

中山 久美子
K. Nakayama

玉置 真希子
M. Tamaoki

64Mビット DRAM 以降のデバイスでは、クリーンルーム大気中のガス状不純物が悪影響を与えることが問題となっている。特にアンモニアやアミンといった塩基性不純物は化学増幅型レジストの形状異常を引き起こすことが知られている。

われわれは大気中のアンモニア、アミンの新規な高感度分析技術を開発した。酒石酸をコーティングした親水性 PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) フィルタ ($\phi 13$ mm) を捕集剤として用いることで濃縮効率を従来のインピンジャ法の 50 倍以上に高めた。また、捕集したアンモニア、アミンを NBD-F (4-Fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole) と反応させ蛍光体とし、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析することで、種々のアミンの高感度分析が可能となった。この方法の効果を当社クリーンルーム大気で確認してみたところ、ppb (10^{-9} g/大気 1 g) レベルのアンモニアおよびボイラ水添加剤が検出された。

Gaseous contaminants in cleanroom air pose a serious problem in the production of DRAMs of 64 Mbits and higher. Basic contaminants such as ammonia and amines are particularly troublesome in the chemically amplified resist process.

We have developed a novel trace analysis system for ammonia and amines. First, these species are captured using a hydrophilic PTFE membrane filter coated with tartaric acid, reacted with the fluorescence labeling reagent 4-fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-F), and then determined by HPLC. This method has been successfully applied to the determination of ppb-level basic gases in cleanrooms.

1 まえがき

超 LSI と呼ばれる半導体デバイスは、サブミクロンスケールの微細な電気回路からなっており、製造中にゴミや不純物が付着すると断線、ショート、電気特性の劣化など致命的な欠陥が生ずるため、製造環境の清浄度を厳密に管理する必要がある。

図 1 に管理すべき汚染物質の概念を示す。16 M ビット DRAM までのデバイスでは、金属不純物やパーティクルが欠陥の主な原因となるため、これらの汚染を極限まで減らした半導体製造クリーンルームが開発され、現在では class 1 (1 立方フィートの大気中に 0.1 ミクロン以上のゴミが 1 個以下) の高度なクリーン環境を作り出すことも可能になっている。しかし 64 M ビット DRAM 以降のデバイスでは、大気中の ppb レベルのガス状不純物が影響を与える例が問題となってきており、これらの不純物制御の必要性が注目されるようになってきた⁽¹⁾。

半導体デバイスおよびその製造プロセスに影響を与えるガス状不純物には、アンモニア、アミン、有機物、シロキサン⁽²⁾、酸性ガスなどがある。プロセスへの影響例としては、大気中の有機物、特に塩化ビニル樹脂の可塑剤である DOP (ジオクチルフタレート) などが選択的にシリコンウェ

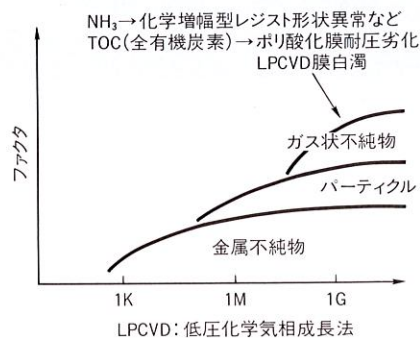


図 1. デバイスの集積度と制御対象不純物 デバイスの高集積化に伴い、制御対象不純物の範囲が、メタル不純物やパーティクルからガス状不純物へと広がってきた。

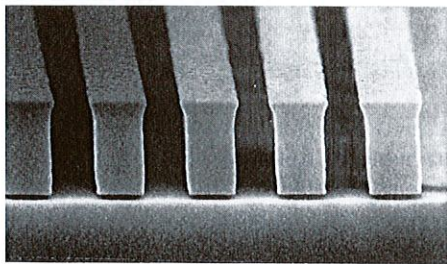
Concept of contamination control in ULSI (DRAM) manufacturing process

ーハ表面に吸着し、絶縁膜の耐圧性能が劣化するという現象などが見いだされている^{(3),(4)}。

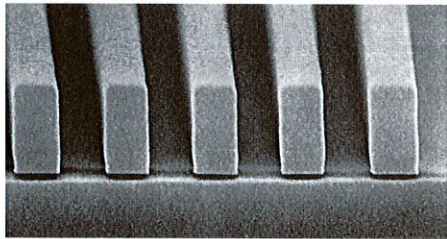
今回はガス状不純物の中でも悪影響が明確に確認されているアンモニア、アミン (以下、アミン類と略記) が半導体デバイスに与える影響と、新たに開発したアミン類の高感度分析方法について紹介する。

2 アミン類の影響

大気環境中にあるアミン類などの塩基性不純物はフォトリソの形状異状の原因となることが知られている⁽⁵⁾。微細パターン形成用に用いられる化学増幅型フォトリソでは、照射によってレジスト内で酸を発生させ、その酸の反応を利用してパターンを形成する。このとき環境中にアミン類などの塩基性不純物が存在すると、レジスト中の酸と中和反応を起こして酸を失活させるために形状異状が起きる(図2)。この工程ではアミン類の環境中濃度を ppb 以下のレベルに制御する必要があり、ケミカルフィルタによるアミン類の除去、制御技術が開発されている。



NH₃濃度：10~12 ppb-wt (in Air) (ライン/スペース=0.4 μm)



NH₃濃度：0.2~0.3 ppb-wt (in Air) (ライン/スペース=0.4 μm)

図2. 気中アンモニアによるレジスト形状異状 気中アンモニア 10~12 ppb の環境ではひし状の形状異状が発生しているが、アンモニア濃度を 0.2~0.3 ppb に制御すると異状の発生を抑えることができる。

Lithographic effects of ammonia contamination in chemically amplified photoresist process

また、アミン類は SO_x、HCl などの酸性ガスと塩を形成することにより、プロセス装置の光学部品やウェーハ表面に曇りを生じさせることも知られている⁽⁶⁾。

大気中には通常数~数十 ppb 程度のアンモニアが含まれているが、クリーンルーム内では建物のコンクリート⁽⁷⁾や薬品などからもアンモニアが発生している。また、クリーンルーム加湿用ボイラ蒸気の配管保護剤やプロセス用の薬品にアミンが使用されており、それらによる汚染例が他社からも報告されている⁽⁸⁾。

アミン類は半導体デバイスの製造プロセスに上述のような影響を与えるものであり、これを制御するためには、高感度分析技術の開発が不可欠である。

3 気中アミン類の分析方法

大気中の微量不純物を分析するには、①大気からの微量成分の捕集、濃縮、②分析技術の高感度化の二つがポイントである。

大気中のアミン類の捕集にはインピンジャ法がもっとも一般的であるが、濃縮効率が高い方法として拡散スクラッパ法も最近注目されている。これらはともに純水に捕集されるため、捕集後は一般にイオンクロマトグラフィー(IC)で測定する。

今回、微小な固体捕集剤による捕集を行い、蛍光ラベル化後に高速液体クロマトグラフィー(HPLC)測定をすることにより、従来よりも高感度に測定を行えるようになったので紹介する。

3.1 捕集法—酒石酸コーティング親水性 PTFE フィルタ捕集

アミン類は水に対する溶解性が高いため、当社では従来、ポンプを用いて純水中に大気を吸引し捕集するインピンジャ法を用いてきた(図3)。この方法を用いると、ブランクレベルが非常に低く、直接 IC で測定が可能である。しかしながら、長時間の捕集中に水が揮発することを考えると 100 ml 以上もの純水を用いなければならず、煩雑かつ濃縮効率が悪い問題があった。

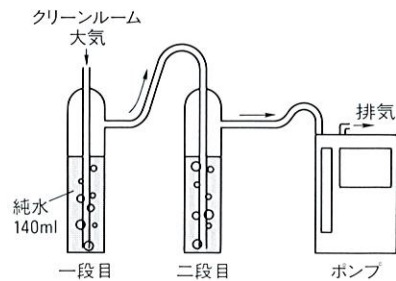


図3. インピンジャ法の模式図 純水中に大気を通し大気中の水溶性成分を捕集する。

Schematic diagram of impinger

一方、約 20 分間という短時間捕集が可能な拡散スクラッパ法の原理を図4に示す。拡散スクラッパは IC 測定部と一体化した可搬式気中不純物測定システムとしてすでに販売されており、当社でも半導体製造ラインの環境管理に適用している。

拡散スクラッパは多孔質 PTFE 製の内管とガラス製の外管の二重管構造になっており、両管の間に純水が、また内管の内側に大気の流れようになっている。両管の間に純水(数 ml)を満たし、測定大気を内管内に流してサンプリングを行う。純水に対する拡散係数が大きいガス状不純物

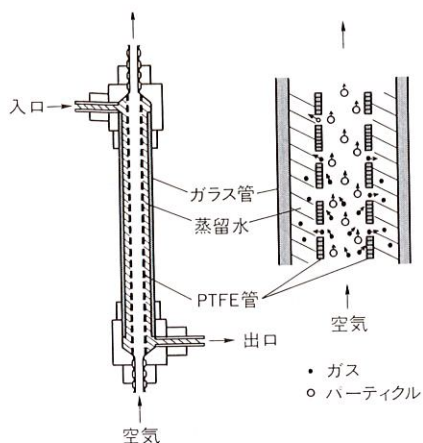


図4. 拡散スクラッパ法の模式図 水に対する溶解度の高いガス状不純物だけが PTFE 管を通過し、水に捕集される。
Schematic diagram of diffusion scrubber

だけが多孔質 PTFE を通過して外側の純水中に捕集される。拡散スクラッパ法を用いるとインピンジャ法に比べ、純水の使用量が少ないため、濃縮効率が高く、短時間捕集に適している。しかし、インピンジャ法と同時に捕集を行うと、インピンジャ法よりもアンモニアの濃度値が低い結果が得られる場合がある⁽⁹⁾。これは、例えばアンモニアが塩を作り塩化アンモニウムのような粒子やミスト状となって気中に存在していた場合には、拡散スクラッパに捕集されないためである。実際の大気には塩素などの酸性物質も存在しているため、塩を作る可能性は高い。したがって、ミスト、粒子状不純物を含めた全アンモニア濃度を測定するにはインピンジャを用いなければならない。

われわれはそのような問題点を解決するために、固体捕集法の検討を試みた。今まで固体捕集法で問題となっていたのはそのブランクの大きさであった。われわれはブランクを最少に押さえるために、直径 13 mm、厚さ 35 μ m、孔径 0.2 μ m という小さな親水性 PTFE フィルタのディスポーザブルカートリッジを用いた(図5)。このカートリッジに 0.3% という希薄な酒石酸メタノール溶液をシリンジを用いて通過させ、乾燥させるという簡単な操作で捕集剤が完成する。このフィルタにポンプを用いて大気を通過させることにより、酸・塩基の反応によりアミン類の捕集を行う。

この方法で作製した捕集剤ではブランク値が十分低く、気中サブ ppb レベルのアミン類が測定可能であることが確認できた。また、この方法とインピンジャ法で同時にサンプリングを行い比較したところ同一結果が得られたことから、粒子状やミスト状の不純物を含めた全アミン類がフィルタ上に捕集されていることが確認された。アミンを故意に添加した大気の捕集実験により、流速 2 (l/min)、2 時間の大気捕集条件では、アミン類の捕集効率が 98.8% 以上で

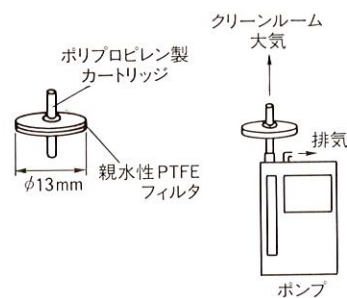


図5. 親水性 PTFE フィルタカートリッジの模式図 フィルタに酒石酸をコーティングしているため、酸・塩基の反応によりアミン類が捕集される。
Schematic diagram of hydrophilic PTFE membrane filter cartridge

あることを確認している。さらに、捕集したアミン類を抽出する際には、2 ml の純水をカートリッジに通過することで 99.5% 以上の抽出効率が得られることが IC 測定により確認できた。したがって、100 ml 以上の純水を使用するインピンジャ法と比較して、この方法では液中濃度を 50 倍以上に濃縮できることになる。

われわれは、クリーンルーム大気中のアミン類の捕集法として、この方法の効果を確認した。捕集したアミン類を純水 10 ml で抽出して、うち 2 ml を IC で濃縮測定したところ、アンモニアの検出限界は 0.06 ppb (大気捕集: 1 l/min, 2 時間) であった。これは、通常インピンジャ法 (大気捕集: 2 l/min, 2 時間) で捕集液 140 ml 中 10 ml を IC で濃縮測定した場合の検出限界と同等である。

この方法の捕集剤は簡単な操作で作製でき、インピンジャと比較して小型で運びやすく取扱いが容易である。また、少量の純水で抽出可能なことから IC 測定の際の濃縮時間が低減できる。この方法では、アミン類はフィルタ中で塩を作った状態で捕集されているため、長期保存後も安定であり、工場間のサンプル輸送も問題なく行える。また、捕集したアミンをメタノールなどの有機溶媒で抽出することも可能であるため、次項で述べる HPLC 測定法と組み合わせることにより、種々のアミンの高感度分析が可能となった。

3.2 高感度検出法-蛍光ラベル化 HPLC 法

従来、アミン類の分析は IC により行っていたが、IC は電気伝導度検出のため、イオン性の低い物質の感度が低く、炭素数 3 以上のアミン類の測定を行うことが難しかった。ところが、実際にボイラ水の添加剤などに用いられているアミンは炭素数が 10 を超える物質もあり、より対象範囲の広い分析方法を考えなければならなかった。

われわれは、HPLC による分析を試みたが、アミン類の感度の低さとカラムへの吸着性の強さに問題があった。そこで、分析前にアミン類を蛍光体に変える蛍光ラベル化を行った (プレラベル化)。蛍光ラベル化とは目的物質と選択的に反応する試薬を加え、目的物質を蛍光体に変えること

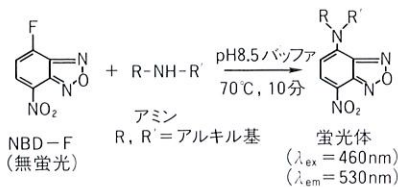


図6. アミンとNBD-Fの反応 NBD-FはpH8.5でアミンと反応し、蛍光体となる。

Reaction mechanism of amines with NBD-F

で高感度蛍光検出する方法である。

アミノ基と選択的に反応する蛍光ラベル化試薬NBD-F⁽¹⁰⁾と反応させた。NBD-Fは試薬自身は無蛍光であるが、アミン類と反応すると強い蛍光を発する物質に変化する(図6)。

反応後、反応液をHPLCに注入すると、各成分を分離でき、アミン類の定性、定量分析を行うことができる。

酒石酸コーティング親水性PTFEフィルタによる捕集法と組み合わせることで、ICでは検出不可能なボイラ水添加剤であるオクタデシルアミン0.08ppb(1l/min, 2時間)を検出できた。

応用例を図7に示す。これは、クリーンルーム大気を酒石酸コーティングPTFEフィルタに通過させ捕集し(1l/min, 2時間)、メタノール抽出(1ml)してNBD-F蛍光ラベル化を行ったものである。アンモニア16.7ppbのほか、ボイラ水添加剤である2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール13.0ppbが検出された。

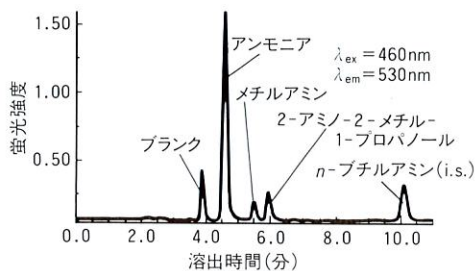


図7. クリーンルーム大気中のアミン分析結果 当社クリーンルーム大気を測定したところ、ボイラ水添加剤などが検出された。

HPLC analysis of NBD-F derivatives of amines in cleanroom air

5 あとがき

クリーンルーム大気中には、非常に多くの種類のガス状不純物が存在しているが、すべての不純物が半導体デバイスに影響を与えるわけではなく、問題となるのはごく限られた成分である。したがって、目的に応じて特定物質だけを分析し、制御するのが効率的であると言える。また、高感度分析を行うためには、特定物質の選択的捕集および選

択的検出を行うことが、夾(きょう)雑物の影響を受けず、望ましい。

今回開発した方法はそのような着眼点から、酸によりアミン類だけを選択的に捕集し、蛍光ラベル化法によりアミン類だけを蛍光体にしたことで、高感度化が得られた。

ここではアミン類の捕集分析方法について述べたが、ほかにもDOPの捕集・分析法やクリーンルーム部材から発生するガスの捕集・分析法についての開発を行っている。

今後、256M以降のデバイスを製造するクリーンルームを建築する際には、建築部材・内装材からのガス状不純物の発生を最小限に抑えるため、事前に部材からの発生ガス調査を行う必要がある。ただし、発生ガスはサブppb以下の濃度であるものが多く、現在の捕集法・分析法では迅速かつ正確な定量分析が困難なものが多い。今後も分析対象物質ごとの捕集技術の最適化と、分析技術の高感度化の両面からの開発を早急に進め、半導体の歩留り向上に寄与していきたいと考えている。

文献

- (1) M. Tamaoki, et al: The Effect of Airborne Contaminants in the Cleanroom for ULSI Manufacturing Process, Advanced Semiconductor Manufacturing Conference 95, p.322 (1995)
- (2) 若林 剛, 他: 半導体製造機器における材料の選定(ウェハ表面への有機物汚染の吸着挙動), 電気学会 金属・セラミックス研究会, MC-96-1~11, p.55 (1996)
- (3) 嶋崎綾子, 他: ウェーハ表面吸着有機物の評価とその応用, 第39回応用物理学関係連合講演会, 30a-ZF-6 (1992)
- (4) 佐々木裕美, 他: 環境中からのウェーハ表面吸着有機物評価, 第41回応用物理学関係連合講演会, 28a-ZQ-4 (1994)
- (5) S.A. MacDonald, et al: AIRBORNE CHEMICAL CONTAMINATION OF A CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST, Proc. of SPIE (The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers), 1466, p.2 (1991)
- (6) D. Kinkead, et al: TARGETING GASEOUS CONTAMINANTS IN WAFER FAB: FUGITIVE AMINES, Microcontamination, p.37 (1993)
- (7) 鈴木良延, 他: 打ちたてコンクリートから発生するアルカリ物質の除去, 日本建築学会大会学術講演梗概集(東海) p.327 (1985)
- (8) A.J. Mullar, et. al: Volatile cleanroom contaminants: Sources and detection, Solid State Technol. 39(9), p.61 (1994)
- (9) 向 俊男, 他: 拡散スクラバー法とインピンジャー法によるクリーンルーム内空気中不純物の形態評価(その2), 第14回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, A-4, p.15 (1996)
- (10) K. Imai, Y. Watanabe: Fluorimetric Determination of Secondary Amino Acids by 7-Fluoro-4-Nitrobenzo-2-Oxa-1, 3-Diazole, Anal. Chim. Acta, 130, p.377 (1981)



中山 久美子 Kumiko Nakayama

研究開発センター 環境技術研究所。
液体クロマトグラフィーを応用した微量分析技術の開発に従事。日本分析化学会会員。
Environmental Engineering Lab.



玉置 真希子 Makiko Tamaoki

半導体生産技術推進センター 半導体プロセス技術第二部。
半導体製造プロセスの超超浄化技術開発に従事。応用物理学会, 日本化学会会員。
Semiconductor Manufacturing Engineering Div.