液滴列の衝突による微細孔への液体侵入*

Liquid Infiltration into a Closed-End Hole by the Impingement of a Droplet Train

山口 えり**
YAMAGUCHI Eri

真田 俊之***
SANADA Toshiyuki

Abstract Liquid infiltration is an important process for cleaning inside small size holes. However, it is difficult to infiltrate liquid into closed end holes having small diameter. Because the surface tension prevents the deformation of gas-liquid interface for entering the liquid. In this study, we observed the liquid infiltration process into a closed end hole by applying external pressure under two ways, i.e. gradual pressurization with a hand pump and impingement of a droplet train. As a result, it is found that the amount of dissolved air into liquid by applying pressure is small, and it has small effect for the liquid infiltration. In addition, it is also found that the high liquid infiltration rate can be achieved by applying a droplet train impact. The trapped bubbles inside the holes were ejected by repetition of droplet impingement. On the other hand, such the high liquid infiltration was not observed by the liquid column impact. Possible mechanisms of liquid infiltration by a droplet train impingement are discussed.

Keywords: Liquid infiltration, Closed end holes, Droplet train, Liquid column

1. 緒言

様々な新規材料が導入される半導体製造工程では、その複合汚染を避けるためウェハを一枚ずつ洗浄する枚様式洗浄が一般的となった[1]。その洗浄は一般的にウェット状態で行われる。表面での付着不純物は、大気中では液体中と比べて大きなハマカー定数[2]を持ち、さらに毛管凝縮の影響により高い付着力となるためである[3]。一方で枚葉式では、限られた時間での洗浄が必要となり、洗浄液の化学的作用のみならず、液滴衝突やブラシなどの物理的作用が併用される[1, 4]。半導体デバイス製造等の微細で複雑な構造を有する表面での洗浄工程は、まず液体（洗浄液）をその構造内へと浸漬させ、洗浄を行い、その後液体をアルコールへ置換し、最後に液体を乾燥させる。ところが、これらの工程は経験的に行われており、その過程についての知見は限られている[5-7]。

先端が封じられた微細孔への液体侵入は、直径

が十分に大きい孔の場合には、孔の一部で液体が侵入し他方で気体が上昇するため、孔を容易に液体で満たすことができる。しかし、孔の直径がキャピラリー長程度まで小さくなると、液体の侵入は表面張力によって阻まれる[8]。先端が開いた管の場合、表面張力が液体侵入のための駆動力となる。一方で、先端が封じられている場合には、管内部の気体の圧力による力が液体侵入を妨げる向きに働くため、これに対抗するための外部圧力が必要となる[9]。

本研究では、先端が封じられた孔を有するプレートへの液体侵入について調査する。まず液体で満たした容器内で段階的に圧力を印加し、圧力による液体侵入を行い、細管で行われた実験[9]との比較を行う。次に、圧力の印加状態を実際の洗浄工程に近づけるため、大気中で液滴列を衝突させた場合の微細孔への液体侵入の様子を観察し、液滴列の周波数による違いや、平板衝突時について

* 2016.11.14 受付

** 静岡大学大学院総合科学技術研究科工学専攻

*** 静岡大学大学院工学領域 〒432-8561 浜松市中区城北 3-5-1

TEL: (053)478-1605 FAX: (053)478-1605 E-mail: sanada.toshiyuki@shizuoka.ac.jp

多数の報告がなされている液柱衝突[10-12]との比較検討を行う。

2. 実験方法および実験条件

2.1 液体中での圧力印加実験

液体中で圧力を印加した場合の実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。耐圧容器を液体で満たし、容器内部に固定された観察対象物への液体侵入の様子を観察した。実験系全体を、ハンドポンプ（アサダ、テストポンプ TP50B）を用いて加圧した。液体圧力は、圧力計（キーエンス、AP-13S）で測定し、レコーダー（日置電機、メモリハイコーダ 8870）で記録した。耐圧容器の上面と下面はガラス窓になっており、下面から反射板によって光路を水平方向から垂直方向へ変更した光を当て、上面から顕微鏡（Leica、Z16APO）を取り付けた高速度カメラ（ノビテック、Phantom M310）で液体侵入の様子を観察した。

液体の圧力印加方法として、加圧と減圧の操作計 3 回を約 20 分かけてゆっくりと行う場合と、約 10 秒で急激に行う場合の 2 方法で行った。どちらの場合も圧力をゲージ圧で 0 kPa から 700 kPa 程度まで変化させた。ゆっくりと加圧する場合には、100 kPa 毎に液体侵入の水位を観察した。液体として超純水（ミリポア、Direct-Q 3UV）を使用した。

観察対象物の概略図を Fig. 2 に示す。厚さ 10 mm の石英ガラス板に直径 1.0 mm の貫通孔を開け、観察のため側面を鏡面仕上げしたプレートを使用した。これをシリコンゴムシートで封じることで閉じた構造とした。孔のアスペクト比は 10 である。液体侵入の評価は、液体侵入長さ h を孔深さ h_0 で除した液体侵入率 h_w を用いて行った。また $\theta/2$ 法により測定した実験サンプルの接触角は 43 度であった。

2.2 液柱および液滴列衝突実験

大気中での液滴列および液柱の衝突実験の概略図を Fig. 3 に示す。微細管（外径 1/16 inch、内径 1.4 mm、PEEK 製）から生成された液柱および液滴列を Fig. 2 に示した観察対象物へ衝突させ、液体侵入の様子を観察した。観察対象物は x-y ステージ上に固定し、ノズル直下へトラバースさせることで、液柱および液滴列を衝突させた。液体侵入の様子はマクロレンズ（Nikon、Micro-Nikkor 105 mm f/2.8）を取り付けた高速度カメラを用い

Fig. 1 Schematic of experimental setup for gradual pressurization. Test sample was fixed in the pressure vessel that was pressurized by a hand pump. Liquid infiltration process was visualized using a high speed video camera with microscope.

Fig. 2 Test sample. Three holes that diameter was 1 mm were drilled on glass plate and silicone rubber sheet was attached to close the hole end.

て撮影した。液体はタンク内の空気を加圧することでノズルへ圧送し、ノズル手前のバルブによって流量を調節した。加圧タンクは 2 つ用意し、上流側のタンクには空気のみを、下流側のタンクには液体を入れた。これにより、コンプレッサー稼働による流量変化を緩和できる。液体は同様に超純水を使用した。

ノズルから生成される液体は、ノズルに近い部分で液柱、その後 Rayleigh-Plateau 不安定性により液滴列となる。そのため、ノズルと観察対象物との距離を変更することで液柱および液滴列の衝突を実現した。この場合の液滴列の生成周波数は 500~1250 Hz 程度であった。また、微細管先端で液滴が生成される場合[13]には、生成される液滴列の周波数が大幅に減少する。この条件を利

用して低周波数液滴列（約 4 Hz）を実現し、比較検討した。なお加圧タンク内の圧力は 0.1～0.3 MPa とした。液柱および液滴列の衝突速度はおよそ 2.5 m/s であり、低周波数の場合は 1.1 m/s であった。高周波数液滴列と液柱の場合には約 3 秒間衝突させ、液体侵入率 h_w を求めた。また低周波数液滴列の場合には約 20 分間衝突させ、衝突液滴数を揃え比較した。なお液滴列衝突時の h_w は細孔内の気体と液体の比率で評価した。

Fig. 3 Schematic of experimental setup for impingement of a droplet train and liquid column. A droplet train and liquid column were formed by changing the distance between nozzle and sample.

3. 実験結果と考察

3.1 液体中での加圧による液体侵入

まず、耐圧容器を用いて液体中でゆっくりと加圧した場合の細孔への液体侵入の様子を観察し、細管[9]との比較を行った。Fig. 4 に印加した圧力 P と h_w の関係を示す。Fig. 4(a) は 1 回目の加圧による結果を、Fig. 4(b)および(c)はそれぞれ 2 回目、3 回目の結果を示す。ここで、Fig. 4(c)において*で表された値は、3 度の加圧の後に減圧し、最終的な h_w を示しており、 $h_w = 0.20$ であった。Fig. 4 の実線は等温過程における理想気体の状態方程式から見積もった値である。Fig. 4 より、加圧回数の増加に伴い h_w がわずかに見積もり値を上回ることが分かる。これは加圧による気体の溶解を示している。しかし、700 kPa という高圧を印加しているにも関わらず、細管の場合と同様に完全な液体侵入に至らなかった。

10 秒間で瞬間的に 3 回加圧を行った実験も、細管と同様の結果で、等温過程を仮定した変化とほぼ一致し、溶解量は極僅かであったためここでは省略する。しかしこの瞬間的加圧実験において、

細管では見られなかった現象が観察されたため 3.3 節にて議論を行う。このように水中で高圧を印加する方法では、内径 1 mm、アスペクト比 10 の孔に完全な液体侵入を果たすことは困難であることが確認できた。

3.2 液柱および液滴列衝突実験

次に、大気中で液柱および液滴列を衝突させた場合の液体侵入の様子を観察し、液柱と液滴列の結果を比較した。Fig. 5(a)に液柱衝突の観察結果を、液体侵入開始時刻を $t = 0$ s とし $t = 0.5$ s から $t = 2.5$ s までを 0.5 秒間隔で示している。Fig. 5(b)に衝突終了後の結果を示す。また、同様に Fig. 6(a)に高周波数の液滴列衝突の観察結果を、Fig. 6(b)に衝突後の結果を示す。これらの図から、衝突終了後つまり、衝突圧が印加されていない状態でも衝突時と同程度の侵入率を維持していることがわかる。これより、水中での加圧実験における液体侵入は気体の圧縮によるものであったが、液柱および液滴列衝突の場合、侵入液体と同体積の気体排出によるものであることが分かる。また、衝突速度は同じであるにも関わらず、最終的な h_w は液柱に比べて液滴列の場合に極めて高い。

Fig. 5(a)、Fig. 6(a)より、液柱衝突の場合、一定時間が経過しても h_w は増加しないが、液滴列衝突の場合、時間が経つにつれて侵入率が向上することが分かる。Fig. 7 に液滴列衝突時の時間 t と液体侵入率 h_w の関係を示す。ここでは、典型的な 2 ケースについて示している。この図から、 h_w が振動しながら増加の様子が確認できる。この侵入率の振動は、細孔内に形成された気柱が膨張および収縮によって、孔内部の空気割合が変動することを示している。以上に示すように、高い h_w を得るためには、孔内部の気体の分裂による気柱（気泡）生成と、その振動による排出が必要であることが示された。

次に低周波数液滴列において 20 分間の衝突試験を行ったが、ほとんど液体は侵入せず、最終的な侵入率は $h_w = 0.08$ であった。詳細は次節にて検討を行う。

3.3 考察および予想される気体排出メカニズム

微細孔を液体で満たすためには、初期に微細孔内部に存在する気体を排出しなければならない。そこで、気泡の排出メカニズムについて考察を行う。液滴列の周波数を 1000 Hz 程度と 4 Hz の 2 つに設定して実験を行い、高周波数の場合は高い

Fig. 4 Relationship between applied pressure P and liquid infiltration rate h_w in (a) first compression, (b) second compression, (c) third compression and after the pressure release. Only the partial liquid infiltration into the hole owing to gas compression was achieved with the help of the significantly high external gas pressure. Limited amount of the gas was dissolved into the liquid.

侵入率を得たが、低周波数の場合、ほとんど液体侵入は起こらなかった。一方、低周波数の液滴列が衝突した際には、Fig. 5(b)に示すような細孔内の気液界面が、液滴衝突後に僅かに振動した。この気液界面の変位 z mm の時間変化の例を Fig. 8 に示す。完全に同一形状の液滴が衝突していないためか、この振動は衝突する液滴ごとに若干変化した。なお、 z の基準は振動していない時の気液界面の位置であり、重力方向の変位を負の値で示す。Fig. 8 より、単一液滴が衝突することによって引き起こされた気体の振動は、いずれの場合もおおよそ 15 ms 程度で減衰した。この振動は、液体が細管内で上下運動する際の粘性散逸により減衰したと考える。一方で、高周波数の液滴列は、15 ms より短い周期で次の液滴が衝突している。連続して液滴が衝突することで、気体振動が複雑な強制振動となったことが液体侵入への 1 つの重要なプロセスだと予想する。

Fig. 5 Infiltration by liquid column impact, (a) time interval is 0.5 s, (b) final liquid infiltration. Final liquid infiltration $h_w = 0.13$.

Fig. 6 Infiltration by a droplet train impingement, (a) time interval is 0.5 s, (b) final liquid infiltration. High liquid infiltration rate ($h_w = 0.87$) compared to the liquid column was achieved.

Fig. 7 Time change of h_w during a droplet train impingement. High liquid infiltration rate was achieved after several second impingement.

Fig. 8 Gas-liquid interface oscillation owing to low frequency (about 4 Hz) droplet impingement. The oscillation was damped in about 15 ms.

次に、Fig. 9 および Fig. 10 には、細孔内に液体に挟まれた気泡が生成された直後と、その気泡が排出される直前の時系列を示す。図の赤い矢印は、液滴が衝突した瞬間を表している。Fig. 9 では、気泡が下方に移動し始めるタイミングで液滴が衝突している。一方で、Fig. 10 では、気泡が上方へ移動している時に液滴が衝突する場合があり、その後気泡の上下運動の中心が上方へと移動している。本実験では液滴列の周波数を完全に制

御していないが、非周期的な液滴の衝突直後に h_w の大きな変化が観察された。非周期的な液滴の衝突は、液滴列の衝突によって振動していた気液界面を変化させ、その結果気液界面において何らかの現象が生じたと考える。例えば振動ポアズイユ流れにおいては、その Reynolds 数と Womersley 数によって壁面近傍で逆流が生じる[14]。振動する気液界面ではその Capillary 波によって液滴が形成される場合があり[15]、このような流れ場の変化によって振動する気液界面から液滴が生成されるなどの理由によって気泡が分裂した可能性がある。

液柱衝突の場合にも、気液界面の振動を観察した。その様子と h_w の時間変化を Fig. 11 と Fig. 12 にそれぞれ示す。この変位は極めて小さく、Fig. 7 に示される液滴列衝突の場合とは異なる。その理由として発生圧力の非定常性が挙げられる。一般的に、液柱や液滴が衝突した場合にはその動圧程度の圧力が作用すると予測でき、その値を衝突流速より見積もると 3.0 kPa 程度である。Fig. 12 に示すように、液柱衝突時の時間平均した h_w は、 $h_w = 0.19$ であり、衝突後には $h_w = 0.13$ であることから、この差に当たる長さ 0.66 mm 分の気体が

Fig. 9 Bubble formation during a droplet train impingement. Black color indicates gas phase. Height of each image is 10 mm. Red arrows indicate the timing of droplet impact. Time interval of each image is 2 ms. Gas-liquid interface oscillation owing to droplets impact was observed.

Fig. 10 Gas discharge during a droplet train impingement. Black color indicates gas phase. Height of each image is 10 mm. Red arrows indicate the timing of droplet impact. Time interval of each image is 2 ms.

Fig. 11 Gas-liquid interface oscillation during liquid column impact. Black color indicates gas phase. Height of each image is 10 mm. Time interval of each image is 2 ms. Small gas-liquid interface oscillation during liquid column was observed.

Fig. 12 Time change of h_w during liquid column impingement.

液柱衝突圧によって圧縮されている。等温過程における理想気体の状態方程式からその圧力を算出すると 8.2 kPa となり、見積もりとオーダーが一致する。つまり、液柱でも界面振動はあったが、そもそも圧力がほぼ定常的に印加されており、その変位は非常に小さかった。この差が大きな侵入率の違いにつながったと考える。上記で議論した

内容について、各現象を圧力印加状態で分類し整理した表を Table 1 に示す。

次に液滴衝突による圧力変化によって移動する、固気液三相界面である接触線の移動について検討する。耐圧容器を用い瞬間的に加圧および減圧を行った実験にて、加圧時に気柱が分裂する様子が観察された。その様子を Fig. 13(a)に示す。また、減圧時には、気柱の分裂により生成された気泡が排出された。その様子を Fig. 13(b)に示す。これらの画像の時間間隔は 25 ms である。図に示されるように、加圧時にピン止めが発生し、気泡が残り、その気泡が収縮する現象が観察された。一方減圧時には、このピン止めされた気泡の成長と、圧縮された気柱の膨張が起こり、その液体の排出によって気泡が排出されている。この例のように、高速な接触線の移動に伴う、Wetting Failureなどの現象も気柱の分裂や気泡生成に関連している可能性がある。また減圧時には実験装置内様々な位置より気泡が発泡するが、その位置は事前にはほぼ予測不可能である。例えば、この発泡

Table 1 Categorization of phenomena based on the condition of the pressurization.

Pressurization conditions	Phenomena	Related figures and references
Constant	Gradual pressurization with hand pump	Fig. 4 (a closed end hole) [9] (closed end tubes)
	Liquid column impingement	Fig. 5, Fig. 11, Fig. 12
Periodic variation	Droplets impingement (Low frequency)	Fig. 8
	A droplet train impingement (High frequency)	Fig. 9
Non - periodic variation	A droplet train impingement (High frequency)	Fig. 6, Fig. 7, Fig. 10

Fig. 13 Bubble breakup and discharge, (a) instantaneous pressurization process, (b) instantaneous depressurization process.

が細孔内で起こったとすれば、発泡が気柱の分離を引き起こし、そして細孔内での気泡生成へ関連すると予想する。

また Fig. 14 に示される現象も液滴侵入の予想メカニズムに関連していると思われる。例えば Fig. 14(a) は Fig. 4 で示した外部圧力による液体侵入の一例を示し、Fig. 14(a)(1) は加圧前、Fig. 14(a)(2) は加圧時、Fig. 14(a)(3) は減圧後を示す。Fig. 14(a)(1) と (3) では一度液体侵入した領域の光の透過状態が明らかに異なる。これは液体の侵入によって極めて薄い液膜が形成したと予想し、この液膜は前述の接触線の移動に大きな影響を及ぼすことが予想される。また Fig. 14(b) は細孔を塞がずに、開放状態で液滴列を衝突させた結果である。図のように多くの気泡が観察される。これは液滴衝突時に発生した巻き込み気泡である。このように液滴列の衝突による高い液体侵入率の観察結果には複雑な現象が関係しており、今後その詳細を調査する予定である。

Fig. 14 Other hypothesis of liquid infiltration. (a) liquid film formation, (1) before the experiment, (2) compression, (3) release pressure, (b) bubble formation by a droplet train impingement into a through hole.

4. 結 言

本研究では、先端を封じた細孔への液体侵入特性について、超純水で満たされた容器内で段階的に加圧を行った場合と大気中で液柱および液滴列を衝突させた場合について調査した。容器内での段階的な加圧実験では、孔内部の空気溶解量は少なく、空気の圧縮によって液体は侵入した。そのため圧力の開放と共に侵入率は大きく減少した。一方で、高周波数の液滴列を衝突させた場合には、衝突により内部の気体を排出することができ、数秒のうちに孔を超純水で満たすことができた。しかし液柱や低周波数の液滴列衝突ではそのような液体侵入は確認されなかった。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP23760152 の支援を得た。また実験の一部では静岡大学大学院生の野崎紘史氏、村木駿介氏の協力を得た。さらに査読者の一人には侵入メカニズムに関する新たな知見を頂いた。ここに記して謝意を示す。

Nomenclature

h	: water level	[mm]
h_0	: depth of hole	[mm]
h_w	: liquid infiltration rate	[-]
P	: pressure	[kPa]
t	: time	[s]
z	: coordinate	[mm]

参考文献

- [1] Hattori, T., Use of Multiphase Flows in Leading-Edge Semiconductor-Surface Cleaning, Japanese Journal of Multiphase Flow, Vol. 24(1), 13–20 (2010).
- [2] Israelachvili, J. N., Intermolecular and Surface Forces, 253-255, Academic Press (2011).
- [3] Sanada, T. and Watanabe, M., Physical Fluid Cleaning (1) General Concepts and Adhesion of Fine Particles, The Chemical Times, Vol. 226(2), 17–23 (2015).
- [4] Sanada, T. and Watanabe, M., Physical Fluid Cleaning (3) Jet, Brush, and Other Topics, The Chemical Times, Vol. 238(4), 16–21 (2015).
- [5] Olim, M., Liquid-phase Processing of Hydrophilic Features on a Silicon Wafer, Journal of Electrochemical Society, Vol. 144(12), 4331–4335 (1997).
- [6] Ota, K. and Tsutsumi, A., Liquid Infiltration Mechanism for Cleaning in Deep Microholes, ECS Transactions, Vol. 11(2), 299–306 (2007).
- [7] Spuller, M. T. and Hess, D. W., Incomplete

- Wetting of Nanoscale Thin-film Structures, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 150(8), G476–G480 (2003).
- [8] De Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F. and Quéré, D. (translated by Okumura, K.), *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Yoshioka Shoten (2003).
- [9] Sanada, T., Nozaki, H. and Watanabe, M., Gas Compression and Dissolution in Closed End Tubes by Applying Pressure (Liquid Infiltration Characteristics into Fine Structure by Pressure), *Transactions of the JSME*, Vol. 82 No.838 (2016).
- [10] Bush, J. W. M. and Aristoff, J. M., The Influence of Surface Tension on the Circular Hydraulic Jump, *J. Fluid Mech.*, Vol. 489, 229–238 (2003).
- [11] Passandideh-Fard, M., Teymourtash, A. R. and Khavari, M., Numerical Study of Circular Hydraulic Jump Using Volume-of-Fluid Method, *Journal of Fluids Engineering*, Vol. 133, 011401 (2011).
- [12] Brechet, Y., Neda, Z., On the Circular Hydraulic Jump, *Am. J. Phys.* Vol. 67(8), 723–731 (1999).
- [13] Tachibana, J. and Sanada, T., Control of Droplet Generation with Airflow and Capillary Tube (Transition Condition for Droplet to Liquid Column Formation at the Capillary Tip), *Japanese Journal of Multiphase Flow*, Vol. 29(1), 42–49 (2015).
- [14] Ku, D. N., Blood Flow in Arteries, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 29, 399–434 (1997).
- [15] Rodriguez-Rodriguez, J., Sevilla, A., Martinez-Bazan, C. and Gordillo, J. M., Generation of Microbubbles with Applications to Industry and Medicine, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 47, 405–429 (2015).
-