誘電体バリア放電エキシマランプの原理と用途例

菅 原 寛*, 竹 元 史 敏*

*ウシオ電機(株) ELE 技術部 (〒671-0224 兵庫県姫路市別所町佐土 1194)

Principle of Excimer Lamps Using Dielectric Barrier Discharges and Examples of Their Applications

Hiroshi SUGAHARA* and Fumitoshi TAKEMOTO*

*ELE Technology Dept., USHIO INC. (1194, Sazuchi, Bessho-cho, Himeji, Hyogo 671-0224)

Key Words: Excimer, Dielectric Barrier Discharge, UV/O₃ Cleaning

1. はじめに

最近の IT 関連技術の急激な発展には目を見張るものがあるが、これら技術の発展の影には“光”(光源)が大きく関わり、光関連技術がキーテクノロジーとなっていることも少なくない。最先端の半導体リソグラフィにはエキシマ(KrF* あるいは ArF*)レーザが利用され、さらに次世代用に極端紫外線(EUV)を発する光源も盛んに研究されている。また、フラットパネルディスプレイ(FPD)を初めとする映像システムにおいてもさまざまな光源が応用・開発されている。これらの分野における製造工程では、特に光化学反応を利用したドライ洗浄、表面改質、光 CVD などで、紫外(UV)光源が広く利用され、あるいは応用研究も盛んに行われている。

このような用途の光源としては、UV 領域あるいは真空紫外(VUV)領域でそれぞれの光化学反応に対応する特定の波長範囲にだけ高効率の放射を有することが望まれる。このような中、10 年程前に従来の放電ランプでは発生できない分光分布を有する新しいタイプの UV・VUV ランプ、すなわち、誘電体バリア放電エキシマランプが開発された。現在において、このランプは主に LCD 製造工程のウェット処理の前洗浄、成膜工程の前洗浄などに広く使用され、さらに半導体製造工程にも応用され始めようとしている。

本稿では、この比較的“新しい”ランプについて、その発光原理、各種エキシマ発光の分光放射スペクトル、ランプの主な構造形態、そしてランプを組み込んだランプハウスの構造例について述べる。最後にこの光源の産業分野における応用例を紹介する。表面改質については、後段に解説があるのでここでは簡単に触れることとし、本稿では特に現在一番応用されている光ドライ洗浄について詳細に述べる。

2. 「誘電体バリア放電エキシマランプ」とは

前述で“新しい”ランプと述べたが、これは、従来の放電ランプにおいては原子スペクトル、分子スペクトルあるいは再結合放射の何れかを利用してのに対して、エキシマランプではエキシマ(Excimer, 励起状態にある多原子分子の総

称)の発光を利用していること、および従来の放電ランプにおいてはグロー放電あるいはアーク放電を利用しているのに対して、エキシマランプでは励起源として誘電体バリア放電を採用していることを意味する。

誘電体バリア放電は、オゾン生成用として古くから使用されており、別名、オゾナイザ放電あるいは無声放電として知られている¹⁾。また、希ガス中でこの誘電体バリア放電を行うと、希ガスエキシマが形成され、エキシマ光が放出されることはかなり古くから知られていた²⁾。誘電体バリア放電はまた、数気圧の圧力までで放電が可能な非平衡の放電であり、誘電体を挟んだ 2 つの電極に数 10 Hz～数 MHz の高周波高電圧を印加することにより放電できることが確認されている³⁾。

誘電体バリア放電を励起源としたエキシマランプは、後でも詳しくその特徴を述べるが、1) 放電用ガスに接した状態の金属電極が無いため、ハロゲンなどの腐食性ガスも使用できる、2) 放電管の形状の自由度が大きい、3) 高効率が期待できるなどの利点がある。以下順を追って「誘電体バリア放電エキシマランプ」について述べる。

2.1 発光の原理

図 1 に誘電体バリア放電ランプの一例の概略図と Xe₂* ランプの放電の様子を表す写真を示す。管径の大きな外側管の中に内側管を同軸に挿入し、両端を閉じて中空円筒状の放電空間を形成し、内側管の内面と外側管の外面に電極を設け、半径方向に放電を行う方式である。外側管および内側管は石

図 1 誘電体バリア放電エキシマランプの一例の概略図と Xe₂* ランプの放電の様子を表す写真

英ガラス製で、誘電体バリア放電の誘電体と光を取り出すための窓を兼ねており、外側電極を光透過性の金属網にして、外側管の側面から光を取り出す方式にした管状ランプである⁴⁾。

電極間に電圧を印加すると2枚の誘電体を通して放電空間に電圧が印加される。この電圧が放電空間の放電破壊電圧に達すると、放電空間に放電が発生する。しかし、放電空間に接して放電路に直列に誘電体が挿入されているため、誘電体表面に電荷が蓄積されると放電は終止してしまう。すなわち、

放電の寿命は数10 n 秒程度である。さらに誘電体は、放電プラズマが放電路と直角方向に広がる事を阻止するため、一つの放電プラズマの直径は0.1mm 程度になる。すなわち、直径は0.1mm 程度、寿命は数10 n 秒程度の放電プラズマが、放電空間に多数本発生することになる(図1 参照)。

図2 にキセノンエキシマ(Xe_2^*)の発光機構を示す。Xe 原子は、放電により発生した電子による励起および電離過程、さらにこれらと Xe 原子との3 体衝突過程を経て Xe_2^* が生成される。このエキシマは不安定な状態のため、直ちに Xe 原子に解離し安定な状態に戻る。この時に放射される光がエキシマ光であり、Xe の場合、172 nm に中心波長を持ち、半値全幅14 nm の実用的には単一波長のインコヒーレント光(位相の揃っていない光)が得られる。

2. 2 各種エキシマの発光スペクトル

放電用ガスとして希ガスあるいは希ガスとハロゲンガスの混合ガスを用いると、図3 に示す各種エキシマ光の発光中心波長に見られるように、ガス種により色々な波長のエキシマ光を発光させることが可能である。ここで現在主に市販されているものとしては、希ガスであるアルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、Xe を放電ガスに使った発光中心波長がそれぞれ、126 nm、146 nm、172 nm のもの、これら希ガスと塩素(ハロゲン)の混合ガスを放電ガスに使った KrCl^* 、 XeCl^* エキシマの発光中心波長がそれぞれ、222 nm、308 nm の5 種類のエキシマランプがある。各エキシマランプの発光スペクトル

図2 Xe_2^* エキシマ光の発光機構

図3 各種エキシマ光の発光中心波長

図4 各エキシマランプの分光スペクトル

図5 各種エキシマランプの形態

ルを図4に示す。このようにエキシマの種類を選択することによって、VUV領域から可視光(VIS)領域にわたり、従来の放電ランプでは得られない波長の、比較的狭帯域のスペクトルが、高効率で得られている。

2. 3 エキシマランプの主な構造形態

放電ランプの形状としては、先に放電管の形状の自由度が大きいと述べたが、図5で示されるとおり、さまざまな形態が可能である。このなかで同軸中空円筒形(図1参照)のものが材料の入手性やコスト面を考慮し主に採用されている。また、光透過性の電極としては、もっぱら金属性の網が使用されている^{1),5)}。光透過材を兼ねた誘電体としては、利用波長に応じて石英ガラス、フッ化マグネシウム(MgF₂)、フッ化カルシウム(CaF₂)、フッ化リチウム(LiF)などが使用されている^{1),5)}。

また、誘電体で被覆された円筒状電極2本を平行にして、放電チャンバ内に被照射試料と一緒に配置した構造、すなわち、光取り出し用の窓部材を有さない構造の放電ランプ(装置)も提案されている^{6)~8)}。

高出力タイプのランプになると、発熱の影響も無視できなくなり、また発光効率の低下を防止する意味でもランプの冷却が行われている。図6には実施されている主な冷却方法のうち、ランプの間接水冷と直接水冷を比較した模式図を示す。

間接水冷方式は金属ブロックに設けた半円筒溝にエキシマランプが固定されていて、この金属ブロックには冷却水の流路が設けられており、ランプは金属ブロックを介して間接的に冷却される。

一方、直接冷却方式はランプの内側管に純水を流すことにより直接冷却しているが、ランプの内側管電極には高周波高

図6 エキシマランプの冷却方式の比較

図7 平面窓方式のランプハウス構造

電圧(電圧:数kV)が印加されているため、漏電に対する十分な安全対策が必要である。また、ランプ寿命末期におけるランプ破損時の漏水対策にも十分な配慮が必要である。

2. 4 ランプハウスの構造例

誘電体バリア放電ランプは、従来の放電ランプと違い一本のランプにおいて放電面積を増加させるのが容易であること、さらに1個の電源で複数本のランプを並列点灯することが可能なので、ランプを複数本並べることにより、容易に高出力・大面積化を達成することができる。図7にランプを4本並列に並べた平面窓方式でランプ間接水冷方式のランプハウスの概略図を示す。この構造では、先ほど述べたように金属ブロックを介して間接的にランプが冷却される。また、ランプとランプの間には山形のミラーが設けてあり、光を有効に取り出すと同時に窓面の放射照度分布を均一にする働きをしている。ランプ、金属ブロック、山形ミラーが収められているランプハウス内は窒素ガスで満たされている。窒素ガスは172nm光を吸収しないため、光を有効に取り出すことができ、またランプハウス内の残留酸素濃度を低減してランプ電極、ミラーの酸化を防止している。ランプ前面には効率良く光を透過する窓ガラス(合成石英ガラス)が設けてあり、窓ガラスよりエキシマ光が照射される。図8には現在市販されている本方式でのエキシマ光照射装置の実例を紹介する。

一方、ランプハウスの他の例として、ランプを円筒保護管(円筒状窓)内に配置する方式もあるが、172nm光の場合、大気中の酸素による吸収が大きいので、平面窓方式に比べ光の利用効率は1/2~1/3である。

図9 UV/O₃ 光ドライ洗浄の概念図

エキシマVUV照射装置
一括照射タイプ

エキシマVUV照射装置
高出力スキャンタイプ

図8 平面窓方式のエキシマ光照射装置の実例紹介

3. 主な特徴

先にも少し触れたが、ここで改めてこのランプの主な特徴についてまとめている。

- 1) 従来のランプにない短波長を発光可能

- 2) 単一の波長
- 3) 高効率
- 4) 瞬時点灯、点滅点灯が可能
- 5) 低温処理が可能
- 6) 照射取り付け方向が任意
- 7) フレキシブルな形状

これまでのランプでは波長 180 nm 以下の VUV 光を効率よく発光することができなかったが、エキシマランプではランプに封入する放電用ガスを色々選択することにより、図3、図4に示されるとおり、さまざまな VUV 光を得ることが可能である。また、発光スペクトルはピークを中心に狭い波長範囲で発光するため、ほぼ単一波長と考えて差し支えない。ランプへの電気入力から放射される光へのエネルギー変換効率も高く、低電力でも大きなエネルギーを発生させることができる。

瞬時点灯、点滅点灯が可能であるため、必要なときにのみ点灯すれば良く、実質的にランプの長寿命化に繋がる。単一波長であることより赤外線を発光せず、またその高いエネルギーおよび高効率のため処理時間を短縮できかつ必要な時のみ照射可能なため、低温での処理が可能となる。またランプの点灯方向に制限が無く、ラインに合わせて立面での照射も可能である。さらに図5で示されるような発光形態が可能で、試料の形状に合わせた照射が可能である。

4. 主な用途

4. 1 光ドライ洗浄の原理と応用例

精密なドライ洗浄の一つとして、UV と活性酸素種であるオゾン(O₃)とを組み合わせた光洗浄法(UV/O₃ 洗浄)がある。従来は 185 nm 光と 254 nm 光を放射する低圧水銀ランプが用いられてきたが、近年においては本稿で述べるエキシマランプがその特徴を生かし、低圧水銀ランプに置き換わって LCD 製造工程のウェット処理の前洗浄、成膜工程の前洗浄などに広く使用されるようになった。この光洗浄の概念を低圧水銀ランプとエキシマランプを比較して図9に示す。

図10 UV/O₃ 洗浄の実施例 (試料: 無アルカリガラス)

低圧水銀ランプでは185nm光は空気中の酸素に吸収されO₃を発生し、254nm光はそのO₃に吸収され、酸化能力の高い励起酸素原子(O(¹D)))を生成する。一方185nmのような短波長UVは有機物の結合を切断し、O(¹D)の酸化作用とUV光の切断の協同作用により、有機物は水や炭酸ガスとして酸化分解される⁹⁾。

一方、172nm光を放射するXe₂*エキシマランプの場合は、基本的なメカニズムは低圧水銀ランプと同一であるが、直接O(¹D))を生成できること^{10),11)}、および酸素に対する吸収係数が低圧水銀ランプの185nm光より約20倍と高いことにより¹²⁾、照射距離の短い領域に酸化作用の高い活性酸素種を高濃度で生成できること、この効果と172nm光が185nm光より光子のエネルギーが大きいため、有機物の分子結合の切断力が高いことと相まって、従来の低圧水銀ランプより洗浄速度が高いことが予測された。実際に高い洗浄効果が確認されている。172nmエキシマランプと低圧水銀ランプを使ったLCD用基板である無アルカリガラス表面のUV/O₃洗浄の実施例を図10に示す。基板表面の有機汚染に対する簡易な評価法として、純水を用いた接触角法が知られている。小さな接触角は機材表面の清浄度が高いことを表す。図10より低圧水銀ランプに比べて172nmエキシマランプによる洗浄速度は数倍速いことが理解される。

4. 2 その他の応用例

接着力向上や塗料の濡れ性の改善を目的として表面の改質を行うケースが多く、一般にはプラスチックに対する要求が多い。プラスチックを大気中または減圧状態での酸素雰囲気中で172nmエキシマ光を照射すると、塗料の濡れ性が向上したり接着強度が向上したことを確認することができる。こ

れは172nmという短波長でプラスチックの表面の結合を切断し、前節で説明したメカニズムで生成した、O₃や原子状酸素の強力な酸化作用により、カルボニル基(>C=O)、カルボキシル基(-COOH)、OH基などの極性基がプラスチック表面に導入されるため、これは照射前後の試料についてXPS分析により確認されている¹³⁾。

5. ま と め

誘電体バリア放電を利用したエキシマランプの発光原理、各種エキシマの発光スペクトル、主な構造、ランプハウスの構造例、主な特徴、そして光ドライ洗浄をメインにした応用例について述べた。現状ではLCD製造工程における光ドライ洗浄がメインであり、最近半導体分野にも徐々に導入が検討され始めた所である。

これまで述べてきたとおり、本ランプは従来のランプにないさまざまな特徴を持っている。現在産業用途の主流は172nmのエキシマ光による光ドライ洗浄であるが、今後172nm光の他用途への展開、および172nm以外のエキシマランプにおいてもエキシマランプ特有の特徴を生かした新しい用途が開拓されることを期待する。

(2002-6-20 受理)

文 献

- 1) B. Eliasson and U. Kogelschatz ; *Appl. Phys.*, **B 46**, 299 (1988)
- 2) Y. Tanaka, *J. Opt. Soc. Am.*, **45**, 710 (1955)
- 3) U. Kogelschatz ; *Pure & Appl. Chem.*, **62**(9), 1667 (1990)
- 4) 松野博光, 五十嵐龍志, 平本立躬, 大西安夫, 竹元史敏, 笠木邦雄 ; 第54回応用物理学会学術講演会論文集 27 a-HE-1 (1993)
- 5) B. Gellert and U. Kogelschatz ; *Appl. Phys.*, **B 52**, 14 (1991)
- 6) P. Bergonzo, P. Patel, I. W. Boyd, and U. Kogelschatz ; *Appl. Surf. Sci.*, **54**, 424 (1992)
- 7) H. Esrom ; *Appl. Surf. Sci.*, **54**, 440 (1992)
- 8) U. Kogelschatz ; *Appl. Surf. Sci.*, **54**, 410 (1992)
- 9) 照明学会 ; 光化学産業用光源研究調査委員会報告書「光化学産業用光源の技術動向と将来展望」(1991)
- 10) D. L. Baulch, R. A. Cox, P. J. Crutzen, R. F. Hampson, J. A. Kerr, J. Troe and R. T. Watson ; *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **11**, 357 (1982)
- 11) B. Eliasson and U. Kogelschatz ; *Ozone*, **13**, 365 (1991)
- 12) K. Watanabe ; *J. Chem. Phys.*, **21**, 1026 (1953)
- 13) 松野博光, 五十嵐龍志 ; 光技術コンタクト, **32**(2), 96 (1994)