

## ● シリコンウェーハ表面への酸/塩基成分の付着挙動

TN177

### Sticking Behavior of Acidic and Basic Compounds onto Silicon Wafer Surface

#### [概要]

半導体製造環境に存在する酸性および塩基性物質は、シリコンウェーハに付着し様々な問題を引き起こします。当社では、クリーンルーム空気中の酸および塩基性成分の濃度測定と、シリコンウェーハ表面の酸および塩基成分の定量分析を組み合わせることにより、これら成分のシリコンウェーハへの付着挙動を解析しています。

#### [方法]

##### 1. クリーンルーム空気中の酸および塩基性物質の測定

インピンジャー内の吸収液にクリーンルーム空気を通気させ、酸および塩基性物質を捕集し、イオン成分としてイオンクロマトグラフにより定量します。空气中濃度は、この吸収液濃度から計算で求めます。

##### 2. ウェーハ暴露方法およびシリコンウェーハ表面の酸および塩基性物質の測定

暴露試験は、シリコンウェーハ(自然酸化膜)を気流に対して垂直方向に向けて所定時間暴露します。シリコンウェーハ表面に付着した酸・塩基性物質は、純水抽出により陰イオン類および陽イオン類としてイオンクロマトグラフにより定量します。抽出は片面抽出法を用い、裏面およびエッジを除いたウェーハ鏡面側を抽出します。表面付着量は、抽出液中のイオン成分濃度から計算で求めます。抽出操作および測定は、AMC 清浄度クラスの酸性ガス(Acids)および塩基性ガス(Bases)においてクラス 7-8(JACA 指針 No.35A-2003)のクリーンルーム内で実施しています。

#### [事例(1)] シリコンウェーハ暴露試験結果<条件1>

クリーンルーム空気中に暴露したシリコンウェーハ鏡面から、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  および  $\text{NH}_4^+$  が検出されました。各成分のウェーハ鏡面の付着量と暴露時間 100 時間までの関係を図1に示しました。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の陰イオン類については、多少の増減は見られましたが、全体の傾向としては、暴露時間経過と共に付着量が上昇する傾向が見られました。 $\text{NH}_4^+$ については、48 時間以降で若干の減少が認められました。また、同条件にてウェーハ裏面への付着量を調査したところ、裏面の付着量は鏡面ほど増加せず、裏面に比べ鏡面への付着が進行する傾向が認められました。

暴露試験を実施したクリーンルーム空気中の  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  および  $\text{NH}_4^+$  濃度を表1に示しました。

空气中濃度は、 $\text{Cl}^-$ が最も低く、最も付着量の増加が少なかった結果と一致しましたが、一方、 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  は、空气中の濃度はほぼ等しいにもかかわらず、 $\text{NO}_3^-$  のウェーハ鏡面付着が進行する傾向が見られ、 $\text{SO}_4^{2-}$  より  $\text{NO}_3^-$  の方が付着しやすいことが分かりました。

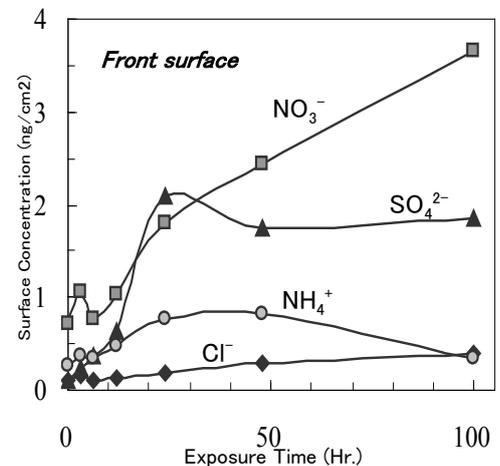


図1 暴露時間(0-100 時間)に対するウェーハ表面の各成分付着量

表1 空气中の各成分濃度

Species	Concentration [単位; $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
$\text{Cl}^-$	1.5
$\text{NO}_3^-$	12
$\text{SO}_4^{2-}$	11
$\text{NH}_4^+$	7.4

**【事例(2)】 シリコンウェーハ暴露試験結果<条件2：アミン添加>**

クリーンルーム空気中にアミン類の一種であるアルカノールアミンを強制汚染させ、事例(1)と同様にその雰囲気暴露したシリコンウェーハ鏡面の付着量を調査しました。ウェーハ鏡面からは、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ に加え、空気中に汚染させたアルカノールアミンが検出されました。暴露時間100時間までの各成分の付着量を図2に示しました。図2より、アルカノールアミンが100時間後で約45 $\text{ng}/\text{cm}^2$ 、 $\text{NO}_3^-$ が約20 $\text{ng}/\text{cm}^2$ となり、条件1に比べ数十倍の速さで付着が進行していることが分かりました。また、 $\text{SO}_4^{2-}$ は殆ど増加が見られないこと、さらに $\text{NH}_4^+$ では暴露0時間の付着量よりも暴露1時間後で減少が起こり、その後も付着は進行しないという現象が見られました。

暴露試験を実施したクリーンルーム空気中の $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ およびアルカノールアミン濃度を表2に示しました。アルカノールアミンの空気中濃度は、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ に比べて低いにもかかわらず付着は特異的に進行したことが分かりました。また $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ も、空気中の濃度は条件1よりも低いですが付着量は条件2で多くなりました。一方、 $\text{SO}_4^{2-}$ は条件1よりも高濃度、 $\text{NH}_4^+$ はほぼ同程度であるにもかかわらず、付着はほとんど起こりませんでした。 $\text{NH}_4^+$ については、暴露初期付着量が最も高く、暴露後に減少が認められました。

**【各事例の比較】 各成分の付着確率**

空気中の成分濃度とウェーハ付着成分濃度を用いて、酸および塩基成分の付着確率を算出し、表3に示しました。

条件1の場合では、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ の付着確率は約 $10^{-5}$ でほぼ等しく、いずれの成分も空気中の濃度の高低が付着量に影響することが分かりました。

一方、空気中にアルカノールアミンを添加した条件2では、アルカノールアミンが付着確率 $10^{-3}$ という高い値を示しました。さらに、アルカノールアミンが存在しない系では $10^{-5}$ 程度であった $\text{Cl}^-$ が、 $10^{-3}$ となりました。この値は、シリコンウェーハへ付着しやすい有機物として知られるDOPの付着確率とほぼ等しい値です。また、 $\text{NO}_3^-$ も $10^{-4}$ で条件1より高い値となりました。しかし、 $\text{SO}_4^{2-}$ は条件1では他の成分同様の付着が認められましたが、条件2ではほとんど付着が起きませんでした。結果として、1価陰イオンの付着が促進され、2価陰イオンの付着が阻害される傾向を示しました。さらに $\text{NH}_4^+$ では、暴露初期濃度よりも暴露後で付着量の減少が見られ、暴露により飛散したものと考えられます。これは、従来の研究においてシリコンウェーハ表面のDOPとTCEPの間で見られるような「椅子取りゲーム現象」(Fruit Basket Phenomenon)と呼ばれる物質置換現象が、 $\text{NH}_4^+$ とアルカノールアミンの間で起こっている可能性を示唆します。

以上、酸および塩基成分のシリコンウェーハへの付着挙動は、空気中の組成成分により大きく影響を受けることが分かりました。

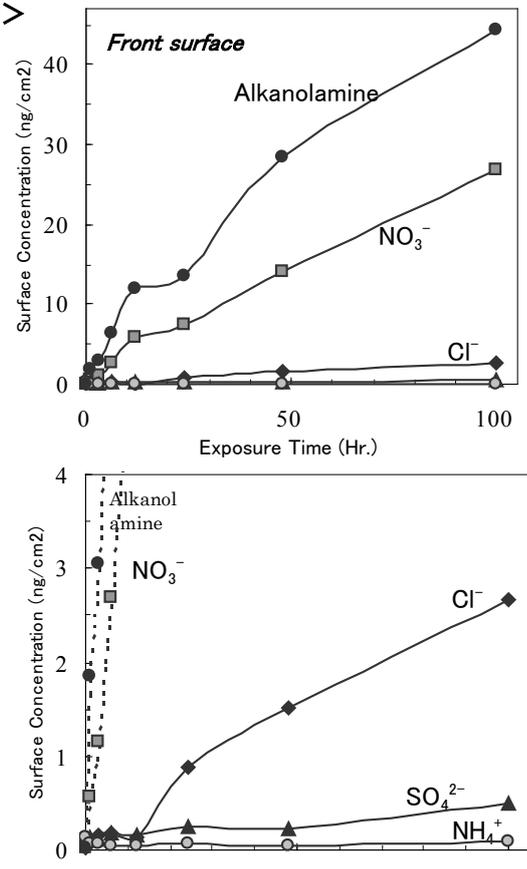


図2 暴露時間(0~100時間)に対するウェーハ表面の各成分付着量<高濃度領域と低濃度領域>

表2 空気中の各成分濃度

Species	Concentration
$\text{Cl}^-$	0.11
$\text{NO}_3^-$	7.4
$\text{SO}_4^{2-}$	15
$\text{NH}_4^+$	5.5
Alkanolamine	1.3

表3 各成分のシリコンウェーハへの付着確率

Species	Sticking probability	
	Condition 1 <without amine>	Condition 2 <with amine>
$\text{Cl}^-$	$6 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-3}$
$\text{NO}_3^-$	$6 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-4}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$3 \times 10^{-5}$	$< 10^{-7}$
$\text{NH}_4^+$	$3 \times 10^{-5}$	(no adherence)
Alkanol-amine	(no existence in air)	$5 \times 10^{-3}$