

カーボン電極を用いた電気伝導率計と濃度計への応用 実用的な濃度計とするための技法

Conductivity Meter with Carbon Electrodes and Application for Densitometers
Technologies for a Practical Densitometer

鈴木 理一郎

Riichiro SUZUKI

カーボンの耐薬品性を活かした、電気伝導率用の2極センサを2002年に開発した。このセンサは、半導体プロセスにインラインセンサとして取り付けられ、濃度計として実用化されている。さらに高濃度用4極式センサと4極電気伝導率測定用に、新しい回路を設計した。この回路は、4極式のあらゆるセンサに対して、精度よく適用できる。フッ酸、TMAHなどの単成分の濃度は、精密な電気伝導率と温度測定を元にして、個別の温度補償演算を経て、濃度変換される。エッチング、現像などに用いる溶液は、濃度を一定に管理する必要があり、電気伝導率方式を応用した各種の濃度計に対する需要が高まっている。

2-pole electrical conductivity sensors with chemical resistant carbon electrodes are developed in 2002. These sensors are installed in the semiconductor wet process and used as a densitometer practically. The electrical circuit for 4-pole measurement was an innovation which improved the interface problem to the any 4-pole sensors. Single component concentration of HF or TMAH is measured from the conductivity, based on the precise measurement of conductivity and temperature, via individual temperature compensation of conductivity. Etching or developing solution should be controlled severely. Needs for monitoring solution based on the application of conductivity method are increased.

はじめに

半導体ウェットプロセスでは、洗浄とエッチングのために、数十種類の水溶液が用いられている。それらは、原液を現場で希釈して作成されることが多く、希釈装置の動作確認、および濃度の調整のために、濃度計が必要とされる。電解質では、その濃度と電気伝導率との相関が得られ、電気伝導率から濃度に変換することが可能である。リアルタイムに濃度情報が得られる電気伝導率測定方式は、試薬が不要で、インラインで簡単にプロセスに組み込めるため、単一成分の濃度測定には欠かせないものとなっている。センサの材質としては、金属材料は耐薬品性の問題で半導体用途には使用できない。一方、カーボンは、フッ酸をはじめとする通常の酸アルカリには耐久性があり、表面不純物も少ない特長がある。ここでは、半導体プロセスで、標準的に採用されている、カーボン電極式濃度計の性能と特長およびアプリケーションについて述べる。

水溶液の電気伝導

水分子は、2個の水素原子が1個の酸素原子を中心に、約104度の角度で配位され、相対的に水素原子はプラス、酸素原子はマイナス電荷の分布を成している。そのため、水は極性を有した溶媒である。電解質が水に溶解するとき、水分子の酸素が、プラスイオンに向けて配向し、水分子の水素が、マイナスイオンの回りに配向して、熱運動の中で各イオンを電離させている。結合の弱い塩化ナトリウム(NaCl)などのイオン結晶は、稀薄溶液では100%電離しているが、一方結合の強い塩化銀(AgCl)など僅かに電離するだけで、ほとんど水に溶解しないものもある*1。

水溶液中のイオンは、電界によりクーロン力を受け移動するので、この動きを電流で検知することができる。水溶液の電気伝導率は各イオンの濃度と動き易さに依存する。電気伝導率はサンプルを1 m³の形状に切り出した抵抗の逆数に相当し、その単位をS/mで表す。

*1：溶解度 AgCl 1.93 mg/L NaCl 26.43% 25℃ (化学便覧 改

訂3版)

2極法4極法および電磁誘導法

水溶液中に置いた1対の電極に、一定の電圧を掛けても、経時的に水溶液中の電界は一定ではなく、電流も一定とはならない。また電流の変化率は電気伝導率に依存する。電極と水溶液では、電荷がそれぞれ電子とイオンによって担われており、互いに相手の領域に侵入できないため、接合面で双方の電荷が寄り付く現象、いわゆる電気二重層を形成するためである。電気二重層は電気回路のコンデンサと同じ特性を示し、時間とともに電位差が接合面に集中するため、水溶液中の電界(電位の勾配)が低下していく。この状態になると、電流は流れないので、2極法では、電極に交流電位を印加して、交流電界中のイオンの移動を、交流電流として検出する方法で、電気伝導率を測定している。電気二重層のインピーダンスは $1/i\omega C$ で表され、角周波数 ω が高く、接合容量 C が大きいほど抵抗が低くなり、誤差を少なくできる。この誤差は電気伝導率が高い領域で顕著になる。

4極法では、電圧を印可する電極(電流極)に加え、電圧を検出する電極(電圧極)を電流極の近くに配置している。水溶液中の電流により誘起される電位差を検出して、電流を電位差で割る演算により、2極法では直線性が低下する高い電気伝導率においても、直線性は維持される。Figure 1は4極法の電流信号を電圧信号で割ることにより、直線性のある電気伝導率が得られることを示す図である。

4極法では、電気二重層の影響だけでなく、ケーブルの抵抗、電極自体の抵抗がキャンセルできる利点がある。電極を用いない電磁誘導方式では、電気二重層に係る問題がなく、高い電気伝導率の測定には好都合である。また、接液材質を樹脂材料だけにできる利点がある。しかし、得られ

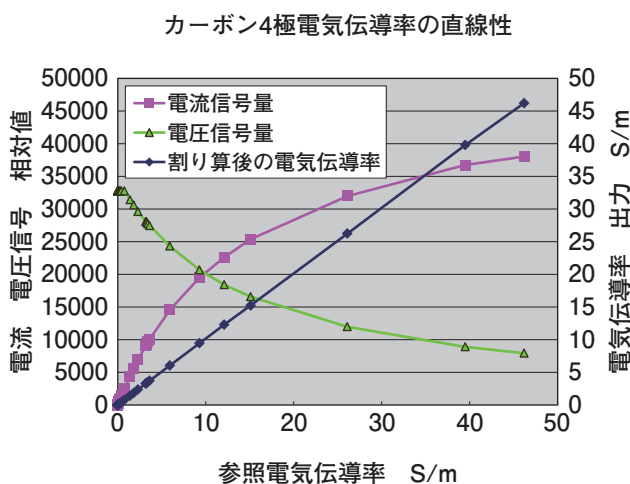


Figure 1 Current, voltage signal and current divided by voltage signal of the 4-electrode carbon sensor

る信号の直線性が保証されていないこと、センサを構成する磁性体のコアの温度変化が、感度変化となること、低い電気伝導率の測定が難しいことなど、精度追究には不利な点がある。

カーボン電極を用いたセンサの特長

カーボン電極を用いた2極式のセンサは2002年に、4極式のセンサは2008年に実用化された。2極式のセンサはセル定数を大きくして、電気二重層の問題を回避している。その際に問題なのが、半導体のインラインセンサとして実用化するために、各種のパイプ系に対応する必要があることである。小口径1/4インチから大口径1インチまでのサイズに対応して、センサを提供する必要があった。セル定数を大きくするために、センサを細長くするわけにはいかない。そこでセンサブロックの中に、メインの太い流路と、電気伝導率を測定する細い流路を平行に設けた。結果的にセル定数4/cmのセンサが75mmの寸法にできあがった。このセンサは約8 S/mまで直線的な電気伝導率が得られる。

接液材質はPFA (Tetra fluoro ethylene perfluoro alkyl vinyl ether copolymer), FFKM (Perfluoroelastomer) およびカーボンだけで、主にフッ酸の測定に用いられる。このセンサ用に、電気伝導率からフッ酸濃度、および塩酸とアンモニアの濃度が得られる変換器を提供している。

4極式カーボンセンサは、200 S/mまで直線的に測定できる余裕がある。このセンサを用いて、フッ酸50%、塩酸10%、TMAH (Tetramethylammonium hydroxide)10%までの



Figure 2 2-electrode carbon sensor



Figure 3 4-electrode carbon sensor

Table 1 Extracted metals from the carbon surface by Hydrogen chloride

抽出成分	塩酸による抽出 ppb		
	ブランク	1日	7日
Fe	110	110	97
Cu	1.9	1.2	1.4
Ni	0.32	0.36	0.36
Cr	0.74	0.76	0.66
Zn	9	11	8.5
Ti	2	2.1	2.2
Al	14	15	16
Ca	33	36	31
Na	250	260	260

濃度計を提供している。カーボン電極は、グラファイトとガラス状カーボンの中間的性質があり、機密性であるが加工が可能である。カーボン電極の耐食性は高く、フッ酸、塩酸、希硫酸、希硝酸、リン酸などの酸、およびほとんどのアルカリに耐えられる。また、カーボンは熱伝導性が良く、

温度素子のシースとしての利用価値がある。

半導体プロセスで問題になる不純物についてもカーボン電極の表面を酸で洗浄し、表面の不純物を除去すれば、不純物の溶出がほとんど無い状態にできる。Table 1に、近畿分析センターによる濃度測定結果を示す。サンプル液は塩酸ベースで、カーボン電極を漬けた日数と抽出された成分の濃度をppbで示している。

4極式電気伝導率測定回路

4極法では1対の電流極に流れる電流を、1対の電圧極で検出される電位差で割る操作が行われる。従来は、電圧極に一定の電位差が発生するように、つまり一定の電流が流れるようにOPアンプが電流極の印加電圧を変化させて、その印加電圧の最大振幅を電気伝導率とする回路が採用されていた。このような回路では、センサの形状や、電極の接触面積などにより、一定電流を流すための印加電圧が異なるため、センサ毎に最適回路を設計する必要があった。また、印加電圧の振幅が振り切れるような、動作の破綻が生じて、気付かない危険性があること、さらに周波数を高くしようとする、OPアンプの追従が遅れる問題があった。そこで、どのようなセンサにでも共通して使用できる、4極式電気伝導率測定回路を新規に開発した。それは、電流極に三角波の印加電圧を与えて、三角波の頂点の手前で、電流と電圧を検波し、直流化した信号をコンピュータで割る方法である。この方法によると、印加電圧を与えるので、回路の動作が破綻することなく、また周波数を上げることが可能である。電気伝導率が増加すると、電気二重層の飽和のために、やがて電流が変化しなくなる。しかし、溶液の抵抗が下がるため、電位差は低下するので、割り算の結果は、電気伝導率に直線的な信号が得られる。三角波を印加する目的は、溶液中の電界を維持させるためである。Figure 4に4極式電気伝導率測定の基本回路を示す。

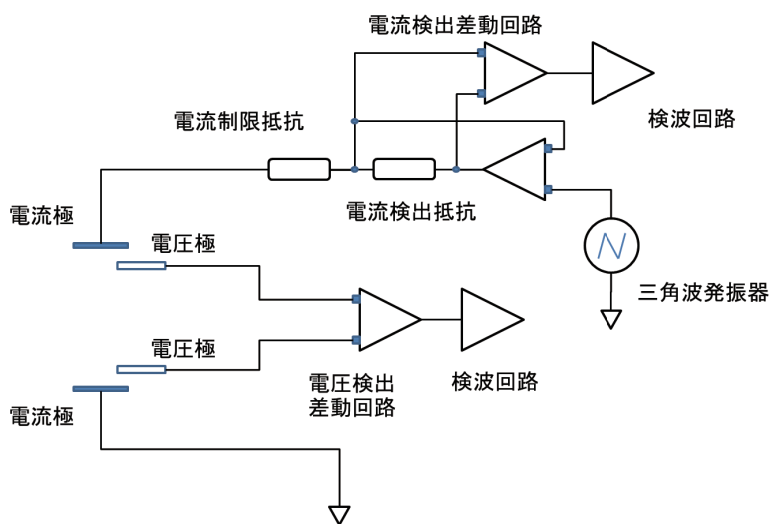


Figure 4 Electric circuit for 4-electrode conductivity measurement

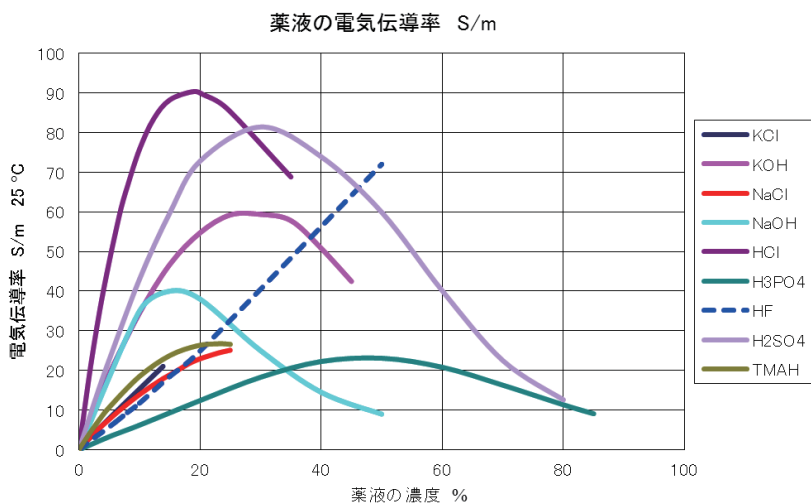


Figure 5 Conductivity characteristics of concerned chemical solution (S/m) (Measured by HORIBA Advanced Techno)

各種薬液の電気伝導率

各種薬液濃度と電気伝導率(25°C)の関係をFigure 5に示す。フッ酸の電気伝導率は特異性があり、低濃度では電気伝導率が低い、50%までは高濃度まで単調に増加する特性がある。塩酸、硫酸、リン酸、水酸化ナトリウムなどは電気伝導率

のピークがあり、水分が低下するにつれて、電気伝導率が低下する。塩化ナトリウムなどは、溶解が飽和に達するため、ピークがみられない。

工業プロセスへの応用

水溶液を調合するプロセスで、濃度管理が強く要求される代表的な薬品は、TMAHとHF（ふっ化水素酸）である。TMAHはシリコンの酸化膜表面の洗浄、エッチングあるいは、フォトレジストの現像に用いられる有機アルカリ薬液である。濃度を2.38%に管理するためには、少数3桁目の濃度分解能と精度が要求される。HFはシリコンの酸化膜のエッチングに用いられており、500 ppmから5000 ppmの濃度に調合されている。新しい薬液の濃度測定では問題は無いが、使用過程の薬液は、副産物による影響を受けることがある。代表的なのは、シリコンの酸化膜をフッ酸でエッチングするときに生成する導電性の高い六フッ化シリコンである。

電気伝導率から濃度に変換する方法は、他の測定方法(密度、音速、屈折率、滴定、pH、光吸収など)と比較して、再現性が得られ、分解能が高い利点がある。ただし電気伝導率は、濃度の増加にともない、単調に増加するとは限らないので、測定範囲は限定されている。また、電気伝導率は液温によって変化するので、濃度を求めるには、25℃の電気伝導率に温度補償する必要がある。一般には2%/℃の温度係数で温度補償されるが、薬液ごとに特有の温度特性があり、個別の温度補償関数で25℃の電気伝導率を求めている。温度補償関数は、直線式では補償しきれず、多項式が必要である場合や、濃度に対して変化する場合があるので、特殊なアルゴリズムで温度補償を行っている。例としてFigure 6にフッ酸5000 ppmの電気伝導率の温度変化を、25℃値を1とする比率で示した。25℃への温度補償はこのグラフの値で割れば得られる。

濃度の上昇で電気伝導率が低下する領域でも、濃度計とし

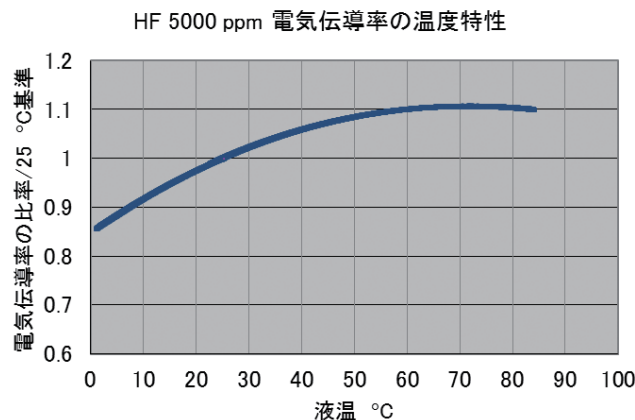


Figure 6 Example of the temperature characteristic of the conductivity of Hydrogen Fluoride solution

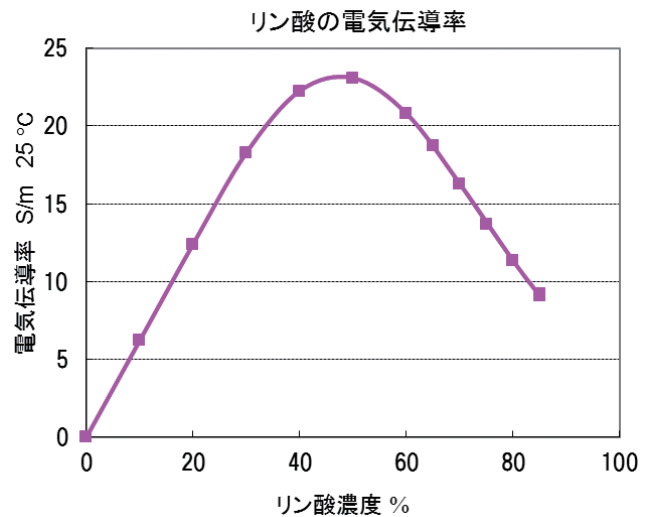


Figure 7 Conductivity of the phosphoric acid at 25°C

て応用されることがある。例えば、リン酸85%、160℃付近で、濃度を求めるアルゴリズムが開発されている。Figure 7に25℃におけるリン酸85%の電気伝導率を示す。各種温度におけるデータベースを基にして、電気伝導率と温度からリン酸の濃度を求めている。

薬液濃度計

単成分の薬液について、電気伝導率から濃度に変換した経験の範囲をTable 2に示した。これらは、実際に濃度計として温度補償を含めた変換ソフト設計を終えている。無機アルカリによる酸化シリコンのエッチングおよび洗浄、シュウ酸ベースのITO透明電極のエッチングなど、半導体、液晶、ソーラーパネルの製造プロセスで濃度計として実用化されている。

おわりに

カーボンは、金属に比べて耐薬品性能が高く、エッチング処理により接触面積の増加が可能であり、過酸化水素の分解に対する触媒効果が低いため、電気伝導率電極として最適な素材である。ただし、自由な大きさや形状が得られな

Table 2 Practical concentration range converted from the conductivity for each chemical solutions

成分	濃度範囲%	成分	濃度範囲%
HCl	0-15	NaOH	0-12
H2SO4	0-20	TMAH	0-15
HF	0-50	NH3	0-2
HNO3	0-15	NaCl	0-23
(COOH)2	0-7	KCl	0-20
H3PO4	0-30	K2CO3	0-10
KOH	0-20	Na2CO3	0-12

いのが難点である。電極の形状を共通化して、多様な要求に対応するセンサを設計することが求められている。また、今後は半導体以外の一般工業用にも、カーボンの特性を活かした電気伝導率センサの開発を進めていく所存である。

**鈴木 理一郎**

Riichiro SUZUKI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.