

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2011-106903

(P2011-106903A)

(43) 公開日 平成23年6月2日(2011.6.2)

(51) Int.Cl.

**GO 1 N 23/223 (2006.01)**

F 1

GO 1 N 23/223

テーマコード (参考)

26001

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-260710 (P2009-260710)

(22) 出願日 平成21年11月16日 (2009.11.16)

(71) 出願人 000250339

株式会社リガク

東京都昭島市松原町3丁目9番12号

(74) 代理人 100087941

弁理士 杉本 修司

(74) 代理人 100086793

弁理士 野田 雅士

(74) 代理人 100112829

弁理士 堤 健郎

(72) 發明者 山上 基行

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

Fターム(参考) 2G001 AA01 BA04 CA01 GA01 HA13

KA01 LA11 QA01 RA02

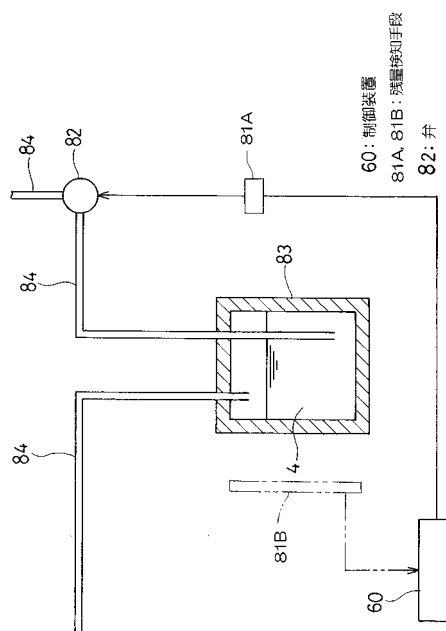
(54) 【発明の名称】 蛍光X線分析用試料前処理装置およびそれを備えた蛍光X線分析システム

(57) 【要約】

【課題】基板表面などに存在する被測定物を反応性ガスにより溶解後、その基板に溶液を滴下して保持具で保持しながら基板表面で移動させ、被測定物を回収後乾燥させて基板表面に保持する試料前処理装置などにおいて、溶液の残量の影響を受けずに、所望の一定の滴下量が得られ、被測定物の回収が正しく行われるものを提供する。

【解決手段】溶液 4 の残量、弁 8 2 の開放時間および溶液 4 の滴下量の相関関係をあらかじめ記憶するとともに、溶液 4 の残量を検知し、その検知した溶液 4 の残量と相関関係とに基づいて、溶液 4 を滴下するための弁 8 2 の開放時間を決定する。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板表面に存在する被測定物または基板表面に形成された膜の表面もしくは膜中に存在する被測定物を分解室内で反応性ガスにより溶解後乾燥させて基板表面に保持する気相分解装置と、

表面に被測定物が存在する基板に溶液を滴下して保持具で保持しながら基板表面で移動させ、被測定物を回収後乾燥させて基板表面に保持する試料回収装置とを備えた蛍光 X 線分析用試料前処理装置であって、

前記溶液を収納した容器内における溶液の残量を検知する残量検知手段と、

前記容器内において所定の圧力で加圧された前記溶液の流路を開閉する弁と、

前記溶液の残量、前記弁の開放時間および溶液の滴下量の相関関係をあらかじめ記憶し、その記憶した相関関係および前記残量検知手段により検知された溶液の残量に基づいて、前記溶液を滴下するための前記弁の開放時間を決定する制御装置とを備えた蛍光 X 線分析用試料前処理装置。

10

**【請求項 2】**

請求項 1 の蛍光 X 線分析用試料前処理装置と、

前記気相分解装置または試料回収装置により基板表面に保持された被測定物に 1 次 X 線を照射して発生する蛍光 X 線の強度を測定する蛍光 X 線分析装置とを備えた蛍光 X 線分析システム。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板表面などに存在する被測定物を溶解後乾燥させて基板表面に保持する試料前処理装置およびそれを備えた蛍光 X 線分析システムに関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

従来、半導体基板に付着した微量の汚染物質などを蛍光 X 線分析するために、試料前処理装置から蛍光 X 線分析装置への基板の搬送を、ロボットハンドなどの搬送装置で行う蛍光 X 線分析システムがある（特許文献 1 参照）。このシステムにおける試料前処理装置は、基板表面などに存在する被測定物を反応性ガス（フッ化水素）により溶解後、その基板に溶液（フッ化水素酸）を滴下して保持具で保持しながら基板表面で移動させ、被測定物を回収後乾燥させて基板表面に保持するものである。

30

**【0003】**

この試料前処理装置では、溶液を滴下するための圧力、溶液の流路を開閉する弁の開放時間および溶液の滴下量の相関関係をあらかじめ記憶するとともに、溶液を滴下するための圧力を検知し、その検知した圧力と前記相関関係とに基づいて、溶液を滴下するための弁の開放時間を決定する。これにより、溶液を滴下するための圧力が変動しても、所望の一定の滴下量が得られ、被測定物の回収が正しく行われるようにしている。

**【先行技術文献】****【特許文献】**

40

**【0004】**

【特許文献 1】特許第 3 6 2 9 5 3 5 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

これに対し、近年、円板状の基板の側面に存在する被測定物まで回収して分析したいという要望があり、そのためには、滴下した溶液を基板表面の外周からわずかにみ出させながら、しかも側面からこぼれ落ちないように、保持具で保持して移動させなければならず、例えば適切な滴下量 100 μリットルに対し、-10 ~ +0 % というきわめて微量の誤差しか許されない。しかし、前記従来の試料前処理装置では、溶液の残量が減少してく

50

ると、このようなきびしい許容誤差を逸脱するおそれがあることが判明した。

【 0 0 0 6 】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、基板表面などに存在する被測定物を反応性ガスにより溶解後、その基板に溶液を滴下して保持具で保持しながら基板表面で移動させ、被測定物を回収後乾燥させて基板表面に保持する試料前処理装置およびそれを備えた蛍光 X 線分析システムにおいて、溶液の残量の影響を受けずに所望の一定の滴下量が得られ、被測定物の回収が正しく行われるもの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】

【 0 0 0 7 】

前記目的を達成するために、本発明の第 1 構成の蛍光 X 線分析用試料前処理装置は、基板表面に存在する被測定物または基板表面に形成された膜の表面もしくは膜中に存在する被測定物を分解室内で反応性ガスにより溶解後乾燥させて基板表面に保持する気相分解装置と、表面に被測定物が存在する基板に溶液を滴下して保持具で保持しながら基板表面で移動させ、被測定物を回収後乾燥させて基板表面に保持する試料回収装置とを備え、さらに、以下の残量検知手段と、弁と、制御装置とを備える。残量検知手段は、前記溶液を収納した容器内における溶液の残量を検知する。弁は、前記容器内において所定の圧力で加圧された前記溶液の流路を開閉する。制御装置は、前記溶液の残量、前記弁の開放時間および溶液の滴下量の相関関係をあらかじめ記憶し、その記憶した相関関係および前記残量検知手段により検知された溶液の残量に基づいて、前記溶液を滴下するための前記弁の開放時間を決定する。

【 0 0 0 8 】

第 1 構成の蛍光 X 線分析用試料前処理装置によれば、溶液の残量、弁の開放時間および溶液の滴下量の相関関係をあらかじめ記憶するとともに、溶液の残量を検知し、その検知した溶液の残量と前記相関関係とに基づいて、溶液を滴下するための弁の開放時間を決定するので、溶液の残量の影響を受けずに、所望の一定の滴下量が得られ、被測定物の回収が正しく行われる。

【 0 0 0 9 】

本発明の第 2 構成の蛍光 X 線分析システムは、前記第 1 構成の蛍光 X 線分析用試料前処理装置と、前記気相分解装置または試料回収装置により基板表面に保持された被測定物に 1 次 X 線を照射して発生する蛍光 X 線の強度を測定する蛍光 X 線分析装置とを備える。第 2 構成の蛍光 X 線分析システムによっても、第 1 構成の蛍光 X 線分析用試料前処理装置と同様の効果がある。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】本発明の一実施形態である蛍光 X 線分析システムが備える試料回収装置の特徴部分を示す概略図である。

【図 2】( a ) は、同試料回収装置の平面図、( b ) は、同装置の正面図である。

【図 3】( a ) は、同試料回収装置の保持具洗浄手段であって保持具を洗浄液に浸漬させるものの正面図、( b ) は、同手段であって保持具に洗浄液を吹き付けるものの正面図である。

【図 4】( a ) は、同蛍光 X 線分析システムが備える気相分解装置の平面図、( b ) は、同装置の正面図である。

【図 5】( a ) は、同蛍光 X 線分析システムの平面図、( b ) は、同システムの正面図である。

【図 6】同試料回収装置における溶液の残量、弁の開放時間および溶液の滴下量の相関関係の一例を示すグラフである。

【図 7】同相関関係の別の例を示すグラフである。

【図 8】同相関関係のさらに別の例を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

10

20

30

40

50

以下、本発明の一実施形態である蛍光 X 線分析システムについて、構成から説明する。図 5 ( a ) , ( b ) の一部を破断した平面図、正面図に示すように、この蛍光 X 線分析システムは、まず、気相分解装置 2 0 および試料回収装置 3 0 を有する試料前処理装置 1 0 と、試料台 4 1 に載置された基板 1 上の被測定物 2 に X 線源 4 2 から 1 次 X 線 4 3 を照射して発生する蛍光 X 線 4 4 の強度を検出手段 4 5 で測定する蛍光 X 線分析装置 4 0 と、前記試料前処理装置 1 0 から蛍光 X 線分析装置 4 0 へ基板 1 を搬送する搬送装置 5 0 とを備える。

#### 【 0 0 1 2 】

この実施形態では、試料に対し 1 次 X 線を微小な入射角で照射する全反射蛍光 X 線分析装置 4 0 を採用し、X 線源 4 2 は、X 線管、単色化のための分光素子などを有し、検出手段 4 5 には、SSD などを用いる。蛍光 X 線分析装置 4 0 は、ロボットハンドなどの搬送手段 4 6 を有しており、導入室のカセット 4 7 と試料台 4 1 との間で、基板 1 を搬送する。

10

#### 【 0 0 1 3 】

前記搬送装置 5 0 は、レールの上で本体が前後に移動自在なロボットハンドであり、そのハンド部 5 0 a に基板 1 を載置して、基板 1 を、蛍光 X 線分析システムのカセット台 5 に載置されたカセット 3 ( 所定の投入位置 ) から試料前処理装置 1 0 の分解室 2 1 または回収室 3 1 へ、分解室 2 1 から回収室 3 1 へ、分解室 2 1 または回収室 3 1 から蛍光 X 線分析装置 4 0 の導入室のカセット 4 7 へ、導入室のカセット 4 7 からもとのカセット台 5 に載置されたカセット 3 へ、搬送する。カセット台 5 には、複数のカセット 3 を載置できる。

20

#### 【 0 0 1 4 】

蛍光 X 線分析システムは、半導体製造装置などが置かれるクリーンルーム 6 とそこで製造された半導体基板 1 を分析する分析室 7 とを隔てる壁 8 を突き抜けるように設置され、カセット台 5 のみがクリーンルーム内にある。カセット台 5 に載置されたカセット 3 と搬送装置 5 0 との間には図示しないシャッターが設けられている。

#### 【 0 0 1 5 】

蛍光 X 線分析システムは、前記試料前処理装置 1 0 、蛍光 X 線分析装置 4 0 、搬送装置 5 0 、カセット台 5 に載置されたカセット 3 と搬送装置 5 0 との間のシャッターなどを共通の環境 ( ソフトウエア ) で制御するコンピュータなどの制御装置 6 0 を、例えば蛍光 X 線分析装置 4 0 内に配置して備える。各装置は、共通の基台上で、全体として一つの筐体に一体的に設けられている。

30

#### 【 0 0 1 6 】

ここで、試料前処理装置 1 0 のうちの気相分解装置 2 0 の構成について説明する。図 4 ( a ) , ( b ) に平面図、正面図に示す気相分解装置 2 0 は、基板 1 表面に存在する被測定物または基板表面に形成された膜の表面もしくは膜中に存在する被測定物を分解室 2 1 内で反応性ガスにより溶解後乾燥させて基板 1 表面に保持する。より具体的には、この気相分解装置 2 0 の分解室 2 1 は、例えば P T F E ( ポリ四フッ化エチレン、テフロン ( 登録商標 ) ) 製の箱であり、ロボットハンドなどの搬送装置 5 0 のハンド部 5 0 a に対向する側に、開閉自在の内側シャッター 2 1 a を有している。さらに、その内側シャッター 2 1 a から、上方の回収室 3 1 からの空気が流れ落ちる空間を隔てて、気相分解装置 2 0 の外壁に開閉自在の外側シャッター 2 7 が設けられている。分解室 2 1 内には、配管 2 2 a から反応性ガスとしてフッ化水素が導入され、例えばシリコンウエハである基板 1 表面に形成された酸化膜を溶解するとともに、膜の表面または膜中に存在する汚染物質などの被測定物を溶解し、配管 2 2 b から排出される。基板 1 表面に膜が形成されていない場合には、基板 1 表面に存在する被測定物が溶解される。

40

#### 【 0 0 1 7 】

気相分解装置 2 0 は、分解室 2 1 内に洗浄液として超純水を流して洗浄する分解室洗浄手段 2 3 、すなわち、洗浄液導入配管 2 3 a および排出配管 2 3 b を有している。また、分解室 2 1 内に不活性ガスとして清浄な窒素を流して、フッ化水素を追い出すとともに、

50

基板 1 に生じた液滴を乾燥させる液滴乾燥手段 2 4、すなわち、窒素導入配管 2 4 a および排出配管 2 4 b を有している。なお、液滴乾燥手段では、不活性ガスを流す代わりに、または不活性ガスを流すことに加えて、分解室内を減圧（真空排気）して、基板に生じた液滴を乾燥させてもよい。この場合、真空排気と不活性ガスの導入を繰り返し行ってもよい。

#### 【 0 0 1 8 】

また、基板 1 が分解室 2 1 内の所定の位置に載置されるように、内周に下向き狭小のテーパ 2 5 a が付いた基板台 2 5 を有している。すなわち、基板台 2 5 は、搬送装置のハンド部 5 0 a に干渉しないように一部を切り欠いた輪状で、内周に下向き円錐側面の一部をなすテーパ面 2 5 a が形成され、仕切り板 2 6 を介して分解室 2 1 内に固定されている。

10

#### 【 0 0 1 9 】

次に、試料回収装置 3 0 の構成について説明する。図 2 ( a ) , ( b ) に平面図、正面図を示す試料回収装置 3 0 は、分解室 2 1 の上に配置された回収室 3 1 内で、表面に被測定物が存在する基板 1 に溶液 4 を滴下して保持具 3 2 a で保持しながら基板 1 表面で移動させ、被測定物を回収後乾燥させて基板 1 表面に保持する。より具体的には、この試料回収装置 3 0 の回収室 3 1 は、上部にファン 1 1 およびフィルター 1 2 が設けられた例えば P V C ( ポリ塩化ビニル ) 製の箱であり、分解室 2 1 の上に配置され、搬送装置のハンド部 5 0 a に対向する側に、開閉自在のシャッター 3 1 a を有している。そのシャッター 3 1 a 近傍 ( 図 2 ( a ) 中 1 点鎖線で囲む範囲 ) において回収室 3 1 の底板には多数のパンチング孔 3 1 b があけられており、ファン 1 1 およびフィルター 1 2 を介して回収室 3 1

20

#### 【 0 0 2 0 】

回収液移動手段 3 2 は、その先端部下側にある保持具 3 2 a を、回転台 3 5 に載置された基板 1 の上方において基板 1 の外側と中心間で円弧状に移動させるアームであり、保持具 3 2 a を上下方向にも移動させることができる。保持具 3 2 a は例えば P T F E 製のノズルであり、分解室 2 1 のさらに下方の後述する容器から、P T F E 製のチューブ 8 4 などを経由して溶液 ( フッ化水素酸 ) 4 が供給される。回転台 3 5 は、載置された基板 1 を水平面内で回転させる。すなわち、試料回収装置 3 0 は、保持具 3 2 a から基板 1 の外周近傍に滴下した所定量例えば 1 0 0  $\mu$  リットルの溶液 4 を、基板 1 を回転させながら、保持具 3 2 a と基板 1 で挟むようにして保持しつつ基板 1 上で中心まで移動させて、基板 1 表面に存在する被測定物を回収する。

30

#### 【 0 0 2 1 】

回収液乾燥手段 3 3 は、その先端部に下向きに設けられたランプ 3 3 a を、基板 1 の上方において基板 1 の外側と中心間で円弧状に移動させるアームである。すなわち、試料回収装置 3 0 は、基板 1 の中心上方にランプ 3 3 a を移動させ、被測定物を回収した溶液 4 を加熱して被測定物を乾燥させる。この乾燥時にも、回転台 3 5 で基板 1 を水平面内で回転させる。

#### 【 0 0 2 2 】

40

保持具洗浄手段 3 4 は、図 3 ( a ) に示すように、底付き円筒状の内槽 3 4 a とその外側の輪状の外槽 3 4 b とを有する容器において、内槽 3 4 a 上方に洗浄液として超純水を供給してオーバーフローさせる配管 3 4 c を設け、外槽 3 4 b 下部にオーバーフローした洗浄液を排出する配管 3 4 d を設けたものである。図 2 において、試料回収装置 3 0 は、回収液移動手段 3 2 により、保持具 3 2 a を基板 1 の外周からさらに外側にある保持具洗浄手段 3 4 の内槽 3 4 a 上方にまで移動させ、図 3 ( a ) のように上下に移動させる。すなわち、保持具 3 2 a の少なくとも下端部を洗浄液に浸漬させて洗浄する。供給側の配管 3 4 c は、洗浄後の内槽 3 4 a 内の洗浄液に含まれる汚染物を流入させないために、図示のように内槽 3 4 a 内の洗浄液と非接触にすることが好ましい。なお、洗浄は、洗浄液を保持具 3 2 a に吹き付けて行ってもよい。この場合には、図 3 ( b ) のように、供給側の

50

配管 3 4 c を開口が上向きになるように設け、下方から保持具 3 2 a に洗浄液を吹き付ける。

#### 【 0 0 2 3 】

さて、保持具 3 2 a から溶液（フッ化水素酸）4 を滴下するための構成について、詳細に説明する。この試料回収装置 3 0 は、図 1 に示すように、さらに、以下の残量検知手段 8 1 A、弁 8 2、制御装置 6 0などを備える。この蛍光 X 線分析システムが置かれる半導体製造ラインにおける窒素ガスや空気のラインが、チューブ 8 4 を経由して、容器 8 3 内に収納された溶液 4 を所定の圧力（例えば、ゲージ圧で  $0.025 \pm 0.005 \text{ MPa}$  の範囲内の圧力）で加圧し、加圧された溶液 4 の流路であるチューブ 8 4 は、弁 8 2 を経由して、ノズルである保持具 3 2 a（図 2）に接続されている。残量検知手段 8 1 A は、容器 8 3 内における溶液 4 の残量を検知する。弁 8 2 は、容器 8 3 内において所定の圧力で加圧された溶液 4 の流路を開閉する電磁弁である。制御装置 6 0 は、蛍光 X 線分析システム全体の制御装置 6 0（図 5）を兼ねており、溶液 4 の残量、弁 8 2 の開放時間および溶液 4 の滴下量の相関関係をあらかじめ記憶し、その記憶した相関関係および残量検知手段 8 1 A により検知された溶液の残量に基づいて、溶液 4 を滴下するための弁 8 2 の開放時間を決定する。

10

#### 【 0 0 2 4 】

残量検知手段 8 1 A と、溶液 4 の残量、弁 8 2 の開放時間および溶液 4 の滴下量の相関関係とについて、より具体的に説明する。例えば、容器 8 3 が満杯、つまり溶液 4 の残量が 5 0 0 c c のとき、弁（バルブ）8 2 の開放時間  $y_1$ （単位：ミリ秒）と溶液 4 の滴下量  $x_1$ （単位：c c）の相関関係を実験から求めると、図 6 に示すように、次の（1）式で近似できる。

20

#### 【 0 0 2 5 】

$$y_1 = 1025 \times x_1 - 1.4 \quad (1)$$

#### 【 0 0 2 6 】

一方、弁 8 2 の開放時間が 1 0 0 ミリ秒のとき、溶液 4 の滴下量（単位：c c）と溶液 4 の残量（単位：c c）の相関関係を実験から求めると、図 7 に示すグラフが得られる。

#### 【 0 0 2 7 】

さて、1 回の適切な溶液 4 の滴下量は 1 0 0  $\mu$  リットル、つまり 0.1 c c であるが、図 6、図 7 から明らかなように、容器 8 3 が満杯、つまり溶液 4 の残量が 5 0 0 c c のとき、適切な溶液 4 の滴下量 0.1 c c は、弁 8 2 の開放時間 1 0 0 ミリ秒で得られ、これを基準開放時間とする。適切な溶液 4 の滴下量 0.1 c c が維持されるとすると、溶液 4 の残量は、満杯状態からの溶液 4 の累積の滴下回数  $x$ （以下、ショット累積回数  $x$  という）から、 $500 - 0.1x$  として計算でき、換言すれば、溶液 4 の残量は、ショット累積回数  $x$  として検知できる。残量検知手段 8 1 A は、このようにショット累積回数  $x$  をカウントすることにより、容器 8 3 内における溶液 4 の残量を検知する。適切な溶液 4 の滴下量 0.1 c c を維持するには、ショット累積回数  $x$  に応じて弁 8 2 の開放時間を基準開放時間 1 0 0 ミリ秒から長くする必要があるが、ショット累積回数  $x$  と弁 8 2 の開放時間を長くするために基準開放時間に掛けるべき定数の関係は、図 6 の相関関係つまり式（1）と図 7 の相関関係に基づいて得られ、図 8 に示すように、次の（2）式で近似できる。

30

#### 【 0 0 2 8 】

$$y = 2.5 \times 10^{-5} \times x + 1 \quad (2)$$

#### 【 0 0 2 9 】

つまり、適切な溶液 4 の滴下量 0.1 c c を維持するための弁 8 2 の開放時間  $t$  は、次の（3）式で表される。

#### 【 0 0 3 0 】

$$t = 100 \times (2.5 \times 10^{-5} \times x + 1) \quad (3)$$

#### 【 0 0 3 1 】

制御装置 6 0 は、具体的にはこの（3）式を相関関係としてあらかじめ記憶する。そして、その記憶した（3）式と、残量検知手段 8 1 A により検知された溶液の残量、具体的

40

50

には残量検知手段 8 1 A によりカウントされたショット累積回数  $x$  とに基づいて、適切な溶液 4 の滴下量  $0.1 \text{ c c}$  を維持するための弁 8 2 の開放時間  $t$  を決定する。

【0032】

このような制御により、溶液 4 の残量の影響を受けずに、1 回の滴下量を、適切な滴下量  $100 \mu\text{リットル}$  に対し、 $-10 \sim +0\%$  ( $-10 \sim +0 \mu\text{リットル}$ ) というきわめて微量の誤差内に収めることができる。なお、この実施形態では、容器 8 3 が満杯のときに適切な溶液 4 の滴下量  $100 \mu\text{リットル}$  が得られる弁 8 2 の開放時間を基準開放時間としたが、これに限られず、例えば、残量が満杯の半分になったときに適切な溶液 4 の滴下量  $100 \mu\text{リットル}$  が得られる弁 8 2 の開放時間を基準開放時間として、残量が満杯の半分よりも多いときには弁 8 2 の開放時間を適切に短くし、残量が満杯の半分よりも少ないときには弁 8 2 の開放時間を適切に長くするようにしてもよい。この場合にも、溶液 4 の残量の影響を受けずに、1 回の滴下量を、適切な滴下量  $100 \mu\text{リットル}$  に対し、 $-5 \sim +5\%$  ( $-5 \sim +5 \mu\text{リットル}$ ) というきわめて微量の誤差内に収めることができる。また、1 回の適切な溶液 4 の滴下量は、この実施形態では  $100 \mu\text{リットル}$  としたが、基板 1 や溶液 4 の種類に応じて  $50 \sim 200 \mu\text{リットル}$  程度の範囲で変更してもよい。

【0033】

さらに、以上の説明においては、ショット累積回数  $x$  をカウントすることにより、容器 8 3 内における溶液 4 の残量を検知する残量検知手段 8 1 A を用いたが、これに代えて、溶液 4 の残量を直接検知するレベルメータを残量検知手段 8 1 B として用いてもよい。

【0034】

次に、この蛍光 X 線分析システムの動作について説明する。このシステムでは、前処理および分析の条件として、複数のモードがあるが、ここでは、V P D (Vapor Phase Decomposition) モードでの動作を説明する。以下の動作は、図 1 の制御装置 6 0 により制御される。まず、図 4 において、搬送装置 5 0 が、基板 1 を所定の投入位置から分解室 2 1 へ搬送し、基板台 2 5 に載置する。搬入の際、気相分解装置 2 0 のシャッター 2 1 a , 2 7 が自動的に開く。基板台 2 5 には、内周に下向き狭小のテーパ 2 5 a が付いているので、基板 1 がハンド部 5 0 a 上で所定の位置から多少ずれていても、基板 1 を基板台 2 5 に載置するだけで、自重で滑ってはまり込むようにして適切に位置決めされるので、続く回収、分析が正確に行われる。

【0035】

次に、シャッター 2 1 a , 2 7 が閉じて密閉された分解室 2 1 内にフッ化水素が配管 2 2 a から導入され、基板 1 表面に形成された酸化膜を溶解するとともに、膜の表面または膜中に存在する汚染物質などの被測定物を溶解し、配管 2 2 b から排出される。基板 1 表面に膜が形成されていない場合には、基板 1 表面に存在する被測定物が溶解される。フッ化水素導入の際、排出側の配管 2 2 b のバルブが導入側の配管 2 2 a のバルブよりも先に開くことが好ましいが、逆でも同時でもよい。このフッ化水素による気相分解は、設定により例えば 10 分間行われる。

【0036】

所定時間の気相分解が終了すると、液滴乾燥手段 2 4 により分解室 2 1 内が排気されながら窒素が流され、フッ化水素が追い出されるとともに、基板 1 に生じた液滴が乾燥される。これにより、以降の搬送において、液滴に搬送装置のハンド部 5 0 a が接触して腐食されることがなく、ハンド部 5 0 a 上で基板 1 が滑って搬送が不正確になることもない。また、フッ化水素が、搬送装置 5 0 側や蛍光 X 線分析装置側に流入して、腐食などの原因となることもない。また、定期的に、分解室洗浄手段 2 3 により分解室 2 1 内に超純水が流されて洗浄される。このように、分解室 2 1 内の洗浄も自動化されるので、システムの操作がいっそう容易になる。

【0037】

次に、搬送装置 5 0 が、基板 1 を図 2 の回収室 3 1 へ搬送し、基板 1 の中心が回転台 3 5 の回転中心に合致するように載置する。搬送の際、気相分解装置 2 0 および試料回収装置 3 0 のシャッター 2 1 a , 2 7 , 3 1 a が自動的に開閉する。このように、分解室 2 1

から回収室 31 への基板 1 の搬送も搬送装置 50 で行うので、人手による汚染が回避されて正しい分析ができる。続いて、試料回収装置 30 が、保持具 32a から基板 1 の外周近傍に滴下した溶液 4 を、基板 1 を回転させながら、保持具 32a で保持しつつ基板 1 上で中心まで移動させて、基板 1 表面に存在する被測定物（気相分解装置 20 により基板 1 表面に保持された被測定物）を回収する。ここで、溶液 4 の滴下量が、図 1 の制御装置 60 により前述したように制御される。

#### 【0038】

このように、本実施形態の蛍光 X 線分析システムによれば、溶液 4 の残量、弁 82 の開放時間および溶液 4 の滴下量の相関関係をあらかじめ記憶するとともに、溶液 4 の残量を検知し、その検知した溶液 4 の残量と前記相関関係とに基づいて、溶液 4 を滴下するための弁 82 の開放時間を決定するので、溶液 4 の残量の影響を受けずに、所望の一定の滴下量が、例えば適切な滴下量 100  $\mu$  リットルに対し -10 ~ +0 % ( -10 ~ +0  $\mu$  リットル) というきわめて微量の誤差内で、得られる。したがって、滴下した溶液 4 を基板 1 表面の外周からわずかにみ出させながら、しかも基板 1 側面からこぼれ落ちないように、保持具 32a で保持して移動させることも可能となり、円板状の基板 1 の側面に存在する被測定物まで含めて、被測定物の回収が正しく行われる。

10

#### 【0039】

また、回収工程における溶液 4 の滴下位置や保持具 32a の移動経路は、前述したものに限定されず、種々考えられる。回収後、図 2 の保持具 32a を上昇させ保持具洗浄手段 34 の内槽 34a 上方にまで移動させて上下させ、洗浄液に浸漬させて洗浄する。このように、保持具 32a の洗浄も自動化されるので、システムの操作がいっそう容易になる。

20

#### 【0040】

次に、試料回収装置 30 は、基板 1 の中心上方にランプ 33a を移動させ、被測定物を回収した溶液 4 を加熱して被測定物を乾燥させる。この乾燥時にも、回転台 35 で基板 1 を水平面内で回転させる。これにより、被測定物が、基板 1 上で偏って乾燥して拡がりすぎることがないので、いっそう正しい分析ができる。また、回収室 31 が分解室 21 の上に配置され、ファン 11 およびフィルター 12 を介して回収室 31 に流入した清浄な空気が、パンチング孔 31b を通って分解室 21 の内側シャッター 21a の外側へ流れ落ちるようになっているので、システム全体の設置面積が十分に小さくなるとともに、回収室 31 が清浄に保たれる。なお、保持具 32a が被測定物を回収した溶液 4 の上方から退避した後であれば、保持具 32a の洗浄と被測定物の乾燥は、どちらを先に行ってもよく、並行して行ってもよい。

30

#### 【0041】

次に、搬送装置 50 が、被測定物を回収した基板 1 を蛍光 X 線分析装置の導入室のカセットへ搬送する。搬送の際、試料回収装置 30 のシャッター 31a が自動的に開閉する。続いて、蛍光 X 線分析装置が全反射蛍光 X 線分析を行い、分析後、基板 1 は、搬送装置 50 によりもとの所定の投入位置へ搬送される。なお、最初の基板 1 の分析中に、次の基板の回収、その次の基板の分解を同時に行えば、全体の前処理および分析作業をいっそう迅速に行える。

40

#### 【0042】

以上詳細に説明したように、本発明の蛍光 X 線分析用試料前処理装置またはそれを備えた蛍光 X 線分析システムによれば、溶液の残量の影響を受けずに、所望の一定の滴下量が得られ、被測定物の回収が正しく行われる。

#### 【符号の説明】

#### 【0043】

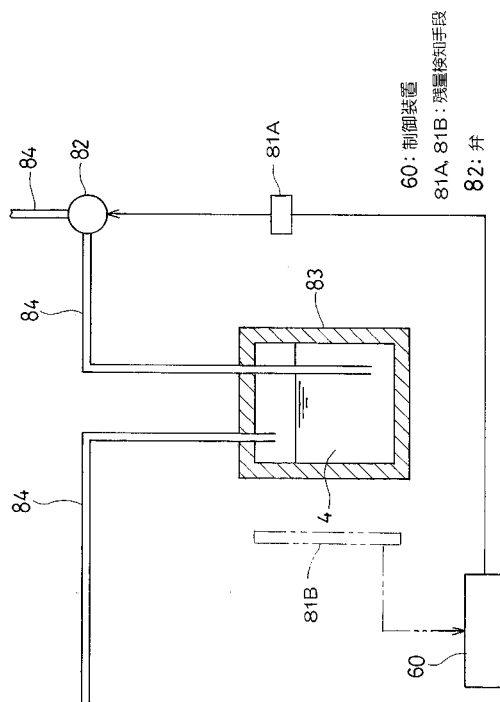
- 1 基板
- 2 被測定物
- 4 溶液
- 10 試料前処理装置（気相分解装置および試料回収装置）
- 20 気相分解装置

50

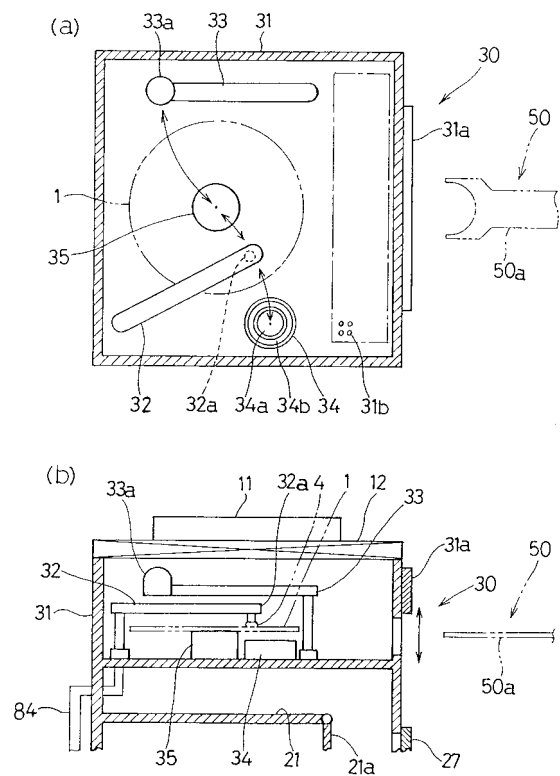


- 2 1 分解室
- 3 0 試料回収装置
- 3 2 a 保持具
- 4 0 蛍光 X 線分析装置
- 4 3 1 次 X 線
- 4 4 蛍光 X 線
- 6 0 制御装置
- 8 1 A, 8 1 B 残量検知手段
- 8 2 弁
- 8 3 容器

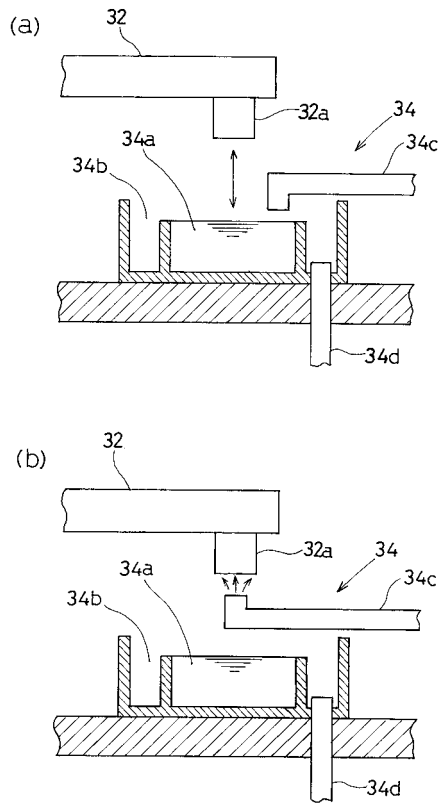
【 図 1 】



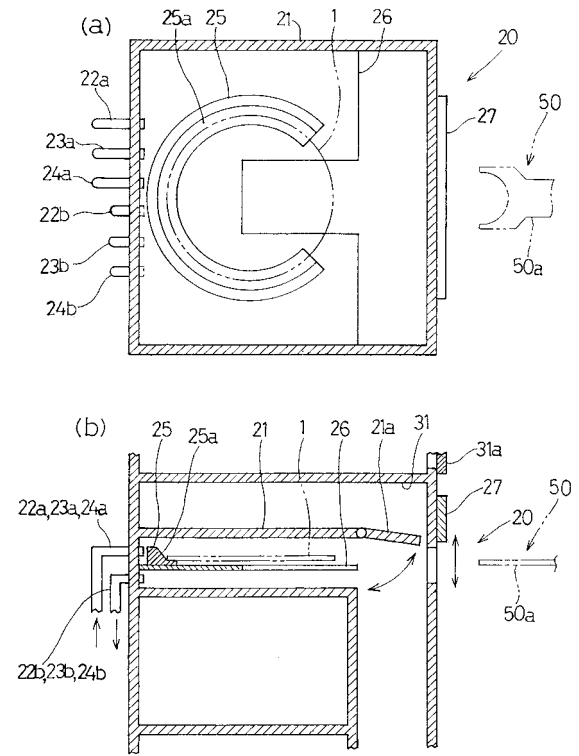
【 図 2 】



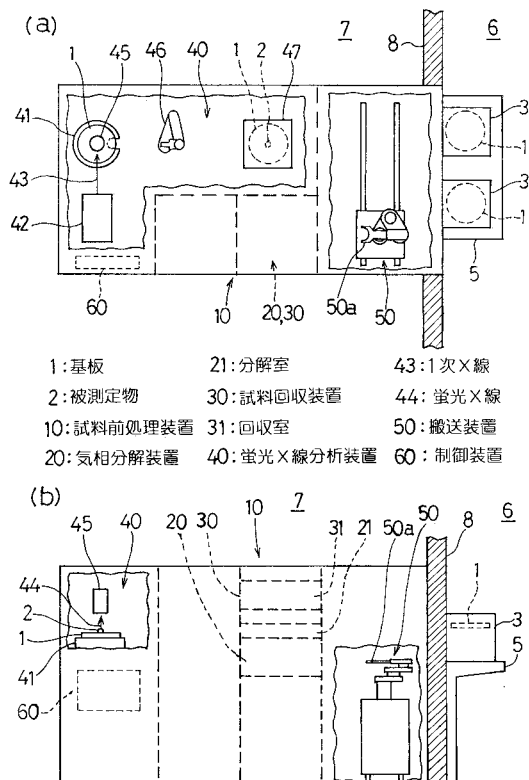
【図 3】



【図 4】

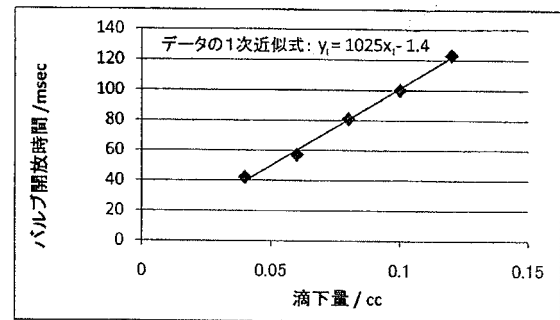


【図 5】

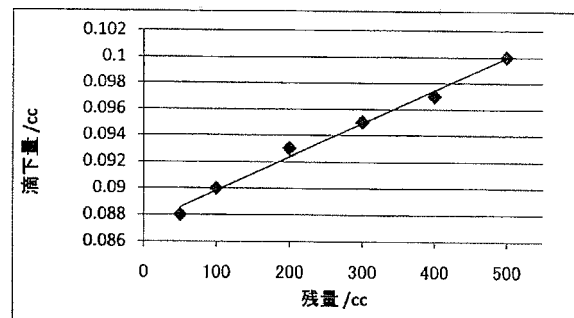


- 1: 基板      21: 分解室      43: 1 次 X 線  
 2: 被測定物      30: 試料回収装置      44: 蛍光 X 線  
 10: 試料前処理装置      31: 回収室      50: 搬送装置  
 20: 気相分解装置      40: 蛍光 X 線分析装置      60: 制御装置

【図 6】



【図 7】



【図 8】

