

半導体製造プロセスにおける有機物汚染

千葉事業所 竹田 菊男



筆者略歴

千葉事業所グループリーダー兼技術本部

1970年 金沢大学工学部工業化学科卒業

1972年 同大学院修士課程修了

同 年 住友化学工業(株)に入社

以来、無機微量分析、有機分析、

高分子分析、工業分析の開発・

改良研究に従事。

新居浜高専非常勤講師(1982-1984)

1994年(株)住化分析センターへ出向

現在に至る。

1. はじめに

今からちょうど50年前(1947年)のクリスマスに、米国のベル研究所でBardeenとBrattainによってゲルマニウムを用いた点接触トランジスタが発明された。その後、Shockleyにより接合型トランジスタが発明され、半導体デバイスはIC、LSIを経て現在の超LSIの時代を向かえており、現在では半導体が我々の生活になくはならないものとしてその地位を確保している。

半導体微細加工技術としてダイナミックRAMを例にとれば、米国インテル社が1キロビットDRAMを1970年に製品化して以来、3年に4倍というスピードで集積化が進み、当初10 μ mを越えていたデザインルール(最小パターン寸法)は4メガビットDRAM以降は1 μ mを切ってサブミクロンの時代に入り、さらにハーフミクロンの世代から、現在は256メガビットDRAMのクォーターミクロン(0.25 μ m)の時代を迎えている。

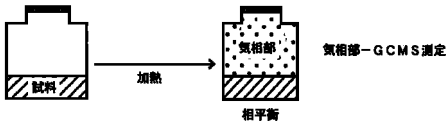
このように半導体の微細化、高性能化の急速な進展につれて半導体の製造環境に起因する汚染物質も製品の歩留まり、品質、信頼性にますます大きな影響を及ぼすようになってきている。従来もっとも重大な汚染物質であったパーティクルは、クリーンルームの高性能化の努力によって改善されてきているが、一方、従来あまり大きな問題となっていなかった原子や分子状の汚染物質がデバイス特性や製造上のトラブルに重大な影響を及ぼすことが明ら

かになってきた。特に有機物汚染については現状のクリーンルームはほとんど無防備であるといってもよいくらいが実状である。ここではクリーンルーム環境における有機物汚染の状況について、とくに汚染評価の面から紹介したい。

2. 汚染源とその評価

クリーンルーム環境を汚染する有機物の発生源の一つにクリーンルーム内に大量に導入される外気中の有機成分がある。外気中には工場や自動車から排出される各種の炭化水素化合物や農薬、肥料散布に起因する各種有機成分が含有されている。第2の汚染源は、クリーンルーム構成材料であるポリマー内装材料(床、壁、パーティション、フィルターなど)や塗料、接着剤、シール材からアウトガスとして発生する残留モノマーや溶剤、帯電防止剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤などの有機物質である。またクリーンルーム環境全体の汚染源ではないものの、ウェーハキャリアやケースはその材料がポリマーであるため、このアウトガスも大きな問題になっている。製造装置に使用される各種部品にも多くのポリマーが使用されており、このアウトガスも無視できない。第3の汚染源としては、洗浄、エッチング、リソグラフィなどの製造プロセスで使用される各種薬液があげられる。これらが蒸発して、リサイクルすることによりクリーンルー

静置法 (Static Headspace)



流通法 (Dynamic Headspace)

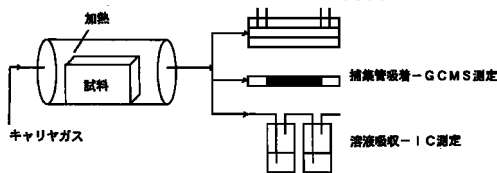


図1 アウトガス分析法の概要

表1 部材からのアウトガス分析の定量限界例

アウトガス成分	定量下限 (μg)
シロキサン	0.5
ブタジエンジエチル (DEP)	0.5
ブタジエンジプロピル (DEP)	1
ブタジエンジブチル (DEP)	1
リンゴ酸トリエチル (TEP)	0.5
リンゴ酸トリプロピル (TEP)	0.5
リンゴ酸トリフェニル (TEP)	0.5
リンゴ酸トリスクロロエチル (TCEP)	0.5
リンゴ酸トリスクロロフェニル (TCEP)	0.5
BHT	0.5
アジヒンジブチル (DBA)	0.5
アジヒンジブチル (DBA)	0.5

ム全体を汚染することもある。

今までの長年にわたる多くの評価実績から、クリーンルーム中の有機物濃度は外気に比較してはるかに高く¹⁾、クリーンルーム構成材料のアウトガスと使用薬液がクリーンルームの有機汚染の大きな原因であることがわかってきている。クリーンルーム構成材料や製造設備のポリマー部品からのアウトガスは、使用者側でコントロールできないだけにやっかいな問題である。その他には、作業者の呼気、汗、着衣など有機物汚染の原因の一つ

に数えられている。

クリーンルーム構成材料などポリマーからのアウトガスの評価には、各種の方法が提案されてきた。これらを大別すれば、デシケーターなどの密閉容器に評価材料を一定時間、一定温度に保持したのち、この気相部分の有機成分を定量する方法（一般に静置法、Static Headspace と呼ばれる）と、

加熱された評価材料に空気や不活性気体を連続的に流通させて発生する有機成分をTENAXなどの捕集剤に全量捕集し、この有機成分を定量する方法（一般に流通法、Dynamic Headspace と呼ばれる）に区別される。両者は一長一短があるが、感度の面からは後者のほうがはるかに優れている。両者の評価方法の概要を図1に示した。流通法における代表的な成分の定量下限の一例を表1に掲げた。

ところでこのアウトガスの測定法は条件評価法であり、測定温度、時間、試料容器の容積と形、試料量、試料形態など、測定条件によって得られる測定結果が異なることが確認されており、異なった測定条件から得られる測

定結果の相互比較（特に定量的な比較）は相当困難といえる。この問題を解決するため、測定条件の標準化が強く求められる。

3. クリーンルーム空気の評価

先に述べたようにクリーンルーム中の空気は多種類の有機成分で汚染されている。この有機成分の分析には、活性炭やTENAXの捕集管に試料空気を一定時間流通して有機成分を捕集したのち、これを溶剤で脱着あるいは直接熱で脱着（Thermal Desorption）してガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS）で測定する方法がとられる。また、有機アミンや有機酸など極性の強い成分では溶液吸収法で捕集してイオンクロマトグラフィで定量する。分析法の詳細は最近出版された図書²⁾に示したので参考にされたい。

クリーンルーム空気中の有機成分分析結果の1例を図2に示したが、極めて多種類の有機成分でクリーンルーム空気が汚染されていることがわかる。現状のクリーンルームは有機汚染に関してはほとんど無防備であり、早急な汚染防止対策が望まれている。その対策の一つとして、クリーンルームにケミカルフィルターを設置して有機物を除去する方法があり注目されている。

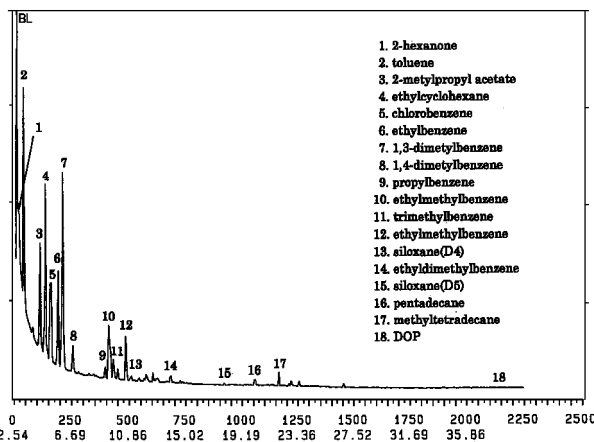


図2 クリーンルーム空気中の有機成分のGC-MSスペクトル

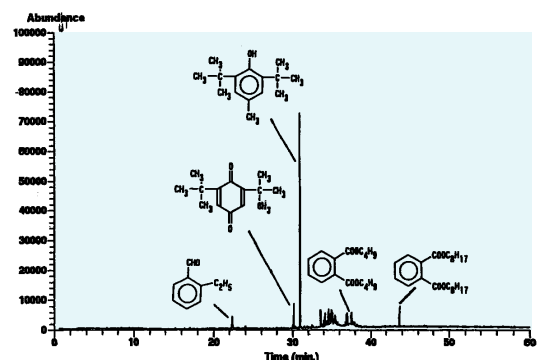


図3 シリコンウェーハ表面上の有機成分測定結果

ケミカルフィルターの評価結果については後に紹介したい。

4. ウェーハ表面の評価

クリーンルーム空气中で暴露されたシリコンウェーハは空气中的汚染成分によって汚染される。極微量であってもデバイスの性能に大きな影響を及ぼすため、高感度の測定技術が必要になっている。

シリコンウェーハ表面上の有機成分測定法は、純水抽出してTOC（全有機炭素）を測定するという最も簡便な方法や、ウェーハを加熱し脱離する有機物をTENAXなどの吸着剤に捕集後GC-MSで定量（ウェーハ熱脱離ガスクロマトグラフ質量分析法；WTD-GC-MS法）したり、昇温脱離した有機成分などを直接質量分析法で測定する方法（イオン化を真空下で行う昇温脱離分光法（TDS法）と大気圧下で行う昇温脱離大気圧イオン化質量分析法（TD-APIMS法）がある）

が採用される。また加熱脱離の段階で一部分解してしまう化合物については有機溶媒で抽出濃縮してからGC-MSで定量することも実施されている。このうちWTD-GC-MS法は有機物の同定、定量の容易さ、操作の簡便性などの点で非常に有効な方法である。図3には、シリコンウェーハ表面に付着した有機物をWTD-GC-MS法で測定した結果を示す。DOPやDBPのフタル酸エステルやBHTが付着してい

ることがわかる。

一方、物理分析法としては飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）やX線光電子分光法（XPS）が用いられる。これらの物理分析法は上で述べたGC-MS法と異なり、ウェーハ表面に付着している有機成分を直接測定できることから、付着状態の解明や付着メカニズムの解析には欠かせない手法である。図4にクリーンルーム空气中に一定時間放置したシリコン

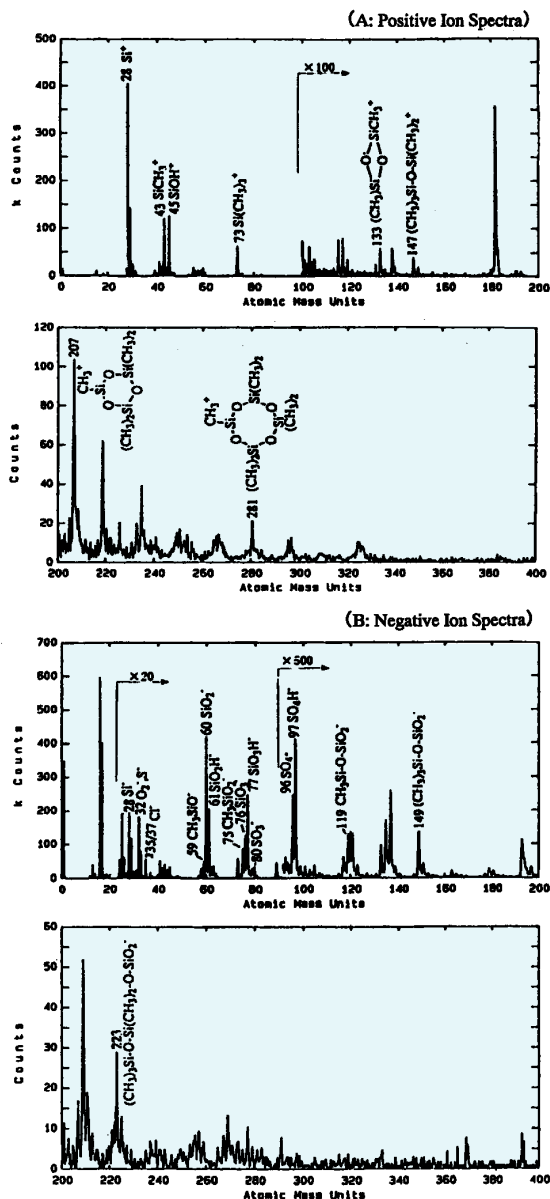


図4 ウェーハ表面有機物のTOF-SIMS測定結果

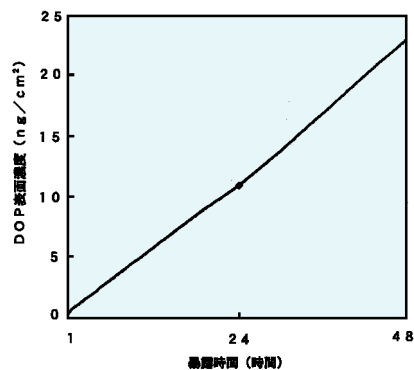


図5 ウェーハ表面上へのDOP付着量暴露時間との関係

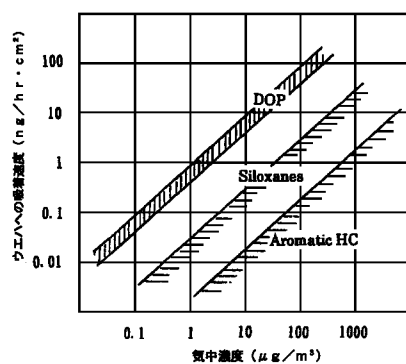


図6 各種有機物の気中濃度とウェーハへの付着速度との関係

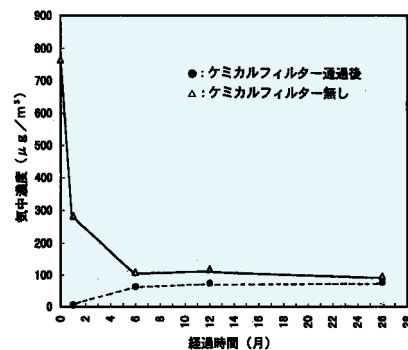


図7 クリーンルーム空气中の有機成分濃度推移

ウェーハのTOF-SIMSの測定結果³⁾の例を示す。

クリーンルーム中に放置したシリコンウェーハ上に有機成分が放置時間に比例して付着することがわかってきた（図5⁴⁾）。また最近の研究から、シリコンウェーハ表面への有機成分の付着はその分子構造や物性によってかなり選択性があることもわかってきた。有機成分に限らず、汚染物質による半導体製造上のトラブルは多くの場合ウェ

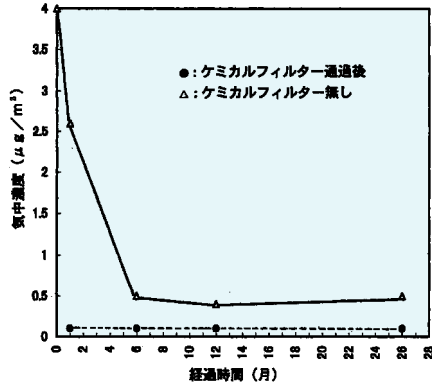


図8 クリーンルーム空気中のシロキサン類の濃度推移
 ー八表面で起こる現象であるため、この有機成分の種類によって異なる付着挙動を明確にしていくことは非常に重要である。図6にクリーンルーム中の濃度とウェーハ表面への付着速度との関係⁵⁾を示したが、炭化水素類に比較してDOPが100~1000倍も付着しやすいことがわかる。クリーンルーム内に存在する有機成分ごとの付着確率 (Sticking Probability) の詳細なデータの蓄積による定量的な評価が今後望まれる。

5. 有機汚染防止対策

有機汚染防止対策としてはアウトガス発生量の少ない部材を選定して採用したり、有機薬剤使用工程を隔離するなどの発生源での対策や、クリーンルーム空気中の有機成分をケミカルフィルターなどの設置によって除去する方法、ウェーハを汚染空気から隔離するなどの各種方法が考えられる。ここでは我々が約26ヶ月にわたって実際のクリーンルームを用いて行っているケミカルフィルターによる有機

物除去試験の結果^{5), 6)}について紹介する。図7は有機成分の総量のクリーンルーム空気濃度の推移をケミカルフィルターの設置の有無の比較結果を示す。クリーンルーム建設当初、クリーンルーム構成材料の汚れによってクリーンルーム空気中の有機成分濃度は非常に高いが、次第に減少して6ヶ月以降はほぼ一定濃度で推移した。一方、ケミカルフィルターの使用により、ケミカルフィルターの設置当初はその除去効果が認められたものの、6ヶ月で除去率は20%程度となり、一見してケミカルフィルターは劣化している。しかしながらシリコンウエーハに付着しやすく、また製造プロセスでトラブル原因物質の一つといわれている環状シロキサン⁶⁾の測定結果を図8に示したが、環状シロキサンについては26ヶ月を経過しても除去性能が維持されていることもわかった。同様にトラブル原因物質の一つであるDOPでも、ケミカルフィルターを設置した環境に放置したシリコンウェーハは、通常的环境ケミカルフィルター無設置の環境でのシリコンウェーハと比較しても、26ヶ月後でも明確な違いを認めた。これら例からもわかるように有機物を全体としてとらえて比較することは非常に危険であり、有機成分組成を考慮に入れ

た評価と対策が重要である。

6. おわりに

半導体製造プロセスにおける有機物汚染について、特に評価の面から述べてきた。有機物汚染問題を考えるにあたっては、発生源、とくにクリーンルーム構成材料からのアウトガス発生量とクリーンルーム空気中への放出量との量的関係、また空気中の有機成分濃度とシリコンウェーハ上に付着する量との定量的関係 (付着確率)、さらに付着した有機物が製造プロセス後に実際に残留しトラブル原因となる量との関係 (Staying Coefficient) を成分ごとに区別して有機物汚染を論じることが大切であることを述べて終わりたい (図9)。

参考文献

- 1) 平敏和, 諏訪延行, 大塚一彦, 馬田洋一, 三木武, 藤本武利, 第13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, pp161-168 (1995年6月) 東京.
- 2) 齊木篤, 藤本武利, 呂俊民編, “半導体プロセス環境における化学汚染とその対策” (1997) リアライズ社.
- 3) 佐渡学, 飯田裕幸, 阿部勝正, 藤本武利, 第13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, pp75-80 (1995年6月) 東京.
- 4) 野中辰夫, 諏訪延行, 大塚一彦, 竹田菊男, 佐渡学, 平敏和, 三木武, 武田直樹, 藤本武利, 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, pp249-255 (1996年4月) 東京.
- 5) 竹田菊男, 野中辰夫, 坂本保子, 平敏和, 広野耕一, 佐渡学, 諏訪延行, 大塚一彦, 藤本武利, 第15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, pp5-8 (1997年4月) 東京.
- 6) 大塚一彦, 吉田典生, 吉田光一, 山本宗弘, 住岡将行, 石倉美奈子, 諏訪延行, 藤本武利, 竹田菊男, 第15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, pp69-74 (1997年4月) 東京.

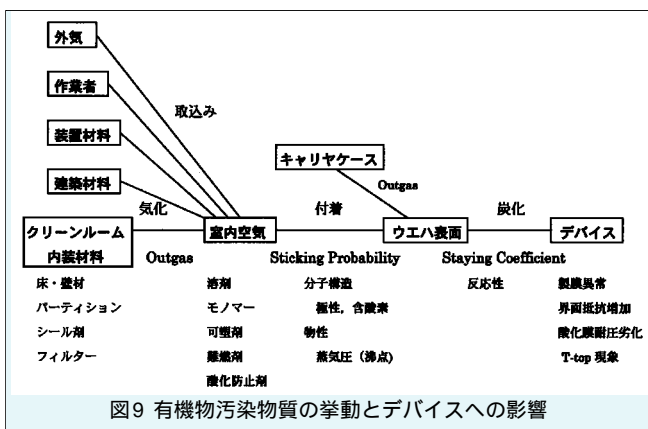


図9 有機物汚染物質の挙動とデバイスへの影響