

(様式第27)

06A30701d

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構  
平成19年度産業技術研究助成事業  
研究成果報告書（最終）

水蒸気と水の混合噴流による  
低環境負荷洗浄装置の開発

平成20年11月

国立大学法人 静岡大学

真田 俊之

(様式第28)

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構  
産業技術研究助成事業 研究成果報告書概要 (平成19年度)

作成年月日	平成20年11月30日
プロジェクトID	06A30701d
助成研究者の機関名	国立大学法人 静岡大学
助成研究者の部署・役職	工学部機械工学科・助教
助成研究者名 研究分担者名	真田 俊之
研究開発テーマ名	水蒸気と水の混合噴流による低環境負荷洗浄装置の開発
研究期間	平成18年11月30日～平成20年11月30日
研究の目的	純水と高圧水蒸気の混合噴流のみで、化学薬品を一切使用しない洗浄方法を開発する。表面洗浄、レジスト除去のメカニズムを明らかにし、最適ノズルの設計を行う。
成果の要旨 (平成19年度分)	透明なノズルとレーザーを用いノズル内の流動構造を明らかにすることで、最適な水と蒸気の混合方法を考案した。その水供給方法である同軸タイプによる最適ノズルの試作試験を行い、旧タイプの水供給方法で見られたような噴流の片寄りを改善し、均一な噴霧を形成することに成功した。また単一の液滴が固体壁や液膜へと衝突する数値解析を行い、液膜内に発生する衝撃波や気液界面での反射による膨張波などをシミュレートしよりミクロな流動構造を明らかにすると共に洗浄機構のモデルを提案した。
成果の要旨 (平成18～19年度分)	蒸気と水の混合噴流における洗浄機構解明のため、まず噴霧の構造を詳細に調査した。その結果噴霧は液滴径が $O(10 \mu\text{m})$ 、速度が $O(100 \text{ m/s})$ 程度で構成されていることを明らかにした。また、その噴霧をフォトレジストや固体表面へ噴射することで洗浄機構の調査を行い、本手法は物理的な作用を利用した洗浄手法であることを示した。一方、蒸気と水との混合部やノズル内部の流動構造も実験や数値解析を併用することで調査し、最適な水混合手法の開発を行った。さらにマイクロスケールでの数値解析を行うことで、本洗浄手法のモデルを提案した。
研究成果外部発表、 特許等の状況	論文3件採択、国際会議5件、国内会議2件発表、 特許「対象物洗浄方法および対象物洗浄システム」 PCT/JP2007/061969 など3件出願
今後の展望	本事業では半導体分野に特化して洗浄装置の開発を行ったが、原理的にはより幅広い分野でも適用可能であるため、他の洗浄への応用を検討する。また金属等の表面改質等にも応用可能だと考える。

(注) 用紙の大きさは、日本工業規格A列4判とすること。

(様式第 2 9)

**Abstract of Technical Report of Industrial Technology Research Grant Program in FY2007**

Date of Preparation	November 30, 2008
Project ID Number	06A30701d
Name of Organization	National University Corporation Shizuoka University
Post of the Research Coordinator	Assistant Professor Department of Mechanical Engineering
Name of the Research Coordinator Names of the Member	Toshiyuki Sanada
Title of the Project	Development of a cleaning technique using spray mixed with steam and water
Duration of the Project	November 30, 2006 ~ November 30, 2008
Purpose of the Project	Utilizing spray mixed with steam and water, a new surface cleaning technique that is low environmental load is developed.
Summary of the Results (FY2007)	After observation inside a nozzle by using laser and transparent nozzle, we proposed a new method which is mixed steam and water in parallel before the nozzle inlet. By using this method, we achieved a uniform spray. In addition, we clarified that the detail structure of droplet impact at a surface by performing the computational fluid dynamics.
Summary of the Results (FY2006 – FY2007)	First, the structure of steam and water mixed spray was investigated. By spraying for a metal and photo-resist coated surface, we shows that this cleaning technique is based on the mechanical force on a surface. Second, we observed the detail structure inside a nozzle; we proposed a new method of mixing for steam and water. Finally, we investigated that the detail structure of droplet impact on solid and liquid film, and we proposed a model for this cleaning method.
Publication, Patents, etc.	Original paper : 3, International conference : 5, Domestic conference : 2, Patents application : 3.
Future Plans	Application for other fields (PC board, metal surface, for home use and so on.) Application for another purpose such as surface treatment.

(注) 用紙の大きさは、日本工業規格A列4判とすること。

- ・ プロジェクト ID 番号 06A30701d
- ・ 研究期間 平成 18 年 11 月 30 日～平成 20 年 11 月 30 日
- ・ 研究開発テーマ名 水蒸気と水の混合噴流による低環境負荷洗浄装置の開発
- ・ 助成研究者名と所属研究機関名 真田 俊之 静岡大学 (ttsanad@ipc.shizuoka.ac.jp)
- ・ 本文

## 1. はじめに

半導体製造プロセスにおいて、ウェハ表面の清浄化技術はデバイスの歩留まり、信頼性を確保する上で非常に重要である。そのため現在の ULSI 製造には、1 枚当たり 50～100 回もの洗浄が繰り返される<sup>(1)</sup>。現在一般的に使用されている洗浄方法は、1970 年に W. Kern と D. A. Puotinen によって提唱された RCA 洗浄を基に構成されている<sup>(2)</sup>。RCA 洗浄は過酸化水素水をベースとした薬液処理で、一例を示すと、SC1 (または APM) と呼ばれるパーティクルや有機物を除去する  $\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}_2$  洗浄, SC2 (または HPM) と呼ばれる金属汚染除去の  $\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2$  洗浄, SPM と呼ばれる有機物を酸化してレジスト等を除去する  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$  洗浄などからなる。しかし、この RCA 洗浄は基本的に浸漬式であるため、将来型の大型口径ウェハでは大量の薬品が必要となること、ほとんどの工程が高温下で行われるため、蒸発による薬液組成変化などの問題を有する。クロスコンタミネーションなどの報告もあり、洗浄によって汚染される可能性もある。さらにこれらの薬品は、非常に強力な酸やアルカリであり、作業環境の安全性の確保や廃棄処理方法が問題視されており、地球環境および労働環境に負荷を与えない新しい洗浄装置が求められている。そのため半導体の洗浄技術は、経済産業省の技術戦略マップにおいて、新規洗浄技術の開発を重要課題としてあげられている。また半導体の洗浄・乾燥装置の世界市場は 2004 年で 1800Million\$ (日本は 610Million\$) と巨額であり、その市場の半数を日本メーカーが獲得しているため、日本経済にとっても、半導体洗浄は今後重要な課題となる。

新規洗浄技術として、我々は水蒸気と水の混合噴流による全く新しい洗浄装置を開発している。本技術は、枚葉式でかつクロスコンタミネーションを防止するため、一台でレジスト除去からパーティクル除去までを可能とするものである。さらに本技術は、特許庁で公開されている「産業用洗浄技術」のどれと比較しても、全く異なる新しいものである。なお、通産省プロジェクト「超先端電子技術開発促進事業」の一環により NEDO で開発された 2 流体ジェット洗浄と類似しているが、本技術は、薬品を使用しないこと、蒸気を使用していること、圧力が非常に低いこと (0.2MPa 程度) 等の点で特徴的であり、環境負荷の点で優れている。本技術を使用することで、エッチング工程後のレジスト除去、副生成物であるポリマー除去、CMP 処理後の洗浄等で非常に高い洗浄能力を確認しているが、そのメカニズムは明らかでない。

本研究の目的の第一は、本技術の洗浄機構を明らかにすることにある。洗浄機構の解明は、本技術の適用範囲を明確に規定し、ノズル等の基幹システムの最適設計に必要な不可欠である。次に、蒸気と水を混合するプロセス、さらには形成される噴霧を流体力学的に調査し、より洗浄能力の高いノズルの提案を行う。洗浄機構を明らかにし、ノズル等の最適化を行うことで、それぞれの工程に応じた最適条件を明らかにし、現在の多くの洗浄技術を薬品無しの低環境負荷に変え、持続可能社会の実現に貢献を行う。

## 2. 研究開発の内容

本研究では、まず洗浄プロセス流れ場の可視化・解析、また数値的研究として基本数値解析コードの開発を行った。具体的には、**蒸気と水の混合噴流の液滴速度・液滴径の可視化**、**基本洗浄特性の把握**、**蒸気と水の混合噴流の数値シミュレーション**であった。その後、そのような噴霧を形成するメカニズムを把握するため、**蒸気と水の混合部やノズル内流動構造**、**噴霧形状の可視化**を行い、その結果を踏まえ、**最適ノズルの試作試験**を行った。またミクロスケールでの現象を詳細に解明するため**単一液滴の固体壁面および液膜への衝突過程に関する数値解析**を行い、**固体壁面等への噴射実験結果**を踏まえ最終的に**洗浄機構のモデル提案**を行った。さらには、近年問題となっている**高ドーズイオン注入レジスト剥離法の提案**を行った。そのそれぞれの結果を示し最後に今後の展望を述べる。

## 3. 研究結果および考察

### 3-1 水と蒸気の混合噴流の液滴速度・液滴径の可視化

#### 実験装置および方法

Fig.1 に本装置の概要を示す。本洗浄装置は、電気加熱により超純水から清浄な蒸気を生成し、ノズル入口部にて超純水と混合し、対象物に噴射するものである。ノズル入口での蒸気圧力  $p$  は 0.05 ~ 0.3 MPa (ゲージ圧、今後記載の無い限りゲージ圧とする) と低圧であるのが特徴である。また混入する純水の流量  $q$  は 100 ~ 500 mL/min 程度である。ノズル出口より 10mm 程度の位置にウェハを設置し洗浄を行う。なお使用したノズル直径は 3.8mm である。噴射している噴霧液滴の液滴径、速度の計測を、PDA (Phase Doppler Anemometry, TSI 社 PDPA 1-component system) を用いて行った。次に対象物表面へのダメージを把握するため、ひずみゲージを用いて噴流による荷重を評価し、比較のため空気と水の混合噴流による結果との比較を行った。Fig. 2 に荷重評価を行った装置を示す。

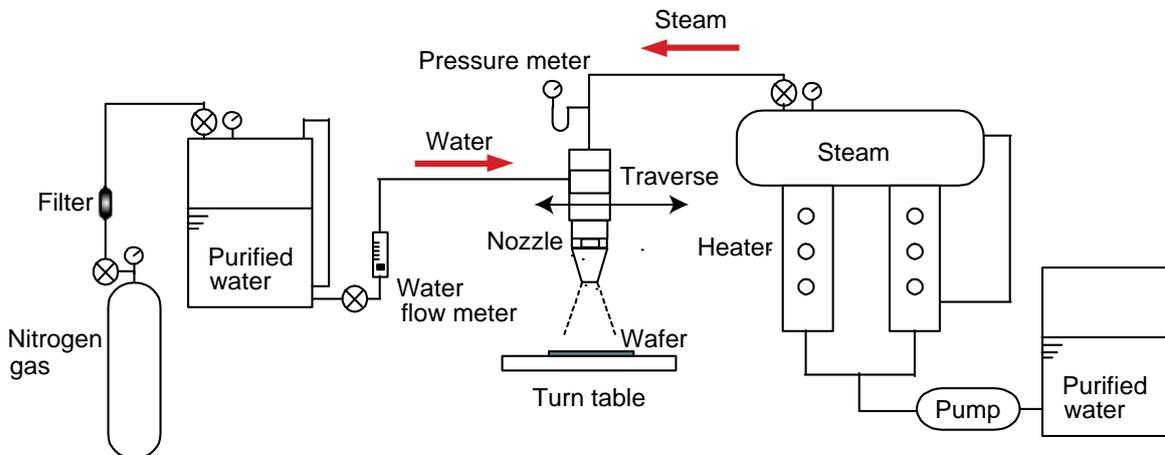


Fig.1 Schematic of experimental setup

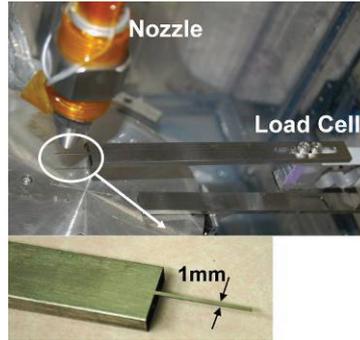


Fig.2 Pressure measurement apparatus

### 実験結果および考察

本手法で使用している噴流の液滴速度および径を PDA により計測した。なお比較のため空気と水の混合噴流についても計測を行った。測定は、 $p = 0.1 \text{ MPa}$  で、液流量を  $100 \sim 500 \text{ mL/min}$  の範囲で変化させた。結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) に示される液滴径は、 $15 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$  程度であり、液流量の増加と共に液滴径も増加する。また蒸気と水の混合噴流と、空気と水の混合噴流との間に大差はない。Fig. 3 (b) に示す液滴速度についても、蒸気と水の混合噴流、空気と水の混合噴流との間に大差は無く、水流量増加に伴い液滴速度は減少する。液滴速度は  $150 \text{ m/s} \sim 300 \text{ m/s}$  程度である。なお空気と水の混合噴流の場合には、ノズルからの距離が遠くなるにつれて液滴速度は減少したが、蒸気と水の混合噴流の場合では、ノズルからの距離  $h = 10 \text{ mm}$  において液滴速度が最大となった。蒸気と水の混合噴流は空気と水の混合噴流と比較して、洗浄力は大きく異なるにも関わらず液滴径、速度に大差無いことが、これらの実験で示された。

近年、パターンの微細化、高アスペクト化などに伴い、対象物へのダメージが問題となっている。そのため、本手法による対象物へのダメージを把握するために、噴流が対象物へ及ぼす荷重評価を行った。なお、比較のため同じ圧力および水流量の空気と水の混合噴流でも実験を行い、比較した。Fig. 4 に結果を示す。本洗浄装置で用いる噴流は低圧であるために非常に小さな荷重しか加わらないこと、また蒸気と水の混合噴流と空気と水の混合噴流とでは結果に有意な差が生じないこと、さらに、水を付加しても最大でも 15% 程度しか荷重は増加せず、多くの場合荷重が減少することが Fig. 4 よりわかる。本洗浄装置で用いる圧力は従来型の 2 流体ジェットに比べて非常に低いため、以上の実験結果より対象物へ与えるダメージは軽減できることがわかる。

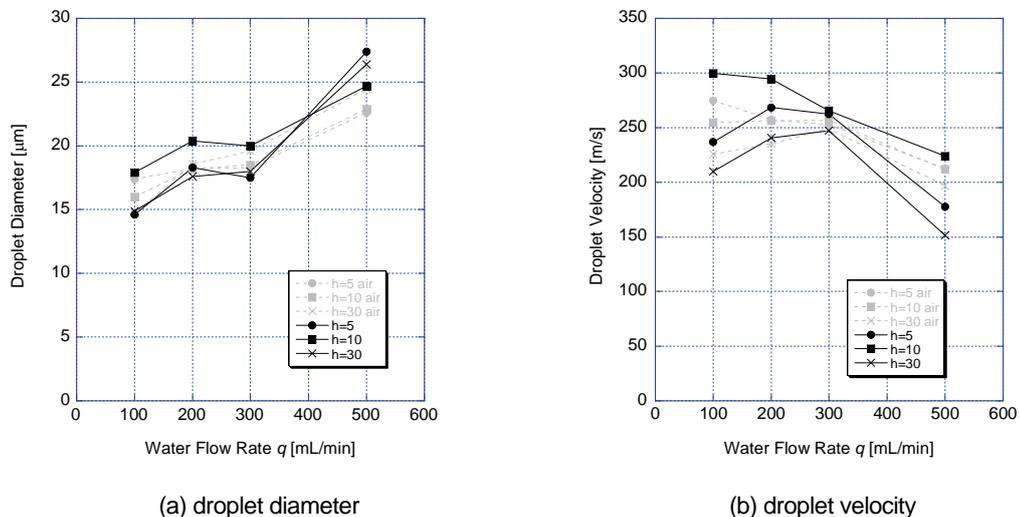


Fig.3 Droplet diameter and velocity ( $p = 0.1 \text{ MPa}$ )

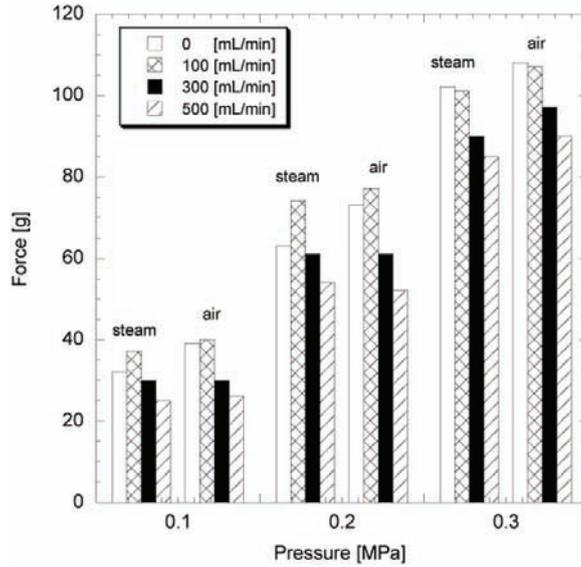


Fig.4 Load by mixture

### 3-2 基本洗浄特性の把握

#### 実験装置および方法

洗浄装置としての基本性能について検討した。清浄な蒸気を生成するため、蒸気発生機の改良を行い、金属汚染の程度を ICP 質量分析装置 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) を用いて調査した。蒸気の清浄度を確認するため、洗浄済みのシリコンウェハに対して、本技術を用いて処理した前後のパーティクル汚染の程度をパーティクルカウンタ (KLA-Tencor SP1) を用いて評価した。最後に洗浄性能の評価を行った。洗浄力の指標として、パーティクル除去性能 (PRF: Particle Removal Efficiency) を用いた。

#### 実験結果および考察

まず洗浄装置の清浄度について述べる。現状で市販されている蒸気発生装置は各種の金属が使用されており、金属汚染の可能性があるため半導体産業には直接利用できない。そのため、本洗浄装置ではテフロン等の非金属材料や各種コーティングを利用することで金属汚染の危険性の低下を図った。通常の蒸気発生機で超純水から生成した蒸気 (before) と本装置で生成した蒸気 (after) をそれぞれ金属元素分析した結果を Table 1 に示す。表に示すように、計測機器の測定精度内で、極微量の金属しか検出できず、本手法による金属汚染の可能性は低いことが示された。次に、洗浄済みのシリコンウェハに対し、本手法を用いて洗浄を行い、洗浄前後のパーティクル数について検討を行った。洗浄前後の表面 (洗浄面) および裏面のパーティクル数について Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) に示す表面においては、洗浄によるパーティクル数の増加は認められない。さらに、洗浄機能があるために、パーティクル数が 40%程度減少している。以上のことから蒸気による汚染は無いことが示された。なお Fig. 5 (b) に示す、洗浄を行っていない裏面においては、洗浄後にパーティクル数の増加が観察された。

次に、洗浄性能について述べる。まず、様々な粒子径を持つラテックスパーティクルをウェハに塗布し、その洗浄効果を評価した。なお蒸気圧力、水流量はそれぞれ  $p = 0.2$  MPa,  $q = 300$  mL/min と設定した。各粒子径における粒子除去率の違いを Fig. 6 に示す。パーティクル径が 130nm 以上であれば、いずれも 95%以上の高い粒子除去性能を示す。一方、100nm 程度のパー

ティクルでは 60%程度の除去率となる。そのためこの 100nm スケールのパーティクルに対し、洗浄時間を増加させその影響を調べた。その結果を Fig. 7 に示す。図に示すように、洗浄時間を増加させることでパーティクル除去率が増加することがわかる。以上のように本手法は 100nm スケールのパーティクルも除去できる性能を有することがわかった。

Table 1 Metal contamination of steam generator

Element	Before	After
Fe	$2.1 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Cr	$2.5 \times 10^{+10}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Ni	$1.5 \times 10^{+10}$	$< 4.0 \times 10^{+09}$
Cu	$8.0 \times 10^{+09}$	$< 3.0 \times 10^{+09}$
Na	$3.9 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
K	$1.9 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Ca	$1.1 \times 10^{+12}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Mg	$1.3 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Zn	$9.2 \times 10^{+10}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$
Al	$4.6 \times 10^{+11}$	$< 6.0 \times 10^{+09}$
Ti	$2.6 \times 10^{+11}$	$< 2.0 \times 10^{+09}$

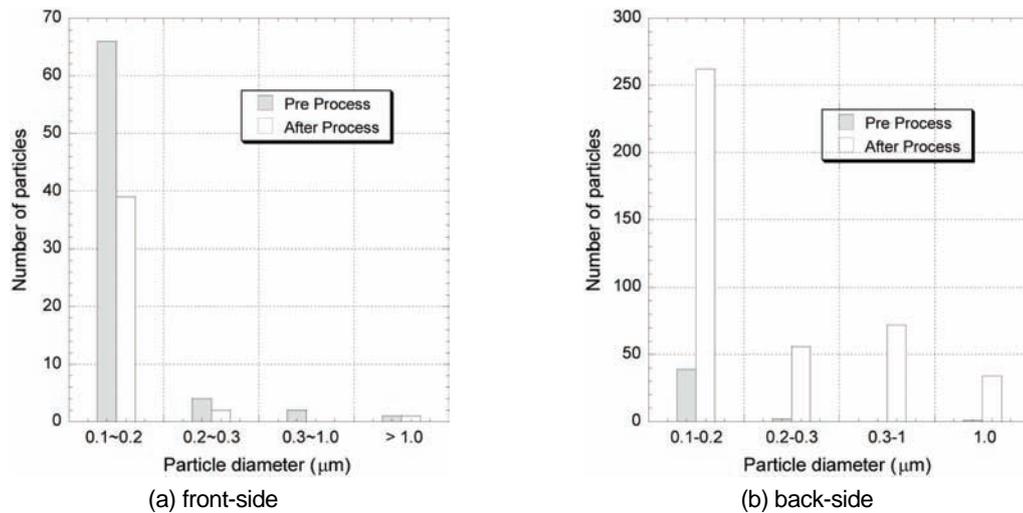


Fig.5 Particle number distribution

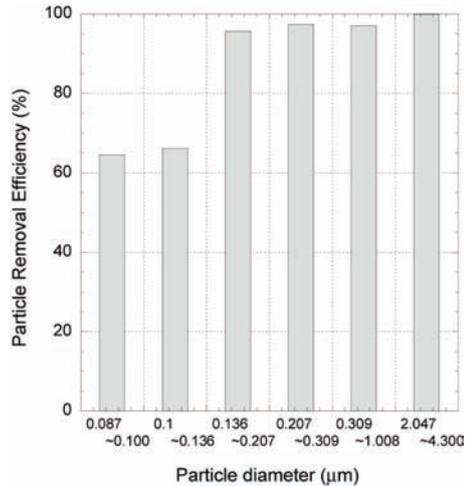


Fig.6 Particle removal efficiency

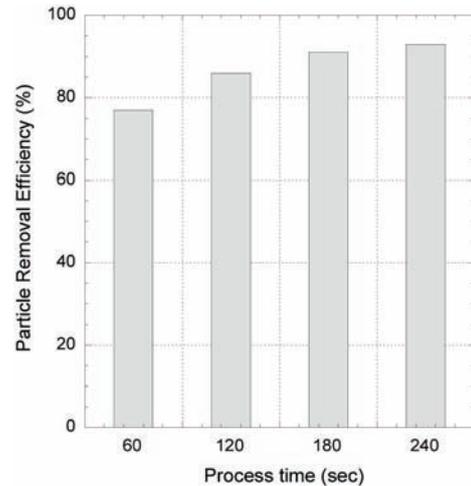


Fig.7 Effects of process time on PRE

### 3-3 蒸気と水の混合噴流の数値シミュレーション

#### 計算方法

FLUENT を用いて最適ノズルを設計するための基礎的な検討を行った。モデルとなる蒸気ノズルの計算グリットは Gambit を用いて作成する。作成した計算グリットを Fig. 8 に示す。その計算グリットを用いて Fluent で数値解析をする。解析は、空気のみ、蒸気のみの場合に加えて、水を混合させた場合について行った。解析条件についてはノズル入口境界圧力を 0.2 MPa (絶対圧)、入口温度 393 K、出口圧力 0.1013 MPa、出口温度 288.16 K とする。計算は、初めにノズル入口境界圧力を 0.11 MPa に設定し、計算が収束するごとに 0.01 MPa ずつノズル入口境界圧力を上昇させていき、最終的に 0.2 MPa まで到達させる。この計算条件は実験によって計測した値である。なお本数値シミュレーションでは、蒸気の凝縮は考慮していない。

#### 計算結果および考察

まず、空気流の解析結果を Fig. 9 に示す。解析結果には速度分布、ノズル部の拡大図を示している。ノズルのスロート部（のど部）で急激に速度が上昇し、同時に、圧力は 0.12 MPa まで減圧され、温度も急激に下降する。さらに、このノズルの形状はスロート部からノズル出口にかけて徐々に内径が広がるディフューザ型の形状となっている。そのため、圧縮性を考慮したこの空気流れは、スロート部を越えると流速が音速を超えてさらに加速していく。そして、ノズル出口の手前 7 mm のあたりで流速は最大 517 m/s まで加速され、その直後に 390 m/s まで急激に減速されているのがわかる。また、圧力の変化も、流速が最大に達するのと同時に、0.048 MPa まで減圧され、その直後に 0.09 MPa まで圧力は上昇する。この急激な圧力変動のため、ノズル内部には圧力波らしきものが形成される。その後、速度は徐々に減少、圧力は少しずつ上昇していき、ノズル出口から大気に噴出される。大気中に噴出された後、速度分布については、円錐状の流速の速い域から、放射状の流速の遅い域へと変化していく。

次に、蒸気みの解析結果を図 Fig. 10 に示す。空気流の解析結果の場合と同様に、スロート部において水蒸気の速度は急激に上昇し、圧力は 0.125 MPa まで減圧され、温度も下降する。水蒸気の流速はノズル出口の手前 5.7 mm まで音速を超えて加速していき、最大 655 m/s にも達す

る. このことから, 最も流れが加速される場所において, 水蒸気流れのほうが空気流れよりも速いことがわかる. その直後に, 水蒸気流れも  $473 \text{ m/s}$  まで減速される. それに伴い, 圧力の変化も, 流速が最大に達するのと同時に,  $0.051 \text{ MPa}$  まで減圧され, その直後に  $0.097 \text{ MPa}$  まで圧力は上昇する. その結果, 空気流れのときと同様に, ノズル内部に圧力波らしきものが形成される.

最後に, 高温水蒸気と純水液滴の混合流のモデルについて述べる. Fig. 11 は高温水蒸気に三種類の径の純水液滴を流したときの速度変化の図を示しており, 比較対象として高温空気に三種類の径の純水液滴を流したときの速度変化を Fig. 12 に示している. 液滴の解析の初期条件としては, 初期位置はノズルの中心軸上でノズル出口から  $50 \text{ mm}$  手前であり, 初期速度は  $0 \text{ m/s}$ , 液滴径はそれぞれ  $5 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$  とした. 液滴はその径にかかわらずスロート部を過ぎると連続相の速度変化に伴って速度を急激に上げる. そして, 液滴径が小さい, つまり, 質量が小さいほど加速度は大きいことがわかる. その後, それぞれの径を持つ液滴は連続相の速度とほぼ等しくなるまで速度を上昇させ, その速度をピークにして, 今度は減速をしていく. また, 減速の傾向についても, 液滴径が小さいほど減速の勾配は大きくなっていることがわかる. その結果, 液滴径が  $5 \mu\text{m}$  の場合には, すでにノズル内部で減速を開始しているのに対し,  $10 \mu\text{m}$  以上場合はノズルから噴出後も加速し続けている. そのため, 最終的には, ノズル出口から  $100 \text{ mm}$  の位置では液滴径別の速度の順位が完全に逆転しており, 液滴径が  $20 \mu\text{m}$  のときの速度は  $135 \text{ m/s}$  を示している. このことは比較対象である Fig. 12 についても同様のことが言えるが, 空気流の方は水蒸気流に比べて連続相の速度の最大値が小さいため, 液滴の速度の最大値にも同様の影響が見られる.

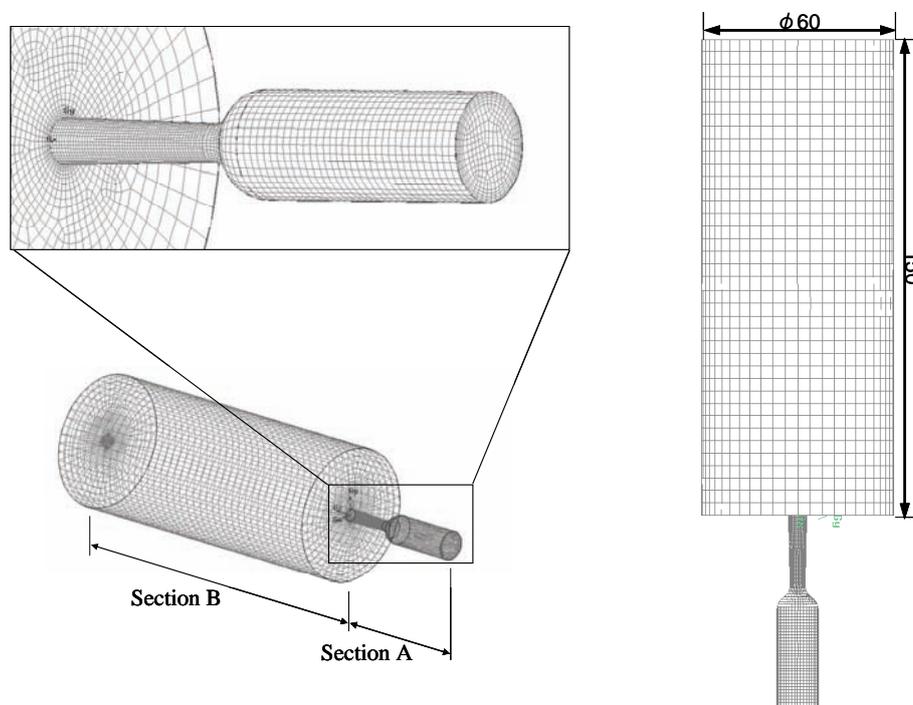
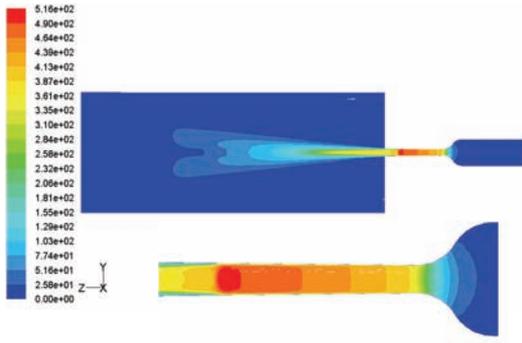
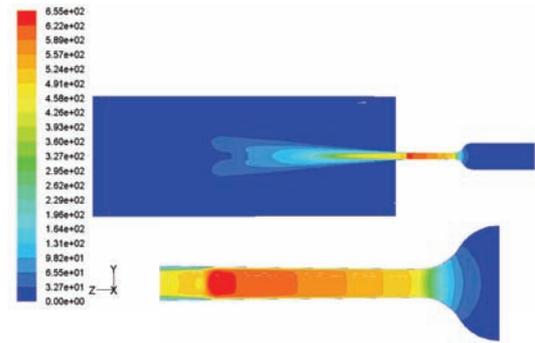


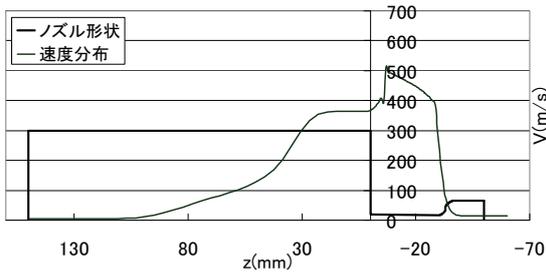
Fig.8 Computational grid



(a) velocity distribution

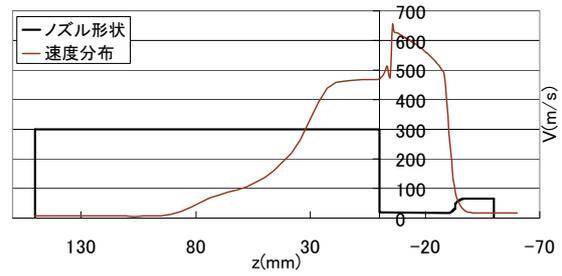


(a) velocity distribution



(b) velocity change

Fig.9 Calculation result (air)



(b) velocity change

Fig.10 Calculation result (steam)

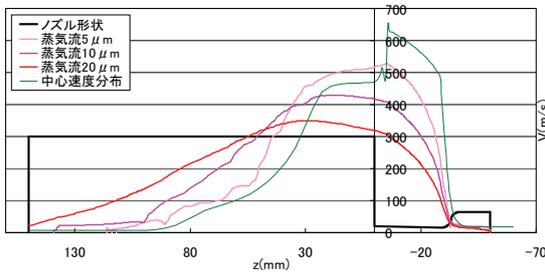


Fig.11 Droplet velocity (steam)

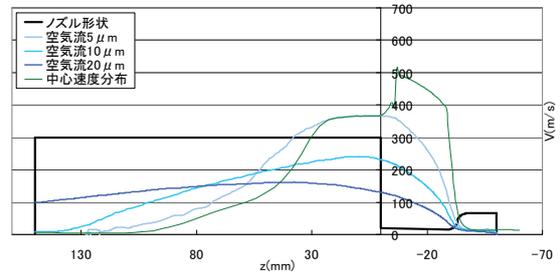


Fig.12 Droplet velocity (air)

### 3-4 蒸気と水の混合部やノズル内流動構造、噴霧形状の可視化

#### 実験装置および方法

蒸気と水を混合するプロセスは、既存ではあまり見ることでできないプロセスである。そのため、最適なノズル設計のために3-1で測定された高速微細液滴がどのように形成されるのか詳細に調査する。蒸気水混合部およびノズル内の流動を石英によって製作された可視化ノズル (Fig. 13) を用い、バックライト法およびレーザーシートを用いることで可視化した。可視化ノズルは、混合部およびノズル内部を可視化する目的で2種類製作した。レーザーシートはノズル内を観察できるように、光学系を組み合わせ600 $\mu\text{m}$ 程度の厚さとした (Fig. 14)。また、瞬時の噴霧形状は超高速度カメラを用いて可視化を行った。

### 実験結果および考察

まず蒸気と水の混合部について述べる. ここでまず明らかにしたいのは, **3-1**で測定された高速微細液滴がどこで形成されているかである. Fig. 15 に蒸気と水の混合部の内部流動を可視化した結果を示す. 図では, 左から水を供給し, 上部から蒸気を供給している. 左から供給する水流量が, それぞれ, 0, 100, 300 mL/min の結果を示している. まず Fig. 15 (a)に示される水流量がゼロの場合においては, 蒸気配管壁に薄く液膜が観察される. これは, 蒸気配管は大気圧の常温下に設置されているため, 蒸気が管壁面で凝縮したものと考えられる. また流量が比較的大きいため, 管壁面のみに液膜が存在する環状流の流動様相を示す. 水を加えた Fig. 15 (b)および(c)においても, 水供給部では液滴は形成しておらず, 水を加えることによって, その液膜厚さが変化すること, および乱れの増加が観察される. 以上の観察より, 水供給部では微粒化は無く, 液膜のみが存在することが明らかになった. 次に可視化ノズルを用いたノズル出口での観察結果の一例を Fig. 16 に示す. 図に示すように, ノズル内にも Fig. 15 と同様にノズル壁面に液膜が形成されており, その液膜が出口で微細化されている様子が観察される.

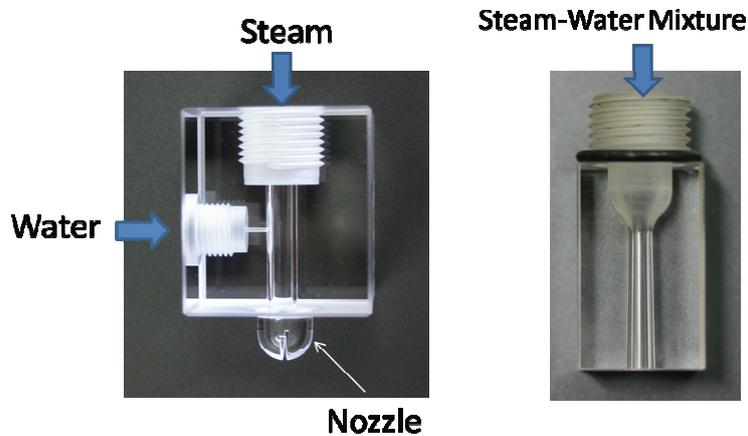


Fig.13 Transparent nozzle (left: for observation at mixing point, right: for observation inside the nozzle)

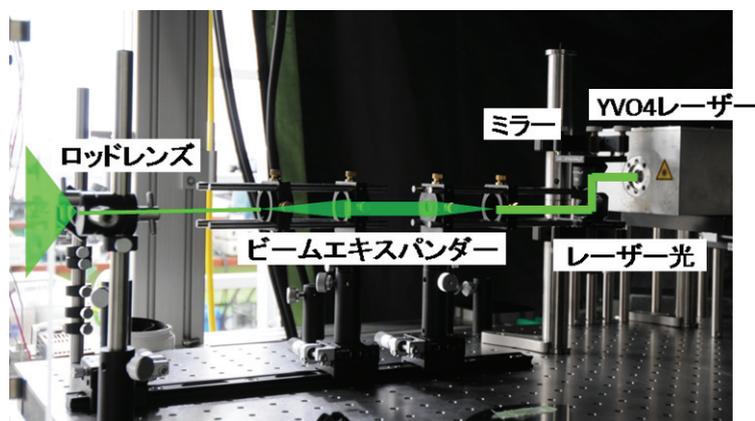


Fig.14 Optical system for a laser sheet

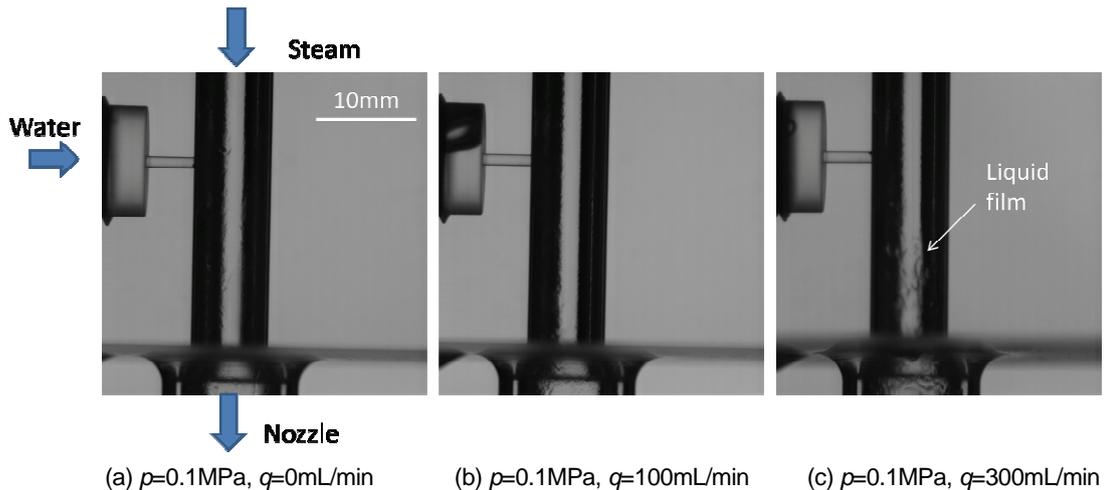


Fig.15 Flow structure at the mixing point between steam and water

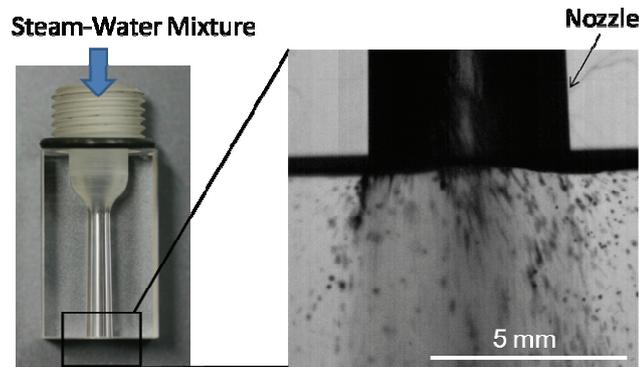


Fig.16 Nozzle outlet

次にレーザーシートによって可視化したノズル内部の流動構造を示す。Fig. 17 に、ノズル内部をレーザーシートによって可視化した結果を示す。左から供給する水流量が、それぞれ、100, 200 および 300 mL/min の結果を示している。レーザーシートによって散乱された光を計測しているため、白い部分が水に対応する。水流量が比較的少ない場合にはノズル周囲のみに液膜が観察される。これは Fig. 15 で示した、水と蒸気の混合部と同様に管壁に液膜が形成されている状態だと推測される。一方、水流量が増加するにつれて、管壁のみならず中央部にも白い部分が形成されていることがわかる。これは微細化された液滴だと考える。スロート部の下流において全体的に広がっていることから、ラバールノズル内のスロート部下流での断面積の広がりによって液滴が形成されたものと考えられる。以上のように、水流量を増加させた場合、ノズル出口だけでなく、スロート部においても液滴が形成されることが観察された。このように形成された噴霧がどのような形状をしているかを次に議論する。

露光時間を 250ns として高速度カメラで観察した噴霧形状を Fig. 18 に示す。図の上段は水流量が 100 mL/min、下段は 300 mL/min の場合で左から右に圧力が増加している。水流量が少ない 100 mL/min の場合 (Fig. 18 (a)~(c))、比較的均一な液滴が形成されているが、圧力の増加と共に噴霧に片寄りが見られる。これは、これまでの内部流動観察結果から以下のように予想される。まず、水流量の増加により管壁面での液膜が厚くなる、また液は管の片側より流入させているため液膜に片寄りができ、その液膜がノズル出口やスロート部で微細化されるため、結果として噴霧

に片寄りが見られたと予想する。また水流量の多い 300 mL/min の場合 (Fig. 18 (d)~(f)), 先ほど観察されたような片寄りは無くなるが、一方でノズル先端に液膜が形成されること、またこの液膜が気流によって微細化され、噴流の周囲に比較的径の大きな液滴群が形成されることがわかる。一般的に、噴霧の片寄りは洗浄面積の減少、また余分な飛散液滴はウォーターマーク等の原因になり得るため、それを解消すべく新しいノズルの試作を行った。

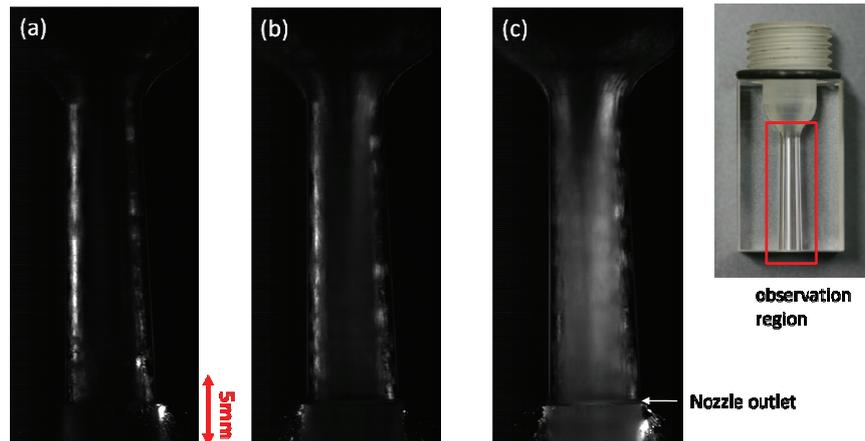


Fig.17 Flow structure inside a nozzle ( $p=0.1\text{MPa}$ , (a)  $q=100\text{mL/min}$ , (b)  $q=200\text{mL/min}$ , (c)  $q=300\text{mL/min}$ )

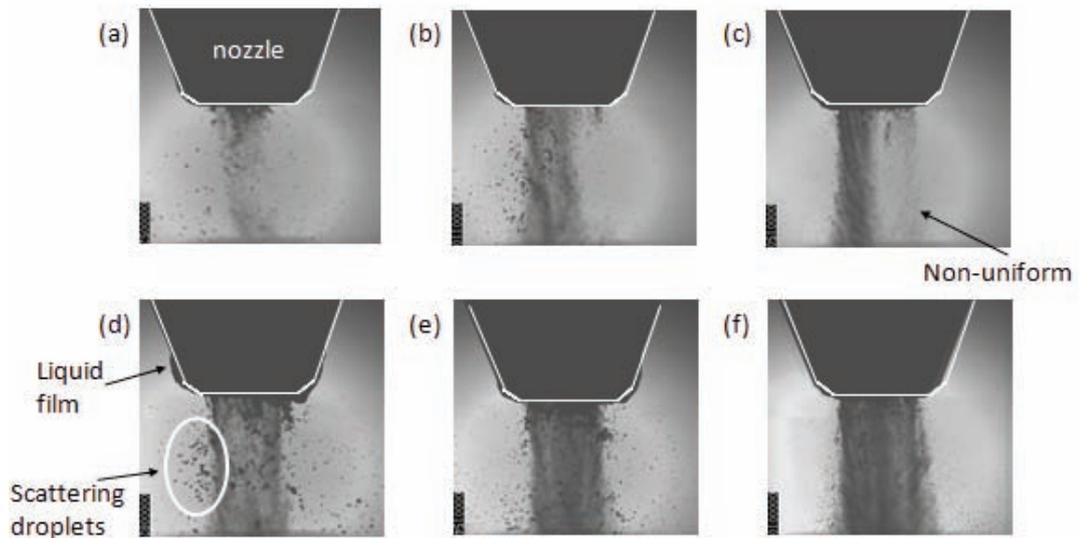


Fig.18 Close up of a spray observed just outside a nozzle ((a)  $p=0.05\text{MPa}$ ,  $q=100\text{mL/min}$ , (b)  $p=0.1\text{MPa}$ ,  $q=100\text{mL/min}$ , (c)  $p=0.2\text{MPa}$ ,  $q=100\text{mL/min}$ , (d)  $p=0.05\text{MPa}$ ,  $q=300\text{mL/min}$ , (e)  $p=0.1\text{MPa}$ ,  $q=300\text{mL/min}$ , (f)  $p=0.2\text{MPa}$ ,  $q=300\text{mL/min}$ )

### 3-5 最適ノズルの試作試験

#### 実験装置および方法

数値解析結果を踏まえより高速で均一な液滴を形成するためには、液滴をノズル出口ではなくより上流で形成し、十分加速させることが重要となる。また実験結果より、管壁面においての水の混合では混合部にて液滴は形成されず液膜を増加させる効果があること、また噴霧に片寄りを有すことなどが明らかとなった。そのため、配管内に新たな水混合部を設置して、蒸気の流れと水を混合する方向を等しくした同軸の混合部を試作し試験を行った。同軸タイプのノズルの概念図を Fig. 19 に示す。実験は前節と同様にノズル内部流動はレーザーシートを用いて、また噴霧構造は超高速カメラを用いて観察した。また、水の注入部とノズル内構造との相対位置との関連 (Fig. 18 (b)における  $l$  の影響) も調査した。

#### 実験結果および考察

まず同軸タイプのノズルによって、どの程度噴霧形状が改善されたかを示す。Fig. 20 に同軸タイプのノズルを用いて生成した噴霧の高速撮影結果を示す。ここでは水注入部の長さ  $l$  を変化させた場合の結果を示しており、Fig. 20 (a) が最も  $l$  が長く (水注入管の長さが短い)、(d) が最も短い (水注入管出口が長く、水流入口がノズル先端に近い) 場合の結果となる。なおこの撮影も Fig. 18 と同様に露光時間 250ns としている。この図の撮影条件である  $p=0.1\text{MPa}$ ,  $q=300\text{mL/min}$  では、従来のノズルを使用すると噴霧の片寄りやノズル先端に液膜が形成されることが Fig. 18 で示されたが、同軸のノズルを用いることにより、 $l$  に関係無く噴霧の片影りは解消されていることがわかる。このことより、Fig. 18 で示された噴霧の片影りは水の注入方法が原因であることが明らかにされた。次に、ノズル先端に形成される液膜だが、 $l$  が十分に長い場合 (Fig. 20 (a))、Fig. 18 と同様にノズル先端に液膜が形成された。これは、水の混合部が比較的上流だったため、蒸気流と混合され環状流を形成したため、もしくはスロート部において液滴が壁面に衝突することで液膜厚さを増加させたためと考える。一方適度な  $l$  を有する Fig. 20 (b) では、ノズル先端に液膜を形成する事もなく、また Fig. 18 で見られた周囲に飛散する液滴も無しに理想的な噴霧を形成することができた。さらに  $l$  を短くした Fig. 20 (c) では再度飛散する液滴が形成され、ノズル出口まで  $l$  を小さくした Fig. 20 (d) においては、管から注入された液柱がそのまま微細化されたような噴霧形状となり、噴霧速度の低下や噴霧面積の減少が観察された。

Fig. 21 に同軸タイプの混合部を使用した際のノズル内部流動観察結果を示す。Fig. 17 と比較すると流動構造の違いは明らかである。水注入部を出た水はすぐに微細化され、ノズル内に均一に分布していることがわかる。このような微細化によって Fig. 20 (b) で示したような均一な噴霧が実現されたものと考えられる。

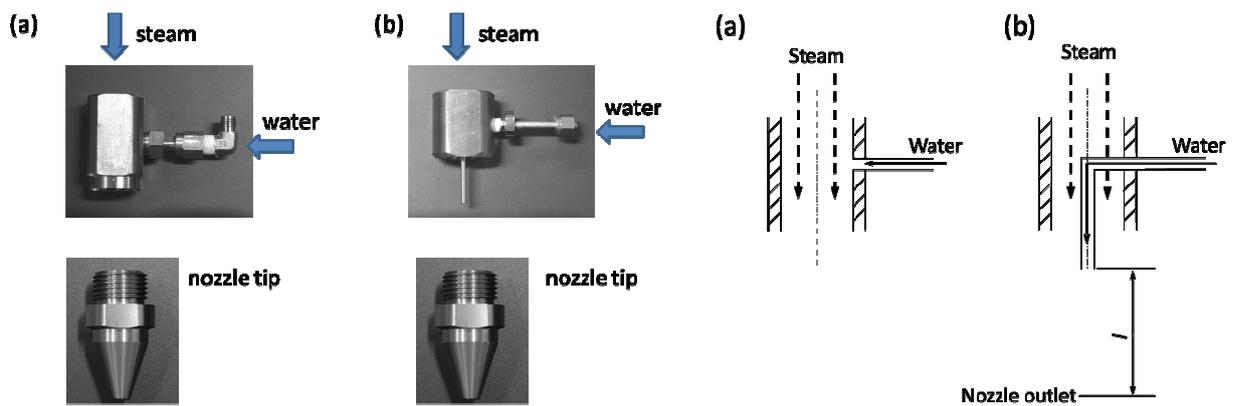


Fig.19 Photographs and schematic of a new mixing method ((a) the direction of water inlet is orthogonal to a steam flow, (b) the direction of water inlet is co-axial for a steam flow)

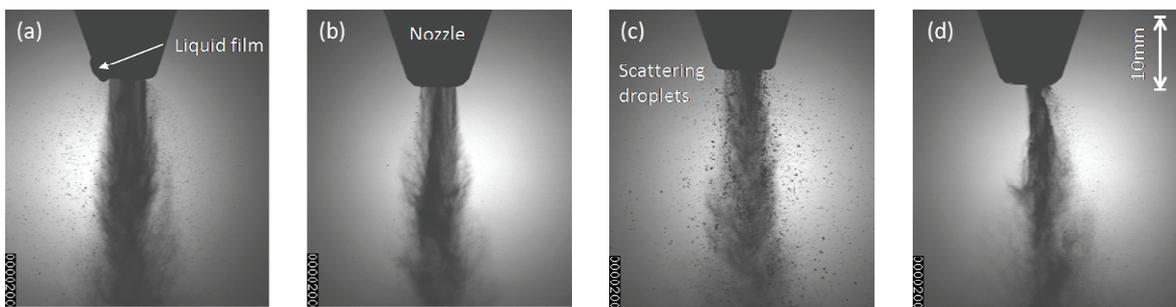


Fig.20 Spray shape generated by a co-axial type of nozzle (the length of water inlet tube  $l = (a) > (b) > (c) > (d)$ ,  $p=0.1\text{MPa}$ ,  $q=300\text{mL/min}$ )

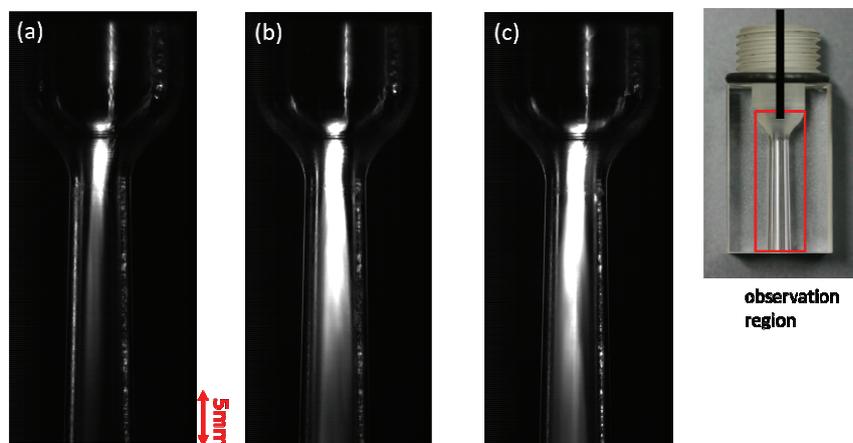


Fig.21 Flow structure inside a nozzle with a co-axial mixing method ( $p=0.1\text{MPa}$ , (a)  $q=100\text{mL/min}$ , (b)  $q=200\text{mL/min}$ , (c)  $q=300\text{mL/min}$ )

### 3-6 固体壁面等への噴射実験

#### 実験装置および方法

洗浄機構解明のため、蒸気と水の混合噴流を壁面へと噴射させ、その後の表面を観察した。まず、フォトレジスト膜が剥離する様子を高速度カメラにより観察した。実際の基板上での剥離観察は非常に困難なため、石英板 ( $\text{SiO}_2$ ) の上にフォトレジストを塗布し、背面より撮影を行った。実験の概要を Fig. 22 に示す。次に、定量的にその物理力を把握するため、噴霧を一定時間 (10min) 様々な固体壁面へと噴射した。空気と水の混合噴流と、蒸気と水の混合噴流を比較した際に、2-1で示したように液滴の速度・径はほぼ等しく、違いは温度および成分である。すなわち、蒸気と水の混合噴流の場合、一成分の二相流であるが、空気と水の混合噴流では二成分 (空気, 水) の二相流である。これらの違いが噴射させた対象物へ与える影響を調査した。ここではアルミの試験片 (A5052) に噴射した結果を示す。さらに、蒸気、空気および水を、高温空気や温水に変更した場合の結果についても示す。

#### 実験結果および考察

一般的にフォトレジストのような有機物を剥離する際には、硫酸や過酸化水素水のような酸やプラズマを用いて化学的に分解するため、膜は徐々に分解され薄くなる。一方機械的作用を用いる場合には、除去時間は短く、ある程度の固まりで除去されるはずである。本洗浄手法が化学的作用を用いているのか、それとも機械的作用なのかを明らかにするため、フォトレジスト膜の剥離観察を行った。蒸気と水の混合噴流でフォトレジストが剥離する際の様子を高速度観察した結果を Fig. 23 に示す。このとき条件を  $p=0.1 \text{ MPa}$ ,  $q=300 \text{ mL/min}$  と設定した。噴流が照射されたレジストにおいて数箇所が剥離し、その後、その領域が広がりながら剥離していく様子が観察された。その剥離はレジストの厚さ単位で起こり、また噴流がウェハに噴射されてから短時間でレジストの剥離にいたった。以上のことより、本洗浄装置では物理力を主体として洗浄を行うものであると考えられる。

次に、本洗浄装置の物理力を定量的に調査するため、金属の試験片へと一定時間噴射した結果を示す。Fig. 24 は、アルミニウム (A5052) の試験片に 10 分間、 $p=0.2 \text{ MPa}$ ,  $q=300 \text{ mL/min}$  の条件下で噴射したものである。なお比較のために、同条件の空気と水の混合噴流を噴射した結果も示す。写真は AFM による微分画像を示している。また Fig. 24 における実際の表面の粗さを Fig. 25 に示す。3-1で測定されたように、液滴の速度と径の分布は、蒸気と水および空気と水の混合噴流を比較しても大差無い。しかし、蒸気と水の混合噴流は、空気と水の混合噴流に比べて、非常に大きな凹凸を表面に形成することがわかった。またその粗さは空気の場合にくらべて 10 倍程度と非常に大きい。このように、蒸気と水の混合噴流を使用することで金属表面に非常に大きな物理力を得ることが明らかとされた。さらに、温度の影響を調査するため、高温空気や温度の異なる水を混合して噴射した結果を Fig. 26 に示す。図に示すように、温度が上昇するにつれて表面の粗さも増加している。以上のことより、液体の温度も重要な要因であることが明らかにされた。

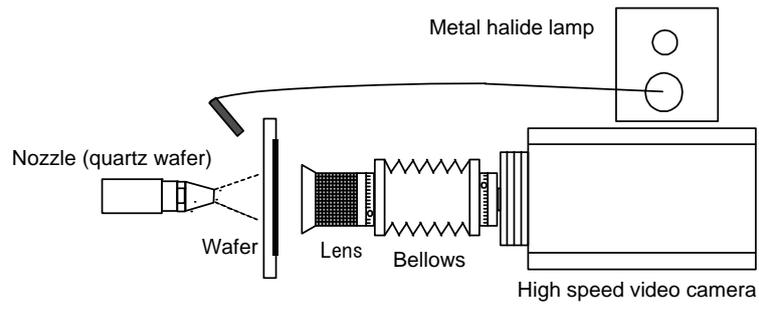


Fig.22 Schematic of visualization method

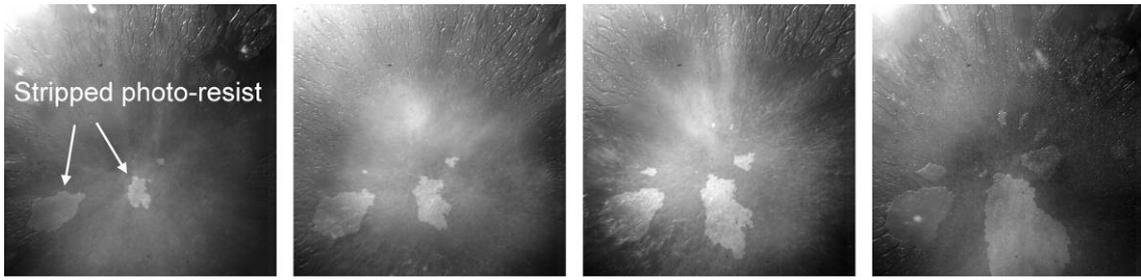
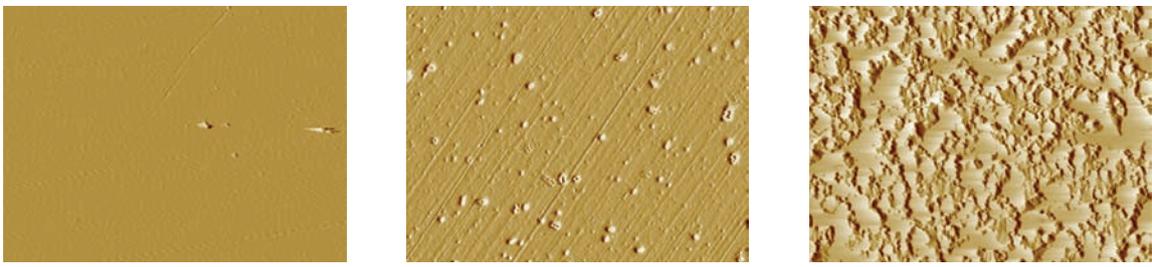


Fig.23 Visualization of resist stripping process



(a) initial surface (b) air-water mixed spray (c) steam-water mixed spray

Fig.24 AFM differential image of aluminum surface (A5052, 10min,  $p=0.2\text{MPa}$ ,  $q=300\text{mL/min}$ ,  $h=10\text{mm}$ )

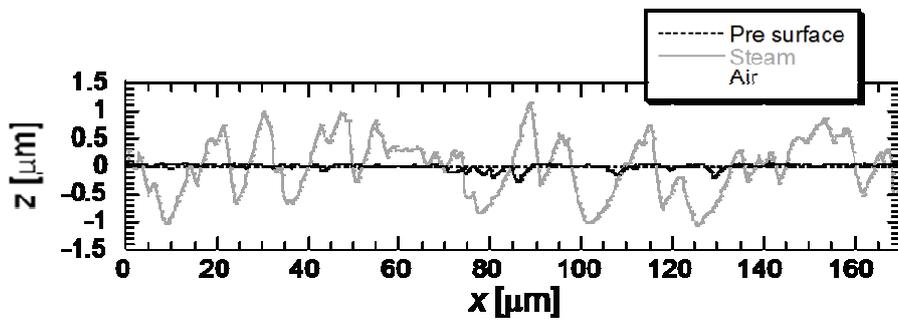


Fig.25 Surface roughness (A5052, 10min,  $p=0.2\text{MPa}$ ,  $q=300\text{mL/min}$ ,  $h=10\text{mm}$ )

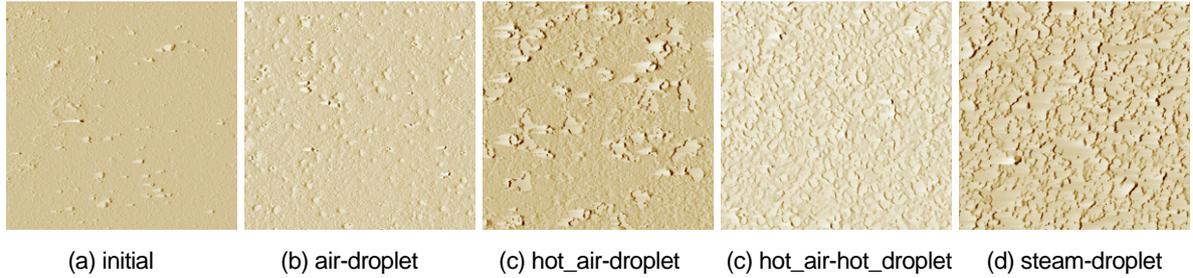


Fig.26 Effects of temperature (A5052, 10min,  $p=0.2\text{MPa}$ ,  $q=300\text{mL/min}$ ,  $h=10\text{mm}$ , AFM differential image)

### 3-7 単一液滴の固体壁面および液膜への衝突過程に関する数値解析

#### 計算方法

これまで示されたように、本洗浄技術においては、 $O(10\ \mu\text{m})$ 、速度が $O(100\ \text{m/s})$ の液滴衝突を利用している。個々の液滴の衝突解析は、そのスケールさゆえに実験が困難である。そのため本研究においては、数値解析を利用しより詳細な構造を調査した。以下使用した数値解析手法を述べる。本計算では、高速な微細液滴が固体壁面および液膜に衝突した数値解析を行った。

高速で衝突する液滴の圧縮性流れ場を、平面二次元 Euler 方程式を解くことにより求める。基礎方程式としては、以下を用いる<sup>(3)</sup>。

$$\mathbf{q}_t + \mathbf{f}(\mathbf{q})_x + \mathbf{g}(\mathbf{q})_y = 0 \quad (1)$$

なお、 $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{g}$  は以下のように定義される。

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= (\rho, \rho u, \rho v, E)^T \\ \mathbf{f}(\mathbf{q}) &= \mathbf{q}u + (0, P, 0, Pu)^T \\ \mathbf{g}(\mathbf{q}) &= \mathbf{q}v + (0, 0, P, Pv)^T \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $\rho$ ,  $P$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $E$  はそれぞれ密度、圧力、 $x$  方向速度、 $y$  方向速度、全エネルギーである。また、気相と液相の両相ともに、状態方程式として stiffened gas 状態方程式を用いた<sup>(3)</sup>。

$$P = (\gamma - 1) \left[ E - \frac{1}{2} \rho (u^2 + v^2) \right] - \gamma \Pi \quad (3)$$

液相の場合には  $\gamma=5.0$ ,  $\Pi=6.13 \times 10^8\ \text{Pa}$  を、気相の場合には  $\gamma=1.4$ ,  $\Pi=0\ \text{Pa}$  とする<sup>(3)</sup>。気相の場合には、理想気体（二原子分子）の状態方程式と一致する。Euler 方程式の解法には、時間発展に 3rd-order TVD Runge-Kutta スキーム<sup>(4)</sup>を、対流項の計算に 3rd-order ENO-LLF スキーム<sup>(5)</sup>を用いる。気液二相流の界面の位置を捕獲するために、Level Set 法<sup>(6)</sup>を用い、界面での分散誤差および散逸誤差の両方を取り除くために Ghost Fluid 法<sup>(7)</sup>を用いる。液滴径  $d$  は  $10\ \mu\text{m}$ 、計算格子サイズ  $\Delta x$  は  $0.126\ \mu\text{m}$  とし、 $256 \times 256$  の計算格子を用いる。Courant 数は  $0.5$  とする。

#### 計算結果および考察

本研究では、液滴が速度  $200\ \text{m/s}$  で固体表面に衝突する場合の流れ場の計算を行った。固体表面へ衝突することにより圧縮圧力波が発生し、液滴内部を圧力波が伝播する。Fig. 27 に液滴内部の密度および圧力分布の時間変化を示す。液滴と固体表面との衝突面で発生した圧縮波は上方および側方へと伝播し、まず側方に到達する。水の音響インピーダンスは気体に比較して非常に大きいいため、圧縮波は気液界面で膨張波として反射し、ほとんど透過しない。図に、気液界面へと

到達した圧縮波が膨張波として反射している (Fig. 27 (b)-(c)) 様子が示されている。気液界面で反射した膨張波は液滴中心部へと伝播するとともに、気液界面上で圧縮波を追いかけるように伝播する。圧縮波が液滴頭頂部に到達した後 (Fig. 27 (d)-(e)), 膨張波の収束が液滴頭頂部下側で見られる (Fig. 27 (f))。膨張波は収縮の後、広がりながら下方へと伝播し、固体表面に衝突する (Fig. 27 (g)-(i))。下方へ伝播する膨張波の後方には圧縮波が形成され、固体表面での反射の後強められ、液滴内部を上方へ再度伝播し (Fig. 27 (j)-(k)), 側方には再度膨張波の形成が見られる (Fig. 27 (l))。液滴衝突時に液滴内部での発生圧力が最大となり、Fig. 27 で、固体表面に最も近い高さ  $0.06 \mu\text{m}$  の位置で観察された最大圧力の大きさは約  $0.352\text{GPa}$  である。式(3)より得られる音速  $C_0 = 1.75 \times 10^3 \text{ m/s}$  を用いて、理論式  $P = \rho_0 C_0 V_0$  により得られる衝突圧力は  $0.35\text{GPa}$  であり、本計算結果により得られる衝突圧力は理論式と良く一致していることがわかる。液滴内部で張力が最大となるのは、膨張波が収束する場所であり、Fig. 27 では固体表面から  $6.63 \mu\text{m}$  の高さで観察された。この場所は Brundon & Camus (1970) の実験結果<sup>(8)</sup>に示された液滴衝突により、液滴内部に発生したキャビテーション気泡が観察された場所と定性的に良く一致している。膨張波の収縮によって得られる張力は  $0.15 \text{ GPa}$  程度である。しかしながら、実際の液滴内部では、後述する気泡核等が含まれているために、強い膨張波により液滴内部で蒸発がおこる。そのため、この張力の大きさを実際より過大評価していると考えられる。このように、液滴衝突時には、局所的な非常に高い圧力、衝撃波および膨張波が形成され、またキャビテーションの発生も示唆されている。このような現象が洗浄に大きく寄与しているものと考えられる。

本洗浄技術では、水を混合して噴射しているため、高速な液滴は液膜に衝突している可能性が高い。そこで、液膜に衝突する高速の数値解析も同時に行った。結果を Fig. 28 に示す。この図では、圧力の範囲が  $-20 \sim 100 \text{ MPa}$  の分布図を示している。液滴が液膜に衝突すると、固体壁面の場合と同様に圧力波が形成され、液滴内だけでなく液膜内へも伝播する。固体壁面へ到達した圧力波は反射してさらに強い圧縮波を形成する。この圧縮波は、液膜で反射した圧縮波を追いかけるように液滴内に伝播してゆき、固体壁面の場合と同様に液滴頭頂部で反射し膨張波となる。また液膜内を伝播する圧縮波は液膜内を伝播して行き、膨張波と圧縮波が交互に伝播するような場を形成する。膨張波での tensile stress は容易にキャビテーションを発生さえ、また衝撃波は激しく気泡を崩壊させる。このような現象が発生し表面の洗浄を行っているものと予想される。

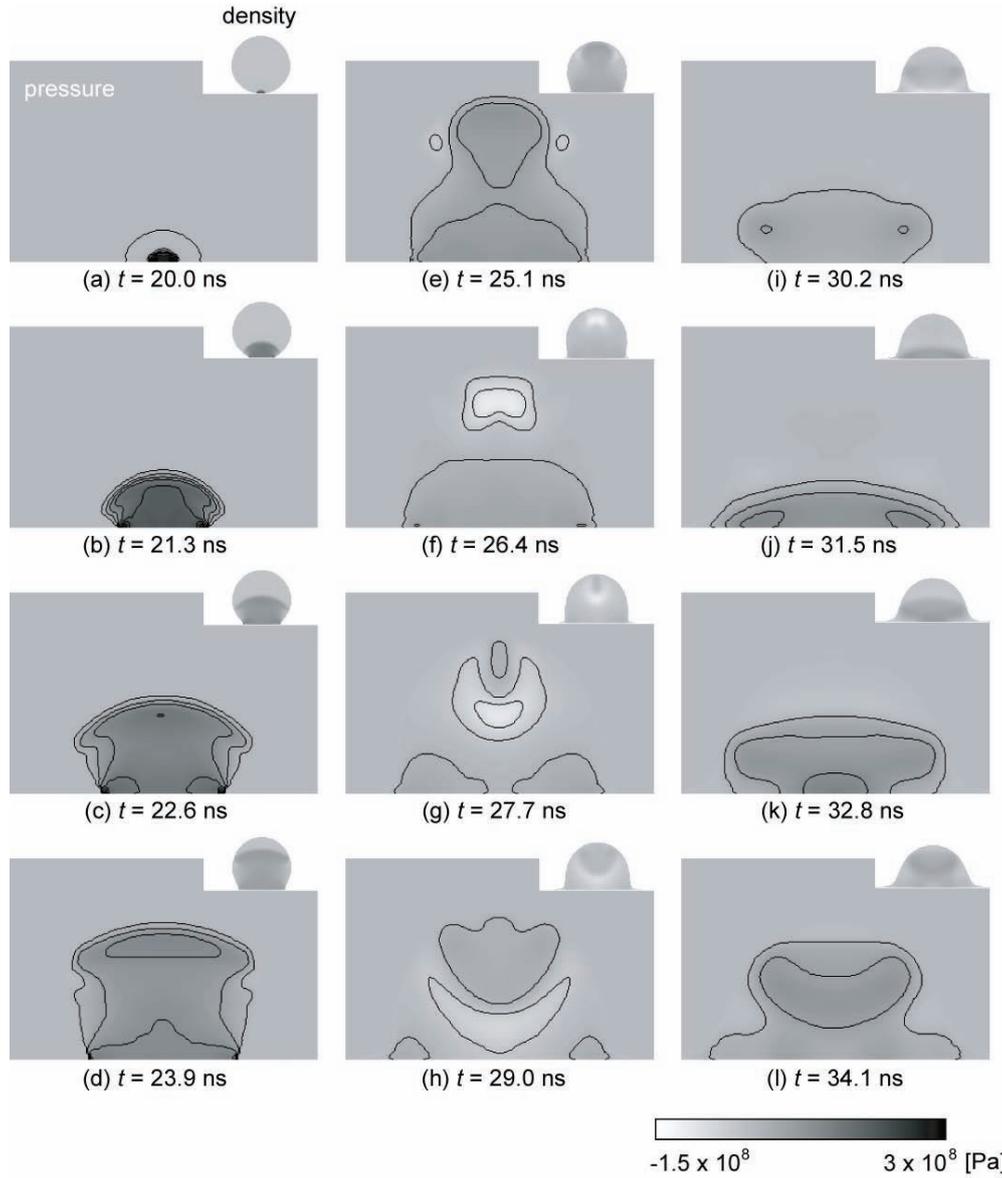


Fig.27 High-speed droplet impacts on a solid wall (Time evolution of pressure and density distribution inside the droplet)

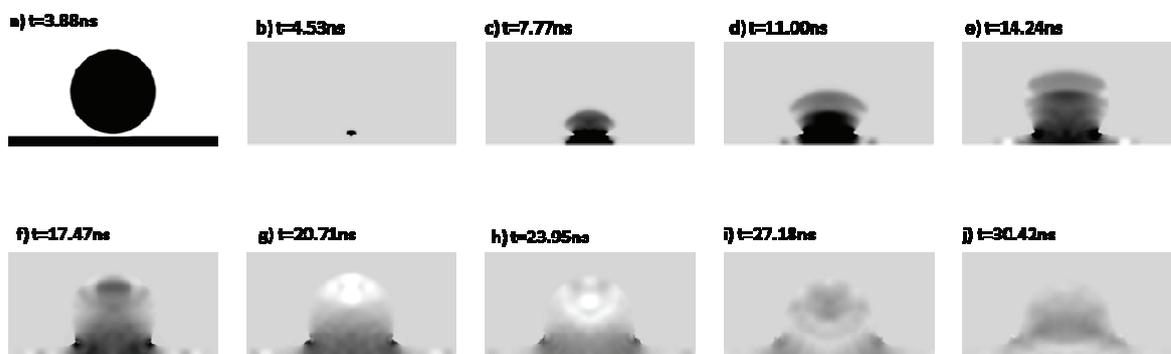


Fig.28 High-speed droplet impacts on liquid film ( a) Shape of droplet and water film just before impact, b) - j) Time evolution of pressure distribution inside both water droplet and thin film on a solid surface)

### 3-8 洗浄機構のモデル

これまでの実験および数値解析結果を基に本技術の洗浄メカニズムのモデルを提案する。

まず、本洗浄手法は物理力を利用した洗浄手法である。ではその物理力がどのように発生するのかを空気と水の混合噴流と比較しながら考察する。蒸気と水の混合噴流が空気と水の混合噴流と比較して異なる点として、まず液滴の温度が上げられる。高速な液滴が固体壁面に衝突した際には、その液滴内に衝撃波が発生すること、さらにその衝撃波が液滴上部まで達すると、自由界面で反射して膨張波が生成することが数値解析によって示された。その膨張波の収束位置には液滴内にキャビテーションが発生することは実験的にも確認されている<sup>(9)(10)</sup>。また、キャビテーションによる壊食は温度依存性を有し、最適温度が存在することも報告されている<sup>(11)</sup>。さらに、不凝縮ガス気泡の平衡半径が温度によって異なるために、液滴内部に存在する不凝縮ガス気泡の大きさや数が大きく異なる。すなわち、温度の高い液滴の方がより小さな臨界半径となり、非常に小さな液滴内にも気泡核が十分存在できる。このような考察より、高温の液滴が形成される蒸気と水の混合噴流の場合には空気と水の場合に比べてキャビテーションが発生しやすく、その違いが洗浄効果に現れたのではないかと考える。また周りが蒸気雰囲気であるために、液滴内部に捕捉された蒸気気泡などは、液滴衝突時やキャビテーション崩壊時に生じる衝撃波により、容易に崩壊する可能性がある。そのため、マイクロジェット等が発生し洗浄に寄与すると考える。実際に結石破壊等で使用されている衝撃波は、実際には存在する気泡の崩壊が主なメカニズムであることが報告されている<sup>(12)</sup>。以上のことを示したものが Fig. 29 である。

また、蒸気と水の混合噴流の特異な点として、蒸気と水の混合噴流は単成分の二相流であるため凝縮の効果が考えられる。PDAによる液滴速度計測において計測されたように、壁面が無い際の液滴の速度・径分布には、空気と水の混合噴流と蒸気と水の混合噴流の間に大差は無い。一方壁面に衝突する際には、大きな違いを生むことが予想される。通常よどみ点となる壁面上では圧力、温度が上昇するために液滴の速度も大きく減少すると考えられるが、蒸気と水の噴流の場合、周囲の蒸気が衝突液滴へと凝縮するために、比較的高速を保ったまま壁面に衝突する可能性がある。すなわち、液滴が衝突する際の周囲雰囲気が、擬似的な真空になっているのではないかと考える。そのため、空気中で衝突する液滴に比べて、蒸気中ではより高速のまま衝突し、強い物理力を生み出したと考える。この凝縮の効果を Fig. 30 に示す。

さらに凝縮の効果は洗浄対象物にも現れると考える。数値解析によって示されたように、液膜に高速な液滴が衝突すると、液膜内に衝撃波が形成される。従来の研究により、衝撃波を用いて壁面上のパーティクルを取ることが可能である<sup>(13)</sup>。表面に非常に微細なパターン溝や穴があるような半導体デバイス表面場合、通常表面張力によって溝は完全に濡れない。そうすると溝の中にあるパーティクル等はいくら液滴を衝突させても取ることはできない。一方蒸気は表面で凝縮するため、細かな溝も完全に濡らすことができ、そこに液滴が衝突すれば衝撃波が伝播してパーティクル等の不純物を取り除くことが可能だと考える。また液膜内にトラップされた気泡も衝撃波によって簡単に崩壊させることができ、さらなる高圧を生み出すと考える。このようなモデルの概略を示したものが Fig. 31 である。以上、本洗浄装置では「温度」と「凝縮」の効果を利用していると考えられる。

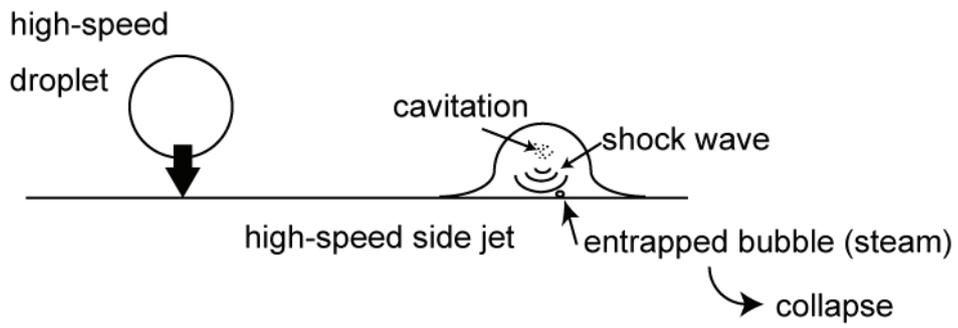


Fig. 29 Schematic of model for cleaning of droplet impacts

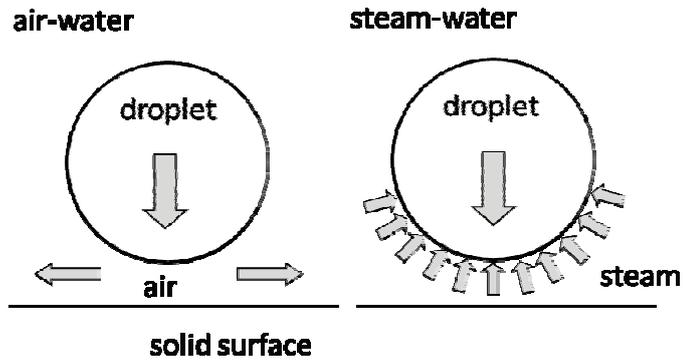


Fig.30 Schematic of condensation effects for droplet impacts

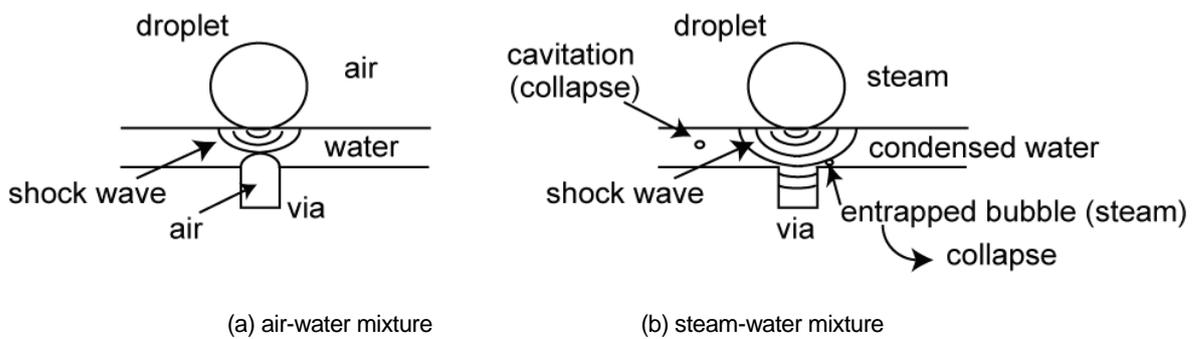


Fig.31 Schematic of differences between steam-water and air-water mixture

### 3-9 高ドーズイオン注入レジスト剥離法の提案

#### 実験装置および方法

本洗浄手法の特徴として、表面のパーティクル等だけでなくフォトリジスト膜のような有機膜の除去も可能な点が挙げられる。本節では、そのレジスト除去のメカニズムを検討すると共に、近年問題となっている高ドーズイオン注入レジストの剥離法についての提案を行う。まずイオン注入を行っていないフォトリジストに関して、本洗浄手法を用いた HMDS 処理の有無 (Table 2) による剥離形態の違いについて観察した。その後、その観察結果を基にして高温高湿の前処理法を考案し (Fig. 32)、その前処理をした後に界面を SEM によって観察し、本技術である蒸気と水の混合噴流を用いて洗浄することでその効果を示す。

#### 計算結果および考察

まず、イオン注入を行っていないレジストを、混合噴流を用いて剥離した際の、剥離された箇所と噴射していない箇所との界面を顕微鏡観察した結果を Fig. 33 に示す。Fig. 33 (a) に示される HMDS 処理を行っていない場合、レジストがある固まりのまま剥離され、再付着する様子が観察される。これはフォトリジストが当初の厚みを保ったままリフトオフしていることを意味する。そのため剥離の面積も比較的広い。一方 Fig. 33 (b) に示される HMDS 処理を行ったレジストの場合、噴流を照射した領域に限りレジスト膜が剥離される。またその剥離された破片も比較的小さい。一般的に HMDS 処理は、フォトリジストとの濡れ性を向上させその密着性を上げるための処理である。そこで、このような界面に蒸気を浸透させることでレジスト剥離性の向上を狙い、高温高湿雰囲気による前処理 (Fig. 32) を考案した。前処理をした後のイオン注入レジストと基板との界面の SEM 観察結果を Fig. 33 および Fig. 34 に示す。Fig. 33 に示すように、フォトリジスト膜が波打つように変形し、また基板より浮き上がっている様子が観察される。また Fig. 34 では、表面の硬化層 (crust) も観察されるが、下部の硬化していないフォトリジスト膜が基板から剥離している。このように前処理を行ったイオン注入フォトリジストに対して蒸気と水の混合噴流を噴射した結果を、Fig. 35 に示す。比較のため、前処理をしていない場合 Fig. 35 (b) および前処理をより長くした場合 Fig. 35 (d) の結果も示している。前処理をしていない場合は、Fig. 33 (b) に示される HMDS 処理有りの場合のように、噴射した領域のみが剥離しており、また完全には除去されていない。一方、前処理を行った場合、Fig. 33 (a) に示される HMDS 処理無しの場合のように、噴射した領域のみならず、幅広い範囲で完全に剥離している。また前処理の時間を長くすることによって、より広範囲のフォトリジストを除去できることが明らかとなった。以上のように、本洗浄手法においては、蒸気による浸透によって、フォトリジストと基板との密着力を低くして、さらに前節までに議論した物理力によって剥離していることが明らかとなった。

Table 2 Photoresist coat condition.

	photoresist	thickness	bake temp.	HMDS
case A	PFI-37 (i-line)	1 $\mu$ m	90	X
case B	THMR-ip3300 (i-line)	1 $\mu$ m	110	O

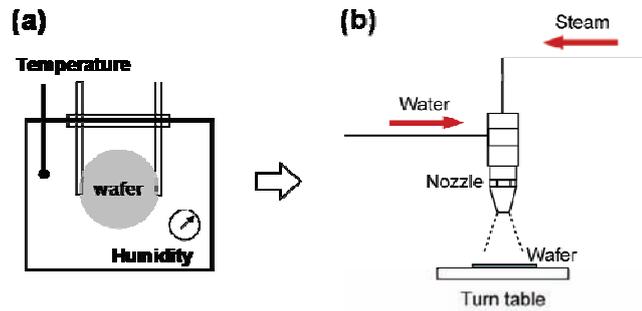


Fig. 32 Experimental setup for pre-treatment method.

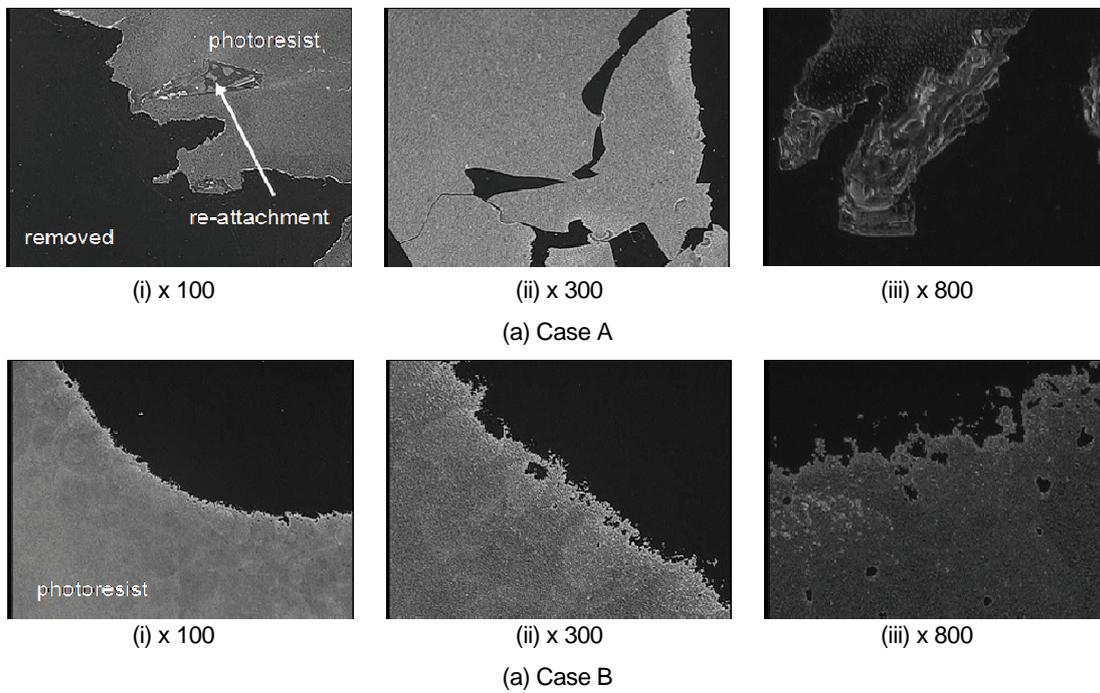


Fig. 33 Microscope images of resist stripping.

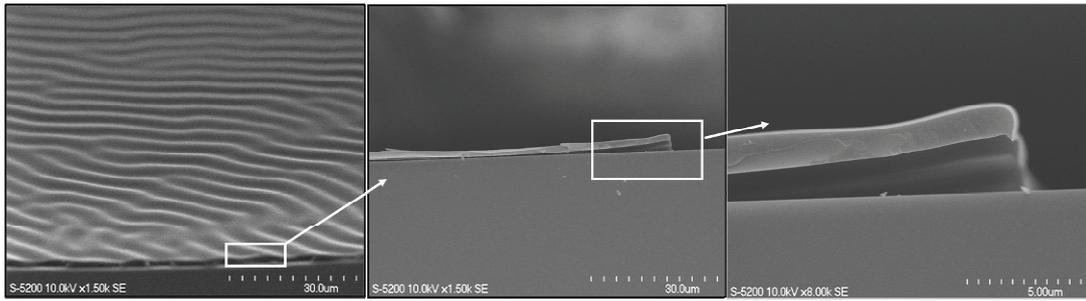


Fig. 34 SEM observation of effect of pre-treatment.

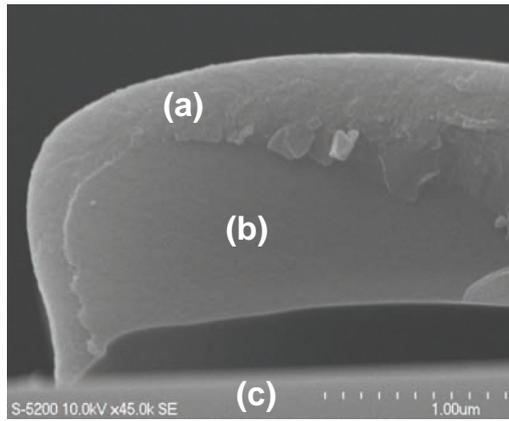


Fig. 35 SEM observation of effect of pre-treatment (a) crust, (b) photoresist, (c) SiO<sub>2</sub>

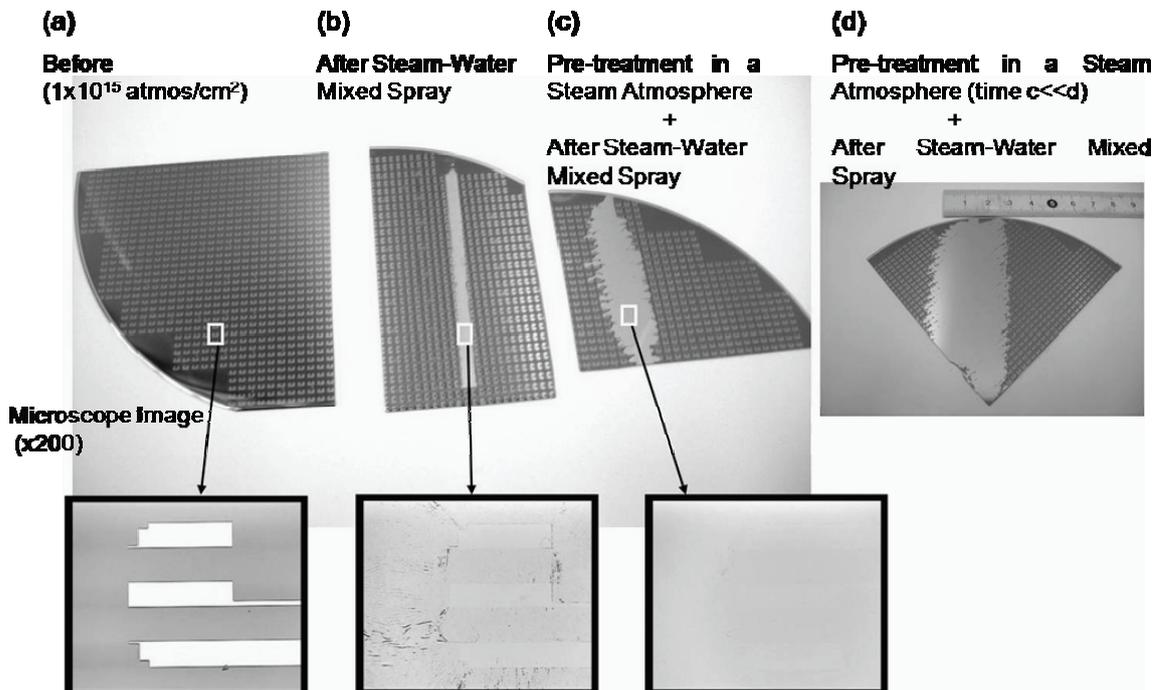


Fig. 36 Example of stripping of an ion-implanted photoresist.

## 4 今後の展望

これまでの研究開発によって、現存の薬品を使用する洗浄装置と比較しても見劣りしない性能を示すことが明らかになった。今後様々なサンプル試験によってより幅広いプロセスに導入されることを期待したい。一方課題としては、新規材料例えば Low-k 材料などを利用した最新のデバイスの洗浄が挙げられる。これらの材料強度は著しく低く、水の表面張力のみでもパターンが倒れることが報告されている。そのようなデバイスを破壊すること無く洗浄行うことが重要となる。さらに、原理的には様々な分野で使用可能と思われる本洗浄手法を幅広い分野へ拡張することも課題の一つである。

### ・ 引用文献

- (1) 大見忠弘, 半導体製造プロセスと材料, シーエムシー出版 (2005).
- (2) W. Kern and D. A. Puotinen, RCA Review 31, pp.187-206 (1970).
- (3) K. K. Haller, Y. Ventikos and D. Poulikakos, Journal of Applied Physics, 92-5, pp.2821-2828 (2002).
- (4) A., Harten, Journal of Computational Physics, 71, pp.231-303 (1987).
- (5) C.W., Shu, S., Osher, Journal of Computational Physics, 83, pp.32-78 (1989).
- (6) M., Sussman, P., Smereka, S., Osher, Journal of Computational Physics, 114, pp.146-159 (1994).
- (7) R., Fedkiw, T., Aslam, B., Merriman, S., Osher, Journal of Computational Physics, 152, pp.457-492 (1999).
- (8) J.H., Brunton, J.J., Camus, Proc. 9th Int. Congress "High Speed Photography" (Denver, CO), (1970).
- (9) J. H. Brunton, M. C. Rochester, Erosion of Solid Surfaces by the Impact of Liquid Drops, Treatise on Material Science and Technology 16 Academic Press, pp.185-248 (1979).
- (10) M. Rein, Drop-Surface Interactions, Springer Wien New York (2002).
- (11) 加藤洋治, キャビテーション, 槇書店 (1999).
- (12) E. Johnsen, T. Colonius, Journal of the Acoustical Society of America, 124, pp.2011-2020 (2008).
- (13) J. M. Lee and K. G. Watkins, Journal of Applied Physics 89-11, pp.6496-6500 (2001).

### ・ キーワード

半導体洗浄, レジスト除去, 蒸気, 噴流, キャビテーション

### ・ 研究成果外部発表等

### 学会発表

- (1) 真田俊之, 城田農, 渡部正夫, 山瀬雅男, 「水蒸気と水の混合噴流によるレジスト剥離・洗浄装置の開発」, 第26回混相流シンポジウム, 札幌, (2007). (パネルディスカッション)
- (2) Toshiyuki Sanada, Minori Shirota, Masao Watanabe, Yoshihisa Morita and Masao Yamase, "Resist stripping and surface cleaning technique using high speed steam-droplet mixture", 5<sup>th</sup> Joint ASME/JSME Fluids Engineering Conference (FEDSM2007), San Diego, California, USA, (2007).
- (3) 真田俊之, 齋藤隆之, 城田農, 渡部正夫, 森田整尚, 山瀬雅男, 「蒸気と水の混合噴流によるレジスト剥離」, 2007年秋季 第68回応用物理学会学術講演会, 札幌, (2007).
- (4) Toshiyuki Sanada, Takayuki Saito, Minori Shirota, Masao Watanabe, Yoshihisa Morita and Masao Yamase, "High speed steam-droplet spray impacts on solid surface", The 1st International Colloquium on Dynamics, Physics and Chemistry of Bubbles and Gas-Liquid Boundaries, Niseko, (2007).
- (5) Toshiyuki Sanada, Masao Watanabe, Atsushi Hayashida, Yoichi Isago, "Post Ion-Implant Photoresist

- Stripping Using Steam and Water”, 9<sup>th</sup> International Symposium on Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces (UCPSS2008), Brugge, (2008).
- (6) Masao Watanabe, Toshiyuki Sanada, Atsushi Hayashida, Yoichi Isago, “Cleaning Technique Using High-Speed Steam-Water Mixed Spray”, 9<sup>th</sup> International Symposium on Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces (UCPSS2008), Brugge, (2008).
  - (7) Yuki Mitsuhashi, Hiroya Mizutani, Toshiyuki Sanada and Takayuki Saito, “Structure of steam water mixture spray”, 6<sup>th</sup> Japan-Korea Symposium on Nuclear Thermal Hydraulics and Safety, Okinawa, (2008).

## 原著論文

- (1) 真田俊之, 齋藤隆之, 林田充司, 斉藤輝夫, 山瀬雅男, 渡部正夫, 蒸気と水の混合噴流による洗浄技術の開発, 噴流工学, vol.24, No.3, pp.4-10, (2007).
- (2) Toshiyuki Sanada, Masao Watanabe, Minori Shirota, Masao Yamase and Takayuki Saito, "Impact of High-speed steam-droplet spray on solid surface", Fluid Dynamics Research, vol.40, 627-636 (2008).
- (3) 渡部正夫, 真田俊之, 山瀬雅男, 固体表面への高速液滴衝突過程の数値解析 (キャビテーション発生についての検討), 日本機械学会論文集 B 74 巻 744 号, pp.1717-1724, (2008).

## ・ 特許等

- (1) 林田充司, 渡部正夫, 真田俊之, 城田農, 「対象物洗浄方法および対象物洗浄システム」(出願中) PCT/JP2007/061969.
- (2) 山瀬雅男, 森田整尚, 渡部正夫, 真田俊之, 城田農, 「ピーニング加工による金属材料の表面改質方法及びそのシステム」(出願中) PCT/JP2007/061970.
- (3) 森田整尚, 山瀬雅男, 渡部正夫, 真田俊之, 城田農, 「低温化蒸気噴流による洗浄」(出願中) PCT/JP2007/64374.

## ・ 謝辞

本研究は非常に大勢の方の協力を元に行われた。ここに記して謝意を示す。まず共同研究を行ったアクアサイエンス株式会社では、砂金養一氏, 山瀬雅男氏 (現: エピクルー), 森田整尚氏, 斉藤孝一氏 (現: 大村精機), 林田充司氏, 関映子氏, 高橋尚未氏を始め, 多くの方から協力を得た。実験設備を使用させて頂くと共に, 様々な議論や実験を通してデータや非常に多くのアイデアを頂いた。九州大学城田農博士 (現: 産業技術研究所) には実験を協力してもらっただけでなく, 数多くの議論を行った。また FLUENT を用いた数値解析は九州大学修士学生 (当時) 岩崎達也氏および学部学生 (当時) 前田大輔氏の協力を得た。また, 共同研究を行うにあたり, 九州大学知的財産本部の坪内寛氏, 静岡大学イノベーション共同研究センター藤田武雄氏およびアクササイエンス社光末昌平氏に多大な協力を得た。北海道大学渡部正夫先生には液滴衝突の数値シミュレーションや凝縮の効果について協力を得ると共に様々なアドバイスを頂いた。学会においては北海道大学の藤川重雄先生に的確なアドバイスを頂いた。また北海道教育大学の富田幸雄先生には数多くの文献を送って頂くと共に, アドバイスや励ましを頂いた。Johns Hopkins University の Prof. A. Prosperetti 先生には, 凝縮の効果について様々なアイデアを頂いた。静岡大学, 齋藤隆之先生には数多くのアドバイスと供に実験装置をお借りした。また益子岳史先生には多くの議論を, 修士学生三橋佑規氏および学部学生水谷浩也氏には実験において多大な協力を得た。PDA の計測ではエバーロイ商事株式会社および株式会社共立合金製作所の多くの技術者に, また可視化ノズルの製作では東海合金工業株式会社の協力を得た。高速撮影では株式会社フォトロンおよび株式会社島津製作所の協力を得た。またここに記していない大勢の方にも協力を得た。以上のように, 非常に多くの方々の協力を持って本事業を進めることが出来たことは代表者にとってとても幸せなことであった。再度お礼申し上げます。