

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：55502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420329

研究課題名(和文) ディープサブミクロン対応の付着微粒子静電清浄化システムの開発

研究課題名(英文) Removal of fine particles adhering to the surface of components using dielectric film

研究代表者

高橋 主人 (Takahashi, Kazue)

大島商船高等専門学校・その他部局等・客員教授

研究者番号：80517095

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに $2\mu\text{m}$ 以上の微粒子を静電気力を利用してフィルムに付着させて除去してきた。微粒子の除去過程を分析した結果、フィルムを微粒子に接触させることが本質的に重要であり、フィルムを試料に押し付ける手段は静電気力によらないことを明らかにした。さらに、 $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ の微粒子を除去するため、フィルム押圧手段として、大気圧及び加圧空気を利用する装置を試作した。ポリエチレン(PE)とポリウレタンゴム(PU)で除去試験を実施した結果、PEではフィルムの押付力 $2.5$ 気圧以上、PUでは $0.5$ 気圧で微粒子除去率 $80\%$ を得ることができた。また、PUにより $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子も除去することができた。

研究成果の概要(英文)：Removal of fine particles adhering to the surface of components is a key process for the semiconductor industry. Fine spherical glass particles on a Si substrate were removed using the adhesive force between them and a polyethylene (PE) film or polyurethane (PU) rubber sheet. The PE film or PU rubber sheet was placed on the Si substrate on which spherical glass particles with a diameter of  $0.3\sim 1.5$  micrometer were adhered. The film/sheet was pressed onto the Si substrate using electrostatic force or pressurized air. When the force between the film/sheet and the particles became larger than that between the Si substrate and the particles, the particles were removed from the substrate along with the film/sheet. A repetition of this process led to the removal of all the glass spheres. More than  $80\%$  of the particles were removed in the first removal step when the pressure was  $0.1$  MPa and more than  $0.25$  MPa in the case of the PU rubber sheet and PE film, respectively.

研究分野：工学

キーワード：微粒子除去 異物低減 ドライ洗浄 ファン・デル・ワールスカ 高分子フィルム

1. 研究開始当初の背景

(1) 半導体や液晶、医薬品などの製造においては、微細な異物を除去することが必須である。許容される異物のサイズは、半導体製造ではすでに  $0.1\mu\text{m}$  を切っている。このような状況のもと、平成 23~25 年度にかけて「ディープサブミクロン対応の付着微粒子静電気除去技術の基礎開発」(基盤研究(C))を実施し、 $2\mu\text{m}$  以上の微粒子を静電気力の利用により除去することができた[1][2]。本研究では、さらに微細な粒子の除去を図るとともに、微粒子除去装置の試作を行うことにした。

(2) 本研究における微粒子除去方法は、微粒子が付着した試料の上に誘電体フィルムを置き、その上に電極を載置する。試料と電極間に高電圧を印加すると、微粒子とフィルムは静電気力で押し付けられて接触する。次に高電圧を切断してフィルムを剥がすと、微粒子がフィルムに付着して除去される。以上が基本的な操作手順である。この微粒子除去方法で重要な点は、フィルムと微粒子が接触することであり、これまでの研究により接触した微粒子のみが除去されることを明らかにしてきた。この方法をさらに微細な粒子( $0.1\mu\text{m}$  以下のディープサブミクロン領域)まで広げることが研究目的の一つである。

2. 研究の目的

静電気力による微粒子除去方法が、 $1\mu\text{m}$  以下の微粒子サイズにも適用できることの確認と、 $0.1\mu\text{m}$  領域での微粒子除去技術を確認することを研究目的とする。また、実用的な微粒子除去装置を試作し、静電浄化システムを開発することも研究目的とする。

3. 研究の方法

(1) 微粒子除去装置

静電気力を利用した微粒子除去装置は、試料・フィルム・電極からなり、試料と電極に高電圧が印加される構成である。高電圧が印加された状態では、試料上の微粒子(ガラス球)とフィルムは誘電分極により引き合う。この静電気力が高電圧を切断した後も作用すると思えたが、誘電分極の緩和時間は非常に短いため、静電気力は期待できないことがわかった。すなわち、微粒子とフィルムは、互いに接触した際のファン・デル・ワールス力(vdW力)や水素結合などの化学的な力で引き合っているために、微粒子がフィルムに付着して除去されたと考えられた。そこで、微粒子とフィルムをさらに接触させることができれば、 $0.1\mu\text{m}$  領域の微粒子

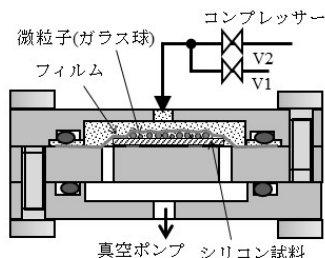


図1. 加圧式微粒子除去装置

除去も可能性が出てくると考え、フィルムを加圧する図1の装置を試作した。試料の上にフィルムを被せ、フィルムの下側から真空排気する。バルブ V1 が開いている場合は、 $0.1\text{MPa}$  でフィルムを試料に押し付ける。フィルムの外周部は Oリングでシールされており、バルブ V1 を閉じてコンプレッサーからの加圧空気を加えると、フィルムを  $0.1\text{MPa}$  以上の力で押し付けることができる。本装置では、 $0.1\sim 0.3\text{MPa}$  まで負荷できる。このほかに、家庭用の真空パック器もフィルムを試料に押し付ける手段として使用した。この場合の押付力は  $0.05\text{MPa}$  である。

(2) 試料

試料はシリコンウエハ約  $15\text{mm}$  角である。微粒子は、粒子径  $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$  の熔融シリカ( $\text{SiO}_2$ 、日本粉体工業技術協会製サブミクロン領域試験用粒子 STP0.3-1.5)を用いた。

試料の表面に微粒子を分散させて付着させるため、細管式の分散器(図2)を試作した。試料室の微粒子は高圧窒素で細管に搬送される。細管(ビニルチューブ)内で微粒子同士が衝突して分散し、フードから噴き出す。フード内で衝突板によってさらに分散され、下端の試料に付着する。試料には  $5\text{kV}$  の高電圧が印加されており、微粒子は効率よく試料上に付着する。

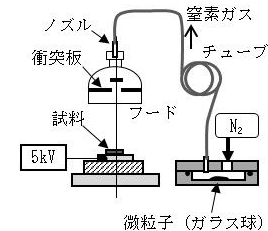


図2. 微粒子分散器

(3) フィルムの選定

微粒子付着用のフィルムは、微粒子との付着力が大きい方が望ましいと思われる。そこで、フィルムとシリコン(Si)との付着力を測定し、除去用フィルムを選定した。付着力の測定は自作の引張試験機を使用した。試験結果を図3に示す。評価したフィルムは、低密度ポリエチレン

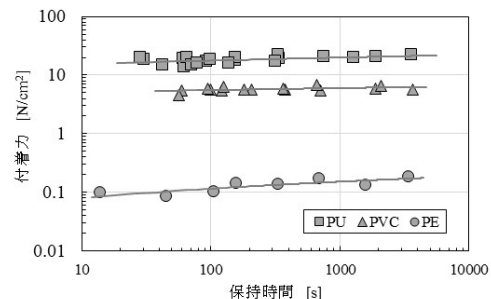


図3. Siとフィルムの付着力測定結果

(PE, 厚さ  $0.03\text{mm}$ ), 軟質ポリ塩化ビニル(PVC, 厚さ  $0.1\text{mm}$ ), 導電性ポリウレタンゴム(PU, 厚さ  $1\text{mm}$ )である。図の横軸は、付着力を測定する前に Si とフィルムに重りを載せて静荷重を負荷した保持時間である。PE, PVC, PU に対する静荷重は、それぞれ  $3.2, 3.1, 2.6\text{N/cm}^2$  である。保持時間が長くなるにつれ、

付着力が増加する傾向にある。実際の微粒子除去試験は、60秒間の負荷で実施した。保持時間60秒での付着力を比較すると、PEで0.1 N/cm<sup>2</sup>、PVCで5 N/cm<sup>2</sup>、PUで15 N/cm<sup>2</sup>である。PEに比較してPVCおよびPUの付着力が非常に大きい。Siとフィルム間の付着力は、vdW力が主と考えられるが、vdW力を支配する材料定数のHamaker係数は、高分子材料ではおよそ5×10<sup>-20</sup>Jであり、PE、PVC、PU間で大きく異なることは考えられない。以上の点を考慮すると、PVCやPUではvdW力以外に水素結合などの化学的な付着力が大きく作用していると思われる。

以上の結果より、PEよりPVCやPUが除去用フィルムとして望ましいと考えられるが、PVCは表面が清浄なフィルムを入手することが困難であったため、PEとPUを除去用フィルムに選定した。両者の付着力は大きく異なるが、除去特性に付着力が及ぼす影響も評価することにした。

#### (4) 除去試験結果

試料に付着している微粒子は、除去試験の前後にマイクロスコブにより倍率2000倍で計数した。できるだけ同じ個所を観察できるように、試料表面に直径0.5mm高さ1μmの円形凸部を形成し、その中で微粒子を計測した。1条件当たりの観察面積は0.173mm<sup>2</sup>である。

PEおよびPUによる微粒子除去試験結果を図4-a、図4-bに示す。

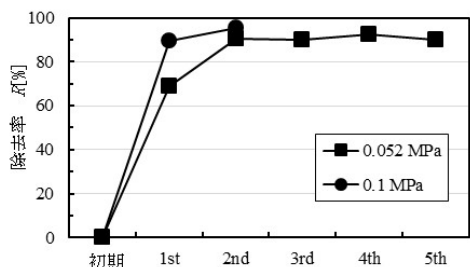
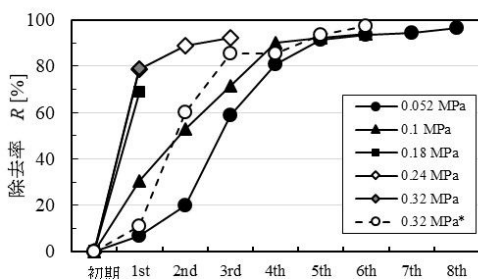


図4-b PUによる微粒子除去試験結果

図の縦軸の除去率  $R$  [%] は、次式による。

$$R = (N_0 - N_i) / N_0 \times 100 \%$$

ここで、 $N_0$  は初期異物数、 $N_i$  は除去操作を  $i$  回実施した後の異物数である。

PEでフィルムの押付力0.052MPaと試料表面に凝集部を含んでいた場合の0.32MPa\*は1回目の除去率が低い。2~3回目以降で除去率が上昇し、数回後は90%付近で飽和する。一

方、PUの場合は1回目から除去率が高く、0.1MPaでは90%を示した。除去後のPUフィルムを観察したところ、凝集したままで微粒子が除去されていた。PEでは凝集部があると除去されにくい、PUでは凝集部があっても除去されており、PUの方が除去特性に優れていることがわかった。これは、図3の付着力の結果とも一致する。

また、試料へのフィルムの押付手段は静電気力によらないことも確認できた。

除去特性に及ぼす押付力の影響を調べるため、図4-a、図4-bの1回目の除去率を押付力の関係として図5に示す。

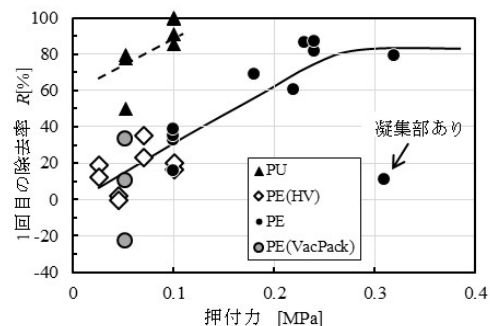


図5. 押付力による1回目の除去率の推移

図5には静電気力によって除去した場合のデータPE(HV)と、真空パック器を用いた場合のデータPE(VacPack)を追記した。PEでは0.25MPa以上の押付力で80%以上の除去率が得られ、PUでは0.05MPaでも80%近い除去率が得られた。PEで0.2MPa以下は、データのばらつきは大きい、押付力に比例して除去率が向上している。また、フィルムの押付手段による除去率の差は認められない。

#### (5) 試験結果の考察

PEとPUによる微粒子除去のメカニズムを検討するため、試料・微粒子・フィルム間のvdW力の大小を比較してみる。平面上の微粒子に作用するvdW力をDahnekaの式[3]で表し、試料(Si)と微粒子(SiO<sub>2</sub>)間のvdW力を $F_{12}$ 、微粒子とフィルム(PE)間のvdW力を $F_{23}$ 、微粒子とフィルム(PU)間のvdW力を $F_{24}$ とする。微粒子が除去されるためには、 $F_{23} > F_{12}$ 、 $F_{24} > F_{12}$ でなければならない。それぞれの比を $K = F_{23}/F_{12}$ 、 $K = F_{24}/F_{12}$ とし、微粒子径による $K$ の推移を図6に示す。

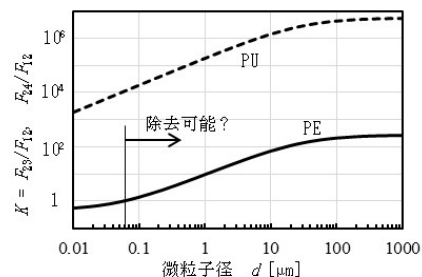


図6. 除去可能な微粒子サイズ

$k > 1$  で微粒子が除去されると考えると、PE では  $0.06 \mu\text{m}$  以上が除去される。PU では  $0.01 \mu\text{m}$  以下でも  $k > 1$  である。微粒子と PU の弾性係数が  $10^5$  倍も異なり、そのような状況で Dahneka の式が成立するか疑問であるが、PU の方が PE より除去特性が優れていることは図 6 から示された。

図 6 の状況を微粒子除去時の粒径頻度分布から考察してみる。PE の押付力  $0.052\text{MPa}$  と PU の押付力  $0.1\text{MPa}$  の頻度分布を図 7-a、図 7-b に示す。

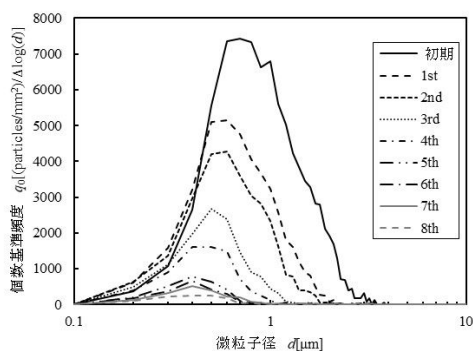


図7-a PEによる微粒子除去における頻度分布

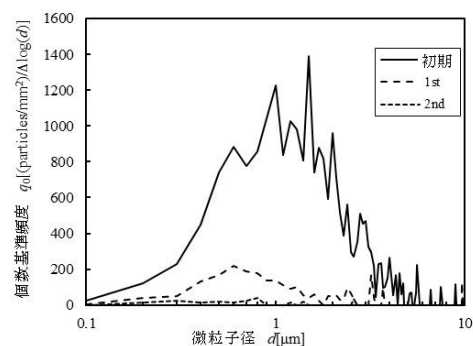


図7-b PUによる微粒子除去における頻度分布

図 7-a、-b の横軸は微粒子径(対数表示)で、縦軸は微粒子径を  $0.1 \mu\text{m}$  刻みで分割してその間に含まれる  $1\text{mm}^2$  当たりの個数密度を微粒子径の分割幅(対数目盛)で割った個数基準頻度である。図 7-a の PE では、大きな粒子が次第に除去され、小さな粒子は除去されにくい様相が見て取れ、図 6 に示した vdW 力の粒径依存性による除去のされ方を示している。一方の図 7-b の PU では、 $0.1 \mu\text{m}$  以上の粒子が一様に除去されている。これは、vdW 力によって除去されたというよりも、図 3 で示した大きな付着力によって除去されたものと考えられる。

いずれにしても、PU を用いることによって、 $0.1 \mu\text{m}$  付近までの微粒子除去が示され、図 7-b によれば  $0.1 \mu\text{m}$  以下の微粒子除去も十分期待できることがわかった。

#### 4. 研究成果

試料にフィルムを押し付ける手段として空気圧を利用した加圧式の装置を試作し、サブミクロン領域の微粒子を用いた除去試験

を実施し、以下の結果を得た。

- (1) 微粒子の除去は、フィルムと微粒子との接触が重要であり、フィルムの押付手段に依存しない。
- (2)  $0.3 \mu\text{m}$  以上の微粒子は、PE あるいは PU で除去可能である。
- (3) 除去特性は PE より PU が優れている。これは PU の付着力が大きいことによる。
- (4) PU を用いることで、ディープサブミクロンの微粒子 ( $0.1 \mu\text{m}$  以下) も除去できることが確認できた。

#### <引用文献>

高橋主人, 静電吸着によるシリコン表面上の微粒子除去, J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 56, 2013, 273-276

高橋主人, 静電吸着によるシリコン表面上の微粒子除去における微粒子サイズの影響, J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 57, 2014, 140-143

G. Dahneke, The influence of flattening on the adhesion of particles, J. Colloid Interface Sci., Vol. 40, 1972, 1-13

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) 高橋主人: 高分子フィルムの付着力を利用したシリコン表面上の微粒子除去, 粉体工学会誌, 査読有, 平成 29 年 9 月号, 投稿中

〔学会発表〕(計 4 件)

- (1) 高橋主人: 大気圧を利用した表面付着微粒子の除去, 第 56 回真空に関する連合講演会, 平成 27 年 12 月 1 日~12 月 3 日, つくば国際会議場
- (2) 高橋主人: フィルムによるシリコン表面に付着した微粒子の除去に及ぼす押付力の影響, 第 54 回粉体に関する研究討論会, 平成 28 年 9 月 12~14 日, 登別温泉
- (3) 高橋主人: 高速気流により分散した微粒子の平板試料への付着特性, 第 54 回粉体に関する研究討論会, 平成 28 年 9 月 12~14 日, 登別温泉
- (4) 高橋主人: 家庭用真空パック器を用いたシリコン表面付着微粒子の除去, 第 57 回真空に関する連合講演会, 平成 28 年 11 月 29 日~12 月 1 日, 名古屋国際会議場

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋主人 (TAKAHASHI, Kazue)

大島商船高等専門学校, 客員教授

研究者番号: 80517095

(2) 研究分担者

古瀬宗雄 ( FURUSE, Muneo )  
大島商船高等専門学校・電子機械工学科・  
教授  
研究者番号： 50633228

中村翼 ( NAKAMURA, Tsubasa )  
大島商船高等専門学校・電子機械工学科・  
准教授  
研究者番号： 10390501