

Removal of Fine Particles from Surfaces by Consecutive Pulse Air Jets

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-11-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 江見, 準, Emi, Hitoshi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00048951

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



KAKEN
1994
27
金 沢 大 学

パルスエアジェットによる表面の乾式洗浄

(課題番号 05452301)

平成6年度科学研究費補助金 (一般研究(B))

研究成果報告書

平成7年3月

研究代表者 江見 準

(金沢大学工学部教授)



KAKEN
1994
27

パルスエアジェットによる表面の乾式洗浄

(課題番号 05452301)

平成6年度科学研究費補助金（一般研究(B)）

研究成果報告書

平成7年3月

研究代表者 江見 準

(金沢大学工学部教授)



8000-37155-3

金沢大学附属図書館

4/14

はしがき

半導体やLCDの基板となるウェハやガラス表面の汚染は、製品の歩留まり、信頼性に大きな影響を及ぼす。製品の微細化の進行にともない、ますます粒子沈着による汚染は深刻な問題となっている。一般に、これらの表面に沈着した粒子の除去には、各種薬液に浸漬するあるいは薬液を表面にスプレーするといった湿式洗浄が行なわれている。しかしながら、湿式洗浄には、薬液による重金属、有機物の二次汚染やリンス・乾燥工程が加わることによる工程の複雑化等の問題がある。将来の洗浄法として、薬液、純水を用いない乾式洗浄法への移行が望まれている。乾式洗浄法の1つである高速気流を用いる除去法は、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子に効果があるとされており、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子に対する評価、およびその改良がなされていないのが現状である。

そこで、高速気流を瞬間的に被洗浄表面にあてるパルスエアジェットを利用した乾式洗浄法を考案した。そして、サブミクロン粒子への飛散率を調べ、以下に述べる様々な要因が除去性能に及ぼす影響を検討した。まず最初に、平滑表面への球形粒子の飛散について着目し、分離力と付着力の比である飛散パラメーター F^* を導入し、飛散率の定量的な評価、さらにその推定を試みた。また、粒子・被洗浄表面の材質が異なる場合においても、飛散率推定への F^* の有効性を検討した。次に、粒子の帯電によって生じる静電気力が、粒子飛散に及ぼす影響を導電性の異なる表面を用いて検討した。最後に、粒子および被洗浄物体の表面形状に着目し、平滑表面からの非球形粒子の除去性能、および表面粗さの異なる試料表面からの球形粒子の除去性能を評価した。

目 次

第1章 平滑表面からの球形粒子の飛散	1
1. 1 粒子飛散率を決定するパラメーター	1
1. 2 実験装置と方法	5
1. 2. 1 粒子飛散の装置と方法	6
1. 2. 2 粒子沈着の装置と方法	8
1. 2. 3 沈着粒子の計数	10
1. 3 結果および考察	10
1. 3. 1 沈着過程と放置時間の影響	10
1. 3. 2 F^* と粒子飛散率の関係	12
1. 3. 3 粒子の材質の影響	12
1. 3. 4 被洗浄表面の材質の影響	18
1. 3. 5 F^* による飛散率の推定	18
(1) 1パルスあたりの飛散率	18
(2) 飛散率の推定	20
第2章 平滑表面からの粒子飛散に及ぼす粒子の帯電の影響	25
2. 1 静電気力による付着力	25
2. 1. 1 接触電位差による付着力	25
2. 1. 2 帯電粒子による付着力	25
2. 2 実験装置および方法	27
2. 2. 1 実験装置の概要	27
2. 2. 2 粒子帯電量の測定	27
2. 3 結果および考察	30
2. 3. 1 表面に半導体を用いた場合	30
2. 3. 2 表面に導体を用いた場合	32
2. 3. 3 表面に絶縁体を用いた場合	33

第3章 粒子飛散に及ぼす粒子・被洗浄物の表面形状の影響	36
3.1 表面粗さの影響	36
3.1.1 表面粗さの測定	36
(1) SEM写真による表面粗さの評価	36
(2) STM写真による表面粗さの測定	39
3.1.2 実験方法	42
3.1.3 結果および考察	42
3.2 粒子形状の影響	46
3.2.1 実験方法	46
3.2.2 粒子形状の観察	46
3.2.3 結果および考察	47
結 言	54
NOMENCLATURE	56
REFERENCES	57

[APPENDIX]

Removal of Fine Particles from Smooth Flat Surfaces by Consecutive Pulse Air Jets
 (to be published in *Aerosol Science and Technology*, 1995) 58

研究組織

研究代表者： 江 見 準 (金沢大学工学部教授)
研究分担者： 大 谷 吉 生 (金沢大学工学部助教授)

研究経費

平成5年度	2, 9 0 0	千円
平成6年度	1, 0 0 0	千円
計	3, 9 0 0	千円

研究発表

学会誌等

- 1) Otani, Y., Emi, H., Morizane, T., and Mori, J.: "Removal of Fine Particles from Surface by Pulse Air Jets", *KONA Power and Particle*, No.12, 1994
- 2) Otani, Y., Namiki, N., and Emi, H.: "Removal of Fine Particles from Smooth Flat Surfaces by Consecutive Pulse Air Jets", *Aerosol Science and Technology*, 1995 (to be published)

口頭発表

- 1) 大谷吉生, 江見準, 尾崎克俊: 「パルスエアジェットによるウェハ表面からの微粒子の飛散」, 第12回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 日本空気清浄協会, 東京, 1993
- 2) 大谷吉生, 江見準, 尾崎克俊, 竹内亜紀: 「パルスエアジェットによるウェハ表面からの微粒子の飛散」, 第10回エアロゾル科学・技術研究討論会, 日本エアロゾル学会, 室蘭, 1993
- 3) Y. Otani, H. Emi, and K. Ozaki: "Removal of Fine Particles from Wafer Surface by Consecutive Pulse Air Jets", 12th Annual Meeting of the American Association for Aerosol Research, Oak Brook, 1993

出版物

大谷吉生: 月刊Semiconductor World, (株)プレスジャーナル, 1993

第1章 平滑表面からの球形粒子の飛散

効果的な乾式表面洗浄法を開発するために、本章では、まず取り扱いの容易な平滑表面に付着した球形粒子の飛散について検討した。まず、粒子の飛散率を評価するため、流体抗力とvan der Waals力の比である無次元飛散パラメーター F^* を導入した。そして、飛散率に及ぼす表面および粒子の材質の影響を見るために、 $0.25 \sim 1.1 \mu\text{m}$ の範囲のPSL (Polystyrene latex) とカルナウバろうの球形粒子を、ウェハまたはガラスの平滑表面に沈着させて飛散実験を行なった。最後に、様々な条件における飛散率を F^* により評価することを試みた。

1. 1 粒子飛散率を決定するパラメーター

Fig.1-1は、分離力が固体平滑表面に置かれた球形粒子に角度 θ で作用する状況を示したものである。粒子飛散の発端となる運動が回転である場合、B点でのモーメントバランスは、次式で与えられる (Wang, 1990) ¹⁾。

$$F^* = \frac{F_f}{F_{ad}} = \frac{r_c}{(a_y - R - \alpha) \cos \theta - (a_x + r) \sin \theta} \quad (1-1)$$

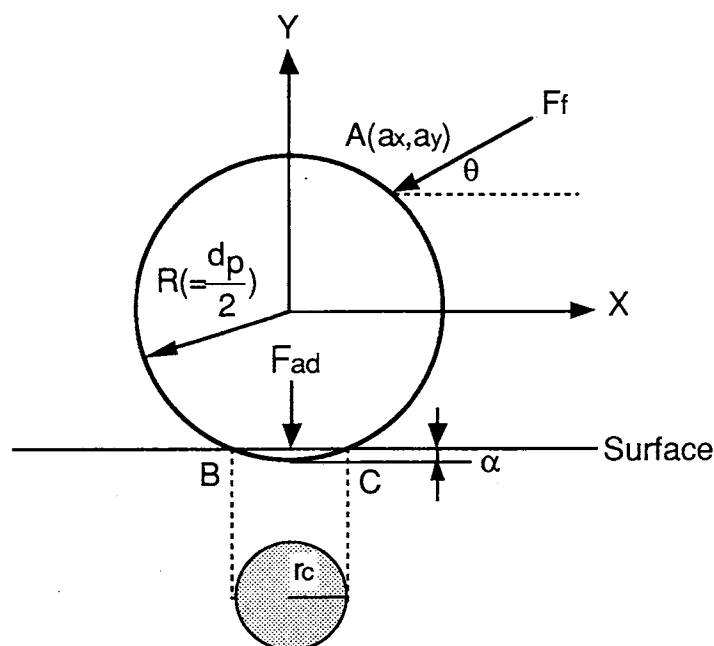


Fig.1-1 Force and moment balance for spherical particle on a rigid surface. (Adapted from Wang, 1990)

また、分離力 F_f と付着力 F_{ad} に分布が無い場合には、 $F^*=1$ は粒子の飛散が起きるかどうか決定する尺度になる。ここで、この F^* を飛散パラメーターと呼ぶことにする。粒子飛散の発端となる運動が飛び上がりや滑りである場合にも、同様の F^* が Wang によって導出されている。

粒子-表面間の付着力には、van der Waals 力、静電気力、液架橋力が考えられる。静電気力には、次の 2 つがあげられる。1 つは、粒子が帯電してなくても、異種物質の粒子どうしあるいは粒子と物体表面が接触したために生じる接触電位差によるものであり、もう 1 つは、粒子自身が帯電しているために働く影像力（またはクーロン力）である。液架橋力は、液架橋内部の毛管負圧と液の表面張力により生じる付着力である。このような液架橋が形成されるのは、60～70% 以上の場合に限られるとされている²⁾。

本章の実験では、低湿度（20～25%）下で平衡帯電にした粒子を対象としているため、van der Waals 力が主な付着力となると考えられる。なお、静電気力の影響については第 2 章で検討する。ここで、粒子の変形が起きない状態で、平板上で粒径 d_p の粒子に働く van der Waals 力 F_{vw} は、

$$F_{vw} = \frac{Ad_p}{12Z^2} \quad (1-2)$$

で与えられる。ここで、 A は Hamaker 定数、 Z は粒子-表面間の分離距離であり、Born の斥力を考慮して決定される。しかし、実測は非常に困難であるため、一般に $Z=0.4\text{nm}$ とすることが多い。そこで、本研究においてもその値を採用した。

次に、分離力となる流体抗力について説明する。ノズルから発生するパルスエアジェットは、極めて非定常な乱流であるため、実際の粒子に働く分離力を容易に決定することはできない。そこで、本研究では定常な一様流内に置かれたときに球形粒子に働く抗力 F_f を分離力として代表させることにした。この場合の抗力は、抵抗係数 C_D を用いて次式で与えられる。

$$F_f = C_D \left(\frac{\pi d_p^2}{4} \right) \left(\frac{\rho_j u_j^2}{2} \right) \quad (1-3)$$

C_D は、粒径基準の Reynolds 数のみの関数として与えられる。

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad Re \leq 2 \quad (1-4)$$

$$C_D = \frac{10}{\sqrt{Re}} \quad 2 < Re < 500 \quad (1-5)$$

$$C_D = 0.44 \quad Re \leq 500 \quad (1-6)$$

$$Re = \frac{\rho_j d_p u_j}{\mu} \quad (1-7)$$

ここで、空気の密度 ρ_j と気流の速度 u_j は、エアジェット噴射時の値である。このとき断熱膨張であるとする、ジェット気流速度 u_j は、

$$u_j = \frac{P_0}{\gamma_c P_u} \cdot \frac{Q}{A_s} \quad (1-8)$$

$$\gamma_c = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \quad (1-9)$$

で与えられる。ここで、 P_u はノズル上流での絶対圧力、 γ_c は臨界圧比、 k は比熱比、 Q は P_0 (大気圧) のときの流量、 A_s はノズルの断面積である。

空気の密度 ρ_j は、ジェット気流が大気圧よりも加圧された状態であるために、第2項までの近似的な virial 状態方程式で計算した。

$$\frac{P_0 v}{R_g T} = 1 + \frac{B_v}{v} \quad (1-10)$$

ここで、 B_v は第2 virial 係数である。この式より、比容積 v を求めると、

$$v = \frac{R_g T}{2P_0} \left[1 + \left(1 + \frac{4P_0 B_v}{R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1-11)$$

Table1-1 Estimated air jet velocity and density.

P_u [kPa]	200	300	400	500	600
u_j [m/s]	124.3	171.1	188.3	194.9	200.0
ρ_j [kg/m ³]	2.4	3.6	4.8	6.0	7.2

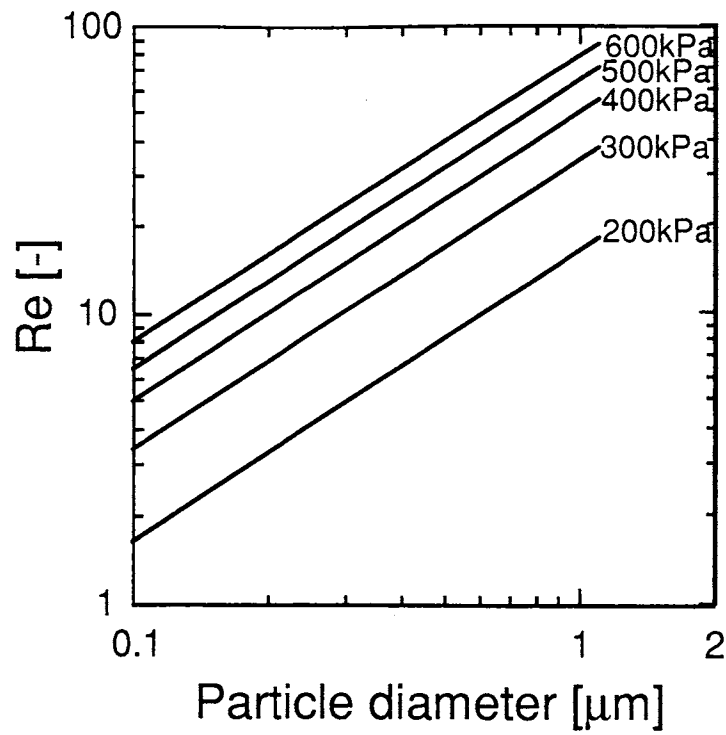


Fig.1-2 Calculated Reynolds number at various conditions.

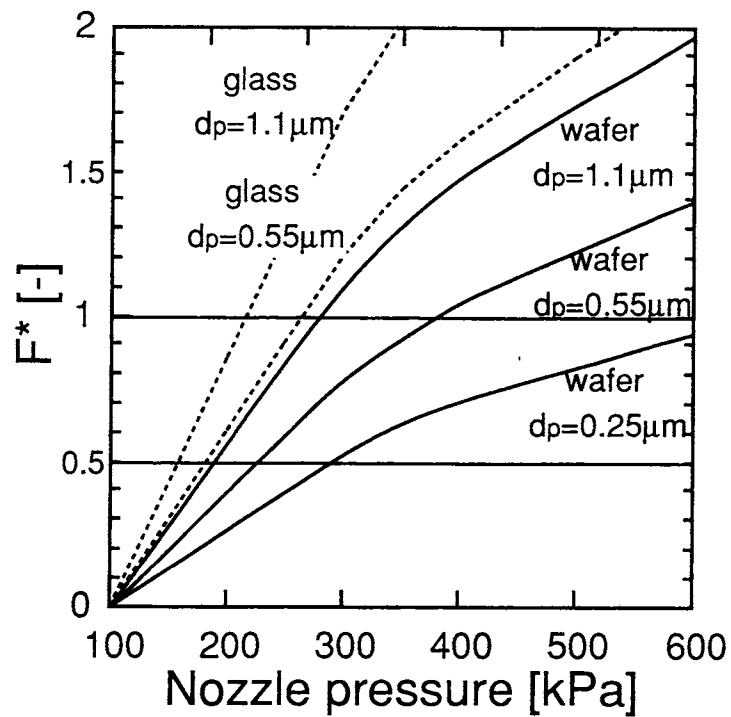


Fig.1-3 Resuspension parameter, F^* , for PSL particles on wafer and glass surfaces at various nozzle pressures.

従って、空気の第2 virial係数 $B_{v(\text{air})}$ を求めることにより、比容が計算でき、ジェット気流の密度 ρ_j を次式により求めることができる。無極性分子の第2 virial係数 B_v についてはPitzer-Curlの推算式から、求めた各ノズル圧力における u_j 、 ρ_j の値をTable1-1に示す。

$$\rho_j = \frac{2P_0M}{R_gT[1+(1+\frac{4P_0B_v}{R_gT})^{0.5}]} \quad (1-12)$$

ここで、 M は空気の平均分子量、 R_g は気体定数である。これらの値を用いて、粒径 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の粒子に対するReynolds数をFig.1-2に示す。なお、空気の粘度は $\mu_{\text{air}} = 1.81 \times 10^{-5} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$ を用いた。この図から、Reynolds数は全ての条件において $2 < \text{Re} < 500$ であることがわかる。よって、抵抗係数 C_D は(1-5)式を用い、(1-3)式に代入すると次式のようにになる。

$$F_f = \frac{5\pi}{4} \sqrt{\mu \rho_j} (d_p u_j)^{1.5} \quad (1-13)$$

よって、(1-2)式と(1-13)式を(1-1)式に代入すると、

$$F^* = \frac{F_f}{F_{vw}} = 15\pi Z^2 \sqrt{\mu} \frac{\sqrt{d_p}}{A} (\sqrt{\rho_j} u_j^{1.5}) \quad (1-14)$$

(1-14)式に従って、PSL粒子がウェハ ($A_{(\text{PSL-wafer})} = 1.29 \times 10^{-19} [\text{J}]$) とガラス ($A_{(\text{PSL-glass})} = 8.34 \times 10^{-20} [\text{J}]$) にそれぞれ付着している場合の飛散パラメーター F^* の計算結果をFig.1-3に示す。図から F^* は、圧力の増加に従い大きくなっており、ガラス表面の方がウェハ表面に比べて粒子が飛散しやすいことがわかる。

そこで、本研究の主な目的は、粒径、粒子・表面の材質が異なった場合でも、 F^* がパルスエアジェットによる粒子飛散率を十分相関できるパラメーターかどうかを検討することである。

1. 2 実験装置と方法

1. 2. 1 粒子飛散の装置と方法

Fig.1-4に実験装置の概略を示す。矩形ノズルは、Fig.1-5に示すように、円形ノズルに比べ広い範囲での洗浄が可能であり、表面上でスキャンさせることにより、短時間で洗浄領域を広く取ることができる。ノズル内の流路は、 $8 \times 8 \text{ mm}^2$ の断面から $0.5 \times 5 \text{ mm}^2$ の断面に急激に絞られる構造になっており、長さ5 mmの咽部を有している。このノズルから、上流に取付けられた電磁弁を開くことにより、清浄乾燥空気がエアジェットとしてウェハ表面に噴射され、表面上に付着した粒子を飛散させる。電磁弁の開閉は、パーソナルコンピュータにより制御されており、エアジェットの噴射時間、休止時間、噴射回数を任意に設定することができる。ノズル圧力は、エアレギュレータにより調節し、絶対圧力200～600kPaまで変化させて実験を行った。Table1-2は、飛散実験のときの実験条件をのせている。ノズル－試料表面間距離 l 、ノズル噴射角度 θ 、エアジェットの噴射時間 t_d 、休止時間 t_i 等は、前報³⁾の設定値を採用した。なお、飛散実験を行なう場合に、周囲をビニールシートで覆い、清浄乾燥空気を系内に供給し、常に20～25%に保持するようにした。

Table1-2 Experimental conditions.

Surface material	Silicon wafer, Quartz glass
Particle material	Polystyrene latex (PSL), Carnauba wax
Particle diameter, d_p	0.25, 0.55, 1.1 μm
Deposition method	Gravitational settling, Inertial impaction
Air pressure, P_u	200～600 kPa
Distance between surface and nozzle-tip, l	6 mm
Jet impinging angle, θ	30 deg
Duration of air jet blow, t_d	1.0 s
Jet interval, t_i	3.0 s
Relative humidity	20～25 %

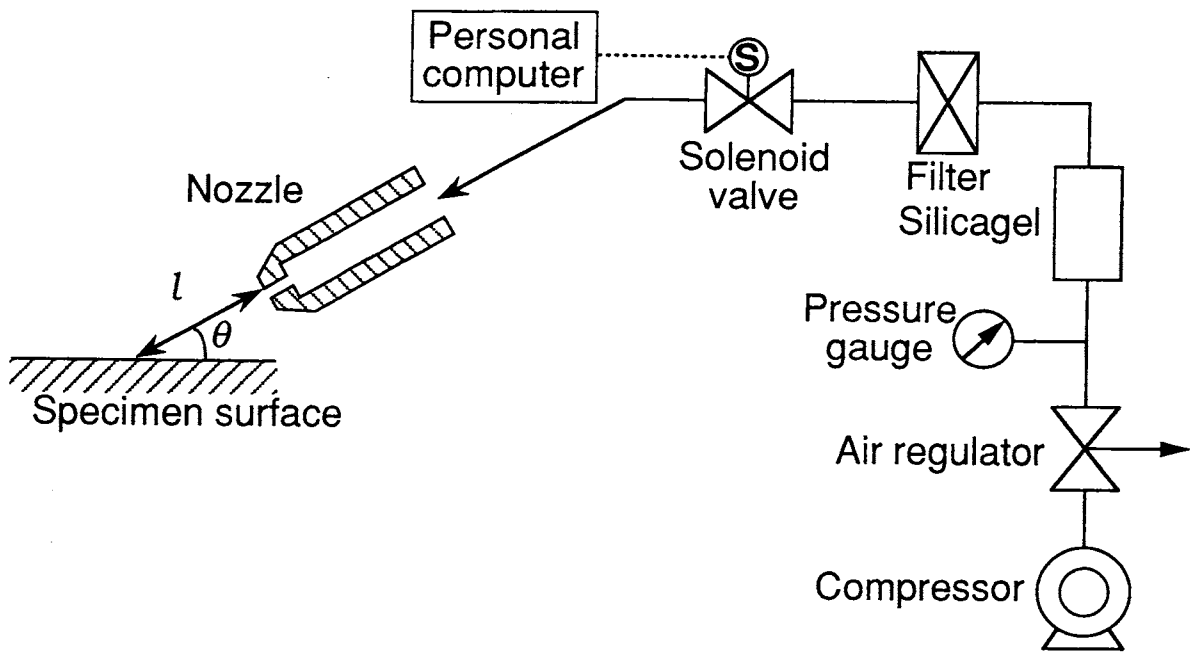


Fig.1-4 Flowchart of experimental setup.

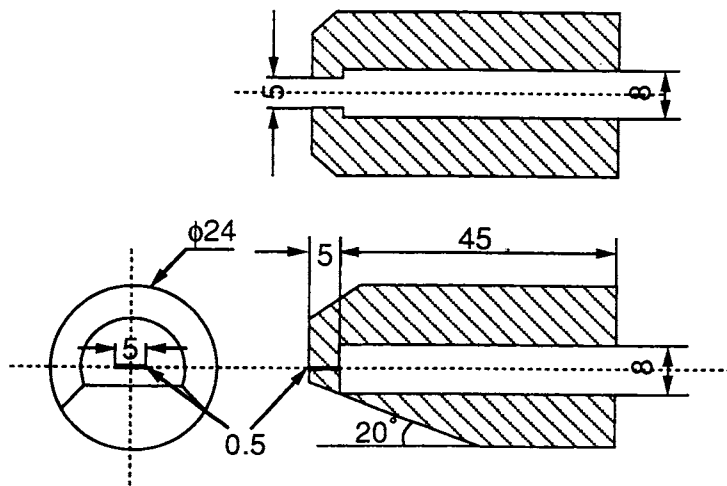


Fig.1-5 Detail of rectangular nozzle.

1. 2. 2 粒子沈着の装置と方法

粒子沈着装置のフローチャートをFig.1-6に示す。単分散のPSL粒子は、コリソニアトマイザーにより粒子の懸濁液を噴霧させ、生成液滴をディフュージョンドライヤーに通し乾燥させ、固体乾燥粒子として発生させた。こうして得られる粒子は、多くの電荷を帯びているので、放射性同位元素 ^{241}Am (α 線源) 上を通過させることにより平衡帯電とした後、あらかじめ前処理したウェハ表面上に沈着させた。また、粒子沈着時においても湿度は、飛散実験時と同様に20~25%に保持し、粒子を沈着させたウェハは、一定時間デシケータ内（相対湿度20~25%）に放置させた後、飛散実験に使用した。また、被洗浄表面の材質の影響を見るために、ウェハのほかにソーダ石灰ガラスを用いて重力沈降によりPSL粒子を沈着させた。

また、粒子の沈着過程の影響をみるために、重力沈降と慣性衝突の2種類の沈着方法を採用した。インパクターを利用した慣性衝突による粒子沈着において、インパクターのノズルは、出口サイズ $10 \times 0.4 \text{ mm}^2$ の真鍮製矩形ノズルを用いた。このノズルの内部は、圧力損失を極力抑さえるように縮流部がスムーズになっており、PSL粒子を含む空気は長さ4.5mmの咽部を通して噴射される。また、ノズルとウェハ表面間の距離は2mmとし、PSL粒子を沈着させた。慣性衝突で沈着させるときの流速は、表面上での跳ね返り・再沈着を避けるために、Ranz and Wong⁴⁾の式を用い、常に捕集効率が10% ($\eta=0.1$) となるように設定した。

次に、粒子の材質の影響を調べるために、単分散でかつ真球に近い粒子を発生できる単分散エアロゾル発生装置 (Monodisperse aerosol generator: MAGE, Laboro e Ambiente Inc.製)を用いて発生させた。MAGEは、約 $0.2 \mu\text{m}$ 以上の粒径で単分散性の良好な粒子を発生できるとされている⁵⁾。粒子の材質としては、カルナウバろう

(Carnauba wax)を用いた。カルナウバろうは、カルナウバやしの葉の分泌物で、天然ワックスの一種である。

Fig.1-7は、MAGEのフローチャートである。MAGEは、蒸発凝縮型の粒子発生装置である。キャリアガスとして窒素をコリソニアトマイザーに供給することで、希薄な食塩水から凝縮核となるNaCl粒子が生成される。この凝縮核を含む窒素ガスは、2つの流路に分けられ、1つは融解したカルナウバろう蒸気と共に、もう一方の流路（バイパス）を通過してきた窒素ガスと混合される。その後、リヒータ部で凝縮し、自然冷却されて安定に単分散粒子が生成される。試料溶液の温度を、あるいはバイパス流量を調節することにより、発生粒子の粒径を変えることができる。なお、事前にMAGEで発生させた粒子を走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM)

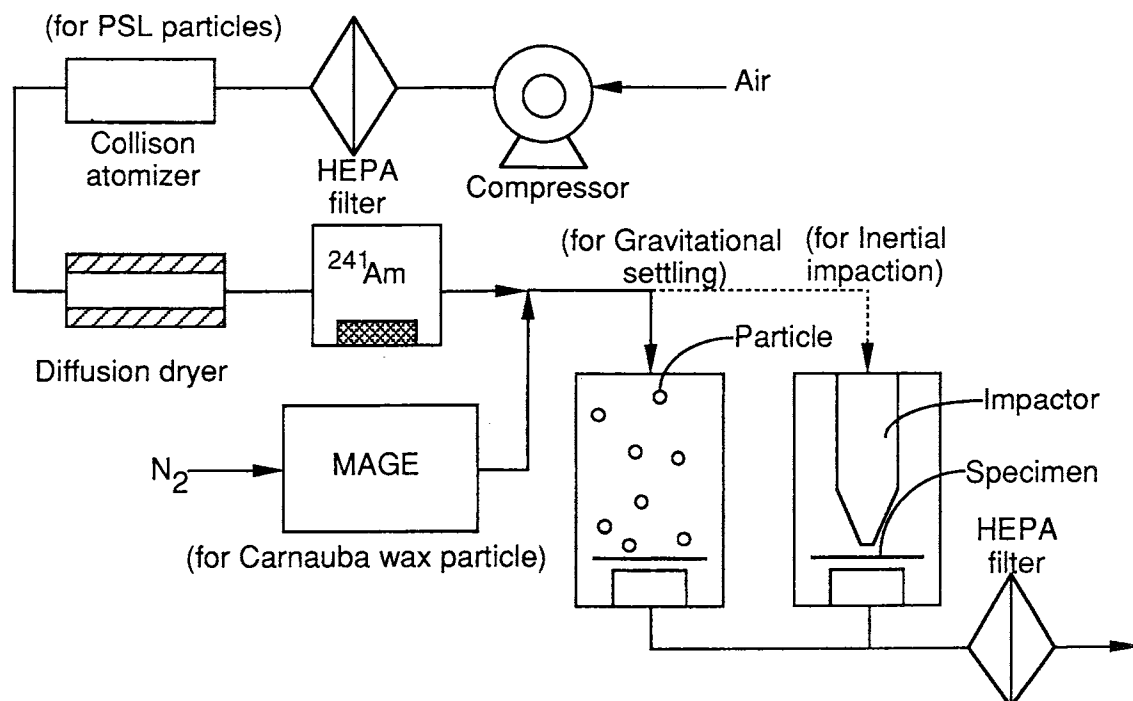


Fig.1-6 Experimental setup for preparation of particle-deposited plate by gravitational settling and inertial impaction.

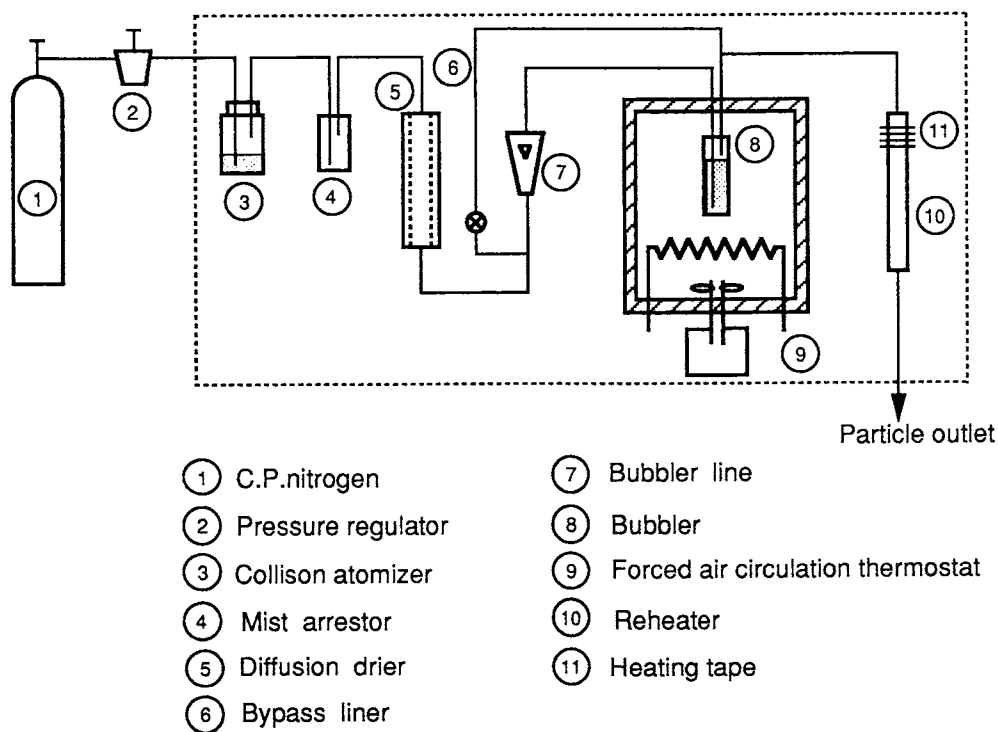


Fig1-7 Flowchart of deposition process using MAGE.

で観察し、単分散球形粒子であることを確認した。粒子の沈着は、重力沈降で試料表面に沈着させた。

1. 2. 3 沈着粒子の計数

粒子を沈着させた試料板は、光学顕微鏡を取付けたビデオカメラにより撮影し観察した。飛散率は、試料表面上の一定範囲について、エアジェット噴射により飛散した粒子数 N と初期付着粒子数 N_0 の比として、付着粒子数を実際に計数することで算出した。ここで、積算の飛散率 r_t を次式のように定義する。

$$r_t = \frac{N}{N_0} \quad [-] \quad (1-15)$$

なお、本実験ではエアジェットの噴射により、滑り・回転と言った粒子の運動は観察されず、いったん飛散した粒子は、顕微鏡の1視野内から完全に消えてしまう。

また、飛散率を算出する対象領域（観察範囲）は、エアジェットが直接衝突して、最も高い飛散率が得られるよどみ点近傍の $2 \times 4 \text{ mm}^2$ （慣性衝突の場合 $1 \times 4 \text{ mm}^2$ ）の矩形領域とし、さらにその領域の16ヶ所（慣性衝突の場合は8ヶ所）に分けてビデオ撮影した。なお、初期粒子数 N_0 は、対象領域内に合計1000～3500個程度とした。

1. 3 結果および考察

1. 3. 1 沈着過程と放置時間の影響

Fig.1-8は、重力沈降と慣性衝突によってPSL粒子（粒径 $1.1\mu\text{m}$ ）を沈着させた試料について、沈着直後と放置19時間経過後の積算の粒子飛散率を示す。沈着直後では、重力沈降で飛散率が高く、慣性衝突では飛散率が低くなっている。しかし、19時間経過後の飛散率は一致することがわかる。Fig.1-9は、粒径 $0.55\mu\text{m}$ 場合の結果を示す。粒径 $1.1\mu\text{m}$ のときに比べて、重力沈降と慣性衝突の間で、沈着直後の飛散率に大きな差が見られる。しかしながら、19時間経過後では噴射回数の少ないときを除き、 $1.1\mu\text{m}$ の場合と同様に両者の飛散率が一致する。

これらの結果に基づいて、PSL粒子のウェハ表面での付着状態について考察する。重力沈降で沈着させた場合、PSL粒子は終末沈降速度でゆっくりとウェハ表面上に接触する。このため、Fig.1-10(a)のように点接触していると考えられる。長時間経過すると、その付着状態は粒子の自重により(b)のように安定した状態に移行する。そ

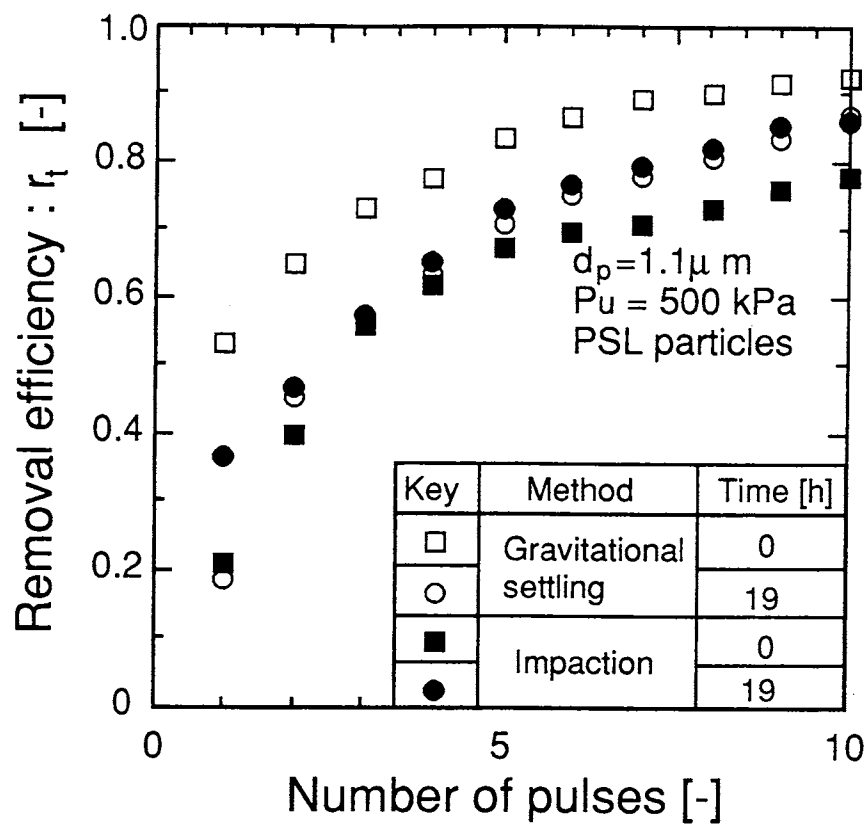


Fig.1-8 Effect of deposition processes on removal efficiency ($d_p=1.1\mu m$)

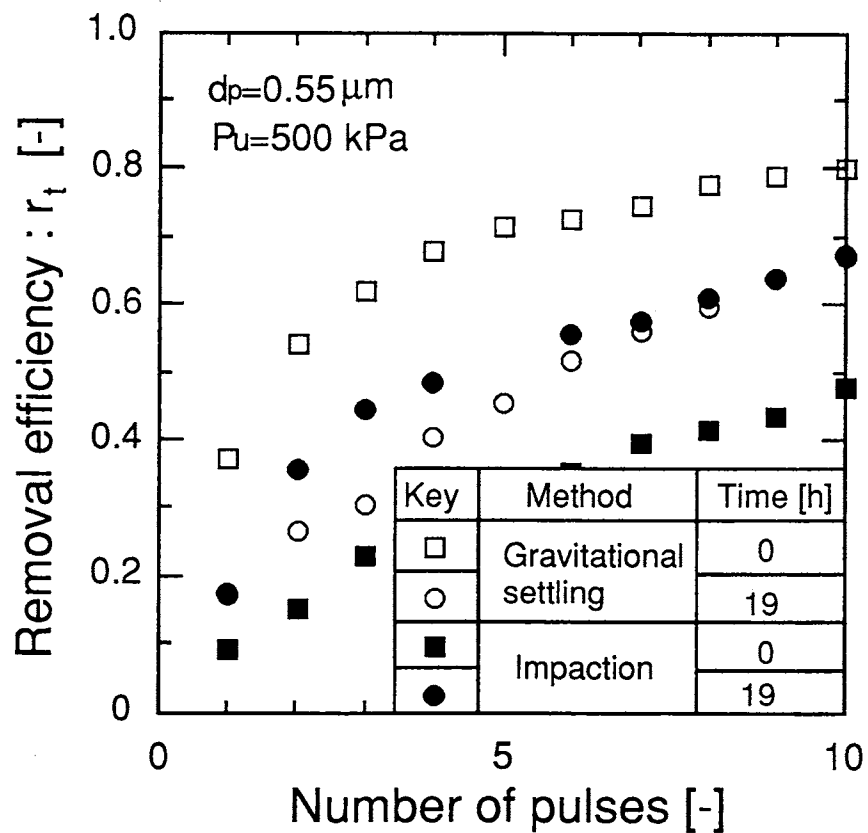


Fig.1-9 Effect of deposition processes on removal efficiency ($d_p=0.55\mu m$)

のため、沈着直後では飛散率が高く、長時間経過するとやや飛散率が低下し、ある一定の値を取るようになる。一方、慣性衝突の場合、粒子をインパクトにより強制的にウェハ表面に沈着させている。そのときの流体の速度は、 $1.1\mu\text{m}$ で 16m/s 。

$0.55\mu\text{m}$ で 55m/s である。このため、沈着直後のPSL粒子は同図(c)のように多少変形した状態でウェハ表面上に付着していると考えられる。しかし、時間の経過とともに粒子は元の球形に戻り、最終的に(b)のように安定した状態に移行する。従って、沈着直後では粒子と表面との接触面積が大きいために、van der Waals力も大きく、その結果飛散率は低くなる。しかし、時間の経過とともに飛散率は上昇し、重力沈降の場合と等しいある一定値に到達する。

1. 3. 2 F^* と粒子飛散率の関係

Fig.1-11～13は、PSL粒子－ウェハ系において、それぞれ粒径 $1.1\mu\text{m}$ 、 $0.55\mu\text{m}$ 、 $0.25\mu\text{m}$ の場合の飛散率の結果である。いずれの粒径、ノズル圧力においてもエアジェットの噴射回数が増加するにつれて、積算の飛散率が高くなっていることがわかる。また、ノズル圧力が大きいほどエアジェット1回あたりの飛散率の変化率が大きくなっている。

次に、 F^* と飛散率の関係を考察する。Fig.1-2において、PSL-ウェハ系ではほぼ $F^*\approx 1$ となる $d_p=1.1\mu\text{m}-P_u=300\text{kPa}$ 、 $d_p=0.55\mu\text{m}-P_u=400\text{kPa}$ 、 $d_p=0.25\mu\text{m}-P_u=600\text{kPa}$ の組み合わせの飛散率の結果をプロットしたものがFig.1-14である。また、 $F^*\approx 0.5$ となる $d_p=0.25\mu\text{m}-P_u=300\text{kPa}$ 、 $d_p=1.1\mu\text{m}-P_u=400\text{kPa}$ の飛散率についても同様にのせている。この図から F^* がほぼ等しければ、粒径、ノズル圧力が異なってもエアジェットの噴射回数に対して飛散率が同様の変化をすることがわかる。ここで、安定状態となっている付着力の分布は、対数正規分布であると見なすことができ、ここで用いた F_{vw} はその分布の平均値であると考えられる。一方、用いた分離力である流体抵抗 F_f は、浮遊する粒子に働く値を用いたため、ウェハ表面上の粒子働く力に比べて小さいと考えられる。しかしながら、実際に働いている抗力は、この F_f に比例していると考えられるため、飛散パラメータ F^* でウェハ表面からのPSL粒子の飛散率を相関できると言える。

1. 3. 3 粒子の材質の影響

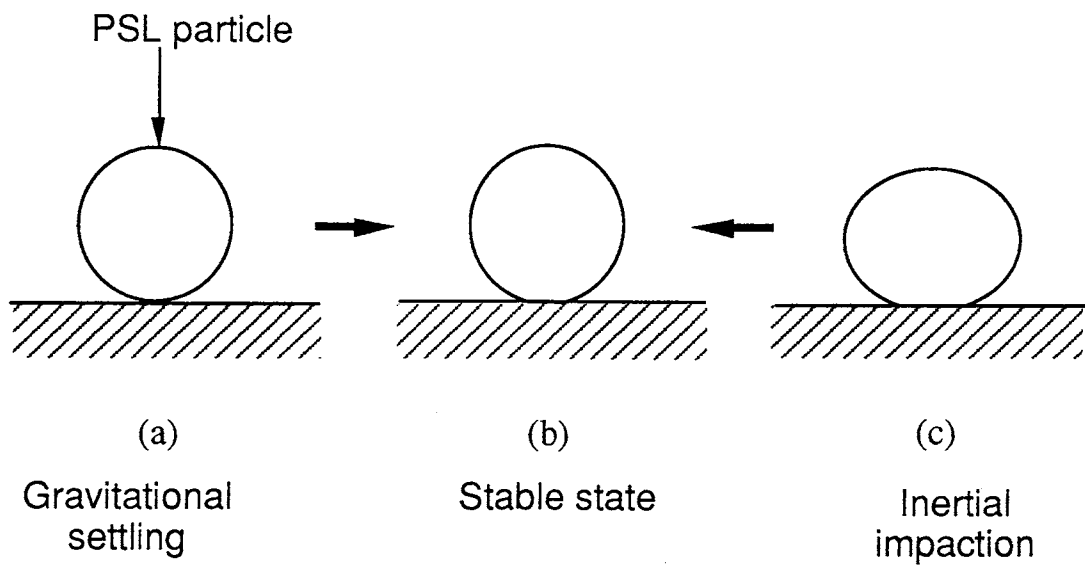


Fig.1-10 Deformation of PSL particle on wafer surface.

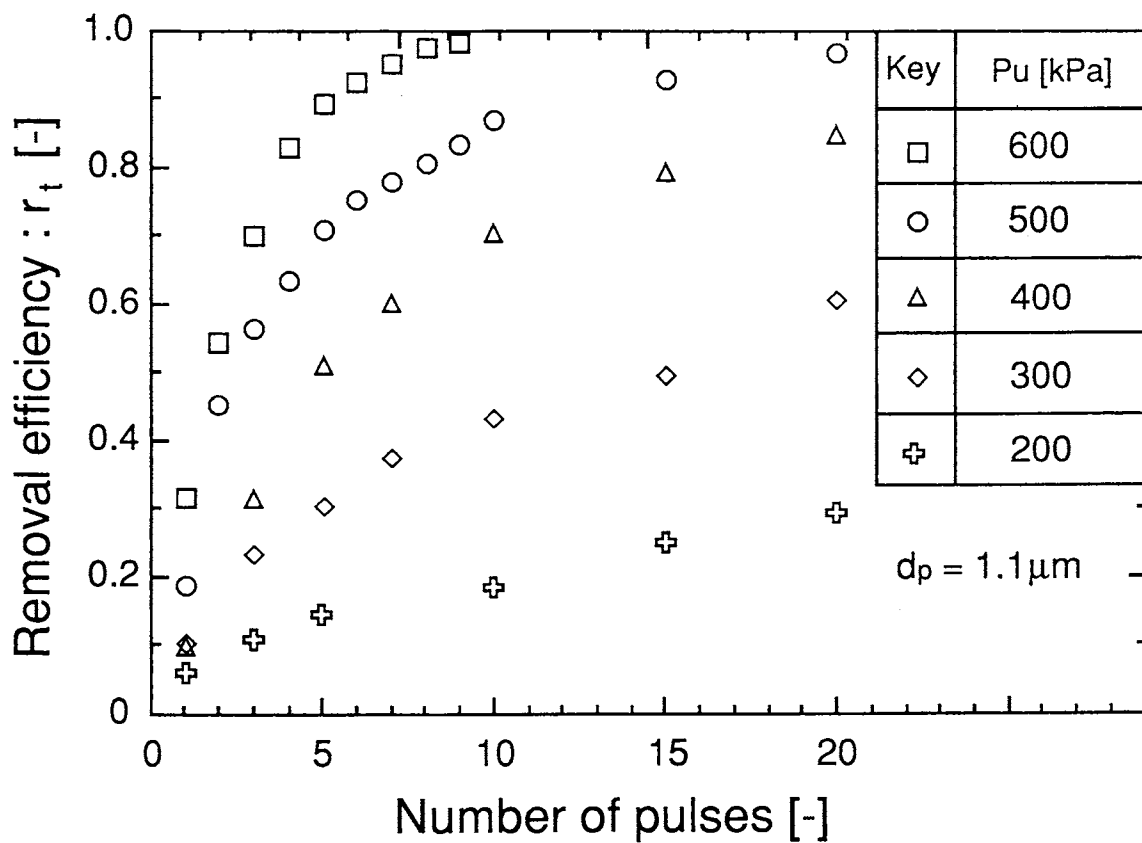


Fig.1-11 Effect of nozzle pressures on total removal efficiency.

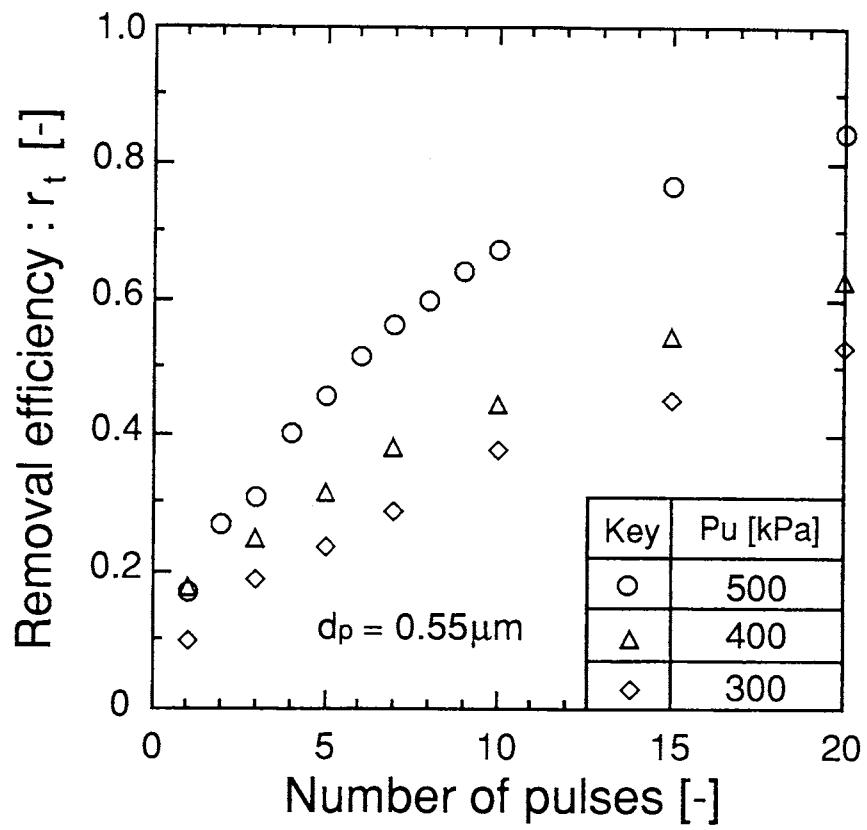


Fig.1-12 Effect of nozzle pressures on total removal efficiency.

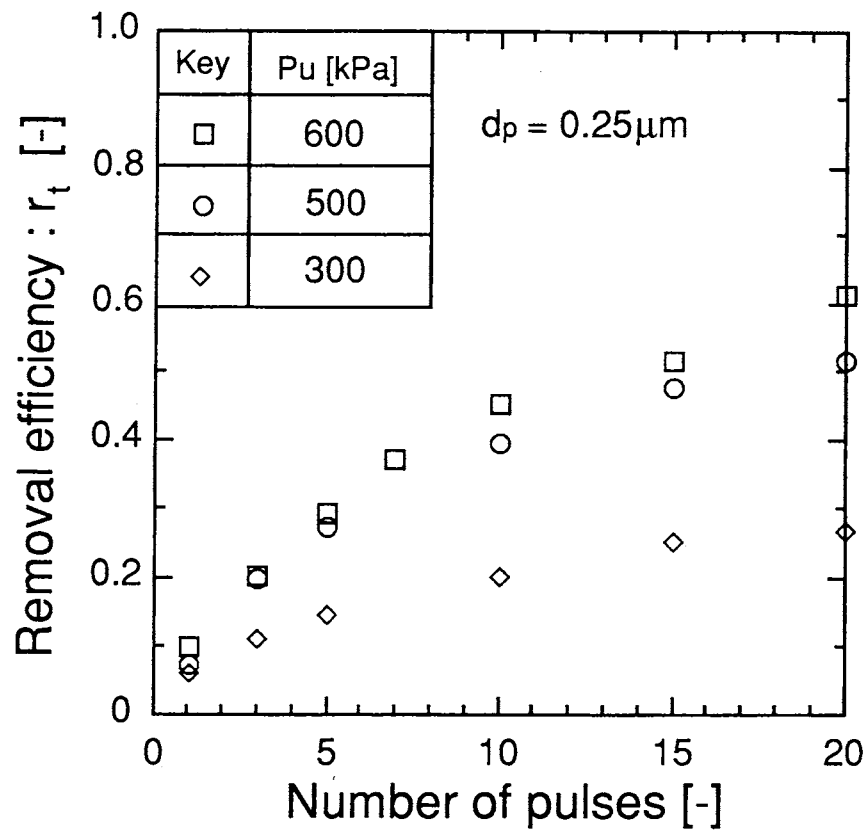


Fig.1-13 Effect of nozzle pressures on total removal efficiency.

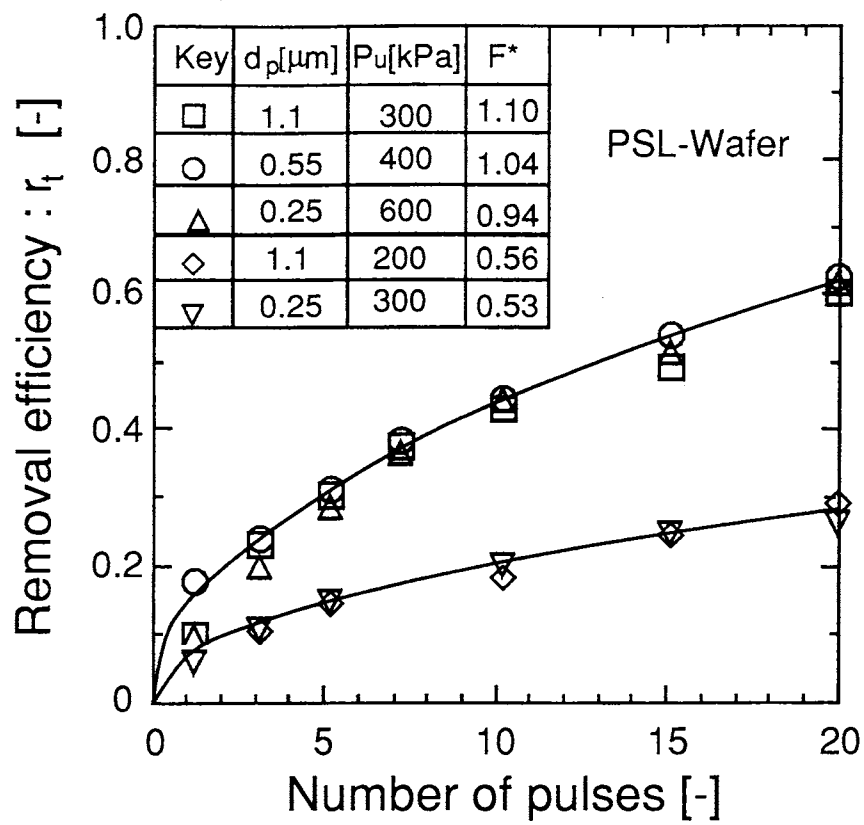


Fig1-14 Removal efficiency of PSL particles at a constant F^* .

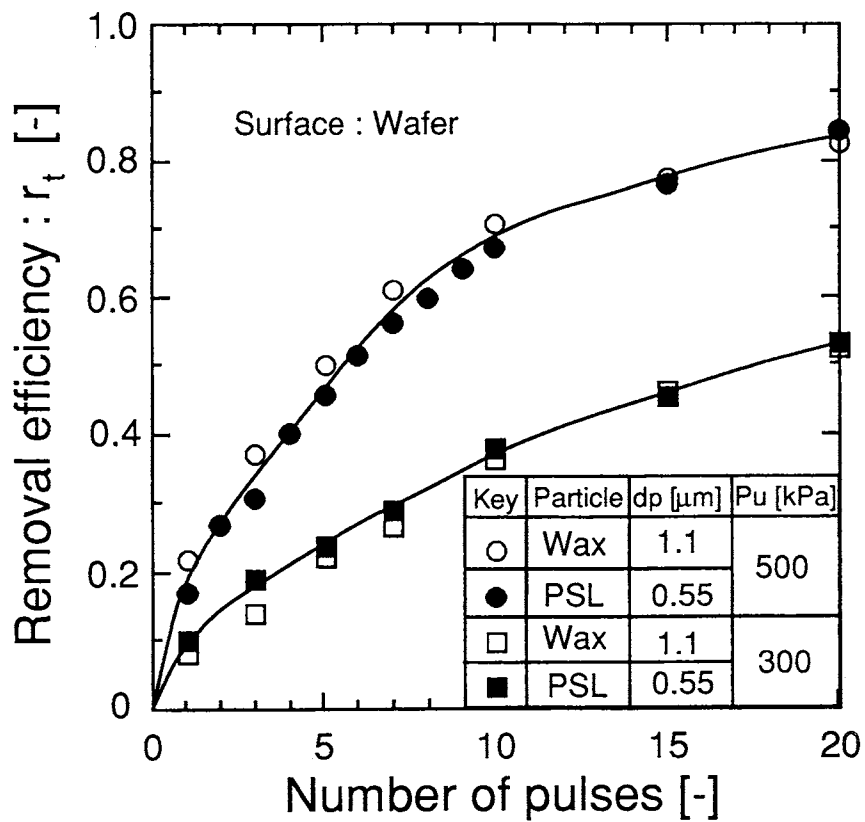


Fig.1- 15 Effect of particle material on removal efficiency from wafer.

次に、粒子の材質の違いが、飛散率に及ぼす影響について検討する。実験に用いたカルナウバろう粒子のHamaker定数は、これまでに報告がされていない。そこで、Hamaker定数が既知のPSL粒子の飛散率とカルナウバろう粒子のそれを比較することにより、Hamaker定数を推定しその値の妥当性を検討することにした。Fig.1-15は、同じノズル圧力 ($P_u=300\text{kPa}$, $P_u=500\text{kPa}$)においてPSL粒子とカルナウバろう粒子の飛散率の傾向が最も一致するものをのせている。ここで、異なる材質の粒子においても、前節で得られたPSL粒子の場合と同様に、 F^* が等しい場合に積算の飛散率の変化が等しいと仮定する。(1-14)式において、等しいノズル圧力において F^* が等しいとすると、

$$F^*_{(\text{PSL})}=F^*_{(\text{Wax})} \text{ at a constant } P_u. \quad (1-15)$$

(1-15)式に(1-14)式を代入すると、

$$Z^2 \sqrt{\mu} \frac{\sqrt{d_p(\text{PSL})}}{A_{(\text{PSL-wafer})}} (\sqrt{\rho_j} u_j^{1.5}) = Z^2 \sqrt{\mu} \frac{\sqrt{d_p(\text{Wax})}}{A_{(\text{Wax-wafer})}} (\sqrt{\rho_j} u_j^{1.5}) \quad (1-16)$$

ノズル圧力が等しい場合に、ジェット気流の密度 ρ_j と速度 u_j 、粘度 μ は同じであり、さらに粒子の分離距離 Z も等しいと仮定すると、

$$\frac{\sqrt{d_p(\text{PSL})}}{A_{(\text{PSL-wafer})}} = \frac{\sqrt{d_p(\text{Wax})}}{A_{(\text{Wax-wafer})}} \text{ at constant } P_u \quad (1-17)$$

(1-17) 式は、あるノズル圧力で異なる材質の粒子が同じ飛散率になる必要条件となる。以上の関係をFig.1-15の結果に適用すると、ウェハ表面に付着するカルナウバろう粒子のHamaker定数 $A_{(\text{Wax-wafer})}$ は、 $A_{(\text{PSL-wafer})}$ ($=1.29 \times 10^{-19} [\text{J}]$) の $A_{(\text{PSL-wafer})}$ ($=1.29 \times 10^{-19} [\text{J}]$) の2^{0.5}倍となり、 $A_{(\text{Wax-wafer})}=1.82 \times 10^{-19} [\text{J}]$ となる。この $A_{(\text{Wax-wafer})}$ の値の妥当性を調べるため、飛散条件、粒径を変化させて、飛散パラメーター F^* が等しい場合にPSL粒子とカルナウバろう粒子の飛散率が一致するかどうかを調べた。

Fig.1-16は、それぞれノズル圧力と F^* が等しい場合と、粒径と F^* が等しい場合のPSL粒子とカルナウバろう粒子の飛散率を比較している。前者は、 $F^* \approx 0.83$ で $d_{p(\text{wax})}=0.5\mu\text{m}$, $d_{p(\text{PSL})}=0.25\mu\text{m}$ の条件であり、飛散率の傾向は非常によく一致している。一方、後者は、 $F^* \approx 1.22$ で $P_{u(\text{wax})}=500 \text{ kPa}$, $P_{u(\text{PSL})}=340\text{kPa}$ の条件であり、同様に

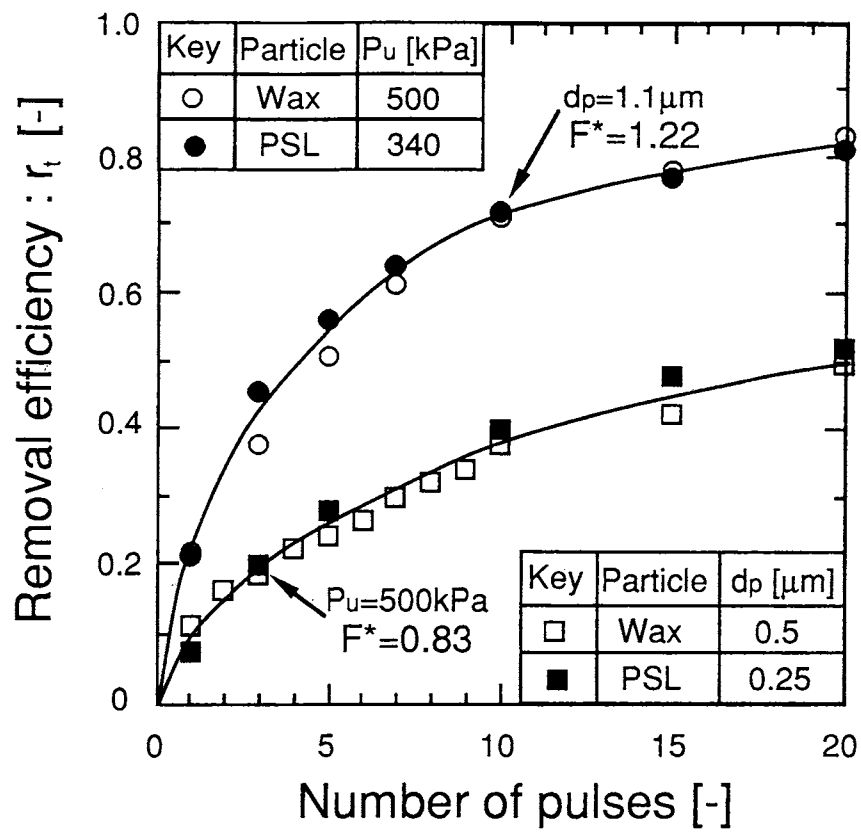


Fig.1-16 Comparison of removal efficiencies of PSL and carnauba wax particles at constant F^* .

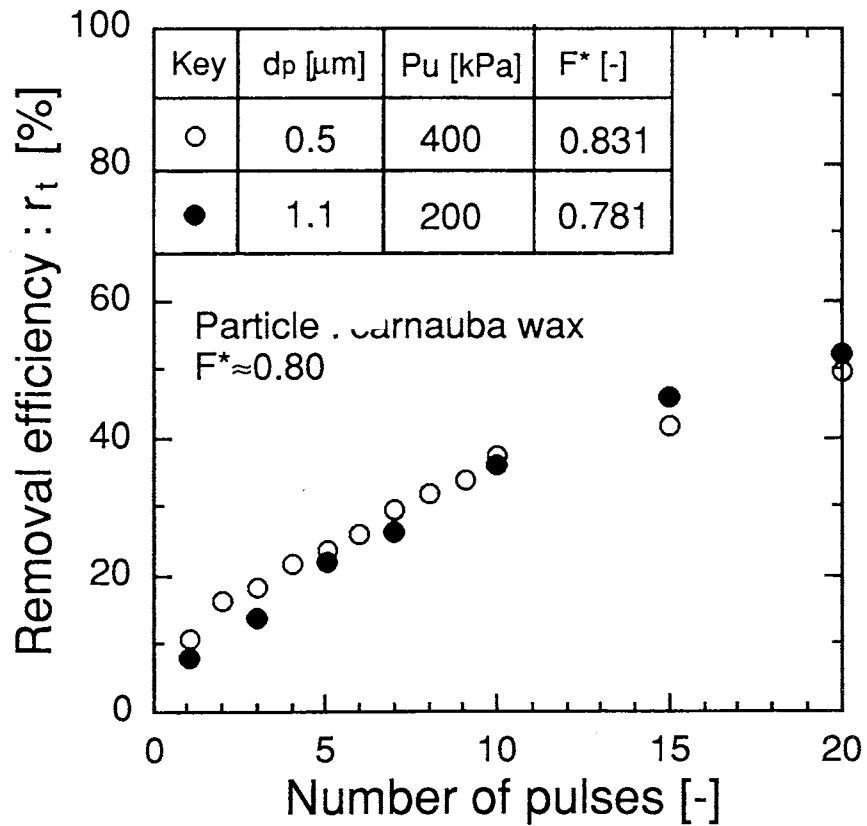


Fig.1-17 Comparison of removal efficiencies of carnauba wax particles at a similar F^* using H_{wax} .

傾向はよく一致している。次に、Fig.1-17は、 F^* の等しい2組のカルナウバ粒子の結果を比較したものである。この場合でも、飛散率の傾向は良好の一致を見ている。

以上の結果から、前述の仮定は妥当であり、得られたカルナウバろう粒子のHamaker定数 $A_{(Wax-wafer)}$ は確からしい値と考えられる。このように、異なる粒子の材質においても、 F^* により飛散率が相関できることがわかった。

1. 3. 4 被洗浄表面の材質の影響

次に、被洗浄表面の材質の影響を調べるために、ウェハと同様に平滑面を有するソーダ石灰ガラスを用いてPSL粒子の飛散実験を行なった。Fig.1-2において、 F^* がほぼ等しくなるウェハ、ガラス板の場合の粒径、ノズル圧力の組合せで飛散率を比較した。Fig.1-18は、それぞれ F^* がほぼ0.8, 0.6となる組合せにおいて比較している。材質が異なっても両者とも良好の一致が見られる。したがって、被洗浄表面が平滑であればその材質は異なっても、 F^* は球形粒子の飛散率を決定するパラメーターであることがわかる。

1. 3. 5 F^* による飛散率の推定

以上の結果から、 F^* が粒子の飛散率を決定する重要なパラメーターであることが分かったので、本節では F^* を用いて積算の飛散率 r_t を推定することを試みた。

(1) 1パルスあたりの飛散率

一般に、エアジェットの n 回噴射後の積算の飛散率 $(r_t)_n$ を、エアジェット1回あたりの飛散率 r_i を用いて表すと、次式のようにになる。

$$(r_t)_n = r_1 + (1-r_1)r_2 + \cdots + (1-r_1)(1-r_2)\cdots(1-r_{n-1})r_n = \sum_{i=1}^n r_i \prod_{j=2}^i (1-r_{j-1}) \quad (1-18)$$

前報では、粒径、ノズル圧力が同じであれば、1パルスあたりの飛散率は、噴射回数 n に対して一定値になることを示している。これは、噴射回数 n が1～10回までの飛散率から導かれた結論である。このように、1パルスあたりの飛散率 r_i が一定である場合、(1-18)式を次のように書き換えられる。

$$(r_t)_n = 1 - (1-r_i)^n \quad (1-19)$$

さらに両片の対数をとると次式のようにになる。

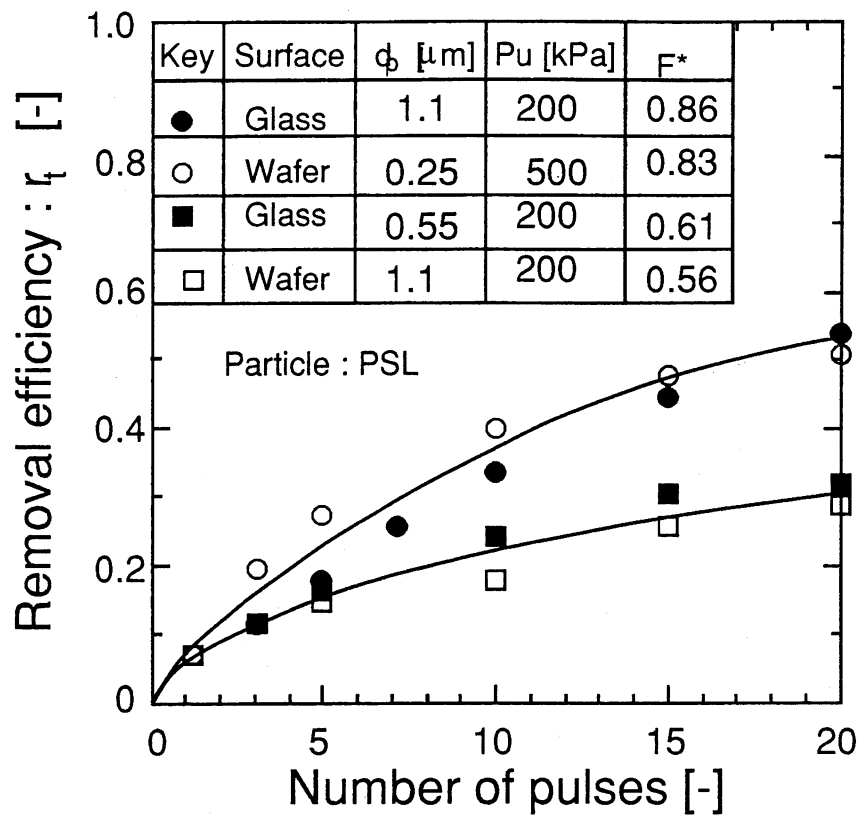


Fig.1-18 Effect of surface material on removal efficiency.

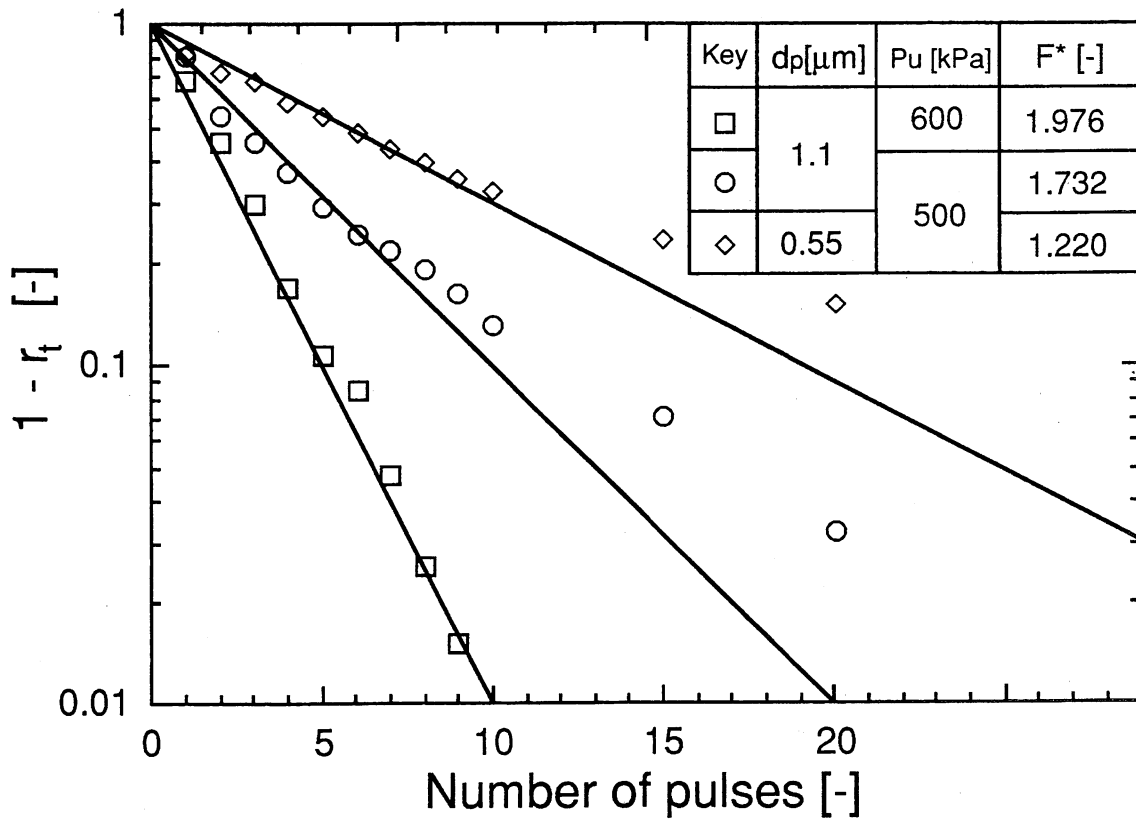


Fig.1-19 Cumulative removal efficiency as a function of number of pulse air jets.

$$\ln[1-(r_i)_n]=n \cdot \ln(1-r_i) \quad (1-20)$$

したがって、片対数紙上で、粒子の残留率 $1-(r_i)_n$ をエアジェットの噴射回数 n に対してプロットすると直線になる。Fig.1-19は、 F^* が大きい場合の実験結果をプロットしたものである。なお、 $P_u=600\text{kPa}$ 、 $d_p=1.1\mu\text{m}$ では、9回の噴射で積算の飛散率がほぼ100%に達したので、10回目以降の噴射は行なわなかった。この図から、いずれの場合も噴射回数10回程度までは、ほぼ直線になっていることがわかる。しかしながら、噴射回数がそれ以上になると、回数の増加に伴い直線から外れてくる。これは、ウェハ表面上に残存している粒子中に、大きい付着力を有する飛散しにくい粒子の割合が、噴射回数の増加に伴って増加するため、1パルスあたりの飛散率 r_i が徐々に減少するためと考えられる。前報の結論は、粒径と P_u が大きく（ $F^*>1$ ）、さらに噴射回数 n が少ない場合に成立することがわかる。そこで、 $F^*<1$ となる条件で、噴射回数 n に対して1パルスあたりの除去率 r_i を示した図が、Fig.1-20と21である。図から、噴射回数 n の増加と共に r_i が指数関数的に減少している。

以上のことから、飛散パラメーター F^* が十分に大きく、ほぼ粒子を完全に飛散させることができる場合を除き、一般には1パルスあたりの飛散率 r_i は、エアジェットの噴射回数 n に対して指数関数的に減少していくと考えられる。

(2) 飛散率の推定

前節において、飛散パラメーター F^* が十分に大きい場合を除き、一般には1パルスあたりの飛散率 r_i はエアジェットの噴射回数 n に対して、指数関数的に減少すること、および飛散率が表面・粒子の材質によらずに飛散率が F^* で相関できることから、 r_i に関しても F^* と n のみの関数として表現できるはずである。そうすると、(1-18)式により n 回噴射後の積算の飛散率 $(r_i)_n$ が計算できる。

そこで、1パルスあたりの飛散率 r_i を次式のように表現した。

$$r_i=A(F^*) \cdot \exp(-B(F^*) \cdot i) \quad (1-21)$$

ここで、 $A(F^*)$ と $B(F^*)$ は、 F^* のみの関数である。これまでに得られた各粒径、ノズル圧力のデータから、エアジェットの噴射回数 n に対して1パルスあたりの飛散率 r_i を片対数紙上にプロットした、そのグラフの切片から A が、傾きから B が求められる。このようにして決定された A 、 B を F^* に対してプロットした図が、それぞれFig.1-22

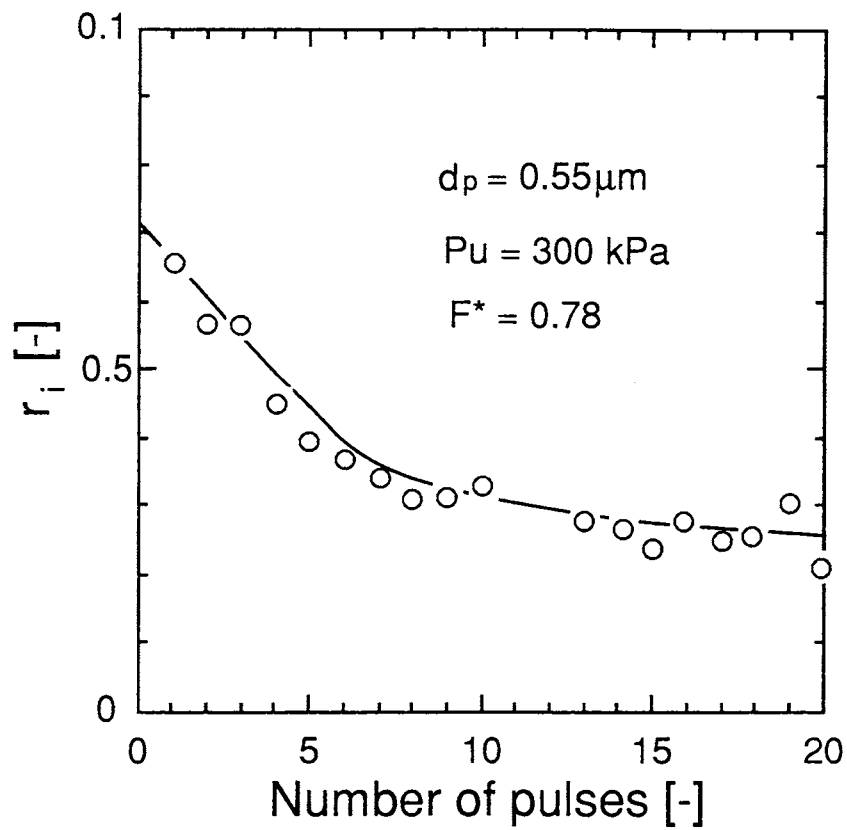


Fig.1-20 Dependence of removal efficiency per pulse air jet on number of pulse air jet.

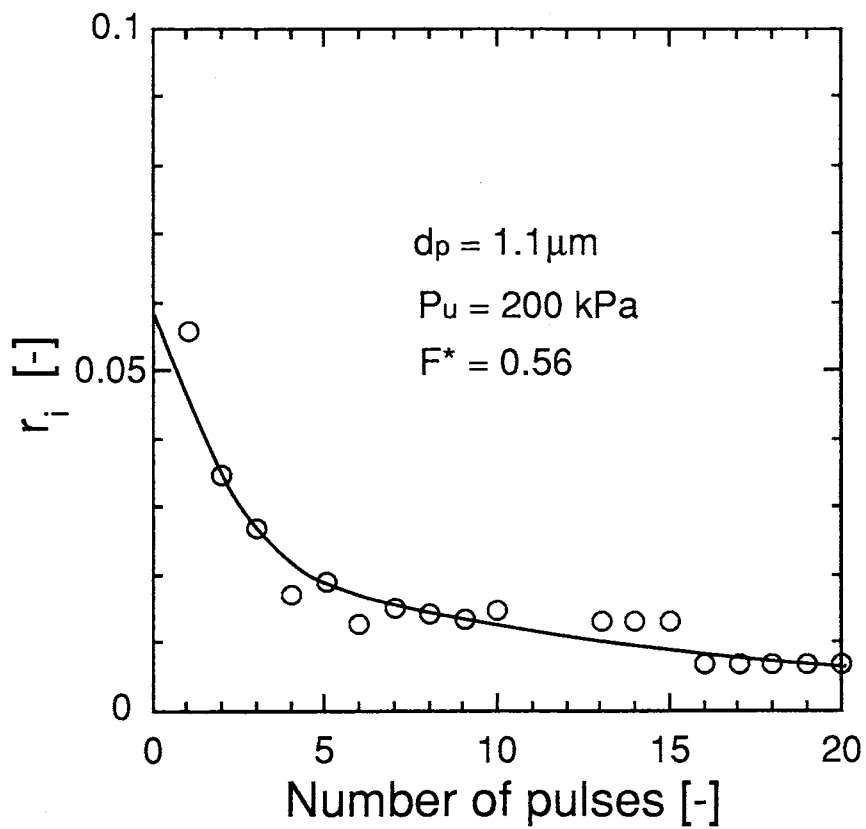


Fig.1-21 Dependence of removal efficiency per pulse air jet on number of pulse air jet.

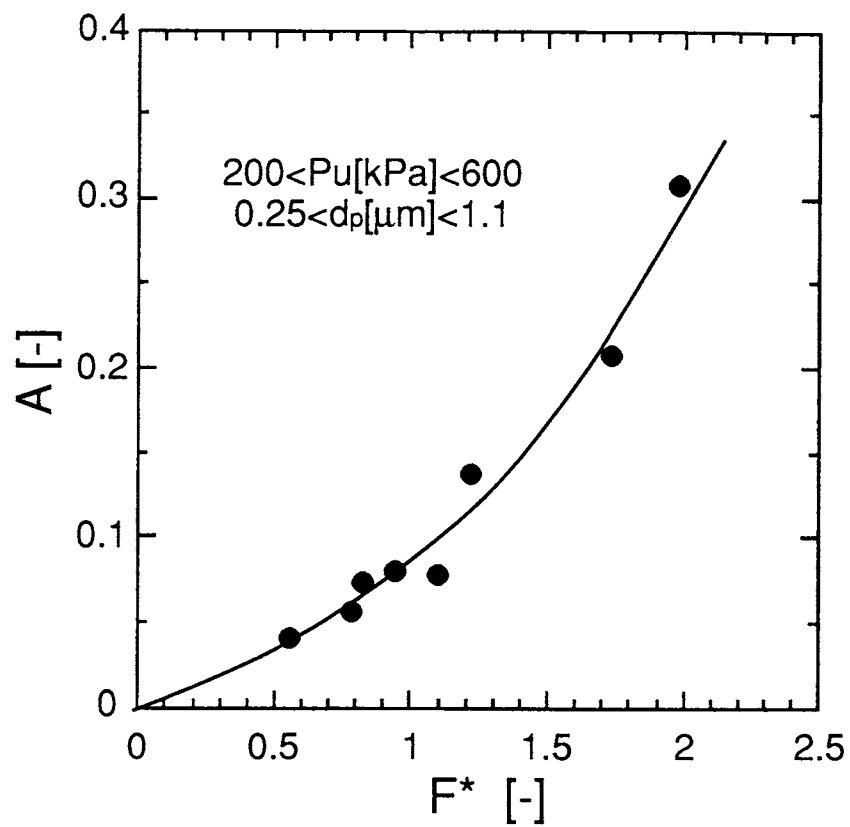


Fig.1-22 Value of A as a function of F^* .

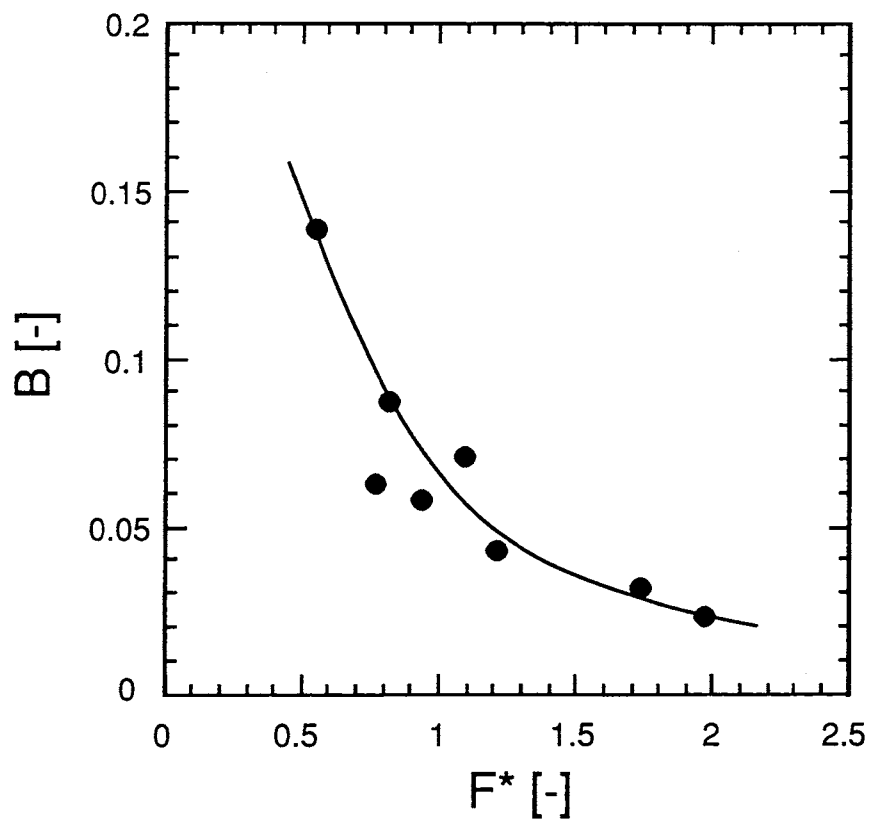


Fig.1-23 Value of B as a function of F^* .

と23に示す．Aの値は，単調増加しておりF*のみの関数として相関できる．また，Bの値は，F*に対して単調に減少しており，ゼロに漸近する曲線となっている．Bの値が小さいということは，nに対して r_i の変化が小さいことを意味する．

したがって，Fig.1-22，23と(1-18)式，(1-21)式から，F*を与えることで積算の飛散率 $(r_i)_n$ を推定することができる．A，Bについて，最小二乗法により次式のように近似した．

$$A=0.83 \cdot (F^*)^{1.53} \quad (1-22)$$

$$B=0.13 \cdot \exp[-0.85 \cdot F^*] \quad (1-23)$$

よって，1パルスあたりの飛散率 r_i は，飛散パラメーターF*とnに対して次のように与えられる．

$$r_i=0.83 \cdot (F^*)^{1.53} \cdot \exp[\{0.13 \cdot \exp(-8.45 \cdot F^*)\} \cdot n] \quad (1-24)$$

この(1-23)式を(1-18)式に代入して推定された飛散率と実験値を比較した例をFig.1-24および25に示す．Fig.1-24は， $P_u=400\text{kPa}$ のときウェハ表面からのPSL粒子 ($d_p=1.1\mu\text{m}$) の飛散率 ($F^*=1.48$) を示しており，両者はよく一致していることがわかる．

また，Fig.1-25は，ガラス表面からのカルナウバろう粒子の飛散率を示す．前節で得られたカルナウバろう粒子とウェハのHamaker定数 $A_{(\text{Wax-wafer})}$ ($=1.82 \times 10^{-19}[\text{J}]$) を用いて，カルナウバろう粒子とガラスのHamaker定数 $A_{(\text{Wax-glass})}$ を次式から求めた．

$$A_{(\text{Wax-glass})} = \sqrt{\frac{A_{(\text{Wax-wafer})}^2}{A_{\text{Wafer}}} \cdot A_{\text{Glass}}} = 1.17 \times 10^{-19}[\text{J}] \quad (1-25)$$

この値を用いて， $P_u=300\text{kPa}$ のときカルナウバろう粒子 ($d_p=1.1\mu\text{m}$) のガラス表面からの飛散率 ($F^*=1.22$) の実験結果とそのときの推定値を示している．同様に，推定値と実験値が良好に対応しており，粒子，表面の材質が異なる場合でも，平滑な表面からの球形粒子の飛散率は，F*が求まれば(1-18)式と(1-24)式により推定できると言える．

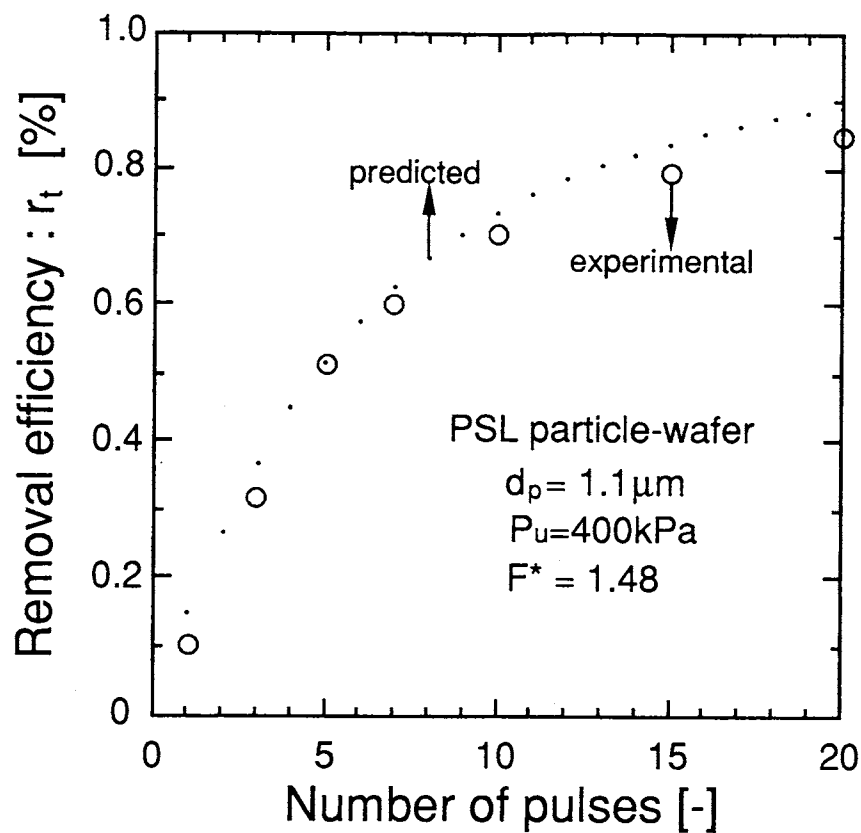


Fig.1-24 Comparison of predicted and experimental total removal efficiencies.

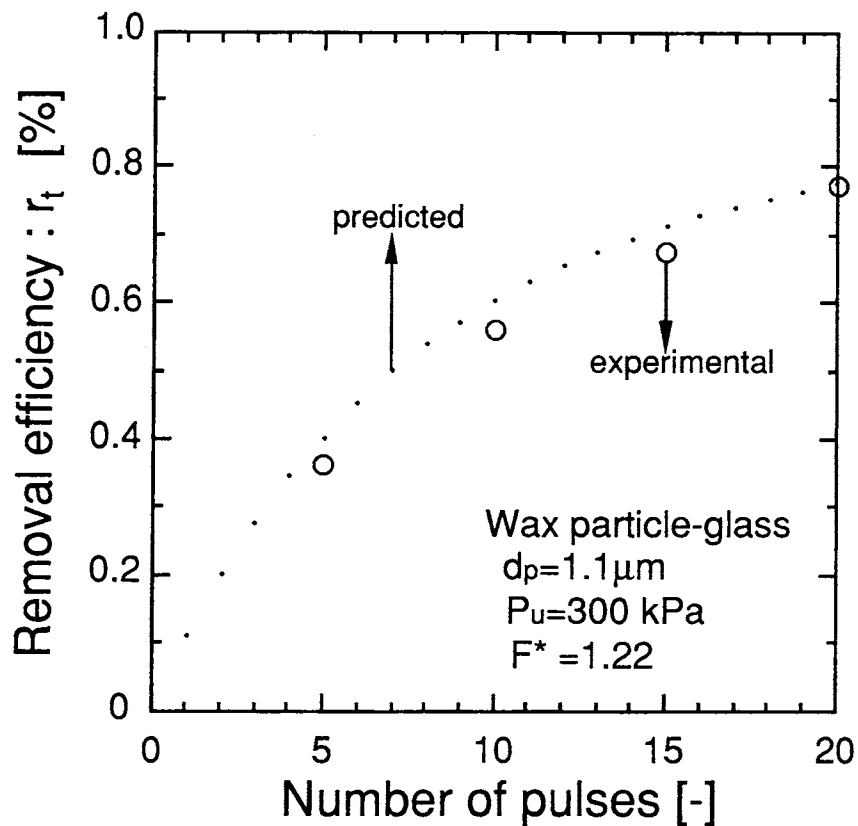


Fig.1- 25 Comparison of predicted and experimental total removal efficiencies.

第2章 平滑表面からの粒子飛散に及ぼす粒子の帯電の影響

前章では、平滑表面からの平衡帯電球形粒子の飛散について検討し、付着力として van der Waals 力のみを考慮してきた。本章では、帯電粒子を沈着させた場合の表面からの飛散に注目した。粒子の表面沈着については、近年、多くの研究者によって詳細に検討され、その中でも静電気力はサブミクロン以下の粒子の沈着を大きく促進させることがわかっている⁷⁾、このことから、粒子が一旦表面に沈着した場合、静電気力が付着力として働き、パルスエアジェットの除去性能に影響を及ぼすと予想される。そこで、帯電粒子を導電性の異なる平滑表面に沈着させて、パルスエアジェットによる飛散実験を行ない、静電気力の影響について検討した。

2. 1 静電気力による付着力

2. 1. 1 接触電位差による付着力

静電気力は、一般に粒子が帯電していないと働かないと考えられている。しかし、粒子が帯電していなくても、粒子と表面が異種物質の場合、粒子が表面に接触すると、二物質間の仕事関数の違いにより粒子-表面間に接触電位差 V_c が生じる。このため、粒子-表面間に静電的な付着力 F_{ce} が生じる。

$$F_{ce} = -\frac{\pi\epsilon_0}{2} \frac{V_c}{Z^2} \left[\frac{Akd_p^2}{32Z^2} \left(1 + \frac{A^2k^2d_p}{108Z^7} \right) \right]^{2/3} \quad (2-1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 k は弾性特性係数である。この式は、van der Waals 力によって粒子の接触部が変形し、それによって接触面積が増大することを考慮した上で静電気力を求めている。

van der Waals 力と接触電位差による付着力の比を、 $Z=0.4\text{nm}$ として Fig.2-1 に示す。接触電位差と Hamaker 定数の値によっては、接触電位差による付着力も無視できないことがわかる。また粒子表面の粗度によって van der Waals 力は随分小さくなるとも考えられ、接触電位差による付着力の方が優勢になる可能性がある。

2. 1. 2 帯電粒子による付着力

帯電粒子は、接地された金属面との間でも静電気力を受ける。これは帯電粒子(電荷密度 σ) のつくる電界が壁面の影響で歪むことに起因する力で、電気影像効果と呼

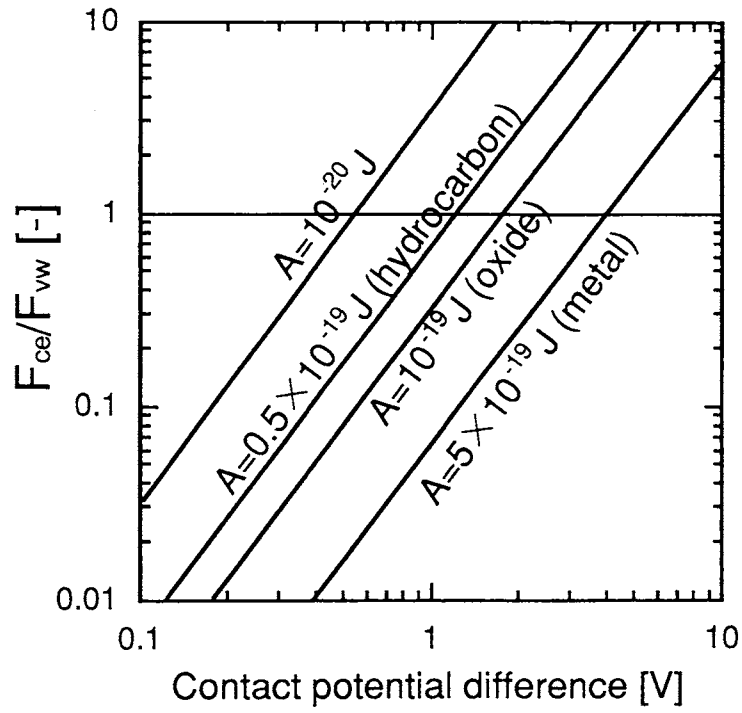


Fig.2-1 Comparison of electrostatic adhesion force induced by contact potential difference with van der Waals one.

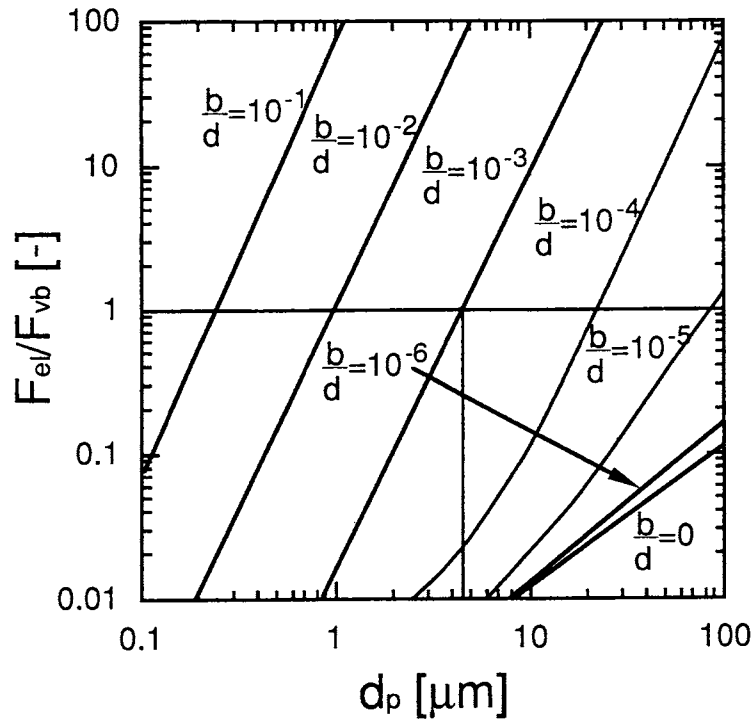


Fig.2-2 Comparison of electrostatic adhesion force induced by image effect with van der Waals one.

ばれる。壁面が帯電していない誘電体でも同様であり、その誘電率 ϵ をとすると次式が成り立つ。

$$F_{ei} = -\frac{\pi}{4\epsilon_0} \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} d_p^2 \sigma^2 \quad (2-2)$$

この式は $\epsilon \rightarrow \infty$ とすると金属面への付着にもあてはまる、また、この式は分離距離が少々大きくても成立するので、接触電位差による付着力やvan der Waals力の場合よりも遠距離から作用するという特徴がある。

表面粗さ b を持つ球形粒子について、接地した金属表面への電気影像効果による付着力 F_{ei} とvan der Waals力 F_{vb} の比は次のようになる。

$$\frac{F_{ei}}{F_{vb}} = 1.06 \times 10^{31} (Z+b)^2 d_p \sigma^2 \quad (2-3)$$

これに粒子の最大電荷密度 $26.5 \mu\text{C}/\text{m}^2$ を代入し、粒子の表面粗さを粒径の1000分の1として分離距離を無視すると、両付着力が等しくなる粒径は約 $5 \mu\text{m}$ である。これより大きい粒子では、影像効果による静電気付着力がvan der Waals力よりも大きくなる。式による計算結果をFig.2-2に示す。

2. 2 実験装置および方法

2. 2. 1 実験装置の概要

飛散装置は、1. 2の装置とほぼ同様である。粒子には、PSL粒子を用い、被洗浄表面には、導電性の異なるSUS304（導体）、ウェハ（半導体）、PVC（絶縁体）を使用した。また、粒子の沈着は、Fig.2-3に示すように重力沈降で行ない、帯電粒子を沈着させる場合には ^{241}Am を通さない状態で行なった。その際に、試料表面は沈着・飛散の操作を通じて絶縁した。

2. 2. 2 粒子帯電量の測定

まず、沈着する粒子の帯電量が ^{241}Am 上の通過の有無により、実際にどの程度異なるのか把握する必要がある。そこで、Fig.2-4に示すようなフローでPSL粒子の帯電量を測定した。Fig.2-3で示した装置の ^{241}Am 中和器の下流に、光散乱式粒子計数器

（OPC: Optical particle counter）とファラデーケージ電流計（FCE: Faraday cage electrometer）を接続し測定した。OPC, FCEへの流量をともに $0.5 \text{ l}/\text{min}$ に設定し、OPC

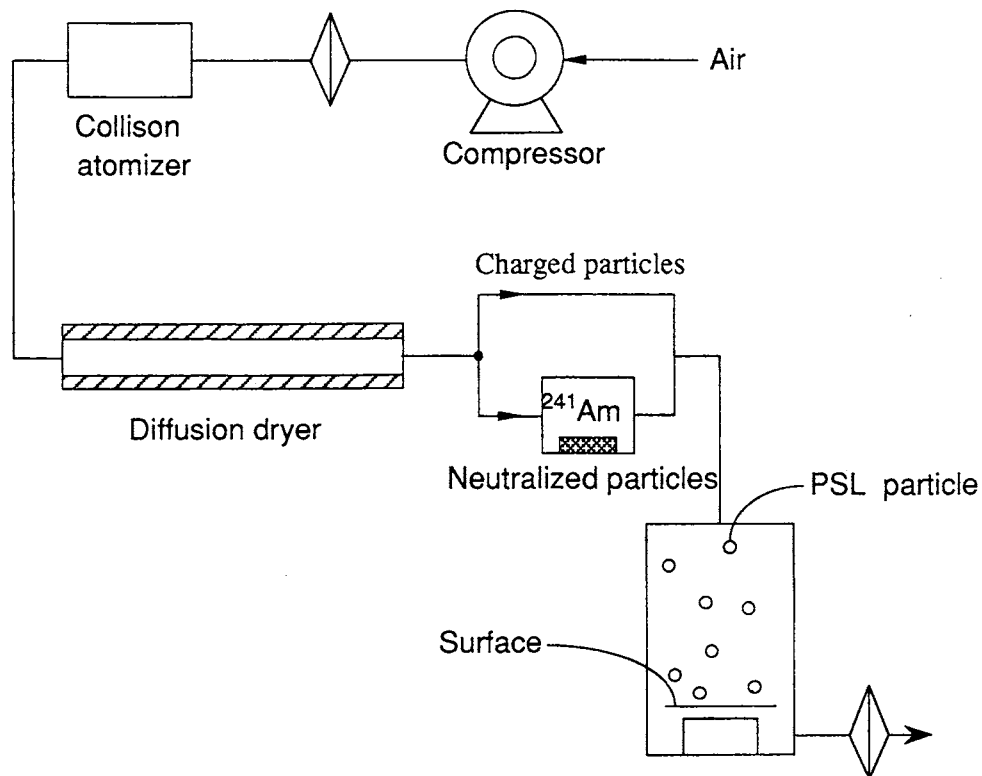


Fig.2-3 Experimental setup for preparation of plates deposited with charged or neutralized particles.

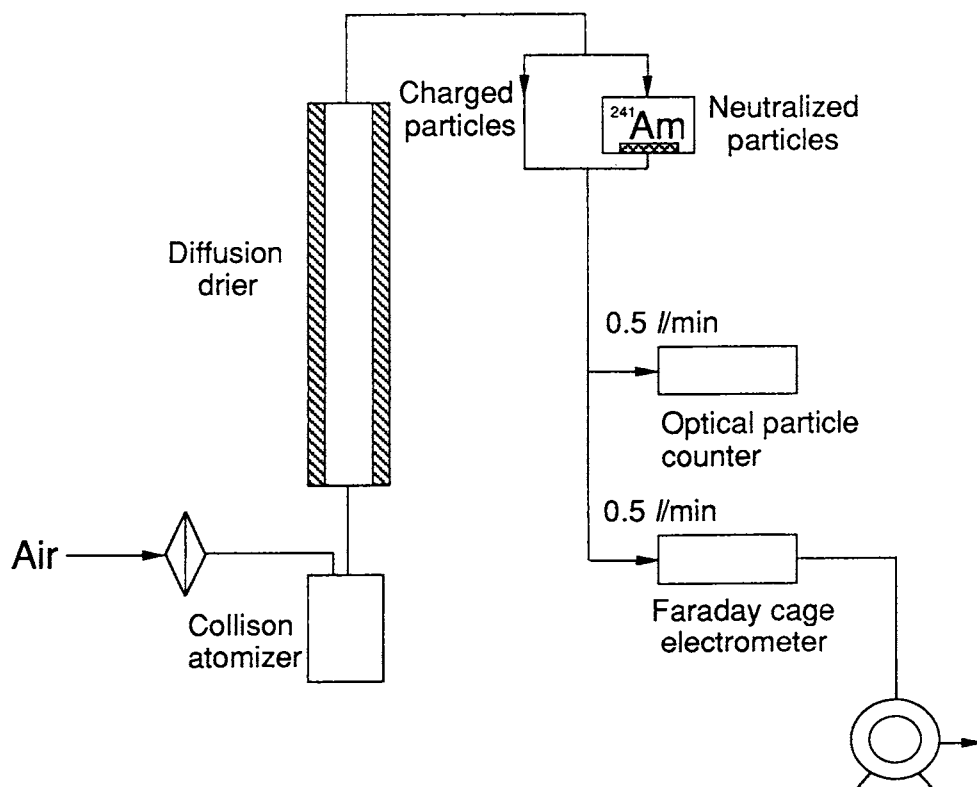


Fig.2-4 Flowchart of particle charge measurement.

Table2-1 Charge of particles with and without ^{241}Am neutralization. (particle diameter=1.2 μm).

Run No.	Particle concentration (m^{-3})	Particle charge(electron units)	
		Without Am	With Am
1	1.00×10^9	-332	-34
2	7.41×10^8	-121	-4
3	6.88×10^8	-296	-41
4	5.50×10^8	-127	0
5	4.11×10^8	-218	0
6	2.68×10^8	-111	+9

で発生する粒子個数濃度 $N[\text{m}^{-3}]$ を、FCEで粒子全体から得られる電流値 $I[\text{A}]$ を測定する。得られた測定値から、以下の式で粒子1個当りの平均の電荷数 p を求めた。

$$p = \frac{I}{eNQ} \quad (2-4)$$

ここで、 e は電気素量、 $Q[\text{m}^3/\text{s}]$ はFCEに流入するエアロゾル流量である。測定では、粒径1.2 μm のPSL粒子を用いて、懸濁液の濃度を調整し、発生する粒子の個数濃度を変化させて行なった。測定結果をTable2-1に示す。個数濃度と帯電量には相関が見られず、かなりばらつきが見られる。これは、帯電量分布自体が時間的に変化しているためと考えられる。 ^{241}Am 上を通過させなかった粒子は、粒子1個あたり300~100個の負の電荷を有していることがわかる。一方、 ^{241}Am 上を通過させた粒子は、-49~+9個帯電となっており、 ^{241}Am の α 線により生成するイオンによって粒子がかなり中和されている。

しかし、OPCで検出された粒子は、1 μm 前後の粒径範囲だけではなく、1 μm より小さい粒子も多く含まれている。したがって、FCEによって検出される電流値は、これらの微小粒子を含んだ値となっているため、正確にPSL粒子の帯電量を測定しているとは言えない。しかし、測定された全粒子に対してPSL粒子の個数濃度が90%以上であったため、Tableにの値は、粒子の帯電量にかなり近い値と考えられる。

2. 3 結果および考察

2. 3. 1 表面に半導体を用いた場合

ウエハ表面の粗さは、粒径に対して十分無視できるため、付着力であるvan der Waals力は、表面粗さの影響をほとんど受けていないと考えられる。一方、静電気力については、帯電したPSL粒子が表面に沈着した後も電荷を保持するのか、また付着力にどの程度寄与するのかが不明である。

粒径を $1.2\mu\text{m}$ 、設定圧力を200kPa、300kPaとした場合の結果を、パルス回数に対する積算の飛散率の変化としてFig.2-5に示す。どちらの設定圧力でも、白抜きのkeyで示した平衡帯電粒子は黒色のkeyで示した帯電粒子に比べ、パルス回数が12回以前で、5%程度飛散率が低くなっている。しかし、両者の飛散率の差が、有為な差であるかどうかは断定できない。

そこで、ウェハ表面に電圧を印加し、表面の帯電状態の違いによって飛散率がどの程度変化するかを検討した。平衡帯電粒子の沈着表面に対して $\pm 3\text{ kV}$ の電圧を印

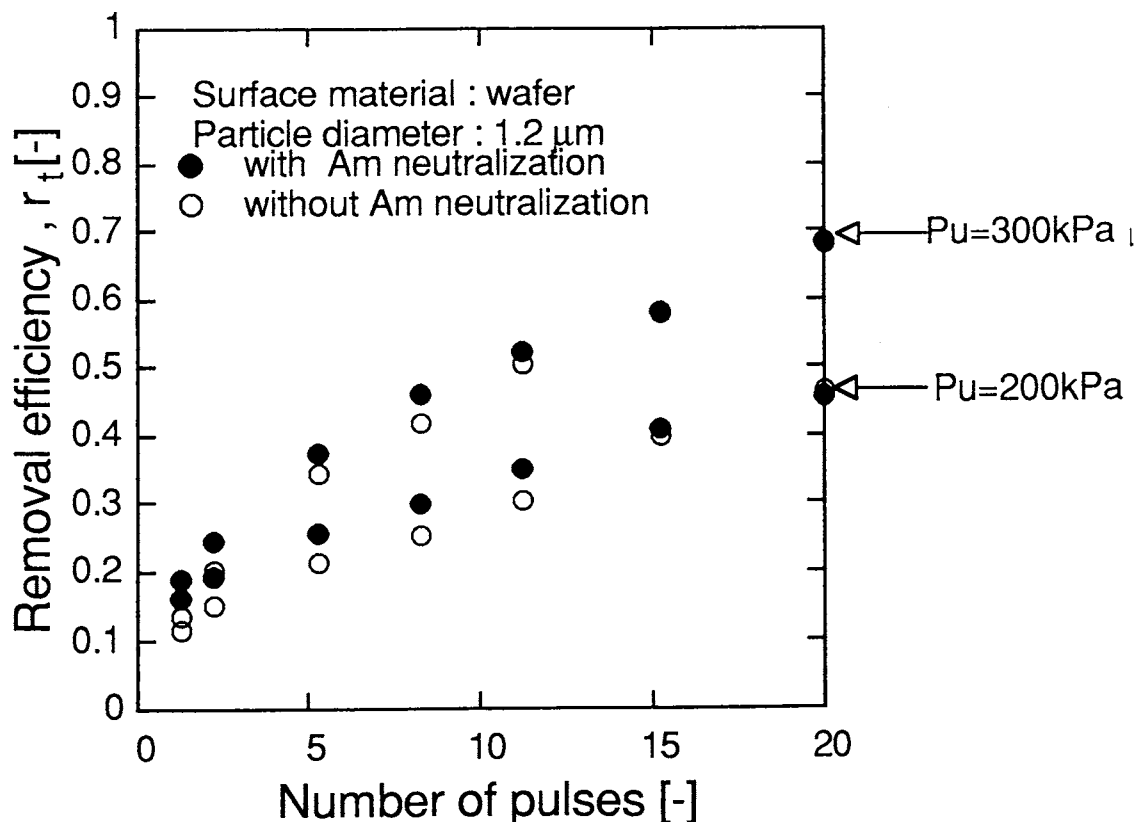


Fig.2-5 Influence of particle charge on removal efficiency of particles deposited on wafer($d_p=1.2\mu\text{m}$).

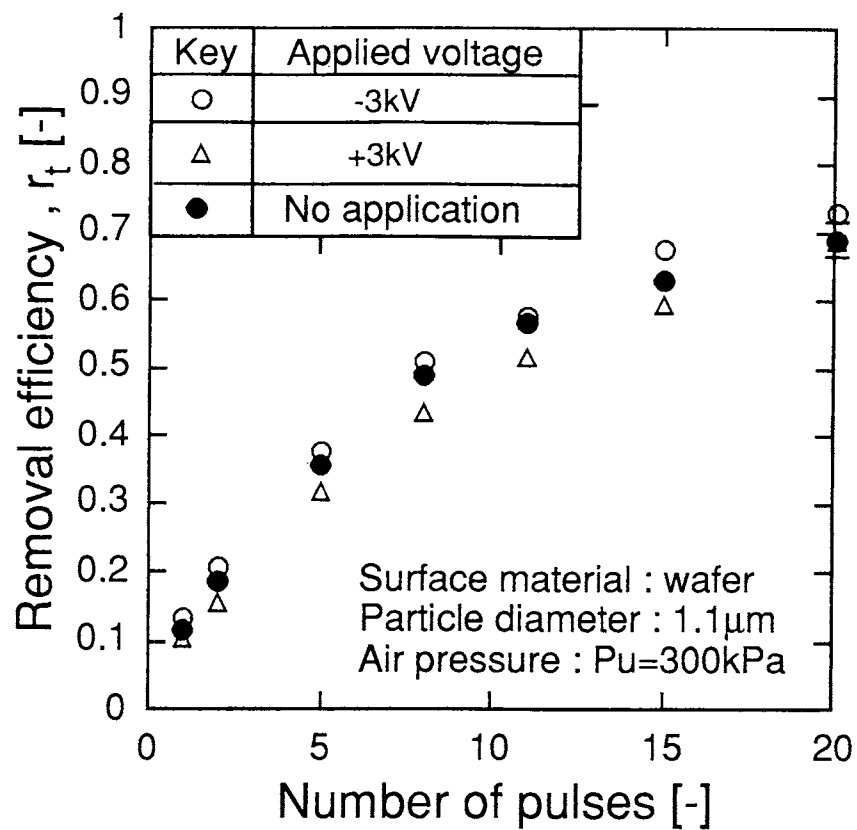


Fig.2-6 Influence of surface charge on removal efficiency of neutralized particles deposited on wafer.

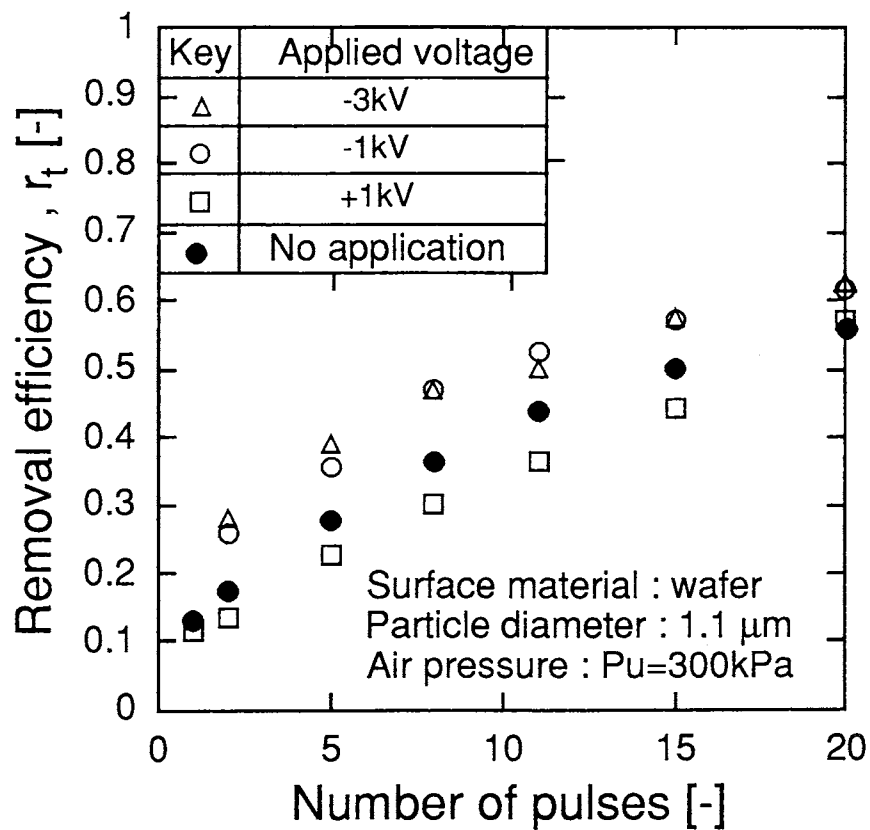


Fig.2-7 influence of surface charge on removal efficiency of non-neutralized particles deposited on wafer.

加した場合の結果をFig.2-6に示す。ウェハ表面を正または負に帯電させた場合も、パルス回数によらず飛散率がほぼ一致している。帯電粒子に対して-1 kV, ± 3 kVの電圧を印加した場合の結果をFig.2-7に示す。パルス回数が10回までの段階で、電圧を印加しないときに比べて、表面を負に帯電させた場合は10%程度飛散率が高くなっており、正に帯電させた場合は5%程度飛散率が低くなっている。2. 2で述べたように、これは、Amを通さない粒子は負に大きく帯電しているため、ウェハ表面が正に帯電していると、引力が働いて飛散率が低くなり、表面が負に帯電していると、逆に斥力が働き飛散率が高くなったためと考えられる。

したがって、粒子の電荷は、ウェハ表面に沈着した状態で、完全には試料表面に移動せずに、静電気の付着力にわずかながら寄与していると考えられる。しかしながら、ウェハ表面が帯電していない場合には、粒子の帯電状態により飛散率に大きな差はないため、粒子が帯電していることに起因する効果は相対的に小さいと考えられる。

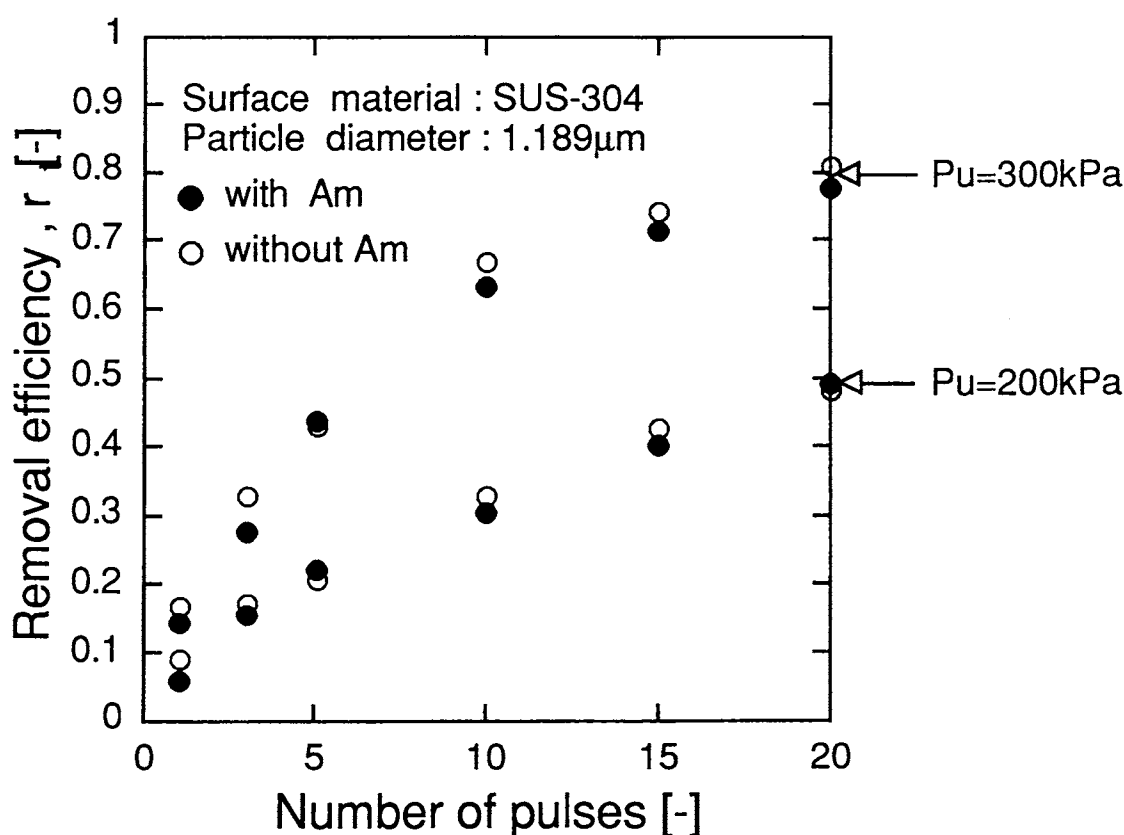


Fig.2-8 Influence of particle charge on removal efficiency of particles deposited on SUS plate.

2. 3. 2 表面に導体を用いた場合

表面に導体としてSUS-304を用い、設定圧力を200kPa、300kPaとした場合の結果をFig.2-8に示す。どちらの設定圧力でも、パルス回数によらず平衡帯電粒子の飛散率と帯電粒子の飛散率はほぼ一致している。これは、表面が導体の場合には粒子の電荷が表面に容易に移動してしまうため、粒子と表面はほぼ等電位となり、静電気力は付着力としてほとんど寄与していないと考えられる。したがって、ウエハの場合と同様に粒子の帯電は粒子除去性能に影響を及ぼさないと言える。

2. 3. 3 表面に絶縁体を用いた場合

PVCは、摩擦帯電列でPTFEとならんでかなり負側に位置している。実際の試料の表面電位は、意図的に摩擦帯電させなくてもマイナス数千Vにまで達していた。このように、表面が著しく帯電しているため、粒子と表面との間には強いクーロン力が働くと予想される。

また、粒子の沈着状態を観察したところ、ウエハやSUS-304は一様に沈着しているのに対し、PVCは表面に小さい窪みがある場合には、その部分に集中して沈着していた。そのため、1つの試料表面から複数の箇所を撮影することが困難であったため、1回の実験では1画面当りの粒子付着数が150~200個となる一箇所のみを観察対象とし、数回の実験から得られた飛散率の平均を代表値とした。また、ウエハやSUSと同じように沈着時間3時間としてしまうと、粒子どうしが層状に沈着するため、沈着時間を平衡帯電粒子に対しては10分間、帯電粒子に対しては5分間と短時間で処理した。

設定圧力を300kPaとした場合の、パルス回数に対する積算の飛散率の変化をFig.2-9に示す。1回目のジェット噴射後の飛散率は、帯電粒子の方が10%程度高くなっているが、それ以降は飛散率に差が認められない。試料表面と粒子ともに絶縁体であるため、ウエハやSUSとは異なり、沈着後に粒子の電荷移動は、ほとんど起こらないと考えられる。したがって、粒子-表面間に強いクーロン力が付着力として働くため、帯電粒子の付着力は平衡帯電粒子よりも強くなっていると予想される。しかし、この図に示すように帯電粒子と平衡帯電粒子の飛散率には明確な差が見られない。これは、気流による分離力が大きいために、相対的に帯電量の影響が現れないと考えられる。

そこで、パルスジェット20回噴射後の飛散率を、設定圧力を300kPaより低い圧力にして測定した。20回の噴射後の積算の飛散率の変化を、設定圧力に対してプロットした図がFig.2-10である。200kPa以下の低圧領域では、帯電粒子の飛散率は、平衡帯電粒子に比べ20%以上低くなっている。これは、帯電粒子とPVCの間にはvan der Waals力に加え静電気力も付着力として有効に作用するため、相対的に小さい分離力

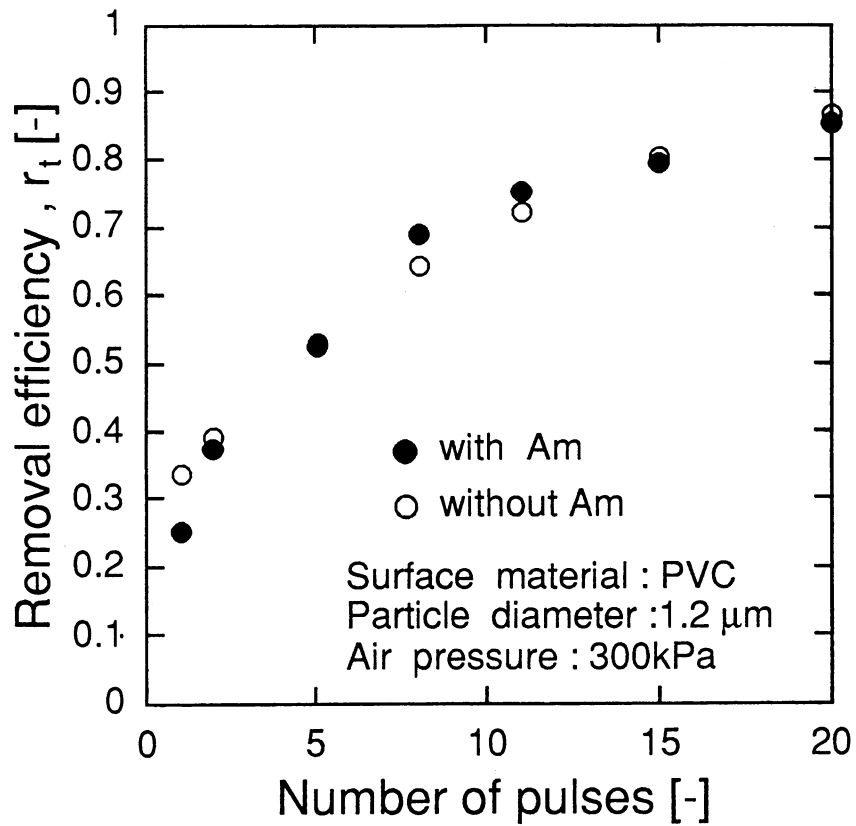


Fig.2-9 Influence of particle charge on removal efficiency of particles deposited on PVC plate.

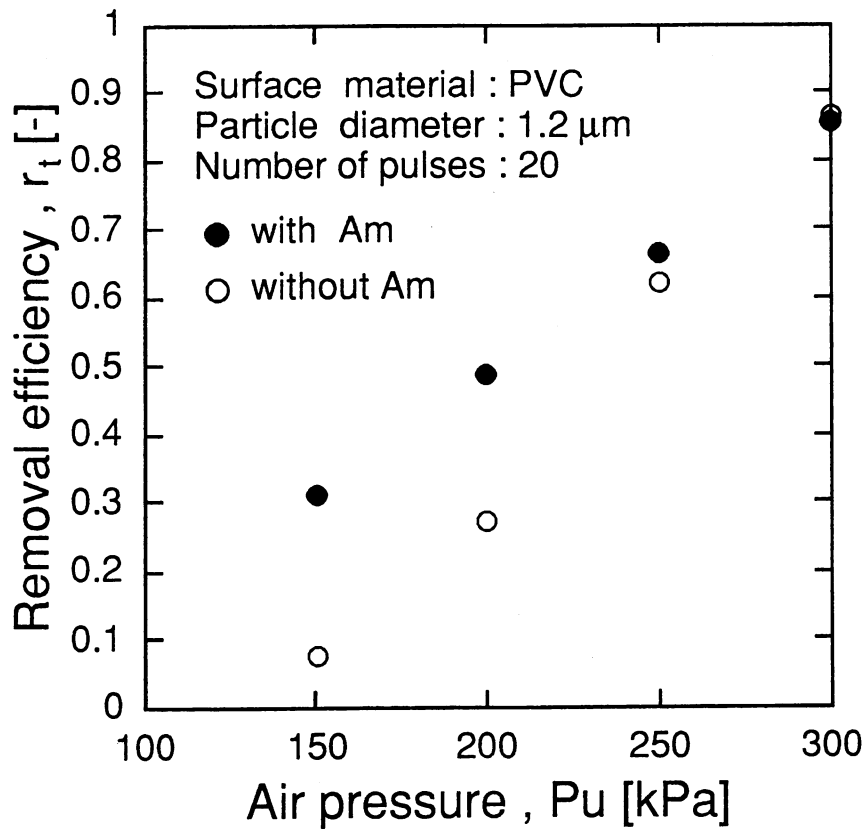


Fig.2-10 Removal efficiency of particles deposited on PVC plate as a function of air jet pressure.

で除去できない粒子の割合が増加したためと考えられる。しかし、静電気力は付着力としては弱い力であるため、設定圧力が250kPaを越えると、分離力が静電気力と van der Waals力を合わせた付着力よりも大きくなり、飛散率に差が現れなくなると考えられる。

したがって、粒子が帯電している場合は、粒子が帯電していない場合に比べ、設定圧力が250kPa以下の低圧では除去性能はやや低下する。しかし、圧力を300kPa以上に設定すれば、粒子の帯電は除去性能に影響を及ぼさないとと言える。

第3章 粒子飛散に及ぼす粒子・被洗浄表面の表面形状の影響

液架橋力を無視した場合，一般的に付着力としてvan der Waals力が支配的となるが，van der Waals力は表面粗度によって大きく変化する．分子間の相互作用のおよぶ範囲は表面からせいぜい数nmの深さであるため，表面の凹凸の間隔が粒径よりも小さいならば，粒子と表面の接触面の最接近質量が平滑面の場合に比べて少なくなり，付着力も減少する．一方，表面の凹凸の間隔が粒径よりも大きい場合には，逆の効果を与える（Fig.3-1(a), (b)）．

したがって，非球形粒子が沈着した場合や被洗浄表面の粗度の大きい場合では，van der Waals力が平滑表面とは大きく異なり，パルスエアジェットによる粒子除去性能に影響が現れると予想される．そこで本章では，最初に球形であるPSL粒子と粗さの異なる表面を用い，被洗浄表面の粗さについて検討した．次に，非球形粒子と平滑表面であるウェハを用いて，粒子形状の影響について調べた．

3. 1 表面粗さの影響

表面材質の異なる試料を用いた場合，van der Waals力や接触電位差による付着力が変化するため，表面の粗さの影響だけを検討することは困難となる．そこで，表面材質をSUS-304とし，研磨法の異なる電解研磨（Electropolishing: EP）表面と電解複合研磨（Elelectrochemical buffering: ECB）表面を用いた．また，同じECBで2種類の研磨グレードが異なる表面を比較した．

3. 1. 1 表面粗さの測定

(1) SEM写真による表面粗さの評価

実験に用いたECB表面とEP表面が，実際にどのような表面形状であるか把握するた

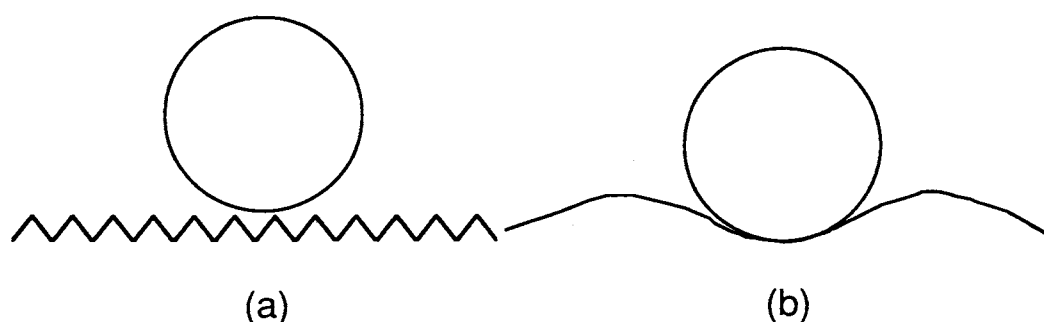
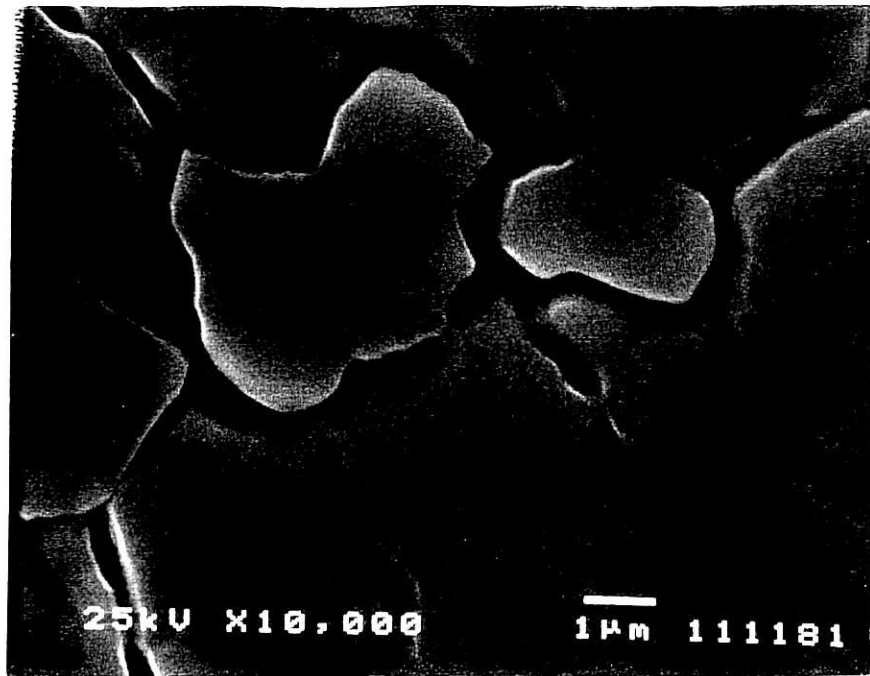


Fig.3-1 Relationship between surface irregularity and deposited particle.

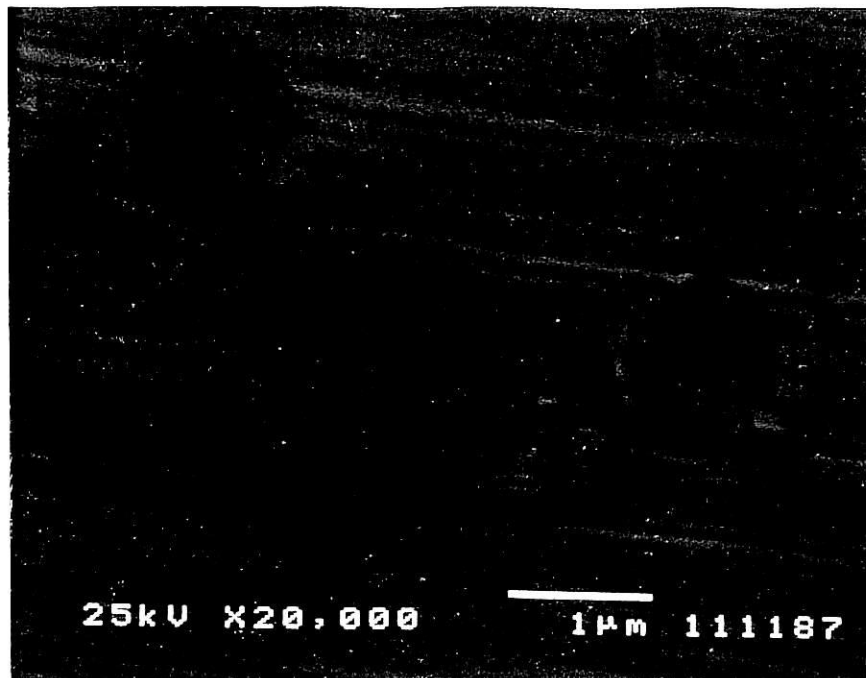


(a). SUS-304 (2B grade)

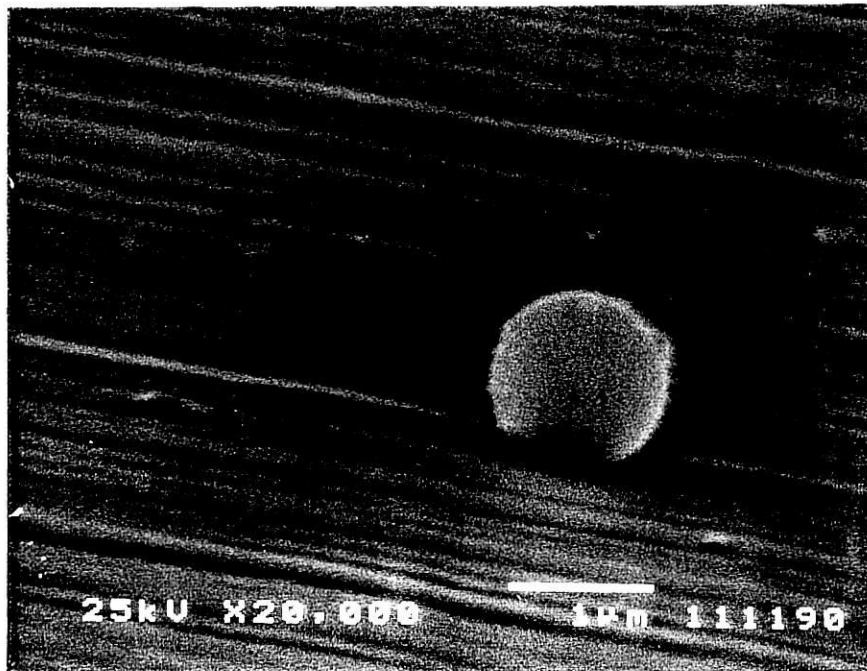


(b). SUS-304 (electropolishing-treated)

Fig.3-2 Scanning electron micrograph of SUS plates with various polishing grade.



(c). SUS-304 (electrochemical-buffering-treated: M0 grade)



(d). SUS-304 (electrochemical-buffering-treated: MA grade)

め、SEMで試料表面を写真撮影した。表面のSEM写真をFig.3-2に示す。ECB表面のMA、M0グレードとEP表面は、表面に対して10度上方から撮影した。また、表面上に付着している粒子は、粒径 $1.2\mu\text{m}$ のPSL粒子である。2Bグレードは、機械研磨による表面である。機械研磨表面に比べ、ECB表面やEP表面はかなり平滑に研磨されていることが分かる。なお、2Bグレードに沈着した粒子は、表面の凹凸に光が乱反射し、光学顕微鏡での観察がきわめて困難であったため、飛散実験には用いなかった。

EP表面には、ところどころに隆起している部分が存在するが、かなり平滑な部分が認められる。一方、ECB処理のMAグレード、M0グレードにはほぼ一定間隔に筋状に凹凸が存在している。また、表面に付着しているPSL粒子と表面凹凸の間隔を比較すると、MAグレード、M0グレードには μm オーダーの凹凸が存在していることがわかる。しかし、SEM写真では表面の平面的特徴は把握できるが、Fig.3-2のように10度上方から撮影しても立体的構造を捉えることは困難であり、MAグレード、M0グレードには明白な相違を認めることができない。

(2) STM写真による表面粗さの測定

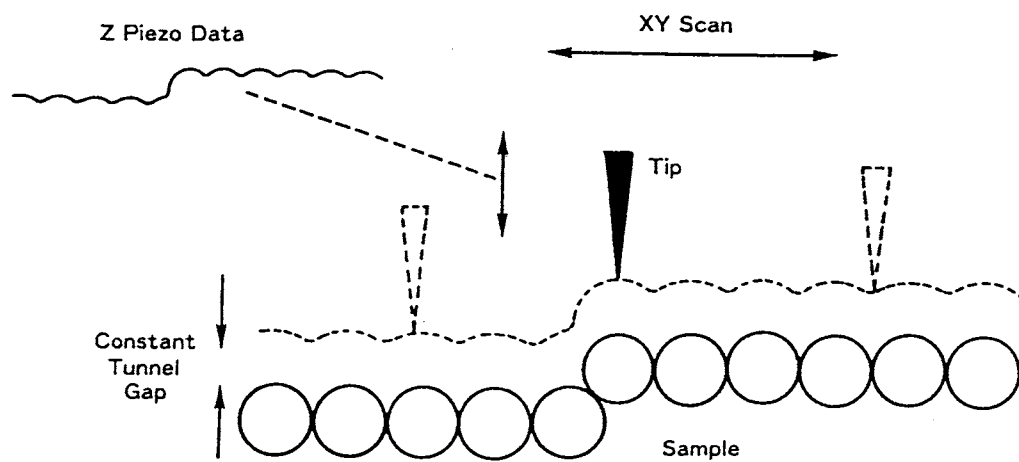
次に、表面の立体的特徴を捉えるため、走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning tunneling microscope)を用いた。STMは、試料表面とその上を走査する探針との間でのトンネル効果を応用し、表面構造を観察する顕微鏡である。導電性の試料と金属の細い探針の間に数10mVのバイアス電圧を加え、1 nm程度までの距離まで近づけると、量子効果によってトンネル電流が流れる。この電流は、両者の距離に対し非常に敏感で、指数関数的に変化する。距離が0.1nmに近づく（遠ざかる）と、トンネル電流は1桁大きく（小さく）変化するため、次のいずれかを検出し、画像化する。

- (1) 探針の移動量。この場合、トンネル電流値をあらかじめ一定に設定し、表面上をスキャンさせ、探針の移動距離を検出し、画像化する (Fig.3-3(a))。
- (2) 電流値の変化量。この場合、探針位置を固定した状態で試料表面をスキャンさせ、電流値を検出し、画像化する (Fig.3-3(b))。

撮影には、(1)の探針の移動量を検出し、画像処理する方法を採用した。

Fig.3-4にMAグレード、M0グレードのSTM写真を示す。撮影領域は、ともに $5\times 5\mu\text{m}^2$ である。MAグレード、M0グレードともに筋状の凹凸がある。MAグレードの凹凸の間隔は $1\mu\text{m}$ 程度であるが、その高低差は $0.1\mu\text{m}$ 程度である。それに対し、M0グレードは $1\mu\text{m}$ 以内に3~4個の凹凸があり、その高低差は $0.2\mu\text{m}$ 程度である。これよ

(1) Height Mode
(Constant Current Scan)



(2) Current Mode
(Constant Height Scan)

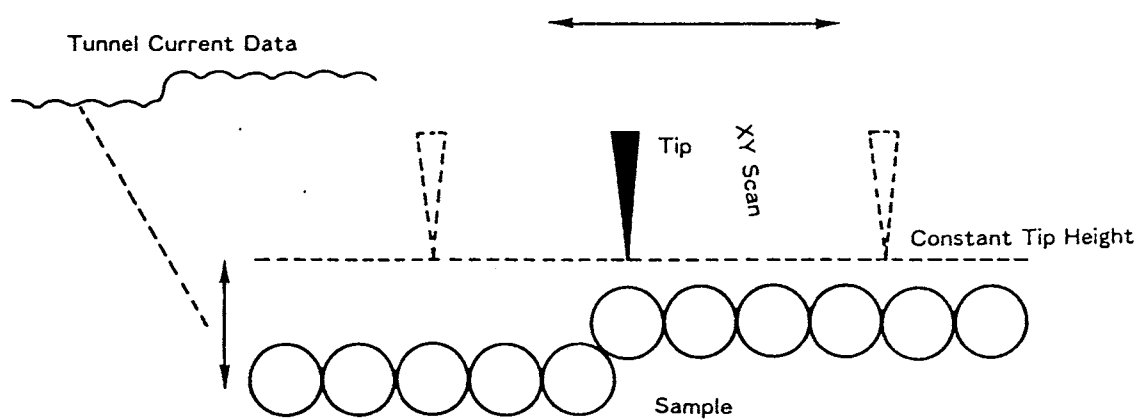
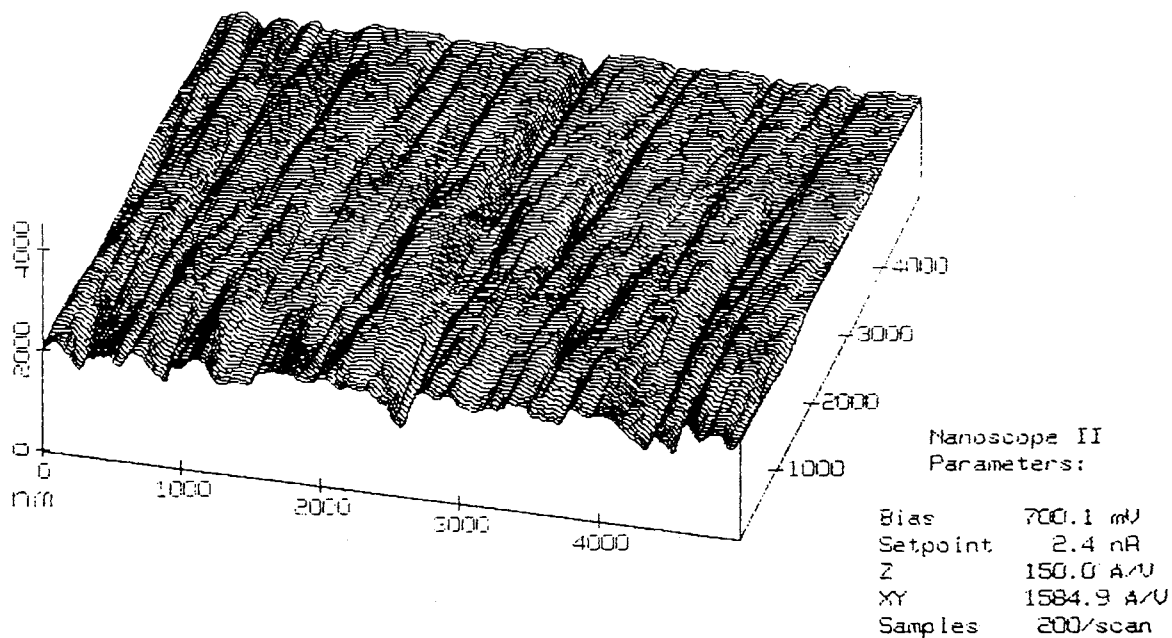
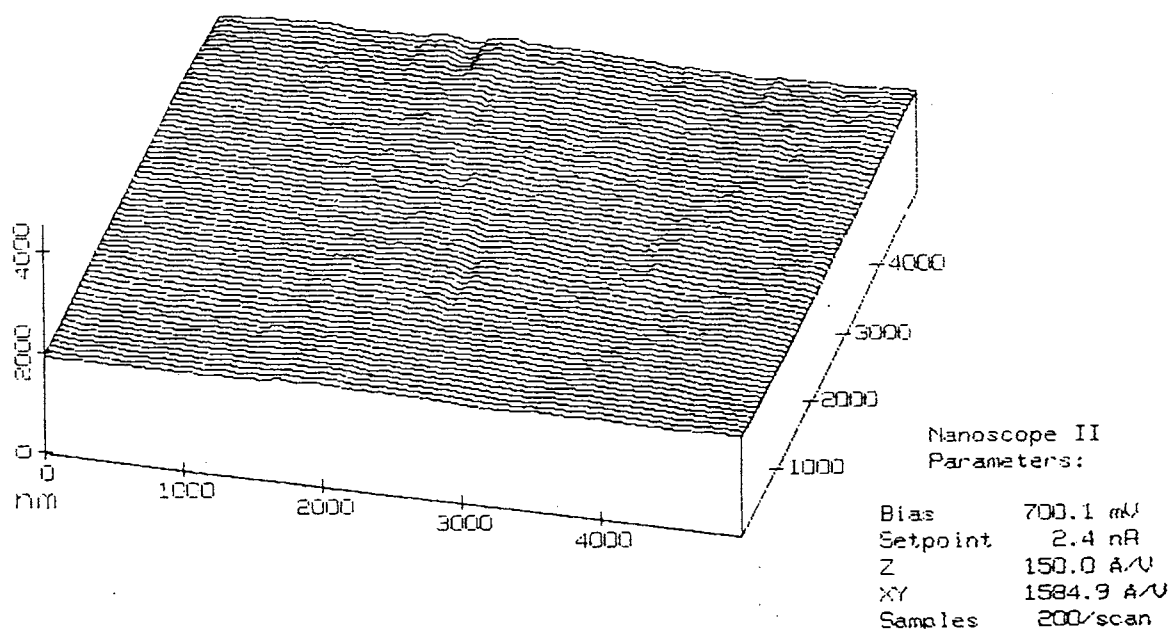


Fig.3-3 Principle of scanning tunneling microscopy.



(a). ECB treated SUS plate (M0 grade)



(b). ECB treated SUS plate (MA grade)

Fig.3-4 Scanning tunnel micrograph of ECB-treated SUS-304.

り，MAグレードはM0グレードに比べかなり平滑な表面であることが分かる。

3. 1. 2 実験方法

使用した粒子は，粒径が0.5，1.2，2.1 μm のPSL粒子であり，粒子の沈着方法，沈着条件，観察領域の設定および飛散率の求め方は，1. 2で述べた方法と同じである．また，静電気力の影響を無視するために，粒子はすべて ^{241}Am 上を通過させて平衡帯電状態として接地した試料表面に沈着させた．

3. 1. 3 結果および考察

ECB処理のMAグレードとEP表面を用い，粒径を1.2 μm ，設定圧力を200kPa，300kPa，500kPaとして実験を行った結果について述べる．パルス回数の変化に対する積算の飛散率の変化をFig.3-5に示す．

白抜きkeyで示したMAグレードの飛散率と黒色のkeyで示したEP表面の飛散率は，パルス回数が10回までの段階では，どの設定圧力でもほぼ同じであるが，それ以降

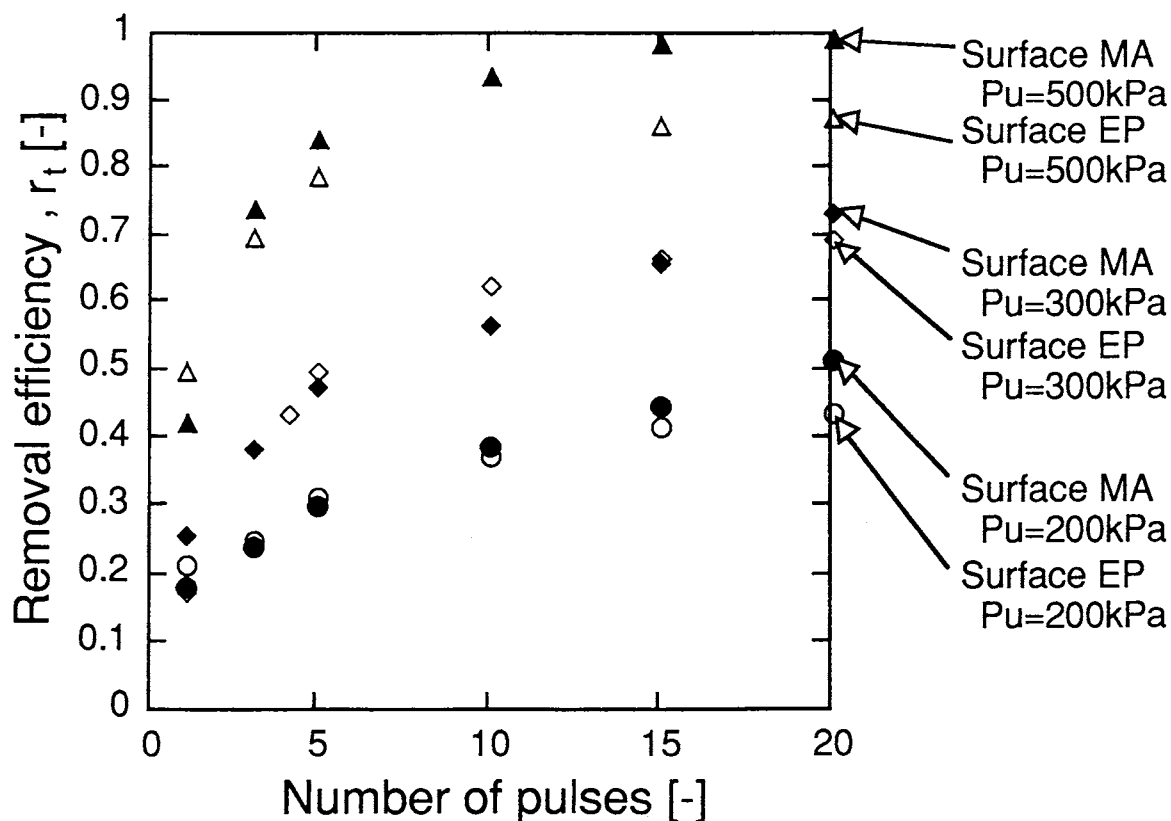


Fig.3-5 Comparison of removal efficiency of particles on electrochemical-buffering(ECB)-treated surface with one on electropolishing(EP)-treated surface ($d_p=1.2\mu\text{m}$).

では、MAグレードは若干増加するのに対し、EP表面では一定となった。EP表面は粒径より大きいレベルでの隆起が存在するものの、平滑な部分が多い表面である。このため、EP表面では平滑な部分に沈着した粒子が飛散し、比較的平滑なMAグレードと同程度に飛散率が増加すると考えられる。しかし、隆起の裾部に沈着した粒子は、粒子と試料表面の接触面積が大きくなり、平滑な部分に比べ、付着力が強くなるため、EP表面ではパルス回数が10回の段階で飛散率が一定値に近づくと考えられる。しかし、MAグレードとEP表面の飛散率の差は、パルス回数が20回で最大でも約10%程度であるため、EPとMAに対する粒子除去性能にあまり差がないと言える。

同様のECB処理で研磨グレードの異なるMAグレード、M0グレード用い、粒径 $1.2\mu\text{m}$ 、設定圧力を200kPa、400kPaとして飛散実験を行った結果をFig.3-6に示す。どの設定圧力においても、M0グレードの飛散率の方がMAグレードよりも低くなっている。200kPaの場合は、パルス回数によらず10%程度の差があり、400kPaの場合はパルス回数が10回の段階で20%近くの差がある。

Fig.3-7に粒径 $2.1\mu\text{m}$ として、設定圧力を200kPa、300kPaとした場合の結果を示す。この場合どちらの設定圧力でも、粒径 $1.2\mu\text{m}$ の場合と同様に、M0グレードの方がMAグレードよりも飛散率が低くなっている。

Fig.3-8は、Fig.3-4に示した表面のSTM写真から得られたMAグレードとM0グレードの断面曲線を示す。これによるとMAグレードにはほぼ $1\mu\text{m}$ 間隔に $0.1\mu\text{m}$ 程度の高低差の凹凸がある。一方、M0グレードには $1\mu\text{m}$ 以内に凹凸が3～4個あり、いたるところに高低差が $0.5\mu\text{m}$ 以上の凹凸がある。したがって、粒径が $1.2\mu\text{m}$ の場合、M0グレードの凹凸の間隔や高低差に比べ、粒径がはるかに大きいため、粒子は表面と二点以上で接触する (Fig.3.8(b))。一方、MAグレードは、粒径に対して凹凸の間隔が大きく、高低差が小さいため、粒子は表面と一点で接触する (Fig.3-8(a))。したがって、M0グレードでは、MAグレードに比べ粒子と表面の接触点が多くなって付着力が強くなるため、飛散しにくくなったと考えられる。

次に、粒径が $0.5\mu\text{m}$ の場合の結果をFig.3-9に示す。粒径が $1.2\mu\text{m}$ 、 $2.1\mu\text{m}$ の場合とは異なり、どの設定圧力でも、M0グレードの飛散率の方がMAグレードの飛散率よりも高くなっている。また、飛散率の増加量は、設定圧力を200kPaから400kPaにすると、MAグレードの場合は35%であるのに対し、M0グレードの場合は50%であり、M0グレードの方が大きいことがわかる。

一方、Fig.3-6から、粒径 $1.2\mu\text{m}$ の場合の飛散率の増加量は、設定圧力を200kPaから

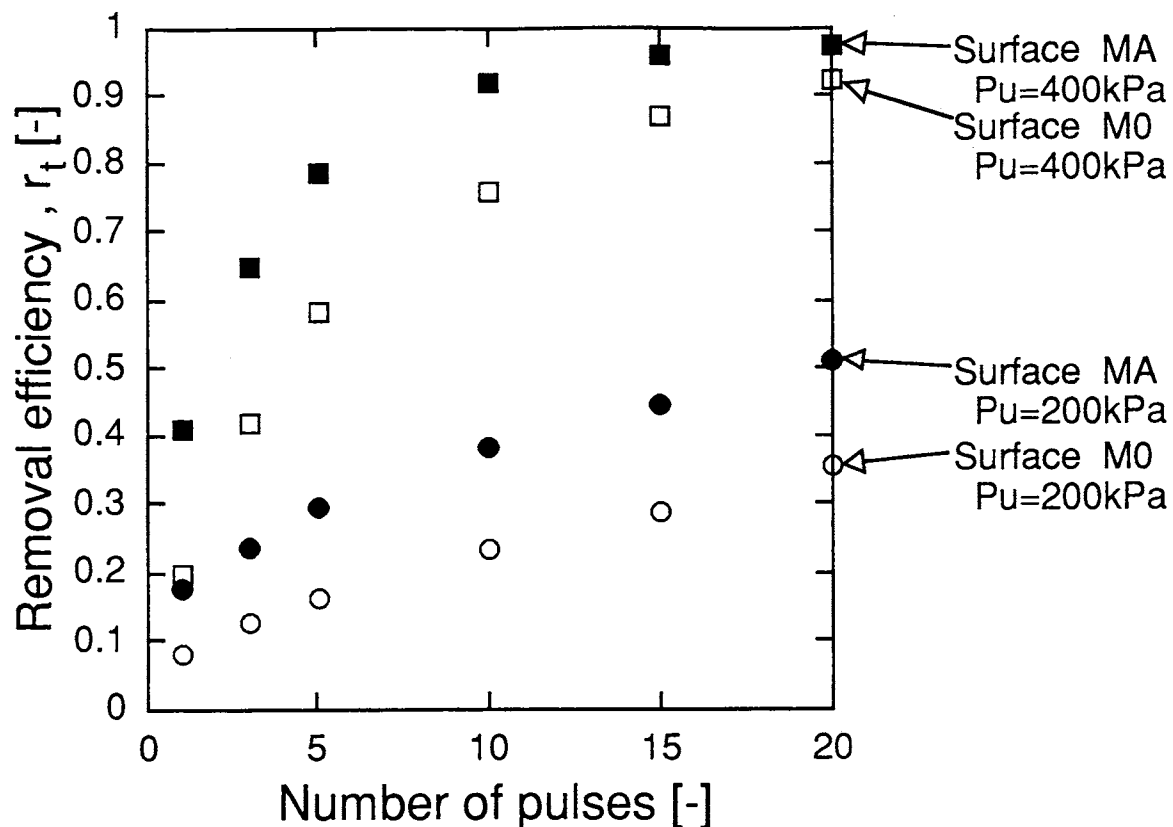


Fig.3-6 Comparison of removal efficiency of particles on SUS plate with ECB M0 grade with one with ECB MA grade ($d_p=1.2\mu\text{m}$).

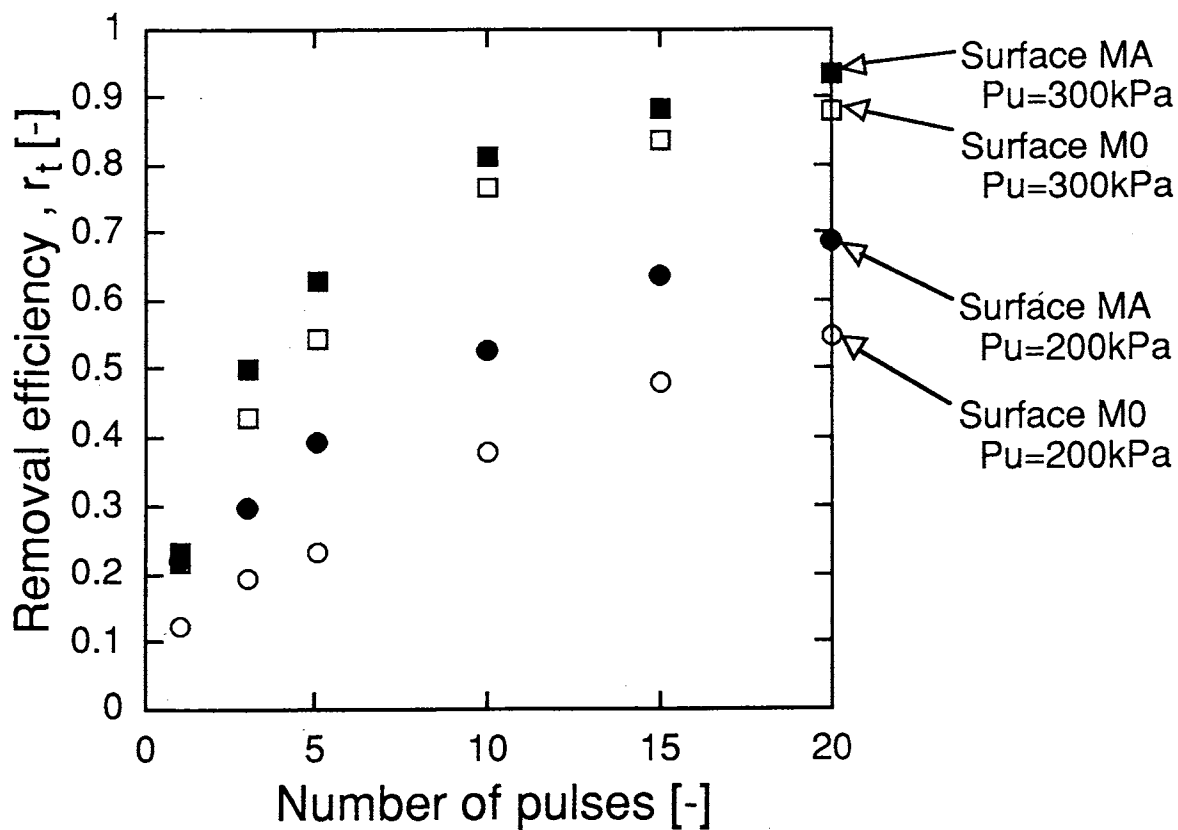
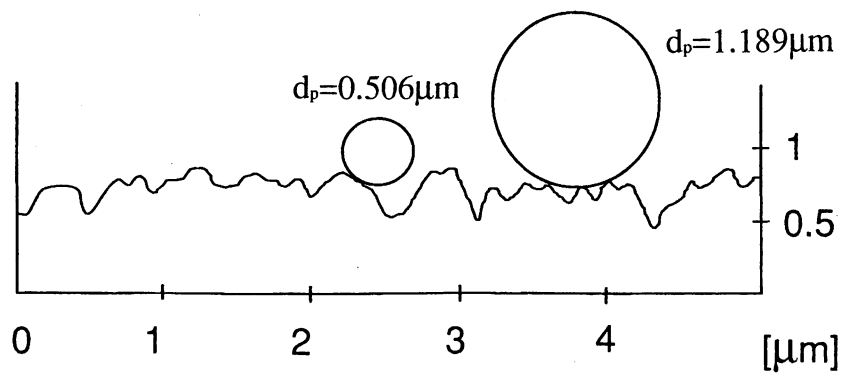
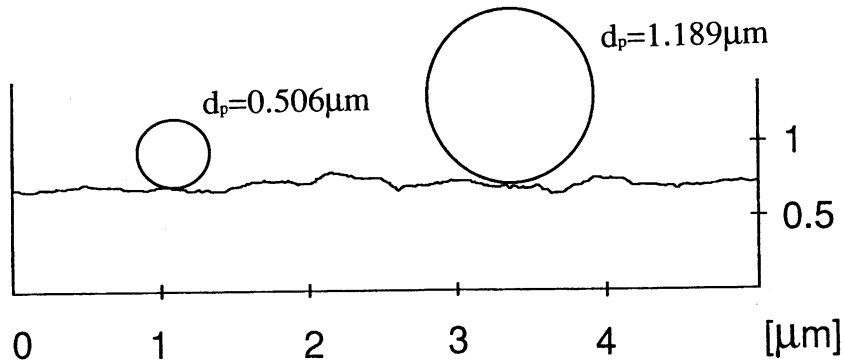


Fig.3-7 Comparison of removal efficiency of particles on SUS plate with ECB M0 grade with one with ECB MA grade ($d_p=2.1\mu\text{m}$).



(a)M0



(b)MA

Fig.3-8 Cross section of ECB-treated SUS plates.

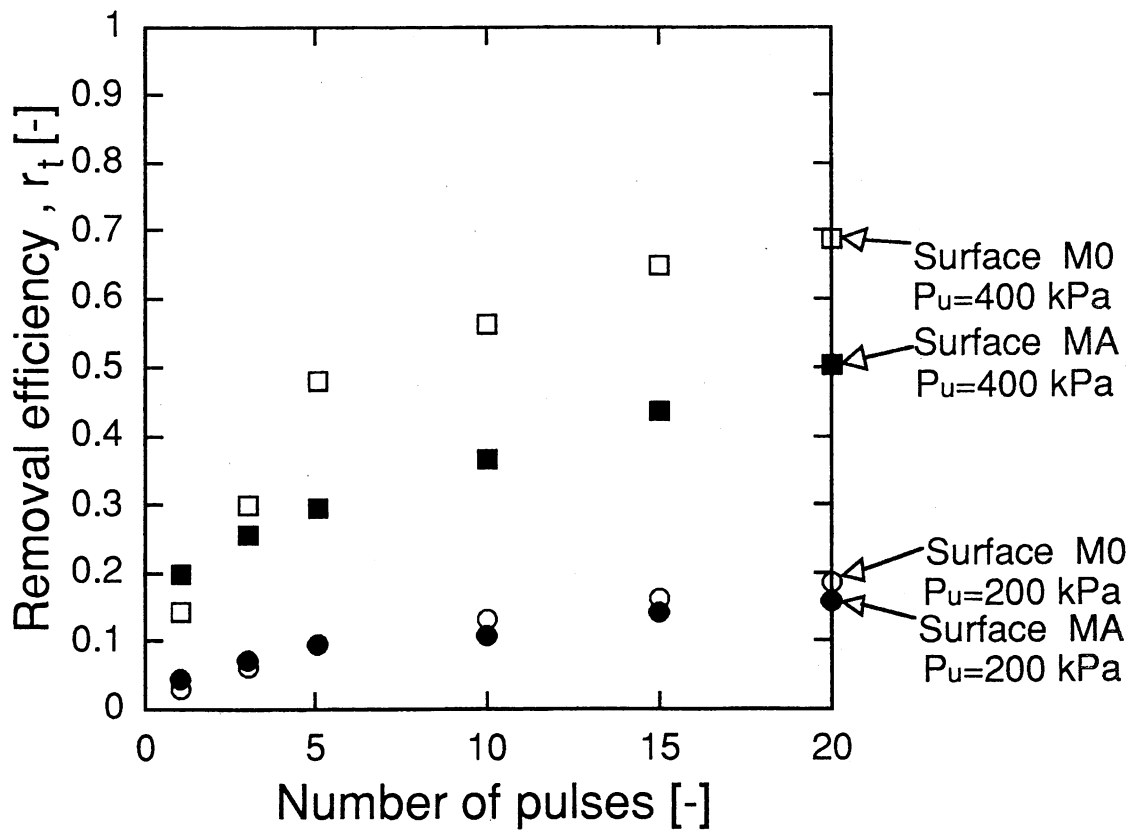


Fig.3-9 Comparison of removal efficiency of particles on SUS plate with ECB M0 grade with one with ECB MA grade ($d_p = 0.5 \mu\text{m}$).

400kPaにすると、MAグレード、M0グレードともにほぼ50%程度であることがわかる。したがって、表面粗さの影響は、粒径が $1.2\mu\text{m}$ の場合は付着力に現れているのに対し、粒径が $0.5\mu\text{m}$ の場合は除去力に現れていると考えられる。

$0.5\mu\text{m}$ のPSL粒子がM0グレードに沈着する場合、Fig.3.8(b)の断面曲線に示したように、一点で接触すると考えられる。これは、粒径が表面の凹凸間隔や高低差とほぼ同程度の大きさであるため、粒子は凹凸の頂点あるいは斜面に接触しやすいと考えられる。また、付着力であるvan der Waals力が重力や静電気力よりも極めて強い力であるため、粒子は一旦表面と接触するとその位置に保持される。粒子が表面とこのような凹凸の頂点や傾斜面に沈着した場合、粒子には下方からも分離力が働き、平滑な表面に比べ飛散しやすくなると考えられる。また、設定圧力を高くすると下方からの分離力が増すため、M0グレードの飛散率の増加量が大きくなったと考えられる。

3. 2 粒子形状の影響

実際の製造環境において製品表面に沈着し汚染する粒子の1つに、大気中の浮遊粒子があげられる。このような粒子は、これまで用いてきた単分散球形のPSL粒子と異なり、食塩のような立方体の結晶状の粒子や、アスベストのように針状の粒子など様々な形状を有し、多分散の状態で存在する。そこで、実用面への応用を考え、非球形の多分散粒子についても検討を加えた。

3. 2. 1 実験方法

多分散粒子である関東ロームや炭酸カルシウムの粒子は、Fluidized Bed Dust Generator (KANOX Model 3211) で分散させ、重力沈降によって沈着させた。なお、被洗浄表面には、平滑表面であるシリコンウエハを用いた。

粒子の沈着状態を観察したところ、関東ローム、炭酸カルシウムともにほぼランダムに沈着したことを確認した。そこで、粒径の測定には統計的な径である定方向径（一定方向の二本の平行線によって挟まれる距離）を採用し、画面上で実測した。また、粒子形状の影響の比較基準には、単分散球形粒子であるPSL粒子（ $d_p=1.2, 2.1, 3.1\mu\text{m}$ ）を用いた。

3. 2. 2 粒子形状の観察

実験に用いた粒子形状を把握するために、粒子のSEM写真を撮影した。これをFig.3-10に示す。PSL粒子は完全な球形であると言えるが、関東ロームは全体に丸みを帯びており、表面に凹凸がある。また、炭酸カルシウムは、表面が平面的な柱状の結晶であることが分かる。

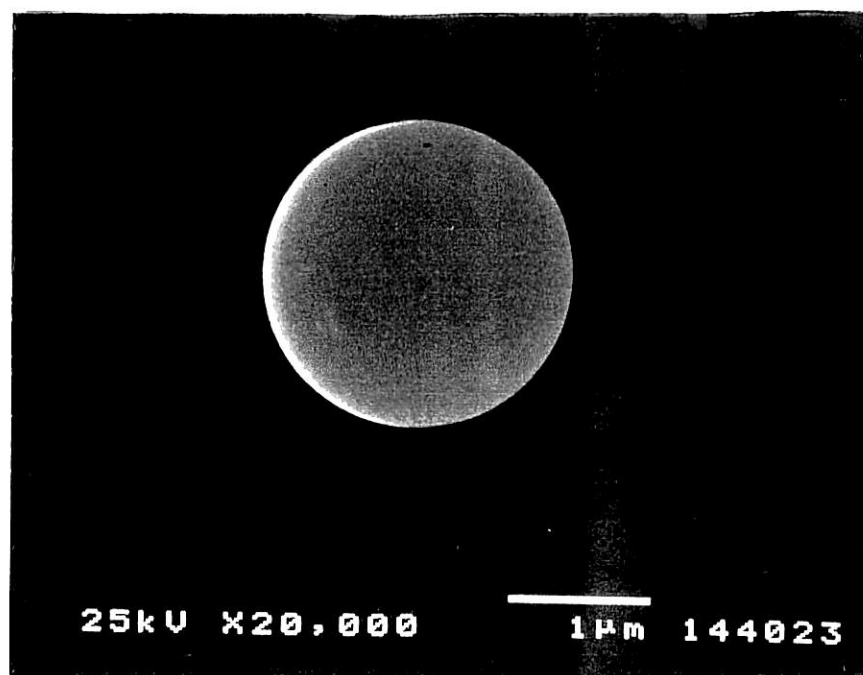
3. 2. 3 結果および考察

関東ローム、炭酸カルシウムの粒子を用い、設定圧力を400kPaとして飛散実験を行った結果について述べる。初期状態、1パルス後の状態、20パルス後の状態の残留している関東ローム、炭酸カルシウムの粒度分布をそれぞれFig.3-11, 12に示す。関東ロームと炭酸カルシウムともに、どの条件においても直線関係が得られ、粒度分布が対数正規分布に従っていることが分かる。また、パルス回数を重ねるにつれて中位径が小さくなると同時に、幾何標準偏差も小さくなっていることが分かる。この粒度分布と総粒子数をもとに、粒径ごとの部分飛散率を求めた。

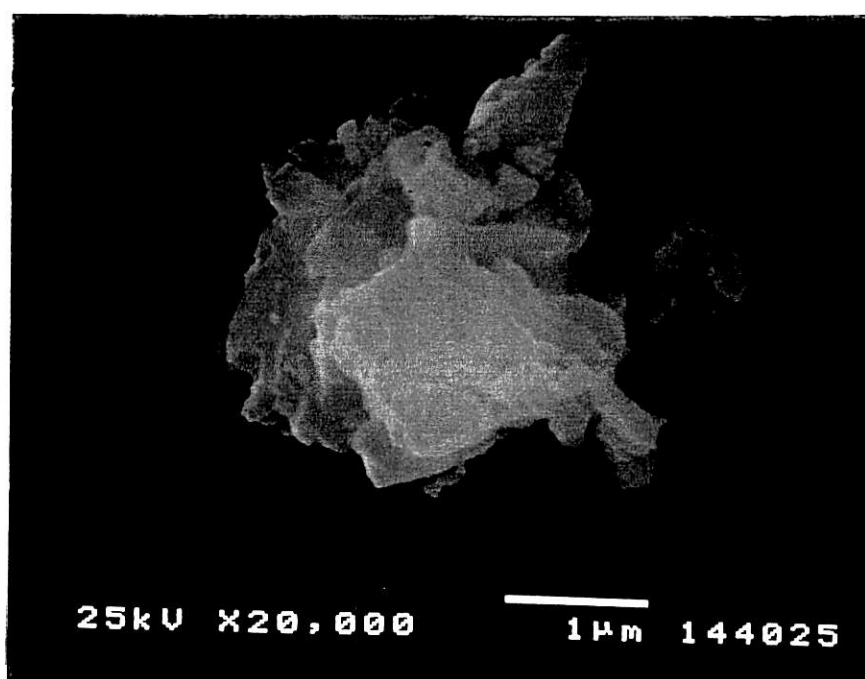
Fig.3-13は、関東ロームの粒径に対する部分飛散率の変化を示す。白抜きのkeyは、PSL粒子の飛散率である。PSL粒子は、1パルス後、粒径が小さくなると急激に飛散しにくくなる。それに対して、関東ロームは、1パルス後、20パルス後ともに、粒径が小さくなるとともに飛散率が徐々に減少している。最終的に20パルス後には、1 μm 程度の粒子に対して80%以上の飛散率が得られる。また、パルス回数によらず、関東ロームの飛散率はPSL粒子よりも高く、特に2 μm 以下の領域で、その差が1パルス後で40%、20パルス後で20%程度と顕著な差が現れている。

Fig.3-14は、炭酸カルシウムの1パルス後、20パルス後の部分飛散率を示す。図から、いずれの状態でも関東ロームと異なり、粒径が小さくなると急激に部分飛散率が低下し、さらにPSL粒子よりも飛散率が低くなっている。この傾向は、1.5 μm 以下の領域で顕著に現れている。このように、関東ロームと炭酸カルシウムは、PSL粒子に対して全く正反対の傾向を示した。これは、粒子形状の違いによって付着力が変化したためと考えられる。

Fig.3-15に関東ローム、PSL粒子、炭酸カルシウムの付着状態を、投影図と側面図を用いて表した模式図を示す。関東ロームは、全体に丸みを帯びて、表面に微細な凹凸があるため、図のように付着表面との接近質量が球形粒子のPSL粒子よりも小さくなると考えられる。一方、炭酸カルシウムは、表面が平面的な柱状の結晶であるため、付着表面との接近質量がPSL粒子よりも大きくなると考えられる。したがって、投影図から得られる定方向径が同じであっても、接近質量が異なるため、関東ロー

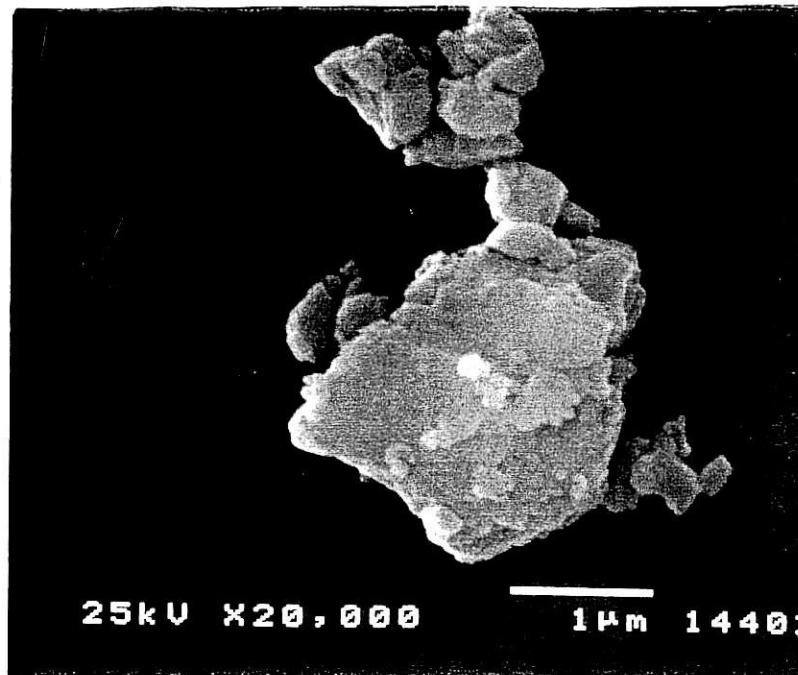


(a). PSL particle



(b). Kanto loam particle

Fig.3-10 Scanning electron micrograph of particles used.



(c). Calcium carbonate particle

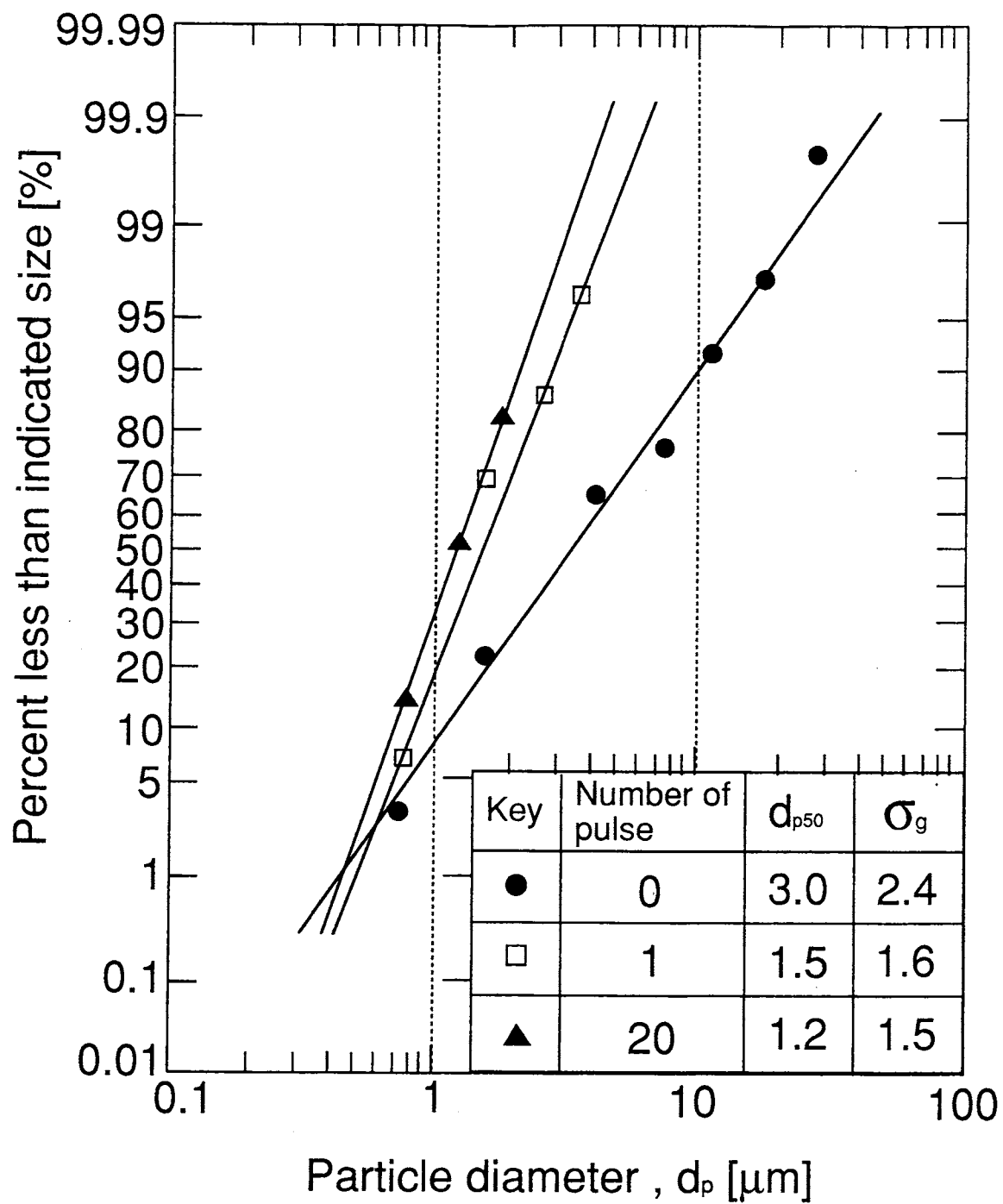


Fig.3-11 Size distribution of Kanto loam (JIS Z8901-11) particles.

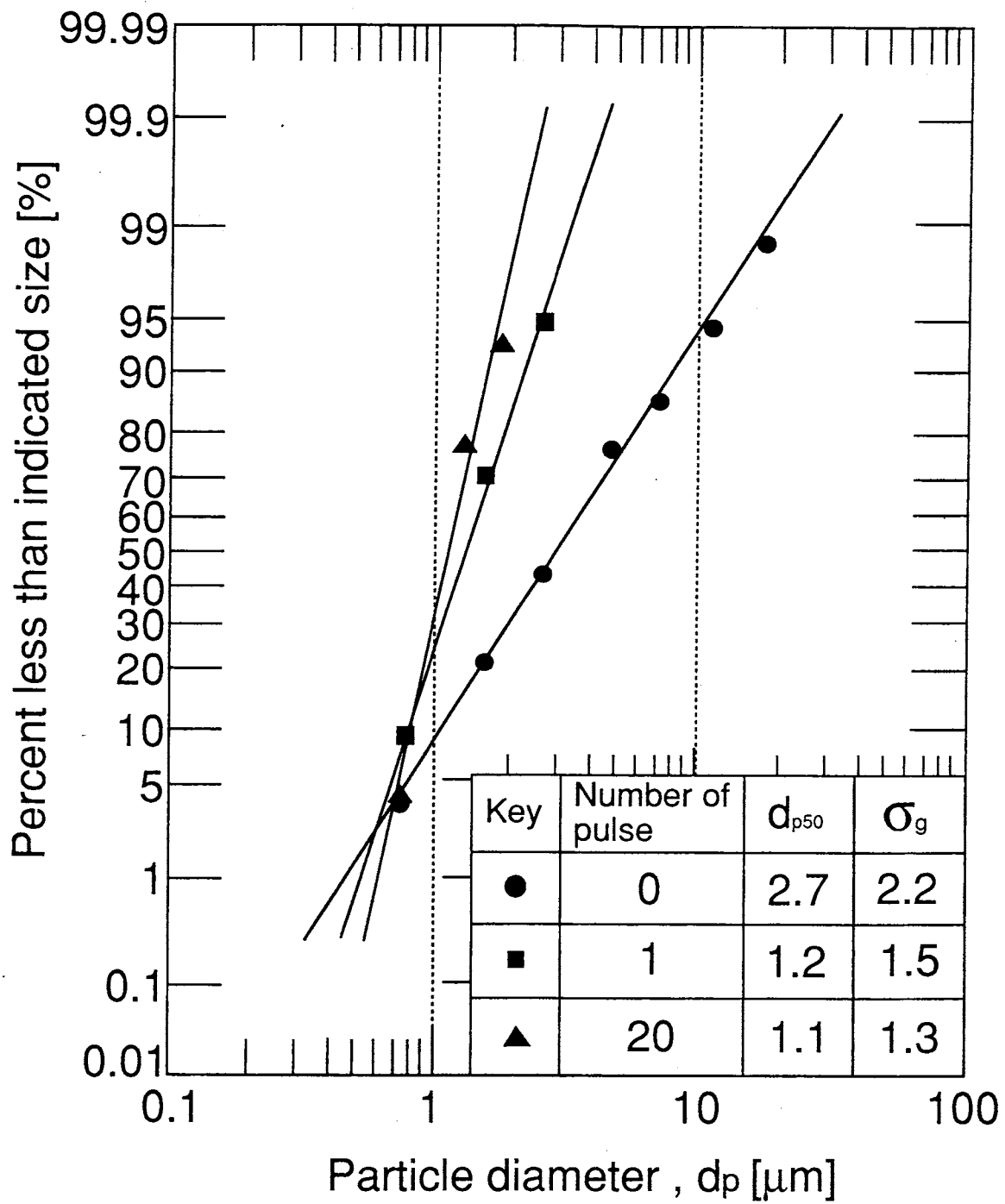


Fig.3-12 Size distribution of calcium carbonate particles.

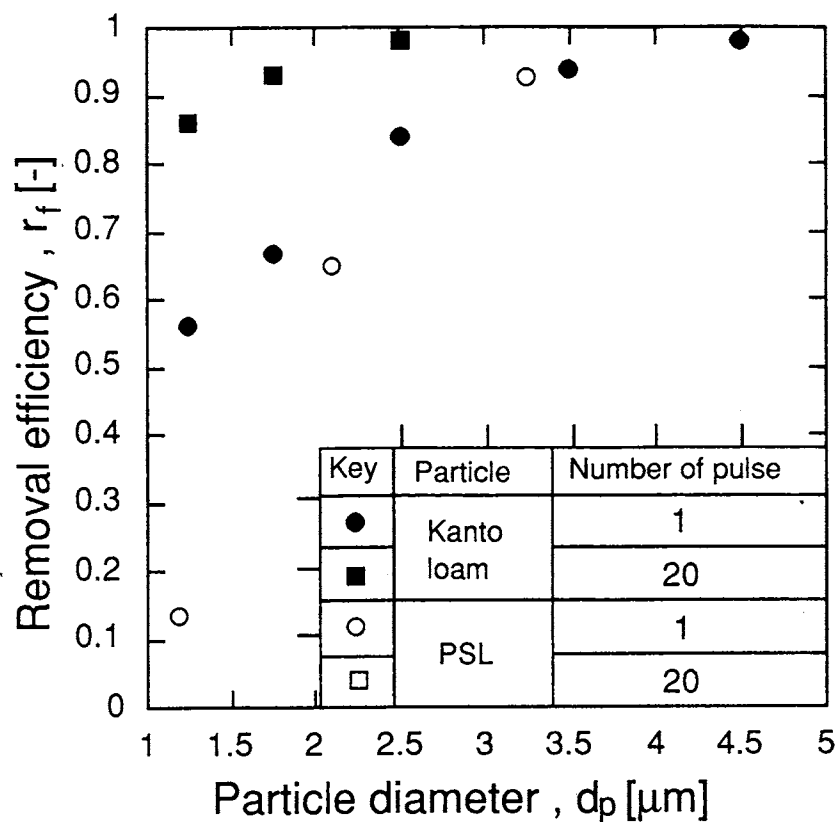


Fig.3-13 Fractional removal efficiency of Kanto loam (JIS Z8901-11) particles.

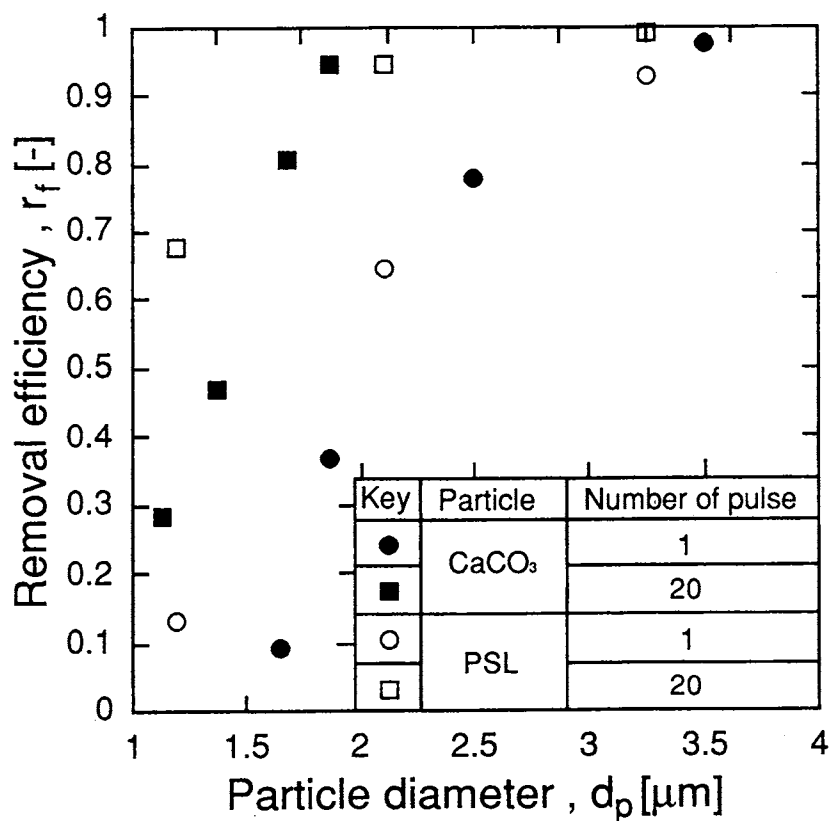


Fig.3-14 Fractional removal efficiency of calcium carbonate particles.

ムではPSL粒子よりも飛散率が高くなり，逆に炭酸カルシウムでは飛散率が低くなったと考えられる．

結 言

本研究では、表面に沈着した微粒子の除去法として、ジェット気流を用いた乾式洗浄法を開発することを目的とし、表面上に付着させた微粒子のパルスエアジェットによる飛散実験を行なった。最初に、平滑表面からの球形粒子の飛散について、表面と粒子の物性の影響を考慮して粒子の飛散機構を考察した。次に、同様の系で静電気力の影響を取り上げ、帯電した球形粒子の導電性の異なる平滑表面からの飛散を検討した。最後に、粒子の形状および表面の凹凸の影響についても考察した。以下に、本研究で得られた知見を章ごとに述べる。

第1章の「平滑表面からの球形粒子の飛散」では、

- 1) ウエハ表面からのPSL粒子の飛散において、沈着後長時間放置すると、沈着方法によらず、飛散率は一定の値を取る。
- 2) 流体抵抗とvan der Waals力による付着力の比（飛散パラメータ： F^* ）が等しい場合、粒子と被洗浄表面の材質によらず、飛散率は一致する。
- 3) 1パルスあたりの飛散率は、パルスエアジェット噴射回数に対して指数関数的に減少し、 F^* とパルスエアジェット噴射回数の関数として表現でき、積算の飛散率を予測することができる。

第2章の「平滑表面からの粒子飛散に及ぼす粒子の帯電の影響」では、

- 1) 表面が半導体、導体の場合、粒子の帯電によって生じる静電気力は、除去性能に大きな影響を及ぼさない。一方、表面が絶縁体の場合、気流の圧力が低い場合には、粒子が帯電していると、帯電していない場合に比べ除去率が低下するが、圧力を上昇すると除去率は帯電量に無関係となる。これは、静電気力が付着力としてはvan der Waals力に比べ弱い力であることがわかる。

第3章の「粒子飛散に及ぼす粒子および被洗浄物の表面形状の影響」では、

- 1) 表面が粗い場合、表面の凹凸の間隔と付着する粒子の粒径の相対的な関係によって、除去率は変化する。凹凸の間隔と粒径が同程度である場合、除去率は平滑表面に比べ高くなるが、凹凸の間隔より粒径がかなり大きい場合は、平滑表面に比べ、粗い表面の方が若干除去率が低下する。これは、表面の粗さの影響が、除去力にも付着力にも現れるためと考えられる。
- 2) 粒子形状が非球形の場合、球形粒子と比較して、表面との接近質量が小さい

粒子は除去率が高い。逆に、表面との接触面積が大きい粒子では除去率は低下する。この傾向は、粒径が小さいほど顕著となる。これは、van der Waals力に寄与する粒子の質量が、粒子形状によって変化するためである。

NOMENCLATURE

A	Hamaker constant [J]
A_s	cross-sectional area of nozzle [m ²]
A, B	constant in Eq. (1-21) [-]
B_v	second virial coefficient [-]
C_D	drag force coefficient [-]
d_p	particle diameter [m]
d₅₀	median diameter [m]
e	elementary electric charge [1.6×10^{-19} C]
F_{ad}	adhesion force [N]
F_{ei}	adhesion force due to image force [N]
F_{el}	adhesion force due to contact potential difference [N]
F_f	aerodynamic drag force [N]
F_{vw}	van der Waals force [N]
F*	dimensionless resuspension parameter [=F _f /F _{ad}] [-]
I	current [A]
k	specific heat ratio [-]
l	distance between surface and nozzle tip [m]
M	average molecular weight of air [-]
N	particle number concentration [m ⁻³]
n	number of exposures to pulse air jet [-]
p	number of elementary units of charge [-]
P₀	atmospheric pressure [Pa]
P_u	absolute pressure upstream of nozzle [Pa]
Q	volumetric flow rate at pressure of P ₀ [m ³ /s]
Q_F	sampling volumetric flow rate at FCE [m ³ /s]
Re	Reynolds number based on particle diameter [$\rho_j \cdot u_j \cdot d_p / \mu$] [-]
R_g	universal gas constant [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]

r_f	fractional removal efficiency [-]
r_i	removal efficiency per pulse air jet [-]
r_t	total removal efficiency [-]
T	temperature [K]
t_d	duration of air jet blow [s]
t_i	jet interval [s]
u_j	air jet velocity [m/s]
Z	separation distance between particle and surface [m]
γ_c	critical pressure ratio [N/m ²]
μ	air viscosity [Pa•s]
θ	jet impinging angle [-]
ρ_j	density of air [kg/m ³]

REFERENCES

- 1) Wang, H. C.: *Aerosol Sci. Technol.* 13, 386-393 (1990).
- 2) Corn, M.: In "Aerosol science", Academic Press, London, Chap.6 (1966)
- 3) Otani, Y., Emi, H., Morizane, T., and Mori, J.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 19, 114-119 (1993)
- 4) Ranz, W. E. and Wong, J. B.: *Ind. Eng. Chem.* 44: 1371-1379 (1952).
- 5) Walter, J., Daniela, N. F., and Wolfgang, W.: *J. Aerosol Sci.*, 22, 723-736 (1991)
- 6) Dahneke, B.: *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 1-8 (1972)
- 7) Emi, H., Otani, Y., Kanaoka, C., and Kato, K.: Proc of 35th ATM of IES, 301-305 (1989)