

純水の二流体スプレー時に発生する静電気と液滴特性の関係性

鈴木 洋陽*, 福岡 靖晃*, 森 竜雄*, 一野 祐亮*, 清家 善之*.¹

(2021年9月21日受付; 2021年12月16日受理)

Relation Between Electrostatic Discharge Generation and Droplet Characteristics during Two-Fluid Spraying of Deionized Water

Hiroharu SUZUKI*, Yasuaki FUKUOKA*, Tatsuo MORI*, Yusuke ICHINO* and Yoshiyuki SEIKE*.¹

(Received September 21, 2021; Accepted December 16, 2021)

In the manufacturing of semiconductor chips, two-fluid spray cleaning using deionized water is commonly applied for particle removal and resist stripping. In the two-fluid spray, deionized water is atomized by compressed gas flow; however, the high resistivity of deionized water causes electrostatic discharge (ESD). In this study, the electric current generated during the two-fluid spraying of deionized water was measured. In addition, we measured the velocity and size of flying droplets using shadow Doppler particle analyzer (SDPA) to clarify the relationship between the generated electric current and flying-droplet characteristics. From these characteristics, the relationship between the average flying-droplet velocity and generated current was derived, and the generated current increased in proportion to the cube of the droplet velocity. Because the higher the droplet velocity, the higher is the cleaning power; there is a tradeoff between the cleaning power and ESD probability.

1. はじめに

近年、半導体デバイスの微細化が進み、ゲート長が数ナノメートルのロジック IC が実用化されている¹⁾。これらデバイスの製造プロセスにおいて、パーティクル除去やレジスト剥離などのプロセスで純水の二流体スプレー洗浄が広く使われている²⁾。純水を用いた二流体スプレー洗浄は、窒素ガス等の圧縮ガスの流れで純水をミスト化し、液滴をウェハ上に噴射させてパーティクルを除去する物理洗浄である³⁾。薬液ではなく純水を用いることで環境負荷を低減させることができるが、純水の比抵抗が高いため静電気障害が発生することが問題となっている⁴⁾。

純水をスプレーし、液滴化すると静電気が生じる現象は、レナード効果と呼ばれ、古くから研究されている。浅野と下川は帯電液滴の集まりを帯電霧と称し、純水の高圧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研究し、ジェットの噴出速度と発生する帯電霧の関係について報告している⁵⁾。また、我々も 2 MPa か

ら 10 MPa の範囲で純水を高圧スプレーした際の液滴速度と静電気の関係性を報告している⁶⁾。

本報告では純水の二流体スプレー時に発生する電流を、試作したファラデーケージを用いて測定し、さらに SDPA (Shadow Doppler Particle Analyzer) で飛行液滴の速度とサイズを測定し、発生電流と飛行液滴特性の関係を明確にした。

2. 測定方法

2.1 二流体スプレーノズルの構造

試作した二流体スプレーノズルの構造を図 1 に示す。この二流体スプレーノズルはノズルの内部で気液混合する内部混合型とした。純水と圧縮空気は別々の流路でノ

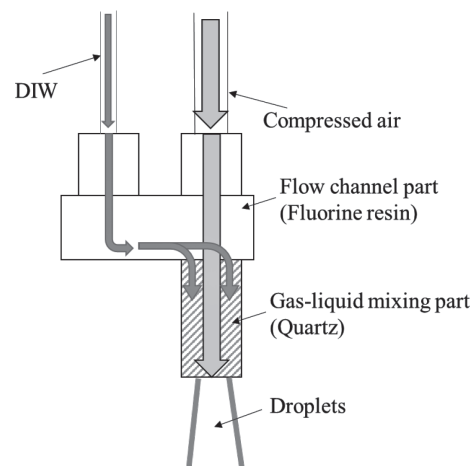


図 1 二流体スプレーノズルの構造
Fig.1 Structure of two-fluid spray nozzle.

キーワード: 静電気障害, 二流体スプレー洗浄, 純水, 半導体, 飛行液滴

* 愛知工業大学大学院工学研究科電気電子工学専攻
(〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247)

Electrical and Electronics Engineering Course, Graduate School of Engineering, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota, Aichi, 470-0392, Japan

¹ y_seike@aitech.ac.jp

DOI : <https://doi.org/10.34342/iesj.2022.46.1.38>

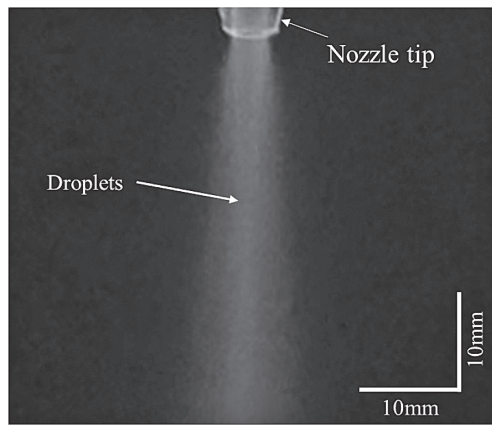


図2 二流体スプレーの様子
Fig.2 Appearance of two-fluid spraying.

ズル中央部の気液混合部まで搬送される。この気液混合部の内部では、圧縮空気は気液混合部の中心部を流れ、その周りから純水が流れて、純水と圧縮空気が混合し、ノズル内部で液滴を生成した後、ノズル先端よりスプレーされる。また、この二流体スプレーノズルは半導体デバイスの製造工程で用いることを目的としており、純水に含まれる金属イオンを抑えるために、気液混合部の材質は石英で、それ以外の接液部の材質はフッ素樹脂とした。図2に空気流量 80 NL/min, 純水流量 100 mL/min 時の二流体スプレーの様子を示す。スプレーはコーン形状となっており、ノズルからスプレーされる時には液滴になっていることがわかる。

2.2 静電気の測定

二流体スプレー時に発生する電流を測定するための実験系統を図3に示す。電流測定に用いたファラデーケージの内容器の直径は 300 mm, 高さは 300 mm, 外容器の直径は 360 mm, 高さは 360 mm で、ともにステンレス製である。ファラデーケージの内容器と外容器は、高密度ポリエチレンで絶縁している。外容器は外部からのノイズを妨げる目的で設置した。ファラデーケージの内容器の中には水撥ねを防止するため金束子を入れた。スプレーする純水（DIW：deionized water）は水道水を活性炭フィルタ、イオン交換樹脂、ファイナルフィルタに通して生成している。このときの純水の比抵抗は比抵抗計（堀場製作所製 HE-480R）を用いて管理し、 $17.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上に保っている。実験場内の温度や湿度は特に制御せず、温度は 20°C 、湿度は 35% 程度であった。二流体スプレーノズルからファラデーケージの内容器に向けて噴霧し、発生する電流をエレクトロメータ（ADCMT 製 8252）で測定する。このエレクトロメータは微小電流を積分方式で計測している。また、発生電流の測定と同時に純水流量（キーエンス製 FD-XA1）、純水圧力（ifm

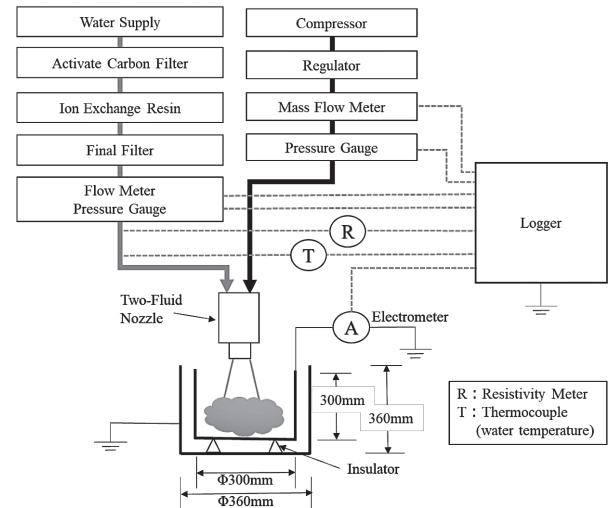


図3 測定系統図
Fig.3 Measurement system.

efector 製 PN2094), 純水の比抵抗, 水温 (K タイプ熱電対), 空気流量 (コフロック製 8550MC-0-2-2), 空気圧力 (SMC 製 ISE30A-01-D-M) を測定した。また、それぞれの測定器の出力をロガー (NI 製 cDAQ-9208, 9210) で収集した。サンプリング時間は 0.5 秒とした。なお、二流体スプレーは液滴とエアの気液混合流としてスプレーしているため、全ての液滴をファラデーケージで捕集できていない。ファラデーケージでの液滴捕集率は 80% 程度であり、それ以外の液滴は気中に浮遊していると考えている。

実験条件は純水の流量と空気の流量の 2 因子とし、純水流量を 60 mL/min から 140 mL/min の範囲の 9 水準、空気流量を 40 NL/min から 120 NL/min の範囲の 9 水準とした。また、空気の圧力はエアレギュレータで 0.4 MPa 一定とした。

2.3 飛行液滴特性の測定

二流体スプレー時の飛行液滴の速度とサイズを SDPA (KANOMAX 社製) を用いて測定した。SDPA は、レーザー光の干渉性を利用して粒子速度を計測する LDV (Laser Doppler Velocimeter) と、光束中を通過する影を利用して粒子径を計測する装置を組み合わせた装置である。LDV 部では、レーザーをビームスプリッターで 2 本に分けた後、集束レンズで交差させ、そこを通過する粒子による散乱光のドップラー周波数を検出し速度を求める。粒子径の計測部分では、交差後の 2 本のレーザーを再びレンズで集光し、64 本の光ファイバで構成されるセンサ部 (Fiber Array) に拡大投影され、粒子径を求める⁷⁾。

測定方法を図4に示す。二流体スプレー時の噴霧の形状はコーン状で、その断面の円の中心の液滴を測定した。また、ノズル先端から 10 mm の位置で測定した。実験条件は、純水流量を 100 mL/min で一定とし、空気流量を 40 NL/min から 70 NL/min の範囲とした。

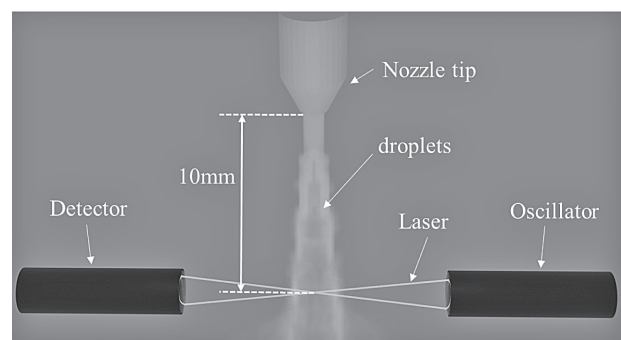


図4 SDPA 測定図

Fig.4 SDPA measurement diagram.

3. 測定結果

3.1 二流体スプレー時に発生する静電気特性

一例として、空気流量 80 NL/min, 純水流量 100 mL/min 時の二流体スプレー時に発生した電流を 0.5 秒間隔で 20 秒間測定した場合の時系列変化を図 5 に示す。ファラデーケージからアースに流れる電流を測定すると、極性は正極性で、平均 21.8 nA, 標準偏差 3.4 nA であった。

次に純水流量と空気流量に対する発生電流の関係を図

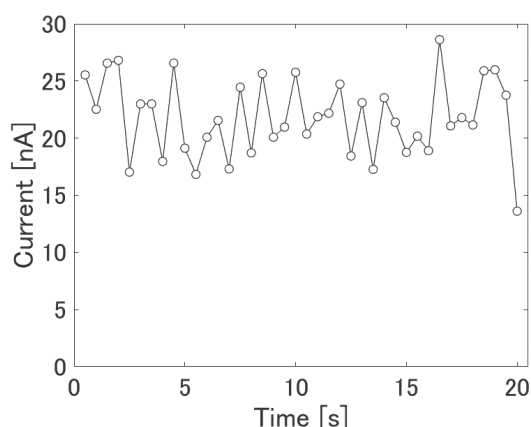


図5 発生電流の時間変化

Fig.5 Time variation of generated current.

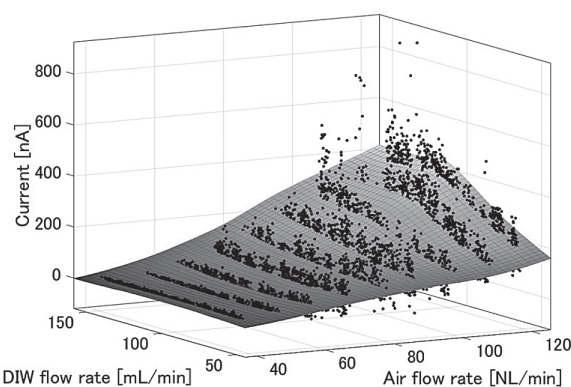


図6 純水流量と空気流量に対する発生電流の関係

Fig.6 Correlation of generated current to deionized water flow rate and airflow rate.

6 に示す。この図は純水流量, 純水の圧力, 比抵抗, 水温, 空気流量, 空気の圧力, 発生電流の 7 因子を測定したうち, 純水流量, 空気流量に対する発生電流を示している。図中の黒点は 0.5 秒ごとの測定点を示し, 近似面は測定値から局所回帰平滑化したものを示している。空気流量が増加すると発生する電流は大きくなる傾向がある。空気流量が 100 NL/min 以上では純水流量が増えると発生電流も大きくなる傾向がある。

次に、図 6 より純水流量を 100 mL/min とし、空気流量を 40 NL/min から 120 NL/min の範囲を抜き取り、空気流量と発生電流の平均値の関係を図 7 に示す。以下のすべての図中のエラーバーは標準偏差を示す。空気流量が増えると発生電流は増加し、ばらつきも大きくなる。

同様に、図 6 より空気流量を 80 NL/min とし、純水流量を 60 mL/min から 140 mL/min の範囲での純水流量と発生電流の平均値との関係を図 8 に示す。空気流量が 80 NL/min の場合では、純水流量が増えると発生電流は増加傾向にあるが、データのばらつきが大きく、統計的な有意差は見られなかった。ただし、図 6 の空気流量と

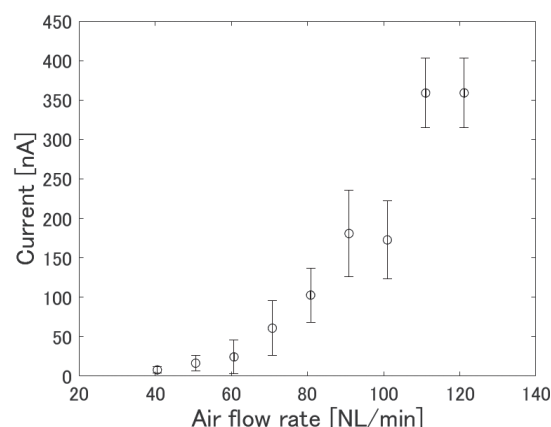


図7 空気流量と発生電流の関係

Fig.7 Correlation between airflow rate and generated Current.

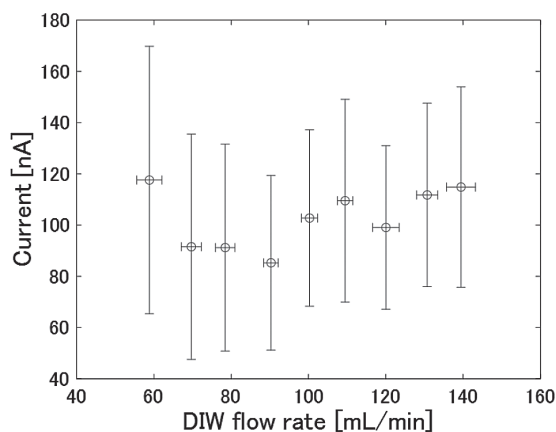


図8 純水流量と発生電流の関係

Fig.8 Correlation between DIW flow rate and generated Current.

純水流量に対する発生電流の関係において、全体のデータから局所回帰平滑化した近似面からは、純水流量が増えると発生電流は大きくなる傾向にあることは確認できる。

3.2 飛行液滴特性

二流体スプレーの条件が、空気流量 50 NL/min、純水流量 100 mL/min 時に SDPA で測定した、飛行液滴速度の相対度数分布を図 9 に示す。測定した飛行液滴の数 n は 1,444 個であり、平均速度 $\bar{x}$ は 68.4 m/s、標準偏差 s は 16.2 m/s であり、速度 78 m/s の相対度数が⁸⁾一番高い。

空気流量 50 NL/min、純水流量 100 mL/min 時の飛行液滴径の相対度数分布を図 10 に示す。式 1 を使って平均体積径 d_{30} を求めると⁸⁾、平均体積径は 37.1 μm 、標準偏差 s は 14.1 μm であった。

$$d_{30} = \left(\frac{\sum x_i^3 \cdot n_i}{\sum n_i} \right)^{1/3} \quad (1)$$

ここで、 i は粒径の区分、 x_i は粒径区分 i の中央値、 n_i は粒径区分に含まれる粒子数である。

図 11 は、純水流量 100 mL/min での二流体スプレー時

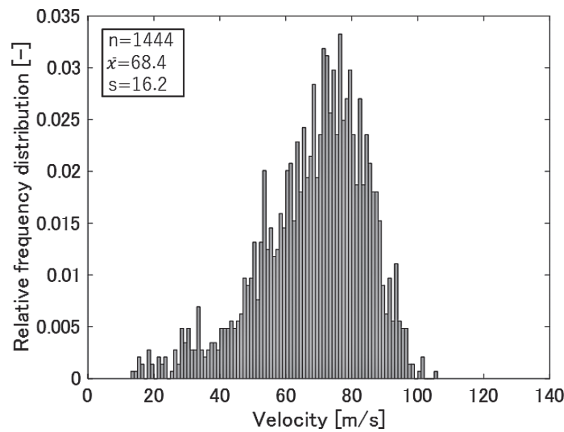


図 9 飛行液滴速度分布
Fig.9 Droplet velocity distribution.

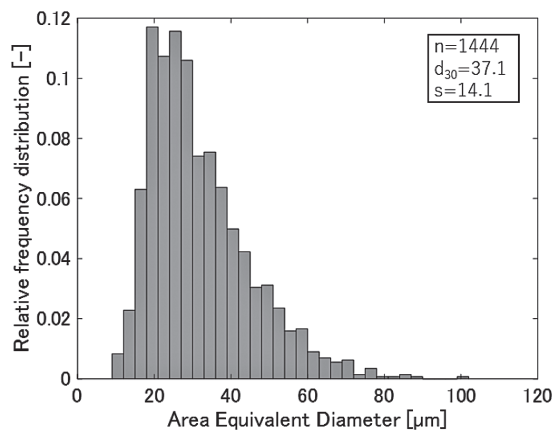


図 10 飛行液滴径分布
Fig.10 Droplet diameter distribution.

における、空気流量に対する平均飛行液滴速度を示す。純水流量を 100 mL/min とし、空気流量を 40 NL/min から 70 NL/min の範囲で測定した。空気流量が増えると、飛行液滴速度は比例して速くなる。これはノズルから吐出される空気の風速 v は、式 2 に示すように、空気流量 Q_{air} を、二流体スプレーノズルの吐出口の面積 S で除算することで得られ、空気流量が増える程、空気の風速が速くなり、その空気の流れに随伴して液滴が飛行するためであると考えている。

$$v = \frac{Q_{\text{air}}}{S} \quad (2)$$

飛行液滴径の空気流量特性を図 12 に示す。プロットはそれぞれの空気流量における平均体積径である。空気流量が増えても飛行液滴径はほとんど変化せず相関は見られなかった。

4. 考察

4.1 液滴特性と発生した静電気との関係

静電気の発生要因を調査するために、二流体スプレー

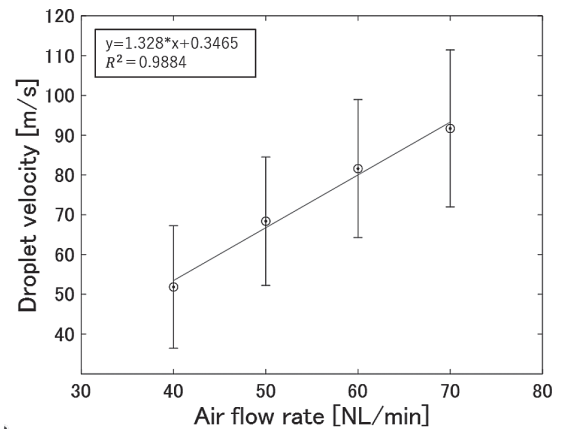


図 11 空気流量に対する飛行液滴速度
Fig.11 Characteristics of droplet velocity on airflow rate.

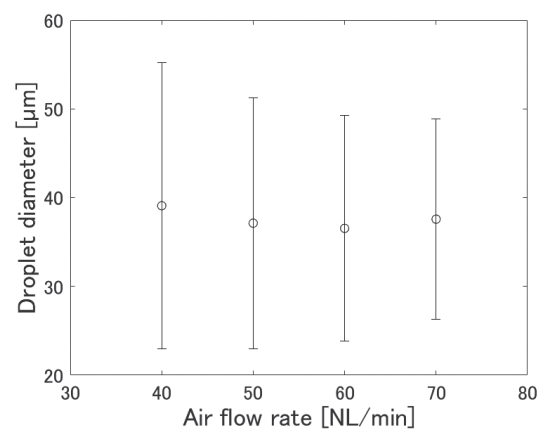


図 12 空気流量に対する飛行液滴径
Fig.12 Characteristics of droplet diameter on airflow rate.

から噴霧された液滴特性と発生静電気との関係性について考察する。図11のSDPAで測定した空気流量と平均飛行液滴速度の関係と図7の空気流量と平均発生電流の関係から、図13のように平均飛行液滴速度と発生電流との関係を導き出した。飛行液滴速度が速くなると発生電流は増加した。浅野らは噴出速度が38 m/s以上の場合、発生電流は噴出速度の9.8乗に比例して増加するという報告をしており、速度が速い程発生電流が大きくなるという結果は一致している⁹⁾。また、二流体スプレーを半導体デバイスの洗浄に適用させた場合、飛行液滴の速度が速くなる程、小さなパーティクルが除去でき、洗浄力が高くなる⁹⁾。今後、半導体デバイスの微細化が進むとより速い飛行液滴が必要になる。つまり、洗浄力とESDが生じる確率はトレードオフの関係にある。

次に、図12の空気流量と平均飛行液滴径の関係と図7の空気流量と発生電流の関係から、図14のように平均飛行液滴径と発生電流との関係を導き出した。飛行液滴径の変化は36.5 μm から39.1 μm と小さく、平均飛行

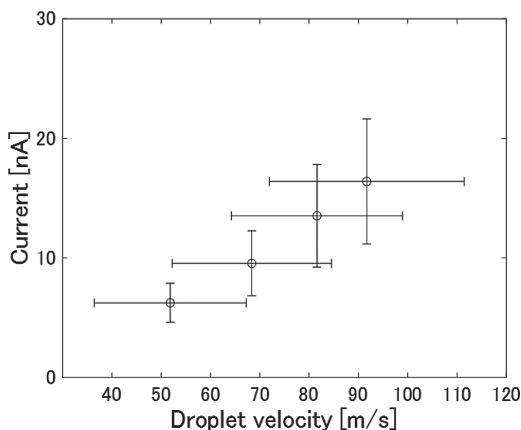


図13 飛行液滴速度と発生電流の関係

Fig.13 Correlation between droplet velocity and generated current.

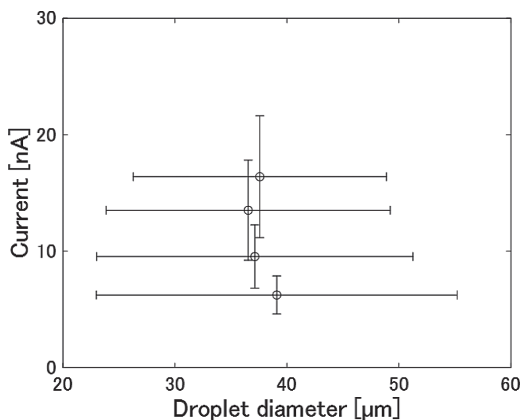


図14 飛行液滴径と発生電流の関係

Fig.14 Correlation between droplet diameter and generated current.

液滴径と発生電流の間には、相関は見られなかった。図13と図14より、純水を二流体スプレーした場合、発生電流は液滴の速度に依存し、液滴のサイズにはあまり依存しないことが分かった。

4.2 液滴の帯電量

図5において、ファラデーケージからアースに流れる電流を測定すると、極性は正極性であった。この現象は、スプレーされた液滴内部の純水の一部が式3のように正極にイオン化されていると考える。



H_3O^+ はオキシニウムイオンで、水溶液中では H^+ イオンは単独では存在せず、水分子と結合して H_3O^+ となることが知られている¹⁰⁾。純水が微粒化され液滴になったとき、液滴には H_3O^+ の状態の正電荷が過剰に存在しているため、プラスに帯電していると考えられる。この現象について、神田らは純水を円孔ノズルから高速で噴射すると、噴射された水は H^+ イオンと OH ラジカルを含んでいると報告しており¹¹⁾、スプレーされた純水の一部が正にイオン化されている点で一致している。

測定したデータから単位時間当たりに霧化されてできる飛行液滴の数、液滴1個が帯びる電荷量、液滴1個に含まれる H_3O^+ の数、液滴1個を構成する水分子の数を算出する式を式4から式7に示す。

$$n = \frac{3Q_{\text{DIW}}}{4\pi(d_{30}/2)^3} \quad (4)$$

$$q = \frac{I(d_{30}/2)^3}{Q_{\text{DIW}}} \quad (5)$$

$$N_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{q}{e} = \frac{I(d_{30}/2)^3}{eQ_{\text{DIW}}} \quad (6)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4\pi\rho(d_{30}/2)^3 N_A}{3M} \quad (7)$$

ここで、 n は単位時間当たりに霧化されてできる飛行液滴の数、 Q_{DIW} は純水流量、 d_{30} は平均体積径、 q は液滴1個が帯びる電荷量、 I は平均発生電流、 $N_{\text{H}_3\text{O}^+}$ は液滴1個に含まれる H_3O^+ の数、 e は H_3O^+ の電荷量であるがプロトンの電荷量($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)で考える。 $N_{\text{H}_2\text{O}}$ は液滴1個を構成する水分子の数、 ρ は水の密度($1,000 \text{ kg/m}^3$)、 N_A はアボガドロ定数、 M は水のモル質量である。平均体積径は粒子群が持つ粒数の総和と体積の総和が変化しないことから液滴1個の体積がわかる。純水流量100 mL/min、空気流量40 NL/minのとき、飛行液滴の平均体積径 d_{30} は39.1 μm であるため、液滴1個あたりの体積は $3.13 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ となる。式4から式7より、単位時間当たりに

霧化されてできる飛行液滴の数は 5.32×10^7 個、液滴が持つ電荷量 q は 1.17×10^{-16} C、液滴 1 個に含まれる H_3O^+ の数は 730 個、液滴 1 個を構成する水分子の数は 10^{15} 個になる。つまり、1 個の液滴には水分子が 10^{15} 個に対して、730 個の H_3O^+ が含まれる。この様な電気特性を持った飛行液滴がウェハ上に着弾して、デバイスの一部で帯電し ESD を引き起こす可能性を持つ。

5. まとめ

本報告では純水の二流体スプレー時に発生する電流を試作したファラデーケージを用いて測定し、さらに SDPA で飛行液滴の速度とサイズを測定し、発生電流と飛行液滴特性の関係を確かめ以下の結果が得られた。

- (1) 空気流量が増えると発生電流は増加している。また、純水流量が増えると平均発生電流は増加傾向にあるが、データのばらつきが大きく、統計的な差異の有意性は見られなかった。この結果から静電気の発生には純水流量より空気流量の方が起因していることがわかった。
- (2) 飛行液滴の特性を SDPA で調査したところ、純水流量が 100 mL/min、空気流量が 40 NL/min から 70 NL/min の範囲では、飛行液滴速度は空気流量に対し、正比例して速くなるが、飛行液滴径と空気流量の間に相関は見られなかった。
- (3) 二流体スプレー時に発生する電流は正極性であった。これは二流体スプレーされた純水の飛行液滴には H_3O^+ が過剰に含まれるためである。直径 39.1 μm の飛行液滴 1 個が持つ電荷量を算出すると 10^{-16} C 程度であった。また、この飛行液滴 1 個には、水分子は 10^{15} 個存在し、その中に 10^3 個程度の H_3O^+ が含まれていると考える。

謝辞

本研究は愛知工業大学プロジェクト共同研究で行ったもので、ソニーセミコンダクタマニュファクチャリング株式会社の日永康博様、窪慎二様、川畑隆広様、渡邊久倫様、ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社の岩元勇人様、萩本賢哉様、齋藤卓様には研究支援をして頂き深く感謝する。

参考文献

- 1) Taiwan Semiconductor Manufacturing Company Limited : <https://www.tsmc.com>, (2021-08-19)
- 2) M. Sato, K. Sotoku, K. Yamaguchi, T. Tanaka, M. Kobayashi, S. Nadahara : Analysis on Threshold Energy of Particle Removal in Spray Cleaning Technology. ECS Transactions, **41** (2011) 75
- 3) 菅野 至, 横井直樹, 佐藤一直, 黒田 健 : 新しい物理洗浄技術 “M ジェットスクラバ”. 三菱電機技報, **71** (1997) 75
- 4) Y. Hagimoto, H. Ugajin, D. Miyakoshi, H. Iwamoto, Y. Muraki, T. Orii : Evaluation of the Plasmaless Gaseous Etching Process. UCPSS, **134** (2006) 7
- 5) 浅野一明, 下川博文 : 純水の高速噴出時に発生する帯電霧. 静電気学会誌, **22** (1998) 204
- 6) Y. Seike, Y. Fukuoka, T. Mori, T. Segawa, Y. Kobayashi, K. Miyachi : Clarification and Countermeasures of Electrostatic Discharge in High-Pressure Spray Cleaning During Flat-Panel Display Manufacturing. Electrical Overstress / Electrostatic Discharge Symposium Proceedings, **42** (2020) 215
- 7) 上山幸司 : Shadow Doppler Particle Analyzer. 日本機械学会, 2000 年度年次大会資料集 (V), **1** (2000) 379
- 8) 徳岡直静 : 液体の微粒化とその応用技術. ターボ機械, **24** (1996) 655
- 9) Y. Seike, K. Miyachi, T. Shibata, Y. Kobayashi, S. Kurokawa, T. Doi : Silicon Wafer Cleaning Using New Liquid Aerosol with Controlled Droplets Velocity and Size by Rotary Atomizer Method. Japanese Journal of Applied Physics, **49** (2010) 066701
- 10) 久保田昌治, 岡崎 稔, 奥田俊洋, 加藤皓一, 杉林堅次, 中村日出夫, 中村良子, 西本右子, 平島隆行, 松井健一, 百瀬義広 : 水の総合辞典, p.63, 丸善 (2009)
- 11) 神田浩文, 森勇蔵 : 超純水の噴出による水の分解に関する研究. 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, **48** (2006) 447