

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 粒子をはかる

January 1992 ■ No.4

薬液用微粒子カウンター PLCA-700

The Model PLCA-700 Liquid-Particle Counter

久保良宏
Yoshihiro KUBO

(Pages 37-42)

株式会社 堀場製作所

薬液用微粒子カウンター PLCA-700

The Model PLCA-700 Liquid-Particle Counter

久保 良宏

Yoshihiro Kubo

要 旨

産業技術の高度化にともない、半導体工場など先端技術の現場では、さまざまな液体の中の微粒子の大きさと濃度の管理が必要となっている。これらの現場で使用される薬液は酸、アルカリ、有機液体など種類が多く、物性もそれぞれ異なり、これが薬液中の微粒子計測を困難なものにしている。一方、管理濃度が低くかつ大量の試料の迅速処理が必要となってきた今日、ろ過を基本とする従来の測定方法では多くの問題があった。当社では、レーザ側方散乱法を測定原理とした薬液用微粒子カウンター PLCA-700シリーズを開発・製品化した。本稿では、本装置の概要と測定原理を述べ、あわせて校正方法についても紹介する。

Abstract

With the rapid advances in technology in the manufacturing world, at state-of-the-art production plants for semiconductors and other high-tech products, it has become necessary to control both the size and the concentration of particles in numerous types of chemical solutions. The types of solutions actually used in the production process frequently include acids, strong alkaline substances, and various organic solutions. The physical properties of these substances especially the refractive index, vary greatly, making it difficult to measure the particles in these solutions. Today we are faced with the problem of measuring extremely large volumes of solution that contain a relatively low concentration of particles that need to be checked. The traditional method of filtering the solutions to measure particles has a number of inherent problems that make it inadequate for today's needs. To meet these needs, Horiba has developed and begun to produce the PLCA-700 of liquid-particle counters. The PLCA-700 Series measures particles using a laser side-scattering principle. This paper gives an overview of the PLCA-700 liquid-particle counter and discusses the underlying measurement principle, with an introduction to the calibration method of the unit.

1. はじめに

集積度が16メガビットを越すような超 LSI 製造工場では厳しく微粒子を管理する必要がある。ここで使われる超純水は、直径 $0.05\mu\text{m}$ の粒子が 1cm^3 あた

(個/ml, 95%信頼限界上限値)

	$\geq 0.2 \mu\text{m}$	$\geq 0.5 \mu\text{m}$
HCl	4.7-10.0	1.2-5.0
HF	0.59-2.0	1-2
HNO ₃	3,300-7,800	600-700
H ₂ O ₂	37-107	8-29
H ₃ PO ₄	632-1123	78-221
H ₂ SO ₄	950-1,200	17-860
NH ₄ OH	390-1,800	64-67

表1 種々の薬液中の微粒子濃度²⁾
Particle concentrations in various
chemical solutions

り10~20個以下にするような厳しい管理が必要である¹⁾。一方、薬品についても、その製造工程の最終フィルターの孔径が $0.2 \mu\text{m}$ から $0.1 \mu\text{m}$ 、 $0.05 \mu\text{m}$ と小さくなっており、現在では、薬品によっては $0.2 \mu\text{m}$ の粒子が 1cm^3 あたり10個を下回るものも出ている表1²⁾。これにともない $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の測定が可能な微粒子カウンターの開発が望まれている。また、光ファイバーや液晶(Liquid-Crystal Device : LCD)などの光デバイスの製造工程でも微粒子の管理を必要としている。

当社では、工場の現場管理に適した薬液用微粒子カウンター PLCA-520を製造・販売しているが、このような背景のもとに、新たに3機種のセンサーユニットをラインナップするとともに、従来のカウンターユニットに双方向通信機能を付加し、パーソナルコンピュータから操作できるPLCA-700シリーズを開発した。本稿では、3機種のセンサーユニットの紹介を行い、とくに、オフライン測定(バッチ測定)を目的として開発したPLCA-700 SNS-20の装置の構成、測定原理、校正方法などを解説する。

2. 装置の概要

従来、液体用微粒子カウンターは、注射液中に存在する $10 \mu\text{m}$ 程度の大粒径の微粒子を測定したり、機械工業分野では、作動油や潤滑油中の $1 \mu\text{m}$ の微粒子を測定することなどに使われてきた。一方、半導体産業の発展とともに、今日では $0.1 \mu\text{m}$ の微粒子を測定できるものが必要となっている。このような中、微粒子カウンターのセルは種々の構造のものが考案・製品化されている。どのようなセル構造であれ、測定方式はセルに流入した試料を全部測定する「全量測定タイプ」か、セルに流入した試料の一部を測定する「部分測定タイプ」に分かれる。現在実用化されている $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子カウンターは、セル部で発生する迷光を除去するために、後者の部分測定タイプのセルを採用している例が多い。当社のPLCAシリーズも、後者の部分測定タイプを採用している。

セル部の窓材は、従来は石英(SiO_2)またはサファイア(Al_2O_3)が使用されているが、PLCAシリーズの薬液体用微粒子カウンターにはサファイアを使用している。

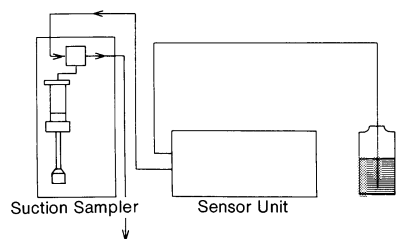
サンプリング方法には、吸引と圧送の二つの方式がある。吸引方式は、気泡を発生するという欠点が一時指摘されたが、差圧を小さくして小流量で吸引することにより気泡の発生を少なくし、サンプリングも簡便にできるために、現在では圧送方式とともに使用されている(図1)。

微粒子の小粒径化とともに、吸引・圧送方式と並んで現場用として使われているのがオンライン式である。特に粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の測定では、センサーユニットと一緒に配管系の洗浄を行うために大量の試料が必要となり、現在製造現場で使われているほとんどのパーティクルカウンターはオンライン式を採用している。PLCAシリーズでは、オンライン式のものもラインアップしており、目的に応じてセンサーユニットを選択できるようにしている。

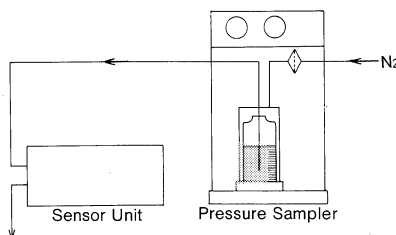
3. 開発上の留意点

薬液用微粒子カウンターを開発するにあたっては、とくに次の点に留意した。

- ①薬品に対して長期の耐久性を有すること
- ②操作を行う上で、基本的に安全であること



(A)吸引サンプリング
Force feed method



(B)圧送サンプリング
Compress feed method

図1 サンプリング方法
Sampling method

③メンテナンスは極力簡単であること

製品の耐久性を考慮して、セル窓にはサファイアを、シールにはカルレッツ Oリング (Kalrez type O-ring) を、他の接液部には四フッ化エチレン樹脂 (polytetrafluoroethylene : PTFE)、四フッ化エチレン-パーフロロアルキルビニルエーテル共重合樹脂 (polytetrafluoroethylene-perfluoro(alkyl vinyl ethel) 通称 PFA) を採用した。また、メンテナンスがしやすいように、レーザーヘッドがカウンターの設置現場で交換でき、セルも極力分解せずにクリーニング出来るような構造とした。

PLCA-700シリーズのセンサーユニットの仕様を表2に示す。SNS-20は0.2 μm オフライン用、SNS-21は0.2 μm オンライン用、SNS-22は0.1 μm オンライン用である。図2にPLCA-700シリーズの外観を示す。

項目	SNS-20	SNS-21	SNS-22
測定範囲	0.2~10 μm	0.2~5 μm	0.1~1 μm
計測体積	5ml/min	10ml/min	0.5ml/min
サンプル流量	20ml/min	100ml/min	150ml/min
最大濃度	1×10 ³ /ml	1×10 ³ /ml	2×10 ⁴ /ml
粒径分解能	単峰性(有り)	単峰性(有り)	フラット(無し)
ビーム位置検出器	2個	2個	1個
測定原理	レーザー散乱法(半導体レーザー)		
サンプル条件	気泡を含まない粘性30×10 ⁻³ Ps・S以下の透明液体		
サンプル圧力	3 kgf/cm ² 以下		
光源	半導体レーザー(約800nm)		
光検出器	PIN-ホトダイオード		

表2 PLCA-700シリーズの3種類のセンサーユニットの仕様
Specification of PLCA-700 Series

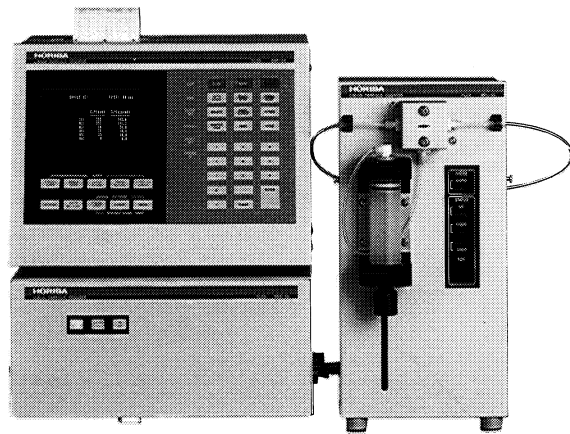


図2 薬液用パーティクルカウンター(PLCA-700)
The PLCA-700 liquid-particle counter

4. SNS-20の測定原理

4.1 微粒子検出系の概要

PLCA シリーズの測定原理はレーザー光側方散乱法(90°)である。図3にPLCA-700 SNS-20の測定原理を示す。

半導体レーザー素子から発光したレーザービーム(波長約800nm)は、コリメートレンズにより平行ビームとなり、レーザーヘッドから出射する。次に、スリットによりガウス状に光強度が分布するレーザービームの両端を切り取り、さらに、ビーム径を細くするためのビームコンパクターを通り、シリンドリカルレンズにより測定セル中の試料噴出ノズル上端部の検出領域に集光される。レーザー光の強度は、スリットに入射する前の段階で約30mWである。

検出領域の試料中の微粒子により散乱された光は、広角の受光系で集光され、シリコン光検出器の上に結像される。光検出器に生じたパルス状の光電流は、プリアンプで電圧信号に変換され、バンドパスフィルターを通った後、しきい値電圧を設定した計数回路により粒径に応じたパルス数として計数される。

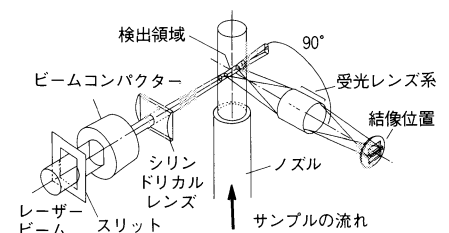


図3 SNS-20の測定原理
The Model SNS-20 SENSOR UNIT :
principle of measurement

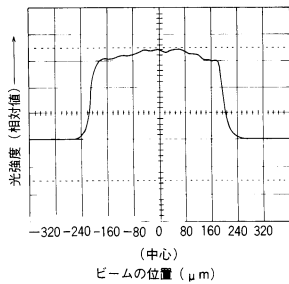


図5 SNS-20の検出領域の中心部における光ビームの強度分布
The Model SNS-20 SENSOR UNIT : strength of the beam in the horizontal direction in the center of the detection area

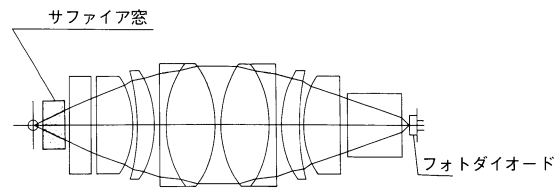


図6 受光窓と集光光学系の配置
Arrangement of the input window and the light-gathering optical system

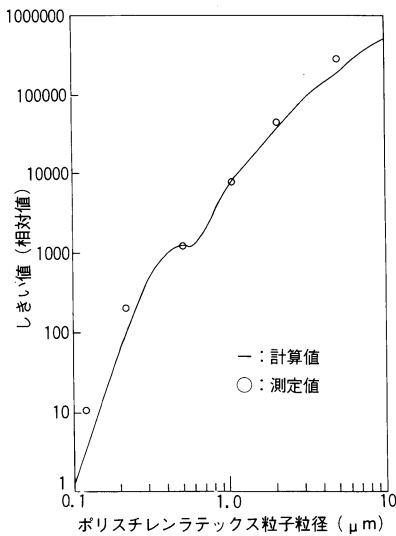


図7 純粋中のポリスチレン粒子の粒子径に対する波高特性
Pulse-height characteristics vs. particle diameter of polystyrene particles in pure water

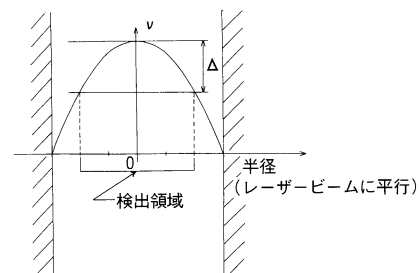


図9 ノズル中の速度分布
Velocity distribution inside the nozzle

4.2 入射光学系

入射光学系の上面と正面を図4に示す。微粒子カウンターでは、高い粒径分解能が必要となるため、何らかの方法でレーザービームの弱い部分を取り除く処理(据切り)を行う。SNS-20では、リレーレンズ系を使用することにより据切りを行っている。スリットの位置は、検出領域の中心でスリット像が結像するように設定されている。リレーレンズ系が理想結像系の場合には、検出領域の中心で理想的な据切りが可能となる。検出領域中心部の光の強度分布を図5に示す。

シリンダリカルレンズによる集光は、検出領域の体積を小さくするために必要である。検出領域の体積が大きいと、微粒子の濃度が高くなったときに検出部分の中に2個以上の粒子が同時に存在するようになり、これを1個と計数してしまい実際の濃度より低い値を示す結果になるからである。

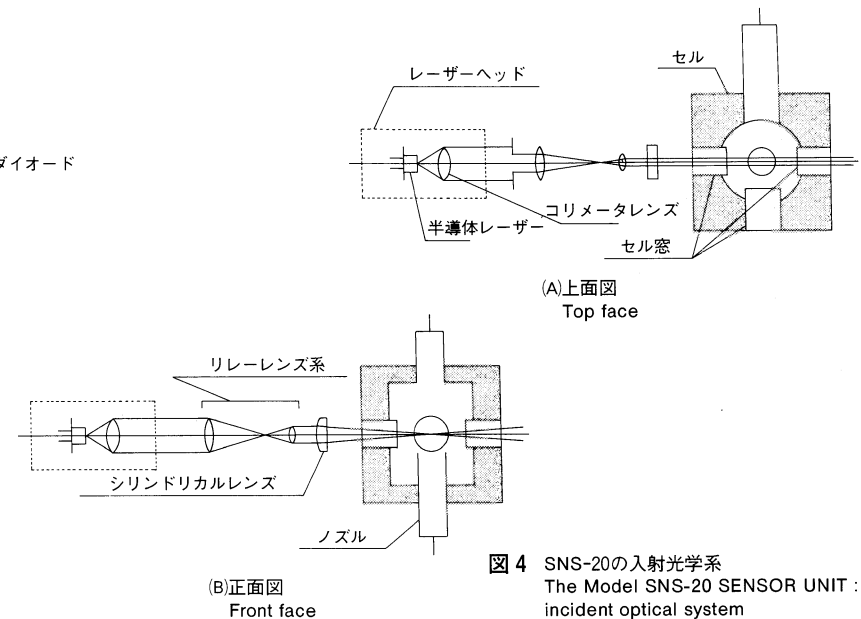


図4 SNS-20の入射光学系
The Model SNS-20 SENSOR UNIT : incident optical system

4.3 受光レンズ系

受光レンズ系の概略構成を図6に示す。セル内での受光角は半角で 30° である。Mie散乱の理論により標準粒子(ポリスチレンラテックス粒子 $n=1.59$)に対する粒径-波高特性曲線は、図7に示す実験値と良い一致を示している。

4.4 フローシートと流速分布

試料の流れと検出領域の配置関係を図8に示す。センサーユニットに入った試料は、洗浄時にはノズル側と、背景散乱光のセル壁面からの反射を防止するための光トラップを兼ねた洗浄ライン側の両方に流れ、測定時には電磁弁(SV-3)が閉じられノズル側のみ流れる。

ノズル内に入った試料は、層流を形成するのに十分な長さの円柱の管路を通った後、図9に示すように $Y=1/X^2$ 型の速度分布を持った形でセル内に噴出する。ノズルの出口では、前記のような速度分布が大体保存されており、かつセル内試料と混合を起こしていないコーンの部分(ポテンシャルコア)が形成され、検出領域はこのコーンの内部に設定される。このようにすることによりセル内の多少の汚れに関係なく測定を行うことが出来る。SNS-20の検出断面は $2\text{mm} \times 0.4\text{mm}$ 、ノズル内径は $\phi 3\text{mm}$ とし、これにより計測体積 5ml/min を実現した。

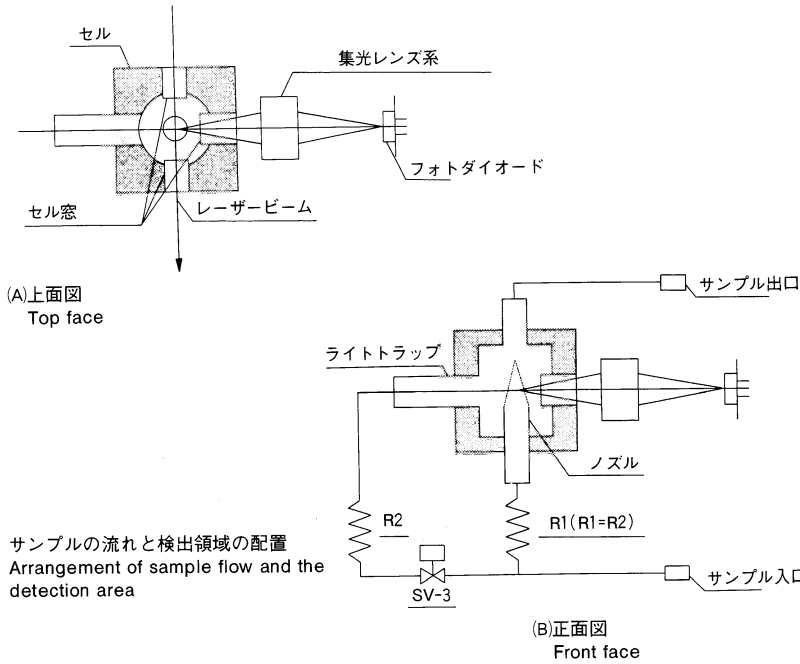


図8 サンプルの流れと検出領域の配置
Arrangement of sample flow and the detection area

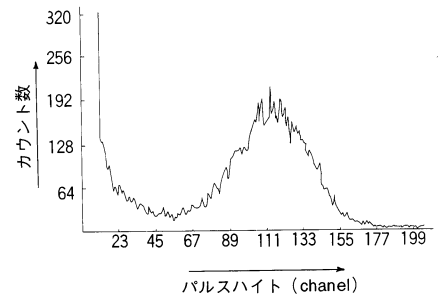


図10 標準粒子(PSL 1.04 μm)を測定したときのSNS-20の波高分布
Puls-height response distribution for standard particles (PSL 1.04 μm)

4.5 標準粒子による波高分布

単分散粒子によるパルス波高分布は、粒径分解能の目安を与える。粒径 1.04 μm の PSL を SNS-20 で実測した結果を図10に示す。

5. 装置の校正方法

薬液用微粒子カウンターの校正は、空气中パーティクルカウンターと同様に標準粒子として PSL を溶媒は純水を用いて行う。標準液は、通常、高濃度で保存しておき、濃度はあらかじめ走査電子顕微鏡 (SEM) などを用いて検定しておく。1 μm 以下の校正は、図11に示すように、JIS K 0554 に準拠した方法で行う。2 μm 以上の校正は、JIS B 9930 に準拠し、圧送サンプラーにより行っている。部分測定タイプのセルでは、調整にばらつきがあるため、校正は計測体積の校正から行う必要がある。

5.1 計測体積の校正

既知濃度の標準液(たとえば粒径 1 μm、濃度 C 個/ml)を、上述のフローに従ってセンサーユニットに流す。センサー出力を波高分析器 (Multi Channel Analyzer : MCA) を用いて、4.5 で述べた波高分布のデータを取る。山の部分の計数の 1 分間あたりの積算値 N を求め、(1) 式によって計測体積 M を算出する。

$$M = \frac{N}{C} \text{ (ml/min)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

5.2 粒径に対応するしきい値(電圧)の校正

まず、粒径の組み合わせを決めるが、SNS-20 の場合は 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10 μm の 6 種類としている。次に、市販の標準粒子からこれらに近い粒径のものを選び高濃度の一次標準液を作る。次にこの一次標準液を希釈して、既知濃度の二次標準液(濃度 C' 個/ml)をセンサーユニットに流す。

$$N' = C' \times M \times \frac{1}{2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

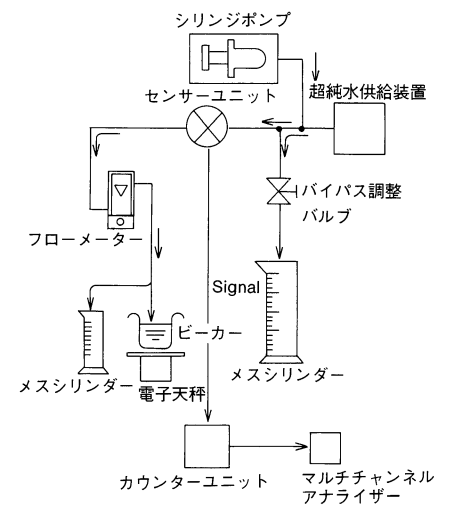


図11 校正フロー
Calibration flow

*ハーフカウント法

一般にパルス波高が何らかの物理量(たとえば粒子エネルギー、粒子粒径など)と対応し、物理量とパルス波高に近似的に比例関係がある場合、一定の物理量には、一定のパルス波高が対応するが、実際には、何らかの要因で波高分布が分散を持ち、軸対称の分布が得られることが多い。分布が対称であれば、全積算値の半分の所でのしきい値は、分布のピークでのしきい値と一致する。これを逆に応用して、全積算値の半分の所でのしきい値を分布のピークのしきい値とするのが、ハーフカウント法である。

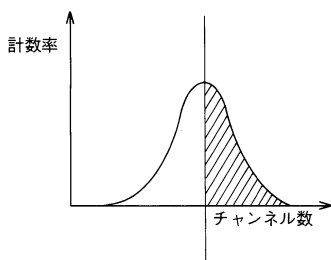


図12 ハーフカウント法
Half count method

ただし、 N' は1分間あたりのカウント数とする。

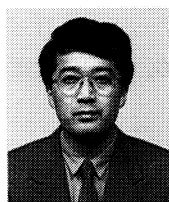
(2)式により求めた N' になるようなしきい値を、カウンター・ユニットの設定電圧値を変えて求め、その電圧値を粒径に対応する校正されたしきい値とする。ここで1/2の定数が入っているのは、ハーフカウント法*(図12)を使用しているためである。

6. まとめ

薬液用微粒子カウンターの概要、測定原理、装置の校正方法などについて紹介した。産業技術の高度化は、さらに進展し、半導体産業だけでなく、精密機械産業、光技術産業など、ますます発展していくであろう。これらの高度技術を支える薬液用微粒子カウンターは、より高い信頼性のものであることが必要である。本稿で紹介した技術がお役に立てば幸いである。

参考文献

- 1) Nobuko Hashimoto, Hitoshi Satou, Takeshi Shinoda and Kazuhiko Takino, "Manufacturing equipment for ultrapure water for 16M devices", Semiconductor Pure Water Conference (1990) P 2 ~ 25.
- 2) Reed W. Rosenberg, Mitsuishi Itano, Ichiro Kawanabe, Frederick W. Kern, Jr., Masayuki Miyashita and Tadahiro Ohmi, "Particles in ULSI grade chemicals and their adhesion to silicon surfaces" 12th International Contamination Controll Conference (1990).
- 3) JIS B 9930-1977 作動油中の微粒子測定方法.
- 4) JIS K 0554-1989 超純水中の微粒子測定方法.
- 5) J.T. Hunt, J.A. Glaze, W.W. Simmons, and P.A. Renard "Suppression of self-focusing through low-pass spatial filtering and relay imaging", Applied Optics, Vol.17, No.13, p.2053-2057 (1978).
- 6) N.Rajaratnam, "Developments in Water Science : Turbulent Jets" Elsevier (1976).



久保良宏

Yoshihiro Kubo

開発2部 主任
1957年1月14日生
京都大学
理学部化学科

