

クリーンルーム大気中の有機成分の分析 - シリコンウェーハ破砕粉捕集法

Analysis of Organic Compounds in Clean Room Atmosphere - Adsorption by Si Wafer Powder

佐藤 友香
SATO Yuka

酒井 公人
SAKAI Kimito

半導体デバイスやその製造プロセスにおいて高集積度化が進み、有機成分による汚染が問題視されている。ビス(2-エチルヘキシル)フタレート(以下、DOPと略記)などの可塑剤は、大気中にごく微量に存在していても、酸化膜の耐圧不良を引き起こす原因となることが知られており、このような、デバイス特性に悪影響を与える有機成分の分析評価技術の開発が必要とされている。

そこで、当社は、シリコンウェーハ破砕粉を捕集材とすることにより、クリーンルーム大気中のシリコンウェーハ上に吸着しやすいDOPなどの有機成分を、選択的に捕集・分析する方法を開発し、0.01ng/m³レベルの測定を可能とした。

This paper introduces a selective analysis method for organic compounds that are readily adsorbed on Si wafers in a clean room atmosphere. Airborne molecular contaminants cause a serious problem in advanced semiconductor processes. It has been reported that plasticizers, such as Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DOP), cause failure of dielectrics. An analytical technique applicable to such contaminants that have a detrimental effect on device characteristics is required.

In response to this need, Toshiba has developed a method for the selective capture and analysis of organic compounds such as DOP using adsorption by Si wafer powder, and have demonstrated the effectiveness of this method for determining 0.01 ng/m³-level concentration of the target organic compounds.

1 まえがき

近年、半導体、液晶、ハードディスクドライブ(HDD)などの先端産業では、デバイスの高集積度化が進み、従来の金属不純物、パーティクル(粒子)による汚染に加えて、大気中にガス状態やミスト状態で存在する、イオン成分や有機物成分などによるケミカル汚染が問題視されてきている(図1)。特に、半導体デバイス及びその製造プロセスにおける汚染の影響について研究が進んでおり、256 MビットDRAM以降のデバイスやそのプロセスにおいては、大気中のppb(10億分の1)レベルのガス状有機成分が悪影響を与えている。例えば、酸化膜の耐圧劣化、成膜異常、エッチング不良などが報告されている⁽¹⁾。

クリーンルーム大気中に存在するガス状有機成分は、外気由来のものと、空調系や室内から発生するものなどに分けられる。空調系や室内で発生するものとしては、製造装置、建築部材や治具、使用薬品などからの脱ガスが大半を占めている。クリーンルームの天井に設置されている高性能エアフィルタからはDOPが、ウェーハキャリアボックスなどからはジブチルフタレート(以下、DBPと略記)や酸化防止剤が放出されていると報告されている。建築部材のシリコンシーラントのシーラントからは、環状シロキサン類がクリーンルーム大気内に放出されているという報告もある。

これらの有機成分の放出量を低減するために、脱ガスの

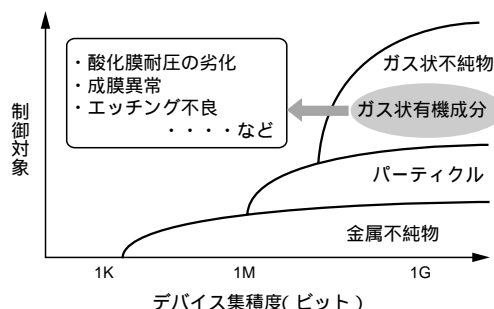


図1 .DRAMの集積度と制御対象の関係 集積度が高くなるにつれ、ガス状有機成分の制御が必要になる。

Relationship between degree of integration and control factors

少ない材料を選定するなど、様々な工夫がなされている。

しかし、どの程度のレベルまで低減する必要があるかについては、明確な指針がいまだに確立されていないのが現状である。大気中には多種多様な有機成分が存在するが、成分によってシリコンウェーハに対する付着のしやすさが異なる。そのため、クリーンルーム大気中に存在する量がごく微量(検出下限以下レベル)であっても、シリコンウェーハ上に濃縮された形で高濃度に検出される成分がありうる^{(2),(3)}。したがって、これらの成分を選択的に管理し制御することが、半導体プロセスにおいて重要である。

なかでも、DOP、DBP及びビス(2-エチルヘキシル)アジ

ペート(以下,DOAと略記)などの可塑剤は,シリコンウェーハに選択的に吸着しやすい。そのため,ゲート酸化膜の耐圧不良などのトラブルを起こす原因物質の一つと考えられており,管理対象成分として着目されている⁽¹⁾。

今回,管理対象成分として着目されているクリーンルーム大気中のDOP,DBP,DOAの3成分について,ごく微量の高感度分析方法を新たに開発したのでここに述べる。

2 大気中のガス状有機成分の分析方法

一般的に,クリーンルーム大気中のフタル酸エステル類などの半揮発性物質の分析方法は,固体捕集材を用いた固体捕集・加熱脱離・ガスクロマトグラフ/質量分析法(以下,GC/MS法と略記)が広く用いられている。固体捕集材には,Tenax樹脂(樹脂捕集材の一つ,2,6-ジフェニル-パラ-フェニレンオキサイド樹脂),グラファイトカーボンブラック,カーボンモレキュラーシーブなどが広く用いられている。

これらの捕集材では,大気中に主成分として多量に存在する,沸点の低いベンゼン,トルエン,キシレンなどの注目成分以外が捕集されるため,捕集量に限界がある。したがって,その最大量の大気を捕集しても,ごく微量存在する悪影響を与える成分が検出できない可能性がある。

一方,シリコンウェーハに付着するガス状有機成分を選択的に捕集する方法としては,シリコンウェーハそのものを捕集材として用いる方法が知られている。この方法は,シリコンウェーハをクリーンルーム中に一定時間放置(暴露法)した後,加熱脱離・GC/MS法で測定する方法である⁽⁴⁾(図2)。

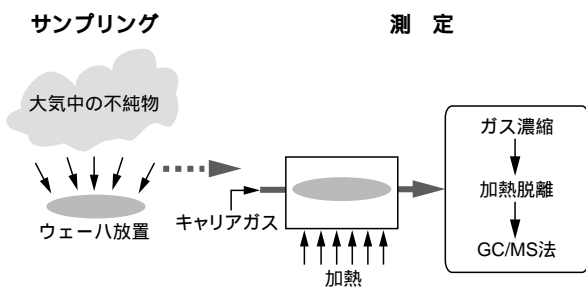


図2 . ウェーハ暴露・加熱脱離・GC/MS法 従来法の一つであり,ウェーハを放置した後,加熱して,付着した成分をGC/MSへ導入する。

Wafer exposure and thermal desorption-GC/MS analysis

この方法を用いることにより,約 1 pg/cm^2 (エイコサンの場合)程度の高感度分析が可能であるが⁽⁵⁾,捕集材であるシリコンウェーハの持ち運びが不便な点や,キャリアケースからの二次汚染の影響を考慮する必要があるなど,取扱い上的問題点がある。また,暴露法を用いて大気中のガス状

有機成分量を正確に求めるため,成分ごとの付着係数を求める必要があるなど,技術的に困難な問題がある。

そこで考え出されたのが,ガラス捕集管内に入る大きさ(3mm角)にシリコンウェーハを切断して充填(じゅうてん)し,ポンプで大気を吸引し,加熱脱離・GC/MS法にて測定する方法である⁽⁶⁾。しかし,われわれが実際のクリーンルーム大気において,この方法を実施したところ,管理対象成分のうち,DBPが一部捕集できないことがわかった(詳細は後述)。

3 シリコンウェーハ破砕粉捕集・加熱脱離・GC/MS法

3.1 シリコンウェーハ破砕粉と3mm角の比較

前述の問題点を解決するため,われわれはシリコンウェーハを3mm角よりも細かく粉砕し,大気との接触面積を増やすことにより捕集効率の向上を試みた。

シリコンウェーハ破砕粉捕集・加熱脱離・GC/MS法の概要を図3に示す。ただし,この方法の場合はシリコンウェーハを粉末状にして用いるため,DBPの捕集量を改善することが望める反面,粒径が細かくなりすぎると圧損が大きくなり,通常のポンプで吸引できなくなる問題がある。

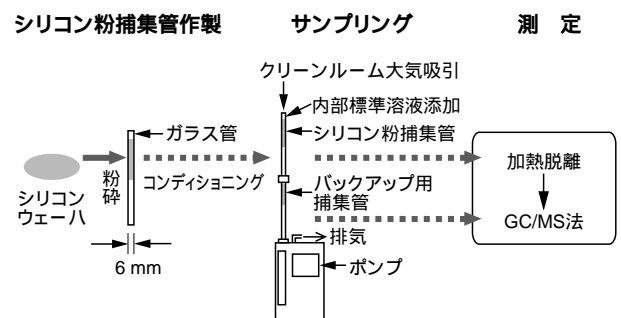


図3 . シリコンウェーハ破砕粉捕集-加熱脱離-GC/MS法 シリコンウェーハから作製した捕集剤を用いて,大気をサンプリングしたものを加熱脱離し,GC/MSへ導入する。

Si adsorbent and thermal desorption-GC/MS analysis

更に,加熱脱離する際の熱分解率が高くなるおそれもあるため,最適な粒度範囲を見いだす必要がある。そこで,粒径について検討した結果,最適なシリコンウェーハ破砕粉の大きさは,32~60メッシュであることを見いだした(図4)。

シリコンウェーハ破砕粉(32~60メッシュ)とシリコンウェーハ3mm角を用い,クリーンルーム大気を 2 m^3 捕集した場合の,管理対象化合物の回収率を比較した結果を表1に示す。3mm角ではDBPの破過(捕集管からの排出による損

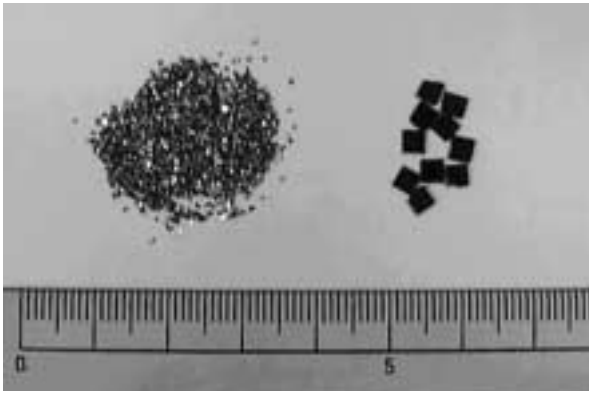


図4 . シリコンウェーハ捕集材 シリコンウェーハ破砕粉(32 ~ 60メッシュ) (左)とシリコンウェーハ3 mm角(右)を示す。
Si wafer adsorbents

表1 管理対象化合物の回収率の比較
Comparison of recoveries of target organic compounds

捕集材	回収率(%)		
	DBP	DOP	DOA
シリコンウェーハ破砕粉 (32 ~ 60メッシュ)	98	99	100
シリコンウェーハ3 mm角	20	96	94

失)が認められ,その回収率が20%であるのに対し,破砕粉においては, DBPの破過が認められず,その回収率は98%と良好であることがわかった。

3.2 ブランク値(空試験値)の低減

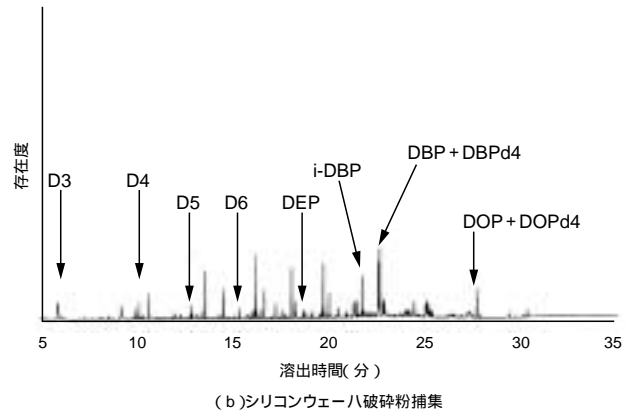
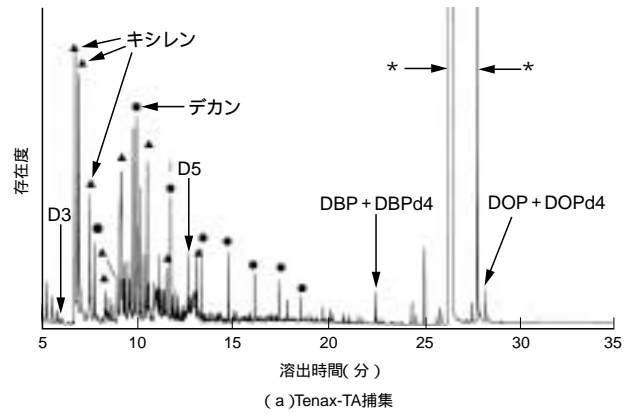
微量のガス状有機成分を高感度に分析するためには,測定におけるブランク値の低減が技術的に重要なポイントである。特に, DBP, DOPは実験環境下に多量に存在するため,ブランク値の低減には十分の注意を払わなければならない。そのため,捕集材の洗浄,焼き出し作業を繰り返し行うなどして,0.01 ng/m³レベルの高感度な検出技術確立した。

3.3 従来法との比較

シリコンウェーハ破砕粉とTenax-TA(Tenax樹脂の一種,従来法)とで,同時にクリーンルーム大気を捕集し,検出成分と管理対象化合物の検出下限値を比較した(図5及び表2)。なお,分析精度を向上させるために,内部標準物質としてDBP及びDOPの同位元素標識体(DBPd4及びDOPd4)を同量添加した。

Tenax-TAでは,主成分としてキシレンなどの芳香族系化合物や,デカンなどの直鎖アルカンが検出された。また,大気成分の中で沸点の低い化合物が多量に検出された(図5(a))。

一方,シリコンウェーハ破砕粉の捕集材では,総検出量は非常に少ない。しかし,シリコンウェーハに付着しやすい



D3 - D6: 環状シクロキサン DEP: ジエチルフタレート
i-DBP: iso-ジブチルフタレート
▲: 主な芳香族系化合物 ●: 主な直鎖アルカン * : Tenax-TA分解物

図5 . クリーンルーム大気の結果の比較 シリコン破砕粉捕集(b)のほうが,シリコンウェーハに付着しやすい成分が選択的に検出された。

Comparison of analysis results of Si wafer method and Tenax-TA in clean room atmosphere

表2 . 管理対象化合物の検出下限値の比較
Comparison of detection limits of target organic compounds

捕集材	最大捕集量	検出下限値(ng/m ³)		
		DBP	DOP	DOA
Si破砕粉	2 m ³	0.01	0.05	0.05
Tenax-TA	0.15 m ³	0.13	0.66	(検出不可)*

* 捕集材分解物のピークと区別できないため検出できなかった。

D3, D4などの環状シクロキサン類は検出されており,捕集されるガス状有機成分に選択性があることがわかった(図5(b))。すなわち,シリコンウェーハ破砕粉は,多量に存在する低沸点の大気成分が捕集されにくいいため,多量に大気を捕集することができ,より微量の管理対象成分も検出できることがわかった(DBP及びDOPの検出下限値を求める際は,内部標準物質(DBPd4及びDOPd4)と溶出時間(クロマトピーク)が重なるため,マススペクトルの違いを利用して区別して求めた)。

4 あとがき

近年、クリーンルーム大気中のごく微量のガス状有機成分による汚染が注目され始め、管理すべき不純物レベルは厳しくなる一方である。しかし、クリーンルーム大気の成分の種類は限りなく多く、そのうち、デバイス又はプロセスに影響を与える成分は限られている。そのため、成分を特定して制御するほうが効率よく、コスト面からも望ましい。そのような着眼点から、特定成分の評価方法の開発に取り組んだ。そして、シリコンウェーハに吸着しやすい成分を選択的に、かつ高感度、高精度で測定できるシリコンウェーハ破砕粉捕集法を確立した。

今回、半導体デバイス製造用クリーンルームを対象としたが、高密度化が進んでいるHDDや、高精細が要求される液晶ディスプレイなどの製造プロセスにおいても、ガス状有機成分の影響が懸念され始めている。したがって、捕集材を目的に応じた材質に変えることで、今回開発した分析法をこのような他分野にも応用していき、製品の歩留まり向上に役だてていく所存である。

文 献

- (1) 味岡恒夫,ほか. ULSI製造における汚染の実態 - 製造現場の実態と今後の課題 - .東京,リアライズ社,1999,475p.
- (2) 鍵 直樹,ほか.“シリコンウェーハ表面の分子状汚染物質吸着における理論的検討”.第17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予稿集.日本空気清浄協会編.東京,1999-04,日本空気清浄協会.東京,1999,p.223 - 225.

- (3) 坂本保子,ほか.“クリーンルーム空気およびウェーハ表面の有機物汚染挙動”.第16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予稿集.日本空気清浄協会編.東京,1998-04,日本空気清浄協会.東京,1998,p.215 - 217.
- (4) 野中辰夫,ほか.“クリーンルーム空気中の有機物分析とシリコンウェーハの表面汚染”.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予稿集.日本空気清浄協会編.東京,1996-04,日本空気清浄協会.東京,1996,p.249 - 255.
- (5) ジーエルサイエンス.半導体における有機汚染物質測定装置の紹介.セミコンジャパン'99出展社セミナー要旨集.ジーエルサイエンス編.千葉,1999-12,SEMIジャパン.ジーエルサイエンス,1999,23p.
- (6) 八柳 晃,ほか.“クリーンルームにおける有機ガス汚染評価”.第17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予稿集.日本空気清浄協会編.東京,1999-04,日本空気清浄協会.東京,1999,p.61 - 63.



佐藤 友香 SATO Yuka

研究開発センター 環境技術・分析センター。
ガスクロマトグラフィ質量分析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 & Analysis Center



酒井 公人 SAKAI Kimito

研究開発センター 環境技術・分析センター研究主務。
半導体,LCDなどにかかわる有機材料の分析技術の開発に従事。日本分析化学会,日本空気清浄協会会員。
Environmental Engineering & Analysis Center