霧化気化法による超純水中の微量蒸発残留不純物の測定技術[†]

小関康雄・山田 章・黒川秀昭
江原勝也・松崎晴美・高橋燦吉

(株) 日立製作所 日立研究所^{††}

超純水のオンライン水質モニタリングシステムを開発するため、新しい方式の水質測定技術を提案し、実験的に検討した。

提案した技術は、水を高温(70°C)の清浄空気(粒径0.1 μ m以上の粒子を汙過)を用いて、霧化と同時に気化させ、蒸発した水滴から生成した微粒子をレーザー散乱式気中微粒子カウンターで計数する。この方法で測定した微粒子の体積を用いて、不純物濃度(TS: total solid)を得るものである。

その結果、NaClを不純物に用いることにより、本技術で蒸発残留不純物を測定できることを実証した。さらに本技術で超純水製造ラインの水質を評価し、本測定値(TS)は現状測定値(比抵抗, TOC, SiO₂)と良好な相関が得られ、また全不純物指標として適することがわかった。

結 言

半導体製造工程で使用される超純水には、半導体の集積度の増大に伴い、ますます高純度のものが要求されている。超純水中の微量の不純物が製品の歩留まりに大きく影響するといわれており⁷⁾、超純水の水質評価と水質管理が重要である⁹⁾。

水中の不純物は形態により粒状物質と溶存物質に分けられ、成分的にはそれぞれ有機物と無機物がある。現状では超純水の水質を粒状物質は微粒子数と生菌数、溶存物質の中の無機物は比抵抗、有機物はTOC(全有機体炭素量)の4項目で評価し管理している¹⁾。

しかし超純水中の不純物含有量は微量(ppbレベル)で、上記項目とも計測限界に近いこと、ならびに超純水の水質評価を上記4項目で行うことの妥当性を疑問視する声も高まりつつある⁶⁾。このため米国では既に全蒸発残留不純物量を評価項目²⁾に加えているが、現在微量濃度域での測定が困難なため、実施には至っていない。

そこで超純水の水質評価と管理の信頼性向上を目的に超純水を霧化と同時に気化させることにより、超純水に含有されていた固形物や溶解物を瞬時に清浄空気中で微粒子として析出させ、その微粒子の粒径と個数より微粒子の体積を測る気化式微量蒸発残留不純物測定技術の開発と、超純水の水質評価への開発方式の適用性について

検討した。

1. 超純水の水質評価の新たな概念

Fig. 1の左欄に超純水がLSI洗浄工程で使われる状況を模式的に示す。クリーンルーム内でウエハを超純水で洗浄しスピンドライヤ等でウエハ面上の超純水を振り切った後、なお残留する微量の超純水を蒸発させる。その時超純水中の不純物が模式のごとく、ウエハ表面に残留し、製品歩留まりを低下させるとされている。従って、LSI集積度の増大には、超純水中の蒸発後に残留する不純物を低減することが重要であり、超純水の水質を蒸発残留不純物量で評価するのが適当と考えられる³⁾。

しかし現状の蒸発残留物の測定法はJIS-K0101に明記されているごとく、蒸発皿にサンプル水を入れ、加熱蒸発(105°C~110°C, 2時間)後の残留固形物の重量を測定するものである。そのため、超純水のごとく微量の不純物しか含有しないサンプルでは、水量が増大するため、蒸発に長時間を要すると同時に濃縮処理中に周囲から不純物が混入するため、ppbレベルの極低濃度域での測定には適用し難い。

2. 微量蒸発残留不純物計測技術

2.1 開発技術の概要

Fig. 1の右欄に、開発した測定法の基本的考え方を示す。前記した現状測定法の欠点を解消し、極低濃度域の水を対象とする微量蒸発残留物量の測定を可能にした。

[†] 1987年7月28日受理; 化学工学協会第52年会(名古屋, 1987年4月)にて発表

^{††} 〒317 日立市久慈町 4026

Fig.1 Behavior of impurities in the LSI cleaning process and the idea of estimation for ultra-pure water quality

(1) LSI洗浄工程を模擬

LSI洗浄工程でウェハ面へ超純水の不純物が残留する状況を、計測時にも再現すべく、超純水をアトマイズ、気化した後、生成微粒子を計測した。

(2) 不純物の体積を計測

現状法の微量計測への適用の障害が、重量測定精度（通常下限0.1mg）にあり、一方気体中では粒径0.1μmの微粒子（NaCl粒子1ヶは 1.13×10^{-12} mgの重量に相当）の計測が可能なることに着目した。超純水中の蒸発残留不純物を、気中に浮遊した微粒子の状態で生成させ、その粒径と個数を計測し、不純物の体積を求めることにより、微量蒸発残留不純物の測定を可能とした。

(3) オンライン計測

超純水を高温清浄空気で蒸発容易な微細水滴に、連続的に霧化すると同時に瞬時に蒸発気化させることにより、オンライン計測を可能にした。

2.2 計測の基本的考え方

水滴が気中で蒸発する際、粒径が小さくなるにつれ、水滴中の不純物が濃縮され、溶解度を超えると溶解していた不純物が析出し、微粒子として気中に浮遊する。

1個の水滴を蒸発した場合、1個の球形の微粒子が生成すると仮定すると、生成する微粒子の粒径 d は、水滴の粒径 D と水滴中の不純物濃度 C により、次式で計算で

きる。

$$d = D \cdot \sqrt[3]{\frac{C}{\rho}} \times 10^{-2} \quad (1)$$

実際にはノズルで生成する水滴は均一粒径ではなく、粒径分布を持つ。本方法に用いるノズルは、高温空気で霧化と同時に気化させる観点から、2流体ノズルが適する。ノズルで生成する水滴の粒径分布は、一般に次の実験式で整理できる⁴⁾。

$$\frac{dN}{dD} = a \cdot D^2 \cdot \exp[-b \cdot D] \quad (2)$$

上記2つの式より、水滴群より生成する微粒子群の粒径分布は次式で求まる。

$$\frac{dN}{dd} = 100 \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho}{C}} \cdot \frac{dN}{dD} = 100 \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho}{C}} \cdot a \cdot D^2 \cdot \exp[-b \cdot D] \quad (3)$$

また水滴群より生成する微粒子群の総体積は、Eq.(1)とEq.(2)を用いて、下式の超越関数の積分で示される。

$$v = \int dv = 0.5236 \frac{C}{\rho} a \times 10^{-18} \int D^5 \cdot \exp[-b \cdot D] dD \quad (4)$$

用いるノズルの微粒化特性により、係数 a, b が決まるので、Eq.(4)より不純物濃度 C と生成微粒子の体積の関係が計算できる。

実際には、測定できる微粒子の粒径には限界があり、その下限粒径を d_{min} とすれば、積分開始の水滴径 D_{min} はEq.(1)の関係より得られる。よって不純物濃度 C の超純水を本測定法で霧化気化した時に生成する粒径 d_{min} 以上の微粒子の総体積 v は次式で計算できる。

$$v = 0.5236 \cdot \frac{C}{\rho} \cdot a \times 10^{-18} \int_{D_{min}}^{\infty} D^5 \cdot \exp[-b \cdot D] dD \quad (5)$$

以上の考察より、本測定法で生成した微粒子の体積を計測することにより、超純水の微量蒸発残留物濃度 C がEq.(5)の関係より求められる。

3. 実験装置と方法

Fig.2は供試実験装置を示す。装置は気化器及び空気と水の供給系からなる気化部と気中微粒子カウンタ部より構成される。空気供給系は空気ポンプ、フィルタ（ミリポアフィルタ0.1μm粒子99.5%除去）ヒータからなり、水供給系はサンプル攪拌スターラと定量給水装置からなる。気化器は内径100mm全長450mmの透明アクリル製で2流体ノズルが設置しており、外部はグラスウール（平均厚み30mm）で断熱した。微粒子の計測には、測定下限粒径0.1μm、サンプル空気量300ml/minの能力を持つレーザー散乱式気中微粒子カウンタ（日立電子エンジ

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

ニアリングKK製TSI-400)を用いた。

空気はブルドン管式圧力計、流量はフローメータで測定し、指示値を大気圧の値に換算した。空気の温度はアルメル、クロメルのシース熱電対（シース外径1.0φ）で連続測定した。

供給空気はフィルタで粒径0.1 μm以上の微粒子を除去した後、ヒータで所定温度まで加熱し、高温の清浄空気としてノズルへ送る。サンプル水は定量給水装置でノズルへ送られ、高温清浄空気により霧化と同時に気化される。生成した微粒子が浮遊する空気の一部（300 ml/min）を微粒子カウンタへ送り、粒径と個数を連続測定する。

用いた2流体ノズルの微粒化性能は、ノズルで発生した水滴をガラス面に形成したシリコンオイル薄膜に捕促し、それを光学顕微鏡（100倍）で拡大撮影し、写真より水滴の直径と個数を測定して得た水滴分布より求めた。

4. 実験結果と考察

4.1 供試ノズルの微粒化性能

Eq.(1)より生成微粒子の径が水滴径に比例することより、本測定法で要求される水滴径は、より大粒がよいが、水滴の完全蒸発気化を考慮すると、10～50 μm程度の均一粒径分布のものが望ましい。

ノズルで生成する水滴径は、用いるノズルの構造と操作条件（圧力、流速）及び水の物性（粘性、密度、表面張力）によって決まる⁵⁾。本研究では微量の不純物しか含有しない超純水のため、水の物性変化は無視できる。また操作圧力は低いほど、生成水滴径は大きくなるが、不均一となるため、操作圧力を199.3KPa、流速を82.5m/sに設定した。

供試ノズルで生成した水滴の粒径分布をFig. 3に示すが、粒径10 μmにピークを持つ、かなり均一な水滴が生成できた。さらにEq.(2)の実験式を基に整理するとFig.

Fig. 3 Diameter distributions of water droplets

4のような直線で近似でき、微粒化性能を示すEq.(2)の係数が次のごとく得られた。

$$\begin{cases} a = 0.5 \mu\text{m}^{-3} \\ b = 0.21 \mu\text{m}^{-1} \end{cases}$$

Fig. 3の実線は、上記係数を用いてEq.(2)で求めた計算値を示すが、実測困難な水滴径領域（観察困難な粒径5 μm以下の微細水滴及び個数の少ない粒径100 μm以上の粒大水滴）も推定できる。

4.2 霧化気化による微粒子生成

水滴の蒸発気化性能は、水滴径と加熱空気温度及び気液比に支配される⁸⁾。開発方式では、高温空気で微粒化と同時に蒸発気化させるため、水滴径はノズル条件で、気液比は気化後の空気の相対湿度で決定される。空気温度が高いほど蒸発は促進されるが、高すぎるとノズル内で蒸発が起こり、間欠的な霧化になるため、空気温度を70℃に設定した。

Fig. 5に塩化ナトリウムを含む水を霧化気化させた時に生成する微粒子分布の実測値を示す。図中にFig. 4の水滴分布で得た係数を用いて、Eq.(3)で計算した粒径分布を実線で示すが、実測値と良好に一致する。

レーザー散乱法による微粒子径の計測値は球状ポリスチレン粒子の粒径と散乱強度の関係より校正しているため、微粒子の形状が粒径測定の誤差要因となる。Fig. 6に塩化ナトリウムを含む超純水を霧化気化させて生成した微粒子をフィルタで捕促した時のフィルタ面のSEM（日立走査電子顕微鏡S-510W形）写真を示す。その結果球状水滴から生成する微粒子もほぼ球形又は立方体の

Fig. 4 Relationships between $\Delta N/(D^2 \Delta D)$ and D

Fig. 5 Diameter distributions of NaCl particles after evaporation of water droplets

形をしており、形状による測定誤差は少ない。

以上の結果、Eq.(3)の導出に用いた仮定(1個の水滴より1個の球状微粒子が生成する)の妥当性が、Fig. 5の実測値と計算値の一致及びFig. 6のSEM写真より裏付けされた。

4.3 不純物濃度と生成微粒子体積

Fig. 7 に不純物として塩化ナトリウムを含有する超純

Fig. 6 Photograph of NaCl particles derived from evaporation of water droplets from a scanning electronmicroscope

Fig. 7 Relationships between concentration of impurities (NaCl) and volume of particles from evaporated water droplets

水を、霧化気化させた時に生成した微粒子の内、測定可能な粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の微粒子の総体積と不純物濃度の相関を示す。なお微粒子の体積は、カウンタで計測した生成微粒子の粒径と個数より求めた。図中にEq.(5)より求めた計算値を実線で示すが、実測値と良好に一致している。図中の点線は、Eq.(4)で計算した生成微粒子の全体積を示すが、点線と実測値の差が、現状の微粒子カウンタで計測できない粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の体積に相当する。その差は不純物濃度が低いほど、大きくなるが、気中微粒子カウンタの高性能化により低減可能である。

以上の計算と実験により、霧化気化して生成した微粒子の粒径と個数から体積を求める蒸発残留物測定方式で

Fig. 8 Estimation of water quality for ultra-pure water production process line
AC:Activated Carbon, RO:Reverse Osmosis
IE:Ion Exchanger, UV:Ultra Violet sterilizer
IP:Polisher, UF:Ultra Filtration, UP:Use Point

水中の微量 (ppb レベルの) 不純物濃度が測定できることが確認できた。

5. 水質評価への適用

5.1 超純水製造ラインの水質評価

Fig. 8 に実機の超純水製造ラインでの水質変化を本方式で実測したTS値 (Total Solidの略称) を示す。原水中の有機物を活性炭 (AC) で、粒状及び溶存物質を逆浸透 (RO) で、溶存無機イオンをイオン交換 (IE) で除去する。さらに水中の微生物を紫外線 (UV) で殺菌し、微量無機イオンをポリッシャ (IP) で除去した後、限外濾過 (UF) ラインから発生する微量不純物を除去して超純水が製造される。

各処理工程で不純物が除去され、水質が向上する状況がTS値で良好にモニタリングできる。特にこれまで実測困難とされていたポリッシャからの溶出やユースポイント (UP) までの配管からの溶出等による水質低下の傾向がTS値の変化で明確に監視できる。

Fig. 9 に本方式で超純水を霧化気化させたときに生成した微粒子をニュクリポアフィルタ (孔径 $0.1\mu\text{m}$) で捕捉したときのフィルタ面のSEM写真を示すが、微粒子はほぼ球形である。

Fig. 10 にエネルギー分散形X線分析装置 (堀場製 EM A X-2000) で生成微粒子の元素分析を行った結果を示す。微粒子の成分として金属元素 (白金と微量鉄元素はブランク値) は検出されず、ほとんどが有機物と推定される。

Fig. 9 Photograph of particles from evaporated ultra-pure water droplets from a scanning electron microscope

Fig.10 X-ray spectra of particles from evaporated ultra-pure water droplets

5.2 現状水質指標との相関

Fig. 11 にTS値と現状指標 (比抵抗, TOC, SiO_2) との相関を示す。微粒子数, 生菌数は重量濃度表示 (ppb) では他指標に比べ極端に小さいため除外した。例えば超純水中には粒径 $0.1\mu\text{m}$ の微粒子が $50\text{ヶ}/\text{ml}$ 程度含有されているが、重量濃度に換算すると 0.00006ppb と極端に小さい。無機物は比抵抗からNaClに換算した濃度で表した。その結果無機物, 有機物 (TOC), SiO_2 の重量濃度の総和 (全不純物□印) とTS値が良好に一致しており, TS値で現状指標の総和が実現でき, 超純水の総合的な水質が評価できることが実証できた。水中の不純物は高濃度域では無機物が支配的だが, 超純水レベルの

Fig.11 Relationships between the new method (Atomizer and evaporation) and conventional methods □: Total Impurities (○+●+△), ●: SiO₂, ○: Inorganic matter, △: Organic matter (TOC)

低濃度域 (TS 値が 10~100ppb) になるに従いがい、除去しにくい微量有機物 (TOC) が支配的になる。この傾向は、Fig.10 の超純水から生成した微粒子の元素分析結果と一致する。また低濃度域で TS 値が多少低めになるのは、含有不純物成分が有機物支配のため、本測定法で検出しない揮発性有機物の影響と TS 値を塩化ナトリウム (比重 2.164×10^{-3}) で校正しているためと推定される。

結 言

霧化気化式微量蒸発残留不純物の測定技術について、計算及び実験により検討し、以下の結論を得た。

(1) 水を高温清浄空気で霧化すると同時に気化して、生成する微粒子の粒径と個数を測ることで、水中の微量

蒸発残留不純物を測定できることを確認した。

(2) 本方式により超純水製造ラインの水質を評価し、製造ライン中の水質が溶出等で変化することを実測できた。

(3) 本方式で測定した TS 値と現状指標 (比抵抗, T OC 等) との相関を得、TS 値の総合水質指標としての妥当性を確認した。

Nomenclature

a	= constant in Eq.(3)	[cm ⁻³]
b	= constant in Eq.(3)	[cm ⁻¹]
C	= concentration of impurities	[μg·kg ⁻¹]
D	= diameter of water droplet	[μm]
d	= diameter of particle	[μm]
N	= number of particle or water droplet	[cm ⁻³]
TS	= concentration of total solid	[μg·kg ⁻¹]
v	= volume ratio of particle per water	[-]

ρ	= density of impurities	[kg·m ⁻³]
--------	-------------------------	-----------------------

Literature cited

- 1) Kozaka, K.: *Kagaku Souchi*, No1, 81 (1984)
- 2) idem: *Kagaku Kogaku kyoukai 48th Nenkai Yokousyu*, 298 (1983)
- 3) Kousaka, Y. et al.: *J. Env. Sci.*, July/Aug., 39 (1987)
- 4) Nukiyama, S., and Y. Tanasawa: *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu*, 5, 64 (1939)
- 5) idem: *ibid.*, 5, 68 (1939)
- 6) Ooya, H., H. Kanamori, K. Yabe, Y. Yoshii, and Y. Oota: *Zousui Gijyutu*, 9, 2, 1 (1983)
- 7) Paul, A.M., J.P. Stephen and Reinhard Hanselka: "Transcripts of the Fifth Annual Semiconductor Pure water Conference", San Francisco, California, P 219 (1986)
- 8) Ranz, W.E. and W.R. Marshall: *Chem. Eng. Progr.*, 48, 173 (1952)
- 9) Takashima, K.: *Kankyo Gijyutu*, 14, 340 (1985)

Measurement Technique for Small Residue Amounts in Ultra-Pure Water after Evaporation Using Atomization and Evaporation

Yasuo Koseki, Akira Yamada, Hideaki Kurokawa,
Katsuya Ebara, Harumi Matsuzaki and Sankichi
Takahashi

Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi 317

Key Words : Ultra-Pure Water, Impurity, Atomization, Evaporation, Residue after Evaporation

For development of an on-line system to monitor the quality of ultra-pure water, a new technique is proposed and experimentally studied. In the technique, water is atomized and promptly evaporated using hot (70°C) and clean (filtered to remove $d > 0.1 \mu\text{m}$ particles) air. Then the particles derived from the evaporated water droplets in the clean air are counted by a laser dispersion-type air-borne particle counter. In this way, the concentration of impurities (TS : total solid) is obtained using the volume of measured particles.

The results are summarized as follows.

- (1) By using NaCl as a simulated impurity, residue after evaporation could be measured satisfactorily by this technique.
 - (2) Water qualities in an ultra-pure water production line could be estimated by using this technique.
 - (3) Relationships between the TS value determined by the new technique and resistivity, TOC and SiO_2 values obtained by a conventional technique were satisfactory, and TS provided a good estimate of total impurities.
- ~~~~~