

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月16日現在

機関番号：10101  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22360073  
 研究課題名（和文）単一液滴の抵抗低減に及ぼす周囲蒸気凝縮効果の考究による革新的洗浄法素過程の解明  
 研究課題名（英文）Study of elementary process of novel cleaning method by investigation of surrounding condensable vapor effect on single droplet drag reduction  
 研究代表者  
 渡部 正夫（WATANABE MASAO）  
 北海道大学・大学院工学研究院・教授  
 研究者番号：30274484

研究成果の概要（和文）：半導体デバイス製造工程における洗浄工程において、二流体ジェット洗浄と呼ばれる、高速な気流に液体を混合し、微細液滴を高速で衝突させ表面を洗浄する技術が多く利用されている。本研究課題では、この洗浄技術の素過程である液滴衝突現象に着目し、固体表面への衝突過程を観察した。特に表面張力、固体表面粗さ、および周囲圧力に着目し、周囲圧力が低下すると、低表面張力液体/粗い固体表面における液滴衝突においても、衝突後の液滴の飛散が抑えられることを確認した。

研究成果の概要（英文）：In the cleaning processes of manufacturing semiconductor devices, two-fluid spray cleaning technique is widely used. In this study, we focus our attention to the elementary process of this cleaning technique, i.e. a single droplet impact on a solid surface. We experimentally observe impact of single droplet on a rigid solid surface. Especially we focus on the effects of surfaces tension, surface roughness and surrounding pressure. Decrease of the surrounding gas pressure makes droplets always create lamella even in the cases with low surface tension and rough surfaces

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2011年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2012年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：工学

研究費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：混相流、液滴、液滴衝突、気液界面、液膜、相変化、スプラッシュ、洗浄

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 半導体デバイス製造洗浄工程は、デバイスの微細化や使用する材料の複雑化によって、従来行われていたバッチ洗浄(大量一括洗浄)から枚葉洗浄(半導体ウェハ一枚ずつの洗浄)へと変遷してきた。その枚葉洗浄においては二流体ジェット洗浄と呼ばれる、高速な気流に液体を混合し、微細液滴を高速で衝突させ表面を洗浄する技術が多く利用されている。

(2) 研究代表者らは、気体として水蒸気を使用し、水と混合することにより、表面洗浄を行う手法を開発した。しかし、その詳細メカニズムは明らかではない。

(3) 水蒸気を用いることにより高い物理的作用が得られる理由として、研究代表者らは、水蒸気の凝縮効果が重要であると考えている。

① 液滴が対象物に衝突する際には液滴固体面間の気膜が排除されねばならず、また、この気膜により液滴は大きな抵抗を受ける。

② 気膜が凝縮性気体の場合には、対象物および液滴に凝縮することにより、排除される気膜体積が減少し、より高速のまま対象物に衝突するため大きな洗浄効果が得られる。

と仮説をたてた。また表面洗浄においては表面での液体のせん断応力が重要である。

(4) 液滴衝突後に半径方向に進展する lamella と呼ばれる液膜流れが形成される。液膜先端界面の不安定性が増大すると、進展液膜先端から微小液滴の飛散、すなわち splash の形成が観察される。lamella が対象物表面に沿って流れると強いせん断力が発生するが、splash が形成されると、液体が対象物表面に沿って流れないためせん断力が大きく減少してしまう。凝縮の効果によって splash の形成が抑制され、液膜が対象物に沿って流れることが可能となり、大きなせん断力が維持されることも、洗浄効果が得られる要因のひとつであると考えている。

(5) 一方半導体デバイス洗浄工程においては、IPA(イソプロピルアルコール)が頻繁に使用される。表面張力の小さなIPAを二流体ジェット洗浄で使用すると、水の場合と比較して表面への影響

(洗浄効果、損傷等)に大きな違いがあることが報告されている。また、半導体ウェハ表面には、液滴より遥かに小さなスケールのパターンが凹凸として存在する。この表面粗さにより液滴衝突後の液体流動は大きく変化するため、洗浄効果は固体表面粗さに大きく影響を受けると考えられる。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究課題では、①水蒸気-水混合噴流による表面洗浄手法の基礎メカニズムの仮説の検証

②上記物性値や固体表面粗さの洗浄効果に及ぼす影響を調査する、ことを目的としている。そのために、単一の液滴をアクリル平板へと衝突させその際の液滴の変形過程を観察する。

(2)特に以下の項目

①液滴の物性値、特に表面張力の変化、

②固体表面粗さ、

③液滴周囲気体圧力、

に着目し液滴衝突過程の観察を行った。

(3) 特に、lamella や splash の形成条件に及ぼすこれらパラメータの影響を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 実験方法

① 本実験では、容器内に液滴を発生させ、自由落下させることでアクリル板へと衝突させた。その際の衝突過程を高速度カメラを用いて撮影することで、液滴変形過程、すなわち lamella や splash の形成過程を観察した。lamella と splash の概念図を図1に示す。

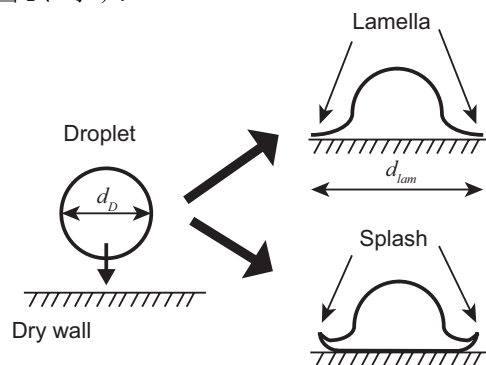


図1 lamella と splash の概念図。

② 本研究では液滴の物性値として、特に表面張力に着目した。液滴の表面張力を変化させるため、純水およびエタノール、またエタノールと水の混合物を用いた。また、表面の微細な凹凸の影響を検討するために、平滑表面を有するアクリル板に加えて、アクリル板表面をサンドペーパー処理したものを用いた。さらに、液滴周囲気体圧力を制御し、大気圧および低気体圧力の条件で実験を行った。

## (2) 実験装置

① 図2に実験装置の概要図を示す。実験容器は真空容器となっており、真空ポンプを使用することで容器内の圧力を調整することができる。

② 液滴発生のため、容器上部に注射針を設置し、ニードルバルブを調整することで液滴を発生させる。

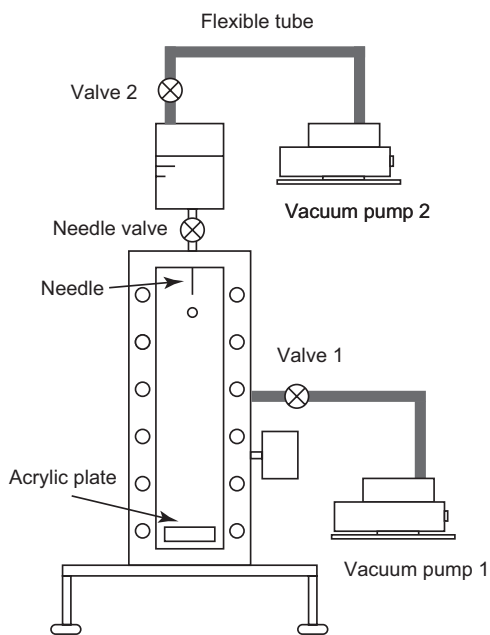


図2 実験装置

## (3) 実験条件

① 本研究では、液滴径  $d_b = 1.8\text{mm} \sim 4.0\text{mm}$  の液滴を使用した。液滴衝突速度が  $U_b = 3.2 \sim 4.2\text{m/s}$  となるように液滴落下高さを調整し、液滴衝突で重要とされる無次元数である  $We$  数 ( $We = \rho U_b^2 d_b /$

$\sigma$ ) を実機の条件と合わせた。本実験の無次元数の範囲は、 $Re$  数が ( $Re = U_b d_b / \nu, \nu$  は気体の動粘度)  $1500 \sim 8000$  程度、 $We$  数が  $300 \sim 700$  程度である。

② 液滴の衝突過程観察は、高速度ビデオカメラを用いた。使用した液滴の表面張力は表面張力計を使用し計測し。水、エタノールおよび水/エタノール混合液を使用し、それぞれ、W、Et、Et00 (例えば、20%の場合には Et20) と呼ぶ。水/エタノール混合液は、体積割合でエタノール 10%、20%、30%、50%、70%の混合比を用いた。

③ アクリル板の表面粗さを変化させるため、#120のサンドペーパー処理を行った。以後、処理をしない平滑なものを smooth surface、処理をしたものを rough surface と呼ぶ。rough surface の表面粗さは、表面粗さ計(で測定した。smooth surface はほぼ平滑で表面粗さも  $Ra = 0.02\text{mm}$  程度であるのに対し、rough surface は、 $Ra = 1.0\text{mm}$  程度であった。アクリル板と液滴の接触角は、本実験範囲の表面粗さにおいて差異は無く、いずれの場合も  $72.9^\circ$  であった。

④ 液滴周囲の圧力は、大気圧および減圧状態によって行った。減圧状態で使用した圧力  $p_s$  は、 $3.0\text{kPa}$  程度、および lamella / splash 遷移領域を調査する実験では  $30 \sim 50\text{kPa}$  の条件で行った。

## 4. 研究成果

### (1) 液滴の変形過程

① 大気圧中における、典型的な液滴の変形過程を図3に示す。図は、水の場合とエタノールの場合の衝突結果を示している。液滴が固体表面に衝突後、いずれの場合も、衝突部分が周方向へと広がる。このとき、水の場合には lamella のみが形成されている。一方エタノールの場合、液膜は壁面に沿わず lamella と splash が形成されていることが分かる。本実験範囲において、大気圧で smooth surface を用いた実験では、水の場合全ての条件において lamella のみが形成された。

② これまで、液滴がどの程度水平方向へ広がるか、 $We$  数が代表的な指標になるとされてきたが、Sikaloらは、lamella と splash の形成には表面張力および表面粗さが強く影響することを示した。彼ら

の実験結果においては、 $We = 1080$  の水液滴衝突の場合には splash が形成されないが、 $We = 300$  のエタノール液滴衝突の場合には splash が形成される。さらに表面を粗くした場合、 $We = 390$  という低い  $We$  数においても splash が形成されると報告されている。図3では、水の場合 lamella のみが形成され、表面張力の低いエタノールでは splash が形成されることが示されており、Sikaloらの結果と一致する。以下 lamella や splash の形成条件に関して、表面張力、表面粗さ、および周囲圧力の影響を調査する。

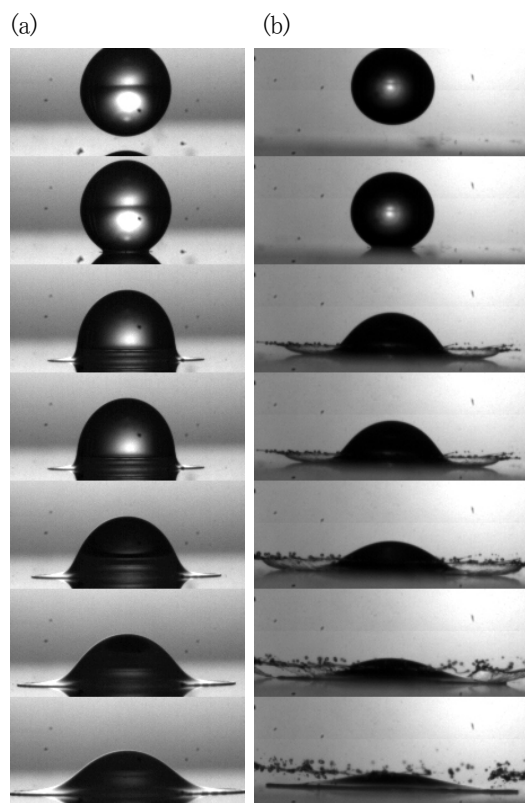


図3 液滴の変形過程(a) 水 (b) エタノール

## (2) 液体表面張力の影響

① 図4に、水とエタノールを混合させた場合の液滴衝突後の液滴変形の様子が、混合比によって異なることを示す。実験は大気圧下で行った。図4の Et10 の場合でも、lamella 先端から微小液滴が飛散しており splash の形成が認められた。さらに表面張力の減少に伴って splash の形成は顕著と

なった。なお表面張力の減少に伴い  $We$  数は増加していたが、lamella のみが形成される。以上のことから、splash 形成においては、 $We$  数という無次元数では整理できないことがわかる。

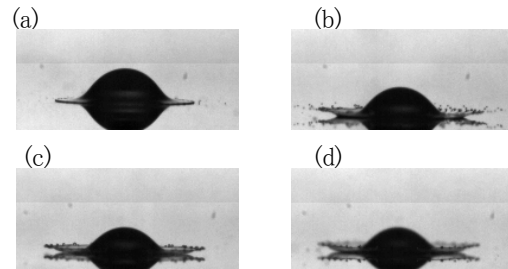


図4 表面張力の影響(a) Et10 (b) Et20 (c) Et30 (d) Et50.

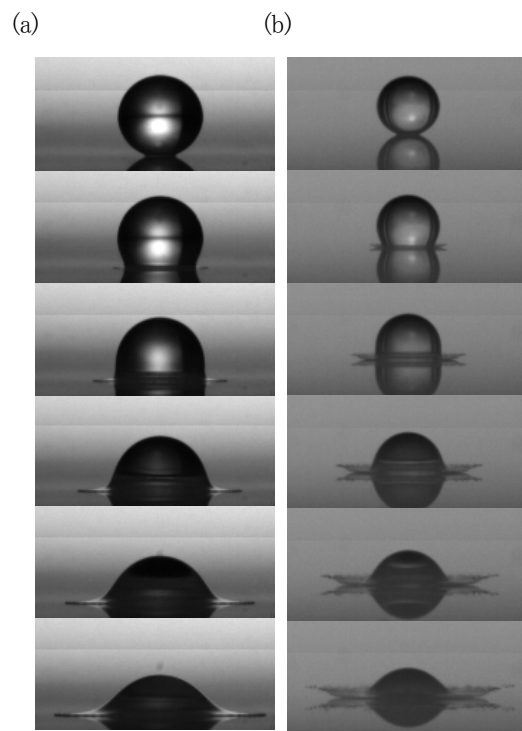


図5 表面張力の効果 (a) 水 (b) エタノール.

② そこで、水液滴とエタノール液滴を用い、落下速度と液滴径を調整し、 $We=610$  程度の条件下で表面張力が異なる場合の液滴衝突後の液滴変形の様子を観察した。結果を図5に示す。水とエタノ

ールの物性値を比較すると特に表面張力の差が顕著であるため、 $We$  数という無次元数としてではなく、表面張力の値そのものの差異が液滴衝突後の液滴変形においては、重要な役割を果たしていると予想される。

### (3) 表面粗さの影響

① 図 6 に、粗い表面に衝突した液滴の衝突後の変形過程を示す。図 6 は、水液滴を rough surface へ落下させた結果であり、 $We$  数は 561 である。図に示すように、比較的低い  $We$  数であり、高い表面張力を有する水であるにもかかわらず、splash の形成が観察された。これは、従来の報告と同じ傾向を示しており、splash 形成と表面粗さとの間に強い相関があることを示している。

② 多くの研究が、液滴衝突における表面粗さの影響を調査しているが、その理由を明確に説明できていない。液滴衝突後、液膜が広がる際には、固体壁面との間に境界層が発達する。また液滴が広がるにつれて液膜は薄くなる。さらに、液膜と周囲気体との間にはせん断力が働く。これらの要素が複合的に働き、splash が形成されることが予想される。さらに、この周囲気体の圧力の影響がこの液滴衝突後の現象に影響を及ぼすことが報告されている。

### (4) 周囲気体圧力の影響

① 液滴衝突の際の周囲気体圧力の影響を調査し、周囲圧力の減少に伴い、splash の発生が抑制されることを Xu らは報告している。一方でこの現象を再現した実験は少なく、周囲気体圧力の影響は未だ議論の最中である。

② 図 7 に周囲圧力を変更しエタノール液滴衝突後の挙動を観察した結果を示す。表面張力の低いエタノールは、 $We$  数が小さくても splash が形成される。一方圧力を 30 kPa 程度とした図 7 (a)では、splash の形成が抑制され、lamella のみが形成された。その後、圧力を 40 kPa 程度とした図 7 (b)では、lamella の先端に微細な乱れが発生し、圧力が 40 kPa 程度を超した図 7(c)や図 7(d)では、わずかであるが液滴が飛散しており、splash の初生であることがわかる。本実験においては、周囲圧力 40 kPa 程度で lamella のみの液膜流れから splash を伴っ

た lamella の液膜流れへの遷移が観察された。

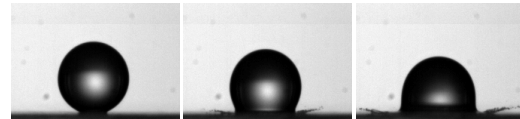


図 6 表面粗さの効果.

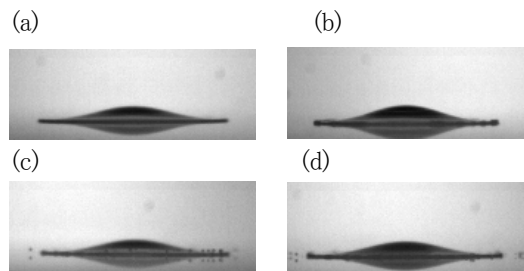


図 7 周囲圧力の効果(a) 30.2 kPa, (b) 39.8 kPa, (c) 42.1 kPa, (d) 50.0 kPa.

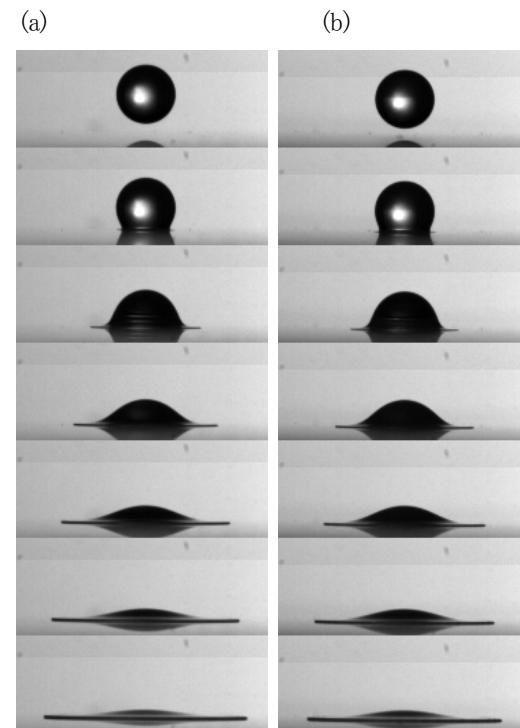


図 8 周囲圧力と表面粗さの効果(a) smooth surface, (b) rough surface.

③ 本実験により減圧下で splash の形成が抑制されることを再確認した。大気圧下では粗い固体表面は splash の形成を促進することが知られているが、減圧下において表面粗さが splash 形成に及ぼす影響は、これまでほとんど報告されていない。図 8 に減圧下(4 kPa)で smooth surface および rough surface へエタノール液滴を衝突させた結果を示す。注目すべきは図 8 (b)に示す rough surface の場合である。図に示すように、図 8(a)とほぼ同じ変形過程となり、splash の形成されやすい rough surface の場合であっても、本実験範囲内においては lamella のみが形成されることが確認された。

④ 上の結果より rough surface であっても、周囲気体圧力を減圧することで splash の形成が抑制され lamella のみが観察されることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計4件)

- ① 真田俊之, 橋本健太郎, 林田充司, 小林一道, 渡部正夫, 水蒸気と水の混合噴流による表面薄膜はく離(アルミニウム蒸着膜のはく離特性と表面温度変化の影響), 混相流, 査読有, 26(2), 2012, 172-177
- ② 櫻井泰貴, 小林一道, 藤川俊秀, 真田俊之, 渡部正夫, 固体表面に衝突する単一液滴変形過程の観察(液滴物性, 対象物表面粗さ及び周囲気体圧力の影響), 混相流, 査読有, 26(2), 2012, 164-171
- ③ Tetsuya Kanagawa, Takeru Yano, Junya Kawahara, Kazumichi Kobayashi, Masao Watanabe, Shigeo Fujikawa, Derivation of Nonlinear Wave Equations for Ultrasound Beam in Nonuniform Bubbly Liquids, *AIP Conference Proceedings*, 査読有, 1474, 2012, 143-146
- ④ 真田俊之, 渡部正夫, 関映子, 林田充司, 水蒸気と水の混合噴流による洗浄技術, 砥粒加工学会誌, 査読有, 55(11), 2011, 640-643

### [学会発表](計7件)

- ① 田村俊幸, 川原潤也, 小林一道, 渡部正夫, 洗浄用ノズル内の高速液滴噴霧流の数値解

析, 北海道支部講演会, 北見工業高等専門学校, 北見 (2012年10月20日)

- ② K. Kobayashi, R. Uemura, M. Watanabe, T. Sanada, A. Hayashida, Droplet Impact as an Elementary Process of Physical Cleaning, 9th International Conference on Flow Dynamics, Hotel Metropolitan Sendai, Sendai (2012年9月21日)
- ③ 植村亮一, 小林一道, 藤川俊秀, 真田俊之, 渡部正夫, 固体表面に高速衝突する液滴におけるスプラッシュの観察, 日本混相流学会年会講演会, 東京大学柏キャンパス, 東京 (2012年8月10日)
- ④ T. Fujikawa, Y. Tatekura, K. Kobayashi, T. Sanada, A. Hayashida, M. Watanabe, High-Speed Droplet Impact as an Elementary Process of Physical Cleaning, 220th ECS Meeting, Boston Convention and Exhibition Center, Boston, USA (2011年10月10日)
- ⑤ T. Sanada, H. Hashimoto, A. Hayashida, M. Watanabe, Observation of Removal Process of Thin Metal Film on Glass Surface by Steam-Water Mixed Spray; Application to Au Film Removal in LED Manufacturing, 220th ECS Meeting, Boston Convention and Exhibition Center, Boston, USA (2011年10月10日)
- ⑥ 立藏祐樹, 小林一道, 渡部正夫, 高速液滴の衝突時に発生する最大圧力に関する数値計算, 日本混相流学会年会講演会, 京都工芸繊維大学, 京都 (2011年8月6日)
- ⑦ 櫻井泰貴, 藤川俊秀, 渡部正夫, 真田俊之, 小林一道, 藤川重雄, 固体表面に衝突する単一液滴の変形挙動の観察, 日本混相流学会年会講演会, 京都工芸繊維大学, 京都 (2011年8月6日)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡部 正夫 (WATANABE MASAO)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 30274484

### (2) 研究分担者

真田 俊之 (SANADA TOSHIYUKI)  
静岡大学・工学部・准教授  
研究者番号: 50403978  
小林 一道 (KOBAYASHI KAZUMICHI)  
北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 80453140  
矢口 久雄 (YAGUCHI HISAO)  
群馬工業高等専門学校・機械工学科・助教  
研究者番号: 205685