

# 空気質の計測・分析技術(2) 電子デバイス製造環境における 化学物質微量分析技術

石黒 武 (株)竹中工務店技術研究所 正会員

キーワード：分子状汚染物質(Air Borne Molecular Contaminants), コンタミネーション・コントロール(Contamination Control), 化学分析(Chemical Analysis)

## はじめに

私たちの身の回りにある家電製品の多くには、半導体・液晶ディスプレイパネル・ハードディスクなどの電子デバイスが使われている。これらデバイスの多くは、クリーン度や温湿度、微振動などが厳しく制御されたクリーンルームで製造される。デバイスの集積度や性能が向上するにつれて、製造環境に求められる制御レベルも高くなっている。近年では、微粒子のみならず、極めて微量なガス状の汚染物質までもが、製品の歩留まりや信頼性に影響を及ぼしている。電子デバイス製造に求められる空気質にかかわる環境と汚染対策について概説し、化学物質の測定・微量分析技術と電子デバイス工場における測定事例について紹介する。

## 1. 電子デバイスの製造環境

LSI, CPU やフラッシュメモリなどの半導体は、シリコンなどを素材とするウェハと呼ばれる円盤状の基板にさまざまな薬品やガスを用いて薄膜を形成し、光学的な加工技術によってナノメートルの精度で微細な配線回路パターンが描かれる。図-1 に半導体工場の断面構成例を示す。半導体の製造装置や検査装置は、クリーンルームに設置されている。天井裏と床下を介して空気が循環している。

クリーンルームに関しては 国際標準化機構 (ISO: International Organization for Standard) において、ISO/TC 209 で規格化されている。浮遊粒子濃度に関しては、ISO 14644 1, ISO 14644 2 に示されている。日本では、(社)日本空気清浄協会 (JACA) から「クリーンルームの性能試験方法指針 (JACA No.40 2005)」が発行されている。1 m<sup>3</sup> 中に存在する 0.1 ~ 5 μm 以上の浮遊微粒子の上限個数濃度でクラス表示される。例えば、0.1 μm 以上の浮遊微粒子が 10<sup>6</sup> 個/m<sup>3</sup> 以下の場合には、クラス 6 と表示される。

従来のクリーンルーム方式は、製造環境の高度化に伴い、高性能フィルタ (HEPA, ULPA) を天井全面に設置して、クリーン度をクラス 4 程度とした全面層流方式や搬送エリアのクリーン度だけを高くした櫛形のベイ方式が主流

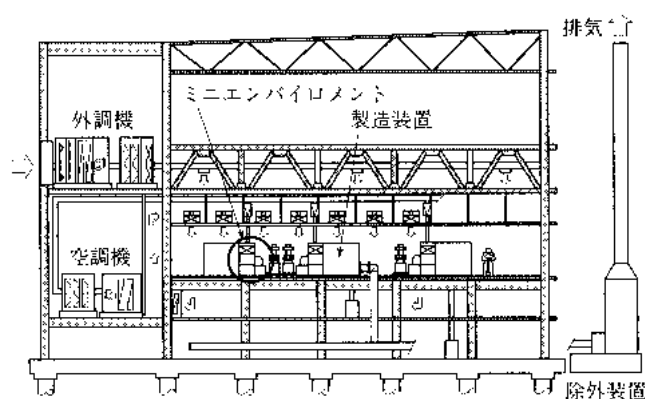


図-1 半導体工場の例(断面)

であった。現在は、生産性を上げるため、直径 300 mm の大きなウェハを自動搬送する。ウェハは、密閉容器 (FOUP: Front Opening Unified Pod) に入れて搬送して、機械で開閉して製造装置に投入する。自動化対応と省エネルギーや生産の効率化を図るために、大空間のクリーンルームを全域クラス 6 程度として、クリーン度を緩和している。ウェハは密閉容器から出るまでは、クリーンルームの空気と接触することがないので、製造装置に投入する部分だけクリーン度をクラス 3 程度に高くした、ミニエンパイロメント方式が採用されている。クリーンルームは、外調機で清浄化した外気を導入し、外部の汚染空気が入らないように加圧されている。製造装置では、さまざまな薬品・ガスが使用され、除害装置で処理して排気される。循環空調機では、高性能フィルタで処理された清浄空気が供給され、装置の顕熱処理が行われる。現在は、システム天井にファンとフィルタを一体化させたユニット (FFU) を複数台設置する方式が主流である。高性能な半導体の製造において高い歩留まりを維持するためには、クリーンルームの厳しい空気清浄度管理が要求される。

## 2. コンタミネーション・コントロール

大気に含まれるじんあいのみならず、クリーンルーム内部の製造装置の駆動部分から発生する微粒子や、製造装

置が使用する薬品の反応生成物も汚染源である。作業者は、防じん衣などを着用しているが、比較的大きな発じん源である。図-2に示すように、粒子がウェハ表面の配線パターン間に付着すると、配線がショートして製品不良となる。デバイスの性能が向上すると、配線パターンの間隔がさらに狭くなるので、制御の対象となる粒子径もさらに小さくなる。このような粒子による欠陥とは別に、ガス状の汚染物質もデバイスの性能に障害を与えている。このような汚染物質を分子状汚染物質(AMC: Air Borne Molecular Contaminants)と称し、汚染の事象はケミカル汚染・分子汚染と呼ばれる。SEMATECH(Semiconductor Manufacturing Technology)は、分子状汚染物質を酸性成分(Acids)、塩基性成分(Bases)、有機成分(Condensables)、ドーパント(Dopants)の四つに分類したが、最近では四つのAMCに金属(Metals)も加えて分子状汚染物質としている<sup>1)</sup>。これらの汚染物質は、製造工程において、さまざまな障害を引き起こす。酸性成分は、金属材料を腐食させる。硫酸とアンモニアガスは、化学反応により硫化アンモニウムとして粒子となり、基板表面に析出し、光学系装置のレンズ面を曇らせる。フォトリソ工程では、アンモニア濃度が数十ppb程度存在することでレジスト(感光剤)が化学反応により変質し、配線パターンに欠陥が生じる(T-top現象)。有機成分が基板表面に吸着すると膜の密着性や膜質が劣化して障害となる。ドーパント類のB(ボロン)とP(リン)は、電子デバイスの電気的特性を変動させる<sup>2)</sup>。製造工程が複雑になるにつれて、これまでみられないような製造環境からの汚染による電子デバイス障害の事象が起こる。

表-1に、主な分子状汚染物質と発生源を示す。発生源は、①工場立地環境における大気汚染物質、②クリーンルームを構成する材料から発生する物質、③製造装置の材料や漏れいする物質、④作業員から発生する物質に分類される。広域的な大気汚染には、自動車排ガスや煙突などから排出される燃焼ガスに含まれるNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>や火山性ガスに含まれるHCl、H<sub>2</sub>Sなどがある。敷地内では、除害装置から排気される塩酸、硫酸、硝酸、アンモニア、有機溶剤がある。環境基準内の排出濃度であっても、工場の取込み空気としては製造環境に影響を及ぼすことがある。これらのガス成分は、除じん用の中性能フィルタ、HEPAフィルタで除去することが困難である。

クリーンルーム建設時は、大量のシーラント(シーラ材)を使って建物の気密性を確保する。シリコン系のシーラントは、環状シロキサンと呼ばれるガスを放出する。このガスは、沸点が高く基板表面に吸着しやすい。軟質塩化ビニル素材には、可塑性を付与するためにフタル酸エステル(DOP: フタル酸ジオクチル, DBP: フタル酸ジブチル)

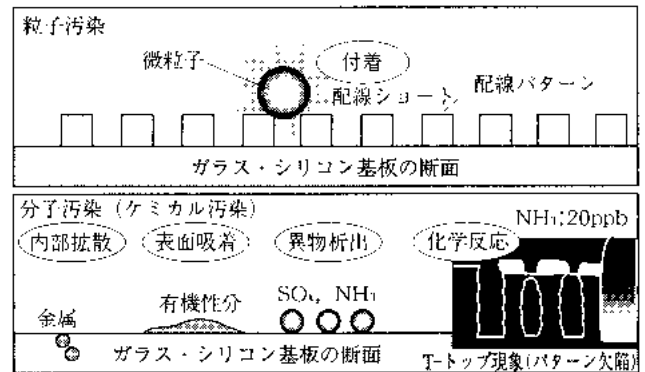


図-2 製造環境の汚染による電子デバイスの障害

表-1 分子状汚染物質の種類と発生源

|             | 酸性成分                                      | 塩基性成分  | 有機成分  | ドーパント                        |
|-------------|---|--|---|------------------------------|
| 大気汚染        | 1) 工場排気<br>2) 海塩粒子<br>3) 焼却炉<br>4) 除外装置排気 | 1) 農薬散布<br>2) 肥料散布<br>3) 除外装置排気<br>4) 外調機加湿水 | 1) 自動車排気<br>2) 農薬<br>3) 外壁塗装                      | 1) 土壌<br>2) 農薬散布             |
| クリーンルーム構成材料 |   | 1) コンクリート<br>2) 塗料<br>3) 接着剤                 | 1) シール材<br>2) 配管類<br>3) 塗料<br>4) 接着剤<br>5) エアフィルタ | 1) エアフィルタ(ガラス繊維)<br>2) 保温材   |
| 製造装置        | 製造装置の薬品                                   | 製造装置の薬品                                      | 1) 有機溶剤<br>2) 製造装置の部材                             | 1) 製造装置のガス, 材料<br>2) 製造装置の部材 |
| 作業員         |   | 1) 汗<br>2) 呼気                                | 呼気  |                              |

が数十%添加されている。この物質もシロキサン同様、基板への吸着率が高い。

洗浄装置は、ウェハを硫酸、硝酸、フッ酸やアンモニアなどの薬液に浸漬して洗浄する。クリーンルームに蒸発ミストが漏れいしないように所定の風量で排気を行っているが、給排気量のバランスが不適切であると、薬液ミストが漏れいする。HEPA、ULPAフィルタのろ材は、薬液のフッ酸雰囲気さらされると、ガラス繊維中のB(ボロン)が発生する。フォトリソ工程では、レジスト材(感光剤)や溶剤が使用され、クリーンルームを汚染することがある。

最近の電子デバイス工場は、分子汚染に対して、総合的な対策が実施されている。汚染対策の四原則は、①大気汚染の侵入防止、②クリーンルーム構成材料からの汚染ガス発生抑制、③ケミカルエアフィルタなどによる除去、④ゾーニングや的確な排気による拡散防止である。

外調機では、純水を噴霧するエアワッシャやケミカル工

表-2 国際半導体技術ロードマップ( ITRS 2006 )

| 年 代                                      | 2005    | 2006    | 2007    | 2008    | 2009    | 2010    | 2011    | 2012    | 2013    |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| デザインルール : DRAM 1/2 Pch [ nm ]            | 80      | 70      | 65      | 57      | 50      | 45      | 40      | 36      | 32      |
| 制御対象粒径 [ nm ]                            | 40      | 35      | 33      | 29      | 25      | 23      | 20      | 18      | 16      |
| 清浄度 [ /m <sup>3</sup> ]                  | ISO CL2 | ISO CL2 | ISO CL2 | ISO CL2 | ISO CL2 | ISO CL1 | ISO CL1 | ISO CL1 | ISO CL1 |
| クリーンルームの分子状汚染物質濃度( リソグラフィの場合 )           |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| Total Inorganic Acid                     | 5 000   | 5 000   | 5 000   | 5 000   | 5 000   | 5 000   | 5 000   | 5 000   | 5 000   |
| Total Bases                              | 50 000  | 50 000  | 50 000  | 50 000  | 50 000  | 50 000  | 50 000  | 50 000  | 50 000  |
| Condensable Organic                      | 26 000  | 26 000  | 26 000  | 26 000  | 26 000  | 26 000  | 26 000  | 26 000  | 26 000  |
| ウェハ周辺環境の分子状汚染物質濃度( 一般 )                  |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| Total Inorganic Acid [ pptM ]            | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 500     | 500     | 500     | 500     |
| Total Base [ pptM ]                      | 5 000   | 5 000   | 5 000   | 5 000   | 5 000   | 2 500   | 2 500   | 2 500   | 2 500   |
| Dopants [ pptM ]                         | 10      | 10      | 10      | 10      | 10      | 10      | 10      | 10      | 10      |
| ウェハ吸着有機成分量 [ ng/( cm <sup>2</sup> ・日 ) ] | 2       | 2       | 2       | 2       | 2       | 0.5     | 0.5     | 0.5     | 0.5     |

注 ITRS 2006 update : Table 115 a Technology Requirements for Wafer Environmental Contamination Control 参照。

pptM : 体積濃度を示す。

アフィルタを設置して外気の汚染ガスを除去する。クリーンルームの構成材料は、事前に発生ガスを試験し、汚染影響を確認して選定する。特に、フタル酸エステルなど高沸点成分が発生する材料や使用数量が多い場合は注意を要する。ケミカルエアフィルタは、選択的に汚染物質を除去する。フィルタの種類には、活性炭を素材とする物理吸着フィルタと活性炭に酸・アルカリの薬剤を添着した化学吸着フィルタおよびイオン交換繊維フィルタがある。

### 3. 分子状汚染物質濃度の要求値

半導体性能の高度化に対応して、要求される製造技術や製造環境レベルが指標として国際半導体技術ロードマップ( ITRS : International Technical Roadmap for Semiconductor )に公表されている。表-2 に、2006 年にアップデートされたクリーンルーム環境とウェハ周辺環境の分子状汚染物質の要求濃度レベルを示す<sup>3)4)</sup>。加工精度に応じて成分別に要求される濃度が示され、これは分析できる下限値に近い、極めて微量な濃度である。実際は、製造する電子デバイスの性能や製造方法などに応じて、制御エリアと対象成分、濃度レベルを決める必要がある。しかし、環境中の汚染物質濃度と半導体の歩留まりの関係が明確にされているわけではない。このため、実際の製造環境の測定結果をもとに制御レベルを決めることが多い。

### 4. 分子状汚染物質の測定・分析方法

#### 4.1 分子状汚染物質の測定に関する規格

分子状汚染物質の測定・分析に関する規格を表-3 に示す。空気中の分子状汚染物質は、JACA No.35 A 2003 と ISO 14644 8 Part 8 に示されている。基板表面の分子状汚染物

表-3 分子状汚染物質に関する規格

|                          |  |
|--------------------------|--|
| JACA No.34 ( 1999 )      | クリーンルーム構成材料から発生する分子状汚染物質の測定方法指針  |
| JACA No.35 A ( 2003 )    | クリーンルームおよ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および測定方法指針   |
| JIS B 9920 ( 2002 )      | クリーンルームの空気清浄度の評価方法   |
| ISO 14644 8 ( 2006 )     | ISO / TC 209 Cleanroom and associated controlled environment Part 8 Molecular contamination  |
| JACA No.43 ( 2006 )      | クリーンルームにおける基板表面汚染物質の測定方法指針   |
| SEMI E 108 0301 ( 2001 ) | Equipment Automation Hardware Volume SEMI E 108 0301 Test Method for the Assessment of Outgassing Organic Contamination from Minienvironments Using Gas Chromatography/Mass Spectroscopy |

質の規格は、JACA No.43 2006 および SEMI( Semiconductor Equipment and Materials International )規格の SEMI E 108 0301 がある。

#### 4.2 空気中の分子状汚染物質の測定・分析方法

JACA No.35 A 2003 の指針を参考に、クリーンルーム空気中の分子状汚染物質の測定・分析方法について概説する。この指針では、分子状汚染物質を A : 酸性成分、B : 塩基性成分、C : 凝縮性有機成分、D : ドーパントと M : 金属、V : 低沸点有機成分の六つに分類して濃度測定方法を示している。

測定は、表-4 に示す捕集方法と表-5 に示す分析方法の組合せで行われる。低濃度レベルの測定を行うため、分析時の汚染影響を可能な限り低減しなければならない。捕集

表-4 分子状汚染物質の捕集方法

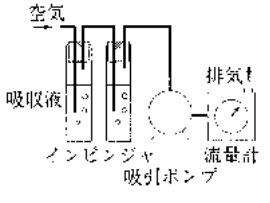
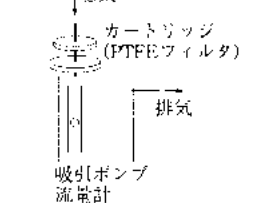
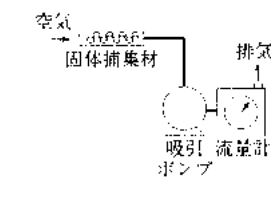
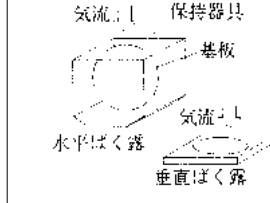
| 捕集方法 | 液体捕集  | フィルタ捕集  | 固体捕集   | 基板表面ばく露   |
|------|---|---|--|---|
| 構成   |  |  |  |  |
| 対象物質 | 酸性物質, 塩基性物質, ドーパント, 金属  | 塩基性物質(アミン類)   | 有機物質   | 有機物質, ドーパント   |
| 備考   | [吸収液]<br>精製水(純水), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加精製水, 酸・アルカリ溶液                   | [フィルタ]<br>PTFEフィルタ, 0.3% 酒石酸メタノール   | [捕集剤]<br>多孔質高分子吸着剤, 活性炭(TENAX TA, GR)  | [基板]<br>シリコンウェハ, ガラス, 石英, アルミなど   |

表-5 空気中の分子状汚染物質の測定・分析方法

| 分類                   | 捕集方法                            | 前処理および分析方法                             | 定量下限値                       |
|----------------------|---------------------------------|--|-----------------------------|
| 酸性成分( Acids )        | インピンジャ捕集                        | ループインジェクションおよび濃縮カラムイオンクロマトグラフ法( IC )   | 10 ~ 50 ng/m <sup>3</sup>   |
| 塩基性成分( Bases )       | インピンジャ捕集<br>フィルタ捕集              | ループインジェクションおよび濃縮カラムイオンクロマトグラフ法( IC )   | 10 ~ 50 ng/m <sup>3</sup>   |
| 有機成分( Condensables ) | 吸着剤捕集<br>( TENAX TA, GR・活性炭など ) | 加熱脱離および溶媒抽出<br>ガスクロマトグラフ質量分析法( GC MS ) | 0.1 ~ 100 ng/m <sup>3</sup> |
| ドーパント( Dopants )     | インピンジャ捕集                        | 酸溶解, 蒸発濃縮<br>誘導結合プラズマ質量分析法( ICP MS )   | 0.1 ~ 1 ng/m <sup>3</sup>   |
| 金属( Metals )         | インピンジャ捕集                        | 酸溶解, 蒸発濃縮<br>誘導結合プラズマ質量分析法( ICP MS )   | 0.1 ~ 1 ng/m <sup>3</sup>   |

剤のブランク, 一連測定操作を行うときのブランク, 分析装置由来のブランク値を把握する。器具の洗浄や乾燥時は周辺環境から汚染影響を受けるので, クリーンルームやクリーンブースなど清浄な環境で行う。手袋を着用して器具を扱うなど, 細心の注意を払う必要がある。測定場所は, 目的に応じて決める。クリーンルーム室内においては, 汚染源との距離を考慮して測定する。クリーンルームの性能を把握する目的の場合, 外調機入口と出口, エアワッシャやケミカルエアフィルタの前後などを選定する。外調機の出口空気に対するクリーンルーム室内の濃度差によって, 室内から発生する汚染物質の影響を把握することができる。

### (1) 酸性・塩基性成分

酸性物質(塩酸, 硝酸, 硫酸, リン酸, フッ化水素など)および塩基性物質(アンモニアおよびアミン類)の測定には, 石英, ホウケイ酸ガラス, またはPTFE(フッ素系ポリマ)の捕集用器具(インピンジャ)を用いる。インピンジャに精製水(純水)を吸収液として50~100ml入れる。必要に応じて少量の過酸化水素水を添加する。捕集効率を考慮して2~3段連結することがあるが, 十分洗浄した

PFA配管で接続する。インピンジャの下流に吸引ポンプと流量計をつなげる。吸引流量は0.2~3l/min, 捕集時間0.5~24時間を標準に決める。吸引空気量が多いほど, 定量下限値は低い濃度まで分析可能となる。室内の測定は, 測定装置を三脚に固定する。ダクトを測定する際は, インピンジャの空気吸引口に清浄なPFA配管を接続してダクトに挿入する。分析はイオンクロマトグラフ法(IC)を用いる。イオンクロマトグラフは分離カラム, 伝導度検出器, 試料注入装置部分からなり, 一定の溶離液を流す。極めて微量分析を行う場合は, 濃縮カラムを使って注入試料量を増やす。詳細はJIS K 0127を参照されたい。また, アミン類は, 酒石酸を含浸させたフィルタカートリッジで捕集し, 捕集高速液体クロマトグラフ法(HPLC)を用いて分析する。

### (2) 有機成分

有機成分の測定は, ケイ酸ガラスや石英製の細管に多孔質高分子吸着剤や活性炭などの固体捕集剤を充てんした捕集管(TENAX TA, TENAX GRなど)または, 捕集用フィルタを用いる。事前に, 固体吸着剤の充てん量と吸引空気量による捕集効率と, 吸着容量を確認する。0.1~0.5

l/min を目安に吸引し、0.5~24 時間を標準に捕集する。捕集後は、汚染防止のためにアルミ箔で養生する。ダクトで測定する際は、捕集管の吸引部にシリコンチューブを接続すると、シロキサンによる汚染や配管への吸着があるため、ステンレス管を用いる。分析は、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC MS)で行う。固体吸着剤の前処理には、He ガスなどを流通させながら加熱することで吸着した成分を脱離し、濃縮してから分析カラムに導入する加熱脱離法がある。また、溶出用溶媒を一定量加えて、溶液として分析カラムに導入する溶媒抽出法がある。低濃度の分析を行う場合は、加熱脱離法を選択する。GC MS は、ガスクロマトグラフで分離された各成分が、連続的に質量分析計に導入されてイオン化する。質量/電荷数(m/z)の比率に応じて分離され、質量スペクトルから検出成分の特定(定性)とイオンの量から濃度算出(定量)をする。未知物質や複数物質を同時に扱う場合に、トルエンなどを基準物質として検量線を作成し、検出された各成分を基準物質換算で濃度算出することもある。詳細は JIS K 0123 を参照されたい。

### (3) ドーパント・金属成分

ドーパント類(ホウ酸、フッ化ホウ素、リン酸エステルなど)および金属成分の捕集は、インピンジャに精製水(純水)や微酸性溶液を吸収液とした方法を用いる。インピンジャの材質は、石英・PTFE などを用いる。ボロンの溶出が懸念されるホウケイ酸ガラスは使用しない。吸引流量、捕集時間は酸性成分、塩基性成分の方法に準じる。分析は誘導結合プラズマ質量分析法(ICP MS)を用いる。詳細は JIS K 0553 を参照されたい。

#### 4.3 基板表面汚染物質の測定・分析方法

シリコン・ガラス・石英・アルミなどの基板表面汚染物質の測定・分析に関しては、ISO 14644-8 および前述の JACA No.35 A 2003 において、空気中の分子状汚染物質評価方法の一つに加えられている。表-4 に示すように、基板を水平・垂直にばく露し、基板表面に吸着した汚染物質濃度を分析する。特に、製造装置や密閉容器(FOUP)内部、ミニエンパイロメントなどの空間を測定するに有利な方法である。各成分は表-6 に示す方法で分析する。基板表面の分析を行う環境は、清浄環境で行うことが必要である。高い精度で分析するにはクラス7より高い清浄度で、ケミカルエアフィルタで分子状汚染物質が除去されたクリーンルームで行うことが望ましい。

#### (1) 酸性・塩基性成分

測定に用いる基板は、超純水で洗浄し、N<sub>2</sub> ガスなどで表面を乾燥させる。一部を抜き取りブランクとしてチェックする。清浄な基板は、清浄なポリカーボネートなどのケースで保管し、さらにラミネート袋で梱包する。測定場

表-6 基板表面汚染物質の分析方法

| 分類            | 基板表面からの回収方法 | 分析方法   | 定量下限  |
|---------------|-------------|--|---|
| 酸性成分<br>塩基性成分 | 純粋による抽出     | イオンクロマトグラフ法(IC)<br>キャピラリー電気泳動法(CE)<br>高速液体クロマトグラフ法(HPLC) | 0.005~0.02<br>ng/cm <sup>2</sup>                          |
| 有機成分          | 加熱脱離および溶媒抽出 | ガスクロマトグラフ質量分析法(GC MS)                                    | 0.001 ng/cm <sup>2</sup>                                  |
| ドーパント<br>金属   | エッチング       | 誘導結合プラズマ質量分析法(ICP MS)<br>全反射蛍光 X 線法(TXRF)                | 10 <sup>7</sup> ~10 <sup>8</sup><br>atoms/cm <sup>2</sup> |

所から取り出した基板は、24 時間を基本としてばく露するが、必要に応じてさらに長時間ばく露する。基板を扱う際は、ピンセットを用いて表面を汚さないように注意する。基板表面に吸着した酸性成分、塩基性成分は、超純水で抽出し、抽出液をイオンクロマトグラフ法で分析する。

#### (2) 有機成分

測定に用いる基板表面の有機成分の洗浄方法には、①フッ酸および純水による薬液洗浄、②清浄なガスを流しながら数百℃で加熱処理、③UV/O<sub>3</sub>処理がある。清浄なウェハは、アルミやステンレスの金属製ケースに入れて保管する。ばく露したウェハ表面に吸着した有機成分は、加熱脱着または、溶媒抽出をして GC MS で濃縮して分析する。一連の前処理操作を行ったウェハは、必ずブランクとして同じ方法で分析する。シリコン基板を短冊状に切り出して、固体吸着剤(TENAX)用の細管に入れ、GC MS の前処理に使う加熱脱離装置で焼き出し表面を清浄化する方法もある。ばく露後は、GC MS を使って空気中の有機成分と同様の方法で分析を行う<sup>5)</sup>。

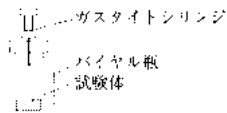
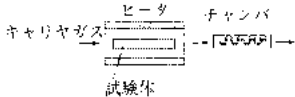
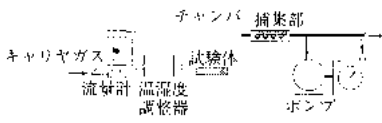
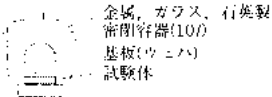
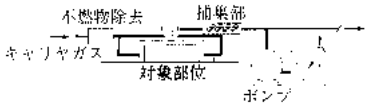
#### (3) ドーパント・金属成分

測定に用いる基板は、薬液、オゾン水、フッ酸などで表面をエッチング処理して付着した不純物を除去する。ばく露後もフッ酸などでエッチング処理して回収し、回収液を ICP MS で分析する。

#### 4.4 クリーンルーム構成部材から発生する汚染物質の測定方法

1999 年に、(社)日本空気清浄協会は JACA No.34 1999 “クリーンルーム構成材料から発生する分子状汚染物質の測定方法指針”を策定した。この指針では、クリーンルーム構成材料の試験体を平面状部材、充てん材、塗布材、立体形状および複合部材に分類している。試験体の形状と目的に応じて、ステンレスまたはガラス製のマイクロチャンバ(~0.001 m<sup>3</sup>)、スモールチャンバ(0.001~1 m<sup>3</sup>)、ラージチャンバ(1 m<sup>3</sup>~)の容器を用いて、表-7 に示す方

表7 構成材料から発生する汚染物質の測定方法

| 捕集方法  | 構成概要   |
|---|--|
| スタティックヘッドスペース (SHS)                           |  <p>ガスサイトシリンジ<br/>バイカル瓶<br/>試験体</p>                                 |
| ダイナミックヘッドスペーススクリーニングテスト法 (DHS Screening 法)    |  <p>キャリアガス<br/>ヒーター<br/>チャンバ<br/>試験体</p>                            |
| ダイナミックヘッドスペースエンジニアリングテスト法 (DHS Engineering 法) |  <p>キャリアガス<br/>流量計<br/>温度湿度調整器<br/>チャンバ<br/>試験体<br/>捕集部<br/>ポンプ</p> |
| 基板表面吸着加熱脱着法                                   |  <p>金属、ガラス、石英製<br/>密閉容器(10L)<br/>基板(ウエハ)<br/>試験体</p>                |
| 現場試験法   |  <p>不燃物除去<br/>キャリアガス<br/>対象部位<br/>捕集部<br/>ポンプ</p>                 |

法で発生する汚染物質を捕集する。分子状汚染物質の種類に応じて、4 2, 4 3 で示した方法で分析をする。ダイナミックヘッドスペース法は、汚染物質の単位面積や重量あたりの発生速度が測定できるため、クリーンルームで使用される数量と空調条件によって建設後の各汚染物質の室内濃度を推定することが可能である。塗料や接着剤のガス発生量は、一般的に塗布後は時間経過で減衰する。分子汚染対策が求められる最近の電子デバイス工場では、建設時に大部分の構成材料がこのような試験結果を参考にして選定されている。

#### 4.5 ケミカルエアフィルタ性能の試験方法

ウェハ周辺環境をロードマップに示されるような低濃度に制御するには、使用する構成材料から発生するガスを抑制するだけでは困難である。大気汚染やクリーンルーム内部で発生する汚染物質の除去に対しては、ケミカルエアフィルタが有効であり、その性能を把握することが重要である。JACA No.38 2002<sup>2</sup> クリーンルーム用ケミカルエアフィルタ性能試験方法指針<sup>7)</sup>には、ガス除去効率、ガス除去容量を求める方法が示されている。この指針は、負荷として与えるガス濃度レベルを実際のクリーンルームと同等とし、低濃度時の除去効率試験を行う。低濃度時の除去効率試験方法は、図-3 に示すような装置を用いて、フィルタの上流からパーミエーションチューブやディフュージョ

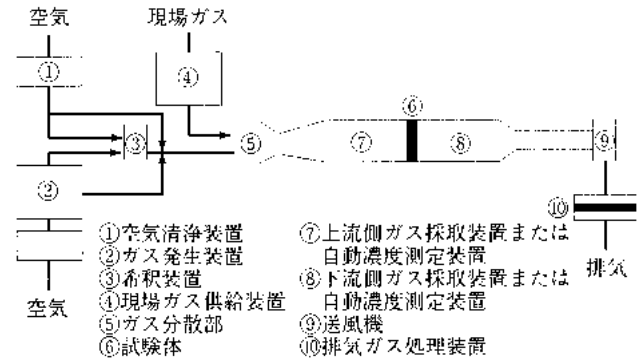


図-3 ケミカルエアフィルタ性能試験装置例 (JACA No 38 2002)

ンチューブで濃度既知のガスを発生させ、清浄空気で希釈して供給する。フィルタに吸着している初期の汚れを脱離させ、温度・湿度を平衡状態に保つために通常2時間程度、定格風量で試験用の清浄空気を供給してから試験を行う。ガス濃度は、4 2, 4 3 に示した方法で分析する。長時間使用したケミカルエアフィルタのガス除去効率は、徐々に低下する。フィルタ上流、下流濃度を断続的に測定して、除去効率が初期の85%に低下するまで吸着したガス量を求め、ガス吸着容量を算出する。フィルタが設置される環境濃度と累積処理風量から初期の余命を推定する。また、フィルタ自身の脱ガス試験を行い、汚染ガスが放出していないことも確認する。

## 5. 化学物質微量分析の事例

これまで述べた方法を用いて、実際のクリーンルームで化学物質濃度を測定した事例を紹介する。図-4 は、大気汚染対策を目的にエアワッシャを設置した外調機の入口・出口において、インピンジャを用いて24時間測定した酸性・塩基性ガス濃度の結果である。純水を噴霧することで、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ は、高い効率で除去されている。 $\text{NO}_3^-$ は、他の成分と比べて除去効率が低い。噴霧する水を循環させて使用する場合は、溶解した汚染ガスが徐々に濃縮されて除去効率が低下することから、エアワッシャの補給水量を調整して水質を管理することが重要である。

図-5 は、操業している半導体工場の外調機およびクリーンルーム、フォトリソ工程で使用されている製造装置周辺で測定したアンモニア( $\text{NH}_3$ )濃度を示す。外調機の出口と比べてクリーンルームの濃度が高く、室内からアンモニアが発生していることが確認できる。製造装置の周辺においては、ウェハ表面処理を行う薬品が加水分解を起こしてアンモニアを発生し、アンモニア濃度が高くなる。厳しい環境制御が要求される露光装置では、ケミカルエアフィルタを搭載してアンモニア濃度が $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下に管理されている。

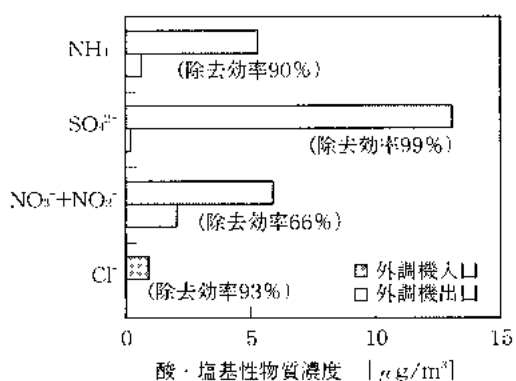


図-4 外調機の入口・出口の酸・塩基性物質濃度

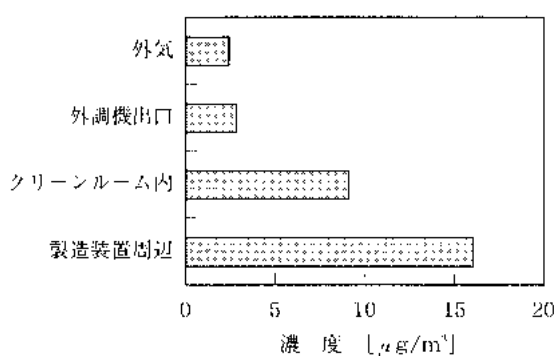


図-5 半導体工場のアンモニア濃度

図-6は、研究施設のクリーンルーム空気をTENAX TAで捕集し、GC/MSで分析して検出された有機成分のクロマトグラムである。個々のピークが、カラムによって分離された有機成分を示している。同じクリーンルームに24時間ばく露したシリコンのウェハ表面に吸着した有機成分は、空気中で検出された成分の種類に比べると少ない。ウェハ表面にはDOPなどのフタル酸エステルやOH基を持つ成分が選択的に吸着する。この結果から、製造環境において制御対象とする成分を絞り込むことができる<sup>6)</sup>。

半導体の処理速度を高めるために、従来のAlより抵抗率が低いCuが配線材料として使われるようになった。Cuは拡散性が高いため、前工程のウェハに対して電気的な特性に影響を及ぼす。このため、クリーンルームにおける金属汚染が問題視されている。図-7は、ウェハ表面のCu配線を研磨する製造装置(Cu CMP装置)が設置されているクリーンルームで、過酸化水素を添加した吸収液で捕集し、ICP/MSで分析した空気中のCu濃度の結果である。製造装置内部と装置周辺では、Cuが検出されている。循環空調機のHEPAフィルタ処理後の空気では検出されないことから、Cuはクリーンルームで粒子として挙動していることが推測される<sup>7)</sup>。

## おわりに

電子デバイスの生産は、従来の大量生産から少量多品種

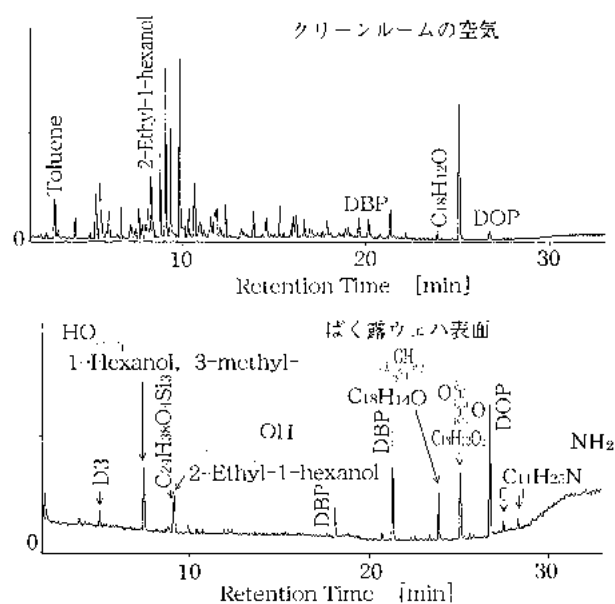


図-6 クリーンルームの空気とばく露したウェハ表面の有機成分

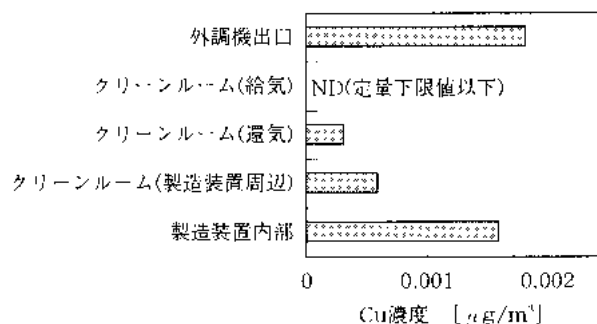


図-7 クリーンルームの金属成分(Cu)濃度

に変化している。電子デバイスの機能向上とともに、タイムリーな生産や厳しいコスト競争も余儀なくされることから、わずかな歩留まり低下が企業経営そのものを揺るがしかねない。ナノレベルの加工精度を要求される今日、製造環境における微量分析技術の向上は極めて意義がある。今後、製造環境のわずかな変化をリアルタイムに計測し、製造装置の制御に直接フィードバックさせることで、環境のゆらぎに左右されない強い製造技術を確立することが必要になると考えられる。すでに、雰囲気中のガスを連続的にイオンクロマトに導入して分析するオンライン計測器<sup>8)</sup>や、試薬を含浸させた検知テープの光反射電圧を測定する高感度アンモニアモニター<sup>9)</sup>が製品化されている。また、センサ表面に吸着した分子状汚染物質の膜厚と周波数のわずかな変化を利用した汚染物質濃度計測手法(水晶微量天秤法)も研究されている<sup>10)</sup>。最先端のものづくりを支える基盤技術として、今後の微量分析の技術革新に期待したい。

## 参 考 文 献

- 1) SEMATECH TECHNOLOGY TRANSFER # 95052812 A TR,(1995)
- 2) 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
- 3) ITRS ホームページ <http://www.public.itrs.net/>
- 4) 平ほか: クリーンルーム内のケミカル汚染物質測定方法の最近の話題, クリーンテクノロジー(2007 3), pp.17~20
- 5) 石割ほか: 第18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(2000), pp.208~211
- 6) 石黒ほか: 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(1999), pp.212~215
- 7) 石黒ほか: 第19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(2001), pp.226~228
- 8) 平岡: 半導体製造におけるオンライン分析計, 計測技術(2003 12), pp.8~12
- 9) 関口: 高感度アンモニアモニターシステム, 産業機械(2003 7), pp.7~9
- 10) 中島ほか: QCMによるケミカルエアフィルタの寿命判定手法の検討, エアゾール研究, 20(3)(2005), pp.220~224 (2007/6/6 原稿受理)



石黒 武 いしごろたけし  
昭和38年生まれ/出身地 千葉県/最終学歴 早稲田大学理工学部建築学科/資格 一級建築士

## SHASE-M(マニュアル)紹介

## SHASE-M 0004-2001 環境・エネルギー性能の最適化のためのBEMSビル管理システム

本書は、BEMSとその周辺における最新の技術と社会的要求に対し、設計技術に対する知識を提供すると同時に、ユーザーがBEMSの意義と重要性を的確に把握し、正しい価値判断をもってそのビルにとって最適なBEMSを導入し、適切な維持管理体制を敷くとともに、これを最大限に利用して、ビル環境とビル利用の最適化、システムの最適保全、エネルギー消費と運転コスト削減への貢献を実現し、そしてライフスタイル視点の重要性を認識していただくことを目的に編集された。

## 目次

- 1章 ビル管理システムの概要 ビル経営とビル管理/ビル管理システムの生い立ち/BEMSの体系、機能とハードウェアの変遷/BEMS管理の視点とソフトウェアの変遷/国際化時代-国内外の標準化活動
- 2章 ビルシステムの保全管理とBEMSの与条件 ビル経営管理とBEMS/システム保全管理/BEMSの与条件
- 3章 BEMSハードウェアと情報通信システム BEMSのハードウェア構成/BEMSにおける情報通信システム/システムインテグレーション/BEMSの信頼性とリニューアル
- 4章 自動制御の設計と表記 自動制御の基礎とソフトウェアの展開/自動制御・計装方式の動向/最適化制御のソフトウェア事例/自動制御設計とBEMSにおける表記
- 5章 BEMSの設計と表記法 BEMS設計のプロセス/BEMS設計の分担と設計情報の伝達/BEMS機能のグレード/BEMS設計とその表記/BEMS仕様書の作成
- 6章 性能検証とBEMS 性能検証(コミショニング)の概念とその役割/性能検証プロセスとBEMSの役割/性能検証のための計測システム/BEMSの性能検証/総合試運転調整/性能検証の事例
- 7章 BEMSを用いた故障検知・診断とビル最適化 ビル最適化とは何か/ビル管理における故障検知・診断のプロセス/BOFDの全体構造/アドバイザリーシステム/動的シミュレーションによる性能診断/モデル化による異常検知と診断
- 8章 BEMSの運用 ビルオーナーとBEMS/ビル管理技術者とBEMS/省エネルギー管理への運用/運用のための教育・訓練・啓蒙
- 付録 BEMS仕様書ガイドライン/自動制御不具合事例集/主要用語集
- 体裁 B5判・四色カバー付き、総頁数 447 頁 価格 定価7,035円(税込) 会員価格 6,332円(税込) 送料 600円

ご注文は、下記にご記入の上、FAX(03)3363-8266(空気調和・衛生工学会)にてお申し込みください。

|             |      |     |      |                  |   |
|-------------|------|-----|------|------------------|---|
| 配<br>送<br>先 | 会社名  | 部署名 | 担当者名 | 注<br>文<br>部<br>数 | 冊 |
|             | 住所 〒 | TEL | FAX  |                  |   |