

クリーンルームにおける有機ガス汚染評価に関する研究

八柳 晃 梶間 智明 田中 勲 鈴木 良延
(技術研究所) (技術研究所) (技術研究所) (設計本部)

A Study on The Methods of Evaluating Organic Gaseous Contaminants in Clean Room

by Koh Yatsuyanagi, Tomoaki Kajima, Isao Tanaka and Yoshinobu Suzuki

Abstract

We have been investigating the methods of evaluating organic gaseous contaminants in clean room air. We estimated the surface contaminants on Si wafer and glass substrates exposed in clean rooms for LSI devices and LCD manufacture by wiping the surface of Si wafer with hexane. We have also proposed a new method, i.e., Si wafer adsorbor tube, to evaluate the organic contaminants which are adsorbed on Si wafer surface. It is concluded that these methods are useful in evaluating components and quantity of organic contamination on Si wafer surface and glass substrate.

概要

クリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質を評価することを目的として、半導体や液晶工場でのサンプリングを容易にするため、シリコンウエハや液晶ガラス基板表面に吸着した有機物質を評価する方法として溶媒抽出拭取り法を検討し、その有効性を確認した。また、クリーンルーム雰囲気中へのシリコンウエハ暴露の代替としてシリコンウエハを破碎した細片を捕集管に充填し雰囲気空気を強制的に捕集するSi捕集管法を提案しその有効性を示した。

§ 1. はじめに

最先端の半導体や液晶工場などのクリーンルームでは、半導体デバイスの微細化、高集積化が進むにつれてガス状汚染物質も制御すべき対象となっている。ガス状汚染物質のうち有機ガス物質は、シリコンウエハ表面や液晶ガラス基板表面に吸着し、製品に不具合を生じさせる。たとえばクリーンルーム雰囲気中には様々な有機ガス物質が存在するが、この雰囲気中に数時間シリコンウエハを放置するとシリコンウエハ表面には数～数十 ng/cm² の有機物質が吸着するといわれる¹⁾。シリコンウエハ表面に有機物質が吸着することでゲート絶縁膜の経時絶縁破壊現象における偶発故障の原因となったり^{2,3)}、有機物質の吸着量が増加することで酸化膜耐圧が劣化する^{4,5,6)}ことなどが報告されている。また、液晶ガラス基板表面でも有機物質の吸着で悪影響が生じる⁷⁾ことが報告されていることから、基板表面汚染に対する研究が進められており、シリコンウエハ表面に吸着しやすい物質としてフタル酸エステル類、低分子シロキサン、リン酸エステル類、BHTなどの高沸点の有機物質が注目されている⁸⁾。

このように、クリーンルーム中の有機ガス汚染物質

の評価では、雰囲気中の有機物質の評価とともに、シリコンウエハやガラス基板表面に吸着し、製品に直接影響を与える有機物質を評価、特定することが必要となる。ところが、クリーンルーム中に存在する有機ガス汚染物質のうち、どの成分が製品に悪影響を与えるのか、またクリーンルーム中の有機ガス汚染物質濃度と製品の歩留まりとの関係や有機ガス汚染物質のシリコンウエハや液晶ガラス基板表面への吸着挙動など、不明な点がまだ多く、有機ガス汚染の詳細な解明は現在なお研究段階にある。また、クリーンルーム雰囲気中には数多くの有機物質が存在するために、クリーンルーム雰囲気および基板表面の有機ガス汚染物質の評価方法は目的により多種多様であり、標準化の動き⁹⁾があるものの、まだ一般化には至っていない。

クリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質の評価方法としては、雰囲気中の有機物質を捕集しクロマトグラフなどの機器分析装置を用いて分析を行うのが一般的となっている。また、基板表面汚染有機物質の評価方法としては、評価対象の基板をクリーンルーム雰囲気中に暴露した後、加熱脱離法や溶媒抽出法とGC-MSを組み合わせる方法が一般的に多く採用されている。加熱脱離／GC-MS法は、表面に吸着した種々の

有機物質をガスクロマトグラフにより分離することで、個々の有機物質の化学構造解析が可能であり、また表面汚染有機物質の定量が比較的行いやすい特徴がある。しかし、加熱脱離の場合には、加熱により試料表面に吸着した有機物質が熱分解を起こし、他の低分子化合物となる可能性も指摘されており、解析には十分な注意が必要である。また、熱分解を起こしやすい有機物質については溶媒抽出とGC-MSを組み合わせた方法が優れている場合もある。ただし、これらの評価方法は、クリーンルーム雰囲気中に暴露された評価対象基板を汚染することなく取り扱い、分析装置まで持ち運ばなければならないという問題がある。

筆者らは、半導体や液晶工場でのサンプリングを容易にするため、基板表面吸着有機物質をサンプリングする方法として溶媒抽出拭取り法を、また、クリーンルーム雰囲気中へのシリコンウエハ暴露の代替としてSi捕集管法を考案した。

本報ではこれらの方法を用いたシリコンウエハ及び液晶ガラス基板表面の有機汚染評価方法、そしてクリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質の評価方法について検討した結果を報告する。

§ 2. シリコンウエハ表面汚染の評価方法の検討

2.1 目的

本章ではシリコンウエハの有機ガスによる表面汚染の評価方法を検討するため、クリーンルーム構成材料由来とされるシロキサン化合物、D4(octamethylcyclotetrasiloxane)を汚染物質の対象とし一般的評価方法と改善評価方法の比較を行うとともに、シリコンウエハ表面への吸着挙動を検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 強制汚染装置

シリコンウエハ表面吸着量を評価するためにシロキサンを均一濃度で発生させ、ウエハを強制的に汚染させる暴露装置を作製した。装置の概要を図-1に示す。装置はガラス製のセパラブルプラスコとガラス製デシケータ(シロキサン発生チャンバーとシリコンウエハ暴露チャンバー)から構成されている。希釈する供給空気はHEPAフィルタの後にケミカルフィルタを通したものを用いた。発生させるシロキサン濃度は蒸発表面積で制御できることを確認した。図-2にシロキサンの蒸発表面積と発生濃度の関係を示す。建設後数年経過したクリーンルーム中のシロキサン濃度は1~10ppb(0.01~0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)程度と言われる^[10,11]。しかし、シロキサン濃度が低い場合、短時間の暴露では

シリコンウエハ表面への吸着量が検出できない場合があるため、今回の実験では吸着傾向を知ることを目的として3~4桁オーダーの高い数~数十 ppm(0.1~1mg/m³)の濃度範囲で実験を行った。

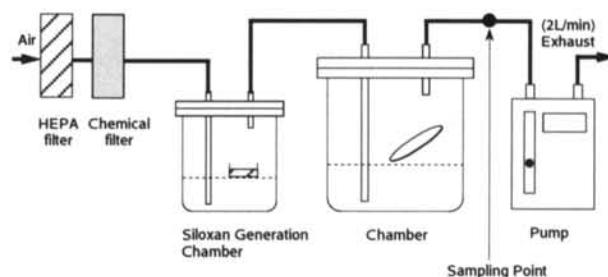


図-1 強制汚染装置の概要

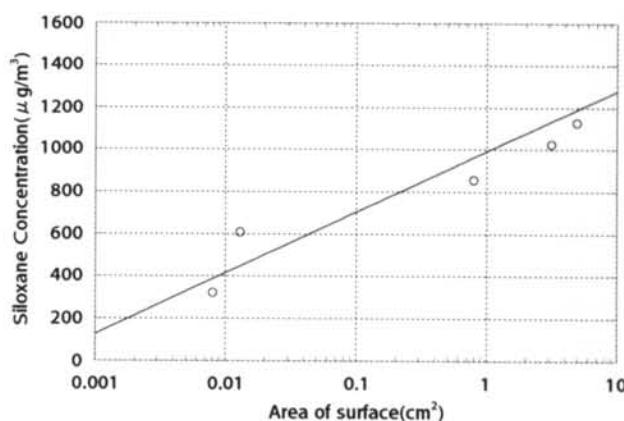


図-2 シロキサン(D4)の蒸発表面積と発生濃度の関係

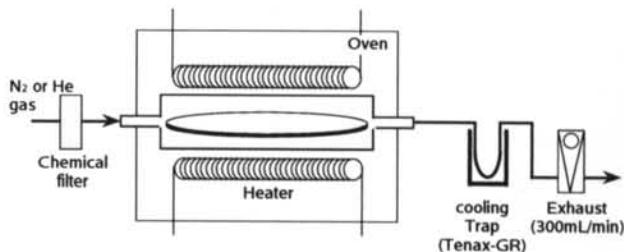


図-3 加熱脱離装置の概要

2.2.2 加熱脱離法

加熱脱離法はウエハ表面に吸着した汚染物質を加熱脱離させ吸着剤に捕集する方法であり、一般的に用いられている方法である。図-3に装置の概要を示す。シリコンウエハが入る石英容器(不活性ガス導入孔付き)とそれを加熱する電気炉から構成されている。石英容器内には不活性ガス(N₂またはHe)をバージガスとして流す。チャンバーに暴露したシリコンウエハを石英容器に入れて一定時間後、昇温を開始し、約300°Cで保持する。不活性ガスをキャリアとし脱離し

てきたガス成分を捕集剤 (Tenax-GR) に冷却濃縮捕集する。今回用いた装置は試作のため、シリコンウエハは4×12.5cmに切断したものを使用した。なお、評価に用いたシリコンウエハはAPM洗浄^{注1)}を行った後、不活性ガスを通気しながら400°Cで加熱し、吸着している有機物質を脱離させた。

実験は暴露装置(D4濃度670 μg/m³)に5枚のシリコンウエハを各1h、3h、8h、24h、66h放置し表面吸着量の経時変化を調べた。

2.2.3 溶媒抽出拭取り法

シリコンウエハ表面吸着物質の溶媒抽出の場合、評価するシリコンウエハが大型になった場合や液晶ガラス基板など面積が広い場合は使用する抽出溶媒の量が多くなり、分析機器に導入する前に濃縮操作が必要になる場合が多い。また、評価基板の暴露および分析機器への持ち運びなどの取扱いで汚染される可能性がある。そこで筆者らはクリーンルームの暴露雰囲気下で行える溶媒抽出による回収方法を検討した。シリコンウエハ表面に抽出溶媒を滴下した後、抽出溶媒の回収は加熱処理済みの清浄な石英ウールで、シリコンウエハ表面の抽出溶媒を満遍なく拭き取ることで行った。抽出溶媒を回収した石英ウールは写真-1に示す捕集管に充填して加熱導入によりGC-MSで分析した。

実験は同時に放置したシリコンウエハ(1h、3h、8h、24h、66h)の表面吸着有機物質を溶媒(n-Hexane)にて抽出した。



写真-1 溶媒抽出拭取りの石英ウールを捕集管に充填した状態

2.2.4 Si捕集管法

クリーンルーム雰囲気中に暴露したシリコンウエハは、分析機器に導入するまでの取扱いの間に汚染される可能性があるため、シリコンウエハ表面吸着物質を直接分析機器に導入することにより汚染を防止できる。そこで筆者らはクリーンルーム雰囲気中に存在する有機ガス汚染物質の中でシリコンウエハ表面に吸着する有機物質の評価を、シリコンウエハを破碎し(写真-2)、写真-3に示す捕集管に充填したもの(以下Si捕集管と記述する)で行ってきた^{12),13),14),15)}。Si捕集管

注1) APM洗浄とは、ウエハ表面の有機物を除去するために酸化力の強い薬液中で加熱処理する方法である。この目的に使われる洗浄剤はアンモニア+過酸化水素水+水の混合液でAPM液といい、80°C前後で使う。

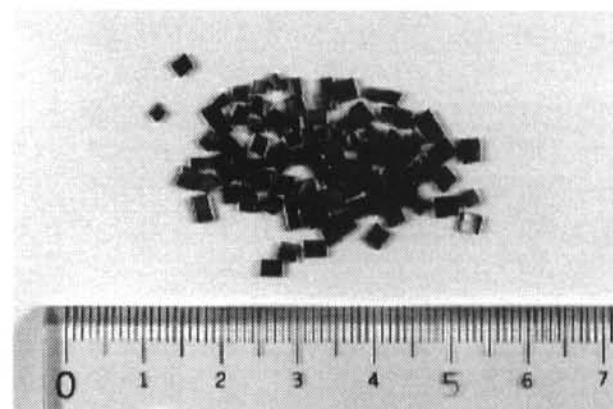


写真-2 シリコンウエハを破碎した状態

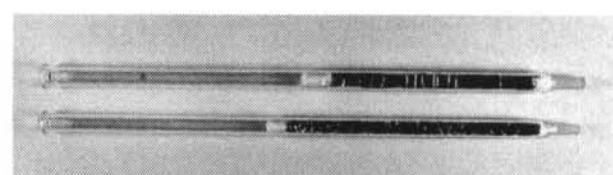


写真-3 破碎したシリコンウエハを捕集管に充填した状態

中のシリコンウエハ破碎物の表面状態は、不均一な酸化膜が形成されていると考えられ、実際のシリコンウエハ表面とは異なっているが、吸着する有機物質の傾向は自然酸化膜付シリコンウエハ表面に吸着する有機物質と概ね同様であると考えられる。この評価方法はTenax捕集管と同様の取り扱いができるため、持ち運びが容易で、かつ持ち運び時の汚染が少なく、現地でのサンプリングも容易である。またTenax捕集管と同じ分析装置が使えるため、クリーンルーム構成材料の脱ガス評価(シリコンウエハ表面に吸着する有機物質の評価)にも適用可能である。

Si捕集管は前処理として不活性ガス(He)を通してながら280°Cで加熱し、付着している有機物質を焼きだしている。

実験は図-1のサンプリングポイントで吸引捕集(1 l/min)時間を10min、30min、1h、24h、64h、68hと変化させて吸着量の経時変化を調べた。

2.2.5 分析方法

各種方法で捕集したサンプルは、加熱導入装置によりガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS、島津製作所製、QP-5000)に導入し、分析した。分析条件を表-1に示す。定量は既知濃度のシロキサン(D4)の標準物質(信越化学工業製)を用い検量線を作成して行った。

Injection Temp.	280°C
Detector Temp.	280°C
Detector	Quadropole mass spectrometer EI ionization
Carrier gas	He at 50ml/min
Capillary column	DB-1 30m×0.25 μ m×0.32mmID
Column oven Temp.	50°C held for 5min 10°C increase per minute 270°C held for 33min

表-1 GC-M Sの分析条件

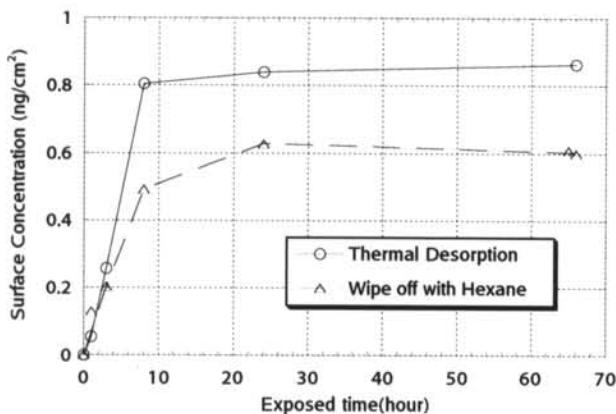


図-4 シリコンウエハ表面に吸着したシロキサンの吸着量の経時変化

2.3 結果および考察

2.3.1 加熱脱離法と溶媒抽出拭取り法の比較

加熱脱離法および溶媒抽出拭取り法で得られたシリコンウエハ表面に吸着したシロキサン(D4)の吸着量の経時変化を図-4に示す。加熱脱離装置ではシリコンウエハの表面だけでなく裏面に吸着した成分も捕集することになるが、表裏面とも洗浄されて清浄な場合、表側と裏側で吸着有機物質の吸着量の大きな違いは認められないことを確認している。シロキサンのシリコンウエハ表面吸着量は暴露開始後8時間程度まで増加し、その後は微増となる。実験に用いたシリコンウエハ表面への吸着量は8時間で約0.8ng/cm²であった。

また、溶媒抽出拭取り法で得られた吸着量の経時変化も加熱脱離法と同様でシロキサンの吸着量は8時間程度まで増加し、その後は微増である。ところで8時間以上の検出量が加熱脱離法に比べて低かった。これは溶媒抽出拭取り法は、表面に吸着している有機物質を全量回収していないことなどが考えられる。今回の実験でのシリコンウエハ表面の拭取りは1回であるが、拭取り回数を増やすことによって回収率を上げることが可能である。本実験では溶媒抽出拭取り法の検出量は暴露66時間で加熱脱離法の検出量の約70%程度であった。

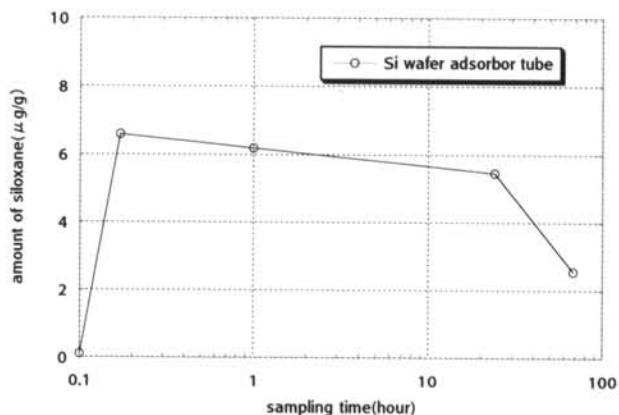


図-5 Si捕集管に吸着したシロキサンの吸着量の経時変化

以上の結果から、どちらの評価方法も短時間の暴露では検出量に差はないが、8時間以上暴露した場合、現状の溶媒抽出拭取り法の検出量は加熱脱離法の約70%程度であると判断できる。

2.3.2 シロキサンのSi捕集管への吸着挙動

吸引捕集時間を変化させたSi捕集管に吸着した、シロキサン(D4)の吸着量の経時変化を図-5に示す。図-5の結果からSi捕集管は10min程度で吸着量が飽和(吸着量は3.7 μg/g ≈ 146ng/cm²)し、その後、吸着量は減少する。64hでは最大吸着量の40%程度になることがわかった。

Si捕集管の吸引捕集時間を変化させた時(24hおよび64h)のトータルイオンクロマトグラムを図-6、図-7に示す。24時間の捕集ではD4、D5、2-ethyl-1-Hexanol、BHT、C12、DOPが検出された。また64時間の捕集ではD5、BHTが消失し、Phenol、DBPが新たに検出された。さらにDOPの検出量が増加している。この結果からシロキサン吸着量の減少理由として以下のことが考えられる。強制暴露装置の供給空気には微量の有機ガス物質が存在しており、捕集時間が長くなると微量の有機ガス物質がシリコンウエハ表面に吸着し、当初吸着したシロキサン化合物が脱離していくものと考えられる。特にフタル酸化合物(DBP、DOP)の吸着量の増加により、シリコンウエハ表面ではシロキサン(D4、D5)とフタル酸化合物の置換が行われているものと考えられる。

2.3.3 シロキサンの付着確率および吸着状態

クリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質濃度とシリコンウエハ表面吸着量の関係を求めるることは、製品の歩留まりとの関連を調べる上で重要である。藤本らは^[16]空気中の有機ガス汚染物質濃度とシリコンウエハ表面濃度の関係を付着確率^{[2)}(Sticking Probability)により求めている。付着確率は式(1)で表

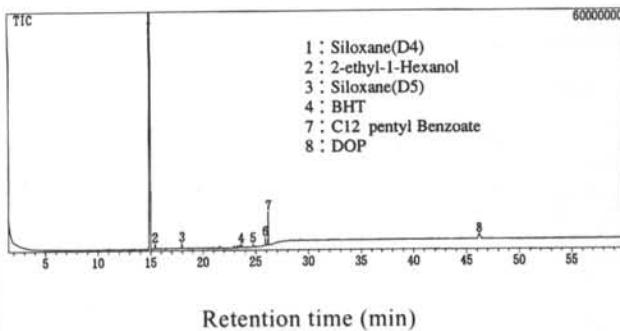


図-6 捕集時間24時間におけるSi捕集管のトータルイオンクロマトグラム

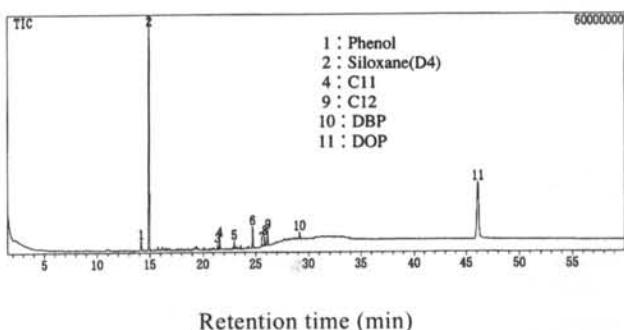


図-7 捕集時間64時間におけるSi捕集管のトータルイオンクロマトグラム

される¹⁶⁾。

$$\gamma = A_s / N \cdot v \cdot t \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで

$$\gamma : \text{付着確率} \quad [-]$$

$$A_s : \text{シリコンウエハ表面の濃度} \quad [\text{ng/cm}^2]$$

$$N : \text{クリーンルーム空気中の濃度} \quad [\text{ng/cm}^3]$$

$$v : \text{気流速度} \quad [\text{cm/s}]$$

$$t : \text{シリコンウエハの空气中への暴露時間} \quad [\text{s}]$$

である。

本実験での暴露装置内の気中濃度と装置内に暴露したシリコンウエハ表面の吸着量(図-4)および装置内の空気を捕集したSi捕集管の吸着量(図-5)を式(1)に代入して付着確率を求めた。

加熱脱離法により得られた値でのシロキサン(D4)の付着確率は、約1/2500～1/10000($\approx 4 \times 10^{-4}$)という結果になった。藤本ら¹⁶⁾の結果ではシロキサン(D3)の付着確率は1/30,000～1/60,000($\approx 3 \times 10^{-5}$)で分子量の増加に伴い著しく大きくなるため、本実験で得られた結果は妥当な値と考えられる。

注2) 付着確率とは、平滑表面へ単位時間に衝突した分子数のうち何割が吸着するかを表す係数である。衝突分子が吸着分子になる確率である。

一方、Si捕集管の10minでの吸着量は3.7 $\mu\text{g/g}$ ($\approx 146\text{ng/cm}^2$)であり、シロキサン(D4)の付着確率は、おおよそ1/700($\approx 1 \times 10^{-3}$)程度であった。これはシリコンウエハの暴露に比べ3倍以上高い値である。この理由としては、捕集管の中の流速は0.85m/secで乱流状態であり、シリコンウエハ表面に空気が強制的に衝突、接触しているものと考えられるため、気相とシリコンウエハ表面の境界層が薄くなり吸着速度が大きくなっているものと考えられる。

次に本実験で得られたシリコンウエハ表面吸着量からシロキサン吸着分子の状態を考察する。シロキサン(D4)の吸着分子1個の面積sとし、単位面積あたりを覆うのに必要な分子の個数をnとする。シロキサンの吸着分子は球形として、表面上では最密充填しているとする。つまり1個の吸着分子は1個の球形の外接6角形に相当する面積を有すると仮定する¹⁸⁾。1個の6角形の面積s₁(cm^2)は、吸着分子の半径r(cm)とすると式(2)で表される¹⁸⁾。

$$s_1 = 2\sqrt{3} \times r^2 \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで、吸着分子の半径r(cm)はわからないが、吸着温度における通常の液体の分子半径に等しいと仮定して算出する。吸着分子の密度をd、分子量をM、アボガドロ数をNAとすると、シロキサンの吸着分子1個の分子半径rは式(3)で求められる¹⁸⁾。

$$r = (M / (4\sqrt{2} \times NA \times d))^{1/3} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

$$\text{ここで、 } M = 296.62 \quad [\text{g/mol}]$$

$$d = 0.957 \quad [\text{g/cm}^3]$$

$$NA = 6.02 \times 10^{23} \quad [\text{mol}^{-1}]$$

従って、式(2)より吸着分子の面積は

$$s_1 = 70.09 \times 10^{-16} \quad [\text{cm}^2]$$

となる。

ここで、1 cm^2 あたりを覆うのに必要なシロキサン分子の個数nは

$$n = 1.43 \times 10^{14} \quad [\text{個}]$$

となる。

またシロキサン分子1個の重さは式(4)で求められる。

$$W = M / NA \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

仮にシロキサンが単分子層の吸着状態であるとしたら、式(4)とシロキサン分子の個数nより以下の結果が得られる。

$$\text{シロキサンの単分子吸着量} = 70.25 \quad [\text{ng/cm}^2]$$

この結果から、本実験で暴露したシリコンウエハ表面へのシロキサンの吸着状態は、単分子層に相当する吸着量である。これと比較してSi捕集管の吸着量は単分子層吸着量を2倍以上越えていることからシロキサン分子の吸着は2～3層程度になっていると考えられる。藤本ら¹⁶⁾はある有機物質の単分子層以上の吸

着量において、より吸着力の大きな物質に置換されて吸着量が減少することを報告している。本実験結果でも Si 捕集管の捕集時間が長くなるとシロキサンの吸着量が減少し吸着力の大きいフタル酸化合物に置換していく現象が確認された。この吸着メカニズムに関しては詳細な検討が必要であるが、結果的に Si 捕集管は吸着量を促進して評価できる捕集方法である。

2.4 本章のまとめ

強制汚染装置を試作し、シロキサン (D4) のシリコンウエハ表面吸着量の経時変化を調べた。また、シリコンウエハ表面吸着量を評価する簡易な方法を検討した。その結果以下のことがわかった。

1) シロキサンのシリコンウエハ表面吸着量は暴露開始後8時間程度まで増加し、その後は微増となる。実験に用いたシリコンウエハ表面への吸着量は8時間で約 0.8ng/cm² であった。この時のシロキサンの付着確率は $1/2500 \sim 1/10000$ ($\approx 4 \times 10^{-4}$) である。またシロキサンの吸着量は単分子層に相当する量である。

2) 溶媒抽出拭取り法の検出量は加熱脱離法の約 70 % 程度である。溶媒抽出拭取り法はシリコンウエハ表面吸着有機物質の簡易な評価方法として適用できる。また、加熱脱離装置に入らない大型の液晶ガラス基板表面の評価にも有効である。

3) Si 捕集管のシロキサン (D4) 吸着量は最大 $3.7 \mu g/g$ ($\approx 146ng/cm^2$) であり、付着確率は $1/700$ ($\approx 1 \times 10^{-3}$) であった。シロキサンの吸着量はサンプリング時間とともに減少する。これはシロキサンの吸着が促進されて単分子層以上に相当する量のため、当初シリコンウエハ表面に吸着したシロキサン (D4) は空気中に微量に存在するフタル酸化合物の吸着により置換されたと考えられる。

§ 3. 液晶ガラス基板表面汚染の評価方法の検討

3.1 目的

本章では、液晶ガラス基板表面に吸着する有機物質の評価を Si 捕集管を適用して検討した結果、及びシリコンウエハと液晶ガラス基板表面の接触角と表面吸着物質の関係を検討した結果について述べる。

3.2 実験方法

実験は当社の実験用クリーンルームにて行った。クリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質の評価には Si 捕集管を使用した。クリーンルーム内空気の吸引捕集条件は、表面吸着物質の経時変化を調べるために $0.5 \ell/min$ で捕集時間を変化させ、同時に液晶ガラス

基板とシリコンウエハを暴露して表面吸着物質の比較を行った。また液晶ガラス基板とシリコンウエハを同時に暴露して接触角と表面吸着物質の変化を調べた。

実験に使用した液晶ガラス基板は CORNING 社製の液晶用ガラス基板を $12cm \times 12cm$ に切断したもの用いた。暴露前は APM 洗浄を行った後、再度有機溶媒で洗浄し純水でリノンした後、不活性ガス中 (N_2) で乾燥させ有機物質を除去している。また、5インチのシリコンウエハは APM 洗浄を行った後、不活性ガス中 (N_2) で乾燥させ有機物質を除去している。

3.3 分析方法

3.3.1 有機物質

暴露後の液晶ガラス基板およびシリコンウエハ表面上に吸着した有機物質は加熱脱離装置 (図-3) で Tenax 捕集管に捕集した。吸着管に捕集した各サンプルは GC-MS で分析した。各成分の吸着量の定量は既知濃度の n-decane (和光純薬工業製) を用い検量線を作成し、n-decane 濃度に換算して行った。

3.3.2 接触角

液晶ガラス基板およびシリコンウエハ表面の接触角の測定は、水滴接触角計 (協和界面化学製、CA-X 型) を用いて行った。接触角法は基板表面の有機物汚染の評価方法として簡易で感度が良いため以前から適用されている方法である。

3.4 結果および考察

3.4.1 Si 捕集管と液晶ガラス基板の表面吸着物質の比較

クリーンルーム雰囲気を Si 捕集管 ($0.5 \ell/min \times 16\text{hour}$) に吸引捕集し、GC-MS で分析した結果および同時に暴露 (72hour) した液晶ガラス基板の表面吸着物質を GC-MS で分析した結果のトータルイオンクロマトグラムを図-8、図-9 に示す。どちらにおいても主に検出されている成分は、2-ethyl-1-hexanol (C₈H₁₈O)、C₈H₄O(Phthalic anhydride)、C₁₆H₃₀O₄(エステル)、C₂₄H₃₈O₄(フタル酸エステル)、DBP、DOP であった。また、吸引捕集および暴露時間に対する表面吸着物質量の変化を図-10 に示す。吸引捕集および暴露 20 時間程度において Si 捕集管の吸着量は液晶ガラス基板の約 6 倍程度であった。ゆえに Si 捕集管は 6 倍以上加速して表面吸着物質を評価できると考える。比較のために同時に暴露したシリコンウエハ表面吸着物質も液晶ガラス基板とほぼ同様の結果であった。

これらの結果から、シリコンウエハ表面と液晶ガラス基板表面に吸着する物質は類似性が高いことが確認できた⁷⁾。従って Si 捕集管を用いて空気中の有機化合物を測定することによりシリコンウエハ表面だけでな

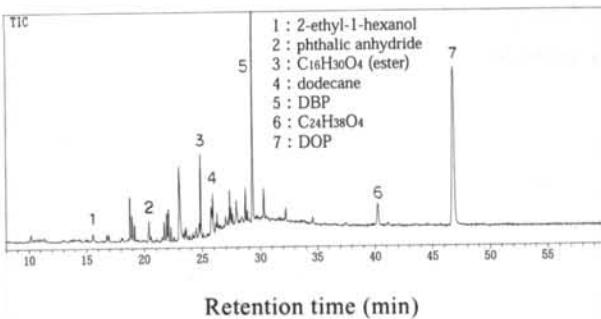


図-8 Si捕集管によるクリーンルーム雰囲気のトータルイオンクロマトグラム
(吸引捕集 16h)

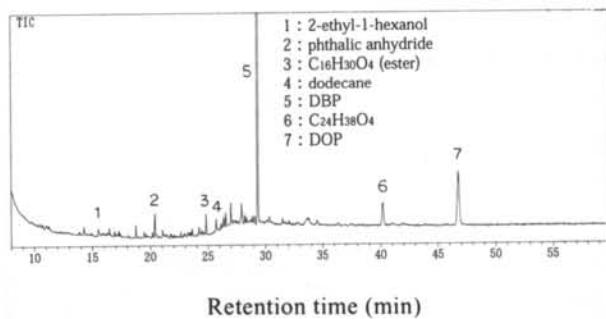


図-9 クリーンルーム雰囲気に暴露した液晶ガラス基板表面吸着物質のトータルイオンクロマトグラム（暴露 72h）

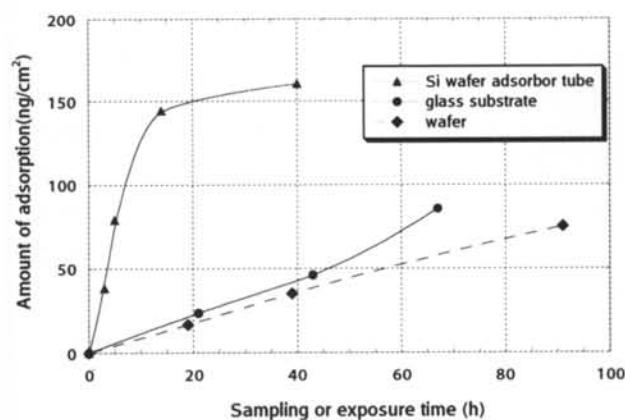


図-10 吸引捕集および暴露時間に対する表面吸着物質量の変化 (Si捕集管、液晶ガラス基板、シリコンウエハ)

く、液晶ガラス基板表面に選択的に吸着する有機物質を評価することができると言える。

3.4.2 液晶ガラス基板とシリコンウエハの接触角と表面吸着物質量の比較

液晶ガラス基板とシリコンウエハをクリーンルーム

雰囲気中に同時に暴露し、接触角と表面吸着量の変化を調べた結果を図-11に示す。液晶ガラス基板とシリコンウエハのどちらも表面吸着量にはほぼ比例して接触角が増加していることがわかる。また、同じ表面吸着量に対しては液晶ガラス基板よりシリコンウエハの方が接触角が高くなる傾向が見られた。

この結果から今回の実験においては液晶ガラス基板およびシリコンウエハは接触角を測定することで概ね表面吸着量を推定評価することが可能と考える。

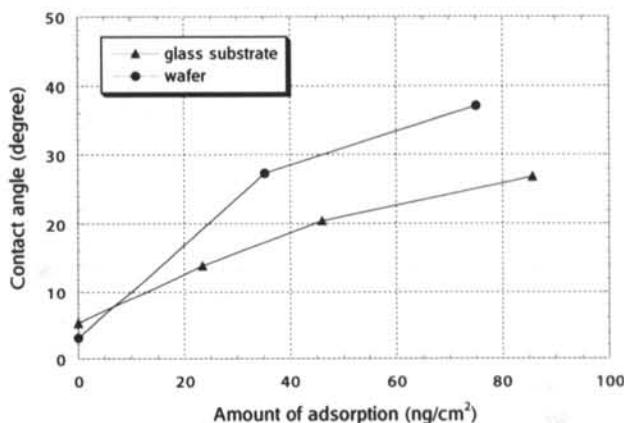


図-11 クリーンルーム雰囲気に暴露した液晶ガラス基板とシリコンウエハの接触角と表面吸着量の変化

3.4.3 液晶ガラス基板とシリコンウエハおよびSi捕集管の表面吸着成分の比較

液晶ガラス基板とシリコンウエハの暴露時間と表面吸着成分量の関係を図-12、図-13に、Si捕集管のサンプリング時間と捕集成分量の関係を図-14に示す。液晶ガラス基板とシリコンウエハで主に増加している成分はDBPとDOPであった。この結果から、液晶ガラス基板とシリコンウエハの表面吸着物質の傾向は同様であることがわかる。また、Si捕集管の場合も液晶ガラス基板やシリコンウエハの場合と同様にDBPやDOPが主な吸着成分であり、液晶ガラス基板やシリコンウエハよりも吸着が促進されていることがわかる。

これらの結果からSi捕集管での評価方法はシリコンウエハ表面だけでなく、液晶ガラス基板表面の吸着成分の評価にも適用できると考える。

3.5 本章のまとめ

Si捕集管による空気中の有機ガス濃度と液晶ガラス基板およびシリコンウエハの表面吸着量および接触角の関係を調べた結果、以下の知見を得た。

1) Si捕集管と液晶ガラス基板およびシリコンウエハ表面に吸着する物質は、ほぼ同様であることを確認し

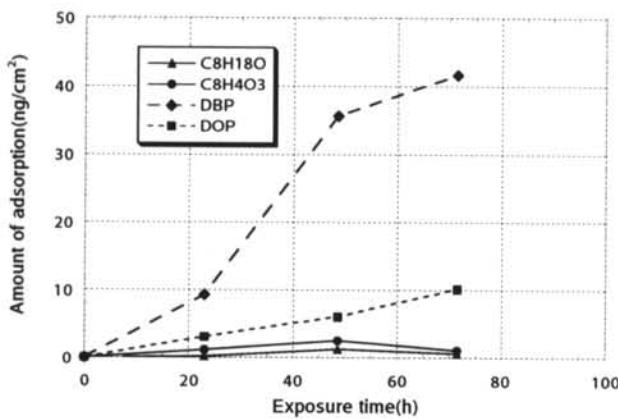


図-12 クリーンルーム雰囲気中に暴露した液晶ガラス基板の表面吸着成分の変化

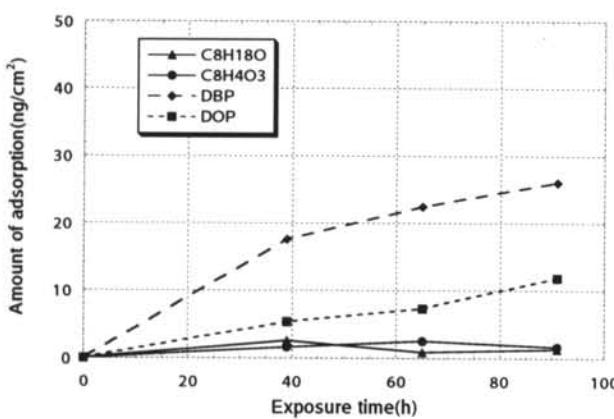


図-13 クリーンルーム雰囲気中に暴露したシリコンウエハの表面吸着成分の変化

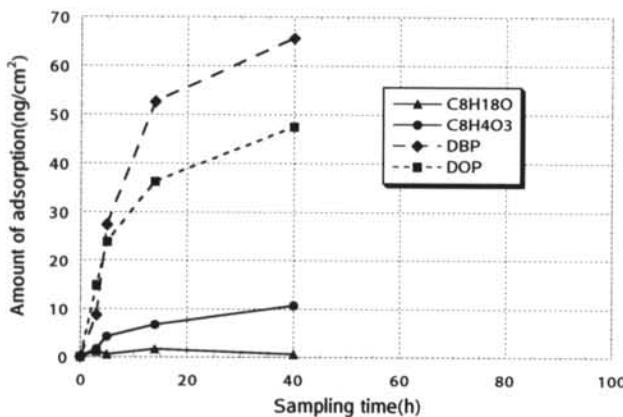


図-14 クリーンルーム雰囲気の Si 捕集管での捕集時間と表面吸着成分の変化

た。

2) 液晶ガラス基板とシリコンウエハの表面吸着量と接触角は比例関係が認められ、接触角を測定することで基板表面吸着量を概ね推定することが可能である。

3) Si捕集管での評価方法はシリコンウエハ表面だけでなく、液晶ガラス基板表面に選択的に吸着する有機物質を簡易に短時間で評価できる有効な方法である。

§ 4. クリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質の改善評価方法の検討

4.1 目的

本章ではクリーンルーム雰囲気中に存在する有機ガスのうちウエハ表面に吸着する汚染物質を評価することを目的として、2章で提案した簡易な方法であるSi捕集管の吸着特性について検討した。

4.2 実験方法

実験は当社の実験用クリーンルームにて行った。クリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質を評価するために、有機物質を吸着させる吸着剤として、従来から使用されているTenax-GR捕集剤(0.2g)とSi捕集管を使用した。クリーンルーム雰囲気の吸引捕集条件は、Tenax捕集管では $0.5\text{ l}/\text{min} \times 20\text{min}$ (計 10 l)とし、Si捕集管では吸着量の経時変化を調べるために吸引流量 $0.5\text{ l}/\text{min}$ で捕集時間を段階的に変化させた。また、比較のためにクリーンルーム内にシリコンウエハを同時に暴露した。

本実験ではSi捕集管の吸着表面積を正確に求めるために充填する破碎したシリコンウエハは、結晶のへき開面で割れたものを選びすぐり、約 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の破碎片を約180個(1.8g)捕集管に充填した。結晶のへき開面は平滑であり、有機ガスの吸着に対してシリコンウエハ表面と同等であると仮定した。Si捕集管に関する詳細は2.2.4に記述している。

クリーンルーム内に暴露した比較用の6インチのシリコンウエハはAPM洗浄を行った後、不活性ガスを通気しながら 400°C で加熱し、吸着している有機物質を脱離させた。暴露後のシリコンウエハ表面に吸着した有機物質は加熱脱離装置(図-3)でTenax捕集管に捕集した。吸着管に捕集した各サンプルはGC-MSで分析した。各成分の吸着量の定量方法は3.3と同様である。

4.3 結果および考察

4.3.1 Tenax捕集管とSi捕集管の比較

クリーンルーム雰囲気をTenax捕集管($0.5\text{ l}/\text{min} \times 20\text{min}$)およびSi捕集管($0.5\text{ l}/\text{min} \times 24\text{hour}$)に吸引捕集し、GC-MSで分析した結果のトータルイオンクロマトグラムを図-15、図-16に示す。Tenax捕集管はR.T(リテンションタイム)が20min程度ま

での有機物質を主に検出している。これに比較してSi捕集管はR.Tが20min以降の有機物質を主に検出していることがわかる。この結果から、Tenax捕集管の短時間捕集ではほとんど検出されない成分でも、Si捕集管を用いて捕集することによりシリコンウエハ表面に選択的に吸着する有機物質を捕らえることができる。従ってクリーンルーム雰囲気中の有機ガス成分を評価するには、Tenax捕集管で検出された成分とSi捕集管で検出された成分の両方から評価することが有効である。

4.3.2 Si捕集管の吸着量

クリーンルーム雰囲気をSi捕集管に吸引捕集する捕集時間を使って、吸着量の変化を調べた結果と同時に暴露したシリコンウエハの表面吸着量の経時変化を図-17に示す。Si捕集管による有機物質の吸着量は、捕集時間とともに増加する。捕集時間が20時間程度(吸引空気量、600L)まで吸着量は大きく増加し、その後はゆるやかに増加する。従って20時間程度(吸着量約175ng/cm²)に吸着の変曲点が存在するものと考えられる。また、同時に暴露したシリコンウエハ表面の吸着量は、暴露20時間程度まで増加し、その後は微量の増加傾向を示した。吸引捕集および暴露20時間程度において、Si捕集管の吸着量は暴露シリコンウエハの吸着量の約5倍程度であった。Si捕集管は、

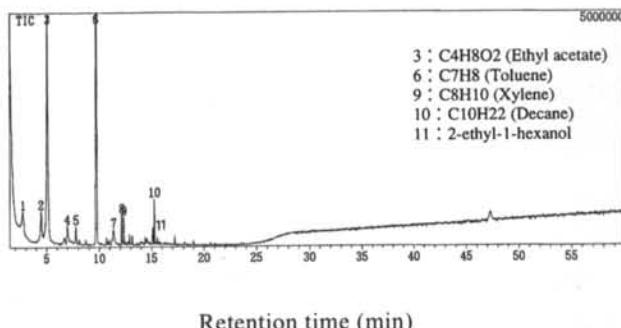


図-15 Tenax捕集管によるクリーンルーム雰囲気のトータルイオンクロマトグラム

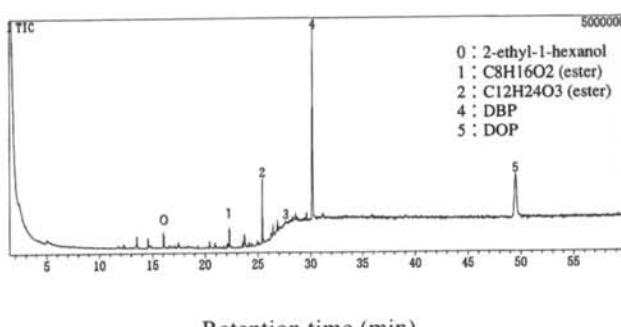


図-16 Si捕集管によるクリーンルーム雰囲気のトータルイオンクロマトグラム

捕集管に充填したシリコンウエハに強制的にクリーンルーム雰囲気を吸引捕集するために、有機物質のシリコンウエハへの吸着が促進されているものと考えられる。以上の結果から、本実験条件においては、シリコンウエハ表面に吸着する有機物質の吸着量をSi捕集管を用いて20時間以下の捕集時間で概ね推定評価することが可能と考える。

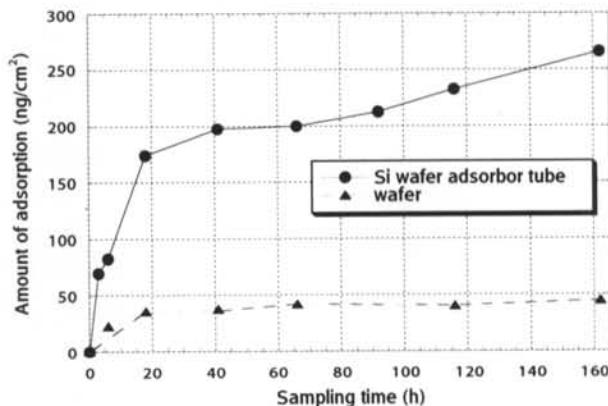


図-17 Si捕集管の捕集時間およびシリコンウエハの暴露時間と表面吸着量の変化

4.3.3 Si捕集管の吸着成分

Si捕集管に吸着した主な成分の吸着量の経時変化を図-18に示す。Si捕集管により主に検出された成分は、2-ethyl-1-hexanol(C₈H₁₈O)、C₈H₁₆O₂(エステル)、C₁₂H₂₄O₃(エステル)、DBP、DOPであった。総じて初期にはサンプリング時間とともに吸着量は増加する。2-ethyl-1-hexanolは短時間のうちに平衡状態になっている。エステル類(C₈H₁₆O₂、C₁₂H₂₄O₃)は捕集時間が40時間を境に吸着量は減少傾向を示す。DBPは捕集時間が66時間を越えてもなお増加傾向を示す。DOPは捕集時間が20時間前後を境に吸着量は平衡状態になっている。サンプリング20時間以降に吸着量のゆるやかな増加が見られる成分は主にDBPであった。従ってサンプリング20時間以降の吸着量のゆるやかな増加はDBPの吸着によるところが大きいと考えられる。

Si捕集管のサンプリングと同時に暴露したシリコンウエハから主に検出された成分も2-ethyl-1-hexanol(C₈H₁₈O)、エステル類(C₈H₁₆O₂、C₁₂H₂₄O₃)、フタル酸類(DBP、DOP)であり、Si捕集管とほぼ同じであった。また短時間暴露のシリコンウエハでは、それ以外にR.Tの早いところに低沸点成分のベンゼン、トルエンなども検出された。低沸点成分の検出ピークは暴露時間とともに小さくなる傾向を示すことから、主に吸着するのは上記の比較的高沸点成分と考えられる。尚Si捕集管の場合にも短時間サンプリング(数10分以下)において低沸点成分が検出された。

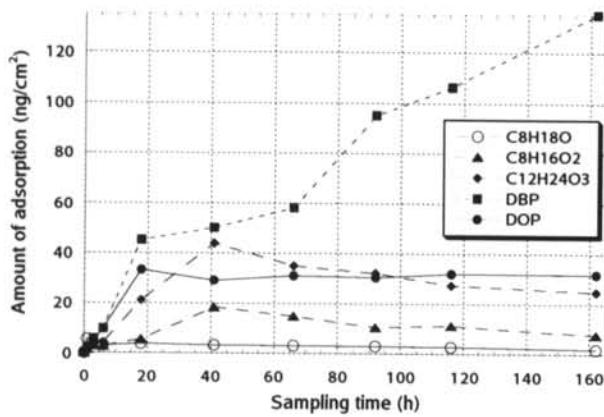


図-18 Si捕集管の捕集時間に対する主な吸着成分の吸着量の変化

成分割別の吸着量変化の結果から、シリコンウエハ表面に選択的に吸着する有機物質の特定は、Si捕集管で数時間捕集することで可能なことがわかった。

4.3.4 DOPの付着確率および吸着状態

本実験において捕集時間16hでのDOP吸着量は約33ng/cm²であり、式(1)から付着確率は1/180(=5.6×10⁻³)という結果であった。この値は坂本ら¹⁷⁾の結果より若干低いが、DOP以外の有機物質も吸着していることを考えるとオーダー的には妥当な吸着量と考える。

次に本実験で得られたシリコンウエハ表面吸着量からDOP吸着分子の状態を考察する。2.3.3のシロキサン分子と同様の仮定をする¹⁸⁾と、式(2)よりDOP吸着分子の面積は

$$s_1 = 82.54 \times 10^{-16} \text{ [cm}^2\text{]}$$

となる。

ここで、1 cm²あたりを覆うのに必要なDOP分子の個数nは

$$n = 1.21 \times 10^{14} \text{ [個]}$$

となる。

また、式(4)とDOP分子の個数nより以下の結果が得られる。

$$\text{DOPの単分子吸着量} = 78.59 \text{ [ng/cm}^2\text{]}$$

この結果から、本実験で得られたSi捕集管に吸着したDOPの吸着量は、単分子層に相当する吸着量であることがわかる。坂本ら¹⁷⁾の報告でもDOPの単分子層は27~85ng/cm²という結果となっている。さらに最終的にシリコンウエハ表面がDOP成分だけに覆われると仮定するならば、2倍以上の吸着サイトが残っていることになる。しかし、捕集時間の短い時に吸着した他の成分もあることから、多成分の有機物質が存在する場合の吸着挙動に関してさらに詳細に検討する必要がある。

4.4 本章のまとめ

Si捕集管の有機ガス物質の吸着特性を検討した結果、以下のことがわかった。

1)クリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質を評価するには、Tenax捕集管とSi捕集管の両方を用いて評価することが有効である。

2)シリコンウエハに吸着する有機物質の吸着量を評価する場合、Si捕集管を用いることにより短時間で評価できる。

3)本実験において、Si捕集管の吸着量は同じ時間暴露したシリコンウエハ表面吸着量の約5倍程度であった。

4)捕集時間16hでのDOPの付着確率は1/180(=5.6×10⁻³)程度であった。また、DOPの吸着量は単分子層の約半分に相当する吸着量であった。

5)Si捕集管はクリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質の中でシリコンウエハ表面に選択的に吸着する成分の評価に有効であり、簡易な評価方法といえる。

§5. 有機ガス汚染評価方法のまとめ

本報告で検討した、有機ガス汚染物質の測定方法と一般的な測定方法の比較を表-2にまとめる。現場測定においては、基板表面の測定は実大基板を直接取り扱うより、提案したウエハ破砕片を用いる方法が有利であり、クリーンルーム雰囲気中の測定においても、Tenax吸着管と同等で取り扱い易いことがわかる。

§6. おわりに

クリーンルーム雰囲気中の有機ガス汚染物質を評価するには、吸着剤捕集(Tenax吸着剤)で検出される成分と、シリコンウエハ表面(Si捕集管)で検出される成分の両方で評価することが有効であることを示した。また、シリコンウエハ表面や液晶ガラス基板表面に吸着した有機物質を簡易に評価する方法として溶媒抽出拭取り法を考案し、その有効性を示した。本評価方法は、取り扱いや持ち運び時に汚染される可能性が低く、従来の吸着剤捕集法に使用する分析機器で対応可能であることを示した。さらに、Si捕集管法は吸着を促進できるため、シリコンウエハや液晶ガラス基板を暴露するよりも短時間で評価できることを示した。今後は、多成分系における有機ガス汚染物質の基板表面への吸着や脱着のメカニズムに関する解析をさらに進めしていく予定である。

	基板表面吸着有機物質の測定方法				空気中有機ガス物質の測定方法
	実大ウエハ・ガラス基板表面測定方法			ウエハ破砕による測定方法	有機ポリマーによる測定方法
	ウエハ・ガラス基板暴露 + 加熱脱離法	ウエハ・ガラス基板暴露 + 溶媒抽出拭取り法	ウエハ・ガラス基板暴露 + 接触角法（間接法）	ウエハ破砕による強制的・加速的暴露 + 加熱脱離法	Tenax吸着管による濃縮サンプリング + 加熱脱離法
成分分析	○	○	×	○	○
吸着量分析	○	○	△	○	○
現場でのサンプリングが容易	×	○	△	◎	◎
短時間のサンプリングで可	△	△	△	◎	◎
可搬性	△	◎	△	◎	◎

◎：大変良好、○：可、△：難有り、×：不可

表-2 有機ガス汚染物質の評価方法の比較

＜参考文献＞

- 1) 鍾直樹, 藤井修二, 湯浅和博, 蔡本周邦：“クリーンルーム内の有機化合物の実測”, 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, pp.19 ~ 22, 1996.
- 2) 白水好美, 北島洋：“ウエハ表面残留有機物の酸化膜の信頼性に及ぼす影響”, 第41回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No.2, p.650, 1994.
- 3) 木村幹広, 久米盛彦, 山本秀和, 大森寿朗, 片山俊治：“カーボン有機汚染が起因する経時絶縁膜破壊現象”第55回応用物理学会学術講演予稿集, No.2, p.610, 1994.
- 4) 嶋崎綾子, 玉置真希子, 佐々木裕美, 松村剛：“ウェーハ表面吸着有機物の評価とその応用”, 第39回応用物理学会連合講演会講演予稿集, No.2, p.686, 1992.
- 5) M.Tamaoki et al.IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference , p322, 1995.
- 6) 池田聰, 内田英次, 富永之廣, 平下紀夫：“薄い酸化膜の絶縁耐圧に及ぼす有機汚染の影響”, 第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, p.704, 1996.
- 7) 高橋秀人, 佐藤克己, 阪田総一郎, 岡田孝夫：“表面抵抗を指標とした基板表面の有機物汚染評価”, 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, pp.231 ~ 232, 1998.
- 8) 藤本武利, 竹田菊男, 坂本保子, 平敏和, 野中辰夫, 広野耕一, 謙訪延行, 大塚一彦, 中原武利：“クリーンルーム空気中およびウエハ表面上の有機汚染物の分析”, J.Aerosol Res.,Vol.15, No.1, pp.43 ~ 49, 2000.
- 9) “クリーンルーム及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及び測定方法指針(案)”, 空気清浄, 第37巻第6号, pp.31 ~ 43, 2000.
- 10) 五味弘, 岡田孝夫, 吉田隆紀, 井上正憲, 白井琢也：“クリーンルーム構成材からの脱有機ガスの評価”, 第11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, pp.197 ~ 202, 1992.
- 11) 並木則和, 藤井修二, 小林仁三：“シーラント脱ガス物質のコロナ放電式イオナイザによる粒子生成”, 日本建築学会計画系論文集, 第456号, pp.35 ~ 42, 1994.
- 12) 梶間智明, 鈴木良延, 大北正信：“ガス・ケミカルイオンのウェハへの影響評価と汚染対策”, 第11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, pp.223 ~ 226, 1992.

- 13) 梶間智明, 鈴木良延, 八柳晃：“クリーンルームにおける有機系ガスの吸着除去（その2）特定有機ガスに対する吸着剤の除去性能”, 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, pp.13～16, 1997.
- 14) 八柳晃, 梶間智明, 鈴木令, 鈴木良延：“クリーンルームにおける有機ガス汚染評価”, 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, pp.47～50, 1998.
- 15) 八柳晃, 梶間智明, 鈴木令, 鈴木良延; “クリーンルームにおける有機ガス汚染評価（その2）Si捕集管の吸着特性”, 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, pp.61～63, 1999.
- 16) 竹田菊男, 坂本保子, 平敏和, 藤本武利：“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”, クリーンテクノロジー, 9(1), pp.38-42, 1999.
- 17) 坂本保子, 竹田菊男, 平敏和, 野中辰夫, 広野耕一, 藤本武利, 謙訪延行, 大塚一彦：“クリーンルーム空気及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, pp.215～218, 1998.
- 18) 慶伊富長：“吸着”, 共立全書, 1972.