

Title	高濃度オゾンガスの発生とULSIプロセスへの応用に関する研究
Author(s)	小池, 国彦
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42838
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 小 池 国 彦

博士の専攻分野の名称 博士(工学)

学位記番号 第 15837 号

学位授与年月日 平成13年1月29日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学位論文名 高濃度オゾンガスの発生と ULSI プロセスへの応用に関する研究

論文審査委員 (主査)
教授 梅野 正隆

(副査)
教授 高井 義造 教授 野島 正朋

論文内容の要旨

本論文では、高純度・高濃度・高圧オゾンガスを新しい酸化剤としてとらえ、その性質を明らかにし、その発生技術を研究するとともに、発生させた高濃度オゾンガスを、ULSI 製造プロセスの極薄シリコン酸化膜形成と、高純度ガス供給配管系におけるステンレス表面への酸化物不動態皮膜の形成に応用し、その特性および有効性について本文7章にまとめている。

第1章では、原子レベルでの酸化膜制御と低温プロセスが求められている背景、ならびに重要性について概説し、その要求を満足する活性酸化種として、基底状態の原子状酸素が制御性に富むこと、さらに、その原子状酸素の供給媒体を高純度・高濃度・高圧オゾンガスとしたオンサイト供給法が最も実用性に優れていることを示し、本研究の位置付けを明らかにしている。

第2章では、これまで世界的にも実用化されていない高濃度オゾンガスを工業的に利用するためには、その性質を把握することが最優先課題であるという認識に立ち、オゾンの自己分解特性および分解爆発危険性を中心に、高濃度オゾンの性質を明らかにしている。また、オゾンの自己分解を抑制する技術についても示している。

第3章では、オゾン safely に濃縮するための実用的な手法について研究している。オゾンの濃縮プロセスとしては一般の工業用ガスで利用されている低温液化精留技術よりは、適正に調製されたシリカゲルを用いたガス吸着分離技術の方が優れ、最適であることを明らかにしている。

第4章では、第2章および第3章で研究した成果に基づき、大気圧環境で動作する新しいタイプの高濃度オゾン発生装置を考案試作し、その原理および動作特性について述べ、シリコン熱酸化に適用するための十分な性能と実用性を備えていることを示している。

第5章では、第4章で示した高濃度オゾン発生装置から発生させた高濃度オゾンを、半導体デバイス製造におけるシリコン酸化膜の形成に応用し、従来の酸化法に比べ、多くの優位性を持つことを示している。

第6章では、半導体デバイス製造プロセスにおけるガス供給系に広く使用されている、電解研磨ステンレス配管の表面処理に高濃度オゾンを適用した結果を述べている。高濃度オゾンはその強い酸化力で、金属表面に耐腐食性に優れた酸化不動態皮膜を形成して発塵を押さえるため、ウエハー環境のクリーン化に大きく貢献できることを示している。

第7章では、本論文を総括するとともに、高濃度オゾンプロセスの将来展望についても言及している。

論文審査の結果の要旨

オゾンガスが工業的に利用された歴史は長いが、これまで10vol%以上の高濃度オゾンガスが実用化に向けて研究された報告は皆無である。本論文では、これまで危険かつ不安定と認識されていた高濃度オゾンガスの性質を明らかにしてその安定化手法および製造方法を検討し、新規性に富んだ高濃度オゾンガス発生装置を開発している。また、近年、高集積 Si デバイスの製造において、高品質な極薄酸化膜が要求され、従来の高温熱酸化技術に代わる新しい酸化技術が求められている。そのため、酸化反応を原子レベルで制御する技術の確立が重要な課題となっている。このような背景の下、本論文ではこの要求を満たす有望な酸化剤のひとつとして高濃度オゾンガスに着目し、ULSI プロセスへの応用の可能性について詳細に検討している。さらに、今後益々厳しいクリーン化が要求されるウエハー環境に対して、高濃度オゾンガスによる配管の表面処理法が優れていることを明らかにしている。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 高濃度オゾンガスを用いたステンレス表面の不動態化処理技術を確立し、オゾンの分解反応に対する触媒活性を失活させることにより、オゾンの寿命を著しく延ばすことができることを見出し、これまで困難とされてきたオゾンガスの長期間貯蔵を可能にしている。
- (2) 100vol%までの高濃度オゾンガスについて、自己分解特性の温度依存性、圧力依存性などを明らかにし、オゾンの分解速度式を決定している。また、オゾンガスと他のガスとの反応性を調べ、高濃度オゾンガスを安定して取り扱うための条件を明らかにしている。
- (3) 高濃度オゾンガスの自己分解爆発における爆発下限界、爆発圧力などの基本物性を明らかにし、よく知られている水素ガスやメタンガスのような可燃性ガスの爆発特性と比較し、オゾンの分解爆発の危険性についての定量的な考察を行っている。
- (4) オゾンの濃縮技術として、高純度シリカゲルによる吸着分離濃縮技術を確立し、それをベースにコンパクトな高濃度オゾン発生装置を開発している。その性能としては、オゾン濃度30vol%以下では大気圧下200sccm で連続発生できること、バッチ操作であれば濃度70vol%以上のオゾンガスを5L（1気圧、0°C換算体積）得ることを実現している。
- (5) MOS 構造トランジスタにおける極薄ゲートシリコン酸化膜の形成に高濃度オゾンガスを応用し、オゾン酸化は従来の酸化法に比べてその活性化エネルギーが約1/2 と小さく、オゾンから解離した原子状酸素が高い反応性を持つことによって、低温酸化、高速酸化が実現できることを明らかにしている。さらに、500°C程度の低温酸化であっても、オゾン酸化膜の Si/SiO₂ 界面においては、構造遷移層が極めて薄く、またサブオキサイド形成も少ないことを明らかにし、高濃度オゾンガスを用いることより、原子レベルで平坦な界面を有する酸化膜の形成ができることを示している。
- (6) 高濃度オゾンガスは、常温環境でステンレス表面に不動態皮膜を形成する能力を有することを立証し、この技術を ULSI プロセスで使用される腐食性ガス供給配管に応用し、腐食抑制効果を定量的に明らかにするとともに、ウルトラクリーンプロセスの実現に有効であることを示している。

以上のように、本論文は高濃度オゾンガス発生技術の確立ならびに装置開発によって、高濃度オゾンガスの新しい工業的利用への道を開き、幅広い実用化研究を可能にしている。また実際に、高濃度オゾンガスをシリコン酸化膜形成に応用し、従来の熱酸化手法に比べて、プロセス温度の低温化および酸化皮膜構造の優位性を明らかにし、次世代の高品質極薄酸化膜形成技術の有力な手法として提案している。さらに、高濃度オゾンガスによるステンレス製ガス配管内面の耐腐食性向上効果も明らかにし、ウエハー環境のウルトラクリーン化にもその有効性を示している。このように、本論文は応用物理学、応用化学の分野に貢献するところが大きく、博士論文として価値のあるものと認める。