

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月13日(13.09.2018)



(10) 国際公開番号
WO 2018/163848 A1

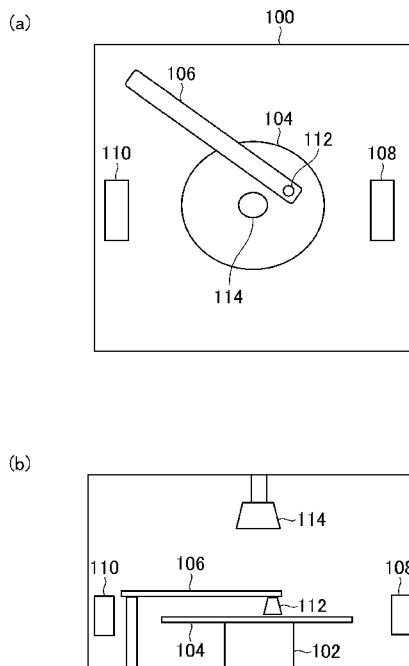
- (51) 国際特許分類:
G01N 23/223 (2006.01) G01N 23/2202 (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006491
- (22) 国際出願日: 2018年2月22日(22.02.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-042943 2017年3月7日(07.03.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社リガク (RIGAKU CORPORATION) [JP/JP]; 〒1968666 東京都昭島市松原町3丁目9番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 栗田 清逸 (KURITA, Seiitsu); 〒5691146 大阪府高槻市赤大路町14番8号 株式会社リガク 大阪工場内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所 (HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1020085 東京都千代田区六番町3六番町SKビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SAMPLE COLLECTION DEVICE, SAMPLE COLLECTION METHOD, AND FLUORESCENT X-RAY ANALYSIS DEVICE EMPLOYING SAME

(54) 発明の名称: 試料回収装置、試料回収方法、及びこれらを用いた蛍光X線分析装置

[図1]



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a fluorescent X-ray analysis device with which, when collecting a contaminating impurity attached to a substrate, if a portion of a droplet falls from an end portion of the substrate or runs around to the rear surface thereof, it is possible to correct an analysis result quantifying the impurity, or to detect said situation. This fluorescent X-ray analysis device comprises: a collecting unit (106) which drops a droplet (202) onto a substrate (104) on a surface of which an object being measured (contaminating impurity) is present, and moves the dropped droplet over the substrate surface to capture the object being measured in the droplet; a drying unit (114) which dries the droplet and causes the object being measured to be retained on the surface of the substrate; an analyzing unit which irradiates the object being measured with X-rays, and analyzes elements contained in the object being measured on the basis of fluorescent X-rays emitted from the object being measured; a beam sensor (108, 110) which, after the object being measured has been collected and before the droplet has been dried, emits a strip-shaped laser (204) to detect an amount of the droplet that has become separated from the collecting unit; and a calculating unit which calculates, from the result of the detection by the beam sensor, a correction factor for correcting the droplet amount or correcting a quantitative analysis value of the object being measured.



WO 2018/163848 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明の目的は、基板に付着した汚染不純物を回収する際に、液滴の一部が基板端部から落下または裏面に回り込んだ場合に、不純物を定量した分析結果を補正または当該状況を検出できる蛍光X線分析装置を提供することにある。本発明の蛍光X線分析装置は、表面に被測定物（汚染不純物）が存在する基板（104）に液滴（202）を滴下するとともに、前記滴下された液滴を前記基板表面上で移動させて、前記被測定物を前記液滴中に取り込む回収部（106）と、前記液滴を乾燥させ、前記被測定物を前記基板の表面上に保持させる乾燥部（114）と、前記被測定物にX線を照射し、前記被測定物から出射された蛍光X線に基づいて前記被測定物に含まれる元素を分析する分析部と、前記被測定物を回収後に前記液滴を乾燥させる前に、前記回収部から離れた前記液滴の量を検出する帯状のレーザ（204）を出射するビームセンサ（108, 110）と、前記ビームセンサの検出結果から前記液滴の量または前記被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出する演算部と、を有する。

明 細 書

発明の名称：

試料回収装置、試料回収方法、及びこれらを用いた蛍光X線分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、試料回収装置、試料回収方法、及びこれらを用いた蛍光X線分析装置に関する。

背景技術

[0002] 測定対象となる試料にX線を照射し、出射された蛍光X線に基づいて試料に含まれる元素を検出する蛍光X線分析装置が知られている。例えば、半導体基板に付着した汚染物質を検出する方法として、蛍光X線分析装置を用いた分析法が用いられる。蛍光X線分析を行うためには、測定対象となる試料は一定以上の質量が必要となるが、基板に付着した汚染物質が微量であるために蛍光X線分析によって当該汚染物質を検出できない場合がある。このような場合に、汚染物質を液滴で回収して一か所に収集することで分析を可能とする気相分解（VPD：Vapor Phase Decomposition）法が知られている。

[0003] 例えば、特許文献1は、表面に被測定物が存在する基板に溶液を滴下し、溶液を保持具で保持しながら基板表面で移動させて被測定物を回収する蛍光X線分析用試料回収装置を開示している。また、被測定物を回収後、非測定物を含む溶液が乾燥されたか否かを自動的に確認する点を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-75375号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来のVPD法において用いられる試料回収装置は、基板の端面および周辺の傾斜部（ベベル）に付着した汚染不純物を回収する場合、液滴をベベルに配置する。この際、液滴が基板の裏面に回り込んだ場合や落下してしまっ

た場合には、不純物を十分に回収できない場合がある。

[0006] また、上記特許文献 1 に開示された蛍光 X 線分析用試料回収装置のように、基板上に液滴が存在するか否かを検出できたとしても、液滴の一部が基板の裏面に回り込んだ場合や、液滴の一部が基板から落下してしまった場合には、回収される不純物の質量が不足する場合がある。

[0007] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、基板に付着した汚染不純物を回収する際に、液滴の一部が基板端部から落下または裏面に回り込んだ場合に、不純物を定量した分析結果を補正または当該状況を検出できる試料回収装置、試料回収方法、及びこれらを用いた蛍光 X 線分析装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 請求項 1 に記載の蛍光 X 線分析装置は、表面に被測定物が存在する基板に液滴を滴下するとともに、前記滴下された液滴を前記基板表面上で移動させて、前記被測定物を前記液滴中に取り込む回収部と、前記液滴を乾燥させ、前記被測定物を前記基板の表面上に保持させる乾燥部と、前記被測定物に X 線を照射し、前記被測定物から出射された蛍光 X 線に基づいて前記被測定物に含まれる元素を定量分析する分析部と、前記被測定物を回収後前記液滴を乾燥させる前に、前記回収部から離れた前記液滴の量を検出する帯状のレーザを出射するビームセンサと、前記ビームセンサの検出結果から前記液滴の量または前記被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出する演算部と、を有することを特徴とする。

[0009] 請求項 2 に記載の蛍光 X 線分析装置は、請求項 1 の蛍光 X 線分析装置において、前記ビームセンサは、前記レーザの進行方向が前記基板の表面に対して平行に出射されるように、かつ、前記レーザの帯が前記基板の表面に対して垂直な方向となるように配置されることを特徴とする。

[0010] 請求項 3 に記載の蛍光 X 線分析装置は、請求項 2 に記載の蛍光 X 線分析装置において、前記ビームセンサは、レーザを出射する発振器およびレーザを受光する受光器を有するビームセンサ本体と、前記ビームセンサ本体に対向

する反射板と、からなる回帰反射型のビームセンサであることを特徴とする。

[0011] 請求項 4 に記載の蛍光 X 線分析装置は、請求項 2 に記載の蛍光 X 線分析装置において、前記ビームセンサは、レーザを出射する発振器と、前記発振器に対向して配置され、レーザを受光する受光器と、からなる透過型のビームセンサであることを特徴とする。

[0012] 請求項 5 に記載の蛍光 X 線分析装置は、さらに、前記液滴が前記帯状のレーザを横切るように前記基板を移動させる移動機構を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の蛍光 X 線分析装置。

[0013] 請求項 6 に記載の蛍光 X 線分析装置は、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の蛍光 X 線分析装置において、さらに、前記液滴にレーザを出射する際に、前記基板を水平面内で回転させる回転台を有することを特徴とする。

[0014] 請求項 7 に記載の蛍光 X 線分析装置は、請求項 6 に記載の蛍光 X 線分析装置において、前記演算部は、前記基板を前記回転台で回転させる中心から前記滴下された液滴までの距離に応じた相関関係に基づいて、前記ビームセンサの検出結果から前記液滴の量または前記被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出することを特徴とする。

[0015] 請求項 8 に記載の蛍光 X 線分析装置は、請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の蛍光 X 線分析装置において、さらに、前記ビームセンサによる検出結果と、前記滴下された液滴の量に応じて設定された値と、の差分が予め設定された値より大きい場合に警告を通知する警告通知部を有することを特徴とする。

[0016] 請求項 9 に記載の試料回収装置は、表面に被測定物が存在する基板に液滴を滴下するとともに、前記滴下された液滴を前記基板表面上で移動させて前記被測定物を前記液滴中に取り込んだ後、前記液滴に帯状のレーザを出射するビームセンサと、前記ビームセンサの検出結果から前記液滴の量または前記被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出する演算部と、を有することを特徴とする。

[0017] 請求項 10 に記載の試料回収方法は、表面に被測定物が存在する基板に液滴を滴下するとともに、前記滴下された液滴を前記基板表面上で移動させて前記被測定物を前記液滴中に取り込んだ後、前記液滴に帯状のレーザを出射する工程と、前記ビームセンサの検出結果から前記液滴の量または前記被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出する工程と、を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0018] 請求項 1、3 乃至 6、9、10 に記載の発明によれば、基板に付着した不純物を回収する際に、基板表面にある液滴の量を検出することで、液滴の一部が基板端部から落下または裏面に回り込んだことを検出でき、不純物の定量分析値を補正できる。

[0019] また、請求項 2 に記載の発明によれば、レーザの帯が基板の表面に対して垂直な方向となるように配置されることで、基板表面にある液滴の量を正確に検出でき、不純物の定量分析値を正確に補正できる。

[0020] また、請求項 7 に記載の発明によれば、基板を回転台で回転させる中心から滴下された液滴までの距離に応じた相関関係に基づいて、ビームセンサの検出結果から液滴の量または被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出することで、基板表面にある液滴の量を正確に検出でき、不純物の定量分析値を正確に補正できる。

[0021] また、請求項 8 に記載の発明によれば、検出した液滴の量が滴下した液滴の量より少ない場合に警告を通知することで、不正確な定量分析結果が得られてしまうことを防止できる。定量分析値を補正する場合は、補正量が大きいため注意が必要であることがわかる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の実施形態に係る前処理部を概略的に示す図である。

[図2]ビームセンサが出射するレーザについて説明する為の図である。

[図3]レーザが照射された液滴を基板の側面から見た概略図である。

[図4]第 1 の実験例の結果を示す図である。

[図5]第1の実験例から得られた相関関係を示す図である。

[図6]第2の実験例の結果を示す図である。

[図7]第2の実験例から得られた相関関係を示す図である。

[図8]第3の実験例の結果及び相関関係を示す図である。

[図9]第4の実験例の結果及び相関関係を示す図である。

[図10]変形例に係る前処理部を概略的に示す図である。

[図11]変形例に係るレーザが照射された液滴を基板の側面から見た概略図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を実施するための好適な実施の形態（以下、実施形態という）を説明する。本発明に係る蛍光X線分析装置は、前処理部と、搬送部と、分析部と、を含む。

[0024] 前処理部は、図1に示すように、前処理室100と、それぞれ前処理室100の内部に配置された回転台102と、基板104と、回収部106と、ビームセンサと、乾燥部114と、第1演算部（図示なし）と、警告通知部（図示なし）と、を含んで構成される。なお、図1（a）は、前処理部を上から見た図であり、図1（b）は、前処理部を側面から見た図である。

[0025] 回転台102は、液滴202にレーザ204を出射する際に、基板104を水平面内で回転させる。具体的には、測定対象となる基板104は、回転台102の回転軸に中心を合わせて載置される。回転台102は、回収部106が液滴202を基板104表面上で移動させる際に、基板104を水平面内で回転させる。また、回転台102は、例えば図2に示すように、液滴202が回収部106のノズル112から離された後、液滴202にレーザ204を出射する際に、基板104を水平面内で矢印の方向に回転させる。

[0026] 基板104は、表面に測定対象である試料が付着した円板状のウェハである。具体的には、例えば、基板104は、シリコンウェハやガリウムヒ素ウェハである。試料は、例えば、基板104の製造工程で付着した汚染不純物等である。

- [0027] 回収部106は、表面に被測定物が存在する基板104に液滴202を滴下するとともに、滴下された液滴202を基板104表面上で移動させて、被測定物を液滴202中に取り込む。具体的には、回収部106は、試料を溶解するフッ化水素酸溶液を滴下するノズル112を有する。
- [0028] また、回収部106は、ノズル112が液滴202を保持した状態で、液滴202を基板104の中心から基板端部に向かって移動させる。回収部106が液滴202を移動させる際、回転台102が基板104を回転させることで、液滴202は基板104全体に付着した被測定物を取り込む。
- [0029] 回収部106は、液滴202に被測定物を回収した後、基板104の予め設定した位置で液滴202をノズル112から離す。なお、回収部106が滴下する液滴202は、フッ化水素酸溶液でなくともよい。例えば、液滴202の内部に不純物を取り込むことができれば、液滴202は、不純物を溶解しない材料であってもよい。
- [0030] ビームセンサは、被測定物を回収後液滴を乾燥させる前に、ノズル112から離れた液滴202の量を検出する帯状のレーザ204を出射する。具体的には、例えば図2に示すように、ビームセンサは、レーザ204を出射する発振器およびレーザ204を受光する受光器を有するビームセンサ本体108と、ビームセンサ本体108に対向する反射板110と、からなる回帰反射型のビームセンサである。
- [0031] 図3は、レーザ204が照射された液滴202を基板104の側面から見た概略図であって、液滴202付近の領域を拡大した図である。ビームセンサは、レーザ204の進行方向が基板104の表面に対して平行に出射されるように、かつ、レーザ204の帯が基板104の表面に対して垂直な方向となるように配置される。
- [0032] 具体的には、図3に示すように、レーザ204の進行方向が基板104の表面に対して平行になるように、レーザ204は、図面上手前から奥に向かって出射される。また、レーザ204の帯が基板104の表面に対して垂直な方向となるようにレーザ204が出射される。この際、基板104を回転

させることで液滴202をレーザ204が照射された領域を通過させることで、液滴202全体にレーザ204を照射することができる。

[0033] ビームセンサ本体108から出射されたレーザ204は、液滴202に散乱されなかった成分が反射板110で反射され、受光器に受光される。レーザ204が出射されてから反射板110で反射されるまでの経路と、反射板110で反射されてから受光器に受光されるまでの経路と、の2つの経路で液滴202によって散乱されるレーザ204の一部は、受光器に到達しない。受光器で受光される受光量により、液滴202の量を正確に検出することができる。

[0034] なお、レーザ204は、1つの経路で液滴202に散乱されるようにしてもよい。具体的には、ビームセンサは、レーザ204を出射する発振器と、発振器に対向して配置され、レーザ204を受光する受光器と、からなる透過型のビームセンサであってもよい。この場合、図3に示したビームセンサ本体108をレーザ204を出射する発振器とし、反射板110をレーザ204を受光する受光器としてもよい。

[0035] また、ビームセンサは、基板104の鉛直方向に配置されてもよい。具体的には、ビームセンサ本体108は、基板104の鉛直方向に配置され、出射部がレーザ204を基板104の表面に向かって垂直に出射し、受光器が基板104表面で反射されたレーザ204を受光するようにしてもよい。

[0036] 乾燥部114は、液滴202を乾燥させ、被測定物を基板104の表面上に保持させる。具体的には、例えば、乾燥部114は、ハロゲンランプであり、乾燥部移動手段（図示なし）により液滴202上に配置される。乾燥部114は、ノズル112から離された液滴202を加熱し、乾燥させる。基板104の液滴202が乾燥された領域には、測定対象である試料が残される。

[0037] 第1演算部は、ビームセンサの検出結果から液滴202の量または被測定物の定量分析値を補正する補正計数を算出する。具体的には、図4及び図5に示す第1の実験例に基づいて説明する。図4(a)及び(b)は、基板1

04上に9 μ L乃至100 μ Lの液滴202を滴下し、液滴202の量を測定した実験結果を示す図である。図4の縦軸は、ビームセンサの出力電圧を示し、横軸は、基板104を一定速度で回転させながらビームセンサの出力電圧を順次読み取ったスキャン番号を示し、基板104の回転角度に相当する。

[0038] 図4(a)に示した測定データは、基板104を半周させて測定したデータを示す。丸で囲った領域は、液滴202によってレーザ204が散乱されたことにより、ビームセンサの出力電圧が低下した領域である。

[0039] 図4(b)は、図4(a)の丸で囲った領域を拡大した図である。図4(b)に示すように、液滴202の量が多いほどピーク電圧が小さくなり、液滴202の量が少ないほどピーク電圧が大きくなっている。また、液滴202が滴下された、基板104の円周方向の位置により、ピーク電圧を示すスキャン番号は異なる。

[0040] 図5は、図4(b)で示した各測定結果から算出した、滴下した液滴202の量とビームセンサのセンサ読み値合計の関係を示す図である。ここで、ビームセンサ読み値合計は、液滴202が存在しない領域におけるセンサ出力電圧を基準として、1つのピークの低下した電圧を積算した値である。図5に示すように、液滴202の量が多くなるほどビームセンサ読み値合計は増加する。従って、第1演算部は、液滴202の量とビームセンサ読み値合計との関係（以下、単に相関関係と呼ぶ）を予め記憶しておくことによって、ビームセンサの検出結果から液滴202の量を算出できる。また、滴下した液滴量と乾燥前の液滴量の比率により、被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出できる。液滴量を算出せず、直接ビームセンサの読み値合計から補正係数を算出してもよい。

[0041] なお、第1演算部は、基板104及び液滴202の材質に応じて、異なる相関関係に基づいて液滴202の量を算出してもよい。具体的には、図6及び図7に示す第2の実験例に基づいて説明する。図6(a)及び(b)は、基板104上に1 μ L乃至100 μ Lの液滴202を滴下し、ビームセンサ

で液滴 202 の量を測定した実験結果を示す図である。

[0042] 図 6 (a) は、基板 104 を 1 周させて測定したデータを示す。基板 104 が 1 周する過程において、液滴 202 は、ビームセンサが出射したレーザー 204 が照射する領域を 2 回通過する。従って、図 6 (a) に示すように、基板 104 を 1 周させて測定した場合、ピークは 2 か所に観測される。

[0043] また、図 6 (b) は、図 6 (a) の丸で囲った領域を拡大した図である。基板 104 及び液滴 202 の材質によって、基板 104 と液滴 202 に働く表面張力は異なる。従って、図 6 (b) に示すように、第 1 の実験例と基板 104 の材質が異なる第 2 の実験例によって得られたピーク形状は、図 4 (b) に示す第 1 の実験例によって得られたピーク形状は異なっている。

[0044] 図 7 は、図 6 (b) で示した各測定結果から算出された相関関係を示す図である。第 1 の実験例と第 2 の実験例から得られたピーク形状が異なることから、第 2 の実験例から得られた相関関係は、第 1 の実験例から得られた相関関係と異なっている。

[0045] 従って、第 1 演算部は、基板 104 及び液滴 202 の材質に応じて、異なる相関関係に基づいて液滴 202 の量または被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出してもよい。これによって、一つの特定の相関関係に基づいて算出するよりも、正確に液滴 202 の量または被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出することができる。

[0046] さらに、第 1 演算部は、基板を回転台で回転させる中心から滴下された液滴までの距離に応じた相関関係に基づいて、ビームセンサの検出結果から液滴の量または被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出してもよい。具体的には、図 8 に示す第 3 の実験例及び図 9 に示す第 4 の実験例に基づいて説明する。

[0047] 図 8 (a) 及び図 9 (a) は、いずれも基板 104 上に $10\ \mu\text{L}$ 乃至 $100\ \mu\text{L}$ の液滴 202 を滴下し、液滴 202 の量を測定した実験結果を示す図である。また、図 8 (a) は、液滴 202 を基板 104 の中心から $70\ \text{mm}$ の位置に配置した場合の実験結果を示す図である。図 9 (a) は、液滴 20

2を基板104の中心から120mmの位置に配置した場合の実験結果を示す図である。

[0048] 第3の実験例と第4の実験例では、一定速度で回転する基板104の中心から液滴202までの距離が異なることから、液滴202がレーザ204を遮り通過する時間が異なる。図8(a)及び図9(a)に示すように、当該距離によってピーク形状は異なる。滴下された液滴202の量が同じであっても、滴下された位置が回転軸となる基板104の中心に近いほど、ピークの幅は広くなり、ビームセンサの読み値合計は大きくなる。

[0049] 図8(b)及び図9(b)は、それぞれ図8(a)及び図9(a)で示した各測定結果から算出された相関関係を示す図である。第3の実験例と第4の実験例から得られたピーク形状が異なることから、第3の実験例の相関関係は、第4の実験例の相関関係と異なっている。ピークの形状は、滴下された液滴202の幾何学的な配置により決まる。従って、相関関係の係数は、基板104の中心から液滴202までの距離の関数であってもよい。

[0050] 従って、第1演算部は、基板104の中心から液滴202までの距離に応じた相関関係に基づいて液滴202の量または被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出してもよい。これによって、正確に液滴202の量または被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出することができる。

[0051] 警告通知部は、ビームセンサによる検出結果と、滴下された液滴202の量に応じて設定された値と、の差分が予め設定された値より大きい場合に警告を通知する。具体的には、例えば、警告通知部は、被測定物を回収した後のビームセンサの検出結果から第1演算部が算出した液滴202の量と、予め算出して記憶させた回収部106が最初に滴下する液滴202の量の差分が予め設定した量よりも大きければ警告を通知する。

[0052] なお、第1演算部による液滴202の量の算出を省略し、警告通知部は、ビームセンサの読み値合計と、予め設定した比較基準値とに基づいて警告通知を行ってもよい。具体的には、第1演算部は、ビームセンサの読み値合計と予め設定した比較基準値との差分を演算し、警告通知部は、当該差分が予

め設定した値よりも大きければ警告を通知するようにしてもよい。この場合、ビームセンサの読み値合計または予め設定した比較基準値を、基板104の中心から液滴202までの距離に応じて補正するようにしてもよい。

[0053] 警告通知部によって、測定者は再度の測定を行うことができる。また、液滴202の乾燥後、自動的に基板104を分析部に搬送し、分析を行う構成としている場合には、誤った定量分析結果が得られてしまう事態を防止することができる。また、定量分析値を補正している場合、補正量が大きいことがわかる。

[0054] 搬送部は、前処理部で処理された基板104を分析部に搬送する。具体的には、例えば、搬送部は、前処理部で処理された基板104が載置され、後述するX線が照射される領域に基板104を搬送する。

[0055] 分析部は、被測定物にX線を照射し、被測定物から出射された蛍光X線に基づいて被測定物に含まれる元素を分析する。具体的には、例えば全反射蛍光X線分析装置(TXRF: Total reflection X-Ray Fluorescence spectrometer)の場合、分析部は、X線源と、分光素子と、検出器と、計数器と、第2演算部と、を含んで構成される。分光素子は、X線源から発生したX線のうち、いわゆるブラッグの条件式を満たす特定の波長のみを分光し、基板104の表面で全反射される非常に小さい角度で液滴が乾燥された位置に照射する。

[0056] 検出器は、Si(Li)検出器またはSDD等の検出器である。検出器は、2次X線の強度を測定し、測定した2次X線のエネルギーに応じた波高値を有するパルス信号を出力する。計数器は、マルチチャンネルアナライザであって、検出器の出力パルス信号を、2次X線のエネルギーに対応した各チャンネル毎に計数する。

[0057] 第2演算部は、計数器の計数結果から、試料に含まれる元素を定量分析する。定量分析結果は、第1演算部で算出された補正係数を用いて補正することができる。

[0058] 以上のように、本発明によれば、基板104に付着した不純物を回収する

際に、基板104表面にある液滴202の量を検出することで、液滴202の一部が基板104端部から落下または裏面に回り込んだことを検出できる。また、蛍光X線分析による定量分析結果を補正し、基板104に付着した不純物を正確に定量することができる。

[0059] 続いて、上記蛍光X線分析装置を用いた試料回収方法について説明する。

まず、測定対象となる基板104は、回転台102に載置される。

[0060] 次に、表面に被測定物が存在する基板104に液滴202を滴下するとともに、滴下された液滴202を基板104表面上で移動させて被測定物を液滴202中に取り込んだ後、液滴202に帯状のレーザ204を出射する。具体的には、回収部106は、ノズル112から基板104の中心にフッ化水素酸溶液を滴下する。

[0061] そして、回転台102が基板104を回転させるとともに、回収部106は、ノズル112で液滴202を保持した状態で、液滴202を基板104の中心から端部に向けて移動させる。ノズル112が基板104の端部に到達すると、回転台102は回転を停止し、液滴202は基板104上の予め設定された位置でノズル112から離される。液滴202がノズル112から離された後、回転台102は再度基板104を回転させる。ビームセンサは、基板104が1周または半周する期間、レーザ204を出射して基板104上を通過する強度を検出する。

[0062] 次に、ビームセンサの検出結果から液滴202の量を算出する。具体的には、第1演算部は、図5、7乃至9に示す相関関係を予め記憶しておくことによって、ビームセンサの検出結果から液滴202の量を算出する。また、滴下した液滴量と被測定物を回収した後の液滴量の比率により、被測定物の分析値を補正する補正係数を算出する。液滴量を算出せず、直接ビームセンサの読み値合計から補正係数を算出してもよい。

[0063] 次に、警告通知部は、ビームセンサによる検出結果と、滴下された液滴202の量に応じて設定された値と、の差分が予め設定された値より大きい場合にエラーを通知する。エラーが通知された場合、分析装置は定量分析を中

断する。定量分析を中断せず定量分析値を補正する場合は、警告通知部は、補正量が大きい注意を通知する。

[0064] 分析装置が蛍光X線分析装置である場合であって、エラーが通知されなかった場合または定量分析を中断せず定量分析値を補正する場合、乾燥部114は、液滴202を乾燥させ、被測定物を基板104の表面上に保持させる。次に、搬送装置は、前処理部で処理された基板104を分析部に搬送する。最後に、分析部は、被測定物にX線を照射し、被測定物から出射された蛍光X線に基づいて被測定物に含まれる元素を定量分析する。

[0065] また、分析装置が液体試料を分析する誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS：Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer）や原子吸光分光分析装置（AAS：Atomic Absorption Spectrometer）などの場合、液滴202を分析装置に直接投入して被測定物に含まれる元素を定量分析する。定量分析値は、第1演算部で算出された補正係数を用いて補正される。

[0066] 本発明は、上記の実施例に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。蛍光X線分析装置等の構成は一例であって、これに限定されるものではない。上記の実施例で示した構成と実質的に同一の構成、同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成する構成で置き換えてもよい。

[0067] 例えば、本発明の回収部106は、分析装置に含まれる分析部及び搬送部と分離されていてもよい。例えば、回収部106は、基板104に付着した不純物を回収する独立した試料回収装置として構成されてもよい。

[0068] 具体的には、回収部106は、表面に被測定物が存在する基板104に液滴202を滴下するとともに、滴下された液滴202を基板104表面上で移動させて測定物を液滴202中に取り込んだ後、液滴202に帯状のレーザ204を出射するビームセンサと、ビームセンサの検出結果から液滴202の量または測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出する演算部と、を有する試料回収装置として構成してもよい。

[変形例]

[0069] 続いて、本発明の変形例について説明する。図10は、本変形例に係る前

処理部を示す図である。図10(a)は、前処理部を上から見た図であり、図10(b)は、前処理部を側面から見た図である。図10に示すように、本変形例に係る前処理室100は、移動機構1002を有する点が上記実施例と異なる。移動機構1002以外の構成は、上記実施例と同様である。

- [0070] 本変形例においても、ビームセンサは、回帰反射型のビームセンサであってもよいし、透過型のビームセンサであってもよい。
- [0071] 移動機構1002は、液滴202が帯状のレーザ204を横切るように基板104を移動させる。具体的には、例えば、移動機構1002は、回転台102の下側に配置されたレールとモータによって構成される。移動機構1002は、モータを駆動することにより、基板104が配置された回転台102を、レールに沿って矢印1102の方向に移動させる(図11参照)。当該動作により、液滴202は、帯状のレーザ204を横切る。液滴202が帯状のレーザ204を横切ることにより受光器が受光する受光量が変化する。これにより、上記実施形態と同様に、液滴202の量を正確に検出することができる。
- [0072] 本変形例によれば、ビームセンサと液滴202の距離は一定である。そのため、液滴202の位置に依存しないビームセンサの出力を得ることができる。従って、図8及び図9を用いて説明したような、液滴202の基板中心からの距離に基づく補正せずに正確な検出結果を得ることができる。
- [0073] なお、移動機構1002が基板を移動させる前に、回転台102は、液滴202が帯状のレーザ204近くに配置されるように基板104を回転させることが望ましい。これにより、基板104の移動範囲を狭くすることができるため、移動機構1002を小さくすることができる。
- [0074] また、基板104を移動させる方向は、基板104の表面に対して並行であり、かつ、帯状のレーザ204に対して直交する方向であることが望ましい。これにより、基板104の移動距離を小さくすることができる。
- [0075] また、本変形例では、前処理部は、回転台102を有しない構成としてもよい。回転台102を有しない構成とすることにより、前処理部に含まれる

各構成を、上記実施例よりも簡易な制御プログラムによって制御できる。

符号の説明

[0076] 100 前処理室、102 回転台、104 基板、106 回収部、108 ビームセンサ本体、110 反射板、112 ノズル、114 乾燥部、202 液滴、204 レーザ、1002 移動機構、1102 基板を移動させる方向。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に被測定物が存在する基板に液滴を滴下するとともに、前記滴下された液滴を前記基板表面上で移動させて、前記被測定物を前記液滴中に取り込む回収部と、
- 前記液滴を乾燥させ、前記被測定物を前記基板の表面上に保持させる乾燥部と、
- 前記被測定物にX線を照射し、前記被測定物から出射された蛍光X線に基づいて前記被測定物に含まれる元素を定量分析する分析部と、
- 前記被測定物を回収後前記液滴を乾燥させる前に、前記回収部から離れた前記液滴の量を検出する帯状のレーザを出射するビームセンサと、
- 前記ビームセンサの検出結果から前記液滴の量または前記被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出する演算部と、
- を有することを特徴とする蛍光X線分析装置。
- [請求項2] 前記ビームセンサは、前記レーザの進行方向が前記基板の表面に対して平行に出射されるように、かつ、前記レーザの帯が前記基板の表面に対して垂直な方向となるように配置されることを特徴とする請求項1に記載の蛍光X線分析装置。
- [請求項3] 前記ビームセンサは、レーザを出射する発振器およびレーザを受光する受光器を有するビームセンサ本体と、前記ビームセンサ本体に対向する反射板と、からなる回帰反射型のビームセンサであることを特徴とする請求項2に記載の蛍光X線分析装置。
- [請求項4] 前記ビームセンサは、レーザを出射する発振器と、前記発振器に対向して配置され、レーザを受光する受光器と、からなる透過型のビームセンサであることを特徴とする請求項2に記載の蛍光X線分析装置。
- [請求項5] さらに、前記液滴が前記帯状のレーザを横切るように前記基板を移動させる移動機構を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれ

かに記載の蛍光X線分析装置。

[請求項6] さらに、前記液滴にレーザを出射する際に、前記基板を水平面内で回転させる回転台を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の蛍光X線分析装置。

[請求項7] 前記演算部は、前記基板を前記回転台で回転させる中心から前記滴下された液滴までの距離に応じた相関関係に基づいて、前記ビームセンサの検出結果から前記液滴の量または前記被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出することを特徴とする請求項6に記載の蛍光X線分析装置。

[請求項8] さらに、前記ビームセンサによる検出結果と、前記滴下された液滴の量に応じて設定された値と、の差分が予め設定された値より大きい場合に警告を通知する警告通知部を有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の蛍光X線分析装置。

[請求項9] 表面に被測定物が存在する基板に液滴を滴下するとともに、前記滴下された液滴を前記基板表面上で移動させて前記被測定物を前記液滴中に取り込んだ後、前記液滴に帯状のレーザを出射するビームセンサと、

前記ビームセンサの検出結果から前記液滴の量または前記被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出する演算部と、

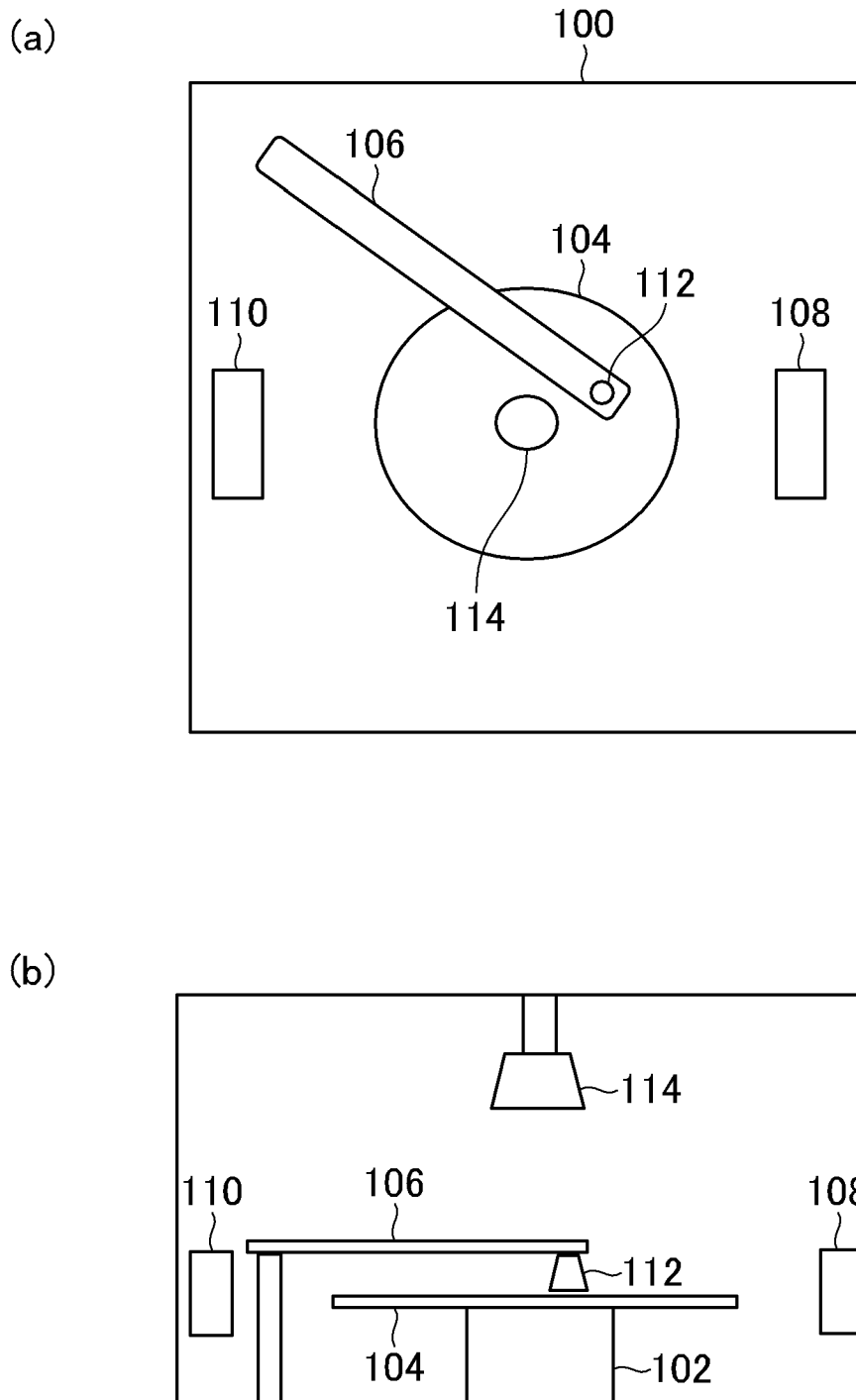
を有することを特徴とする試料回収装置。

[請求項10] 表面に被測定物が存在する基板に液滴を滴下するとともに、前記滴下された液滴を前記基板表面上で移動させて前記被測定物を前記液滴中に取り込んだ後、前記液滴に帯状のレーザを出射する工程と、

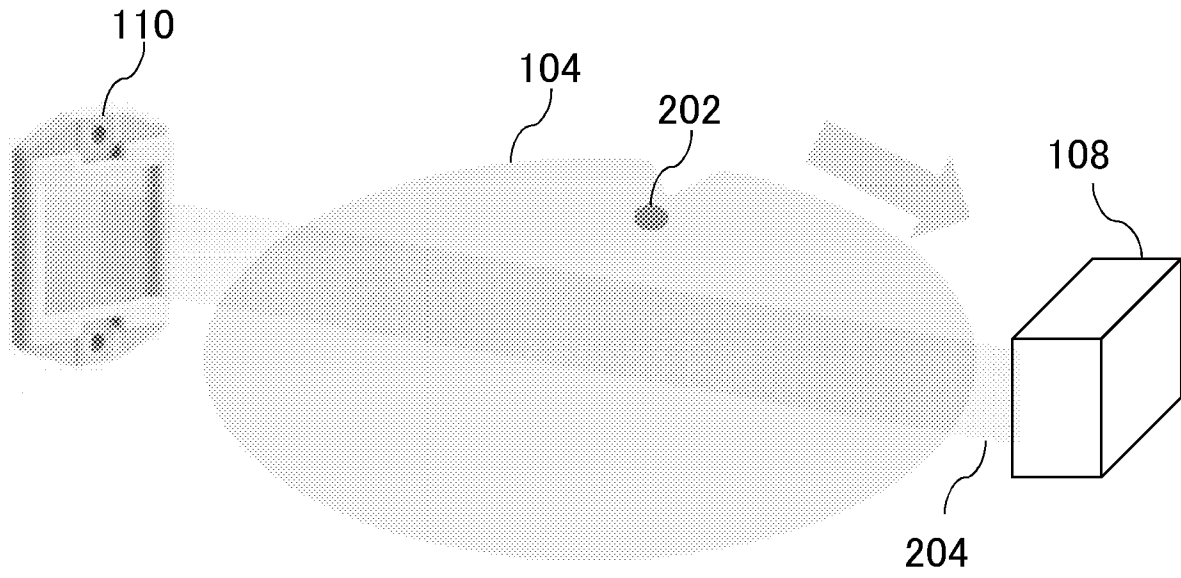
前記ビームセンサの検出結果から前記液滴の量または前記被測定物の定量分析値を補正する補正係数を算出する工程と、

を含むことを特徴とする試料回収方法。

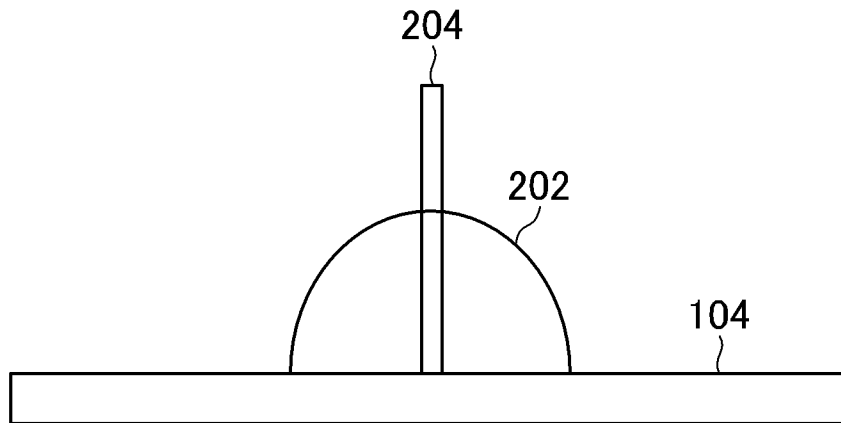
[図1]



[図2]

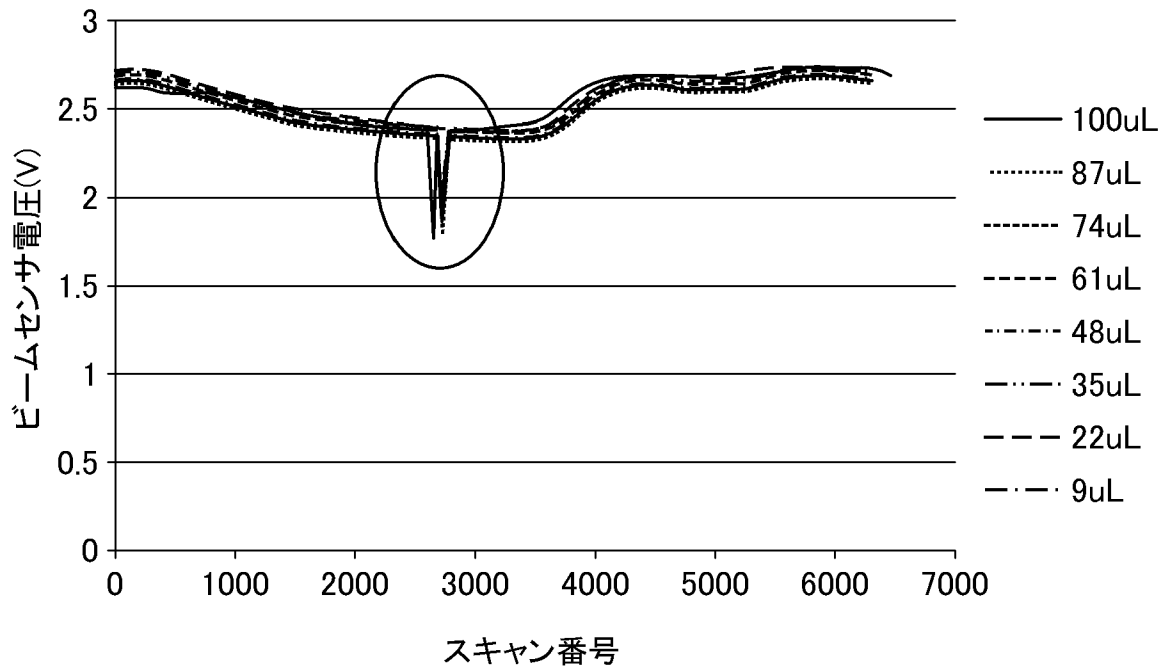


[図3]

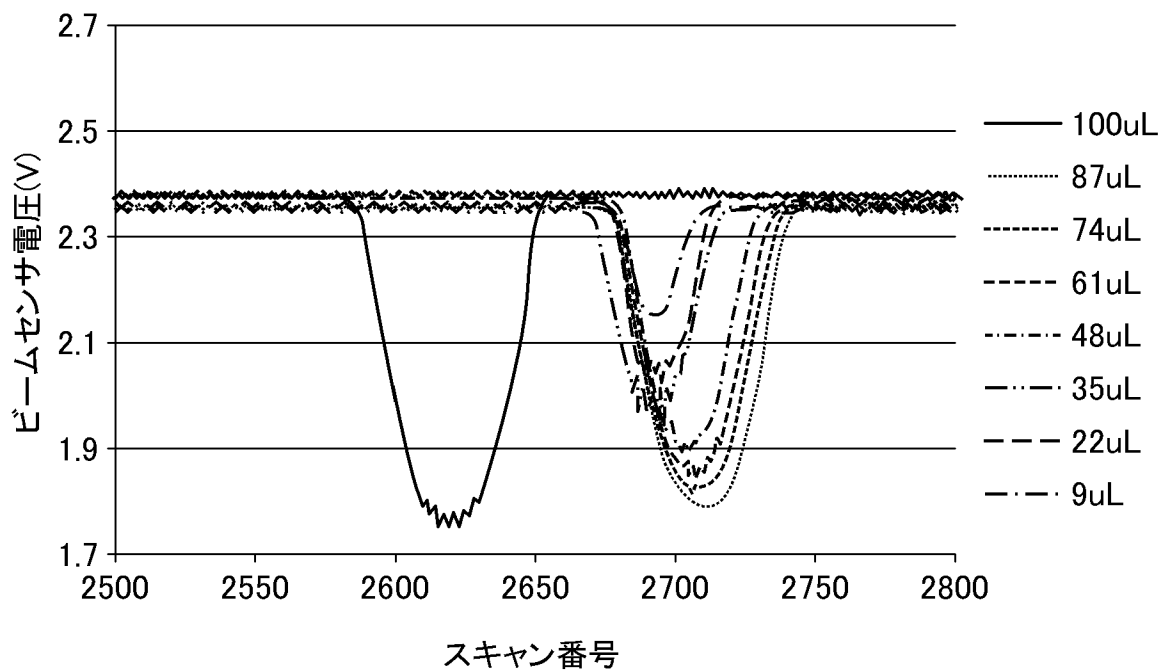


[図4]

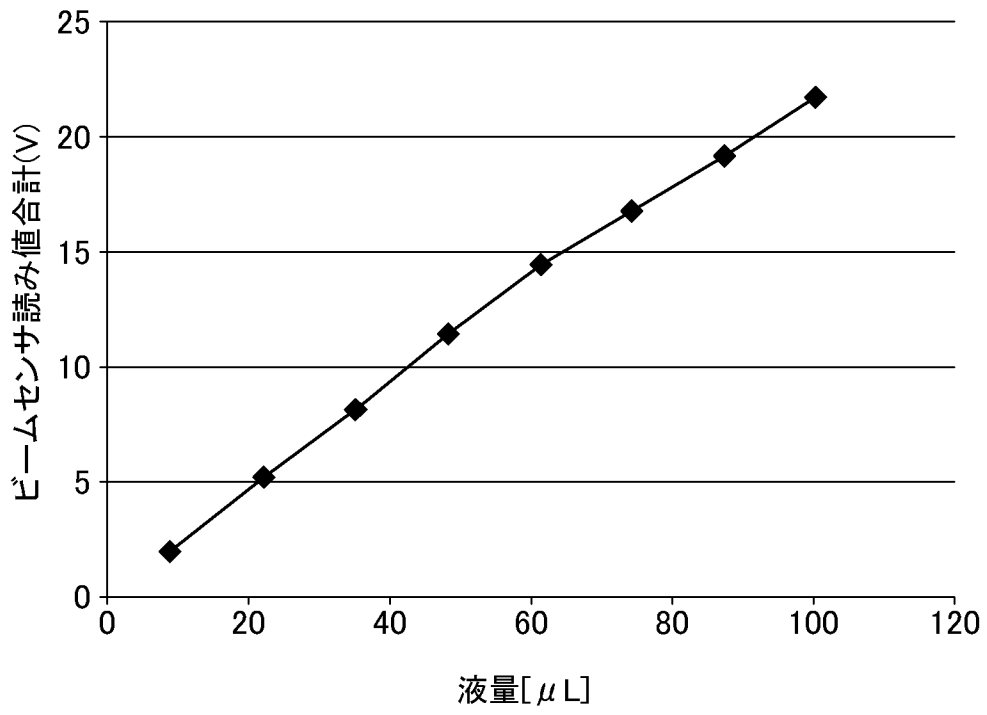
(a)



(b)

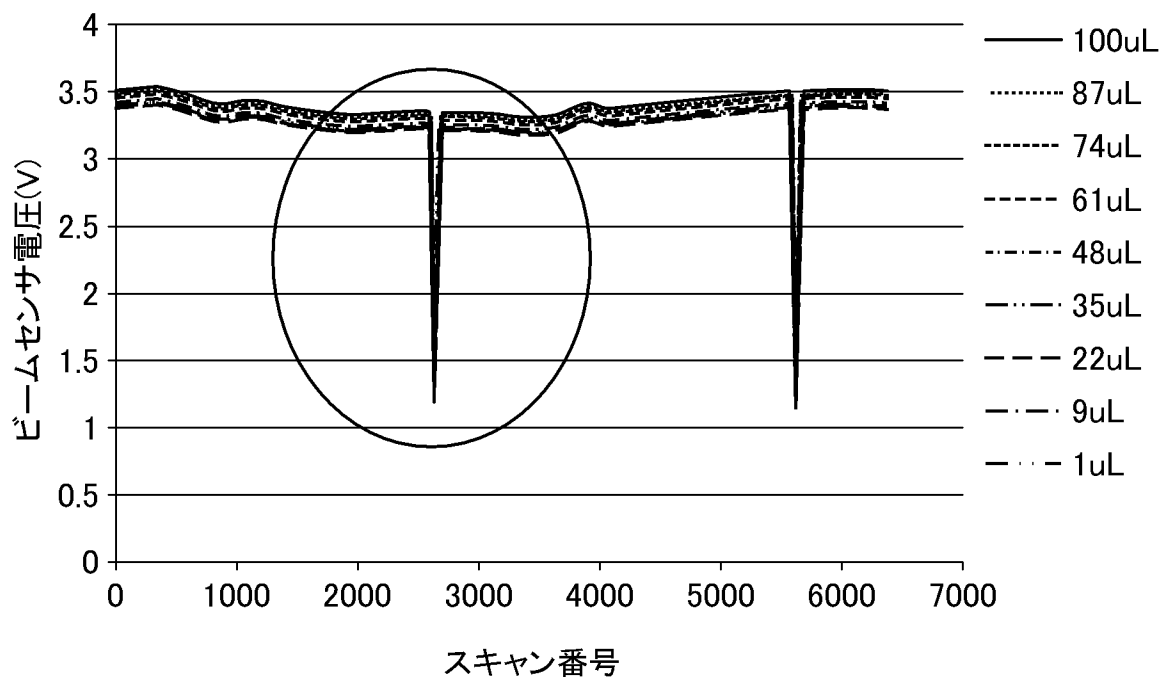


[図5]

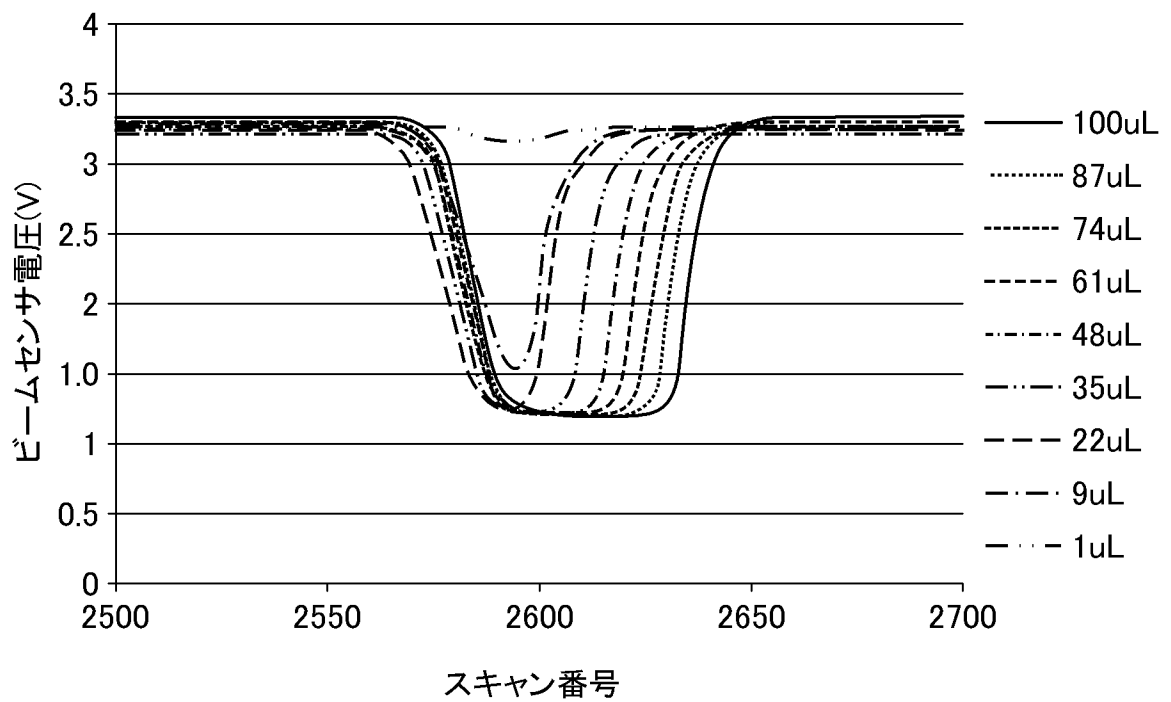


[図6]

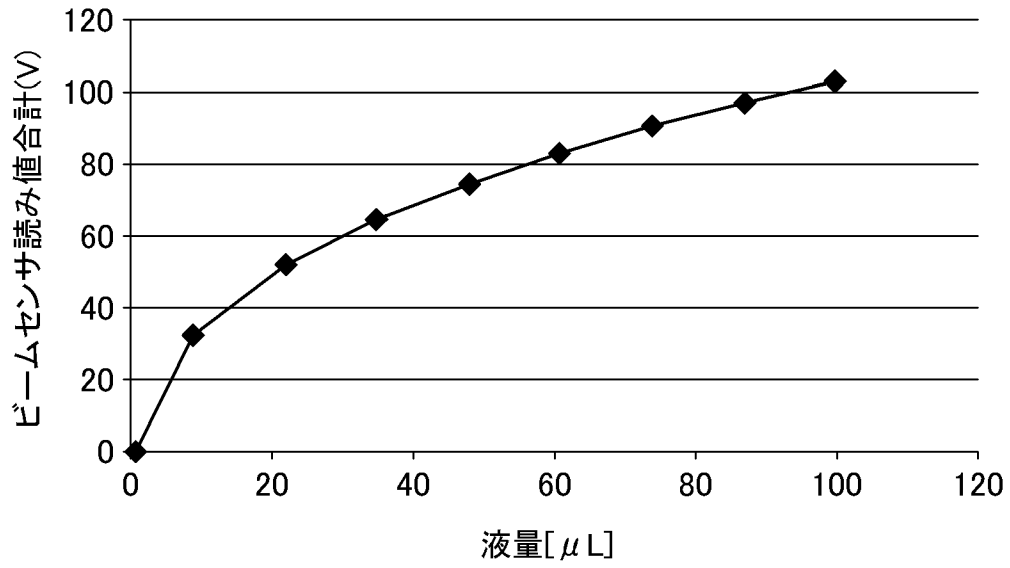
(a)



(b)

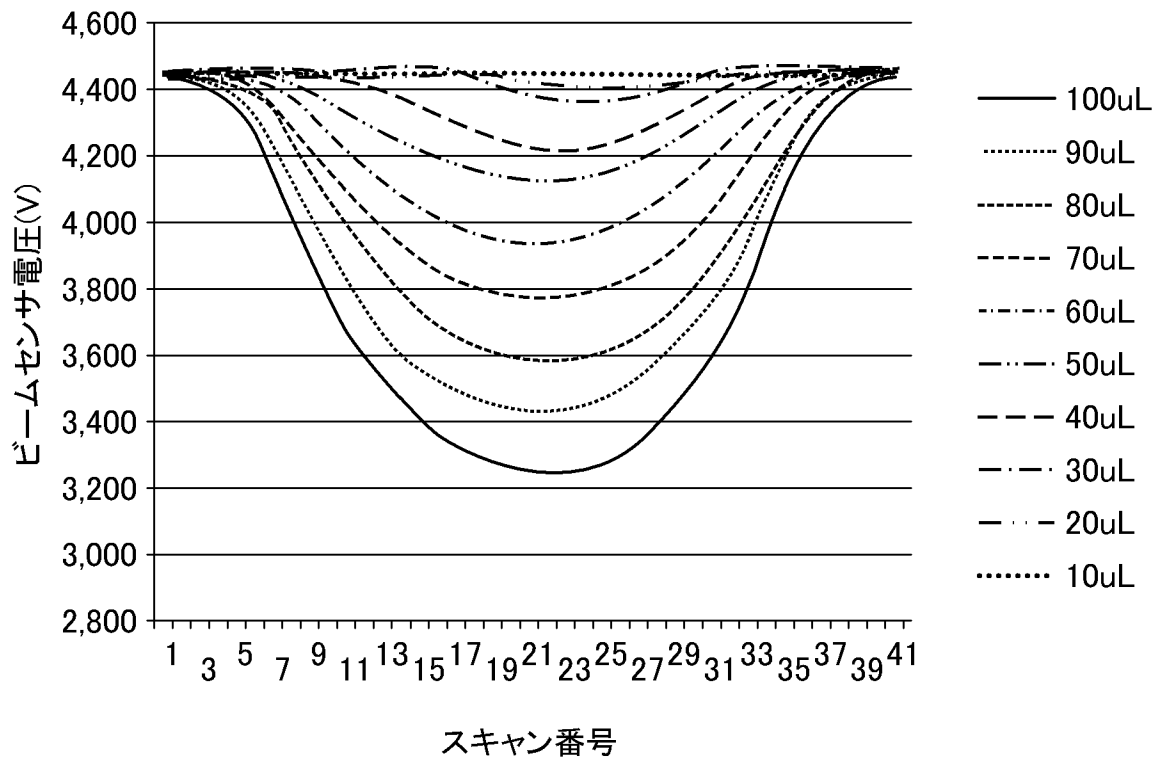


[図7]

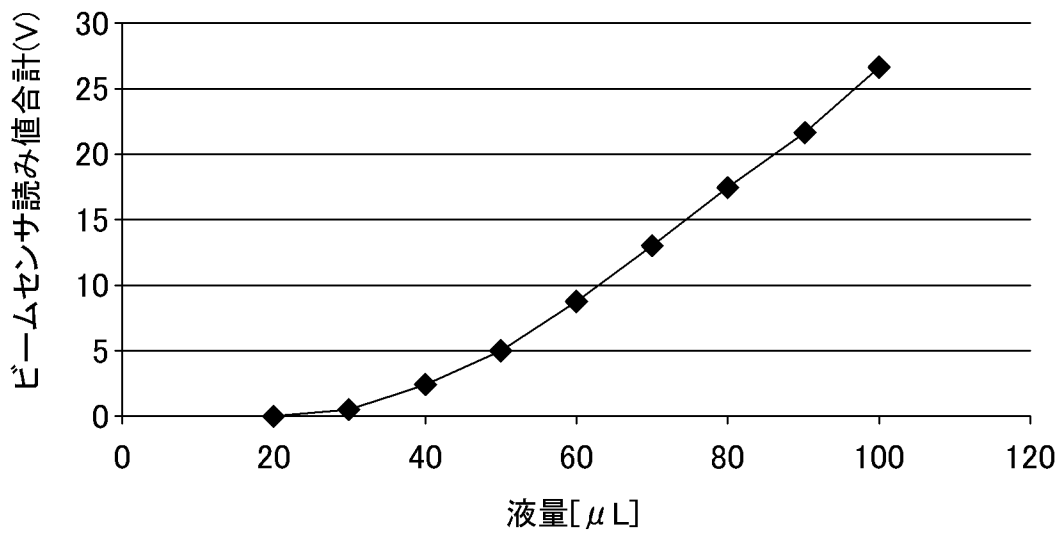


[図8]

(a)

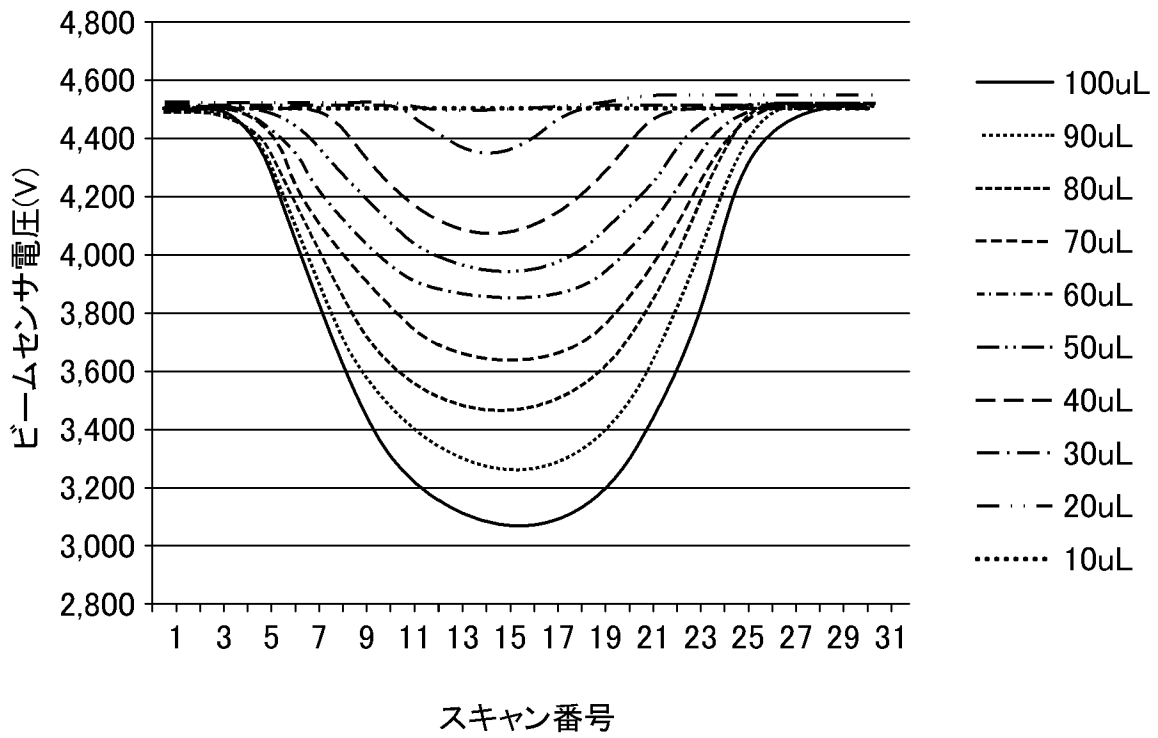


(b)

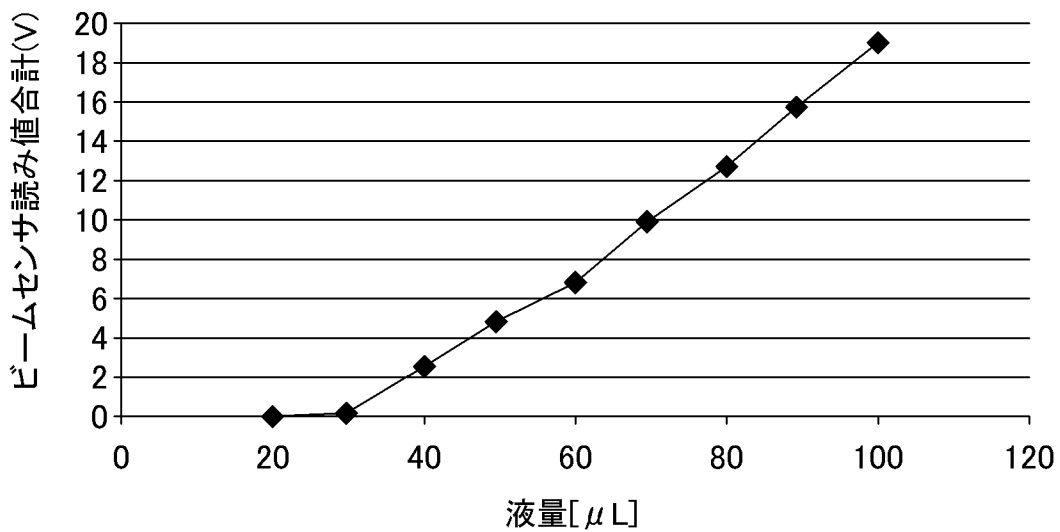


[図9]

(a)

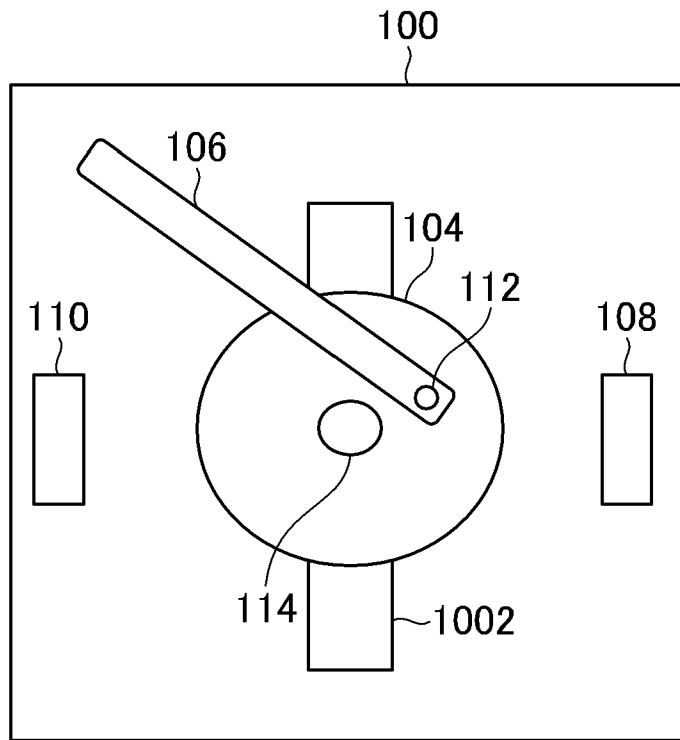


(b)

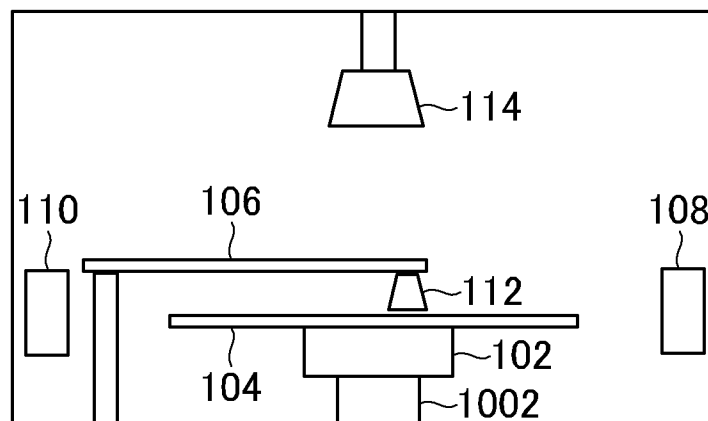


[図10]

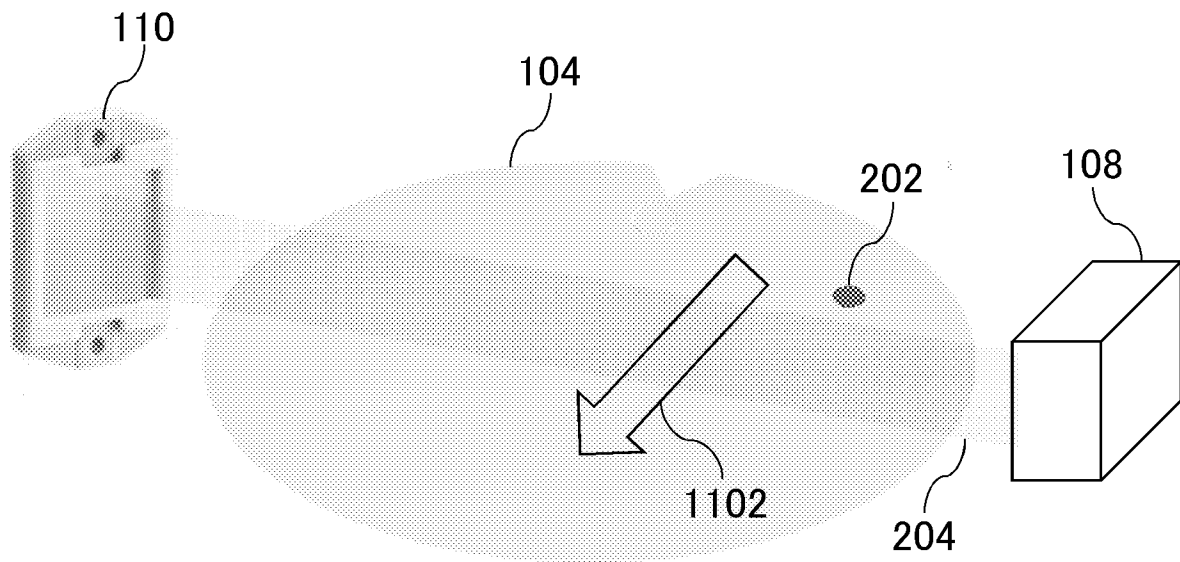
(a)



(b)



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N23/223 (2006.01) i, G01N23/2202 (2018.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G01N23/223, G01N23/2202, G01N1/28, H01L21/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-75375 A (RIGAKU INDUSTRIAL CORPORATION) 12 March 2003, paragraphs [0008]-[0018], fig. 1 (Family: none)	1-10
A	JP 10-300684 A (SONY CORP.) 13 November 1998, paragraphs [0017]-[0026], fig. 1-4 (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March 2018 (23.03.2018)

Date of mailing of the international search report
03 April 2018 (03.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-333364 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 25 November 2004, paragraphs [0023]-[0033], fig. 1-3 (Family: none)	1-10
A	JP 11-174006 A (SONY CORP.) 02 July 1999, paragraphs [0024]-[0027], fig. 5 (Family: none)	1-10
A	US 2008/0121027 A1 (TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED) 29 May 2008, paragraphs [0026]-[0027], fig. 3-4 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G01N23/223(2006.01)i, G01N23/2202(2018.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G01N23/223, G01N23/2202, G01N1/28, H01L21/66		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-75375 A（理学電機工業株式会社） 2003.03.12, 段落 [0008]-[0018], 図 1 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 10-300684 A（ソニー株式会社） 1998.11.13, 段落 [0017]-[0026], 図 1-4 （ファミリーなし）	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.03.2018	国際調査報告の発送日 03.04.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤田 都志行 電話番号 03-3581-1101 内線 3258	2W 3014

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-333364 A (松下電器産業株式会社) 2004.11.25, 段落 [0023]-[0033], 図 1-3 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-174006 A (ソニー株式会社) 1999.07.02, 段落 [0024]-[0027], 図 5 (ファミリーなし)	1-10
A	US 2008/0121027 A1 (TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED) 2008.05.29, 段落 [0026]-[0027], 図 3-4 (ファミリーなし)	1-10