

## 審査の結果の要旨

氏名 太田 勝啓

本論文は、「超臨界二酸化炭素による微細空間のナノクリーニング」と題し、半導体クリーニングにおいて従来技術では困難であった微細空間内壁からのナノサイズのパーティクル除去を可能とする新規な洗浄技術として、微細空間内への浸入が容易な超臨界  $\text{CO}_2$  を用いて超臨界と亜臨界状態間で圧力操作を繰り返すことにより体積膨張力によってパーティクルを除去する超臨界  $\text{CO}_2$  パルス半導体クリーニング技術を提案し、その基礎的研究を行うことによってその有効性を検討したものである。本論文の構成は5章から成っている。

第1章は序論であり、半導体製造において半導体の高信頼度特性を得るためにパーティクル除去が重要であることが述べられている。また、ギガビットの超高密度メモリや超高速ロジック LSI の量産化を目指して開発が進められているが、従来のウェット洗浄では、除去対象パーティクル径に限界があり、コンタクトホール等、微細空間内の洗浄に対応することができないことが述べられている。

第2章では、まず現在の最先端デバイス 1G DRAM の寸法レベルでの微細空間を非破壊で観察することができる可視化構造モデルを新たに開発し、それを用いて一般のウェット洗浄法における親水面と疎水面の微細空間への液浸入挙動、パーティクル除去等について検討している。微細空間の表面が親水面の場合、超純水は微細空間開口径にかかわらず浸入率は 100 % であるが、従来のアルカリ洗浄液では微細空間開口径が小さくなるほど浸入率が低下し、微細空間開口径  $0.2 \mu\text{m}$  では約 25 % となることを明らかにした。一方、例えばドライエッチングで微細空間形成後の多結晶シリコン表面は、フッ素や塩素系ガスが吸着し、表面のぬれ性が低下している場合、開口径にかかわらず、超純水は、全く浸入しないことを見いだしている。このように、従来のウェット洗浄技術では、微細空間内にアルカリ洗浄液そのものが浸入することができず、このため、パーティクル除去が不可能であることを実験的に示した。

第3章では、微細空間への洗浄液浸入機構について検討している。微細空間開口部の気液界面に作用する表面張力、液圧、微細空間内の内圧と外圧のフォースバランスを基に微細空間内への液浸入モデルを立て、理論式を導出した。

微細空間内の表面が親水面の場合、常に作用力が浸入方向と同じであるため、微細空間開口径に関わらず液浸入するが、微細空間内の表面が疎水面の場合、作用力が浸入方向と逆向きであるため、液体は全く浸入しないことを示した。また、表面張力を低減したり、ぬれ性を改善することでは、液体の浸入を促進することはできないこ

と述べている。また、浸漬後に加圧して浸漬前後の圧力差を大きくすると液浸入の促進が可能であると予測されたが、次々世代半導体以降の微小な微細空間に対しては、15 MPa以上の圧力差が必要となり、従来洗浄技術では対応することが困難であると述べている。

第4章では、従来技術では不可能であった微細空間からナノパーティクルの除去を可能とする新しい「超臨界 CO<sub>2</sub> パルス半導体クリーニング技術」を検討している。表面張力がゼロでまた高い拡散性を有するため微細空間への浸入が容易な超臨界 CO<sub>2</sub> に着目し、CO<sub>2</sub> 圧力操作による超臨界状態と亜臨界状態との間の大きな体積膨張差を利用して、有機溶剤を併用することなく体積膨張力により微細空間からナノサイズのパーティクルを除去できると考え、可視化構造モデルにより微細空間内のパーティクルを直接観察することにより、超臨界 CO<sub>2</sub> パルス半導体クリーニング技術に関して基礎的研究を行い、圧力や圧力変動のパルス回数、パルス幅などの洗浄率への影響を調べた。そして、超臨界 CO<sub>2</sub> パルスクリーニングのパルス回数増加と共に洗浄率が増加するが、パルス回数を10回以上にすることで従来洗浄液では浸入に限界がある微細空間のパーティクルの除去が可能であることを明らかにしている。さらに、超臨界 CO<sub>2</sub> の供給-排気時に生じるパーティクルの再付着を防止することで洗浄率を向上させることができることを見いだしている。

第5章は、総括の章であり、提案された超臨界 CO<sub>2</sub> パルス半導体クリーニング技術の可能性と今後の課題について総括されている。

以上に示すように、本論文は、従来の半導体洗浄技術では困難であった微細空間内のナノサイズのパーティクル除去を可能とする超臨界 CO<sub>2</sub> パルス半導体クリーニング技術を開発し、その有効性を明らかにしたものである。ここで得られた知見は、ナノクリーニング技術、次世代半導体製造技術の開発に資するものであり、化学システム工学に大きな貢献をするものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。