

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7085326号

(P7085326)

(45)発行日 令和4年6月16日(2022.6.16)

(24)登録日 令和4年6月8日(2022.6.8)

(51)国際特許分類

G 0 1 N 1/28 (2006.01)

F I

G 0 1 N 1/28

T

G 0 1 N 1/28

L

請求項の数 9 (全12頁)

(21)出願番号	特願2017-175598(P2017-175598)	(73)特許権者	000004400
(22)出願日	平成29年9月13日(2017.9.13)		オルガノ株式会社
(65)公開番号	特開2019-52871(P2019-52871A)		東京都江東区新砂1丁目2番8号
(43)公開日	平成31年4月4日(2019.4.4)	(74)代理人	100123788
審査請求日	令和2年9月11日(2020.9.11)		弁理士 宮崎 昭夫
		(74)代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72)発明者	市原 史貴
			東京都江東区新砂1丁目2番8号 オル
			ガノ株式会社内
		(72)発明者	菅原 広
			東京都江東区新砂1丁目2番8号 オル
			ガノ株式会社内
		(72)発明者	近藤 司
			東京都江東区新砂1丁目2番8号 オル
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液中粒子の捕集装置及び捕集方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

被測定粒子を含む液体を液滴群とする液滴群生成工程と、
生成した前記液滴群、及び前記液滴群を乾燥して残った前記被測定粒子の少なくともいず
れかを捕集体に捕集する捕集工程と、
前記捕集体に捕集した前記液滴群、及び前記捕集体に捕集する前の前記液滴群の少なくと
もいずれかから前記液体を乾燥除去する乾燥工程と、
を有し、

前記液体が、含まれる粒径50nm以上の微粒子数が1個/ml未満の超純水であり、前
記被測定粒子は粒径が50nm未満の粒子であり、

前記捕集工程と前記乾燥工程とを並行してかつ連続的に行い、前記液滴群生成工程は、ク
リーン環境を提供するクリーンブース内において、液滴群生成手段から前記捕集体に向け
て液滴を放出して行われることを特徴とする、液中粒子の捕集方法。

【請求項2】

前記液体が、電子部品製造に使用される液体であることを特徴とする、請求項1に記載の
液中粒子の捕集方法。

【請求項3】

被測定粒子を含む液体を液滴群とする液滴群生成工程と、
生成した前記液滴群、及び前記液滴群を乾燥して残った前記被測定粒子の少なくともいず
れかを捕集体に捕集する捕集工程と、

前記捕集体に捕集した前記液滴群、及び前記捕集体に捕集する前の前記液滴群の少なくともいずれかから前記液体を乾燥除去する乾燥工程と、
前記捕集体の上の前記被測定粒子を検出する検出工程と、
を有し、

前記液体が、含まれる粒径50nm以上の微粒子数が1個/ml未満の超純水であり、前記被測定粒子は粒径が50nm未満の粒子であり、

前記捕集工程と前記乾燥工程とを並行してかつ連続的にを行い、前記液滴群生成工程は、クリーン環境を提供するクリーンブース内において、液滴群生成手段から前記捕集体に向けて液滴を放出して行われることを特徴とする、液中粒子の検出方法。

【請求項4】

10

前記粒子検出工程は、SEM、TEM、AFM、EDX、EELS、XPSの少なくともいずれかの方法で、前記被測定粒子を検出、観察、計測、及び分析の少なくともいずれかを行うことを特徴とする、請求項3に記載の液中粒子の検出方法。

【請求項5】

クリーン環境を提供するクリーンブースを有し、該クリーンブース内に粒子を含む液体を液滴群とする液滴群生成手段と、
前記液滴群生成手段で生成した前記液滴群及び生成した前記液滴群を乾燥させて残った前記粒子の少なくともいずれかを捕集する捕集手段と、
前記捕集手段に捕集された前記液滴群、及び前記捕集手段に捕集される前の前記液滴群の少なくともいずれかから前記液体を乾燥除去する乾燥手段と、
を有し、前記液滴群生成手段が前記捕集手段に向かって液滴を放出する手段であり、前記捕集手段の表面に存在するブランク粒子の数が 1.0×10^{-4} 個/mm²未満である、液中粒子の捕集装置。

20

【請求項6】

クリーン環境を提供するクリーンブースを有し、該クリーンブース内に粒子を含む液体を液滴群とする液滴群生成手段と、
前記液滴群生成手段の下方に設けられ、生成した前記液滴群、及び生成した前記液滴群を乾燥させて残った前記粒子の少なくともいずれかを捕集する捕集手段を着脱可能に固定する固定手段と、
前記固定手段に固定された前記捕集手段、及び前記捕集手段に捕集される前の前記液滴群の少なくともいずれかを加熱する加熱手段と、
を有し、前記液滴群生成手段が前記捕集手段に向かって液滴を放出する手段であり、前記捕集手段の表面に存在するブランク粒子の数が 1.0×10^{-4} 個/mm²未満である、液中粒子の捕集装置。

30

【請求項7】

前記液滴群生成手段が連続的に前記液滴群を生成させると並行して、請求項5に記載の前記乾燥手段、又は、請求項6に記載の前記加熱手段が前記捕集手段、及び前記捕集手段に捕集される前の前記液滴群の少なくともいずれかを連続的に乾燥又は加熱するように構成されている、請求項5又は6に記載の液中粒子の捕集装置。

【請求項8】

40

前記捕集手段は、金属製の板状部材である、請求項5から7のいずれか1項に記載の液中粒子の捕集装置。

【請求項9】

前記捕集手段の表面の少なくとも一部が粗化又は研磨されていることを特徴とする、請求項5から8のいずれか1項に記載の液中粒子の捕集装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液中粒子を捕集する装置及び捕集方法に関し、特に、超純水中の微小な粒子の捕集装置及び捕集方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの高集積化にともない、デバイスの線幅が微細化しており、半導体製造の分野で使用される（超）純水や薬液（IPA、PGMEA等の有機溶媒）については、ますます高純度化が要求されている。特に歩留りに直接影響するとされる微粒子に関しては、粒径と濃度の双方について厳しい管理が要求されている。

【0003】

液体中の微粒子の計測、分析方法として直接検鏡法（SEM法）が知られている（非特許文献1）。非特許文献1に記載された方法は、液体をろ過した膜面上に微粒子を捕捉し、走査型電子顕微鏡（SEM）で粒子形状を観察したり、個数を計測したりするものである。また、エネルギー分散型X線分析法（EDX）などの元素分析機器により、微粒子の元素組成を調べることができる。しかし、計測、分析対象となる微粒子の粒径が小さくなるほど、ろ過膜の孔径が小さくなり、ろ過膜の圧力損失が増大し、ろ過に要する時間が多くなる。そのため、液体のろ過を効率的に行うために、遠心ろ過装置が適用されることがある。例えば、超純水中の微粒子をろ過膜上に捕捉するための遠心ろ過装置が提案されている（特許文献1）。遠心ろ過装置を適用することで、遠心力により液体が加圧され、ろ過膜を通る液体の流量が増加するため、ろ過に要する時間が短縮される。

【0004】

さらに、被測定水を液滴群化して、液滴群を乾燥し粒子を含む気体とした後に、気体中の粒子を基板等に捕集し、捕集した粒子を測定する技術が知られている。ここで、「液滴群」とは、気体中に浮遊する微小な液体又は固体の粒子群をいい、エアロゾルとも呼ばれる。特許文献2に記載の発明では、粒径毎に分級された気体中の粒子を基板等に捕集し、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡（AFM：Atomic Force Microscope）等を用いて測定し、粒子の組成や構造を分析している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2012-115810号公報

特開2001-208673号公報

【非特許文献】

【0006】

【文献】日本工業規格JIS K 0554-1995「超純水中の微粒子測定方法」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

例えば超純水については、含まれる粒子が微小かつ低濃度という厳しい管理要求がある。そのため、SEM法における微粒子測定においては、使用するろ過膜上のブランク粒子、操作時における微粒子のコンタミ等を少なくすることが微粒子のろ過膜として好ましい。また、超純水のように微粒子がほとんど存在しない低濃度の被測定液の場合、ろ過膜上に効率良く微粒子を捕集する必要がある。さらに、ろ過膜上に捕捉された微粒子をSEMで観察する際、観察しやすいろ過膜を選定(材質・形状等)することが好ましい。具体的には、数百枚以上の画像を撮影する必要がある様な連続観察をする際に、焦点がブレないことが重要である。特に径が50nm未満の粒子を観察する場合、高倍率での撮影となるため自動連続観察の難易度が非常に高くなる。

【0008】

特許文献1に記載の発明では、遠心ろ過装置を用いることでろ過に要する時間は短縮されるが、依然として長時間のろ過を必要とする場合がある。また、遠心ろ過器の連続運転によって、構成する部材が接液部分から溶出するなどして、微粒子不純物となって液体に混入するリスクが上昇する。また、被測定液中に生菌が含まれている場合、生菌がろ過膜に付着し、ろ過膜上で増殖する可能性もある。そのため、分析精度に影響を与えてしまう可

10

20

30

40

50

能性があった。

【 0 0 0 9 】

特許文献 2 に記載の発明では、高真空雰囲気下で微粒子を捕集することができるため、外部環境からの不純物の混入を防ぐことが可能となる。しかし D M A (微分型静電式分級装置、Differential Mobility Analyzer) 等の分級装置による粒子損失の影響により、微粒子の捕集効率は低く、微粒子の低濃度分析を正確に行うことが困難である。また、付帯設備が多く、現場でのサンプリング・分析が複雑になりやすい。

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記の課題に鑑み、液体中の微粒子を検出、測定(計測、分析)するにあたり、液体中に存在する微粒子を短時間且つ高効率で捕集することができる捕集装置及び捕集方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明に係る液中粒子の捕集方法は、
被測定粒子を含む液体を液滴群とする液滴群生成工程と、
生成した前記液滴群、及び前記液滴群を乾燥して残った前記被測定粒子の少なくとももいずれかを捕集体に捕集する捕集工程と、
前記捕集体に捕集した前記液滴群、及び前記捕集体に捕集する前の前記液滴群の少なくとももいずれかから前記液体を乾燥除去する乾燥工程と、
を有し、
前記液体が、含まれる粒径 5 0 n m 以上の微粒子数が 1 個 / m l 未満の超純水であり、前記被測定粒子は粒径が 5 0 n m 未満の粒子であり、
前記捕集工程と前記乾燥工程とを並行してかつ連続的にを行い、前記液滴群生成工程は、クリーン環境を提供するクリーンブース内において、液滴群生成手段から前記捕集体に向けて液滴を放出して行われることを特徴とする、液中粒子の捕集方法である。

20

【 0 0 1 2 】

本発明に係る液中粒子の捕集装置は、
クリーン環境を提供するクリーンブースを有し、該クリーンブース内に
粒子を含む液体を液滴群とする液滴群生成手段と、
前記液滴群生成手段で生成した前記液滴群及び生成した前記液滴群を乾燥させて残った前記粒子の少なくとももいずれかを捕集する捕集手段と、
前記捕集手段に捕集された前記液滴群、及び前記捕集手段に捕集される前の前記液滴群の少なくとももいずれかから前記液体を乾燥除去する乾燥手段と、
を有し、前記液滴群生成手段が前記捕集手段に向かって液滴を放出する手段であり、前記捕集手段の表面に存在するブランク粒子の数が $1 . 0 \times 1 0 ^ { - 4 } \text{ 個 / m m } ^ { 2 }$ 未満である、液中粒子の捕集装置である。

30

【 0 0 1 3 】

本発明に係る液中粒子の捕集装置は、
クリーン環境を提供するクリーンブースを有し、該クリーンブース内に
粒子を含む液体を液滴群とする液滴群生成手段と、
前記液滴群生成手段の下方に設けられ、生成した前記液滴群、及び生成した前記液滴群を乾燥させて残った前記粒子の少なくとももいずれかを捕集する捕集手段を着脱可能に固定する固定手段と、
前記固定手段に固定された前記捕集手段、及び前記捕集手段に捕集される前の前記液滴群の少なくとももいずれかを加熱する加熱手段と、
を有し、前記液滴群生成手段が前記捕集手段に向かって液滴を放出する手段であり、前記捕集手段の表面に存在するブランク粒子の数が $1 . 0 \times 1 0 ^ { - 4 } \text{ 個 / m m } ^ { 2 }$ 未満である、液中粒子の捕集装置である。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

50

本発明によれば、液体中の微粒子を検出、測定(計測、分析)するにあたり、液体中に存在する微粒子を短時間且つ高効率で捕集することができる捕集装置及び捕集方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態における液中粒子捕集装置の構成模式図である。

【図2】本発明の一実施形態における液中粒子検出方法のフローチャート図である。

【図3】実施例における捕集体上に捕集されたPSL粒子のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

図1は、本発明の実施の形態に係る液中粒子の捕集装置1の構成模式図を示す。測定する液体(被測定液)の種類は限定されないが、本発明は超純水中の微粒子(被測定粒子)、特に粒径50nm未満の微粒子の測定にあたり、好適に適用できる。このため、この実施形態では、液体として超純水を例にとって説明する。

【0017】

本実施形態の液中粒子の捕集装置1は、液滴群生成装置(液滴群生成手段)20と、捕集体(捕集手段)40と、乾燥装置(乾燥手段、加熱手段)50と、を有している。液中粒子の捕集装置1は、全体を点線で示すクリーンブース5のようなクリーン環境内に配置しておくことが好ましい。なお、検出装置(粒子検出手段)60は別な測定室に配置されており、測定時には捕集体40を搬送して測定する。検出装置60もクリーン環境下5'に設置されていることが好ましい。

【0018】

被測定液である超純水は、例えば液中粒子の捕集装置1の系外にある超純水製造ライン(超純水供給元)10からサンプリングされて液滴群生成装置20へ供給される。液滴群生成装置20への超純水の供給は断続的でもよいが、液滴群生成装置20での液滴群の生成は連続的に行うことが好ましい。なお超純水の供給元は超純水製造ラインに限られない。また被測定液中に含まれる粒子の粒径は5nm以上、50nm未満であることが好ましいが、これに限定されず、50nm以上、100nm未満でもよい。また、100nm以上、1000nm未満でもよい。

【0019】

液滴群生成装置20は、粒子を含む超純水を粒子ごと霧化又は液滴群化(以下、合わせて「液滴群化」という。)する液滴群生成手段である。液滴群生成装置20は、生成した液滴群を所定の方向、例えば捕集体40に向けて放出することができる。捕集体40は液滴群生成装置20で生成した液滴群及び生成した液滴群を乾燥させて残った粒子の少なくともいずれかを捕集するように設置されている。液滴群生成装置20と捕集体40の配置は任意であるが、例えば本実施形態のように、捕集体40を液滴群生成装置20の下方に配置することができる。そして液滴群を重力に沿った下方に向けて放出することにより、液滴をできるだけ飛散させず狭い範囲で捕集することができる。液滴群生成装置20は、例えばアトマイザを使用することができる。具体的には、液体の加圧のみで液滴群を生成する一流体ノズルや、気体と液体を混合して液滴群を生成する加圧二流体ノズルなどが例として挙げられる。また超音波を用いた霧化装置を用いてもよい。

【0020】

液滴群生成装置はアトマイザに限定されず、例えばエレクトロスプレーを用いても良い。エレクトロスプレー法では、電圧と圧力がかけられた超純水を微細管内を通して放出する。そして微細管の放出端で、超純水を電界により誘引することで微細な液滴群を生成させるようになっている。液滴の直径は、あまり小さいと浮遊して捕集体に捕集されないおそれがあり、またあまり大きいと捕集時に飛沫が飛びやすく、乾燥もさせにくいいため、適度な粒子径となるように液滴群生成条件を調整する。

【0021】

液滴群生成装置20で生成された液滴群30は、捕集体40に捕集される。捕集体40は

10

20

30

40

50

、例えばＳＵＳ３１６からなる円板を用いることができる。捕集体４０は、固定部材（固定手段）４２で着脱可能に固定されている。着脱可能としたのは、図１に示すように捕集した被測定粒子を捕集体４０ごと搬送して検出装置６０にかけるためである。捕集体４０の材質はＳＵＳ３１６材に限られず、種々の金属製（ここでいう金属とは、シリコンも含まれる）の板状部材で形成することができる。またカーボン材料等の無機材料や、樹脂等の有機材料を用いた板状部材でもよい。シリコンウエハは、表面に存在する粒子数が非常に小さくなるように洗浄、管理することができるため、特に好ましい。

【００２２】

液滴群３０は捕集体４０に向けて放出され、その慣性力で捕集体４０の上に衝突、堆積し、捕集液滴３２となって捕集される。液滴群生成装置２０は、液滴群３０をできるだけ狭い範囲に向けて放出できることが好ましい。具体的には、捕集体４０において、５０ｍｍφの範囲内に液滴群３０を集中させて堆積させ、捕集することが好ましい。さらに、２５ｍｍφの範囲内に液滴群３０を集中させて堆積させ、捕集することがより好ましい。液滴をできるだけ収束させて生成、放出させる方法は公知のものを用いることができる。

10

【００２３】

また、捕集体４０として、超純水中に含まれる測定対象となる粒子の粒径よりも小さい孔径の細孔を有するろ過膜を用いてもよい。ろ過膜４０の材料は、有機材料膜、無機材料膜等、材質を問わず使用することができる。捕集体４０としてろ過膜を用いる場合の捕集方法は、上述のように液滴群３０をろ過膜４０に向けて放出し、慣性力によってろ過膜４０の上に堆積させることができる。

20

【００２４】

従来技術のように粒子を含む液体をろ過膜を介してろ過・捕集する場合は、捕集対象の粒子径が小さくなるにつれてろ過膜の開口径も小さくする必要がある。そのため、ろ過時の差圧が大きくなって時間あたりのろ過量、即ちろ過・捕集速度が減少する。それに対して、本実施形態のように液滴群を捕集体の上に堆積させて捕集する方法は、捕集する対象の粒子径が小さくなくても捕集速度は影響を受けないという利点がある。特に測定対象粒子径が５０ｎｍ未満である場合は、捕集体に液滴を堆積させて乾燥する本実施形態では、ろ過法と比べて捕集時間を短縮することができる。

【００２５】

捕集後に粒子の元素分析を行う場合、捕集体４０の材質は、測定する粒子の材質とは異なる材質を選択することが好ましい。例えば、測定対象である粒子が鉄分を含む組成の場合は、捕集体は鉄を含まない材質のものを用いることが好ましい。また測定する粒子が有機物を含む場合は、金属や無機物からなる捕集体を用いることが好ましい。なお粒子の組成は分析せずに、粒子の数、形状、粒径等のみを観察、計測する場合は、捕集体４０の材質の制限はない。

30

【００２６】

捕集体の形状は限定されないが、捕集された粒子の数、形状や粒径等をＳＥＭ等で自動連続観察、計測する場合は、少なくとも捕集面は平面状であることが好ましい。粒子を連続検出する際のＳＥＭの焦点調整が容易となるからである。そのような制約がなければ捕集面の形状は平面でなくてもよい。捕集体全体の形状は任意のものが使用できる。

40

【００２７】

被測定液が超純水の場合、測定対象の粒子数が極めて少ないことから、捕集体はブランク粒子の数が少ないものを使用することが好ましい。ブランク粒子とは、測定する粒子を捕集する前から捕集体上に存在する粒子である。ブランク粒子の数が多い場合、ブランク粒子と測定対象の粒子の有意差を得るために、サンプリング液量、即ちサンプリング時間が長くなる。

【００２８】

本実施形態で使用する捕集体は金属製であり、捕集体表面上に存在するブランク粒子の数が 1.0×10^4 個／ mm^2 未満に洗浄・管理したものを使用することができる。これにより、少ないサンプリング液量、即ち短いサンプリング時間で必要な試料を得ることがで

50

きる。この数値は捕集体に捕集した超純水中の粒子の数をSEM観察によって計数する場合に、できるだけ少ないサンプリング液量で統計的に有意な計数結果を得るために必要な数値である。具体的には、有意な計数結果を得るために検出すべき粒子の個数Nを用いて下記の式(1)で計算されるサンプリング液量Vが、ある量未満になるようにするための限界値である。下記式のパラメータは、Nは検出すべき粒子の個数、Aは捕集体の面積、nは観察視野の数(画像数)、aは1視野の面積、Cは液体中の粒子濃度である。

【0029】

【数1】

$$V = \frac{N \times A}{n \times a} \times \frac{1}{C} \quad \dots (1)$$

10

【0030】

捕集体上に存在するブランク粒子の数が 1.0×10^4 個/mm²以上である場合、必要なサンプリング液量Vがより多くなり、より時間がかかることになる。なお、上記の数値の算出にあたっては、JIS K 0554-1995に規定された方法を参考にしている。

【0031】

図1に戻り、捕集体40の表面に捕集された捕集液滴32は、捕集体40に捕集された後に乾燥装置50により乾燥される。乾燥工程により、液滴から水分(液体成分)だけが蒸発除去されて被測定粒子が捕集体40に残る。乾燥装置50は、図1に示すように捕集体40の下面に接して配置され、捕集体40に捕集された捕集液滴32を捕集体40ごと加温するヒーターを使用することができる。また、ヒーターを金属製の捕集体40の内部に組み込んで一体化してもよい(図示せず)。

20

【0032】

その他、乾燥装置50は捕集体40に捕集された捕集液滴32を乾燥させることができればどのような乾燥装置又は加熱装置を用いても良い。乾燥装置50は、捕集装置40の下面(底面)に接して配置されていない場合でも良い。例えば乾燥用の気体を捕集体40に吹き付ける温風送風機を用いても良い。

【0033】

また、赤外線照射器又はマイクロ波照射器を用いて、捕集体に焦点を合わせて赤外線又はマイクロ波を照射して液滴群を直接又は間接的に加熱し、水分を蒸発除去してもよい。また、複数の乾燥装置を組み合わせて用いてもよい。ヒーター、赤外線照射器、又はマイクロ波照射器を用いる場合は、液滴群の捕集と捕集した液滴の乾燥を別々に行ってもよいし、両者を並行して行ってもよい。

30

【0034】

蒸発させた水分は、例えばクリーンブース5から排気して除去することができる。あるいは、クリーンブース5内部に除湿器を設けて水分を除去してもよい。

【0035】

乾燥装置50による水分の乾燥除去は、ある量だけ液滴群30を捕集したのちに、液滴群生成装置20の動作を停止して、溜まった捕集液滴32をまとめて乾燥してもよい。しかし、液滴群生成装置20を連続的に動作させて捕集体40の表面に液滴群30を連続的に捕集しつつ、同時に乾燥装置50を連続的に動作させて捕集した捕集液滴32を乾燥させるように構成されていることが好ましい。つまり、液滴群を連続的に生成させつつ、生成した液滴群の捕集と捕集した液滴群の乾燥とを同時に(並行して)、かつ連続的に行うように構成することが、大量の超純水を効率的に処理することができるため好ましい。

40

【0036】

上記の実施形態に代えて、生成した液滴群30を、捕集体40に捕集する前に乾燥させてもよい。例えば、クリーンブース5内部を加熱器で高温に保持しておき、放出された液滴群30を乾燥させてもよい。また、液滴群30に赤外線やマイクロ波を照射して加熱乾燥させてもよい。このような構成により、液滴群30が捕集体40までの空間を移動してい

50

るうちに水分が除去され、残った被測定粒子が捕集体 40 に捕集される。

【0037】

捕集した液滴中の水分を除去することにより、又は液滴を乾燥させて粒子を捕集することにより、処理水中の被測定粒子が捕集体 40 に捕集される。その後、捕集体 40 上の被測定粒子の検出、観察、計測、又は分析を、検出装置 60 を用いて行う。以下、粒子を検出、観察、計測、又は分析することをまとめて「検出」という。「検出装置」、「検出方法」という場合も同様である。検出装置 60 として、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、エネルギー分散型 X 線分析法 (EDX)、電子エネルギー損失分光法 (EELS)、X 線光電分光法 (XPS) の少なくとも一つの装置を選択することができる。

10

【0038】

粒子の個数、粒径、形状を検出する場合は、SEM、TEM、AFM を用いることができる。粒子の元素組成や元素量を検出する場合は EDX、EELS、XPS を用いることができる。EDX は、測定対象に電子線を照射し、発生する特性 X 線を分光して元素分析や組成分析を行う方法である。EELS は、測定対象に電子線を照射して原子との相互作用により失うエネルギーを測定し、構成元素や電子構造を分析する方法である。XPS は、測定対象に X 線を照射し、放出される光電子のエネルギーを分析して元素の定量・定性分析等を行う方法である。

【0039】

検出は、例えば SEM により粒子の個数を計測する場合は、捕集体 40 に捕集された粒子をスパッタ蒸着して観察、計数することができる。

20

【0040】

具体的には、捕集体上に捕集された粒子数から、被測定液である超純水中の単位体積あたりの粒子数を算出する際には、捕集体 40 に捕集された粒子を SEM により連続観察して個数を計数する。連続観察とは、捕集体 40 上の粒子捕集領域 (捕集体の全面積ではない) の面積に対して所定の割合 (面積測定率) となる面積に相当する枚数の SEM 画像を連続的に自動観察することである。面積測定率を捕集体 40 上の粒子捕集領域の面積に掛けると、観察すべき面積 (上記の (1) 式における $n \times a$) が得られる。面積測定率は例えば 0.1% であるが、液体中の粒子の濃度等により変更することができる。

【0041】

SEM 画像の観察は、画像解析ソフトを用いて自動的に行ってよく、あるいは目視で行ってもよい。例えば、数百枚以上の SEM 画像を自動的にかつ連続的に取得し、取得した画像中の粒子の確認を目視で行う。最後に確認した粒子の数を自動で計数するという手順で行うことができる。

30

【0042】

超純水中に存在する粒子数は低濃度であるため、SEM 画像観察によって粒子数を計数する場合は 1 つの捕集体あたり一般に数百～数千枚の画像観察が必要となる。これを自動で行うためには、連続観察しやすい捕集体を用いることが好ましい。本実施形態では、捕集体表面 (捕集面) の少なくとも一部、好ましくは全体が $100 \mu\text{m}$ 以下の凹凸差 (高低差) を有する粗化 (表面加工) 又は研磨 (表面加工) された捕集体を使用する。これは、多数の SEM 画像を連続観察する際に凹凸差を有していた方が自動的に取得した画像の焦点がブレにくく、画像を目視観察するときに粒子を確認しやすいためである。凹凸差は、検出対象の粒子径にもよるが、対象の粒子径が 50 nm 未満の場合は、粒子を発見しやすくするために凹凸差が 100 nm 以下であることが好ましい。また、焦点ブレを防ぐために、凹凸差は 1 nm 以上であることが好ましい。このような凹凸差を設ける方法は任意であり、例えば陽極酸化法、ドライエッチング法、化学エッチング法などを用いることができる。

40

【0043】

捕集体にろ過膜を使用する場合、ろ過膜の穴は貫通しているため、膜厚分 (一般に数 μm ～数十 μm) の凹凸差を有することになるため、ろ過膜表面付近のみ (ろ過膜の厚み方向

50

の一部に)少孔径の穴があればよい(孔径<粒子径)。一方で、貫通孔を有しない捕集体を用いる場合、凹部、凸部の径、ピッチ幅は、粒径幅よりも大きくなっても良い。但し、凹凸差については凹部に入込んだ粒子が観察/検出(測定)出来るように小さくする必要がある。

【0044】

捕集体がシリコンウエハのような場合は、表面が平滑なため上記のように粗化(表面加工が)したものを用いる。また、SUS材などの表面に大きな凹凸がある場合、研磨等の表面加工を行う。一方で、ろ過膜など捕集体として適度な凹凸がある場合には、改めて粗化(表面加工)する必要は無い。

【0045】

以上の粒子検出方法の一例を整理して図2を参照して説明する。まず、被測定粒子を含む液体を霧化あるいは液滴群化する(図2のステップS10)。前述のように、霧化あるいは液滴群化する方法は任意である。次に、生成した液滴群を捕集体(捕集手段)に捕集する(ステップS20)。前述のように、捕集体の性状や捕集する方法は任意である。次に、捕集体に捕集した液滴群から液体成分だけを乾燥除去する(ステップS30)。前述のように、液体だけを乾燥除去する方法は任意である。次に、捕集体に残った被測定粒子を検出する(ステップS40)。なお、検出するとは粒子を検出、観察、計測、又は分析することである。また、前述したように、液滴群の生成工程を連続的に行いつつ、液滴群の捕集工程と捕集した液滴群の乾燥工程とを同時に(並行して)、かつ連続的に行うことが好ましい。また、液滴群を捕集体に捕集する前に液体成分を乾燥除去させてもよい。

【0046】

以上のように、液滴群生成装置20を用いて生成させた液滴群30又は粒子を、直接捕集体40上に捕集させるため、粒子径の小さな微粒子を含む液体でも短時間で処理することができる。また、捕集体の清浄度を高く管理することにより、有意な結果を得るためのサンプリング液量を小さくすることができる。そのためより短時間で精度よく検出結果を得ることができる。さらに、例えば超純水中に存在する粒子数(濃度)を定量する際に必要となるSEMでの連続観察において、捕集体表面上に適度な凹凸差を有する表面加工(粗化又は研磨)した捕集体を用いることで、鮮明かつ焦点ブレの少ない画像を得ることができる。以上のように、本発明では、例えばSEMを用いた液中粒子、特に、超純水中に低濃度で存在する微小粒子(粒径50nm未満)を短時間且つ高効率で検出することが可能となる。

【0047】

また、従来技術のろ過膜の透過速度が本実施形態の液滴捕集速度と同じである場合、必要となるサンプリング日数(サンプル量)は、清浄度の高い捕集体(シリコンウエハ等)を使用できる本実施形態の方が従来技術よりも少なくすむ。また、従来技術のろ過膜と本実施形態の捕集体の清浄度が同じである場合でも、50nm未満の微粒子を測定対象とする場合、本実施形態の処理速度は膜差圧の影響を受けないため、従来技術より早くなる。

【実施例】

【0048】

以下に本発明の実施例を説明する。この実施例で用いた粒子捕集装置の構成は図1に示す構成と同じである。

【0049】

(実施例1)

被測定液として、粒径が50nm以上の微粒子数が1個/ml未満である超純水に、被測定粒子の標準物質として、粒径が30nmであるThermo社製ポリスチレンラテックス(PSL)粒子を濃度が 2.50×10^5 (個/ml)となるように調製した。具体的には、まず 6.4×10^{14} 個/mlのPSL粒子濃度を有する原液39 μ lを1000mlに希釈し、 2.50×10^{10} 個/mlの粒子濃度の溶液を作製した。この溶液1mlを100mlに希釈して 2.50×10^8 個/mlの粒子濃度の溶液とした。この溶液1mlを超純水1000mlに加えて、 2.50×10^5 個/mlの粒子濃度の溶液とし

た。標準物質を添加したのはサンプリング時間を短縮するためである。この超純水を、クリーンブース内に配置した一流体ノズルを用いて100 ($\mu\text{l}/\text{分}$) の速度で3時間連続噴霧して液滴群を生成させた。超純水の処理量は18 (ml) であった。一流体ノズルは、液滴群が同じクリーンブース内の直下に配置した孔径10 nmのメンブレンフィルタ (PC: ポリカーボネート、直径25 mm) に向かって放出されるように配置されている。

【0050】

連続的に生成させた液滴群を、このメンブレンフィルタの表面に連続的に捕集した。液滴を捕集しつつ、メンブレンフィルタに密着させたヒーターでメンブレンフィルタを加熱し、液滴中の水分のみを蒸発乾燥させた。3時間噴霧乾燥処理した後、メンブレンフィルタ上に残ったPSL粒子を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。図3に観察されたSEM画像の一例を示す。

10

【0051】

図3より、一流体ノズルにより噴霧された超純水中の30 nmのPSL粒子が捕集体に捕集されていることがわかる。SEM画像から捕集されたPSL粒子の数を計数し、超純水中に含まれるPSL粒子の数を計算し、濃度を求めることができる。本法を用いて超純水中の30 nm微粒子を捕集し計測することができることがわかった。

【符号の説明】

【0052】

1 液中粒子捕集装置

5、5' クリーンブース

20

10 超純水製造ライン (超純水供給元)

20 液滴群生成装置 (液滴群生成手段)

30 液滴群

32 捕集液滴

40 捕集体 (捕集手段)

42 固定部材 (固定手段)

50 乾燥装置 (乾燥手段、加熱手段)

60 検出装置 (粒子検出手段)

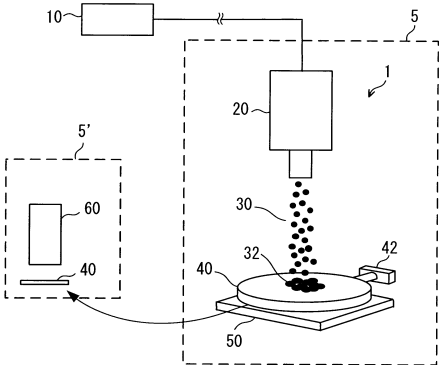
30

40

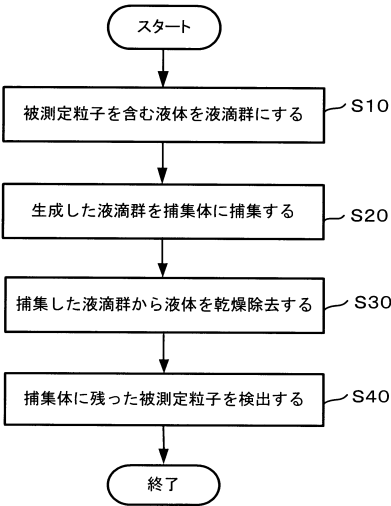
50

【図面】

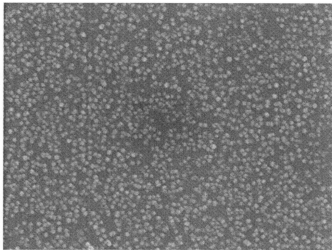
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

ガノ株式会社内

審査官 北条 弥作子

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 1 3 0 0 0 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 0 4 6 0 0 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 1 3 4 3 0 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 4 1 0 8 3 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 5 5 1 1 1 (J P , A)
実開平 0 6 - 0 1 2 9 4 1 (J P , U)
特開昭 6 2 - 2 2 2 1 4 5 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
G 0 1 N 1 / 0 0 - 1 / 4 4