

論 文

シリコンウェハの純水洗浄工程を模擬した高分子帯電実験

八塚京子*, 水野幸夫*, **

東山禎夫*, 浅野和俊*

(1993年9月20日受理)

Electrification Phenomena of Polymer Plate Simulating a Washing Process of Silicon Wafer by Ultrapure Water

Kyoko YATSUZUKA, * Yukio MIZUNO, *, ** Yoshio HIGASHIYAMA *

and Kazutoshi ASANO *

(Received September 20, 1993)

Recently, the electrification phenomenon between ultrapure water and an insulator has become a more serious problem during the washing process of silicon wafers. This phenomenon may affect the production yield in semiconductor manufacturing. We have investigated the electrification which occurs between pure water and a polymer plate (PTFE) and proposed a model to clarify this phenomenon. This is based on the observations that the PTFE surface is negatively and the water is positively charged because of the charge separation at the interface between the water/PTFE, and the hypothesis that there exists a limit to the amount of charge that can be held by a water droplet. With this model the surface potential distribution on the PTFE electrified by pure water droplets was successfully explained. In this paper, the experimental results obtained by simulating the actual washing process in the semiconductor manufacturing are described. The experimental results include the followings: The amount of charge on the water increases with the amount of pure water flowing and with the rotational speed of the spinner. The electrification phenomenon is enhanced by decreasing the thickness of the PTFE plate. By adjusting the distance between the PTFE surface and a grounded plate by means of spacers, it became clear that the Coulomb force between the charge on the PTFE surface and its mirror image charge plays very important role. From these facts, our previously proposed model is slightly modified with adsorption model.

1. はじめに

近年、半導体素子の高集積化にともない、製造工程で超純水による洗浄が頻繁に行われるようになると、絶縁液体とは言えない水と絶縁性固体表面との間で帯電が生じることが知られるようになってきた¹⁾。シリコンウェハやその運搬に使用する高分子製のキャリヤが帯電すると、空気中の細かい塵を引き付け、フォトエッチングの

キーワード：純水、高分子、流動、半導体素子製造工程、帯電現象

* 山形大学工学部電子情報工学科 (992 米沢市城南 4-3-16)
Department of Electrical and Information Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University, 3-16, Jonan 4-chome, Yonezawa, 992 Japan

** 現在、日本ガイシ株式会社 (467 名古屋市瑞穂区須田町 2-56)

Presently with NGK Insulators, Ltd., 2-56, Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya, 467 Japan

パターン焼付け時に障害を引き起こしたり、蓄積電荷が放電する際に、ウェハ上に作製した回路の一部が破壊されるなどの問題を引き起こす²⁾。

筆者らは、数年来この帶電機構を解明する目的で、純水と高分子（特に、テフロン：PTFE）の帶電現象を研究してきた^{3,4)}。純水と PTFE 表面との接触により、純水は正に帯電し、PTFE 表面は負に帯電する。純水液滴を 1 滴落下して PTFE 表面に衝突、または、表面を流動させて、純水と PTFE 表面との接触面で流動が生じると、PTFE 表面の帶電電位が著しく増加する。また、純水を滴下・流動させた場合、PTFE の表面電位は滴下点で負のピークを示した後、液滴流動経路に沿って減少し、下流では正になりうる。人工的に帯電させた液滴による帶電実験から、液滴がある値以上に帯電すると、過剰な電荷をかえって PTFE 表面に残しながら流下することがわかった³⁾。これらの実験事実から、正味の電荷

を持たない純水が PTFE 表面に初めて接触する滴下点の帶電現象と、帶電した液滴による下流側の帶電機構とは区別して考えるべきであることが示唆された。また、PTFE 板を円板状に加工し、スピナで回転させ、回転中心に液滴を滴下する実験から、純水の流动帶電に影響を与える要因には、流动速度よりも、液滴が変形して PTFE 板との接触面積が変化することが考えられた⁴⁾。さらに、純水による高分子表面の帶電機構として、筆者らは、絶縁性液体と固体壁との間で発生する流动帶電と同様の機構を基に、水固有の性質を加味したモデルを提案してきた^{3,4)}。

このように、高分子表面と接触する数滴程度の純水との間の帶電現象は、かなりわかつてきたが、実際の半導体製造工場における純水洗浄工程では多量の純水を流动させるので、前述の帶電機構とは様相が異なる可能性がある。水切りの工程では、高速回転するスピナ上に設置したシリコンウェーハに超純水を連続的に流下させるので、さらに著しい帶電が予想される。本論文では、スピナによる純水洗浄工程を模し、純水を1滴ずつ滴下・流动させるのではなく、回転するPTFE 円板上に一定量の純水を連続的に流动させた実験の結果を報告する。特に、帶電量に与える試料厚さの影響を検討する。

2. 実験装置および方法

装置、方法とも前報と同様である⁴⁾。図1に回転型の帶電装置を、図2に回収した純水の帶電量測定装置を示す。直径 160 mm の円板状に加工した厚さ 13.4 mm, 6.1 mm, 3.2 mm のPTFE 試料を、直径 200 mm のアルミニウム製の回転円盤上に留め具で固定する。試料表面の表面電荷は、エタノールで各実験の前に除電し、PTFE 板のどの点でも表面電位が 20 V 以下であることを確認してから実験を行った。回転円盤は、回転速度 300~3,000 rpm で直流モータ（オリエンタルモーター社製、FBL430A-A）により回転させる。純水にはオルガノ社製カートリッジ純水器 G-1 で処理した、導電率 30~50 $\mu\text{S}/\text{m}$ のイオン交換水を用い、接地したピペットから高分子試料の回転中心に、連続して一定量流下して帶電させた。純水が流下点の表面電位により誘導帶電されるのを防ぐため、ピペットの下に接地金属板を置いた。高分子表面を流动した純水の帶電量は、図2に示す回転台を囲むファラデーケージで回収し、エレクトロメータ（Keithley 社製、610C）で測定した。流下した純水の重量と回収した純水の帶電量から、比電荷量を求めた。ファラデーケージの静電容量は 334 pF であるが、純水の電荷量によっては、適当な大きさの容量を並列に接続し、電荷量測定の感度を調節している。

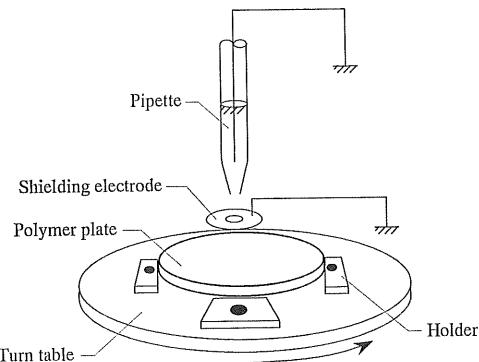


図1 スピナを模擬した帶電装置

Fig. 1 Spinning apparatus for measurement of electrification.

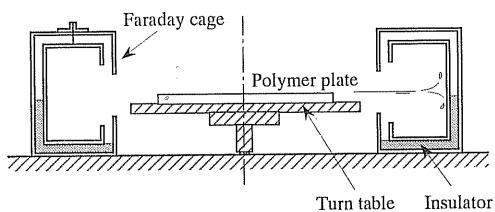


図2 純水帶電量測定用ファラデーケージ

Fig. 2 Faraday cage to measure charge amount of collected water.

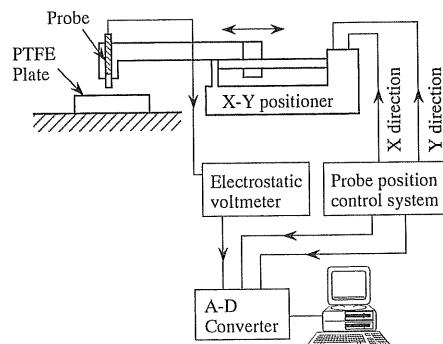


図3 表面電位測定装置

Fig. 3 Surface potential measuring system.

高分子試料表面の帶電電位分布は、前報^{3,4)}と同じ表面電位測定システム（図3）により測定した。実験で用いた表面電位計（Monroe 社製、MODEL 244）は $\pm 3,300 \text{ V}$ まで測定可能である。

帶電実験はシリコン・ウェーハの洗浄工程を模擬し、純水の流动量、回転数と帶電量の関係を調べた。さらに、試料表面と接地面との距離が帶電現象に与える影響を調べるため、厚さの異なる試料の帶電実験、および、厚さ 3.2 mm のPTFE 試料をスペーサ（アクリル）で浮かせ

た状態(図4)での帶電実験を行い、結果を比較した。このとき、試料の裏面に残留している表面電荷が実験結果に影響を与えるので、帶電実験前には、表面だけでなく裏面も十分に除電した。

3. 実験結果

3.1 流動量

図5に、厚さ13.4 mmのPTFE板上に、連続的に純水を流動させたときの、PTFE表面の帶電電位分布を示す。流動量が1 mlと少ない場合(図(a))には、前報⁴の液滴1滴(0.067 ml)を流動させた場合と同様、滴下点が最も大きく、純水の流動経路が渦巻状の電位の尾根として観察された。流下する純水の流動量を増していくと、図5(b), (c), (d)のように、PTFE表面の帶電電位分布は中心をピークとして試料表面全体に広がり、帶電電位も増加してゆく。

回転速度をパラメータとして、純水の流動量と流下点

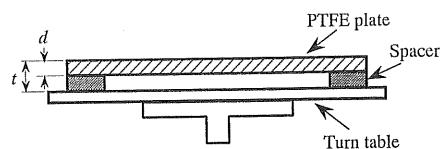


図4 試料表面と接地面との距離

Fig. 4 Schematic configuration of a polymer plate and a grounded plate.

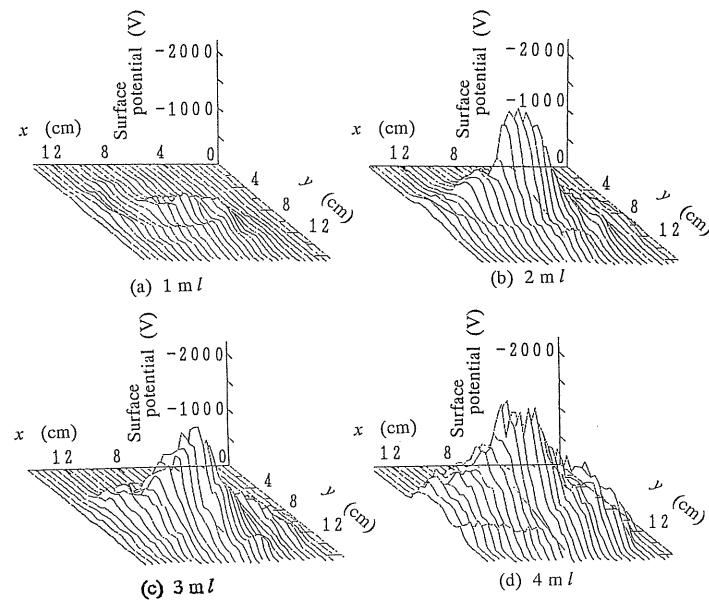


図5 PTFE表面帶電電位分布

Fig. 5 Surface potential distribution on PTFE.

の帶電電位の関係を図6に示す。流動量が増すほど、また、回転数が大きいほど帶電電位は大きくなっている。この時ファラデーケージに回収された純水の電荷量と流動量の関係を、図7に示す。純水の帶電量は流動量の増加とともに急激に増加している。

3.2 回転速度および試料厚さ

表1に、純水を5 ml流下させたときの流下点の表面電位を示す。回転速度とともに帶電電位が上昇する傾向があるが、急激ではない。PTFE表面と接地面との距離

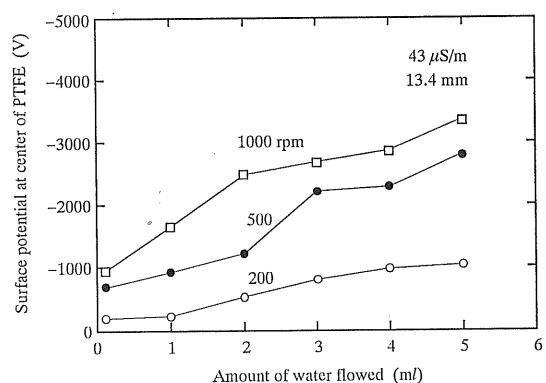


図6 純水流動量と流下点の表面電位の関係

Fig. 6 Relationship between surface potential at the dripping point and charge amount of collected water.

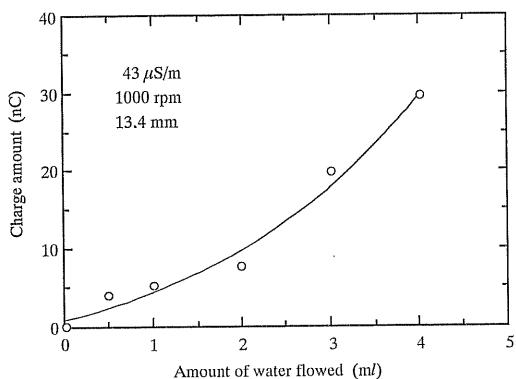


図 7 回収された純水の帶電量

Fig. 7 Dependence of charge amount of collected water on volume of water flowed.

が大きく、回転速度が大きいと、流下点の表面電位が表面電位計の測定範囲 (-3, 300 V) を越える。

純水を 5 ml 流下させたときの、回収した純水の帶電量と回転数の関係を図 8 に示す。PTFE 試料板の厚さをパラメータとした。一般に回転数の上昇とともに帶電量は急激に増加する。測定値は帶電実験ごとに大きくばらつくので、一つのプロットに対して少なくとも 5 回以上の帶電実験を行い、測定値を平均した。値のばらつきは、1 組のデータの最大値と最小値の比が概ね 2 倍程度であり、小さい場合で 1.2、大きいときには 3 度程度を示すものもあった。

図 8 より、厚さ 3.2 mm 試料板の方が、6.1 mm, 13.4 mm より帶電量が大きい。厚さ 6.1 mm と 13.4 mm ではその差を判別できないが、試料が薄い方が純水の帶電量が大きい傾向があるといえる。

図 9 は、最も薄い 3.2 mm の試料の下にスペーサーを入

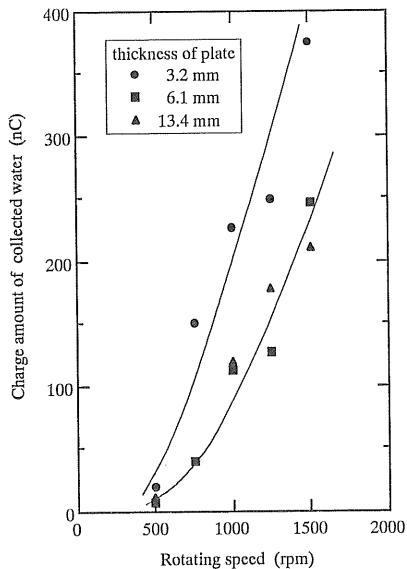


図 8 純水の帶電量の回転数依存性

Fig. 8 Dependence of charge amount of collected water on rotating speed of turn table.

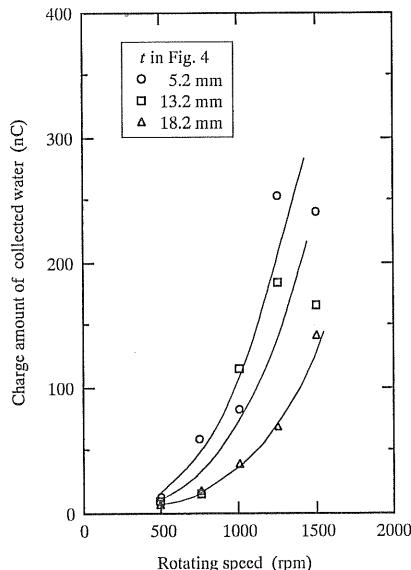


図 9 スペーサーを使った場合の純水帶電量の回転数依存性

Fig. 9 Dependence of charge amount of collected water on rotating speed with a spacer.

表 1 流下点の PTFE 表面電位

Table 1 Surface potential at the center of PTFE.

Distance between PTFE surface and a ground plate [mm]	Surface potential at the center of PTFE [V]				
	500[rpm]	750[rpm]	1,000[rpm]	1,250[rpm]	1,500[rpm]
PTFE plate	3.2	-2,940	-2,850	-2,910	-3,030
	6.1	-2,480	-2,700	-2,690	<-3,300
	13.4	<-3,300	<-3,300	<-3,300	<-3,300
PTFE plate with spacer	5.2	-2,390	-2,560	-2,590	<-3,300
	8.2	-1,690	-2,370	-3,000	<-3,300
	13.2	-2,950	-2,920	<-3,300	<-3,300
	18.2	-3,060	-3,190	<-3,300	<-3,300

れて、接地面からの距離を変えた実験の結果である。図 8 と同様、この場合も回転数に従って純水の帶電量は急激に上昇し、接地面からの距離が大きくなるほど帶電量は小さくなっている。こちらの方が図 8 よりも距離の効果がはっきりと現れている。

厚さ 6.1 mm の PTFE 板における純水帶電量と回転数の関係を両対数グラフにプロットしたものを、図 10 に示す。図中の直線は傾き 3 に相当する。他の場合も、純水の帶電量は回転数のおよそ 3 乗に比例していた。

PTFE 試料板の表面と接地面との距離に対する純水の帶電量の変化を図 11 に示す。図 (a) は厚さの異なる試料に対する結果であり、図 (b) は厚さ 3.2 mm の PTFE 試料板を用い、スペーサの厚さを変えて PTFE 表面と接地面との距離を変化させた時の結果である。図 (a) でも図 (b) でも接地面と試料表面の距離の増加と共に帶電量が減少している。図 12 の (a), (b) は、それぞれ図 11 の (a), (b) を両対数グラフで書き直したものである。図 12 の (a), (b) からは、接地面と試料表面の距離と帶電量に一定の傾向を見出しそういが、回転数が大きくなるにつれてグラフの傾きが小さくなる傾向があるといえる。

図 13 の (a), (b) は、回転数 750 rpm と 1,500 rpm に対して、スペーサを入れた場合と入れていない場合の帶電量を比較したものであるが、スペーサで浮かせた場合の方が、厚さの異なる PTFE 板の場合よりも純水の帶電量は小さい。

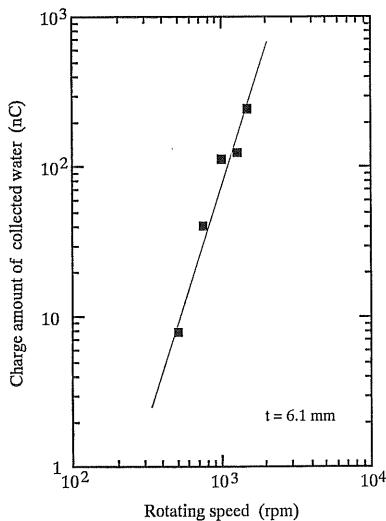


図 10 高分子表面と接地面との距離による純水帶電量の回転数依存性

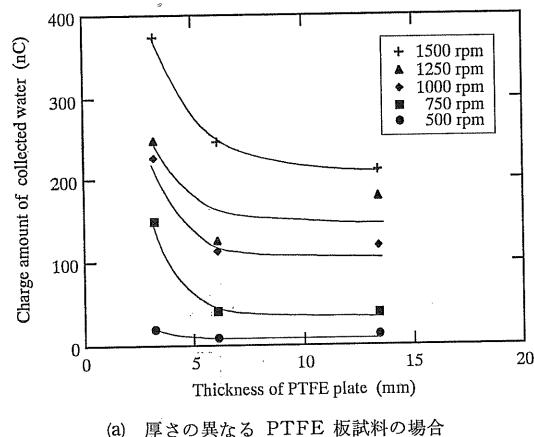
Fig. 10 Relationship between charge amount of water and rotating speed with various distances between polymer surface and a ground plate.

4. 検討

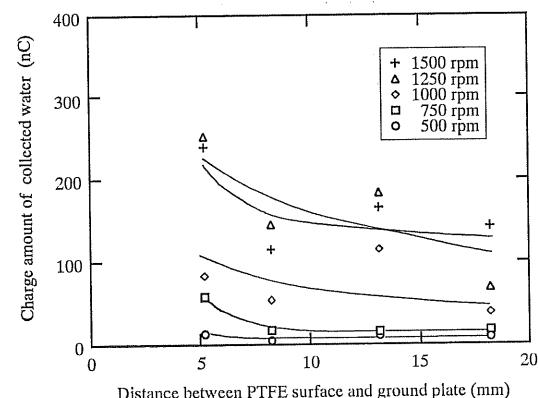
4.1 流動量の影響

流動量を変えたときの PTFE 表面の帶電電位の大きさは、図 5、図 6 で示されているように、流動量の増加と共に増加し、全体に広がっている。流下点での表面電位は、流動量が多くなると増加が若干抑えられる傾向がある。筆者らは、1滴ずつ繰り返し PTFE 板上に滴下・流動させると、滴下数の増加と共に滴下点の表面電位が飽和し、下流側の帶電電位が増加する傾向があることを報告している³。連続的に純水を流した場合も同様に、流動量の増加とともに、下流側の帶電電位が上昇する傾向がある。

これに対し、回収した純水の帶電電荷量は、図 7 に示すように流動量が多くなるほど著しく増加する。PTFE 板の表面電荷を積分した帶電量と純水の帶電量はほぼ等



(a) 厚さの異なる PTFE 板試料の場合



(b) スペーサを用いた場合

図 11 帯電量に与える高分子表面と接地面との距離の影響

Fig. 11 Effect of distance between polymer surface and a ground plate on electrification of pure water.

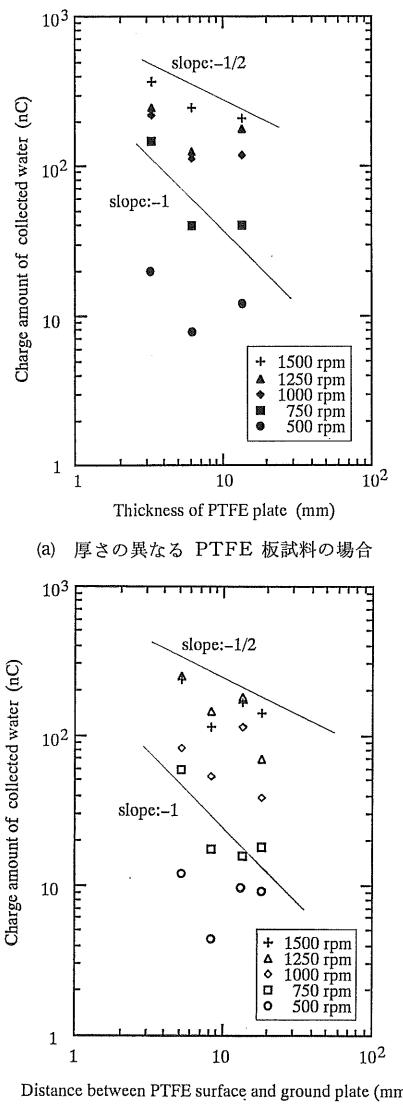


図 12 両対数で表した帶電量と接地面との距離の関係
Fig. 12 Logarithmic expression for Fig. 11.

しいと考えられる。流動量の増加による急激な純水帶電量の増加がどこまで続くのかは、本実験で行った流量の範囲では明らかにできなかったが、有限の表面抵抗を持つ固体表面上の帶電電荷は表面を伝わって拡散するはずであり、帶電量には限界があると考えられる。

4.2 回転速度の影響

図6、および表1に示したように、流下点のPTFEの表面電位は、回転数によっても増加している。

図8、図9より、回収した純水の帶電量は回転速度の増加と共に著しく増加する。前報の高速ビデオカメラに

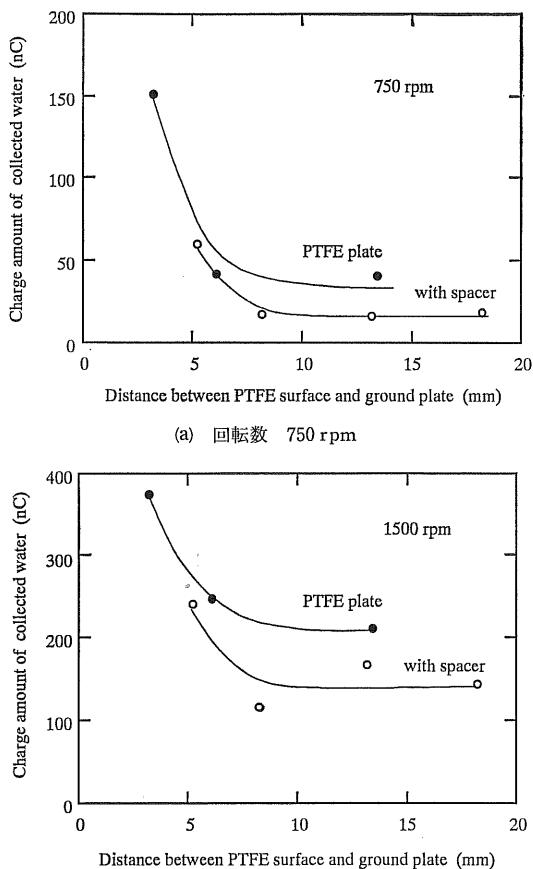


図 13 帯電量に与えるスペーサの影響

Fig. 13 Effect of a spacer on charge amount of collected water.

よる液滴の流動軌跡の観察結果より、液滴先端部が半径60 mm の円上に達するときの液滴流動速度は回転数500 rpm で 2.7 m/s, 1,000 rpm で 3.8 m/s であった⁴⁾。すなわち、回転数が2倍になっても、液滴の流動速度は2倍にならない。一滴の純水液滴の流動速度は回転中心から離れるほど大きくなるが、それと同時に液滴流動経路が渦巻状になり、全流動経路長が増加する。一定量流下させた時の純水の流動も1滴の液滴の流動と同様とすれば、純水とPTFE板の接触距離が長くなると考えられ、トータルの接触面積が回転数とともに増加する。前報告で、液滴の全流動経路長は500 rpm で 195 mm, 1,000 rpm で 264 mm と、回転数と比例関係はない。純水の帶電量が回転数に対して著しい増加を示すのは、流動速度の増加と全流動経路長の増加の相乗効果が当然考えられるが、それだけでは回転数の3乗に比例する急激な変化を説明することは難しい。液滴の場合、遠心力で液

滴が長く引き伸ばされた⁴⁾。純水を連続流動させた場合の純水の広がり方は観察していないが、液滴の場合から類推して、回転数の増加と共に流動する純水が広がり、純水とPTFE板の全接触面積が増加すると考えられる。また、帶電した純水中の過剰電荷は純水の表面（純水/PTFE板界面と純水/空気界面）に短時間に拡散して配列するので、帶電量の増加には、流動速度、流動距離のほかに、純水の全表面積の増加による効果も含まれていると考えられる。

4.3 表面と接地面の距離の影響

すでに、斜面を利用した純水液滴の滴下・流動帶電実験で、帶電量とPTFE試料の厚さの関係を報告したが、その時点では明確な依存性は得られていなかった³⁾。今回の実験結果より、純水の帶電量はPTFE試料の厚さに強く依存しており（図8）、PTFE試料が薄ければ薄いほど帶電量が大きい。また、図9より、純水の帶電量は、PTFE表面とPTFE試料板を設置した接地面との距離にも依存することが明らかになった。

表1の流下点の表面電位の値Vから、表面電荷密度 σ を求めるには、フィードバック型の表面電位計を用いたので、試料表面と接地面との間の容量のみを考えればよく、次式で計算される。

$$\sigma = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{V}{t} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_r は試料の比誘電率、 t は試料の厚さである。

図14(a)または(b)のように t および d をとると、図14(b)のように空間を開けた場合、PTFE板と空気の層を

一緒にした等価な比誘電率 ϵ_r^* はPTFEの誘電率 ϵ_r より当然小さくなり、次式で表される。

$$\epsilon_r^* = \frac{t \epsilon_r}{d + \epsilon_r (t - d)} \quad (2)$$

PTFEの比誘電率は2.0~2.2であり^{5),6)}、本論文では2.2として計算した。PTFE板のみの場合、 $d=t$ なので $\epsilon_r^*=\epsilon_r$ となる。表1の表面電位から計算した流下点の表面電荷密度 σ_p と、PTFE板の下に空間を開けた場合の表面電荷密度 σ_{p+a} を表2に示す。表2より、表面電荷密度は t の増加とともに減少する傾向がある。空間のある場合、 ϵ_r^* も t に依存するため、 σ_{p+a} と t の関係は明確にならないが、PTFE試料のみの場合、 t が2倍に対し、 σ_p はほぼ1/2である。

これに対し、流動した純水の帶電量はPTFE表面と接地面の距離 t の $-n$ 乗に比例する。図12(a), (b)から、回転数が大きいと n の値は小さく、回転数が小さいときには1に近付く傾向がある。回転数が大きいときには、4.2節で触れたように、純水の変形による接触面積の変化の効果も加わっていると考えられる。

図13(a), (b)より、PTFE板の厚さを変えた場合と厚さ3.2mmのPTFE板の下にスペーサーで空間を開けた場合には、スペーサーで空間を開けた時の方が帶電量が小さい。今、それぞれの純水の帶電量を q_p および q_{p+a} と表し、図13の曲線から t が等しいときの帶電量を読み取って比をとり、

$$K = \frac{q_{p+a}}{q_p} \quad (3)$$

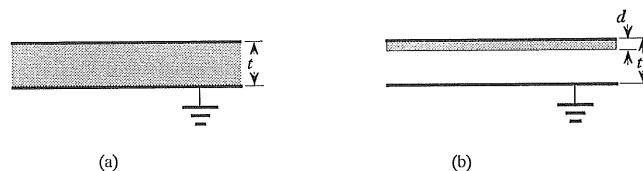


図14 平行平板コンデンサによるモデル

Fig. 14 Parallel plate capacitor model.

表2 流下点の表面電荷密度

Table 2 Surface charge density at the center of PTFE.

Distance between PTFE surface and a ground plate [mm]	ϵ_r^*	Surface charge density σ_p or σ_{p+a} [$\mu\text{C}/\text{m}^2$]		
		500[rpm]	750[rpm]	1,000[rpm]
PTFE plate (σ_p)				
3.2	2.2	-17.9	-17.3	-17.7
6.1	2.2	-7.9	-8.6	-8.6
PTFE plate with spacer (σ_{p+a})				
5.2	1.5	-9.0	-9.6	-9.7
8.2	1.3	-4.0	-5.6	-7.1
13.2	1.2	-4.4	-4.3	†
18.2	1.1	-3.3	-3.4	†

†: Surface potential at the center of PTFE was saturated.

表 3 流動した純水の帶電量

Table 3 Charge amount of pure water flowed on the surface of PTFE.

Rotational speed [rpm]	t [mm]	q_p [nC]	q_{p+a} [nC]	$K = \frac{q_{p+a}}{q_p}$	ϵ_r^*/ϵ_r
750	5	80	60	0.77	0.67
	10	35	18	0.53	0.55
	15	33	15	0.45	0.50
1,500	5	280	240	0.83	0.67
	10	210	140	0.67	0.55
	15	210	140	0.67	0.50

とする。表3にいくつかの t に対する q_p , q_{p+a} , K より、式(2)から求めた ϵ_r^* と ϵ_r の比、 ϵ_r^*/ϵ_r を示す。表より、 K と ϵ_r^*/ϵ_r の値は、回転数が小さいときには良く一致していることがわかる。

4.4 静電気力による吸着量の検討

前節に述べたように、PTFE試料板の中心の表面電荷量は t の増加とともに減少する。また、回収した純水の帶電量の比、 K と ϵ_r^*/ϵ_r の値が一致することから、純水の帶電量は、接地面との間に挿入された誘電体の等価的な比誘電率に比例することがわかる。ここで、これまでの著者らの研究から、帶電していないPTFE板に帶電していない純水が滴下された時の帶電現象と、純水液滴が過剰電荷を得ながら流下する下流側の帶電現象とは異なることがわかっている^{3,4)}。これらの実験結果を説明するために、純水とPTFE界面におけるイオンの吸着現象に接地面が与える影響を加味した吸着モデルを立て、流下点である試料中央の帶電現象と、流下して帶電した純水の帶電現象とを分けて議論する。

(1) PTFE表面へのイオンの吸着

液体と金属の界面に生じる界面電気2重層モデルは、金属表面の電荷とこれを中和する溶液中のイオンが向い合って並ぶ平行平板キャパシタ模型の Helmholtz のモデルから、Stern の理論、特異吸着イオンの存在を考慮した Grahame のモデルなど、いくつかのモデルが良く知られている^{7,8)}。負イオンの特異吸着がある場合、温度 T における界面へのイオンの吸着量は、界面へのバルク中イオンの吸着と界面からのイオンの離脱が平衡するとき、次式の形で表される⁸⁾。

$$\Gamma = Ac \exp \left\{ -\frac{Ze(\phi_1 - \phi)}{kT} \right\} \quad (4)$$

ただし、 Γ は吸着密度、 A は定数、 c はそのイオンのバルク濃度、 Z はイオン価(符号を含む)、 e は素電荷量、 ϕ_1 は内部 Helmholtz 面の電位、 ϕ は負イオンの特異吸着ポテンシャルで、イオンが特異吸着するための仕事のうち、静電的な部分を除いたものである。また、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

いま、PTFE表面への純水中のイオンの吸着についても上式が適用できると仮定する。帶電量がPTFE表面と接地面との距離に依存することから、接地面に対する影像電荷による静電ポテンシャルを加える。すると、式(4)は次のように書ける。

$$\Gamma = Ac \exp \left\{ -\frac{Ze(\phi_1 - \phi + \phi_m)}{kT} \right\} \quad (5)$$

ここで、 ϕ_m は吸着した表面電荷の影像電荷によるPTFE表面の静電ポテンシャルである。

(2) 流下点近傍の帶電電荷密度

流下点では帶電していない純水が衝突する。ピペットから流下した純水の最初の接触面積は比較的小さい。純水を一滴ずつ滴下するこれまでの研究^{3,4)}から、滴下点では、PTFE表面に最初に接触した純水液滴による帶電が支配的であることがわかっている。

純水を連続的に流下した場合も流下点近傍の表面電荷が著しく大きいことから、純水の最初の接触時のイオン吸着が重要であることがわかる。表面電荷が流下点にはほぼ集中しているとして、影像電荷として $+q[C]$ の点電荷で近似すると、

$$\phi_m = \frac{q}{4\pi\epsilon_r^*\epsilon_0(2t)} \quad (6)$$

となる。PTFEの表面状態が同じとすれば、 $(\phi_1 - \phi)$ は一定であり、式(5)は簡単に次のように書ける。

$$\Gamma = C \exp(-B\phi_m) \quad (7)$$

ここで、 B , C は定数である。

流下点における表面帶電電荷量のPTFE表面-接地面間距離の依存性を検討するために、いま、

$$1 > |B\phi_m| \quad (8)$$

と仮定する。式(7)を展開して2次以上の項を無視し、式(6)を代入すると、流下点の表面電荷密度 σ はイオンの吸着量 Γ に比例し、次のように書くことができる。

$$\sigma = K_1 + K_2 \frac{1}{t} \quad (9)$$

ここで、 K_1 , K_2 は定数である。以上の簡略化した議論ではまだ十分とは言えないものの、これより、表2の t

が大きくなるほど PTFE 表面の帶電電荷量が減少する傾向が説明される。

(3) 回収された純水の帶電量

ファラデーケージに回収される純水の帶電量 q は、純水が PTFE 表面を流動し、表面を離れる時に純水内に残った正味の電荷量である。PTFE 表面の電位は全面に分布しているが、試料円板端部では表面電位の変化が小さい。コンピュータに取り込んだデータの数値を見ると、流下量、回転数に関わりなく、-100~-200 V 程度のほぼ一定値を示していた。

筆者らは、これまで純水が持つ電荷量に、純水と PTFE 表面の接触面積等に依存した限界を仮定したモデルを提案してきた^{3,4)}。試料円板端部では、帶電量がすでに限界に達した純水による帶電現象と考えられる。純水は遠心力によって広がり、円板端部の PTFE 表面／純水界面の表面電荷密度 $\rho [C/m^2]$ は一様であると仮定できる。この時、接地面との間の電界は次式で求められる。

$$E = \frac{\rho}{\epsilon_r * \epsilon_0} \quad (10)$$

この式から円板端部の表面の静電ポテンシャル ψ_m は

$$\psi_m = tE = \frac{\rho t}{\epsilon_r * \epsilon_0} \quad (11)$$

となる。式(11)の ψ_m は(5)式よりイオンの吸着に影響を与えるが、実験によるとほぼ一定であるので、この式を变形して表面電荷密度 ρ が求められる。

純水の過剰電荷は純水表面（空気／純水界面と PTFE ／純水界面）に配列する。回転数が同じ場合、流動する純水の変形は同じであるから、純水の表面積は同じである。よって、円板から離れる時の純水の帶電量 q は表面電荷密度 ρ に比例すると考えられて、純水の帶電量 q と距離 t との関係として次式を得る。

$$q \propto \frac{\epsilon_r * \epsilon_0 \psi_m}{t} \quad (12)$$

この式より、回収した純水の帶電量は接地面との距離に反比例し、等価的誘電率に比例する。

(4) 実験結果との比較

4.3 節で検討した実験結果より、 ϵ_r^* に対する依存性が明確でないものの、流下点の表面電荷密度は距離 t の増加とともに減少する。この傾向は、PTFE の表面電荷と影像電荷による静電ポテンシャルを考慮した吸着モデルから導かれた式(9)により説明された。

これに対し、純水の帶電量 q_p および q_{p+a} は、表 3 より、回転数が小さいときには ϵ_r^* に比例する。また、 t に対する依存性は、回転数が低いときには t 分の 1 にほぼ比例し、式(12)とよく合っている。

以上の議論は、純水が流動する表面の状態が常に一定であると仮定している。スペーサを用いた実験では、PTFE 試料板はすべて同じものであり、その表面状態は同じと考えてよい。また、厚さの異なる PTFE 板による帶電実験の結果からも、実験の範囲内では、試料による表面状態の違いはそれほど大きくなかったといえよう。

4.5 洗浄工程における帶電の検討

実際の洗浄工程では、数十 ml の純水をジェット状に勢いよく流し出して洗浄する工程や、数 ml の純水ですぐ工程などがある。洗浄工程では、シリコンウェハを設置した回転台の回転速度は 1,000 rpm 程度であり、水きりのためには、およそ 4,000 rpm 程度の高速で回転させる。この PTFE による帶電実験から類推すると、実際の半導体素子の製造工程でのシリコンウェハ表面の酸化膜の帶電現象は、使用する純水の流動量の点からも、スピナの回転速度の点からも、より帶電現象が起こりやすい条件にあるといえる。

半導体素子の酸化膜厚は、現在、MOS ランジスタにおいては 10 nm 程度と薄くなる一方である⁹⁾。また、半導体素子の製造工程では、後のエッチング工程で利用するために、ウェット酸化によって 1,000 nm 程度の厚さの酸化膜を形成させることもある。我々が行った厚さ数～数十 mm の高分子材料（PTFE）の帶電現象の実験結果を、シリコンの酸化膜にまで拡張できるとすれば、純水が流動する面と接地面との距離には酸化膜の厚さが対応し、超純水による帶電量は著しく大きくなると予想される。

5. む　す　び

実際の半導体素子製造における、スピナを用いた純水洗浄工程を模擬した実験装置を用いて実験を行った結果、PTFE 表面を流動する純水による帶電現象は、PTFE 表面の帶電電位、回収された純水の帶電量とも、流下する純水の流動量の増加と共に増加する。また、スピナの回転数に対しても、特に純水の帶電量が急激に増加することがわかった。この結果と前報告の結果より、流動速度および全流动経路長の増加の相乗効果だけでなく、遠心力によって引き伸ばされた純水界面の全表面積が帶電量に大きな影響を及ぼす可能性が示唆された。

PTFE 板と接地面との距離を変えた帶電実験から、距離が小さくなるほど帶電量が大きくなることが示された。特に、低回転数では、純水の帶電電荷量は接地面との距離にはほぼ逆比例する。これらの実験結果を説明するために、PTFE 表面へのイオンの吸着を、PTFE 表面電荷の接地面に対する影像電荷による静電ポテンシャルを考慮して検討した。流下点では表面電荷が集中するモ

デルで影像電荷に点電荷を仮定し、吸着の式から、流下点の帶電電荷密度が接地面との距離の増加とともに減少する傾向が説明された。また、PTFE 円板端部では一様な電荷による影像電荷を考え、回収された純水の帶電量が接地面との距離に逆比例し、PTFE 表面と接地面との間に挿入された物質の等価的な誘電率 ϵ_r^* に比例することを示し、実験結果とのよい一致をみた。

参考文献

- 1) 浅野和俊：電学論 D, 108 (1988) 363
- 2) 阪田総一郎：1993 年度第 2 回静電気学会研究会資料，

- p. 50 (1993)
- 3) 八塚京子、水野幸夫、浅野和俊：静電気学会誌, 16 (1992) 401
- 4) 八塚京子、東山禎夫、浅野和俊：静電気学会誌, 17 (1993) 207
- 5) 飯田修一、ほか共編：新版 物理定数表、朝倉書店 (1979)
- 6) 小山利一、鈴木武秀：ふっ素樹脂、日刊工業新聞社 (1961)
- 7) 電気学会通信教育会：電気化学、オーム社 (1987)
- 8) 北原文雄、渡辺 昌：界面電気現象、共立出版 (1989)
- 9) 大見忠弘、宮下雅之：日経マイクロデバイス, Sep. (1991) 99