



QCMによるクリーンルーム中の 分子汚染のリアルタイムモニタ

株富士通研究所 岡村 茂

はじめに

半導体集積回路の高性能化に伴って、加工線幅は100nmを下回るようになり、さらに配線遅延を改善するため、従来のアルミニウム配線とSiO₂層間絶縁膜から電気伝導が良い銅配線と浮遊容量の少ない低誘電率絶縁膜の適用に向けて各社で研究開発がさかに行われている。素子構造の微細化は単に横方向の微細化だけでなく、深さ方向にも微細化されるため、電気的特性や信頼性に及ぼす分子汚染の影響は年々大きくなって来ている。しかしながら、現状の分子汚染計測・管理技術は半導体ウエハ側からの要求に十分対応できているとは言い難い状況である。分子汚染障害はパーティクル障害とは異なり、当該プロセス終了直後の欠陥検査で異常を検出する事は難しく、数工程後の検査や全工程終了後の電気的検査で始めて異常が検出される事が多い。そのため汚染障害を検出した時には、すでに当該プロセス工程でウエハ周辺にどのような異常汚染が発生していたかを知る手段が殆ど残されていない事が多く、汚染発生源や汚染経路の特定が非常に難しいと言う問題がある。また、従来のクリーンルーム内の汚染物質の計測・管理は、予め定められた場所や時刻に従ってTENAX管や純水バブリングによって捕集し、これをGC-MSやIon chromatographyなどで分析する「定点・定時観測」が一般的である。しかしこの様な観測方法では、付近にあるプロセス装置の稼動状況がまったく考慮されていないので、観測ごとに検出される物質やその量

が大きく異なるのが普通で、汚染発生源の特定や汚染物質と製品歩留まりの相関関係などを解析することは出来なかった。我々は、稼動状態のクリーンルーム内の分子汚染状態を2次的にリアルに把握する事が出来れば、汚染発生源の特定や汚染障害との因果関係の解明が可能になると考え、以前より汚染状況の変化をリアルタイムに観測する技術を模索してきた。その中で広島大学の奥山教授・島田助教授、朝日工業社らと、QCM (Quartz Crystal Microbalance) による分子汚染モニタへの可能性を見出したので、分子汚染モニタ用の小型・高感度のQCMモニタ装置を開発した^{1)~3)}。

QCMの動作原理と 分子汚染モニタとして 必要な条件

(1) QCMの動作原理および感度と 装置構成

QCM (Quartz Crystal Microbalance) は名前の通り水晶振動子を使った高感度な天秤 (microbalance) で、古くから製膜装置の膜厚計などに使われている。QCMの動作原理は、振動している水晶振動子の表面に汚染物質が付着すると重くなり共振周波数が僅かに低下する原理を使っている。周波数が1Hz下がるのに必要な単位面積あたりの汚染付着量とセンサの共振周波数との関係は、Sauerbreyの式より⁴⁾

$$\delta_m = \frac{-4.42 \times 10^5}{f_0^2} \dots (1)$$

と表せ、周波数の二乗に比例して感度が

高くなる。(1)式より、1MHzのQCMセンサでは0.442 μ g/cm²/Hzの感度がある事が判る。しかし、クリーンルーム中の分子汚染観測では付着する汚染物質の量が少なく、しかも有機物が主であるため密度が低いので、分子汚染モニタとして使うには1ng/cm²以下の高い検出感度が必要となる。感度を上げるには(1)式より共振周波数を上げれば良いが、周波数に反比例して水晶板の厚さが薄くなるので、30MHzを超えると洗浄等の際の取り扱いが急激に難しくなる。また、クリーンルーム中の分子汚染の濃度分布とその変動状況を把握し、汚染発生源の特定とその影響範囲を知るには1箇所だけの観測では難しく、広い範囲にわたっての多点同時観測が必要である。付着量を高感度に計測する方法としては、QCM以外にSAW (Surface Acoustic Wave) 素子を用いる方法もあるが⁵⁾、

- ① センサ近傍に複雑な計測回路を置かねばならず、安価に多点同時計測が可能な計測装置を作る事が難しい。
- ② センサが高価で、保守コストがかかる。
- ③ 計測目的に合わせてセンサ表面を任意の物質に変える事が難しい。

等の問題があるのでQCM方式を採用した。広い範囲の分子汚染の変動状況を多点同時観測するため、長さ10mのケーブル付きセンサ5個を接続できる構成としている。さらに、プロセス装置間に設置しても保守点検等の妨げにならないように、図1に示す様な極力小型 (W:

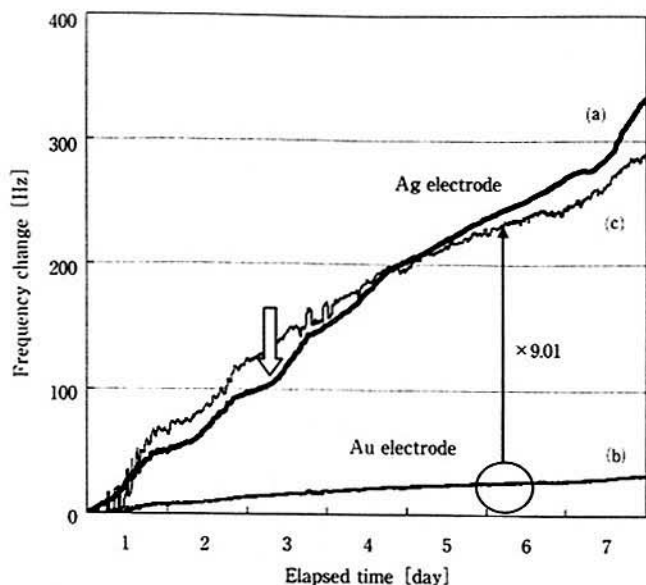


図5 金電極センサと銀電極センサの観測結果の違い

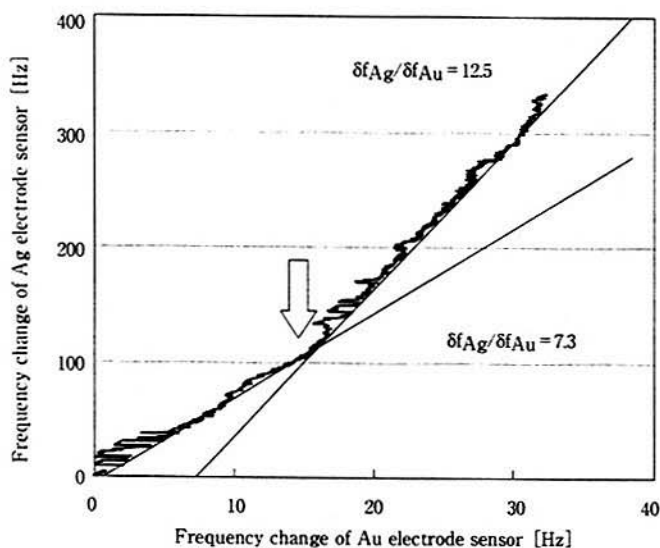


図6 金電極センサと銀電極センサの相関解析

● おわりに

稼動している半導体クリーンルーム中の分子汚染発生状況をダイナミックに2次元的に把握するため、多点同時観測ができる小型高感度のQCM分子汚染モニタ装置を開発し、半導体クリーンルーム中での観測をおこなってきた。その結果、クリーンルーム中の分子汚染濃度はダイナミックに変動している事や、プロ

セス装置からプロセスシーケンスに同期した汚染発生がある事、汚染物質の流れなどをリアルタイムで2次元的に観測する事ができた。この観測結果を多角的に解析することで、クリーンルーム中の汚染発生状況や環境の質を的確に把握する事ができるようになり、効果的な汚染防止対策を取れるようになった。なお本QCM装置に関する技術は、(株)ハロラン

エレクトロニクス殿 (Tel: 0426-61-9391, <http://www.halloran.co.jp>) に技術供与されており、同社から販売されている。

＜参考文献＞

- (1) 島田 学・奥山喜久雄・木田重雄・羽深等: 空気清浄, 第40巻4号, p24, (2002)
- (2) Okamura Shigeru, Inoue Minoru, Shimada Manabu, Okuyama Kikuo. Proceedings of ISSM2002, p157, (2002)
- (3) Shoko Itoh, Ryouzou Takasu, Shintaro Sato et al. Proceedings of ISSM2002, p49, (2002)
- (4) G.Sauerbrey, Z.Physik, 155,206 (1959)
- (5) Particle Measuring Systems社製 AiM-100
- (6) B.A.Martin, H.E.Hager, J.Appl.Phys. vol.65, p2630 (1989)
- (7) Syuichi Ishiwari, Haruo Kato, Hitoshi Habuka, J. Electrochem.Soc., 148,G644, (2001)

筆者紹介

岡村 茂

(昭和22年7月18日生・群馬県出身)
 (株)富士通研究所 材料・環境技術研究所
 デバイス製造分析研究部 主管研究員
 〒243-0197
 神奈川県厚木市森の里宮宮 10-1
 TEL: 046-250-8148
 FAX: 046-248-8812
 E-Mail: okamura.shigeru@jp.fujitsu.com
 (主なる業務歴及び資格)
 1977年、(株)富士通研究所入社。化合物半導体へのイオン注入技術開発、放射光利用技術の開発、クリーン化技術の開発に従事。

株式会社富士通研究所

(代表者) 藤崎道雄
 (本社住所)
 〒211-8588
 川崎市中原区上小田中4-1-1
 URL: <http://www.labs.fujitsu.com>
 (資本金) 5,000 (百万円)
 (従業員数) 1,500名
 (主要取引先)
 富士通、富士通グループ
 (事業内容及び会社近況)
 富士通及び富士通グループに対する研究受託

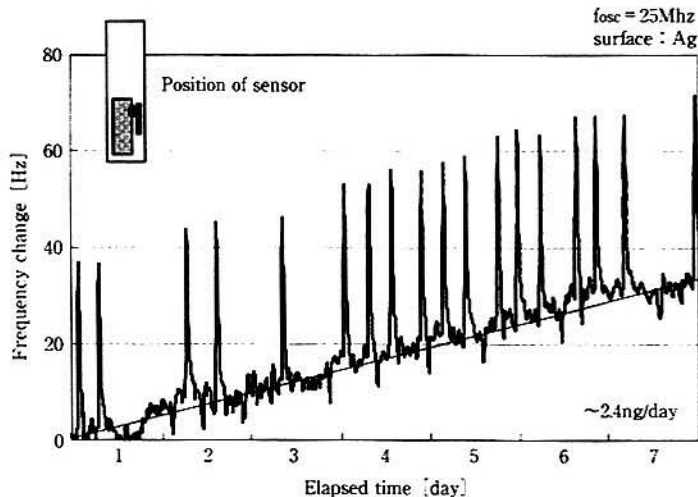


図4 8インチ縦型CVD炉からの汚染発生状況

の2種類の成分が観測されている。この内QCMセンサ表面への付着量が短時間で大きく増減する成分は、空气中濃度との平衡付着時定数が短い事を示しており、クリーンルーム空気中に含まれている分子汚染濃度が高く、センサ表面からの脱離エネルギーの比較的小さい成分の濃度変化がある事を示している。これらの分子汚染成分としては、GC-MS分析で観測される物質のなかで比較的Retention timeの短い成分に対応している。この炉の動作に関連した大きなピークの立ち上がり時刻は、製膜が終って赤熱しているポートとウエハがロードロック室に引き出される時刻と一致しており、炉内および製膜したウエハ等から放出されたガス成分の一部と、赤熱したポートとウエハから放出される熱線によってロードロック室の壁やその裏面の機器類が加熱される事によって吸着していた有機物等が放出された成分の一部が観測されていると考えている。また、一日あたり $2.4\text{ng}/\text{cm}^2$ のゆっくり直線的に上昇する付着現象は、空气中の濃度は低いが付着したら殆ど脱離しない成分の付着現象を示しており、シロキサンやDOPなどGC-MS分析で観測される成分の内、比較的Retention timeの長い成分に対応している¹⁷⁾。また、銀電極のQCMセンサでの

観測では、観測する場所によっては長期間の観測を行った銀電極センサの表面がうすく暗褐色に変色する場合がある。この様なセンサを有機溶媒の超音波洗浄を行っても観測開始時の周波数まで戻らず、表面をXPS分析すると銀の酸化物、硫化物や塩化物が多量に観測される。このゆっくり増加している成分には、DOPやシロキサン等の分子量の大きな有機物の付着と共に、クリーンルーム空気中に含まれている微量な塩素や SO_x 、 NO_x などの腐食性ガスと銀との化合物形成による成分も含まれている事がわかる。これら脱離し難い有機系汚染物質と微量な腐食性ガス成分は、半導体装置の製造において種々の分子汚染障害を発生させる原因となる物質であるので、この緩やかな増加量がクリーンルームの清浄度をあらわす指針の一つとなる。

(3) 金センサと銀センサの同時観測

QCMによる観測は、センサ表面に付着した“重さ”は高感度にしかも高精度に計測できるが、“何が付着したか”の質に関する情報は得られない。クリーンルームの空気中に含まれている汚染物質は多岐にわたり、クリーンルーム内のプロセス領域によっても含まれている物質と量は大きく異なっている。化学的に不活性な金やSi表面のセンサへの汚染物質

の付着は物理的な吸着機構が主であると考えられるのに対して、一般のクリーンルーム内の観測では、銀電極センサへの吸着量は金電極センサへの付着量より数倍多い付着量が観測され、この比はプロセス領域によって異なる。この、表面物質の違いによる付着量の差異を解析する事で空気中に含まれている汚染物質の質を見る試みを行っている。図5は、プロセス装置から離れた地点で銀電極センサと金電極センサで同時観測したもので、(a)は銀電極センサ、(b)は金電極センサでの観測データである。同一場所での観測でも、金と銀電極センサとは大きな差異があり、この金電極センサのデータ(b)を(a)とのこの観測期間の相加平均値の比である9.01倍したものが(c)である。同じ場所で観測しているにも係わらず、金センサに較べて銀センサには9倍もの付着が観測されたが、この比は場所によっても異なるので、汚染物質の質の差が現れていると考えている。銀電極センサでの観測データ(a)と(c)とは同じような変化をしているが、その両者の傾きが矢印のある3日目付近から異なっている事がわかる。この差異を良く観るため、両者の相関を調べた結果を図6に示す。銀センサに1日目夜と2日目夜に山が見られているが、金センサの変化量が15Hz位までは金センサの変化量 δf_{Au} と銀センサの変化量 δf_{Ag} の比 $\delta f_{Ag}/\delta f_{Au}$ は7.3程の直線になっており、汚染濃度の量的な変化があったが質的な変化はなかったように見える。その後、この傾きは12.5と1.7倍も大きくなっており、この時刻を境にクリーンルーム中の空気質が大きく変わった事を示している。この銀センサへの付着量は、微量の NO_x の他に塩素や SO_x などの腐食性ガス濃度によっても促進されていると思われる。この様に金センサと銀センサで同一場所を観測する事によって、クリーンルーム空気質の変化をある程度を知ることができ

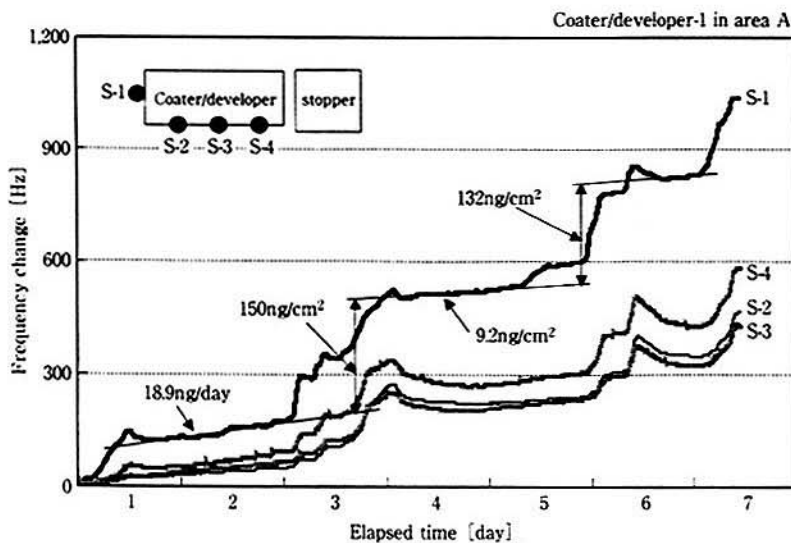


図2 フォトレジスト・コーターデベロッパー装置周辺での観測

tion付近で一日当たり10~19ng/cm²程度の増加であるが、急激な増加が見られた日では、一日当たり130~150ng/cm²と10倍以上もの付着量の増加が観測された。しかもこの急激な増加後の付着量の減少は僅かであり、Photo領域の汚染物質は一度付着したら再脱離し難い分子量の大きな有機物が殆どである事が判る。これら分子量の大きな汚染物質は、ウエハに付着した場合脱離し難く種々の汚染障害を発生させる原因となる恐れがあるので、周囲プロセス領域への飛散を抑える必要がある。

この急激な増加の原因を調べるため、ロット処理状況と汚染付着量との関係を調べてみた。図3は、最も変化の大きかった3日目の汚染付着量の変化とロット処理の関係を観たもので、上部の図(a)はCassette station付近での汚染付着量変化、中央の図(b)はQCMセンサへの1分間あたりの付着速度を、また下部の図(c)は一連のロット処理がなされていた時間領域を示している。付着速度のピークは、2時27分、3時15分頃と、7時15分、8時36分、13時30分頃などに見られているが、Coater/developerのロットの処理量とは明確な相関がある様には見えな

かった。この時期に同工場の別のPhoto領域で稼動していた別機種のCoater/developerで観測していたQCMデータと比較した結果、細かな変動パターンは異なるが、同じ時刻に同様な増加が観測されていた。空調系統の異なる領域で同じ変動が観測される事は、取り入れ外気の質に何らかの原因があったと考えられる。同工場の空調系にはすべてAir

Washerが稼動しており、SO₂は完全に除去される事は確認されているので、水に溶け難いNO_xとオゾン濃度との関係を調べた。同工場から約6km離れた地点にある県環境観測所で観測しているNO_xとオゾン濃度変化と比較したところ、観測地点との距離があり風向きの影響もあるので定量的にもすべて一致するわけではないが、NO_x濃度の変化と定性的に非常に良い一致を示した。NOとNO₂の効果の差は明確でなかったが、有機汚染物質の付着挙動が数10ppb程度のNO_x濃度に大きく影響されている事が判った。この事より、分子汚染の付着挙動は、単に有機汚染物質の濃度だけで無く、NO_xなど化学的に活性な極微量成分の濃度も十分管理する必要があると思われる。

(2) CVD炉からの分子汚染放出

図4に8インチの縦型CVD炉周辺で観測した例を示す。観測した炉は、シリコン酸化膜形成用のCVD炉で、センサはロードロック室の背面に設置してある。この観測では、炉のプロセスサイクルと同期して約37Hz (17.8ng/cm²) ほど大きく上下する成分と、1日あたり約5Hz (2.4ng/cm²) の序々に増加していく成分

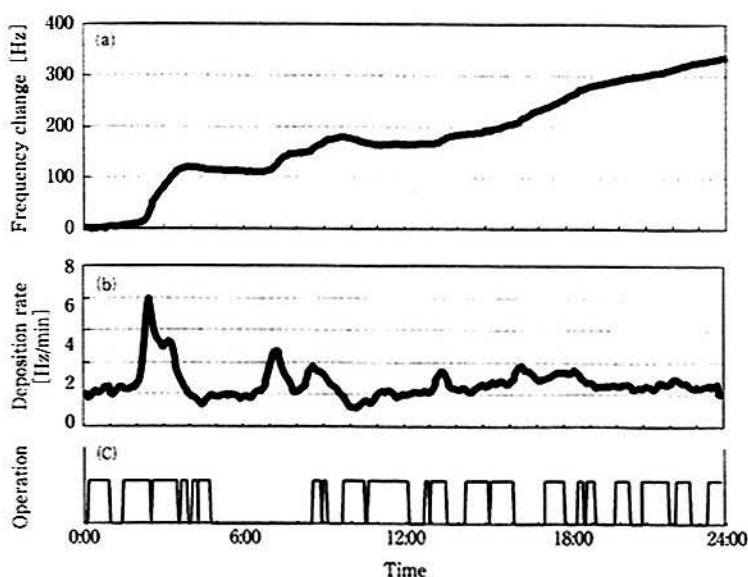


図3 QCMで観測した汚染発生状況と装置のロット処理状況との関係

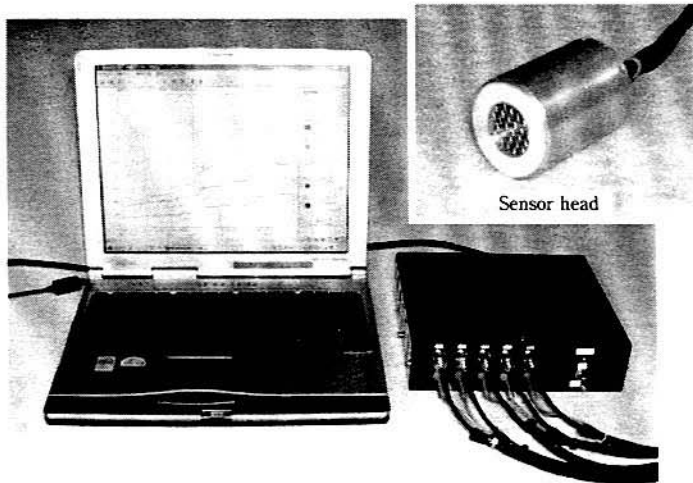


図1 開発した5チャンネルQCM分子汚染モニタシステム

19.5cm、D：16cm、H：5cm）の装置に仕上げた。

分子汚染モニタとして使用するQCMセンサの共振周波数は、各種周波数の水晶振動子を用いて評価した結果、分子汚染変動を十分観測できる感度を有しており、取り扱いの容易な25MHz帯が最適と判断した。25MHzセンサの感度は(1)式より $0.707\text{ng}/\text{cm}^2/\text{Hz}$ と計算される。感度を上げるため、水晶振動子を空気中に立てて両面に汚染物が付着する構造としたので、表面付着量の実効感度はこの2倍の $0.354\text{ng}/\text{cm}^2/\text{Hz}$ となる。実際の感度を確認するため、センサ素子の両面にSi薄膜をそれぞれ約20nm蒸着してその重さと、蒸着前後の周波数の変化量を求めて校正した結果、25MHzセンサの感度は $0.48\text{ng}/\text{cm}^2/\text{Hz}$ となり、(1)式から求めた値に比べて26%程低い値となった。この差異は、膜厚計の計測誤差や振動振幅の違いなどによるものと思われるが、十分な感度である事がわかった⁶⁾。

(2) QCMセンサの温度特性と風の影響

QCMによる分子汚染観測では、1日あたりの周波数変化量は数Hzから数10Hz程度であるので、長期間精度良い観測をするためには計測装置およびQCMセンサの温度変動を十分低く抑え

る必要がある。温度安定度の良い水晶振動子としてAT-Cutと呼ばれる切出し方位が広く電子機器等に使われているが、一般の製品では $-10\sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲で50ppm (25MHzで1250Hz)程度の周波数変動がある。この温度範囲と変動幅には関連があり双方を共に良くすることは出来ないが、半導体クリーンルーム内での使用を考えると必要とする温度範囲それほど広く考えなくても十分であるので、 $25\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲での温度変動を極力抑えた水晶振動子を特注して使用した結果、1Hz/deg以下の安定した観測が可能となった。また、クリーンルーム中に放置したSiウエハへの単位時間あたりの分子汚染付着量 δQ は、空気中の汚染濃度 ρ とウエハ表面への風速 v の間に

$$\delta Q = K(t, v) \times \rho \times v \quad \dots(2)$$

の関係がある事が知られている。ここで、 ρ は空気中の分子汚染濃度、 v はウエハ面での風速、 $K(t, v)$ は汚染物質の付着係数で、温度と風速の関数である。クリーンルーム内は0.3m/sec程度のダウンフロー空気が流れているのが普通であるが、QCMセンサの設置場所によっては全てのセンサ位置で風速が同じで一定しているとは限らない。特に製造装置周辺では風速の乱れが大きく、QCMセンサに周囲の風が直接当たる構造では、検出量

の差異が分子汚染濃度の差異か風速の差異かを区別できない問題が生じてしまう。センサ周囲の風の影響を抑えるため、図1に示す様に上部開口部を金属網で覆った外形30mm、長さ45mmの金属筒で覆う構造とした事で再現性の良い観測が可能となった。

●半導体クリーンルーム中の観測

(1) Photo領域での観測

Photo領域では、Photo resistを始め付着促進剤や現像液など、分子量の大きな有機物が多量に使われており、クリーンルーム中で最も有機物濃度の高い場所である。最新のCoater/developerは汚染防止対策が採られているが、それでもPhoto領域では特有の臭気を感じる。Photo領域での分子汚染発生状況を調べるため、Coater/developer装置の周囲にQCMセンサを配置して観測した。図2は、比較的古い工場のCoater/developer周辺に4個のセンサを配置して観測した1週間の変化を示している。センサはAg電極の25MHzのもので、ウエハが出入りするCassette station部からStepper部出入り口までほぼ等間隔に設置した。この装置の場合、約1週間の観測でCassette station部から奥に向かって、1,080Hz ($518\text{ng}/\text{cm}^2$)、470Hz ($226\text{ng}/\text{cm}^2$)、433Hz ($208\text{ng}/\text{cm}^2$)、585Hz ($281\text{ng}/\text{cm}^2$)の汚染付着が観測された。この事から、ウエハが出入りするCassette station部付近の汚染濃度が他の場所に比べて2倍ほど高く、この辺に大きな分子汚染の発生箇所がある事が判る。他にもメーカーの異なる何台かのCoater/developerで同様な観測をしたが、いずれの装置でもCassette station付近から最も多くの汚染発生が観測された。この観測期間中に、第1日目の午後から2日目と第4日目から5日目の緩やかに増加する日と、3日目、6日目、7日目の様に急激な増加が見られる日が観測された。緩やかな場合、Cassette sta-