

千葉工業大学
博士学位論文

電解硫酸技術の開発と工業的適用

平成28年3月
永井達夫

目次

	頁
第1章 序論	
1.1 本研究分野における一般論	1
1.1.1 カロ酸の半導体適用	
1.1.2 ダイヤモンド電極の利用	
1.2 電解硫酸現象への着目背景	2
1.3 未解明課題の指摘	3
1.3.1 ソフト面	
1.3.2 ハード面	
1.4 研究の目的	4
1.5 論文の構成	4
1.6 半導体ができるまでの工程	5
1.6.1 前工程全体	
1.6.2 フォトレジスト剥離工程	
1.7 RCA 洗浄法	7
1.8 バッチ洗浄と枚葉洗浄	8
第2章 電解硫酸現象の理論解明	
2.1 緒言	10
2.2 SPM 法と電解硫酸法による洗浄機構の比較	10
2.2.1 SPM 法における酸化剤発生機構と洗浄機構	
2.2.2 電解硫酸法における酸化剤発生機構と洗浄機構	
2.3 過硫酸、カロ酸、過酸化水素の酸化性能比較	12
2.3.1 実験方法	
2.3.2 実験結果	
2.4 SPM 法の酸化剤発生メカニズムと経時変化	15
2.4.1 実験方法	
2.4.2 実験結果	
2.4.3 考察	
2.5 硫酸電解による過硫酸生成とその自己分解挙動	18
2.5.1 過硫酸生成速度	
2.5.2 過硫酸分解速度	

	頁
2.6 無隔膜式と隔膜式電解セルでの過硫酸生成挙動	23
2.6.1 無隔膜式電解セルでの過硫酸生成挙動	
2.6.2 隔膜式電解セルでの過硫酸生成挙動	
2.7 フォトレジスト分解挙動	31
2.7.1 バッチ式を想定したビーカーによるレジスト剥離試験	
2.7.2 イオンドーズ量の異なるウエハ洗浄	
2.7.3 レジスト塗布ウエハから発生する SS 量の把握と物性解析	
2.7.4 酸化分解処理効果の検討	
2.8 ダイヤモンド電極の損耗対策	40
2.8.1 損耗対策の必要性	
2.8.2 実験方法	
2.8.3 実験結果	
2.8.4 考察	
2.9 小活	47
第 3 章 バッチ洗浄機向けフォトレジスト除去電解硫酸装置への適用	
3.1 緒言	48
3.2 150mm ウエハでのフォトレジスト剥離能力の試験	48
3.2.1 試験装置	
3.2.2 実験方法	
3.2.3 実験結果	
3.3 300mm ウエハでのフォトレジスト剥離能力の検証	51
3.3.1 実験装置	
3.3.2 実験方法及び結果	
3.4 IBM 実ラインでのフォトレジスト剥離能力の実証	53
3.4.1 実験方法	
3.4.2 実験結果	
3.5 小活	57
第 4 章 NiPt シリサイド残渣除去電解硫酸装置への適用	
4.1 緒言	58
4.2 実験方法	59

	頁
4.2.1 電解硫酸のみでの処理	
4.2.2 電解硫酸と塩酸混合一段処理	
4.2.3 電解硫酸と塩酸混合二段処理	
4.3 実験結果	60
4.3.1 電解硫酸のみでの処理	
4.3.2 電解硫酸と塩酸混合一段処理	
4.3.3 電解硫酸と塩酸混合二段処理	
4.4 考察	62
4.5 小活	63
第5章 ゲルマニウム基板洗浄への電解硫酸適用の可能性	
5.1 緒言	65
5.2 実験方法	65
5.2.1 Ge 溶解挙動	
5.2.2 Ge 溶解メカニズム	
5.3 実験結果	66
5.3.1 Ge 溶解挙動	
5.3.2 Ge 溶解メカニズム	
5.4 考察	69
5.5 小活	73
第6章 Al 陽極酸化処理への適用	
6.1 緒言	74
6.2 陽極酸化(開孔)処理への適用検討	75
6.2.1 実験方法	
6.2.2 実験結果	
6.2.3 考察	
6.3 封孔処理への適用検討	80
6.3.1 実験方法	
6.3.2 実験結果	
6.3.3 考察	
6.4 小活	87

	頁
第 7 章 結論	
7.1 現象の基礎研究	88
7.2 適用	89
参考文献	91
学位論文を構成する論文	95
学位論文に関する学会発表	97
謝辞	99

第1章 序論

1.1 本研究分野における一般論

電気分解は、液体に電気を通ずることにより陰極で還元反応、陽極で酸化反応を起こし、新たな物質を作ることができる。特に陽極での酸化反応では、電気エネルギーにより簡単に過酸化物を生成することができる。例えば硫酸溶液ならば硫酸から H_2SO_5 または $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ といった過酸化物が生成される。他には、過酢酸、過ホウ酸、過炭酸、過リン酸、過塩素酸等がある。その中でも、過硫酸は後述するように工業において重要な役割を担っている。

過硫酸には、上述のように H_2SO_5 と $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ といった2種類の過酸化物があり、 H_2SO_5 をペルオキソ一硫酸、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ をペルオキソ二硫酸と呼ぶが、ペルオキソ一硫酸は発見者であるドイツ人化学者ハインリッヒ・カロの名にちなんでカロ酸とも呼ばれる¹⁾が、ペルオキソ二硫酸には俗称がない。よって、本論文では、ペルオキソ一硫酸をカロ酸、ペルオキソ二硫酸を過硫酸と呼ぶ。

過硫酸塩類（過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等）は合成樹脂重合触媒（ラジカル開始剤）、プリント配線基板エッチング剤、漂白剤、金属の表面処理剤、糊抜剤等の幅広い分野に用いられている²⁾³⁾。一方カロ酸は半導体回路製造過程でフォトレジスト除去剤として広く使用されている。

1.1.1 カロ酸の半導体適用

半導体回路製造過程では、その回路上に、微粒子、金属成分、有機成分の残留があると半導体の性能を低下させたり、生産上の歩留低下を引き起こすため、金属イオンを含む上記過硫酸塩を使用することができない。よって、硫酸と過酸化水素水を混合（Sulfuric acid and hydrogen Peroxide Mixture、以下SPM）して発生させることができるカロ酸が半導体回路製造過程で使用されている。

一方、過硫酸塩類、例えば過硫酸ナトリウムは硫酸ナトリウム溶液を電気分解して得る。過硫酸そのものも電気分解で得ることができるが、後述するような課題があり、工業的には実用化されていない。

1.1.2 ダイヤモンド電極の利用

硫酸を電気分解することで過硫酸を得ることができるが、強酸中での電気分解であるため、金属電極では、特に陽極が短時間で腐食する。炭素電極やダイヤモンド

ライクカーボン電極でさえ溶解する。電極が溶解するという事は硫酸溶液を汚染することであり、半導体分野に適用できない。よって、化学的に安定であるダイヤモンド電極（以下D電極）しか使用できない現状がある。D電極は他電極と比べ高価であり、工業に適用するには不利となるが、通ずる電流に対する過硫酸の生成効率は他電極よりもD電極は優れるという特性も有する。

1. 2 電解硫酸現象への着目背景

半導体製造工程では、フォトレジスト剥離処理として硫酸と過酸化水素水の混合液であるSPM法が広く用いられていることは既に述べた通りである。SPM法ではウエハのバッチ処理毎に過酸化水素水を添加するため、洗浄液の硫酸濃度が徐々に低下し、それに伴いフォトレジスト剥離能力も徐々に低下する。その結果、所望のフォトレジスト剥離能力が得られなくなると新しい洗浄液を調製する。

半導体製造においては、製造条件（硫酸濃度、酸化剤濃度）が常に一定であることが望まれる中、このSPM処理では逆に常に製造条件が変化していること、また溶液寿命が短く産廃量が多いことから、この工程の改善が望まれてきた。日本の代表的半導体メーカーである㈱東芝は、SPM法の代替技術としてSOM法(Sulfuric acid and Ozone Mixture、硫酸溶液中にオゾンガスを溶解させた溶液)について独自に検討した実績がある⁴⁾⁵⁾。

一方、硫酸を電解することにより、過硫酸を生成することは知られていた。ホウ素をドーピングしたD電極の製造方法及びその利用に最初に手掛けたのは米国コダック社で、有機廃液の処理に適用しようとした⁶⁾。その後住友電気工業や神戸製鋼所等が参加したD電極製造の国のプロジェクトが行われた。またD電極を用いて硫酸を電気分解しようとしたのはおそらく東海大学のN. Katsuki氏ら⁷⁾が最初ではないだろうか。その後多くの方々によってD電極の利用が試みられたが、実際の工業に適用するには後述する幾つかの課題があり、実用に至っていない。しかし、過硫酸の酸化還元電位は2.01[V]と高く、これは半導体のみならず利用すべき分野があると期待されるため、この工業的適用まで目指し取り組むことにする。

1. 3 未解明課題の指摘

上述のように、電解硫酸技術を工業に適用するには幾つかの課題があり、実用化には至っていない。以下に電解硫酸技術（ソフト面）及び装置化（ハード面）という2面より課題解決を具体的に整理する。

1.3.1 ソフト面

(1)過硫酸生成効率

過硫酸は硫酸を電気分解する際の陽極で生成される。過硫酸の生成効率は硫酸濃度、液温度、電流密度、硫酸溶液の流れ等の影響を強く受ける。フォトレジスト剥離では85wt%といった高濃度硫酸を使用するが、この領域での過硫酸生成効率は投入電流に対し10%程度と低い環境の中で、過硫酸を如何に効率良く生成するかの電解条件を、過硫酸生成メカニズムの検討結果から決定したい。

(2)過硫酸の自己分解挙動

過硫酸は不安定で、溶液温度や硫酸濃度の影響を受け短時間に自己分解してしまう。過硫酸には、フォトレジストを分解するなり、金属を溶解することになり寄与してもらわなければならないわけで、過硫酸を利用する反応に必要な温度と自己分解とのバランスをうまくとる必要がある。基本となる過硫酸自己分解メカニズムを検討して、運転条件を決定する。

(3)D電極の損耗

D電極は化学的に安定である、電位窓が広い等のメリットを有しているが、他材質の電極よりも電流密度を高められることも1つの特長である。しかし、実際に高電流密度で使用してみると簡単にD電極が損耗する。D電極の損耗メカニズムを解明し、損耗しない通電条件を見出す。

1.3.2 ハード面

(1)隔膜式セルからの脱却

液体を電気分解のためのセルには、隔膜の有無という観点から、隔膜式セルと無隔膜式セルがある。必要な物質を電極反応により生成するわけだが、その物質は陽極での酸化反応か、陰極での還元反応かいずれかの反応による。例えば、酸化反応で生成した物質が陰極に触れれば還元され元に戻ってしまう。逆もしかりで、電極電解反応の場合、反対極への移動を抑えることが生成効率を高めることにつながる。よって隔膜式セルが有利である。

上記考え方より隔膜式セルが採用されているが、実装置に搭載するには、例えば、隔膜の寿命、陽極室及び陰極室それぞれに溶液を循環させなければならないがその溶液成分を一定に保つことの難しさ等々、長期間の運転に耐えられない、かつ無隔膜式セルに比べ複雑なシステムとなるためコストがかかるという課題を抱えている。

無隔膜式の構造は簡単だが、過硫酸生成効率が悪い。この欠点をどうにか克服したい。

(2)D 電極の開発

筆者は 2002 年より D 電極の利用を検討し、当時 D 電極を製造販売していた世界（日本、イギリス、ドイツ）の 4 社から D 電極を入手し、実験に用いたが、硫酸だけでなく各種溶液の電解に耐えうる電極には仕上がってなかった。

1. 4 研究目的

本研究の目的は、世界で初めて電解硫酸技術を実際の工業に適用できるように、課題を解決することである。実用化のための課題を解決するには、電解硫酸技術そのものについて基本的内容を把握する必要がある。

すなわち、電解硫酸法の過硫酸発生メカニズム等基本挙動を解明し、その知見を利用してこれまでの課題を解決することである。

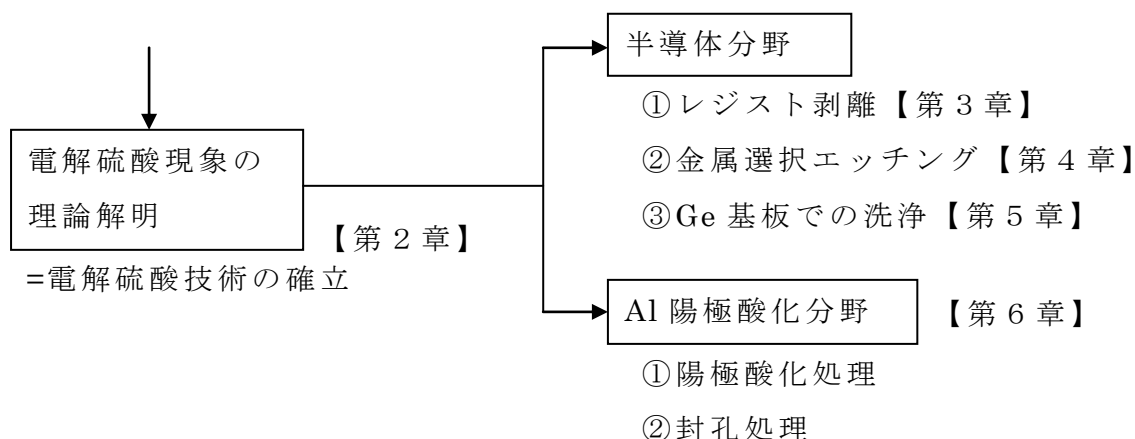
1. 5 論文の構成

まず第 1 章で、本研究分野における一般論で溶液を電気分解することで過酸化物ができることの面白さを、次になぜ筆者が電解硫酸技術に着目したかの背景等序論を記す。

第 2 章が電解硫酸技術そのものの詳細であり、先人達が越えられなかった課題解決を含み技術を確立し、工業的適用を可能とする基本を作り上げる研究の骨格である。

第 3 章以降は工業への適用であるが、半導体分野と Al 陽極酸化分野という 2 つの分野を検討する。

序論【第1章】



1.6 半導体ができるまでの工程

1.6.1 前工程全体⁸⁾

半導体は、ウエハにパターンをつけたり半導体チップを形成するまでのウエハ状態で処理する前工程と、ウエハからその半導体チップを切断し配線・組立を行う後工程を経て完成する。電解硫酸等洗浄処理が含まれるのは前工程で、その概略を図1-1に示す。

概略説明すると、ウエハを実際に処理する前に、次の3つの準備を行う。

①回路設計・パターン設計

- ・小さなチップの中に、どのような回路を、如何に効率良く配置するかなど、回路図を作り検討を重ねる。

②フォトマスク作成

- ・マスクはICのパターンをウエハに焼付けするための写真のネガに相当する。

③ウエハ製造

- ・多結晶を石英ルツボの中で熔融し、種結晶棒を回転させながら引上げ単結晶棒(インゴット)をつくる。
- ・インゴットを所定の厚さに切断し、ウエハをつくる。
- ・ウエハの表面を鏡面状に研磨する。
- ・ウエハに酸化膜を付ける。

次に、図1-1中に太線で囲んだウエハの処理を行う。半導体にはいろいろな種類があるが、システムLSI(Large-Scale Integration)ではこの赤線で囲んだ処理が

約 200 回程度も繰り返される。

④素子形成（ウエハプロセス）

- ・フォトレジストを塗布する。
- ・マスクを介し露光してパターンを焼き付ける。現像して感光したレジストを定着する。感光しなかった部分のレジストは洗浄される。
- ・エッチングしてレジストのない部分の酸化膜を除去する。その後、レジストも取り除く。
- ・ウエハにイオン注入や高温拡散を行うと酸化膜のないシリコン部分だけが半導体になる。

⑤電極形成

- ・スパッタで、電極配線用のアルミ金属膜を形成する。

⑥ウエハ検査

- ・ウエハをチップ毎に試験し、良品・不良品の確定する。

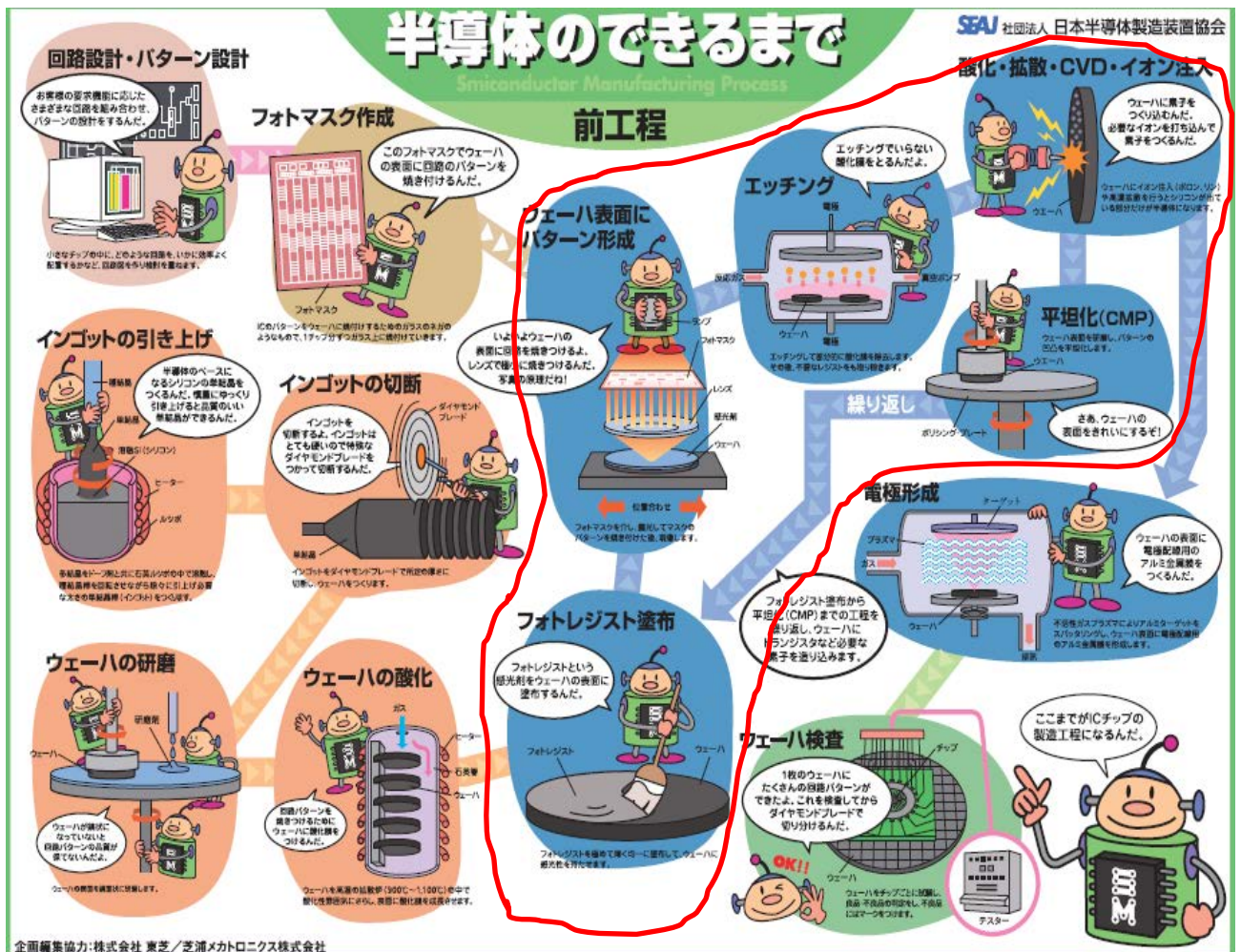


図 1-1 半導体製造工程図（前工程） 8)

1.6.2 フォトレジスト剥離工程

本論文の後半でレジスト剥離以外へ電解硫酸の適用を試みるが、技術開発の入口であるレジスト剥離工程について概略説明する。

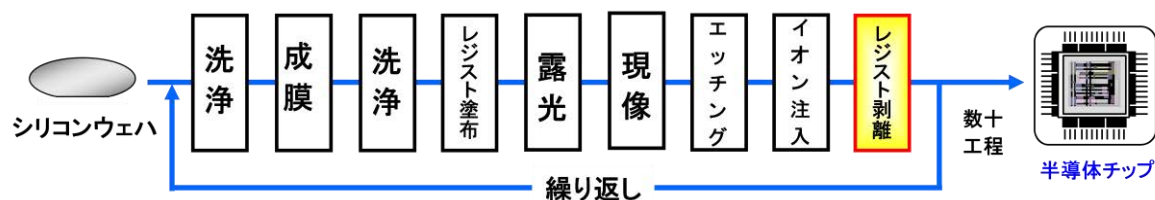


図 1-2 半導体製造工程

図 1-2 はシリコンウェハから半導体チップができるまでの製造工程を示している。イオン種やイオン注入濃度によって若干変更はあるものの、フォトレジスト剥離工程は、通常ドライプロセスであるプラズマアッシング処理とウェットプロセスである SPM 処理が併用される。

プラズマアッシング処理では、酸素プラズマによりシリコン及び製造途中にある半導体構造材料を酸化させてしまい、材料を傷めることが起こりやすく、できればウェット処理のみでフォトレジストを除去したい。しかし、SPM 処理にはイオン注入レベルが高くなると完全に除去できない、または液寿命が短くなるという欠点があり、高性能のウェット処理が望まれている。

1. 7 RCA 洗浄法

1970 年代に(米)RCA 社の W. Kern らによって開発された洗浄技術⁹⁾で、その高い信頼性から、現在もなお主洗浄法として使用されている最も一般的な洗浄法である。

除去したい物質毎に以下のように素洗浄を確立し、汚染の種類によりこれらを組合せて洗浄する。

- ① HF 洗浄 (希フッ酸水溶液) : Si 酸化膜の除去
- ② SPM 洗浄 (硫酸溶液+過酸化水素水) : 有機物の除去
- ③ SC-1 洗浄 (Standard Clean 1 : アンモニア水+過酸化水素水)
: 微粒子の除去

④SC-2 洗浄 (Standard Clean 2 : 塩酸+過酸化水素水) : 金属の除去
 電解硫酸法は有機物 and/or 金属の除去であるから、SPM 洗浄 and/orSC-2 洗浄の代替となり得る。

1. 8 バッチ洗浄と枚葉洗浄

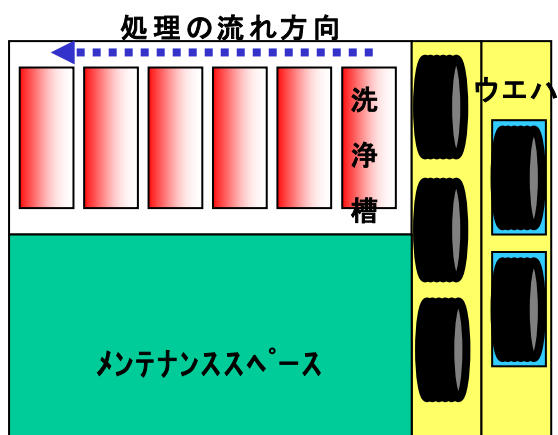
長年にわたり、SPM 洗浄、RCA 洗浄、希フッ酸洗浄とウエハを連続で処理できる多槽浸漬式バッチ洗浄が使用されてきたが、ウエハの大口径化やシステム LSI の多品種少量 (あるいは変量) 生産に伴い、従来のバッチ式による大量一括処理からウエハを1枚ずつ処理する枚葉式による少量生産への移行が進んでいる。

バッチ式は汚染を希釈する方式であるので、汚染除去効率が悪く、クロス・コンタミネーションが問題になるが、枚葉式は洗浄度に優れ、高歩留まりを確保することができる。逆に枚葉式はスループットを著しく低め、使用する薬品量が莫大であり経済的でない上環境への負荷が大きい。

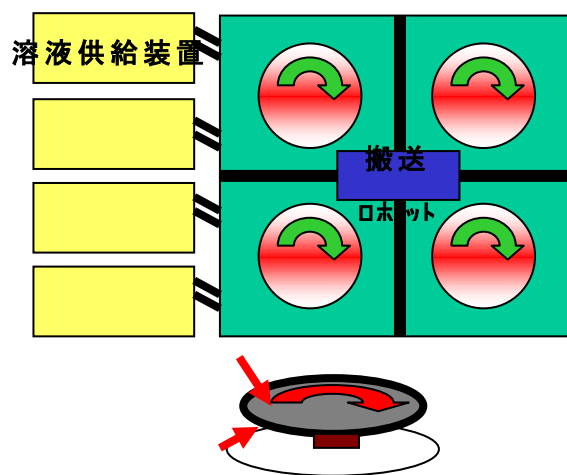
表 1-1 に両洗浄方法の仕様比較を、図 1-3 に洗浄機のイメージを示す。

表 1-1 バッチ式と枚葉式の仕様比較 (レジスト剥離工程)

	バッチ式洗浄方法	枚葉式洗浄方法
1 回当たりの処理枚数 (通常)	50 枚	8 or 12 枚
1 枚当たりの処理時間	約 0.2 min	約 0.5 min
1 枚当たりの仕様薬液量	約 0.05 L	約 1 L
処理温度	130~150 °C	150~170 °C



(a) バッチ式洗浄機



(b) 枚葉式洗浄機

図 1-3 洗浄機のイメージ

第2章 電解硫酸現象の理論解明

2.1 緒言

半導体製造工程のレジスト剥離では、現在でも SPM 法が主に使われている。また適用する洗浄装置も、主としてバッチ式と枚葉式の処理方式がある中、バッチ式が多く採用されている。よって、レジスト剥離工程での導入率の高いバッチ式へのアプローチから取り組む。

実際に半導体を製造している現場担当者だけでなく、研究開発に携わっておられる方に SPM 法について質問すると、SPM 法は先輩から伝えられてきたマニュアルに沿って行動しているだけ、といった具合に、メカニズムさえはつきりと理解されていない。

よって、筆者の研究開発対象である電解硫酸法のベンチマークとなる SPM 法の酸化剤発生機構の解明から着手し、電解硫酸法の理論的考察を行う。

2.2 SPM 法と電解硫酸法による洗浄機構の比較¹⁰⁾

2.2.1 SPM 法における酸化剤発生機構と洗浄機構

SPM 法では、濃硫酸に過酸化水素(H_2O_2)を加えてカロ酸(H_2SO_5)を生成している。



ここで反応している左辺の H_2SO_4 は非解離の分子状 H_2SO_4 である¹¹⁾。硫酸濃度を 30 wt% から 70 wt% にしたところカロ酸の生成速度が 120,000 倍になったということが報告されている¹²⁾。従って、 SO_4^{2-} や HSO_4^- はカロ酸の生成には寄与しないとしている。

403 K における硫酸溶液中でのイオン解離を OLI (イオン平衡計算ソフト) を用いて計算すると、図 2-1 のようになる。分子状 H_2SO_4 は 70 wt% 付近から徐々に増え、80 wt% 以上の濃度において急激に増加している。

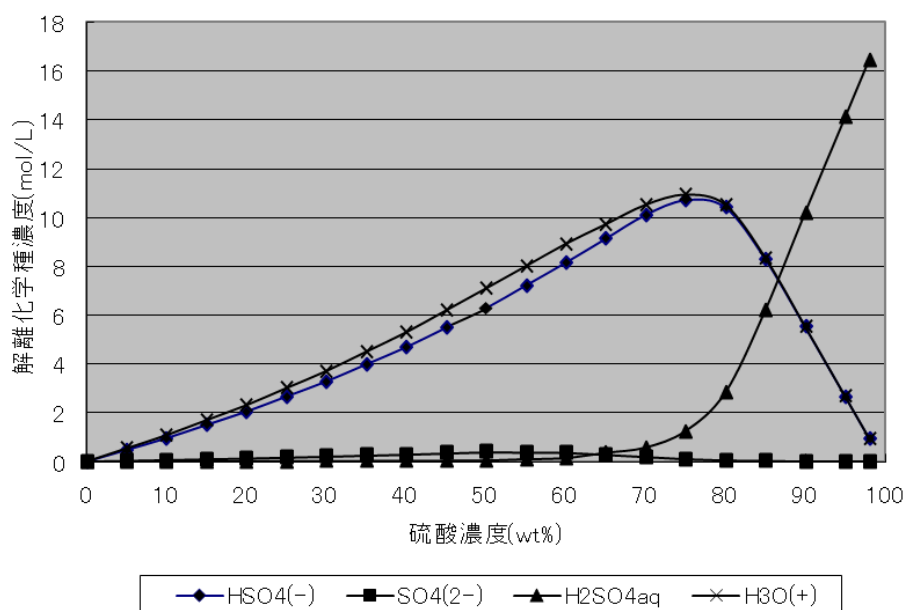


図 2-1 硫酸の解離平衡 (403 K)

SPM 法による洗浄では、濃硫酸に過酸化水素水を体積比で例えば 5:1 の割合で混合させた溶液を調製し、403 K 程度の高温で、シリコンウエハ上のフォトレジストを剥離・溶解する。シリコンウエハ上のフォトレジストは濃硫酸により剥離され、溶液中に溶解したレジスト成分は、濃硫酸と過酸化水素水の混合で生成するカロ酸により酸化分解される。新しい溶液におけるカロ酸生成量は後述するように 8~12 g/L 程度の高濃度を確保できるが、洗浄効果は数分から数十分しか保持されないため、過酸化水素水の追加添加が必要となる。過酸化水素水の添加を繰り返すことで、硫酸濃度が下がるので、ウエハ上のフォトレジスト剥離効果が乏しくなる。

2.2.2 電解硫酸法における酸化剤発生機構と洗浄機構

硫酸電解法では、式(2-2)及び(2-3)に示すように、イオンが反応して過硫酸 ($H_2S_2O_8$) を生成する。



Balej ら¹³⁾は白金電極を用いた電解法で反応機構を詳しく調べている。硫酸濃度を 1 mol/L (9 wt%) から 13 mol/L (76 wt%) まで変化させているが、過硫酸収率が良いのは 4 mol/L (32 wt%) から 12 mol/L 程度である。筆者の実験でも、硫酸濃度 4 mol/L から 8 mol/L 付近が過硫酸生成に適している結果が得られており¹⁴⁾、この理由も図2-1 の解離平衡を考えれば納得できるところである。

硫酸電解液による洗浄では、D電極により85 wt%の硫酸溶液を電解して過硫酸を生成し、403 K程度の高温でウエハ上のフォトレジストの剥離・溶解を行なう。403 Kでは、次の(2-4)～(2-7)式のように過硫酸が分解して、硫酸ラジカルを生成しフォトレジストが完全に酸化分解される。過硫酸の一部はカロ酸とOHラジカルに自己分解しフォトレジストが完全に酸化分解される。



SPM法と異なり、過硫酸はフォトレジストを分解して硫酸イオンに戻るが、電解により過硫酸を繰り返し生成することができる。よって、

- ①硫酸の長寿命化が図れる
- ②通電量により過硫酸生成量を制御できる
- ③多量の過硫酸生成が可能でありアッシング工程を省略できる

といったシステムを提案できる。

2.3 過硫酸、カロ酸、過酸化水素の酸化性能比較

SPM法に含まれる酸化剤は、カロ酸と過酸化水素であり、電解硫酸法に含まれる主酸化剤が過硫酸である。この3種の酸化剤の酸化性能について、比較しておく。

2.3.1 実験方法

標準試薬を用いてビーカースケールのバッチ処理試験で比較した。レジスト成分には97 wt%硫酸に溶解したノボラック型樹脂を、過硫酸の標準試薬にはペルオキシ二硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_8$)、カロ酸の標準試薬にはOXONE($2KHSO_5 \cdot K_2SO_4 \cdot KHSO_4$)、過酸化水素は30 wt%試薬をそれぞれ使用した。ノボラック型樹脂の添加量は約60 mgC/L、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、OXONE及び30 wt%過酸化水素の添加量はそれぞれ400 mM asO、硫酸濃度は4 wt%とし、液温度を343 Kに調整して溶液中の有機物濃度(Total Organic Carbon、以下TOC濃度)の経時変化を測定した。

2.3.2 実験結果

ビーカーバッチでのノボラック型樹脂分解試験結果について、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、OXONE、過酸化水素それぞれ 1 時間後の着色具合を図 2-2、2-3 及び 2-4 に示す。過硫酸添加では 1 時間でほぼ無色になったが、過酸化水素添加ではほとんど初期時と変化がなく茶褐色のままであった。次に、それぞれの TOC 濃度の経時変化を図 2-5 に示す。これよりレジスト分解効果が過酸化水素<カロ酸<過硫酸の順で高いことがわかる。特に本実験条件において、過酸化水素ではレジスト成分であるノボラック型樹脂をほとんど分解できなかった。これら酸化剤の酸化電位は



とされている。このように過硫酸はカロ酸、過酸化水素よりもレジストを分解する効果が高いと考えられるが、濃硫酸中においては非常に大きな速度でカロ酸に自己分解してしまう。したがって、電解で生成した過硫酸はできるだけ早く反応場に供給し、レジスト分解反応に寄与させる必要がある。



図 2-2 過硫酸添加 1 時間後の様子



図 2-3 カロ酸添加 1 時間後の様子



図 2-4 過酸化水素添加 1 時間後の様子

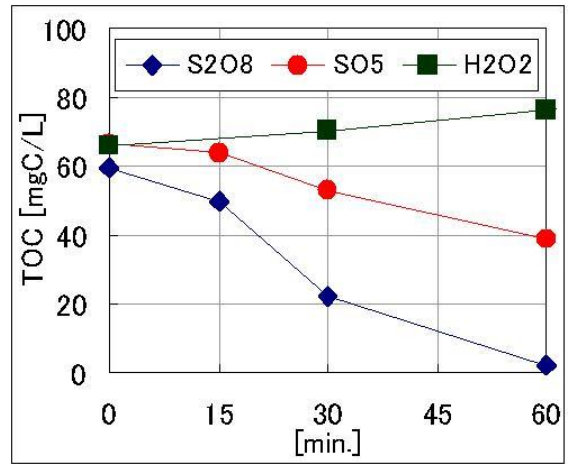


図 2-5 TOC 濃度の経時変化

2. 4 SPM 法の酸化剤発生メカニズムと経時変化¹⁰⁾

SPM法における酸化剤発生機構において述べたように、硫酸濃度がフォトレジスト剥離能力に大きく影響する。そこで以下の実験を行い、フォトレジスト剥離能力の劣化挙動を把握した。

2.4.1 実験方法

バッチ式洗浄機での処理をビーカーで模擬した。

- ① 供試ウエハ：厚さ 860 nm の KrF パターンフォトレジストに As を加速電圧 40 keV で 1×10^{14} または 1×10^{15} atoms/cm² 注入したもの
- ② 初期溶液組成：96wt% H₂SO₄/30wt% H₂O₂=5（容積比）
- ③ H₂O₂ 添加量：ロット毎に 300 mL/54L の比率
- ④ 処理温度：403 K
- ⑤ 処理時間：10 分間
- ⑥ アッシング：なし

使用したウエハのパターンは、一般的にはライン（L）アンドスペース（S）と呼ばれるパターンで、L 及び S の幅を様々に変えたものである。図 2-6 及び図 2-7 にそのパターンの一部を紹介する。

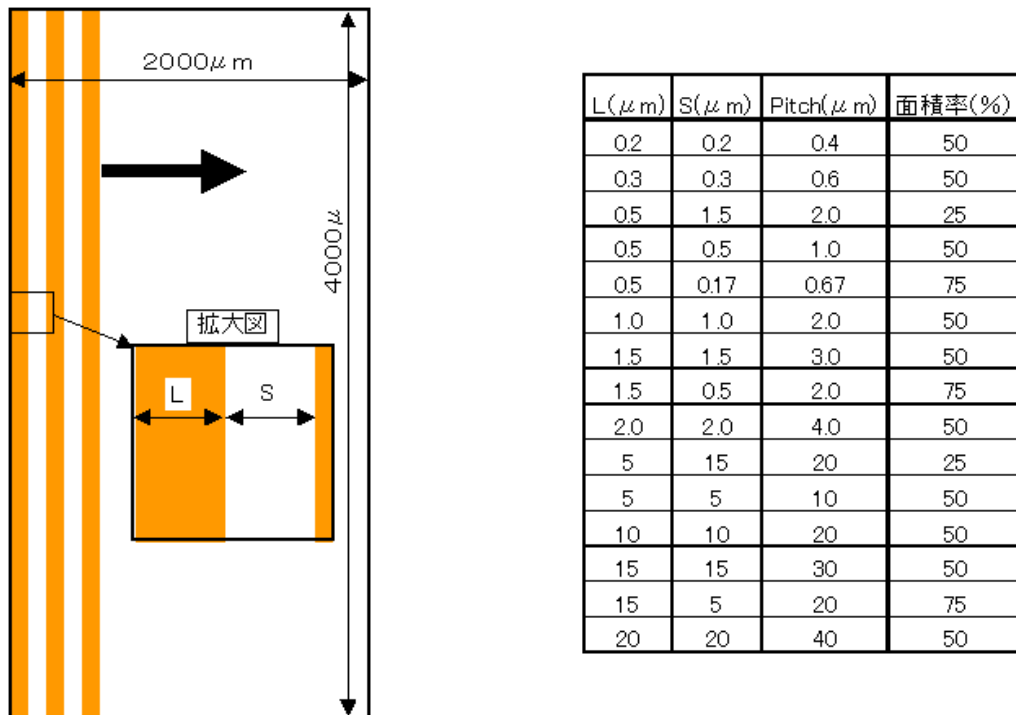
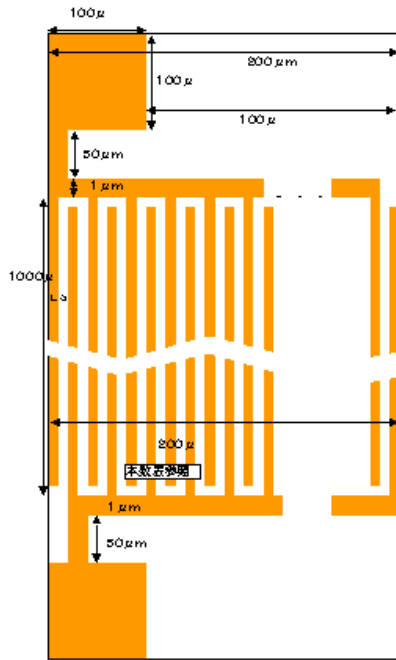


図 2-6 パターン例①



L/S	N	パッド数	端数
	本/200 μm		
0.22/0.22	454本	13(端数1パッド)	98
0.3/0.3	333本	17(端数1パッド)	339
0.18/0.18	555本	10(端数1パッド)	450
0.3/0.3	333本	17(端数1パッド)	339
0.3/0.2	400	15	0

図 2-7 パターン例②

2.4.2 実験結果

(1) As を 1×10^{14} atoms/cm² 注入したウエハ

図 2-8 にウエハからフォトレジストが完全剥離するまでの時間を、図 2-9 に硫酸溶液が透明になるまでの時間を示す。後述する図 2-10 を含め、これらの 3 つの図では横軸を硫酸濃度としているが、左軸側の濃度が高く、右軸側に向かうに従い濃度が低くなっている。実験の経過における硫酸濃度の縦軸への影響を示したく敢えて通常と異なるまとめ方としている。

第 1 ロットではウエハからフォトレジストが完全剥離するまでの時間は僅か 10 秒程度だが、硫酸溶液が透明になるには約 3.5 分もかかる。また、硫酸濃度が 80 wt%を下回ると 10 分間の処理時間内に色が残るようになる。これは硫酸溶液中にフォトレジスト成分が残ること、すなわち硫酸溶液のフォトレジスト剥離能力の限界を意味する。

(2) As を 1×10^{15} atoms/cm² 注入したウエハ

第 1 ロットでもフォトレジストを完全剥離できないので、処理前後のフォトレジスト剥離率を求めた(図 2-10)。硫酸濃度が低下するとともに、フォトレジスト剥離率は直線的に悪化した。

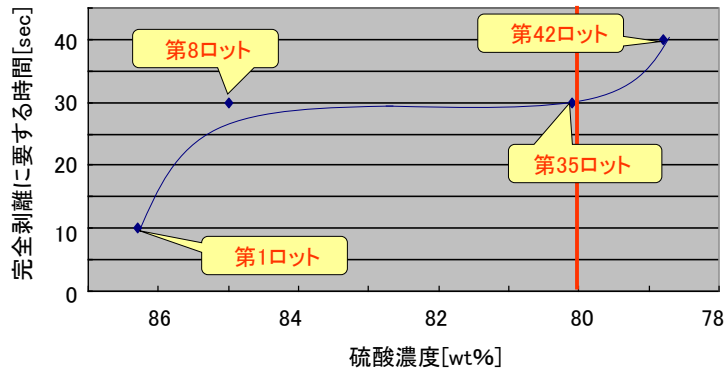


図 2-8 完全剥離に要する時間

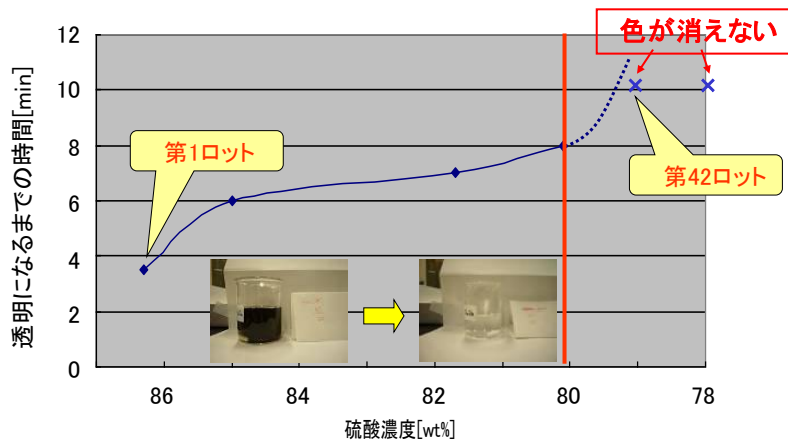


図 2-9 硫酸溶液が透明になるまでの時間

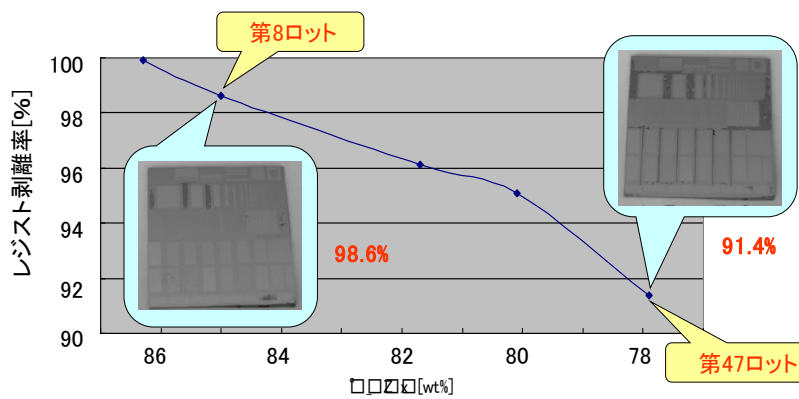


図 2-10 レジスト面積剥離率

2.4.3 考察

As を 1×10^{15} atoms/cm² 注入したウエハについては、アッシングレスでフォトレジスト剥離することはできない。また、 1×10^{14} atoms/cm² 注入したウエハについては、硫酸濃度 80 wt% が使用限界と言える。

硫酸濃度 80 wt% の時発生するカルコ酸濃度が SPM 溶液調製直後とどの程度差があるかについて式(2-9)の平衡式より考えてみる。

$$K = [H_2SO_5] \cdot [H_2O] / [H_2SO_4] \cdot [H_2O_2] \quad (2-9)$$

より、

$$[H_2SO_5] = K [H_2SO_4] \cdot [H_2O_2] / [H_2O] \quad (2-10)$$

となり、ここに硫酸濃度 80wt% と SPM 溶液調製直後である 87 wt% の値を代入すると、

$$[H_2SO_5]_{80\%} / [H_2SO_5]_{87\%} = 0.27 \quad (2-11)$$

すなわち、カルコ酸濃度が 73% も減少していることがわかる。

2. 5 硫酸電解による過硫酸生成とその自己分解挙動

2.5.1 過硫酸生成速度

(1) 実験方法

D 電極を用いて、硫酸溶液を電解した際の過硫酸生成量を測定した。試験は、ビーカー内に直接浸漬させたバッチ方式と、電解セル内に電極を組み込んでポンプで溶液循環させる流通方式の両方で行った。隔膜を設置する場合は、Nafion[®] 陽イオン交換膜を利用した。過硫酸生成量については、ヨウ素滴定法 (JIS K 0101) により行った。硫酸は、電子工業用純度のものを使用した。電解条件をまとめて表 2-1 に示す。

(2) 実験結果

【過硫酸生成に対する電解温度の影響】

硫酸濃度を 15 mol/L の場合に、電解温度を変化させた場合の投入電気量と過硫酸生成量の関係を図 2-11 に示す。電解温度を低下させると過硫酸生成効率は増加することがわかる。硫酸濃度を変化させた場合についても、同様の現象が観測された。このような電解温度を低下させた場合の過硫酸生成効率の増大については、以前の Comninellis ら¹⁹⁾ による 5 mol/L 以下の硫酸に対する結果と一致する。また、投入電気量を増大させると過硫酸生成効率は低下した。

表 2-1 硫酸溶液の電解条件

電解液	4 (32), 9 (59), 12 (72), 15 (84), 16.5 (90), 18 (96) mol/L (wt%)硫酸
電極寸法	□ 50 mm (四角)
電流密度	10, 30, 50 A/dm ²
極間距離	5, 10 mm
処理温度	293, 313, 333, 353 K
通液速度	10, 50, 200 m/h

【過硫酸生成に対する硫酸濃度の影響】

硫酸濃度を 4 mol/L から 18 mol/L まで変化させた場合の過硫酸生成効率をまとめて図 2-12 (温度は 313 K、5 Ah/L 投入) に示す。4 mol/L 以上に硫酸濃度が高くなると、過硫酸生成効率が減少することがわかる。Comninellis ら¹⁹⁾ は D 電極により 1~5 mol/L の範囲の硫酸を電解し、濃度が高くなるほど過硫酸生成量が増大し、90 wt%以上の電流効率となることが報告されている。今回の 4 mol/L の硫酸電解では、電流効率が 80 %以上に達しており、この報告とほぼ一致している。新たに、硫酸濃度が 4 mol/L 以上の高い領域では、電流効率が低下し始めることが示された。

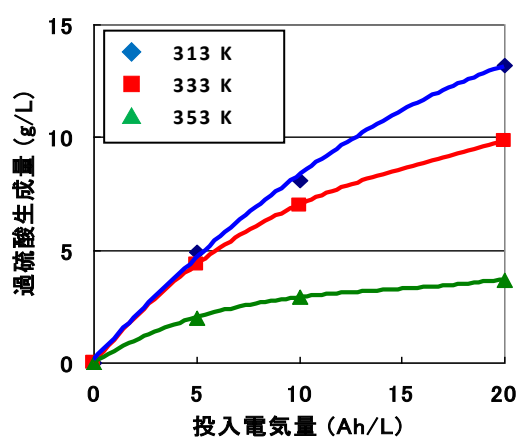


図 2-11 電解温度の影響

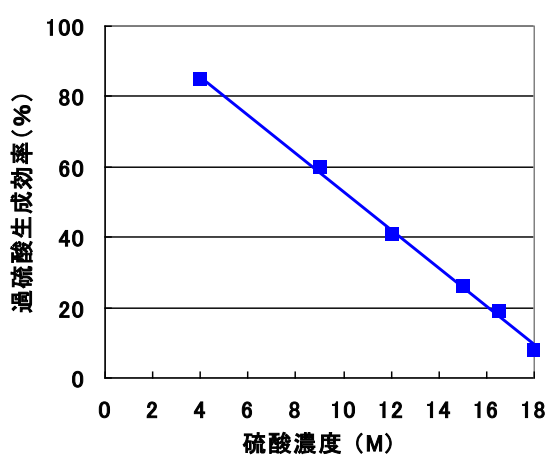


図 2-12 硫酸濃度の影響

【過硫酸生成量に対する電流密度、通液線速度及び極間距離の影響】

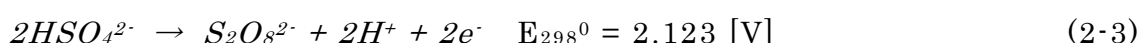
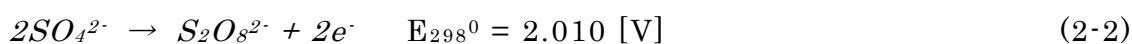
0.1 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液中の有機物を電解酸化する場合には、電流密度が 25 A/dm²程度が最も効率よく反応が進行することを報告している¹⁹⁾。水溶液系の電解とは異なり、15 mol/L 硫酸溶液において、電流密度を 10~50 A/dm²まで増加させた場合、過硫酸の生成効率に大きな変化は見られなかった。0.1 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液中の有機物を電解酸化する場合には、通液線速度が大きくなるほど、電流効率が高くなることを報告している¹⁹⁾。水溶液系の電解とは異なり、15

mol/L 硫酸溶液において、通液線速度を 10~200 m/h まで増加させた場合、過硫酸の生成効率に大きな変化は見られなかった。極間距離を 5 mm から 10 mm に広くした場合、過硫酸生成効率に変化はなかった。極間にかかる電圧が上昇するため、電力効率は 20 %程度低下した。

(3)考察

上述した、過硫酸生成効率に及ぼす電解条件の影響について考察する。硫酸濃度 15 mol/L において、電流密度 10~50 A/dm² の範囲で過硫酸生成の電流効率はほとんど変わらないこと、また線速度を 10~200 m/h の範囲でも電流効率及び電圧が変わらないことから、本試験条件の範囲内で電解しても酸化反応に参与する [SO₄²⁻] / [HSO₄⁻] / [H₂O] の組成が電極表面でほとんど変わっていないと推察される。実装置では、電極面積を減らすために電流密度をできるだけ高くすることが求められると同時に、循環液の熱交換 (313 K⇌403 K) を効率良く行うために、通液線速度をある程度まで遅くすることが求められる。この観点から、電流密度を高くしても電流効率が低下しないことや線速度を低下しても電流効率が低下しないことは、装置設計上、好ましい結果と判断できる。

Balej ら¹³⁾は Pt 電極を用いて過硫酸生成効率に対する硫酸濃度(1~13 mol/L)の影響について報告した。この中で、過硫酸生成反応は次の式(2-2)、(2-3)があり、式(2-2)の方が酸化電位が低く過硫酸を生成しやすいこと、さらに、ラマンスペクトル測定の結果²⁰⁾より温度が高くなると同じ硫酸濃度でも [SO₄²⁻]濃度が低下することから、電解温度が高くなると電流効率は低下すると推察した。本実験においても図 2-8 に示すように、電解温度が高くなると電流効率は低下した。したがって、本試験結果においても、温度の上昇で過硫酸の還元反応や自己分解反応が促進されたためではなく、[SO₄²⁻]濃度の低下といった溶液性状の変化により電流効率が低下したと考えられる。



前述の Balej ら¹³⁾は、硫酸濃度 8 mol/L で最も高い電流効率が得られること、8~13 mol/L では硫酸濃度が高くなると電流効率は低下すること、この原因として硫酸濃度 8 mol/L で [SO₄²⁻]濃度が最大となるためであることを報告した。本実験でも、硫酸濃度 12 mol/L 以上において硫酸濃度が高くなるほど電流効率は低下した。したがって電極材料に関係なく、硫酸濃度 8~18 mol/L では硫酸濃度が高くなるほど過硫酸の生成効率は低下すると推察される。

2.5.2 過硫酸分解速度

(1)実験方法

D電極を用いて、硫酸溶液を電解して、過硫酸を生成した後、一定の溶液温度(313～403 K)に保持して、分解速度を測定した。過硫酸生成は、電極をビーカー内に直接浸漬させたバッチ方式で行った。分解試験は、オイルバス内にビーカーを設置して一定温度に保持した。硫酸は、電子工業純度のものを使用した。過硫酸の定量については、ヨウ素滴定法 (JIS K 0101) により行った。試験条件を表 2-2 に示す。

表 2-2 過硫酸の分解試験条件

初期過硫酸濃度	8 ～ 12 g/L
硫酸濃度	4 (32), 9 (59), 15 (84) mol/L(wt%) 硫酸
溶液温度	353, 373, 403 K

(2)実験結果

【過硫酸の分解速度に与える溶液温度の影響】

353 K、373 K 及び 403 K で測定した過硫酸の分解速度の測定結果を図 2-13 に示す。すべての温度について、分解速度は一次反応式で整理できることがわかった。温度が高いほど分解速度は大きくなり、403 K の場合は、353 K の場合の 200 倍もの速度となった。温度を 313 K にした場合には、24 時間後でもほとんど分解が見られなかった。実験結果より得られた反応速度定数について、アレニウスの式 ($\ln k = -Ea/RT + \ln A$, Ea : 活性化エネルギー[J/mol]、 R : 気体定数[J/mol・K]、 T : 反応温度[K]、 A : 頻度因子) から過硫酸の分解の活性化エネルギーを見積もることができる。図 2-14 に示すように、 $\ln k$ と $1/T$ とは直線関係があり、活性化エネルギーは、111 kJ/mol となった。Kolthoff ら²¹⁾ は、酸性溶液中での活性化エネルギーを 109 kJ/mol と報告しており、今回の実験条件においても再現している。ウエ

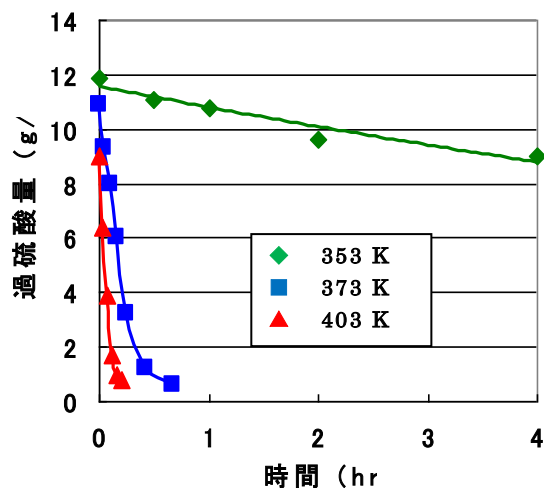


図 2-13 各温度での過硫酸濃度変化

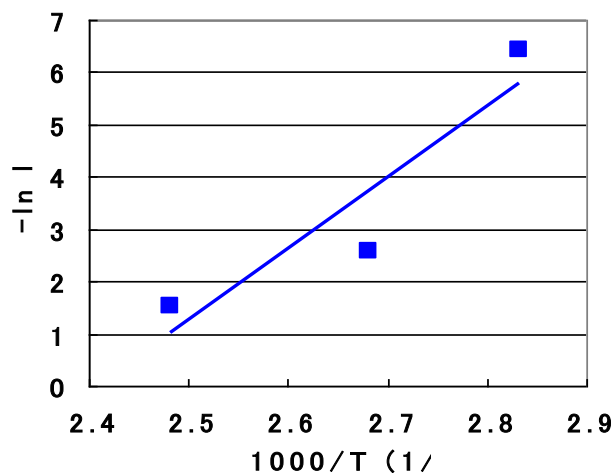


図 2-14 溶液温度と反応速度定数の関係

ハの洗浄温度である 403 K での反応速度定数は、 10 hr^{-1} となり、過硫酸の半減期は、4~5 分間程度であることがわかった。

【過硫酸の分解速度に与える硫酸濃度の影響】

353 K において、硫酸濃度を変えて測定した過硫酸の分解速度を図 2-15 に示す。すべての硫酸濃度について、過硫酸の分解速度は一次反応式で整理できることがわかった。硫酸濃度が高くなると、分解速度は大きくなることがわかった。

(3) 考察

試験結果より、過硫酸の分解は硫酸濃度の一次式として表せることがわかった。Kolthoff ら²¹⁾は、水素イオンが過硫酸の自己分解に対して触媒的に作用することを報告している。本試験においても硫酸濃度が高いほど、分解速度が大きくなり Kolthoff ら²¹⁾の報告と傾向としては一致している。図 2-16 に示すように、硫酸濃度と反応速度定数は直線関係にあることがわかる。すなわち、過硫酸の分解速度は、硫酸濃度に対しても一次反応となる次式(2-12)のように定義できる可能性があることがわかった。現段階においては、測定点が少ないこと、参考にできる文献がないことから今後の検証が必要となる

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k[S_2O_8^{2-}][SO_4^{2-}] \quad (2-12)$$

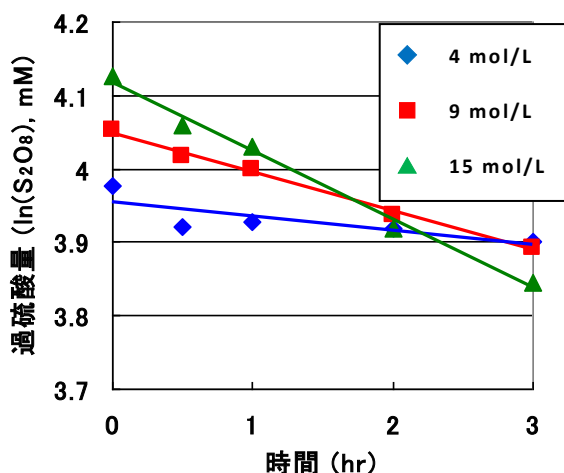


図 2-15 各硫酸濃度における過硫酸の分解

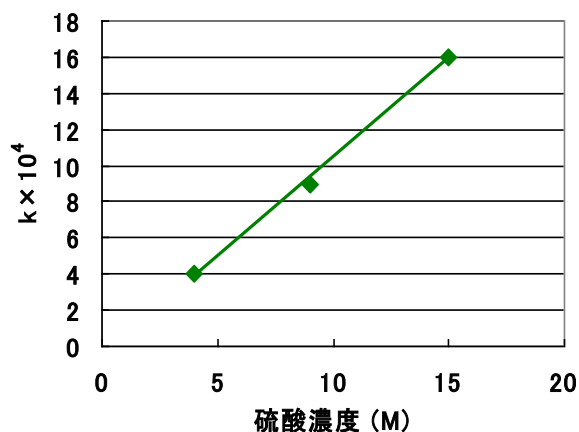


図 2-16 硫酸濃度と反応速度定数の関係

2. 6 無隔膜式と隔膜式電解セルでの過硫酸生成挙動

2.6.1 無隔膜式電解セルでの過硫酸生成挙動

(1)実験方法

試験装置の概略を図 2-17 に示す。硫酸濃度 16.4 mol/L を電解液とし、貯留槽からポンプで電解セルに送液し、温度コントロールのための冷却装置を設置し循環した。使用したセルと電極、試験条件をまとめて表 2 に示す。

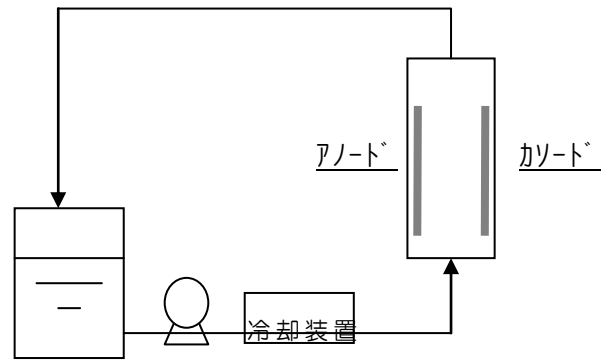


図 2-17 無隔膜式電解反応装置の概略

性能評価はヨウ素滴定法により過硫酸濃度を測定した。また、比較検討のために極間距離・電流密度を変えての性能試験を行った。

表 2-3 電解セルと試験条件

セル種類	小型セル (対極式)		大型セル (対極式)		
電極	□ 50 mm		□ 120 mm		
極間距離 [mm]	6	10	10		
電流密度 [A/dm ²]	75		25	50	75
液温度 [K]	310~315		311~313	314~317	312~315

(2)実験結果及び考察

小型セルでの極間距離の影響について、試験結果を図 2-18&2-19 に示す。投入電流量 10 Ah/L の初期及び投入電流量 60 Ah/L の長期において比較してわかるように、極間距離を狭くした方が電流効率は良いことがわかる。また、電流効率は、極間距離が 6 mm の場合で 30 Ah/L で、10 mm では、55 Ah/L で良くなっている。これは、電解セル内に滞留していた気泡が抜けたことによるものと推測される。

2.6.2 隔膜式電解セルでの過硫酸生成挙動

(1)実験方法

試験装置の概略を図 2-20 に示す。陽極と陰極の間に隔膜を入れたため、陰極室

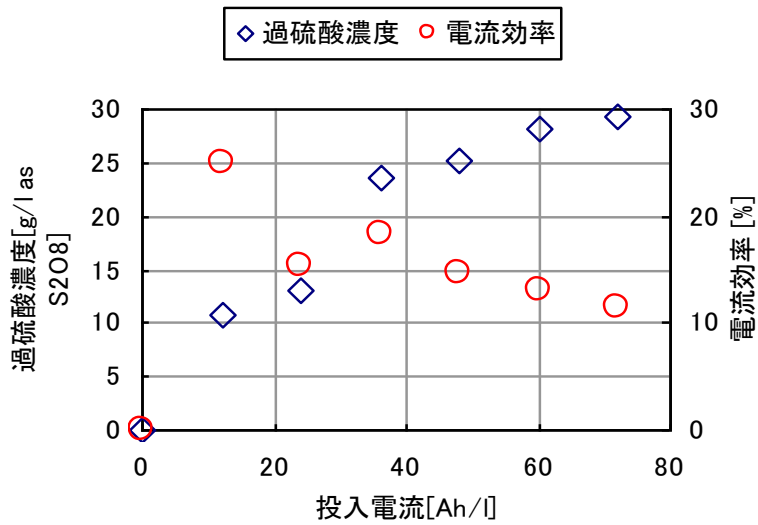


図 2-18 過硫酸濃度と電流効率（小型セル：極間 6 mm）

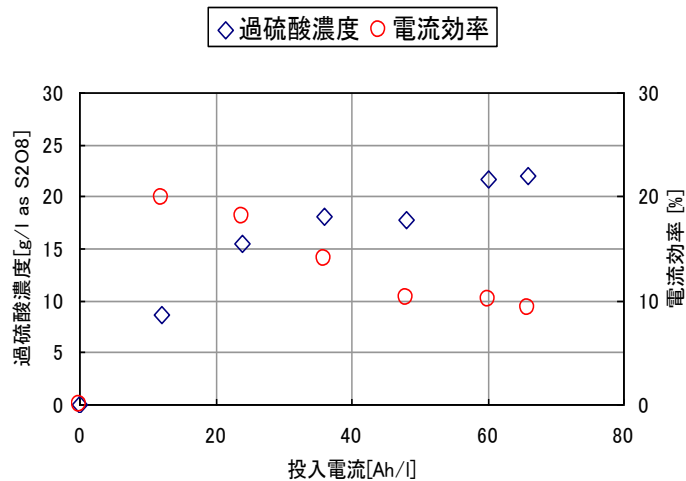


図 2-19 過硫酸濃度と電流効率（小型セル：極間 10 mm）

と陽極室側別々に電解液を循環している。両電解液とも硫酸濃度は 4.0 mol/L とし、循環して性能評価した。また隔膜として Nafion117 を使用した。このナフィオン膜は perfluorosulfonic acid/PTFE 共重合体(H⁺型)をベースにしたフィルムで、PEM 型燃料電池や水の電気分解に広く用いられており、様々なタイプの電気化学セルでのセパレーターや固体電極として、セルの結合部分での選択的なカチオン輸送に用いられる。

【電流密度の影響】

隔膜式電解セルでは表 2-4 に示すように電流密度を 25 A/dm²、50 A/dm² 及び 75 A/dm² と変化させて、電解温度は想定される実装置の運転温度である 313 K 付近に調整した。

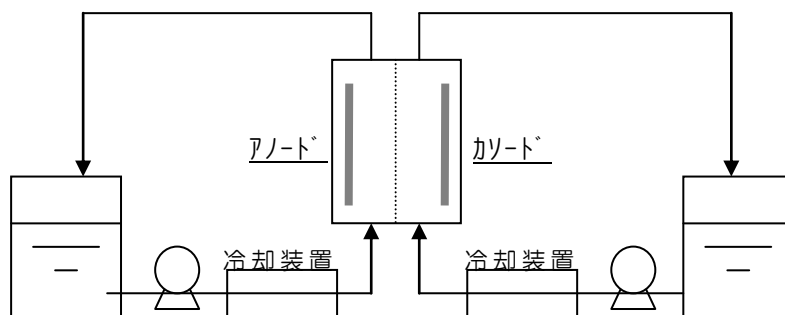


図 2-20 隔膜式電解反応装置の概略

表 2-4 電解セルと試験条件

セル種類		バイポーラセル	対極セル (大)	対極セル (小)
電極(大きさ [mm]・枚数)		□120 5枚	□120 2枚	□50 2枚
試験条件	電流密度 [A/dm ²]	25/50/75	25/50/75	25/50/75
	液温度 [K]	303~322	311~317	311~314

【通液線速度の影響】

同タイプのセル(隔膜式)で極間距離 3+3 mm (極間距離 6 mm の中間に隔膜) で表 2-5 のように条件を変化させて比較した。

表 2-5 線速度の影響を調べる試験条件

テスト内容	線速度の関係(a)	電流密度の関係(b)
流速 [m/h]	50、100	100
電流密度 [A/dm ²]	50	50、100
極間距離 [mm](隔膜式)	3+3	3+3

【隔膜支持用スペーサーの影響】

隔膜タイプに挿入しているイオン交換膜が伸び縮みまたは電解液の流れにより電極と接触し、これが過硫酸生成効率を悪化させている原因の一つと考えられた。そこで、隔膜を支持するためのスペーサーをセル内に設けることとした。

(2)実験結果及び考察

【電流密度の影響】

電流密度と過硫酸生成挙動を図 2-21~2-23 に示す。陰極で過硫酸が還元される

ことがないため、前述の無隔膜の場合に比べて電解効率は良くなっている。同じ投入電流量で過硫酸生成と電流効率を比較すると、ほぼ同等の性能を表しており、電流密度による差は見られなかった。故に電流密度を上げることによる、電気ロスはこの電流密度範囲ではない。

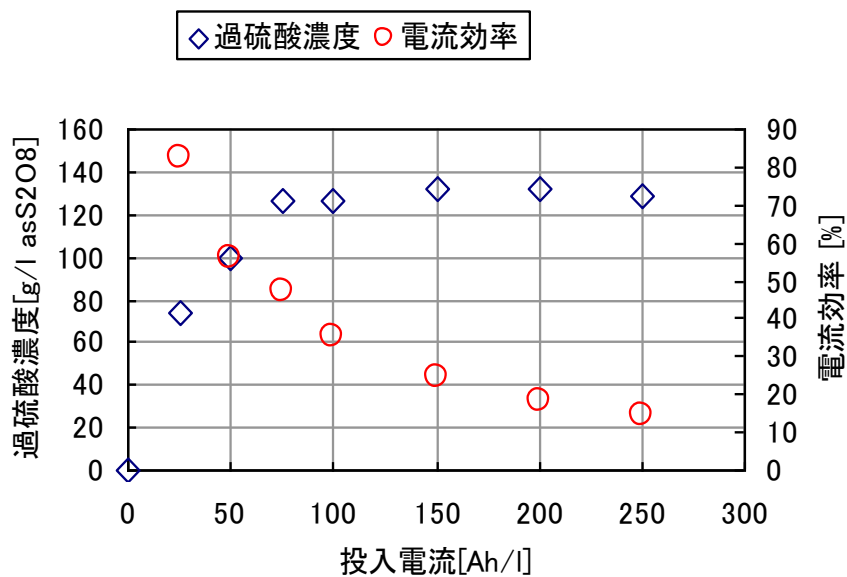


図 2-21 過硫酸生成と電流効率（大型セル：25 A/dm²）

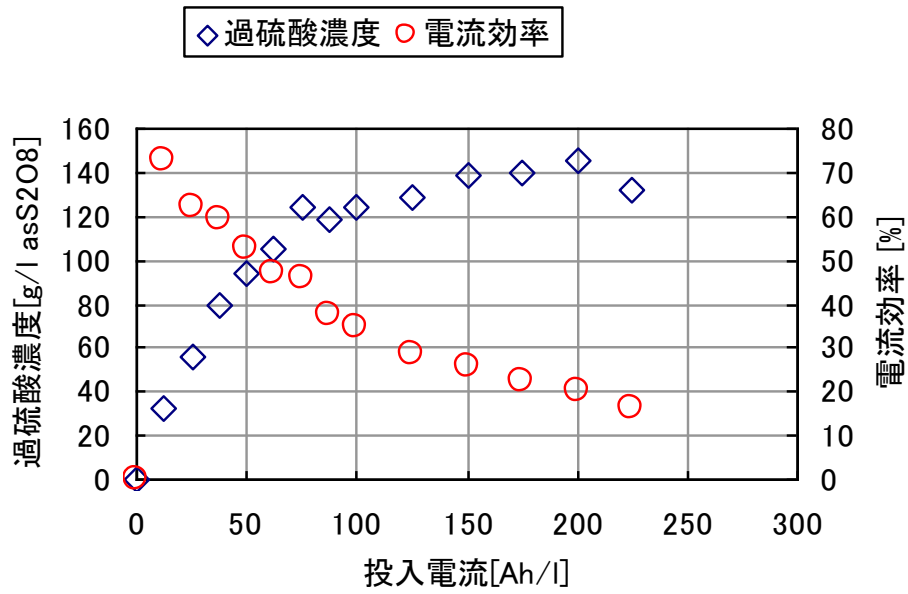


図 2-22 過硫酸生成と電流効率（大型セル：50 A/dm²）

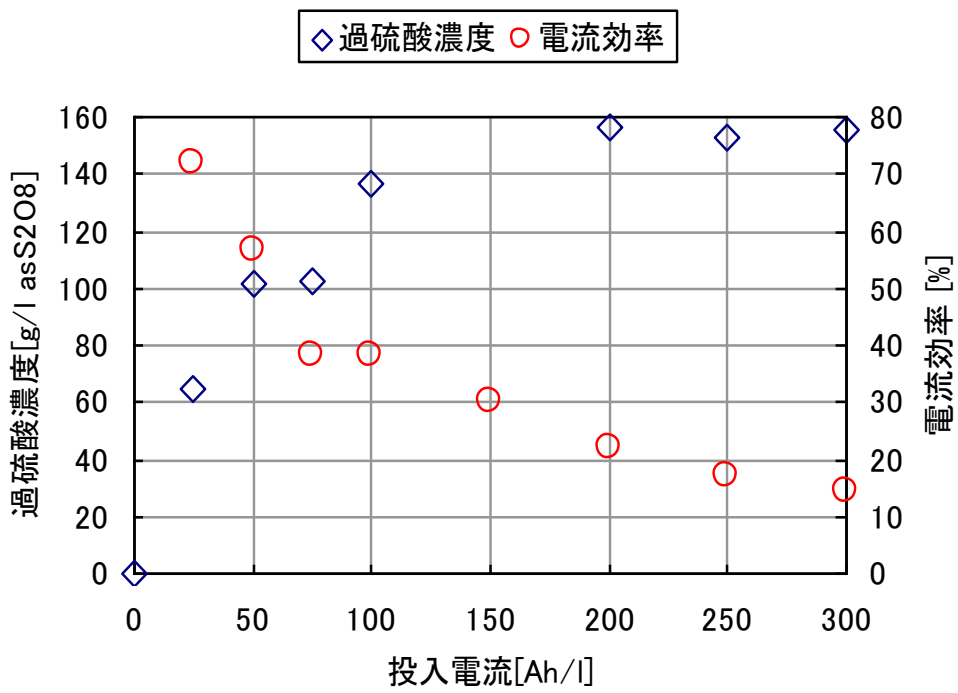


図 2-23 過硫酸生成と電流効率（大型セル：75 A/dm²）

隔膜式セルの使用用途において、高い過硫酸濃度を多く生成することが求められている。そのため、多極式のセルを製作し試験を実施した。この時のバイポーラセル（75 A/dm²）のデータを図 2-24 に示す。図 2-23 の大型セル（75 A/dm²）と比較検討すると、過硫酸生成・電流効率共に、ほぼ同じ性能を示しており、複極化に関する性能上での問題はないことを実証した。

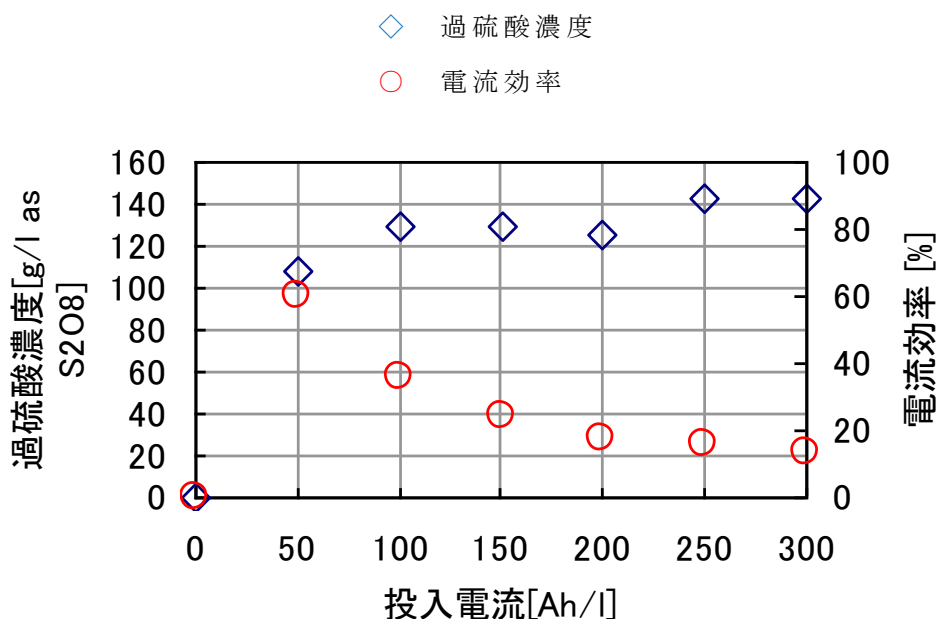


図 2-24 過硫酸生成と電流効率（バイポーラセル）

【通液線速度の影響】

上述のように過硫酸の生成効率を上げるためには極間距離を短くすることが有効である。ただし、両極で気体(水素ガス・酸素ガス)の発生があることから、あまりにも極間距離を短くするとガスが電極表面に溜まってしまい、結局は電解効率を落とす結果となる。これを防止するためには線速度を速くするなどの対応を検討した。試験(a)、(b)の結果を図 2-25～2-27 に示す。

試験(a)において図 2-25 と図 2-26 を比較すると、線速度を 100 m/h とした方が電解初期において過硫酸生成効率が若干良いことが分かる。このことから、同じ電流密度の場合は線速度が大きい方が効率が良い。これは電流密度が 50 A/dm² の場合でも気泡の影響があると思われる。

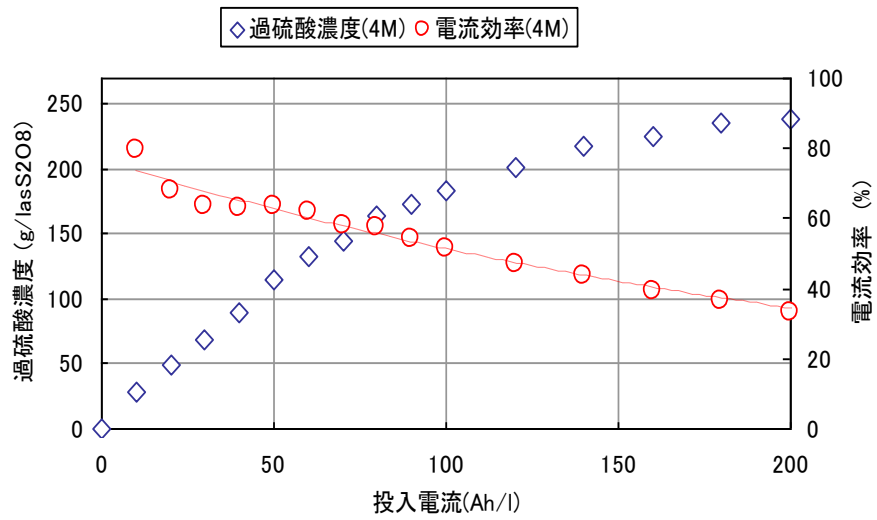


図 2-25 投入電気量と過硫酸生成 (50 m/h, 50 A/dm²)

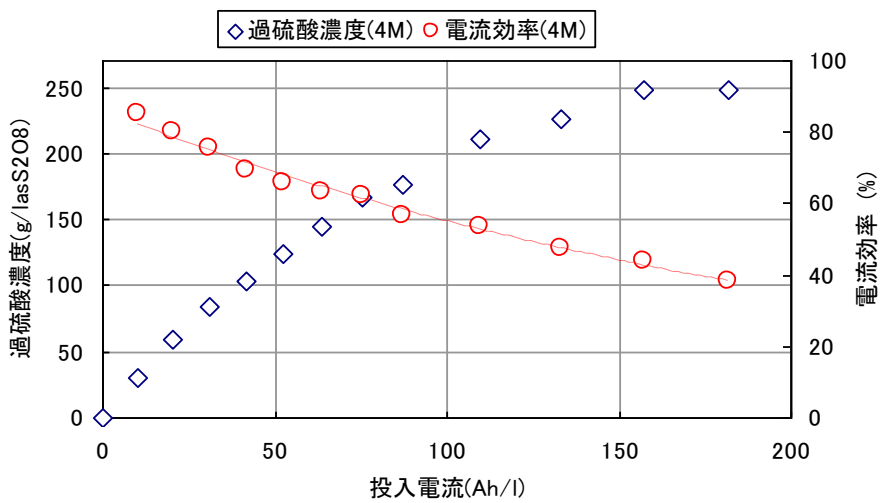


図 2-26 投入電気量と過硫酸生成 (100 m/h, 50 A/dm²)

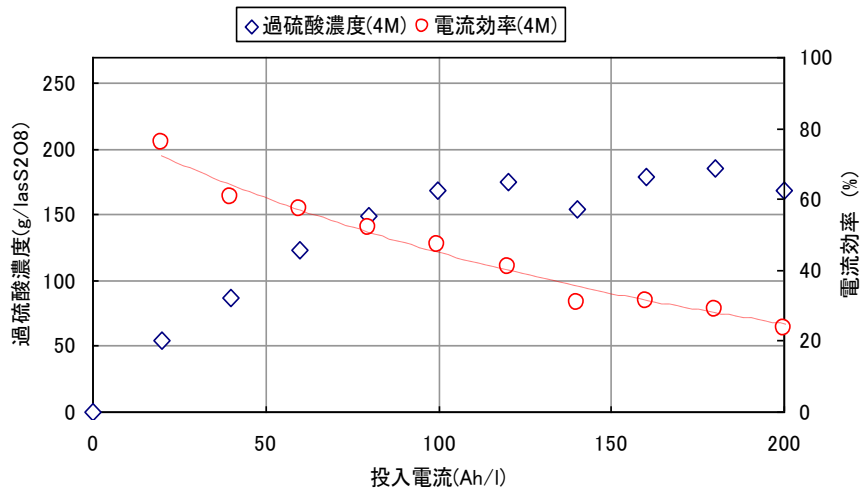


図 2-27 投入電気量と過硫酸生成 (100 m/h, 100 A/dm²)

次に線速度が同じで電流密度が異なる試験(b)を行った。図 2-26 と図 2-27 を見て明らかであるが、電流密度が高い場合に過硫酸生成効率が悪く、またバラツキがある。これは気泡による影響だと考えられる。気泡の影響を無くするためには線速度を速くすることと、次項にあげる隔膜の影響を無くする対応が必要である。

【隔膜支持用スペーサーの設置】

線速度 50 m/h、電流密度 100 A/dm²での試験結果を図 2-28、2-29 を示す。この試験において、電気投入量が 150 Ah/L になるまでは、過硫酸濃度、電流効率はほぼ同じように推移したが、それを越えるとスペーサーがない方では極端に効率が落ち、過硫酸濃度にバラツキが出た。これはやはり隔膜の撓みや、そこに溜まる気泡、電極と隔膜の接触によるものと推測される。図 2-28 中に電流効率の近似曲線を描いてみると、ほぼスペーサーありと同じとなる。すなわち、スペーサーは安定した電解を得ることにつながる。

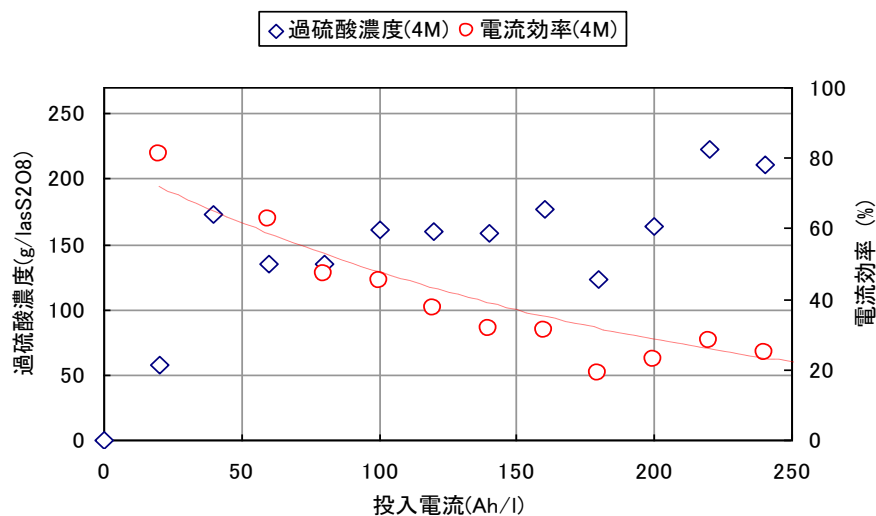


図 2-28 スペーサーなしでの電解 (50 m/h, 100 A/dm²)

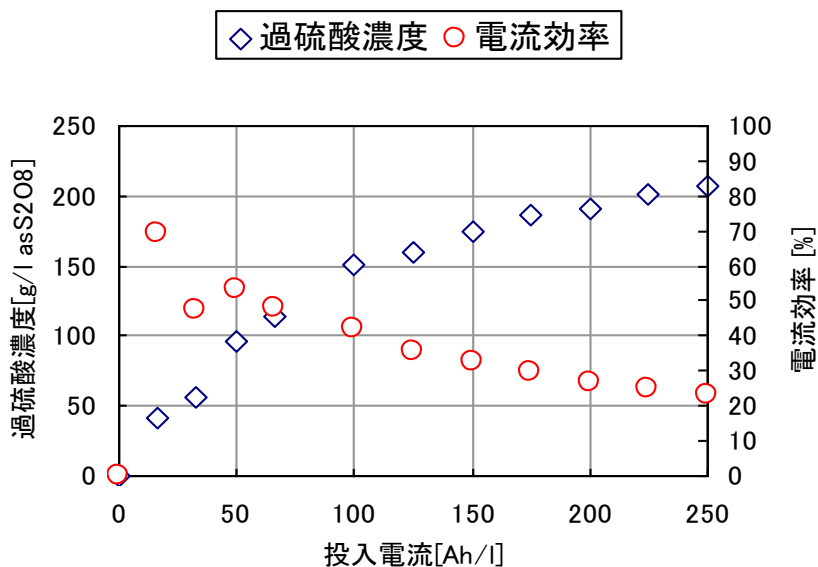


図 2-29 スペーサーありでの電解 (50 m/h, 100 A/dm²)

2.7 フォトレジスト分解挙動

2.7.1 バッチ式を想定したビーカーによるレジスト剥離試験

(1) 実験方法

As を 1×10^{15} atoms/cm² ドーズしたレジストを対象として試験を実施した。過

硫酸溶液については、3 mol/L の硫酸溶液を電解して調製した。溶液温度を 423 K として、反応時間を 5 分間とした。まず、硫酸濃度を 90 wt%程度にした場合について、レジストを完全剥離できる条件を求めて、次に硫酸濃度を変化させた。また、SPM 法の場合と剥離状況を比較した。

レジストの完全酸化に必要な過硫酸の当量は、次のように計算した。

レジストとしての分子式は、 C_7H_6O (MW=106) となり、実験に利用しているチップ 1 枚 (2.5 cm 角) あたりのレジスト量は、

$$2.5[\text{cm}] \times 2.5[\text{cm}] \times 0.86 \times 10^{-4}[\text{cm}] \times 1.35[\text{g}/\text{cm}^3] = 7.26 \times 10^{-4}[\text{g}]$$

となる。レジストが完全に酸化分解されるためには、次のような反応によるので、必要な過硫酸量は 0.021 g/チップとなる。



また、実験はビーカーバッチ式で行ったが、溶液量は、300 mm ウエハ 50 枚を 54 L の溶液で洗浄することを考えると、チップ 1 枚は、10 mL の溶液で洗浄する必要があるので、溶液量を 10 mL とした。50 mL のビーカーに 10 mL の 96 wt% の硫酸溶液をとって、過硫酸量を当量の 2 倍、3 倍、4 倍、5 倍、6 倍及び 8 倍を加えて試験を行った。

(2) 実験結果

過硫酸を当量の 4 倍量以上加えた場合については、As を 1×10^{15} atoms/cm² ドーズしたレジストを完全剥離できた。したがって、アッシングレスで As を 1×10^{15} atoms/cm² ドーズしたレジストを完全剥離するためには、レジストの有機物負荷に対して、当量の 4 倍の過硫酸を生成させて、洗浄槽に添加するシステムを考える必要がある。また、SPM 法では、403 K で 5 分間処理することで As を 1×10^{15} atoms/cm² ドーズしたレジストを完全剥離することができたが、電解によって硫酸溶液から過硫酸を生成して循環使用するシステムに比べて、過酸化水素が使い捨てとなるデメリットが大きい。

洗浄槽の硫酸濃度は高く、電解反応における硫酸濃度は 3 mol/L から 4 mol/L 程度にする必要があり、硫酸を循環使用することを考えると硫酸をいったん濃縮する装置が必要となる。その場合に、洗浄槽内の硫酸濃度を下げることができれば、硫酸を濃縮する装置の大きさを下げることが可能となる。硫酸濃度を 80 wt% と 75 wt% にしたところ、レジストを完全剥離できることがわかった。沸点との兼ね合いから、硫酸濃度の下限は 75 wt% 程度であると結論付けた。

(3) 考察

レジスト剥離率を過硫酸濃度、反応温度、反応時間の関数として考える。

レジスト剥離速度 $d[Cr]/dt$ は、式(2-13)より、次のような関係式で表される。

$$-d[Cr]/dt = k[Ck][Cr] \quad (2-14)$$

ここで $[Cr]$ はレジスト濃度、 $[Ck]$ は過硫酸濃度である。速度定数 k は式(2-15)のように温度の関数として表現できる。

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2-15)$$

A は頻度因子で、 E は活性化エネルギー、 R はガス定数である。式(2-14)を変数分離して解くと、次の式(2-16)を得る。

$$\ln([Cr]/[Cr, in]) = -k[Ck]t \quad (2-16)$$

$[Cr, in]$ は初期レジスト濃度であり、 $[Cr]$ は洗浄後の残留しているレジスト濃度である。よって、式(2-16)の左辺は、洗浄後レジストの残存率の対数となる。式(2-16)の左辺において、完全剥離では、レジストの残存率を 0.1% とした。

$z = \ln([Cr]/[Cr, in])$ とおくと、式(2-16)は式(2-17)のように変形できる。

$$-z = k[Ck]t \quad (2-17)$$

式(2-17)の両辺で対数をとると、式(2-18)を得る。

$$\ln(-z) = \ln k + \ln[Ck] + \ln(t) \quad (2-18)$$

この式を変形する。

$$\ln(-z) - \ln[Ck] - \ln(t) = \ln A - E/RT \quad (2-19)$$

ここで、 $y = \ln(-z) - \ln[Ck] - \ln(t)$ とおくと、式(2-19)は式(2-20)のようになる。

$$y = \ln A - E/RT \quad (2-20)$$

したがって、 y の値を $1/T$ に対してプロットすると、図 2-30 を得る。したがって、式(2-16)は次の式(2-21)のようになる。

$$\ln([Cr]/[Cr, in]) = -\exp(53.3) \exp(-26547/T) [Ck]t \quad (2-21)$$

$T=443 \sim 473$ K での完全剥離に必要な反応時の過硫酸濃度は、処理時間に対して次の表 2-6 のように表される。

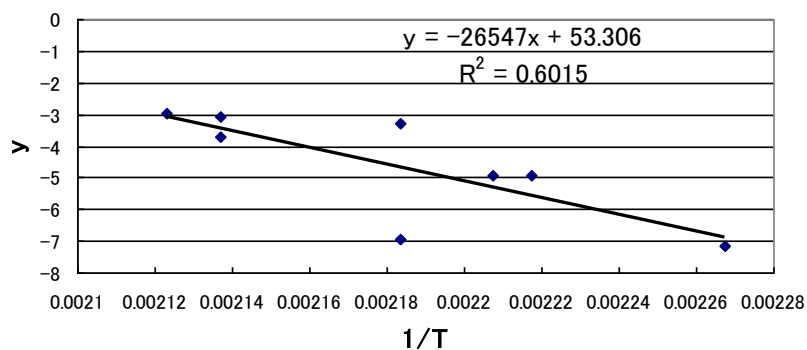


図 2-30 y と $1/T$ の関係

表 2-6 443～473 K で完全剥離するのに必要な反応時の過硫酸濃度

剥離時間 [min]	過硫酸濃度 g/L			
	443 K	453 K	463 K	473 K
1	5,211	1,388	390	117
2	2,606	694	195	59
3	1,737	462	130	39
4	1,302	347	98	29
5	1,042	278	78	23

表 2-6 からわかるように、473 K、2 分間でレジストを完全剥離するのに必要な反応時の過硫酸濃度は、58.5 g/L であり、実験値の 54 g/L とよく合致する。

また、枚葉洗浄機で 1 分間で完全剥離するためには、反応時の過硫酸濃度として、117 g/L 程度を確保する必要がある。3 mol/L 電解硫酸溶液を電解して得られる過硫酸濃度は 200 g/L 程度で飽和することを考えれば、濃硫酸との混合の割合を変化させることを考える必要がある。

2.7.2 イオンドーズ量の異なるウエハ洗浄

(1) 実験方法

【イオンドーズ量とレジスト剥離の難易度】

ドーズなしレジスト及び同種のレジストに As を $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16}$ atoms/cm² の範囲で段階的に異なる量をドーズしたレジスト塗布ウエハをそれぞれ約 3 cm 角にカットし、設定する濃度及び温度に調製した硫酸に浸漬した。硫酸の攪拌は行わず、規定の時間浸漬した後、ビーカー内で超純水によるリンスを行った。剥離状況の確認は目視観察とした。

【イオンドーズ量と溶解性 TOC 量の関係】

16.4 mol/L 硫酸（硫酸：水=5：1）50 ml にドーズ量の異なるレジスト塗布ウエハ 1 枚分を、403～423 K で 2～4 時間浸漬して完全に剥離した。剥離・溶解したレジスト含有硫酸を孔径 0.45 μm PTFE フィルターで濾過し、ろ液側の溶解性 TOC 濃度を燃焼式 TOC 計（TOC-650、東レエンジニアリング製）で測定した。

(2) 実験結果

【イオンドーズ量とレジスト剥離の難易度】

ドーズ量の異なるレジスト剥離試験の結果について表 2-7 に示す。バッチ洗浄の

表 2-7 ドーズ量の異なるレジストの剥離試験結果

16.4 mol/L H ₂ SO ₄ (5:1)	ドーズ量 [atoms/cm ²]	313 K	353 K	403 K	423 K	443 K
	0	◎	◎	◎	◎	◎
	1×10 ¹²	○	○	◎	◎	◎
	1×10 ¹⁴	/	×	○	○	○
	5×10 ¹⁴	/	/	×	×	×
	1×10 ¹⁵	/	/	×	10分	1分
	5×10 ¹⁵	/	/	×	10分	1分
	1×10 ¹⁶	/	/	×	10分	1分
15.2mol/L H ₂ SO ₄ (3:1)	ドーズ量 [atoms/cm ²]	313 K	353 K	403 K	423 K	443 K
	0	○	◎	◎	/	◎
	1×10 ¹²	○	○	○	/	◎
	1×10 ¹⁴	/	×	○	/	○
	1×10 ¹⁶	/	/	×	/	1分
10.3 mol/L H ₂ SO ₄ (1:1)	ドーズ量 [atoms/cm ²]	313 K	353 K	403 K	423 K	443 K
	0	/	○	○	/	○
	1×10 ¹²	/	○	○	/	○
	1×10 ¹⁴	/	/	○	/	○
	1×10 ¹⁶	/	/	×	/	2分

※表中記号 ◎:浸漬後、瞬時に溶解する

○:10秒浸漬後、超純水リンスで完全に剥離が完了する

×:10分浸漬しても剥離が完了しない

1分, 2分, 10分:剥離が完了するためにかかった時間

処理時間は通常 10 分間とのことで、本試験でもこの時間を目安とした。

16.4 mol/L 硫酸での剥離結果から、1×10¹⁴ atoms/cm² 以下のドーズ量であれば液温度 403 K で極短時間で剥離を完了できることがわかった。特にドーズなしレジストの場合は、液温度に関係なく瞬時に溶解した。また、1×10¹⁵ atoms/cm² 以上においても、液温度を 423 K にすることによって目安である 10 分間程度で剥離を

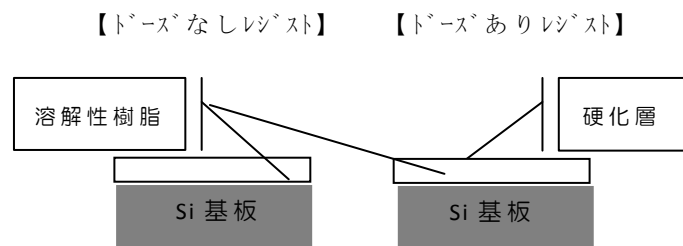
完了できた。しかし 5×10^{14} atoms/cm² のみ、液温度を 443 K にしても 10 分間後の剥離率は 50% 程度に留まり、極端に剥離が困難であった。これについてはメーカーから再製造を依頼し、再度試験したが結果は変わらなかった。

15.2 mol/L 硫酸、10.2 mol/L 硫酸での剥離結果においても 16.4 mol/L 硫酸での試験とほぼ同様の結果が得られ、 1×10^{14} atoms/cm² 以下のドーズ量であれば液温度 403 K で、 1×10^{16} atoms/cm² でも液温度 443 K であれば短時間で剥離を完了できることがわかった。ただし、10.2 mol/L 硫酸ではドーズなしレジストの場合でも 403 K で溶解しないで、超純水リンス時に剥がれ落ちることで完全に剥離した。以上の結果から、一部の結果を除き、イオンドーズ量が大きくなると剥離が徐々に難しくなる傾向を得ることができた。 5×10^{14} atoms/cm² のみ剥離が極端に難しくなる原因は現時点で不明であるが、今後、レジストの断面解析などを通して解明を試みる予定である。

【イオンドーズ量と溶解性 TOC 量の関係】

イオンドーズしたレジストからは濃硫酸難溶性の SS が発生する。また 4.2.1 の試験では、ドーズなしレジストは濃硫酸へ瞬時に溶解することが分かった。一方、C.Draper²²⁾らは、イオンがレジストに打ち込まれると表層で動的エネルギーから熱エネルギーに変わり、非晶質グラファイトが生成されることを報告している。これらから、レジスト

表層の非晶質グラファイトが SS になり、下層は濃硫酸に溶解するレジストのままと考えられる。また、ドーズ量の増加に伴い、SS は増加し、溶解性 TOC は減少すると考えられる。図 2-31 に本仮説の模式図を示す。本仮説を検証するため、各ドーズ量のレジスト剥離液をフィルター濾過後、TOC 濃度を測定し、ドーズ量との関係を調べた。結果を図 2-32 に示す。仮説のようにドーズ量の増加に伴い、溶解性 TOC 量は減少する傾向を得ることができた。また、フィルター上に残存する SS はドーズ量が増加するほど多くなることが目視で観察された。この結果から、濃硫酸によるレジスト剥離はドーズによって生成した炭化層が、加熱による膨潤等の作用で割れることから進行すると思われる。また、ドーズ量が多くなることによ



【仮説】

- ①硬化層 = 非晶質グラファイト
- ②ドーズ量の増加による溶解性 TOC 量減少

図 2-31 仮説の模式図

って炭化層が厚くなり、割れ難くなることから剥離が難しくなると思われる。従って、高ドーズレジストの剥離速度を大きくするためには、過硫酸濃度を高くするより、液温度を高くして表層を壊す方が効果的と考えられる。

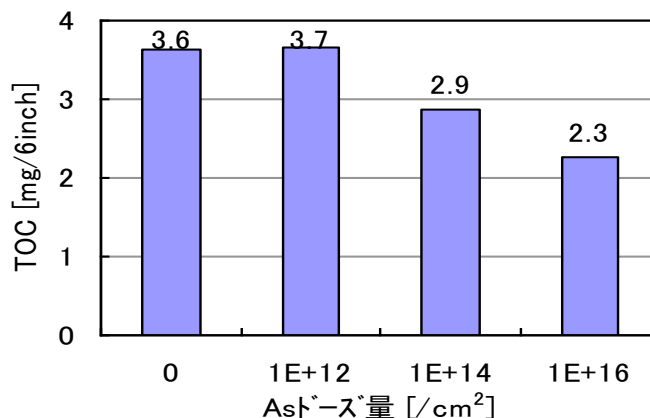


図 2-32 ドーズ量と溶解性 TOC 量の関係

2.7.3 レジスト塗布ウエハから発生する SS 量の把握と物性解析

(1) 実験方法

5 inch フォトレジスト塗布ウエハの重量を測定した。このウエハ 1 枚を約 403 K、15 mol/L 硫酸 120 mL に 30 分間程度浸漬した。フォトレジストがウエハから剥離したことを目視で確認し、この SS 含有洗浄液を孔径 0.45 μm フッ素樹脂でろ過して SS を分離した。分離した SS を超純水 1 L でろ過洗浄し、333 K で 24 時間乾燥後に回収して重量を測定した。

一方、フォトレジスト剥離後ウエハの乾燥重量を測定して、塗布フォトレジスト重量を算出した。溶液中に剥離したフォトレジストから生成した SS について、SEM 観察、CHN 分析、FT-IR 分析及び TG 分析を行い、さらに、硫酸への溶解性について調べた。

(2) 実験結果

表 2-8 に示すように、フォトレジストから発生した SS の重量比は 44 wt% と算出された。発生した SS は針状になり、硫酸中で沈殿または浮上することなく液中に分散して存在した。本試験で用いたウエハはアッシング処理を行っていないため、このような条件でフォトレジストを剥離・除去させる場合、塗布フォトレジスト重

表 2-8 回収した SS 重量

レジスト塗布重量	8.1 (mg/枚-5inch)
回収した SS 重量	3.6 (mg/枚-5inch)
レジストから発生した SS 重量比	44 wt%



図 2-33 SEM (×100)

量の 50 %程度が SS として発生すると推察される。図 2-33 に示すように SEM で観察すると薄膜が筒状に包まった形状であることがわかった。

(3)考察

表 2-9 に示した CHN 分析の結果より、いずれも炭素比が高いことが分かった。C/H モル比でみるとノボラック樹脂が約 1 であるのに対し、SS は約 3 と高くなる傾向が見られた。

表 2-9 CHN 分析結果

CHN 比 [wt%]	SS	ノボラック樹脂
C	77.9	82.0
H	2.3	7.1
N	0.6	<0.1

FT-IR 分析では、SS のスペクトルはノボラック樹脂に比べて官能基や結合状態を示す特徴的なピークが認められなかった。TG 分析では、ノボラック樹脂は 573 K 付近から 773 K 付近にのみ大きな重量減少が見られたことから、比較的純度が高く揮発温度の高い高分子であることが示された。一方、SS は 773 K 付近で大きな重量減少が見られる一方で、比較的低温から重量減少する傾向があった。

回収した SS を添加した 15 mol/L 硫酸を 403 K に加温して TOC の経時変化を測定したが TOC 濃度は全く上昇しなかった。回収した SS はノボラック樹脂に比べて C/H 比が高いこと、SS はノボラック樹脂より官能基や結合状態を示すピークが認められないこと、ノボラック樹脂と比べて揮発温度域が不明瞭であることから、P 注入による縮重合反応等を起こして不均一な構造を持つ高分子物質になっていると推察される。

2.7.4 酸化分解処理効果の検討

(1)実験方法

【D 電極による接触酸化分解の効果】

回収した SS を 15 mol/L 硫酸に添加し、超音波を照射して SS を十分に分散させた後、D 電極で電解した。電解条件は、電流密度 30 A/dm²、極間距離 15 mm、電解温度 313 K、攪拌速度 400 rpm.とした。なお、SS 含有量と 405 nm における吸光度に高い相関があることを確認できたため、これを濁度での評価とした。

【過硫酸による酸化分解の効果】

上記の試験で評価した SS 含有洗浄液には、電解後、16 g/L の過硫酸を含んでいたため、これを 10 分間 403 K に加温して過硫酸を完全に分解させた。加温前後における濁度変化から過硫酸による SS の酸化分解効果を評価した。

(2) 実験結果

15 mol/L 硫酸中での投入電流量に対する SS 濃度の変化を図 2-34 に示す。D 電極による接触酸化分解の効果は確認できなかった。SS を硫酸約 16 g/L を含有した 15 mol/L 硫酸を 403 K に加温した溶液中に浸漬したが、表 2-10 に示すように、SS 濃度の減少は測定誤差範囲であり、分解効果は認められなかった。

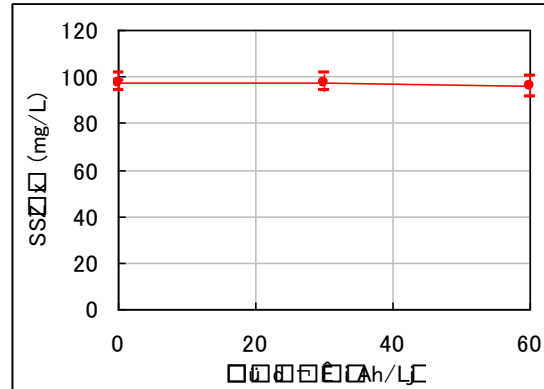


図 2-34 投入電流量と SS 濃度の関係

表 2-10 15 mol/L 硫酸中での過硫酸による SS の酸化分解効果

時間 [min]	液温 [K]	過硫酸濃度 [g-S ₂ O ₈ /L]	SS 濃度 [mg/L]	SS 濃度の測定誤差 [%]
0	373	15.8	95.7	±4
10	403	6.5	-	-
15	403	2.5	-	-
25	403	<0.1	90.8	±6

(3) 考察

15 mol/L 硫酸に添加した SS 量 100 mg/L は 0.65 μm 厚のフォトレジストを塗布した 5 インチウエハを 50 L の硫酸洗浄液に 1,250 枚程度洗浄したときの濃度に対応し、一般的な洗浄廃液と比べると SS 濃度が非常に高い条件である。しかし、投入電流量 60 Ah/L でも SS 濃度の減少は確認できず、過硫酸による酸化分解についても SS 濃度の減少はほとんど認められなかった。以上より、酸化分解反応による SS の除去効果は期待できず、化学的な酸化処理は困難と判断する。今後、アッシングレスでのフォトレジスト剥離・除去を狙う場合に備え、耐熱・耐薬品性を持つろ過装置を検討する。

2. 8 ダイヤモンド電極の損耗対策

2.8.1 損耗対策の必要性

ダイヤモンドは、ボロンなどの不純物を添加することで導電性となり、化学的にも機械的にも安定な電極として活用できる。チタンを基板にした白金電極、酸化ルテニウム電極及び酸化鉛電極などの従来の工業用電極と比較すると、電位窓が広く酸化力が強いという特長がある。特に、Carey ら²³⁾による導電性 D 電極を陽極にした排水中の有機物の完全分解に関する先駆的な研究により、この電極の圧倒的な優位性が示された。

当社においても D 電極を排水中の有害有機物の酸化分解へ適用した結果、有機性 SS を含有する排水であっても完全に SS を可溶化し分解できるということを示した。しかしながら、このような酸化分解分野への適用において、D 電極メーカーの異なる数種類の電極で耐久性評価を行った結果、いずれの電極についても D 電極の損耗が認められ、排水処理装置として実用化するための大きな課題となった。有機物の存在が D 電極の損耗を引き起こすと考えたが、有機物の存在しない電解硫酸においても D 電極の損耗が確認され、その対策を打つ必要に迫られた。

電極の問題には 2 つのタイプがある。1 つは、結晶粒子のエッジ部が溶解(消失)して結晶粒子の境界が不鮮明になり、D 層厚さが減少していくものである。レーザー顕微鏡で見ると、半ば溶融したように見える。これを『損耗』と呼ぶこととする。もう 1 つは、D 層がシリコン基板から剥離・脱落してしまう現象である。これを『剥離』と呼ぶ。損耗は使用する側の責任で生じるもの、剥離はその多くが製造上のミスに起因する製造側の責任で生じるものと考えている。よって、高価な D 電極を使用する側である筆者らがその損耗を抑える技術を作る必要があった。

2.8.2 実験方法

(1)連続通電試験のための条件出し

損耗原因を以下の 2 つと推測した。

- a)電解面で発生する水素と酸素の気泡抜けが悪く電解セル内にガス溜まりが生じ、有効電解面積が減少することで、局部的に電流密度が高くなっているのではないか。
- b)電解セルに耐圧性を持たせるためにテフロン製のスペーサーを使用していたが、このスペーサーが電極中央部を縦断して密着しているため、電解反応が不均一になり、電極損耗の起点となっているのではないか。

想定原因 a に対して、□120 mm 角 D 電極から φ150 mm 丸 D 電極に変更し、D 電極上部に気泡抜きを設けた。また想定原因 b については、開放式の貯留槽に硫酸溶液を戻すので電解セル電極面に圧力がかからず耐圧性不要と判断し、電極中央部に従来付けていたスペーサー等の支えをなくした。これらの処置後、以下の電解条件①～⑤のみ変更し、D 電極の損耗との関係を調べた。この時、電流密度は 50 A/dm² (電流 66.6 A)、通電時間は 50 hrs とした。また、共通条件に○を付けた。

- ①セル内循環 : 有、**無**
- ②電極構成 : **単極**、バイポーラ
- ③電解液濃度 : 70 wt%、**86 wt%**
- ④電解液流量 : 2 L/min、**0.8 L/min**
- ⑤電解液入口温度 : **303 K**、323 K

(2)連続通電試験

前項(2)の実験結果を元に、D 電極の損耗が少ない実用的な電解条件を設定し、長期連続通電試験を実施した。電解条件は下記の通りである。

- ①セル内循環 : 無
- ②電極構成 : 単極 (1,500 時間以降にバイポーラに変更)
- ③電解液濃度 : 86 wt%
- ④電解液流量 : 0.8 L/min
- ⑤電解液入口温度 : 323 K
- ⑥電流密度 : 50 A/dm² (電流 66.6 A)

また、連続通電試験を実施するに当たり、以下の点に留意した。

①基本的には 24 時間連続運転

硫酸濃度の濃い溶液を使用した実験であるが、日程短縮のため夜間無人運転とした。安全面を考慮し、圧力、温度、液洩れ異常検知で自動停止するインターロック機構を設けた。

②温調設備の設置

電解セル入口温度を 323 K に維持することが重要条件であるので、温調設備を設置した。

③自動的に水を補給する自動注水装置の設置

電解硫酸濃度を 86 wt% に維持することが重要条件であるが、溶液温度が高いため水が蒸発し放っておくと硫酸濃度が高くなる。そのため、自動給水装置を設置した。

さらに、100～300 時間毎に運転を止めて、電極の損耗状態を観察した。その際

の評価方法は以下である。

①ダイヤモンド膜厚の測定

開放点検毎に同一場所の膜厚をマイクロメーターで測定した。また、1,000時間を目処に住友電工ハードメタルに電極を送り、ベータスコープで測定した。

②電気抵抗の測定

③表面観察

目視でD電極表面全体を、またレーザー顕微鏡を用いて観察した。

2.8.3 実験結果

(1)連続通電試験のための条件出し

各電解条件において2条件振りその影響を調べ、陽極について以下の結果を得た。通電時間は50時間である。

①セル内循環 : 有の場合 10 μm 損耗したのに対し、循環無の方は損耗が 0 μm であった。

②電極構成 : バイポーラの場合 17 μm 損耗したのに対し、単極の方は損耗が 0 μm であった。

③電解液濃度 : 86[wt%]の場合 4 μm 損耗したのに対し、70 wt%の方は損耗が 0 μm であった。

④電解液流量 : 2 L/min の場合 4 μm 損耗したのに対し、0.8 L/min の方は損耗が 3 μm であった。

⑤電解液入口温度 : 303 K の場合 3 μm 損耗したのに対し、323 K の方は損耗が 0 μm であった。

図 2-35 に示すように、陰極以外のいずれの電極（50時間通電後）にもスペーサーの跡がついており、電極の損耗が観測された。特に電解セル内の中央に入れた電極（赤矢印）が最も損耗が激しく電極上部で 3 μm 程度の損耗が観測された。またターミナルの陽極電極で図 2-36 に示すように端面のD層が激しく損耗していた。

(2)連続通電試験

1,500時間まで単極セルで運転を行ったが、マイクロメーター、 β スコープ（ β 線を利用した膜厚計）、電気抵抗、表面観察を通し、D電極の損耗はなかった。また、1,500時間以降バイポーラでの通電に変更したが、2,300時間経過において、バイポーラ電極を含め、D電極に損耗はない。

2.8.4 考察

上記連続通電試験の結果にあるように、D 電極は短期間では損耗することはなくなった。しかし、例えば処理対象により硫酸濃度は異なるわけで、損耗メカニズムを解明しなければ処理条件が異なる度に連続通電試験を実施する必要がある。よって、損耗メカニズムの解明を試みる。

これまでに実験結果より損耗に影響する主因子が幾つかあるが、硫酸濃度が高くなると損耗が起こりやすい。そこで、硫酸濃度を 92 wt% に高め、確認実験を追加した。

硫酸濃度 92 wt%、セル入口温度 323 K、循環流量 2.0 L/min、電流密度 25 A/dm² の電解条件において 1000 時間連続運転後のバイポーラ電極陽極面の様子を図 2-37 に示す。これらより、ダイヤモンドが激しく損耗していることがわかる。膜厚測定の結果、12~15 μm の膜厚減少があった。

硫酸電解時に起こる陽極の損耗は、供給される電流に対して、電極面近傍における硫酸溶液中の電子供与体（主に硫酸イオン、硫酸水素イオン）供給不足によって起こり、同じ電場強度ではフラックスパラメータ（ P_f 値）で整理できると考えている。

$$J \propto \Sigma(zC_b / \mu) = (C_{H_2SO_4(-)} + 2C_{SO_4(2-)}) / \mu = P_f \quad (2-22)$$

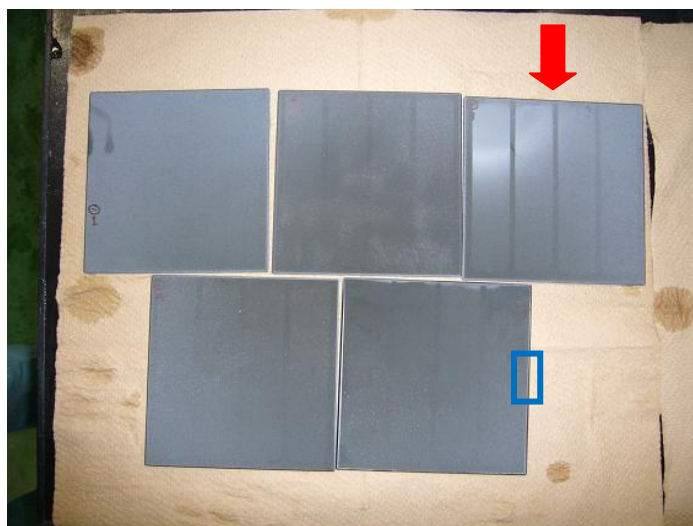


図 2-35 損耗した D 電極

（上段：左から陰極、バイポーラ電極、
下段：右が陽極）

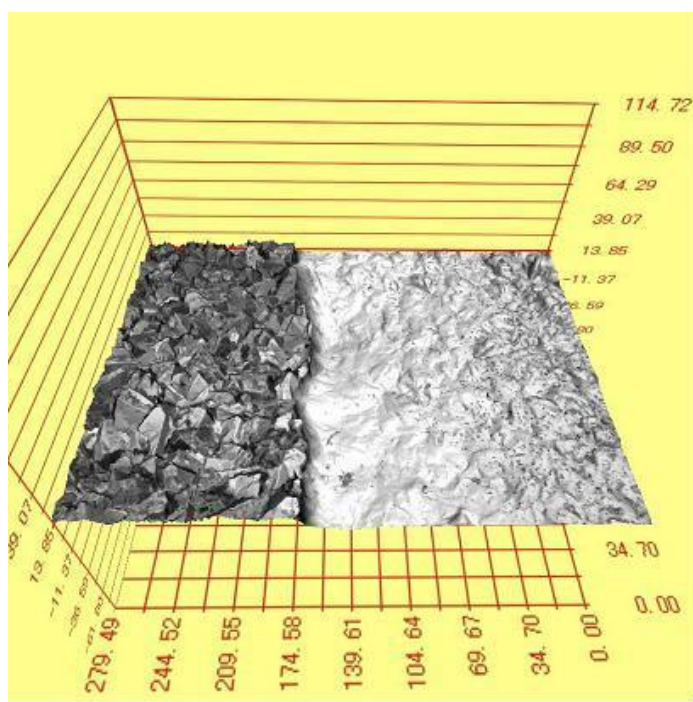


図 2-36 図 2-36 中青色枠で囲んだ陽極電極端面のレーザー顕微鏡写真

ここで、 J ：イオンクラックス、 z ：イオン価数、 C_b ：イオン濃度、 μ ：粘度である。

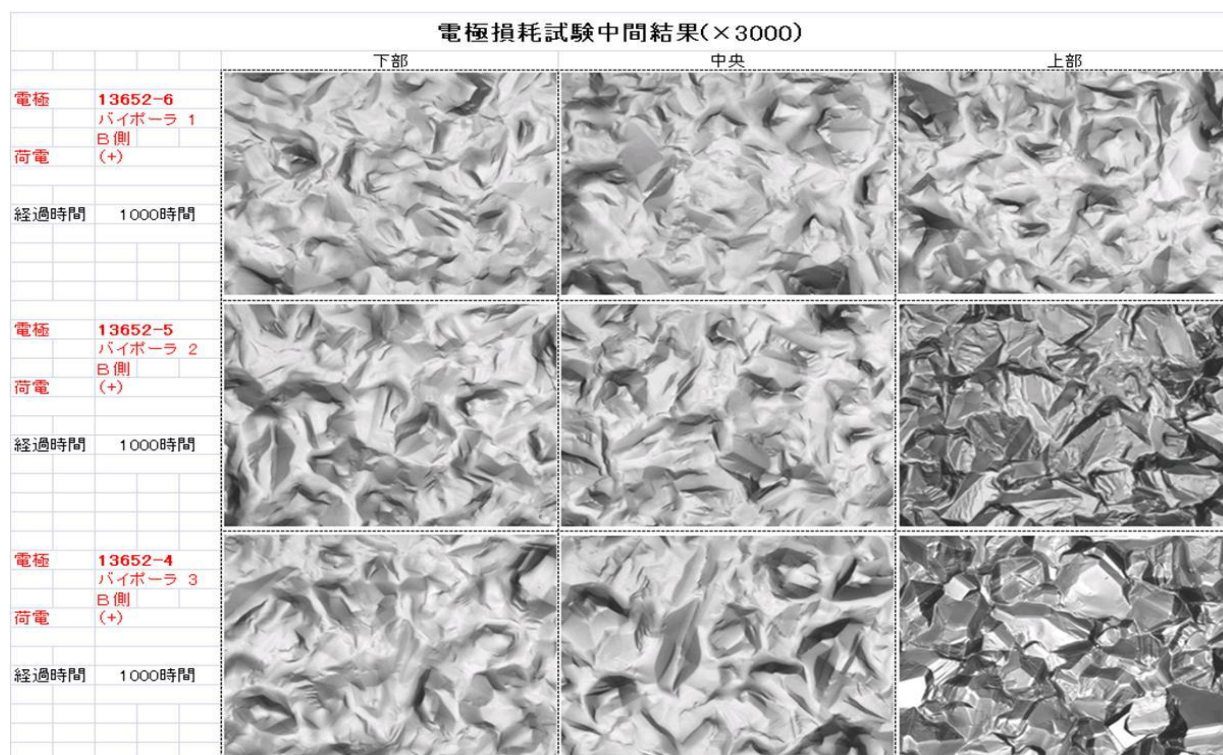


図 2-37 D 電極陽極面の拡大画像

(硫酸濃度 92 wt%、液温度 323 K、循環流量 2.0 L/min)

すなわち、陽極の短時間損耗を抑えるためには、

- ① 投入電流量を下げる
- ② 硫酸濃度を下げる (イオン濃度を高める)
- ③ セル入口液温度を上げる (粘度を下げる)

という方法があげられる。投入電流量を下げることはレジスト分解に必要な過硫酸生成量の減少に直結し、装置コストを上昇する要因になる。また、硫酸濃度を下げることはレジスト剥離効果が大きく低下する。そこで、セル入口温度を 323 K から 333 K に上げることで陽極の損耗を抑える検討をさらに行った。

硫酸濃度 92 wt%、セル入口温度 333 K、循環流量 2.0 L/min、電流密度 25 A/dm² の電解条件において 500 時間連続運転後のバイポーラ電極陽極面の様子を図 2-38 に示す。セル入口温度 323 K での結果に比べると、短時間での損耗は大きく抑えられている。ただし、陽極 4 枚のうちバイポーラ電極 1 枚の一部が若干損耗していることがわかった。これはこの電解条件が陽極損耗を抑えられる限界点付近であると予想される。そこで、電解液側の条件は変更しないで、循環流量を 1.25 倍とすることで電極面へのイオン供給量を増加させる検討を行った。

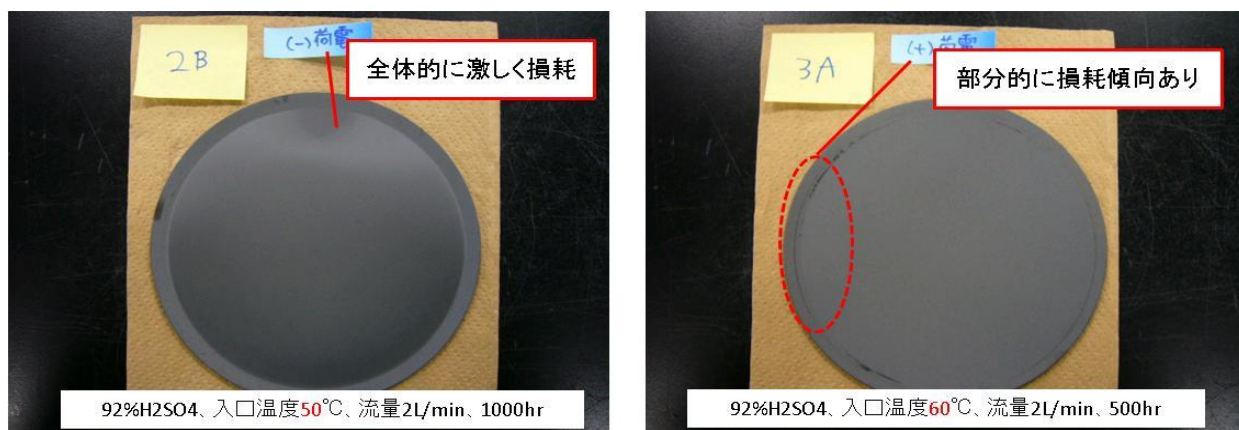


図 2-38 D 電極の陽極面

硫酸濃度 92 wt%、セル入口温度 333 K、循環流量 2.5 L/min、電流密度 25 A/dm² の電解条件において 2000 時間連続運転後のバイポーラ電極陽極面の様子を図 2-39 に示す。損耗は認められない。

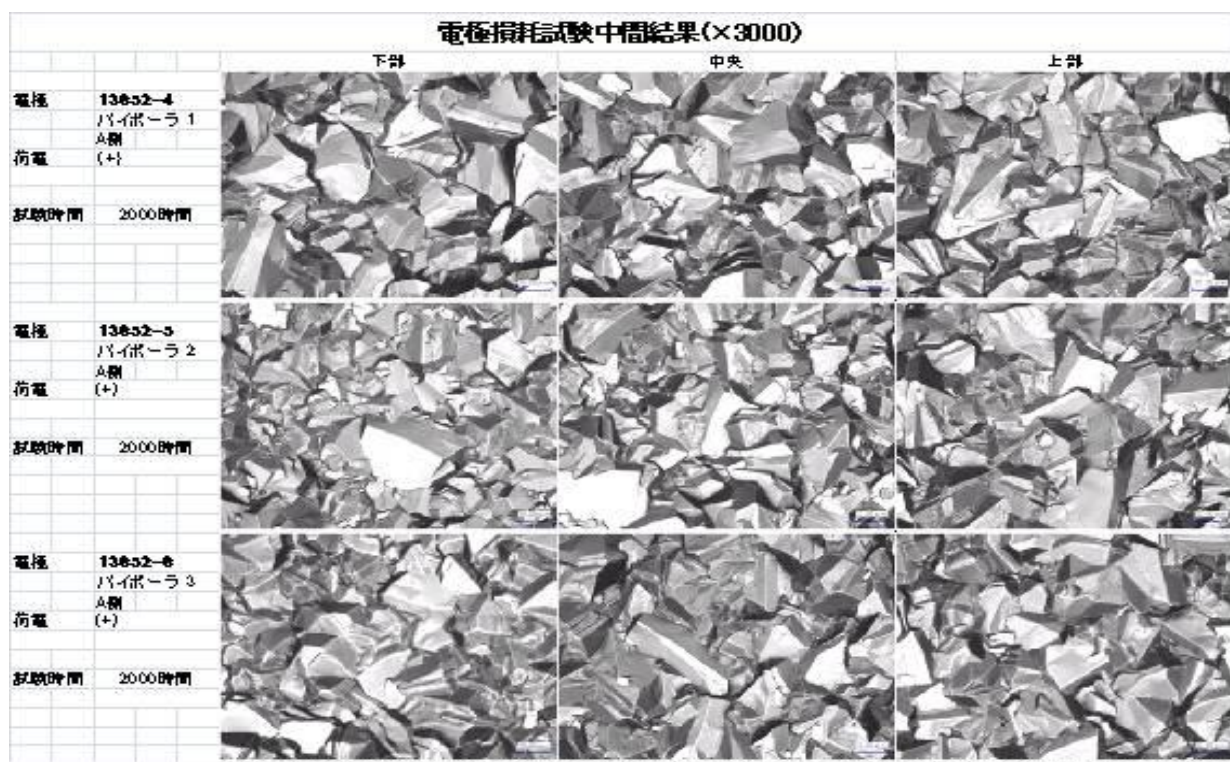


図 2-39 D 電極陽極面の拡大画像

(硫酸濃度 92 wt%、液温度 333 K、循環流量 2.5 L/min)

これまでの結果に関して、 P_f 値で整理すると図 2-40 のように示すことができる。つまり、電流密度 25 A/dm² で電気分解する場合には P_f 値を 0.75 以上とすることで陽極の損耗が抑えられる。また、電流密度と P_f 値には正の相関関係にあること

から、その回帰式を基に、硫酸 92 wt%におけるセル入口温度と投入可能な電流密度を計算した。結果を図 2-41 に示す。実機の場合には装置の立ち上げ時に所定の液温度に達していないことも予想される。従って、液温度が低い場合には図 2-43 の近似式から投入する電流量を決定することで、安定稼働時以外で起こりうる陽極の損耗も極力抑えることができると考えられる。

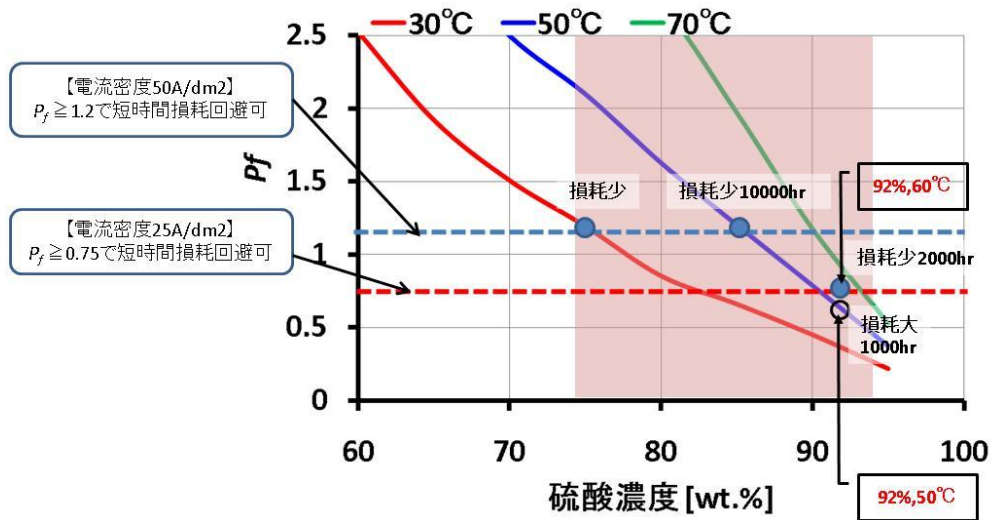


図 2-40 P_f 値と電極損耗の関係

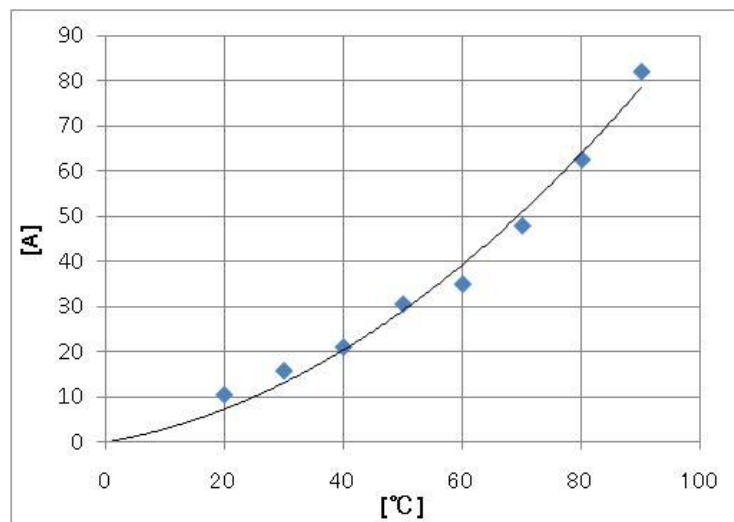


図 2-41 硫酸濃度 92 wt%におけるセル入口温度と損耗を抑える電流値の関係

2. 9 小活

本章が電解硫酸技術の基礎的部分であり、以下のことを解明できた。

(1)電解硫酸法

- ①硫酸を電気分解して生成する過硫酸の生成挙動及び自己分解挙動を明らかにすることができた。
- ②基本挙動を理解したところで、電解セルでのそれらの挙動を検討した。無隔膜式と隔膜式について実験し、生成効率上不利ではあるが、無隔膜式を採用できるまで処理条件を詰めた。
- ③最初の適用となるであろうフォトレジストの分解挙動について検討し、実機での運転条件を詰めた。
- ④大きな課題の1つであったD電極の損耗メカニズムを明らかにし、損耗しない条件を見出した。

(2)SPM法

- ①SPMでのカロ酸の生成挙動を明らかにした。
- ②バッチ洗浄機でのSPMにおいて、液寿命を明らかにした。
- ③SPMで生成されるカロ酸及び残存する過酸化水素と電解硫酸で生成される過硫酸のレジスト分解能力の比較を行い、過硫酸の方が優れることを示すことができた。

SPM法と異なり、過硫酸はフォトレジストを分解して硫酸イオンに戻るが、電解により過硫酸を繰り返し生成することができる。本開発技術の特長として、次の3つを挙げるができる。すなわち、

- ①硫酸の長寿命化が図れる
- ②通電量により過硫酸生成量を制御できる
- ③多量の過硫酸生成が可能でありアッシング工程を省略できる

といったシステムを提案できる。よって、次章以降電解硫酸の工業的適用について述べていく。

第3章 バッチ洗浄機向けフォトレジスト除去電解硫酸装置への適用

3.1 緒言

電解硫酸現象の理論解明がほぼできたので、次に実際の半導体製造に適用されるよう、半導体メーカーに提供するデータを取得する。

半導体メーカーが求めるデータとは、

- ① 300 mm ウエハを用いること
- ② 実ラインと同じ洗浄機を用いること

を基本としていることがわかったが、まず筆者の研究所内で 150 mm ウエハを使用しで試験し、次に(株)SCREENにて 300 mm ウエハを使用し検証した。

その検証データを元に米国大手半導体メーカーである IBM (International Business Machines) の実ラインで電解硫酸法の実証を行った。

3.2 150 mm ウエハでのフォトレジスト剥離能力の試験

3.2.1 試験装置

初期の段階では、電解反応槽と洗浄槽との間に熱交換器を具備しないシステムでの試験を行ったが、装置改良を実施した後で、図 3-1 に示すような 1/20 スケールの小型連続試験装置を作製した。

石英製の洗浄槽と電解反応槽をテフロン配管で接続して、それぞれ 403 K と 313 K になるように制御した。洗浄槽内の溶液加熱にはオイルバスを使用せずに、石英内に被覆されたヒーターを利用して。また、洗浄槽と電解反応槽の間で、1 段目の 2 重管(外径 14 mm×内径 12 mm×17 m の外側配管と外径 8 mm×内径 6 mm×17 m の内側配管より構成される)では、熱交換を行い、2 段目の 2 重管(外

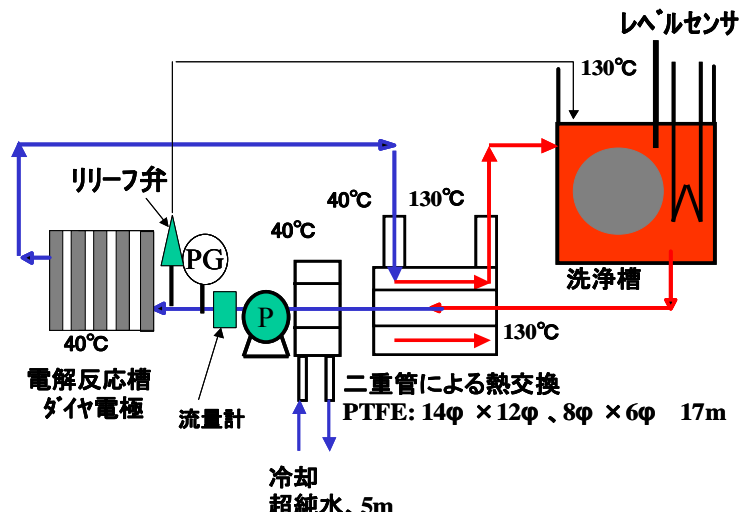


図 3-1 1/20 スケール小型連続試験装置

径 14 mm×内径 12 mm×5 m の外側配管と外径 8 mm×内径 6 mm×5 m の内側配管より構成される)では、冷却を行った。電解反応槽内には、D 電極 5 枚を組み込み、バイポーラ方式により分極し電解した。投入した電流値は、20 A であり 1 組の陽極と陰極間にかかる電圧は、5.5 V 程度であった。15 mol/L の硫酸溶液 6 L を洗浄槽内で調整し、循環ポンプにより 200 mL/min 程度の流量で送液した。

3.2.2 実験方法

SPM 溶液は、電子工業用硫酸 (97 wt%) に電子工業用過酸化水素水 (30 wt%) を体積比 5 : 1 になるように混合して調製し、403 K になるまで徐々に加温した。ウエハ洗浄を行う前に SPM 溶液中の酸化剤濃度を測定した。過酸化水素は 2 時間おきに最初の 1/3 ずつ追加添加し、10 時間まで試験を継続した。過酸化水素濃度を過マンガン酸カリウム滴定法、カロ酸濃度をイオンクロマトグラフィーによりそれぞれ分析した。サンプリングは、過酸化水素は 15 分毎に行い、カロ酸については 5 分毎に行い氷水で急冷した。硫酸濃度については、中和滴定法 (JIS K-8002) で行った。SPM 溶液を用いたウエハ洗浄 (SPM 法) は、硫酸に過酸化水素を体積比で 5 : 1 になるように混合した直後と、それから 1.5 時間後に行った。ウエハ浸漬時間は 30 分とした。洗浄に供したウエハ (グローバルネット (株) 製) は、150 mm (6 インチ) でノボラック樹脂を主体としたレジストが 1.06 μm の厚さ塗布されており、金属としてリングがドーズされている。ドーズの際の加速電圧は、70 kV で、ドーズ量は 1×10^{16} atoms/cm² である。

電解硫酸法では、まず溶液として電子工業用硫酸 (97 wt%) に超純水を体積比 5 : 1 になるように混合して調製し 403 K に加温した。試験装置は、石英の洗浄槽、電解セル及びテフロン製の二重管で作製した熱交換装置で構成される装置を用いた。D 電極により過硫酸が 2 g/L 程度になるまで電解した後に、SPM 法で使用したものと同一ウエハを洗浄した。ウエハ洗浄は 40 時間まで継続した。有機物負荷として、ノボラック樹脂溶解液を 1 時間毎に 1.2 mL 添加する操作を行った。

I 線フォトレジストをパターンなしで塗布し、P を 1×10^{16} atoms/cm²、加速電圧 70 keV で全面に注入したウエハを用い、レジスト剥離率の推移を確かめた。レジスト剥離率は、デジタル画像に取り込んだ後に、画像解析ソフト (Scion Image) で二値化し、剥離面積を測定した。溶液中の TOC 濃度は、湿式酸化分解+NDIR 検出法により測定した。

3.2.3 実験結果

(1) 酸化剤濃度の変化

図 3-2 に硫酸に過酸化水素を追加しながら、酸化剤である過硫酸と過酸化水素を分析した結果を示す。硫酸濃度が高い初期の段階では、過硫酸の生成量は 5 g/L と多いが、過酸化水素を追加添加した場合、過硫酸の生成量は 2 g/L 程度にまで減少する。溶液温度は 403 K であるので、過硫酸の減少速度は大きく初期の段階でも 5

分後には 1 g/L 以下となった。

このように実際の SPM 溶液においても過酸化水素を添加した直後にのみ高濃度の過硫酸が得られているものと考えられる。他方、過酸化水素については、過硫酸よりも寿命がながいものの添加して 2 時間経過すると完全に分解されてしまうことがわかった。

図 3-3 に電解硫酸法における過硫酸濃度と硫酸濃度の推移を示す。40 時間におわたって、硫酸濃度は一定の 16.4 mol/L を維持して、過硫酸濃度は 2 g/L を維持できることを実証できた。

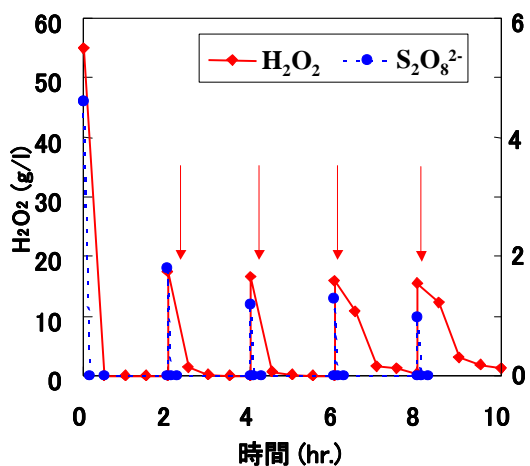


図 3-2 SPM 法での酸化剤濃度の推移

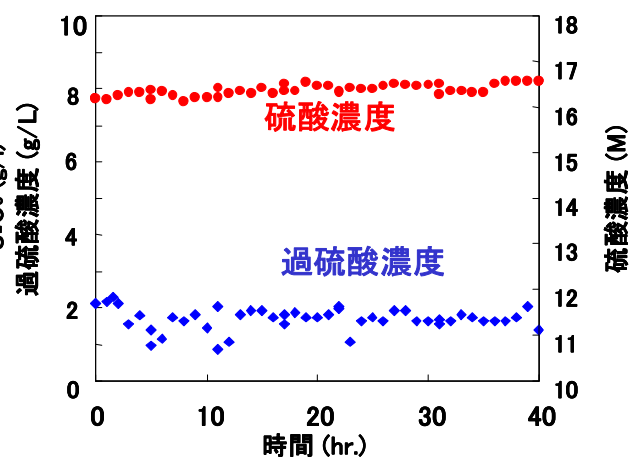


図 3-3 電解硫酸法の硫酸と過硫酸濃度の推移

(2)液寿命

SPM 法と電解硫酸法によるウエハ洗浄試験の結果を図 3-4 に示す。SPM 法では、レジスト剥離率は、時間とともに低下し 8 時間後には、50%以下に低下した。これに対して、電解硫酸法では、40 時間経過してもレジスト剥離率 100%を維持できた。SPM 法における短時間での剥離率の低下は、主として過酸化水素を追加添加したことによる硫酸濃度の低下によるものと考えている。

溶液中の TOC 濃度を比較すると、酸化剤の存在しない硫酸と超純水の混合溶液によるウエハ洗浄を 8 時間継続したものでは 23.3 mg/L と高いのに対して、SPM 法では、3.8 mg/L、電解硫酸法では 40 時間後においてもさらに低い 1.1 mg/L であった。このように電解硫酸法では、長時間非常に高い清浄度を維持できることを確認できた。

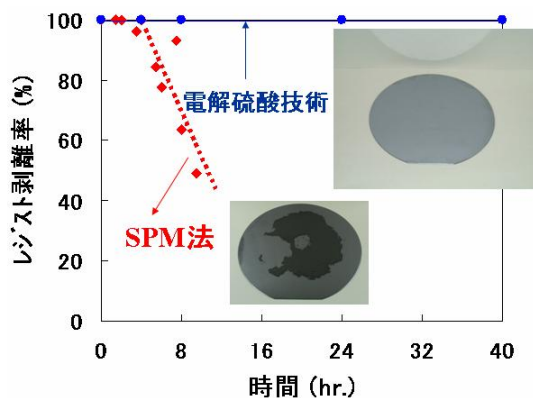


図 3-4 処理液の劣化度評価

3. 3 300 mm ウエハでのフォトリソスト剥離能力の検証

3.2 節で得られた実験結果を(株)SCREEN に説明し、(株)SCREEN の 300 mm ウエハ洗浄用バッチ洗浄機に電解硫酸装置を接続し、評価試験を行った。

3.3.1 実験装置

使用した電解硫酸装置の外観を図 3-5 に、またバッチ式洗浄機を含むシステムフローを図 3-6 に示す。



図 3-5 電解硫酸装置の外観

バッチ式洗浄機内循環ラインから一部の硫酸溶液を分岐し、電解硫酸装置に送り込む。電解硫酸装置内では、硫酸溶液を冷却したうえで電気分解し、過硫酸を多く含む硫酸溶液を再度バッチ式洗浄機内循環ラインへ戻してフォトリソスト剥離処理を行う。電気分解によって生成された過硫酸は処理槽でフォトリソスト剥離に使われた後硫酸イ

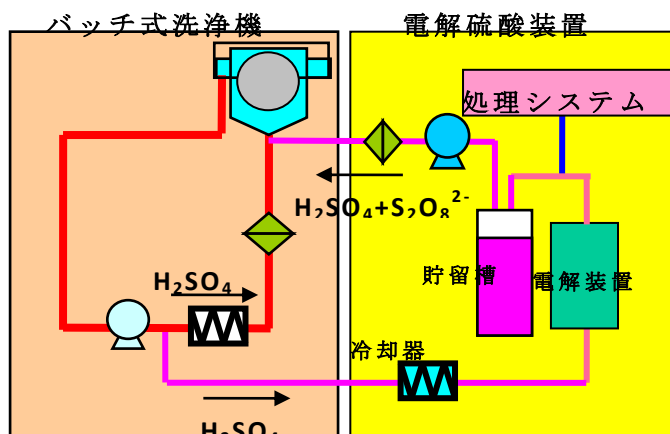


図 3-6 システムフロー

オンに戻り，硫酸溶液は繰り返し使用される。

3.3.2 実験方法及び結果

(1)各種レジスト（パターンなし）

に対する剥離性

表 3-1 に示した 4 種類のレジストが塗布されたウエハを用意した。

これらのウエハを使って、SPM 法と電解硫酸法の性能比較を行った。

SPM 法については、2.4.1 節と同様に 96wt% H_2SO_4 と 30wt% H_2O_2 を容積比 5 : 1 で混合し初期溶液を作製した後、 H_2O_2 を添加し硫酸濃度 80 wt% となった溶液を使用した。また、電解硫酸法は硫酸濃度 85 wt% の硫酸溶液を電気分解し、過硫酸濃度 5 g/L となった溶液を使用した。いずれの処理も処理温度 403 K、処理時間 10 秒である。処理後、ウエハを肉眼、光学顕微鏡、パーティクルカウンターを用いて洗浄度を評価した。

電解硫酸法では No.1,3,4 については完全に剥離できたが、No.2 についてはエッジ部に僅か残ったものの、ほぼ剥離できたことを確認した。それに対し SPM 法では、80 wt% まで硫酸濃度が低下した溶液ではほとんど剥離できなかった。No.2 の処理後の写真を図 3-7 に示す。

表 3-1 評価したレジスト種

No.	レジスト種	レジスト厚さ [nm]	ベークの有無
1	I 線用	2,500	無
2	I 線用	2,500	有
3	KrF	700	無
4	ArF	350	無



(a)電解硫酸法での処理後



(b)硫酸濃度 80wt%SPM 法での処理後

図 3-7 No.2 ウエハ処理結果

(2)As を 1×10^{14} atoms/cm² 注入したパターンウエハ²⁴⁾

3.1 節と同様のウエハを，処理温度 403 K、処理時間 10 分で処理した。処理後の洗浄度を各種レジストに対する試験と同様に評価し、完全にレジストを剥離でき

ていることを確認した（図 3-8）。



図 3-8 処理後のパターンウエハ

3. 4 IBM 実ラインでのフォトレジスト剥離能力の実証²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾

電解硫酸製造装置を米国大手半導体メーカーIBM に納入した。この装置を用い、実際の半導体製造工程においてレジスト剥離処理を実施し、従来の処理方法である SPM 法との比較検討を実施した。

3.4.1 実験方法

ゲート幅 45 nm & 90 nm のシステム LSI 半導体を生産しているラインのバッチ式洗浄機に、図 3-9 に示す電解硫酸製造装置を組み込み、レジスト剥離処理を行った。

(1)ウエハ条件

- ①ウエハサイズ : $\phi 300 \text{ mm}$
- ②ドーズ元素種及びドーズ量 : 種々元素を $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 注入した実ウエハ
- ③アッシング : 有と無の両方

(2)処理条件

IBM がこれまで実施している SPM 法と電解硫酸法を比較した。電解硫酸法では



図 3-9 IBM へ納入した電解硫酸製造装置

硫酸濃度 85 wt%の硫酸溶液を電気分解し、過硫酸濃度 5 g/L となった溶液を使用した。処理温度は 413 K、処理時間はウエハ種により変更した。

(3)評価項目

- ①ウエハ上に付着する異物（微粒子）
- ②ウエハ上に付着する金属
- ③ウエハ表面欠陥
- ④デバイス特性
- ⑤歩留

3.4.2 実験結果

(1)レジスト種に対するレジスト剥離性能

5種類のレジストについて、ドーズしないかつパターンなし条件下で、電解硫酸法によるその剥離性を確認した。各レジストとも、25枚ウエハを1ロットとし9ロット、計225枚のウエハを処理し、SP1欠陥検査装置でサイズ80nm以上の欠陥を数えた。合格基準は150個以下である。

表3-2にその結果を示すが、いずれのレジストに対しても十分な剥離性能を示した。

表 3-2 各レジスト種での欠陥数

レジスト種	平均欠陥数 [個/ウエハ]	標準偏差 [個/ウエハ]	合格率 [%]
9500A DUV Resist	19.0	12.1	100
18400 DUV Resist	22.1	11.1	100
4750 DUV Resist	16.2	9.2	100
900A DUV Resist Organic Arc	23.4	13.1	100
1650A DUV Resist Organic Arc	21.9	21.0	100

(2)ウエハ上に付着する異物（微粒子）

ウエハにレジストを塗布し、パターンなし、ドーズありかつアッシングしたウエハをSPM法または電解硫酸法でレジスト剥離した。剥離後、ウエハ上に付着する異物数を確認した。その結果を図3-10に示す。

図3-10中横軸はバッチ洗浄機毎に付けられている管理呼称で、電解硫酸製造装置は左から4番目のDK01洗浄機に接続されている。図中に記入したように、連

続処理している中で、①評価開始日、②評価開始日から第3週目（約20日後）、③同第12週目（約80日後）に、ウエハ上に付着した異物を数えた。縦軸の異物数は、レジスト塗布前のウエハに対し増加したサイズ60nm以上の異物数である。また、この評価期間中SPM法、電解硫酸法ともそれぞれ決められた液寿命で液交換されている。

本結果より、SPM法、電解硫酸法とも半導体製造上問題ないレベルで清浄度が同等に保たれていることがわかった。電解硫酸法での異物数は以下の通りである。

開始日 : 50 個/ウエハ

第3週目 : 45 個/ウエハ

第12週目 : 55 個/ウエハ

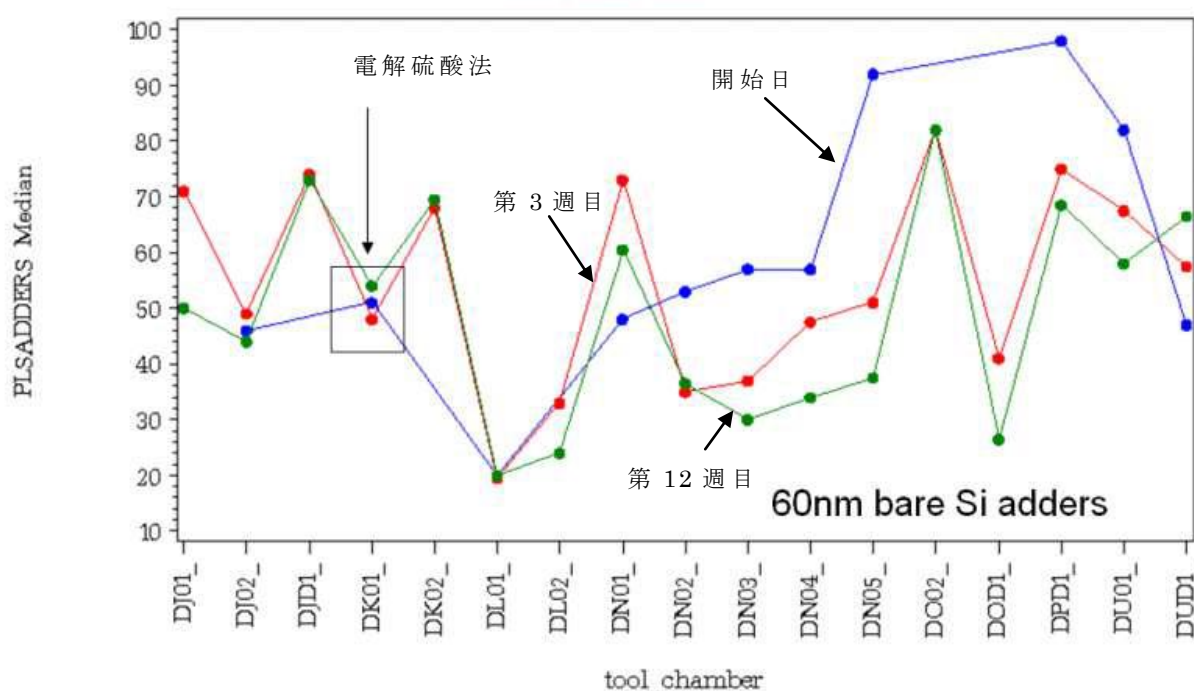


図 3-10 長期間運転中ウエハ上異物数の推移

(3)ウエハ上に付着する金属成分

ウエハにレジストを塗布し、パターンなし、ドーズありかつアッシングしたウエハを用いて、SPM法または電解硫酸法でレジスト剥離した。剥離後、ウエハ上に付着する金属量を全反射蛍光X線分析装置TXRF (Total Reflection X-ray Fluorescence)で測定した。合格基準は、Kは 10×10^{10} atoms/cm²、その他の金属種はすべて 5×10^{10} (50×10^9) atoms/cm²である。

その結果を表 3-3 に示すが、SPM 法、電解硫酸法とも十分な洗浄度である。

表 3-3 レジスト剥離後の金属付着量

金属種	平均金属付着量 $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$	
	電解硫酸法	SPM 法
Ni	0.8	0.1
Fe	4.8	2.5
Ti	1.8	2.7
Cu	< 0.1	0.1
Cr	< 0.1	0.6
Co	< 0.1	0.4
W	5.9	2.4
K	1.5	5.0

(4)ウエハ上に付着する有機成分

実パターンウエハ（パターンあり、ドーズあり）をアッシングなしで、SPM 法または電解硫酸法でレジスト剥離した。処理枚数は、SPM 法、電解硫酸法とも 2 ロット 50 枚（1 ロットは 25 枚）。剥離後、ウエハ上に発生する欠陥を欠陥検査装置で確認した。

データは 1 ロット毎に整理している。欠陥検査装置は、微粒子（付着物）、欠け（凹部）、突出（凸部）等種類毎に数えることができる。

図 3-11 中有機成分を示す『OT』が SPM 法の 1 ロット目で確認され、SPM 法ではドーズ量 $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 注入した実ウエハをアッシングなしでは処理できないことがわかった。

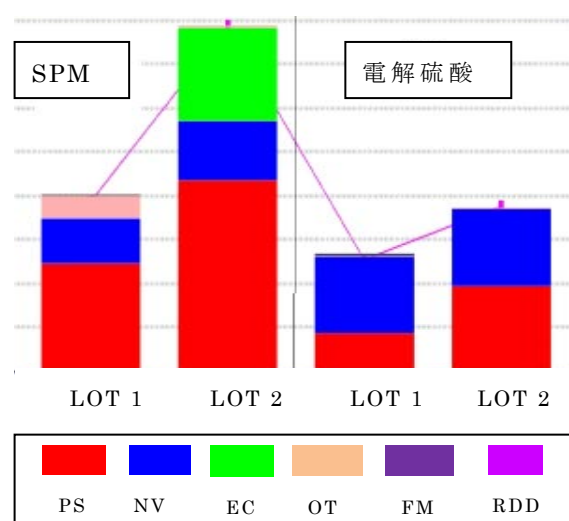


図 3-11 アッシングなしで処理した後の欠陥検査結果

(5)歩留

絶対値を開示することはできないので、SPM法の値を1とし、電解硫酸法の歩留及び欠陥改善率を表3-4にまとめる。

電解硫酸法はSPM法と比較して、9%歩留が改善した。この結果には90%の信頼性がある。また、欠陥改善率も6%改善された。

表 3-4 歩留及び欠陥改善率

処理法	歩留	欠陥改善率
電解硫酸法	1.09	1.06
SPM法	1	1

3. 5 小活

本章の取り組みから、以下の知見を得た。

- (1)理論からの予測通り、SPM法では溶液の使用時間とともに過硫酸濃度及び硫酸濃度が低下しレジスト除去効果が低下すること、本技術のレジスト剥離効果がSPM法と同等以上であることがわかった。
- (2)現在の半導体製造で最大である300 mm ウエハをSPM同等以上のレジスト剥離できることがわかった。
- (3)実験及びIBMでの実運転において、SPM法よりも液寿命が長いことも確認された。

第4章 NiPt シリサイド残渣除去電解硫酸装置への適用

4.1 緒言

半導体製造工程の1つであるフォトレジスト剥離処理において、これまで使用されてきているSPM法よりも薬剤の使用量が大幅に減少すること、処理安定性が優れること等を特長として電解硫酸技術を完成させ、バッチ洗浄機向けを市場に送り出した。

世界の主要半導体メーカーは2011年こぞって、線幅28 nmラインの建設に取りかかった。32 nmライン以降レジスト剥離工程においても枚葉洗浄機の採用が加速し、これまで採用してきていた tsmc 社に加え、SAMSUNG 社や Global Foundries 社等で稼働が始まっている。筆者も、この動きをいち早く感知しており、バッチ洗浄機向けに引き続き枚葉洗浄機向け電解硫酸装置の開発に着手している。

システム LSI 半導体のほとんどは CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) というトランジスタ構造を取っている。トランジスタは、ソース、ゲート、ドレインという3つの部位を持っており、そのゲート材料は、線幅32 nm 辺りまでポリシリコンが使われ、ポリシリコンの下に配される絶縁膜の材料が low-k という組合せから、ゲート材料を TiN 等金属(メタルゲート)へ、絶縁膜を 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。

従来法として、Chu 等の報告にあるように SPM 法が用いられている²⁸⁾が、Pt 含有率が 10 wt%以上となると、処理温度を 423 K と高温化し、かつ処理時間も長くなり、メタルゲートやシリサイドを傷めることにつながっている。別の従来法として王水があるが、濃い濃度で処理するとメタルゲートやシリサイドを傷め、濃度を薄めると NiPt シリサイド残渣を除去できないという濃度調整に難しさがある。

電解硫酸法は処理条件、具体的には硫酸濃度、酸化剤濃度、処理温度と処理時間、を別々に設定でき、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ないか取り組んだ。

4. 2 実験方法

筆者が報告している電解硫酸法²⁹⁾³⁰⁾を種々の処理条件で NiPt シリサイド残渣除去を試みたが、後述するように電解硫酸法のみでは完全な残渣除去が行えなかった。そこで、塩酸混合等他薬品との併用を試みた。

また、NiPt シリサイドの電気抵抗を小さくするため、今後 Pt 含有率が高くなる方向である。よって、純 Pt を用いてその溶解挙動及び溶解メカニズムの把握に努めた³¹⁾。

4.2.1 電解硫酸のみでの処理

NiPt 皮膜が析出しているウエハを $\square 2\text{ cm}$ 角にカットし、その試験片ををビーカーに浸漬した。比較のため、硫酸のみについても実験した。各処理条件は以下である。

電解硫酸法	①硫酸濃度	80 wt%
	②酸化剤濃度 (as $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	5 g/L
	③処理温度	403 K
硫酸のみ	①硫酸濃度	80 wt%
	②処理温度	403 K

溶解した Pt 量を把握するため、浸漬した溶液中の Pt 濃度を ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry、以下 ICP-MS) で分析した。

4.2.2 電解硫酸と塩酸混合一段処理

Pt 皮膜が析出しているウエハを $\square 2\text{ cm}$ 角にカットし、その試験片を電解硫酸溶液 (Electrolyzed Sulfuric Acid、以下 ESA) と塩酸の混合液にビーカーに浸漬した。処理条件は以下である。

電解硫酸法	①硫酸濃度	80 wt%
	②酸化剤濃度 (as $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	5 g/L
	③処理温度	403 K
塩酸	: 塩酸濃度	35 wt%
	↓ 混合比(容積比) ESA:HCl=	1:0 to 50:1
	処理温度	373 or 403 K

溶解した Pt 量を把握するため、浸漬した溶液中の Pt 濃度を ICP-MS で分析し

た。さらに、分光光度計でもその吸収を分析した。

4.2.3 電解硫酸と塩酸混合二段処理

□1.2 cm 角の Pt 箔を使用した。処理条件は以下の通り。

第 1 段処理 HNO_3 (濃度 60 wt%) と H_2O_2 (濃度 30 wt%) の混合液

混合比 (容積比) $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 29$

処理温度 323 K

第 2 段処理 ESA と HCl (濃度 35 wt%) の混合液

混合比 (容積比) $\text{ESA} : \text{HCl} = 250 : 1$

処理温度 333 K

ESA 硫酸濃度 65 wt%、過硫酸濃度 10 g/L

4. 3 実験結果

4.3.1 電解硫酸のみでの処理

実験結果を図 4-1 に示す。Ni の溶解挙動において、25 秒以降エッチング深さが約 100 Å 一定となっているのは、NiPt 膜厚がその程度であり、すべて溶解したことを意味している。電解硫酸でも硫酸のみでも、100 秒の浸漬で容易に溶解した。しかし、いずれも Pt をほとんど溶解することができなかった。

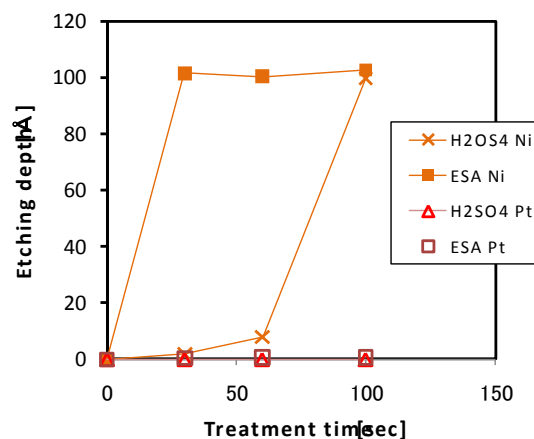


図 4-1 Ni 及び Pt の溶解挙動

4.3.2 電解硫酸と塩酸混合一段処理

実験結果を図 4-2 に示す。

酸化剤を含まない硫酸と塩酸の混合液では処理温度 403 K でも Pt を溶解することはできなかった。それに対し、電解硫酸と塩酸の混合液は Pt を溶解することができ、その溶解速度は処理温度の高い方が速い。

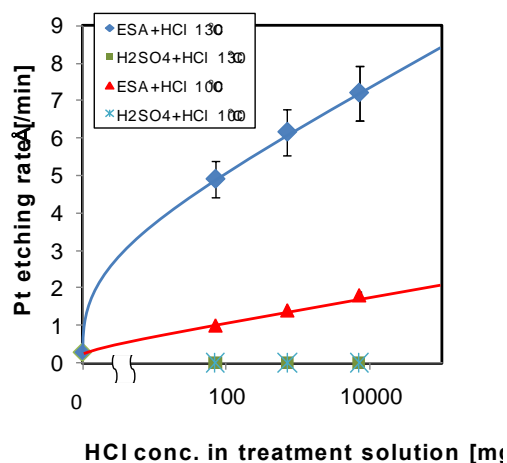


図 4-2 HCl 濃度と Pt エッチング速度との関係

電解硫酸と塩酸の混合液を分光光度計に掛けたところ、図 4-3 に示すように、波長 320 nm

に吸収が見られた。硫酸と塩酸の混合液にはこの吸収は見られないので、電解硫酸と塩酸の何らかの反応生成物と考えられ、この物質が Pt の溶解に寄与している可能性がある。

さらに、シリサイドの傷みについて原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy、以下 AFM) で確認した。その結果を表 4-1 に示す。電解硫酸のみ、電解硫酸と塩酸の混合液、王水の 3 溶液について調べたが、いずれもシリサイド表面を傷めておらず、ほとんど差は見られなかった。

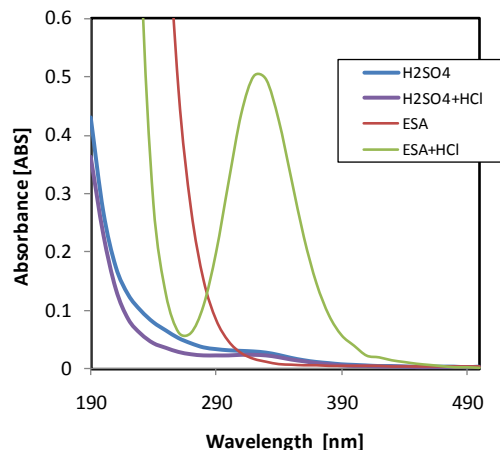
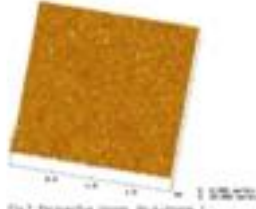
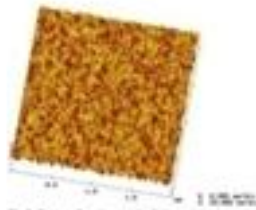
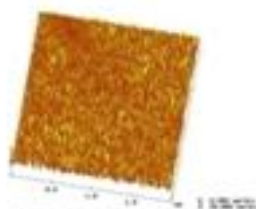


図 4-3 分光光度計での吸収

表 4-1 AFM 結果

Method	Ra [nm]	AFM image	Treatment condition
ESA only	0.712		H ₂ SO ₄ conc.: 80wt% Oxidizer conc.: 9g/L 130°C、100sec
ESA+HCl	1.619		H ₂ SO ₄ conc : 80wt% Oxidizer conc: 9g/L HCl conc.: 700mg/L 130°C、100sec
Aquaregia (HNO ₃ +HCl)	1.519		HNO ₃ :HCl=1:3 (by volume) 50°C、15min

4.3.3 電解硫酸と塩酸混合二段処理

実験結果を図 4-4 に示す。

一段処理では処理温度 333K で Pt を溶解することができなかったが、二段処理

では同温度で Pt を溶解することが可能となった。

4. 4 考察

二段処理方式が最も速い Pt 溶解速度を得ることができた。このメカニズムについて考えると、二段目の処理は一段処理方式の処理条件と若干異なるものの、電解硫酸と塩酸の混合液なので、一段目の処理が大きな働きをしていると考えられる。

濃塩酸と濃硝酸とを 3:1 の体積比で混合してできる王水が唯一金や白金などの貴金属も溶解できる液体とされている。この王水と金または白金との反応は以下と考えられている³²⁾。



王水は金と反応して一酸化窒素を発生させながら水分子 4 つを結晶水に持つ $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 錯体を作る。



白金の場合は、温めた王水でないと溶けない。金と同様に、溶けると以下の反応を経て橙色のヘキサクロリド白金(IV)酸 ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を生じる。



H_2O_2 は対象により、酸化剤にも還元剤にもなる。 HNO_3 の酸化還元電位の方が低いので、本系では H_2O_2 は酸化剤として働く。 Pt の触媒機能と酸化性の弱い HNO_3 の存在より



H_2O_2 は OH に分解され、Pt 表面に吸着し、 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ となる。吸着する過程でそれぞれはイオンではないが、 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ となった時点で、電子の偏りが生じ、Pt の価数は +2 となる。

二段目の処理において、強酸化剤である過硫酸を含む電解硫酸液と触れるため、今度は還元剤として

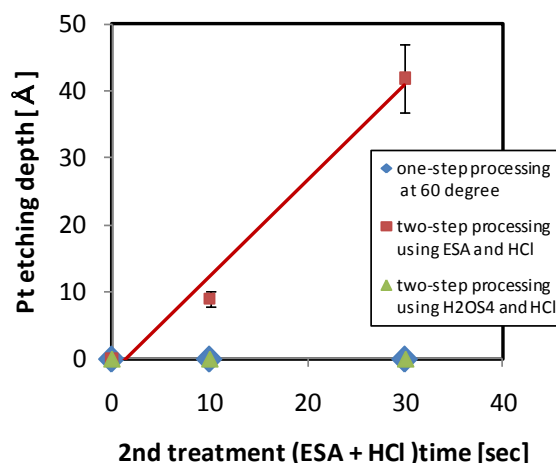
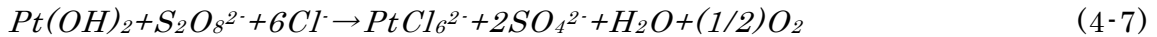


図 4-4 二段目処理の Pt エッチング深さ

働き、Cl⁻が OH⁻(H₂O₂)の代わりに Pt と化合し、錯イオン PtCl₆²⁻となり、溶解する。



これらの反応を模擬的に図 4-5 に示す。

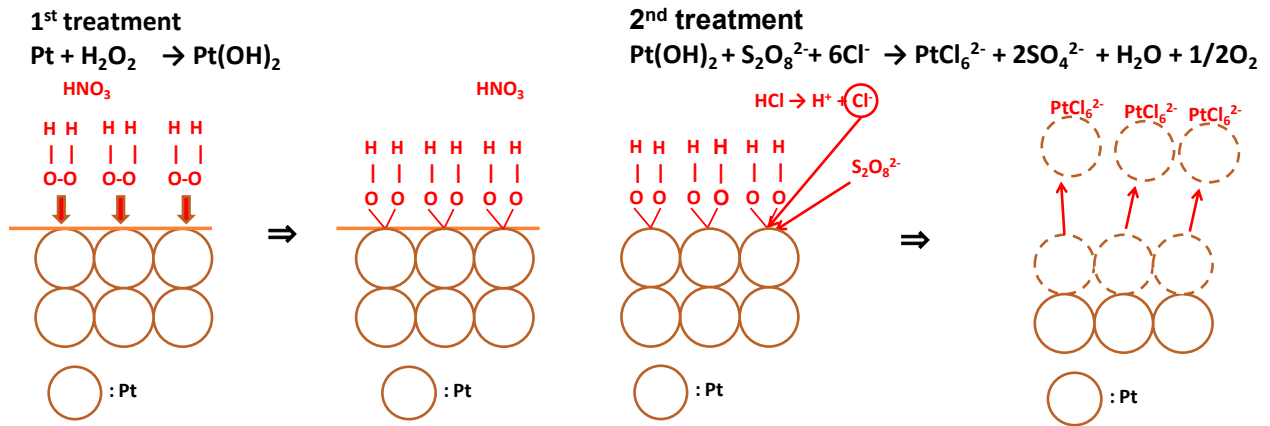


図 4-5 Pt 除去の推定メカニズム

一段処理、すなわち『電解硫酸+HCl』処理でも Pt を溶解することができるが、王水の反応で説明すると、



の NOCl を過硫酸が担っているわけだが、Pt から電子を奪うには大きなエネルギーを伴わなければならない。よって、処理温度が高くなってしまう。

それに対し、二段処理では OH の Pt 吸着挙動を利用するため処理温度を低くすることを可能とした。処理温度が低いということは、他の金属の溶解を抑えることにつながり、選択エッチングの道を開く。

4. 5 小活

電解硫酸と塩酸の混合液を使用する Pt のエッチング方法を開発した。この方法には、一段処理と二段処理の 2 法がある。一段処理は現状の SPM 法よりも低い処理温度で Pt を溶解することができる。また二段処理では、一段処理よりもさらに低温で Pt を溶解することができる。本技術を用いることで、シリサイド及びメタルゲートを傷めることなく、シリサイド残渣を除去できるようになった。

本技術は、ビーカー試験で終わったのではなく、大手半導体メーカーに採用され、実半導体製造ラインで使われている。そのシステムフローを図 4-6 に示す。

このシステムに使われた洗浄機は枚葉洗浄機であり、処理そのものは一過性、よって洗浄液は使い捨てである。電解硫酸製造装置は電解硫酸溶液を作る能力しかないので、枚葉洗浄機側で、硝酸 HNO_3 、過酸化水素 H_2O_2 、塩酸 HCl を添加する。また、ウエハサイズは 300 mm である。

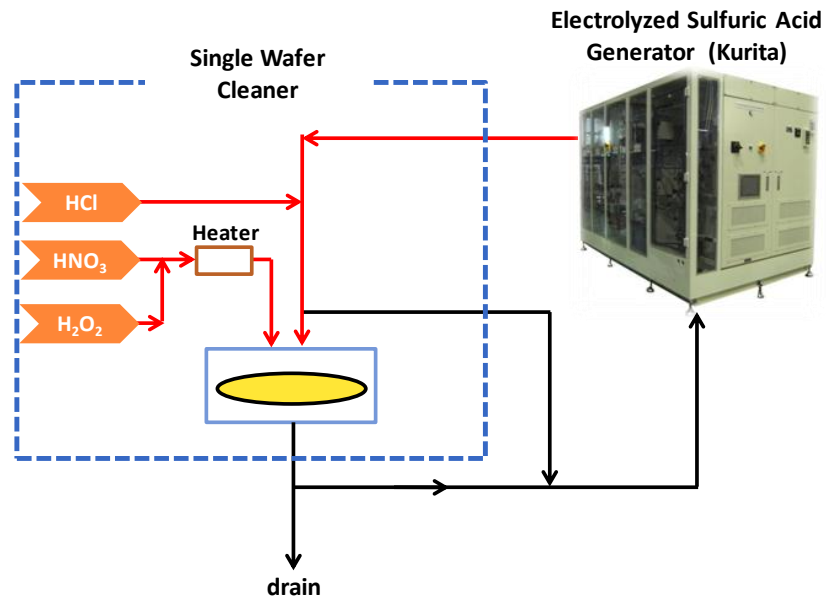


図 4-6 二段処理による NiPt エッチング装置のフロー

5.1 緒言

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³⁴⁾³⁵⁾³⁶⁾。これらの研究より Ge は容易に酸化され、その Ge 酸化物は容易に溶解することがわかっている。それ故、SPM などの従来薬液に代わる処理液の開発が望まれている。本研究では、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、さらに 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する。

5.2 実験方法

300 mm ウエハ上に厚さ約 80 nm の Ge をエピタキシャル成長させ、硫酸等各種溶液中での Ge 溶解を調べるために、実験にはウエハをカットした小片（以下クーポン）を用いた。

5.2.1 Ge 溶解挙動

(1) 処理時間の影響

Ge クーポンを以下処理条件で電解硫酸溶液に浸漬させた。本実験では、処理時間を変化させ、その影響を調べた。

- ・ 硫酸濃度 : 30-98 wt%
- ・ 過硫酸濃度 : 5 g/L
- ・ 処理温度 : 303 K
- ・ 処理時間 : 15-240 秒

本実験で使用した過硫酸は、硫酸を電気分解することによって得られたものである³⁷⁾。浸漬後、溶液中に溶解した Ge 量を ICP-MS で分析し、溶解した Ge 体積、溶解速度を計算した。また、過硫酸濃度はヨウ素滴定法で測定した。

(2) 硫酸濃度の影響

次に、過硫酸を含まない硫酸溶液を用い、その硫酸濃度を 30-98 wt% の範囲で振り、硫酸濃度の影響について調べた。クーポンを 30 秒浸漬した後、溶液中に溶解した Ge 量を ICP-MS で分析し、溶解した Ge 体積、溶解速度を計算した。硫酸

濃度はポータブル硫酸密度計（Anton Paar 製、型式 DMA35）及び基準比重計（安藤計器製工所製、型式 No.19）で測定した。

5.2.2 Ge 溶解メカニズム

硫酸等各種溶液中での Ge 溶解メカニズムを研究するために、30 wt%硫酸溶液または 2 wt%過酸化水素水にクーポンを浸漬させる前及び浸漬させた後のクーポン表面を XPS（X 線光電分光法 X-ray Photoelectron Spectroscopy、以下 XPS）で分析した。硫酸溶液または過酸化水素水浸漬後のクーポンは、超純水で水洗した後分析に供している。また、クーポン浸漬後の溶液中 Ge 濃度を ICP-MS で分析し、XPS 結果と合わせ検討した。

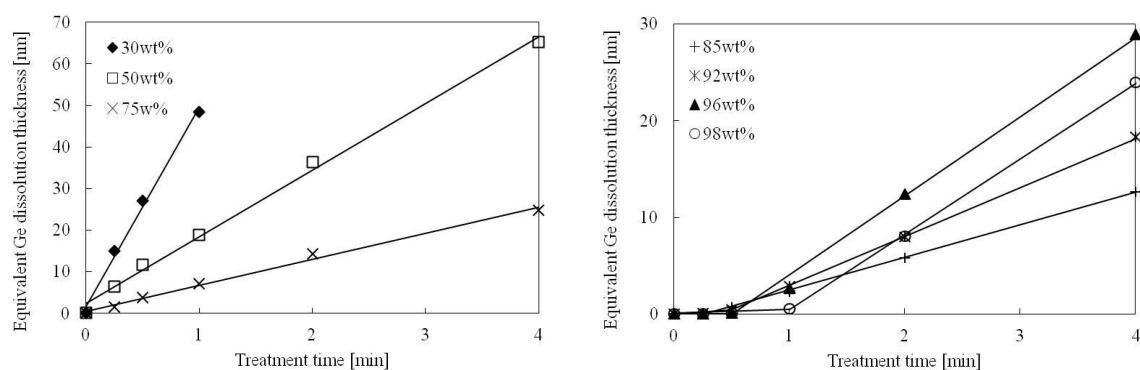
5. 3 実験結果

5.3.1 Ge 溶解挙動

(1)処理時間の影響

図 5-1(a)は硫酸濃度 30、50、75 wt%の硫酸溶液に、また図 5-1(b)は硫酸濃度 85、92、96、98 wt%の硫酸溶液に、クーポンをそれぞれの溶液に浸漬した際の、浸漬時間と Ge 溶解膜厚の関係を示している。いずれの溶液も過硫酸濃度は 5 g/L である。

硫酸濃度 30-75 wt%の範囲では、Ge 溶解量は処理時間に比例している。また、硫酸濃度が低いほど、Ge 溶解速度が速くなっている。一方、硫酸濃度 85-98 wt%の範囲では、約 1 分間 Ge 溶解が抑えられた後、Ge の溶解が始まっている。



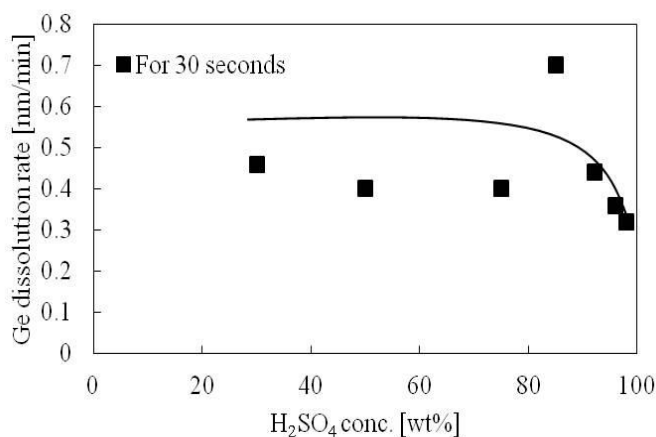
(a)硫酸濃度 30-75 wt%

(b)硫酸濃度 85-98 wt%

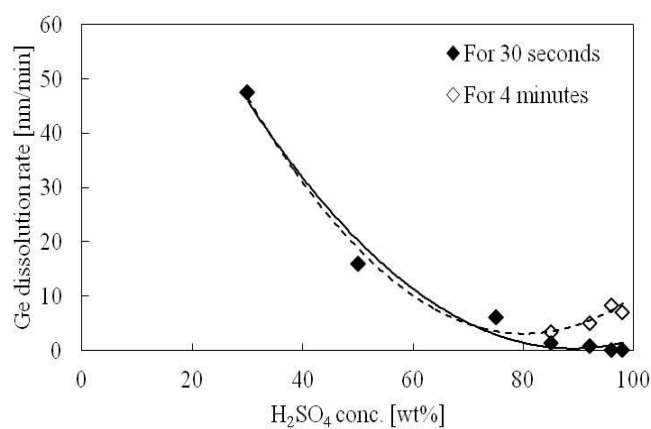
図 5-1 硫酸濃度を変化させた際の処理時間と Ge 溶解との関係

(2) 硫酸濃度の影響

硫酸濃度を変化させた際の Ge 溶解速度を図 5-2 に示す。図 5-2(a)は酸化剤を含まない系で処理時間 30 秒時の Ge 溶解速度を、図 5-2(b)は酸化剤を含んだ系で処理時間 30 秒と 4 分時の Ge 溶解速度を示している。



(a) 酸化剤なし



(b) 酸化剤あり

図 5-2 Ge 溶解速度に対する硫酸濃度の影響

5.3.2 Ge 溶解メカニズム

XPS 分析の結果を図 5-3 に示す。太線が XPS 分析で得られたスペクトルで、細線がピーク分離ソフトによる結果である。図 5-3(a)は浸漬前のスペクトルで、Ge、GeO 及び GeO₂ のピークが観察される。超純水または 30[wt%]硫酸溶液に浸漬させたクーポン表面では、GeO₂は除去され Ge 及び GeO が残存している (図 5-3(b))

及び 5-3(c)参照)。さらに、2[wt%]過酸化水素水に浸漬させた場合も、超純水または硫酸溶液同様、Ge 及び GeO のピークは検出されるものの、GeO₂ のピークは検出されない (図 5-3(d)参照)。

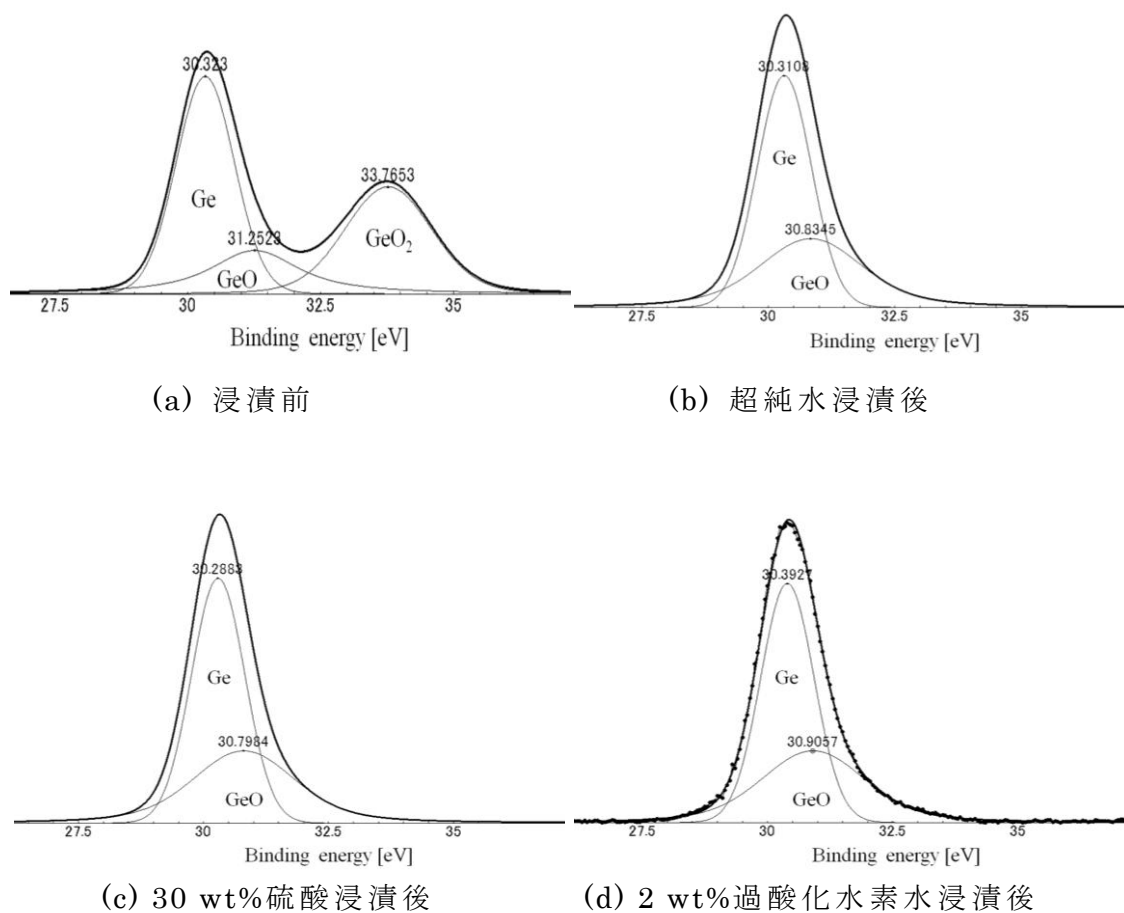


図 5-3 浸漬前及び各溶液浸漬後の XPS 分析結果

さらに、ICP-MS 分析の結果より、超純水または 30 wt%硫酸溶液に浸漬させた場合の Ge 溶解深さが約 1 nm であることがわかった。そして、過酸化水素水に浸漬させた場合 Ge は容易に溶解することもわかった (図 5-4 参照)。今回の過酸化水素の濃度は 1 wt%だが、処理時間 1 分または 2 分で膜厚 80 nm の Ge 膜を完全に溶解した。

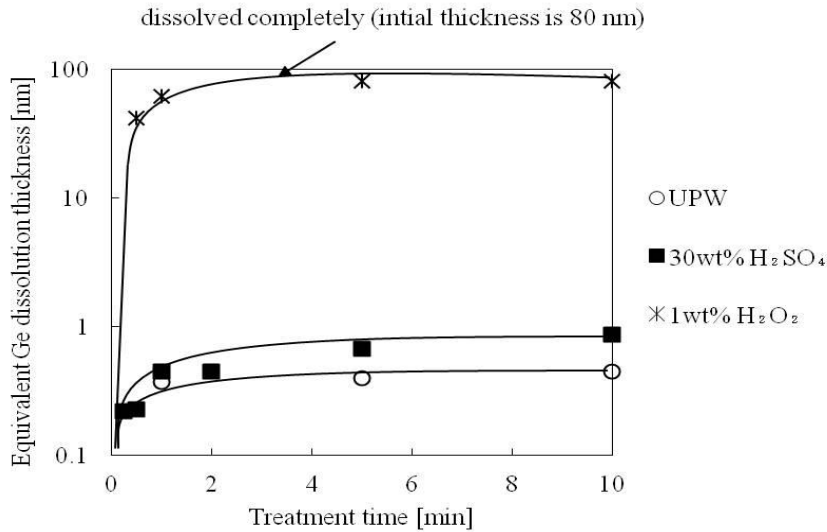
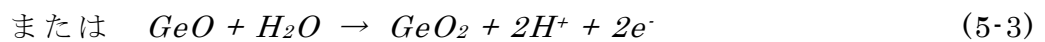
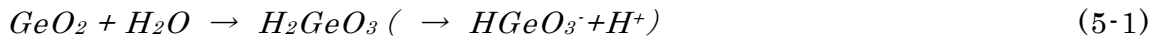


図 5-4 各種溶液に浸漬した際の処理時間と Ge 溶解厚さとの関係

5. 4 考察

XPS 分析の結果は実験に使用したすべての溶液で容易に GeO₂ を溶解すること、Ge 及び GeO の溶解には水分と酸化剤が必要なことを示している。

これらの反応を以下と推測している。



処理前及び超純水または硫酸溶液に浸漬した後の XPS 分析の結果より、最表面は GeO₂ といえる。またその厚さは約 1 nm。何故ならば、XPS 分析結果において、GeO のピーク高さが GeO₂ のピーク高さよりも低いことから、GeO 膜厚は GeO₂ 膜厚よりも薄いと考えられることから、GeO 膜厚は 1 nm 未満である。よって、Ge 表面は図 5-5 に示す構造と推測される。

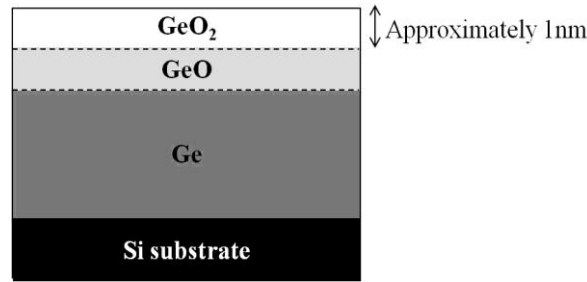


図 5-5 Ge の表面構造

図 5-2 より、浸漬時間 30 秒の結果に注目すると、酸化剤（過硫酸 5 g/L）の有無、硫酸濃度 30-98 wt%と変化させた際の Ge 溶解速度を示している。酸化剤が含まれていない時、硫酸濃度 85 wt%未満なら硫酸濃度に関係なく Ge 溶解速度は 1 nm/min 以下である。しかし、硫酸濃度が 85 wt%以上では硫酸濃度の増加とともに Ge 溶解速度は減少していく。一方、酸化剤が存在する場合、Ge は硫酸濃度に反比例して溶解しなくなる。硫酸濃度が 90 wt%以上になると Ge 溶解速度は 1 nm/min 未満となる。

図 5-2(a)は浸漬時間 30 秒での結果に基づいている。酸化剤を含まない場合、Ge 溶解速度は 1 nm/min 未満であるが、この溶解挙動はこの 30 秒間に GeO₂が溶解したことを意味する（その溶解反応は式(5-1)）。

浸漬時間として 30 秒を選定したのは、30 秒が枚葉洗浄機での典型的な処理時間であるからである。GeO₂はこの 30 秒よりも短い時間で完全に溶解することができそうである。

式(5-1)より、反応式の係数が次数と同じと仮定し、GeO₂溶解速度を次のように書くことができる。

$$V_{(GeO_2 \text{ dis.})} = k_1[GeO_2][H_2O] - k_2[H_2GeO_3] \quad (5-5)$$

ここで、 k_1 は H₂GeO₃の生成係数、 k_2 は H₂GeO₃の溶解係数である。酸化剤を含まない場合、硫酸濃度 85 wt%未満では GeO₂溶解速度は一定である。

式(5-5)中の [GeO₂]と [H₂O]はその溶液中に十分存在するため、それらの活量はそれぞれ 1 とみなすことができる。よって、GeO₂溶解速度が一定であるということは、[H₂GeO₃]の活量はほぼ 0 ということがわかる。

一方、硫酸濃度 85 wt%以上では、硫酸濃度が高くなるにつれ GeO₂溶解速度は減少している。これは、[GeO₂]と [H₂GeO₃]は硫酸濃度 85 wt%未満時と同じ値であるが、硫酸濃度が 85 wt%以上になると水分が十分に存在すると言えなくなる、すなわち [H₂O]の活量が 1 より小さくなると考えられる。

この現象は、一見硫酸濃度が GeO_2 溶解に大きな影響を及ぼしているに見えるが、その根本にあるのは水分濃度が GeO_2 溶解に大きな影響を及ぼしていることを意味している。

次に酸化剤が存在する場合だが、Ge 溶解速度は硫酸濃度に反比例している。本実験においては、酸化剤（過硫酸）濃度を一定としている。よって、溶液中水分濃度が Ge 溶解速度に最も影響していると言える。これは、式(5-1)よりわかるように、 GeO_2 の溶解反応式に酸化剤は入っておらず、直接影響しない。厳密に言うと、反応そのものが起こるか起こらないかには関与しないが、図 5-6 に Ge の Pourbaix 線図³⁸⁾を示すが、ORP の高い範囲で H_2GeO_3 が存在するという事は、ORP が高いほど溶解速度が速くなる可能性がある。

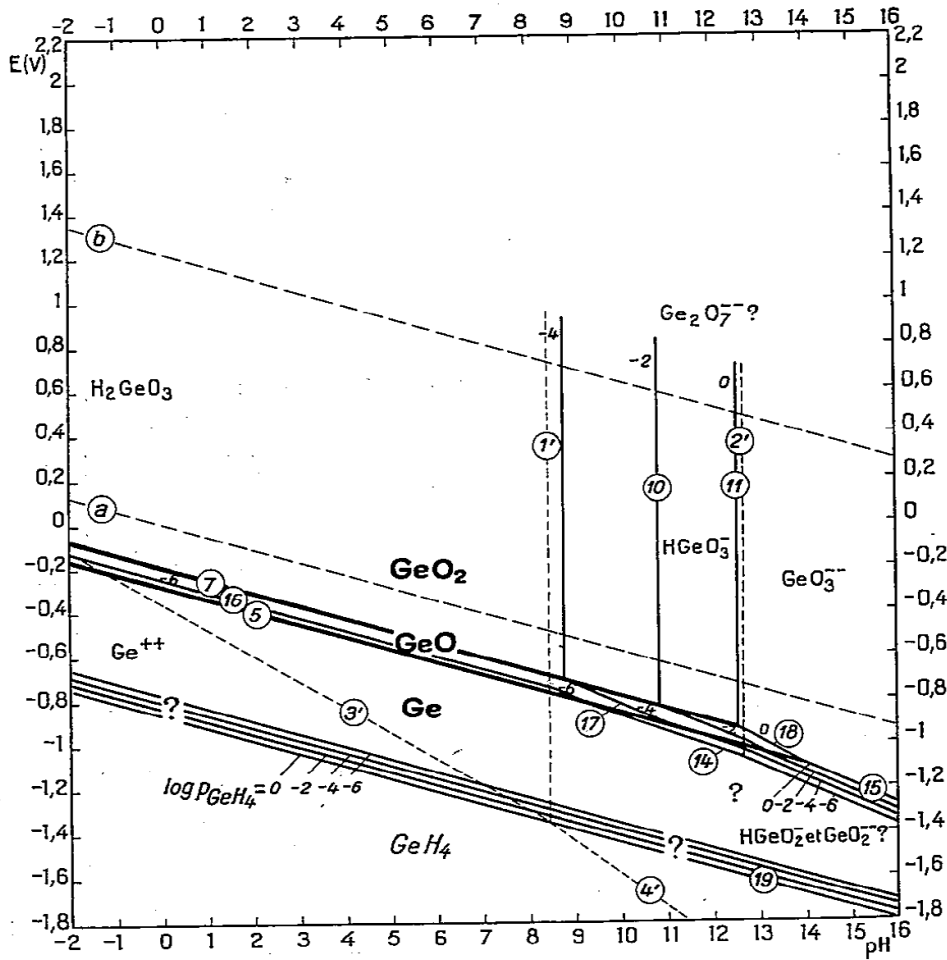
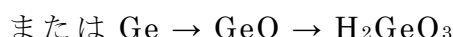


図 5-6 Ge の Pourbaix 線図³⁸⁾

最表層の GeO_2 が溶解し GeO が新たな最表面として現れ浸漬溶液と触れる。 GeO の溶解には、式(5-2)または式(5-3)よりわかるように、酸化剤が必要である。電解

硫酸溶液は強酸化剤である過硫酸を含んでおり、電解硫酸溶液に浸漬した場合、GeOがGeO₂に酸化され溶解していく。GeOが無くなるとGeが電解硫酸溶液と触れ、式(5-4)のようにGeはGeOに酸化されるという、式(5-4)から式(5-1)が繰り返されることで、Geが急速に溶解していく。式(5-2)と式(5-3)の両方の反応が考えられるため、実際のGe溶解フローには以下の2通りが考えられるが、硫酸濃度の高い領域でGe溶解挙動は複雑であり、このバランスを明らかにすることはまだできていない。



硫酸濃度の高い領域のGe溶解メカニズムについて、さらに検討してみる。図5-7に硫酸の解離平衡を示す。硫酸濃度80 wt%ではH₃O⁺（以下H⁺）とHSO₄⁻の2つの化学種のみとなり、この両種濃度は等しくなっている。硫酸濃度80 wt%以上になるとH⁺とHSO₄⁻濃度は急激に減少し、電荷を持たない分子状硫酸の濃度がイオンに変わり上昇する。

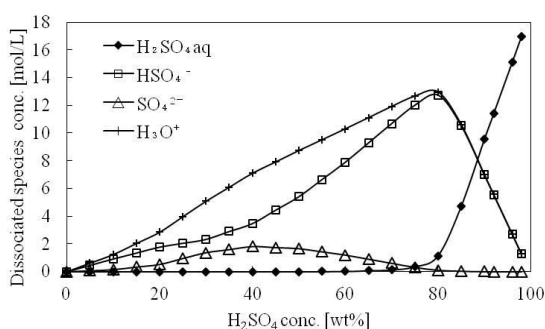


図 5-7 硫酸の解離平衡

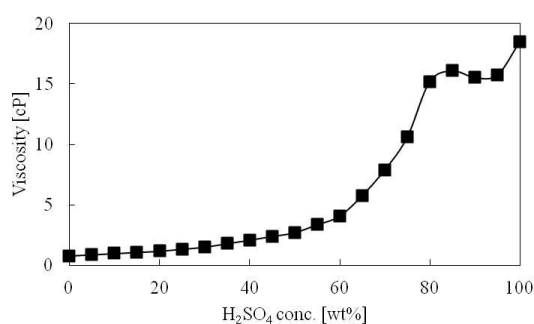


図 5-8 硫酸の粘度

ここで、Ge溶解速度 ($V_{(\text{Ge dis.})}$) と GeO溶解速度 ($V_{(\text{GeO dis.})}$) は次のように表せる。

$$V_{(\text{Ge dis.})} = k_3[\text{Ge}][\text{H}_2\text{O}] - k_4[\text{GeO}][\text{H}^+]^2 \quad (5-6)$$

$$V_{(\text{GeO dis.})} = k_5[\text{GeO}][\text{H}_2\text{O}]^2 - k_6[\text{H}_2\text{GeO}_3][\text{H}^+]^2 \quad (5-7)$$

$$\text{または } V_{(\text{GeO dis.})} = k_7[\text{GeO}][\text{H}_2\text{O}] - k_8[\text{GeO}_2][\text{H}^+]^2 \quad (5-8)$$

ここで、 k_3 、 k_5 及び k_7 はGeO、H₂GeO₃及びGeO₂の生成係数であり、 k_4 、 k_6 及び k_8 はGeO、H₂GeO₃及びGeO₂の分解係数である。

前述のように、硫酸濃度が高い領域では[H₂O]及び[H⁺]の値が小さくなり、Ge溶解速度及びGeO溶解速度の絶対値を小さくする。図5-8に硫酸溶液の粘度を示

したが、硫酸濃度 80 wt%以上になると特異的な挙動を示している。この粘度変化も Ge 溶解に影響している可能性を感じるが、現状解明できていない。

5. 5 小活

本実験より以下の結論を得た。

- (1)Ge 表面は、2 種類の酸化物、すなわち GeO と GeO₂によって覆われている。
- (2)酸化剤を含まないでは、GeO₂のみが溶解し、GeO 面で溶解は止まる。しかし、酸化剤が含まれると GeO は容易に溶解する。
- (3)酸化剤が含まれる場合、Ge 溶解は硫酸濃度に反比例する。

本技術の適用という観点での最終目標は、シリサイド処理し Ge 化合物生成後 Ge 化合物を傷めず NiPt 残渣のみをエッチングすること、及び Ge 化合物または Ge 上のフォトレジストを Ge 化合物または Ge を傷めずフォトレジストのみを除去することである。

NiPt 残渣をエッチングするためには、またフォトレジストを除去するためには酸化剤を含んだ薬液を用いる必要がある。硫酸濃度を高めることで Ge 溶解を抑えることが可能であることがわかったが、実際の半導体製造プロセスに適用するには、硫酸濃度、処理時間等の処理条件を精査し決定しなければならない。

第6章 アルミニウム陽極酸化処理への適用

6.1 緒言

アルミニウム陽極酸化処理は、1923年に理化学研究所の植木栄らの発明以来 Al の耐食性、耐摩耗性の向上及び装飾その他の機能の付加を目的として広く行われてきた³⁹⁾。今もなお、新しい展開に向け、多くの研究開発が盛んに行われている。

Al 陽極酸化処理は 2 つの工程からなっている。1 つは電気を通ずる陽極酸化によって Al 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される微細孔を今度は電気を通ずることなしで水溶液に浸漬し封孔する工程である。

前半の工程は、電気を流すことによって溶出させた Al イオンを Al_2O_3 に酸化することであるが、この酸化速度を高めることができれば Al 上に緻密な Al_2O_3 膜を得ることができる、細孔径をさらに微細にできると考えられる。そのためには処理溶液の酸化還元電位 (Oxidation Reduction Potential、以下 ORP) を高めることが有効である。ここに筆者は高い ORP を有する電解硫酸法の適用を検討する。

一方、電解硫酸法とは、硫酸を電気分解し、強酸化剤である過硫酸を得る技術である¹⁰⁾³⁷⁾。その反応は式(6-1)に示す通りである。



この過硫酸は表 6-1 に示すように、+2.01 V と強い酸化力を有する。この強い酸化力を Al 陽極酸化処理に適用することを考えた。

次に、後半の封孔処理にも適用を試みる。現在封孔処理には沸騰水法が主に採用されているが、処理時間が長い、封孔完成度が低い、処理コストが高いといった課題を抱えている⁴⁰⁾⁴¹⁾。その課題を解決できる技術に完成させたい。

表 6-1 水溶液中の標準電極電位 ⁴²⁾

電極反応	E ⁰ [V]
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF (solution)$	3.06
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2.87
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.82
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.70
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.69
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.68
$HClO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.64
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + H_2O$	1.63
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61

6. 2 陽極酸化(開孔)処理への適用検討 ³⁷⁾

6.2.1 実験方法

(1) 微細孔径への酸化剤の影響

図 6-1 に実験装置の概略を示す。硫酸溶液中に過硫酸を存在させるために、陽極酸化処理用の硫酸溶液を過硫酸生成用電解セルに導入して電解処理している。

処理条件は表 6-2 の通りである。使用した Al 箔は、純度 99.99 wt%、膜厚 15 μm である。また、比較のために硫酸のみの溶液での陽極酸化についても検討した。 ⁴³⁾

作製したフィルターの表面及び断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning

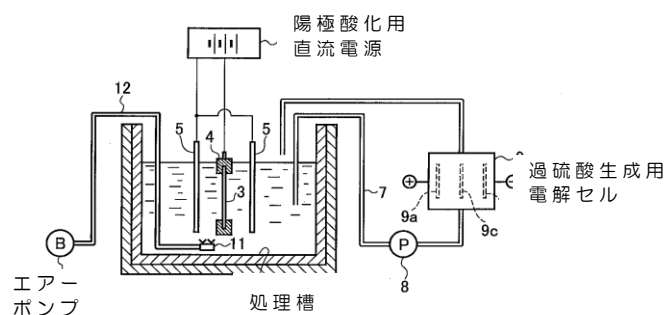


図 6-1 実験装置

3 Al 箔、4 ホルダ、5 陰極

表 6-2 処理条件

項目	条件
処理槽の容積	1 L
Al 箔中陽極酸化形状	φ 15 mm
印加電圧	10 ~ 30 V
硫酸濃度	50 ~ 200 g/L
過硫酸濃度	2 ~ 20 g/L
処理液温度	273 ~ 303 K

Electron Microscope、以下 SEM)で観察した。

(2)印加電流からみた反応比率

陽極酸化は 20 V 定電圧電解としたが、通電最初 2 分間かけ電圧を 20 V に上げ、かつ電流が 0.01 A となった時点で陽極酸化が終了したと判断し電解を止めた⁴⁴⁾。

印加する電流は、



のいずれかの反応に使用される。この反応比率を調べるため、

1) 印加電流のプロファイルを作成

2) 処理溶液中の Al 濃度を ICP-MS で分析

3) 陽極酸化有無の処理液中の過硫酸濃度をヨウ素滴定で分析

を行った。

6.2.2 実験結果

(1)微細孔径への酸化剤の影響

表 6-2 に示した処理条件で生成したフィルターの表面を SEM で観察したところ、図 6-2 に示すように、孔径が 6-10 nm、平均孔径 7 nm となった。また、硫酸のみの溶液で作製したフィルターは、図 6-3 のように孔径 10-15 nm、平均孔径 10 nm であった。

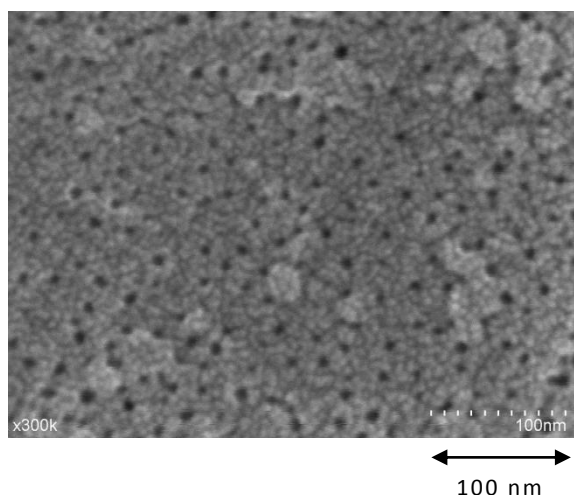


図 6-2 電解硫酸添加条件での処理後の表面 SEM 像

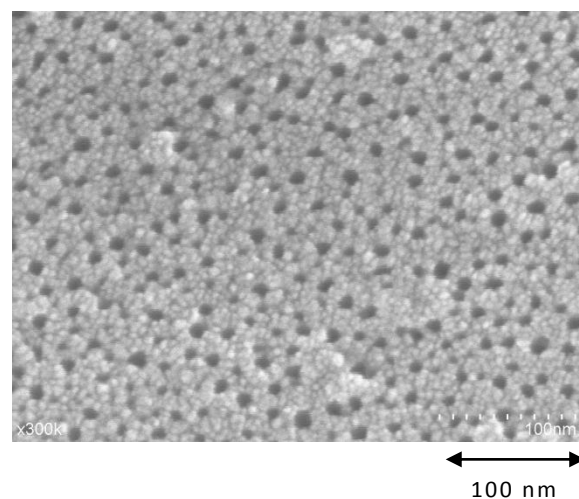


図 6-3 硫酸のみの処理後の表面 SEM 像

(2)印加電流からみた反応比率

過硫酸の有無それぞれの実験における陽極酸化の電流プロファイルを図 6-4 及び 6-5 に示す。また、陽極酸化の通電により過硫酸が発生するか否かを確認するため、過硫酸生成用電解セルに電気を通じ、陽極酸化の電流を流した場合と流さない場合の過硫酸濃度を測定したところ、陽極酸化の有無で過硫酸濃度に差がなく、10 g/L であった。

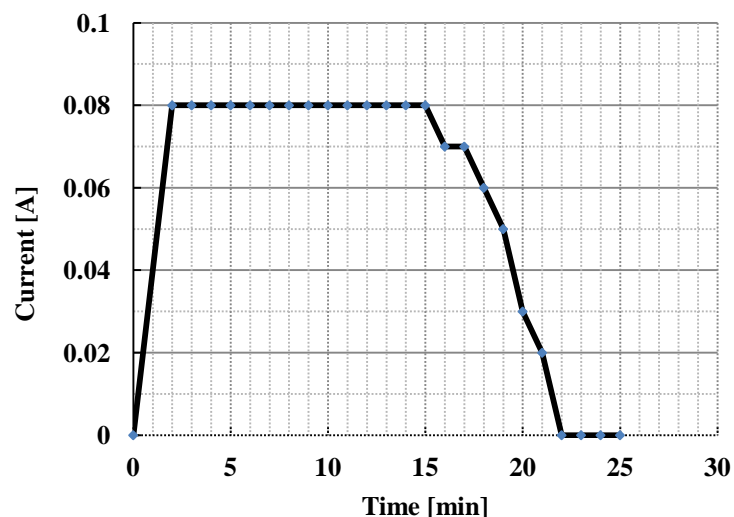


図 6-4 電解硫酸添加条件での電流プロファイル

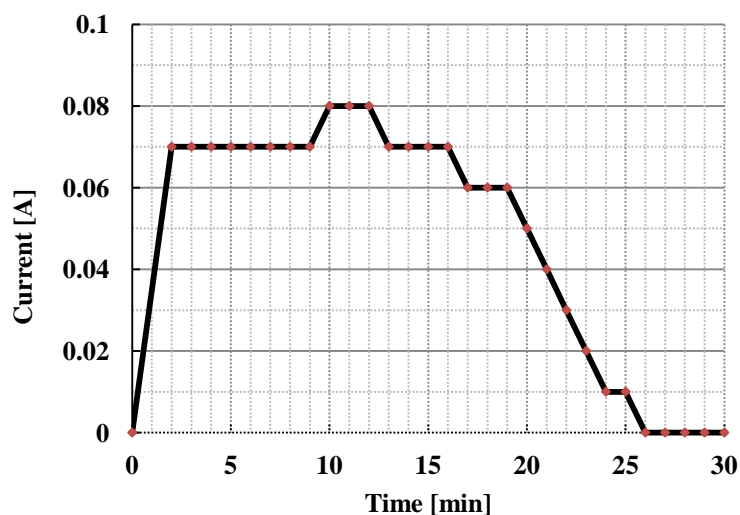


図 6-5 硫酸のみでの電流プロファイル

6.2.3 考察

これらの電流プロファイルより、総通電量は電解硫酸も硫酸のみの場合もほぼ同じ 87 C (クーロン) であった。また、陽極酸化で通電された電流は 6.2.2 節に記

したように、過硫酸生成には寄与していないので、Al 溶解もしくは水分解に使われたと考えられる。そこで、処理溶液中 Al 濃度よりその溶解に必要な電流量を求め、残りの電流量が水の電気分解に使われたとし、その試験結果を表 6-3 にまとめた。

表 6-3 総電流量と反応比率

	電解硫酸	硫酸のみ	反応式
総電流量[C]	87.6	87.3	—
Al 溶解	27%	59%	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$
水分解	73%	41%	$H_2O \rightarrow (O) + 2H^{+} + 2e^{-}$
酸化剤発生	0%	0%	$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^{-}$

この結果、従来の硫酸のみの処理液で陽極酸化した場合、通電した 59%の電流が Al の溶解に寄与しているが、電解硫酸ではその約半分の 27%しか Al は溶出していないことがわかった。

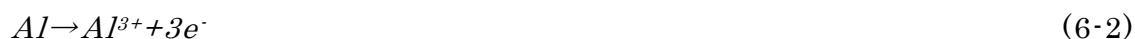
この Al 溶出量は微細孔の容積量とリンクするはずなので、表 6-3 の反応比率を微細孔の容積より確認した。

電解硫酸、硫酸のみいずれの処理においても、厚さ 15 μm の Al 箔を貫通した穴であり、かつ図 6-2 及び 6-3 より微細孔の孔密度は同じとし計算すると表 6-4 の結果となる。Al 溶出量と微細孔の容積比がほぼ一致することがわかる。

表 6-4 Al 溶出量と微細孔径との関係

	Al ³⁺ 溶出量		微細孔	
	濃度[mg/L]	溶出比	孔径[nm]	孔体積比
電解硫酸	2.2	2.19	7	2.04
硫酸のみ	4.8		10	

次に、酸化剤が存在することにより細孔が微細化するメカニズムを考える。上述のように、Al を陽極酸化すると、陽極では



の反応に従って Al^{3+} が溶出する。溶出した Al^{3+} は陽極反応として一部または局部電池で起こる次式(6-3)で表される水分解反応によって発生する酸素と反応し、 Al_2O_3 となる(式(6-4))。



Al の陽極酸化反応は式(6-2)の Al 溶解と式(6-4)の Al 酸化(Al_2O_3 生成)との競争反応であるが、式(6-4)そのものには酸化剤も電流も寄与しない。

処理液中に存在する過硫酸が水と反応し、かつ図 6-6 に示すように硫酸平衡より硫酸イオンのほとんどは HSO_4^- として存在するので、式(6-5)に示すように(O)濃度を高める。



(O)濃度を高める。そのため、式(6-3)の(O)と同様に働き、式(6-4)の Al 酸化速度が速くなる。Al 酸化速度が速いということは、溶出した Al^{3+} がすぐ電気の流れにくい Al_2O_3 に変化するわけで、まだ酸化されていない、電気の流れやすい孔の深さ方向に Al の溶解が進む。よって、微細な孔を開けることが可能となる。このことは、図 6-4 及び図 6-5 より読み取れるように、厚さ $15 \mu\text{m}$ の Al 箔を貫通時間が、電解硫酸では 22 分間、硫酸のみでは 26 分間という差となって現れている。

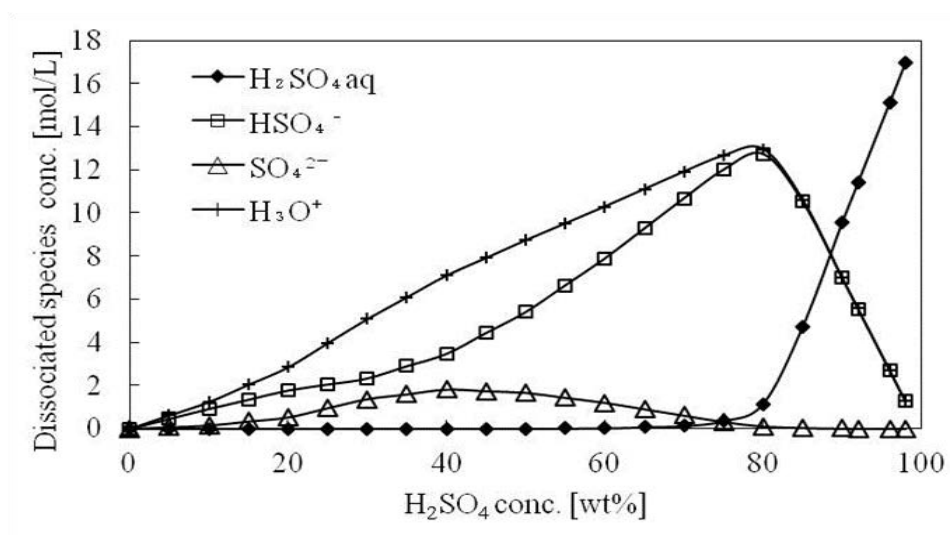


図 6-6 293 K での硫酸の解離平衡

6. 3 封孔処理への適用検討

6.3.1 実験方法

(1) Al 陽極酸化（開孔）

まず 6.2.1 項で図 6-1 に示した装置を用いて、硫酸濃度 9 wt%、過硫酸濃度 10 g/L、処理液温度 293 K で開孔処理した Al 箔を用意し、その Al 箔を用いて封孔処理した。使用した Al 箔は、純度 99.99 wt%、膜厚 20.5 nm である。

作製したフィルターの表面及び断面を SEM で観察した。

(2) 封孔処理

封孔処理に用いた実験装置の概略を図 6-7

に示す。図 6-7 中に記載されている ESA とは過硫酸 10 g/L を含む電解硫酸溶液のことである。

封孔処理条件を表 6-5 に示す。また、比較のために硫酸のみの溶液での封孔処理についても検討した。

最適条件（ H_2SO_4 濃度：75 wt%、処理温度：323 K、過硫酸濃度：10 g/L）で封孔処理したフィルターの断面については、SEM で観察した。また、表面に析出した物質を、XPS 及び X 線回折法（X-Ray Diffraction, 以下 XRD）で調べた。

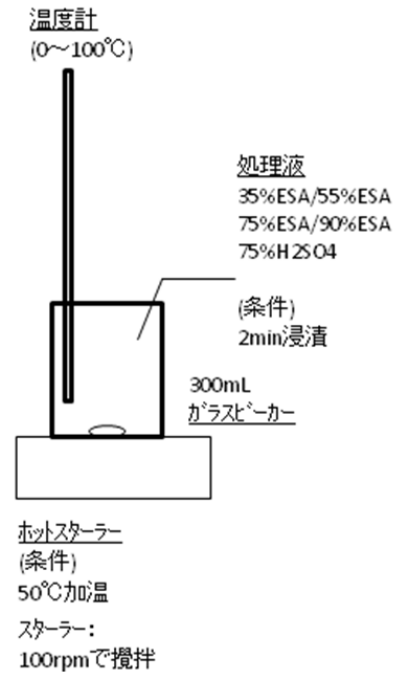


図 6-7 実験装置

表 6-5 処理条件

項目	条件
処理槽の容積	300 [mL]
Al 箔形状	40×35 [mm]
硫酸濃度	35, 55, 75, 90 [wt%]
過硫酸濃度	0 or 10 [g/L]
処理液温度	30, 50, 80 [°C]
処理時間	2 [min]

6.3.2 実験結果

(1) 過硫酸の影響

硫酸濃度 75 wt%、過硫酸濃度 0 または 10 g/L、他の処理条件は表 6-5 に示した通りで封孔処理した表面を SEM で観察した。

図 6-8 に、(a)封孔処理前、(b)過硫酸を添加して封孔処理した結果、(c)過硫酸を添加せずに封孔処理した結果を示す。過硫酸、すなわち酸化剤がなければ封孔しないことがわかる。

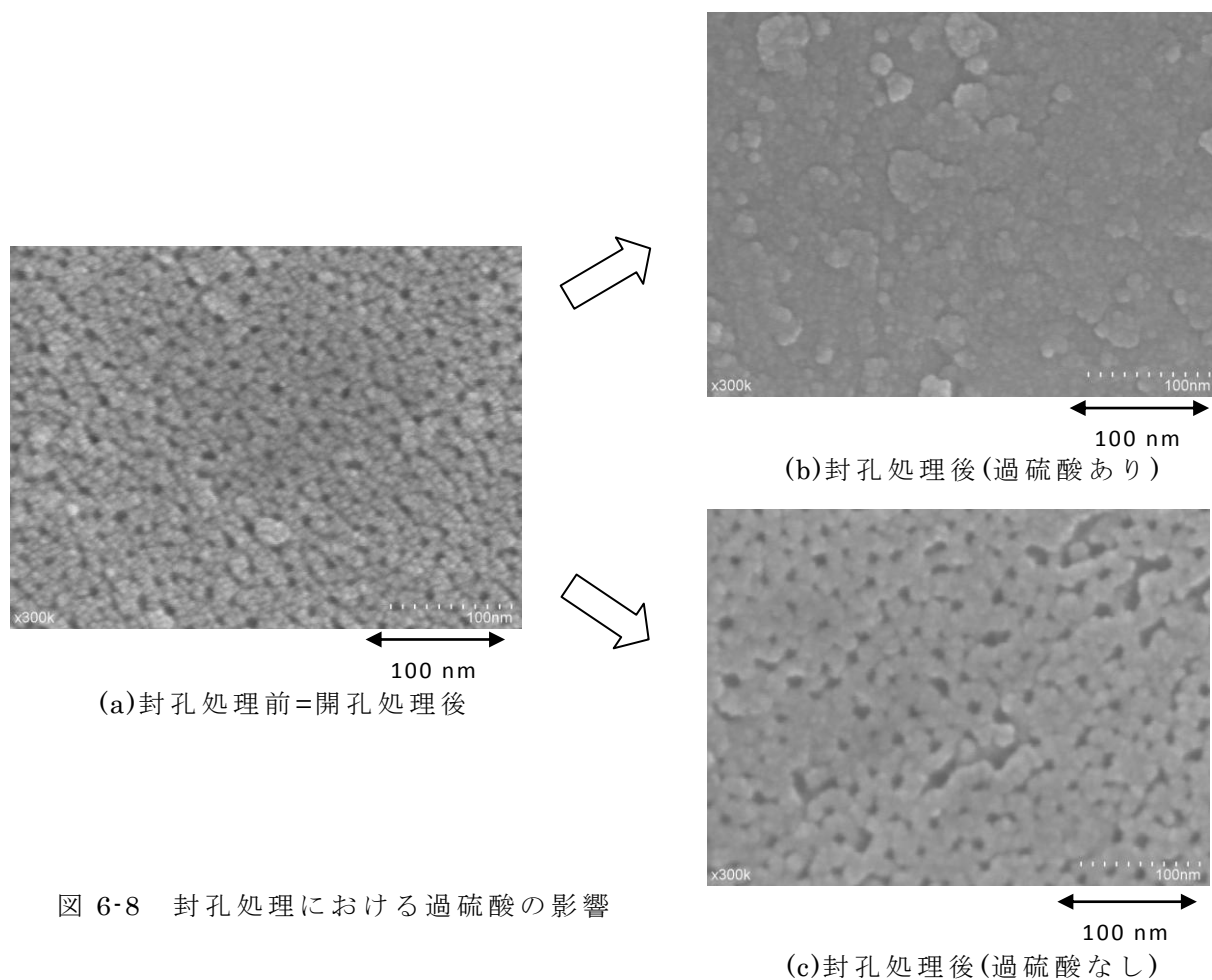


図 6-8 封孔処理における過硫酸の影響

(2) 硫酸濃度の影響

過硫酸濃度 10 g/L、処理温度 323 K、他の処理条件は表 6-5 に示した通りで硫酸濃度の影響について調べた。

SEM 観察の結果を図 6-9 に示す。硫酸濃度の低い 35 wt% 及び 55 wt% では孔は閉じられないが、硫酸濃度の高い 75 wt% 及び 90 wt% では封孔傾向が現れ、硫酸濃度 75 wt% が最も封孔度が高い。

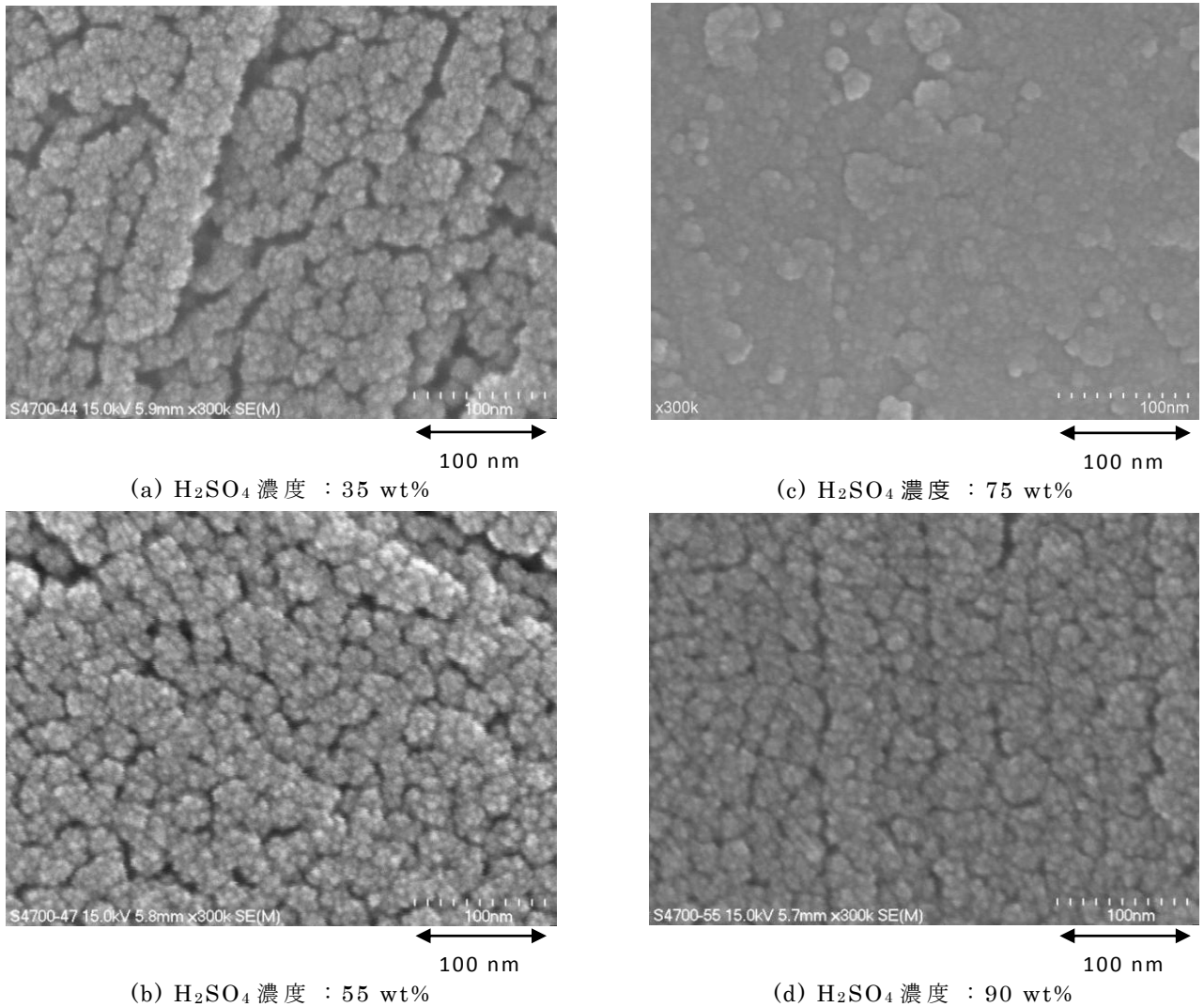


図 6-9 封孔処理における硫酸濃度の影響

(3) 処理温度の影響

硫酸濃度 75 wt%、過硫酸濃度 10 g/L、他の処理条件は表 6-5 に示した通りで処理温度の影響について調べた。

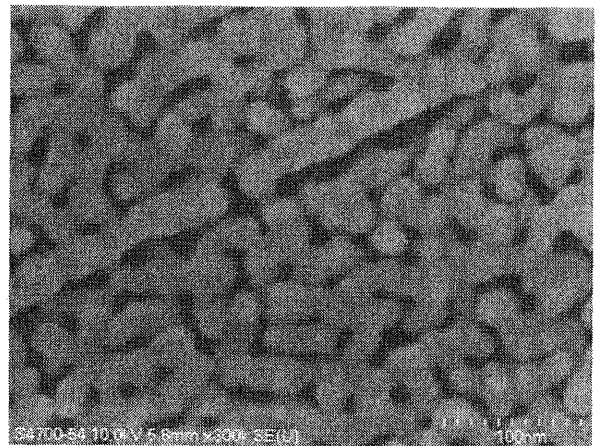
SEM 観察の結果を図 6-10 に示す。処理温度 303 K 及び 353 K では孔は閉じられない。処理温度 323 K が最も封孔度が良い。

(4) 封孔面の解析

封孔処理前後の SEM 断面写真を図 6-11 に示す。(a)は封孔前、(b)は封孔後の SEM 写真である。封孔前では微細孔が開いていることが確認できる。それに対し、封孔後の断面写真より、約 100 nm の深さで蓋をされていることがわかる。

図 6-12 に従来法である沸騰水法で封孔したものも含め、XPS 解析し、原子数濃度に計算した結果を示す。この結果より、Al:O の原子比を Al/O で表現すると、電解硫酸法では 0.6、沸騰水法では 4.0 となる。Al₂O₃ なら 0.7、Al₂O₃・H₂O なら 0.5 なので、電解硫酸法ではおよそ Al₂O₃ が表面に析出していることに対し、沸騰水法では Al の酸化が十分に行われていないと言える。

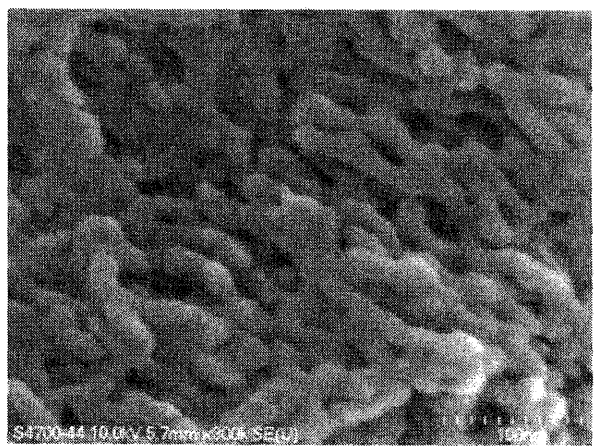
電解硫酸法で封孔した表面の XRD 解析結果を図 6-13 に示す。処理後の洗浄不足もあり Al₂(SO₄)₃ が残っているものの、Al₂O₃・H₂O 成分はなく、Al₂O₃ であることがわかる。



(a) 処理温度 : 30 [°C]

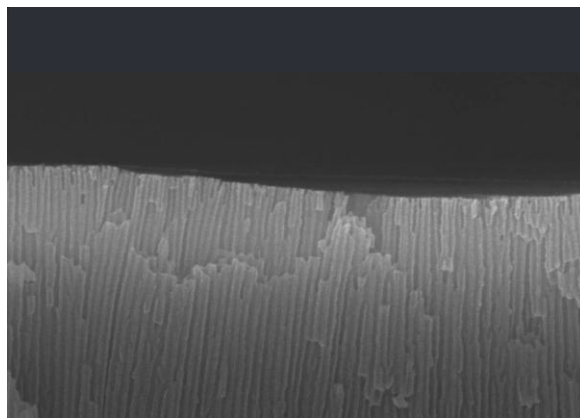


(b) 処理温度 : 50 [°C]



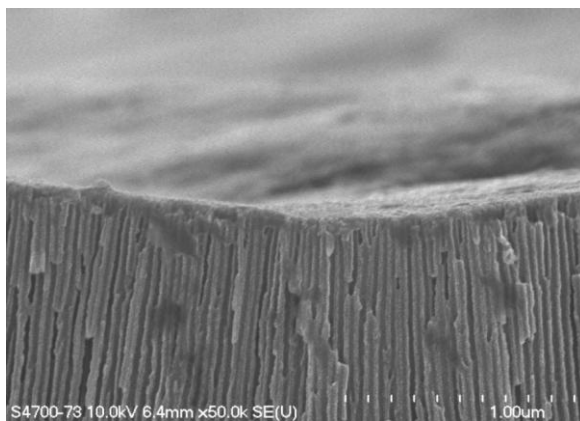
(c) 処理温度 : 80 [°C]

図 6-10 処理温度の影響



(a)封孔処理前

500 nm



(b)封孔処理後

500 nm

図 6-11 封孔処理前後の断面写真

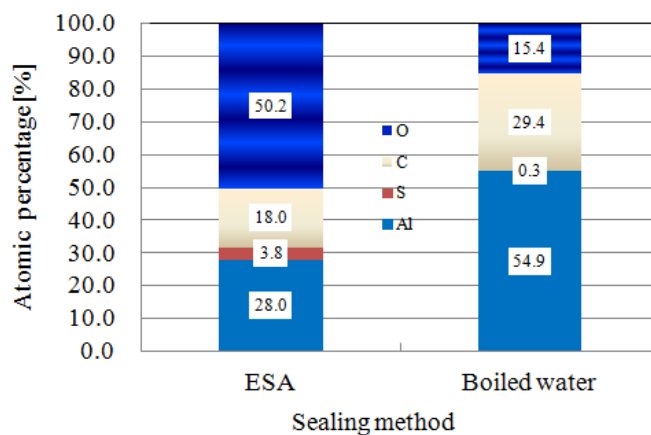
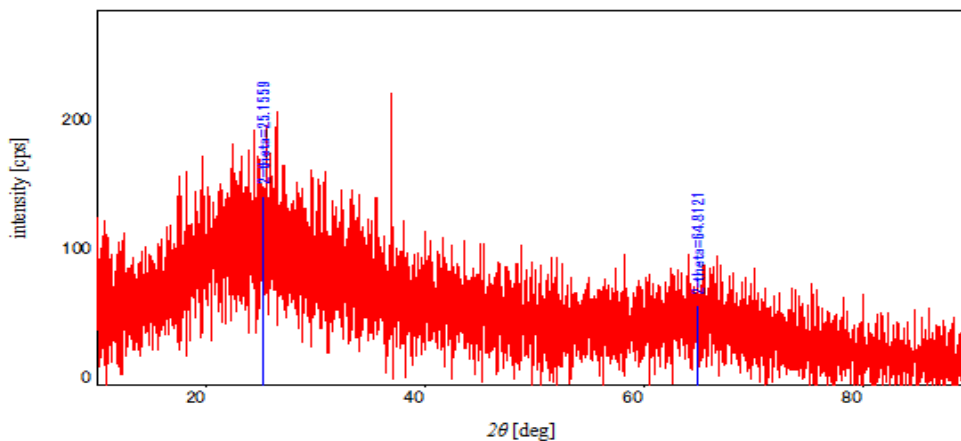


図 6-12 XPS 解析結果



Crystal name	Chemical formula	DB card No.
Alumina gamma, Alumina gamma (boehmite-derived), syn	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$	01-074-4629
Millosevichite, syn	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	00-030-0043

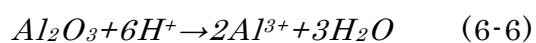
図 6-13 XRD 解析結果

6.3.3 考察

封孔処理とは、無水状態の水酸化アルミニウムの水和反応と提唱されている⁴⁰⁾⁴¹⁾。これは図 6-14 に示す Pourbaix 線図⁴⁵⁾を用いると理解しやすい。

沸騰水法の pH 及び酸化還元電位は図 6-14 中央辺りを囲んだ領域で、この条件では $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が安定である。沸騰水中に浸漬することで、 Al_2O_3 が水和していくことを示している。沸騰水法で一般的に現れる $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、処理時間が短いことによるものと思われる。

一方電解硫酸法では、pH が約 -2、酸化還元電位が約 +2 であり、図 6-14 内の左上を囲んだ領域が処理条件となる。よって、開孔処理した Al 箔を硫酸溶液内に浸漬すると、 Al_2O_3 が溶解する (式(6-6))。



硫酸溶液中には式(6-7)に示すように、硫酸を電気分解によって生成される過硫

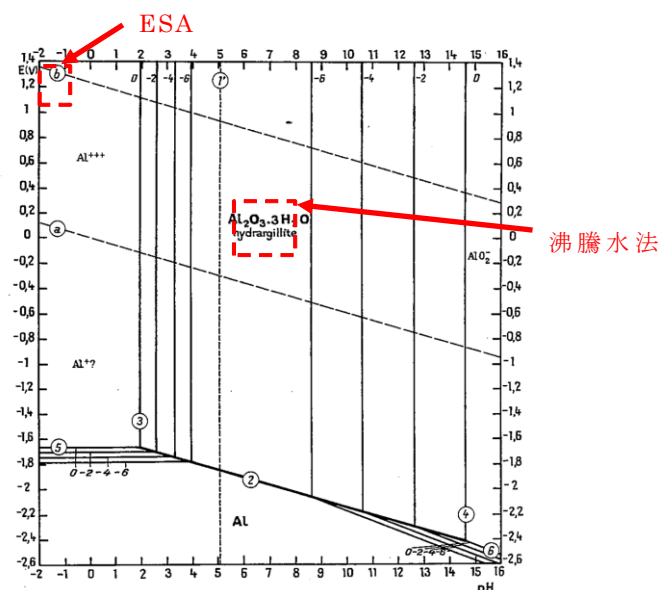
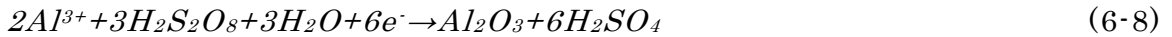


図 6-14 Al の Pourbaix 線図

酸が存在している。



Al_2O_3 の溶解によって生じた Al^{3+} は過硫酸により酸化される式(6-6)の逆反応が起こる (式(6-8))。



式(6-6)と式(6-8)を総括すると、



となり、過硫酸が硫酸に戻る反応となっている。この硫酸を再び電気分解し、式(6-7)により過硫酸が生成される。すなわち、硫酸を繰り返し使用することができる。また式(6-9)では、Al は物質収支上何ら変化なく、このままでは封孔につながらない。これは 1 モルの Al_2O_3 に対して $H_2S_2O_8$ が 3 モル反応した際の物質収支であり、 Al_2O_3 の一部が溶解することにより、その下にある Al が新たに溶解すると考えている。これは硫酸濃度や処理温度、過硫酸の有無等処理条件を種々変化させた結果より推測されると同時に、式(6-6)の Al_2O_3 溶解と式(6-8)の Al^{3+} の酸化 (Al_2O_3 生成) との競争反応といえる。

過硫酸濃度は本実験では一定としているので、硫酸濃度を変化させた実験は Al の溶解速度を変化させることを意味する。硫酸 323 K の解離平衡を図 6-15 に示す。これよりわかるように、硫酸濃度により H^+ 濃度は大きく変化する。図 6-9 より、封孔状況が最も良い硫酸濃度 75 wt% 辺りの H^+ 濃度が最も高い。式(6-6)すなわち Al_2O_3 の溶解速度が速い条件である。

式(6-6)の Al_2O_3 溶解と式(6-8)の Al^{3+} の酸化 (Al_2O_3 生成) との競争反応の中で、当たり前であるが、反応の起点となる Al 溶解がある程度の速度が必要である。しかし、速過ぎると Al 陽極酸化膜が無くなってしまうことになる。

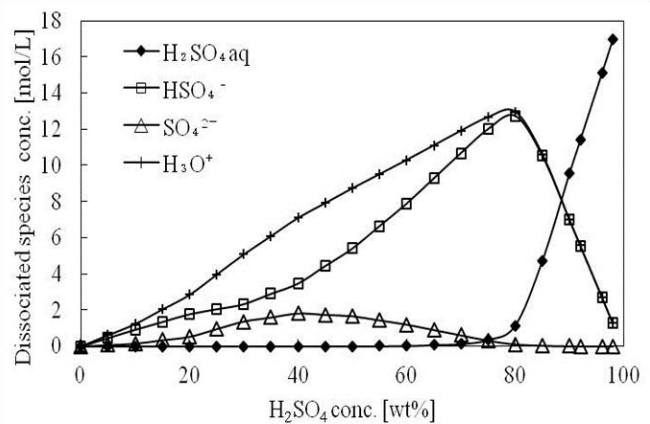


図 6-15 323 K での硫酸の解離平衡

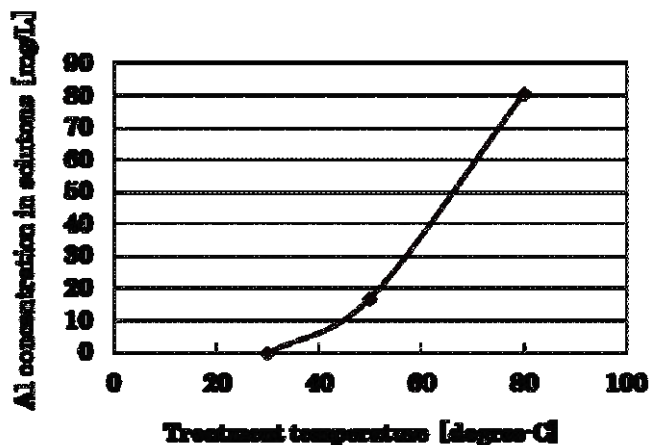


図 6-16 封孔での Al 溶解挙動

処理温度を変化させた際の処理液中 Al^{3+} 濃度を図 6-16 に示す。処理温度は両反応速度に変化を与えるが、図 6-16 より処理温度が高い方が Al 溶解速度の方が勝ることがわかる。

以上、 Al_2O_3 溶解と Al^{3+} の酸化 (Al_2O_3 生成) との競争反応の中で、硫酸濃度 75 wt%、過硫酸濃度 10 g/L、処理温度 323 K の処理条件が、最適であることがわかった。

6. 4 小活

電解硫酸法という独自の技術を Al 陽極酸化に適用し、微細な孔 (6~10 nm) を有する陽極酸化層を得ることに成功した。これは韓国 Kyungpook 大学 Tae-Yong Kim 氏らのグループの孔径 14 nm⁴⁶⁾よりも細かい孔である。通電量に対し Al 溶出量を抑えることができ、かつ処理時間の短縮にも期待できる。また、本処理では陽極酸化皮膜を剥離せずにアルマイトメンブレンフィルターを作製することも可能となった。今後は濾過性能向上、 Al^{3+} 等溶出性といったフィルターとしての要件も踏まえ、最適な陽極酸化条件を見出し、世の中に早く微細孔を有するアルマイトメンブレンフィルターを提供できるよう努力する所存である。

また、電解硫酸法を封孔処理に適用し、2 分間という短時間で封孔を完了することに成功した。処理温度も 323 K と沸騰水法に比べ低く、処理に投入するエネルギーを大幅に抑えることが可能となった。

筆者の封孔処理は、微細孔に薄い蓋をするものである。この封孔法で実製品に役に立つものか、今後評価する予定である。実製品で本技術が役に立つ条件出しを行い、世の中に早く封孔技術を提供できるよう努力する所存である。

第7章 結論

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。

7.1 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、筆者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ー硫酸となる。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。

7. 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 2.01 V 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 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酸化還元電位は 1.81 V 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 32 nm 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 を有しているため、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。

参考文献

- 1)千谷利三：“新版無機化学（中巻）”，p.971(1959)，産業図書
- 2)三菱ガス化学㈱ホームページ
- 3)㈱ADEKA ホームページ
- 4)富田寛，佐藤基之，灘原壮一，斎藤孝行，小路丸友則，村岡祐介：酸化剤濃度コントロール SOM によるレジスト剥離技術、電子情報通信学会技術研究報告 SDM,シリコン材料・デバイス、Vol.101、No.350 (2001)、pp.45-49
- 5)東芝：半導体製造装置及び半導体製造方法、特開 2008-16620 (2006)
- 6)イーストマンコダック：ホウ素ドーパされたダイヤモンドの製造方法、特開平 8-225395 (1996)
- 7)N. Katsuki, S. Wakita, Y. Nishiki, T. Shimamune, Y. Akiba and M. Iida：“Electrolysis by Using Diamond Thin Film Electodes”, Japanese Journal of Appl. Phys., Vol.36 (1997), pp.260-263
- 8)日本半導体製造装置協会ホームページ
- 9)宮崎正男：半導体・FPD 対応新 RCA 洗浄技術，THE CHEMICAL TIMES，2005 No.4(2005)，pp.6-10
- 10)永井達夫，山川晴義，内田稔，大津徹，池宮範人：“SPM 洗浄法におけるレジスト剥離能力の劣化と電解硫酸液を用いたレジスト剥離技術の実証”、電子情報通信学会信学技報 (2008)，pp.41-45
- 11)J. M. Monger and Otto Redlich：Journal of Physical Chemistry, Vol.60 (1956), pp.797-799
- 12)T. F. Young, L. F. Maranville and H. M. Smith：“The structure of electrolytic solutions”, W. J. Hamer, Ed.(1959), p.35
- 13)J. Balej, Martin Kaderavek, Collection Czechoslov：Chem. Commun., Vol.44(1979), pp.1510-1520.
- 14)山川晴義，大津徹，永井達夫，内田稔，池宮範人，金森春一：“硫酸電解による過硫酸生成とその自己分解挙動”、第 68 回応用物理学会学術講演会講演予稿集、(2007)、p.795
- 15)永井達夫，内田稔，池宮範人，大津徹，山川晴義，金森春一：“SPM 洗浄法における硫酸濃度とレジスト剥離能力の相関”、第 68 回応用物理学会学術講演会講演予稿集、(2007)、p.791
- 16)K. Serrano et al.：Electrochimica Acta, Vol.48 (2002), pp.431-436

- 17)M. Spiro : *Electrochimica Acta*, Vol.24 (1979), pp.313-314
- 18)US Peroxide 社ホームページ
- 19)C. Comninellis et al. : *Electrochimica Acta*, Vol.48 (2002), p.431
- 20)T.F. Young et al.: in the book: “The Structure of Electrolytic Solutions” (W. J. Hamer, Ed.), Vol.35, Wiley, New York (1959)
- 21)I. M. Kolthoff and I. K. Miller : *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.73 (1951), p.3055
- 22) C. W. Draper et al., *J. Mater. Res.*, Vol.12, No.10 (1997), pp.2799-2808
- 23)J. J. Carey, C. S. Christ and S. N. Lowery : *U. S. Pat.* 5399247 (1995)
- 24)大津徹, 永井達夫, 山川晴義, 金森春一, 内田博章, 高橋弘明, 平下友美:”電解硫酸液を用いた 300mm ウエハのアッシングレスレジスト剥離の実証”、第 68 回応用物理学会学術講演会講演予稿集(2007), p.796
- 25)C. Taft, D. Hilscher, S. Merritt, T. Nagai, T.Ohtsu and D. Harris:”e-Sulfuric Qualification at IBM”, ISMI(International SEMATECH Manufacturing Initiative)2010, Abstract#07231201229
- 26)D. Hilscher : ”A Review of Variability Reduction Strategies:Intrinsic Advantages of e-Sulfuric and Single Wafer Cleaning”, at University of Arizona e-Seminar Series (2011)
- 27)大津徹, 永井達夫, D. Hilscher, C. Taft : ”実ラインでの電解硫酸装置 (グリーンサルファシード KD®) を用いたレジスト剥離処理の実証”、第 72 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (2011), p.83
- 28)M.M. Chu and J.H.Chu: *Japanese Journal of Applied Physics* 06GG16, 49, (2010)
- 29)H. Yamakawa, T. Otsu, T. Nagai, M. Uchida, N. Ikemiya, S. Kanamori : “Study on Electrolytic Generation of Peroxodisulfuric Acid and its Self-decomposition”, Vol.2 of annual meeting of JSAP(=the Japan Society of Applied Physics) (2007), p.795
- 30)T. Nagai, M. Uchida, N. Ikemiya, T. Otsu, H. Yamakawa, S. Kanamori : “Study on effects of Sulfuric Acid Concentration on Resist Removal Efficiency in SPM”, Vol.2 of annual meeting of JSAP (2007), p.791
- 31) Y. Ogawa, M. Uchida, T. Ohtsu, T. Nagai and H. Morita : ”Pt Etching Method at Low Temperature Using Electrolyzed Sulfuric Acid Solution”, *Solid State Phenomena*, Vol.219 (2015) pp.101-104
- 32)長島弘三, 富田功 : ”分析化学”, p.100 (1978), 裳華房

- 33)N. Gan, Y. Ogawa, T. Nagai, T. Masaoka, K. Wostyn, F. Sebaai, F. Holsteyns and P. W. Mertens : "Dissolution of Germanium in Sulfuric Acid Based Solutions", ECS Transactions, Vol.69, No.8 (2015), pp.277-284
- 34)S. Sioncke, D.P. Brunco, M. Meuris, O. Uwamahoro, J.V. Steenbergen, E. Vrancken, and M.M. Heyns : "Etch rate study of Germanium, GaAs, and InGaAs : a challenge in semiconductor processing", Solid State Phenomena, Vols.145-146 (2009), pp.203-206
- 35)J. Kim, J. Vittie, K. Saraswat and Y. Nishi : "Germanium Surface Cleaning with Hydrochloric Acid", 210th ECS Meeting Abstract, #1520 (2006)
- 36)B. Onsia, T. Conard, S. Gendt, M. Heyns, I. Hoflijk, P. Mertens, M. Meuris, G. Raskin, S. Sioncke, I. Teerlinck, A. Theuwis, J. Steenbergen and C. Vinckier : "A study of the Influence of Typical Wet Chemical Treatments on the germanium Wafer Surface", Solid State Phenomena, Vols.103-104 (2005), pp.19-22
- 37)T. Nagai, H. Yamakawa, M. Uchida, T. Ohtsu, N. Ikemiya and H. Morita : "Study on Resist Removal Using Electrolyzed Sulfuric Acid Solution in Comparison with SPM", Solid State Phenomena, Vol.187 (2012), pp.109-112
- 38)M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", p.468 (2012) NACE International Cebelcor.
- 39)高橋英明 : " アルミニウムアノード酸化研究のこれまでの足跡と将来への期待" , 表面技術, Vol.61, No.2 (2010), pp.116-119
- 40)寺井士郎 : "アルミニウムの陽極酸化皮膜の封孔処理", 軽金属, Vol.25, No.6 (1975), pp.229-235
- 41)中岸豊 : "アルミニウム陽極酸化皮膜の常温封孔処理について", 近畿アルミニウム表面処理研究会会誌, No.138 (1989), pp.8-17
- 42)電気化学会 : 第 6 版電気化学便覧, p.92(2013), 丸善出版
- 43)永井達夫, 山本裕都喜, 坂本幸弘 : "Al 陽極酸化への電解硫酸技術の適用", 表面技術協会第 131 回講演大会, (2015), pp.257-258
- 44)坂本幸弘, 高井学, 森巧実 : 軽金属学会第 123 回秋期大会, (2012), p. 91
- 45)M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", p.171 (2012) NACE International Cebelcor.

46)Tae-Yong Kim, Soo-Hwan Jeong : “Highly ordered anodic alumina nanotemplate with about 14 nm diameter”, Korean J. Chem. Eng., Vol.25 (2008), pp.609-611

学位論文を構成する論文

1. 題目 Dissolution of Germanium in Sulfuric Acid Based Solutions
 (硫酸を主成分とする水溶液中のゲルマニウムの溶解)
印刷公表の方法及び時期
 ECS Transactions, Vol.69, No.8 (2015), p.277～p.284
著者名 : Nobuko Gan, Yuichi Ogawa, Tatsuo Nagai, Toru Masaoka, Kurt
 Wostyn, Farid Sebaai, Frank Holsteys, Paul W. Mertens

2. 題目 Pt Etching Method At Low Temperature Using Electrolyzed
 Sulfuric Acid Solution
 (電解硫酸溶液を用いた低温での白金エッチング方法)
印刷公表の方法及び時期
 Solid State Phenomena, Vol.219 (2015), p.101～p.104
著者名 : Yuichi Ogawa, Minoru Uchida, Toru Otsu, Tatsuo Nagai, Hiroshi
 Morita

3. 題目 Study on Resist Removal Using Electrolyzed Sulfuric Acid
 Solution in Comparison with SPM
 (SPM 法と比較した電解硫酸溶液を用いたレジスト剥離に関する研究)
印刷公表の方法及び時期
 Solid State Phenomena, Vol.187 (2012), p.109～p.112
著者名 : Tatsuo Nagai, Haruyoshi Yamakawa, Minoru Uchida, Toru Ohtsu,
 Norihito Ikemiya, Hiroshi Morita

4. 題目 アルミニウム陽極酸化への電解硫酸技術の適用
印刷公表の方法及び時期
 材料の科学と工学, 掲載決定
著者名 : 永井達夫, 山本裕都喜, 坂本幸弘

5. 題目 アルミニウム陽極酸化における封孔処理への電解硫酸技術の適用

印刷公表の方法及び時期

材料の科学と工学，掲載決定

著者名：永井達夫，山本裕都喜，坂本幸弘

学位論文に係る学会発表

- 1) N. Gan, Y. Ogawa, T. Nagai, T. Masaoka, K. Wostyn, F. Sebaai, F. Holsteyns and P. W. Mertens : "Dissolution of Germanium in Sulfuric Acid Based Solutions", ECS(Electrochemical Society)2015
- 2) 永井達夫, 山本裕都喜, 坂本幸弘 : "アルマイト処理における封孔処理への電解硫酸技術の適用", 表面技術協会第 132 回講演大会(2015)
- 3) 永井達夫 : "陽極酸化によるアルマイトメンブレンの作製", 軽金属学会第 93 回シンポジウム(2015)
- 4) 永井達夫, 山本裕都喜, 坂本幸弘 : "Al 陽極酸化への電解硫酸技術の適用", 表面技術協会第 131 回講演大会(2015)
- 5) Y. Ogawa, M. Uchida, T. Ohtsu, T. Nagai and H. Morita : "Pt Etching Method at Low Temperature Using Electrolyzed Sulfuric Acid Solution", UCPSS(Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces)2014
- 6) 大津徹, 永井達夫, D. Hilscher, C. Taft : "実ラインでの電解硫酸装置 (グリーンサルファード KD®) を用いたレジスト剥離処理の実証", 第 72 回応用物理学会学術講演会(2011)
- 7) T. Nagai, H. Yamakawa, M. Uchida, T. Ohtsu, N. Ikemiya and H. Morita : "Study on Resist Removal Using Electrolyzed Sulfuric Acid Solution in Comparison with SPM", UCPSS(Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces)2010
- 8) C. Taft, D. Hilscher, S. Merritt, T. Nagai, T. Ohtsu and D. Harris : "e-Sulfuric Qualification at IBM", ISMI(International SEMATECH Manufacturing Initiative)2010

- 9)塚本和巳，大津徹，山川晴義，内田稔，永井達夫，戸塚輝成，瀬下仁：“半導体製造における電解硫酸法を用いたアッシングレスレジスト剥離”，第71回応用物理学会学術講演会(2010)
- 10)永井達夫，山川晴義，内田稔，大津徹，池宮範人：“SPM洗浄法におけるレジスト剥離能力の劣化と電解硫酸液を用いたレジスト剥離技術の実証”，電子情報通信学会(2008)
- 11)山川晴義，永井達夫，内田稔，大津徹：“電解硫酸液による枚葉処理方式でのアッシングレスレジスト剥離の検討”，第69回応用物理学会学術講演会(2008)
- 12)山川晴義，大津徹，永井達夫，内田稔，池宮範人，金森春一：“硫酸電解による過硫酸生成とその自己分解挙動”，第68回応用物理学会学術講演会(2007)
- 13)永井達夫，内田稔，池宮範人，大津徹，山川晴義，金森春一：“SPM洗浄法における硫酸濃度とレジスト剥離能力の相関”，第68回応用物理学会学術講演会(2007)
- 14)大津徹，永井達夫，山川晴義，金森春一，内田博章，高橋弘明，平下友美：“電解硫酸液を用いた300mmウエハのアッシングレスレジスト剥離の実証”，第68回応用物理学会学術講演会(2007)

謝辞

本論文を取りまとめるに当たり、終始ご指導いただき、有益なご助言、励ましを賜りました千葉工業大学大学院工学研究科坂本幸弘教授に心から感謝の意を表します。

また、ご多忙な中、貴重なご助言、ご討論していただきました千葉工業大学大学院工学研究科松井伸介教授、千葉工業大学工学部井上泰志教授、関東学院大学大学院工学研究科高井治教授、千葉工業大学大学院工学研究科小山和也准教授、千葉工業大学大学院工学研究科徳永剛准教授に深く感謝の意を表します。

なかなか論文をまとめずにいた私を強引に引っ張って下さった千葉工業大学大学院坂本幸弘教授、同大学大学院元教授山下智司工学博士に深く感謝いたします。またその発端を作って下さった東京大学増子昇名誉教授に改めて感謝いたします。

本研究は、栗田工業株式会社において実施されたものであり、研究開発成果の発表を許可していただきました同社取締役開発本部長名村生人、同社開発本部装置開発第一グループ長森田博志工学博士にお礼申し上げます。

また本研究開発を長きにわたり一緒に苦勞した同僚、同社開発本部、森田博志工学博士、内田稔氏、大津徹氏、山川晴義氏、山本裕都喜氏、ならびに装置開発第一グループの皆様、同社営業内垣茂樹氏に感謝します。

最後に、終始協力的に見守り、励ましてくれた家族に感謝します。