超 音 波 洗 浄

白 井 健 至*

(昭和58年6月13日 受理)

Ultrasonic Cleaning

Kenshi SHIRAI

(Ultrasonic Engineering Co. Ltd., 1-6-1 Kashiwa-cho, Tachikawa, Tokyo)

(Received June 13, 1983)

はじめに

洗浄作業が、1つの加工工程と做されなかった前時代の待遇から脱却し、最近では、通常の加工工程以上に高い付加価値を、産出する手段として見出されるようになった。その背景には、目覚しい半導体産業の発展がある。

グレードの高いLSI製品や、蒸着製品の量産化の一役を担ったのは、製造ラインでの精密洗浄技術の導入にあったと言っても過言ではない。

ゴミひとつとっても、すでにサブミクロンの大きさが問題にされる領域に入り、要求される清浄度は、年々厳しくなるのが現状で、超音波洗浄にかけられる期待は大きいものがある。

I 総 論

1.1 一般的洗浄方法

洗浄方法を大別すると、汚れを除去する手段としての作業上の分類法と、機能上の分類法がある。前者は主として機械的に処理される方法であり、後者は洗浄のメカニズムに着目した分類法と言える。

以下各々の方法について詳述しながら、超音波洗浄方法の位置付け、特質、問題点等を明らかにしていきたい。

1.1.1 洗浄方法別分類

- 1) 浸漬洗浄
- 2) ブラシ掛け洗浄

- 3) 揺動、撈拌洗浄
- 4) 回転洗浄
- 5) スプレー洗浄
- 6) 蒸気洗浄
- 7) 超音波洗浄

上記洗浄方法は、各々単独で処理されるケースもあるが、超音波洗浄においては、通常各洗浄方法との組合せによって処理されることが多い。例えば、1)、3)、4)に超音波洗浄を組込んだもの、或いは前洗浄に、1)又は3)を取り入れ、超音波洗浄後に、5)、6)で仕上げ洗浄を行うという具合にである。

一方、超音波洗浄法とは、基本的にはミクロ的効果を利用した手段であるため洗浄汚染物（汚れ）を、すばやく洗浄槽外に排出する液循環法を取り入れなければならない。

1.1.2 洗浄力要素別分類

この分類法は、洗浄液媒体自身がもっている本来の洗浄力を、いかに有効に利用するかという方法に基づくもので、外的要素よりむしろ、洗浄そのもののメカニズムに起因した分類といえる。

1) 溶解力及び分散力による洗浄方法

水、各種溶剤を使った一般的洗浄法

2) 界面活性力による洗浄方法

主として、非イオン、陰イオン系の界面活性剤による、ミセル水溶液の汚物分散性、膨潤性、溶解性を利用したもの

3) 化学反応力による洗浄方法

酸、アルカリ、酸化剤、還元剤等、各種薬剤使用によ

* 超音波工業株式会社技術開発部（東京都立川市柏町1-6-1）

図1 キャビテーション

る化学反応力を利用したもの

4) 物理力による洗浄方法

熱、圧力、摩擦力、研摩力、超音波等、外的要素との併用によって洗浄媒体のもっている本来の力を、更に高めるといふ相乗効果をねらったもの

5) 生物的分解力による洗浄方法

アミラーゼ（デンプン分解）、プロテアーゼ（タンパク分解）、リパーゼ（油脂分解）等各種酵素による有機性汚れの分解洗浄

6) 電気化学力による洗浄方法

電解脱脂、電解研摩等によるもの

1.2 超音波洗浄

1.2.1 洗浄の原理

超音波に洗浄作用があることは、以下の原理による。今、洗浄槽に液を入れ、超音波を照射してみると、超音波は普通の音と同様に疎密波であり、圧力の変動が伝わっていく。液中のある一点につき観察してみると、この点の圧力は、図1のA曲線のように静圧（普通1気圧）を中心として圧力の増減が起こる。超音波の強さを次第

に強くし、圧力振幅を静圧以上にすると同図B曲線のようになり、減圧側で負の圧力を生ずることになる。しかし、負圧というのは実在しないから、液体が引き裂かされる力が働き、真空（実際には完全な真空ではなくて、溶解ガスや液体自身の蒸気が入りこむものと思われるが…）の空洞ができる。このようにして出来た空洞は、次の圧縮によってつぶされ消失するが、つぶされる時液体どうしが激しくぶつかり合うので、非常に大きな衝撃的圧力が発生する。これがキャビテーション現象とよばれるもので、強力超音波による乳化分散、脱泡、酸化作用等は、すべてこのキャビテーションにより、ひきおこされる現象である。

超音波洗浄は主として物理力としてのこのキャビテーション衝撃波を利用したものであるが、一方では使用する洗浄液自身のもっている湿潤、解膠、溶解、解離等化学的作用の相乗効果も加って、被洗浄体の表面の汚れを迅速に除去する。また振動の加速度作用によってもたらされる拡散効果も、洗浄に寄与するものと思われる。通常使用されている洗浄機で水を例にとれば、 $f=28\text{kHz}$ 、 $\text{音圧}=0.3\text{ W/cm}^2$ とすると、 1130 G の加速度が働く。

1.2.2 洗浄機構成

超音波発生装置の主流は、発振された高周波電気信号をパワートランジスタにより増幅して、電気信号を機械的弾性振動に変換する振動子（磁歪型と電歪型）に、供給する方法である。振動素子は、その材料及び駆動方法により、表1の如く分類され、それぞれの特質を持つが、最も多量に市場に出ているものは、電歪素子のジルコン、チタン酸鉛（PZT）系である。

実装置への取り付け方法は、投込型と底付型の2種類があるが、いずれも性能上の差異はない。

1.2.3 超音波条件

超音波を使って洗浄を行うにあたり、その効果を左右する因子としては数多くあるが、ここでは主として、超音波に関する条件として、周波数、出力、振幅、照射時間等について触れてみたい。

表1 振動子の比較

特 性	ニッケル	フェライト	チタン酸バリウム	ジルコン・チタン酸鉛
周波数範囲	40 kHz 以下	20~100 kHz	30~2,000 kHz	30~2,000 kHz
連続許容電入力	30 W/cm ² 以下	5 W/cm ² 以下	3 W/cm ² 以下	4 W/cm ² 以下
冷却法	水冷 強制空冷	自然強制空冷	自然強制冷	自然強制冷
接着法	ハンダ或は接着剤	接着剤	接着剤	接着剤
キュリー点	360℃	400℃	120℃	300℃
電気音響変換率	40~60%	60~80%	70~80%	70~80%
整合及び併列運転	易	併列運転にやや難あり	難	難

図2 周波数とAl箔侵食量

1) 周波数

i) 周波数とAl箔エロージョン侵蝕量

20 kHz, 28 kHz, 50 kHz, と周波数の異なる600 W 洗浄機を使って, Al箔エロージョン侵蝕量を測定した結果を, 図2に示す. f を周波数, W を侵蝕量とすると, 次式の相関がある.

$$W = c/f^a$$

但し, a , c は試料の形状, 材質, 照射時間等によって決まる定数である.

ii) キャビテーションしきい値と周波数

図3は, 水中でキャビテーションを発生させるに必要な周波数別最低必要音波強度を示す. Aは飽和に近い空気含有率を有する通常の市水で, しきい値は低い.

一方Bは市水を脱気処理したもので, しきい値は高く, 発生するキャビテーションは強い.

i), ii)から明らかなように, まず周波数的には, 同じ出力であれば低い領域がエロージョン侵蝕量が多く, キャビテーション強度が強い. したがって, 物理的作用による洗浄効果は, 低周波数が良く, 現在超音波洗浄機メーカーで出されている洗浄機の周波数は, 20 kHzから, 40 kHz位までが多い.

ところが, 被洗浄体が小さな隙間や, めくら孔のある部品の場合には, 波長のさらに短かい50 kHzの周波数がよく使われる.

一方, パーツの実装されたプリント基板やグレードの高い光学系レンズ類, 蒸着前のフォトマスク, シリコンウェハー等の半導体関係の洗浄においては, 低周波数による強いキャビテーション作用により, 断線や洗浄体の

図3 キャビテーションしきい値の周波数及び溶存空気による変化 (Esche)

破損, エロージョン等の弊害が出る場合があるので, 現状では出力を絞ることで, 調整をしている. このような場合, 400 kHz~500 kHzの高い周波数が使われる例もあるが, 洗浄体の汚れ具合や, 要求される清浄度等の兼ね合いもあるため, ケースバイケースで対処しなければならない. 又, 高周波は指向性が強いので, 洗浄カゴや, 洗浄体自身に音波のカゲになる部分があると, 洗浄の妨げになる欠点があり, それぞれ利害得失がある.

したがって, 低周波, 高周波で洗浄そのものが, いずれがすぐれているかという疑問に画一的に答えることは難しいが, 総括的にみて, 20 kHz~50 kHzの低周波が, 現在最大公約数的に広く使用されていることから適正値といえる.

また, 最近では, 従来の単一周波数の欠点である, 定在波による洗浄ムラを無くすという目的で, 多周波の洗浄機も出ているが, 入力当りのエネルギー効率から言えば, 必ずしも多周波にする必要はなく, 音圧分布の均一な, 単一周波数の洗浄機が開発されている.

2) 出力

市販されている振動板タイプの各社超音波洗浄機について, 超音波の有効照射単位面積当りの出力を, 図4に示す.

図からも明らかなように, 概ね, 有効面積に対して, 0.8 W/cm² 程度が平均的出力と言える.

また, 洗浄槽容積に対する発振機出力は, 図5のように, 通常使用の出力①に対して, ②の強力型及び③の低出力型等がある.

図4 超音波の有効照射単位面積当りの出力

一方、目詰り状態のノズルやフィルターの洗浄のように、汚れが極小部分に強固に付着している場合、狭い洗浄有効面積に大きな出力を投入するホーン型洗浄機(図7(B)参照)が使われる。パワー密度は、 10 W/cm^2 以上にもなる。

3) 振幅

電気音響変換効率の高い、BLT(ボルト締めランジュバン型振動子)を使った、振動板型洗浄機では、通常数 μm (p-p)の振動振幅を有し、実際の使用状態における、負荷の変動(液深、液温等)に対して、安定した発振状態が維持できるよう、工夫が凝らされている。また、出力の項で記述したような、ホーン型洗浄機の場合、 $20 \mu\text{m}$ 前後の振幅が多い。

4) 照射時間

被洗浄物に要求される清浄度が、所定の基準に達するまでの洗浄時間であるが、一口に決定することは出来ない。後述する洗浄効果の判定基準が、確立されている場合は容易であるが、通常洗浄結果の良否は、後処理、もしくは最終製品となった段階で決定されることが多い。したがって、99%の清浄度が数秒間の照射時間内で得られたとしても、判定の困難な残りの1%を達成するために、長時間の洗浄時間が必要なものも多く経験することである。

5) その他、キャビテーションしきい値を上下させる要因(表2)も、洗浄効果に影響を与える。

1.2.4 超音波照射方法

1) 進行波及び定在波

図6のAは、進行波の状態を表わす。即ち、振動子と対向する面に吸音材を置いた照射方法で、振動子近傍にのみ強い音圧が存在するが、距離が離れるにしたがって自然消失し、洗浄効果も少なくなる。

一方Bは、空気との界面での反射を利用したいわゆる

図5 洗浄槽容積と発振機出力パワー

表2 キャビテーションしきい値を上下させる要因

要 因	しきい値	要 因
周波数を上げる	上	周波数を下げる
脱気する	下	ガスを溶解させる
液の蒸気圧が低い	が	液の蒸気圧が高い
表面張力が大きい	が	表面張力が小さい
液温を下げる	る	液温を上げる
液の構造欠陥が少ない	る	液の構造欠陥が多い
音波にさらされた前歴が長い		音波にさらされた前歴が短い

定在波状態の照射方法で、音圧ループに強いキャビテーションが発生し、洗浄効果に寄与する。

2) 照射方法

図7の如く、種々の照射方法が、実機で使われている。

3) 洗浄カゴ

原則的には、洗浄体は振動板上フリーな状態に保持することが望ましい。網目のカゴの使用に当たっては、実荷重に差し支えない限り極力線径の細い、網目のピッチの大きいものを選ぶべきである。0.5t以下の薄板もよい。図8に網目のピッチによる超音波の減衰を表わす。

1.3 洗浄体

これまで、一般洗浄の方法から超音波洗浄の特質について述べて来たが、実際の洗浄体を、いかに効率よく洗浄するかという本題に入る前に、まず洗浄体の状態を適確にとらえて置く必要がある。

ここでは、洗浄体の諸元ということで、主として材質、形状、汚れの種類、付着状態というようなことについて触れたい。

図6 進行波と定在波

1.3.1 材質

主として洗浄液の選定、超音波の強度に、配慮を要す。プラスチック類では、耐溶剤性、応力割れ、帯電性等に注意を要す。ガラス、セラミック類では、潜傷やヤケ、チッピング等がしばしば問題となる。金属類の洗浄について言えば、耐腐蝕性、耐エロージョン性に配慮したい。特に活性金属である、Al, Cu, Ag, Zn 等の塩素

図8 網目による超音波の減衰

系溶剤や、アルカリ洗浄による洗浄においては、細心の注意が必要である。

1.3.2 形状

前に述べた超音波の照射方法は、洗浄体の形状によって決まるとも言える。例えば、レンズのようなシンプルな形状を有するものでは、治具に等間隔に並べて、下から上に超音波を照射する。定在波の影響を無くすために、多少上下に揺動する位である。ところが、ダイキャスト部品で、多方向から盲孔やタップの加工されているものについては、洗浄体の姿勢を適当に変えなければならない。又、小物部品の場合も、回転を与えたり、積み重ね高さに制限が出ることが多い。巨大洗浄体では、多方向から超音波を照射しなければならないが、減衰による効果の低減も考慮を要する。その他、フープ状の洗浄体の場合、音圧ループ帯を正確に通すことも重要である。

図7 超音波照射法

1.3.3 汚れの種類と付着状態

洗浄体の表面に付着している汚れを大別すると、有機系と無機系汚れになるが、実際には両者の複合的汚染状態にある場合が多い。

主なる汚れの例を記す。

1) 有機系汚れ

動、植物油……指紋、タンパク質
鉱物油……各種機械加工油
炭水化物……繊維、でんぷん、糖類
界面活性剤……各種イオン系添加剤
樹脂類……塗料、接着剤、切粉

2) 無機系汚れ

顔料…… TiO_2 , C, Fe_2O_3 , ZnO
研磨粉……バフ粉 (青棒 Cr_2O_3 , トリポリ
 SiO_2 , SeO_2 , 赤棒 Fe_2O_3 , 白棒
 Al_2O_3)
切粉……金属加工粉
塵埃……一般ゴミ類
炭化物……燃料、潤滑油等の焼き付きカーボン
スケール……酸化物
放射能……放射性元素

これらの汚れは、常温常圧での付着から、焼き付きあるいは加圧下での付着、経時変化を受けているもの、複合汚れの状態等様々の形態を有し、状況に合った洗浄の手順を経なければならない。

1.4 洗浄液

洗浄液の選定は、洗浄体から汚れを確実に、効率よく、しかも素材に影響を与えないように除去する上で、最も重要な検討事項である。この選定を誤ると、洗浄効果が半減するばかりでなく、洗浄体自身に大きなダメージを与えることさえあるから、十分注意を要す。洗浄液の種類は、水系、溶剤系、混合系の3つに分けられる。実機の場合は、これらの多種類の洗浄液を、同時に使うことが多いため効率の良い液構成を考えなければならない。

1.4.1 種類

水系：水……市水、純水、超純水
酸(無機)……弗酸、塩酸、硫酸、硝酸
(有機)……修酸、ギ酸、クエン酸
アルカリ……カセイソーダ、硅酸塩
炭酸ソーダ、リン酸塩
中性洗剤……陰イオン、非イオン系
溶剤系：(不燃性)……塩素化炭化水素

トリクレン、トリエタン、
パークロ、メチクロ
塩素化弗素化炭化水素

フレオン
(引火性)……脂肪族炭化水素
ヘキサン、灯油
芳香族炭化水素
トルエン、キシレン
アルコール類
イソプロピルアルコール、
エタノール
ケトン類
アセトン、メチルエチルケ
トン
エステル類
混合系：エマルジョン系……O/W 型 (水中油滴型)
W/O 型 (油中水滴型)、
O : oil (溶剤も含む), W : water
共沸系……アルコールとフレオン
混合系……異種溶剤の混合

1.4.2 温度

一般に化学反応では、温度が 10°C 上昇すると、反応速度は2倍に、また 20°C 上昇すると、溶解度も2倍近くなるものが多い。したがって洗浄においても、洗浄力要素別分類の項で述べた如く、溶解力、分散力、化学反応力等の向上を目的として、水、溶剤の使用温度を上げるとは、洗浄効果を高めることになる。一方、超音波洗浄時の液温とキャビテーション強度の相関には、図9に示すようにピーク値の存在することが知られている。実際の洗浄を、高温での洗浄液自体の溶解力や、分散力を利用するか超音波キャビテーション強度の強いピーク値に設定して洗浄するかは、洗浄体の材質、汚れの種類、清浄度等によって決められる。

1.4.3 洗浄液汚染濃度の概算式

1) 回分式洗浄方法の場合

図9 種々な液体中のエロージョン浸食量の温度による変化

図10 回分式洗浄方法

図10の如く、洗浄槽を複数個並べて、順次洗浄していた時、 n 槽目の洗浄液の汚染濃度及び汚れの残留量の算出は、表3の通りである。

但し A : 最初の汚れ持込み量

Y : 洗浄液持出し量

W : 槽液量

2) 蒸留再生時の場合

図11において

Y : 毎時汚れ持込み量

W : 槽液量

Q : 毎時蒸留再生量 とすると

1 時間後の汚れ持出され量=

$$1 \text{ 時間後の平均濃度} \times \text{量} = \frac{Y}{W+Q+Y} \times Q$$

$$1 \text{ 時間後の汚れ残留量} = Y - \frac{Y}{W+Q+Y} \times Q$$

$$= Y \cdot B \left(\text{但し } B = \frac{W+Y}{W+Q+Y} \right)$$

$$2 \text{ 時間後の汚れ残留量} = Y \cdot B + Y \cdot B^2$$

$$2 \text{ 時間後の濃度} = \frac{1}{W} (Y \cdot B + Y \cdot B^2)$$

同様に

$$t \text{ 時間後の濃度} = \frac{Y}{W} \sum \left(\frac{W+Y}{W+Q+Y} \right)^t$$

$$t \rightarrow \infty \text{ とすると } = \frac{(W+Y)Y}{WQ}$$

$$W \gg Y \text{ として } \doteq \frac{Y}{Q} \text{ となる。}$$

図11 蒸留再生時の場合

1.4.4 活性度、安定度

1) アルカリ洗剤の濃度検定

市販のアルカリ洗剤には、汚れによる液の劣化を知る方法として、塩酸中和滴定法を、規定するものがある。所定の基準濃度を維持していく管理法としては必要なことである。

2) 塩素系有機溶剤の安定度測定

塩素系の有機溶剤は、全て長時間蒸留再生をくり返して使用していくうちに、漸次劣化していく傾向にある。そのためこれらの溶剤には、特殊な中性型の安定剤が加えられているが、これは液が酸性になる現象を防止するためである。したがって、溶剤の劣化の程度は、安定剤の含有量を測定することによって判断出来る。

1.4.5 空気溶解度

気体の液体への溶解度は、固体のそれとは全く逆で、温度の上昇と共に減少する。

図12は、水に対する空気の飽和溶解度の、温度特性であって、付記された数字は静圧である。今、常温の市水にヒーターを入れ、超音波を照射すると、温度の上昇に伴って、キャビテーションの発生状態が、変化することに気付く。それは、最初比較的強かったシャーというキャビテーションの衝撃音が、次第に弱くなり、液中にはベール状の気泡群が発生しているからである。

これは次のように説明出来る。水道管から、出したばかりの市水には、その時の温度（例えば20℃とする）における飽和に近い空気が溶解している（A点）が、ヒーターで加熱して、40℃になった時点（B点）では、その温度における飽和溶解度（C点）より、はるかに過剰

表3 汚染濃度の概算式

槽	汚染濃度(%)	汚れの持出し量
1	$\frac{A}{W+A} \div \frac{A}{W}$	$Y \times \frac{A}{W} = A \times \frac{Y}{W}$
2	$\frac{A \times \frac{Y}{W}}{W+Y} = \frac{A}{W} \left(\frac{Y}{W+Y} \right)$	$A \times \frac{Y}{W} \left(\frac{Y}{W+Y} \right) \div A \times \left(\frac{Y}{W} \right)^2$
n	$\frac{A \times \frac{Y}{W} \left(\frac{Y}{W+Y} \right)^{n-2}}{W+Y} = \frac{A}{W} \left(\frac{Y}{W+Y} \right)^{n-1}$	$A \times \frac{Y}{W} \left(\frac{Y}{W+Y} \right)^{n-1} \div A \times \left(\frac{Y}{W} \right)^n$

図12 水の空気飽和溶解度

BCの空気が溶解していることになり、この過剰の空気が、超音波の脱泡作用に促進されて、一気に出て来る結果としての現象である。40℃になった時点で、温度制御をすれば、やがてはC点の状態になり、再びシャーというキャビテーション音が発生する。逆にこの状態から20℃まで急冷すれば、Dの状態になり、その温度における空気溶解度の低い、いわゆる脱気水となり、周波数の項で述べたように、キャビテーション発生、しきい値が上がる結果、飽和市水と比較して、強力な音圧が得られる。したがって、一定温度におけるキャビテーション強度といっても、測定する時点が、加熱途中の時と、冷却途中の時では大きな違いが出ることに注意したい。

図13に、脱気液にて超音波洗浄した時の効果の向上を表わす。

1.5 洗浄工程

実際に与えられた洗浄体を洗浄するに当り汚れの度合いや、要求される清浄度等によって、洗浄工程を決定するわけであるが、以下に代表的な具体例を列記する。

なお、次の略式記号を使用する。

US ……超音波洗浄

DIP ……浸漬洗浄

VAP ……蒸気洗浄

1) 溶剤 US→溶剤 VAP

最も簡単な工程の1つで、主として金属部品の切削や、研摩後に付着する機械油及び金属粉の除去工程である。2工程洗浄機には縦型1槽式と、横型2槽式のものがある。

図13 脱気液による超音波洗浄効果の向上

2) 溶剤 US→溶剤 DIP→溶剤 VAP

3槽式洗浄機の最も代表的な工程の1つで基本的には、1)と同様の部品洗浄が対象となるが、異なる点は、中間すすぎ槽があるため、汚れの多いものや、清浄度の高い洗浄に適す。

3) 溶剤高温 US→溶剤 US→溶剤 DIP→溶剤 VAP

溶剤だけを使った洗浄工程としては、ぜいたくとも思われるが、本工程で洗浄する対象は、主として食器類のパフ研摩後の、強固なコンパウンドの付着を除去する場合である。

4) 洗剤 US→市水 US→市水シャワー→熱風乾燥

1)から3)までは、主として有機系汚れの除去を対象としたものであるが、無機系の強固な汚れについては、水系の洗浄液を用いなければならない。それは、洗浄液そのものの溶解力、界面活性力もさることながら、超音波キャビテーションの強さが、溶剤系洗浄液に比較して、はるかに大きいことによる。

例えば、光学系レンズ類の洗浄や、強固に付着したパフ粉類の除去には、水系の洗浄液が欠かせない。本工程は、その最も簡単な液構成で、要求される清浄度も、比較的ラフなものに当てはまる。

5) 洗剤 US→市水 US→市水 US→純水 DIP→アルコール DIP→アルコール DIP→フロン VAP

4)を更に精密洗浄化した一般的な洗浄方法で、乾燥にアルコールを使っているのが、特長である。洗浄要求度によっては、洗剤、市水、純水の槽を増やしたり、純水、アルコールに超音波を入れる。

6) 洗剤 US→市水 US→市水 US→フロン 脱水→フロン US→フロン DIP→フロン VAP

乾燥に引火性の危険の無い、フロン脱水剤を使用し

たのが最大の特長で、マルチコートされる光学系レンズ類はもとより、シリコンウエハ、フォトマスク、イオンプレーティング前洗浄等、その対象範囲は広がりつつある最もスタンダードな洗浄工程の代表例である。フレオン脱水システムについては、現在数種類の方法が実施されているが、各々の特長については、別項にて記述する。

その他、5)、6)の洗浄工程の前洗浄として、有機溶剤洗浄する場合や、洗剤、市水の組合せを変えた種々の工程が、各社のノウハウとなっている。

1.6 乾燥方法

何らかの液体を使った湿式洗浄では、洗浄作業の次に重要な要素としては、いかに速やかに、シミを残さぬ様洗浄体を乾燥するかということである。この項では、溶剤洗浄と、水系洗浄に分けて、現在行われている種々の乾燥方法を取上げ、原理、特長等について記述する。

1.6.1 溶剤洗浄における乾燥方法

洗浄後の乾燥は、主として蒸気乾燥による。洗浄体の温度が、蒸気温度になった時が、乾燥の完了した時点であるが、蒸気ゾーンからの引上げ速度が早過ぎるとシミになることがある。また、熱容量の小さい洗浄体は、最終浸漬槽をよく冷却し、蒸気温度との差をつけて凝縮量を高めたり、洗浄カゴに熱容量を持たせて、その伝熱を利用して蒸気洗浄及び乾燥の効果を上げる工夫が必要である。

1.6.2 水系洗浄における乾燥方法

1) 水蒸発法

エアブロー、熱風、赤外線、ホットプレート、スピンドライ等蒸発による方法である。

2) アルコール置換法

エタノール、IPA（イソプロピルアルコール）等で水置換した後、アルコール蒸気やフレオン蒸気で乾燥する方法と、フレオンアルコールの共沸混合液で水置換した後、その蒸気で乾燥する方法がある。

3) フレオン脱水法

フレオン（1.1.2-トリクロル-1.2.2トリフルオロエタン）の水に対する界面張力は、通常数十 dyn/cm あり、水濡れ状態の洗浄体から、水滴を完全に除去することは出来ないが、ある種の界面活性剤を添加することにより、それは10 dyn/cm 以下となり、短時間内に水滴をフレオンで置換することが可能となる。しかも、分離した水滴は速やかに凝集し、完全に2相分離する。界面張力が、1 dyn/cm 以下になると、フレオンの水置換効果は更に高くなるが、分離した水滴が凝集しきれなくて、いわゆる W/O 型のフレオン中に水が微粒子状に分散するエマルジョンを形成する。

フレオン脱水法とは、上記の如く界面活性剤の添加によって、水に対する界面張力を下げ、水切りを行う乾燥法である。

図14は、以上の原理に基づいて設計されたシステムの1例を示す。

各槽の機能は、以下の通りである。

脱水槽……脱水液の噴射と煮沸攪乱作用により、水濡れ状態の洗浄体表面から、水を速やかに剝離し、外へ排出する。

分離槽……脱水槽から送られて来る脱水液中の水を、速やかに分離し系外へ排出する。

貯液槽……水分離させた脱水液を、ポンプで脱水槽へ噴射還流させるための貯液部。

リンス槽……脱水槽で付着した界面活性剤を、除去しつつ脱水槽へもどす。

水分離器……凝縮管から混入する水分を比重差分離し、活性剤を含めぬフレオンを、リンス槽及びスプレー器へ供給する。

1.7 洗浄効果判定方法

洗浄効果の判定方法は、汚れの種類や、要求される清浄度合いによって異なるため一律化出来ず、したがって絶対評価はなかなか困難である。除去すべき汚れの全量が、測定出来る場合は、洗浄後の汚れ残存量から除去率として効果判定をし得る。しかし、精密洗浄体になるにしたがって物理的、化学的に付着している絶対量は少なく、定量的評価は困難となる。

この場合、付着物というより、むしろ表面状態が所定の基準まで達しているか否かという微量元素の分析分野まで及ぶ。以下に、現在一般的に行なわれている判定方法と、今後の精密洗浄の分野で普及すると思われる、判定方法について列記する。

1) 目視的方法

布、汙紙等によるフキ取り法から、セロテープによる残存汚れの採取法、顕微鏡による観察、水濡れ状態等目

図14 フレオンドライシステム

(A) チェーンタクト

(B) 回転タクト

(C) トロリーコンベア

(D) ネットコンベア

図15 搬送方法の1例

視的に判定する方法。

2) 抽出方法

洗浄後の洗浄体を、清浄な溶剤で再度洗浄し、ゴミ抽出を行い、残存していた汚れをミリポアフィルターで濾過し、ゴミの数と大きさを計測したり、重量を計る方法等がある。

3) 後工程にて判定する方法

塗装、メッキから、蒸着、イオンプレATINGに至るまで、洗浄後の後工程処理の結果から洗浄の良否を判定する方法である。

4) 表面元素の微量分析法

今後の精密洗浄の分野で普及すると思われる判定方法として、洗浄体の表面に光をあてて分析を行うものに、反射赤外線吸収スペクトル法、蛍光X線法、ESCA 法等がある。

また、電子をあてるものとしては、X線マイクロアナライザー法、オージェ電子分光法、等がある。その他、イオンをあてるものとして、2次イオン質量分析法、イオンスパッタリングスペクトル法等種々の分析法がある。

1.8 自動洗浄機の搬送方法

自動搬送方法の代表例を図15に、及び特長を表4に記す。

P & P (ピックアンドプレース) 方式の代表例を、図16に示す。

洗浄工程は、1 → 3 が溶剤、4, 5 が洗剤、6 → 8 が市

水、9 → 12 が脱水乾燥工程である。

搬入コンベアで送られて来た洗浄体の入った洗浄カゴを、搬送機構部先端のチャックがつかみ、第1槽目の洗浄液面上まで送り、揺動機構部の受け皿へ乗せる。チャックからはずれた洗浄カゴは、洗浄槽内にエレベータで降り、上下揺動を受けながら洗浄される。洗浄が済むと、再びエレベータが上昇し、搬送駆動部へ受け渡し、順次送られていく。

1.9 付帯装置

実際の洗浄において、継続して一定の洗浄効果を維持する上で重要なことは、除去された汚れを洗浄槽内に蓄積させないで、常に清浄に保つべき液管理上の補機類と、装置全体が正常に安全に稼動していることを監視すべく安全機構類が、付帯装置として取り付けられていることである。

1.9.1 液管理機構

1) 濾過機

- (i) 一般的濾過機……カートリッジタイプで綿、樹脂製。主として塵埃の除去
- (ii) 活性炭濾過機 (CA) ……水中の濁り、赤サビ、洗剤成分、残留塩素の他、色臭気等の除去。
- (iii) 限外濾過機 (UF) ……ポアサイズ数十Å分子量数千～数十万の高分子量分子及び細菌類や、イオン交換樹脂破砕物等の除去。
- (iv) 逆浸透膜装置 (RO) ……30 kg/cm² 程度の高圧で運転され、イオンの除去は95%コロイド、微粒

表4 自動洗浄機の搬送方法

方法	特長	種 類	長 所	欠 点	回転	揺動
タ ク ト 式	チェーン	片持		質量物不可	×	×
		両持	機構シンプル 大形ワーク可	多工程不可	○	○
	バー		重量動可 大形ワーク可	高さが高いキャリア必要 リターン不可	△	○
	回転		構造シンプルリターン可 設置スペース少	メンテナンス難	△	△
	アーム P & P		槽内にゴミが落ちない 保守作業が槽の前で可	機構複雑 コストが高い	△	○
コ ン ベ ア 式	ネット		高さが低い 構造シンプル	長さが長い 重量物不可	×	×
	トロリー		他工程との一貫駆動可	長さが長い 多工程不可	×	×
アップダウン式			設置スペース少	多工程不可 処理量少	○	○
ロ ボ ッ ト 式			小 形	処理量少	△	○

注 (×: 不可 △: 困難 ○: 可)

図16 ピックアンドプレース方式の例

子、有機物は100%除去される。

2) 純水器→イオン交換樹脂 (DI)

半導体関係で使用される水の純度は、電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) の逆数である比抵抗 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) で表わされ、

$10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ($0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$) 以上の純水が超純水と呼ばれる。要求される水質の向上は年々厳しくなり、現在ではすでに理論純水の比抵抗 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) に近づきつつある。純水の製造は、イオン交換器による。

3) 殺菌 (UV/O₃) ……紫外線, オゾンにより, 生菌を死滅させる。

4) 蒸留機……油脂類の溶解によって, 汚染された有機溶剤の蒸留再生を行う。

1.9.2 安全機構

安全機構とは, 装置に異常があった場合に知らせる警報器類である。

1) 減液警報

洗浄槽や, 蒸気槽の液深が一定値以下になると, 警報を出して電源を切り, 空運転による振動子やヒーターの破損を防止する。センサはフロートスイッチによる。

2) 汚液警報・検知

沸点の高い油脂分が溶剤に溶解すると, その溶剤沸点は上昇する。したがって予め決めておいた汚染限界時の沸点に達した時点でヒーターを切る機構である。センサは, サーモスタットによる。また, 水系の洗浄液については, pH 測定にて検知する。

3) 断水警報

溶剤蒸気の凝縮用冷却水が止ったことを検知して警報を出す機構で, フローススイッチで行うものと, 蒸気ゾーンの上昇をサーモセンサにてキャッチする方法がある。

4) 搬送異常による非常停止

異常搬送された洗浄カゴの位置を, 光電管やリミットスイッチで検知し, 搬送駆動を非常停止する機構である。

5) その他, ポンプ圧力の異常を検知したり, 安全のため, 搬送中前面ドアを開放すると非常停止のかかるドアロック機構等数々の安全機構が付帯される。

その他の付帯装置として, 樹脂成型品の静電気を除去したり, 磁気を帯びた鉄系の金属類を脱磁する装置がある。

1.10 有機溶剤と局所排気方法

有機溶剤を洗浄液として使用する場合, 引火性溶剤であれば消防法に, 不燃性溶剤であっても有機溶剤中毒予防規則に従って対策を構建しなければならない。特に後者は53年9月法改正があって, 作業者の健康を守る立場か

ら, 取り扱い上の規制が厳しくなり, 作業主任者の選任, 年2回の健康診断の他に, 2次検査品(16種)―作業環境測定品一の選定, 局排の義務付け等が実施されることになった。その他使用する溶剤の労働基準監督署への届出及び局排の設計計算書の添付も義務付けられている。洗浄液としてよく使用するものに関しては, 次の通りである。

1) トリクレンが1種になった。

2) トリクレン, クロロホルム, 四塩化炭素等の1種有機溶剤は, 年2回の健診の他に2次検診が必要。また公害防止条例の適用を受ける。

3) 2種有機溶剤 (パークロ, トリエタン, アルコール混合液等) の中で, トルエン, キシレン, メタノール, パークロ等が2次検診必要。

4) 1種から3種まで局排の義務付け。

5) フレオンは有機規制溶剤に含まれないが, アルコール等の含有率が5%重量を超えるものについては含まれるから注意を要する。

図17, 図18に局排の方法, 表5にフードで有害物質を完全に捕捉吸引するのに必要な気流の速度, 表6に全体換気の必要換気量を表わす。

また, 蒸気発生量 (消耗量) W (g/hr) が分っている時, 定常的平均汚染濃度 K (mg/m³) に押えるために必要な換気量 Q (m³/min) の求め方は, 次のようである。

$$K = \frac{1000W}{60Q} \quad \therefore Q = \frac{1000W}{60K} = \frac{50W}{3K}$$

また K' (ppm) で表す場合は, 分子量を M として

$$K = K' \times \frac{M}{24.46}$$

表5 有機溶剤蒸気に対する制御風速

フードの型式 (吸引方向)	制御風速(m/s)
囲い式またはブース式	0.4
外付式 (側方)	0.5
" (下方)	0.5
" (上方)	1.0

図17 局所排気装置

図18 局排の方法

したがって

$$Q = \frac{50 \times 24.46 \times W}{3 \times K' \times M} \quad \text{となる.}$$

表 7 に主なる有機溶剤の物理的性質を表わす.

1.11 溶剤消耗量

洗浄に使用する溶剤の消耗量を知ることはランニングコストを計算する上で必要なことであり、また、消耗量を抑えるための種々の工夫が、今後の課題でもある.

表 8 は、代表的塩素系溶剤のコスト及び消耗量の比率を表わす.

溶剤の消耗は大きく分けて次の 3 通りのパターンでおこなう.

1) 自然蒸発による消耗

表 9 の如き稼動条件にて、図 19 の装置をランニングした時の溶剤消耗量を表わす.

2) ワークショックによる消耗……洗浄体に入った洗浄カゴを、溶剤槽から出し入れする時に逃げる溶剤蒸気

表 6 全体換気の必要換気量

消費する有機溶剤等の区分	1 分間当りの換気量
第 1 種有機溶剤等	$Q=0.3W$
第 2 種有機溶剤等	$Q=0.04W$
第 3 種有機溶剤等	$Q=0.01W$

この表において、 Q 及び W は、それぞれ次の数値を表わすものとする.

Q : 1 分間当りの換気量 (単位 立方メートル)

W : 作業時間 1 時間に消費する有機溶剤等の量 (単位 グラム)

表 7 主なる有機溶剤の物理的性質

摘 要	トリクロロエチレン (トリクレン ^R)	パークロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン (スリーワン)	1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン (R-113)
化学式	$\text{CHHCl}=\text{CCl}_2$	$\text{CCl}_2\text{F}=\text{CCl}_2$	CH_3CCl_3	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$
分子量	131.39	165.83	133.41	187.38
沸点 (760 mmHg) [°C]	87.2	121.2	74.0	47.57
融点 [°C]	-86.4	-22.4	-32.62	-35.0
比重 液体 (20/4°C)	1.464	1.62260	(15°C) 1.34587	(20/4°C) 1.5764
蒸気 (空気 = 1)	4.54	5.72	4.55	7.4
蒸気密度 (沸点 1 atm) [g/l]	4.45	5.13	4.69	7.38
蒸気圧 (20°C) [mmHg]	57.8	14.4	100	0.37 kg/cm ²
粘度 (20°C) [cp]	0.58	0.880	0.774	(25°C) 0.6
表面張力 (20°C) [dyn/cm]	(30°C) 29	32.32	25.56	(25°C) 23
誘電率	(20°C) 3.409	(15°C) 2.353	(0°C) 7.1	(25°C) 2.41
比熱 (20°C) [cal/g·deg]	0.223	0.205	(-15~26°C) 0.2552	(30°C) 0.218
蒸発熱 (沸点) [cal/g]	57.2	50.0	53.2(推定)	35.07
熱伝誘率				
(液体) [kcal/m·hr·deg]	(20°C) 0.102	(20°C) 0.095		(20°C) 0.038
(蒸気) [kcal/m·hr·deg]	(沸点) 0.0072	(沸点) 0.0075		(0.5atm) 0.00450
空気中の拡散度 (25°C·1atm) (cm ² /s)	0.073	0.067		0.068
膨張係数	(0~40°C) 0.00117	(0~25°C)		
溶解度 [溶剤 g / 水 100 g]	(25°C) 0.11	(25°C) 0.015	(20°C) 0.44	(飽和圧) 0.017
[水 g / 溶剤 100 g]	(25°C) 0.033	(25°C) 0.008	(20°C) 0.05	0.011
溶剤と水の共沸				
共沸点 (760 mmHg) [°C]	73.00	87.7		
留出物組成 [溶剤 wt%]	93.0	84.2		
空気中の許容濃度				
(25°C, 1atm) [ppm·ml/m ³]	100	100	350	1,000
(25°C, 1atm) [mg/m ³]	520	670	1,900	7,600
発火点 [°C]	410	なし	500	680

表 8 塩素系溶剤のコスト及び消耗量の比率

溶 剤	毒性および 耗消比	パークロ1.00として			毒性 1978年(許容濃度)→25℃1気圧	
		単価/Vol	消耗量	消費費比率	PPM (K')	mg/m ³ (K)
パークロ		1.000	1.00	1.00	50	335
トリクレン		0.908	2.20	1.998	50	268
トリエタン		1.056	3.30	3.485	200	1100
メチクロ		0.881	5.00	4.405	500	1740
フレオン		2.853	8.17	23.309	1000	7661

(注) $K=K' \times \frac{M}{24.46}$ M: 分子量

表 9 フレオン自然蒸発量

冷 却 水	減量 (l/hr)	480	720
	入口 (℃)	19.6	19.6
	出口 (℃)	20.4	20.0
室温 (℃)		21.3	21.6
相対湿度 (%)		63	56
自然蒸発損失量		0.81 kg/hr・m ²	0.48 kg/hr・m ²

図19 溶剤消耗量測定に使用した装置

量。

3) 洗浄体持出しによる消耗……溶剤槽から洗浄体から空中に出る時、表面に付着したまま持出される溶剤量、概ね 4×10^{-3} ml/cm²。(A=3~5)

1.12 廃液処理方法

超音波洗浄機で使用する洗浄液の廃液は、その種類と、各社の事情に応じて最も良いと思われる方法で処理

されている。その中で特に水系洗浄液の廃液処理方法の1例を表10に示す。実際には、表中の各処理方法の組合せによって実施されているものと思われる。

Ⅱ 基板、レンズ類の蒸着前洗浄について

前章では、超音波洗浄を中心に、洗浄のアウトラインについて触れて来たが、この章では、最も自動洗浄化の進んだ代表的量産品として、ICマスクやレンズ類の洗浄について記述する。

2.1 洗浄体種類

1) 光学系レンズ

無機系レンズ……眼鏡、カメラ、顕微鏡、分析器機
有機系レンズ……主として眼鏡

2) 基板類……ミラー、シリコンウエハ、液晶素子

3) ICマスク、ディスク基板

2.2 ガラスの組成

レンズ類、液晶素子に使用されるガラスの組成を表11に示す。

2.3 付着物

洗浄除去すべき汚れは、製造工程のどこで洗浄するかによって異なる。

図20、21に無機及び有機レンズ類の、図22に液晶表示素子の製造工程と洗浄の関連を示す。

2.4 洗浄後工程

1) 機械的特性改善のためのコート

酸化物……TiO₂, SnO₂

金属膜……Au, Ag, Al, Cr, TiN, TiC

有機物膜……シリコン、ポリエチレン、アクリル、エポキシ、シランカップリング材

2) 導電性処理

酸化物……SnO₂, In₂O₃

3) 熱線反射処理

酸化物……TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, SnO₂

金属膜……Au, Cu, Cu-Zn, Fe-Cr-Al

4) 無反射ガラス……酸エッチング

以上の表面処理は、高温真空蒸着、スパッタリング、無電解メッキ、電解拡散、イオンプレーティング法等で行われるが、有機系レンズ類の普及に伴ない、最近では常温蒸着も広く行われるようになった。

2.5 洗浄方法

表12にガラスの一般的洗浄方法を示す。レンズ類のコート前洗浄で、洗浄体に付着しているものは、図20、21の如く主として研磨剤や、ピッチであるが、その他アロイや保護膜、指紋等が付着していることがある。これら

の洗浄方法は、前節でも述べたが、後工程の蒸着の種類やグレードにより種々の組合せによる工程が考えられる。

それらの中で、最大公約数的工程を拾うと以下の構成となる。

1) 有機溶剤による脱脂工程

有機系鉱物油、油脂類、保護膜等の除去。

2) 洗剤洗浄による脱脂工程

研磨剤、指紋、塵埃類の除去と脱脂洗浄。

3) 水洗工程

洗剤成分の除去と水溶性汚れの除去。

表10 水系洗浄液の廃液処理方法

除去項目 プロセス	SS	BOD	COD	油分	ABS	色	臭	有毒物質	PO ₄	NH ₃ -N	NO ₂ -N NO ₃ -N	TDS	細菌	ウイルス
活性汚泥		○												
接触酸化		○	○	△	△	△	△	△		○			△	△
硝化		△	△							○				
脱窒											○			
脱リン									○					
オゾン酸化		△	△			○	○	△					○	○
泡沫分離					○									
凝集沈殿	○	○	○	○		○	△		○					
化学沈殿	○	△	△			△	△	△	○					
清澄ろ過	○	△	△	△									△	
砂ろ過	○													
マイクロろ過	○			△									○	○
活性炭吸着	△	○	○	○	○	○	○							
イオン交換		△	△		○	○	△	○	○	○	○	○		
電気透析								△	○	○	○	○		
限外ろ過	○	△	△	○	○	△		△					○	△
逆浸透	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○：ほとんど除去できる。 △：部分的に除去できる。

SS………浮遊物質 (Suspended Solid)

BOD………生物化学的酸素要求量 (Biochemical Oxygen Demand)

水中の好気性微生物の増殖あるいは呼吸作用によって消費される酸素量のことで、一般に20℃で5日間で消費された溶存酸素の mg/l 又は PPM で表わす。

COD………化学的酸素消費量 (Chemical Oxygen Demand)

酸化剤によって、排水中の被酸化物質、すなわち無機性亜酸化物および有機物の一部または全部を酸化する際に消費される酸素量 (mg/l)

ABS………アルキベンゼン硫酸化ソーダ塩 (Alkyle Benzene Sulfonate)

界面活性剤を含む洗剤成分

TDS………全溶解固形物 (Total Dissolved Solid)

図20 無機レンズ，ミラー，眼鏡の製造工程

図21 有機レンズの製造工程

表11 ガラスの組成

	ソーダ石灰 ガラス	ホウケイ酸 ガラス
SiO ₂	73 wt%	81 wt%
Al ₂ O ₃	1	2
B ₂ O ₃		13
Na ₂ O	17	4
CaO	5	
MgO	4	

4) 水切り工程

IPA による水置換やフレオンドライシステムによる水切り乾燥。

5) 乾燥工程

溶剤蒸気洗浄による乾燥。

2.6 乾燥の問題

乾燥については、前節洗浄工程と乾燥方法の項でも述べたが、ここでは特にアルコールを使った種々の乾燥方法とフレオンドライシステムについて比較しながら記述する(図23)。

1) IPA による水置換方式

現在、半導体関係のガラス基板で、最もよく行われる方法で、最終乾燥の蒸気は、IPA とフレオンの2方法がある。いずれも、非常にグレードの高い乾燥方法であるが、最大の欠点は、引火性溶剤の使用と、水の純度の維持及びアルコールに持込まれる水の量の管理である。メカニズム的には、アルコールによる水の溶解、置換作用の利用であるが、アルコール自身による洗浄作用も見逃せない。

2) フレオン—エタノール共沸混合溶剤による水置換方式

表12 ガラスの洗浄方法

水 洗
アルカリ洗浄
酸性洗浄
洗剤による洗浄
有機溶剤による洗浄
加熱処理・火炎処理
機械的な洗浄
イ) ふきとり
ロ) 研磨
ハ) 超音波洗浄
ニ) 流体噴射による洗浄
ホ) 剝離可能な接着剤の塗布, 剝離による洗浄
イオン衝撃と低温プラズマを用いる洗浄
紫外線-オゾンによる洗浄

この方法は、IPA による水置換方式と、フレオンドライシステムの中間的メカニズムを利用したもので、フレオンとエタノールの共沸混合溶剤により、水の剝離と溶解が同時に作用する。長所としては、アルコールを使用しているにも拘らず、引火性を極力抑えたことである。欠点は、1)と同様に排水中のアルコール濃度が上がることによって、引火性を帯び、アルコールの回収器が必要となることである。また、純水の管理も必要である。

3) フレオンドライシステム

前節、乾燥方法で述べたように、フレオンに界面活性剤を添加し、水に対する界面張力を $10 \sim 1 \text{ dyn/cm}$ に下げることによって、水置換性能を高め、瞬時に水切り作用を行う方法である。最大の長所は、引火性の危険の全くないことで、かつ水切り効果に勝れていることである。また、脱水液の活性剤濃度を測定することによって、安定した水切り性能を維持し、液補充以外はフリーメンテである。

一方、欠点としては、親水の清浄な表面を界面活性剤によって再汚染することであるが、脱水後のリンス工程 (US) で除去出来るため、問題はない。また、リンス液の種類を選定することによって、乾燥後の表面を親水性にすることも可能で、常温蒸着やフォトリソグラフィのグレード品についても実績が出ている。

4) その他、純水から直接乾燥する方法としてドライスピン法、プラズマ乾燥等がある。

2.7 自動搬送機構

洗浄機メーカー各社のノウハウが盛り込まれた種々の方法があるが、基本的には、洗浄カゴに洗浄体を並べ、各槽にタクト式に移していく方法が多い。カゴの持ち方は、引掛け型やチャック式がある。また、洗浄中の上下

図22 液晶表示素子の製造工程

揺動も無くてはならない機構である。

2.8 洗浄効果の判定

これまで、基板、レンズ類の蒸着前洗浄について述べて来た。最後に洗浄結果の良否についてであるが、前節の判定方法でも触れたように、実際に蒸着して製品の良否をもって判定するのが現状である。

これについては、われわれ洗浄機メーカーサイドでは、詳しくは知りかねるが、まずシミ、ピンホールのないこと、蒸着膜の強度が均一で十分あること、耐湿性に勝れていること等がチェック項目である。

図23 アルコールを使った乾燥方法とフレオンドライシステム
(A) IPA による水置換方式, (B) フレオン-エタノール共沸混合物溶剤による水置換方式, (C) フレオンドライシステム

Ⅲ 精密洗浄における課題

洗浄作業が1つの加工工程と做されなかった時代から脱却し、昨今では、並みの加工工程以上に高い付加価値を、産出する手段と見られるようになったその背景には、目覚ましい半導体産業の発展がある。

グレードの高い VTR や LSI 製品の量産化において重要な役割を担ったのは、製造ラインでの精密洗浄化にあったと言っても過言ではない。ゴミ1つとってもすでにサブミクロンの大きさの領域に入り、要求される清浄度は増々厳しくなるのが現状である。

3.1 作業雰囲気的清浄化

精密洗浄においては、洗浄作業場の雰囲気-自動洗浄機の場合は特に搬出コンベア側-を清浄にしておくのが最も重要なことである。

図24に、アメリカ連邦規格209Bによる空気中の塵粒径分布曲線を表わす。清浄度のクラスを3つに分け、表13に示すように粒子数の規制をしている。

これら塵埃及び汚染物（微生物）を除去する空気の高浄化技術は、高性能フィルター、HEPA=High Efficiency Particulate Air-Filter)の開発により可能となったものである。効率 $0.3\mu\text{m}$ 粒子で99.97%以上をもつといわれる。

一方、要求される清浄度は、従来 $0.5\mu\text{m}$ の粒子が100個以下/立方フィートであったのが、超 LSI となると、 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の粒子が2, 3個となって来ている。この理由は、塵埃粒子の大きさと、不良発生率の相関関係から、集積回路の最小パターン寸法の $1/5\sim 1/10$ の粒径が問題となるからである。この考え方から、半導体の集積

[10(0.35)以下の濃度のときは、サンプル量が大きくないかぎり、測定値の信頼性は低い。]

図24 粒径分布曲線10 (0.35) 以下の濃度のときは、サンプル量が大きくないかぎり、測定値の信頼性は低い。

表13 クラス別粒子規制 (アメリカ連邦規格)

クリーンルーム級別	粒 子	
	粒 径 μm	累積粒子数個/l
100	≥ 0.5	≤ 3.5
10000	≤ 0.5	≤ 350
	≥ 5.0	≤ 2.3
100000	≥ 0.5	≤ 3500
	≤ 5.0	≤ 25

度に対応した除去すべき塵埃の粒径は次のようになる。
16Kビット RAM で $0.5\mu\text{m}$, 64K ビット RAM で $0.3\mu\text{m}$, 256Kビット RAM で $0.15\mu\text{m}$, 1Mビット RAM で $0.1\sim 0.08\mu\text{m}$ となる。このような高清浄化の要求

図25 超純水の製造

RO：逆浸透膜装置，UV：紫外線（殺菌），DI：イオン交換（装置），UF：限外濾過機，CA：活性炭濾過機

に対応出来る0.1 μm の微粒子除去効率が99.99%以上という高性能フィルターも開発された。

3.2 水質調査、管理と超純水

湿式精密洗浄で重要な因子は、水の清浄度である。水に含まれている微粒子、イオン類はもちろん、有機物、生菌、溶存ガス等が、製品の品質、安定性、歩留り等に影響する。洗浄に使用される原水重要な分析項目と、実際に測定された1例を表14に示す。

これらの要因を管理するには、pHメーター、イオン測定、溶存ガス測定、電気伝導度測定等によるが、半導体製品の洗浄に使用するには、第1節の液管理機構でも述べたように、種々の付帯機器の組合せによって純水化する。

超純水製造システムの1例を、図25に示す。

超純水の水質の現状と今後の目標値を表15に示す。

3.3 その他の課題

第1章、超音波条件の項でも触れたように、発振周波数の問題、発振方法、騒音対策等まだまだ解決しなければならない課題が山積みされているのが現状であるが、一方では、液体を使った従来の湿式洗浄から、イオンによる衝撃や、レーザーによる表面の清浄化に至るまで、いわゆる乾式方法による洗浄方式も検討され始めているという。

近い将来、これらの超精密洗浄の分野も開拓され、古典的洗浄法が見直されなければならない時期が訪れるものと思われる。

表14 水質調査

項目	測定場所	A地	B地
pH		7.5~7.8	6.8
塩素イオン (mg/l)		7.2~9.2	57.5
有機物 KMnO_4 消費量		0.53~1.1	1.0
硬度 (Ca, Mg) (mg/l)			206
硝酸性窒素亜硝酸性窒素 (mg/l)		1.3~3.0	2.2
蒸発残留物		90~100	500以下
鉄 (mg/l)		0.01	0.03
色度		0	1.0以下
濁度		0	1.0以下
比抵抗 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)		143	310

最後に、超音波洗浄に関する参考書^{1~15)}を掲げておく、詳しくはこれらの文献を見て頂きたい。

〔文 献〕

- 1) 実吉純一、菊地喜充、能本乙彦監修：超音波技術便覧（日刊工業新聞社）。
- 2) 渡辺哲哉：超音波洗浄（空気清浄第9巻）。
- 3) 井出正男：超音波応用（電波実験社）。
- 4) 森 栄司：超音波の新技术（共立出版社）。
- 5) 松原宗次：超音波の応用（東京電機大学）。
- 6) NASA 編：汚染管理の原理（工業調査会）。
- 7) 辻 薦：工業用洗剤と洗浄技術。

表15 超純水の水質

項 目		水 質	
		現 状	目 標
比 抵 抗	$\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$	15~16以上	17~18以上
微粒子 (粒 径 個 数)	μm $\text{個}/\text{cm}^3$	0.2以上 100以下	0.01~0.1 50~100
有 機 物	ppm as TOC	0.5~1.0以下	0.01~0.5以下
生 菌 数	$\text{個}/\text{cm}^3$	1 以下	0.02~0.5以下
シ リ カ	ppb	20以下	10以下
溶 存 酸 素	ppm	0.5以下	0.1以下

- 8) 洗淨設計：近代編集.
- 9) 労働省安全衛生部労働衛生課編：有機溶 剤 中
毒予防規則の解説（中央労働災害防止協会）.
- 10) ケミカルエンジニアリング，1981，Vol. 26
No. 11（化学工業社）.
- 11) レンズ・プリズムの加工技術（光学懇和会）.
- 12) フレオン溶剤セールスガイド（三井フ ロ ケ
ミカル株式会社）.
- 13) 木村碩敏：Semiconductor World 1982, 7.
- 14) 牧野永俊：Semiconductor World 1982, 7.
- 15) ドライシステムカタログ（ダイキン工業 株 式
会社）.