

半導体製造工程のケミカルコンタミネーション評価 ～固体捕集サンプラーによる 気中酸塩基性ガス成分の高感度定量～

千葉ラボラトリー 飯川 玲子 (いしかわ れいこ)

分子状汚染物質によるケミカルコンタミネーションは半導体製造の各工程で不具合の原因となり歩留まり低下をもたらすため、製造クリーンルーム内空気の清浄度を定量的に確認することが求められる。固体捕集法による空气中的酸、塩基定量は、液体を用いず短時間のサンプリングによる高感度分析が可能であり、従来の液体捕集法ではサンプリング機材の運搬が困難な海外拠点において利用が進んでいる。

本稿では、従来法の液体捕集サンプラーとの比較を交えて固体捕集サンプラーの原理・特徴を概説し、改良した新たな固体捕集サンプラー性能について実測例と共に紹介する。

1 はじめに

半導体技術の進歩についての経験則を提唱したゴードン・ムーア氏が2023年3月に逝去され、一時代の終焉を感じるが半導体製造技術の進歩は継続している。当社においても、1990年代から、この半導体製造技術の先端を支えるコンタミネーションコントロールのための分析技術の高感度化、高精度化に取り組み続けてきた。現在でも半導体製造メーカーにおける歩留まり向上に役立つ分析サービスを提供しており、今後もお客様の課題解決に貢献し続けていく。

(1) 半導体製造環境のコンタミネーションコントロール

クリーンルーム空気中の分子状汚染物質 (Airborne Molecular Contaminant : AMCs) は、2000年に公益社団法人日本空気清浄協会から指針として発行された JACA No.35-2000 「クリーンルームおよび関連する制御環境中における分子状汚染物質に関する空気清浄度の表記方法および測定方法指針」¹⁾ において示された (表1)。AMCsはその化学的な性質によって、半導体製造の各工程で不具合の原因となり歩留まり低下をもたらす。トランジスタ集積度の向上に伴い、AMCsの濃度の把握・管理強化が進められ、現在では、クリーンルームに持ち込む各種材料、製造装置構成部材、建築材料においても、AMCsの由来になりうるものは排除またはクリーン化の処置がされている。

クリーンルームにおいて、パーティクルは物理的なる過方式で

ある HEPA フィルタや ULPA フィルタで除去されるが、これらの手法ではガス状の物質は除去できないため、ガス吸着能を持たせたケミカルフィルタを用いて除去することとなる。ケミカルフィルタの除去容量を超えた場合、フィルタ下流にはコンタミネーション物質が流れ出すため、定期的にフィルタを交換する必要があり、ケミカルコンタミネーションコントロールは、パーティクル除去のみの管理に比較して大きなコストを要する。

(2) 半導体製造工程における酸や塩基の影響

空气中的酸性ガスは水に溶解して水素イオン (H^+) を与え、この水は酸性を呈する。また、解離により対イオンとして陰イオン (アニオン) が生成する。一方、塩基性ガスは、水に溶解して水酸化物イオン (OH^-) を与え、塩基性 (アルカリ性) を呈する。解離により対イオンとして陽イオン (カチオン) が生成する。この反応は、空气中的水分の中でも生じるし、物質表面においても生じる。これによって、化学増幅レジストの反応阻害や、酸と塩基の塩形成による曇り (ヘイズ)、腐食の促進等、設計外の様々な不具合が発生する。これら成分は、外気や人や薬液からの発生等、多くの由来源から半導体製造の環境に混入する (表2)。

2 半導体製造環境の酸、塩基の濃度測定方法

清浄度評価方法を空気のクリーン化方法との対比により説明する (表3)。クリーンルームへ導入する空気のクリーン化と、

空気の清浄度評価のためのサンプリングは、酸や塩基が水に溶解しやすい性質や、対イオンにより塩を形成する性質を利用して捕捉される。サンプリングがクリーン化と異なる点は、空気から捕捉したケミカル成分を完全に回収して測定に供すること、また捕捉にあたっては、対象環境以外からの持ち込みを起こさないこと（汚染させないこと）であり、このコントロールが、精度の高い測定を可能とする。

空気の清浄度評価において、インピンジャーを用いる液体捕集法は古くから一般的に用いられている。この液体捕集法と本稿のテーマである固体捕集法は、いずれも、酸、塩基を捕集するものであり、捕捉した酸、塩基を液体に溶解させることで生じたアニオン、カチオンを、イオンクロマトグラフで測定して空気中濃度を算出する。

表1 AMC分類¹⁾

記号	A	B	C	D	M
AMC グループ名	Acids 酸性ガス	Bases 塩基性ガス	Condensables 凝縮性有機物質	Dopants ドーパント類	Metals 金属

表2 AcidとBaseの性質

記号	A	B
AMC グループ名	Acids	Bases
代表的な成分	HF, HCl, NO _x , SO _x , ギ酸, 酢酸	NH ₃ , アミン類
物質名	酸性物質	塩基性物質（アルカリ性物質）
水に溶解して生成するイオン	水素イオンの対として、陰イオン（アニオン）を生成	水酸化物イオンの対として、陽イオン（カチオン）を生成
性質	水に溶解して水素イオン指数を下げる＝pHを下げる	水に溶解して水素イオン指数を上げる＝pHを上げる
半導体製造における主な影響	塩基を中和する、塩を形成することで、マスクやレンズのヘイズを生成	酸の働きを中和する。化学増幅レジストの反応阻害

表3 空気中の酸、塩基のクリーン化と濃度測定のための捕集方法の比較

	環境クリーン化のための除去方法	環境評価のための捕集方法
大量の水で酸と塩基を溶解する。	<p><エアワッシャー></p> <ul style="list-style-type: none"> • 空気に水を噴霧してケミカル成分を溶解して排出する。 • クリーンルームの外調機に組み込み使われる。 	<p><液体捕集法></p> <ul style="list-style-type: none"> • 空気を純水に通気（インピンジャーに吸引）してケミカル成分を溶解・捕集する
酸や塩基を用いて積極的に塩基と酸を捕集する。	<p><ケミカルフィルター></p> <ul style="list-style-type: none"> • イオン交換能を持たせた不織布や活性炭で構成されたケミカルフィルタを利用する。 • 主に外調機で処理された空気を HEPA や ULPA と共にケミカルフィルタに通気してケミカル成分を除去する。 	<p><固体捕集法></p> <ul style="list-style-type: none"> • 酸または塩基を添着させた吸着剤を充填したカラム（固体捕集サンプラー）を利用する。 • 空気をこのカラムに吸引して成分を捕集する。 <p>本稿のテーマ</p>
備考	<ul style="list-style-type: none"> • 捕捉したら脱離させない仕様 • イオン交換能を利用する方法は、交換容量を超えると、ケミカル成分が捕捉されない（寿命がある）。 	<ul style="list-style-type: none"> • 捕捉したものを完全に脱離（水中に溶解）させて、測定に供する。

3 固体捕集サンプラーによる環境中ケミカル成分の捕集と溶出

(1) 構造

ステンレス製の筐体の内部には、石英粒が充填されているPEEK製カートリッジが組み込まれている。その石英粒には不揮発性の酸または塩基が保湿剤と共にコーティングされている(図1)。

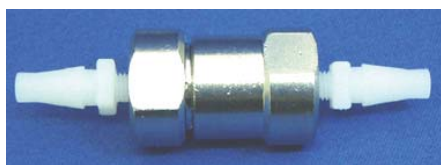


図1 固体捕集サンプラー (BremS®)

(2) 捕集機構と溶出

石英粒表面にコーティングされた酸や塩基に、酸や塩基を含む空気が接触すると、酸は塩基と、塩基は酸と塩を形成し、石英粒表面に留まる。これにより空気中の酸と塩基を塩として捕集する。ここに水を通液すると、塩は容易に溶解し、石英粒の表面から

コーティングされている酸、塩基と共に溶出される(表4)。この溶出液は、そのままイオンクロマトグラフに供することで捕捉された成分を定量する。

4 測定例：酸、塩基同時サンプリング

上述の原理により、酸性成分用固体捕集サンプラーを上流側に、塩基性成分用固体捕集サンプラーを下流側に配置することで、酸と塩基を同時に相互汚染のリスクなく目的の成分のみ捕集してサンプリングすることができる。これは、下段サンプラーにコーティングしている酸が上段サンプラーに流出することなく、また上段サンプラーにコーティングしている塩基はガス状塩基性成分として測定対象外であることにより、相互汚染の可能性は無いためである。また上段の酸性成分用捕集サンプラーは塩基性を呈しているため、塩基であるアンモニアやアミンは捕集されず、下段の塩基性成分捕集サンプラーに到達する。ここでは、この確認のために実験した結果を説明する。

実験は、当社クリーンルーム内の空気を対象として行った。サンプリングは、①インピンジャーを用いた液体捕集法と、②酸、

表4 固体捕集サンプラーの捕集と溶出のイメージ

	酸捕集用サンプラー	塩基捕集用サンプラー
捕集		
溶出	<p style="text-align: center;">+ 水 NaX →→→ Na⁺ + X⁻</p>	<p style="text-align: center;">+ 水 (NH₄)₂SO₄ →→→ NH₄⁺ + SO₄²⁻</p>

表5 クリーンルーム空気中の酸と塩基のサンプリング法による定量値比較 (μg/m³)

捕集方法	捕集時間	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ギ酸	酢酸	NH ₄ ⁺
① 液体捕集法 (インピンジャー)	20 Hr	不検出	0.15	不検出	不検出	0.08	0.16	1.4
	24 Hr	不検出	0.15	不検出	不検出	0.07	0.16	1.7
② 固体捕集法 (単独)	20 Hr	不検出	0.14	不検出	不検出	0.13	0.23	2.1
	24 Hr	不検出	0.14	不検出	不検出	0.09	0.23	1.9
③ 固体捕集法 (連結)	20 Hr	不検出	0.14	不検出	不検出	0.06	0.21	2.1
	24 Hr	不検出	0.14	不検出	不検出	0.07	0.25	2.2

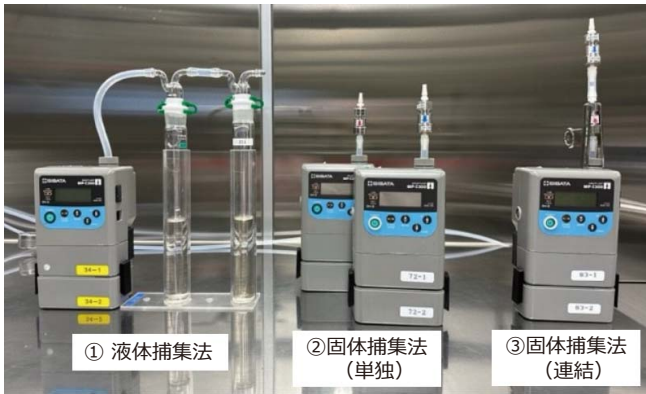


図2 サンプルイメージ (3手法)

塩基用固体捕集サンプラーをそれぞれ単独で使用，③酸，塩基用固体捕集サンプラーを連結させて使用，以上の3通りで20～24時間同時に空気を捕集した(図2)。空気捕集後，固体捕集サンプラーは純水を通液し溶出した液を，液体捕集法は，吸収した液をそのままイオンクロマトグラフで測定し，液中の各成分濃度に液量を乗じ空気捕集量で除し気中濃度を算出した(表5)。

いずれの手法でも， Cl^- ， NO_3^- ， SO_4^{2-} は検出されず， NO_2^- ，ギ酸，酢酸と NH_4^+ が検出された。これらの濃度は同等の結果であったことから，連結した固体捕集サンプラーは単独で用いたときと同様の捕集性能を発揮することが示された。また液体捕集法と比較しても同等であるが， NH_4^+ の値が，固体捕集法でやや高値であった。この理由については後述する。

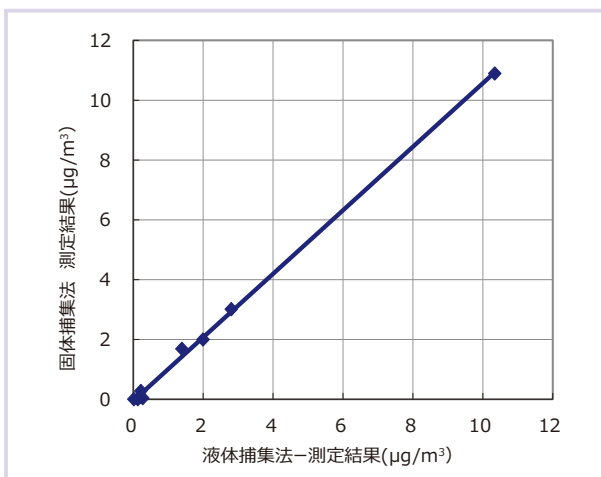


図3 気中アンモニアの定量値比較 (液体捕集法VS固体捕集法)
2009年空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会
A-22 高感度固体吸着アクティブサンプラーを用いた半導体製造環境雰囲気気の短時間汚染評価より抜粋

5 短時間捕集におけるアンモニア定量の固体サンプラーの有効性確認

(1) 捕集法の違いによるアンモニア定量値の比較

2009年に当誌等で報告した，固体捕集サンプラー(BremS®)²⁾³⁾と液体捕集法での NH_4^+ 定量の相関グラフを図3に示した。2種類の相関性はあるが，全体的にはやや固体捕集法が高く液体捕集法が低い値を示している。

これはインピンジャー壁への NH_4^+ の吸着が影響していると推測している。サンプリングに用いるインピンジャーは十分にクリーニングした後に純水を充填して吸収液とすることで低濃度のアンモニア定量を安定して測定することができる。ガラス壁上の NH_4^+ は，吸着力が強く，酸洗浄が必要である。この性質により，純水吸収液中に捕集された NH_4^+ がガラス壁へ吸着し，微量域の定量値に影響を与えることになる。一方で，固体捕集サンプラーは塩を形成させて溶解し測定する手法であるためこの懸念が少ない。

(2) 空気捕集量と気中アンモニア定量との関係

クリーンルーム内のアンモニア濃度を，液体捕集法と固体捕集法で，2時間，6時間，20時間，24時間，日中に捕集を開始し翌日まで継続して空気捕集し測定した結果を図4に示す。固体捕集法では，捕集時間が長くなるに従い気中濃度が低くなり，液体捕集法では捕集時間が長くなるに従い気中濃度が高くなる。

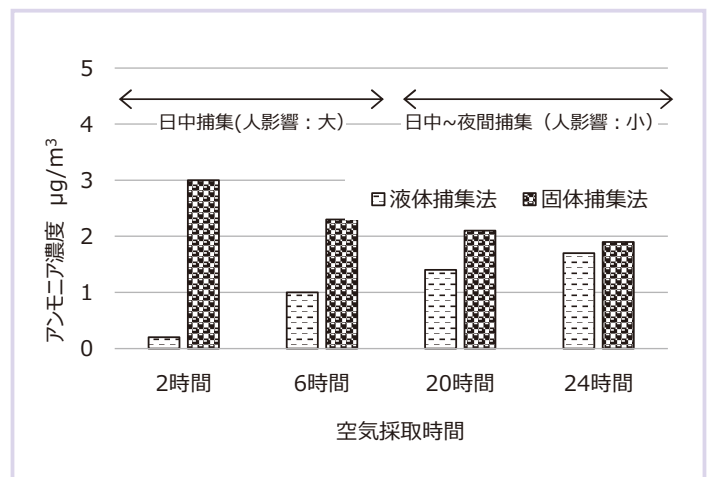


図4 気中アンモニア定量結果 (液体捕集法，固体捕集法)

また気中濃度は、常に固体捕集法が高く液体捕集法が低い。

一般的に工業用クリーンルームの気中のアンモニア濃度は、内部にいる作業員からの発生や作業の影響を受けて、日中に高く、作業員がいない夜間には低くなる傾向がある。よって夜間の気中濃度が低下した様子を固体捕集法では表していると考える。一方液体捕集法では前述のとおり低濃度域での吸着影響により、捕集量の少ない短時間捕集時の結果がマイナスの誤差を示し、捕集量が増えることでこの影響が徐々に解消されていると推測できる。

(3) 測定精度についての考察

捕集対象の成分について、液体捕集法が十分量の純水に捕集するのに対し、固体捕集法では積極的に塩を形成して捕集し少量の水で溶出する。測定に供する溶液の量は液体捕集法に比べて少なく、液中の対象濃度が高濃度となることから、イオンクロマトグラフにおける定量精度が高くなり、気中濃度の測定精度がよくなる(図5)。これは、以下の気中濃度算出式からも理解できる。よってサンプリング時間(空気捕集量)が少ない時に固体捕集法のメリットが活かされる。

<気中濃度の算出方法>

溶液中の濃度(定量値): A

液量: B

吸引流速: C

サンプリング時間: D

気中濃度: E = (A × B) ÷ (C × D)

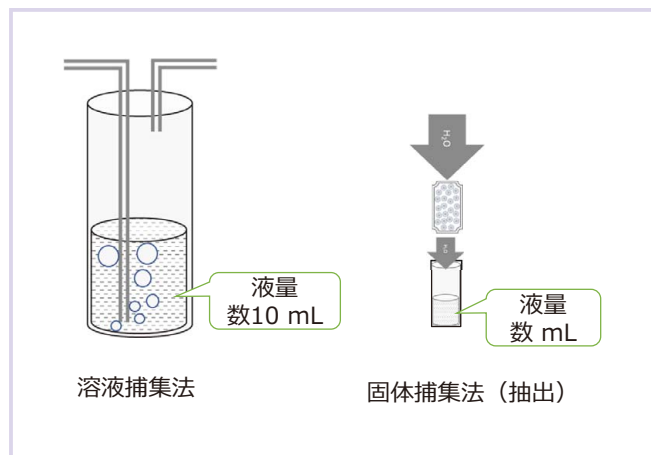


図5 液体捕集法と固体捕集法のサイズ感イメージ

なお、ガラス製インピンジャー壁へのNH₄⁺吸着による定量精度への懸念は、常に同程度の濃度環境を同じ空気量で捕集する場合、インピンジャー壁へのNH₄⁺の収支は平衡を保つため解消され、液体捕集方法においても比較的、安定した定量値が得られるものと推測される。同一の環境を定期的に分析する際には、この方法の適用が可能となる。

6 おわりに

固体捕集法は、固体捕集サンプラーを2段連結することで、吸引ポンプ1台で酸と塩基のサンプリングが可能であり、測定現場での空気捕集の煩雑性が解消される。さらに低濃度域や短時間サンプリングでのアンモニア(NH₄⁺)定量の精度が高い特徴を持つ。低濃度のケミカルコンタミネーションの把握は、ケミカルフィルタ劣化の早期判断にも役立ち、最先端デバイスの歩留まり管理への効果が期待できる。この他、液体を用いない本法は、サンプラーの輸送・取り扱いにおいて、測定現場に水を持ち込まない安心や作業の容易さ等の、液体捕集法に比較したメリットを有する。

一方で、従来からの液体捕集法にもメリットがある。温湿度がコントロールされていない環境、例えば、クリーンルーム外調機性能評価などの場合、液体捕集法は、水が温度や湿度のバッファーとなり、安定した汚染物質のサンプリングが可能となる。

以上、固体捕集法について従来法と共に紹介した。固体捕集法は、従来と同等の管理を簡便なサンプリング法によって実現すると共に、短時間サンプリングで高感度分析が可能となるという特徴により、これまで以上のケミカルコンタミネーション管理を可能とし、先端半導体分野の技術推進に貢献できるものとする。

文献

- 1) 公益社団法人日本空気清浄協会: JACA No.35-2000, "クリーンルームおよび関連する制御環境における分子状汚染物質に関する空気清浄度の表記方法および測定方法指針", (2000) .
- 2) 住化分析センター: SCAS NEWS 2009- II, "新規固体サンプラー "BremS®" 及び "FasiliS®" を用いた半導体製造環境の清浄度評価法", available from https://www.scas.co.jp/scas-news/sn-back-issues/pdf/30/frontier1_30.pdf, (accessed 2023-07-24) .
- 3) 守屋 達, 野中辰夫, 飯川玲子, 平 敏和, 村上雅志, 河野幸弘: 第27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, p.167 (2009) .