

# Development of high-sensitivity and high-accuracy measurement method for fine particles in ultrapure water

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-03-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/00061370">http://hdl.handle.net/2297/00061370</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



# 博士論文要旨

超純水中に存在する微粒子の高感度・高精度計測法の開発

(Development of high-sensitivity and high-accuracy measurement method for fine particles in ultrapure water)

金沢大学大学院自然科学研究科

自然システム学専攻

市原 史貴

## Abstract

In recent years, with the development of the semiconductor manufacturing process, ultrapure water (UPW) used to wash semiconductor devices have required high purity. In particular, particles in UPW are strictly controlled.

We experienced successful 10 nm class particle counting by the SEM method with the newly developed membrane and new sampling system. Our 10 nm SEM analysis can measure 10 nm particles, which was previously impossible. This article presents the results of measuring 10 nm particles in the existing ultrapure water system. We clarified the behavior (including generation sources and compositions) of 10 nm particles in ultrapure water systems in order to optimize and enhance.

Furthermore, in order to measure particles of 10 nm or less, we focused a particle measurement technique using the spray-drying method. A new residual-free atomizer was designed to transfer colloidal nanoparticles measuring less than 100 nm into aerosol phase. Direct injection of colloid suspension enabled precise control of aerosol number concentrations by colloidal concentration ( $10^5 - 10^{11}$  particles  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> of liquid). Correlations between the size distributions of colloid and aerosol were also investigated using aqueous suspensions of the standard nanoparticles sized 10 – 100 nm. It was found that the aerosol size distribution was in very good agreement (i.e., less than 1 nm accuracy) with that measured by scanning electron microscopy.

## 1. 緒言

極限まで不純物を除去した高度精製水、すなわち「超純水」が使用される分野としては、半導体や液晶などの電子デバイス製造、原子力発電、医薬製薬工業、バイオテクノロジー、化学分析などが挙げられる。中でも、LSI やイメージセンサをはじめとする半導体デバイス製造分野においては、超純水は洗浄を主目的として広く用いられており、その水質には高い清浄度管理が求められている。

近年のデバイス構造の微細化および高集積化に伴い、超純水に要求される水質はより一層高いものとなっており、Table 1 に示す国際半導体技術ロードマップ (ITRS/IRDS) <sup>1)</sup> によると超純水への要求水質には、管理すべき不純物として、微粒子・金属類・有機物 (Total Organic Carbon, TOC) などが挙げられている。超純水の高水質化を図る際には、これらの項目の分析技術を進歩させること、その分析技術水準において不純物濃度レベルを極限まで低減すること、さらにはその水質に変動 (揺らぎ) がないことが要求される。こうした半導体製造を取り巻く超純水製造技術への要求の中でも、特に製品の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、

その管理すべき粒径（クリティカルパーティクルサイズ）は年々微小化していき、2018年には10nmを下回っている。

本研究では、超純水中の10 nmサイズの微粒子計測技術の向上、および超純水システムにおける微粒子低減に関する研究を目的とした。

Table 1. UPW quality requirements for semiconductor manufacturing.<sup>1)</sup>

Year	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Logic industry “Node” Labeling (nm)	“10”	“10”	“7”	“7”	“5”	“5”
MPU/SoC Metal ½ Pitch (nm)	18	18	14	14	12	12
Critical particle size non - electrically active (nm)	18	18	14	14	12	12
Critical particle size electrically active (nm)	9	9	7	7	6	6
<u>Quality Parameters</u>						
EAP (#/ml)	10	10	10	10	10	10
Non-EAP (#/ml)	10	10	10	10	10	10
UPW particles (EUV mask) at 12 nm all years (#/ml)	1	1	1	1	1	1
Metals in UPW (ppt)	1	1	1	1	1	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppb)	10	10	10	10	10	10
Reactive Silica (ppt)	50	50	50	50	50	50
Critical metals for image sensors (Co and Mn) (ppt)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

## 2. SEM 法による超純水製造システムにおける 10 nm 微粒子測定

### 2-1 直検法(SEM 法)原理

直検法は、超純水をメンブレンでろ過した後、メンブレン上に捕捉された微粒子を SEM (Scanning Electron Microscope) で観察、計数し、粒子濃度を算出する方法である。観察に SEM を使用するため、SEM 法とも呼ばれる。SEM 法は、使用するメンブレン孔径によって 20 nm 以下の微粒子の計測も可能であり、粒子を直接観察できるため、その形状や大きさを正確に把握できる。さらに、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) と組み合わせることで微粒子の組成分析も可能となる。

SEM 法で信頼性の高い結果を得るためには、S / N 比を向上させるためにろ過する前のメンブレン表面に存在する微粒子数 (ブランク) よりも多く、測定対象となる超純水中に存在する微粒子をメンブレン表面に捕捉する必要がある。

試料水中の微粒子数 C [個/mL]は、SEM で検出した微粒子数 N [個]、メンブレン面積 A [mm<sup>2</sup>]、観察視野数 n [枚]、1 視野面積 a [mm<sup>2</sup>]およびろ過量 V [mL]から、微粒子数算出

式 Eq. (1) で得られる。

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

## 2-2 実験

### メンブレンの準備

10 nm サイズの微粒子捕捉用ろ過膜として、陽極酸化技術に着目し、膜表面に均一な 10 nm 孔径を有している無機膜を開発した (Fig. 1)。実験では、製造過程で付着した膜上の微粒子を低減するため、予め陽極酸化膜を洗浄してから使用した。

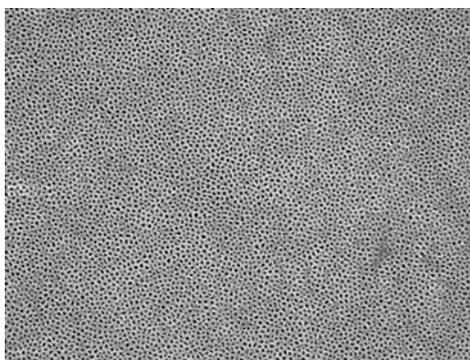


Fig. 1 SEM image of anodized membrane

### ろ過方法

ろ過は、遠心ろ過装置を用いて実施した。サンプリングの概略図を Fig. 2 に示す。サンプリングポイントからろ過装置までの間は全て PFA チューブを用いた。サンプリングポイントとろ過装置の間に設けられている流量調整ユニットでは、ろ過装置へ流入するサンプル流量を調整する。流量調整ユニットの構成は、減圧用 PFA チューブ、ドレインラインとドレイン流量調整バルブである。また、流量調整装置の後段の流量計は、バルブがなく接液面が全て PFA からなる超音波流量計を用いた。

### SEM 観察及び組成分析

陽極酸化膜上に捕捉された微粒子を SEM (model SU-8010, Hitachi High-Tech Inc.) にて観察した。また組成分析では、EDX (E-MAX, HORIBA Inc.) を使用した。

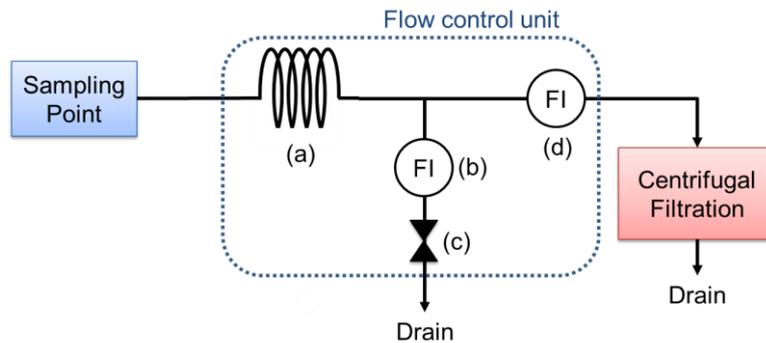


Fig. 2 Sampling system: (a) PFA tube for pressure reducer, (b) flowmeter, (c) drain flow volume adjustment valve, and (d) ultrasonic flowmeter.

## 2-3 結果及び考察

### PSL 粒子添加による評価

Fig. 3 に示すフローにて 55 nm- PSL 粒子を希釈後の濃度が 100 個/mL となるようにサンプリングライン上に添加し、ろ過量と膜上に捕捉される粒子数との関係性を評価した。SEM 法により算出された PSL 粒子数は、PSL 粒子が完全にろ過膜上に捕捉された場合の理論線に近い (Fig. 4) 挙動を示していることから、遠心ろ過によるサンプリング中に PSL 粒子がろ過膜からリークされることなく、捕捉されていることを表している。

### 超純水システムにおける微粒子測定

Fig. 5 に示す超純水システムにおいて、HE、UVox、CP、MD、UF の各装置の出口側(★)からサンプル水を採取し、SEM 法による粒子径 10 nm 以上の微粒子数の測定を行った。測定結果を Fig. 6 に示す。

UV<sub>ox</sub> 及び MD は、微粒子数の増減にほとんど影響を与えないことが分かった。一方、CP では、その前後で微粒子数が減少 (753 個/mL → 156 個/mL) している。これは、CP に充填されたイオン交換樹脂が有する微粒子吸着効果によるものと推定される。さらに、UF の前後で微粒子数が大きく減少 (221 個/mL → 12 個/mL) しており、既設の分画分子量 6,000 の UF 出口における微粒子数は 10 個/ml であった。

SEM 法では、EDX を用いることにより、微粒子の組成についての情報が得られる。Fig. 7 に CP 出口で検出された微粒子の組成分析の一例を示す。また、各機器出口で検出された粒子の中から、任意で選択した 30-40 個の粒子について同様に EDX による組成分析を行い、超純水システム各機器出口で検出された粒子の主要元素について調査した結果を Table 2 に示す。Fig. 7 の SEM 画像上の点①、②は、それぞれメンブレン表面(ブランク)と捕捉された微粒子の測定点を示している。EDX スペクトルにおいて、②(微粒子)と①(ブランク)との差から、微粒子の組成が確認される。例えば、CP 出口で検出された微粒子の組成は主に「C」と「Si」であることが推定される。尚、Pt は前処理のスパッタ材

料に由来するものである。Fig. 7 及び Table 2 より、超純水システム内に存在する微粒子は「C」「Si」を主成分とする有機物系のものが多いことがわかる。

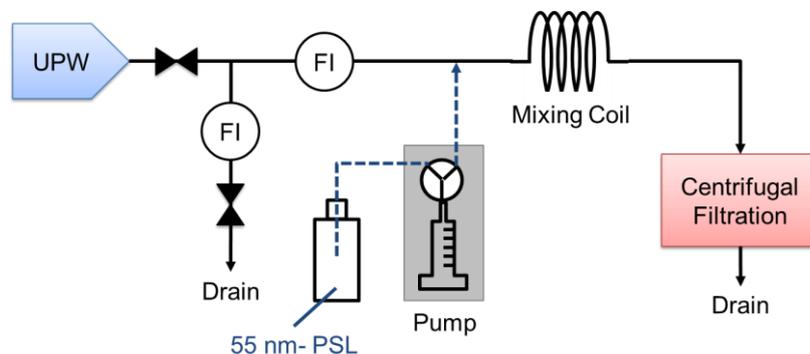


Fig. 3 Experimental setup for measuring PSL particles.

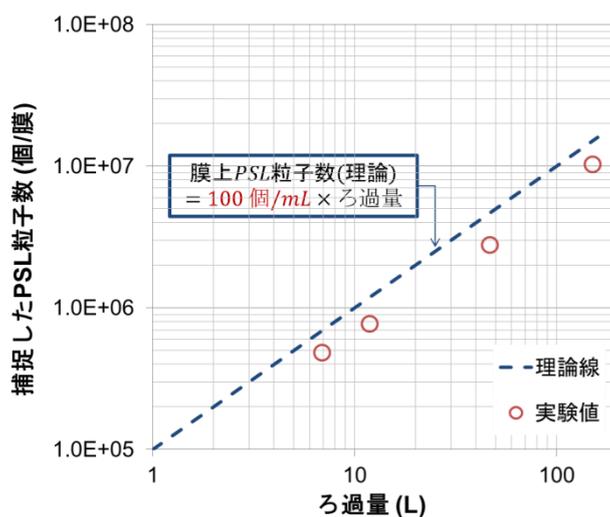


Fig. 4 Number of PSL particles trapped on the membrane.

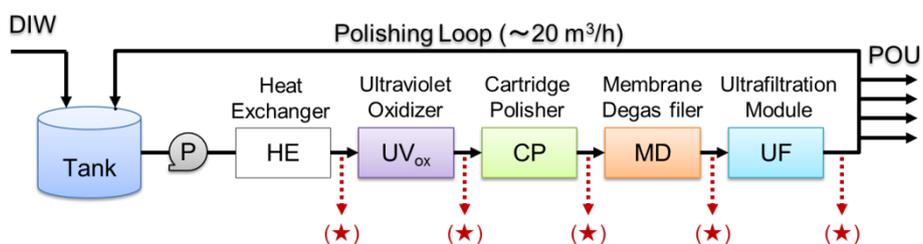


Fig. 5 Particle measurement in ultrapure water system.

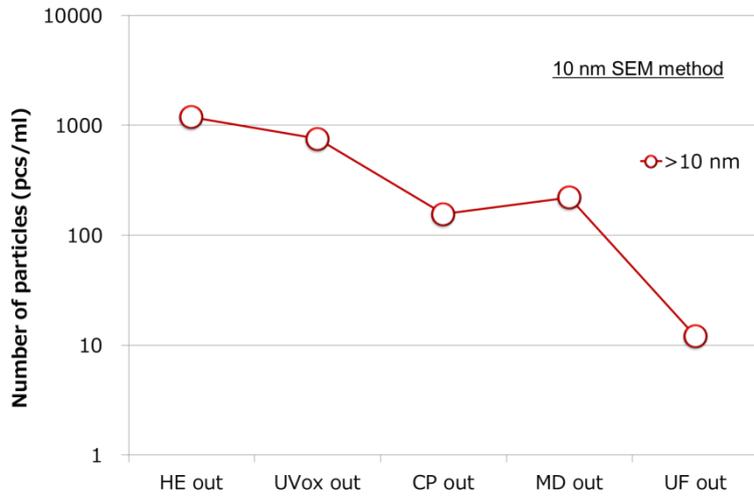


Fig. 6 Measurement of 10 nm particle count in the ultrapure water system.

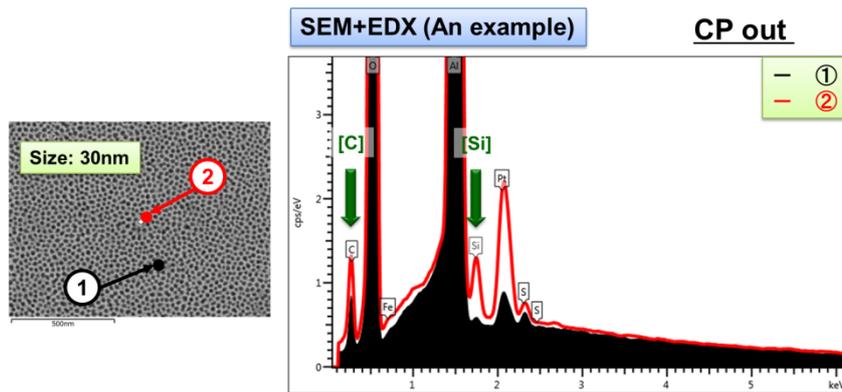


Fig. 7 Example of composition analysis of the particle at the outlet of the CP resin tower.

Table.2 Results of analyzing particles at the outlet of each equipment in the ultrapure water system

Sampling Point	Particle Conc. (pcs./ml@ $\geq 10\text{nm}$ )	Main Particle Composition
HE out	1,194	C, N, Si
UV out	753	C, N, Si, Fe
CP out	156	C, Si, S
MD out	221	C, S, Fe
UF out	12	C, Si, S, Fe

### 3. 噴霧乾燥を用いた微粒子計測

#### 3-1 噴霧乾燥法原理

Fig. 8 に噴霧乾燥を用いたナノ粒子計測の概略図を示す。この図に示すように、この方法は粒子懸濁液または溶液を連続的に噴霧・乾燥し、エアロゾル化した固体ナノ粒子の個数濃度を CPC で計数する方法であり、原理的には CPC の検出限界である 2.5 nm 程度の粒子まで計測が可能である。噴霧乾燥法を実用化するための最大の課題は、不純物が混入することなく微細な液滴が生成可能であるエアロゾル発生器(アトマイザ)の開発とされる。本研究では、アトマイザから発生した粗大液滴を選択的に捕集する機構を開発し、固体ナノ粒子のエアロゾル発生特性について評価した。

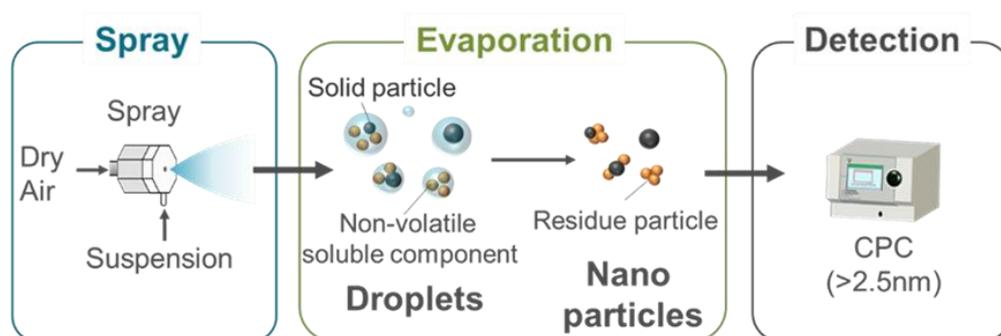


Fig. 8 Principle of particle measurement by spray drying.

#### 3-2 実験

実験経路を Fig. 9 に示す。アトマイザへの供給ラインは、超純水製造装置 (PURELAB Ultra, Organo Inc.) に直接接続される。各実験を実施する前に、1 時間以上超純水を霧化させることにより、使用する液体供給ライン全体のフラッシングを行った。固体ナノ粒子を含む液体サンプルは、シリンジポンプを使用して一定方向に供給され、アトマイザから液滴として空中に噴霧される。噴霧された液滴が乾燥すると、液滴中に含まれる固体ナノ粒子や不揮発性溶解成分 (金属塩、有機物など) 由来の残渣粒子が形成される。経路(a)では生成した噴霧乾燥後のエアロゾル粒子の総個数濃度を凝縮粒子カウンター (CPC; TSI, model, 3776) により測定し、経路(b)ではエアロゾル粒子の粒子径分布を走査型移動度粒径測定器 (SMPS; TSI, 3080 および TSI, 3776) を使用して測定した。

#### アトマイザ (角地 卒業論文 2017)

アトマイザの基本設計は、TSI 社製モデル 9306 (Six-Jet-Atomizer) などの Collision アトマイザの基本設計を参考にした。ノズル材質としては、超純水製造装置で広く使用され、溶媒に対して高い不溶性を示す PFA を選択した。さらに液滴径を微細にするために、ノズル径を市販のアトマイザと比較して小さい  $\Phi 0.3$  mm に製作加工されている。

### ミストセパレータ (坂本 修士論文 2019)

高速カメラにより確認された噴霧角度  $25^\circ$  以上の粗大液滴を分離・除去するために、Fig. 9 に示すように、コーン型ミストセパレータを設計し、ノズルから 22 mm 離れた位置に配置した。コーンの中心には、直径 2 mm の孔を開けた。ノズルとミストセパレータ間の距離とノズルの孔径は、平均液滴径が最小化するように最適化された。ノズルの中心で発生した微細な液滴は孔を通過し、噴霧角度  $25^\circ$  以上の粗大液滴は慣性力および重力によりコーン型ミストセパレータに選択的に捕集され、バックグラウンドの残渣粒子濃度を大幅に低減される。

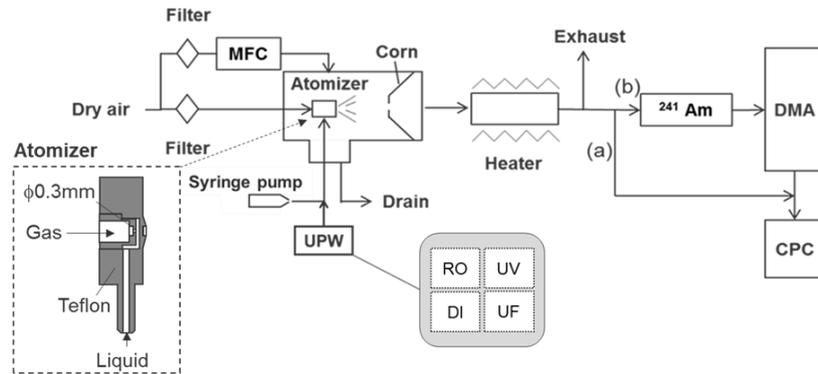


Fig. 9 Experimental setup used in this study. (a) Line for measuring total number concentration of the RAE and nanoparticles. (b) Line for measuring the size distribution of the RAE and nanoparticles.

### 3-3 結果及び考察

#### 29 nm-PSL 粒子懸濁液の粒子径分布測定

UPW 及び直径が 29 nm の PSL 粒子懸濁液を噴霧して得られたエアロゾル粒子の粒子径分布を測定した結果を Fig. 10 に示す。超純水の場合、約 6 – 8 nm 付近に残渣粒子のピークが見られ、PSL コロイド懸濁液濃度が  $10^7$ 、 $10^8$ 、 $10^9$  個/mL において、29 nm に鋭いピークが明確に検出された。一方で、PSL コロイド懸濁液濃度の粒子径と濃度が 29 nm と  $10^{10}$  個/mL を超えた時に、凝集体と推定されるピークが見られた。これらの凝集体は、2 つ以上の PSL コロイド粒子を含む粗大液滴から生成されたと考えられる。各液滴中に含まれる固体粒子の平均数  $n$  は、初期液滴  $D_d$  から Eq. (2) で算出できる。

$$n = N_{\text{PSL}} \times \frac{\pi D_d^3}{6} \quad (2)$$

凝集体の形成が見られた  $N_{\text{PSL}} = 10^{10}$  個/mL の場合、 $n$  は液滴径  $D_d$  が 5,800 nm (= 5.8  $\mu\text{m}$ ) で 1 となる。すなわち、凝集体は 5,800 nm を超える粗大液滴から生成され、5,800 nm よ

りも小さい液滴中に偶発的に含まれた PSL 粒子が 29 nm に見られたシングレットピークとして検出されたといえる。一方、空の液滴に対応する残渣粒子のピークは、6 – 8 nm で大幅に変化していないことから、全ての空の液滴に PSL 粒子が含まれる前に、エアロゾルの粒子径分布に対する凝集の影響が確認されたと推定される。

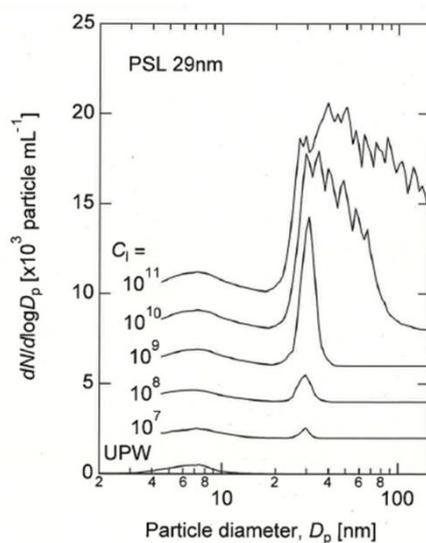


Fig. 10 Size distribution of aerosol generated by spray drying the suspension of 29-nm PSL colloidal particles with different concentration.

#### 残渣粒子の固体エアロゾル粒子径分布への影響

Fig. 11 は、粒子濃度  $10^8$  個/mL のコロイド懸濁液を噴霧して得られたエアロゾル粒子の粒子径分布を測定した結果である。Fig. 11 (a) に示されるように、29, 48, 100 nm の PSL 粒子においてはそれぞれ残渣粒子 (6 – 8 nm) と明確に区別された単分散のピークが得られた。すなわち、29 nm 以上の粒径において、残渣粒子の影響を受けることなくコロイド粒子をエアロゾル化することができている。一方、Fig. 11 (b) に示されるように、10 nm の Au ナノ粒子のピークは、残渣粒子のピークと重なっていた。これは、Au ナノ粒子の分散剤であるクエン酸が Au ナノ粒子表面に吸着した可能性が考えられる。

#### エアロゾル粒子の総個数濃度の測定

Fig. 12 は、直径が 29、100 nm の PSL 粒子と、10 nm の Au ナノ粒子のコロイド懸濁液を噴霧して得られたエアロゾル粒子の個数濃度  $N_g$  を測定した結果である。残渣粒子の濃度は 200 – 400 個/mL であった。粒子懸濁液濃度  $C_l$  を  $10^5$  –  $10^{11}$  個/mL まで変化させたところ、 $10^7$  個/mL あたりからエアロゾル粒子濃度の増加が見られた。図中の実線は、液中の粒子が全て気相中にエアロゾル粒子として生成されたときの推定線である。液相中の濃度が  $10^7$  –  $10^{10}$  個/mL までの間では、 $N_g$  は  $C_l$  にほぼ比例して増加していることが分かる。一方、 $C_l$  が  $10^{10}$  個/mL を超えると  $N_g$  がおよそ  $10^5$  個/mL で一定となった。これは、設計

されたアトマイザによって生成される液滴個数によるものである。図中の破線は、CPC まで到達したエアロゾルの最大濃度を示しており、NaCl 水溶液を噴霧乾燥したときに生成された NaCl 粒子の総個数濃度から推定される。実験で得られた最大エアロゾル個数濃度 ( $N_{g,max} = 10^5$ ) は、液滴総個数濃度 ( $M = 4 \times 10^6$ ) よりもはるかに低い (約 2.5%)。これは、前述の通り本アトマイザーでは、液滴が 100 nm 程度まで微細化されており一部の液滴が対象粒子よりも小さいためであると考えられる。すなわち、懸濁液の噴霧過程において、一部の微小液滴には粒子が含まれておらず、これらが噴霧乾燥しても CPC で検出されないためである。この「空の液滴効果」は興味深い現象であり、噴霧過程において液体が分裂する際に粒子が選択的に粗大液滴に取り込まれたということが示唆される。

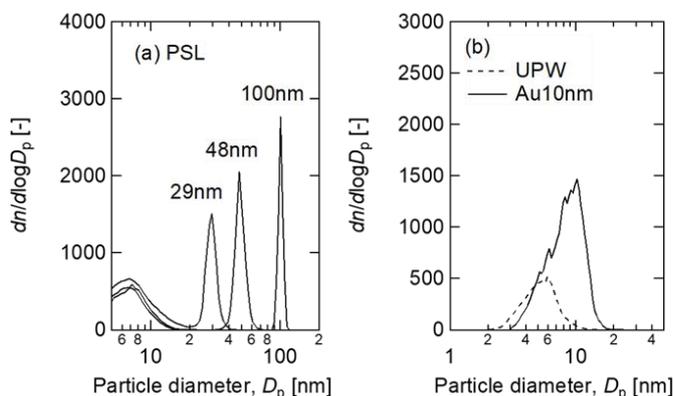


Fig. 11 Size distribution of aerosol by spray drying  $10^8$  particles- $\text{mL}^{-1}$  suspension of (a) 29, 48, 100-nm PSL colloids and (b) 10-nm Au colloid.

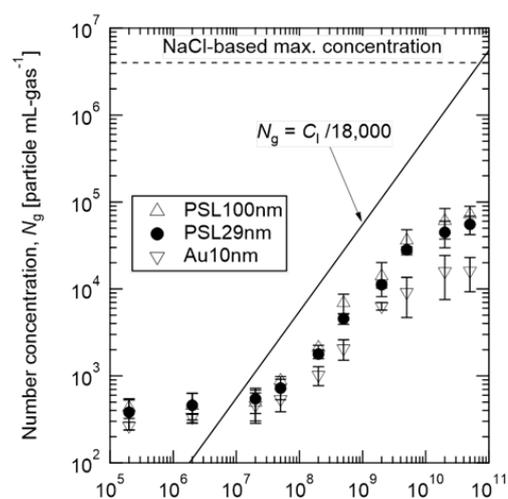


Fig. 12 Aerosol number concentration plotted against number concentration of PSL and Au colloids.

#### 4. 結論

本研究で開発した 10nm-SEM 分析は、これまで実施出来なかった 10nm の微粒子を測定することが可能である。今回、本法を用いた既存の超純水システムにおける 10nm 微粒子測定結果を示した。超純水システム内における 10nm サイズの微粒子挙動(発生源、組成等)が明らかになることで、超純水システムの最適化、さらなる高品質化に繋げることが出来る。さらに、10 nm 以下の微粒子計測技術として噴霧乾燥法に着目した。10 nm サイズのエアロゾル固体ナノ粒子を発生させることを目的に、新規アトマイザシステムを開発し、噴霧液滴径・総個数濃度・残渣粒子の影響を評価することで、本手法のエアロゾル固体ナノ粒子発生への適用可能性について示した。

#### 文献

1) International Technology Roadmap for Semiconductors; <http://www.itrs.net/>.

## 学位論文審査報告書（甲）

## 1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

超純水中に存在する微粒子の高感度・高精度計測法の開発

2. 論文提出者 (1) 所 属 自然システム学 専攻

(2) 氏 名 市原 史貴

## 3. 審査結果の要旨（600～650 字）

令和2年7月3日に予備審査会、令和2年7月31日に口頭発表と質疑応答を行い、その後に開催した学位論文審査会において以下のように決定した。本論文は、半導体製造プロセスなどで広く用いられる超純水の品質向上を目的として、超純水中に存在する直径10nm程度の超微小粒子の新たな計測システムを開発したものである。本論文で述べられている主要な研究成果は以下のとおりである。

1) 均一孔を有する陽極酸化膜を作製し、これを用いて超純水をろ過し、孔に捕捉された微粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって高速かつ精度よく計測するシステム (10nm-SEM 法) を開発した。

2) 10nm-SEM 法を既存の超純水システムに適用し、これまで検出が困難であった 10nm の微粒子までを測定することが可能であることを示した。また、超純水システム内における微粒子挙動 (発生源、組成等) を解析できることを示した。

3) 直径 10 nm 以下の微粒子計測技術として新規アトマイザによる噴霧乾燥法を開発し、その噴霧液滴径、総個数濃度および残渣粒子の影響を評価することで、超純水中の固体ナノ粒子のエアロゾル化手法への適用可能性について示した。これらの結果は、超純水の品質管理や超純水に含まれる極微量成分の新たな分析手法として有用であり、また、超純水中での微粒子挙動に関する新たな知見を与えるものである。以上より、本論文の学術的、工学的価値は極めて高いと考えられ、博士 (工学) の学位に相当すると判断する。

## 4. 審査結果 (1) 判 定 (いずれかに○印) ○合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士 (工学)