

紫外エキシマランプの最新技術

菱沼 宣是・吉岡 正樹*

Current Technology of UV Excimer Lamps

Nobuyuki HISHINUMA and Masaki YOSHIOKA

A principle of an excimer lamp and the historical background of its developments will be introduced briefly. Typical structures of excimer lamps and a radiation mechanism of Xe excimers will be also presented. In particular, several operating methods have been proposed since publishing of basic structures of excimer lamps and current trends of their operating methods are given here from several technical points of view. Regarding applications of an excimer lamp, a principle of surface cleaning based on VUV/O₃ mechanisms and surface modification by high-energy photon flux will be reviewed. Products for industrial use will be explained briefly. Finally, as for demands to an excimer lamp from wafer process, water purification and synthesis of new materials, corresponding future trend of an excimer lamp will be referred.

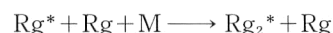
Key words: excimer, barrier discharge, surface cleaning, xenon, VUV

エキシマ発光は古くから知られた現象であり、当初は、分光学の領域で真空紫外域の連続光源として研究されていた経緯がある。産業応用の面からインコヒーレントなエキシマ発光を利用した革新的な光源の開発は、1988年のEliassonとKogelschatz¹⁾のエキシマランプが最初である。彼らは、それまでオゾナイザーで広く利用されていた誘電体バリアー放電(DBD)をエキシマ発光に適用し、それまでエキシマ発光が報告されていたほとんどの希ガス、希ガス・ハライド系のガスについて、そのエキシマ発光を確認している²⁾。この報告以降、さまざまな研究機関、企業で精力的な研究開発がなされ、1993年には、エキシマランプが製品化されている。光源開発と同時に、エキシマ発光の応用の研究も進められ、半導体ウェーハ、ガラスの洗浄、高分子材料の表面改質、プロセス応用として光化学蒸着法(CVD)などの研究が現在も精力的に行われている。また、本稿以外にもこれまでにエキシマランプに関する総説がいくつ報告されているので³⁻⁵⁾、本稿では、エキシマランプの原理、応用例について触れ、産業応用を中心に、最近の

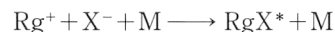
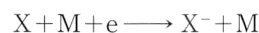
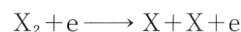
開発動向について概説する。

1. 発光原理とランプ構造

エキシマは本来、基底状態では安定結合状態をもたない2つの原子が、一方の原子が電子衝突などにより励起されることで、励起原子と他方の原子が比較的安定な結合性ポテンシャルを形成することによって生成する励起分子のことである。この結合性ポテンシャルの深さは、Xeエキシマで0.4 eV程度である。この一連のエキシマ生成プロセスの中で主要なプロセスを式で示すと、希ガス原子同士の場合は、



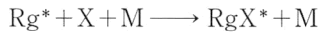
となる。一方、希ガスとハロゲンの場合は、同様に、



ウシオ電機株式会社 (〒671-0224 姫路市別所町佐土 1194) *E-mail: yoshioms@mail.ushio.co.jp

表1 各種エキシマランプと応用例.

エキシマの形態	発光中心波長 (nm)	応用例
Ar ₂ *	126	光 CVD, 有機物合成過程の研究, 真空中の水分量の測定, フォトエッチング
Kr ₂ *	146	光 CVD, 蛍光体特性評価, アルコキッドからの SiO ₂ の形成, フォトエッチング
Xe ₂ *	172	光 CVD, 酸化膜生成, VUV/O ₃ 洗浄, 蛍光体特性評価 ²⁾ , 真空中における脱ガス, ガス (NO _x , フロンなど) 分解, フォトエッチング, 表面改質
KrCl*	222	光化学, UV キュアー, 水処理, 殺菌
XeCl*	308	光化学, UV キュアー



となる. ここで, Rg は希ガス, X はハロゲン原子を表し, 第3体目の M は希ガス原子と考えてよい. 生成したエキシマは, 通常数~10 数 ns で発光して分解する. 希ガスならびに希ガスハライドエキシマの発光波長を表1に示す. 上述した生成プロセスを効率よく実現する手段として, 現在最も広く利用されているのが, 誘電体バリアー放電 (DBD) である. 誘電体バリアー放電を利用したランプの一例を図1に示す. 管径の大きな外側管の中に内側管を同軸状に挿入することで, 内側管と外側管との間に一定の放電ギャップを有する中空円筒状の放電空間を形成する. 内側管と外側管は, 発光させるガス種にもよるが, 石英ガラスが広く利用されている. 内側管と外側管に電極を設け, 電極間に電圧を印加し, 内側管と外側管が誘電分極することで, 放電ギャップ間に高電圧が誘起され, 放電破壊電圧を超えると内部のガスが放電を開始する. 電極間に印加する電圧の周波数は, 商用正弦波交流の 50 Hz~数 MHz までこの DBD で確認されている⁶⁾. 形成された放電プラズマ中の電子はドリフト速度が大きく, 瞬時に陽極側の石英ガラス内表面に到達し, 誘電分極によるみかけ上の放電電圧は, 急激に低下し, 放電は停止する. 放電破壊から停止まで, おおよそ数十 ns 程度である. 先述したが, エキシマの放射寿命が通常数~10 数 ns であることから, 短期間に放電が終了することは, 生成したエキシマが破壊されずに発光する割合つまり, 効率が高くなることを意味し, DBD がエキシマ発光に利用されるひとつの理由がここにある. ランプへの入力エネルギーの 172 nm 光への変換効率は 40%程度と推定されているが, 取り出し効率, 石英ガラスの透過率を加味すると実用上は, 10 数%程度である. 最近では, パルス高電圧を印加することにより, これまで以上に 172 nm の Xe エキシマの変換効率が飛躍的に向上できることが提案されている⁷⁾. またエキシマ光は, 水銀などの 185 nm, 254 nm にみられる共鳴放射の閉じ込め, いわゆる自己吸収がなく, 放電媒体からの発光はほとんどすべて外部に取り出せる. 現在のエキシマランプの封入圧力は, おおよそ 6.6~100 kPa 程度である.

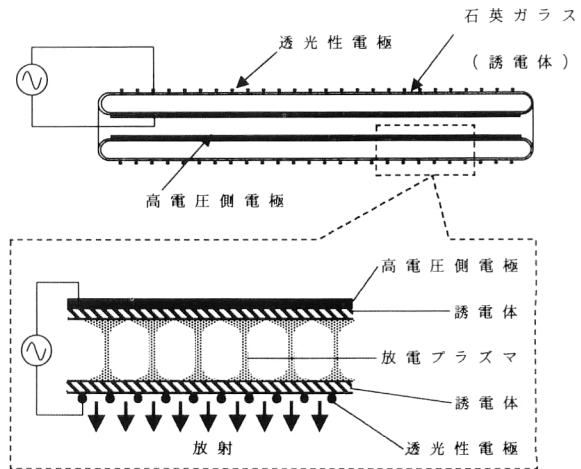


図1 誘電体バリアー放電励起エキシマランプの構造.

2. 紫外エキシマランプの応用

エキシマランプより得られる紫外光は, 実用上単色光として扱うことができ, 波長に応じて特有の用途がある. 現在市販されている各種エキシマランプの実用例を表1に示す. 現在, 日本で最も多く産業用途で使用されているのは Xe エキシマランプであり, 特に液晶ディスプレイ (LCD) 製造工程のドライ洗浄として標準的に使われるようになっている. ここでは, Xe エキシマランプを中心に応用例を述べる.

VUV/O₃ 洗浄は, 真空紫外光 (VUV) の有する高いフォトンエネルギーにより, 有機物の化学結合を直接切断, 2次的に生成する活性酸素 O(¹D) により有機物が酸化分解されて低分子として除去するドライ洗浄方法のひとつである⁸⁾.

真空紫外光を使ったドライ洗浄としては, 低圧水銀ランプでまず実用化され, 1990 年代に入って LCD の普及とともに多く使用されるようになった. Xe エキシマランプは低圧水銀ランプの発光波長 185 nm および 254 nm よりさらに短波長の 172 nm を発光中心に有し, 有機物の分解能力, 活性酸素の生成能力にすぐれ, 高い洗浄能力をもつ. LCD 基板の大型化に伴い, 洗浄能力の高性能化が求められる. この要請に Xe エキシマランプが応える形で, 低圧水銀ランプに取って代わってきた.

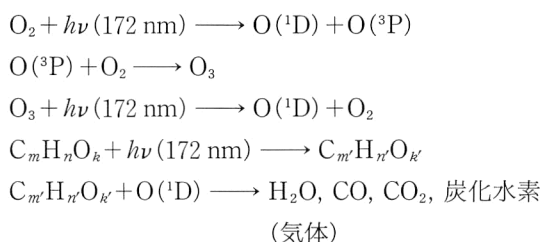
表2 各種分子の結合エネルギー。

各種分子	結合エネルギー (kcal/mol)	各種分子	結合エネルギー (kcal/mol)
C-C	84	O-O	118
C=C	141	O-H	109
C-H	98	H-F	135
C-F	115	O-Cl	102
C-Cl	77	N-H	92
C-N	64	Si-O	105
C-O	76	Si-C	70
C=O	190		

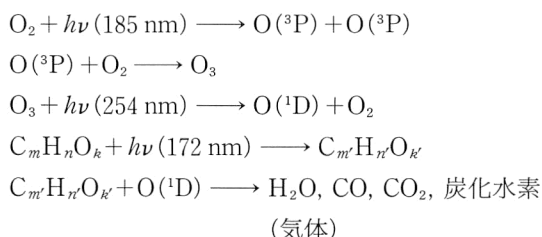
2.1 紫外光を使ったドライ洗浄

紫外光を使ったドライ洗浄は、紫外光のもつ光エネルギーで有機物を分解し、また同時に生成する活性酸素で分解した有機物を酸化揮発洗浄するものである。その原理について概説する。光のエネルギーつまり光子エネルギーは波長が短いほど大きくなる。低圧水銀ランプの共鳴線である 254 nm および 185 nm の光子エネルギーはおおの 113 kcal/mol, 155 kcal/mol であり、一方 172 nm に発光中心波長を有し、半値全幅約 14 nm の Xe エキシマランプの光子エネルギーはおおよそ 166 kcal/mol である。有機物を光で分解するためには、有機物を構成する分子の化学結合を切断しなければならない。そのためには、少なくとも構成分子の結合エネルギーより大きな光子エネルギーをもつ光が必要である。各種分子の結合エネルギーを表2に示したが、表中の分子のほとんどは 185 nm, 172 nm の紫外光で分解することができる。さらに分解された低級分子、ラジカルの一部は真空紫外光によって生成される強い酸化力をもつ活性酸素 O(¹D) によって酸化され、最終的に CO, CO₂, H₂O などにまで分解される。以上をまとめると以下となる。

172 nm エキシマ光の場合



低圧水銀ランプの場合



この反応プロセス以外にも、エキシマ光によるドライ洗浄

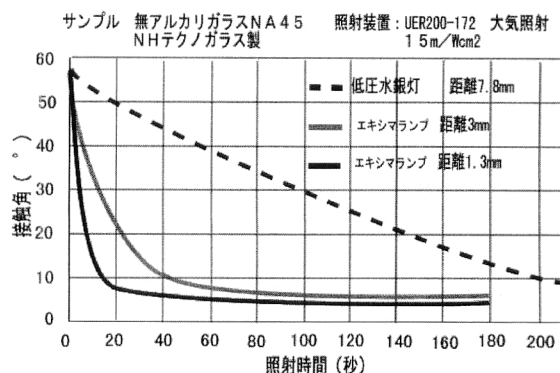


図2 Xe エキシマランプと低圧水銀ランプによる洗浄比較。

には、大気中に存在する H₂O がエキシマ光により分解して生成するヒドロキシラジカル (OH) が寄与していることがよく知られている。通常、大気中には、相対湿度表示で 40~60% RH 程度の H₂O を含んでいる。これは、その温度における飽和水蒸気圧に対する比であり、例えば 25°C であれば、水蒸気圧 1263~1896 Pa, 大気圧の 1~2% 程度に相当する。

Xe エキシマランプの 172 nm の真空紫外光は、酸素分子の Schumann-Runge 帯に非常に吸収されやすく、その吸収係数はおおよそ 16 cm⁻¹ である⁹⁾。つまり、ランプ表面からの 172 nm の放射強度は、通常の大気中では、約 3 mm 離れると 3 分の 1 にまで減少する。視点を変えると、この 3 mm の薄い空間内に非常に高い密度の活性酸素 O(¹D) が生成可能であることを意味する。この効果は、窒素中の酸素濃度が 1000 ppm 程度まで有効であることが知られている¹⁰⁾。

したがって Xe エキシマランプは、低圧水銀ランプでは不可能な高濃度の活性酸素 (¹D) を局所的に実現することができ、有機物分解能力、活性酸素生成能力にすぐれるため、より高性能な洗浄能力を発揮できる。

一般に、試料基板表面の清浄度を示す指標に純水の接触角を測定する方法が知られている。一般に、異種の物質 A, B が付着したとき、これを引き離すのに要する仕事 (付着の仕事) W は、 $W = \gamma(1 + \cos\theta)$ となる。γ は表面張力、θ は接触角である。この接触角が小さいほど、W は大きく、つまり濡れ性がよい指標となる。試料基板表面の有機物汚染の量が少なくなるにつれて、純水と試料基板との付着力 W が改善され接触角が小さくなる。低圧水銀ランプと Xe エキシマランプを使って基板洗浄したときの接触角の照射時間に対する変化を図2に示す。

2.2 表面改質

ポリイミドを例に、プラスチックの表面改質について図3¹¹⁾で説明する。図3は水を使った表面改質の例である。

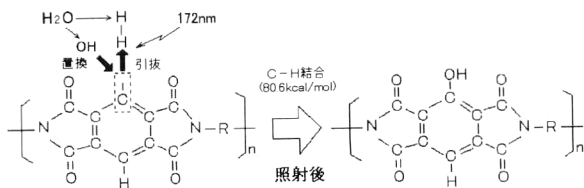


図3 ポリイミドの172 nm エキシマ光による改質。

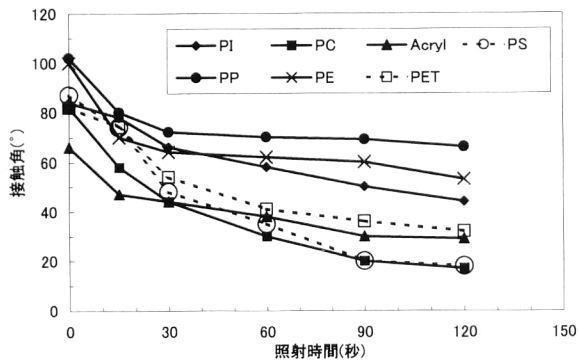


図4 各種プラスチックのエキシマ光による表面改質。

ポリイミドのベンゼン環の側鎖のC-H結合が172 nmの紫外光によって切断される。また、 H_2O が同時に172 nmの紫外光によって解離され、OH、Hラジカルとなる。OHラジカルは先の側鎖のHに置き換わり、図3右辺のように側鎖にOH基が置換される。OH基は親水性であり、その結果ポリイミド表面は親水性に改質される。他のプラスチックについても同様の原理で改質が可能である。大気中において、照射距離1 mmでXeエキシマ光を照射したときの各種プラスチックの接触角の変化を図4に示す。

3. 今後の動向

1993年に製品化されたエキシマランプは、さまざまな研究機関で応用研究がなされ、現在も精力的に研究されている。エキシマランプの産業応用面の中でのトピックスは、1998年に液晶ディスプレイ用大型ガラス基板の洗浄用に採用されはじめ、一気に市場が拡大したことにある。これを契機に、装置の大型化、ランプの高出力化が進められ、製品化当初 10 mW/cm^2 程度であったXeエキシマランプの出力は、現在、 50 mW/cm^2 を超え、 100 mW/cm^2 級を視野に開発が進められている。図5は、大照射面積のエキシマ装置の一例である。高出力化は、単に入力を増やすのみでは達成することは困難であり、点灯方式、ランプ構造などに各メーカーで工夫をこらしている。また、キセノン以外でもアルゴン、クリプトンについてもランプ構造から高出力化が検討されている¹²⁾。図6は、ヘッドオン型のエキシマランプの一例である。

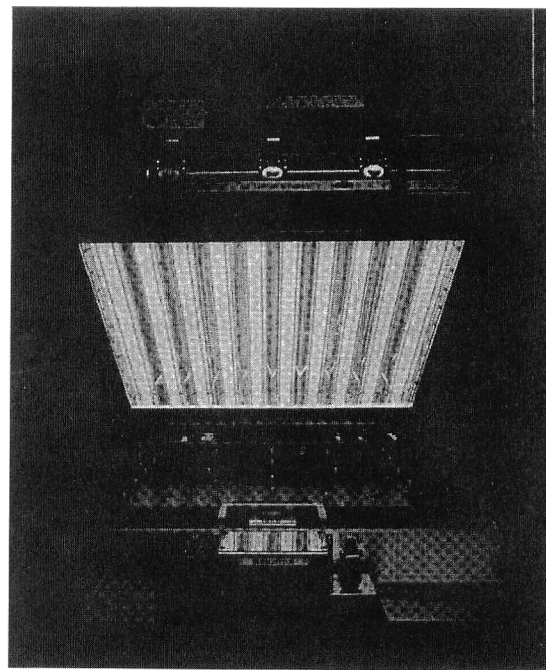


図5 610 mm×690 mm 大面積 Xe エキシマ照射装置。

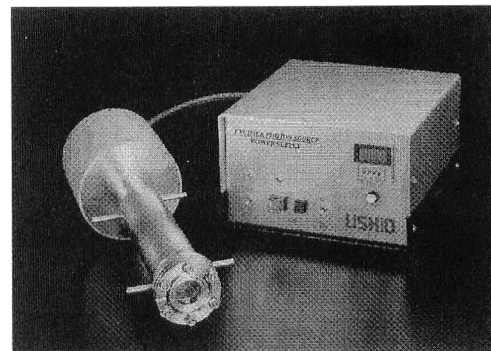


図6 126 nm, 146 nm ヘッドオン型エキシマ光照射装置。

エキシマランプの半導体への応用では、1980年代に検討された光CVDがXeエキシマランプの登場によって再び脚光を浴びはじめ、TEOS(テトラエトキシオルソシリケート)の光分解による常温大気圧下での多層配線用絶縁膜形成が注目されている¹³⁾。また、157 nm F_2 レーザーによるリソグラフィーにおいては、レチクル(フォトマスク)およびペリクル(保護膜)のXeエキシマランプによる洗浄効果が報告されている¹⁴⁾。これまでのLCD洗浄を含め、エキシマランプの高出力化は、半導体の昨今の微細化に伴い、プロセスの低温化、RIE(反応性イオンエッチング)などのプラズマダメージの低減、レジスト除去などへのソリューションとして拡大が期待される。

文 献

- 1) B. Eliasson and U. Kogelschatz: "UV excimer radiation

- from dielectric-barrier discharges,” *Appl. Phys. B*, **46** (1988) 299-303.
- 2) B. Eliasson and U. Kogelschatz: “Modeling and applications of silent discharge plasmas,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19** (1991) 309-323.
 - 3) U. Kogelschatz, B. Eliasson and W. Egli: “From ozone generators to flat television screens: History and future potential of dielectric-barrier discharges,” *Pure Appl. Chem.*, **71** (1999) 1819-1828.
 - 4) 松野博光, 五十嵐龍志: “誘電体バリア放電を利用したエキシマランプ”, *光技術コンタクト*, **32** (1994) 96-103.
 - 5) 五十嵐龍志: “誘電体バリア放電エキシマランプの原理と応用”, *レーザー研究*, **23** (1995) 1051-1055.
 - 6) U. Kogelschatz: “Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation,” *Pure Appl. Chem.*, **52** (1990) 1667-1674.
 - 7) F. Vollkommer and L. Hitzschke: “Dielectric barrier discharge,” *LS-8 Proc.*, IL07 (1998) pp. 51-60.
 - 8) 磯 慎一, 五十嵐龍志, 松野博光: “Xe₂* エキシマランプを用いた UV/O₃ 洗浄の検討”, *照明学会誌*, **83** (1999) 273-277.
 - 9) K. Watanabe, M. Zilikoff and E. C. Y. Inn: “Absorption coefficients of several atmospheric gases,” *Air Force Cambridge Res. Center Tech. Report*, No. 21 (1953).
 - 10) 菅原 寛, 五十嵐龍志, 磯 慎一, 園 雅史, 松野博光, 平本立躬: “誘電体バリア放電 Xe₂* エキシマランプを利用した減圧下での石英ガラスの UV/O₃ 洗浄”, 第 55 回春季応用物理学会予稿集 (1994) 21p-ZM-11.
 - 11) T. Okamoto, K. Hatao, T. Shimizu, M. Aoike and M. Murahara: “Adhesive property enhancement by photochemical modification on polyimide sheet surface by irradiation with excimer lamp,” *Mater. Res. Soc.*, **397** (1996) 555-559.
 - 12) 廣瀬賢一, 菅原 寛, 松野博光: “ヘッドオン型 Ar₂* , Kr₂* エキシマ光照射装置の特性”, *照明学会誌*, **84** (2000) 290-295.
 - 13) A. Yokotani, N. Takezoe, K. Kurosawa, T. Igarashi and H. Matsuno: “A single precursor photolytic chemical vapor deposition of silica film using a dielectric barrier discharge xenon excimer lamp,” *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 1399-1401.
 - 14) T. Bloomstein, V. Liberman, M. Rothschild, D. E. Hardy, N. N. Efremow, Jr. and S. T. Palmacci: “UV cleaning of contaminated 157-nm reticles,” *Proc. SPIE*, **4346** (2001) 669-675.

(2001年7月23日受理)