

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システムの研究開発」

研究開発成果等報告書

平成25年3月

委託者 関東経済産業局

委託先 特定非営利活動法人ものづくり支援機構

目 次

第1章 研究開発の概要

1－1	研究開発の背景・研究目的及び目標	－ － －	P 3
1－2	研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	－ － －	P 4
1－3	成果概要	－ － －	P 5
1－4	当該研究開発の連絡窓口	－ － －	P 6

第2章 本論

2－1	気泡接触における反応機構の研究	－ － －	P 7
2－2	汚濁物質の効率的分離手法の研究	－ － －	P 15
2－3	マイクロバブル処理による処理体界面の濡れ性評価の研究	－ － －	P 20
2－4	電磁波励起水処理による処理体界面の濡れ性評価の研究	－ － －	P 23
2－5	汚濁物質除去を制御できる機構の開発	－ － －	P 25

最終章	全体総括	－ － －	P 30
-----	------	-------	------

第1章 研究開発の概要

本研究開発では、マイクロバブルの機能を利用した新たな洗浄手法の確立に関して、新たな矩形スリットノズルの開発と、そのマイクロバブル挙動流体特性研究をフォトレジスト等の除去効果評価を通じて評価実施し、化学的・物理的両面での効果研究を行う。また、洗浄界面状態の表面改質及び乾燥手法の確立に関しては、電磁波励起水を循環運用することにより固液分離を促進し再汚染を防止し洗浄効果を高める。洗浄後のスプレーリンス処理にも電磁波励起水を用い乾燥工程での負荷を低減してウォーターマークを軽減する研究を行う。

更に、一貫処理可能な装置の開発に関しては、平面被処理体及び平面トレイを利用し、被処理体を液中にて連続搬送し、微細形状被洗浄体及びマイクロバブル洗浄でしか適用できない複雑形状かつ軟質な被処理体の洗浄を目的に洗浄システム及びプロセスを開発する。

初年度は、マイクロバブル実験装置及びノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システム試作装置、プロセス評価機器である洗浄特性モニタ試験装置、濡れ性試験装置を開発、立上げを行う。特に洗浄工程は専用プロセスが多く、一般的評価手法が明確でない。洗浄評価手法の確立も重要である。次年度は、同実験装置にて得られた知見を、同試作装置に反映させること。最終年度では、各要素技術での未達項目の対策を実施。最終的には、オゾン水生成モジュールの導入により、ノンケミカルでのフォトレジスト目標値が達成された。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

研究開発の背景

半導体ウェハの大径化に伴う半導体製造装置の大型化や、各種部品の一体化に伴う大型化の流れの中で、加工効率等の観点から切削加工技術へのニーズが高まっているが、形状が大型化しても要求される精度は現状以上とますます厳しくなっている。これら生産現場のニーズに対応するためには、切削技術の更なる高度化とともに切削加工現場で使用されている切削油等を、低コストで、環境付加が小さく、かつ高精度に除去する実用的な洗浄システムの開発が求められている。

研究目的

機械部品の大型化により切削加工などで用いられる油脂類を高精度に除去するには、大量の酸・アルカリ系溶剤が必要となり、環境負荷や薬液購入、廃液処理のコストの増加となる。国際的な競争が要求される中で、低コスト・環境負荷が小さく高精度な効果（洗浄力・洗浄スピード）が要求されている。本研究開発では、マイクロバブル及び電磁波励起水による洗浄手法の導入により、薬液を使用せず低コスト化した洗浄プロセス及び装置の開発を行う。

研究目標

①大型部品に対応した気泡接触置換機構による 50～200 μm サイズの気泡発生を得るこ

とを目標値とする。この気泡を用いた効果の目標値として、評価溶液に 1%アンモニア水を用いて 800A/min の通常状態での Etch rate に対して、1200A/min 以上の i 線フォトリソ Etch rate を得られるものとする。

②ボイド率は上限 30%以内とし、評価溶液に 1%アンモニア水を用いて 1000 A/min 以上の Etch rate 及び処理体面内均一性 10%以内が得られること。

③汚濁物質の効率的分離目標値として、PSL 標準粒子を塗布した全量に対して 70%以上の除去率が得られ、処理体に残留油分 $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下とする。

④濡れ性の目標値としては、接触角 60%以下、電磁波励起水併用時は接触角 40%以下とする。

⑤洗浄システムの試作目標値としては、PSL 標準粒子を塗布した全量に対して、70%以上の除去率が得られること。また、表面の清浄度（処理体乾燥後）が強制汚染処理前の初期値に対して 80%以上の除去効果が得られこととする。

⑥清浄水再利用の目標値として、リンスユニット内に PSL 標準量子を散布し、液中微粒子濃度を測定し、洗浄ユニット内での洗浄水供給モジュール出口側での測定が 20%以下であること。

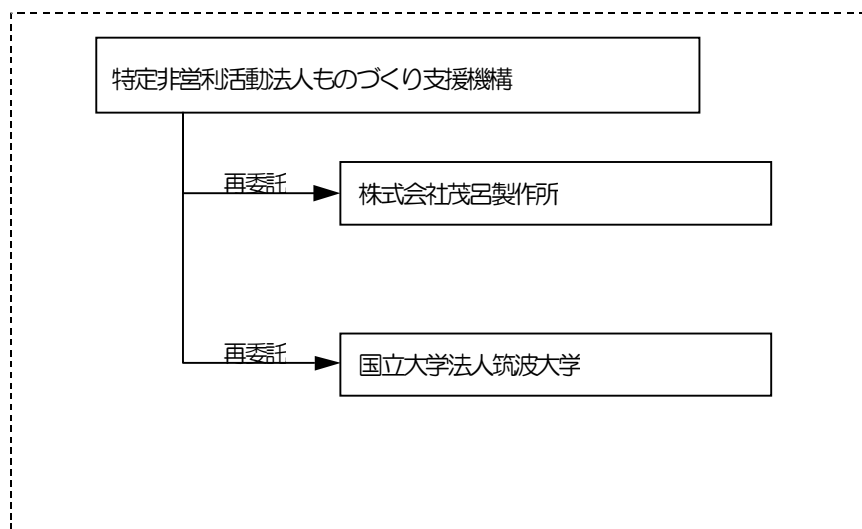
⑦疎水性保持の目標値として、汚染や不純物による表面状態の欠陥を、全反射蛍光 X 線や ICP-MS 等による表面分析を行い、初期値に対して 20%以上の増加が無いこととする。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）



総括研究代表者(PL)

所属：株式会社茂呂製作所

役職：代表取締役社長

氏名：茂呂 哲也

副総括研究代表者(SL)

所属：国立大学法人筑波大学

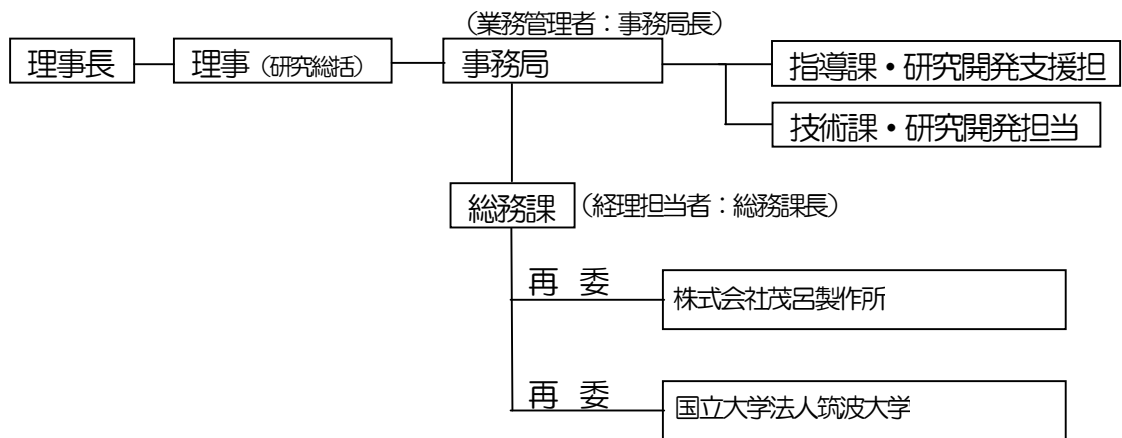
役職：システム情報工学研究科
構造エネルギー工学専攻
専攻長、教授

氏名：阿部 豊

2) 管理体制

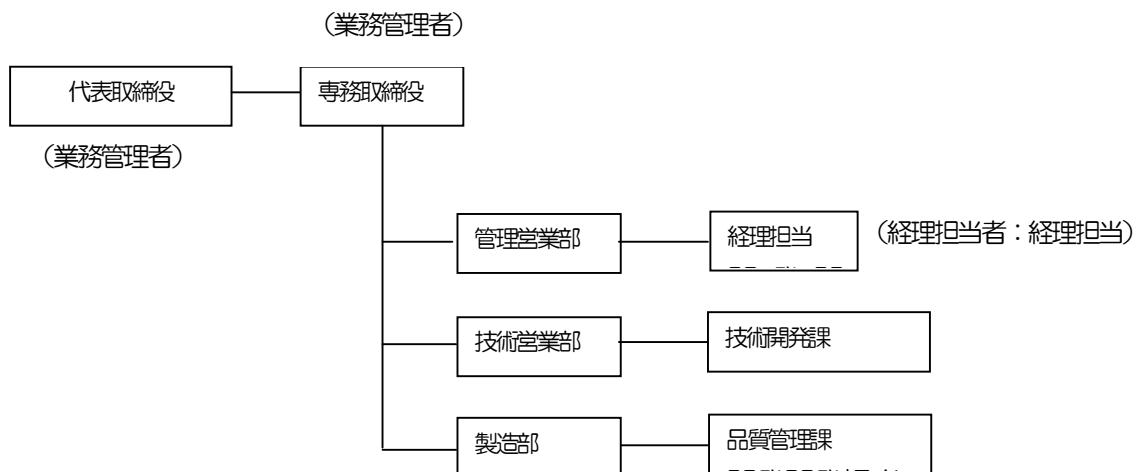
①事業管理機関

[特定非営利活動法人ものづくり支援機構]

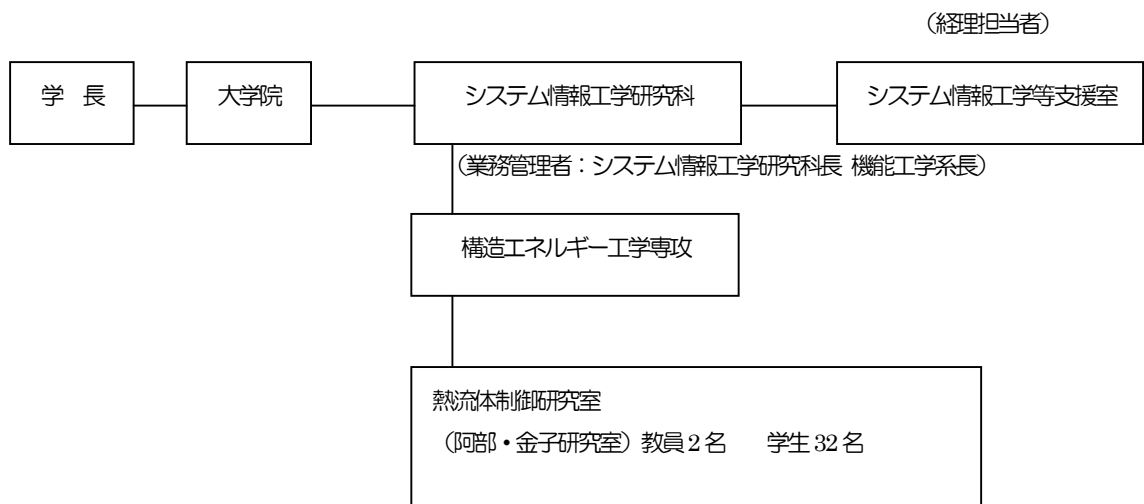


② 再委託先

[株式会社茂呂製作所]



[国立大学法人筑波大学]



1－3 成果概要

項目毎に、本年度得られた成果及び課題に関して記載する。

2－1 気泡接触における反応機構の研究

成果：

マイクロバブル気泡径 50-200 μ m に対して 100 μ m サイズを生成した
矩形スリットノズル内での微細気泡発生機構が確認された
液相流量と気相体積流量比による再現性が確認された
洗浄界面への圧力分布を確認した
Etchrate によるプロセス特性評価が完了した
0.5%アンモニア水にて目標値 1200 A/min に対して、3150A/min が得られた
残留油分 5 ug/cm² に対して、0.8 ug/cm² が得られた
気相へのオゾンガス導入においても 1200A/min 以上が得られた

補完研究：

レジスト除去工程の解明
圧力分布の解析継続
洗浄槽モニタ方法の検討

2－2 汚濁物質の効率的分離手法の研究

成果：

気泡径・ボイド率とノズル位置との相関を確認した
処理体界面での気泡制御方法が確立された
噴流とバブルによる洗浄機構を確認した
気泡による油の剥離を確認した
付着したマイクロバブルによる汚濁物質剥離の促進を確認した
洗浄界面への圧力分布を確認した。
汚濁物質の薬液による捕獲評価手法を開発した

補完研究：

疑似汚濁物質の調査

2－3 マイクロバブル処理による処理体界面の濡れ性評価の研究

成果：

固液分離槽の効果を確認した
汚濁物質の分離能力を確認した
材質違いサンプルによる特性を確認した
材質違いサンプルとマイクロバブル処理条件の影響を確認した

補完研究：

洗浄材質の違いによる影響＝効果の調査継続

2-4 電磁波励起水処理による処理体界面の濡れ性評価の研究

成果：

ガラスサンプルにて、目標値の60%以下、24L/min 設定時に電磁波励起水を用いて、40%以下が得られた。

電磁波励起水とマイクロバブル処理条件による効果を確認した

補完研究：

マイクロバブル実験装置における電磁波励起水ラインの改造

2-5 汚濁物質除去を制御できる機構の開発

成果：

サンプルホルダー形状を改善して洗浄槽内での脱離を防止した

タンクラインでの加熱方式を開発した

電磁波励起水によるスプレーリンス工程を導入した

液相流量/圧力制御モニタを導入した

清浄度20%以内に対して、7.7%であり目標値クリア

搬送チェーン位置センサー追加による搬送時間を改善

オゾン水生成装置の導入によるプロセスを改善した

汚濁物質モニタリングユニットの導入した

搬送速度による洗浄効果を確認した

リンス槽の再汚染状態を確認した

異形ワーク洗浄槽ユニットを製作導入した

洗浄水再生ユニットを製作導入した

表面汚染評価における故意汚染溶液の技法確立

補完研究：

汚濁物質モニタリングユニットを用いた、洗浄レベル管理の確立

液体加熱水、電磁波励起水 組み合わせによるプロセス評価

1-4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社 茂呂製作所

代表取締役社長 茂呂 哲也

TEL : 0551-23-3366

FAX : 0551-23-6644

E-mail : t.moro@moross.co.jp

2章 本論

本研究開発における研究内容及びその成果に関して、実施計画書による実施内容毎に下記に報告する。

2-1 気泡接触における反応機構の研究

研究内容：

平成22年度に開発したマイクロバブル実験装置を用いて、ベンチュリ型矩形スリットノズルにより発生させたマイクロバブルの気泡崩壊・キャビテーション・噴流のプロセス特性を調査し、洗浄性能を制御するパラメータを探索した。

マイクロバブルの制御因子（液相流量/圧力/温度/種類、気相流量/圧力/種類、ノズル形状、ノズル傾斜角、吐出距離）変動させて実験を行い、洗浄界面での圧力、気泡サイズ、気泡流動、ボイド率等を測定する。これらの結果より、気泡崩壊・キャビテーション・噴流などの物理的特性の理論値との違いや、装置固有の問題点等を検討・評価する。

平成23年度の評価結果より、水道水/純水のみでの洗浄効果として化学的效果が少ないことより、廃液時の効果などノンケミカルに適したオゾンガス/オゾン水による評価を実施する。これらオゾンガス/オゾン水供給用として、オゾン水生成モジュールを導入する。

本研究では液相の種類として、水道水/純水/オゾン水、気相の種類として、空気/窒素ガス/オゾンガスをを用いた評価とする。用いる液相・気相の種類により、測定機器との問題点を考慮して、気泡流動、ボイド率、圧力特性等を測定評価する。

平成23年度の評価にてフォトリソ塗布サンプルの除去状態が表面からのEtchingではなく、基板であるシリコン界面からの分解に近い状態であった。洗浄特性モニタ試験装置による膜厚測定と併せて、洗浄状態の定量化方法を検討、確立する。

マイクロバブル実験装置の仕様検討及び各種特性評価においては、国立大学法人筑波大学 における知見及びアドバイスを得ながら実施した。

研究成果：

(1) マイクロバブル実験装置の概要

本研究開発でのマイクロバブル実験装置は、

1. 投入ユニット・洗浄ユニット
2. 固液分離モジュール
3. 矩形スリットノズルモジュール
4. 純水供給モジュール
5. 洗浄水（温度制御）モジュール
6. 電磁波励起水モジュール
7. スリットブローモジュール

より構成されている。

下記に、配管系統図、装置全体写真を示す。

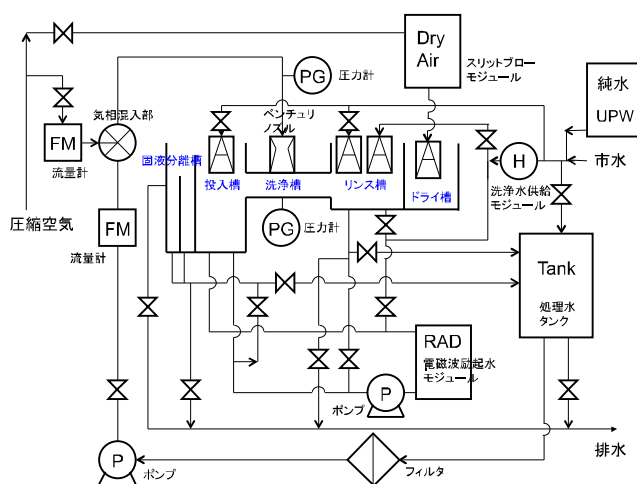


Fig. 1-1 マイクロバブル実験装置 配管系統図

装置全体写真

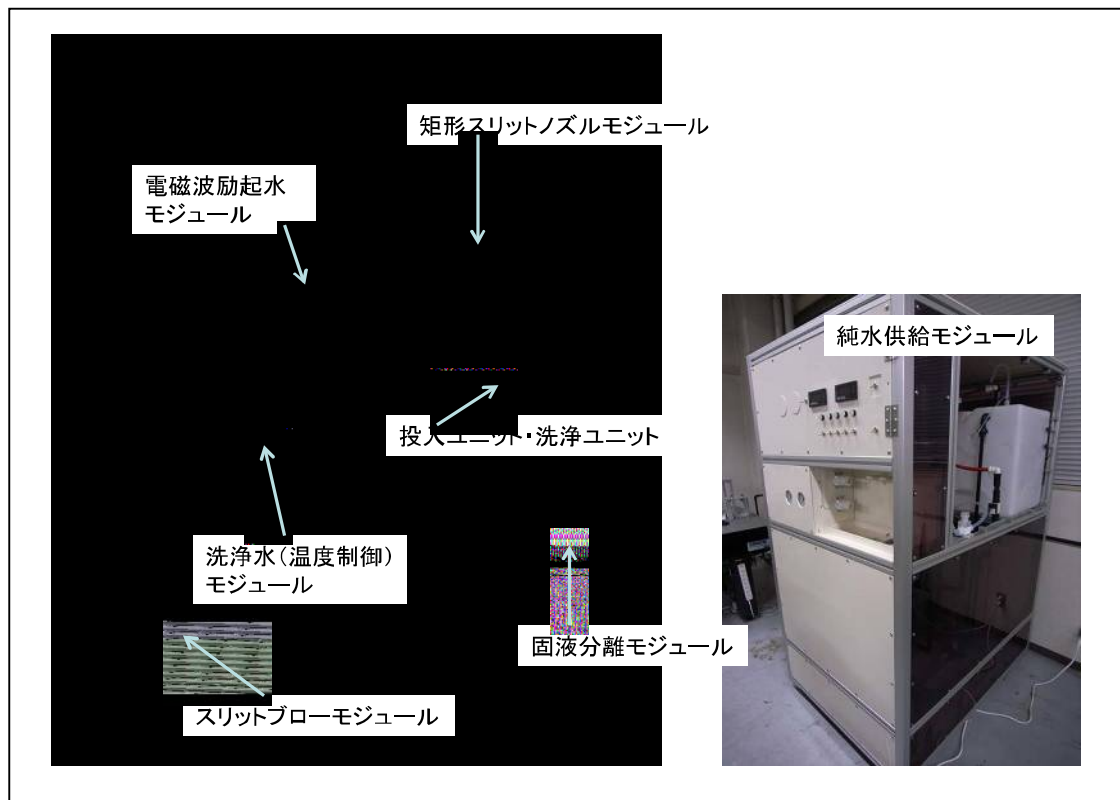


Fig. 1-2 マイクロバブル実験装置 全体写真

(2) 気泡サイズ実測モニタ

矩形ベンチュリノズルによるマイクロバブル発生時の気泡サイズに関しては、微細な気泡サイズであり、かつ流量が少ない条件を探索した。

気泡サイズの最小サイズ分布が 25% 以上をターゲットとした。

評価パラメータ：液体流量 10 L/min - 27 L/min

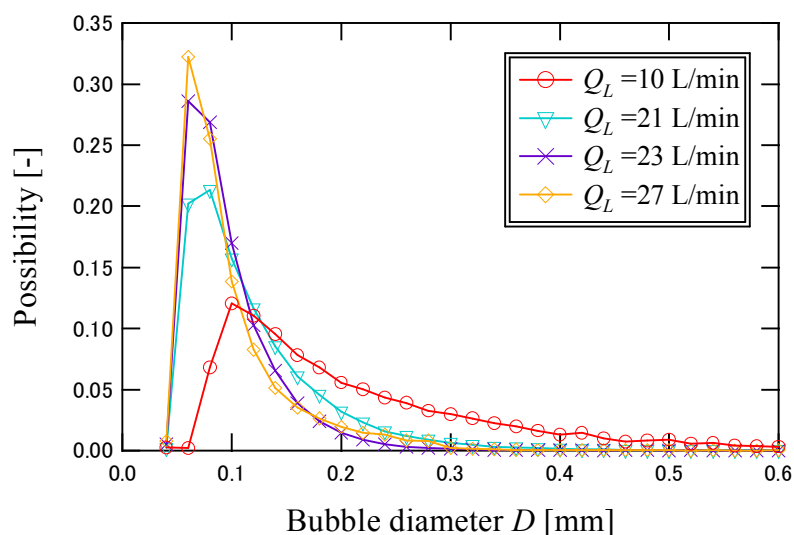
解析方法：画像解析（複数毎の画像平均化より背景画像の処理及び二値化処理）

解析画像に残った気泡の面積を円と仮定し、その面積当たりの直径を気泡径サイズとした。

液体流量による気泡径の特性結果

Fig. 1-3 液体流量による気泡径
@ベンチュリノズル

25% 以上の最小気泡径分布が得られるのは、液体流量 23 L/min 以上の条件である。この特性は、ノズル出口部分での急激な気泡崩壊発生の有無が影響していることが、確認されている。液体流量が多い



場合には、気泡崩壊が発生し、その結果微細な気泡が発生することが確認された。気泡崩壊が発生する最小流量が、23 L/min である。上記は、ボイド率 0.7% での特性である。

(3) ベンチュリ管の形状によるマイクロバブル生成特性

ベンチュリ管の形状とマイクロバブル生成との関係について、ハイスピードビデオカメラとメタルハライドランプを用いたバックライト法で可視化した。

ベンチュリ管の可視化結果を示す。使用したベンチュリ管断面は奥行き 5 mm の矩形で、入口部幅 14 mm、喉部幅 3 mm、出口部幅 7.2 mm、開き角 6° である。

ベンチュリ管内の気泡挙動を、ベンチュリ管に流入させる水の流量 Q_L を変化させ観察した。Fig. 1-4 左に $Q_L = 10$ L/min, $\beta = 0.7\%$ での気泡崩壊挙動を示す。矢印で指定した気泡の挙動に注目する。0.0 ms で流入した気泡は、喉部を通過した気泡は拡大部にて引き千切られるように崩壊している様子が見られる。これは、管壁面付近と管中心部との流速差から発生した剪断力によるものと考えられる。

Fig. 1-5 がこの条件の気泡径分布である。管出口において 0.1~1 mm の気泡径がほぼ同じ頻度で発生しており、100 μm 程度の微小気泡の発生頻度は小さい。管出口より 25 mm 下流 ($L = 25$ mm) における気泡径は管出口部で計測した気泡よりも大きいものが増えているが、この原因は気泡の合体が生じたためと考えられる。

一方、Fig. 1-4 右の $Q_L = 22$ L/min, $\beta = 0.7\%$ では流入した気泡がベンチュリ管喉部を通過後に膨張し、その後急激に押しつぶされるような崩壊挙動が確認された。この様な急激な気泡崩壊は、野村ら[10]によって示された、ベンチュリ管内における急激な圧力回復のためと考えられる。この時、気泡の崩壊から発生した圧力波が下流方向へ伝播する様子を確認した。ベンチュリ管出口における気泡径分布も Fig. 1-5a に比べて 0.1 mm 以下の気泡径がより多く発生していることが Fig. 1-5b より分かる。特に 70 μm サイズの気泡が $Q_L = 10$ L/min, $\beta = 0.7\%$ の条件下よりの 3 倍程度生成された。この様に、 Q_L と β によってベンチュリ管内の気泡崩壊挙動は変化し、それにより発生する気泡径も大きく異なることが確認できる。

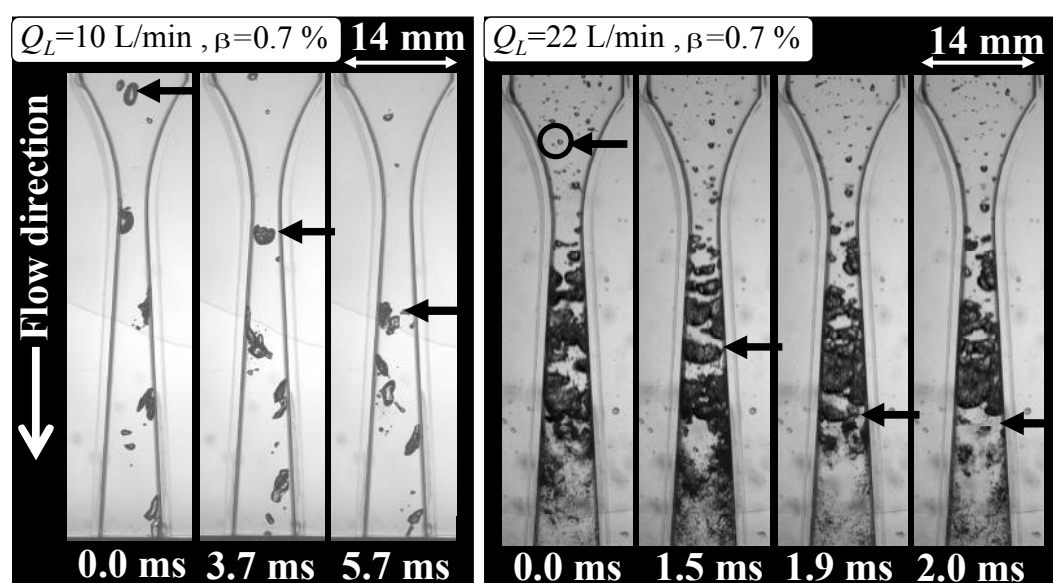


Fig. 1-4 開き角 6 度のベンチュリ管内気泡挙動(水中)

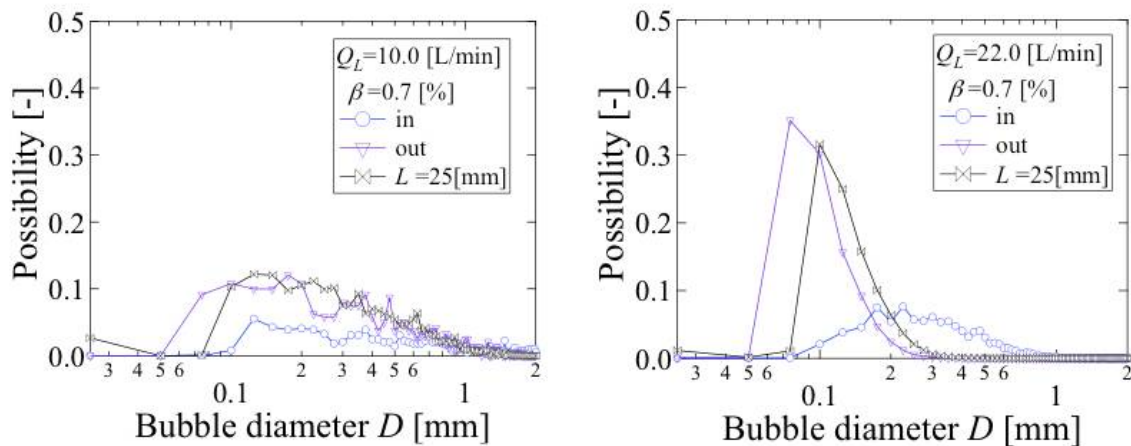


Fig. 1-5 気泡径分布

(4) Etchrate による特性評価

本研究開発の目的である、洗浄特性調査において、物理的特性と併せて、化学的特性も評価を行う。洗浄時の界面反応をモニタする方法として、i 線フォトレジスト（ノボラック樹脂）による Etchrate 特性を評価した。ベンチュリノズルの傾斜角度、処理体界面までの距離、処理流量による傾向を確認した。

方法：マイクロバブル処理溶液：1%アンモニア水

サンプル： i 線フォトレジスト塗布ウェハ 膜厚 10000Å

応答： Etchrate [Å/min] Uniformity [%]

因子： Flow rate 処理流量 [L/min]

Angle ベンチュリノズル傾斜角度 [°]

Gap 処理体界面までの距離 [mm]

Gas ボイド率 [%]

実験結果：

実施結果を洗浄特性モニタ試験装置にて、レジスト膜厚を測定し、標準最小2乗法にてモデルのあてはめを実施した。想定したモデルとのフィッティングでは、数値的に再評価を実施することが望まれるが、各因子での傾向が確認されたので、下記に示す。

A) 処理流量 x ベンチュリノズル傾斜角度

処理体界面までの距離 5 [mm] ボイド率 0 [%]

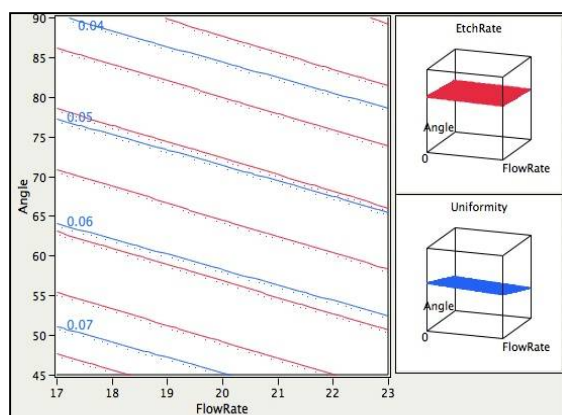


Fig. 1-6 Flow rate x Angle @ベンチュリノズル特性1

処理流量 x ベンチュリノズル傾斜角度
 処理体界面までの距離 5 [mm] ボイド率 0.7 [%]

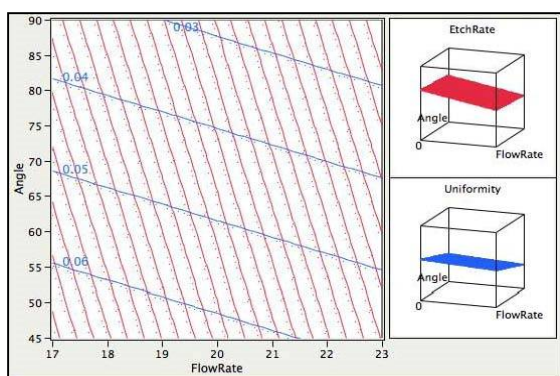


Fig. 1-7 Flow rate x Angle @ベンチュリノズル特性2

Etchrate は、気相混入が無い場合、傾斜角度に依存する傾向が見られるが、気相混入がある場合、処理流量に依存する傾向にある。サンプル内の均一性である Uniformity は、どちらも同じ傾向であり、流量が多く、平面=90° になるほど、良くなる傾向であった。

(4) オゾンマイクロバブルによるレジスト除去

気相にオゾンガスを用い、ベンチュリ管に流入させオゾンマイクロバブルを生成した。液相は水道水を用い、気相をオゾンガスとしオゾンマイクロバブルによるシリコンウェハ上のレジストを洗浄除去した。

Fig. 1-8 に $Q_L = 10$ L/min, $b = 5$ %条件下における洗浄実験後のシリコンウェハ表面の画像と、残存レジスト膜厚のグラフを示す。洗浄後の表面画像から、洗浄によってレジストが除去されていることが確認される。表面観察の結果、レジスト残存膜厚の差による模様が現れており、流動による影響が確認された。

シリコンウェハの中心部を一直線上に洗浄特性モニタ試験装置にて、残存レジスト膜厚を計測した。噴流直下地点に近い方を原点とし、横軸を計測地点の位置でグラフ示す。横軸 6 mm 付近が噴流の衝突した箇所である。これより、噴流が衝突した箇所で最もレジストが洗浄されて、そこから離れていくに従い残存レジスト膜厚は増加する。

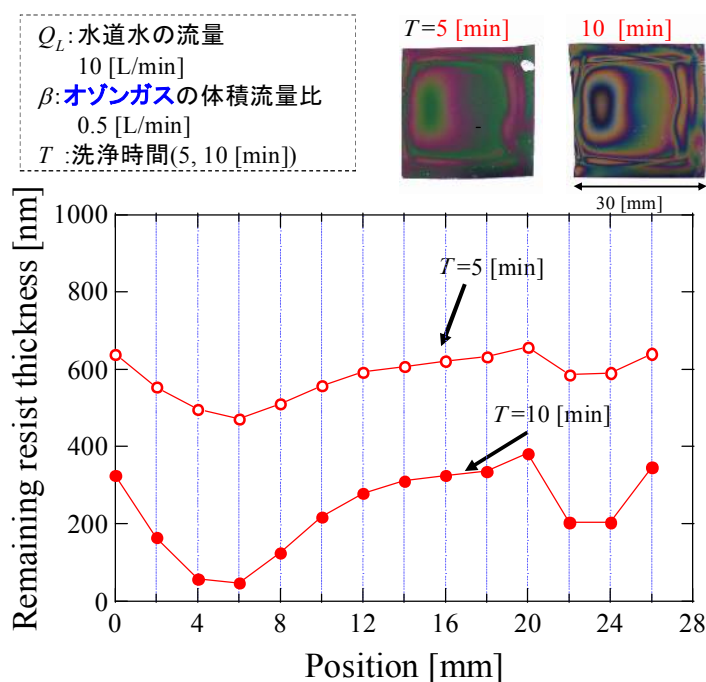


Fig. 1-8 $Q_L = 10$ L/min における残存レジスト膜厚
 22 mm 付近でレジスト膜厚が減少しているのは、サンプルホルダーによって抑えられていた地点

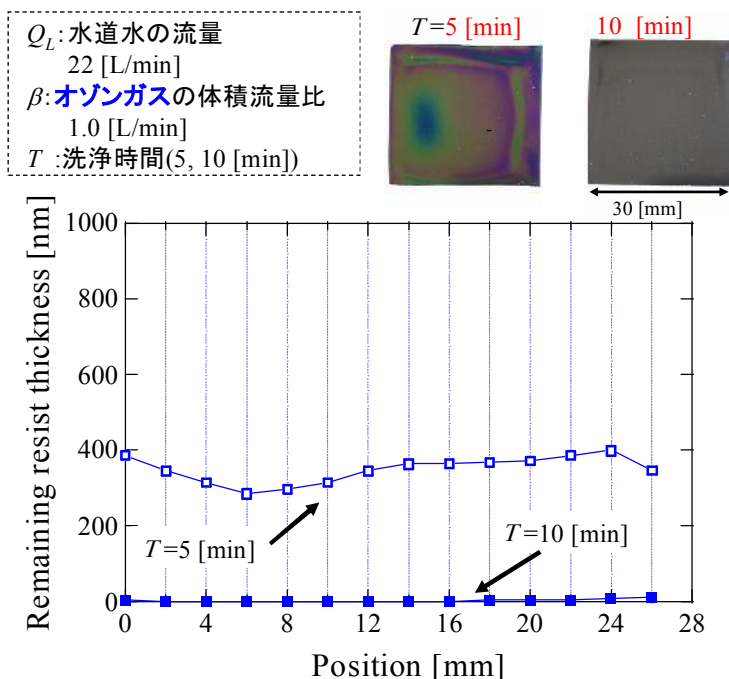
であり、衝突後表面を沿っていた流れの向きが変わった地点であると考えられる。

このことからレジストの除去率は、その表面の流れの影響を受けることが確認される。ま洗浄時間を5分から10分に延長することによって、残存レジスト膜厚が減少することも確認された。以前評価を行った0.5%アンモニア水によるレジスト洗浄とは、除去プロセスが違うことも確認された。

Fig. 1-9に $Q_L = 10 \text{ L/min}$, $b = 5\%$ 条件下における洗浄実験後のシリコンウェハ表面の画像と、残存レジスト膜厚のグラフを示す。

洗浄後の表面画像から、洗浄によってレジストが除去されていることが確認された。液相流量 $Q_L = 10 \text{ L/min}$ 同様にレジスト残存膜厚の差による模様が現れており、流動による影響が見られる。シリコンウェハの中心部を一直線上に洗浄特性モニタ試験装置にて、残存レジスト膜厚を計測する。

ベンチュリ型矩形スリットノ



ズル噴流直下地点に近い方を原点

Fig. 1-9 $Q_L = 22 \text{ L/min}$ における残存レジスト膜厚

とし、横軸を計測地点の位置で

グラフにプロットした。横軸6 mm付近が噴流の衝突した箇所である。液相流量 $Q_L = 10 \text{ L/min}$ 同じく、噴流が衝突した箇所で最もレジストが除去されて、そこから離れていくに従い残存レジスト膜厚は増加する。22 mm付近でレジスト膜厚が減少しているのは、サンプルホルダーによって抑えられていた箇所であり、衝突後表面を沿っていた流れの向きが変わった箇所であるからと考えられる。

液相流量 $Q_L = 10 \text{ L/min}$ と同じ結果になったことより、レジストの除去率は、その表面の流れの影響を受けることが再現された。洗浄時間を5分から10分に長くすることによって、残存レジスト膜厚が減少することを確認した。

液相流量 Q_L が 10 L/min と 22 L/min の違いに関しては、Positionによるレジスト残厚のバラツキに影響することが確認された。単位時間あたりの、レジスト除去効果の違いも液相流量 Q_L による差でもあるが、洗浄面積でのバラツキが小さいほど、均一な洗浄が可能である。

この理由として、流量が多いために、オゾン水がレジスト表面に安定して供給されることが、推定される。これは、半導体プロセスの枚葉式洗浄装置においても、処理する薬液流量が多いほど、面内均一性が高くなる傾向がある。但し、処理流量が多いと、装置全体におけるコストパフ

パフォーマンスが悪いため、処理流量を最小にすることが求められている。

次に推定される効果として、液相流量 $Q_L = 22 \text{ L/min}$ では、気泡崩壊が発生して、微小気泡の発生量が高い事である。この点が結果として、レジスト除去時の効果に影響を与えているとも考えられる。

最終的に、液相流量 $Q_L = 22 \text{ L/min}$ で10分間処理することで、レジスト初期膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ が除去された。5分間で 600 nm の除去された結果もあり 1200 A/min 以上の効果が得られた。

(5) 気泡接触置換機構の開発

本研究開発における、矩形スリットノズルを伴う洗浄槽の構造に関しては、ノズル傾斜角度、洗浄体界面との距離、測定機器の設置など、要求項目のより制約条件がある構造物となる。今回、これらの制約条件下にて、下記の機構を開発した。

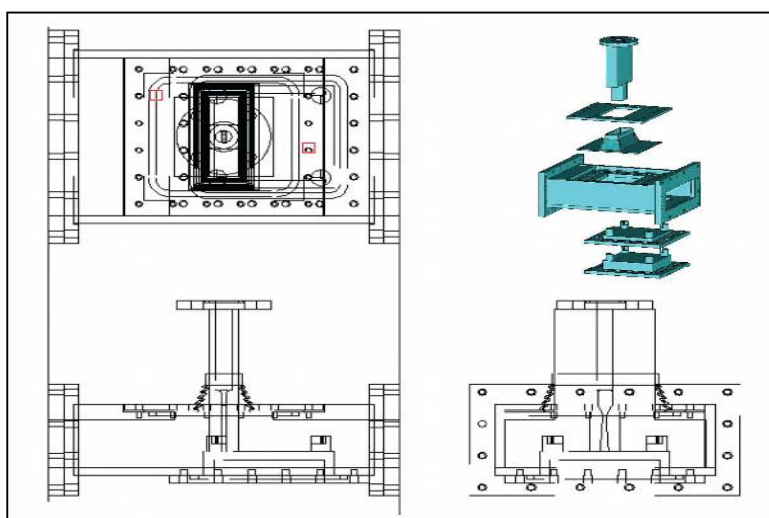


Fig. 1-10 距離/角度調整型スリットノズル洗浄槽

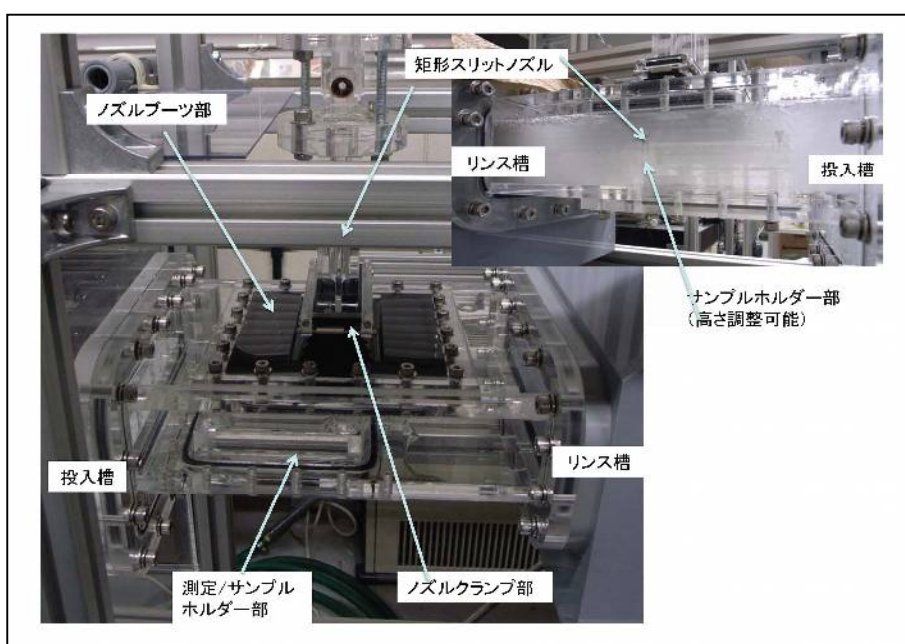


Fig. 1-11 距離/角度調整型スリットノズル洗浄槽 全体写真

2-2 汚濁物質の効率的分離手法の研究

研究内容：

矩形スリットノズルを搭載したマイクロバブル実験装置を用いて、洗浄時に分離した汚濁物質を、発生させた気泡を用いて、固液分離槽内で速やかに槽上部に分離する研究を行う。疑似汚濁物質として、標準微粒子を用いる。本年度に導入するプロセス評価機器を効果的に適用することで洗浄効果の定量化を研究開発する。マイクロバブル発生時に用いる液相・気相種類として、オゾン水・オゾンガスでの評価が実施した。

研究成果：

(1) 汚濁物質の分離状態の可視化観察

Fig. 2-1 について述べる。図中の時間は噴流の流出開始時を基準とした時刻である。8.45 ms 後にマイクロバブルを含んだ噴流が汚濁物質に接近し、油の形状が乱れ始める。その後、15.00 ms では噴流とバブルにより油が水中に巻き上げられたことが確認できる。巻き上げられた油は微細化し、再び洗浄面に向かって落下する。これに対して 38.80 ms 後では、洗浄面を層状に覆うマイクロバブルによる汚濁物質の洗浄面への再付着防止が確認できた。

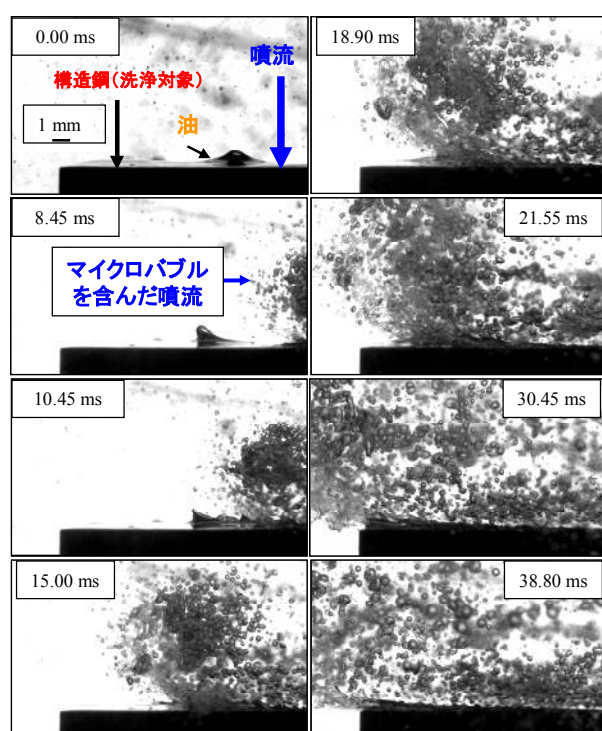


Fig. 2-1 噴流とバブルによる油の剥ぎとり

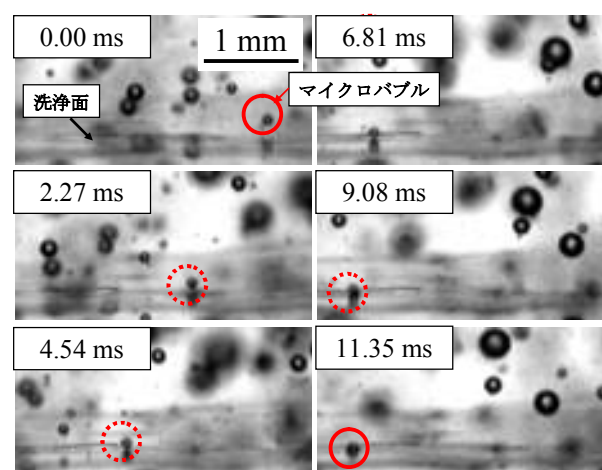


Fig. 2-2 洗浄面に付着するマイクロバブル
実験条件：QL = 20 L/min, $\beta = 0.7 \%$

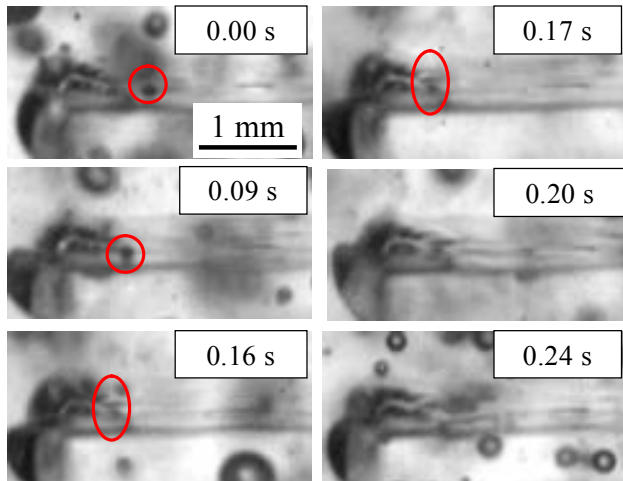


Fig. 2-3
洗浄面の端に移動するマイクロバブル

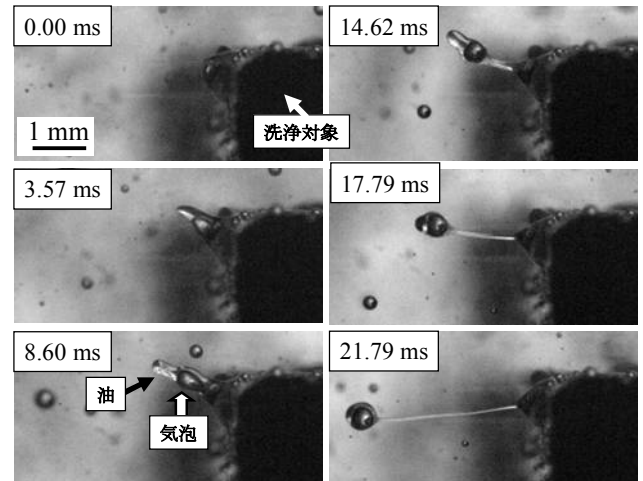


Fig. 2-4 (a)
気泡による油の剥離1

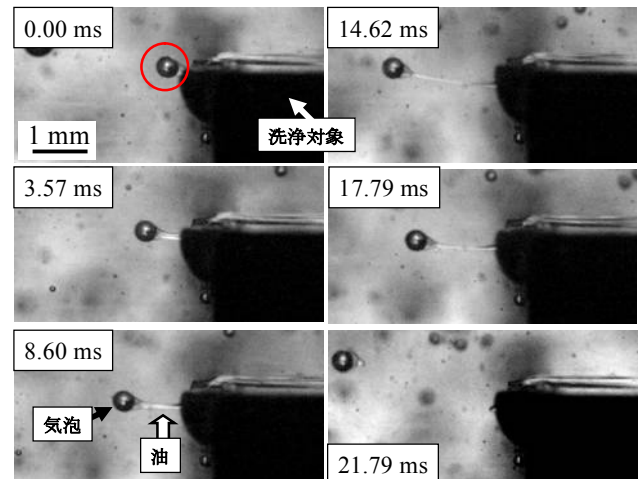


Fig. 2-4 (b) 気泡による油の剥離2

マイクロバブルを含んだ噴流による洗浄を巨視的に観察してきた。次に単体のマイクロバブルに着目し、その洗浄効果について示す。

Fig. 2-2 はマイクロバブルが汚濁物質を塗布された洗浄面に付着する様子を高速度ビデオカメラで撮影したものである。洗浄の流れ方向は画像右から左になる。マイクロバブルが洗浄面に徐々に近づき、洗浄面近傍を漂った後、9.08 ms で汚れに引っかかるように付着する様子が分かる。従来の研究により、微細気泡には電荷が帯びていることが知られているが、この付着が流れによるものなのか、マイクロバブルの持つ電荷によるものなのかは、この画像のみでは判断が難しい。洗浄面に付着したマイクロバブルはその後流れによって洗浄面上を移動し、洗浄対象の端に集まっていく。その様子を撮影したのがFig. 2-3 である。

Fig. 2-3 で洗浄対象の端に集まったマイクロバブルは、同様に移動してきた他のマイクロバブルと合体し、大きな気泡になる。その後Fig. 2-4 (a) (b)の様に気泡が油と共に洗浄対象から離脱する様子が見られた

離脱のパターンは2通り確認された。1つはFig. 2-4 (a)のように気泡が油を巻き込む形式である。油中に入り込んだ気泡が浮力により気泡界面の油を持ち上げ、油の剥離を誘発している(3.57 ms)。その後、気泡は洗浄対象から離脱を開始し、流れに沿って剥離する。剥離した気泡が、界面全体に油を吸着させている様子が確認できる(21.79 ms)。

もう1つはFig. 2-4 (b)に見られる形式である。洗浄面の端に付着していた気泡が周囲流動により洗浄対象から剥離する。この時、気泡は油を吸着し、油を引っ張るように剥離している様子が見られた。

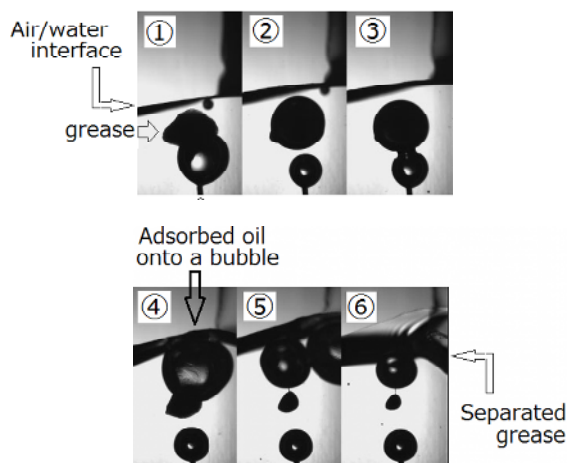


Fig. 2-5

気泡による脱脂洗浄(2000 fps)

気泡界面による油の吸着は実験的に確認されていたが(Fig. 2-5), 本研究の様に実機を想定した周囲流体の流動がある中での脱脂画像の知見はない。また、実験的に確認されている気泡は直径2 mmであったが、本研究で油の付着し離脱した気泡は直径約 400 μm であり、このことは脱脂が気泡の浮力だけでなく周囲流体の流動の影響も受けて進むことを示している。さらに、洗浄対象の端(Fig. 2-4)の様に流れが滞る場

所でマイクロバブルの合体や油の剥離が起こったことから、マイクロバブルを用いた洗浄は、微細穴がある対象(例：セラミック部品)の洗浄にも有効である可能性が示唆される。

次にマイクロバブルによる油絵の具洗浄の可視化を行った。一般的に汚れは「水溶性汚れ」「油性汚れ」「固体汚れ」に分けられ、前述の切削油は「油性汚れ」に当たる。油絵の具洗浄の可視化は「(油性の)固体汚れ」に対するマイクロバブルの洗浄効果を調べることを目的とする。従来の研究ではマイクロバブルが油絵の具を吸着・剥離したという結果が挙げられている。実験は噴流の流れの影響が受けにくいように噴流直下から120 mm離れた地点に汚濁物質の油絵の具をアクリル板に塗布し、実験を行った。

Fig. 2-6 が可視化結果である。切削油に比べて付着するマイクロバブルの数は多い。付着したマイクロバブルは周囲の気泡と合体、成長し2.0 ms後に汚れからの離脱を始める。6.0 msで気泡は完全に汚れから離脱するが、脱脂洗浄のような汚濁物質が気泡界面に吸着している様子は目視では確認できなかった。

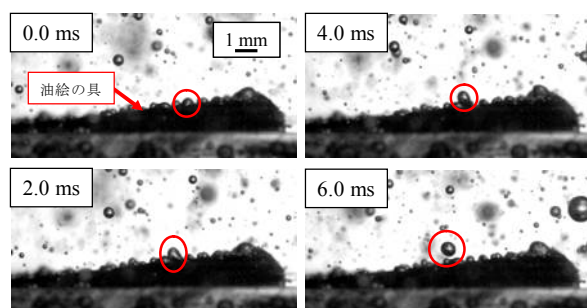


Fig. 2-6

油絵の具から離脱する気泡

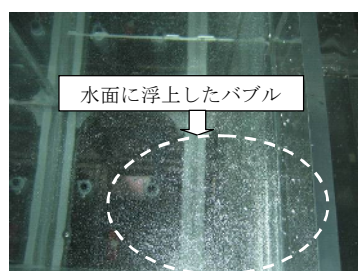


Fig. 2-7 (a) 分離槽の水面に浮上した気泡

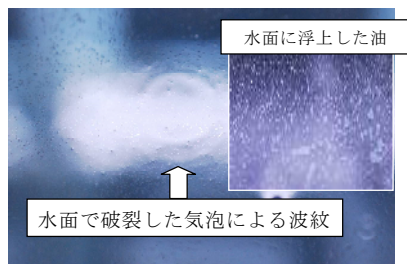


Fig. 2-7 (b) 水面の様子

この他マイクロバブル洗浄の特徴として、マイクロバブルによる洗浄液中の汚濁物質の分離効率の向上がある。本研究においても、脱脂洗浄後、マイクロバブル発生条件の方が未発生時より水面に上昇してくる油量が多いことを定性的に確認している。Fig. 2-7 がその様子であり、白い粒のように見えるのが浮上したマイクロバブルである。今後は水中に含まれる油分量を化学処理によって抽出し、定量的な評価を進める予定である。

以上の結果をまとめると、本洗浄法は

- I：噴流と圧力波による汚濁物質の剥ぎとり
 - II：噴流と共に洗浄物表面を覆うマイクロバブルによる再付着の防止
 - III：付着したマイクロバブルによる汚濁物質剥離の促進
 - IV：マイクロバブルによる汚濁物質の運搬
- の4つの工程で行われていると考えられる。

(2) PSL粒子による洗浄効果評価

洗浄効果の確認手法として、一般的にPSL(ポリスチレンラテックス粒子)塗布による、表面残留物測定が行われる。以下、実施結果を記す。

サンプル： ガラス板 (硼硅酸ガラス)

粒子： PSL標準粒子 サイズ 0.4 μ m

測定方法： 光学測定器にて、5ポイント観察 画像処理にて2値化後、分析実施。

標準条件： マイクロバブル処理 処理流量 23 L/min ボイド率 0.7%

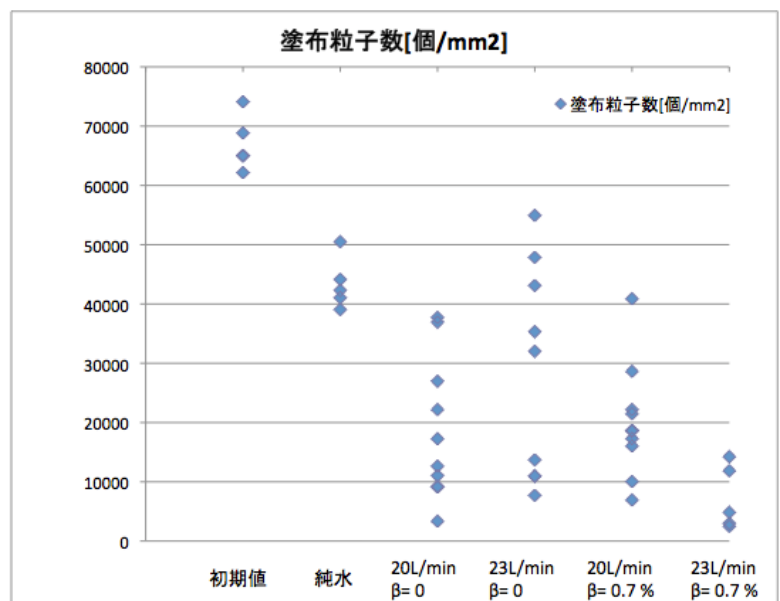
測定結果

Fig. 2-8 PSL標準粒子 0.4 μ m

以上の結果より、中央値での除去能力は、気泡崩壊が得られる条件では、80%以上の結果となっている。特にサンプルによるバラツキが少ないことから、物理的な除去効果があることが判断できる。

実験条件	average[個/plate]	median[個/plate]	除去能力 [%]
Ref.	67025	65093	
PW	43411	42312	35.2%
20L 0% No cvitation	18640	12637	72.2%
23L 0% Cavitation	26746	13697	60.1%
20L 0.7% No collapse	20071	18564	70.1%
23L 0.7% Collapse	7283	4841	89.1%

Fig. 2-9 処理条件による除去能力



(3) 汚濁物質の薬液による捕獲手法の開発

洗浄後の汚濁物質の評価手法を開発した。マイクロバブルにより、除去した油などの汚濁物質を有機溶剤にて溶解・回収し、回収した液体の特定周波数による透過率にて判断した。透過率の測定には、洗浄特性モニタ試験装置のステージ部分より、受光素子を透過タイプに変更し、新規追加した角セルホルダーにて測定を実施した。

下記に測定手順を含めて示す。

- ①洗浄後、固液分離槽から一定量 (50 ml) の有機溶剤 (トルエン) を用いて油などの汚濁物質を回収・溶解させる。
- ②角セルに、①で集めた汚濁物質の入った有機溶剤から 1.5 ml を取り出し入れる
- ③265 nm における透過率により評価する

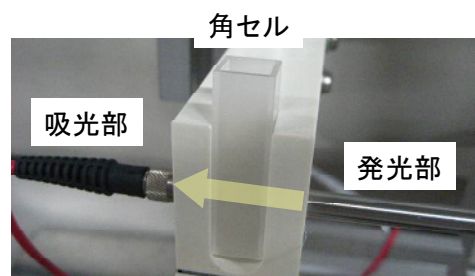
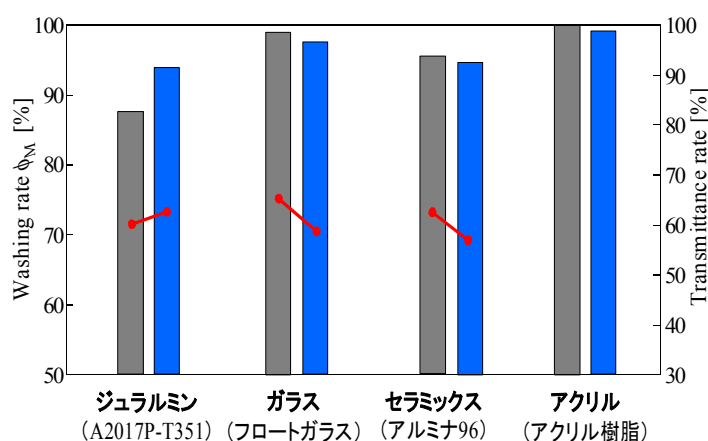


Fig. 2-10 分光光度計の構成

洗浄評価実験

方法：切削油を複数の被洗浄物に塗布し、洗浄する。洗浄後に上記汚濁物質を回収・溶解した溶液の透過率及び被洗浄物の質量変化を計測する。洗浄時間は1分である。



結果： Fig. 2-11 質量変化と透過率による洗浄率評価の相関

グレー色棒グラフ：気相流量 0.0%
 青色棒グラフ：気相流量 0.7%
 赤折れ線グラフ：265nm 透過率

上記 Fig. 2-11 の棒グラフは、洗浄前後の質量変化から以下の式を用いて算出した洗浄率 (グラフ表示 Washing rate φ_M) を示す。洗浄率が高いほど洗浄効果が高いことを示している。

質量変化に洗浄率

$$\phi_M = 100 \times \frac{M_s - M_w}{M_s - M_o} \quad \left(\begin{array}{l} \phi_M : \text{洗浄率} \quad M : \text{質量} \\ o : \text{汚染前} \quad s : \text{汚染後} \quad w : \text{洗浄後} \end{array} \right)$$

式中の記号はそれぞれ、φ_Mは洗浄率、Mは質量を表し、添字 o は汚れの塗布による汚染前、s は汚染後、w は洗浄後を表す。

グラフ上の赤線が洗浄後の油を抽出し分光光度計にて透過率を計測した結果であり、重量による評価と同様の傾向を示し、重量の結果を保証するものとなった。

この結果について見ると、気相流量 0.0 % の場合でのジュラルミンの洗浄率は 80% 台だったのに対し、気相を入れることで洗浄率は 90% 以上と向上した。

それ以外のガラス・セラミックス・アクリル部材では気相混入の有無に関わらず、90% 以上の洗浄率が得られた。

2-3 マイクロバブル処理による処理体界面の濡れ性評価の研究

研究内容：

マイクロバブル洗浄による処理体表面の濡れ性評価を実施した結果、処理体材質で大きく違うことが確認された。マイクロバブル発生時の液相/気相には、オゾン水・オゾンガスを用いることで、処理体界面の特性が変動することが想定される。処理時間による依存性が化学的反応からも大きいと考えられる。本評価においては、マイクロバブル洗浄における特徴である処理体界面のOH基終端化による濡れ性改善に関して、材質の違うサンプルを用いて、処理条件での影響を評価した。評価手法は、濡れ性試験装置を用いた、接触角法による比較をとした。

研究成果：

(1) 処理体界面の濡れ性評価1

切削用グリスをサンプル表面に塗布ひて評価を行った。下記normalと記載されているのは、切削用グリス塗布前の各サンプルの接触角になる。Before は、切削用グリスの塗布後、after の表示は、洗浄処理後を表す。

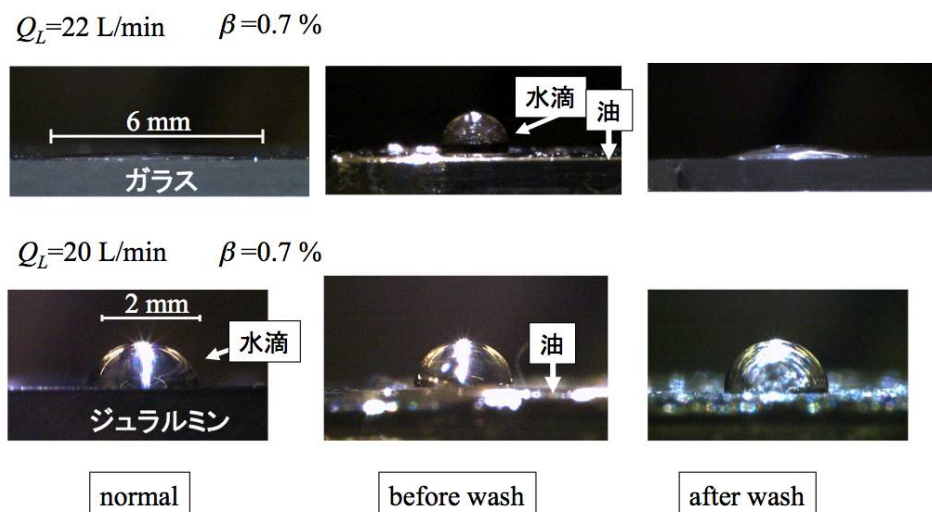


Fig. 3-1 濡れ性 評価結果

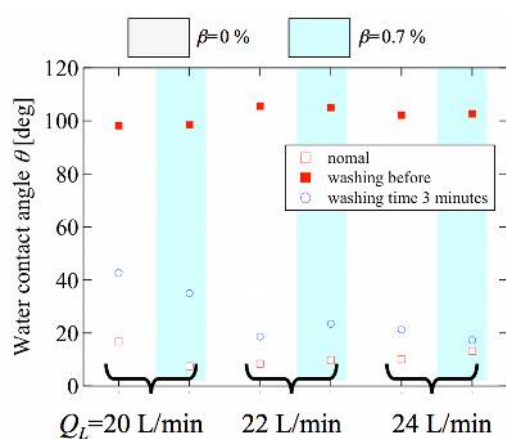


Fig. 3-2 濡れ性 評価結果 @ガラス

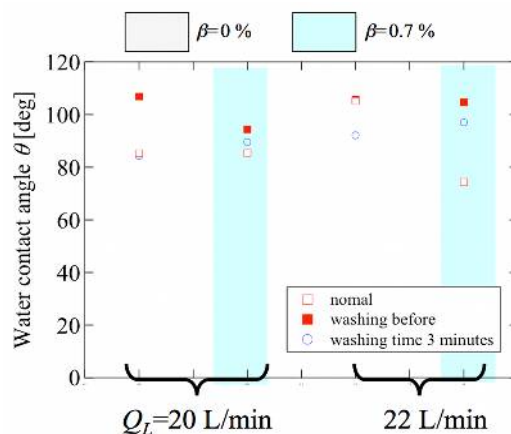


Fig. 3-3 濡れ性評価結果 @ ジュラルミン

Fig3-2 ガラスサンプルに関しては、液相流量が多くなる 20 L/min → 24 L/min では、洗浄後の数値は、ガラスの初期値に近い値になる。但し、気相体積流量比による影響が確認されていないことより、ガラス上では噴流による影響がメインと考えられる。

Fig3-3 ジュラルミンにおいては、液相流量による差が見えない。 2 L/min ではバラツキ範囲の可能性もある。気相体積流量比による影響が逆転しているケースも見られることより、切削用グリスが除去出来ていない状態での評価、グリスが伸ばされた状態であり、比較方法の再考が必要となった。

(2) 処理体界面の濡れ性評価2

被洗浄から切削油などの汚れを除去するプロセスを明確にするため、切削油による洗浄プロセス可視化を実施した。ベンチュリ管への流入条件は $Q_L = 20 \text{ L/min}$, $b = 0 \%$ である。

Fig. 2-3-4 がその結果であり、ベンチュリ管に液相のみを流入したこの条件において、被洗浄物の材質により切削油の取れ方が異なることが確認された。被洗浄物がガラスでは汚れである切削油は広がらず、付着位置において水流によって引きちぎられるように除去される。一方、ジュラルミン・アクリルにおいては汚れが洗浄対象表面に沿って引き伸ばされるように移動することを確認した。

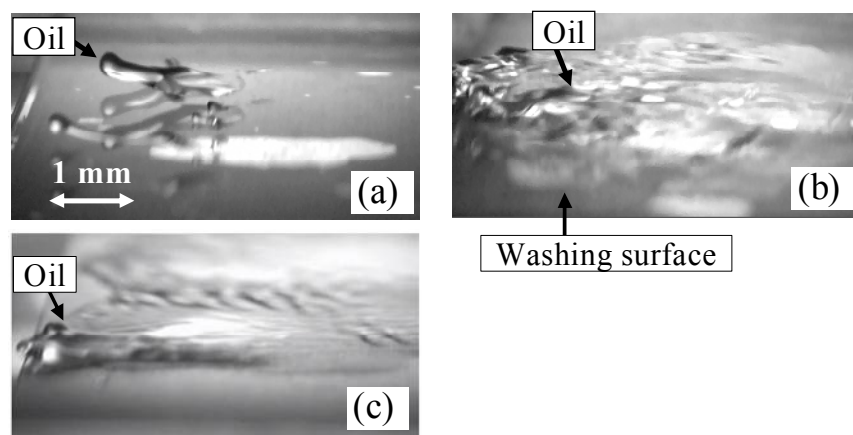


Fig. 3-4 切削油の移動 (a) ガラス (b) アクリル (c) ジュラルミン

接触角は値が小さいほど対象物が親水性であることを意味する。この画像より、滴下された液滴の幅 r と高さ a から接触角 θ を算出し、同様に5箇所で行った平均をとった結果、ガラスでは $\theta = 28.2^\circ$ 、アクリルでは $\theta = 84.4^\circ$ となった。このことからガラスの方がアクリルに比べ表面が親水性であり、それが洗浄率に影響したと考えられる。また、ベンチュリ管への流入に気相混入有無について比較を行うと、グリスを汚れに用いたほうが、切削油に比べて多くの条件において洗浄率の向上が見受けられた。特にガラスにおいては、洗浄率の高い改善が見られた。

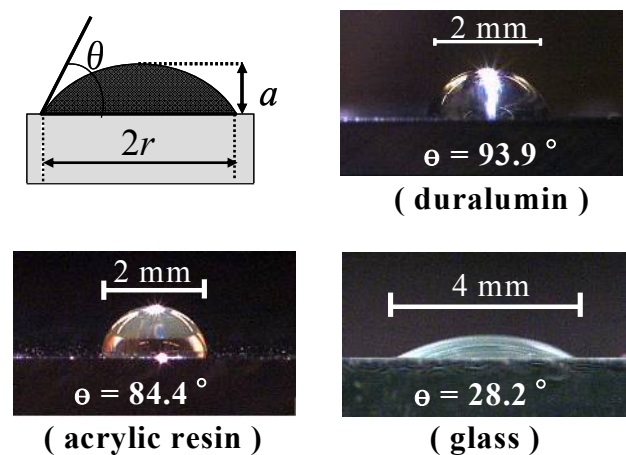


Fig. 3-5 滴下後の接触角

(3) オゾンマイクロバブルによる洗浄評価

気相にオゾンガスを用いた洗浄評価にて、汚濁物質としてグリスをを用いた。
洗浄評価条件は液相流量 $Q_L = 22$ L/min, 気相流量 $b = 5.0$ %とした。この洗浄条件におけるマイクロバブルの生成は確認された。

マイクロバブル洗浄前後の質量変化から洗浄率を算出, Fig. 3-6 オゾンマイクロバブルの洗浄効果 にまとめた。

流入条件		グリス
Q_L [L/min]	□ □□ □	アクリル 樹脂
22	5.0 (空気)	29.19[%]
	5.0 (オゾン)	41.65[%]

+12%

Fig. 3-6 オゾンマイクロバブルの洗浄効果

この結果、気相にオゾンガスを利用することで洗浄率が向上していることが確認された。オゾンガスを液相に溶解させることで、油などの汚濁物質除去に影響していることが考えられる。そのため、洗浄後の被洗浄物（アクリル）の表面を観察した。Fig. 3-7 オゾンマイクロバブル洗浄効果に、被洗浄物の表面状態を示す。

左側が気相として空気をベンチュリ管に流入させた場合、右側がオゾンを用いた結果である。観察はA点・B点の2箇所で行い、B点はベンチュリ管出口直下位置である。空気とオゾンの場合を比較するとオゾンを使用した場合のほうが空気をを用いた場合より表面に残ったグリスの形状が細かくなっていることが確認された。特にB点においては、オゾンを用いた際はほぼすべてのグリスが除去されている。

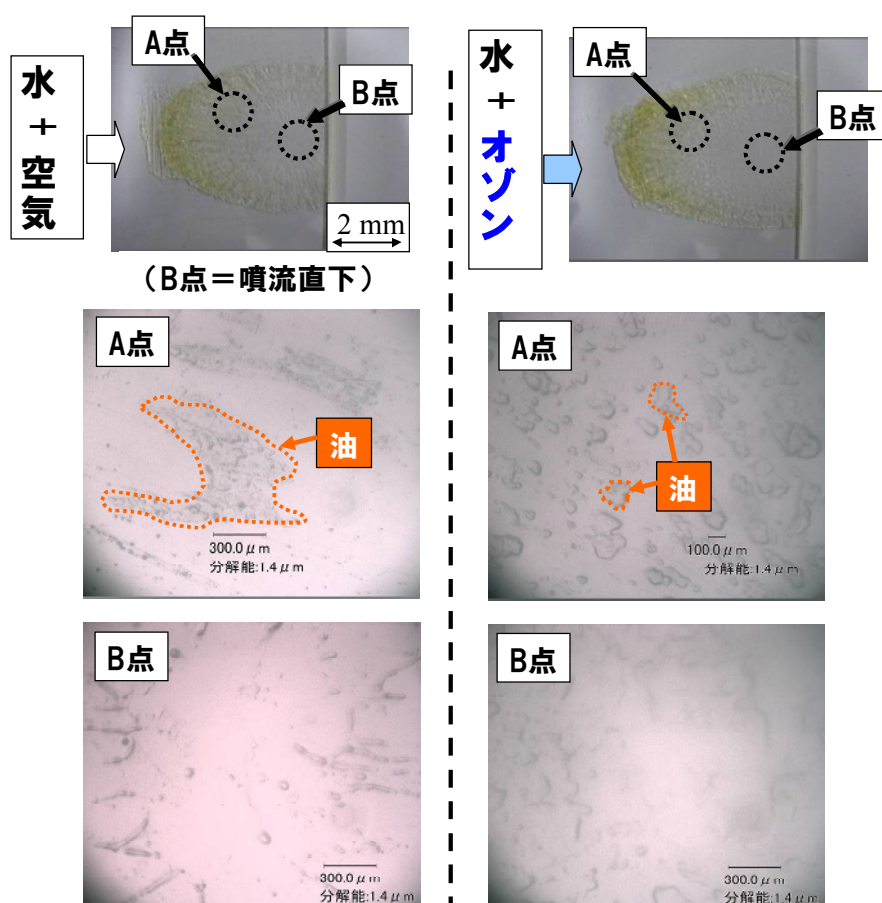


Fig. 3-7 オゾンマイクロバブル洗浄効果

2-4 電磁波励起水処理による処理体界面の濡れ性評価の研究

研究内容：

マイクロバブル洗浄の利点の一つは、マイクロバブル圧壊時にOHラジカルが発生することであり、処理体界面がOH基終端化されると濡れ性は向上する。これにより汚濁物質の除去に効果を発揮する。一方で乾燥時のリンス洗浄後の水きり状態を向上するためには界面の疎水化が望まれ、ウォーターマーク等の発生を抑止できる。これらの課題について、電磁波励起水による濡れ性への影響を調査しその疎水化効果について研究を行う。

研究成果：

電磁波励起水を用いたマイクロバブル洗浄処理について、付着した異物（切削用グリス）を2種類のサンプルに塗布して、洗浄効果を評価した。比較のため、洗浄液は水道水及び電磁波励起水の2種類とした。測定方法は、濡れ性試験装置を用いて接触角法による濡れ性測定、及び電子天秤による洗浄前後の重量を測定して比較を行った。

(1) 電磁波励起水による濡れ性評価

Fig. 4-1 電磁波励起水 グリス除去効果（接触角）に結果を示す。

評価サンプルである、ガラスとジュラルミンは特性的に違い、傾向が見られる。電磁波励起水と水道水も傾向が違うことが確認された。ガラスサンプルにおいては、電磁波励起水を用いた場合は、親水性になり難い傾向が見られた。ジュラルミンサンプルにおいては、マイクロバブルの条件に依存せず、電磁波励起水を用いた場合は、初期値に近い接触角を得ることが出来ている。これは水道水に比較して、洗浄効果が増していると推定される。

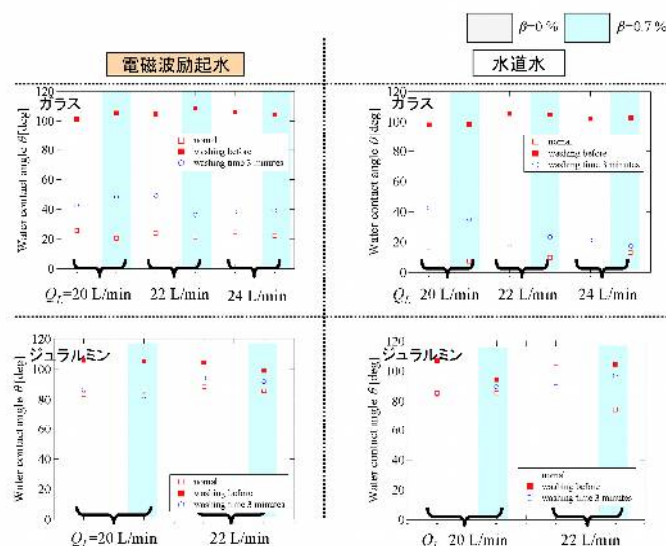


Fig. 4-1 電磁波励起水-グリス除去効果（接触角）

(2) 電磁波励起水による重量評価

Fig. 4-2 より、ガラスサンプルに関しては、電磁波励起水、水道水ともにマイクロバブル洗浄後の重量は、各条件とも同じ傾向を示している。

ジュラルミンサンプル処理時は、電磁波励起水でマイクロバブル洗浄を行う時に気相体積流量比による差異が、水道水より大きいことが確認される。

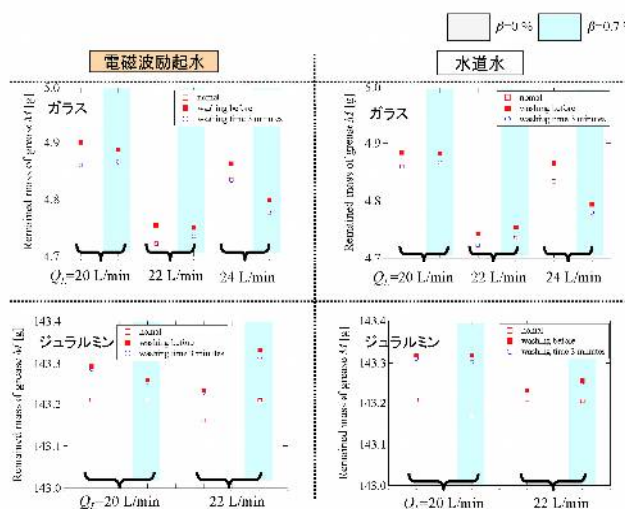


Fig. 4-2 電磁波励起水-グリス除去効果（重量）

Fig. 4-3, 4-4 においては、ガラスサンプル では、電磁波励起水がマイクロバブルの処理条件に依存せずに除去している。水道水の場合は、液相流量が増加することで、気相体積流量比による差が広がっており、処理条件であるか、塗布したグリスの影響下が見えにくい。

ジュラルミンサンプルに関しては、マイクロバブルの処理液体による差は少ないと判断する。サンプル界面へのグリス塗布による影響が、鏡面仕様であるガラスに比較して、抵抗があることが原因と推定する。

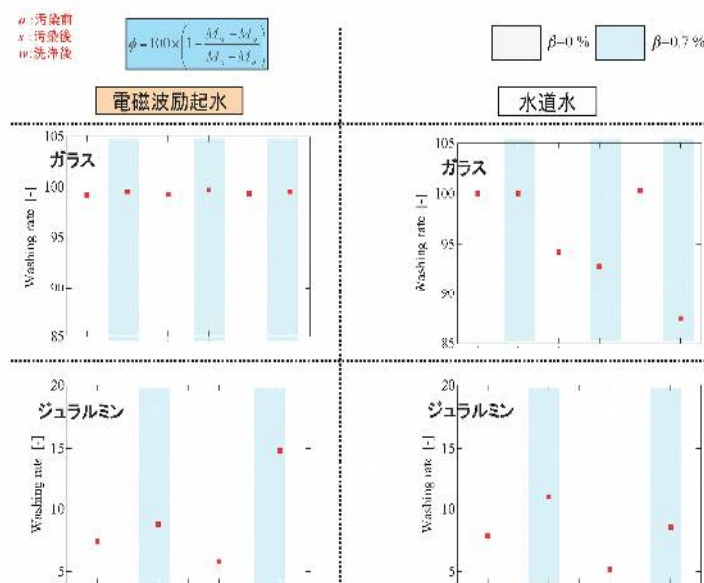


Fig. 4-3 電磁波励起水 グリス除去効果 (除去重量比)

Fig4-4 ガラスサンプルの結果に関しては、気相体積流量比による影響が一番確認しやすいのは、電磁波励起水を用いたマイクロバブル洗浄を実施したときである。

今後、電磁波励起水を用いたマイクロバブル洗浄では、気相体積流量比による影響がなぜ大きいのか、調査することで洗浄時の効率的なメカニズムが解明出来ると考える。

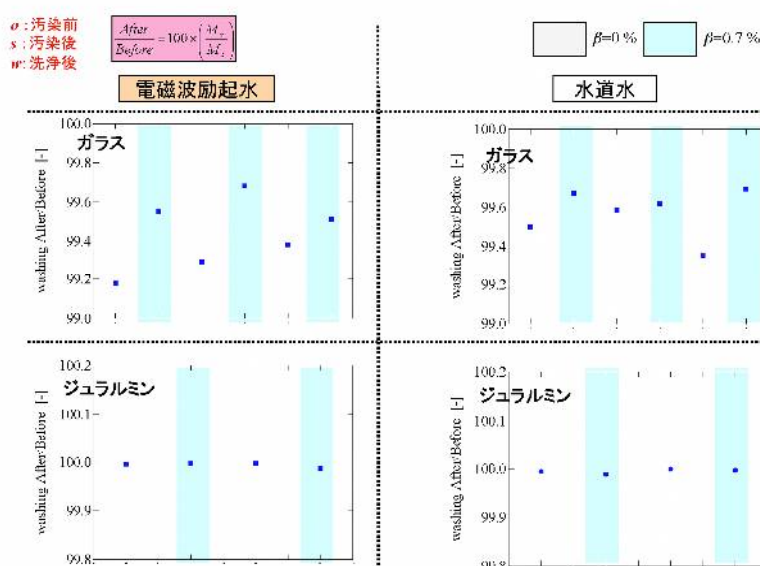


Fig. 4-4 電磁波励起水 グリス除去効果 (重量比)

2-5 汚濁物質除去を制御できる機構の開発

研究内容：

高精度な湿式洗浄において、再汚染、水切りによる洗浄むら等を考慮した場合、液中連続処理が必須条件となる。本研究開発では、システム構成として処理体を投入槽→洗浄処理槽→リンス槽順に各槽隔壁中間部のスリットを経由し液中にてガイド移動させ処理を行う。

また、投入槽とマイクロバブル洗浄処理槽隔壁中間部のスリットにおいて、洗浄槽への入路部に処理体界面に一定傾斜角度と距離をもって直接マイクロバブルを吐出衝突させ、同時に脱離マイクロバブルを気泡懸濁液の対流を制御して処理体の移動面に沿って前記隔壁中間部のスリットより投入槽へ除外し洗浄槽内へ循環しない槽構造を構築する。一方投入槽では浮上分離した懸濁気泡あるいは沈降した汚濁物質を除去槽へ除外する機構を設ける。

これらの構成をもつ洗浄システムであるノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システム試作装置を製作し、サンプル基板を用いて総合的な洗浄効果の検証実験を行う。

研究成果：

(1) ノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システム試作装置の製作

1. マイクロバブル実験装置における、洗浄槽部分との共通化
2. マイクロバブル実験装置における、ベンチュリ型矩形スリットノズルの共通化
3. 洗浄槽上下方向への、ベンチュリ型矩形スリットノズルの設置
4. 液中での連続処理可能な搬送システムの構築
5. ボタン操作による、連続処理評価が可能な電装

マイクロバブル実験装置では、ベンチュリ型矩形スリットノズルの固定方法をフレキシブル対応可能なシステムとしたため、同様の機構を採用した。マイクロバブル実験装置と違い、上下方向にベンチュリ型矩形スリットノズルを装着する必要があるため、下部へのアクセスが制限された。洗浄槽でのワークとの距離制御、大気中から液中へ搬入して、再度、大気中での乾燥を行うためには、昇降システムの導入が必要である。これらの課題の解決策として、チェーン搬送を行う。

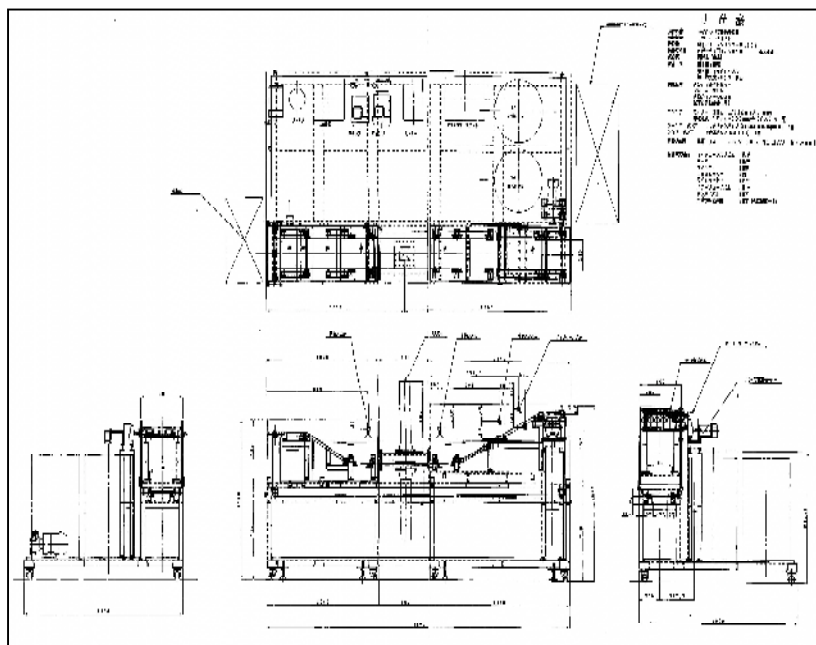


Fig. 5-1 試作装置 最終設計図面

チェーン搬送では、洗浄槽内を通過する場合、戻りのチェーン処理が課題となった。One Way方式で進めたが、長い距離のチェーンを収納する手法（絡まず、汚染、発塵しない）が解決できず、連続動作式とした。ホルダーのみ取り外して、チェーンは連続して回転する手法である。

ノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システム試作装置

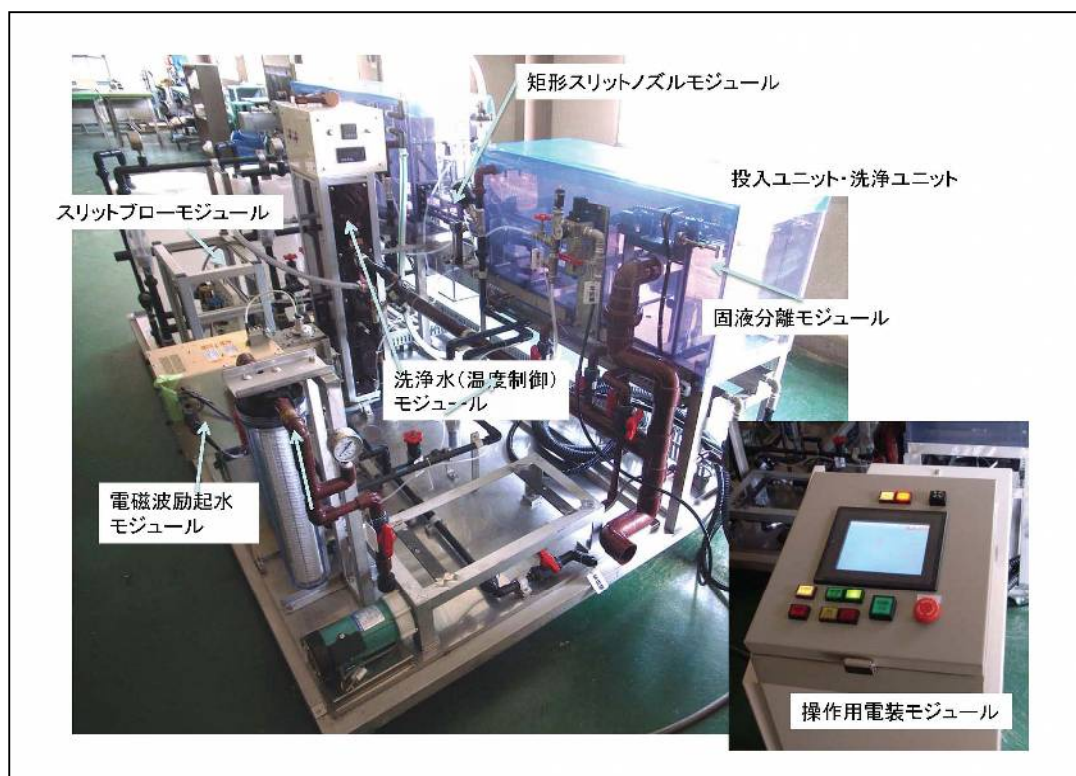


Fig. 5-2 装置左側(Load) 全体写真

ノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システム試作装置

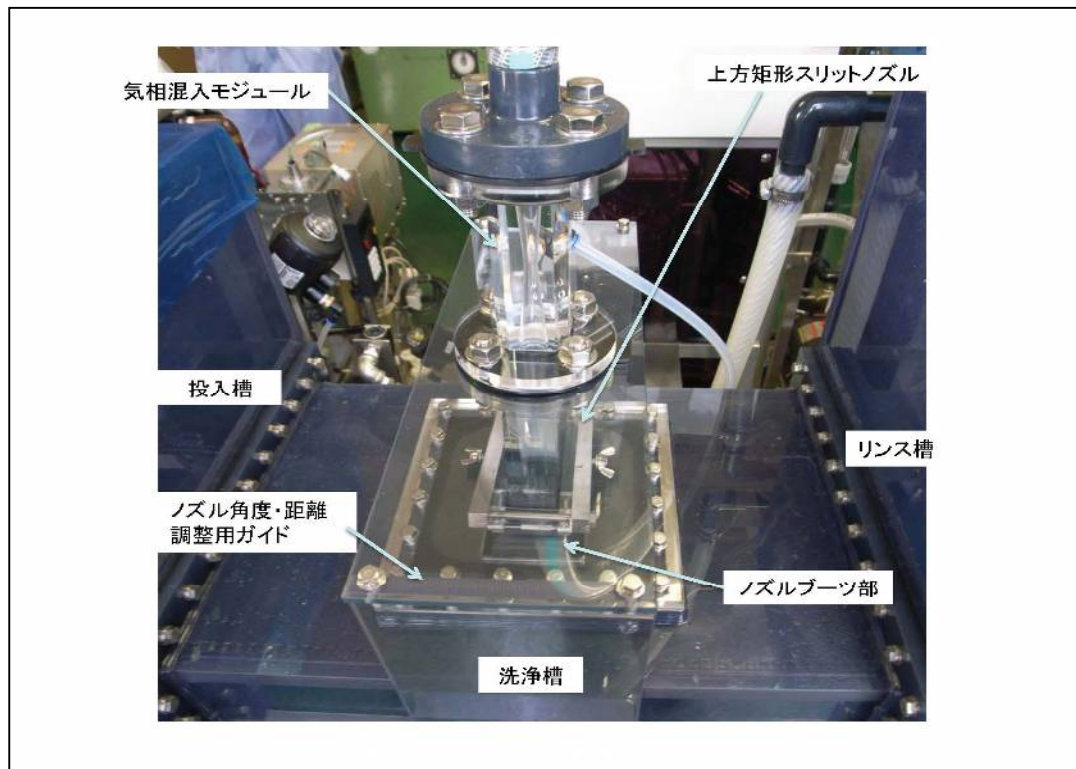


Fig. 5-3 上方矩形スリットノズル設置状態

ノズル取付部は、設置角度及び洗浄処理体界面までの距離が変更可能である。

ノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システム試作装置

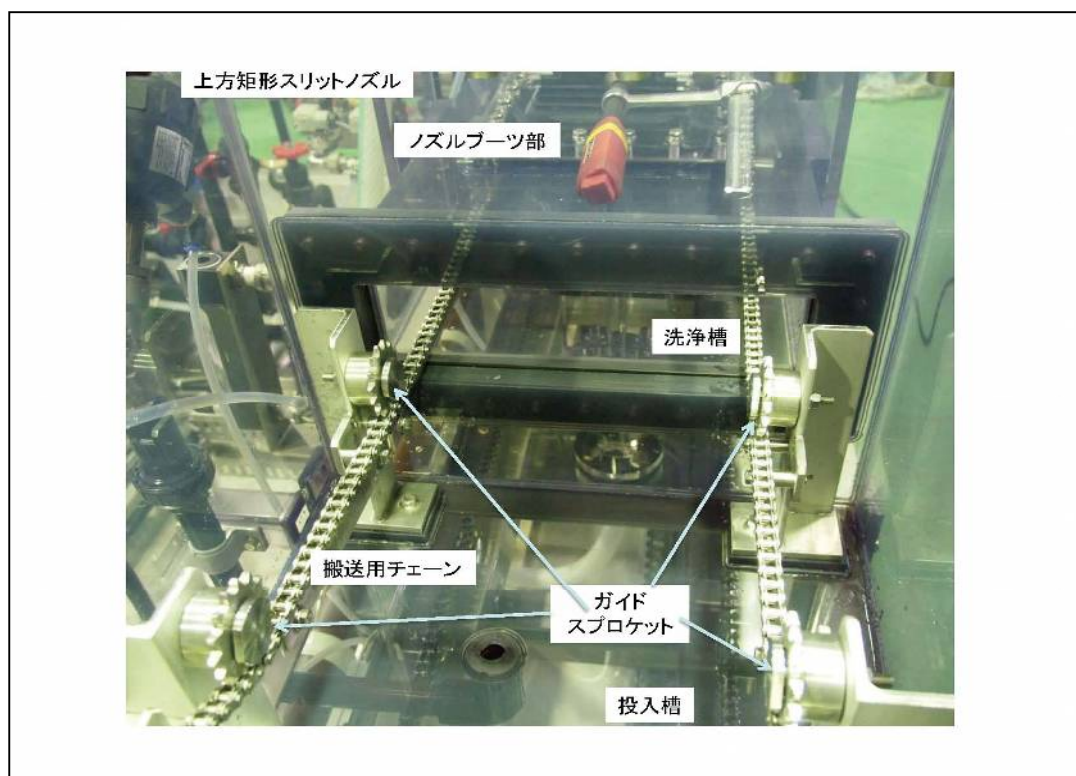


Fig. 5-4 搬送機構 洗浄槽直前

チェーンには、ホルダー用フックが装着された位置から開始される仕様である。各プロセスユニットまでの距離はエンコーダにて測定及び対応している。

ノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システム試作装置

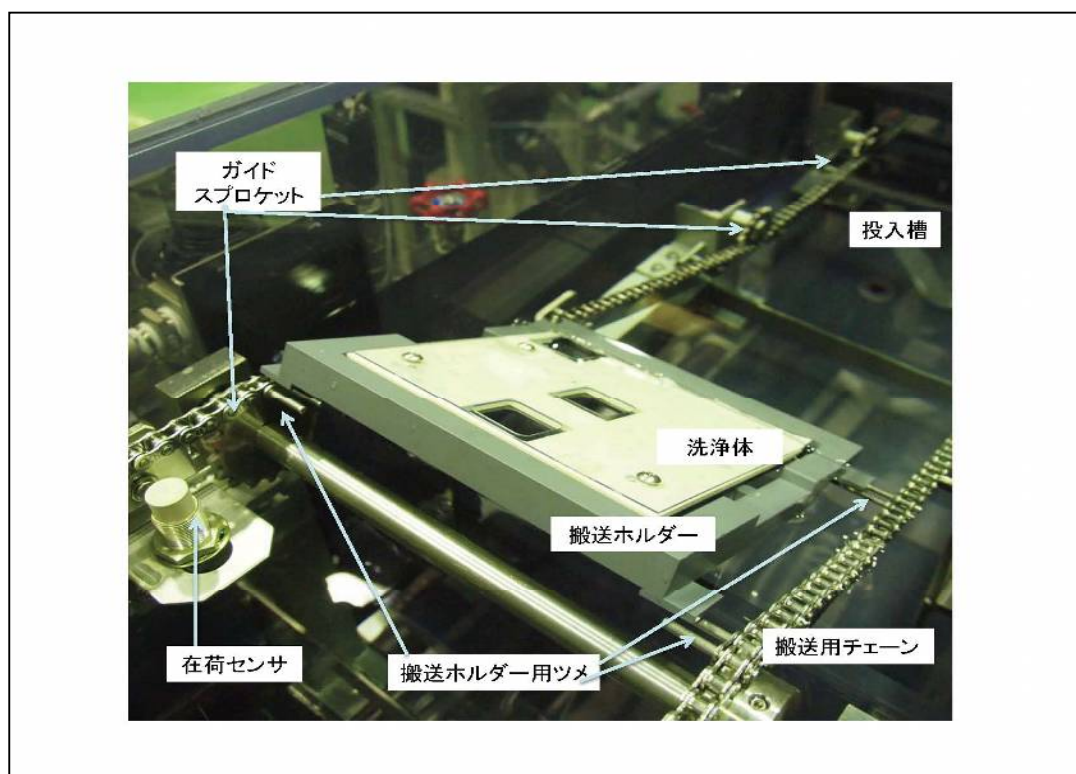


Fig. 5-5 搬送機構 ホルダー/サンプル設置

(2) 洗浄評価 (グリス洗浄)

同試作装置を用いてグリス洗浄評価を実施した。被洗浄物にはジュラルミン・アクリル・ガラスを用いた。

洗浄評価条件： マイクロバブル生成なし ($Q_L = 10 \text{ L/min}$, $b = 0.7 \%$)

マイクロバブル生成あり ($Q_L = 22 \text{ L/min}$, $b = 0.7 \%$)

の2条件とした。汚濁物質を付けた被洗浄物は、サンプルホルダーに取り付け、速度 285 mm/min で搬送処理を行った。

マイクロバブル実験装置処理時の搬送なし洗浄評価サンプルと比べて、汚れの洗浄除去効果としては目立った違いは確認されなかった。この実験に関しても 2-3. マイクロバブル処理による処理体界面の濡れ性評価の研究 と同様に洗浄前後の質量変化による洗浄率を算出して、Fig. 5-6 洗浄効果(質量変化)にまとめた。

流入条件		グリス		
		サンプル搬送速度: 285 mm/min		
Q_L [L/min]	b %	ジュラルミン 【 Al-Cu系 】	アクリル 樹脂	フロート ガラス
10	0.7	5.61[%]	25.12[%]	13.12[%]
22	0.7	59.84[%]	63.42[%]	78.68[%]

Fig. 5-6 洗浄効果(質量変化)

$Q_L = 10 \text{ L/min}$, $b = 0.7 \%$ 条件下ではアクリルを被洗浄物に用いた場合が最も高い洗浄率を示した。一方, $Q_L = 22 \text{ L/min}$, $b = 0.7 \%$ ではガラスが最も高い値を示す。洗浄率は、汚れと被洗浄物との親和性と併せて被洗浄物表面の粗さも影響する。搬送速度は物理的に「引き剥がす」という洗浄面に平行方向の力が加わるため、このような差が発生したと考えられる。

(2) 洗浄評価 (搬送速度)

搬送速度による洗浄率の差を調査した。比較評価条件は、搬送速度を 285 mm/min と、その半分の値である、 142 mm/min とした。質量から求めた洗浄率を Fig. 5-7 に示す。この結果より、低い流量 $Q_L = 10 \text{ L/min}$, $b = 0.7 \%$ の場合では、搬送速度 142 mm/min の方が洗浄率 285 mm/min より高い洗浄率となった一方, $Q_L = 22 \text{ L/min}$, $b = 0.7 \%$ 条件では逆の 285 mm/min が高くなった。

流入条件		グリス	
		142 mm/min	285 mm/min
Q_L [L/min]	b %	アクリル 樹脂	
10	0.7	48.27[%]	25.12[%]
22	0.7	42.77[%]	63.42[%]

Fig. 5-7 洗浄効果(質量変化)

以上の結果より、搬送速度という物理的な力は、汚濁物質と被洗浄物との親和性を考慮することにより、洗浄率の最適化ができることが確認された。

(3) 清浄度評価(微小蛍光 X 線検査装置)

故意汚染させた液体を Si ウェハ上に付着させて、微小蛍光 X 線検査装置にて、汚濁物質の蛍光 x 線強度を測定することで、清浄度を評価した。汚染水は Si - Chip に滴下後、 100°C で 2 分間加熱させて、シリコンウェハに固着させた。Fig. 5-8 サンプルチップと微小蛍光 X 線測定領域 を参照。洗浄後の測定は、下記測定器を用いた。各元素の蛍光 x 線強度を洗浄前後で比較した。

測定器 堀場製作所： 有害元素蛍光 X 線検査装置
XGT-5000WR

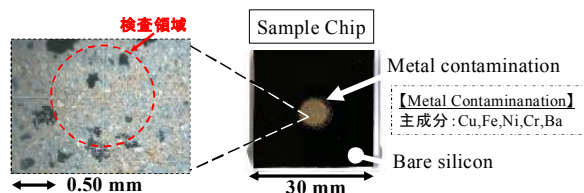


Fig. 5-8 サンプルチップと微小蛍光X線測定領域

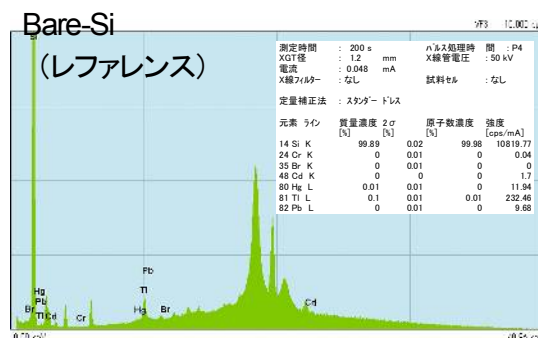


Fig. 5-9 微小蛍光X線測定結果（未処理サンプル）

各サンプルによる測定結果を下記に示す。
分析の結果、ピーク値が大きい3元素、Cu, Fe, Ni, Cr, Ba に関して cps 値をモニタして比較を行った。これらの数値をリファレンスである Bare-Silicon（汚染処理前ウェハ）Fig. 5-9 及び Initial（故意汚染後ウェハ）Fig. 5-10 との差を比較した。
処理条件及び結果を下記 Fig. 5-11 に示す。

Initial (Metal contamination)

Cu	Fe	Ni	Cr	Ba
16070.37	1809.36	17812.63	1246.72	338.49

Reference (Bare silicon)

Cu	Fe	Ni	Cr	Ba
0	0	0	0.04	0

Fig. 5-10 処理条件及び結果1

Fig. 5-11 の結果より、液相流量の増加につれて Fe, Ni, Cr は減少することが確認された。Cu と Cr に関しては、液相流量 $Q_L = 10$ L/min から 16 L/min への増加で大きく減少、つまり除去されたもののわずかには残る結果となった。また、Re-contamination（再付着評価）に関しては Cr が多少増加したものの、他の元素に関しては全く検出されていない。

After Washing

Q_L	$\square$	Cu	Fe	Ni	Cr	Ba
10	0.7	219.28	595.87	680.77	219.28	119.9
16	0.7	35.31	0	15.85	7.98	0
22	0.7	39.85	0	0	7.84	0

Re-contamination

Q_L	$\square$	Cu	Fe	Ni	Cr	Ba
22	0.7	0	0	0	3.59	0

Fig. 5-11 処理条件及び結果2

- 細付着評価では、上記の洗浄実験中のリンス槽に未処理サンプル（Bare-Si）を浸漬させて、サンプルを作成。微小蛍光 x 線にて測定を行う。

このことから洗浄によってシリコンウェハから剥離した汚れはマイクロバブルによって効率的に回収されている可能性があることが確認された。

最終章 全体総括

初年度は、短期間であったが各装置（マイクロバブル実験装置、洗浄特性モニタ試験装置、濡れ性試験装置、ノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システム試作装置）を試作開発することが出来た。同時に、ベンチュリ型マイクロバブルに関する要素技術は、国立大学法人筑波大学における知見及びアドバイスを得ながら実施した。

特に新規技術開発項目においては、個別に評価手法＝技術を開発することもキーポイントとなる。今回試作した、各種試験装置の改善/改造 及び 洗浄効果を測定するための微粒子計測、定量的な可視観測の技術を確立させることが、次年度の目標ともなった。

次年度においては、マイクロバブル実験装置によるベンチュリ型矩形スリットノズルによる洗浄効果、洗浄界面への圧力特性などの初年度の結果に対する再現性確認を実施した。その結果として、0.5% アンモニア水溶液による Etchrate 特性評価で目標値を達成すること可能となった。ノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄システム試作装置においては、早急なシステム立ち上げを実施したため、個々の問題が発生したが、調整が出来るような改造を実施し対処した。洗浄特性モニタ試験装置は、特殊仕様である透過光による分光光度計も含めて、新規測定手法を調査開発していく予定である。濡れ性試験装置は、接触角のみではなく、レジスト剥離状態の残渣観察に最適であり、新しいアプリケーションが得られた。

本年度の評価では、電磁波励起水やマイクロバブルの処理条件を調整してもレジストを剥離することは困難であり、他のエネルギーによるアシストが必要と感じた。0.5%アンモニアで大きな効果が得られた現状では、オゾンガスによる効果確認が必須項目と考える。

最終年度においては、マイクロバブル洗浄への製品化への足がかりが得られることが大きな目標であった。気相へのオゾンガス導入により、フォトリジスト剥離が出来たことは、大きな成果であり、また超純水などのコストがかかる液相ではなく、精製水（微粒子除去及び塩素除去）での実績は、切削加工関連の洗浄工程に導入する為のアドバンテージでもある。

切削加工品の洗浄では、切削油やグリスなどの脱脂洗浄がメインとなる。現在、切削加工品メーカーでは、脱脂洗浄でジクロロメタンなどの炭化水素系洗浄液を使用している。有機溶剤であり切削油などの溶解性が高く、且つ発火点が高い為に洗浄装置を防爆仕様にする必要がない点が普及したポイントである。しかし、人体への影響が確認され、早期の改善が要望されている昨今では、代替洗浄技術が要望されている。

この状況において大手・中規模機械加工メーカーでは、早期の対策を検討している。脱脂洗浄の代替洗浄技術として、ノンケミカル高精度マイクロバブル洗浄が採用されることが切望される。非常に重要な結果として、以前の実験などで油脂系の汚濁物質を使用していたため、固液分離槽や洗浄槽、リンス槽における槽壁面が油脂汚れで洗浄をどうするか検討していた。本研究開発では、気相にオゾンガスを導入した実験を行っているが、オゾンガス導入後は、油脂汚れが一掃されている。

この結果を有効に捉え、今後の研究及び事業化に進めていくところである。