

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 粒子をはかる

January 1992 ■ No.4

微粒子計測関連製品の現状と課題

Topics on State-of-The-Art Equipment for the
Measurement of Minute Particles

岸本俊彦

Toshihiko KISHIMOTO

(Pages 17-22)

株式会社 堀場製作所

微粒子計測関連製品の現状と課題

Topics on State-of-The-Art Equipment for the Measurement of Minute Particles

岸本 俊彦

Toshihiko Kishimoto

要 旨

目ざましい発展を続けている新素材や半導体の分野では、扱う材料の微細化がますます進み、研究開発から生産まで全てにわたり、微粒子の計測・管理が非常に重要な課題になっている。本稿では、微粒子の特徴と計測上の問題点を考察し、当社の粒度分布測定装置、パーティクルカウンター、X線マイクロアナライザなど粒子計測に関連する製品群の現状と技術的課題を述べた。

Abstract

The industry is continuing to make stunning technological advances in the fields of both new materials and semiconductors. The materials we now handle are becoming ever more delicate and sensitive; this has come to mean that the measurement and control of the minute particles in these materials is crucial at every step, from research and development to the final production stages. This paper considers the characteristics of minute particles and the problems that arise in attempting to measure them. We discuss the present state of Horiba's product line and related technological topics in the area of minute particle measurement, focusing on particle-size distribution measurement equipment, particle counters, and X-ray micro-analyzers.

1. はじめに

化学工業では粉体を扱うことが多く、工場によっては、原料であったり、中間製品であったり、または最終製品であったりする。これらの製造プロセスでは、粉体を適切に管理することが製品の歩留りや品質管理の面から非常に重要な課題で、様々な粒子計測技術が取り入れられている。とくに、先端技術を支えるものとして将来を期待されている新金属、機能性高分子、セラミックスなどの新素材の分野では、各材料の微粒子化が重要な技術となっている。また、半導体デバイスは高集積化が進み、加工対象はますます微細化しており、デバイスの製造プロセスで発生する微小な異物は企業の収益を直接左右するものとして厳しく管理されている。

この様なニーズを反映して、微粒子、粉体の計測はますます重要になっており、新しい発想にもとづく粒子計測技術の報告や応用製品の発表が多く見られる。とくに、最近ではレーザー技術、エレクトロニクス技術、コンピュータ技術な

どの先端技術を活用した各種の微粒子計測技術が出現している。

本稿では、当社で開発・商品化を進めている微粒子計測に関連する製品を中心に、現状と技術的課題について述べる。

2. 微粒子の特徴と計測項目

粒度特性	粒度分布, 比表面積, 細孔分布
粒子間相互作用	付着凝集力, セン断力
充填特性	真密度, かさ密度, 摩擦係数
表面特性	吸着, ぬれ触着角
流動特性	流動性, 圧縮性

表1 主な粉体特性と物性
Characteristics and material properties of the most commonly-used particles

微粒子は固体ではあるが、大きさが非常に小さいためにサイズ効果や表面効果などの影響が現れ、バルク状態の固体とは異なった光学的・電氣的・磁氣的な性質を示す。一方、微粒子の集合体である粉体も、簡単に流動したり反応性に富むなど、固体という概念だけでは把握できない複雑な挙動を示す。粉体の状態は粒子の大きさ(粒度)と粒子間相互に働く力(付着力・凝集力)の2つの基礎的な物理量で左右されており、粒度特性、充填特性、流動特性などの物理的性質は粒度分布、比表面積、真密度、かさ密度などの指標を用いて規定されている(表1)。

一般に微粒子の計測は難しいといわれるが、これは各粒子が非常に小さくかつ形状がバラバラなため、粒子一つ一つの再現性のある情報が得にくい原因となっている。一方、このように不均一な微粒子の集合体である粉体もまた、粒子の集合状態が多様でしかも媒体の影響を強く受けるなど、信頼性の高い計測をすることが難しい。以上をまとめると次のような問題点があげられる。

- ①粒子一つ一つを孤立させた計測が難しい。
- ②各粒子の大きさや形状がバラバラで、再現性のある計測が難しい。
- ③粉体は粒子の集合状態や媒体の影響を受けやすく、安定な計測が難しい。
- ④粒子の生成条件や存在の形態がきわめて多様で、標準的な試料の作成が困難。

これらの問題点を考慮すると、微粒子・粉体には統計的に均一であるとの仮定のもとで評価することがより実際的であるといえよう。

当社は光学技術やX線技術をベースとした各種の微粒子・粉体の分析・計測機器を開発、製品化しているが、その中から本稿では粒度分布測定技術とパーティクル計測技術を中心に述べる。

3. 粒度分布測定

すでに述べたように、一口に粒子の大きさの測定といっても、測定対象は数百ミクロンの大きい粒子からサブミクロンの超微粒子まで広範囲にわたっており、多数の粒子の集合体である粉体もまた大きな広がりがある。粒度分布測定は、各種の粉体特性の中でも最も重要な評価項目と考えられ、様々な原理の粒度分布測定装置が市販されている。

粒度分布の測定方法は、図1に示すように、光学顕微鏡や電子顕微鏡で得ら

	粒子径					
	0.01 μm	0.1 μm	1 μm	10 μm	100 μm	
粒度分布測定法	観察計数法	ふるい分け法	マイクロメッシュシーフ	標準ふるい		
	電子顕微鏡	光学顕微鏡		拡大鏡		
	沈降法	自然沈降				
		遠心沈降		エレクトロゾーン法		
		動的光散乱法		フラウンホーファ光回折法		
		ミー散乱法	フラウンホーファ光回折法			
	ハイドロダイナミッククロマトグラフィ					

図1 粒度分布測定法と適用粒子径範囲¹⁾
The major types of measurement of particle-size distribution and the ranges of particle sizes for which each is applicable

れた粒子像を目視あるいは写真に撮って寸法を直接測定する方法と、粒子に何らかの物理量を作用し得られる物理量の変化を測定することにより粒子の大きさを間接的に求める方法の二通りがある。現在、製造や品質管理の現場で最も一般に使われている測定方法は、後者の間接的な方法に属している。ここでは、その中でも代表的な沈降法と光散乱法を詳しくのべる。

3.1 沈降法

沈降法は、粒子が空気や水などの媒質の中を沈降する速度が粒子の大きさによって左右されることを基本原理とするもので、沈降速度を実測して粒子の径を算出する方法である。原理が簡単で、古くからよく使われている。

ところで同一体積をもつ粒子でも形状によっては沈降速度が異なる。そこで本測定法では「粒子の径とは、同じ媒質中で、同じ沈降速度を示す同じ密度の球形粒子の径」すなわちストークス径を代表径として用いる。図2に沈降法の測定原理を示す。沈降法には、試料懸濁液面からの深さ H における粒子濃度を測定する増分型と、 H 以上または H 以下の全濃度変化を測定する積分型測定法とがある。検出部には天秤、比重計、光検出器あるいは X 線検出器など各種の原理のものが組み込まれており、測定目的に応じて選択されている。中でも、遠心力を増加することにより、より微細な粒子を短時間に測定できる「遠心力沈降法」は、サブミクロン微粒子の測定という時代のニーズに合致して、この10年の間に著しい発展を遂げている。当社でも、約10年前から本方式の粒度分布測定装置の研究開発に取り組み、自然/遠心沈降式粒度分布測定装置 CAPA シリーズとして製品化している²⁾。

従来、遠心沈降式粒度分布測定装置は、非常に小さい粒子が測定できる長所はあるが、反面、測定可能な粒径範囲が狭いという欠点があった。しかし最近では、試料に与える遠心力を連続的に変化させて測定する、いわゆる等加速遠心法が開発され、粒度分布測定範囲を3桁と飛躍的に増大している。一方、サブミクロン以下の粒径範囲では、粒子と光の散乱の相互作用が複雑で、粒子濃度と透過(濁り)の関係は必ずしも線形でなく、今後の理論的な解析が必要となっている。

3.2 光散乱法

この数年間の技術革新や新しい測定原理を取り入れたものに、レーザ散乱法による粒度分布測定装置がある。光散乱理論に基づき、レーザ光源を利用したこの装置は、密度の異なる混合粉体の粒度分布を数分という短時間で測定可能としている点で画期的なものであり、急速に普及し始めている。この測定手法は、粒子の大きさと分布を光の散乱強度と散乱角度分布の関係から求めるもので、コンピュータ技術の急速な進歩により実用化された。

本法の測定原理の詳細は本誌の他稿³⁾で紹介するが、基本的には粒子の大きさにより幾何光学散乱、回折散乱、ミー散乱、レイリー散乱の各光散乱現象を利用している。

レーザ散乱式粒度分布測定装置は、多数の光検出器を用いてこれらの広い散乱領域を利用することによって、4桁以上の広い範囲の粒度分布をリアルタイムで測定できる点が大きな特長となっている。当社では、遠心沈降式に続く粒度分布測定装置としてレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA シリーズを開発、製品化している。

レーザ散乱式粒度分布測定装置は、密度の異なる混合粉体の粒度分布を測定

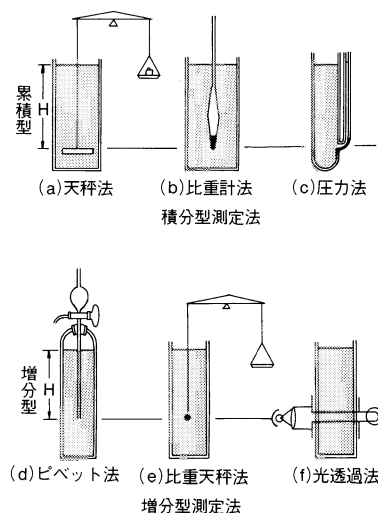


図2 主な沈降法の測定原理¹⁾
Principle of sedimentation-type measurement

できる長所はあるが、遠心沈降式と同様に、非球形粒子に対する計測誤差をどう処理するかが今後の課題となっている。

4. パーティクル計測

微細化技術がめざましく進歩する半導体工業では、16/64M-bitのDRAMに代表されるような次世代デバイスの製品化のかぎを握っている重要な技術の一つとしてウルトラクリーン化技術がある。パターン幅が 1μ 以下にもなる超LSIの製造プロセス(ハーフマイクロプロセスとも呼ばれている)では、それまでは問題とされなかったような微小な異物が製品の歩留まりに直接に影響を及ぼすため、あらゆる角度から異物低減の対策が行われている。なかでも微粒子の正確な計測・管理は重要な課題となっており、各種の液体・気体用のパーティクルカウンターが導入されている。

パーティクルカウンターの測定原理には、レーザ光散乱法、超音響法、超音波散乱法などがあるが、中でも最も一般的な測定法はレーザ光散乱法微粒子計数法である⁴⁾。この測定法の原理は、レンズで集光したレーザビームを微粒子に照射し、発生する散乱光を光検出器で電圧パルスに変換し、パルスの数から粒子数を、パルスの高さから粒子径を求める方法である。

ところで、この大きさの粒子による散乱はミー散乱の領域であるため、微粒子の径が小さくなればなるほど散乱光の強度は小さくなり、検出が困難になる。そこで散乱光を強くするために、波長の短いアルゴンレーザを使用したり、レーザビームを細く絞ったり、あるいは細く絞ったビームをスキャナーで高速走査する方法がとられている。

4.1 レティクル上の微粒子の検出

半導体製造プロセスにおけるコンタミネーションによる歩留まり低下の最大の原因は、シリコンウェハやフォトマスク(レティクル)に異物が付着するためであるといわれている。現在種々の原理の異物計測装置が開発されているが、レーザ光散乱法を使ったものが最も感度が高くかつ信頼性が高いと評価されている。現在、レティクル上に付着した異物とデバイスのパターンとを弁別する方法として、図3、4に示すように散乱光の角分布特性や偏光特性の違いを巧みに利用する方法が開発されている⁵⁾。

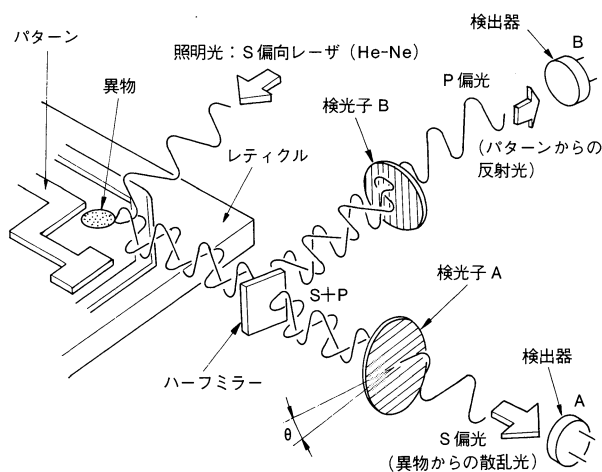


図3 差動法による微粒子検出の原理
Principle of differential particle detection

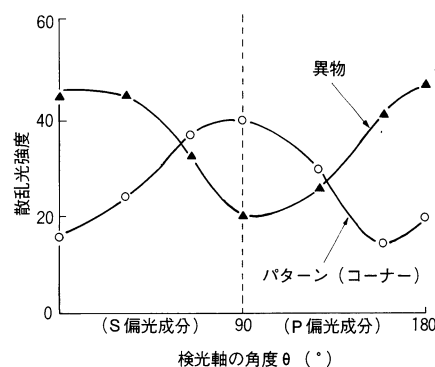


図4 散乱光強度と検出光軸角度の関係
The angle of the detection axis VS. scattered light intensity

4.2 液体用パーティクルカウンター

半導体製造プロセスに欠くことのできない洗浄行程では、超純水や薬品中の微粒子の監視は、今や最重要項目の一つとなっている。

液体中の微粒子検出の基本原理は、レティクル上の微粒子と同様のレーザ光散乱法を使ったものや、電気抵抗式のものが開発されている。当社では、前者の光散乱法を使った液体中パーティクルカウンター PLCA シリーズを製品化している。レーザビームを扁平にして検出効率を高めたり、耐腐食性の材料を採用して各種の薬品中の微粒子の計測・管理ができるようにしている⁹⁾。

今後は、より微小で少ない数の微粒子を検出するためのハード技術の向上と合わせ、いかに各プロセスの系を乱さずに試料から微粒子の情報を引き出してくるかなど、周辺技術の研究・開発が重要な課題となっている。

5. キャラクタリゼーション

最初に述べたように、粉体の特性は固体状態の物性とは異なる様々な挙動を示し、微粒子や粉体の評価には統計的な処理が適していることが多い。

一方、より高機能な粉体を作成したり応用したりするためには、粉体全体の性質の把握と同時に、微粒子個々について性質の解析が必要となる。一般に、微粒子のキャラクタリゼーションとは、粒子の特性と粉体物性との関係を見いだし解析する手法といわれているが、筆者はもう一步進めて、所望の特性をもつ微粒子や粉体の作製から応用まで全てを含めた特性評価の総称と考えている。

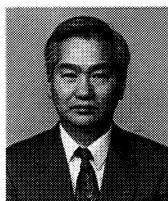
ファインセラミック粉体始め殆どの新素材に求められている微粒子の特性は、より高純度・微細で粒子径がそろっており、均質で、2次粒子を作りにくいなどなど多岐に渡っている。これらのニーズに対応するためには、微粒子の粒度分布測定はもちろんのこと、さらに微粒子個々の組成や形状の分析を行って、多面的・総合的に解析することが重要になっている。当社が開発した画像処理機能付きエネルギー分散形 X 線マイクロアナライザ EMAX-2770⁷⁾は、微粒子のキャラクタリゼーションの有力な武器になるものと期待している。

6. まとめ

レーザを応用した粒子計測技術を中心に、当社が開発、製品化している微粒子計測関連装置の概要と特長を紹介したが、粉体工業や半導体工業の発展に微力ながらも貢献できれば幸いである。一方これらの産業分野における技術の進歩は目ざましく、支える粒子計測技術も常に革新していかねばならない。例えば、より小さい粒子を計りたいというニーズに対しては、従来のように光強度や散乱角度分布を利用する以外に、偏光、位相、ゆらぎなど光の性質を多面的に活用した計測技術の開発も必要と考えている。微粒子・粉体の計測に欠かせない標準試料や校正には、原理や方式を越えた統一的な基準の策定が非常に重要で、計測機器のユーザーの皆様方のご指導、ご教示を願ってやまない。

参考文献

- 1) 齊藤進六, 超微粒子ハンドブック (1990).
- 2) 東川喜昭, “自然/遠心沈降式粒度分布測定装置 CAPAシリーズ”, READOUT, No. 4, p. 23 (1992).
- 3) 湯原義公・鈴木哲也, “レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-700”, READOUT, No. 4, p. 30 (1992).
- 4) 沢田嗣朗, 北森武彦, “超音響法による純水計測”, 超音波テクノ, Vol. 1, No. 4, p. 45, (1989).
- 5) 西野 忠・五十嵐正文・西条 豊, “レティクル異物検査装置”, 日立評論, Vol. 73, No. 9, P. 49 (1991).
- 6) 久保良宏, “薬液用微粒子カウンター PLCA-700”, REAOUT, No. 4, p. 37 (1992).
- 7) 坂東 篤・大堀謙一, “エネルギー分散形X線マイクロアナライザー (EMAX) を使った粒子の分析”, READOUT, No. 4, p. 53 (1992).



岸本俊彦

Toshihiko Kishimoto

開発1 部長

1939年12月21日生

神戸大学

教育学部理学科

