

クリーンルーム内における化学汚染物質の連続分析

On-line monitoring of airborne molecular contaminants in clean room

横河電機株式会社 プロダクト事業センター 環境機器技術部 システム分析開発Gr 中川 直樹
Naoki Nakagawa

Development and Engineering Dept, Environmental & Analytical Products, Yokogawa Electric Corporation

1. はじめに

半導体デバイスの高集積化やフラットパネルディスプレイの大型化、精細化によって、クリーンルームに要求される空間清浄度のレベルは高まる一方である。今や微粒子だけでなく、pptレベル濃度 (ppt=一兆分の一) の空気中の分子状化学汚染物質 (AMC: Airborne Molecular Contaminant) による材料や装置の汚染問題が重視されるようになってきている。

このAMCの分類方法として、SEMI、SEMATECHにおいては、酸性物質 (Acids=A)、塩基性物質 (Bases=B)、凝縮性有機物質 (Condensables=C) およびドーパント (Dopant=D) としている。これに筆者は金属 (Metals=M) を加えたい。

ここでいう酸性物質 (A) は、フッ酸、塩酸、硝酸、硫酸などで腐食性を有する物質でメタル配線の腐食原因となる。塩基性物質 (B) はアンモニアやアミン類で化学増幅型レジストを使用した際のリソグラフィ工程でのTトップ現象、ウェハやレンズ、ミラー表面のヘイズ発生の原因となる。凝縮性有機物質 (C) はフタル酸エステル類によるゲート酸化膜の耐圧劣化、シロキサン類によるレンズ、ミラー汚染が知られている。ドーパント (D) としてはボロン、リンが挙げられ、電気特性異常の原因。そして金属 (M) としてはナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどが挙げられ接合リーク電流異常や酸化膜耐圧不良などの原因物質として報告されている。

これらのAMC対策として、クリーンルーム構成材料からのアウトガスの低減、ケミカルフィルタなどによる汚染物質の除去が行なわれている。そして、それらの除去状態を

検証する上でAMC測定が重要な技術要素となっている。

2. クリーンルームガスモニタCM505

一般的にAMC測定に際しては、目的成分に合致した手法で捕集し、これを分析する、という手順を踏む。捕集方法としては、溶液吸収法、拡散スクラバー法、ろ紙捕集法、サイクロン捕集法、固体吸着法などがあり、分析方法としては、イオンクロマトグラフ (IC) 法、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) 法、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法などが挙げられる。

本稿では、捕集方法: 溶液吸収法、分析方法: イオンクロマトグラフ法を用いて、高感度、自動化を実現したクリーンルームガスモニタ (以下CM505と呼ぶ) を紹介する。図1にCM505の概観図を示す。



図1 クリーンルームガスモニタ (CM505)

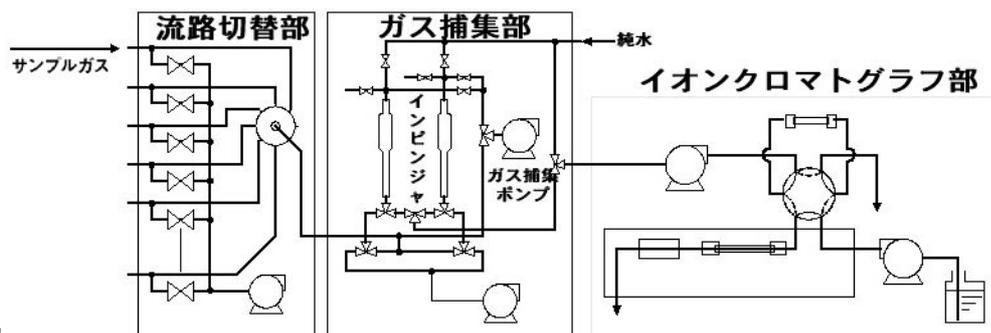


図2 CM505構成図

CM505の構成は、サンプルガスの流路を切り替える部分、ガスを超純水に吸収させる部分、イオンクロマトグラフ部分、ワークステーションによる操作・結果表示部分、の四つに分けることができる。図2にCM505構成図を示す。

流路切り換え部

流路切り換え装置は最大16流路の切り替えが可能で、そのサンプリングチューブは50mまで使用できる。アンモニアなど吸着性の大きな成分の測定では、チューブ長さを長くすると吸着の影響が生じる。この影響を避けるために、あらかじめ次回測定する流路を別ポンプ(ガス入替ポンプ)で吸引している。

ガス捕集部

全自動でガス捕集が行なえるようなインピンジャシステムを開発した。図3に概略を示す。

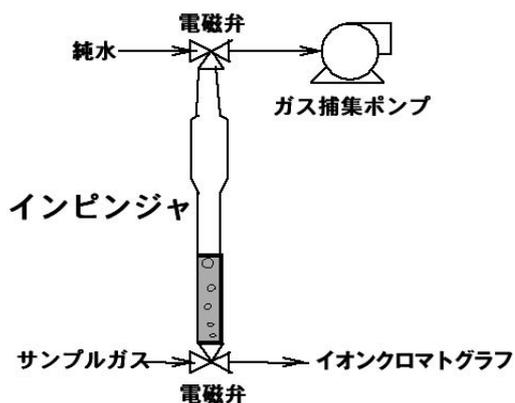


図3 インピンジャ概略図

コンタミネーションを極力避けるために、超純水をインピンジャ上方から入れ、ガスを下方から導入、吸収液をガスと同じ下方より排出する方式とした。

また、吸収液量を約10mLと従来の手分析時の数百

mLより極端に少なくし、かつ吸収液とインピンジャ壁面を共洗する液の全てをイオンクロマトグラフに導入することにより高感度化をも実現している。

さらに、長時間バブリングの際の吸収液蒸発に関しても、液量が少なくなると自動的に超純水補充が可能なシステムとしている。

イオンクロマトグラフ

イオンクロマトグラフとは高速液体クロマトグラフの一種であり、その名の通り、イオンを測定対象とした分離分析法である。分析するイオンと反対の電荷をもつイオン交換樹脂を充填したカラム内に、溶離液とサンプルを流すことにより、各成分のイオン親和力の差を利用し成分ごとに分離して、各イオン強度を導電率検出器で検出する方法である。

CM505においては、イオンクロマトグラフ法の中でもさらに高感度な濃縮法を用いている。この方法は濃縮カラムと呼ばれるトラップカラムを使用し、ガスを吸収させた吸収液の全量と、共洗い液を全て濃縮カラムに流す。これによりサンプルは濃縮カラムにより全てトラップされる。六方バルブを切り替えることで、トラップされたサンプルは溶離液により分離カラムへと導かれる。この方法を使用することにより、液濃度で数ng/Lレベルの非常に高感度な分析が可能となる。

操作部分

CM505の操作、運転状態の監視、結果の表示は全てパソコンにより行われる。

各サンプリング場所の濃度値はトレンドグラフにより表示され、汚染状態やケミカルフィルタの劣化状況が一目でわかる。また、濃度上下限設定があり、設定した値から外れた場合に濃度異常警報を出力する。

3. 分析結果

ガス濃度換算した値での各測定対象であるクロマトグラムを示す。

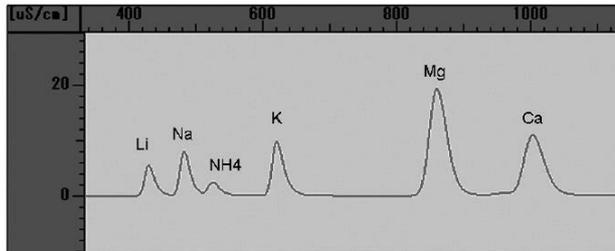


図4 陽イオンクロマトグラム Li、Na、NH₄、K、Mg、Ca

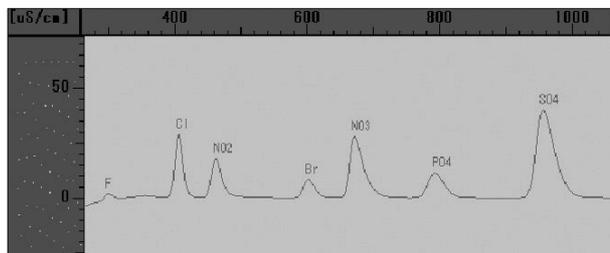


図5 陰イオンクロマトグラム Cl、NO₂、Br、NO₃、PO₄、SO₄

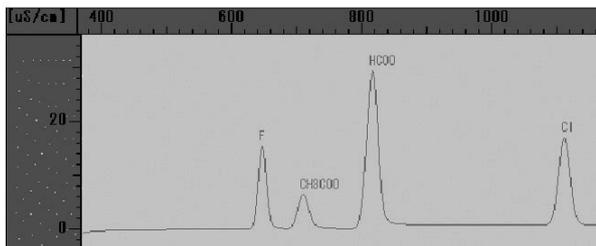


図6 陰イオンクロマトグラム F、酢酸、ギ酸、Cl

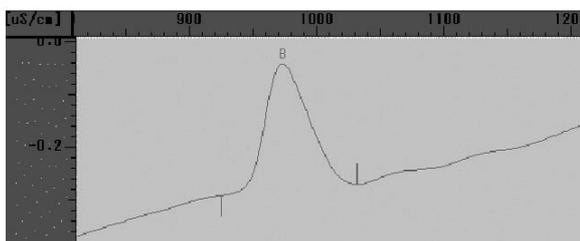


図7 ホウ素クロマトグラム ホウ酸

これらより、CM505で測定可能なAMC成分は次になる。

酸性物質(A) : F、Cl、NO₂、Br、NO₃、PO₄、SO₄

塩基性物質(B) : NH₃

凝縮性有機物質(C) : 酢酸、ギ酸

ドーパント(D) : B(ホウ酸)

金属(M) : Na、K、Mg、Ca

実際のクリーンルーム内ガス濃度推移の例を示す。

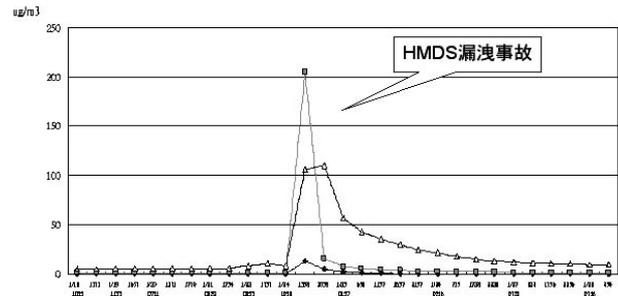


図8 NH₃濃度

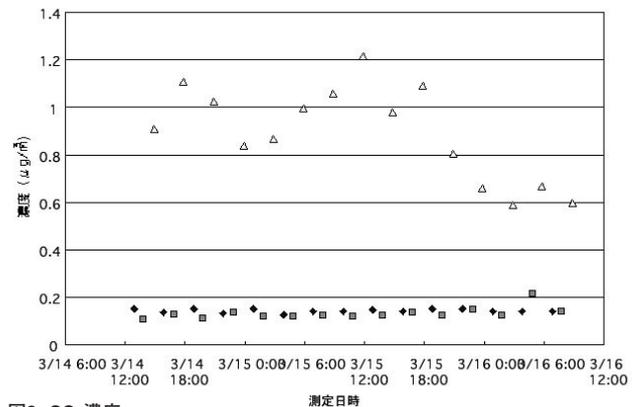


図9 SO₂濃度

図8においては、HMDS(ヘキサメチルジシラザン)漏洩事故がNH₃濃度上昇の引き金となっていることがよく分かる。フトリソグラフィ工程において、HMDSはウェハとレジストの密着性を向上させる目的でウェハ表面を親水性から疎水性に変えるために使用される薬液である。これは水分と反応することでNH₃ガスを発生させることが知られており、まさにこの反応を検知したものである。

図9においては、SO₂濃度はケミカルフィルタ設置場所では安定、設置していない場所では昼間が高く、夜間が低い推移を示している。この工場は幹線道路に面していることから、自動車からの排ガスが汚染原因と推測される。すなわち、昼夜の時間帯交通量の多少がクリーンルーム内SO₂濃度の高低につながり、前述の濃度推移を示すものと考えられる。

これらNH₃、SO₂ガスに関し、筆者らはμg/m³オーダのガスを発生させるための標準ガス発生装置を工夫し、低濃度ガスの再現性テストを行なった。標準ガス発生装置自体のばらつきを含めて、NH₃ガスの1.0μg/m³でCV値:3.5%、SO₂ガスの0.7μg/m³でCV値:1.6%の良い繰り返し性を得た。また、従来の手分析との相関も相関係数:0.99以上と良い相関を示した。結果を図10、11に示す。

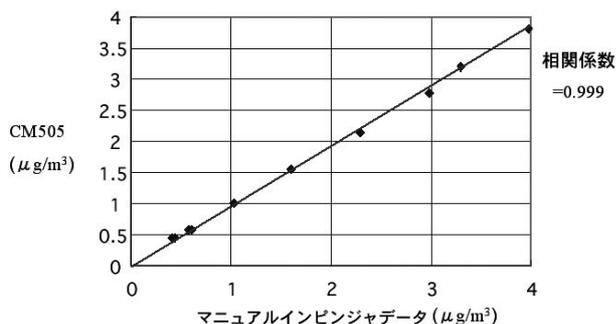


図10 マニュアルインピンジャとの相関(NH₃)

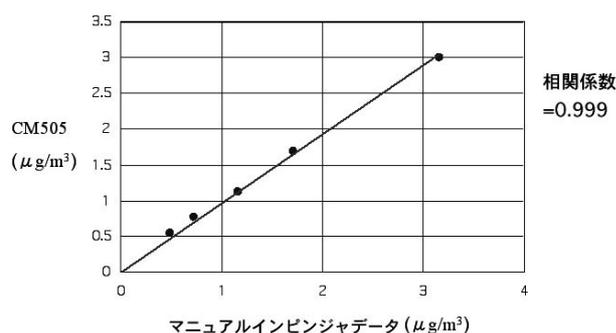


図11 マニュアルインピンジャとの相関(SO₂)

4. 測定値管理

CM505で得られた各点の濃度測定値や機器情報を工場管理システムに蓄積させることが可能である。これにより各工程での雰囲気濃度情報と製造ロット情報をリンクさせ、ロット管理や生産ラインへの情報フィードバックに有用となる。

このときは、雰囲気濃度以外に気温や湿度、静電気量などの周辺情報や試薬、ガスなどの材料ロット情報をも活用することでより歩留まり向上につながるデータベース構築が可能と考える。

管理イメージを図12に示す。

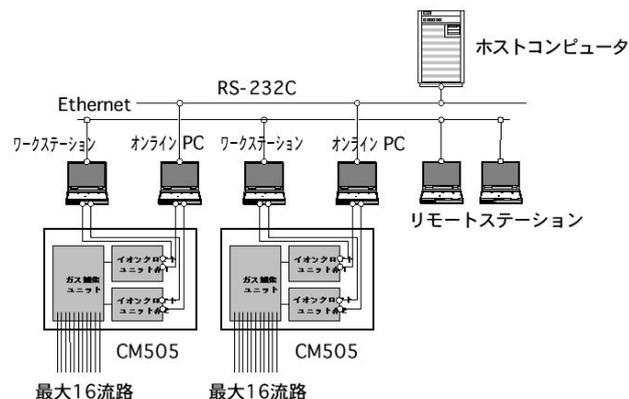


図12 測定値管理

5. まとめと今後の課題

CM505は非常に高感度なガスのモニタリング装置である。サンプルの捕集から分析まで自動的に行なわれるため、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下のレベルでは取り除くのが非常に困難な、人が介在することによるコンタミネーションの問題を防ぐことができた。

微細化、高集積化の進展がめざましい半導体産業において要求される分析技術はより多種成分、低濃度へと高度なものに移行してきている。今後も次世代プロセスの清浄度評価に応えられるように、評価技術の改善を図り、電子産業の発展に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 竹田菊男;化学汚染の評価分析技術、表面技術 vol.50, No.10, P41 (1999)
- 2) 岡田孝夫;クリーンルーム内で発生する分子状汚染物質対策、化学装置、9月号(2000)
- 3) 猪俣保、吉田隆司;クリーンルーム環境での粒子と無機ガス分析の現状と課題、空気洗浄、第39巻、第1号(2001)

<ガスモニター用 関連試薬>

製品番号	製品名	規格	包装	価格
14701-84	溶離液(1mmol/L 硝酸)	アンモニアモニター用	10L	¥ 9,500
38107-96	希釈用標準液(10mg NH ₄ ⁺ /L)	アンモニアモニター用	50mL	¥ 4,300
38108-96	希釈用標準液(1mg NH ₄ ⁺ /L)	アンモニアモニター用	100mL	¥ 4,500
37991-13	1mol/L 炭酸ナトリウム溶液	イオンクロマトグラフィー用	250mL	¥ 3,700
01856-96	陰イオン混合標準液IV F ⁻ :5mg/L, Cl ⁻ :10mg/L, NO ₂ ⁻ :15mg/L Br ⁻ :10mg/L, NO ₃ ⁻ :30mg/L, PO ₄ ³⁻ :30mg/L	イオンクロマトグラフィー用	50mL	¥ 5,500
38085-84	溶離液(4.5mmol/L 炭酸ナトリウム溶液)	ガスモニター用	10L	¥ 12,000

関東化学株式会社 試薬事業本部 試薬部
<http://www.kanto.co.jp>
 E-mail: reag-info@gms.kanto.co.jp
 電話 03-3639-8031