

研究論文

ガス状有機汚染物質の壁面付着量の 実時間計測と付着挙動の評価

Real-time measurement and evaluation of wall deposition behavior
of gaseous organic contaminants

島田 学* Manabu Shimada
奥山 喜久夫* Kikuo Okuyama
本田 重夫** Shigeo Honda
羽深 等*** Hitoshi Habuka

Abstract

It is widely recognized that wall contamination by airborne molecular contaminants (AMC) may lead to serious problems in various gas-phase manufacturing processes of materials. In this study, a new device is developed for measuring the amount of AMC deposited onto a wall based on the quartz crystal microbalance method. First, performance evaluation of the device is made experimentally by using test gases including toluene, dibutylphthalate (DBP), or dioctylphthalate (DOP). The measured mass change of deposited AMC with time of exposure to the test gases indicated that real-time monitoring of deposited mass can be achieved at the order of 10 nanograms. The device also revealed the difference of deposited mass among test gases. Next, the measured results are analyzed with an existing theoretical model that considers simultaneous adsorption and desorption of gaseous matters on a wall. The model suggested that the adsorption rates of DBP and DOP are 2-3 orders of magnitude larger than that of toluene. Finally, the device is brought to work in an actually operating clean room. The device is proved to be capable of detecting deposited mass change which is considered to be caused by daily variation of gas-phase AMC concentration.

キーワード：

ガス状汚染物 gaseous contaminant 分子状化学汚染物質 airborne molecular contaminant
有機汚染 organic contamination 吸着 adsorption 付着 deposition
測定技術 measuring technology 水晶振動子質量測定法 quartz crystal microbalance method

1. はじめに

半導体電子デバイスや液晶デバイスの製造などで行われている気相プロセスによる材料製造工程では、近年のデバイスの高集積化に伴い、要求される空間清浄度のレベルは年々厳しいものとなっている。最近では、粒子汚染の問題に加え、空気中の分子状化学汚染物質 (AMC: airborne molecular contaminant) による、材料や装置の分子レベルでの壁面汚染問題が重視されるようになってきた。このような化学汚染物質は、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、

ng/m^3 、 pg/m^3 程度の極微量濃度で存在することがデバイスの製造環境では大きな問題となると言われており、その制御の必要性が高まっている。

ガス中に浮遊する分子状化学汚染物質は、酸性物質、塩基性物質、有機物質、ドーパントの四種類に分類されている¹⁾。それらのなかでも、特に有機物質は他のガス状汚染物質と比べて空気中の存在濃度が高く、主な発生源や物質としてはシール材などから揮発するシロキサン化合物、可塑剤として使用されるDOP(dioctylphthalate)やDBP(dibutylphthalate)などのフタル酸、外気から侵

* 広島大学大学院工学研究科

** 朝日工業社株式会社

*** 横浜国立大学大学院工学研究院

原稿受理 平成14年5月9日

完全原稿 平成14年10月15日

入するトルエン、ベンゼン、キシレンなどがある。これらの物質が製造工程中で材料、装置に付着すると製品の絶縁膜の耐圧劣化や歩留まりの低下を招くなど、デバイス特性に深刻な悪影響を及ぼすことが知られている²⁾。

このような各種の有機ガスによる汚染現象を制御するために、汚染物質の付着挙動を解明することが重要とされている。ガス状汚染物質の付着挙動の解明のためには、まず、汚染物質の付着量を計測することが重要であり、現在、汚染物質付着量の測定方法については、非メタン炭化水素測定法や検出モニタ³⁾など種々検討されている。しかし、現在主に用いられている昇温脱離 GC-MS (ガスクロマトグラフィ+質量分析) 法などの既存の方法では、ウエハなどに汚染物質を長時間暴露して吸着させた後、昇温脱離させて分析を行うので連続測定は難しい。また測定自体の手間もかかるため、検出に至る間の付着物質の脱離や反応等による変化の防止も問題となる。

そこで本研究では、微量な付着量をリアルタイムで簡便に測定できる利点をもつ水晶振動子を用いて、有機汚染物質の付着量の経時変化を測定するための装置の開発を検討した。そのために、クリーンルーム中に存在する有機物質として代表的な DBP、DOP およびトルエンを試料として用い、付着や脱離の基礎的な挙動の物質間の違いを検討するため、それぞれの物質の単成分での付着および脱離の挙動の実時間計測を試みた。得られた測定結果に対して、有機物質の表面付着挙動をモデル化した MOSAIC (Multicomponent Organic Species Adsorption-Induced Contamination) モデル⁴⁾を用いて解析した。また、クリーンルームにおいて本計測法を用いて実際に測定を行い、クリーンルームでのガス状汚染物質の付着、脱離挙動の測定が可能であるかどうかについても検討した。

2. 水晶振動子を用いた質量測定法

水晶振動子を用いた質量測定は、一般に QCM (Quartz Crystal Microbalance) 法と呼ばれている。共振状態にある水晶振動子の表面に物質が付着すると、その質量変化によって共振周波数が変化する。その共振周波数の変化は付着した物質の質量に比例するため、周波数変化を測定することで質量変化を求めることができる。水晶振動子はこの質量変化に極めて敏感に反応するため、ng オーダーの微小変化も測定可能である。

また、使用する水晶にも様々な種類があり、その固有周波数やカットの方法で特性に相違がある。周波数は主に 5、6、9 MHz などのものがあり、発振周波数の高い

ものほど、感度は高くなる。カットの方法には AT カット、BT カット、CT カット及び GT カットなどがあり、方法によって温度特性に相違がみられる。

水晶振動子による質量変化測定の動作原理について概説する⁵⁾。水晶振動子は水晶板 (基板) の上下に電極をつけた簡単な構造を持つ。その電極に高周波電圧を印加すると圧電性により変位が発生し、音波が生じる。音波は基板厚み方向で多重反射し、(1)式の条件で共振する。

$$f = \frac{v}{2 \cdot t} \quad (1)$$

ここで、 f は周波数、 v は音波速度、 t は基板厚みである。この音波の性質は結晶の切断方位に依存するが、通常 AT-CUT が用いられ、そのカットでは音波速度は 3,320 m/s である。共振周波数は基板厚みの関数であり、10 MHz で 166 μm となる。共振周波数を高くするには厚みを薄くすれば良いが、薄くすると加工が難しくなるために通常は数十 MHz までに制限される。

この水晶振動子に微小な質量変化 dM が生じたときの共振周波数変化 df は (2) 式で表すことができる。

$$df = \frac{-2 \cdot f^2 \cdot dM}{v \cdot S_s \cdot \rho_q} \quad (2)$$

ここで、 S_s は電極面積、 ρ_q は水晶の密度であり、振動子に質量が負荷されると共振周波数が低下することがわかる。この効果を質量負荷効果と呼ぶ。この式に従うと、9 MHz、AT-CUT 水晶振動子を用いた場合、1 ng の変化で約 1 Hz 周波数が変わり、ng オーダーの質量変化の計測が可能となる。また (2) 式によると、質量負荷に対する感度は共振周波数の 2 乗に比例する。つまり感度を向上させるためには f を高める必要があり、(1) 式より薄い基板を用いれば良いことがわかる。

水晶振動子はセンサとしてもその応用が広く研究され、気相中では、ガスセンサ⁶⁾、ガスクロマトグラフィの検出器⁷⁾、無機・有機薄膜の膜厚計⁸⁾などとして利用されている。水晶振動子上に付着した物質の平均膜厚を測定する場合、(2) 式において、

$$dM = S_s \cdot \rho_f \cdot dt_f \quad (3)$$

とおけば周波数変化により膜厚を知ることができる。ここで、 ρ_f は付着した物質の密度、 dt_f は付着した物質の平均膜厚の変化である。ただし、(3) 式は付着した物質の平均膜厚が音波波長に比べて十分小さいときに成立する。10 MHz の AT-CUT 水晶の場合、膜厚がマイクロオーダーまで膜厚と周波数変化の比例関係が成立し、膜厚が 10 μm に至るまで誤差は 1% 以下である。以上が QCM 法の原理である。

3. MOSAIC モデル

クリーンルームなどの製造環境では、気相中に複数の有機物質が存在し、それらによって材料や壁面表面の分子汚染現象が起こっている。有機物による汚染現象の特徴的現象として、付着する有機物の種類と量が経時的に変化することや、最初に付着した有機物が後から付着する有機物と入れ替わること、さらに経験的に付着量に限界があることなどが知られている。MOSAIC モデルは、気相中に存在する複数の有機物質の付着量の経時変化について付着と脱離の機構と、場所を共有・争奪する概念を組み込むことで、従来のモデルでは表現できなかった多成分系ガス脱離現象について考慮した新たなモデルとして提案された⁴⁾。

Fig.1 にその概念を示す。 i, j は有機物の種類を表しており、気相中の有機物濃度、表面の付着量をそれぞれ C_i, C_j および S_i, S_j として表している。

複数の有機ガスの付着・脱離現象について考える際に、MOSAIC モデルでは以下のことが仮定されている：

- (1) 気相および表面上で、分子間の相互作用はない。
- (2) 有機物は表面上で物理的に付着する。
- (3) 有機物 i の物理付着速度は気相濃度 C_i に比例する。
- (4) 有機物 i は、表面に付着可能な量に比例して付着する。
- (5) 有機物 i の脱離速度は表面での付着量 S_i に比例する。

これらの仮定より、有機物 i の表面付着量 S_i [kg/m²] の時間的変化は、付着と脱離の関係から次式で示される。

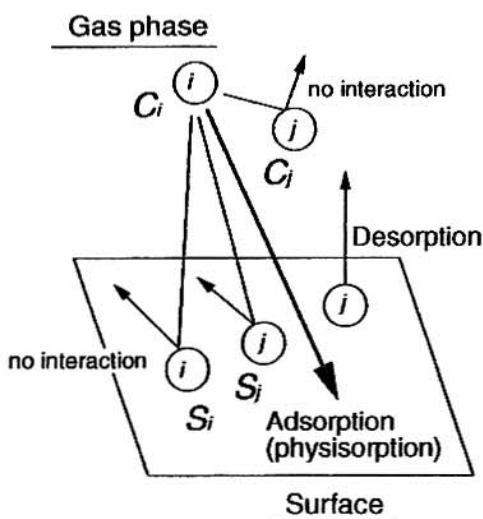


Fig.1 Schematic illustration of the concept of MOSAIC model

$$\frac{dS_i}{dt} = (S_{\max} - S) k_{ad,i} C_i - k_{de} S_i \quad (4)$$

ここで、 S_{\max} ：表面に付着可能な有機物の最大量 [kg/m²]

S ：表面に付着している全ての有機物の付着量の総和量 [kg/m²]

$k_{ad,i}$ ：有機物 i の付着速度定数 [m²/(kg·s)]

$k_{de,i}$ ：有機物 i の脱離速度定数 [1/s]

(4)式は、付着量は付着速度定数 $k_{ad,i}$ と気相濃度 C_i 、それ以降に付着できる量 $S_{\max} - S$ によって決まり、脱離量は脱離速度定数 $k_{de,i}$ と表面の付着量 S_i によって決まることを意味している。また、全ての有機物の総和付着量 S [kg/m²] と、着目成分のみの最大付着量として定義される有効付着量 S_e [kg/m²] は、それぞれ次式によって表される。

$$S = \sum S_i + S_{bg} \quad (5)$$

$$S_e = S_{\max} - S_{bg} \quad (6)$$

ここで S_{bg} は、着目成分以外の付着量 (バックグラウンド量) [kg/m²] であり、これらの式を(4)式に代入して整理すると次のようになる。

$$\frac{dS_i}{dt} = (S_e - \sum_i S_i) k_{ad,i} C_i - k_{de,i} S_i \quad (7)$$

本研究では、有機ガスは単成分であるため、(7)式は次式のように変形できる。

$$\frac{dS_i}{dt} = -(k_{ad,i} C_i + k_{de,i}) S_i + S_e k_{ad,i} C_i \quad (8)$$

汚染実験に用いるガス (テストガス) の供給時および停止時での気相濃度 C_i に実験条件の値を用いて、表面付着量 S_i の経時変化の QCM 法による測定結果を(8)式にフィッティングすることにより、付着速度定数 $k_{ad,i}$ 、脱離速度定数 $k_{de,i}$ 、および有効付着量 S_e の値が決定できる。

4. 壁面付着量の測定

4.1 測定装置および方法

Fig.2 に実験装置を示す。この装置は、テストガス供給部、テストガスを水晶振動子センサーに暴露させるためのチャンバ、および周波数変化測定部によって構成されている。

チャンバの入口直前には、切り替えバルブ V1、V2 を設置しており、2つのラインを切り替えられるようにしてある。V1 のバルブは濃度と成分が既知のテストガス供給ラインの導入用バルブであり、V2 のバルブは窒素ガスのみを供給するラインのバルブである。測定開始前に窒素ガスのみを十分長時間チャンバに流通させ

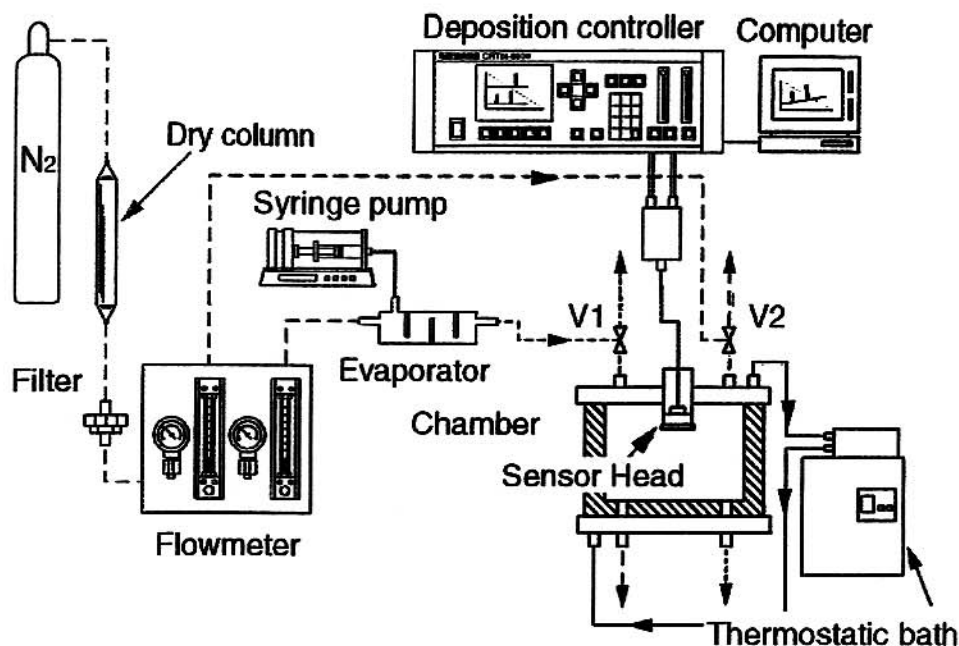


Fig. 2 Experimental setup for measuring device

て、水晶振動子の振動数が安定すること、すなわちセンサーへの付着がないことを確認した上で、バルブを同時に切り替え、テストガスをチャンバ内へと流通させた。この操作により、所定の時刻でチャンバ内部のテストガス濃度を迅速に変化させることができるようになっている。

テストガスには、半導体製造に用いられるクリーンルーム中に存在する代表的な物質である、トルエン、DBP 及び DOP を用いた。テストガス発生には、液体の試料（試薬鹿特級、関東化学製）をシリンジポンプでガラス製蒸発容器中に定量供給したうえで、測定の際に水分やダストが水晶電極表面に付着しないように、ドライカラムとガスフィルタを通した窒素に同伴させて、流量 1 L/min でチャンバに流通させた。トルエンを用いた場合は、供給された試薬は完全に蒸発して、発生したガスはすべてチャンバ内に送られるとみなし、チャンバ内の気相濃度は一定であるとみなした。また、蒸気圧の非常に低い DBP と DOP を用いた場合には、測定温度の条件下における飽和ガス濃度でチャンバに導入されると仮定した。

水晶センサー及びその制御部として、水晶発振式成膜コントローラ (CRTM-8000、ULVAC 製) を用いた。成膜コントローラは本来、スパッタプロセスなど気相での成膜中に膜厚をモニタし所定の膜厚で成膜を終了させる膜厚制御や、成膜速度を一定に保つように成膜プロセスにフィードバックをかける定成膜速度制御などに用いられるが、本研究では周波数変化を利用して質量を求める微量天秤として使用した。センサー部に取り付けられ

ている水晶振動子 (AT-CUT、基準発振周波数 5 MHz) をステンレス製の円筒形チャンバ (容積約 300 cm³) 内の壁面に露出させる形で固定し、チャンバ内のテストガスの、水晶振動子の金電極表面への付着量を測定した。

温度変化による振動子の発振周波数変化や付着量変化を防ぐため、チャンバの周辺に水ジャケットを設置して、ジャケットに恒温槽からの温水を循環させることでチャンバ壁温を一定にした。ガスを導入するラインもヒータで定温に保ち、チャンバに入るガスを予熱した。ラインとチャンバの温度は、60°C とした。また、チャンバ直前の切り替えバルブを用いることで、所定の時刻でチャンバ内部のテストガス濃度を迅速に変化させた場合での測定も行った。

成膜コントローラから出力される膜厚データのアナログ出力を AD 変換器によりデジタル化し、値をパーソナルコンピュータに連続的に取り込んだ。ここで、用いた成膜コントローラは、水晶振動子上の電極に付着した膜の重さを、膜の密度を考慮して式(3)にもとづいて膜厚に自動換算して表示するようになっている。しかし、測定に必要な結果は膜の質量であるので、実際には、測定前に装置に入力した仮の膜密度を用いて表示された膜厚を付着重量に逆換算した。そのうえで、テストガス供給開始時のデータを時刻 0 での値として質量変化を算出し、付着量の経時変化をプロットした。

4.2 測定結果および考察

DBP、DOP およびトルエンの気相濃度による付着量の経時変化の測定結果を Fig.3 に実線で示す。縦軸は付着量、横軸は供給開始時からの時間を表している。実験

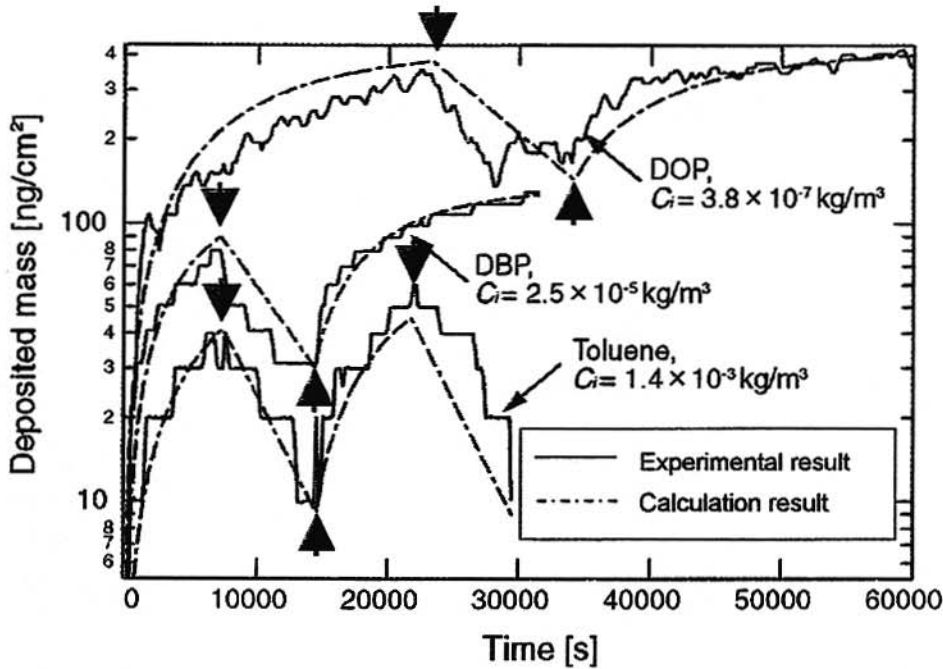


Fig.3 Experimental results for toluene, DBP and DOP and fitting lines calculated by using MOSAIC model; Gas supply started at Time=0; Downward and upward arrows denote stop and restart of gas supply, respectively

では、3種の単成分テストガスを、それぞれ間欠的に供給した。供給を行っているときには、時間の経過に伴う付着量の増加がみられ、付着量の増加は物質によってそれぞれ異なる傾向を示した。この結果から、この装置は10 ng オーダーの微小な質量の経時変化を測定できることがわかる。また、有機物質には付着しやすいものとそうでないものがあると考えられる。Fig.3に示した測定条件より、トルエンは気相濃度がDBP、DOPと比べて約2~4オーダー大きいにもかかわらず、逆に付着量はDBP、DOPよりも1オーダー近くも小さいことが分かる。このことから、トルエンはDBP、DOPよりも気相濃度が高くても付着しにくい物質であると考えられる。また、これらすべての物質は、時間の経過とともに付着しにくくなっている。したがって、用いたガスは一定濃度の空間においては時間の経過とともに付着しにくくなる物質であると考えられる。

さらに、テストガスの供給を停止して窒素のみに水晶振動子を暴露すると付着量が減少し、再度テストガスの供給を開始すると付着量は増加するという挙動がみられ

た。このことから、いずれの物質においても付着量は気相濃度の変化に影響されていると考えられ、気相濃度が高いときは付着現象が支配的であり、気相濃度が低くなると脱離現象が支配的になるのではないかと考えられる。また、これらの測定結果から、本計測器は微小な質量変化を実時間計測でき、さらに、濃度変化による付着挙動についても敏感に応答できると考えられる。

4.3 解析結果および考察

DBP、DOPおよびトルエン単成分ガスの付着挙動の測定結果とMOSAICモデルによって付着量の経時変化を解析した結果をFig.3にあわせて破線で示す。これらはそれぞれMOSAICモデルを用いて得られたフィッティングラインを示している。付着速度定数 $k_{ad,i}$ 、脱離速度定数 $k_{de,i}$ 、有効付着量 S_e をフィッティングパラメータとすることで、DBP、DOP、トルエン単成分ガスの付着量の経時変化をうまく表すことができた。

Fig.3中の破線を描くのに使用したフィッティングパラメータの値をTable 1に示す。3種のテストガスを比較すると、脱離速度定数 $k_{de,i}$ 、有効付着量 S_e に比べて、

Table 1 Parameters predicted from experimental results and MOSAIC model

Test gas	Gas-phase concentration, C_i [kg/m ³]	Adsorption rate constant, $k_{ad,i}$ [m ³ /(kg·s)]	Desorption rate constant, $k_{de,i}$ [1/s]	Effective amount of adsorption, S_e [kg/m ³]
Toluene	1.4×10^{-3}	2.0×10^{-1}	2.1×10^{-4}	2.6×10^{-7}
DBP	2.5×10^{-5}	1.2×10^1	1.5×10^{-4}	6.8×10^{-7}
DOP	3.8×10^{-7}	3.2×10^2	7.2×10^{-5}	6.4×10^{-6}

付着速度定数 $k_{ad,i}$ の違いが大きい。トルエンの付着速度定数 $k_{ad,i}$ は DBP、DOP に対する値よりも 2~3 オーダー小さかった。これらの結果から、トルエンは DBP、DOP よりも付着しにくい物質といえる。これまで、Si ウエハの壁面などには、トルエンなど低沸点、低分子量の有機物は残留しにくく、高沸点、高分子量の有機物が多く検出されることが報告されている⁹⁾が、本研究の結果はこの傾向に対応していると考えられる。

5. クリーンルームでの測定

4章の測定は、一般的にみられる分子状汚染物質濃度よりかなり高濃度の条件で行われたものであるため、汚染物質の気相濃度が比較的希薄な環境であるクリーンルームにおいても本計測装置による実時間計測が可能であるかを検討した。

クリーンルームでの測定結果を Fig.4 に示す。この測定結果は、実際に稼動しているクリーンルーム中（広島大学ナノデバイス・システム研究センター）の空気（クラス 100）に振動子を暴露したときの測定結果の一例である。図には、振動子に隣接して設置した非メタン炭化水素計（APHA-360、堀場製作所製）で計測したクリーンルーム空気中の非メタン有機ガスの濃度の変化も併せて示している。図中の実線に示されるように、微少な付着量の経時変化に起因すると考えられる有意な周波数変化が得られている。したがって、クリーンルーム中の分子状汚染物質の付着挙動を本装置により実時間モニタできると考えられる。

また、図中の結果は、付着量が1日周期で増減を繰り返

返しながら全体的に緩やかに増加していることを示している。付着量の周期的な変動は、破線で示した有機ガス濃度の変動と高い相関を示している。したがって、付着量の日周期的増減の主要な原因として、実際に稼動しているクリーンルームでは作業時間内の有機物の気相濃度は高くなっているため、その影響により測定値が増加したことが考えられる。また、作業時間終了後に見られる急激な付着量の減少は、脱離速度の大きい物質が脱離していくことが原因ではないかと考えられる。すなわち、クリーンルームでの分子状汚染物質の壁面付着挙動は、気相での存在濃度が作業環境や作業状況によって変化しやすい揮発性の高い物質による周期的な変化と、気相での存在濃度が周囲の環境変化にあまり影響を受けない揮発性の低い物質による継続的な増大の両者に寄与しているのではないかと推定される。これらの原因以外に、クリーンルーム空気の温湿度の変化も測定結果に影響していたかもしれない。温度、湿度、気流などの環境因子、ならびに有機ガスの気中濃度の大小が本計測手法やガスの付着挙動に及ぼす影響の詳しい検討は、今後の課題である。とくに、共存する水分の影響を明らかにすることは、実際の環境への適用の観点から重要である。しかしながら、クリーンルームのように温湿度がほぼ一定に保たれている空間に対しては、本手法は突発的に生じるガス汚染を検知できる有用な手段を提供すると考えられる。

6. まとめ

材料製造工程での空気中の分子状化学汚染物質による分子レベルの汚染の解明のために必要とされる分子状汚

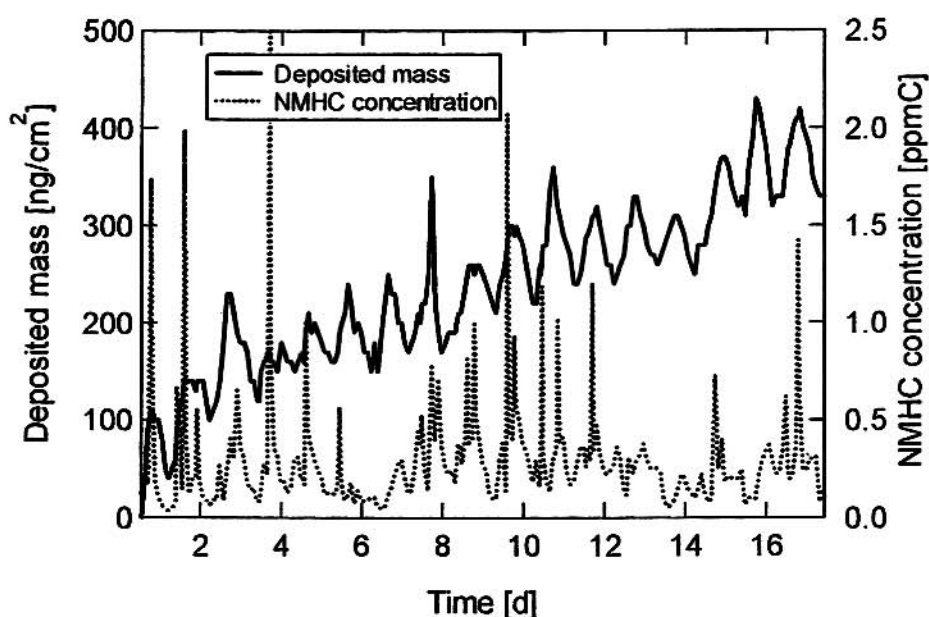


Fig. 4 Typical temporal change of deposited mass and non-methane hydrocarbon (NMHC) concentration in a clean room

染物質の付着量測定法として、QCM法を用いた付着量の経時変化を測定する装置の開発について検討した。クリーンルーム中で存在する代表的な有機物質であるDBP、DOPおよびトルエンを用いたモデル実験ならびにクリーンルーム環境におけるフィールドテストを行った結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 本計測法により、単成分ガスの付着や脱離の基礎的な挙動を検討するために必要な、付着量の経時変化の実時間計測が可能である。
- (2) DBPおよびDOPはトルエンよりも付着しやすい。
- (3) 付着量の変化はMOSAICモデルによって解析可能であり、付着および脱離速度の情報が得られる。
- (4) 本計測法は、クリーンルームでの実時間計測にも適用できる。

謝辞

本研究の遂行にあたって、実験面で多大な協力をいただいた広島大学大学院学生の武田美奈氏、クリーンルームの使用にご協力いただいた広島大学ナノデバイス・システム研究センターの横山新教授に感謝申し上げます。㈱富士通研究所の岡村茂氏と日本酸素㈱の井上實氏には本研究に関する貴重なご意見を賜りました。また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費(No.12650755)の助成により行われました。

参考文献

- 1) 齊木 篤：化学汚染の製造プロセスへの影響、空気清浄、36巻2号、p.1 (1998)
- 2) 竹田菊雄、野中辰夫、坂本保子ほか：クリーンルーム空気の有機汚染評価とウェハ表面への付着挙動、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、p.5 (1998)
- 3) 社団法人日本空気清浄協会編：室内空気清浄便覧、p.92 (2000)
- 4) H. Habuka, M. Shimada and K. Okuyama: J. Electrochem. Soc., Vol.147, p.2319 (2000)
- 5) 中本高道、森泉豊栄：水晶発振子を用いた超微量吸着量測定技術、触媒、Vol.31 No.4, p.247 (1989)
- 6) J. Hlavay and G. G. Guilbault: Anal. Chem., Vol. 49, p.1890 (1977)
- 7) W. H. King: Anal. Chem., Vol. 36, p.1735 (1964)
- 8) Y. Okahata and K. Ariga: Chem. Commun., Vol. 1987, p.1555
- 9) 坂田総一郎、佐藤克己、高橋秀人ほか：空気中の化学汚染の低減対策、空気清浄、36巻2号、p.19 (1998)