

## 審査結果の要旨

論文提出者氏名 野田 清治

本論文は「高濃度オゾンを用いた液晶基板製造用フォトレジストの除去技術に関する研究」と題し、オゾンと溶媒を用いた新規のレジスト除去技術の開発を目指し、レジスト除去性能や反応機構について検討することを目的としており、全部で7章から構成されている。

第1章では、液晶基板製造プロセスで主に用いられるレジスト材料と各種ラジカルとの反応性を比較した上で、既往のレジスト除去技術について言及し、本研究の位置づけと目的を定義している。

第2章では、オゾン溶解水によるレジスト除去において、レジスト除去過程全体における拡散過程の影響について実験的に検討し、数値計算により反応過程を解析している。まず、レジスト粉末を水中に分散した系において、オゾンによるレジストの低分子化過程を逐次反応モデルによって解析を行い、レジストとオゾンの単位表面積あたりの反応速度定数は $(6.4 \pm 0.4) \times 10^{-4} [\text{m/s}]$ 、レジスト分解物とオゾンの反応速度定数は $1.0 \pm 0.1 [\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})]$ としている。次に、レジストを基板上に成膜した系でオゾン処理が行われ、除去速度は $0.1 \sim 0.4 \mu \text{m/min}$ 程度であり、見かけの反応速度定数の活性化エネルギーは $27.8 \text{kJ/mol}$ としている。数値解析の結果から液相反応に伴う溶存オゾン濃度低下が無視できるため「境界膜モデル」が適用できることから、除去速度定数の温度依存性を数値計算によって定量的に説明している。

第3章では、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  混合ガス(湿潤オゾン)によるレジスト除去を検討している。液晶用大形基板( $520 \times 420 \text{mm}^2$ )に対する除去速度は基板温度 $83^\circ\text{C}$ において最大で $1.4 \mu \text{m/min}$ を得ている。また、レジスト除去速度の温度依存性を評価したところ、湿潤オゾン処理の活性化エネルギーは $45 \text{kJ/mol}$ であり、オゾン水による基板処理の活性化エネルギーと比較して $17 \text{kJ/mol}$ 程度大きいことを示している。更に、除去速度に対する基板温度と水蒸気濃度の依存性を検討して、水蒸気の過飽和度に対して最適値を持つことを明らかにしている。さらに第2章で得られた反応速度に関する知見と、結露水の観察結果から液滴内のレジスト除去速度の数値計算を行い、実験結果の傾向を定量的に説明している。以上より、湿潤オゾン処理ではレジスト上に形成される結露水の厚み(水蒸気濃度)を最適化することにより、オゾンの拡散速度を向上させ、除去速度を10倍以上に改善できるとしている。

第4章では、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  混合ガス(湿潤オゾン)を用いた基板処理に伴う、液晶基板の金属配線材料への影響を調べている。AlはpHの中性化によって腐食を抑制できたが、Moに対しては「不動態」域が狭いため、オゾンと水分の共存下ではpH制御による防食が困難であることが示された。

第5章では、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  混合ガス(湿潤オゾン)を用いたレジスト除去におけるアンモニアの添加効果について検討している。まず基板温度 $73^\circ\text{C}$ において、レジスト除去速度はアンモニア濃度に伴って増加し、最大で $2.1 \mu \text{m/min}$ を実現している。これはレジスト分解物の中和によってアンモニウム塩が生成し、水への溶解速度が改善した結果、レジスト除去速度が向上したと推定している。また、レジスト除去に伴うAl配線への腐食を調べ、アンモニア添加によるレジスト分解物の中性化によってAlが「不動態域」に入り、Al配線の露出部の腐食を抑制できることを示している。

第 6 章では、 $O_3/CH_3COOH/O_2$  混合ガス(酢酸オゾン)を用いたレジスト除去方式について、レジスト除去速度の操作因子依存性やレジスト除去機構について検討している。小形基板( $100 \times 100 mm^2$ )に対しては基板温度  $50^\circ C$ において最大で約  $6 \mu m/min$ の除去速度が得られた。次に、除去速度に対する基板温度、酢酸温度、オゾン濃度の依存性を検討して、結露した酢酸によるレジスト(分解物)の「溶解過程」と、オゾンによるレジストの「酸化過程」がそれぞれが独立して進行していることを示している。酸化過程の速度定数及び温度依存性は湿潤オゾン処理と同じであったことから、酢酸オゾン処理におけるレジスト酸化機構は湿潤オゾンの場合と同様と結論している。次に、酢酸オゾン処理に伴う金属配線の腐食を検討しており、Al や Mo に対しては膜厚やシート抵抗は変化せず、実用上問題ないことを明らかにしている。また、オゾンを用いた除去方式は、従来の有機アミン系溶媒による剥離方式と比較して、運転コストは約  $2/5$ 、リスク低減コストは約  $1/4 \sim 1/2$  に減少できることを示し、実用性の高い代替技術であることを確認している。

第 7 章では、第 6 章までの研究成果を総括すると共に、次世代デバイスで用いられるレジストに対応した除去方式を提案し、今後の展望としてまとめている。

以上要するに、本論文はオゾンと溶媒を用いた新規のレジスト除去技術におけるレジスト除去性能や反応機構について明らかにした上で、従来技術と比較して環境リスク及び運転コストを大幅に低減できる環境調和型技術の基礎的知見を示したもので、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。