

紫外線 オゾンによる表面処理

1. 概要

あらゆる部品の製造工程中には少なくとも1回～数回の洗浄工程が含まれますが、この洗浄の良し悪しが歩止りの向上に重要な影響を与えます。

最近のエレクトロニクスにおける微細加工技術の発展に伴って従来の洗浄方法では不十分な分野が多くなり、新しい洗浄方法がいくつか開発されています。

しかし、新しく開発された洗浄装置においてもそれぞ

れ一長一短があり、現況はまだ一般化されたとはいえない状況です。ここに紹介いたします紫外線 オゾン洗浄装置(以下UV O₃洗浄という)は比較的広い範囲において処理物に影響を与えず、簡単に精密洗浄が可能であると考えられます。

現在いろいろな洗浄技術が利用されていますが、その方法を分類しますと湿式洗浄と乾式洗浄の2種に大別できますが、このUV O₃洗浄方法は乾式洗浄の性格をもちます。

乾式洗浄方法の例を表1に示します。

目次

1. 概要	1
2. UV O ₃ 洗浄技術	2
2-1 UV O ₃ 洗浄の原理	2
2-2 清浄度の評価方法	3
2-3 UV O ₃ 洗浄の応用	3
2-4 UV O ₃ 洗浄の有効な汚れ	4
3. UV O ₃ 洗浄実験装置	4
4. 予備洗浄の重要性	6
5. 紫外線 - オゾン洗浄用ランプ	6
6. 紫外線 - オゾン洗浄設備の構造	7
7. UV O ₃ 洗浄実験結果	8

乾式洗浄	1)レーザー及X線洗浄	熱的作用による洗浄
	2)プラズマ洗浄	気体分子の汚れに対する衝突のエネルギー及化学作用による洗浄
	3)イオンミリングによる洗浄	表面のエッチングによる洗浄
	4)UV - O ₃ 洗浄	紫外線照射による汚れの分解及びO ₃ による酸化の化学作用による洗浄

表1．乾式洗浄方法の例

一般的に、汚れの種類を有機質と無機質に分けますと、
 有機質のものは機械油、真空ポンプ油、人体の皮脂等
 あり、無機質のものは塵埃、金属粉、たばこの煙、塩類

等です。
 有機質の汚れの例を表2に示します。

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) 切削油 2) 密ロウと松脂の混合物 3) ラッピング剤 4) 真空ポンプ油、シリコン拡散ポンプ油 5) シリコン真空グリース 6) 半田用フラックス 7) 人間の皮膚脂 8) 空気中に長時間曝露中に吸着した汚染 9) 真空蒸着した炭素の薄膜 |
|---|

表2．有機質の汚れの例¹⁾

UV - O₃洗浄は一般的に有機質の汚れに対して洗浄効果があり、無機質の汚れには効果的でない場合があります。

このため前処理洗浄として純水、溶剤等で事前に無機質の汚れを取ってからUV - O₃洗浄を行う必要があります。

2．UV - O₃洗浄技術

紫外線照射による炭水化物の分解については以前から知られていますが、しかし紫外線照射による表面浄化及びその電子部品製造への応用の可能性が研究されるようになったのはごく最近のことです。

1972年にBoltonとKunsはホトレジスト高分子を紫外線照射によって分解させることに成功しました。¹⁾

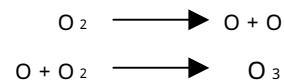
これによって非常に清浄な表面を得ることができました。またJ.R.VIGは単分子層汚染でも周波数変化に重大な影響を及ぼす水晶振動子の処理にUV - O₃洗浄法を検討して清浄な表面を得ています。¹⁾

2 - 1 UV - O₃洗浄の原理

UV - O₃洗浄の原理は紫外線による有機化合物の分解とO₃の生成及び分解の過程における強力な酸化作用により有機化合物が揮発性の物質に変化して(例えば水、炭酸ガス、窒素等)汚染表面により除去されるものです。

以前から知られています低圧水銀灯より放射される主な紫外線の波長は184.9nm及び253.7nmで、空気中の酸素O₂が184.9nmの紫外線に照射されると紫外線を吸収し、次のような反応によってO₃を発生します。

184.9nmの紫外線

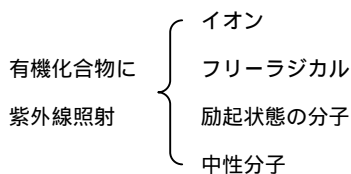


またオゾンO₃が253.7nmの紫外線に照射されると紫外線を吸収して、O₃を分解します。

このO₃の生成、分解の過程において原子状の酸素Oが発生し、この原子状の酸素Oが強力な酸化力を持ってい

ます。

次に汚染物質である有機化合物に紫外線を照射すると紫外線を吸収し、光分解して次のようなものが生成されます。



電磁波のモル当りのエネルギー E は、波長 と次の関係があります。

$$E = N h c / \lambda \times 10^5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ここで h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S e c}^{-1}$)

c は光速 ($2.998 \times 10^{10} \text{ c m} \cdot \text{S e c}^{-1}$)

λ は波長 (c m)

N はアボガド口定数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

184.9nm の紫外線のモル当りエネルギー E は

$$E_{(1849)} = \frac{6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10}}{1849}$$

$$\times 10^5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 647 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同様に 253.7nm のモル当りエネルギー $E_{(2537)}$ は

$$E_{(2537)} = 472 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ です。}$$

有機物の種々な分子の結合エネルギーは表 3 に示す通りで、この結合エネルギーより強いエネルギーを照射することにより有機化合物を分解することができます。

これらの励起状態の汚染物質あるいは光分解反応で生成した汚染物質のフリーラジカルは、原子状の酸素と反応して CO_2 、 H_2O 、 N 、 O_2 のような単純な分子を形成し、これらは表面から除去されます。

2 - 2 清浄度の評価方法

現在、主に表面の清浄度の評価は水に対する接触角 ()、水蒸気の付着状態を観察するスチームテスト、分析的方法としてはオージェ電子分光法 (AES) 及び光電子分光法 (ESCA) などが利用されています。

清浄な表面は、高い表面エネルギーを持ち、汚染された表面は低い表面エネルギーのため、同量の水滴を滴下すると清浄な表面では大きく広がり小さな接触角を持ち、汚染された表面はあまり広がらず大きい接触角となります。

接触角及びスチームテストと清浄度の相関関係を表 4 に示します。

2 - 3 UV-O₃ 洗浄の応用

最近 UV-O₃ 洗浄の応用は各分野において行われていますので、ここに 2,3 の応用例を紹介いたします。

水晶発振器の製造において表面の汚れが性能に非常に影響されます。

5MHz の水晶発振器は 1 週間の周波数変化が $2/10^{10}$

以下でなければなりません。単分子層の汚れが表面に吸着及び脱着しますと $1/10^6$ の周波数変化が起ります。

このため単分子層以下の汚れまで洗浄する必要があり、UV-O₃ 洗浄を用いて目的を達しています。 ¹⁾

また、金表面の UV-O₃ 洗浄による洗浄は有機物汚染の除去に著しく有効で、熱圧着ワイヤボンディングの温度依存性を著しく低減させることができます。 ¹⁾

このため低温時におけるワイヤボンディングの信頼性向

結 合	結合エネルギー (KJ/mol)	結 合	結合エネルギー (KJ/mol)
O - O	138.9	C = C	607
O = O	490.4	C - C	828
O - H	462.8	C = O	724
C - C	347.7	C - Cl	328.4
C - H	413.4	H - F	563.2
C - N	291.6	C - F	441.0
C - N	791	H - Cl	431.8
C - O	351.5	N - H	309.8

表 3 . 化学結合エネルギー ²⁾

スチームテスト結果	研磨石英上の蒸気凝縮状況	接触角	汚染単分子層
干渉縞優秀	凝縮及び蒸発の双方の間に於いて均一な虹状縞	4°	<0.1
干渉縞良好	凝縮の間均一な光線縞、蒸発の間不規則な縞	4°	<0.1
干渉縞不良	凝縮の間不規則な縞	4°	0.1
オレンジピール	無色、水滴、透明	5°～10°	0.1～1
霧状	多数の小水滴のため半透明	>10°	1

表4. 接触角及びスチームテストと清浄度の相関関係¹⁾

上のため、この方法が利用されています。

その他ホトレジストの塗布、接着剤の接着力向上等のための前処理として次のような材料の洗浄に用いられています。

- 1) ガラス板
- 2) クロムマスク
- 3) ネサ膜
- 4) 半導体（シリコンウエハー等）
- 5) 金属（銅、アルミ、SUS、ニッケル等）
- 6) セラミック板

UV-O₃洗浄の応用範囲として下記の用途が考えられています。

- 1) 塗布、メッキ、蒸着のため下地処理
- 2) 金属及び半導体の表面への清浄な酸化
- 3) 高分子表面の改質
- 4) ホトレジスト薄膜のハクリ、エッチング
- 5) その他

2-4 UV-O₃洗浄の有効な汚れ

1. 切削油
2. 密ロウと松脂の混合物
3. ラッピング剤
4. 真空ポンプ油
5. シリコン拡散ポンプ油
6. シリコン真空用グリース
7. 半田用フラックス
8. 人間の皮膚脂
9. 空気中長時間曝露中に吸着した汚染
10. 真空蒸着した炭素の薄膜

3. UV-O₃洗浄実験装置

UV-O₃洗浄実験装置として図1の(a)(b)に示すようなステンレス製の装置を作りました。

図2(a)は試料に184.9nm, 253.7nmの紫外線を照射し、装置内にはO₃が生成されます。(b)は試料と光源の間にオゾンレス石英板を置き、試料には253.7nmのみ照射され、試料室にはO₃が生成されません。

(a)装置では汚染物質は184.9nm, 253.7nm紫外線及びO₃にさらされ、(b)装置では汚染物質は253.7nm紫外線のみさらされます。照射距離は約5mmとしました。

上記の2種類の実験における結果を示します。

(a)装置では

184.9nm + 253.7nm + O₃に曝した試料は20秒～60秒で水滴による接触角変化は処理前35°のものが4°以下となりました。

(b)装置では

253.7nmに曝した試料は1～数時間でも4°以下の接触角を得ることができませんでした。

これらの実験により紫外線のみ照射では迅速な、十分な洗浄効果が得られないことがわかりました。

接触角で4°以下になった石英ガラス板表面をESCAで調べた結果(図2)洗浄後の表面より炭素のスペクトルがほとんど見い出されていないことからUV-O₃洗浄の効果がわかります。

また金の表面をUV-O₃洗浄の前後の試料をAESで調べた結果(図3)についても洗浄後の表面より炭素のスペクトルをほとんど見い出すことができませんでした。

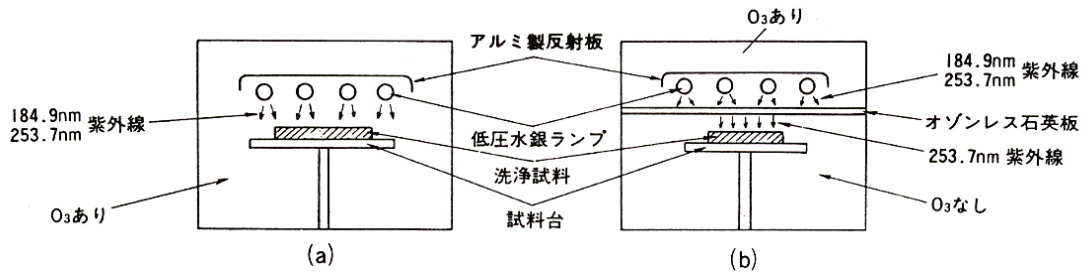
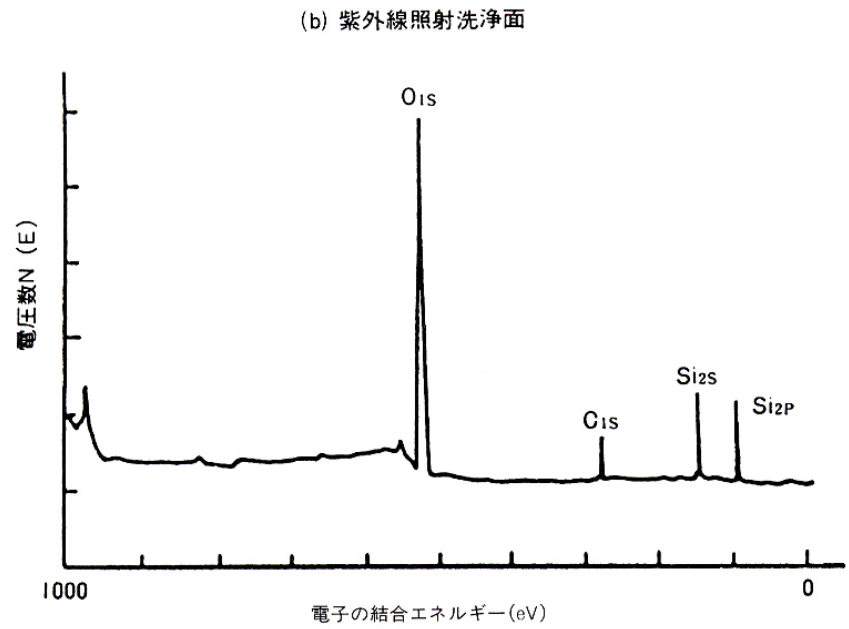
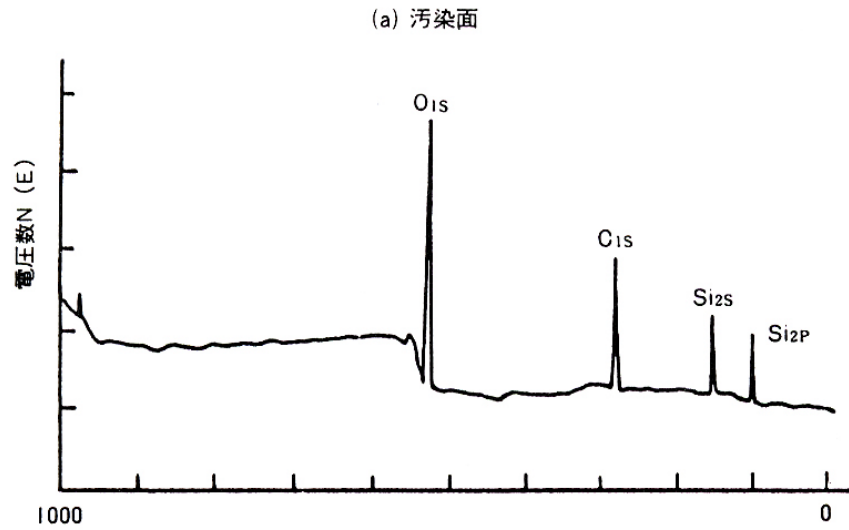


図1



- (a) 汚染表面の組成
O-14%、Si-8%、C-78%
- (b) 洗浄後表面の組成
O-65%、Si-33%、C-2%

図2. 紫外線照射前後石英表面のESCAの結果³⁾

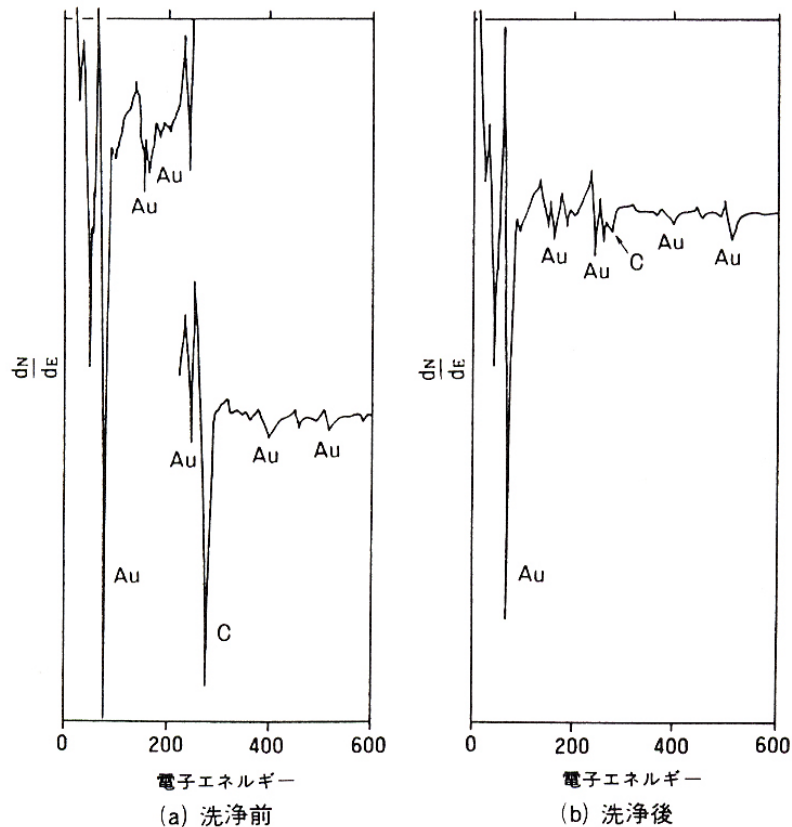


図3．紫外線／オゾン洗浄前後の金の表面のAESによる評価の結果⁴⁾

4．予備洗浄の重要性

UV-O₃洗浄は有機化合物に対しては有効ですが、塵埃や無機塩類に対しては無効です。次に有機化合物の汚染物質が厚い膜を形成している場合、表面部分は酸素の存在下において多くの重合体は紫外線照射により分解しますが内部の酸素の存在しない部分の重合体は架橋化し、光分解を起しません。

上記の理由により、UV-O₃洗浄を有効に行うには表面を予備洗浄をしなければなりません。

第1には、UV-O₃の酸化作用によって揮発性生成物に変化させることのできない塵埃や塩類のような汚染物質を除去するため、第2には膜の大部分が表面から侵入するUV光線の架橋化作用によって耐UV膜へと転化する可能性のある厚い被膜を除去するためです。

5．紫外線 オゾン洗浄用ランプ

紫外線 - オゾン洗浄用ランプとして利用できる条件として、184.9nm と 253.7nm の光を効率良く放射することが

必要です。

184.9nm の紫外線は、酸素によって吸収されてオゾンを生じます。一方、253.7nm の紫外線はオゾンに吸収されてオゾンを分解します。一方、大部分の炭化水素系物質に吸収されて、それを分解します。

したがって 184.9nm と 253.7nm の光が共存していると、オゾンの連続的な生成と分解が起こります。

とくにオゾンの生成と分解の過程で発生する原子状の酸素は、強力な酸化剤として作用します。

光源としては低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯等があります。

低圧水銀灯からの光は 90% が 253.7nm で数% は 184.9nm であります。

低圧水銀灯の放射分光スペクトル分布の測定値を図4に、オゾンの吸収特性を図5に示します。

光源と試料の間にオゾンが存在すると、その吸収によって試料上の照度は距離とオゾンの濃度で変ります。

オゾンは 260nm に中心を持つブロードな吸収帯を持ち、253.7nm の場合には $120\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ の吸収係数があります。

図6にオゾンの波長による吸収係数を示します。

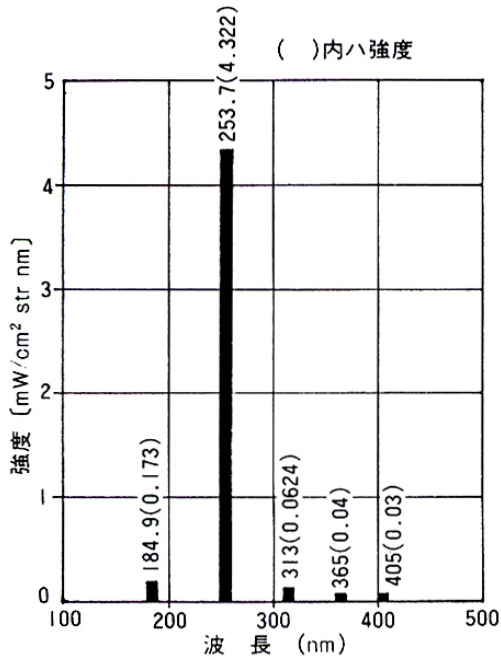


図 4

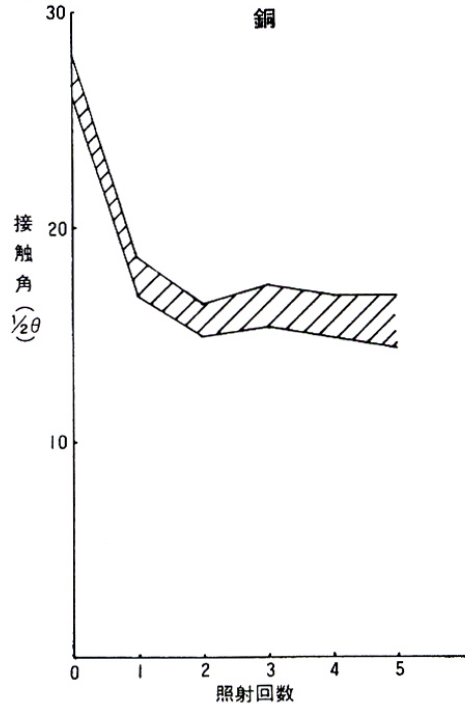


図 6

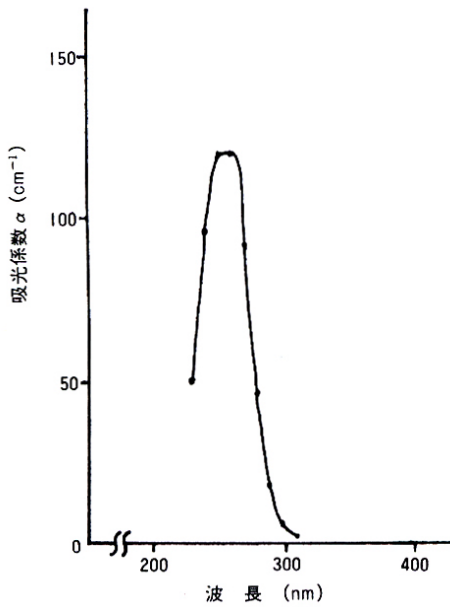


図 5

この波長のとき、吸収に対して次式が成立します。

$$I = I_0 e^{-120Pd}$$

光源と試料間のオゾンの平均圧力が P で、光源 - 試料間の距離が d (cm) です。

光源と試料間の距離を 5 mm と 13 cm とした実験を行った結果、洗浄時間は 5 mm で 20sec, 13 cm を 20 ~ 30 分かかりました。

6 . 紫外線 - オゾン洗浄装置の構造

UV - オゾン洗浄設備の構造においては短波長紫外線とオゾンに関する安全性に注意する必要があります。

強い短波長の紫外線に曝されると、短時間に皮膚及び眼に障害を生じます。

このため装置より紫外線がもれないように、また扉が開かれるときにはランプは自動的に遮断されるようにドア - スイッチ等の取付けが必要です。

もしも用途によって (例えばコンベアタイプの出入口等) 紫外線もれが完全に密閉されないときはなるべくもれを少なくし、適当な衣服と眼保護具を皮膚火傷及び眼の障害を防止するために着用すべきです。

今一つの有害物はオゾンであって、有毒です。

装置を設置する場合は、人が曝されるオゾン濃度は日本産業衛生協会の勧告値の 0.1p.p.m を越えないようにしなければなりません。

装置内の紫外線及びオゾンに曝される照射室内には紫外線及びオゾンに分解されるような例えばプラスチック絶縁物のような有機物質を使用することができません。

さらに照射室内には常に水分、油脂分、じんあい等汚染の原因となるようなものを含まない清浄な空気または酸素を送り込む必要があります。

7. UV-O₃ 洗浄実験結果

種々な材料について洗浄実験を行い、下記の結果を得ました。

清浄度の評価方法には蒸気方法、接触角法、AES 法、ESCA 法等いろいろな清浄度評価方法がありますが、今回は水滴による接触角によって評価しました。

材料の前処理は

1. IPA 浸漬洗浄
2. フロン浸漬洗浄
3. フロン蒸気洗浄

実験材料は下記の 8 種類行いました。

- | | |
|-------------------|------|
| (1) 無酸素銅板 | 図 6 |
| (2) SUS304 板 | 図 7 |
| (3) アルミ板 (99.99%) | 図 8 |
| (4) アクリル板 | 図 9 |
| (5) クロムマスク | 図 10 |
| (6) ネサ膜 | 図 11 |
| (7) Si ウエハー | 図 12 |
| (8) 白板ガラス | 図 13 |

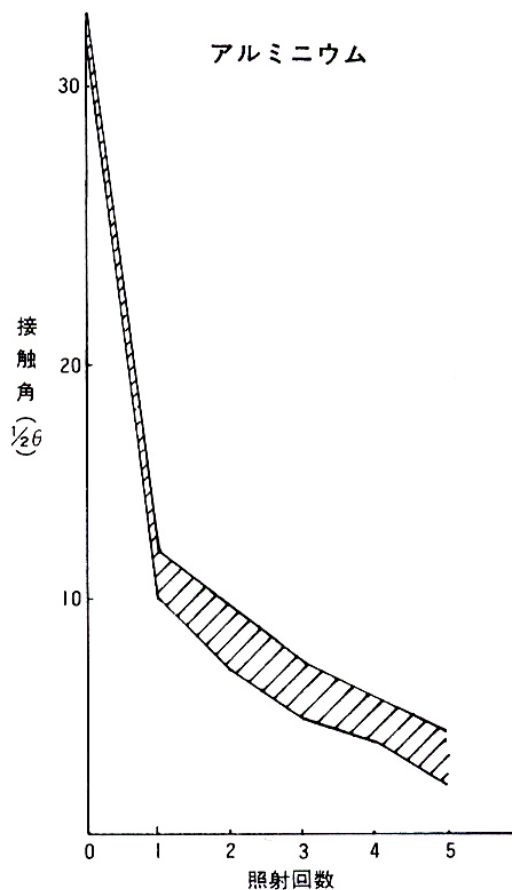


図 8

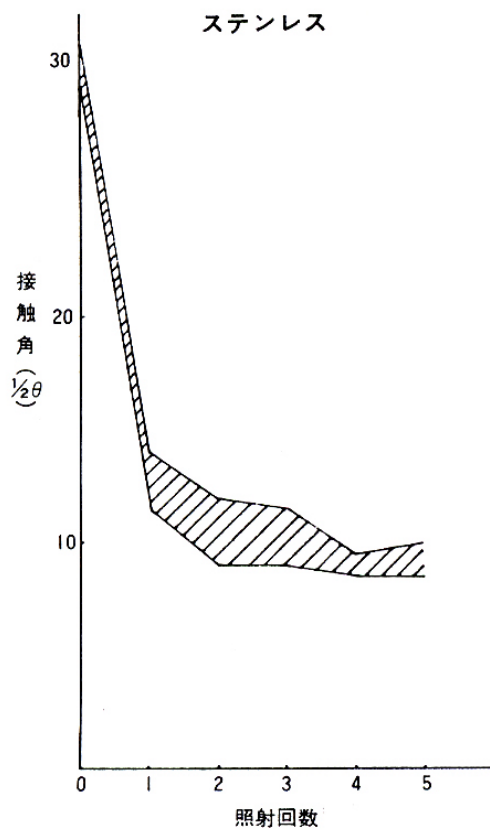


図 7

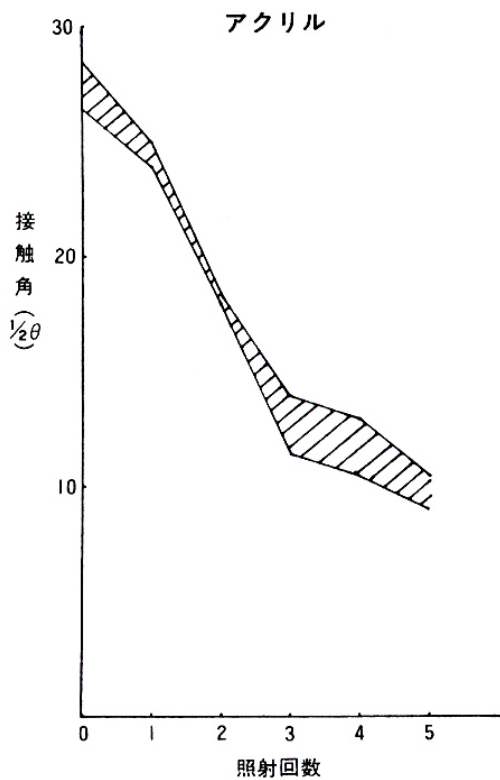


図 9

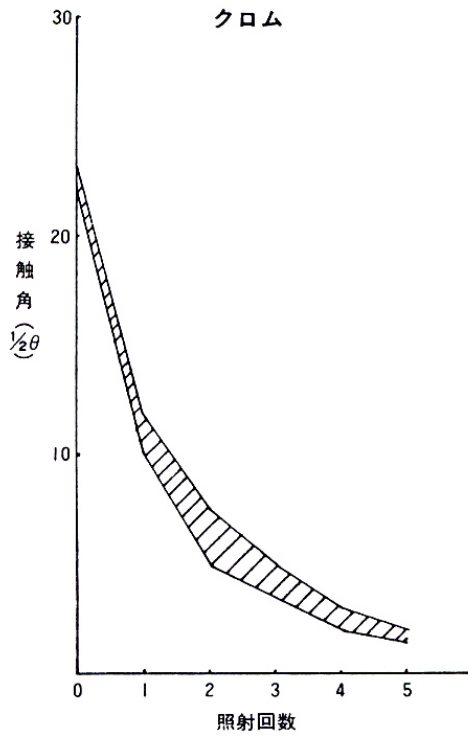


図 10

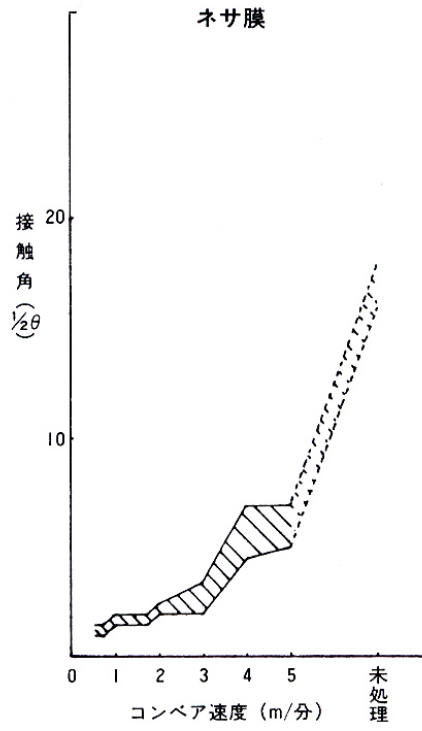


図 11

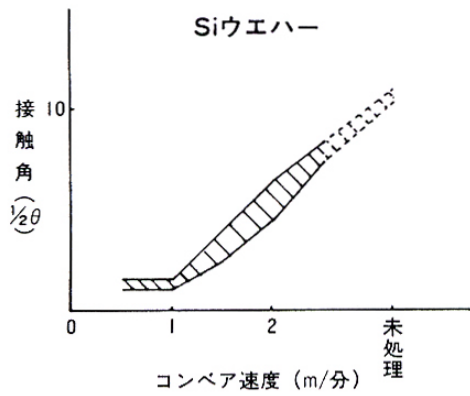


図 12

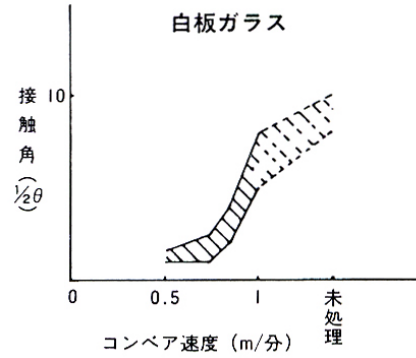


図 13

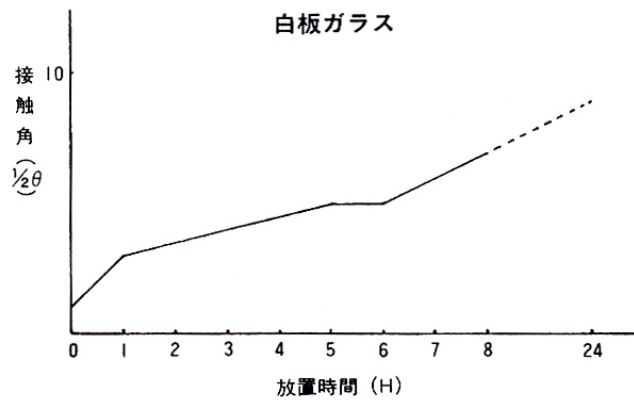
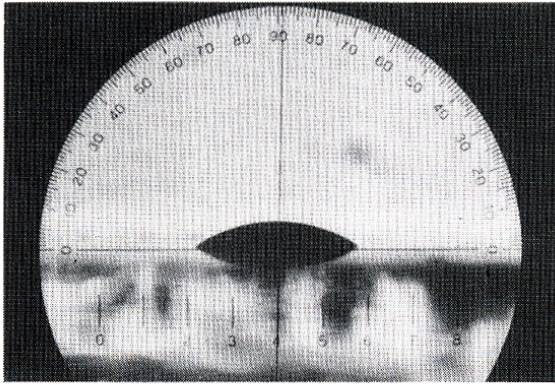
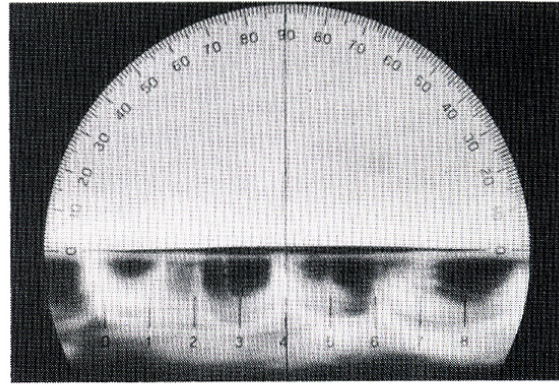


図 14



洗浄前 接触角($\frac{1}{2}\theta$)約17°



洗浄後 接触角($\frac{1}{2}\theta$)約3°

図 15

実験装置は、U字型 110W ランプ 6 灯を進行方向に向かって直角に並べたコンペアー方式の装置で行いました。

試料 - ランプ間 10 mm

実験データーの横軸は

図 11, 12, 13 についてはコンペアー速度 (m/分)

図 6, 7, 8, 9, 10 についてはコンペアースピード 0.5 m/分で照射回数を示します。

斜線部分は、1 試料中 5 点測定したばらつき範囲を示します。

無酸素銅、SU304、アクリル、マイラーについては接触角があまり小さくなっていませんが、UV-O₃ 洗浄前は水のぬれ性が非常に悪いですが、UV-O₃ 洗浄後は試料全面で水のぬれ性が良くなりました。

図 14 は白板ガラス表面の class100 の雰囲中における経過時間による汚染の進み具合を接触角によって測定したものです。

図 15 の写真は、ネサ膜上における UV-O₃ 洗浄の前と後の清浄度を接触角によって測定したものです。

《引用文献》

- 1) JOHN R. VIG:IEEE TRANSACTIONS ON PARTS, HYBRIDS, AND PACKAGING, VOL. PHP-12, NO.4, DECEMBER 1976
- 2) 日本化学会編 化学便覧基礎編
- 3) R. R. Sowell, R. E. Cuthrell, D. M. Mattox, R. D. Bland;J. Vac. Sci., Technol., 11. 474(1979)
- 4) John R. VIG;"Surface Contamination Qenesis, Dentertion, and Control" Vol. 1, P.235(1979)
- 5) 朝倉書店新版物理定数表

本稿の執筆にあたりご盡力たまわった株式会社オーク製作所殿に
対し厚く謝意を表します。(スリーボンド本社研究所)

ThreeBond

TECHNICAL NEWS

技術力で躍動する

株式会社スリーボンド

本社 〒193 東京都八王子市狭間町 1456 電話 0426(61)1333 代

●スリーボンド・テクニカルニュース編集委員会