

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6477487号  
(P6477487)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int.Cl. F I  
**GO 1 N 15/06 (2006.01)** GO 1 N 15/06 E  
**GO 1 N 15/14 (2006.01)** GO 1 N 15/14 G

請求項の数 7 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-545260 (P2015-545260)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成26年10月29日(2014.10.29)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2014/078736</p> <p>(87) 国際公開番号 W02015/064628</p> <p>(87) 国際公開日 平成27年5月7日(2015.5.7)</p> <p>審査請求日 平成29年10月23日(2017.10.23)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2013-226926 (P2013-226926)</p> <p>(32) 優先日 平成25年10月31日(2013.10.31)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000001063 栗田工業株式会社 東京都中野区中野四丁目10番1号</p> <p>(74) 代理人 100086911 弁理士 重野 剛</p> <p>(72) 発明者 田中 洋一 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内</p> <p>審査官 多田 達也</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超純水中の微粒子数の測定方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

超純水中の微粒子数を測定する方法であって、

2以上の微粒子数の測定手段にそれぞれ別々に超純水を流通させ、単位時間又は単位体積当りの微粒子数をそれぞれ測定する工程と、

それぞれの測定値の最も低い値を超純水中の微粒子数として採用する工程とを有する微粒子数の測定方法。

【請求項2】

請求項1において、前記微粒子数の測定手段はレーザー光の光散乱方式の微粒子数の測定装置であることを特徴とする微粒子数の測定方法。

【請求項3】

請求項1又は2において、前記単位時間は5～600秒の間から選定された時間であることを特徴とする微粒子数の測定方法。

【請求項4】

超純水中の微粒子数を測定する2以上の測定手段と、

各測定手段にそれぞれ超純水を流通させる超純水流通手段と、

各測定手段で検出される単位時間又は単位体積当りの微粒子数を比較し、最も低い値を出力する比較手段と

を備えてなる超純水中の微粒子数の測定装置。

【請求項5】

請求項 4 において、前記微粒子数の測定手段はレーザー光の光散乱方式の微粒子数の測定装置であることを特徴とする微粒子数の測定装置。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 において、前記単位時間は 5 ~ 6 0 0 秒の間から選定された時間であることを特徴とする微粒子数の測定装置。

【請求項 7】

請求項 4 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の微粒子数の測定装置を水質監視手段として備えた超純水製造設備。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、超純水中の微粒子数を測定するための方法及び装置に係り、特にノイズによる誤差を小さくするようにした微粒子数の測定方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

超純水中の微粒子数をオンラインで測定（カウント）する装置として、レーザー散乱を応用した微粒子計（パーティクルカウンター）が利用されている（特許文献 1）。

【0003】

レーザー散乱を応用した微粒子計は、振動、宇宙線、自己ノイズ等による影響でフォトディテクターが誤検値を起こしやすい事が知られている。レーザー散乱を応用した微粒子計は、セルの汚れによるノイズ等により、実際に微粒子を検出しているか、ノイズにより誤検知を起こしているかの区別をつける必要がある。レーザー散乱を応用した微粒子計によって、トレンド管理をする場合、微粒子の急な上昇やハンチングが微粒子計のノイズによる影響か否かを判別する必要がある。

20

【0004】

特許文献 2 には、空気中の粒子を光ビームを横断させ、2 個のフォトダイオードで散乱光を検出し、いずれのフォトダイオードも粒子を検出するときには粒子を検出したものとし、一方のフォトダイオードのみが粒子を検出するときには、ノイズと扱う方法が記載されている。図 4 はこの特許文献 2 の方法の説明図である。空気は流入ノズル 4 1 から吐出され、光ビームを通過して排出ノズル 4 2 に吸引されて排出される。この空気中の粒子によって散乱された散乱光は、集光レンズ 5 0 を介して第 1 フォトダイオード 5 1 又は第 2 フォトダイオード 5 2 に集光され、検出される。

30

【0005】

時刻  $t$  にあっては、粒子は光ビーム内のうち流入側ノズル近くに位置しており、このときの散乱光は第 1 フォトダイオード 5 1 に集光される。時刻が  $t$  だけ進行し、時刻  $t + t$  となったときには、粒子は光ビーム内の排出ノズル 4 2 側にまで進行しており、このときの散乱光は第 2 フォトダイオード 5 2 に集光される。

【0006】

第 1 フォトダイオード 5 1 が時刻  $t$  を含む所定の時間帯に粒子を検出し、第 2 フォトダイオード 5 2 が時刻  $t + t$  を含む所定の時間帯に粒子を検出するときには、粒子を検出したものとする。フォトダイオード 5 1 , 5 2 の一方のみが粒子を検出するときには、ノイズによるものと扱う。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2 0 0 8 - 2 4 1 5 8 4

【特許文献 2】特開平 5 - 1 4 9 8 6 6

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

上記特許文献2の方法は、空気中の粒子を検出する場合のものであり、これを超純水中の微粒子検出に適用しても精度よく微粒子を検出することはできない。即ち、空気中及び水中の微粒子はいずれもブラウン運動を行うが、水中にあっては空気中に比べて微粒子のブラウン運動速度が格段に大きく、図4の時刻 $t$ において光ビーム内に存在した微粒子であっても、時刻 $t + t$ に必ずしも排出ノズル42側に進行するとは限らない。そのため、実際には超純水中に微粒子が存在するにもかかわらず、第1のフォトダイオード51のみが微粒子を検出し、第2のフォトダイオード52は微粒子を検出しないこともあり、微粒子検出誤差が大きくなる。

【0009】

本発明は、かかる問題点を解決し、超純水中の微粒子数を精度よく検出することができる超純水中の微粒子数の測定方法及び装置並びにこの測定装置を備えた超純水製造装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の超純水中の微粒子数の測定方法は、2以上の微粒子数の測定手段にそれぞれ別々に超純水を流通させ、単位時間又は単位体積当りの微粒子数をそれぞれ測定する工程と、それぞれの測定値の最も低い値を超純水中の微粒子数として採用する工程とを有する。

【0011】

微粒子数の測定手段としては、レーザー光の光散乱方式の微粒子数の測定装置が好ましい。

【0012】

本発明の超純水中の微粒子数の測定装置は、超純水中の微粒子数を測定する2以上の測定手段と、各測定手段にそれぞれ超純水を流通させる超純水流通手段と、各測定手段で検出される単位時間又は単位体積当りの微粒子数を比較し、最も低い値を出力する比較手段とを備える。

【0013】

本発明の別態様の超純水中の微粒子数の測定装置は、2以上の微粒子数の測定手段と、各測定手段にそれぞれ別々に超純水を流通させる超純水流通手段とを備える。

【0014】

本発明の超純水製造設備は、かかる微粒子数測定装置を水質監視手段として備える。

【発明の効果】

【0015】

本発明の超純水中の微粒子数の測定方法及び装置によると、超純水を複数の微粒子数の測定手段に通水して微粒子数を測定し、単位時間又は単位体積当りの微粒子数が最も小さいものを当該超純水の微粒子数として採用するので、ノイズの影響が全く又は殆どない微粒子数データを得ることができる。従って、超純水製造設備の水質を精度よく管理することができ、精度よく水質のトレンドを管理することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例の結果を示すチャートである。

【図2】超純水製造システムのフロー図である。

【図3】実施の形態に係る微粒子測定装置のブロック図である。

【図4】従来例の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、実施の形態について説明する。

【0018】

本発明は、超純水中の微粒子数（単位体積中の微粒子の数又は単位時間当りにカウントされる微粒子の数）を測定する方法及び装置に関する。本発明では、微粒子は、好ましくはレーザー光散乱方式の微粒子計によって測定した粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下でかつ微粒子計

10

20

30

40

50

の検出下限値以上のものである。

【0019】

本発明では、超純水とは、導電率18.2M以上の水である。本発明は微粒子数5000個/L以下の超純水の微粒子数測定に好適である。

【0020】

図2は超純水製造装置の一例を示すフロー図である。図示の通り、超純水は、前処理装置1、一次純水製造装置2、超純水製造装置(サブシステム)3から構成される超純水製造設備で原水(工業用水、市水、井水等)を処理することにより製造される。

【0021】

凝集、加圧浮上(沈殿)、濾過(膜濾過)装置などよりなる前処理装置1は、原水中の懸濁物質やコロイド物質の除去を行う。また、この過程では高分子系有機物、疎水性有機物などの除去も可能である。

【0022】

逆浸透膜分離装置、脱気装置及びイオン交換装置(混床式又は4床5塔式など)を備える一次純水系製造装置2では、原水中のイオンや有機成分の除去を行う。なお、逆浸透膜分離装置では、塩類を除去すると共に、イオン性、コロイド性のTOCを除去する。イオン交換装置では、塩類を除去すると共にイオン交換樹脂によって吸着又はイオン交換されるTOC成分の除去を行う。脱気装置では無機系炭素(IC)、溶存酸素の除去を行う。

【0023】

一次純水製造装置2からの一次純水は、超純水製造装置3において、タンク11からポンプ12により熱交換器13に通水され、次いで紫外線(UV)照射装置(図2では低圧UV酸化装置)14、イオン交換装置15及び限外濾過(UF)膜分離装置16で処理されて、超純水が製造される。低圧UV酸化装置14では、UVランプより出される185nmのUVによりTOCを有機酸、さらにはCO<sub>2</sub>まで分解する。分解により生成した有機物及びCO<sub>2</sub>は後段のイオン交換装置15で除去される。UF膜分離装置16では、微粒子が除去され、イオン交換樹脂の流出粒子も除去される。

【0024】

このようにして得られた超純水は、配管17よりユースポイント4に送給され、余剰の超純水が配管18よりタンク11に戻される。

【0025】

ユースポイント4は超純水の使用場所を示し、対象物(例えば半導体)を洗浄するための洗浄装置の他、適宜配管やノズル類等を含んでもよい。なお、ユースポイント4で使用された超純水は、適宜排水として回収される。

【0026】

このUF膜分離装置16からの超純水の一部を、配管17から分岐した配管20と、該配管20からさらに分岐した配管21, 22を介して第1微粒子計31及び微粒子計32にそれぞれ別々に供給し、微粒子数を測定する。以下、第1の微粒子計31を微粒子計Aといい、第2の微粒子計32を微粒子計Bという。

【0027】

図示は省略するが、微粒子計A, Bの下流側にはそれぞれ流量計が設けられている。配管20, 21, 22の内面はフッ素樹脂ライニングされている。

【0028】

本態様においては、微粒子計A, Bは同一機種を用いる必要がある。微粒子計A, Bは、レーザー光の光散乱方式のものが好ましい。レーザー光としては、波長が532~808nmの範囲から選ばれたものが好ましい。微粒子計としては、アメリカ合衆国5475 Airport Blvd Boulder, CO 80301所在のParticle Measuring Systems社製のUltra DI20(UDI-20)、Ultra DI50(UDI-50)などを用いることができるが、これに限定されない。

【0029】

10

20

30

40

50

微粒子計 A , B は、レーザー光の光束を横断するように試料水を流し、微粒子による散乱光をフォトダイオードで検出して微粒子を検出するよう構成されている。微粒子計の検出回路は、1個の微粒子を検出する度に1パルスの信号を発生させる。微粒子計は、この実施の形態では、単位時間当りのパルス数を出力しているが、単位時間当りのパルス数を単位時間当りの流量で除算して超純水単位体積(例えば1L)当りの微粒子数を演算して出力してもよい。この単位時間としては、5~600秒の間から選定された時間であることが好ましく、後述の実施例では60秒(1分)が採用されている。

#### 【0030】

これらの微粒子計 A , B の検出した微粒子数データ信号を図3の通り比較回路にそれぞれ入力し、単位時間当りの微粒子数が少ない方を微粒子数として出力し、超純水製造設備の水質管理データとする。

10

#### 【0031】

このように、2台の微粒子計 A , B の検出微粒子数のうち小さい方を微粒子数とすることにより、ノイズの影響のない微粒子数データを得ることができ、超純水製造装置のトレンド管理を精度良く行うことができる。

#### 【0032】

図2では、2台の微粒子計 A , B を設けているが、3台以上の微粒子計を設け、3台以上の微粒子計の検出微粒子数のうち最小の微粒子数を微粒子比較回路から出力させるようにしてもよい。また、図2では微粒子計 A , B それぞれに接続されている配管 21 , 22 は、配管 17 より分岐した配管 20 に接続されているが、配管 21 , 22 は配管 17 に直接接続してもよい。

20

#### 【0033】

本発明の一態様に係る超純水中の微粒子数の測定装置は、2以上の微粒子数の測定手段と、各測定手段にそれぞれ別々に超純水を流通させる超純水流通手段とを備える。

#### 【0034】

この測定装置として、同一(同じ機種)の粒径範囲の粒子測定装置を用いた場合には、それぞれの測定結果を比較することで、当該測定装置の異常・故障の判定を行う。例えば、1台の測定装置が多くの微粒子をカウントするのに、他の1台はカウントしない場合には、どちらかが異常と判断できる。この場合には、別途、顕鏡法などの信頼性の高い方法で超純水中の微粒子数を測定することで、どの測定装置に異常・故障があるかを判断し、異常・故障のある測定装置を取り換えることが可能となる。

30

#### 【0035】

異なる粒径範囲(測定レンジ)の粒子測定装置(例えば、Particle Measuring Systemsのパーティクルカウンター UDI-50及びUDI-20を用いた場合には、それぞれの粒径範囲に存在する微粒子の数がわかるため、微粒子の増加が認められた場合には、これらの情報を利用・解析することで、原因の探求、解決策の立案に用いることが可能となる。

#### 【実施例】

#### 【0036】

図2に示す超純水製造設備において、超純水を $15\text{ m}^3/\text{hr}$ にて製造した。UF膜分離装置16からの超純水の一部を配管20, 21, 22を介して各微粒子計A, Bにそれぞれ流し、微粒子数を測定した。微粒子計A, Bは、波長808nmのレーザー光の散乱方式のものであり、国内メーカーの同一機種(測定下限粒径 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ )のものである。

40

#### 【0037】

微粒子計 A , B の微粒子検出パルスのタイムチャートを図1に示す。なお、微粒子計 A の107分以降のパルス数は微粒子計 B に比べてかなり多く、図1の微粒子計 A の107分以降のデータは模式的となっている。微粒子計 A , B の100~139分間の1分毎の検出微粒子数を表1に示す。

#### 【0038】

50

【表 1】

微粒子計A、Bの検出微粒子数(個)

時刻 (min)	100	101	102	103	104	105	106	107	108
	101	102	103	104	105	106	107	108	109
微粒子計A	0	0	0	0	0	0	0	2	2
微粒子計B	0	0	0	0	0	0	0	1	0

時刻 (min)	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	111	112	113	114	115	116	117	118	119
微粒子計A	2	0	1	0	2	1	2	4	0
微粒子計B	0	0	1	0	0	0	0	0	0

時刻 (min)	120	121	122	123	124	125	126	127	128
	121	122	123	124	125	126	127	128	129
微粒子計A	0	2	1	2	0	0	1	0	1
微粒子計B	0	0	0	0	0	0	0	0	0

時刻 (min)	130	131	132	133	134	135	136	137	138
	131	132	133	134	135	136	137	138	139
微粒子計A	1	4	1	0	2	1	2	0	2
微粒子計B	0	0	0	0	0	0	1	0	0

## 【0039】

表1及び図1に示す通り、0～107分の間は1分当りの微粒子検出パルスは微粒子計A、Bいずれも0又は1個であり、比較回路は1個/min(A、Bいずれも1個/minを出力する場合)又は0個/min(その他の場合)を微粒子数データとして出力する。107～250分の間は、しばしば、微粒子計Aの検出微粒子数が微粒子計Bよりも著しく多くなっている。これはノイズによるものと考えられる。この間、比較回路は、微粒子計Bの検出微粒子数を微粒子数データとして出力する。

## 【0040】

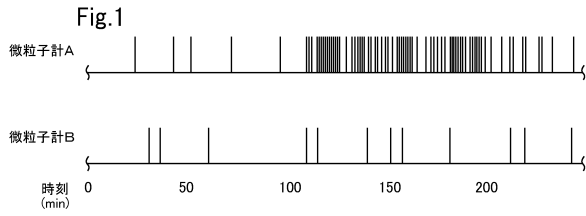
これにより、ノイズの影響を排除して、超純水の水質を正しく管理することができた。微粒子数は、平均すると1個/20minであり、1分当りでは0.05個/minであった。微粒子計A、Bの通過水量は0.00375L/min(3.75ml/min)であるため、超純水1L当りの微粒子数は13個/Lであった。

## 【0041】

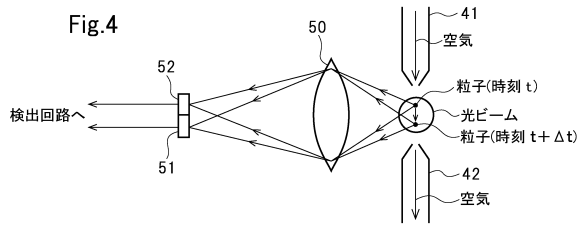
本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2013年10月31日付で出願された日本特許出願2013-226926に基づいており、その全体が引用により援用される。

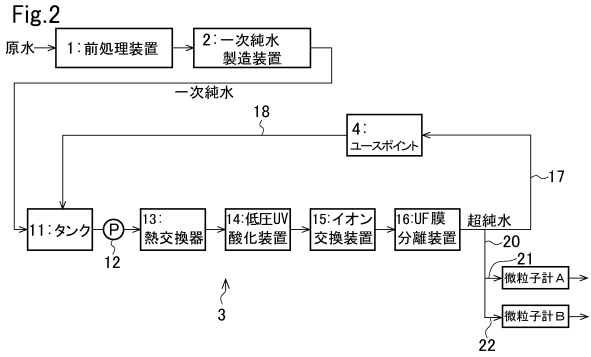
【 図 1 】



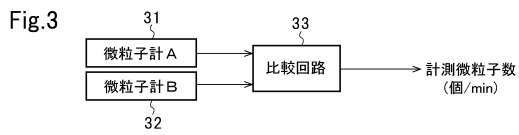
【 図 4 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-104150(JP,A)  
特開平06-011433(JP,A)  
特開平07-043300(JP,A)  
特開昭64-015634(JP,A)  
特開2008-241584(JP,A)  
特開2003-161688(JP,A)  
特開2012-154634(JP,A)  
特開2012-213700(JP,A)  
国際公開第09/074943(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N15/00-15/14