

氏名（本籍）	永井 達夫（広島県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	乙第77号
学位授与の日付	平成28年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	電解硫酸技術の開発と工業的適用
論文審査委員	(主査) 教授 坂本 幸弘 (副査) 教授 井上 泰志 教授 松井 伸介 准教授 小山 和也 准教授 徳永 剛 関東学院大学 教授 高井 治

## 学位論文の要旨

### 電解硫酸技術の開発と工業的適用

硫酸を電気分解して生成されるペルオキシ二硫酸は高い酸化還元電位(以下 ORP)を持つ。この現象は以前より知られてはいたが、実際の工業に適用するには幾つか課題がある。そこで、この現象の基礎内容を研究し、以下のように、半導体業界及びアルミニウム陽極酸化業界に適用できる技術を開発した。

#### 1. 現象の基礎研究

- 1) 高濃度硫酸中で電解されるため、電極特に陽極が電解中に容易に溶解してしまう。そこで、私は両電極にホウ素をドーピングしたダイヤモンド電極を使用した。
- 2) 硫酸濃度は適用目的によって様々である。それ故、硫酸濃度及び溶液温度それぞれについてのペルオキシ二硫酸生成速度を明らかにした。
- 3) ペルオキシ二硫酸は不安定なので、自己分解しペルオキソ一硫酸となる。この自己分解は硫酸濃度及び溶液温度に影響を受け、その挙動について明らかにした。
- 4) ペルオキシ二硫酸の濃度を高めようと電流密度を高めると、ダイヤモンド陽極がある電流密度以上で溶解し始める。ダイヤモンド電極の溶解は、炭酸イオン、炭酸水素イオン、水酸化物イオン、いわゆる陰イオンの陽極への拡散速度が流電源からの電子供給速度に追いつかないことによる。その時、過剰電子がダイヤモンドと反応し、二酸化炭素となる。そこでこの知見を元にダイヤモンド電極の損傷を制御できるようになった。

## 2. 適用

### 1) 半導体業界においてフォトレジスト除去

ペルオキシ二硫酸が高い ORP を持つことは上述の通りで、その電位は 2.01V であり、硫酸電解における投入電流量に比例して生成される。フォトレジストは有機物なので、ペルオキシ硫酸は容易に分解することができる。

これまで硫酸と過酸化水素の混合液(以下 SPM)がフォトレジスト除去に用いられてきた。SPM 法はその混合によって生成されるペルオキソー硫酸を利用するものである。しかし、硫酸と過酸化水素を洗浄機装置へ連続もしくは定期的に添加し続けなければならない。また、ペルオキソー硫酸の ORP は 1.81V とペルオキシ二硫酸の ORP よりも低い。一方、電解硫酸(以下 ESA)の場合、ペルオキシ二硫酸はフォトレジストとの反応または自己分解により炭酸イオンまたは炭酸水素イオンに戻るため、SPM より環境に優しい。そのため、数半導体メーカーが ESA を採用した。

### 2) 半導体業界においてニッケル・白金シリサイド残渣除去

CMOS トランジスタの材料は 32nm ノード辺りでポリシリコン、low-k の組合せからメタルゲート、high-k の組合せに変わった。それに伴い、ソース及びドレインの電気抵抗を下げるため、Ni-Pt シリサイド中の Pt 含有率が高まった。Pt 含有率が高くなることはその残渣の除去が難しくなることにつながる。さらに、シリサイド残渣除去処理では同時にメタルゲートの損傷を抑えなければならない。それ故、ESA がこの工程に採用された。

ESA の処理条件、具体的には硫酸濃度、酸化剤濃度、処理温度と処理時間、は別々に設定でき、シリサイド残渣及びメタルゲートの最適なエッチング速度を決めることができるからである。

### 3) 半導体業界において Ge 抑制

従来使用されてきた各種溶液でのゲルマニウム溶解挙動が研究されている。これらの研究では Ge 及び Ge 酸化物は容易に溶解することがわかっている。水または硫酸中の Ge の溶解現象及びメカニズムを解明し、Ge の溶解を抑える方法を見出した。Ge 上 NiPt シリサイド残渣除去やフォトレジスト除去への適用を目的としている。

### 4) アルミニウム陽極酸化業界

アルミニウム陽極酸化は 2 つの工程からなっている。1 つは陽極酸化によってアルミニウム酸化膜を形成すること、もう 1 つは陽極酸化によって生成する微細孔を封孔することである。ESA は高い ORP を有しているので、Al 表面の酸化速度及び封孔速度を加速する。特に、封孔では従来沸騰水法が用いられている。この方法は Al 酸化物をベーマイト(アルミナ 1 水和物)にするものであるが、その水和速度は非常に遅い。

陽極酸化理論は Al 溶解速度と Al イオンの酸化速度のバランスで成り立っている。そのため水和反応でなく、封孔処理にもこの理論の適用を考えた。結果的に、ESA を使った新しい技術を開発することができ、陽極酸化皮膜の性能向上に貢献できると考えている。

# 審査結果の要旨

硫酸を電気分解して生成されるペルオキシ二硫酸（過硫酸）は高い酸化還元電位を持つ。この現象は以前より知られてはいたが、実際の工業に適用するには幾つか課題がある。そこで、この現象の基礎内容を研究し、以下のように、半導体業界及びアルミニウム陽極酸化業界に適用できる技術を開発した。

## 1 現象の基礎研究

(1) 高濃度硫酸中で電解されるため、電極特に陽極が電解中に容易に溶解してしまう。そこで、両電極にホウ素をドーピングしたダイヤモンド電極を使用した。

(2) 硫酸濃度は適用目的によって様々である。それ故、硫酸濃度及び溶液温度それぞれについてのペルオキシ二硫酸生成速度を明らかにした。

(3) ペルオキシ二硫酸は不安定なので、自己分解しペルオキソ一硫酸となる。この自己分解は硫酸濃度及び溶液温度に影響を受け、その挙動について明らかにした。

(4) ペルオキシ二硫酸の濃度を高めようと電流密度を高めると、ダイヤモンド陽極がある電流密度以上で溶解し始める。ダイヤモンド電極の溶解は、炭酸イオン、炭酸水素イオン、水酸化物イオン、いわゆる陰イオンの陽極への拡散速度が流電源からの電子供給速度に追いつかないことによる。その時、過剰電子がダイヤモンドと反応し、二酸化炭素となる。そこでこの知見を元にダイヤモンド電極の損傷を制御できるようになった。

(5) ダイヤモンド電極は高価であるため、電流効率（生成効率）の高い隔膜式セルが好ましいという考えが一般的と想像する。しかし工業に適用する際にはイニシャルコスト及びメンテナンスコストとのバランスが大切である。半導体業界での硫酸濃度は高く、(4)項に記したように電流密度を高くすることができないこともあり、筆者はバイポーラ構造の無隔膜式セルを採用した。

## 2 適用

### (1) 半導体業界においてフォトレジスト除去

ペルオキシ二硫酸が高い酸化還元電位を持つことは上述の通りで、その電位は 2.01V であり、硫酸電解における投入電流量に比例して生成される。フォトレジストは有機物なので、ペルオキシ二硫酸は容易に分解することができる。

これまで SPM 法がフォトレジスト除去に用いられてきた。SPM 法はその混合によって生成されるペルオキソ一硫酸を利用するものである。しかし、硫酸と過酸化水素を洗浄機装置へ連続もしくは定期的に添加し続けなければならない。また、ペルオキソ一硫酸の酸化還元電位は 1.81V とペルオキシ二硫酸の酸化還元電位よりも低い。一方、電解硫酸法の場合、ペルオキシ二硫酸はフォトレジストとの反応または自己分解により炭酸イオンまたは炭酸水素イオンに戻るため、SPM 法より環境に優しい。そのため、数半導体メーカーが電解硫酸法を採用した。

### (2) 半導体業界においてニッケル・白金シリサイド残渣除去

CMOS トランジスタの材料は 32nm ノード辺りでポリシリコン、low-k の組合せからメタルゲ

ート、high-k の組合せに変わった。それに伴い、ソース及びドレインの電気抵抗を下げるため、Ni-Pt シリサイド中の Pt 含有率が高まった。Pt 含有率が高くなることはその残渣の除去が難しくなることにつながる。さらに、シリサイド残渣除去処理では同時にメタルゲートの損傷を抑えなければならない。それ故、電解硫酸法がこの工程に採用された。

電解硫酸法の処理条件、具体的には硫酸濃度、酸化剤濃度、処理温度と処理時間、は別々に設定でき、シリサイド残渣及びメタルゲートの最適なエッチング速度を決めることができるからである。

### (3) 半導体業界において Ge 抑制

従来使用されてきた各種溶液でのゲルマニウム溶解挙動が研究されている。これらの研究では Ge 及び Ge 酸化物は容易に溶解することがわかっている。水または硫酸中の Ge の溶解現象及びメカニズムを解明し、Ge の溶解を抑える方法を見出した。Ge 上 NiPt シリサイド残渣除去やフォトレジスト除去への適用を目的としている。

### (4) アルミニウム陽極酸化業界

アルミニウム陽極酸化は 2 つの工程からなっている。1 つは陽極酸化によってアルミニウム酸化膜を形成すること、もう 1 つは陽極酸化によって生成する微細孔を封孔することである。電解硫酸法は高い ORP を有しているので、Al 表面の酸化速度及び封孔速度を加速する。特に、封孔では従来沸騰水法が用いられている。この方法は Al 酸化物をベーマイト(アルミナ 1 水和物)にするものであるが、その水和速度は非常に遅い。

陽極酸化理論は Al 溶解速度と Al イオンの酸化速度のバランスで成り立っている。そのため水和反応でなく、封孔処理にもこの理論の適用を考えた。結果的に、電解硫酸法を使った新しい技術を開発することができ、陽極酸化皮膜の性能向上に貢献できると考えている。

本論文は、電解硫酸技術の開発と工業的応用の可能性に対して非常に重要な知見を得たものとして価値のある集積である。従って学位論文申請者の永井達夫は、博士(工学)の学位を得る資格があると認められる。