

論 文

ウォータージェットと固体の衝突時に発生する帶電霧

浅野一明^{*1}, 下川博文^{*2}

(2000年3月6日受付, 2000年9月5日受理)

Generation of Charged Fog on Collision between Water Jet and Solids

Kazuaki ASANO^{*1} and Hirofumi SHIMOKAWA^{*2}

(Received March 6, 2000; Accepted September 5, 2000)

In the previous paper, the authors reported the charged fog generated from water jet of pure water. By this paper, we simulate cleaning process of the water jet technology, and we describe the charged fog generated in the collision between pure water jet and solid. The negatively charged fog generated, when a jet with streaming electrification collided with the aluminum plate. And, the positively charged fog generated, when it collided with silicon wafer and silicone oxide film. The generation current in colliding was bigger than generation current in case of spouting about 10 time. We considered the generation mechanism of the charged fog like the following. The charges in the jet relax, when the jet collides with the object. Then, the water is charged on the object in which of positive or negative. By dividing this charged water, the charged fog is formed. Furthermore, in case of higher charged jet, we considered that the electrification of the jet controlled generation mechanism of the charged fog, because the fog agrees with the polarity of the jet.

1. はじめに

液体が機械的に分裂すると帯電することが知られている。これはレナード効果と呼ばれる現象で代表され、液体内の電荷分布の偏りのために、分裂時に小さい粒子が負に、大きい粒子が正に帯電するとされている¹⁻³⁾。帯電した水滴がどこからどのくらい発生するのかという問題は、波しぶきや滝などの自然界での現象が雷などの大気電荷と絡めて古くから研究されている。

近年、ウォータージェット技術が多くの工業で使われている⁴⁻⁶⁾。これは化学物質を使わないため環境に優しいなどの長所のためである。用途の例として、タンクの洗浄や半導体製造時の洗浄工程が挙げられる。帯電粒子の発生は自然界に比べれば場所、量ともに限定されるが、放電による爆発事故などの問題もあり、帯電した水滴の発生は無視できないものである。

筆者らはこのような帯電液滴の集まりを帯電霧と称している。前報では、純水の高速ジェットが空気中で分裂

するときに発生する帯電霧について報告した^{7,8)}。本報告では噴出時よりも微粒子の発生量が多いと予想される衝突時に着目した。そこで固体と純水ジェットの衝突時に発生する帯電霧の電荷量測定と発生機構の解明を試みた。水を衝突させる対象物にはアルミニウム板とシリコンウェハを選択した。これは対象物の種類が帯電霧の発生に与える影響を明らかにするためである。またシリコンはその表面に絶縁物であるシリコン酸化膜を作ることが容易であり、これにより表面形状を変えずに導体と絶縁物の比較ができる。シリコン酸化膜は集積回路中の絶縁に多用されており、洗浄に供されるウェハ上の絶縁物の帯電が問題となっている⁵⁾。実際の洗浄工程が公表されていないので、本報告で得られた結果はモデル的なものと位置づける。

2. 測定方法

2.1 衝突対象物

水を衝突させる対象物はアルミニウム板とシリコンウェハを用いた。アルミニウム板は大きさ $55 \times 55 \text{ mm}^2$ 、厚さ 1mm で、表面を目の細かい紙ヤスリと研磨剤により鏡面状に磨いたものである。シリコンウェハは直径 55mm、厚さ $320 \mu\text{m}$ で、体積抵抗率 $0.08 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{m}$ 、表面は鏡面仕上げのものである。ウェハ表面にはドライ O_2 高温酸化法で SiO_2 膜を作製した⁹⁾。これはウェハを酸素置換した炉で加熱する方法である。温度と酸化時間で

キーワード：ウォータージェット技術、帯電霧、洗浄工程、アルミニウム、シリコンウェハ

* 神奈川工科大学 (243-0292 神奈川県厚木市下荻野 1030)

Kanagawa Institute of Technology, 1030, Shimoogino, Atsugi, Kanagawa, 243-0292 Japan

¹ asano@ele.kanagawa-it.ac.jp

² shimo@ele.kanagawa-it.ac.jp

膜厚が決まり、たとえば $0.1\mu\text{m}$ では 1000°C で 110 分間である。 SiO_2 の体積抵抗率は $1 \times 10^{14}\Omega\cdot\text{m}$ である。試料にはシリコン (Si と記す) と膜厚 $0.05 \sim 0.4\mu\text{m}$ ($\text{SiO}_2-0.4\mu\text{m}$ のように記す) のものを用意した。

2.2 測定方法と実験装置

帶電霧の発生電荷量を測定する装置を図 1 に示す。ノズルから噴出されたジェットはファラデーケージ内の試料に直角に衝突し、水滴となって飛散する。このケージは内外ともアルミニウム製で、外容器の正面幅 960mm、奥行き 1,500mm、高さ 1,670mm、外容器と内容器の隙間が 10mm である。ジェットの入り口は直径 20mm の穴とした。また底面は大粒の水滴をケージ外に逃すために全面開いている。これにより空間に浮遊する粒子の電荷量を近似的に測定する。粒子の大きさは数 μm ~ 数 $100\mu\text{m}$ で数 $10\mu\text{m}$ が大多数を占めた⁷⁾。発生量はエレクトロメータ（アドバンテスト製 TR8401 他）で測定される電荷量の時間変化から、発生電流 $I_{\text{f}1}$ を算出して評価した。

ファラデーケージの上には吸引型ファラデーケージを取り付けた。これは外側 $200 \times 200\text{mm}^2$ 、高さ 270mm、内側 $180 \times 180\text{mm}^2$ 、高さ 220mm のダクト状でアルミニウム製である。上にはファンを取り付け、内部に真ちゅうの網 (50mesh) を 4 枚張って、 $10\mu\text{m}$ 程度より小さい粒子

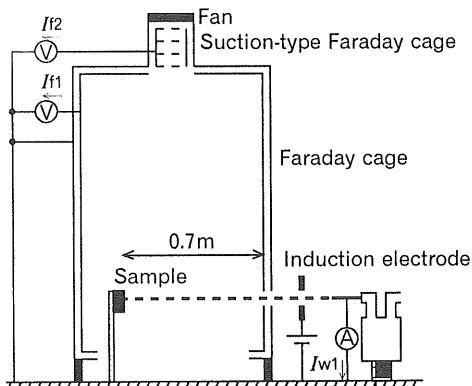


図 1 測定装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

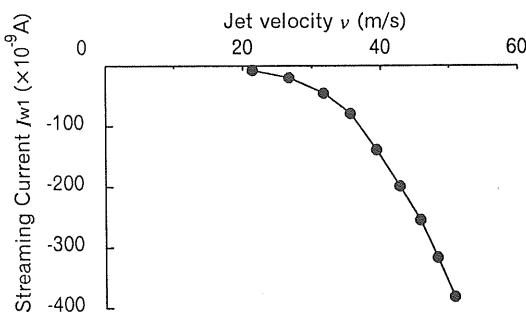


図 2 流動電流と噴出速度の関係

Fig.2 Dependence of streaming current on jet velocity.

を捕らえる。ファンの風速はおよそ 6m/s である。しかしこの風速はファン付近を風速計で測定したもので、試料やジェット付近の気流については不明である。測定された電荷量の時間変化が一定の傾きとなるところで発生電流 $I_{\text{f}2}$ を算出した。

試料水は超純水製造器で精製した抵抗率 $183\text{k}\Omega\cdot\text{m}$ の超純水を使用した。加圧タンクに注水した時点では、 $130 \sim 150\text{k}\Omega\cdot\text{m}$ であった。噴出用ノズルは内径 0.3mm、長さ 150mm のステンレス注射針で、先端を直角に切断後、研磨して穴を円形に整えたものである。水は窒素ガスで加圧し、噴出速度 $20 \sim 50\text{m/s}$ で噴出した。ノズルでは流動電流 $I_{\text{w}1}$ を測定した。またジェットの帶電量を静電誘導により調整した。誘導電極は $100 \times 100\text{mm}^2$ で、ノズルの先端から 20mm にノズルと直角に設置した。ジェットは電極の中心にあけた直径 35mm の穴を通過する。

図 2 に流動電流 $I_{\text{w}1}$ の噴出速度依存性を示す。 $I_{\text{w}1}$ の極性は負であるので、噴出される水は正に帶電していることがわかる。このジェットを帶電水と呼ぶこととする。 $I_{\text{w}1}$ は噴出速度の増加に伴って大きくなり、速度 50m/s で -380nA ($-1.1 \times 10^{-4}\text{C/kg}$) になった。また、帶電水では速度によって電荷量が異なるため、帶電霧の発生に影響する要素が増えることが懸念される。そこで実験条件を一定に近づけるため、静電誘導により $I_{\text{w}1} = \pm 0.03\text{nA}$ の範囲で調整して噴出した。これを中性水と呼ぶこととする。

試料は支持台に固定して、ノズル先端から 800mm の位置に設置した。支持台はアングル材を組んだものに $200 \times 300\text{mm}^2$ のアルミニウム板をつけたものである。この板は水滴が試料の背後に回り込みファラデーケージに付着することを防ぐためのものである。試料は接地した。

3. 結 果

3.1 アルミニウム板に衝突させたときの帶電霧

水をアルミニウム板に衝突させたときについて、帶電霧の発生電流 $I_{\text{f}1}$ の噴出速度依存性を図 3 に示す。同図から帶電水を衝突させたとき、 $I_{\text{f}1}$ の極性は負なので、負極性の帶電霧が発生していることがわかる。発生電流の値は例えば 46m/s で -3.5nA であった。これはジェットの流動電流 $I_{\text{w}1}$ より 2 衡ほど小さい値である。電流の噴出速度 v への依存性を

$$I \propto v^n \quad (1)$$

で表すと、指数 n は約 5.5 である。これは噴出速度が 2 倍になると帶電霧の発生量が 45 倍になることを示している。

図 3 から中性水を衝突させたときは $I_{\text{f}1}$ の極性は負になるので、この場合にも負極性の帶電霧が発生すること

がわかる。電流値は 46m/s で -4.4nA となった。これは帶電水のときより 3 割程度大きい値である。

図 4 に吸引型ファラデーケージにおける帶電霧の発生電流 I_{t2} の噴出速度依存性を示す。電荷量変化 (dq/dt) が噴出開始から 40 秒ほどで傾きが一定になるので、それ以降で I_{t2} を算出した。帶電水と中性水とも電流の極性は負なので、ファンに吸引されるような小粒子も負に帶電していることがわかる。

3.2 シリコンウェハに衝突させたときの帶電霧

水をシリコンウェハに衝突させたときについて述べる。試料は Si と $\text{SiO}_2-0.05\mu\text{m}$, 同 $0.1\mu\text{m}$, 同 $0.2\mu\text{m}$, 同 $0.4\mu\text{m}$ である。図 5 に帶電水を衝突させた場合の帶電霧の発生電流 I_{t1} の噴出速度依存性を示す。 I_{t1} の極性は酸化膜の有無や噴出速度にかかわらず正である。よって正極性の帶電霧が発生しており、アルミニウム板のときとは逆極性である。酸化膜の厚さと電流の関係は $\text{Si} > \text{SiO}_2-0.4\mu\text{m} > \text{同 } 0.05\mu\text{m} > \text{同 } 0.1\mu\text{m} \approx \text{同 } 0.2\mu\text{m}$ の順になり、この関

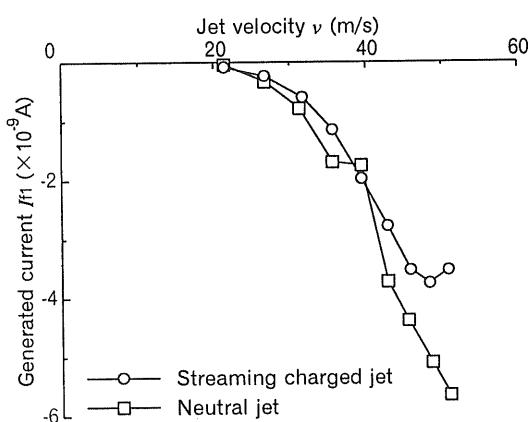


図 3 アルミニウム板との衝突時の帶電霧の発生電流 I_{t1} の噴出速度依存性

Fig.3 Dependence of generated current I_{t1} on jet velocity v when jet collides into aluminum plate.

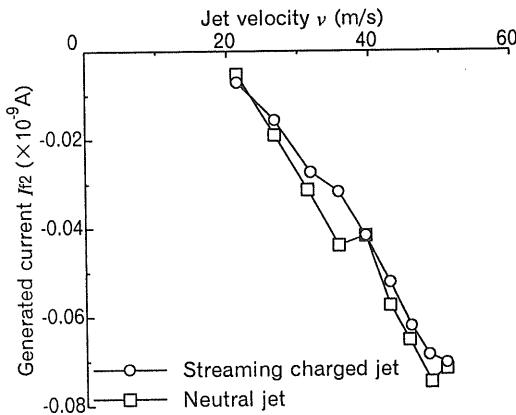


図 4 吸引型ファラデーケージにおける帶電霧の発生電流 I_{t2} の噴出速度依存性

Fig.4 Dependence of I_{t2} on v

係に法則性を見いだすことはできなかった。 I_{t1} の値は噴出速度 40m/s を例とすると Si で 2.1nA , $\text{SiO}_2-0.1\mu\text{m}$ で 0.95nA である。(1)式の指数 n は Si で約 6.3, $\text{SiO}_2-0.4\mu\text{m}$ で約 6.5 である。

図 6 に中性水を衝突させたときの I_{t1} の噴出速度依存性を示す。同図から中性水の場合も帶電霧の極性は正であることがわかる。 40m/s における電流値は Si で 1.95nA , $\text{SiO}_2-0.1\mu\text{m}$ で 0.7nA となり、いずれも図 5 の帶電水を衝突させた場合より小さい値となった。しかし I_{t1} が帶電水の数 100nA から中性水の 0.01nA まで 4 衡低下していることと比べると、 I_{t1} はほぼ一定と見なすことができる。

4. 考察

4.1 噴出時と衝突時の比較

3 章の各データにはジェットが試料に到達するまでに分裂して発生した帶電霧も含まれている。そこでこの霧を図 1 のファラデーケージ右側面に $400\times400\text{mm}^2$ の穴を

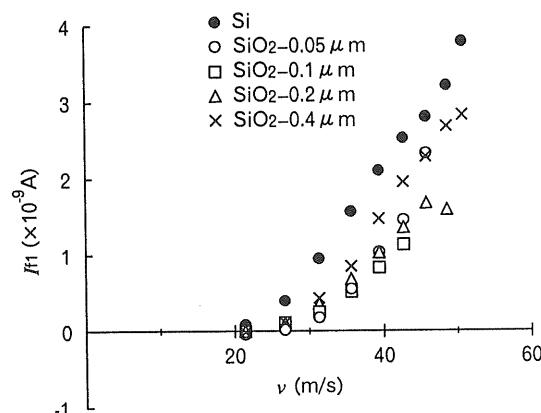


図 5 帯電水とウェハ衝突時の発生電流

Fig.5 Generated current on collision between streaming charged jet and Silicon wafers.

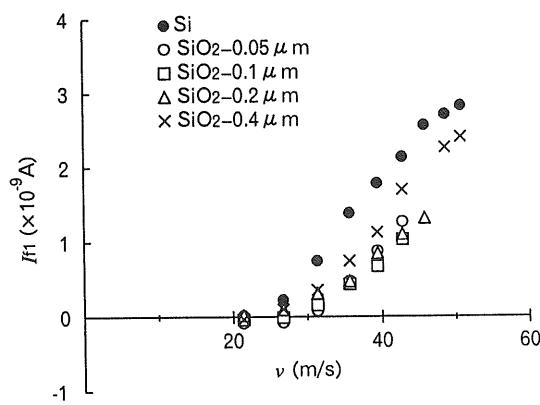


図 6 中性水とウェハ衝突時の帶電霧

Fig.6 Generated current on collision between neutral jet and Silicon wafers.

あけ、ファラデーケージ中をジェットが通過するようにして測定した。

図7に帶電水について噴出時における帶電霧の発生電流 I_{f1} の噴出速度依存性を示す。帶電霧の極性は正で、例えば噴出速度 39.5m/sにおいて $I_{f1}=0.16nA$ となった。同速度のアルミニウム板との衝突時は $I_{f1}=-1.98nA$ 、Siでは $I_{f1}=1.7nA$ であった。よって衝突時の方が噴出時よりも約10倍大きいことがわかる。逆に衝突時のデータにはその一割程度、噴出時の帶電霧が混ざっていることになる。また、噴出速度依存性を示す(1)式の指數 n は約 7.7 であり、これは衝突時の n より大きくなつた。このことからジェットが低速で衝突したときの帶電霧は衝突による分裂で発生するものが多数を占め、高速になると噴出による霧の割合が増加すると考えられる。

以上より水が対象物と衝突すると、多量の帶電霧が発生することがわかる。噴出時の帶電霧はジェットの近傍やその下方に大部分が分布していると考えられる。一方、衝突時には水滴は対象物から放射状に飛散し、ジェットから離れたところまで達していると考えられる。よって帶電霧はファラデーケージ内の広範囲に分布している可能性がある。今後、空間電荷の密度や移動過程などの検討が必要である。

4.2 アルミニウム板との衝突時の帶電霧の発生機構

3.1節で述べた水とアルミニウム板の衝突では、ジェットの帶電量にかかわらず、負極性の霧が発生することがわかる。このことから帶電霧の発生機構は二通り考えられる。ひとつはレナード効果によるもので、ジェットがアルミニウム板に接触すると電荷が緩和し、ほぼ中性になった水が分裂して帶電霧を作る機構である。もうひとつは水がアルミニウム板上を広がる際に、接触帶電あるいは流動帶電により水が負に帶電して帶電霧を作る機構である。

そこで対象物に流れる電流を測定した。これを I_{w2} とする。図8にアルミニウム板で測定した電流 I_{w2} とノズ

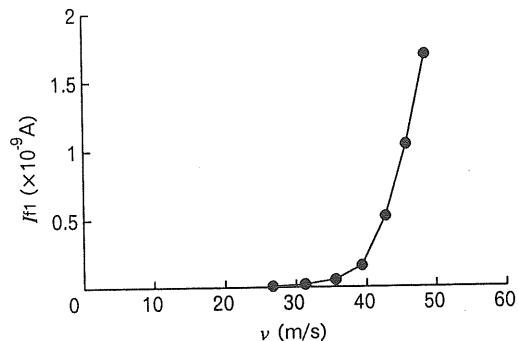


図7 噴出時の発生電流 I_{f1}
Fig.7 Dependence of generated current on jet velocity.

ルで測定した流動電流 I_{w1} の差について噴出速度との関係を示す。同図から $I_{w2}-(-I_{w1})>0$ であり、この値は噴出速度の増加に伴つて増加する。前者の機構では I_{w1} と I_{w2} の大きさはほぼ等しいと考えられるので、この機構の可能性は少ない。

I_{w1} と I_{w2} の差はジェットの帶電量によらず似た曲線を示した。また $I_{w2}>(-I_{w1})$ であった。このことはアルミニウム板上で水が負に帶電し、その帶電量は噴出速度で決まる事を示している。また電流の差が帶電霧の発生電流 I_{f1} と比較して数十倍大きいので、アルミニウム板上で帶電した水の大部分は水滴として落下していると考えられる。そこで試料の直下にファラデーカップを置き、試料表面から垂れ落ちる水の電荷量を測定した。ファラデーカップには噴出された水の1~2割が回収された。測定電荷量の時間変化から、電流 (I_{w3} とする) を算出した。

図9に I_{w3} の噴出速度依存性を示す。同図から I_{w3} の極性は負なので、水はアルミニウム板上を流れる間に負に帶電することがわかる。噴出速度の上昇にともなつて I_{w3} が増加し、これによって I_{f1} も増加したと考えられる。

以上のことから、アルミニウム板との衝突時の帶電霧発生機構は次のようにまとめられる。

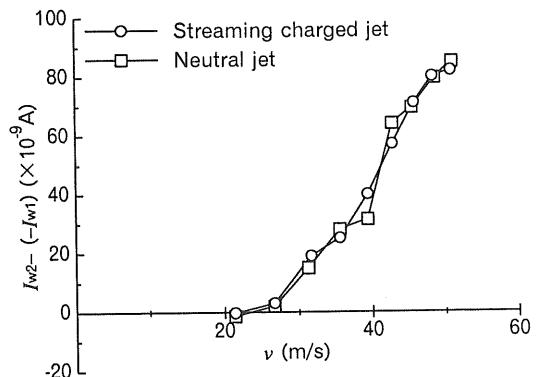


図8 電流の差
Fig.8 Difference of currents of water.

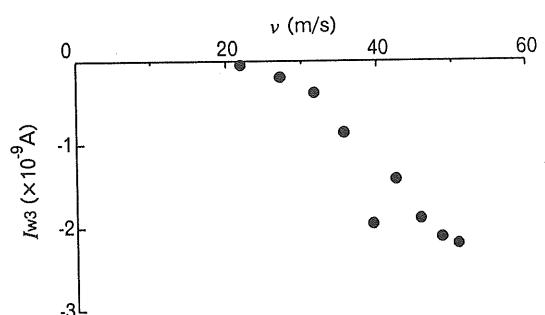


図9 I_{w3} の噴出速度依存性
Fig.9 Dependence of I_{w3} on v .

- (1) ジェットの電荷のほとんどがアルミニウム板に緩和する。
 - (2) 水はアルミニウム板上を流れる際に負に帯電する。
 - (3) 負に帯電した水が分裂し大小の水滴を作る。
 - (4) 発生した水滴の一部が空間に漂い帶電霧となる。

4.3 シリコンウェハとの衝突時の帶電露の発生機構

水とシリコンウェハの衝突では 4.2 節で述べた機構と同様に、ウェハ上で接触や流動帶電により水が正に帶電し、分裂後、正の帶電霧を発生させるという機構が考えられる。しかし抵抗率が $1 \times 10^{14} \Omega \cdot m$ 程度のシリコン酸化膜上でジェット中の電荷が緩和されるのか疑問がある。そこでウェハ上で電荷の緩和について測定した。図 10 に垂直落下式の測定装置を示す。ノズルから噴出された水の帶電量は、ノズルと試料の間に設置した誘導電極により制御する。衝突によって水が飛び散ることを防ぎ、かつウェハ上で流動帶電を抑えるため衝突角度は 30°、噴出速度は 5.2m/sとした。水は試料上を 40mm ほど流れ、ファラデーカップに回収される。ノズルの電流 I_1 と、カップの電流 I_2 を測定した。

図 11 に I_1 と I_2 の関係を示す。 $I_1 = -35\text{nA}$ を例とすると、 I_2 は Si で 0.023nA 、 $\text{SiO}_2-0.4\mu\text{m}$ で 0.26nA となり、 I_2 の

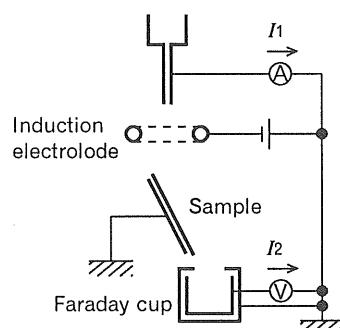


図 10 ウエハ上での緩和と流動帶電測定装置
 Fig.10 Measuring apparatus of charge relaxation and streaming electrification on Silicon wafer.

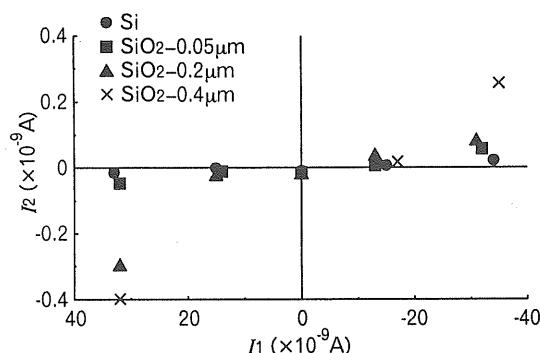


図 11 ウエハ上の電荷の緩和
Fig.11 Charge relaxation on Silicon wafers.

値は I_1 の数百～数千分の 1 にまで低下した。よってジェットの電荷はウェハ上で十分減少することが確認された。また、このとき酸化膜は噴出された水と同極性に帶電することが表面電位計を用いて確認できた。よってジェットの電荷は Si に衝突したときはウェハを通ってアースへ緩和し、 SiO_2 では表面を帶電させると考えられる。

ウェハ上での水の流動帶電について図 10 の装置で測定した。ジェットは静電誘導により前述した中性水として 42.8m/s で噴出した。回収された水の電流 I_2 は極性が正となったので、ウェハ上で水が正に帶電することがわかる。また I_2 の値は Si で 21nA 、 $\text{SiO}_2-0.1\mu\text{m}$ で 7.6nA であり、3.2 節で述べた 40m/s における I_{f1} の順と対応している。それぞれの試料について水を流した後で表面電位分布を測定した。その一例として $\text{SiO}_2-0.4\mu\text{m}$ について $v=42.8\text{m/s}$ のときの表面電位分布を図 12 に示す。水の衝突点で電位は最大値となり、 -40V 程度であった。よって水がウェハ上を円形に広がる際に水は正に、ウェハは負に帶電することが確認された。

以上のことから水とシリコンウェハの衝突による帶電
霧の発生機構は次のように考えられる。

- (1) ジェットの電荷のほとんどは、Si では緩和し、 SiO_2 膜では表面を帶電させるために放出される。
 - (2) 水はウェハ上を流れる間に電荷交換し、水が正に、ウェハが負に帶電する。
 - (3) 正に帶電したウェハ上の水が破碎し、正の帶電霧を形成する

4.4 高帶電ジェットの衝突時に発生する帶電霧

4.2 節と 4.3 節では、流動帶電程度にジェットの電荷量が小さいときに適用できる帶電霧の発生機構を考察した。ところで絶縁物の帶電は、それを打ち消すような帶電量の水を用いると防止できる可能性が指摘されている¹⁰⁾。高帶電ジェットが衝突したときに前述の機構が適用できるのか疑問である。そこでジェットを最大 $I_{w1}=\pm 600\text{nA}$ 程度に帶電させたときの、衝突による帶電霧を測定した。

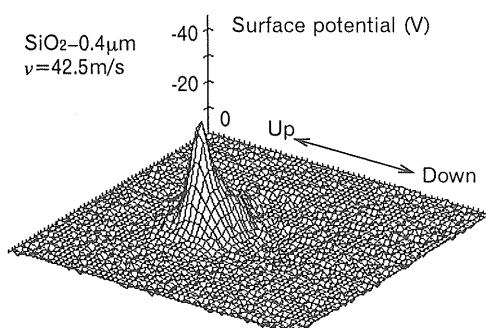


図 12 表面電位分布
Fig.12 Surface potential distribution on SiO₂ film.

図 13 にアルミニウムと Si, $\text{SiO}_2-0.1\mu\text{m}$ の 3 種類について、噴出速度 31.3m/s のときの流動電流 I_{w1} と発生電流 I_{f1} の関係を示す。 $I_{w1}=0$ 付近の帶電水や中性水を衝突させた場合は、Si と $\text{SiO}_2-0.1\mu\text{m}$ で正、アルミニウム板で負の霧が発生する。この領域では前節までの機構が当てはまる。これに対して $I_{w1}=\pm 600\text{nA}$ ($\pm 2.7 \times 10^{-4}\text{C/kg}$) の高帶電ジェットでは、いずれの試料でも正のジェットからは正の霧が、負のジェットからは負の霧が発生した。また I_{f1} は I_{w1} の変化に伴ってほぼ線形に変化し、左上がりとなつた。よってジェットの帶電量が大きくなると、帶電霧の発生にジェットの電荷量や極性がより支配的になるとと考えられる。

図 14 に $\text{SiO}_2-0.1\mu\text{m}$ について表面電位分布から算出したウェハ上に残る電荷量と I_{w1} の関係を示す。電荷量は I_{w1} の極性の変化に対し非対称になった。負のジェットではほぼ線形に $-13\mu\text{C}$ にまで増加するのに対し、正のジェットでは最大でも $1\mu\text{C}$ 程度に抑えられた。したがつてシリコン酸化膜は負に帶電しやすいことがわかる。同様なことはシリコンウェハの接触帶電に関する研究で報告

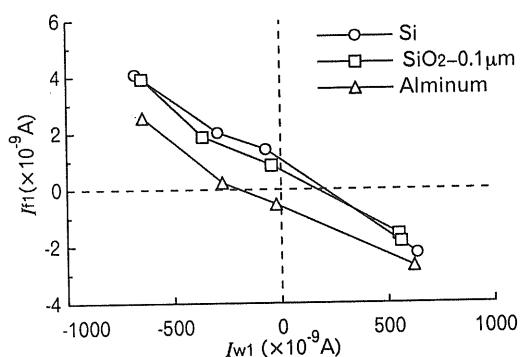


図 13 強制帶電の測定結果

Fig.13 Dependence of I_{f1} and I_{w3} on I_{w1} .

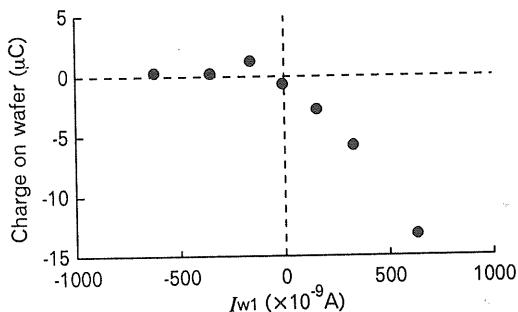


図 14 ジェットの電荷量とウェハの帶電量の関係

Fig.14 Dependence of charge quantity on wafer surface on I_{w1} .

されている¹⁰⁾が、その原因は明らかにされていない。酸化膜の帶電が分裂前の水の流動帶電にどのような影響を及ぼすのか不明である。

高帶電ジェットではジェット、帶電霧、ウェハの帶電が同極性であった。このことは前節で考察したモデルに当てはまらない。以上より高帶電ジェットと固体の衝突時の帶電霧の発生機構は次のように考えられる。すなわち、ジェットが対象物に衝突した瞬間、帶電水が分裂し微細な粒子を形成する。これが帶電霧となる。

5. まとめ

ウォータージェットによる洗浄過程を模擬して、水と固体の衝突時に発生する帶電霧を測定し、帶電霧の発生機構を考察した。本報告で明らかになったことを以下にまとめる。

(1) 純水をアルミニウム板に衝突させると、負の帶電霧が発生する。またシリコンに衝突させると、正の帶電霧が発生する。帶電霧の極性は対象物によって変化する。

(2) 衝突時の帶電霧の発生電流は噴出時に比べて数倍大きい。

(3) 帯電量の小さいジェットが衝突したときは、対象物上の水の接触帶電や流動帶電によって帶電霧の発生量が決定する。

(4) 帯電量の大きいジェットが衝突したときは、ジェットによって供給された電荷が帶電霧となる。

今後、対象物の種類に対して帶電霧の発生量や極性に法則性があるか検討を要する。また帶電霧の空間中の分布や移動過程を明らかにする予定である。

参考文献

- 静電気学会編：新版静電気ハンドブック，p.738, p.1060, オーム社 (1998)
- 浅野和俊：電気学会論文集 D, 108-D (1988) 362
- Lars Wählén: *Atmospheric Electrostatics*, p.39, Research Studies Press Ltd., Letchworth (1986)
- 日本ウォータージェット学会編：ウォータージェット技術事典, p.1, 丸善 (1994)
- 半導体基盤技術研究会編：超純水の科学, p.56, リアライズ社 (1990)
- L. Post, M. Glor, G. Lüttgens and B. Maurer: J. Electrostat., 23 (1989) 99
- 浅野一明：静電気学会誌, 24 (2000) 15
- 浅野一明, 下川博文：静電気学会誌, 22 (1998) 204
- 志村史夫：半導体シリコン結晶工学, p.157, p.169, 丸善 (1993)
- 佐野貴章, 下川博文：平成 11 年電気学会全国大会講演論文集 2, p.1, 電気学会 (1998)