

誘電体表面への純水・超純水の衝突帯電

下 川 博 文

Impact Electrification of High Purity Water on Solid Dielectrics

Hirofumi SHIMOKAWA

Abstract

This report presents the results of the measurement of the impact electrification of purity water and the discussion of the charging mechanism of the insulating solid surface. It is found that the charging potential of the insulating solid surface increases with decreasing the conductivity of water, increasing the impact speed of water or increasing the thickness of solid sample. It is also found that the charging potential shows considerable value when the impact speed is zero. That is, the impact electrification of water consists of the charging due to the impact energy and the contact charging. It is considered that these phenomena is related to the admolecular of water on the insulating solid surface.

1. はじめに

工業の高度化に伴い、機器の洗浄などのために高度に純化された水が多量に使われるようになってきている。半導体集積回路の製造工程では半導体ウェハの超純水による洗浄がしばしば行われている。水中にはイオン、微粒子、有機物などが存在し、集積回路の動作に悪影響を及ぼす。この傾向は回路の集積度が上がるにつれて強くなり、水中残留物が $\mu\text{g/l}$ 以上の極めて高純度の水が要求されるようになってきている¹⁾。

ところで、水の高純度化が進むにつれて、抵抗値は理論的限界値 ($18.3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) にほとんど近いものになっており、現に超純水の抵抗率は 17 とか $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ となっている。半導体製造工程では、超薄板砥石でウェハを切断する工程や高圧水ジェットによるスピナー洗浄工程などで超純水を噴出させている。この超純水を噴出させる工程で、静電気による放電破壊が生じ、ウェハ上の素子が破壊されるなどのトラブルが発生している²⁾。これらは集積回路の高密度化に伴い、発熱を極力抑える必要にせまられ、そのために絶縁性の薄膜が集積回路に組み込まれるようになってきたこと、および理論的限界に近い抵抗値を持つ超純水の使用に

起因しているものと思われる。

以上の現象には、次の2つの帯電現象が関係していることが予想される。

(1) ノズル内での流動帯電

(2) 絶縁物上への衝突による帯電

実際にはノズル内で流動帯電した水がさらに絶縁物上で衝突帯電する過程であると考えられる。本報告では(2)の水の衝突による絶縁物上の帯電状態に注目する。水の抵抗率、衝突速度、絶縁物の厚さおよび絶縁物の種類と絶縁物上の帯電電圧の関係から、衝突帯電の機構について考察する^{3,4)}。

なお、(1)のノズル内での流動帯電については稿を改めて報告する。

2. 実験方法

図1に測定装置の概略を示す。試料水を N_2 ガスによりノズルから噴出させ、絶縁物上に1分間衝突させる。絶縁物上に残った水を取り除いたのち、表面電位計(Trek社製344)で表面の帯電電位分布を測定した。水の衝突点は図中に示すように絶縁物試料中央のa点であり、電位分布はx方向に測定した。水と絶縁物との衝突は空気中で行い、特に温度や湿度をコントロールすることはしなかった。測定温度は室温である。水

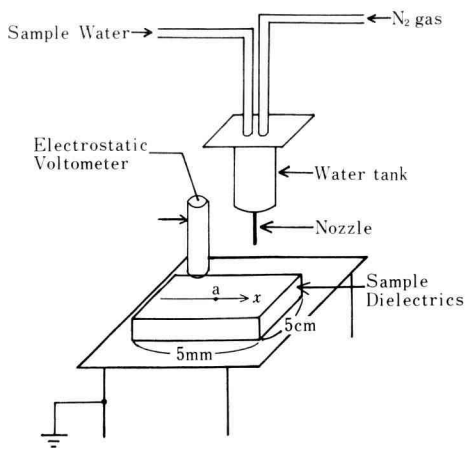


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

を衝突させる前に試料上の電位が零でないことがあるので、エチルアルコールで洗浄し乾燥させたのち、電位が零であることを確認した。最も高純水の試料水は水道水を1段蒸留したのち、超純水製造装置（日本ミリポアリミテッド社製ミリQラボ）により処理したものを使用した。抵抗率は最高 $18.3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ であった。その他の抵抗率をもつ試料水は、純化過程の途中の水を採取して使用した。試料水の抵抗率は導電率測定器（京都電子社製 CM-117s）を使って、水タンクの前段において密閉中で測定した。用いた固体絶縁物はポリフッ化エチレン（PTFE）、ポリエチレン（PE）、シリコンゴムおよび合成ゴムで、大きさは $5 \times 5 \text{ cm}^2$ である。ノズルは内径 1 mm 長さ 10 cm 、絶縁物の厚さは $0.05 \sim 8 \text{ mm}$ 、水の衝突速度は $1 \sim 11 \text{ m/s}$ 、水の抵抗率は $5 \text{ k}\Omega \text{ cm} \sim 10 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ である。なお、水タンクおよびノズルはステンレス製である。

3. 結果

3.1 試料水の抵抗率と衝突帯電電圧

図2は 8 mm の厚さのポリフッ化エチレン上の帯電電圧に及ぼす水の抵抗率の影響を示したものである。衝突速度は 4.8 m/s である。本報告では水の衝突位置は絶縁物試料の中央とした。図2中で $x=30 \text{ mm}$ の点である。ポリフッ化エチレンは疎水性であるため、水を衝突させた後では表面に玉状の水が残る。その残留水は紙を使ってできるだけ静かに吸い取った。同図よ

り、ポリフッ化エチレンは負に帯電すること、および水の抵抗率が大きくなるほど帯電電圧は高くなることわかる。たとえば、 $10 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ の場合には最高 -1750 V に達する。最大帯電電圧および帯電電圧分布は測定毎にかなりのバラツキを示した。たとえば、最大帯電電圧は $\pm 50\%$ ほどのバラツキがあった。図3は図2より求めた最大帯電電圧と水の抵抗率の関係をプロットしたものである。抵抗率が大きくなるにつれて最大帯電電圧は徐々に増加することがわかる。

また、帯電電圧が最大値を示す位置は水の衝突位置より $1 \sim 2 \text{ cm}$ 離れていることがわかる。この傾向は極めて再現性がよかった。図4はさらに詳しく帯電電位分布を調べたものである。この場合、絶縁物試料の大きさは $7 \times 7 \text{ cm}^2$ 、厚さは 8 mm の結果である。また水の衝突位置は $x=40 \text{ mm}$ の点である。a のカーブは衝突点を通る直線上の電位分布、b のカーブは 13 mm 手前の直線上の電位分布、およびcのカーブは 13 mm 奥

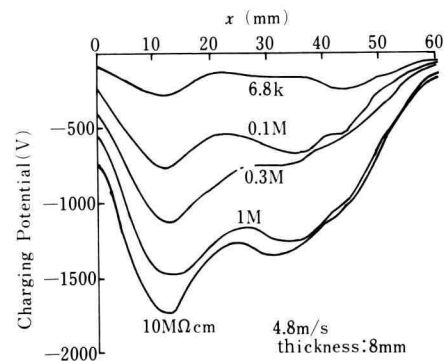


Fig. 2. Effects of water resistivity on charging potential distribution.

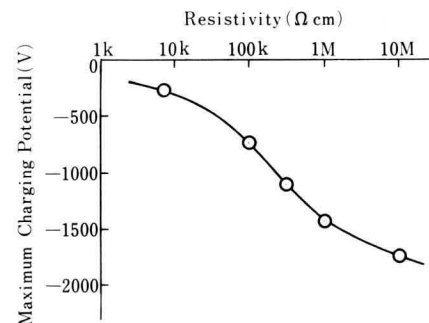


Fig. 3. Relation between maximum charging potential and water resistivity.

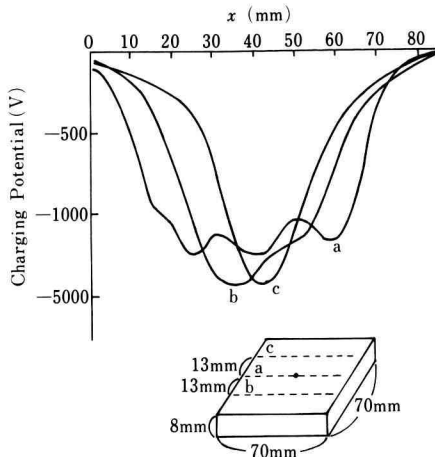


Fig. 4. Relation between charging potential and scan position.

の直線上の電位分布である。同図より、衝突点より1~2 cm 離れた位置が同心円状に電位が高くなることがわかる。

同様な特性は他の絶縁物でも得られた。

3.2 絶縁物の厚さと衝突帯電電圧

水の衝突により発生した電荷が絶縁物の表面にのみ存在し、さらに発生する電荷が材質が同じ場合試料により変わらないとすると、帯電電圧は絶縁物試料の厚さに比例することになる。絶縁物の厚さの効果を調べたものが図5である。同図では最大帯電電圧と試料の厚さの関係を示した。試料はポリフッ化エチレンとポリエチレンであり、衝突速度は8.2 m/sである。絶縁物が厚くなるほど最大帯電電圧は大きくなるがわかる。しかしながら、帯電電位の最大値と絶縁物の厚さは比例関係にない。

これらの傾向は他の絶縁物においても同様であった。

3.3 衝突速度と衝突帯電電圧

図6はポリフッ化エチレン上の帯電電圧に及ぼす衝突速度の影響を示したものである。同図には最大帯電電圧と衝突速度の関係を示した。試料水は10 M Ω cmである。同図より、衝突速度が大きくなるほど最大帯電電圧は増加することがわかる。また最大帯電電圧は、5~11 m/sの測定領域では衝突速度とほぼ比例関係にあることがわかる。これは衝突エネルギーの増加とと

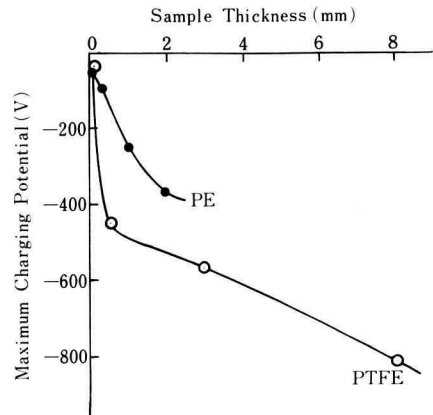


Fig. 5. Relation between maximum charging potential and sample thickness.

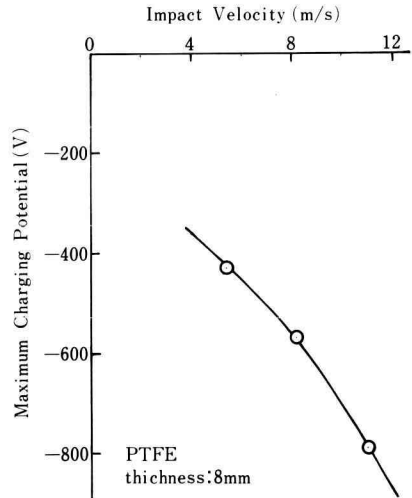


Fig. 6. Relation between maximum charging potential and impact velocity.

もに帯電電圧は増大することを意味している。

3.4 固体絶縁物の種類と衝突帯電電圧

使用した固体絶縁物の体積抵抗率の値を表1に示す。ポリフッ化エチレン>ポリエチレン>シリコンゴム>合成ゴムの順に体積抵抗率は大きくなる。図7は固体絶縁物の種類と帯電電位分布の関係を示したものである。図中カッコの中は絶縁物試料の厚さを示す。同図より、帯電電圧の大きさは抵抗率と同じ大小関係になることがわかる。この結果より、試料を通しての

Table 1. Resistivity of sample dielectrics

dielectrics	resistivity (Ω cm)
PTFE	10^{16}
PE	10^{15}
Silicone Rubber	10^{13}
Component Rubber	10^9

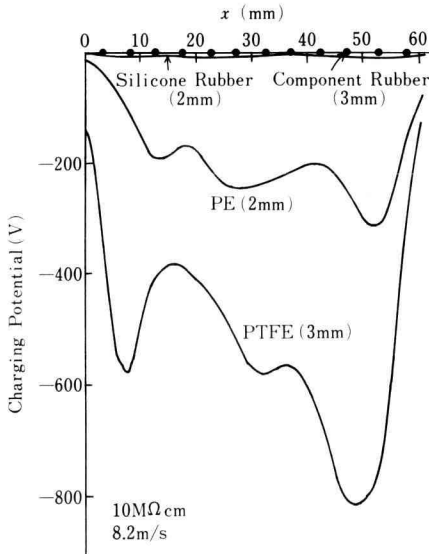


Fig. 7. Effects of sample dielectrics on charging potential distribution

電荷の緩和過程が水を通しての緩和過程に劣らず重要であることが示唆される。

4. 考 察

衝突帯電電圧は試料水および絶縁物の抵抗率が大きくなるほど、絶縁物の試料厚が大きくなるほど、また衝突速度が大きくなるほど増加することが明らかになった。図5に示したように帯電電圧と試料の厚さは比例関係にはない。したがって、発生電荷は試料内部にまで浸透しているか、発生電荷量は試料の表面状態に依存することが原因として考えられる。試料の表面状態を同一に揃えることは容易ではないが、試料の厚さ依存性から電荷の試料内部への浸透状態を調べることができる可能性があるため、実験上実現することは重要である。

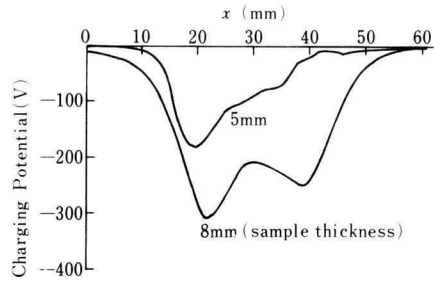


Fig. 8. Contact charging potential of sample water.

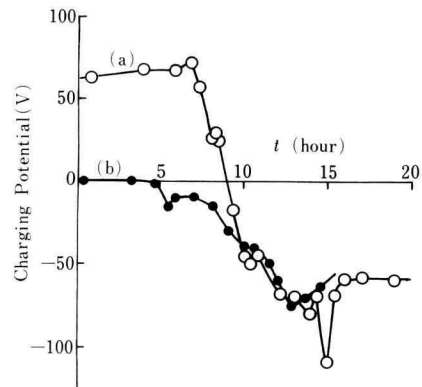


Fig. 9. Charging potential with the lapse of time.

水の接触により帯電するかどうかを調べるために、帯電していない水 ($10 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) 3 cc を試料上にできるだけゆっくりと置き 10 数秒後に取り除いた。そのときの帯電電位分布が図8である。試料はポリフッ化エチレンである。厚さ 8 mm の場合最大 -300 V に達することがわかる。このことは衝突のエネルギーが零の場合でも、水の接触によりかなりの電荷が発生することを意味する。したがって、3章で述べた帯電電圧には、衝突のエネルギーに起因するものに水の接触帯電に起因するものが加わったものであることが示唆される。接触帯電に及ぼす水の抵抗率の影響については今後の課題である。

水の衝突により帯電した試料を 10^{-4} Torr 程度の真空中に 1 時間ほど放置したところ、帯電電圧は 10 数 V 以下に減少した。このことから絶縁物表面に吸着する水の分子が帯電現象に強く関与していることが示唆される。

図9はポリフッ化エチレン上に水滴を数滴乗せたの

ち、その上の電位を長時間にわたって測定したものである。温度は26~28°Cである。9時間ほど経過すると水滴は見かけ上すべて蒸発した。同図(a)のカーブより水の蒸発にともない、ポリフッ化エチレン上はプラスからマイナスに帯電が変化することがわかる。(b)のカーブは最初零電位が観測された場合である。この場合も、水の蒸発にともないポリフッ化エチレン上は負に帯電するようになる。したがって、水分子は蒸発する際にプラスの電荷を持っているものと思われる。

水の衝突点より1~2 cm離れた位置の電位が最も高くなる現象は重要である。この現象の原因は不明であるが、たとえば半導体ウェハーの洗浄時に水の衝突点より離れた位置にある素子の方が破壊される可能性が高いことになる。

水と絶縁物の衝突は空気中で行った。10 MΩ cmの純水中には空気中のCO₂が容易に溶解するため、衝突時の抵抗率は小さくなっている可能性がある。半導体ウェハーを使った実験では、超純水領域で帯電電圧が急増することが報告されている²⁾。したがって、超純水領域で衝突帯電の測定をすることは非常に重要である。これは今後の課題としたい。さらに、固体絶縁物

との関係ではその体積抵抗率だけでなく表面抵抗率にも関係することが予想される。これも今後の課題である。

5. ま と め

絶縁上への高純水の衝突による帯電は、衝突のエネルギーに起因するものと、接触帯電に起因するものがあることが明らかになった。これらの帯電現象には、絶縁物上への水の吸着分子が重要な役割を演じていることを示唆する結果が得られた。

参 考 文 献

- 1) 大矢監修：「純水・超純水製造法」昭60，幸書房
- 2) 浅野：「純水・超純水の噴霧・接触・流動帯電とその制御」電学論D, 118-4, p. 362 (1988)
- 3) 下川，田代：「純水・超純水の絶縁物上への衝突帯電」電気学会全国大会，1765 (1989)
- 4) 下川：「高純水の絶縁膜上への衝突帯電」静電気学会全国大会 (1989)