

# シリコンウェハ表面の極微量有機物汚染物質の分析

## はじめに

超 LSI 製造ラインでは、製造装置及びウェハプロセスのほとんど全てが汚染発生源であると言っても過言ではない。LSI の微細化、高集積化に伴う歩留り低下原因の変遷は、初めは Na などの金属汚染、次いでクリーンルームや作業員及び装置起因の粒子汚染になり、粉塵粒子の低減が長い間クリーン化の取組の中心であった。

その後、微量無機化学物質による汚染として、アルカリガス、揮発性ボロン(B)及びリン(P)などが重要視され、分析化学の分野では ICP MS や HPLC(イオンクロマトグラフィー)等の測定手法を駆使することによって、それらの汚染物質を評価することができるようになった。ところが、集積度 256Mbit 以上の LSI を歩留りよく生産するには、ウェハプロセス中に使用されている内装材、部材、及びウェハを収納するキャリアボックスなどのプラスチックから発生する極微量有機ガスによる汚染度を評価することが重要視されるようになってきた。

一方、プラスチックから発生する極微量の揮発性化合物の分析で定評のある日本分析工業(株)製のキュリーポイントパーミアントラップサンプラ(JHS 100A 型)に、最近同社が開発したシリコンウェハ用固体サンプラ(SW 8 型)を付属させることによって、シリコンウェハ表面の極微量有機物汚染物質を手軽に評価できるようになったので、以下報告する。

## 実験条件

### A) 試料

ウェハ: 6 インチウェハを 400 ℃, 10 時間加熱して有機物を除去した後、それを 12 時間 5 ℃ の会議室に放置して、汚染させたもの。

### B) シリコンウェハ用固体サンプラ(SW-8 型)

シリコンウェハの加熱温度: 250 ℃, 30 分間

パーミガス: ヘリウム

一次トラップ管: TenexGR

トランスファーチューブ温度: 250 ℃

### C) JHS-100A 型

試料管(一次トラップ管)温度: 300 ℃ で 15 分間加熱

オープン温度: 200 ℃

吸着管(二次トラップ管): 石英ウールを -600 ℃ に冷却して、15 分間トラップした後、255 ℃ で吸着管を 30 秒間キュリーポイント加熱によって、分析目的物質を GC/MS に導入

### D) GC/MS (HP6890/5973 型)

キャリアーガス: ヘリウム、1.2ml/min インジェクションポート温度: 250 ℃ /P1

カラム及びカラム温度: DB-5, 内径 0.18mmx20m, 40 ℃ (3 分間保持) ~ 250 ℃, 10 ℃/min

スプリット比: 1/10 検出器入口温度: 250 ℃ 検出器: EI, 70eV スキャン速度: 1Scan/0.5 秒

## 室内放置したウエハ汚染物質のクロマトグラム

冬季の夜間、無人の会議室に6"ウエハを12時間放置して汚染させ、それをSW-8型の試料台(20 )にセットして、試料台とウエハ加熱版を250℃まで急速昇温して有機物を気化させ、それを一次トラップ管に捕集した。なお、捕集した有機物は、ウエハの裏面から発生したものは捕集しないで、加工面(表面)から発生したのもののみを捕集したものである。

有機物を捕集した一次トラップ管をGC/MSを接続したJHS-100A型に移し、得られたクロマトグラムを図1に示す。

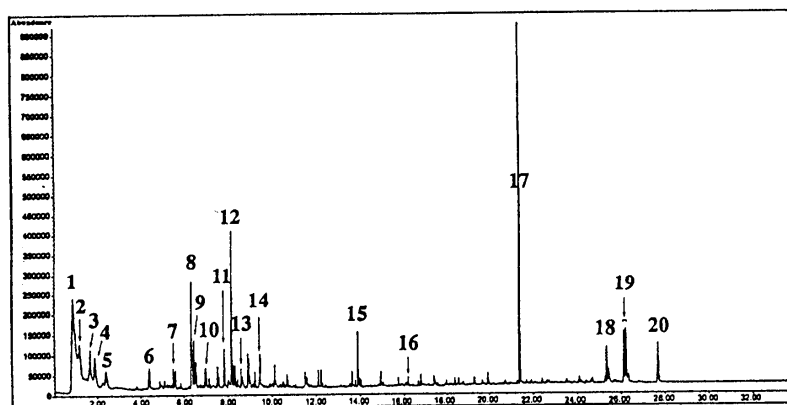


図1 室内放置したウエハ汚染物質のクロマトグラム

1: Carbon dioxide; 2: Acetone; 3: Acetic acid; 4: Chloroform; 5: Benzene; 6: Toluene; 7: Dimethyl pentanal; 8: 3-Methyl hexanal; 9: 5-Methyl hexanal; 10: Styrene; 11: Heptenal; 12: 2-ethylhexanal; 13: Phenol; 14: 2-Ethyl hexanol; 15: Phthalic acid anhydride; 16: BHT; 17: Dibutyl phthalate; 18: Di-2-ethylhexyl adipate; 19: Diheptyl phthalate; 20: Di-2-ethylhexyl phthalate;

Dibutyl phthalate (DBP)が、最も大きなピークとして検出されている。DBPは、会議室の椅子及び壁材(塩化ビニール)由来のもので、同種の化合物として、Di-2-ethylhexyl adipate(DOA、椅子由来)、Diheptyl phthalate(壁材由来)及びDi-2-ethylhexyl phthalate (Di-Et・hex P、椅子・壁材ほか由来)が検出されている。

その他の化合物として、2-ethylhexanol及びphthalic acid anhydrideが検出されているが、これらはウエハに含まれる水分によって、Di-Et・hex Pが加水分解によって生成されたものである。また、脂肪族アルヒドが多数検出されているが、これらは生成した脂肪族アルコールがウエハに吸蔵されている酸素によって酸化されて生成したものであると考えられる。

一般的に、Di-Et-hex Pは、分解及び反応を起こす化合物であるが、再現性よく、RSD 4.6以下で測定することができた。

次に、Di-Et-hex Pを定量する目的で、Di-n-Octyl phthalate (DOP)をn-Hexaneに溶解して標準溶液を作り、既知量をウエハ上に滴下して検量線(図2)を作製した。

この検量線から、図1のDi-Et-hex Pは、ウエハ上に320ng付着していたことが分かった。

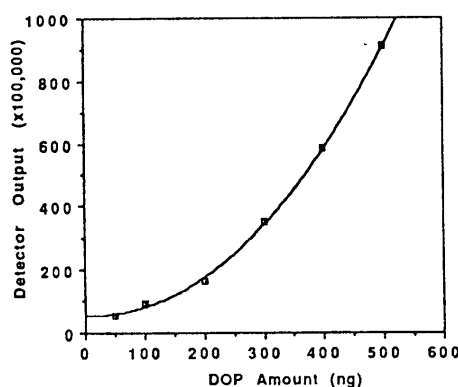


図2 DOPの検量線