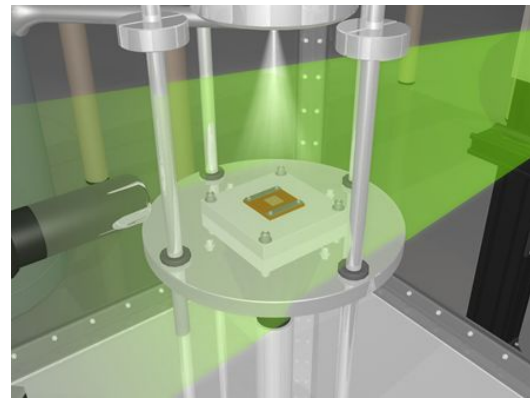


図 3 微細固体粒子挙動に関する PIA レーザー計測

により行っているが、粒子数密度が小さく高付着性不純物とナノ粒子に対しては洗浄効果が小さいという難点を有している。そこで粒子数密度を増大させるためには噴霧流量を増大させる必要があるが、このためには過冷却液体窒素 LN2 極低温気体窒素 GN2 二相流をラバルノズル内で超音速領域まで加速流動させ断熱膨張効率を向上させる必要がある。数 100m/s を超える極低温固体粒子噴霧流速の高速化を図るため、噴射圧力の高圧化が可能となる高圧法規対応の過冷却液体窒素と極低温気体窒素の高圧容器を新たに設計製作した。本システムにより生成される極低温固体粒子超音速噴霧に対し PIA-PTV 融合粒子計測を行うことにより、固体窒素噴霧高速化に要する諸流動条件の検討を実施した。

続いて、極低温固体窒素粒子噴霧洗浄法の活用による半導体ウエハレジスト除去量の SEM による評価、不純物除去特性に及ぼすレジスト化学組成の影響、ウエハ表面検査装置(パーティクルカウンター)を用いた洗浄性能の評価、Poly-Si 配線ダマ - ジの評価と洗浄性能予測に関する計測データベース融合解析を実施した。なお、レジスト洗浄性能評価に関しては現有装置であるエネルギー分散型 X 線分析装置ならびに走査型蛍光 X 線分析装置を使用した。

その結果、本方式による洗浄法は特にノボラック系レジストに対して効果的であることが判明し、レジストはく離特性に対して効果的となる噴霧流動条件の解明を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

Jun Ishimoto, Toshinori Sato, Alain Combescure, Computational approach for hydrogen leakage with crack propagation of pressure vessel wall using coupled particle and Euler method, In *International Journal of*

Hydrogen Energy, Volume 42, Issue 15, 2017, Pages 10656-10682, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.161>. [査読有]

Naoya Ochiai and Jun Ishimoto, Numerical investigation of multiple-bubble behaviour and induced pressure in a megasonic field, *Journal of Fluid Mechanics*, 2017, Vol. 818, pp. 562-594. doi:10.1017/jfm.2017.154. [査読有]

Jun ISHIMOTO, Vitrification of Biological Cells Using a Cryogenic Fine Solid Particulate Spray, *Interdisciplinary Information Sciences*, Volume 23 (2017) Issue 2 Pages 167-170.

<https://doi.org/10.4036/iis.2017.S.01>

[査読有]

Ochiai, N., Ishimoto, J., Arioka, A., Yamaguchi, N., Sasaki, Y., and Furukawa, N., Integrated Computational Study for Total Atomization Process of Primary Breakup to Spray Droplet Formation in Injector Nozzle, *SAE Technical Paper* 2016-02-3303, 2016. DOI: 10.4271/2016-01-2202. [査読有]

Jun Ishimoto and Hideo Horibe

Development of Environmental Harmony Resist Removal System using Cryogenic Particulate Spray, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 28 (2015) No. 2 p. 285-288. DOI:

<http://doi.org/10.2494/photopolymer.28.285>.

[査読有]

Jun Ishimoto, Haruto Abe and Naoya Ochiai, Computational prediction of cryogenic micro-nano solid nitrogen particle production using Laval nozzle for physical photo resist removal-cleaning technology", *Physics Procedia*, Vol. 67 (2015) pp. 607-612. doi:10.1016/j.phpro.2015.06.103 [査読有]

Naoya Ochiai and Jun Ishimoto

Computational study of the dynamics of two interacting bubbles in a megasonic field, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 26 (2015) pp. 351-360. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.04.005.

[査読有]

[学会発表](計 18 件)

Jun Ishimoto, Computationally Assisted Study for Cryogenic Fine Particulate Spray in Application to Photoresist-Removal Cleaning Technology,

The 26th Surface Cleaning Users Group Meeting, Cleaning Technology Symposium (KSCUGM), October 26 (2017) [Invited].

Jun Ishimoto, Toshinori Sato and Alain Combescure,

Computational study for dynamic crack propagation in pressure vessel wall with hydrogen leakage using coupled particle and

Euler method,

Fifth International Conference on Computational Modeling of Fracture and Failure of Materials and Structures (CFRAC 2017), 2017.

Jun Ishimoto, Toshinori Sato and Alain Combescure,

Coupled Computing of Hydrogen Leakage with Crack Propagation Using Hybrid Particle and Euler Method,

Fourth International Symposium on Smart Layered Materials and Structures for Energy Saving, 2017.

Jun Ishimoto and Alain Combescure,

Coupled Analysis of High-Density Hydrogen Safety Management,

The 17th International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI-2017), Nov. 2, 2017.

石本 淳,ブリッジツールを用いたVOF-Lagrange ハイブリッド高圧噴霧微粒化シミュレーション法の開発

ICSC 2016, CONVERGE Conference Day, 2017 年 [招待講演]

浅沼 伸寛(東北大院),石本 淳(東北大),落合 直哉(東北大),

極低温微細固体窒素粒子の衝突変形流動に関する数値解析とナノ洗浄への応用,混相流シンポジウム 2017 オーガナイズドセッション(OS-5 マルチスケール混相流と異分野融合科学), 2017 年 .

石本 淳(東北大),佐藤寿則(JXTG ホールディングス),Alain Combescure(INSA de Lyon), 高圧タンクのか裂伝ばを伴う水素漏えい現象に関する粒子法 - オイラー連成コンピューティング,第 64 回理論応用力学講演会プログラム, 2017 年 .

Jun Ishimoto,

Micro-Solid Nitrogen Particulate Spray Cooling Characteristics and its Application to Wafer Cleaning Technology,

1st Asian ICMC and CSSJ 50th Anniversary Conference, Nov. 8, 2016 [Invited].

Jun Ishimoto, Toshinori Sato and Alain Combescure

FSI Approach of Hydrogen Leakage Problems with Crack Propagation,

TFC ELyT Workshop 2016, 2016.

Alain Combescure, G. Coudouel and Jun Ishimoto

Coupled Fluid Solid Simulation For Cavitation And Droplet Impact Damage Prediction,

The Fourth International Symposium on Innovative Energy Research III, Multiphase Energy Science and Disaster Damage Mitigation Technology Related to FSI Analysis, 2016.

Przemyslaw Smakulski and Jun Ishimoto,

Numerical Model and Computing of Freezing

Front Propagation of Biological Cell Suspension,

The Fourth International Symposium on Innovative Energy Research III, Multiphase Energy Science and Disaster Damage Mitigation Technology Related to FSI Analysis, 2016.

Jun Ishimoto and Alain Combescure,
Coupled Analysis of High-Density Hydrogen Safety Management,
13th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2016), 2016.

石本 淳 ,
極低温微細固体粒子噴霧を用いた各種細胞のガラス凍結
BioJapan 2016.

関田健雄(東北大院) , 石本淳(東北大) , 阿部開史(日産自) , 落合直哉(東北大) ,
ラバルノズル内における固相変化を伴う極低温微粒化と粒子衝突挙動に関する数値予測 , 日本機械学会流体工学部門講演会 , 2016 年.

Jun Ishimoto ,
Cryogenic solid nitrogen particle production through Laval nozzle and its impingement behavior with phase change,
EMN Meeting on Droplets 2015 [Invited].

Jun Ishimoto ,
Development of environmental harmony resist removal system using cryogenic particulate spray,
The 32nd International Conference of Photopolymer Science and Technology, Materials & Processes for Advanced Microlithography, Nanotechnology and Phototechnology (ICPST-32), 2015 [Invited].

Jun Ishimoto ,
Supercomputing of Multiscale Multiphase Flow Related to Industrial Field and Natural Disaster Problems,
11th Korea-Japan CFD Workshop (KJCFD2015), Dec. 16th, 2015 [Invited].

Jun Ishimoto ,
Innovative glass freezing technologies of biological cell using cryogenic solid particulate spray,
CRYO2015 - the 52nd Annual Meeting of the Society for Cryobiology, 2015.

〔その他〕

ホームページ等

<http://alba.ifs.tohoku.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

石本 淳 (ISHIMOTO JUN)
東北大学・流体科学研究所・教授
研究者番号 : 10282005

(2)研究分担者

堀邊 英夫 (HORIBE HIDEO)
大阪市立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 00372243

松浦 一雄 (MATSUURA KAZUO)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号 : 20423577

真田 俊之 (SANADA TOSHIYUKI)
静岡大学・大学院総合科学技術研究科・准教授
研究者番号 : 50403978

(3)連携研究者

落合 直哉 (OCHIAI NAOYA)
東北大学・流体科学研究所・助教
研究者番号 : 40614508

(4)研究協力者

Alain Combescure
INSA de Lyon, France・LaMCoS・教授