

1)はじめに

光散乱式液体用微粒子計は、半導体プロセスに用いる純水や薬液中の粒子計測をはじめとして様々な分野で用いられている。光を用いた検出原理のため、粒子や媒質の光学的特性が散乱光量に影響を与え、物理的な絶対粒径を計測することはできないが、リアルタイムでデータを収集でき、再現性があるため清浄度が高い液体でも測定が容易に行えるという特長がある。この様な汎用性から様々な分野で使用されているが、粒子濃度を正確に評価するには、測定原理の理解と測定時の注意が重要である。ここでは測定原理と測定時における注意事項などを述べる。

2)液体用微粒子計の原理、構造

液体用微粒子計は、大きく分けて光遮へい式と光散乱式の2種類がある。一般的に大きい粒径(2 μm 以上)を測定対象とする場合は光遮へい式を用い、それ以下の粒径の場合は光散乱式を用いることがその光学特性上有利である。図1に光散乱式微粒子計の原理図を示す。透明な材質でできたフローセルにレーザー光などを照射し、内部に液体を流す。液体中に粒子が存在した場合、レーザービームを横切るときパルス状の散乱光が生じる(図2)。その散乱光をレンズで集光し、光電変換素子により電気信号に変換してその電気信号の大小によって

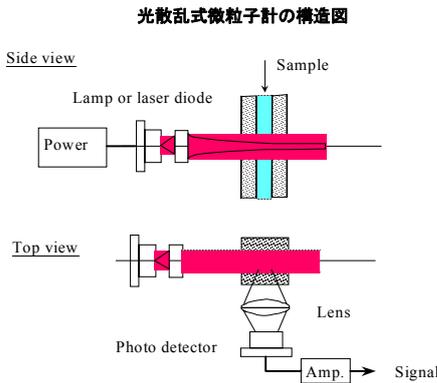


図1 光散乱式微粒子計

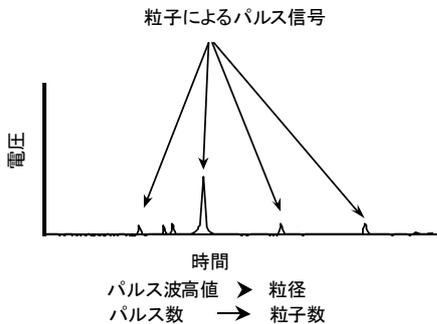


図2 粒子からの散乱光信号

粒径の選別を行う。散乱光量と粒径には密接な関係があり、この散乱光量はMieの光散乱理論から導くことができる。これから求めた光散乱強度と粒径の関係(応答曲線)を図3に示す¹⁾。0.1 μm 以下では粒径の6乗に比例して散乱光量が増加する。より微小な粒子を検出するには光エネルギー密度を高める、あるいは散乱光

をより多く集光する工夫を凝らす²⁾。散乱光量は、粒径に依存する他、粒子と媒質の屈折率の比や、照明光軸と集光光学軸の角度(光軸交角)や集光立体角に依存する。

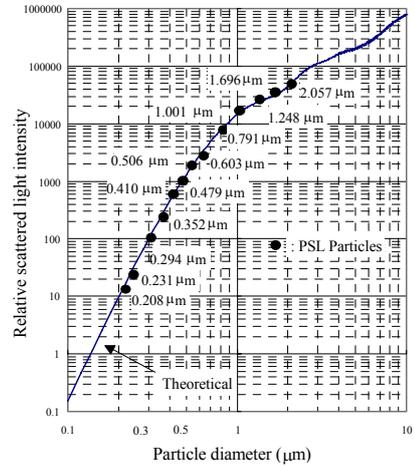


図3 微粒子計の応答特性

微粒子計を選定する場合、0.1 μm 以下の粒子を検出できる感度の高い微粒子計は0.3 μm や0.5 μm の粒子計測や評価には不向きな場合もあるので注意が必要である^{3,4)}。図3の応答曲線からわかるように0.1 μm 粒子からの信号は0.2 μm の粒子と比較して約64分の1であり微小な信号を検出するため微粒子計では様々な工夫が行われている。その方法はメーカーや器種により様々であり、これが試料の粒子濃度の評価方法や結果に大きく影響する。微小な粒子を検出する最も容易な達成方法はレーザー光を絞り、光エネルギー密度を上げることである。図4にフローセル流路内全域を照射するタイプとレーザー光を絞り検出感度を上げたもタイプのフローセルとレーザー光の関係を示す。

	検出感度	検出量	信頼性
全照射	低い	多い	高い
一部照射	高い	少ない	低い

測定対象粒径、検出量、試料容量、計測時間などを考慮して微粒子計を選定することが重要である^{5,6,7)}。また、統計的に有意な結果を得るためにはどの程度の試料容量が必要かを検討する必要がある。

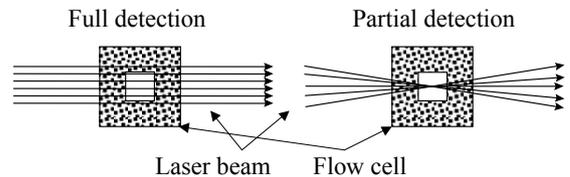


図4 全量検出と部分検出

3)校正

粒径が既知である単一粒径のPSL粒子(ポリスチレンラテックス製の球で、粒径が精度良くそろっている)と純水で作成した試料を測定する。得られた電気信号を波高分析処理すると、単一粒径であるため一つのピークを持った頻度分布が得られる。(図5)この頻度分布を形成する電気信号の分布の中央値を求め、その

電圧値を粒径の校正電圧としている。(図6)
つまり、微粒子計は、散乱光量の強度を粒径に置き換えて表示している。

粒径感度は光源の劣化や受光素子の感度変化などに依存して変化するため、定期的な標準粒子による校正が必要である。

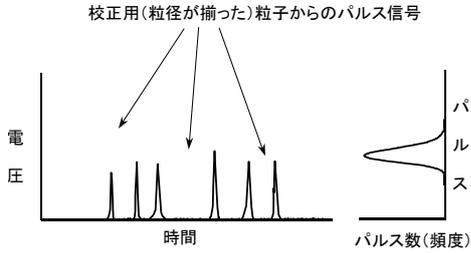


図5 校正用粒子からのパルスとその頻度分布

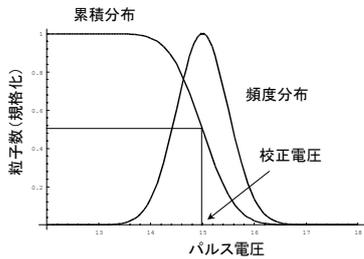


図6 標準粒子測定時の頻度分布と累積

4) 計数効率

計数効率は微粒子計に導入した粒子の個数と表示する粒子数の比を表している。粒径感度が校正出来ていても数え落としなどがあつては正確な試料の評価はできない。JIS規格では顕微鏡法で粒子濃度を確認した試料を微粒子計で測定して求める。または計数効率が既知である微粒子計と計数値を比較する。

5) 測定誤差要因

微粒子計は構成の関係上、様々な誤差要因を含んでいる。実際の粒子の粒径、個数を測定しているわけではなく、工業量として測定しているにすぎない。誤差要因として以下のものが挙げられる。

[粒子形状]

散乱光量は粒子の形状にも関係するため、極端な棒状粒子の場合、微粒子計が示す粒径と顧客の歩留まり等と相関がない可能性がある。

[泡が混入している液体]

光散乱式微粒子計では粒子と気泡の区別ができない。気泡も粒子と同じように散乱光を生じる。したがって泡が混入している液体や発泡しやすい液体では、測定前に脱泡をする、あるいは加圧しながら測定する等の工夫が必要である。

[粒子の光学的性質]

微粒子計の校正は純水中のPSL粒子で行っている。水の屈折率は1.33、PSL粒子は1.59であり、どちらかの屈折率が変化した場合、散乱光量は変化する。粒子と溶媒の屈折率が近づくと散乱光量が小さく、その逆では散乱光量が大きくなる。例えば溶媒と同じ屈折率を持つ粒子の場合、散乱光は生じないため、粒子が溶媒中に存在しないかのように表示される。図7は水中に浮遊する粒子の屈折率が変化した場合を示す。

N_p : 粒子の屈折率

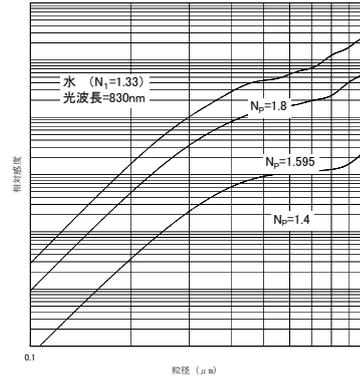


図7 粒子の屈折率による影響

[同時通過損失]

微粒子計は粒子が一個ずつセンシング部を通過することを前提としている。同時に二個、三個通過すると1つの大きな粒子として計数してしまい、計数損失を引き起こす。JISには、損失を計算する式が記載されており、同時通過により損なわれる粒子数が5%のときの試料の粒子濃度を最大可測濃度と呼び、これを超えた場合、表示される粒子数は実際の粒子数より5%以上少なく表示してしまう。

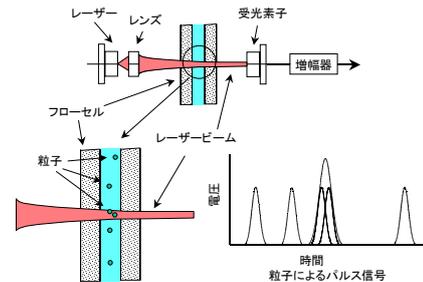


図8 粒子の同時通過損失

[超純水中の粒子計測] (検出粒子数と統計的問題)

超純水等、粒子が非常に少ない試料を測定する場合、微粒子計で実効的に検出した試料容量とそれに対して得られた粒子数に注意しなければならない。計数効率(検出効率)が小さい場合、ほとんど粒子が検出されない場合がある。試料の粒子濃度の評価は実効流量と検出粒子数を考慮して統計的に解釈する必要がある。表1は微粒子計が粒子を検出する確率がポアソン分布に従うとした場合、観測値に対するその信頼区間である。例えば微粒子計が10mLの試料を測定し10個の粒子を検出した場合と1mLの試料を測定し1個の粒子を検出した場合を考える。この場合どちらも粒子濃度は1個/mLとなるが、表1の信頼区間をからすると、10mL中に10個の粒子を観測した場合、粒子濃度は0.534から1.696個/mLの間に、また1mLに1個の粒子を観測した場合は0.05から4.74個/mLの間にあると推定できる。従って、同じ粒子濃度でも測定試料容量が少ない場合は広い範囲で粒子濃度を見積もる必要がある。仕様が異なる微粒子計で同じ試料を測定し、平均的に同じ粒子濃度が得られたとしても、粒子数が少ない場合には粒子濃度評価は大きく異なることになる⁷⁾⁸⁾。

	下限信頼	上限信頼
0	0.0	3.00
1	0.05	4.74

2	0.36	6.36
3	0.82	7.75
4	1.37	9.15
5	1.97	10.51
6	2.61	11.97
7	3.28	13.15
8	3.98	14.43
9	4.70	15.70
10	5.43	16.96

表1 観測値と信頼区間 (信頼係数 95%)

6) 粒径分解能

理想的な微粒子計であれば図9のような頻度分布を示すが、実際の頻度分布は様々な要因により図10のようになる場合がある。この頻度分布の広がりやの程度を粒径分解能という。粒径分解能が低下すると、実際測定した場合に悪影響が生じる。(後述)

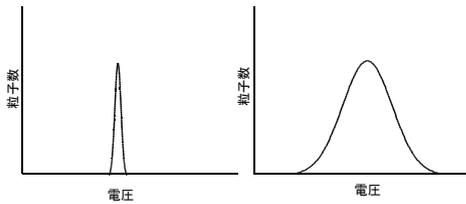


図9 理想的頻度分布

図10 実際の頻度分布

頻度分布が広がる原因として以下のものがある。

[受光効率の不均一さ]

ノイズ光を除去する為のスリットが、ノイズ光だけでなく粒子からの散乱光も幾分除去してしまう。

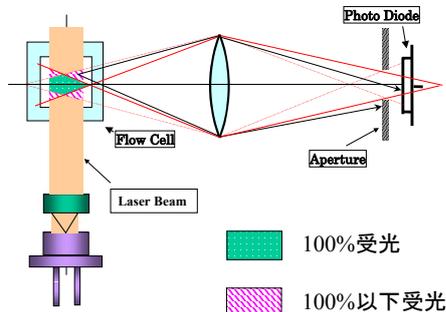


図9 受光効率の不均一

[レーザー強度の不均一性]

半導体レーザーから出力される光エネルギーは、中心が高く、端に行くほど低い。つまり同粒径であっても通過する位置によって散乱光はばらつき、異なった粒径として表示してしまう。

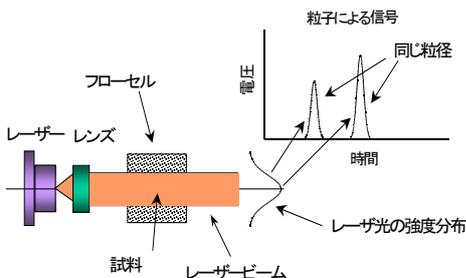


図10 通過位置による影響

[受光素子のユニフォミティー]

散乱光を受光する光電変換素子の受光面の位置により

変換効率のばらつきが存在する。

[量子効率の揺らぎ]

半導体レーザーから出力される光は揺らぎ成分を含んでいる。

以上の様な理由から微粒子計で得られる頻度分布はある幅を持つ。この幅は個々の微粒子計で異なる。頻度分布が幅を持つ(粒子分解能が低下する)事により、次のような測定誤差が生じる。

図11の様な粒度分布を持つ試料の測定を想定する。適正な頻度分布を持つ微粒子計では0.3μmのレンジで0.2μmの粒子は計数されないが、図12の様に広い頻度分布を持つ微粒子計で測定した場合、P部分だけ0.3μmレンジで計数される。同様に0.4μmの粒子は0.3μmレンジから、Q部分だけ計数し損ねる。その結果、P-Qの個数分0.3μmレンジで多く計数してしまう。

P: 0.3μmレンジで0.2μmの粒子を計数する個数

Q: 0.3μmレンジから0.4μmの粒子を計数漏れを起こす個数

部分検出のセンサではビーム光をより絞るため、頻度分布はさらに広くなり、中には頻度分布さえ得られない微粒子計もある。

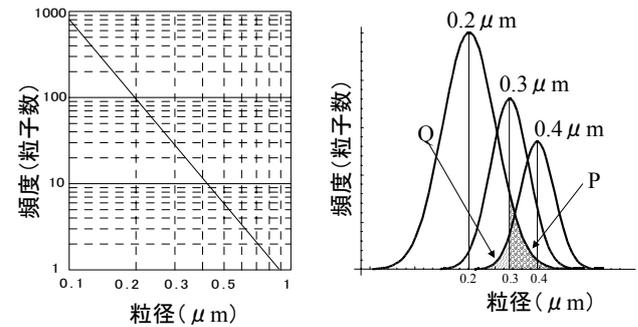


図11

図12

7) 測定上の注意

液体中の粒子計測は空気中の粒子計測と異なり、粘性、屈折率、泡、腐食性、廃棄方法、コスト等実に多くのパラメータがありそれぞれについて最適な微粒子計と測定方法が必要である。また薬液の場合は粒子濃度がその品質保証項目の一部であることが多いため慎重かつ正確な粒子計測が必要である。

[測定系の洗浄]

測定系を組み上げた直後はチューブ内の汚れやチューブジョイントからの粒子が発生する。微粒子計本体を始め、試料から微粒子計に至るサンプリングチューブ内に対象とする粒子が、問題のない濃度まで清浄にすることが必要である。また、微粒子計の上流に粒子発生要因となるような部品を取り付けない。測定系の洗浄が十分行われたことを確認するために清浄な試料でバックグラウンドを計測しておく。

[試料の置換]

試料液の種類を変える場合は対象とする液体に置換されたことを確認する。特に残留している薬液と反応することが考えられる場合は十分な、洗浄が必要である。また反応により粒子が生成する場合がある。清浄度が低い試料から高い試料に置換する場合は十分な洗

浄が必要である。どの程度の洗浄が必要であるかは、測定系の他に、微粒子計の流体系に依存することも多い。チューブ材質、径、ジョイントの構造、フローセルの構造などがその主な要素である。

液体の置換という物理的、化学的な問題の他に微粒子計自体がもつ特性がある。特に検出量が少ない微粒子計では、センサからのパルス信号を電氣的に移動平均をして単位体積あたりの粒子数として出力する方式のものがある。この場合、粒子濃度の変化に追従するのに1時間近く要する微粒子計があるので、あらかじめ粒子濃度に対する応答性を測定しておく必要がある。

[腐食性薬液]

測定前に、測定系の接液部材質が対象とする液体に耐性があることを確認しておく必要がある。特にフッ酸はガラスや石英を溶かすので微粒子計に用いられている接液部材質に注意する必要がある。

[薬液自身が光散乱を生じる場合]

フォトレジストなどは媒質自身が光散乱光を生じる。これが光ノイズの原因となり誤った測定結果を招く場合がある。この場合は各メーカーが推奨する方法で測定を行う必要がある。フォトレジスト以外に SOG (Spin-on-Glass) なども散乱光を生じる

[測定試料容量] (実効測定容量)

管理すべき粒径と粒子濃度、その信頼区間、および測定可能な試料容量から使用する微粒子計が決められるべきである。検出効率が少ない微粒子計で少量測定しても信頼性が高い測定結果は得られない^{6,7)}。

[流体系の漏れ、耐圧について]

液体の計測において漏れはもっとも危険であり留意しなければならない。測定前に安全な液体で漏れチェックを行ってから測定をする必要がある。加圧サンプリング時の圧力、インライン測定におけるライン圧力と測定系の耐圧を考慮し、安全な圧力で測定を行う。

[流量]

微粒子計に導入する試料流量は規定範囲を維持しなければならない。規定値より大流量で流した場合、散乱光信号の周波数成分が高くなり、信号処理が追従出来なくなる。その結果、実際の粒径よりも小さい粒子として計測される。

8) 応用例

[純水管理]

一般に行われている純水の比抵抗・TOC などとともに、粒子濃度を常時監視する場合がある。特に半導体プロセスに使われる純水は、液体の中でもっともウェハに接触する量が多いため、微小な粒子を高純度で管理する必要がある。近年は 0.05 μm レベルの粒子を管理する傾向にある。純水中の粒子計測の場合は、薬液と比較して試料容量が多く採れるため、微粒子計の検出効率が低いものより粒径感度が高いものを要求される場合がある。

[薬品の清浄度管理]

薬品メーカーが供給する半導体用薬品はその純度とともに粒子濃度レベルが保証範囲となっている。この場合、ボトル単位で出荷される場合と、薬液供給システムからパイプラインで供給する場合とがある。

ボトルの場合は、品質管理部門がバッチサンプリン

グにより検査する場合と充填ラインから常時監視する場合がある。通常、微粒子計で測定した後の薬品はコンタミネーションの心配があるため廃棄される。したがってどのような測定方法が最適かは、その薬品の廃棄方法、価格などにより決められる。

[洗浄効果の確認]

洗浄槽の洗浄効果を確認するために液中微粒子計が使われている。槽内に被洗浄物が入った場合、最初粒子濃度が上昇するが、その後減少する、そのときの粒子濃度がある規定量以下になったら、次の洗浄槽へと移動する。または洗浄終了という判断をする。

[付着粒子]

部品等に付着している粒子を超音波洗浄器などで溶液中に拡散さ、その液体を微粒子計で計測することにより、部品に付着していた粒子の大きさおよび数を評価する。半導体ウェハなど表面が完全な平面の場合は、光学的に表面の粒子を計測可能であるが、複雑な形状の部品の場合、上記の方法が効果的である。

9) おわりに

液体中の粒子計測は液体の品質を評価するうえで重要である。しかし粒子濃度の評価は、微粒子計の検出効率 (実効検出量) を考慮して統計的な手法で評価する方法が必要と考えられるが、一般的にはあまり行われていないようである。

従来、液体中の粒子計測は微細加工が必要な半導体プロセスに用いる薬液や純水中の粒子計測が主な用途分野であった。しかし近年はそれらに加えて水や食品関係など我々が直接口にするものの粒子計測への要求も増えてきている。液中微粒子計は今後、さらに様々な分野で有効な測定器なると思われる。したがって、粒子の測定方法やその評価方法を確立することが重要である。

参考文献

- 1) Van de Hulst: *Light Scattering by Small Particles* (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1957)
- 2) 一条和夫, 新敷茂, 篠原啓介, 持地秀明, 星名民雄 「0.1 μm 液中微粒子計の特性と信頼性」 空気清浄 コンタミネーションコントロール 第31巻 第1号 p.6-11 (1993)
- 3) Kazuo Ichijo, Shigeru Arashiki, Tomonobu Matsuda, Naoki Tsuda, and Kazuo Tsubouchi, "0.1 μm Particle Detection with Flow-Cell-Type Laser Particle Counter" International Symposium on Semiconductor Manufacturing, 188-191 (1996)
- 4) 一条和夫, 新敷茂, 篠原啓介, 持地秀明, 星名民雄 「0.1 μm 液中微粒子計の特性と信頼性」 第11回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集 p.187-190 (1992)
- 5) 一条和夫, 新敷茂, 篠原啓介, 持地秀明, 星名民雄 「0.1 μm 液中微粒子計の特性と信頼性」 空気清浄 コンタミネーションコントロール 第31巻第1号 p.6-11 (1993)
- 6) 一条和夫, 松田朋信, 津田直紀 「液中微粒子計と試料の評価について」 第14回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会 p.271-274 (1996)
- 7) 一条和夫 「液体中微粒子の清浄度評価の信頼性」 月刊 Semiconductor World, 株式会社プレスジャーナル, p.68-73 (1994.1)
- 8) K. Ichijo, S. Arashiki, N. Tsuda, M. Mizuno, and K. Kushiyama "Evaluation for Particle Cleanliness in Semiconductor Chemicals and Ultra Pure Water" Proceedings of the 12th International Symposium on Contamination Control, Yokohama, 599-604 (1994)