

純水二流体スプレー時のSiO₂/Siウェハ帯電挙動伊藤 康生*, 渡部 一哲*, 森 竜雄*, 一野 祐亮*,
田岡 紀之*, 清家 善之*, **, 1

(2025年9月11日受付; 2025年12月18日受理)

Electrostatic Charging Behavior of SiO₂/Si Wafers
During Two-Fluid Spray of Deionized WaterKousei ITO*, Ittetu WATANABE*, Tatsuo MORI*, Yusuke ICHINO*,
Noriyuki TAOKA* and Yoshiyuki SEIKE*, **, 1

(Received September 11, 2025; Accepted December 18, 2025)

In semiconductor manufacturing, two-fluid DI water spray cleaning is widely used but can induce electrostatic charging on SiO₂ surfaces, leading to potential ESD damage. In this study, we experimentally examined the charging behavior of SiO₂/Si wafers during spraying by measuring surface potentials before and after cleaning. The wafer center became negatively charged, whereas the edge became positively charged, indicating charge separation during droplet impact and liquid-film flow. The surface potential increased exponentially with the tangential film velocity. Based on SiO₂ surface chemistry, DI water contact promotes silanol (Si -OH) deprotonation, forming SiO⁻ and H₃O⁺. The outward flow then transports H₃O⁺ to the wafer edge, causing positive charging. These findings show that both triboelectric and chemical effects contribute to charging during two-fluid spray cleaning.

1. はじめに

半導体製造においてデバイスの微細化が進むにつれ、表面洗浄度に対する要求は厳しくなっている。特に、パーティクル、有機汚染、金属汚染の除去は、半導体デバイスの歩留まりや信頼性に直結する重要な要素である^{1,2)}。二流体スプレー洗浄とは、液体と気体を同時にスプレーすることで高速の微細液滴を生成し、物理的な衝撃によるダメージを最小限に抑えながら、パーティクルや残留物を効果的に除去する洗浄方法である³⁾。このため、二流体スプレー洗浄は、最先端の洗浄プロセスには欠かせない技術の一つとなっている⁴⁾。しかし、半導体製造に用いられる純水は抵抗率が18 MΩ・cmと非常に高いため、洗浄プロセス中に静電気放電(ESD)が発生し、デバイスに悪影響を及

ぼす可能性がある⁵⁾。そのため製造現場では、純水に炭酸ガスを混入させて作製するCO₂水やアンモニアを添加した後に水素分解するアルカリ水素水で純水の比抵抗値を下げて、ESDの対策を行っている⁶⁾。しかし、実際の製造現場では、これらの対策を行っても、二流体スプレー洗浄を行った際にESDが生じてしまう。我々は、この帯電原因を解明するために、ファラデーケージを使用して、二流体ノズルから噴射される液滴の静電気を測定し、スプレーされた液滴が約50から200 nAの正極性の電流を示すことを確認している⁷⁾。また我々は、この帯電した液滴がウェハ表面に衝突し、その電荷がSiO₂/Siウェハ上に移動し、帯電が生じると推測してきた⁷⁾。そこで本論文では、二流体スプレー中にSiO₂/Siウェハ表面で発生する静電荷が、二流体スプレーでスプレーされた純水がSiO₂/Siウェハ上に衝突する際に、純水とSiO₂/Siウェハ表面で生じる衝突帯電によるものと仮定し、その可能性が高いことを実験的に示す。

2. 二流体スプレー洗浄時のESD要因

本研究で使用した二流体スプレーノズルは、ノズル内部で気体と純水を混合し、スプレーする内部混合型である⁸⁾。二流体スプレー洗浄は、数十μmサイズの微小液滴をウェハ表面に向けてスプレーし、液滴の物理的な衝突によって洗浄を行う手法である⁹⁾。洗浄力は主に液滴の速度とサイズおよび純水の流量に起因する^{9,10)}。二流体スプレーの要

キーワード：二流体スプレー洗浄、純水、半導体、帯電、静電気障害

* 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

** la quaLab 合同会社

(〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247)

la quaLab LLC. 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.2026.50.1.20>

因は、ノズルに供給されるガス流量と純水流量によって制御される。我々はスプレーされた液滴をファラデーケージで収集し、ファラデーケージからアースに流れる電流を測定し、二流体スプレーで 50 から 200 nA の正極性の電流が生じることを確認した⁷⁾。さらに、ガス流量と水流量が多い条件では、電流の変動幅も大きく、ESD の可能性が高いことを示唆している。我々の観察結果および菅野らの報告において、ガス流量と水流量が多いほど洗浄効果は高まるが、その一方で ESD リスクも高まる^{9,11)}。したがって、実用的な使用では、強力な洗浄性能と ESD のリスク（潜在的なパターン損傷など他の要因も含めて）のバランスをとることが重要である。我々は、二流体スプレー洗浄で純水を使用する場合、SiO₂/Si ウェハの帯電の要因として以下の要因を考えている。

- ・二流体ノズルや配管の内面と純水との摩擦によって帯電した液滴の電荷が、SiO₂/Si ウェハ表面へ遷移する際に生じる帯電。
- ・スプレーされた液滴が SiO₂/Si ウェハに衝突し、液滴が広がる過程で生じる衝突帯電。

本研究では、スプレーされた液滴が SiO₂/Si ウェハに衝突し、液滴が広がる過程で生じる衝突帯電に着目し、発生メカニズムを検証する実験を行った。

3. 測定方法

3.1 表面電位の測定

本実験では、純水を二流体スプレーした際の SiO₂/Si ウェハ表面の帯電量を測定した。ウェハはスピニング洗浄装置（Active ACT-400A II-W）のスピニングテーブル上に設置し、洗浄および表面電位測定を行った。二流体スプレー洗浄の様子を図 1 に示す。純水は活性炭フィルタ、イオン交換樹脂、およびファイナルフィルタを順に通して精製した後、長さ 4 m、内径 2.18 mm の PFA チューブを通過して二流体スプレーノズルに供給される。純水の比抵抗値は電気抵抗計（Horiba HE-480R）により測定し、抵抗率 17.3 MΩ・cm 以上を維持するように管理した。また、純水は水の供給源にて接地されている。エア流量はマスフローコントローラ（KOFLOC 8750MC-0-MP）、純水流量は流量センサ（KEYENCE FD-XA1）を用いて制御した。二流体スプレーは金属コンタミネーションを防止のため、石英および PFA で構成されており、ノズル内径は 3 mm である。SiO₂/Si ウェハ表面電位の測定の様子を図 2 に示す。洗浄装置本体は、金属コンタミネーションを防止のため、塩化ビニルおよびポリプロピレン製である。表面電位測定には、表面電位計（Trek Model 323）を用いた。表面電位測定は、人との誘導帯電を避けるため、表面電位計のプロブをロボットア

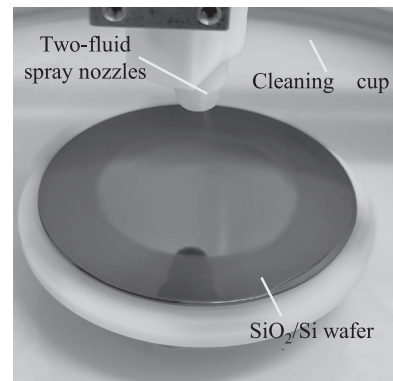


図 1 二流体スプレー洗浄の様子
Fig.1 Two-fluid spray cleaning process.

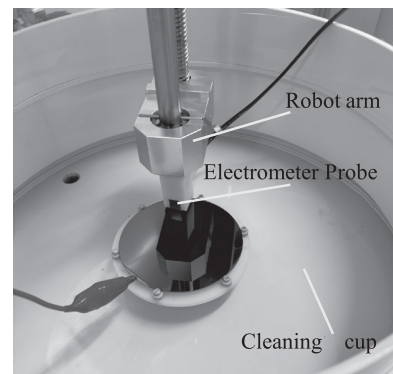


図 2 SiO₂/Si ウェハ表面の測定の様子
Fig.2 Measurement setup of surface voltage on SiO₂/Si.

ム（IAI IXP）に搭載してウェハ上の 49 点を自動測定した。測定時、プローブと SiO₂/Si ウェハ表面との距離は常に 3 mm に保持した。また、表面電位測定時には銅板を接地して測定を行った。使用した試料は、直径 100 mm、厚さ 525 ± 25 μm の SiO₂/Si ウェハであり、表面には厚さ 1,000 Å ± 10% の SiO₂ 膜が形成されている。SiO₂ 膜の接触角は疎水性で 50 度程度であることを確認している。Si 基板は p 型導電型、面方位 <100>、抵抗値 1 から 100 Ω・cm のものを用いた。

実験の手順を以下に示す。

- ①スピニング洗浄装置内のスピニングテーブルに直径 100 mm の銅板を設置し、接地した状態で表面電位を測定し、0 V であることを確認する。
- ②銅板上に SiO₂/Si ウェハを設置し、初期表面電位を測定する。
- ③二流体スプレーノズルをウェハ中心上に設置し、ノズル先端とウェハ表面の距離を 30 mm に調整する。このとき銅板の接地を外す。純水流量 100 mL/min、エア流量を 80 NL/min の条件で 60 秒間純水をスプレーする。スプレー中、ウェハを 500 rpm で回転させる。
- ④スプレー後、ウェハを 1000 rpm で 180 秒間スピニング乾燥

する。

⑤ウェハ表面に水滴が残っていないことを確認後、再度銅板を接地し、ロボットアームとプローブを用いて再度表面電位を測定する。

二流体スプレー前後の表面電位の差から、 SiO_2/Si ウェハの帯電量を算出する。

各実験手順①, ②, ⑤では銅板は接地し, ③, ④では接地していない。また, 洗浄時に接地を外し, 測定時に再度接地するため静電誘導や誘導帯電の影響が考えられる。そのため, 洗浄時の接地有無の影響を確認する実験を行ったが, ウェハ表面電位に変化がなく影響がないと考えている。実際の半導体デバイス製造現場では, 金属コンタミネーション防止の観点から洗浄時は接地していない。そのため本実験では, 洗浄時は接地せずに実験した。

3.2 ウェハに衝突する液滴の遠心流速測定

スプレーされた液滴が SiO_2/Si ウェハに衝突し, 液滴が広がる過程で生じる衝突帯電の現象を把握するために, スプレーされた液滴がウェハ表面に衝突する際の遠心流速を測定する。 SiO_2/Si ウェハに衝突する液滴の遠心流速測定の様子を図3に示す。ノズル上方に高速度カメラ (Photron FASTCAM Mini AX, 3,000 fps) を設置し, SiO_2/Si ウェハ洗浄時の液滴を撮影する。ノズル直下中心部は構造上撮影が困難であったため, 撮影位置はウェハ中心から 20 mm 外側とした。測定条件は, スプレー距離 30 mm, 純水流量 100 mL/min, エア流量 50 NL/min から 100 NL/min とし, 前述の洗浄実験と同一条件で表面電位の測定を行った。 SiO_2/Si ウェハは, 前述の洗浄実験と同一種である直径 100 mm の SiO_2 膜厚 $1,000 \text{ \AA} \pm 10\%$ のものを使用した。純水の比抵抗率は堀場製作所 (HE-480R) で測定し, $17.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$

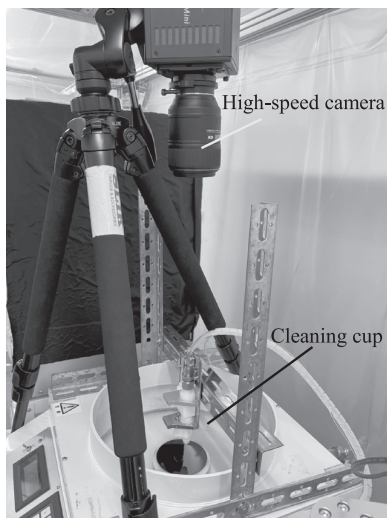


図3 SiO_2/Si ウェハに衝突する液滴の遠心流速測定の様子
Fig.3 Centrifugal velocity measurement of a droplet impacting a SiO_2/Si wafer.

以上を維持させる。遠心流速はウェハ上で観察される純水の波紋の移動距離から算出した。

4. 測定結果

4.1 洗浄後 SiO_2/Si ウェハ表面電位

我々は SiO_2/Si ウェハ上での帯電発生が, 液滴衝突時の物理的要因に依存して変化すると考え, 図4のようにウェハ表面を領域Aから領域Cの3領域に分けて考えた。領域Aは, 二流体スプレーからの液滴がウェハ表面に直接衝突する直径約 20 mm の範囲である。領域Bは, 二流体スプレー時の圧縮エアの影響により, 領域Aの周囲に薄形成される薄膜範囲である。領域Cは, ウェハの外周部で液膜が厚くなる範囲である。

図5は, 二流体スプレー前後の SiO_2/Si ウェハの表面電位分布を示している。図5(a)の3D図より, ノズルの真下の領域では, 最大負電位は -120 V である。図5(b)は同じ電位分布を示す俯瞰図であるが, 実線の円 (中心から直径 5 mm の範囲) は液滴が直接衝突する領域, 点線の円 (直径 5 mm から 20 mm の範囲) は圧縮エアによって液滴が分散される領域を示す。実線の円および点線の円の両領域ともに, 図4における領域Aであり, この領域において負の帯電が確認された。これはスプレー液滴が SiO_2 表面に衝突した際に帯電発生したことを示唆している¹²⁾。

Zhuravlev と Lin らは SiO_2 表面が空気中の水分や水と接触することで水酸化され, 式(1)のように多数のシラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) を形成されると報告している^{13,14)}。



さらに, 純水が SiO_2 表面に衝突すると, 一部のシラノール基が脱プロトン化し, 式(2)のような反応が生じる。



このとき, SiO_2 表面には負電荷を持つ SiO^- が生成され, 放

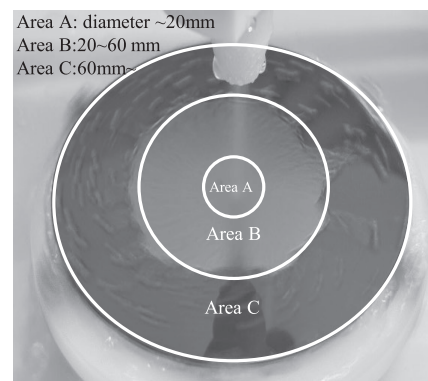


図4 二流体スプレー洗浄の様子
Fig.4 The appearance of two-fluid spray cleaning.

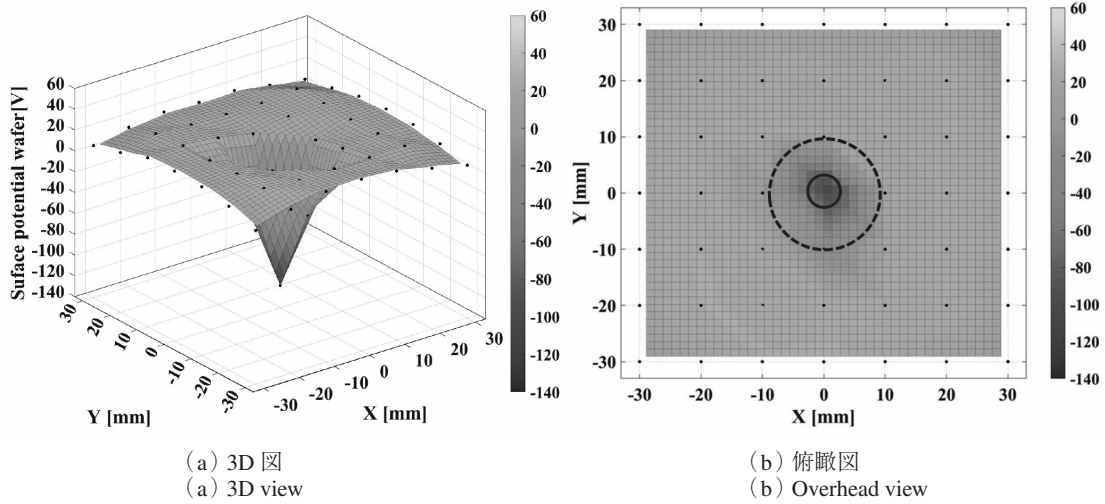


図5 二流体スプレー後の表面電位（純水流量：100 mL/min，エア流量 80 NL/min，スプレー距離 30 mm）

Fig.5 Surface potential after two-stream spray. (Deionized water flow rate: 100 mL/min, air flow rate: 80 NL/min and spray distance: 30 mm)

出された H^+ は式(3)のように H_3O^+ として水中に存在し、表面電位および帯電挙動に影響を及ぼす^{14,15)}。



特に、二流体スプレーの液滴の衝突が高速で起きる場合、衝突エネルギーやせん断応力により表面反応が促進され、より多くの Si-OH 基が脱プロトン化することで、ウェハ表面は強く負に帯電すると考えられる。領域 A ではこの衝突帯電が顕著であり、中心部の表面電位 V_{center} は -120 V となった。SiO₂ 膜厚 1000 Å の場合、SiO₂ 膜の単位面積当たりの静電容量 C は式(4)で表される。

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{d} = 35 \text{ mF/m}^2 \quad (4)$$

ここで、 ϵ_0 は真空中の誘電率 8.85×10^{-12} F/m、 ϵ_{ox} は SiO₂ 膜の比誘電率 3.9、d は SiO₂ 膜の膜厚である。SiO₂/Si ウェハの Si 部の抵抗率 (1 から 100 Ω・cm) と銅板の抵抗率 (1.7 μΩ・cm) は、SiO₂ 膜の比抵抗率 (10^{16} Ω・cm) に比べて十分に小さいため、測定した表面電位は SiO₂ 膜のみにかかっているとみなせる。このとき、領域 A の表面電荷密度 $\sigma_{area A}$ は式(5)で求められる。

$$\sigma_{area A} = C \cdot V_{center} = -0.42 \text{ mC/m}^2 \quad (5)$$

この値は、大気中の絶縁破壊電圧 (3 MV/m) に対応する表面電荷密度 (約 27 μC/m²) と比較して極めて大きい。これは、SiO₂ 膜厚が 1000 Å と薄いことに加え、SiO₂ の比誘電率が大気の約 4 倍であることに起因するためである。また、SiO₂ 膜はキャパシタのように振る舞い、膜の裏面側には逆極性の電荷が誘導される。この結果、SiO₂ 膜内部には電界が生じ、表面側の電界が緩和されるため、見かけ上、大気中の絶縁破壊電界から求められる値よりも高い表面電

荷密度が形成されたと考えられる。さらに、SiO₂ 膜裏面側に誘導された逆極性電荷は、SiO₂ と Si 界面において膜中の電荷が作用し、電気二重層を形成すると考えられる。この電気二重層により、SiO₂ 膜表面に存在する電荷は内部で部分的に中和され、外部に現れる電界が緩和されるため、見かけ上、大気中の絶縁破壊電界に対応する値を超える表面電荷密度が存在し得たと考えられる。

以上より、二流体スプレーによる飛行液滴の衝突により、SiO₂ ウェハ表面中心部（領域 A）で衝突帯電が生じ、-0.42 mC/m² の負電荷が吸着する。一方、生成された正極性の H^+ は式(3)のように H_3O^+ としてウェハ回転に伴い外周へ移動し、ウェハの外周部で正電荷が吸着する。その結果、ウェハ表面はすり鉢形状の電荷分布を示すと考えられる。

4.2 純水液滴速度と表面電位の関係

次に SiO₂ ウェハ上の領域 B における純水挙動を高速ビデオカメラで撮影し、流体の流動挙動と帯電現象の因果関係を検討した。図 6 に高速ビデオカメラで撮影したウェハ表面画像の一例を示す。各画像コマは 5 フレーム (1.67 m/s) 間隔の変化を示しており、SiO₂/Si ウェハは時計回りに回転している。薄い液膜は遠心力により、ウェハ回転方向と同一方向に移動する様子が確認された。この撮影画像を解析し、SiO₂/Si ウェハ中心から 20 mm 位置における遠心流速度を算出した。

図 7 は、この解析結果に基づき、ウェハ中心から 20 mm 位置でのエア流量と純水の遠心流速の関係を示したものである。エア流量が 50 から 100 NL/min の範囲で、液滴の遠心流速度は約 1.0 から 1.6 m/s へ直線的に上昇し（決定係数 $R^2 \approx 0.98$ ）、エア流量の増加に伴って流速が増加することが分かった。

図 8 は、液滴の遠心流速度に対する洗浄後の SiO₂/Si ウ

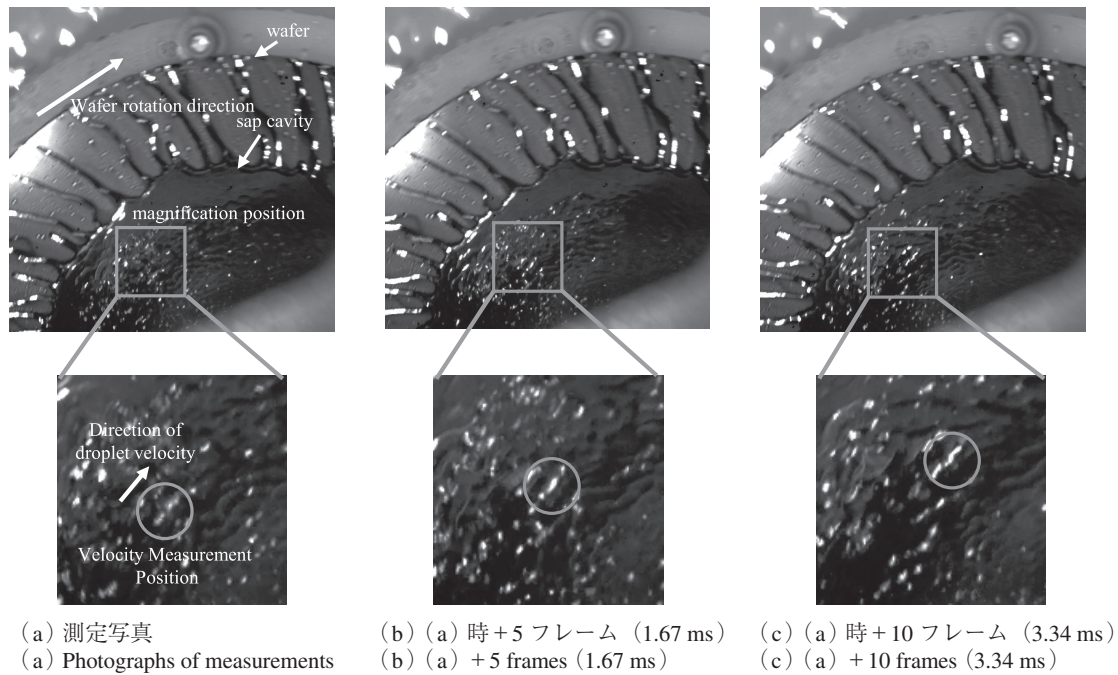


図6 高速度ビデオで得られた像
Fig.6 Images obtained with high-speed video.

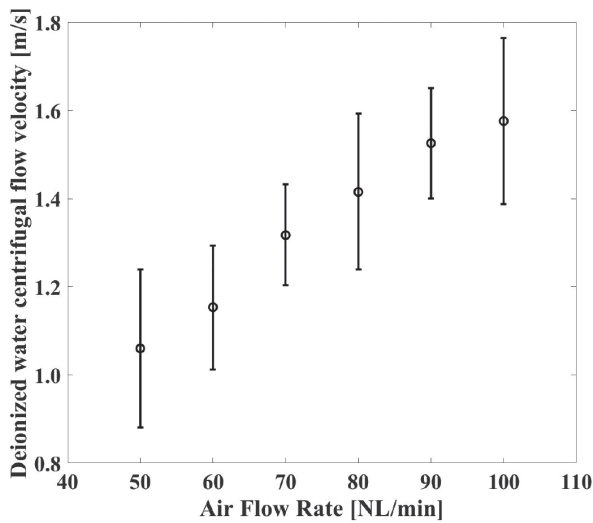


図7 エア流量の変化に対するウェハ中心から 20 mm の位置における液滴遠心流速度
Fig.7 Droplet centrifugal flow velocity at 20 mm from wafer center for varying air flow rate.

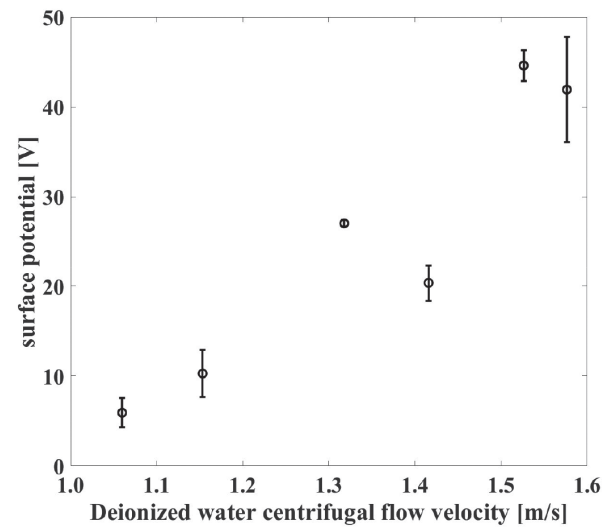


図8 ウェハ中心から 20 mm の位置における遠心流速度に対する表面電位
Fig.8 Surface potential versus centrifugal flow velocity at 20 mm from wafer center.

エハ表面電位を示している。表面電位は指数関数的に上昇し、5 から 45 V の範囲で変化した。ここで、中心から 20 mm 位置（領域 B の外周）における遠心流速度と SiO₂/Si ウェハ表面電位の関係を比較した。さらに、領域 B の表面電荷密度を評価した。この領域 B における平均表面電位 $V_{(10-30)}$ は式(6)で表される。

$$V_{(10-30)} = \frac{1}{S} \int_{x=10}^{30} \int_{y=10}^{30} f_{(10-30)} dx dy \quad (6)$$

ここで S は領域 B の面積、 $f_{(10-30)}$ は領域 B 内各点の表面電位である。式(5)を用いることで、領域 B の表面電位密度 $\sigma_{(10-30)}$ は式(7)で表される。

$$\sigma_{(10-30)} = C \cdot V_{(10-30)} \quad (7)$$

各エア流量に対する $V_{(10-30)}$ および $\sigma_{(10-30)}$ の値を表 1 に示す。表 1 より、エア流量および純水速度の増加に伴って表面電荷密度が増加する傾向が確認された。この結果は、純水と SiO₂/Si ウェハとの摩擦によって帯電が生じ、摩擦強度

表1 エア流量に対する表面電荷密度
Table 1 Surface charge density versus air flow rate.

Air Flow Rate [NL/min]	$V_{(10-30)}$ [V]	σ [mC/m ²]
50	0.716	+0.2471
60	1.413	+0.4847
70	3.078	+1.0624
80	2.927	+1.0103
90	5.789	+1.9981
100	5.609	+1.9359

が強いほどウェハ表面により多くの正電荷が蓄積されることを示唆している。また、式(2)より、エア流量 80 NL/min における領域 A の表面電荷密度は -0.42 mC/m^2 であり、これは液滴衝突による帯電に起因するためと考えている。一方、同条件下の領域 B では、正の電荷密度 $+1.01 \text{ mC/m}^2$ が得られた。この正電荷は、式(3)で示したように生成した H_3O^+ が外周方向へ移動・蓄積された結果であると考えられる。同一スプレー条件下で正負の電荷極性が異なることから、帯電機構は液滴衝突やスピニアウトなどの物理要因に加え、表面での化学要因が複合的に関与していることが示唆される。

5. 結論

本研究では、純水を用いた二流体スプレー洗浄中における SiO₂/Si ウェハ表面の帯電挙動を実験的に検討した。スプレー前後の表面電位測定の結果、ノズル直下のウェハ中心部で顕著な負帯電が確認され、これは液滴衝突時の衝突帯電および Si-OH 基の脱プロトン化反応に起因すると考えられる。一方、ウェハ外周部では正の電位が観測され、生成した H_3O^+ イオンが遠心流により外側へ輸送・蓄積された結果であると推察された。また、高速度カメラによる解析から、液滴の遠心流速の増加に伴い表面電位および表面電荷密度が指数関数的に増加することが確認された。

以上の結果から、二流体スプレー洗浄における帯電現象は、液滴衝突に伴う摩擦やせん断応力の物理的要因と、化学的要因（Si-OH 基の脱プロトン化による電荷分離）が複合的に関与していることが明らかとなった。

6. 謝辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金（23K03627）および愛知工業大学プロジェクト共同研究の助成を受けた。また、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、ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社にご支援いただいた。

参考文献

- 1) 服部 毅：先端半導体洗浄技術の課題と展望。表面技術, **59** [8] (2008) 526
- 2) 浅野和俊：純水・超純水の噴霧・接触・流動帯電とその制御。静電気学会論文 D, **108** [4] (1988) 362
- 3) A. Lallart, A. Cartellier, P. Garnier, E. Charlaix and E. Lorenceau: The fluid mechanics of spray cleaning: when the stress amplification at the contact lines of impacting droplets nano-scrap particles. J. Fluid Mech., **1000** (2024) A31
- 4) M. Sato, K. Sotoku, K. Yamaguchi, T. Tanaka, M. Kobayashi and S. Nadahara: Analysis on Threshold Energy of Particle Removal in Spray Cleaning Technology. ECS Trans., **41** [5] (2011) 75
- 5) Y. Hagimoto, H. Iwamoto, Y. Honbe, T. Fukunaga and H. Abe: Defects of Silicon Substrates Caused by Electro-Static Discharge in Single Wafer Cleaning Process. Solid State Phenom., **145-146** (2009) 185
- 6) Y. Seike, K. Miyachi, T. Shibata, Y. Kobayashi, S. Kurokawa and T. Doi: Silicon Wafer Cleaning Using New Liquid Aerosol with Controlled Droplet Velocity and Size by Rotary Atomizer Method. Jpn. J. Appl. Phys., **49** [6] (2010) 066701
- 7) Y. Seike, H. Suzuki, Y. Ichino and T. Mori: ESD Prevention Technology for Two-Fluid Pure Water Spray Cleaning with Controlled Electrostatic Charge. Solid State Phenom., **346** (2023) 244
- 8) 真田俊之、渡部正夫、関 映子、林田充司：ジェット洗浄技術の最前線 水蒸気と水の混合噴流による洗浄技術。砥粒加工学会誌, **55** [11] (2011) 640
- 9) 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** [3] (1997) 317
- 10) 宮地計二、黒河周平、清家善之、山本浩之、小林義典、土肥俊郎：スプレー式洗浄の粒子解析と洗浄力に関する考察—二流体スプレーと高圧マイクロジェットの洗浄力比較—。精密工学会誌, **75** [4] (2009) 536
- 11) 鈴木洋陽、森 竜雄、一野祐亮、清家善之：誘導帯電による純水スプレー時に発生する静電気の制御。静電気学会誌, **47** [3] (2023) 108
- 12) Y. Seike, K. Ito, Y. Ichino, N. Taoka and T. Mori: Correlation between Flying Droplet Characteristics and Surface Potential of SiO₂ Wafers during Two-Fluid Spray Cleaning. UCPSS abstract (2025)
- 13) L.T. Zhuravlev: The surface chemistry of amorphous silica. Colloids and Surface, Colloids and Surface. A, **173** [1-3] (2000) 1
- 14) S. Lin, L. Xu, A. C. Wang and Z. L. Wang: Quantifying electron-transfer in liquid-solid contact electrification and the formation of electric double-layer. Nat. Commun., **11** [1] (2020) 399
- 15) T. S. Mahadevan and S. H. Garofalini: Dissociative Chemisorption of Water onto Silica Surfaces and Formation of Hydronium Ions. J. Phys. Chem. C, **112** [5] (2008) 1507