

エキシマランプによる光化学的表面改質

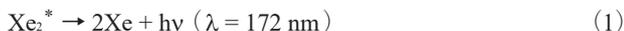
ウシオ電機株式会社

1. はじめに

1964年の創業以来、ウシオ電機は「光」のイノベーションカンパニーとして、社会課題の解決や世の中の技術革新に資する光応用製品・産業機械を提供してきた。その中でも、誘電体バリア放電を利用したエキシマランプは、ウシオ電機の特徴的な製品のひとつである。本稿ではエキシマランプの特徴・用途（特に表面処理）について紹介する。

2. エキシマランプの概要

図1にエキシマランプの概略図の一例を示す。発光管は石英ガラスでできており、放電時の誘電体としての役割も果たす。誘電体バリア放電により、発光管に封入された気体分子A、Bが励起される。AとBは基底状態では結合しないが、放電によって励起されると錯体AB*を形成する。この励起錯体AB*をエキシプレックスといい、特にA=Bの場合をエキシマというが、両者を合わせてエキシマと呼ぶことも多い。封入ガスがキセノンXeのみの場合はキセノンエキシマXe₂*が生成し、脱励起して中心波長172 nmの紫外光を放出する。



ガス種により様々な波長の発光が可能だが、本稿ではXe₂*からの発光を利用するものを単にエキシマランプと呼ぶ。

光子のエネルギーEは波長λと反比例の関係にある。紫外光の波長は一般的に380 nm以下であるが、波長172 nmの光子は中でも非常に高いエネルギーをもち、多様な光反

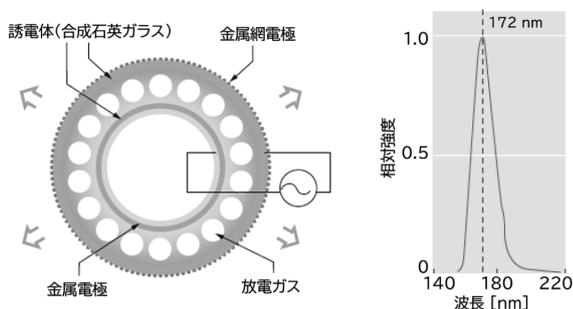
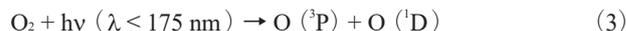
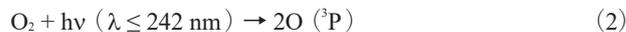


図1 エキシマランプの概略図（一例）と発光スペクトル

応を誘起できる。例えば大気中の酸素分子が光解離すると、



により、原子状酸素（基底状態O^{(3)P}、励起状態O^{(1)D}）が生成する。以降、光解離により生成する化学種を活性種と呼ぶ。

波長200 nm以下の光は、O₂による吸収が大きく大気中を透過しにくいことから真空紫外（VUV; vacuum ultraviolet）光と呼ばれる。なお、この呼称は真空中でなければ使えないことを意味するわけではない。本稿における「VUV光」は、エキシマランプによる中心波長172 nmの光を指す。

近い波長の紫外光（185 nm）を発する低圧水銀ランプと比べると、172 nmの方が酸素分子O₂や水分子H₂Oの吸収係数がいずれも数十倍大きい（光をより吸収し、分解しやすい）。また上式(3)に示すように、172 nmの光は、反応性の高い励起状態のO^{(1)D}をO₂から生成できる。

大気中での放電でも同様の活性種を生成できるが、同時に窒素分子の分解にもなる反応が生じる。これに対してVUV光は原理的に窒素分子を分解できないため、窒素化合物が生成しないという特徴がある。

3. 光化学反応による表面洗浄・表面改質

エキシマランプの代表的な用途の一つに、ガラス基板やシリコンウエハのドライ洗浄がある。図2の「洗浄」に示すように、VUV光や、大気成分の光分解により生成する活性種によって、基板上の微量な有機物（汚れ）が分解・除去される。また、図2には「改質」として、樹脂にエキシマランプを照射した場合の変化も示している。光や活性種的作用により、樹脂表面にOHやCOOH等の親水性官

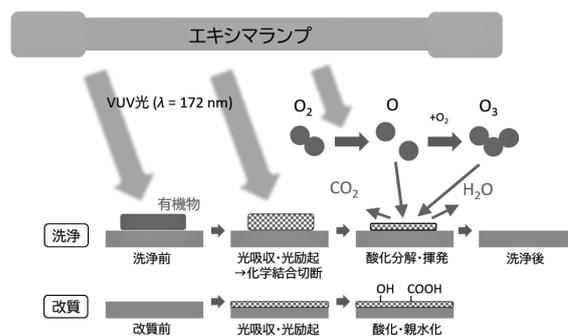


図2 エキシマランプによる洗浄・改質

〒671-0224 兵庫県姫路市別所町佐土 1194

Tel : 079-252-4381 Fax : 079-252-4626

Email : a.shimamoto@ushio.co.jp

URL : https://www.ushio.co.jp/jp/

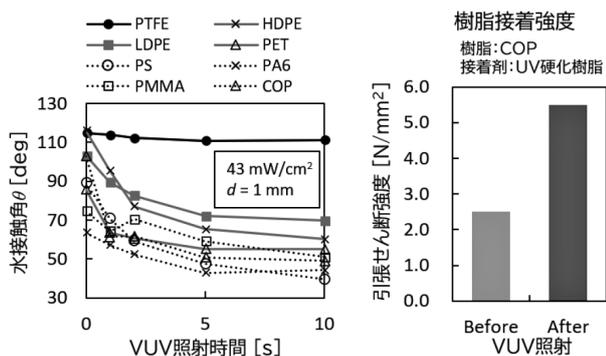


図3 VUV 光照射による樹脂のぬれ性変化と接着性向上

能基が付加する。

表面洗浄・改質による表面状態の変化は、簡易的には水のぬれ性によって確認できる。図3に、様々な樹脂にVUV光を照射した際の水接触角θの変化を示す。照射時間の増加にともなって、多くの材料でθが減少する（水のぬれ性が増加する）ことが分かる。このような変化により、図3に示すように、例えば接着性や密着性が向上する。

図3から分かるように、PTFE等のフッ素樹脂は大気中で172 nmの光を照射してもぬれ性が変化しない。フッ素樹脂のF原子を親水基に置換する上で、(2)(3)式によって生成する活性種が有効に作用していないためであると考えられる。そこで、式(4)(5)に示すように、エタノールやアンモニアをVUV光で分解し、生成した活性種によりフッ素樹脂の表面を改質するプロセスが研究されている。図4に、フッ素樹脂にエタノール蒸気中でVUV光を照射した例を示す。



式(2)(3)や図2に示すように、大気中でのエキシマランプによる処理は酸化的な処理である。一方で、式(4)(5)は、原子状水素が生成していることから分かるように、還元的な処理である。すなわち、エキシマランプの照射雰囲気を制御することで酸化的処理と還元的処理のどちらも実現できる。このことを利用して、金属表面の酸化を抑制しながら有機汚れを洗浄するプロセスの開発も行われている。

これらの表面処理は、単にぬれ性を向上させたり、官能

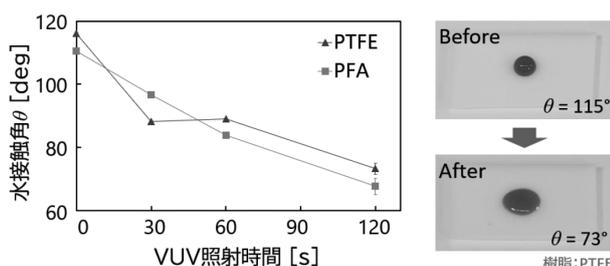


図4 エタノール蒸気中（キャリアガス：N₂）でのVUV光照射によるフッ素樹脂のぬれ性変化



図5 エキシマランプ装置（左）と大気圧プラズマ装置（右）

基を付加したりすればよいわけではなく、各用途における課題を解決する必要がある。近年は特に、同種材料/異種材料の接着・接合の前処理が求められている。一例として、

- ・樹脂に対する金属めっきの密着性の向上
- ・異種材料（特に樹脂と金属）の接着性の向上
- ・樹脂同士の接着剤を使わない接合

が挙げられる。しかし、表面処理によって密着性・接着性が向上する機構は必ずしも解明されていない。

ウシオ電機は、エキシマランプ開発で培った高周波電源技術に独自のリアクタ構造を組み合わせた大気圧プラズマ装置も製品ラインナップとして提供している（図5）。用途に応じて最適な表面処理手法を提案できるよう、異なる処理手段間での比較検討を行っている。

4. エキシマランプのその他の用途

最後に、エキシマランプのその他の用途について紹介する。

【ガス分解】VUV光や活性種により、悪臭物質や揮発性有機化合物を分解できる。先述したように窒素分子は分解されないため、NO_x等の窒素化合物が生成しない。温室効果ガスであるN₂Oの分解についても研究開発されている。

【水処理】液体の水にVUV光を照射した場合も、様々な活性種が生成し、水中の物質（PFAS等）を分解できる。水中でのVUV光の透過距離が極めて短いことに注意を要する。

【除電】照射物の表面に存在する分子がVUV光によってイオン化し、生成した電子・イオンによって静電気を中和する。

【成膜】前駆体溶液の塗布後にVUV光を照射し、前駆体中の化学結合の切断・配位子の分解等により、所望の膜を得る。

5. おわりに

本稿では誘電体バリア放電を利用したエキシマランプの概要および用途を紹介した。種々の表面処理手法の提供により、半導体産業をはじめとする世の中の社会課題・技術課題の解決に貢献していきたい。また、本稿内容にご興味をいただけたら、ぜひご連絡いただけると幸甚である。

（島本 章弘）