

洗浄液の管理と粒子計測

リオン株式会社 星名民雄

1992年

「せんじょう」を以前は「洗滌」と書いた。「滌」は水をたらたらと、細く長く流して洗う、という意味で、正しくはテキ、またはジャクと読む。昔から液体によって、固体の表面に付着している汚れ(汚染物)を洗い流し、すすぐことが「せんじょう」の主流だ。

湿式洗浄法は、洗う対象物、ワークを洗浄液に浸け、ブラシでこする、揺り動かす、振動子で液中に振動数の高い粗密波を起こして、ワークに打ち当てる、ノズルで液を吹きかけるなど、方法はさまざまだが、要するに付着した汚染物を対象物から洗浄液中へ移行させる手段だ。汚れた水で洗濯をしてもキレイにならないのと同じで、洗浄後、期待されるワーク表面の清浄度が決まれば、洗浄液の汚染物濃度上限も決定する。また精密洗浄の分野では、洗浄作業の効果を、液の粒子濃度変化から判定することが行われる。図1は、

未洗浄及びフロン液によって1回洗浄したワークを、それぞれ清浄な液でリンスした後、その液の粒子濃度を比較して、洗浄効果の判定に供した測定例である。

半導体・ディスクをはじめとするエレクトロニクス、メカニクス技術の高度化、微細化に伴って、徹底した表面汚染管理が要求され、粒子計測による洗浄効果管理、洗浄液管理は、急速に一般化しつつある。

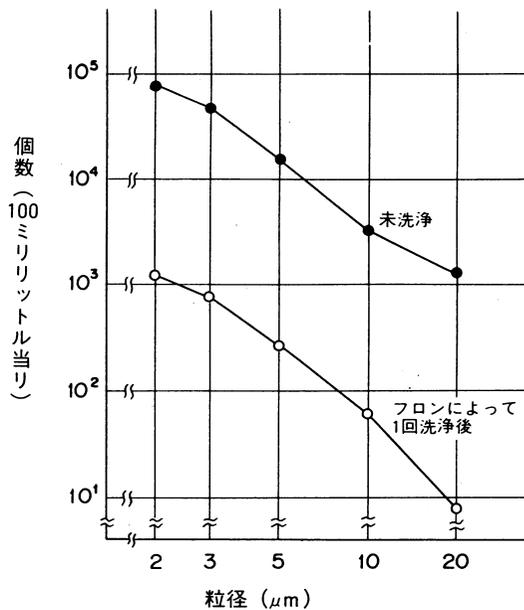


図1 洗浄効果の判定
(島田による)

洗浄液の管理指標と清浄度規格

肉眼で見て濁っているのがはっきり分かるような、ひどい汚染は論外だが、清浄と見える液も粒子個数を指標として比較すると、定量的にいくつかの段階に分類することが出来る。液体の清浄度規準としては、比較的大きな2.5マイクロメートル以上の粒子を測定する場合、米国航空宇宙局の規格 (NAS1636) を準用することが多い。これは100ミリリットル中の個数と、粒径分布によって等級を決めたもので、図2のように表す。

このグラフに記入されているいくつかの記号は、後に述べる光遮断方式の粒子カウンターによって測定したデータの1例で、IPAと石油エーテルは、それぞれJIS K 8593 と 8539 に定められた仕様に基づく市販品である。

半導体関係のように、より高清浄度を要求される場合、供給液や洗浄度の規格で統一されたものは今のところない。一般に100ミリリットル中の0.5マイクロメートルの粒子の個数でギャランティすることが多いが、これよりも小粒径化が進むことが予想される。

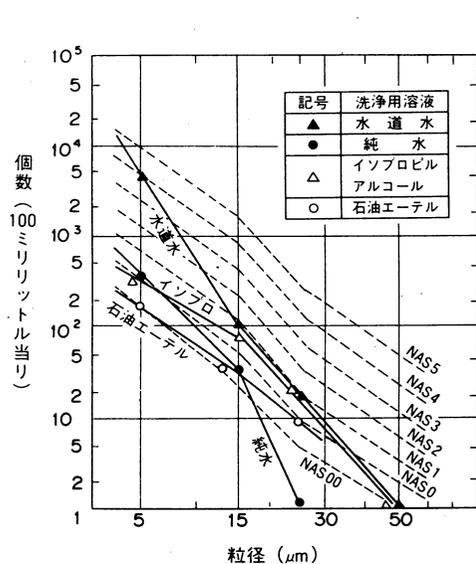


図2 清浄度の規格と実測例
(山下, 篠崎, 笠井による)

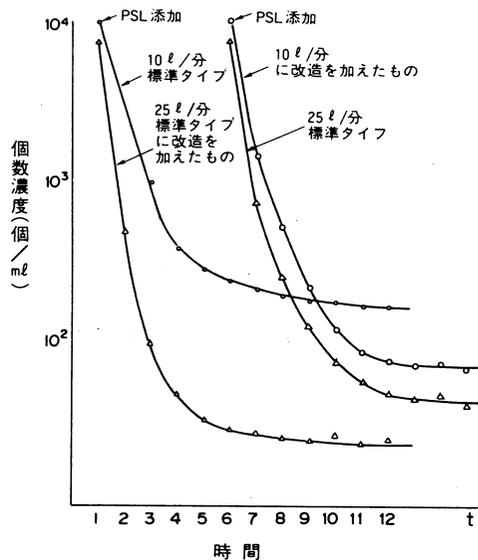


図3 時系列的に見た個数濃度の推移

また、粒子個数濃度を把握出来ることを利用して、洗浄槽の異物に対しての置換能力を測定することが可能となる。図3に示すように既知のラテックス粒子を槽に添加し、時系列的に粒子個数の推移（減少の程度）を測定すれば良い。

顕微鏡法と自動式粒子計数器法

液の清浄度を、浮遊している粒子1個1個について大きさを測り、数をかぞえ、個数濃度と粒径分布で評価する方法を計数法と呼ぶ。顕微鏡法は、試料液の一定量を薄い膜状フィルターで濾過し、その表面にとらえた粒子を顕微鏡で読みとる方法だ。粒子の形状を直接観察出来、いろいろな所見、例えば粒子がどこで発生したものかなどを推定するのに役立つ反面、測定者ごとの個人差の大きさ、計数に要する時間の長さや労力など、短所も多い。

一方、自動式粒子計数器法は、液中の粒子を浮遊状態のまま、自動的に粒径、個数を測り、計数出来る機能を持った一種の光学装置、粒子カウンターを用いる方法である。測定時間は顕微鏡法とは比較にならないほど短かく済み、測定者ごとの個人差も発生する余地がない。しかし、機械は粒子と気泡とを見分けられず、正しくない結果を出してしまったり、粒子の性状についての情報は得られないなど、欠点もある。

光遮断方式と光散乱方式

現在、市販されている液中粒子カウンターの基本構造は、粒子を検出する照射光が直接受光素子へ入るか、粒子が散乱した間接光だけを受け取るか、によって遮断と散乱の2方式に大別出来る。

まず遮断方式。わかりやすく言えば、これは窓のカーテンへ映る人影で、部屋の中に誰か居ることが分かるように、光を照射された粒子が検出域を通過する際、受光部に出来る影の大きさ、通った回数を測定する方法だ。部屋の中の正確な人数、更に一人一人の身長の高低まで知ろうとすれば、スライドプロジェクターのような投光器で、カーテンに対しほぼ垂直な光を投射し、人はその光源とカーテンとの間を、一列になって横切れれば良い。実際の装置では光源にLED、ランプなどを用い、粒子

が透明な矩形断面セルの中のどの位置を通っても、必ず受光素子に達している照射光の一部分を遮り、減少させる図4のような構造になっている。セルの側面に死角が出来ないように、平行光線が照射される。

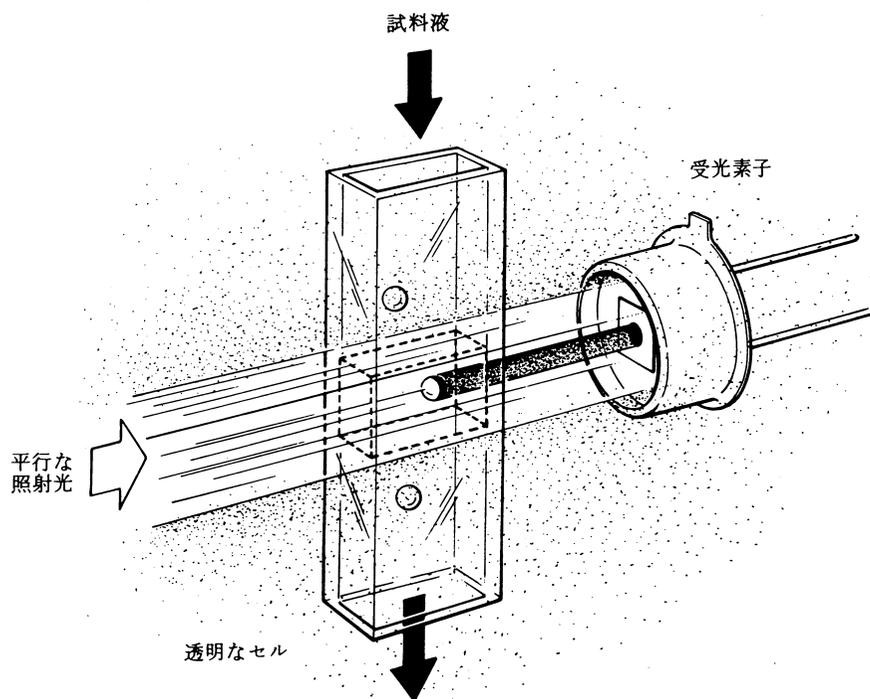


図4 光遮断方式の初歩的な説明図

前に、わかりやすく述べたが、ここでちょっと、雑談をさせていただこう。スライドプロシエクターの光を手で遮れば、スクリーンに達していた全光量のうち、手のひらの面積分だけ失われる。これは日常体験するところだ。ところが、光を遮った状態が受光部から十分に遠く離れたところで起ったらどうだろうか。ゴルフボールが、人工衛星と同じ高度にあって、遠い星の光を遮ると、我々の眼に達していた光はゴルフボールの断面積のほぼ2倍に相当する分が減少してしまう。このことは遮光のパラドックスと呼ばれ、不思議に思われるが、光の波長と遮る物体の大きさの比率、更に十分遠い観測点などの条件が揃うと、この現象があらわれる。これは

物体の近傍を通過する光線が曲げられる、回折効果によるものである（図5）。微粒子がセルの中で光を遮る場合、同様な理由から遮られる光の量と粒径の関係は複雑な様相を呈することになる。

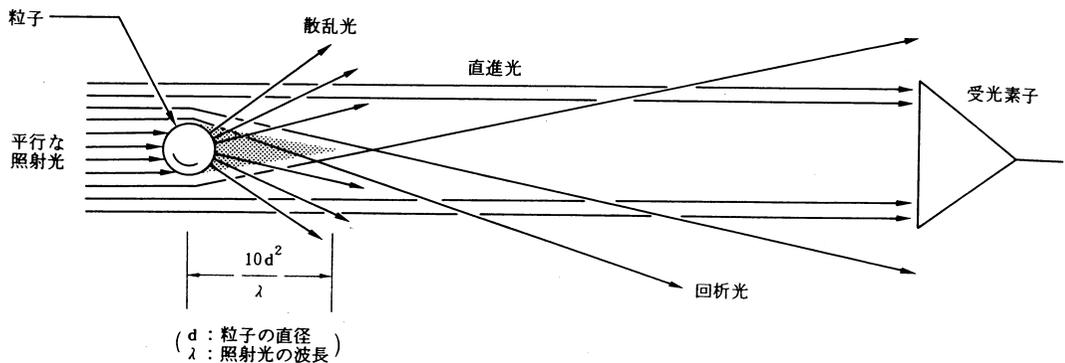


図5 光と微粒子の関係

次に散乱方式。ほの暗い部屋へ、一筋陽光が漏れると、今まで見えなかった空気中の小さな粒子がキラキラ輝きだし、はっきり見える。これが散乱光による効果で、現在市販されている散乱方式カウンターには、光源として強い光源、レーザーが使われ、検出域を通った後の強い照射光はすべて遮断吸収して、粒子による散乱光だけを検出する構造になっている。従って、遮断方式と比較すると、やや複雑だが、ずっと小さな粒子まで検出出来る（感度が高い）特長がある。光学系の構成は幾通りも考えられ、市販の装置は各社各様、それぞれ特長を持っている。図6は1例を示す。

球形微粒子の光に対する反応を、数式によって厳密に記述したのが、Mieによる理論式だ。遮断方式でも、散乱方式でも、微粒子の光に対する反応によって性状を調べる装置は、すべて設計の段階でこの理論式の恩恵を受ける、とあってよい。一般に、粒子測定装置では、出来るだけ小さな粒子まで検出し、測定出来るよう工夫されるが、光線を用いる場合、そのためには強い（エネルギー密度の高い）照射光を用いる必要がある。その点遮断方式は、受光素子の飽和に制約され、最小可測粒

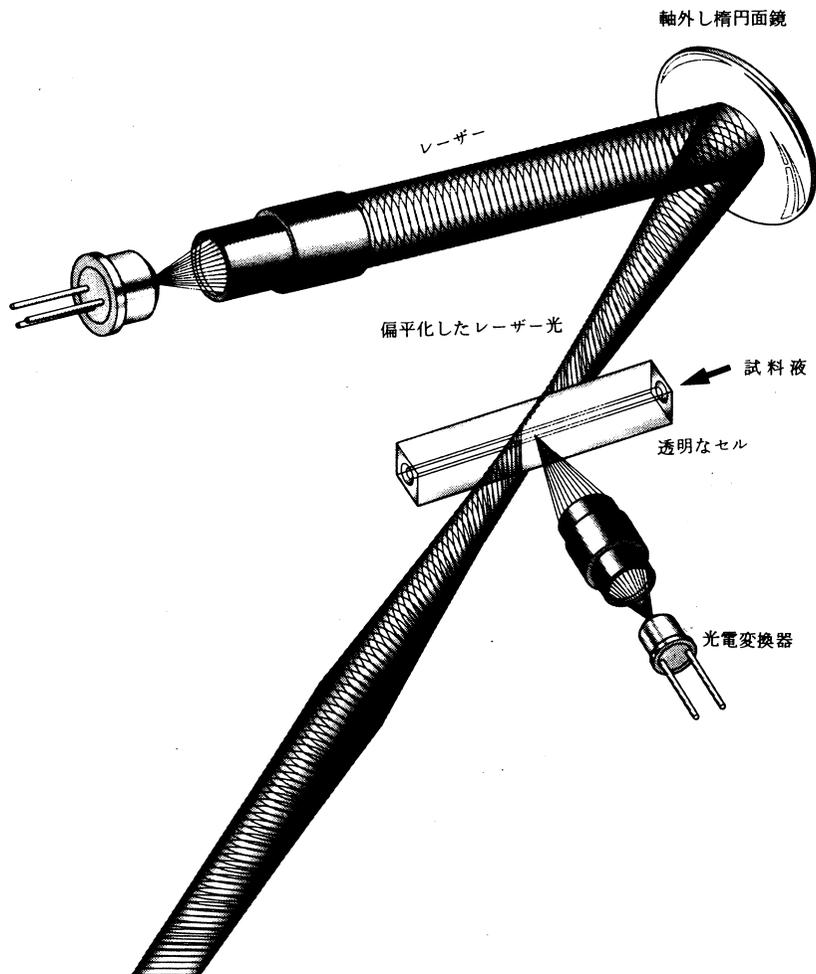


図6 光散乱方式の構成例

径は、およそ1マイクロメートルどまりである。散乱方式では、一般に、小さな粒径を測定出来るが後に述べる「計数効率」及び「感度交差」と、感度とは兼ね合いの関係にあり、これら2つの性能を犠牲にして感度を取るなら、0.1マイクロメートル以下の粒子を検出出来るようにすることも不可能ではない。しかしこの場合、個数濃度と粒径分布に関するデータの信頼度は大幅に低下するので、そこには目をつぶって感度を優先し、微小粒子の定性的な増減をモニターする装置とするか、一般的な粒子測定器とするかは、設計の段階での二者択一の問題となる。

現在、個数、粒径ともに信頼出来る結果が得られる装置の最小可測粒径は、純水中のポリマー球換算値で0.2マイクロメートル*程度だ。

(*2001年4月現在では0.05マイクロメートルが最小可測粒径)

光による自動粒子計測の問題点

顕微鏡法と比較して、粒子カウンター法が日常、液の清浄管理を行上で、便利なことは疑いない。だが問題は何かないのだろうか。測定値はいつも正確に液の粒子濃度の状態を示しているのだろうか。その点を追究してみよう。まず、粒子検出に光を使うことによる避けられない障害がある。微小物体へ光線を照射した際、反応の度合いを決定する最も重要な条件の一つは、液と粒子との光学的性質(屈折率 n)の比率だ。例えばガラスビーズ(n_p 値1.5)は、水(n_l 値1.33)の中では見え難い。更に性質に近いトリクロロエチレン(n_l 値1.58)やキシレン(1.51)の中に入れば、よほど強い光を当てないかぎり見えない。このことは人間の眼だけでなく、光線を用いた粒子カウンターでも事情は同様であり、要するに液の中では、原理的に見落としやすい種類の物質がある、あるいは、液が違えば同じものでも大きさが違ってみえることがあるということである。

次は発泡による偽計数。ゴミが1個も入っていない完全に清浄な液体(あり得ないが)を粒子カウンターに加えたとき、何らかの原因で誤って現われる計数値を偽計数と呼ぶ。液体中には気体の粒子である気泡が存在し、粒子カウンターは固体粒子と気泡を見分けられない。液体の気化は液面だけでなく、液中でも起こり、例えば、高速でスクリーを回すと、周囲の水の密度変化によって気泡が生じるという現象もその一つである。ガス化した分子は最初、極微小の気泡だが、泡の中の飽和蒸気圧(膨張力)が液面に加わる圧力と気泡を囲む液の表面張力との和(収縮力)に打ち勝てば、次第に大きく成長する。飽和蒸気圧が1気圧と等しくなる禍度(沸点)の低いことを特長とする(従って気泡の発生し易い)洗浄液が多いので、個数濃度の測定は気泡の存在を常に考慮する必要がある。発泡を抑制する手段は、測定の際、液を加圧、冷却する方法が有効だ。ただし液温の変化は飽和点の変化となり、物質

によっては析出を考慮する必要がある。また液面の気圧を減圧して、微小な気泡の種を取り除く方法もあるが、粒子カウンターでは測定の際、複雑な流路を通して液体が検出域に達するので、流路の断面積が変ればその間に再びガス化が起きて発泡することになり、効果は少ない。

第3の問題点は計数効率。最小可側粒径以上で、当然検出されなければならない条件を備えた N_0 個の粒子をカウンターに加えた場合、検出され、計数された個数 N との比 N/N_0 を、計数効率と呼ぶ。(通常は100%以下、偽計数が含まれると超える場合がある)計数効率は、第1に技術ポリシーによるが、装置の組立、調整技術の巧拙まで含めた構造設計によって決まる。例えば図6の粒子は特殊な反射鏡で断面が丸いレーザービームを、テープのような偏平光線に変換し、セルの流路を斜めに横断する方向(光電変換器へ直接入らないようにするため)で入射させる。矩形断面セルは、検出域の照射光強度の均一性を損わない点で優れているが、集光系(散乱光を検出する光学系)の視野を、計数効率100%になるように全照射域まで広げると、流路のコーナーが散乱する強い妨害光まで取り込んでしまう。そこで図7右に示すようなマスクが必要となり、結局、全検出域に対し数十%に相当する死角が生じる。図8のグラフは、図7に示した粒子センサーについて、単分散ポリマー球を用い、粒径と濃度とを変えながら計数効率を測定した例である。この構造のセンサーは、感度を犠牲にしてマスクの開放度合を増せば、計数効率は90%以上とすることも可能だ。この意味では、粒子カウンターの計数効率をチェックする特殊な単分散・標準濃度液が発売されている。粒径と光学的性質が均一なポリマー球を一定の濃度(1ミリリットル当り1000個)で分散させたもので、粒子カウンターへ一定量を加えて計数してみれば、ズバリ、応答値の分散や、計数効率が表われ、信頼度の確認には重宝だ。

問題の第4は感度交差。これは照射光の強度分布が一様でなかったり、集光系の検出域各部分に対する集光効率が不揃いだったりすると、同じ光学的性質を持ち、粒径も等しい球形粒子群を計測した際、応答の大きさがピタリ一致せず、ばらつきが出来る現象をいう。ちがう物差で同じものを計るのだから応答値がちがうのは当

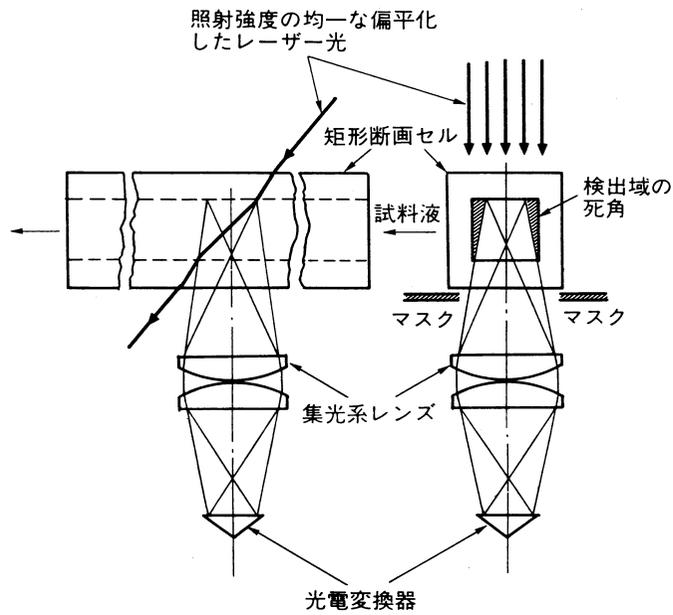


図7 矩形断面セルの粒子検出域と死角

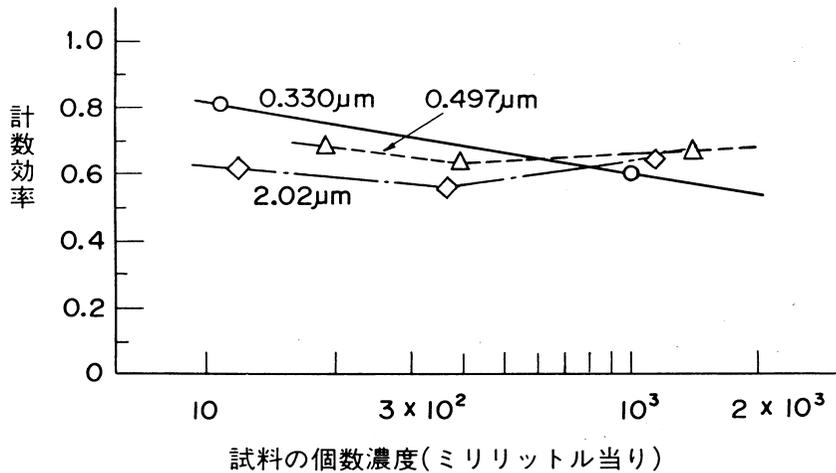


図8 光散乱式(レーザー光源)粒子センサーの計数効率
(平田・杉浦による)
(基準は走査形電子顕微鏡による計数)

然だ。交差とは1.2マイクロメートルの粒子を0.8マイクロメートルとしたり、逆に0.7マイクロメートルの粒径を1.0マイクロメートルと大きく評価する誤りを犯すので名付けられた。当然、この誤差は、測定値の粒径分布についての信頼度を低下させるが、その誤差の大きさは、分布が一様ならば小さく、図1、2のような左上り分布では数え過ぎ、逆の傾斜では数え落すという厄介な性質を持っている。

最後に同時通過損失。粒子カウンターは粒子を1回1個検出し、測定するのが建前だが、検出域へ同時に2個、或いはそれ以上の個数が同時に飛び込むことがある。その複数の粒子を1個としか計数しないことによる誤差発生確率が、測定する回数濃度に比例して高くなる。普通、数え落しが全体の個数に対し、5%か10%となる濃度をそのカウンターの可測濃度限界とするか、この誤差の特異な点は濃度が次第に上昇して限界をはるかに超えた領域では、粒子数の増加率より、数え落す確率の方が高くなり、個数濃度に対して、カウンターの表示する計数他のレスポンスがなくなってしまい、ときにはカウンターの表示する個数は逆に減少してしまうことになる。測定した液の濃度が予想よりはるかに低く、前に述べた誤差の発生が疑われる場合には、試料を清浄な液で十倍程度希釈し、もう一度測定してみるといい。その状態でかえってカウントが増加するようだったら、完全にカウンターの適正な測定濃度範囲を超えていることになる。

今後の課題と展望

現在、洗浄液の管理には、汚染に対する許容度が高い場合、ここで述べた粒子を個々に測定する方法でなく、原理はやはり光の透過度や散乱によるが、粒子を群として把握する方法（濁度計と呼ばれる装置を用いる）がとられる。もちろん、洗浄のグレードによっては、そのような方法によっても十分管理出来る場合も多く、一概にはいえないが、産業の高度技術化に伴って次第に洗浄も精密化し、個別測定の方角をたどるだろう。その際、粒子カウンターは、現在のような実験室向きの装置から、洗浄の現場で活躍出来る実用的な「道具」へと脱皮する必要があるだろう。