無変形冷凍ピンチャックの開発（第2報）*

— ピン上への冷凍液塗布法と塗布特性 —

宇根篤暢** 小川裕司*** 吉富健一郎** 餅田正秋**

Development of a Nondeforming Freezing Pin Chuck (2nd Report)
- Application Method and Characteristics of Freezing Liquid on Pins -

Atsunobu UNE, Yuji OGAWA, Kenichiro, YOSHITOMI and Masaaki MOCHIDA

Large quartz masks require a flatness tolerance of 10 μm to transfer fine patterns; however, these masks typically have a warp range of 10 to 100 μm . Fabricating a nonwarped mask is difficult because, during the polishing process, the mask substrate cannot be held without deformation. Therefore, a nondeforming freezing pin chuck has been developed. This paper describes a new application method and the resulting characteristics of the freezing liquid droplets. An oil-repellent coating and a newly developed low-speed spraying method were used to make a spherical droplet on a pin. The evaporation times of freezing liquid and water droplets on a 0.5-mm-diameter pin are the same (about 200 sec) despite the difference in volume, because the water droplet has a significantly larger surface area. After the oil-repellent coating was applied, the contact angle of the freezing liquid droplet increased from about 40° to about 120°, and the height increased from 65 to over 300 μm ; likewise, the contact angle of the water droplet increased from about 130° to about 160°, and the height increased from 400 to over 1000 μm . When combined with the oil-repellent coating, the new low-speed spraying method yielded a freezing liquid droplet with a height of over 200 μm on a 0.5-mm-diameter pin – more than three times the height generated before the oil-repellent coating was applied.

Key words: freezing pin chuck, application, evaporation, warpage, nondeforming chuck, freezing liquid, quartz plate

1. 緒 言

液晶テレビやコンピュータディスプレイは大型化が進み、現在、第10世代2.85×3.05mのマザーガラスが使用され始めている¹⁾。このマザーガラスに微細パターンを転写するためのマスクも大型化し、1.6×1.8m×t17mmの石英基板の使用が予定されている。現状の石英基板は、数10 μm ～100 μm の大きな反りを有し、微細パターン転写に悪影響を及ぼす。このため反りを含めて平坦度を10 μm 以下に向上させることが求められている。

この石英基板のような非磁性体や微細構造物を保持する方法として、ペルチェ素子や17°Cで凝固する冷凍液を利用した冷凍チャックが開発され^{2)～4)}、実用に供せられている。このチャックは試料を全面で固定保持するために薄板を無変形で保持することは難しい。

本研究では、ピン上の冷凍液を凝固させ、無変形で薄板を保持する、すなわち自重により生じた変形をそのまま残した状態で固定保持できる冷凍ピンチャックを開発する。さらに、上述したマスク基板より一層作製が困難である、厚さ2mm以下の反りの無い高平坦度基板を実現することを目指している^{5)～7)}。

前報では、反りのある基板を無変形で凝固固着できる冷凍ピンチャックの原理と無反り基板の創成プロセスについて明らかにし、チャック開発に資する設計指針を示した⁸⁾。

本論文では、この冷凍ピンチャックのピン上に、表面張力のきわめて小さい冷凍液を塗布する方法について検討し、撥油処理や低流速の霧化塗布方法を考案することによって、所要の高

さをもつ冷凍液滴をピン上に塗布することを可能にするとともに、表面張力やピン形状が塗布特性に及ぼす影響について明らかにする。

2. ピン上への冷凍液塗布時の問題

冷凍ピンチャックでは、図1に示す①左側のようにピン上に冷凍液を塗布した後、②試料を載せて凝固固着させる。凝固はピン中心付近から始まり、相変態の膨張によって押し出される冷凍液は、試料を押し上げるよりピン間の空隙に逃げて凝固し、試料を無変形で拘束することが可能になる。ここで用いる冷凍液（エミネントサプライ製MW-1）は17°Cで凝固する無色透明の液体であり、第2石油類に属す。その物性値を、同じ第2石油類に属す代表的な油類である灯油と比較して表1に示す。水についても併せて示す。冷凍液の物性値は凝固点を除き灯油に類似する。冷凍液は灯油と同様に揮発性が高く、短時間で蒸発する恐れがあり、凝固固着に長時間を要する場合、図中の①右側のようにピン上に形成した冷凍液滴が蒸発し、ピンと試料間のすきまを埋める冷凍液が不足するという問題を生じる。また、

Fig. 1 Freezing liquid droplets on oil-repellent coated pins ① and nondeforming chuck fixed specimen ②

* 原稿受付 平成23年4月27日

** 正会員 防衛大学校（神奈川県横須賀市走水1-10-20）

*** 元防衛大学校

表面張力も水の約 1/4 と小さいために液滴高さが低くなり、②に示す所要のピン直径に一致する径をもつ液柱を形成できなくなる恐れがある。

3. 冷凍液の蒸発特性

ピン上に滴下した冷凍液滴形状の蒸発特性を明らかにするために時間経過に伴う液滴の形状変化を測定した。図 2 にピン上へ液滴を滴下し、形状を観察する装置とその方法を示す。シリンジ下部に取り付けた吐出ノズルをピン直下へ正確に位置決めするために、最小送り量が 0.1 μ m の超精密 3 軸ステージ(三鷹光器製 NH-5N)を用い、その Z 軸に冷凍液を入れたシリンジを取り付けた。このシリンジのノズル先端をピン頭部中心に位置決め後、ディスペンサ(武蔵エンジニアリング製 Super Σ CM)により約 0.01ml の冷凍液を吐出させた。吐出圧・真空圧はピン径に応じて表 2 に示すように調整した。吐出時間は一定の 5ms とした。吐出ノズルは直径 0.2mm のサファイヤ製オリフィスを用い、液滴形状は CCD カメラにより横方向から 1s 毎に連続撮影した。測定時の室温は約 20 $^{\circ}$ C、湿度は約 65%である。

図 3(a)に直径 0.5mm のピン上に冷凍液を滴下したさいの蒸発による形状変化を示す。比較のために図 3(b)に水の場合についても示す。滴下直後の液滴形状は、冷凍液の場合、半球より小さい球欠に、水の場合、半球より大きい球欠となる。水に比べて冷凍液は表面張力が約 1/4 であるため、液滴高さが著しく低くなるが、蒸発時間はいずれの場合も 200s 程度であり、液滴体

積が水と比べてきわめて小さいにも関わらず、大きな差はない。詳細な理由は後述するが、空気と接する面積が小さく、蒸発量が少ないためである。

図 4 に示すピン上に形成される冷凍液と水の液滴の体積 V および下面のピンと接触する円面積を除く表面積 S は、いずれもピン直径を d 、液滴高さを H 、もしくは液滴半径を r とすると、それぞれ式(1)、(2)によって求められる。

$$V = \frac{1}{6}\pi H \left\{ 3\left(\frac{d}{2}\right)^2 + H^2 \right\} = \frac{1}{3}\pi H^2 (3r - H) \quad (1)$$

$$S = \pi \left\{ \left(\frac{d}{2}\right)^2 + H^2 \right\} = 2\pi r H \quad (2)$$

図 5 に直径 0.3, 0.5mm のピン上における冷凍液滴体積と表面積の時間的変化を示す。体積と表面積は液滴の断面形状から測定した液滴の高さ H 、およびピン直径 d 、あるいは接触角 θ から求めた液滴半径 r から式(1)、(2)を用いて算出した。ピン上の液滴体積は時間とともに減少し、滴下終了時から 20s までは急激に変化し、約 2 割減少する。一方、表面積はほとんど変化せず、一定となる。このように体積が滴下終了から 20s 後まで急激に減少する原因は、表面張力で支えきれない液が、図 6 に示

Table 1 Physical properties for various freezing liquids

	Freezing liquid	Heating oil ⁽⁹⁾	Water ⁽⁹⁾
Freezing temperature	17 $^{\circ}$ C	-20 - -40 $^{\circ}$ C	0 $^{\circ}$ C
Specific gravity	0.95	0.8 - 0.83	1
Surface tension	17.8 mN/m (25 $^{\circ}$ C)	26 mN/m (18 $^{\circ}$ C)	72 mN/m (25 $^{\circ}$ C)
Kinetic viscosity	2.4 mm ² /s (25 $^{\circ}$ C)	2.7 mm ² /s (30 $^{\circ}$ C)	0.893 mm ² /s (25 $^{\circ}$ C)
Flash point	51 $^{\circ}$ C	50 $^{\circ}$ C	-

Table 2 Discharge conditions of the dispenser

Pin diameter	Discharge pressure	Vacuum pressure	Discharge time
0.2 mm	180 kPa	-1 kPa	5 ms
0.3 mm	190 kPa	-2 kPa	
0.4 mm	200 kPa	-4 kPa	
0.5 mm	210 kPa	-7 kPa

Fig. 2 Droplet profile monitoring method

Fig. 3 Profile changes of freezing liquid and water droplets on a 0.5-mm-diameter pin due to evaporation

Fig. 4 Profiles of freezing liquid and water droplets

すブラスト加工で生じるピンエッジの小さな欠損部から流出するためと考えられる。減少が小さくなる 20s 以後においては、液滴は直径を変えずに高さのみ減少させ、体積は直線的に減少する。このことを理論式上で考える。液滴高さが小さい場合は、 $d^2 \gg H^2$ が成立するので、式(2)から H^2 を無視すると、

$$S \approx \frac{\pi d^2}{4} \quad (3)$$

となり、表面積 S はピン面積にほぼ一致する。すなわち、表面積 S は一定値となり実験結果に一致する。また、式(1), (3)から、

$$V \approx \frac{1}{2} HS \quad (4)$$

となり、表面積 S は一定なので、体積 V は液滴の高さ H にほぼ比例する。

図 7 に冷凍液と水の初期液滴表面積と蒸発時間の関係を示す。水の蒸発時間は、液滴の表面積に比例して増加し、直径 0.5mm のピンで約 200s である。冷凍液は揮発性が高いにもかかわらず蒸発時間は水と比べて長い。これは水と比べて冷凍液では直径 0.5mm のピンで液滴の表面積が 1/3 程度と小さく、空気と触れる暴露面積が小さいので蒸発が抑制されるからである。一方、冷凍液の蒸発時間のばらつきは水に比べて大きい。これはピン上の冷凍液の体積が、直径 0.5mm のピンで水に比べ 7%程度と小さく、液滴高さも小さいため計測誤差が大きくなるからである。以上述べたようにピン径が 0.5mm の場合でも蒸発時間は 200s であり、凝固固着は少なくとも体積が 6 割となる塗布後 40s 程度で完了する必要があるといえる。

4. ピン上への冷凍液塗布法の検討

ピン上への冷凍液の塗布に必要な条件を以下に示す。

- (1) ピン頭部に付着した冷凍液がピン間で切り離される。
- (2) 冷凍液の液滴高さが 100 μ m 以上ある。
- (3) ピンチャック面全体に短時間で均一に塗布できる。
- (4) 塗布に必要な液量が少ない。
- (5) 塗布作業に危険を伴わない。

これら条件を満たして、面積がきわめて小さいピン頭部に、なるべく多くの冷凍液を塗布することはきわめて難しい。このため冷凍液の表面張力やピンチャックに対するぬれ性を考慮して、以下の 3 方法について予備検討を行った。

- (a) 下向きのピンチャックを冷凍液面に接触させた後、引き上げる方法。
- (b) 冷凍液に浸したピンチャックを上向きに引き上げる方法。
- (c) ピン頭部に冷凍液を噴霧塗布する方法。

(a)は、ピン先端に接触する冷凍液の表面張力を利用して付着させる方法である。この方法では、大部分のピン頭部にぬれ面しか生じない。ピンはブラスト加工によって形成されているため、ピン側面のテーパ形状によりピン側面に保持された液がピン頭部に流れ落ちて凝集し、液滴が一部ピンに形成される場合もあるが、ピン側面および底部に保持される液量は場所により偏りがあり、均一塗布を実現することは難しい。

(b)は、引き上げのさいに、ピン頭部と溝部の段差で冷凍液が切り離されることを利用して、液滴をピン頭部に残存させる方法である。ピン面を水平に維持して引き上げた場合、冷凍液の引き連れにより冷凍液はほとんどピン頭部から流れ落ちる。ピン面を傾斜させて引き上げた場合もほとんどの液滴は流れ落ち、液滴形成は不可能となる。

(c)は、塗料の塗布などに用いられる空気圧によって冷凍液を噴霧することで、ピン面全体への均一塗布を図る方法である。冷凍液は噴霧直後にはピン頭部に付着するが、吹き付けられる空気流により気化し、ムラのある薄膜までにしか成長せず、液滴を形成することは難しい。

これらを解決するためにピン側面と底部のみに撥油処理を施し、(a)では側面や溝部に付着した冷凍液を効率的にピン頭部に凝集させる、(b)では凝集しようとする冷凍液からピン上の液滴だけをエッジ部で切り離すことを試みた。前者では、撥油処理前より液滴は多く付着するが、ピン側面や底部に残る液量が不均一になるので、ピン頭部へ形成される液滴の大きさが大きくばらつき、複数のピン上で連なる場合や、付着しないピンも生じる。後者では、冷凍液の引き連れが大きくなり、流れ方向の上流側のエッジ部にわずかに付着した冷凍液のみがピン上に保持される。

以上の予備検討から、以下の指針を得た。

Fig. 5 Temporal changes in volume and area of freezing liquid droplets on a 0.3- and 0.5-mm-diameter pins due to evaporation

Fig. 6 Outflow of freezing liquid from cracks around the periphery of a pin

Fig. 7 Relation between initial droplet surface area and evaporation time

- (1) ピンチャックを下向きにして、冷凍液をピン頭部へ付着させると、ピン側面からも冷凍液が流れ落ちて凝集するので、ピン頭部に冷凍液を効率よく付着させることができる。
- (2) 霧化した冷凍液を低速気流に乗せて供給すれば、ピン頭部への全面均一塗布が期待できる。
- (3) ピン頭部以外を撥油処理することにより、ピンエッジ周辺部の冷凍液保持能力を向上できる。

(3)の撥油処理による効果を明らかにするために、滴下法によりピン上に冷凍液滴を形成し、未処理時と比較した。その結果を水の場合と併せて図8に示す。撥油処理により液滴の大きさは大幅に改善される。接触角は約 40° から約 120° に、液滴高さも $65\mu\text{m}$ から $300\sim 400\mu\text{m}$ に増大する。水では約 130° の接触角が約 160° に、液滴高さは約 $400\mu\text{m}$ から $1000\sim 1200\mu\text{m}$ に増大する。

5. 霧化塗布

本節では、上述した指針に基づいて、超音波振動によって霧化した冷凍液を低速気流に乗せてピン上へ供給して、均一塗布する方法について検討する。また、ピン頭部以外にはフッ素系撥油処理を施して、冷凍液の凝集能力を高め、高さの高い液滴を得る。

5.1 霧化塗布方法

図9に冷凍液の霧化塗布実験装置の概略を示す。冷凍液をプラスチック容器内に深さ数 mm 入れ、容器底面に取り付けられた振動板を 1.2MHz で超音波振動させることで霧化した冷凍液を得る。霧化した冷凍液を 150ml/min の流量をもつ低流量ファンで容器吐出口から倒置したピンチャック面へ供給し、冷凍液を塗布する。また、霧化した冷凍液のピン頭への付着状態を観察するために、CCD カメラをチャックの横方向に設置し、塗布開始時から 1s 毎に液滴形状を撮影した。吐出口とピン間の距離は $15\sim 20\text{mm}$ とした。吹き付け角度は、図10に示す撥油処理面・未処理面をもつ SiC 基板平面に霧化した冷凍液を塗布したさいの、30s 経過後における凝集結果をもとに決定した。未処理面では液滴は形成されないが、撥油処理面では吹き付け角度によって数や大きさが大きく異なる液滴が形成される。吹き付け角度

Fig. 8 Freezing liquid and water droplet profiles on a 0.5-mm-diameter pin before and after oil-repellent coating application

が小さい場合、気流の水平方向速度が増大するため液滴の凝集は難しい。一方、吹き付け角度が 50° より大きくなると、形成された液滴間にも冷凍液が溜まり始め、分離されていた液滴同士がつながれて巨大化する。この現象はピンチャックに霧化塗布するさいにも生じ、吹き付け角度の増大とともに、ピン間の溝に溜まった冷凍液を流す気流の力が弱くなるために生じるものと考えられる。これらの結果から、もっとも凝集が良好で、溜まった冷凍液を吹き流す効果のある吹き付け角度 50° を選定した。この時の液滴高さは約 $100\mu\text{m}$ である。

5.2 多数ピン上への均一塗布

直径 0.5mm、ピッチ 1mm、高さ 0.8mm のピンをもつ直径 48mm の撥油処理を行った炭化ケイ素セラミック製ピンチャック全面に、霧化した冷凍液を塗布したさいのピン上における液滴成長の観察結果を図11に示す。吹き付け角度は上向き 50° である。塗布開始から約 5s でピン頭表面にぬれ面を生じ、ピン側面には微小な液滴が凝集する。25s 後にはピン頭の液滴は供給される霧を凝集しつつ成長し、側面に凝集した液滴も取り込んで加速度的に大きくなる。約 45s 後には $300\sim 400\mu\text{m}$ の高さの液滴が形成される。

図12に連続して並んだピン頭部への液滴の付着状態を示す。液滴はピン間で連なることなく分離され、液滴が付着していないピンは見られない。ピンチャック面全体にはほぼ均一な $300\mu\text{m}$ を越える高さをもつ液滴が形成されている。

ここでは液滴高さをできる限り大きくするために、下向きにしたピンに対する付着性能を検証したが、生産ラインにおいて

Fig. 9 Low-speed spraying apparatus for upward misting of freezing liquid

Fig. 10 Freezing liquid deposited at various spraying angles on surfaces with and without the oil-repellent coating

Fig. 11 Monitoring of a growing droplet when freezing liquid is sprayed upward at 50° on a 0.5-mm-diameter oil-repellent coated pin

は塗布後のチャックの反転作業をなくすことや塗布の簡便性から、ピンを上向きにして塗布する方法が推奨される。

そこで、図13に示すように、ピンチャックを上向きにし、吹き付け角度 50° で下向き塗布を行った。他の条件は上向き塗布の場合と同様である。図14に連続して並んだピン頭部へ下向き塗布した場合の液滴の付着状態を示す。液滴はピン間で連なることなく分離され、液滴が付着していないピンは見られないことから、上向き塗布時と同様に下向き塗布時においても均一な液滴形成が可能といえる。図15にピン上に付着した冷凍液の形状を示す。塗布時間として1min以上が必要であり、下向きの場合に比べて液滴高さは $100\mu\text{m}$ 程度低いが、試料とピン間のすきま $100\mu\text{m}$ を埋めるのに十分な $200\mu\text{m}$ 以上の高さの液滴が得られる。この高さは撥油処理前の2倍以上である。

6. 結 言

冷凍ピンチャックによる無変形保持を実現するために直径 1mm 以下の小さなピン上に、表面張力が水の約 $1/4$ とさわめて小さい冷凍液を、凝固固着に十分な高さで塗布する方法について検討した。ピン上に滴下した冷凍液滴の蒸発による形状変化や蒸発時間を明らかにするとともに、ピン上に冷凍液を短時間で均一塗布するために超音波振動を利用した低流速霧化塗布方法を考案し、ピン頭以外への撥油処理を併せて行うことによって、目標値を超えた高さをもつ冷凍液の均一塗布に成功した。以下、結果を要約する。

- (1) ピン上に塗布した冷凍液はピンエッジの欠損部から表面張力で支えきれない液が流出した後、蒸発により直線的に減少し、約200秒で消失する。
- (2) 冷凍液の液滴表面積は、直径を変えずに高さのみ減少し、液滴高さもきわめて小さいので、蒸発にかかわらずほぼ一定となる。
- (3) ピン頭以外への撥油処理により直径 0.5mm のSiCピン上に滴下した冷凍液の接触角は約 40° から約 120° に、液滴高さも $65\mu\text{m}$ から $300\sim 400\mu\text{m}$ に増大する。水では約 130° の接触角が約 160° に、液滴高さは約 $400\mu\text{m}$ から $1000\sim 1200\mu\text{m}$ に増大する。
- (4) 冷凍液の低流速霧化塗布角度は 50° が最良である。角度が小さい場合、気流の横方向速度が増大するため、冷凍液の凝集性が低下し、蒸発により液滴が形成され難い。大きい場合、冷凍液がピン間に溜まり易く、分離されていた液滴が連結され巨大化する。
- (5) ピン頭以外へのフッ素系撥油処理と、冷凍液の低流速霧化塗布方法により、直径 0.5mm のSiCピンをもつチャックに、上向き塗布した場合は高さ $300\sim 400\mu\text{m}$ 、下向き塗布した場合は約 $200\mu\text{m}$ の均一な液滴を形成することができる。この高さは、撥油処理しない場合の3倍以上である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、研究資料をご提供頂いたコバレントマテリアル株式会社、エミネントサプライ株式会社の関係各位に深謝する。

参 考 文 献

- 1) 社団法人 日本機械工業連合会, 日本オプトメカトロニクス協会: 平成20年度オプトメカトロニクス技術を用いた次世代型の超大型基板技術の進歩に関する加工処理とその周辺技術に関する調査研究報告書,

日機連20先端-5, (2009) 72.

- 2) 北嶋弘一, 佐々木充, 石原勲, 熊澤通夫: 冷凍チャックの実用化に関する研究(第1報) - 冷凍特性とチャッキング力について -, 日本機械学会講演論文集, 014-1, (2001) 1.
- 3) 樫村幸辰, 浅野文彦, 蓼沼孝治: 空気式冷凍チャックシステムに関する研究, 精密工学会誌, 73, 3, (2007) 372.
- 4) エミネントサプライ: 「水に溶けない氷」でウェーハをがっちり固める, 日経マイクロデバイス, 224, (2004) 3.
- 5) 小川裕司, 宇根篤暢, 小笠原永久, 吉富健一郎, 餅田正秋: 無変形冷凍ピンチャックの開発(第1報) - 無変形保持の原理と基本特性 -, 2009年精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2009) 345.
- 6) 小川裕司, 宇根篤暢, 吉富健一郎, 餅田正秋: 無変形冷凍ピンチャックの開発(第2報) - 冷凍液の凝固特性と保持特性 -, 2010年精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2010) 71.
- 7) 小川裕司, 宇根篤暢, 吉富健一郎, 餅田正秋: 無変形冷凍ピンチャックの開発(第3報) - 冷凍ピンチャックの固着変形 -, 2010年精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2010) 139.
- 8) 小川裕司, 宇根篤暢, 小笠原永久, 吉富健一郎, 餅田正秋: 無変形冷凍ピンチャックの開発(第1報) - 冷凍液特性に基づく冷凍ピンチャックの設計 -, 精密工学会誌, 77, 8, (2011) 771.
- 9) 国立天文台編: 理科年表 平成23年(机上版), 東京, 丸善, (2010) 383.

Fig. 12 Uniform droplets formed by upward spraying of freezing liquid on an oil-repellent coated pin chuck

Fig. 13 Low-speed spraying apparatus for downward misting of freezing liquid

Fig. 14 Uniform droplets formed by downward spraying of freezing liquid on an oil-repellent coated pin chuck

Fig. 15 Droplet profile generated by the downward low-speed spraying method on a 0.5-mm-diameter oil-repellent coated pin