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

高橋 主人^{*,**}

Removal of Glass Particles from a Silicon Surface by Adhesive Force of Polymer Films

Kazue Takahashi^{*,**}

Received 28 March 2017; Accepted 11 July 2017

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 0.3–1.5 μm 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.

Keywords: Particle removal, Dry cleaning, Particle adhesion, Polyethylene film, Polyurethane rubber.

1. 緒 言

種々の部品等に付着した微粒子の除去は、半導体製造や食品業界、医薬品業界などにおいて、製品の品質や歩留まりに影響するため、解決すべき重要な技術課題となっている。特に半導体製造においては年々微細化が進むため、製造装置の部品等に付着した除去すべき微粒子のサイズも年々減少し、2017年には0.01 μm に達している[1]。

0.1 μm 以下の微粒子を除去するため、ウエハ洗浄では、メガソニック洗浄[2,3]、機能水や蒸気洗浄、極低温エアゾル洗浄[4]、レーザー洗浄[5]、ガスクラスタイオンビーム洗浄[6]などが開発され、一部は実用化されている。しかしながら、これらの洗浄技術は平坦で定形のウエハを対象としており、形状等が多様な部品洗浄には適用しにくいものが多い。

部品洗浄には、超音波洗浄や酸洗浄、アルカリ洗浄、純水洗浄などのウエット洗浄が多用されている。超音波洗浄で効果的に除去できる粒子サイズは、部品表面で洗浄液が停滞し流体力がほとんど作用しなくなる境界層の厚さよりも大きな微粒子である[7]。そのため、洗浄可能な微粒子サイズは、超音波周波数が数10 kHzでは数 μm

程度、1~2 MHzのメガソニック洗浄でも0.2 μm 程度である。したがって、0.1 μm 以下の微粒子を除去するためには、種々の洗浄法を組み合わせることで繰り返し洗浄することになり、純水消費量や廃液処理の増加による環境負荷が大きい。

以上のような状況から、部品に付着した1 μm 以下の領域の微粒子を除去できる新たな技術が必要とされている。また、環境負荷の改善を図る上で、純水や溶剤を用いないドライ洗浄が着目される。部品用のドライ洗浄には、ドライアイス洗浄[8,9]、高速気流洗浄[10]、気流中に薄片を混入した洗浄[11]、静電気を利用した洗浄[12–14]、粘着フィルムやゴム、スポンジなどに微粒子を付着させて除去する洗浄方法などがある。

静電気を利用して誘電体フィルムに微粒子を付着させて除去する方法では、Cooper等[15,16]が0.5 μm 以上の微粒子が除去できたと報告している。また、パルス状の高速気流洗浄ではミクロン領域の除去性能が報告[17]されている。しかしながら、他のドライ洗浄については対象とする微粒子サイズやその除去特性が不明な場合が多い。

Cooper等の方法は、被洗浄試料に対向して電極を設置し、試料と電極の間に高電圧を印加して微粒子を除去する。試料と電極は非接触で狭い間隔に保たれ、電極間に挿入した誘電体フィルムに微粒子を付着させて回収する。微粒子除去は高電圧を印加した状態で実施される。このような方法は、高電圧印加に付随する安全対策が必要であることや、試料と電極との間隙を保つための工夫が必要であることなど、簡易的にドライ洗浄を実施する上で

大島商船高等専門学校
(〒742-2193 山口県大島郡周防大島町大字小松 1091 番地 1)
National Institute of Technology, Oshima College
(1091-1 Komatsu Suooshima-cho, Oshima, Yamaguchi 742-2193, Japan)

* Corresponding Author ktakahashi@kpb.biglobe.ne.jp

** 現在の連絡先 (〒744-0013 山口県下松市栄町 2-2-26)

改善すべき点がある。そこで、筆者は、簡便なドライ洗浄技術の開発[18,19]を行ってきた。試料・誘電体フィルム・電極という構成は Cooper 等と同じであるが、試料と電極間の距離を保つことをせず、試料と誘電体フィルムおよび誘電体フィルムと電極が互いに接触するようにした。試料と電極間に高電圧を印加すると静電気力により誘電体フィルムが試料に押し付けられ、試料表面の微粒子と誘電体フィルムが接触する。高電圧を切断した後も微粒子がフィルムに付着した状態で除去される。その結果、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の除去は可能であるが、除去操作を繰り返す必要があることを明らかにした。 $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子に対しては、除去操作を数回繰り返すと約 80% の除去率が得られ、 $0.3\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子に対しては、10 回程度の繰り返し操作で 80% の除去率が得られている。

これまでは、誘電体フィルムを微粒子に押し付けるときに静電気力を利用してきたが、高電圧を切断した状態でも微粒子はフィルムに付着して除去されており、静電気力は単にフィルムを微粒子に押し付けるだけの効果しかないとも考えられる。本報告では、静電気力以外の方法でフィルムを試料に押し付けるとともに、さらなる除去率の向上を目指し、フィルムの材質とフィルム押付力が微粒子除去率に及ぼす影響について評価した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 微粒子除去試験装置

微粒子除去は、試料にフィルムを被せて押圧することにより、試料に付着していた微粒子をフィルムに付着させて除去する。試料にフィルムを押圧する手段として、静電気力の代わりに空気圧を利用した Fig. 1 の加圧式装置を主として用いた。その他、試料にフィルムを押圧する手段として、試料の上にフィルムと電極を置き試料と電極間に高電圧を印加する静電気力方式 (Fig. 2) や、家庭用の真空パック器 (Fig. 3) も一部使用した。

Fig. 1 の装置では、微粒子の付着した試料の上にフィルムを被せ、その上から装置の上部を組み付ける。試料

Fig. 1 Apparatus for applying high pressure to the film/sheet

とフィルム間の空間とフィルムより上部の空間は O リングでシールされ隔離されている。バルブ V1 を開けた状態で試料とフィルム間の空間を真空排気すると、フィルムは大気圧で試料に押付けられる。フィルムの押付力が大気圧の場合は、真空排気を 60 秒間継続した後、大気開放してフィルムを剥がす。

押付力を大気圧以上とする場合は、真空排気した後にバルブ V1 を閉じてフィルムの上面にコンプレッサーからの高圧空気を 60 秒間負荷する。その後バルブ V1 を開いてフィルム表面を大気圧に戻し、装置の上部を取り外す。さらに真空排気を停止して大気圧に戻した後、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。

真空ポンプの排気速度は 7 L/min 、到達圧力は 0.00665 MPa である。加圧には最高圧力 0.78 MPa (ゲージ圧) のコンプレッサーを用いた。

押付力に静電気力を利用する場合は、Fig. 2 に示した装置を用いる。アルミニウム板の上に導電性両面テープで試料を貼付する。試料の上に誘電体フィルム、上部シリコン電極、重りを置く。アルミニウム板と上部シリコン電極の間に高電圧を印加すると、誘電体フィルム (除去用フィルム) は静電気力によって微粒子に押し付けられる。所定時間が経過した後に印加電圧を切断し、重りと上部シリコン電極を取り除きフィルムを剥がす。微粒子はフィルムに付着して除去される。フィルムの押付力は印加電圧で制御される。印加電圧が高過ぎるとフィルムが絶縁破壊するため、本実験で用いた厚さ 0.03 mm のポリエチレンフィルムに対しては 3 kV が限界で、最大押付力は約 0.1 MPa であった。

家庭用の真空パック器を用いた微粒子除去では、Fig. 3 に示すように、真空パック専用の袋を使用する。袋の中に試料とフィルムを挟んで入れ、袋の内部を減圧することで大気圧により試料にフィルムを押し付ける。袋には

Fig. 2 Particle removal apparatus by using electrostatic force

Fig. 3 Schematic of a vacuum packer

試料を出し入れするファスナーと、逆止弁付きの真空排気ノズルが取り付けられていて、専用の真空ポンプで排気する。微粒子除去試験では、60秒間真空排気した後、大気開放し、微粒子をフィルムに付着させて除去した。この場合は、真空パック内の圧力と大気圧の差圧で試料にフィルムを押し付けることになる。使用した真空パック器の到達圧力は0.049 MPaであり、押付力は0.052 MPaである。

2.2 微粒子付着試料の作製

微粒子を付着させた試料は、厚さ0.725 mmのシリコンウエハ (Si) を約15 mm角にカットしたものである。試料粒子は、粒子径0.3~1.5 μm の熔融シリカ (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。

試料への微粒子の分散付着は、気流による微粒子分散装置の文献[20,21]などを参考にして自作した分散器を使用した。Fig. 4に細管分散器を示す。細管分散器は、高圧窒素供給系、微粒子の収納容器、細管、ノズル、フード (PET ボトル)、フード内の衝突板、高電圧が印加できる試料台、高電圧電源から構成される。

細管は内径4 mmの塩化ビニルチューブで長さが1~2 mである。細管両端のノズルはポリエチレン製で内径2 mm、長さ26 mmの円筒形である。微粒子の供給量は10~50 mg、高圧窒素ガスはゲージ圧で0.1~0.3 MPa、試料とフード間の距離は0~80 mmとして条件出しを行った。

窒素ガスを導入すると、微粒子は気流に乗ってビニルチューブ内からフードへと搬送される。このとき凝集していた微粒子は互いの衝突等で分散され、ノズルから気流とともに噴き出されて試料に付着する。ところが、試料に到達した大きな微粒子は試料表面でリバウンドして飛散し、微細な粒子は気流に乗って飛散するため、実際に付着する微粒子は少ない。微粒子は帯電していると考えられるので、試料に正の高電圧5 kVを印加したところ、微粒子の付着数を増すことができた。さらに、フードの中に衝突板を挿入することで分散性の改善が図れた。衝突板は直径20 mmの円板と直径10 mmの孔が開いた円板を15 mm隔てて2段式にしている。最終的には、微

Fig. 4 Schematic of a disperser

粒子10 mg、供給圧力0.3 MPa (高圧窒素ガス、ゲージ圧)、試料とフード間距離80 mm、試料への印加電圧5 kVの分散条件とした。微粒子密度は数1000個/ mm^2 である。

Siとガラス球の付着力を安定化させるため、室温、相対湿度20~30%で1週間以上保管してから除去試験に供した。

2.3 微粒子除去用フィルムの選定

微粒子をフィルムに付着させて除去する場合、微粒子とフィルム間の付着力は大きい方が望ましいと考えられる。そこで、Siとフィルム間の付着力を測定して、フィルムの特性を把握することにした。被着材は、平坦で清浄な試料が望ましいと考え、Siを用いた。

付着力測定装置の概要をFig. 5に示す。ベースプレートの上にポリカーボネート板 (厚さ10 mm) を固定し、その上に約100 mm角のSiを接着剤にて貼付した。その上にフィルムと重りを置く。重りは真ちゅう製で、下端にSi (面積2 cm^2 程度) が接着剤にて貼付してある。重りは上部のロードセル (容量20 Nまたは100 N) にナイロンロープで接続されている。ロードセルはモーター駆動の上下機構 (図示せず) に接続されている。

Si間にフィルムを挟み、重りの自重でSiとフィルムが押し付けられた状態で所定の時間保持し、上下機構によりロードセル側を持ち上げてSiとフィルム間の付着力を測定した。

フィルムは、低密度ポリエチレン (PE, 厚さ0.03 mm)、軟質ポリ塩化ビニル (PVC, 厚さ0.1 mm、剥離用の微粒子は付着していない)、導電性ポリウレタンゴム (PU, 厚さ1 mm) とした。試験条件は、室温21~22 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度19~46%で、引き剥がし速度はPE, PVC, PUでそれぞれ0.9, 0.5, 0.4 mm/sである。また、重りの自重による押付力 (面圧) は、PE, PVC, PUでそれぞれ0.032, 0.031, 0.026 MPaである。フィルムによって押付

Fig. 5 Apparatus for measuring the removal forces between silicon and films

力（面圧）が異なっているのは、重り下端のSiを破損などで交換した際のSi面積の違いによる。

試験結果を Fig. 6 に示す。図の横軸は、重りの自重を負荷している保持時間である。保持時間が長くなるにつれて付着力が増加する傾向が認められる。保持時間 60 s 付近で付着力を比較すると、PE で 0.001 MPa、PVC で 0.05 MPa、PU で 0.15 MPa である。この結果から、微粒子除去用のフィルムとしては、PU が最も望ましく、PVC、PE と続くと思われる。なお、PVC は付着力も大きく除去用フィルムとして適していると考えられるが、表面が清浄なフィルムを入手できなかったため使用を断念し、PU と PE を除去用フィルムとした。

2.4 微粒子除去フィルムと微粒子除去率

微粒子の除去用フィルムは、表面が清浄でなければならないが、容易に入手できたのは、低密度ポリエチレン（PE）と導電性ポリウレタンゴム（PU）（市販の異物除去シート）である。また、PE は付着力が小さく PU は大きい。両者の差による微粒子除去への影響も評価することにし、除去用フィルムに PE と PU を選択した。使用した PE は厚さ 0.03 mm、PU は厚さ 1 mm である。

試料上の微粒子は、デジタルマイクロスコープ（倍率 2000 倍）で観察し、画像解析（Image J）で微粒子のサイズと個数を計数した。倍率 2000 倍での実画面サイズは、縦 0.113 mm、横 0.153 mm であり、観察面積は 1 画

Fig. 6 Adhesion forces between silicon and PE, PVC or PU

(a) PE film

面当たり 0.0173 mm² である。試料の表面に、直径 0.5 mm、高さ 1 μm の円形凸部をプラズマエッチングで形成し、除去試験の前後で同じ個所の微粒子が観察できるようにした。1 試料当たりの総観察面積は 0.173 mm² である。試料の除去率 R_i は、除去操作前の微粒子数 N_0 と除去処理後の微粒子数 N_i から次式により求めた。

$$R_i = \frac{N_0 - N_i}{N_0} \times 100\% \quad (1)$$

上式は除去操作を i 回繰り返し実施した場合の累積除去率であり、ここでは単に除去率と呼ぶ。

3. 実験結果および考察

3.1 微粒子除去試験

加圧式装置による微粒子除去試験結果を Fig. 7-a, Fig. 7-b に示す。Fig. 7-a は PE, Fig. 7-b は PU による試験結果である。なお、フィルムの押付力が 0.052 MPa のデータは真空パック器を使用した結果である。また、Fig. 7-a で 0.32 MPa* としたデータは、凝集部が付着していたものである。

PE で押付力が 0.052 MPa と凝集部がある場合は、1 回目の除去操作による除去率が低く、2 から 3 回目以降で除去率が向上した。押付力が 0.1 MPa 以上では、除去率が 80% 程度までは除去操作の繰り返し数とともに除去率が向上し、80% を越えると除去率は増加しにくくなった。押付力が大きいほど 80% 台を得るための除去操作数が減少した。

PU の場合は押付力 0.1 MPa の除去操作 1 回で除去率 80% 以上が得られた。また、除去試験後の PU には、凝集したままで除去されている微粒子も観察された。

静電気力を利用せず単にフィルムを試料に押し付けるだけでも微粒子の除去ができた。また、フィルムの付着力が大きい PU が、付着力の小さい PE より除去特性に優れることがわかった。

3.2 微粒子除去率に及ぼす押付力の影響

フィルムの押付力が除去効率に及ぼす影響を、押付力と 1 回目の除去率の関係として Fig. 8 に示す。図中で

(b) PU rubber sheet

Fig. 7 Cumulative removal rate of the glass spheres with a diameter of 0.3–1.5 μm for each removal step by using a PE film or a PU rubber sheet

Agglomerate と矢印で示したものは試料に凝集部があったもので、1 回目の除去率が極端に低い。また、図には Fig. 7-a, -b の結果に加えて、静電気力を利用した場合 (PE(HV)) と、真空パック器を用いた場合 (PE(VacPack)) も追記した。

PE では、1 回の除去操作で 80% 以上の除去率が得られるのは押付力 0.25 MPa 以上の場合である。それ以上押付力を増しても除去率は増加しない。また、押付力が 0.25 MPa 以下では、データのばらつきはあるが、押付力に比例して除去率が向上している。一方、PU の場合は 0.1 MPa の押付力で除去率 80% 以上が得られた。

図を見る限り、押し付け手段による除去率の差は認められない。静電気力方式では、微粒子とフィルムは誘電分極で互いに引き合うため、微粒子除去に影響を及ぼすのではと思われたが、そのような効果は認められなかった。実際の除去操作が高電圧を切断了状態で実施されたためと思われる。

PE による凝集部の除去率が低いのは、凝集部の最表面にある微粒子とフィルムとが接触することによって発生する付着力と、凝集部内で接触している微粒子同士の付着力および微粒子と試料との付着力のどちらが大きいかによると考えられる。PE は PU に比較して変形しにくいので、PE と最表面粒子との接触面積が比較的狭く、かつ互いの付着力も小さい。そのため、凝集部の最表面の微粒子のみが除去されたと考えられる。この場合、見かけ上の除去率は変わらない。

一方、PU は PE より変形しやすいため、接触部が凝集部全体に広がり、付着力も大きいので、凝集部がそのまま除去されたと考えられる。

押付力の負荷方法に関しては、静電気力による押付力は印加電圧で自由に変えることができるため便利であるが、0.1 MPa 以上 (印加電圧 3 kV 以上) 負荷するのは、PE が絶縁破壊するため難しい。加圧式は、部品の形状によらずフィルムを押し付けられるのと、比較的大きな力も負荷することができる。これらのことを考慮すると、負荷方式としては加圧式の方が望ましいと思われる。

Fig. 8 Applied pressure as a function of the removal rate of the glass spheres (0.3–1.5- μ m diameter) during the first removal step in the case of the 0.03-mm-thick PE film and 1.0-mm-thick PU rubber sheet

3.3 微粒子除去のメカニズム

PE と PU では除去効率は PU の方が良い。この理由として、PE より PU の方が変形しやすいため、同じ押付力でもフィルムと微粒子との接触面積が PU で広がることや、フィルムと微粒子の付着力が PU で大きいことも影響している。Fig. 6 によれば、Si と PE の付着力は 0.001 MPa であったのに対し、Si と PU では 0.15 MPa である。ガラス球 (SiO_2) とフィルムの付着力も Si とフィルムのそれと同じ程度とすると、同じ接触面積であっても、100 倍以上も PU の付着力が大きいことになる。この差が除去率の違いに影響していることは十分考えられる。

除去操作の繰り返しにつれて除去率が増加する現象は、大小の微粒子が近接している場合の除去状況を観察することにより、大きな微粒子から順に除去されることと関連している[18]。微粒子の除去にはフィルムと微粒子が直接接触する必要がある。したがって、大きな微粒子に近接して付着している小さな微粒子は、フィルムに直接接触できないか接触できたとしても押付力が小さくなる。その結果、大きな微粒子が先に除去され、小さな微粒子を除去するには次の除去操作が必要になる。

実際の除去操作では、微粒子とフィルムの接触に伴う van der Waals 力 (vdW 力) や高分子と微粒子間の水素結合などの化学的な付着力で微粒子除去が進行する。いずれにしても、フィルムと微粒子が接触することが重要であり、繰り返し除去操作が必要になる主たる原因である。

フィルムに微粒子を付着させて除去できるか否かは、試料と微粒子の付着力と、微粒子とフィルムとの付着力のどちらが大きいかに依存する。どの程度の大きさなら微粒子が除去されるかを検討してみる。微粒子に作用する付着力には vdW 力、液架橋力、静電気力、および水素結合などの化学的付着力が考えられるが、ここでは、試料を 30%RH 以下の相対湿度で保管していることから液架橋力はそれほど大きくないとみなし、vdW 力のみに着目する。

Si とガラス球およびガラス球とフィルムの間の vdW 力で比較してみる。微粒子の付着力については種々の理論が提案[22]されているが、ここでは弾性変形を考慮した次の Dahneke の式[23]を用いる。

$$F_{ij} = -\frac{H_{ij}d}{12x^2} \left(1 + \frac{H_{ij}^2 k^2}{108x^7} \right) \quad (2)$$

$$k_{ij} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_j^2}{E_j} \quad (3)$$

ここで、 F_{ij} は vdW 力、 H_{ij} は Hamaker 係数、 d は微粒子径、 x は微粒子と表面間の距離、 ν_i , ν_j はポアソン比、 E_i , E_j は縦弾性係数であり、 F と H , ν , E の添え字 i, j は微粒子とフィルムのそれを示す。また、 k_{ij} は Eqs. (3) に示す弾性に関連した係数である。Si とガラス球 (SiO_2)、PE, PU の E , ν は、Si, ガラス球 (SiO_2)、PE, PU の材料をそれぞれ添え字 1, 2, 3, 4 で表し、 $E_1 = 165.7 \times 10^3$ MPa,

$E_2 = 71.3 \times 10^3$ MPa, $E_3 = 760$ MPa, $E_4 = 5.0$ MPa, $\nu_1 = 0.3$, $\nu_2 = 0.22$, $\nu_3 = 0.458$, $\nu_4 = 0.49$ とした[24,25]。Hamaker 係数は Si と SiO₂ 間で $H_{12} = 13.0 \times 10^{-20}$ J, SiO₂ と PE 間で $H_{23} = 5.8 \times 10^{-20}$ J とした[26]。SiO₂ と PU 間の H_{24} は不明であるが, 高分子の Hamaker 係数は 5×10^{-20} J 前後であることから, SiO₂ と PE のそれと同じ ($H_{24} = H_{23}$) と仮定した。Si とガラス球間およびガラス球と PE 間, ガラス球と PU 間の vdW 力 F_{ij} は次のようになる。なお, $x = 0.4 \times 10^{-9}$ m とした。

$$\begin{aligned} F_{12} &= -6.77 \times 10^{-2} d (1 + 3.39 \times 10^4 d) \\ F_{23} &= -3.02 \times 10^{-2} d (1 + 2.11 \times 10^7 d) \\ F_{24} &= -3.02 \times 10^{-2} d (1 + 4.39 \times 10^{11} d) \end{aligned} \quad (4)$$

微粒子が除去されるためには $F_{12} < F_{23}$, $F_{12} < F_{24}$ でなければならない。そこで, $K = F_{23}/F_{12}$, F_{24}/F_{12} とし, 微粒子径による K の変化を Fig. 9 に示す。

図によれば, PE による微粒子除去において $K > 1$ となるのは $d > 0.06 \mu\text{m}$ である。また, PU では $0.01 \mu\text{m}$ 以下でも $K > 1$ である。PU のようにガラス球と縦弾性係数が 10^5 倍も異なる場合に Eq. (2) が成立するのか疑問であるが, あくまで目安ということで実験結果と比較してみる。

Fig. 9 Ratios of the Si-glass sphere van der Waals force to the PE-glass sphere and PU-glass sphere van der Waals forces as functions of the diameter of the glass spheres

(a) PE film at 0.052 MPa

なお, SiO₂ に対する PE と PU の Hamaker 係数を同じと仮定しているため, PE と PU の縦弾性係数の差に応じて, フィルムとガラス球の接触面積の差が Fig. 9 の結果になっているとみなせる。計算上, PU は PE の 10^4 倍近く接触面積が広いことに相当する。

本試験では $0.3 \mu\text{m}$ 以上の微粒子が除去されることは確認できている。それ以下の粒子径について除去できるかは不明であるが, $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の微粒子にも $0.3 \mu\text{m}$ 以下の微粒子がわずかに含まれているので, Fig. 10-a および Fig. 10-b に示した粒子径ごとの除去特性結果により考察してみる。

Fig. 10 は各除去操作後の粒子の個数密度 Δn [mm^{-2}] を粒子径の分割区間 ($\Delta \log d$ [-]) で割った個数基準頻度 r_0 [mm^{-2}] であり, 分割区間幅は $0.1 \mu\text{m}$ とした。Fig. 10-a は PE で押付力が 0.052 MPa, Fig. 10-b は PU で押付力が 0.1 MPa の場合である。

PE では, 除去操作が繰り返されるにつれて大きな粒子が除去され, 粒子径分布のピーク径が除去に小さくなっている。PE に接触した大きな粒子から徐々に除去されていく様子が伺え, vdW 力による微粒子除去の粒子径依存性 Fig. 9 ととも一致する。8 回の除去操作で, $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 付近にピーク径を持つ粒子径分布となった。なお, 図からは分かりにくい, $0.1 \mu\text{m}$ 付近の微粒子も除去されているので, 除去可能な微粒子径は $0.1 \mu\text{m}$ 以下にある。

PU では, PE のように大きな粒子から除去される様子は認められず, 微細な粒子も含めて一様に除去されている。PU の変形しやすさと付着力の大きさが微粒子除去に寄与していると思われる。また, 図より $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子も除去されていると予想される。

本試験の範囲内では $0.1 \mu\text{m}$ より微細な粒子の観察は困難であり, PE の除去可能な粒子径 $0.06 \mu\text{m}$ について確認することはできなかった。いずれにしろ, $0.1 \mu\text{m}$ 付近までの微粒子は除去可能であることがわかった。

4. 結 言

Si 表面に付着した微粒子 (ガラス球) をフィルムに付

(b) PU rubber sheet at 0.1 MPa

Fig. 10 Histogram showing the number of particles removed ($0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ diameter) by using a PE film or a PU rubber sheet

着させて除去する試験を実施し、以下の点を明らかにした。

- (1) 微粒子の除去は、フィルムと微粒子が接触することが重要であり、フィルムの押し付け方法には依存しない。
- (2) 0.3 μm 以上のガラス球は、低密度ポリエチレンフィルム (PE) および導電性ポリウレタンゴム (PU) によって除去可能である。
- (3) 0.1 μm 付近のガラス球でも除去操作を繰り返すことにより除去可能である。
- (4) PU の方が PE より除去特性が優れている。

- (5) フィルムの押付力を増すにつれ、PE の除去特性が向上する。
- (6) 1 回の除去操作で 80% 以上の除去効率を得るには、PE の場合は 0.25 MPa 以上の押付力を要し、PU の場合は 0.1 MPa で十分である。

本研究は JSPS 科研費 26420329 の助成を受けました。また、微粒子の分散付着方法等について岡山大学後藤邦彰教授よりご教示いただきました。ここに感謝申し上げます。

Nomenclature

d	: particle diameter	[m]	x	: gap between particle and substrate	[m]
E_i	: longitudinal elastic constant of material i	[Pa]	ν_i	: Poisson's ratio of material i	[-]
F_{ij}	: van der Waals' force between material i and j	[N]	Subscript		
H_{ij}	: Hamaker constant between material i and j	[J]	1	: silicon	
k_{ij}	: elastic quantity between material i and j	[1/Pa]	2	: glass(SiO_2)	
N_0	: initial particle number	[-]	3	: polyethylene	
N_i	: particle number after the i -th removal process	[-]	4	: polyurethane	
q_0	: distribution density	[mm^{-2}]			
R_i	: removal efficiency after the i -th removal process	[%]			

References

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0, 2015 edition, Yield Enhancement, Table YE3.
- [2] M. Kazemi, H. Treichel, R. Ligutom, Substrate cleaning using ultrasonics/megasonics, Advanced Semicond. Manuf. Conf. (ASMC) 22nd Annual IEEE/SEMI, Saratoga Springs, USA (2011) p. 1.
- [3] Q. Qui, G. J. Brereton, Mechanisms of removal of micron-sized particles by high-frequency ultrasonic waves, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Cont., 24 (1995) 619–629.
- [4] H. Lin, K. Chioujones, J. Lauerhaas, T. Freebern, C. Yu, Damage-free cryogenic aerosol clean processes, IEEE Trans. Semicond. Manuf., 24 (2007) 101–106.
- [5] D. Kim, Y. Kim, J. Ryu, H. Kim, Dry cleaning technology of silicon wafer with a line beam for semiconductor fabrication by KrF excimer laser, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 4563–4570.
- [6] K. Dobashi, K. Inai, M. Saito, T. Seki, T. Aoki, J. Matuo, Ultrafine particle removal using gas cluster ion beam technology, IEEE Trans. Semicond. Manuf., 26 (2013) 328–334.
- [7] T. Azakami, H. Kikuchi, Particle removal mechanism in ultrasonic cleaning—Scrubbing action by resonant bubbles, Hyoumen Gijyutsu, 47 (1996) 37–41.
- [8] R. Sherman, D. Hirt, R. Vane, Surface cleaning with carbon dioxide snow jet, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 1876–1881.
- [9] Y. Liu, D. Hiram, S. Matsusaka, Particle removal process during application of impinging dry ice jet, Powder Technol., 217 (2012) 607–613.
- [10] K. Gotoh, Removal of particles from solid surfaces using high speed air jet, Eiarozoru Kenkyu, 29 (2014) 229–235.
- [11] Y. Okamoto, A. Fuchigami, T. Sato, Y. Taneda, Development of dry washing technology with thin pieces of media, Ricoh Technical Report, 36 (2010) 53–60.
- [12] T. R. Szarek, P. F. Dunn, An apparatus to determine the pull-off force of a conducting microparticle from a charged surface, Aerosol Sci. Technol., 41 (2007) 43–50.
- [13] V. J. Novick, C. R. Hummer, P. F. Dunn, Minimum dc electric field requirements for removing powder layers from a conductive surface, J. Appl. Phys., 65 (1989) 3242–3247.
- [14] H. Saeki, J. Ikeda, I. Kohzu, H. Ishimaru, New electrostatic dust collector for use in vacuum systems, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 2512–2514.
- [15] D. W. Cooper, H. L. Wolfe, J. T. C. Yeh, R. J. Miller, Surface cleaning by electrostatic removal of particles, Aerosol Sci. Technol., 13 (1990) 116–123.
- [16] D. W. Cooper, H. L. Wolfe, J. T. C. Yeh, US4,744,833, 1988-05-17.
- [17] M. Okazaki, M. Yoshida, J. Oshitani, K. Gotoh, Effect of pulsed air jet on the air jet removal of adhered single particles, J. Soc. Powder Technol., Japan, 45 (2008) 297–304.
- [18] K. Takahashi, Removal of the particles on a silicon surface using electrostatic force, J. Vac. Soc. Jpn., 56 (2013) 273–276.
- [19] K. Takahashi, Dependence of particle size on the removal of particles on a silicon surfaces by using electrostatic force, J. Vac. Soc. Jpn., 57 (2014) 140–143.
- [20] Y. Kousaka, K. Okuyama, A. Shimizu, T. Yoshida, Dispersion mechanism of aggregate particles in air, J. Chem. Eng. Jpn., 12 (1979) 152–159.
- [21] G. Calvert, M. Ghadiri, R. Tweedie, Aerodynamic dispersion of cohesive powders: A review of understanding and technology, Adv. Powder Technol., 20 (2009) 4–16.
- [22] C. Tsai, D. Y. H. Pui, B. Y. H. Liu, Elastic flattening and particle adhesion, Aerosol Sci. Technol., 15 (1991) 239–255.

- [23] G. Dahneke, The influence of flattening on the adhesion of particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 40 (1972) 1–13.
- [24] National Astronomical Observatory of Japan, *Chronological Scientific Tables*, Maruzen Shuppan (2015) p. 393.
- [25] Y. Ohtsuki, S. Koide, Butsuri Benricho, Kyoritsu Shuppan (1991) p. 35.
- [26] H. J. Butt, M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010) p. 28.