

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360080

研究課題名(和文) 極低温マイクロ・ナノソリッド噴霧を用いた新型洗浄・はく離システムの開発

研究課題名(英文) Development of new cleaning-removal system using cryogenic micro-nano solid spray

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) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：半導体ウエハ洗浄プロセスにおける、完全ケミカルフリー・純水フリータイプ・極低温マイクロ・ナノソリッドの超高速ジェット流を用いた、ドライ型アッシングレス洗浄システムを開発した。本研究においては、異分野サステナブル融合型のマイクロ・ナノソリッド噴霧利用型洗浄・はく離システム実用化の基盤となるシステムを構築し、最適な半導体ウエハレジストはく離・洗浄性能、ITO膜はく離性能を得るための諸流動条件・流体制御方法を究明した。さらに、高分解能レーザー粒子計測とスーパーコンピューテーションの融合研究により、最適なはく離・洗浄効率を達成しうるシステム設計を行うための基礎指針を示した。

研究成果の概要(英文)：The basic characteristics of a thermomechanical resist removal-cleaning system using cryogenic micro-nano solid nitrogen spray flow was investigated using a new type of integrated measurement coupled numerical technique. The effect of ultra-high heat flux cooling on the resist removal performance due to the thermal contraction of resist material was clarified. It was numerically predicted that resist removal performance could be improved by the scraping effect of impinging micro-solid nitrogen particle with plastic deformation in the narrow region between the resist. Furthermore, it was numerically and experimentally found that the hybrid interactive effects of fluid mechanical force by impingement of micro-solid particles and the thermomechanical effect due to ultra-high heat transfer characteristics contribute to the resist removal-cleaning process.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：混相流 極低温 微粒化 熱伝達 ナノ洗浄 冷却

1. 研究開始当初の背景

極低温マイクロ・ナノソリッドとは極低温流体のサブミクロンオーダー微細固体粒子のことを指し、本研究においては特に微細固体窒素粒子 (Micro-Solid Nitrogen, SN₂) 高速噴霧流の有する高機能性に注目している。微細固体窒素粒子は申請者により開発された、過冷却液体窒素と極低温ヘリウムガスを高速衝突させる原理に基づく超断熱二流体ノズル方式により生成される。従来から知られている極低温スラッシュ流体は極低温流体 (窒素・水素等) の固体粒子相と液体相から成る混相流体であり、超伝導ケーブル冷却、液体ロケット用燃料、高熱容量蓄冷材等、様々な用途が期待される新しいタイプの高機能・高密度固液混相流体である。数年ほど前から、申請者を中心とする研究グループによりスラッシュ窒素二相流を高温超伝導 (HTS) ケーブル用の冷媒として活用する基礎研究が行われているが、固体窒素粒子を固液二相流状態で使用するよりも、粒子をさらに微粒化し固気噴霧流状態で直接使用した方が混相流体工学的有用性が高いことが判明してきた。すなわち、断熱二流体ノズルを用いてミクロン・ナノオーダー粒子径を有する微細固体窒素粒子噴霧流を生成し (マイクロ・ナノソリッド固気二相噴霧流)、新たな超高熱流束効果に基づく高速熱収縮等の高機能性を付加することにより、半導体洗浄・レジストはく離技術、次世代プロセッサ冷却に代表される異分野産業への応用が新たに期待されるようになってきた。本研究は、このようなサブミクロン・ナノオーダーソリッド粒子の有する高機能性に注目し、マイクロ・ナノソリッドの半導体ウエハ洗浄技術の開発、ならびに太陽電池・タッチパネル用 ITO 膜 (酸化インジウムスズ) のリサイクルを可能にする、ITO 膜はく離技術の開発を目指している。

2. 研究の目的

半導体ウエハ洗浄プロセスにおける、完全ケミカルフリー・純水フリータイプ・極低温マイクロ・ナノソリッドの超高速ジェット流を用いた、ドライ型アッシングレス洗浄システムを開発する。本研究においては、異分野サステナブル融合型のマイクロ・ナノソリッド噴霧利用型洗浄・はく離システム実用化の基盤となるシステムを構築し、最適な半導体ウエハレジストはく離・洗浄性能、ITO 膜はく離性能を得るための諸流動条件・流体制御方法を究明する。さらに、高分解能レーザー粒子計測とスーパーコンピューテーションの融合研究により、最適なはく離・洗浄効率を達成しうるシステム設計を行うことを目指している。

3. 研究の方法

極低温マイクロ・ナノソリッドスプレーを用いた半導体洗浄の開発を行うため、異分野融合研究プロジェクトを実施する。初年度は、半導体ウエハフォトレジストはく離・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ー固体窒素粒子噴霧流の混相流体力学的特性の検討を目的とし、1) 「ソリッド粒子の超音波微粒化特性・氷核生成促進と高速噴霧特性の解明」に主眼を置く。次年度以降は、はく離・洗浄特性における混相熱力学的特性に着目し、2) 「マイクロソリッド超高熱流束熱収縮効果の解明」と「固体窒素粒子とレジストの熱収縮を伴う混相流体—材料連成問題」に主眼を置いた解明を行う。

4. 研究成果

初年度は、マイクロ・ナノソリッド生成用ノズルの設計・製作と微細固体窒素噴霧によるフォトレジストはく離特性に関する基礎実験を行った。マイクロ・ナノソリッド噴霧流の界面不安定からマイクロ・ナノソリッド粒子が形成されるメカニズムを明らかにし、マイクロ・ナノソリッド超高熱流束効果を活用したレジスト熱収縮はく離を達成する際に必要となる最適粒径制御法に関する基礎データを得た。また、マイクロ・ナノマイクロ・ナノソリッドスプレーの衝突による物理的レジストはく離と超高熱流束急冷による熱収縮の相乗効果を利用し、フォトレジストの一部をはく離することに成功した。加熱無しの場合、レジストはく離には至らないことから、レジストはく離に及ぼす熱収縮効果の影響はかなり大きいことを明らかにした。

ウエハ加熱無しの場合、レジストはく離には至らないことから、レジストはく離に及ぼす熱収縮効果の影響はかなり大きいと言える。従来型のレジストはく離・洗浄システムにおいては、熱収縮効果を積極的に活用しようとする発想は存在しなかったが、本研究により初めてレジストの急速熱収縮効果に基づく SiO₂ 膜からのはく離と除去が可能であることを明らかにした点は本研究の大きな成果であると考えている。

引き続き次年度においては、SN₂ 粒子性生成ノズルに対し超音波振動子設置による氷核生成、固体窒素粒子微粒化効果を付加することにより、フォトレジストを大部分 (90%程度) はく離、洗浄することに成功した (図 1)。ここでウエハの加熱無しの場合、レジストはく離には至らないことから、レジストはく離に及ぼす材料熱収縮効果の影響はかなり大きいこ

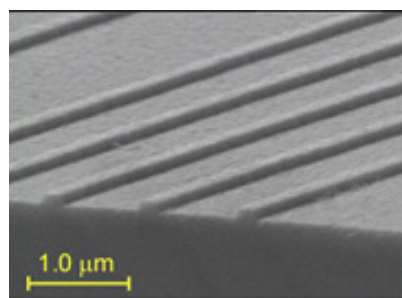


図 1 本洗浄方式によるフォトレジストはく離と洗浄処理を実施したウエハの SEM 画像

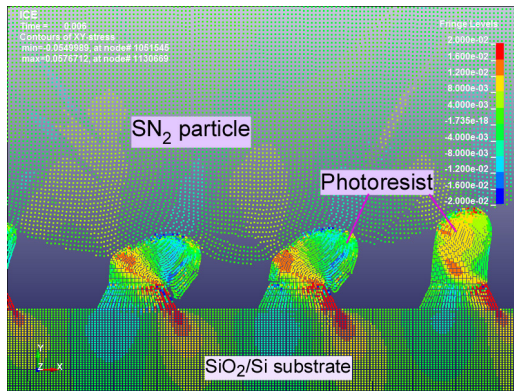


図2 単一微細固体窒素粒子がレジストはく離効果に及ぼす自己せん断変形とレジストせん断変形に関する数値解析結果

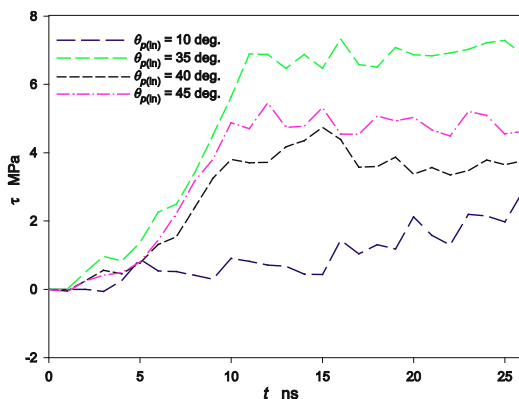


図3 レジスト内部に生じる最大平均せん断応力に及ぼす粒子衝突入射角の英数

とが明らかとなった。極低温微細固体窒素噴霧の衝突による物理力、超高熱流束急冷による熱収縮、超音波振動子設置による氷核生成促進、固体窒素粒子微粒化促進の効果を併用することにより、ウェハーフोटレジストの90%程度をはく離、洗浄することに成功したが、それは比率的パターンが小さい領域に限定されている。これは、超音波振動子設置により固体窒素粒子の微粒化が促進され、微小パターンへの接触面積が増え、クリティカルに粒子の持つ物理力を伝播できたためだと考えられる。

さらに、固体窒素粒子衝突とレジストはく離の連成問題に関し、Lagrange有限要素法を用いた異相物体間相互変形解析を行い、マイクロ・ナノソリッドスプレーの超高熱流束急冷によるレジスト熱収縮効果を解明した。その結果、以下の結論を得た。

(1) 単一微細固体窒素粒子に関する衝突モデル構成とスーパーコンピューティングを行い、粒子が衝突してレジストをはく離するまでの詳細な数値解析に成功した。本解析により単一微細固体窒素粒子がレジストはく離効果に及ぼす自己せん断変形とレジストせん断変形を詳細にシミュレートすることに成功した(図2)。

(2) マイクロ・ナノ固体窒素噴霧入射速度が増大するほど、レジスト内部に生じる最大平均

せん断応力は増大することが判明した(図3)。また、入射速度が増大するほど、レジスト-Poly-Si界面のせん断応力も増大することが明らかとなり、洗浄効果が最高となる噴霧流速の最適値が存在することが判明した。しかしながら粒子加速に伴い配線ダメージが増大することが判明し、パターンダメージ予測に関するシミュレーションが必要であることが新たに判明した。

(3) 固体窒素粒子径がレジスト-Poly-Si界面の最大平均せん断応力に及ぼす影響を解析し、実験により得られたレジストはく離メカニズムをミクロ的見地から解明することに成功した。

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)

- ① Jun Ishimoto, U. Oh, Tomoki Koike and Naoya Ochiai, Photoresist Removal-Cleaning Technology Using Cryogenic Micro-Solid Nitrogen Spray, *ECS Journal of Solid State Science and Technology (JSS Focus Issue on Semiconductor Surface Cleaning and Conditioning)*, Vol.3, No.1, (2014), pp.N3046-N3053, doi:10.1149/2.009401jss. [査読有]
- ② Jun Ishimoto, U Oh, Zhao Guanghan, Tomoki Koike and Naoya Ochiai, Ultra-High Heat Flux Cooling Characteristics of Cryogenic Micro-Solid Nitrogen Particles and Its Application to Semiconductor Wafer Cleaning Technology, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol.59, (2014), pp.1099-1106, doi: 10.1063/1.4860828. [査読有]
- ③ Jun Ishimoto, U Oh, Tomoki Koike, and Naoya Ochiai, Cryogenic Single-Component Micro-Nano Solid Nitrogen Particle Production Using Laval Nozzle for Physical Resist Removal-Cleaning Process, *ECS Transactions*, Vol.58, No.6, (2013), pp.231-239, doi:10.1149/05806.0231ecst. [査読有]
- ④ Jun Ishimoto, U Oh, Daisuke Tan Integrated Computational Study of Ultra-High Heat Flux Cooling Using Cryogenic Micro-Solid Nitrogen Spray (**Top 25 Hottest Articles in Cryogenics, July to September 2012, 15th**) *Cryogenics*, Volume 52, Issue 10, October 2012, Pages 505-517. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2012.07.002>. [査読有]

- ⑤ Jun Ishimoto, Daisuke Tan, Hiroto Otake and Seiji Samukawa, Thermomechanical Resist Removal-Cleaning System Using Cryogenic Micro-Slush Jet, *Solid State Phenomena*, Vol. 187 (2012) pp. 145-148. [査読有]
- ⑥ U Oh, Jun Ishimoto, Naoki Harada and Daisuke Tan, Ultra-Cooling Heat Transfer Characteristics Using Cryogenic Micro-solid Nitrogen Spray, *Proceedings of the ASME 2012 Summer Heat Transfer Conference*, July 8-12, 2012, Rio Grande, Puerto Rico, USA [in CD-ROM]. [査読有]
- ⑦ Jun Ishimoto, Daisuke Tan, U Oh, Tomohiro Kubota and Seiji Samukawa Integrated Experimental and Numerical Study of Thermomechanical Resist Removal-Cleaning Performance Using Cryogenic Micro-Solid Nitrogen Spray *ECS Transactions*, Vol. 41, No.5, pp. 83-90 (2011). [査読有]

[学会発表] (計 8 件)

- ① Jun Ishimoto, U Oh, Tomoki Koike, and Naoya Ochiai Cryogenic Single-Component Micro-Nano Solid Nitrogen Particle Production Using Laval Nozzle for Physical Resist Removal-Cleaning Process *22th ECS Meeting*, San Francisco, CA, Oct. 27-Nov. 1, 2013, Hilton San Francisco, USA.
- ② Jun Ishimoto, Naoya Ochiai and Kozo Saito, Ultra-High Heat Flux Cooling Characteristics of Cryogenic Micro-Solid Nitrogen Particles, *Tenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2013)*, Nov. 25-27, 2013, Sendai International Center, Sendai, Japan.
- ③ Jun Ishimoto Multiphase high density hydrogen energy and its risk mitigation, safety problems, *KTH International Workshop on Flow Dynamics related to Energy, Aerospace and Material Processing*, KTH, Stockholm, Sweden, September 10-11, 2013.
- ④ Jun Ishimoto, U Oh, Zhao Guanghan, Tomoki Koike and Naoya Ochiai, Ultra-High Heat Flux Cooling Characteristics of Cryogenic Micro-Solid Nitrogen Particles and Its Application to Semiconductor Wafer Cleaning Technology,

Cryogenic Engineering Conference and the International Cryogenic Materials Conference (CEC-ICMC), June 17th to 21st, 2013, Dena'ina Civic and Convention Center, Anchorage, Alaska, USA., (2013).

- ⑤ U Oh, Jun Ishimoto and Jin-Goo Park, Physical Nano-Device Cleaning Technology Using Thermomechanical Effect of Cryogenic Solid Nitrogen, *2013 ELyT Laboratory Workshop in Zao To-o-gatta, Zao To-o-gatta, Japan*, February 17-20, 2013., (2013).
- ⑥ 石本淳, 極低温マイクロ・ナノ固体窒素噴霧を用いたレジストはく離・洗浄特性に関する基礎研究, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 界面ナノ電子化学: 産業界と学術界との界面融合へ(界面ナノ電子化学研究会企画), 2012 年 9 月 11 日 (愛媛大学, 松山市) [招待講演].
- ⑦ Jun Ishimoto, Thermomechanical Resist Removal-Cleaning Technology Using Cryogenic Micro-Solid Nitrogen Spray, *Proceedings of The 14th Surface Cleaning Users Group Meeting, Cleaning Technology Symposium (KSCUGM), November 24 (2011) Hanyang University, ERICA Campus, Ansan, Korea* [in CD-ROM] **(Invited)**.
- ⑧ 王 宇 (東北大), 丹 大輔 (東燃化学), 石本 淳 (東北大) マイクロ固体窒素噴霧流を用いた超高熱流束冷却と新型半導体洗浄法の開発 日本混相流学会年会講演会 2011 オーガナイズドセッション (OS-6 サステナブル異分野融合型混相流). [2011 年 8 月 6-8 日, 京都工芸繊維大学 (京都市)]

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 一成分極低温微細固体粒子連続生成装置, および, その一成分極低温微細固体粒子連続生成方法
 発明者: 石本淳
 権利者: 同上
 種類: 特許
 番号: 特願 2013-125074
 出願年月日: 2013 年 6 月 13 日
 国内外の別: 国内

[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

(3) 連携研究者

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