接触角と質量分析によるクロム表面の光洗浄過程の追跡と汚染核成長機構の考察

三矢 宗久・稲垣 嘉紀

(株)日立製作所ディスプレイグループ開発本部 電 297 8622 千葉県茂原市早野 3300

(2000年5月29日受付;2000年8月7日掲載決定)

The Growth Model of Atmospheric Contamination Film on a Chromium Surface as Revealed by Contact Angle and Mass-Spectroscopic Study of Photochemical Cleaning Processes

Munehisa MITSUYA and Yoshinori INAGAKI

Development Operation, Displays, Hitachi Ltd. 3300 Hayano, Mobara, Chiba 297 8622

(Received May 29, 2000; Accepted August 7, 2000)

Photochemical cleaning processes of atmospherically contaminated chromium surfaces have been examined by contact angles of water and by time-of-flight secondary ion mass spectroscopy. Exposure of the contaminated surfaces, where contact angles are uniform, to vacuum-ultraviolet radiation results in characteristic distribution of contact angles before all the portions of the plate surface become hydrophilic. The unclean region which has larger contact angle as compared to the averaged value on the plate shows larger intensity of carbon-containing fragments in the spectrum. In order to explain the apparent discrepancy in these results, a model is proposed in which alternate lateral and normal growth of atmospheric clusters occurs on the chromium surface.

1.緒 言

紫外放射によって固体表面に付着した有機物の分解除去を行う洗浄方法は光洗浄と呼ばれている。光源としては低圧水銀灯(紫外域の発光波長は185と254 nm)が主に使用されているが、近年になって希ガスのエキシマ発光を利用したエキシマランプが注目されているい。このランプの特長は、エネルギー変換効率の高い単一波長発光であることと、点灯と消灯が瞬時に行えることである。特に、キセノンガスの発光は真空紫外領域の波長172 nmにあり、光子エネルギーが高い(7.2 eV)ために有機化合物の共有結合の切断に適している。

洗浄に伴う表面の変化を調べる方法として,液滴法による接触角,振動分光や電子分光,質量分析等が知られている。これらの評価法の中で,接触角は測定が簡便であるために広汎に利用されており,試験液体としては水

が使用されることが多い。試料表面での水滴の接触角を 決定するのは両者の間に働くクーロン力,水素結合力, および分散力であるが,前二者は極めて短距離の相互作 用である。そのために水滴の接触角は表面の汚れに敏感 であり,高感度な分析手法ということができる。しかし ながら,接触角と表面組成との間に原理的な比例関係は ない。しかも,汚染量の増加によって接触角は,ある程 度まで増加した後は一定値を示す。したがって本方法で は飽和量以上の表面変化を検出できない。

ところで,半導体や液晶ディスプレイの生産工程においては,生産効率向上のために基板の大型化が進行し,これに伴って各工程での面内均一性への要求は相対的に厳しくなっている。洗浄プロセスにおいては洗浄能力の均一性もさることながら,被洗浄物の汚染状態の面内分布にも注意する必要がある。特に,光洗浄は紫外放射で与えられる光子と付着有機物の間の化学量論に従う反応を利用するものであり,所定の清浄度を達成するために必要なエネルギー投入量は,汚染物質の付着量にほぼ比

E-mail: mitsuya-munehisa@mobara.hitachi.co.jp

例する。したがって,汚染付着量の面内分布がある場合には,付着量最大の場所を基準とした洗浄条件の設定が必要となる。

我々は、エキシマランプによる大面積基板の光洗浄を検討している過程で、初期接触角が面内でほぼ一定であるにもかかわらず、洗浄の中間過程で接触角の面内分布が発生することを確認した。このような現象は初期接触角が40度程度の汚染量が比較的少ない場合でも発生した。面内の他の場所に比べて接触角の低下が遅い領域は毎回必ずしも同位置ではないことから、照度分布などのランプユニット起因とは考えにくい。この接触角分布を説明するために汚染試料表面の二次イオン質量分析を行い、固体表面に付着した汚染核が面方向と厚さ方向の成長を交互に繰り返す、という汚染膜の成長モデルを提案した。

2. 実 験 方 法

2.1 標準汚染試料の作製方法

縦横寸法が650×830 mm²のガラス板表面に、スパッタ法で膜厚200 nmのクロム層を形成して試料基板(以下,クロム基板と称する)とした。これを基板として用いた理由は以下の3つである。第一は,大気中のクロム表面は酸化層の存在のために親水性であり,清浄表面では水の接触角が小さい(10度以下)ことである。ここに有機物が付着すると表面は疎水性になるため,汚染と洗浄の進行を水の接触角で検出することが可能である。第二の理由は,クロムは電気伝導体であることである。そのために二次イオンの質量分析時に電荷を中和する必要がなく,表面付着物の定量精度が高い。第三の理由は,クロムは二次イオンの収率が高いことである。したがって,基板表面での汚染の被覆率が大きくなっても基板由来の二次イオンの検出が容易であり,これを基準とした有機物フラグメントの強度から,表面汚染量の相対比較が可能となる。

このクロム基板は 20 枚を一組とし,全面を光洗浄して親水化した後に専用基板カセット内で垂直方向の間隔 35 mm で水平に支持した状態で,クラス 100 のクリーンルーム内に保管した。カセットは,塵埃の蓄積を防ぐために側壁は設けず 縦の支柱と天板で構成されている。カセットの周囲にはフィルタを通した空気が常に下向きに流れている。

2.2 ランプユニット

ウシオ電機 株) 製の長さ 700 mm のエキシマランプ (キセノンガスを封入) 13 本を 70 mm 間隔で設置し, 波長 172 nm のエキシマ光を 700×900 mm² の石英窓を通して試料に照射した。有効照射領域は 665×865 mm²

である。石英窓面での照度測定値は9.5±1.0 mW/cm²であったが,照度偏差の基板位置による特定の規則性は見出せなかった。したがって,このばらつきは光センサの水平度などの測定上の誤差を含み,実際の照度分布は更に小さいと推測される。酸素分子の吸収による真空紫外放射の減衰を小さくするために,石英窓と基板表面との距離は3±0.25 mm とした。波長172 nm での酸素分子の吸収係数は16 atm¹cm¹であることから²),大気雰囲気下(酸素分圧0.21 atm)での上記の距離差による基板表面照度の変動は8%以内である。

2.3 接触角測定方法

純水の接触角は協和界面科学(株)製 LCD-700 S を用いて液滴法で測定した。本装置は試料台,光源ランプ,自動液送ユニット,テレビモニタ,CCD カメラによる画像処理ユニットなどで構成されている。接触角は,投影された水滴断面を円の一部とみなして液滴の直径と高さから計算する。水滴体積は約 1μ Lであり,接触角測定時の室温は 22 ± 1 である。

2.4 二次イオン質量分析方法

二次イオン質量スペクトルの測定には PHI EVANS 製 TFS-2000 を用い,飛行時間で二次陽イオンを分離した。励起一次イオンとして加速電圧 $15~\rm kV$ のガリウムイオン を用い, $80\times 80~\rm \mu m^2$ の照射領域に対して周波数 $10~\rm kHz$ で $3~\rm 分間積算してスペクトルを得た。$

3. 結果と考察

3.1 接触角の面内分布変化

水との接触角を10度以下としたクロム基板を所定期間クリーンルーム内に保管することにより、雰囲気中の浮遊物質を自然吸着させて標準汚染試料とした。次いで、それぞれの試料表面をエキシマランプによって秒単位で光洗浄した後、面内の13の領域で接触角を測定した。各領域では数 mm 離れた二点で測定したが、殆どの場合、両点の接触角差は3度以内であった。初期洗浄による親水化、保管による表面汚染、接触角の照射時間依存性測定、という一連の実験は4回繰り返したが、最初の二回と次の二回で保管位置は異なる。

真空紫外放射によってクロム基板表面の接触角が低下する過程の一部を Fig. 1 に示した。各四角枠は縦 650 mm,横 830 mm の基板を表わし,外側の 8 点は外周から 50 mm の位置で測定した。各枠左上の数字はエキシマ光の照射時間(秒)を表わす。Fig. 1 各列の最上段は光洗浄前の接触角である。保管日数に応じて面内平均値は 24 度(同図 c)から 68 度(同図 d)までの差がある。各基板面内で多少の偏差はあるが特定の分布は示していない。これら 4 種の基板にエキシマ光を照射すると 20

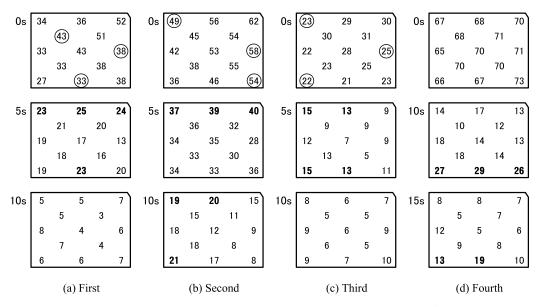


Fig. 1 Contact angles distribution in a plate surface. Each square corresponds to a 650 × 830 mm² substrate. Shown in the upper left-hand corner of the figure is the exposure time (in second) to vacuum-ultraviolet radiation. Figures in bold type refer to contact angles fairly larger than average in each plate. Circled figures in top three squares indicate the regions for which the amount of contaminant was examined by SIMS.

砂以内に全面で接触角が10度以下になり,この時点で測定を終了した。同図(a),(c)の最下段は最終状態を示す。この間,すべての領域で接触角は単調に低下するが,低下の速度は全面で必ずしも一定ではない。そのため,中間の時間帯で接触角の面内分布が発生した。同一照射時間で面内の他の場所に比べて大きな接触角をボールド体で示した。いずれも基板の長辺側端部で大きい値となっているが,(a)と(b)では上辺,(c)と(d)では下辺で大きい値となる傾向がある。保管時,光洗浄時,及び測定時の基板方向はすべて統一してある。このように接触角低下の遅い位置がすべて同じではないことから,面内分布発生の原因はランプユニットにあるとは考えにくい。また前述した通り,(a)(b)と(c)(d)では保管場所が異なり,基板ケース周囲の気流の状態が異なることが予想される。

3.2 質量分析による付着物の同定と定量

クロム基板への付着物の同定と定量を行うために,所 定期間保管した直後の基板表面の質量分析を行った。測 定個所は Fig. 1 (a)(c)の最上段枠中の丸で囲った 9 箇 所である。それぞれの位置は,初期接触角がほぼ等しい にもかかわらず洗浄途中で接触角の差が生じている箇所 を選んだものである。なお,Fig. 1 (d)で示した試料で は,汚染量増加に対して接触角が既に飽和している状態 と考えられるため質量分析は行わなかった。

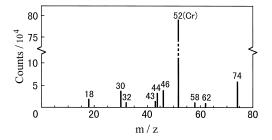


Fig. 2 Time-of-flight secondary ion mass spectrum from a chromium surface with adsorbed atmospheric contaminant.

Fig. 1 (b) の接触角 49 度の領域から得られた質量スペクトルを Fig. 2 に示した。最も強い質量数 52 のピークはクロム基板からのものである。これ以外のピークはすべて炭素原子を含むフラグメントとして帰属される。特に強いピークは質量数 74, 46, 30 である。これらは,それぞれ $C_4H_{12}N^+$, $C_2H_8N^+$, CH_4N^+ に帰属され,いずれも Tetramethylammonium hydroxide (TMAH): (CH_3), NOHのフラグメントと解釈されている。 TMAH はレジスト現像液であり,クリーンルーム雰囲気中に含まれる本化合物の蒸気が保管中の基板表面に付着したと考えられる。この 3 つのピークは測定した全てのスペクトル中で強く現れており,各強度比も,ほぼ一定であった。この

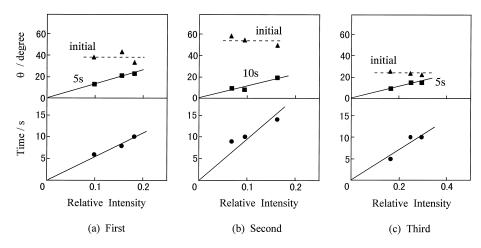


Fig. 3 Secondary ion intensity dependence of initial and midway contact angles (upper) and exposure time required for surface cleaning (lower) for three runs.

ことから,この3つのピークの強度の和のクロムピーク 強度に対する比を,基板上に付着した汚染の相対量とした。この値は付着量に厳密に比例するものではないが, 相対比較は十分に可能であると判断した。

質量分析を行った 9 箇所に対して,接触角と洗浄所要時間の汚染付着量依存性を実験ロット毎に Fig. 3 に示した。ここで「洗浄所要時間」は,各領域毎の接触角の変化から,接触角が 10 度未満となる照射時間として定義した。この値は,Fig. 3 下段に示した通り同一基板面内で最大 2 倍の差があり,第 2 節で述べた窓面照度の最大偏差 11 %,光源からの距離による減衰の最大差 8 % に比べて遥かに大きい。図示した通り洗浄所要時間は汚染付着量にほぼ比例している。したがって,洗浄で発生する接触角分布は光源の照度不均一などが原因ではなく,保管場所内での汚染量の分布が原因であると考えることができる。なお Fig. 3 上段で明らかな通り,洗浄途中の接触角は汚染付着量にほぼ比例しているが,洗浄前の接触角の汚染付着量依存性は無い。

以上の検討から,基板の端部では中央部に比べて汚染物質の付着量が多く,それが接触角分布の発生原因であると推定した。クロム基板は側壁の無いカセット中で保管したため,気流に触れ易い端部のほうが汚染し易いことは十分に考えられる。しかしながら,汚染量が異なるにもかかわらず初期接触角が基板面内でほぼ均一であることは,少なくとも接触角 60 度以下では必ずしも自明のことではない。この原因を明らかにするためのモデルを次節で検討する。

3.3 接触角の面内分布の発生原因に関する考察

大気中における固体表面の汚染核の成長を汚染分子が

単純に降り積もると考えるのでなく, 蒸着やスパッタに よる真空中の薄膜形成と同様に考える。まず、基板表面 に到達した分子の一部は弾性散乱により直ちに基板表面 から反射される。反射されずに付着した分子は自分自身 あるいは基板から受け取ったエネルギーで基板の面方向 に表面運動し,相互に凝縮してクラスタを形成する。た だし、このクラスタは小さい時は不安定で再蒸発する確 率が高いが、ある臨界値を超えると再蒸発せずに成長を 続ける。薄膜の成長形態は三次元核成長(Volmer-Weber; VW型), 層成長 (Frank-van der Merwe; FM型), および 単層上核成長 (Stranski-Krastanov; SK型) の3つに分類 できる。この中で, FM型は基板と薄膜の原子・分子同 士の相互作用が強い場合に起こる。また, SK 型は相互 作用が特に強い場合で,基板と薄膜の限られた組み合わ せでのみ発生する特殊な成長形態である3,4)。クロム酸 化物表面と TMAH 等の有機分子の間には強い相互作用 は期待できないので、クロム基板上の汚染の成長は VW 型で進行すると考えられる。また、汚染核は通常は顕微 鏡観察や光散乱などの手段では検出されないことから、 汚染核の厚さ方向のサイズは面方向に比べて極めて小さ いと考えられる。したがって三次元核成長とはいえ汚染 表面は十分に平滑であり、Wenzel 式5)で表わされる接触 角の表面粗度依存性は無視できる。

ここで,2 種類の表面で構成される不均一表面の巨視的な接触角に関する近似式を汚染表面に適用する。代表的な近似式は,両表面の凝集エネルギーの平均で不均一表面を表わす次の Cassie 式 6 である。 θ_1 , θ_2 および θ は,それぞれ汚染物質表面,清浄クロム基板表面,および両者が混在する表面の接触角であり,f は汚染核によるク

ロム表面の被覆率である。

 $\cos\theta = f\cos\theta_1 + (1 - f)\cos\theta_2$

非極性液体の接触角に対しては cosθ の実測値は計算値と一致する。ところが水との接触角の実測値は計算値より僅かに小さいことが知られている。そのため、2 種類の表面の境界領域長による Cassie 式の補正式⁷⁷や、両表面を構成する分子の分極率の平均によって不均一表面を表わす式⁸⁷などが提案されている。どちらがより正確であるかの議論は別として、いずれの近似式においても部分的に汚染された表面の接触角と汚染被覆率との相関は極めて高い。

次に,汚染の核成長と真空紫外放射による分解反応に 関して,次の2つの仮定をする。

仮定 1:基板表面の汚染核は厚さ方向と面方向へ同時に成長するのではなく 両者を交互に繰り返して成長する。 仮定 2:紫外放射による汚染物質の分解反応は最表面から基板に向かって同一速度で進行する。

仮定1の根拠は後で考察する。また,放射による汚染物質の分解は,光子エネルギーによる分子鎖切断と,酸素原子を含む活性種による酸化反応で進行する。この2つはいずれも化学量論に従う表面反応なので,仮定2は妥当なものと考えられる。

仮定 1 に従った汚染核の成長を模式的に Fig. 4 左側の (1a) から (7a) に示した。(1a) は清浄表面である。 付着した有機物が (2a) まで面方向に成長した後は,被覆率は一定のまま,(4a) まで厚さ方向にのみ成長する。その後,面方向の成長 (5a) と厚さ方向の成長 (6a)を繰り返して,被覆率 100% に達する (7a)。なお,それぞれの汚染核は各層に区別できない連続的なものであるが,この図では説明の便宜上,層状に描いた。また,各図の下にはそれぞれの表面における汚染被覆率を示した。 (2a) から (4a) まで,及び (5a) から (6a) へは,汚染量は増加しているが,表面被覆率は変化していない。次いで,(1a) から (7a) の各表面に一定エネルギーの光を照射した後の表面を,同図 (1b) から (7b) に示した。仮定 2 に従い,照射前より 1 層分ずつ汚染量を減らして図示してある。

ここで,各汚染基板に対する光照射前後の接触角変化を比較する。Fig.4(1a)から(2a)までは初期接触角は増加するが,照射後はすべて被覆率ゼロであり,同じ接触角を示す。次に,(2a)から(4a)を比較すると,初期被覆率が同じなので光照射前はすべて同じ接触角を示す。ところが,二層目の成長領域が異なるので,照射後の被覆率は(3b),(4b)の順で大きい。この差が接触角の差として現れる。同じ状況が(5a),(6a),(5b),(6b) でも発生している。

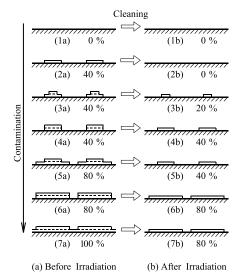
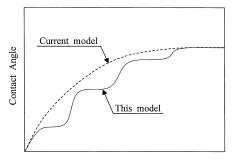


Fig. 4 Proposed schematic model illustrating alternate lateral and normal growth of atmospheric clusters (a), followed by photochemical removal of one layer of contaminant (b). Figures refer to surface coverage of a substrate by atmospheric clusters. For convenience, clusters are separated to layers by broken lines.

上記モデルに従うと Fig. 1 の結果が説明できる。すなわち,接触角が同じであっても,洗浄前の基板中央は Fig. 4 の(2 a)に対応し,周辺部に近づくと順次(3 a),(4 a)となる。周辺で汚染核が厚いのは,汚染物質を含む空気に触れる頻度が基板中央部に比べて高いためであろう。このような表面に均一に光照射した後の中央部および周辺は,Fig. 4(2 b)から(4 b)に対応する。したがって,一定量の光照射後は周辺部で接触角が大きくなる。

従来,汚染膜の成長形態を問わず,汚染量の増加に伴 って接触角は単調に増加した後に一定値に達する,と一 般に考えられている。当然ながら、層成長のほうが少な い汚染量で接触角が飽和する。汚染膜が厚さ方向や面方 向に均等に成長するならば接触角の増加は単調である。 しかしながら今回の実験結果から,汚染核は両方向の成 長を交互に繰り返すことが示唆された。特に、付着量が 異なるにもかかわらず初期接触角が等しい場合が多く確 認されたことから、厚さ方向に成長している時間が相対 的に長いと推測される。以上のモデルに従うと,時間の 経過あるいは汚染量の増加に対する接触角変化はFig.5 の如くに表わすことができる。ここで,各プラトー領域 が厚さ方向の汚染成長に対応し,次のプラトーへのステ ップが面方向の成長に対応する。また,一枚の基板面内 で中央分は各プラトーの左側に,周辺部は右側に対応す る。



Contaminant (averaged thickness)

Fig. 5 The increase of contact angles with increasing amounts of contaminant caused by standing in air.

Broken line follows the current model and solid line follows the model illustrated in Fig. 4.

最後に,汚染核が厚さ方向と面方向への成長を交互に 繰り返して成長する,という仮定1の根拠,特に厚さ方 向に成長しやすいと考える根拠を考察する。気流に乗っ て,あるいはブラウン運動によって基板表面に到達する 分子の密度は、狭い範囲内では清浄部と汚染部で等しい。 しかしながら、その後の弾性散乱を受けずに付着する割 合や,再蒸発しないで凝縮する割合は固体表面の性質に 依存する。クロム酸化物層表面に比べて同種分子同士で の相互作用が大きいために、汚染核表面のほうが新たに 到達した分子の付着係数や凝縮係数が大きい。したがっ て,新たな汚染核が発生するよりも,既に形成されてい る汚染核の成長のほうが進行しやすい。また,膜形成過 程のクラスタを固体上の液滴と同様に球の一部と考える キャップモデルが提案されている。一般に,液滴の前進 接触角は平衡接触角より大きい。この現象の類推からも、 クラスタが質量を増す際には,面方向への拡張よりも厚 さ方向の成長が優先される,と考えることができる。そ の結果,汚染核が成長する際に,その質量増加に比例し て被覆率が増加するよりも,被覆率一定で厚さが増す場 合のほうが多くなる。クラスタの厚さの増加によって内 部応力が蓄積し,それが一定値を超えて,初めて面方向 に成長する。このような付着係数や凝縮係数の差と,濡 れのヒステリシスという2つの効果が重なることによ り、厚さ方向の成長が促進されると考えられる。

4. 結 言

本報告では,接触角と質量分析による光洗浄過程の解

析から,逆過程である大気中での汚染核の成長機構を推定した。本来ならば放置時間の関数として観測される筈の汚染成長過程が,試料基板が大きいことが幸いして基板面内の位置依存性として現れたと考えられる。

今後は汚染核の直接描像と、その放置時間依存性から、 我々が提案したモデルの正当性を検証する予定である。 そのための手段として、原子間力顕微鏡やけい光顕微鏡 による表面観察を検討中である。

飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)は,試料最表面の分子構造を観察する,いわゆるスタティックモードに属するものである。それにもかかわらず二次イオンのピーク強度が単位面積当たりの汚染量に比例すると見なせる結果が得られたのは,本研究での汚染核厚さが二次イオンの検出深さ(約1nm)と同程度以下であるためと解釈される。このような極めて薄い汚染膜に対しても,汚染核の成長に対して接触角は飽和している。この事実は,水との接触角がTOF-SIMSよりも遥かに極表面の化学種との相互作用を反映していることの証明でもある。

謝 赵

本稿をまとめるに際して貴重な御助言をいただいた文化女子大学の角田光雄教授に感謝いたします。日立デバイスエンジニアリング(株)の大川直行氏には質量スペクトルの測定をしていただきました。また、(株)日立製作所の篠原正明氏と上原淳一氏にはランプユニットの設計に御協力をいただきました。ここに併せて感謝いたします。

1 文 献

- 1) 表面科学 20(6)特集:真空紫外光源とその応用 (1999).
- B.A. Thompson, P.A. Harteck and R.R. Reeves, Jr.: J. Geophys. Res. 68, 6431 (1963).
- 3) R.J. Voorhoeve: J. Appl. Phys. 43, 4876 (1972).
- 4) K.J. Matysik: J. Appl. Phys. 46, 3833 (1976).
- 5) R.W. Wenzel: Ind. Eng. Chem. 28, 988 (1936).
- 6) A.B.D. Cassie: Discuss. Faraday Soc. 75, 5041 (1952).
- J.T. Woodward, H. Gwin and D.K. Schwartz: Langmuir 16, 2957 (2000).
- 8) J.N. Israelachvili and M.L. Gee: Langmuir 5, 288 (1989).