

クリーンルーム内における有機汚染物質ならびに
クリーンルーム構成材料からの脱ガス成分について

(株)竹中工務店 石黒 武

1. はじめに

半導体や液晶製造環境では、分子レベルの化学汚染が顕著化している。最近では、基板表面に吸着した有機汚染物質によるゲート酸化膜の耐圧劣化や、レジスト斑、撥水、露光機内のレンズ・ミラーの曇りなどの製造工程における影響が報告されている。

製造環境を支えるクリーンルーム技術においても、従来の粒子汚染制御から分子レベルの化学汚染制御に対する要求が高くなっており、低汚染性のクリーンルーム構成材料やガス除去フィルタの採用などが提案されている。一方で、生産コスト削減も必須の課題であり、このような機能の高度化もコストバランス、によって成立させなければならない。従って、より効果的な化学汚染制御を行うには、製造現場で必要な制御レベルを見極めることが重要である。

本報は、有機汚染に関して、実稼動クリーンルームでの実測を事例として、制御すべき汚染物質を絞り込むために、周辺環境に存在する有機成分と基盤（シリコンウエハ、ガラス）表面吸着特性の評価について述べる。また、化学汚染対策として、クリーンルーム構成材料の選定評価方法、ミニエンパイロメントなど局所清浄化技術に対するウエーハ表面レベルの評価について述べる。

2. 製造環境における化学汚染の発生源

製造環境における化学汚染の発生源は、表1に示すように、外気（大気汚染）、製造装置（プロセス材料）、オペレータ、クリーンルームの構成材料などが考えられる。大気汚染は、立地環境の大気汚染のように広域的なもの以外にも、工場敷地内のスクラバー・ボイラーなどの排気ガスによる影響が大きい。また、製造装置の排気量が適正でない場合は、プロセスで使用するガス・薬品がクリーンルーム内に拡散する。オペレータは、呼吸以外にもゴム手袋などが汚染

源になる場合もある。クリーンルーム構成材料では、シール材の低分子環状シロキサン、塩ビ材の可塑剤に含まれるフタル酸エステル（DOP、DBP）、難燃剤の有機系燐化合物（TBP）などがクリーンルーム環境に放置したウエーハ表面から検出され、重

表1 クリーンルーム内の化学物質発生源

	発生源	主な化学汚染物質
外気 (大気汚染)	工場排ガス (工場) 自動車排ガス 海塩粒子 農薬 肥料 スクラバー排気ガス	SOx 炭化水素 NOx 炭化水素 NaCl 炭化水素 NH ₃ 酸 アルカリ
製造装置 (プロセス材料)	洗浄装置(洗浄薬液) 露光装置(レノスト) CMP装置(スラリー)	酸 アルカリ 有機化合物 HMDS 有機化合物 NH ₃ K
オペレータ	呼吸 手袋	炭化水素 NH ₃ Na
クリーンルーム 構成材料	コンクリート 塗料 接着材 ノール材 可塑剤 難燃剤	NH ₃ 炭化水素 シロキサン フタル酸エステル リン酸エステル

要な汚染物質として注目されている。

このように、製造環境における汚染物質の発生源は大変多く、それぞれの汚染寄与率を把握して、効果的な対策を図ることが必要である。

3. 化学汚染の評価

デバイス不良原因となる分子状汚染物質（Airborne Molecular Contaminants ; AMC）を、酸性ガス（Acids）、塩基性ガス（Bases）、凝縮性有機物質（Condensables）、ドーパント（Dopants）に分類する場合がある。特に、化学汚染の観点から扱う凝縮性有機物質は種類も多く、微量な分析技術が必要である。

化学汚染対策の目的は、歩留まりの向上であり、製品（ウエーハ、ガラス基板、HD など）の表面を清浄な状態に維持することである。基盤の界面では、周辺環境の空気を媒体にして、化学汚染物質が表面に吸着し、場合によっては化学反応を起こす。有機物質の場合は、基盤表面を物理吸着作用により汚染するケースが多い。吸着現象は、有機物質の分子量、蒸気圧、極性などの物性や、対象表面

との吸着エネルギーによって異なる。また、付着現象の理論モデルから、DOP はウェーハ表面に高い確率で吸着する物質として位置付けられ、低沸点分子を押し退けてまで吸着する。

SEMATECH Technology Transf (#95052821A - TR) では、吸着現象を汚染物質の表面濃度と空間濃度から付着指数を示している。汚染レベルの評価は、空気濃度よりも表面濃度で評価する方が、制御方法の検討や効果を確認する上で、より現実的である。化学汚染を評価する場合、同じ汚染物質でも捕集・分析方法によって示される濃度が異なる場合が多い。特に、全有機化合物濃度は、換算に用いた標準物質を明記する必要がある。国内では、(社)日本空気清浄協会 (JACA) が、「クリーンルームおよび関連する制御環境中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 (案)」JACA No.36・2000 で指針として示しており、ISO TC/209 WG8 (Molecular contamination classification) にも提案している。また、後述する構成材料の脱ガス量も、その方法や条件によって異なるため、同協会が、「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 (案)」JACA No. 34 - 1999 を示し、データの共有化を図っている。

4. ウェーハ、ガラス基板の表面汚染
クリーンルームにおける有機汚染評価の事例として、実験用クリーンルームとデバイス製造環境において、酸・アルカリ洗浄後、220℃で30分加熱した8インチのシリコンウェーハとガラス基板を24時間放置し、基盤表面に吸着した有機成分を分析した結果について示す。放置した基盤は、昇温脱離装置(日本分析工業：SW-8)を用いて220℃まで30分間、加熱脱離させ、TENAX・TAに捕集し、GC-MS(島津製作所：QP・5000)で分析した。また、基盤を放置した周辺のクリーンルーム環境の空気をTENAX・TAで捕集し、GC・MSで同様に分析した。¹⁾

図1にクリーンルーム環境の気中有機成分、図2に放置したシリコンウェーハに吸着した有機成分のトータルイオンクロマトを示す。空気中に検出された成分に比べ、表面で検出される成分は少ない。ガラス基板も同様の傾向を示した。シリコンウェーハ表面に吸着した有機成分を分子量順に並べると、空気中に存在する有機成分のうち、分子量200以上の成分は、高い確率で吸

着している。また、図3に示すようにシリコンウェーハとガラス基板の吸着特性は、ほぼ、同様の傾向を示している。-OH基をもつ有機成分の吸着も多く、酸化膜を形成したシリコンウェーハとガラス基板の表面構造(Si-O-Si-O-結合)が類似しているためだと考えられる。また、図4に示すデバイスの製造環境に放置したウェーハ表面では、プロセス材料を起因とする物質も検出されている。

このように、有機汚染物質を表面汚染から評価することは、無数に存在する有機物質から制御すべき物質を絞り込み、それぞれの吸着特性を把握することで、製造環境における制御レベルを決定するのに有効である。

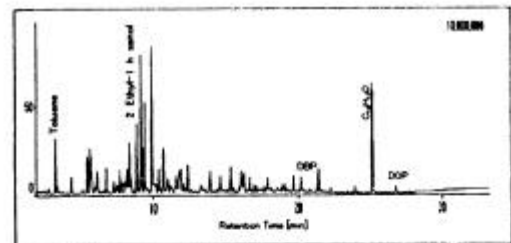


図1 クリーンルーム環境で検出された有機成分

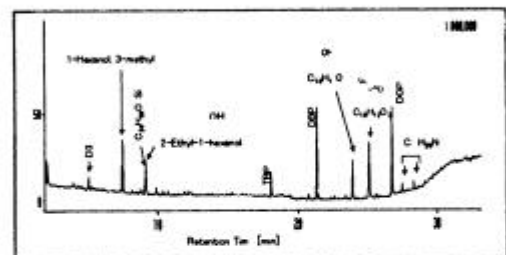


図2 クリーンルームに放置したシリコンウェーハ表面から検出された有機成分

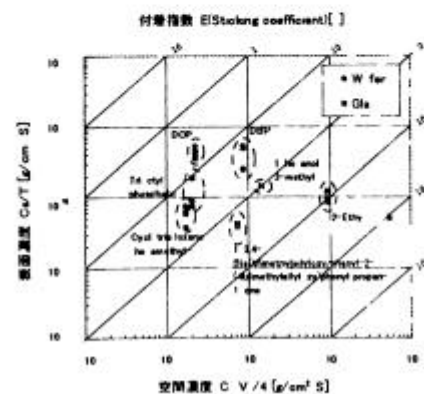


図3 シリコンウェーハ、ガラス基板表面の有機成分の付着指数

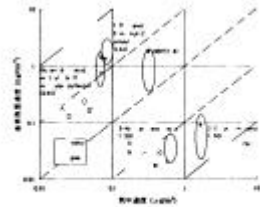


図4 デバイス製造環境で検出された有機成分

5. 構成材料の脱ガス評価

一般的なクリーンルームの構成材料を表 2 に示す。床材として塩化ビニル製のシートを敷く場合があり、ここに含まれる可塑剤が問題となることがある。また、気密性を確保するために多量のシール材が使用される。HEPA フィルタにもウレタン接着剤やバインダーなどが使用されており、有機汚染の一因といわれている。

最近では、発生するガスを予め確認し、汚染性が少ない構成材料を選定するようになっている。クリーンルーム構成材料の脱ガス評価に関しては、前述した JACA の指針に方法が示してある。デシーケータを用いたダイナミックヘッドスペース法（流通法）によって、部材単位当たりの汚染ガス発生量を求め、使用数量や空調換気条件から気中濃度を算出する。しかし、発生量が微量な場合、80 程度まで温度を上げて、加速的に発生量を評価する人が多い。また、実際のクリーンルーム環境下（23 程度）の発生量を推定する方法も提案されている。

このような方法で求めた汚染物質の気中濃度からウエーハの汚染量を予測するには、各々の物質の表面吸着現象を把握していなければならない。そこで、我々は、図 5 に示すような脱ガス評価試験装置を用いて、構成材料のガス発生量とウエーハ吸着量を求めた。試験した床材である長尺塩化ビニルシートには、可塑剤として約 25% の DOP が含まれている。図 6 に示すように温度を上げると DOP 発生量は指数関数的に上昇する。高い温度条件では、熱分解することがあるため、加熱条件は 50 程度までが適当である。この時の DOP 付着量は、 $12.8 \text{ ng/cm}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であった。

実稼動クリーンルームにおいて、床面に SUS 製チャンバーを被せて、N₂ ガスを流し、発生するガスを現場で直接採取した。この場合、チャンバーに導入するガス量を吸引するガス量より若干多くすることで、周辺空気の混入を防ぐことができる。このようにして求めた床面からの DOP 発生量は約 $0.3 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ となり、クリーンルーム環境における全 DOP 発生量の約 6% の汚染寄与率になると推定された。²⁾

表 2 クリーンルーム構成材料と主要成分

部位	材料名	主要成分
床	下地	コンクリート・モルタル
	下地保護	アスファルト
	防湿シート	有機系樹脂 (エポキシ・ウレタン)
	長尺塩化ビニルシート	塩化ビニル (樹脂系)
	床材	ポリエチレン
	シーリング材	ウレタン系樹脂
	接着剤	ウレタン系樹脂
壁	下地	コンクリート・モルタル (石膏)
	下地	石膏
	塗料	有機系樹脂
	ステンレス	ステンレス
	天井クロス	塩化ビニル (アクリルコート)
	シーリング材	ウレタン系樹脂
	ガラス	ガラス
天井	照明	蛍光灯
	塗料	有機系樹脂
	防音材	グラスウール
	天井クロス	塩化ビニル (アクリルコート)
	シーリング材	ウレタン系樹脂
	パネル	アルミ
	ガラス	ガラス

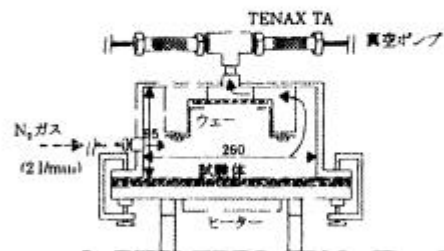


図5 構成材料の脱ガス評価試験チャンバー

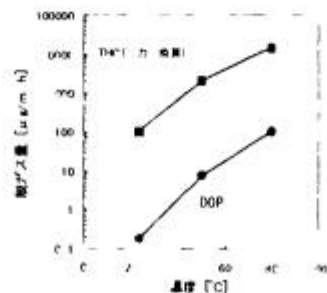


図6 長尺塩化ビニルシートの脱ガス率

6. 局所清浄化

粒子汚染に対する環境の高度化に対して、省エネの観点から清浄空間の局所化（ミニエンパイロメント）が採用されている。ウェーハをボックスに入れて搬送し、生産装置でボックスを自動開閉するSMIFシステムによる生産ラインが構築され、300mm ウェーハの全自動搬送時代に向けてのFOUP（Front Opening Unified Pod）が実機として提案されている。しかし、分子レベルの化学汚染対策としての評価は、不明な点も多い。また、製造装置のローダ部やミニエンパイロメント空間における化学汚染制御として、ケミカル除去フィルタが採用されることがある。有機汚染物質を除去するには、活性炭系のメディアにより物理吸着機構を用いる場合が多い。

図7に示すような実験室にミニエンパイロメントを構成するクリーンルーム(ローカルクリーン化システム)を建設した。ウェーハの移載は、8インチSMIFシステムを用いて、ボックス(SMIF Pod)を開閉後、装置ローダ部までを局所清浄空間(ローカルクリーン化ゾーン:LCZ)として、ケミカル除去フィルタにより化学汚染に対する制御を行っている。

図8に各ゾーンに24時間放置したウェーハ表面に吸着した全有機濃度(C₂₀換算)を示す。ケミカル除去フィルタを設置したLCZ内に放置したウェーハは、吸着量が0.5mg/cm²以下と周辺環境に比べて清浄な状態を維持している。また、SMIF Pod内に保管したウェーハ表面の汚染量がLCZより多い。これは、ボックス内面に吸着した有機成分が脱離して汚染した影響によると考えられる。このように、密閉されたボックスの洗浄も局所清浄化の技術課題である。³⁾

7. おわりに

製造環境に対する要求が高度化されるなかで、より効果的な化学汚染対策を検討するために、制御対象物質を絞り込み、汚染寄与率の高い発生源から優先的に対策を図ることが重要である。このために、特に有機成分などの化学汚染は、クリーンルームなどの周辺環境だけではなく、その環境下にある基板表面に吸着した成分を分析することが必要である。また、制御レベルを見極めるために、表面の汚染物質吸着量とデバイス不良発生の影響が明確にされることを期待する。

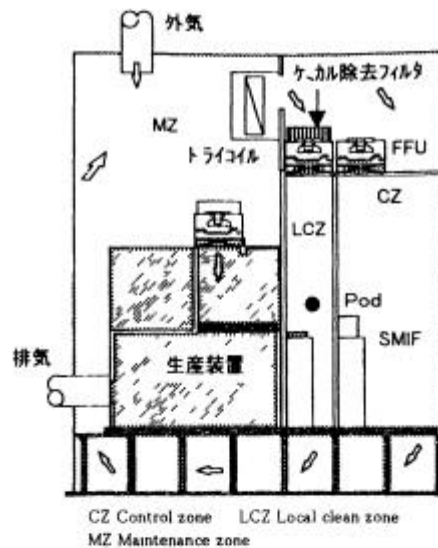


図7 ミニエンパイロメントを構成したクリーンルームシステム

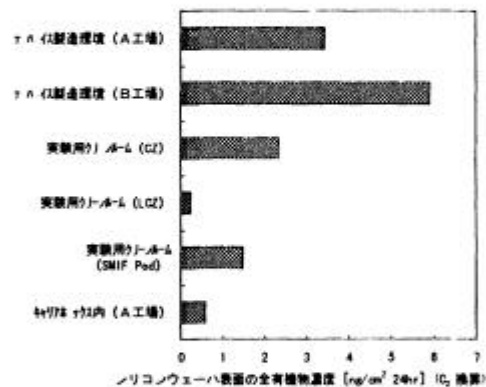


図8 ウェーハに吸着した全有機物濃度

[参考文献]

- 1) 石黒 他 クリーンルームにおける基板表面の有機汚染に関する研究 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梗概集(1999) pp 212-215
- 2) 石黒 他 クリーンルームにおける構成材からの脱ガスによる汚染性の評価 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梗概集(1998) pp 199-202
- 3) 呂 他 エンパイロメントの適用性の検討 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梗概集(2000) pp 227-229

石黒 武

所属 ㈱竹中工務店 技術研究所

所在地 千葉県印西市大塚151

電話 0476 47 1700

E mail ishiguro takeshi@takenaka.co.jp