

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 半導体をはかる

January 1991 ■ No.2

半導体製造プロセス用液体中微粒子計測装置
(PLCAシリーズ)

The PLCA Series : Liquid Born Particle
Counters for Semiconductor Industry

鈴木理一郎

Riichiro SUZUKI

(Pages37-43)

株式会社 堀場製作所

半導体製造プロセス用液体中微粒子計測装置 (PLCA シリーズ)

The PLCA Series : Liquid Born Particle Counters for Semiconductor Industry

鈴木 理一郎

Riichiro Suzuki

要 旨

最近の超 LSI 半導体製造工場で洗浄行程で用いられる超純水や薬品類は、その中に含まれる微粒子の大きさと個数の厳密な管理が不可欠となっている。液体中の微粒子を評価する技術は、従来は光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いる方法があったが、これらは煩雑で時間がかかり、また熟練を要するという欠点があった。当社では、簡便で迅速な測定が可能なオンライン型の半導体製造プロセス用液体中微粒子計測装置 (PLCA シリーズ) を開発した。本稿では、液体中微粒子計測装置の概要と測定原理を述べ、より小さい微粒子を測定するための技術要素、さらに校正方法などについて紹介する。特に高感度化の検討では、光電子増倍管のシングルフォトンパルスの信号成分の数と背景光の数のゆらぎの関係について述べる。

Abstract

Modern LSI semiconductor manufacturing plants require strict control of both the size and number of the minute particles found in the ultra-pure water and other liquid agents used in the cleaning process. The technology for evaluating the particles in a liquid medium has conventionally been based on methods using either optical or electron microscopes, but these methods have the disadvantages of being (1) complex, (2) time-consuming, and (3) requiring highly skilled operators. To overcome these problems, Horiba has developed its PLCA series of instruments for the measurement of particles in the liquid media used in semiconductor production. The PLCA series can be used directly on-line and have reduced the complex particle measurement procedure to a short, simple process. This paper gives an overview of the PLCA series and the principles of measurement used, including an introduction of the technology, compensation methodology, and other procedures necessary for the measurement of even smaller particles. In the discussion extremely precise detection methods, we also consider the relation between the single-photon pulse caused by the particle and by the liquid.

1. はじめに

超 LSI 製造工場の洗浄行程に使用される超純水は、集積度の高まりとともに、ますます厳密な水質管理が要求されている。超純水の中から取り除くべき微粒子の大きさは、IC のデザインルールの約1/10とされており、これは集積度が1M ビットの IC では $1 \times 10^{-7} \text{m}$ ($0.1 \mu\text{m}$)、4M ビットでは $8 \times 10^{-8} \text{m}$ ($0.08 \mu\text{m}$) に相当する。一方、現在の IC 製造プラントにおいては、超純水 1cm^3 中に存在する微粒子数が数個以内になるように管理されている。さらに、近い将来実用化が見込まれる 16M ビットや 64M ビットの DRAM の生産現場においては、 $5 \times 10^{-8} \text{m}$ ($0.05 \mu\text{m}$) の微粒子の管理が必要とされる。(表1)

一方、洗浄やエッチングなどに用いられる半導体用薬品においても、超純水と同様に薬品中の微粒子の低減が図られており、管理レベルは $5 \times 10^{-7} \text{m}$ ($0.5 \mu\text{m}$) から $2 \times 10^{-7} \text{m}$ ($0.2 \mu\text{m}$) へ移行しつつある。こうした背景のもとに、当社では半導体工場の現場管理に適した液体用の微粒子計測器を開発、製品化した。本稿では本装置の構成、測定原理、濃度目盛りの校正方法などを解説し、あわせて測定実施例も紹介する。

集積度	指標	比抵抗 (MΩ·cm)	微粒子 (個/cm ³)	生菌 (個/cm ³)	有機物 (TOC/ppm)	SiO ₂ (ppb)	O ₂ (ppm)
64 Kビット		15~18以上	0.2 μm以上 50~150以下	0.5~1以下	0.5~1以下	20~30以下	0.1~0.5以下
256 Kビット		17~18以上	0.1 μm以上 30~50以下	0.02~0.1以下	0.05~0.2以下	10以下	0.1以下
1メガビット		17.5~18以上	0.1 μm以上 10~20以下	0.01~0.05以下	0.03~0.1以下	5以下	0.05~0.1以下
4メガビット		17.5~18以上	0.05 μm以上 10~20以下	0.01以下	0.01~0.05以下	5以下	0.05~0.1以下
ASTM TYPE-1		17~18以上	1 μm以上 2以下	1以下	0.05以下	5以下	

出典：ウルトラクリーンテクノロジー講座 No. 900304
分析評価技術概論 (水庭哲夫)

表1 LSIの集積度と要求水質
The purity of ultra-pure water
required for the LSI

2. 液中パーティクルカウンタの概要

液中パーティクルカウンタは、液体中に存在する微粒子を検出する装置で、単位容積(一般には 1cm^3 を使う)中の微粒子の個数として出力するものである。

当社では、超純水用のパーティクルカウンタとして、光源にヘリウムネオンレーザを搭載した超純水中パーティクルカウンタ (PLCA-120) と、アルゴンイオンレーザを搭載した高感度超純水中パーティクルカウンタ (PLCA-310: 図1) を開発した。さらに、微粒子計数機能に加え、全有機物量 (TOC) および比抵抗の計3種類の水質評価機能を1台の装置に納めた超純水モニタ (UPWA-140) も開発した。このほか、薬品用のパーティクルカウンタつまり酸、アルカリ、有機溶媒など半導体製造プロセスで使われる各種の薬品中の微粒子を測定する装置として、薬液用液体パーティクルカウンタ (PLCA-520: 図2) を開発した。

これらのパーティクルカウンタは、いずれもレーザ光側方散乱法を基本原理としており、PLCA-310の微粒子の最小検出感度は、高感度モードで40分間測定の場合で $7 \times 10^{-8} \text{m}$ ($0.07 \mu\text{m}$) となっている。一方、他の3機種は全て $2 \times 10^{-7} \text{m}$ ($0.2 \mu\text{m}$) である。

超純水用パーティクルカウンタは、サンプルの量と一定圧力を十分に得ることができると連続測定が容易であり、サンプリング系を簡略化でき、サンプルの採取量のバラツキも少なくできるなど設計上の制約条件は比較的少ない。

一方、薬液用液体パーティクルカウンタの場合は、装置の耐薬品性など材料選択上の問題点、サンプル液の供給量や圧力などサンプリング上の問題点、サンプルの屈折率、吸収、蛍光など光物性や粘度、蒸気圧など物理的性質の多様性、さらにはサンプルの飛散や発火の防止などの操作上の安全性への配慮など、装置化する上でさまざまな制約条件を克服しなければならない。

これらを考慮して、PLCA-520は、加圧または吸引の2種類のサンプリング方法を選択することができ、バッチ測定から連続測定までサンプルの性状に合わせて使い分けができるようになっている。

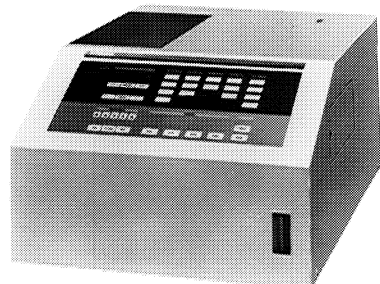


図1 超純水中パーティクルカウンタ (PLCA-310)
LIQUID PARTICLE COUNTER (PLCA-310)

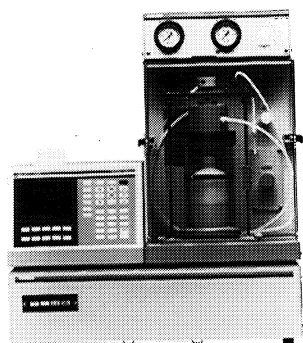


図2 薬液用液体パーティクルカウンタ (PLCA-520)
LIQUID PARTICLE COUNTER (PLCA-520)

3. 測定原理

3.1 基本原理とレーザービーム

微粒子の測定原理はいずれの装置もレーザー光側方散乱法（90°）を採用している。

微粒子に照射されたレーザー光は、微粒子の大きさが $3 \times 10^{-7} \text{m}$ （ $0.3 \mu\text{m}$ ）以上の場合には前方に強く散乱される。このため、この粒径の微粒子の検出には前方散乱法が一般的に用いられている。一方、 $2 \times 10^{-7} \text{m}$ （ $0.2 \mu\text{m}$ ）以下の場合には前方散乱と側方散乱に大きな差は生じない。また、光学系に起因する迷光は、90°方向の側方散乱法を採用した場合、容易に小さくすることができる。このため、当社のパーティクルカウンタは全てこの方向を採用した。

図3、図4に2種類の測定原理図を示す。どちらの場合もサンプル中の微粒子がレーザービームと交差するとき、その微粒子の大きさを反映したパルス状の散乱光が発生する。光電子増倍管に入射した散乱光は、その強度に応じた電圧パルスに変換される。電圧パルスは、複数の電圧コンパレータのしきい値と比較、弁別されて、各電圧レベル毎にあらかじめ設定された時間内で計数される。

ノズルはサンプルの流速を確定するために必要なものであるが、PLCA-520ではサンプルの消費量を節約する役目も果たす。PLCA-520のPURGEモードではセル内をすばやく洗浄、置換するためにノズルラインとシースラインの両方からサンプルを流すが、MEASモードではシースラインの流れを止めてサンプルの効率（測定流量とサンプリング流量の比率）を高めている。

一方、検出領域は、光電子増倍管の前に置かれたスリットの長さ、レーザービームの断面積とによって規定される。検出領域は同時計数誤差（同時に2個以上の粒子が検出領域に存在して計数を少なくする誤差）から算定される測定可能な粒子濃度の最大値を決める重要な設計因子となっている。

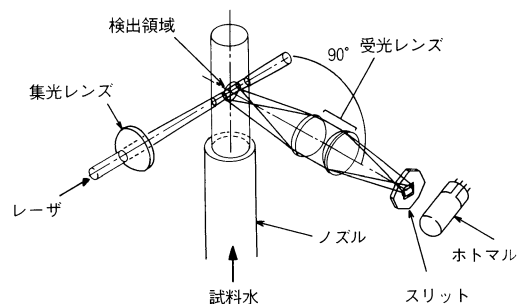


図3 PLCA-310の測定原理
Measurement principles used in the PLCA-310

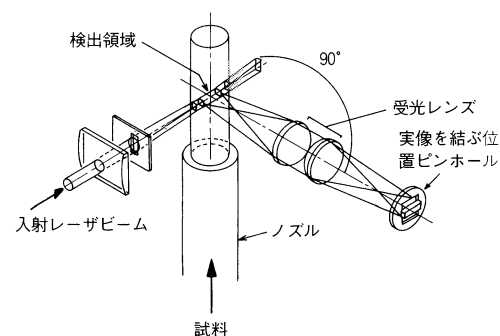


図4 PLCA-520の測定原理
Measurement principles used in the PLCA-520

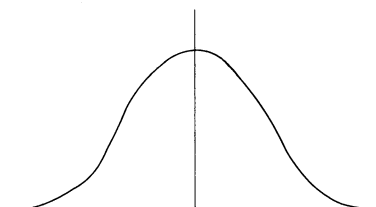


図5 PLCA-310の検出部におけるレーザービームの強度分布
Intensity distribution of laser beam over the detecting area on the PLCA-310

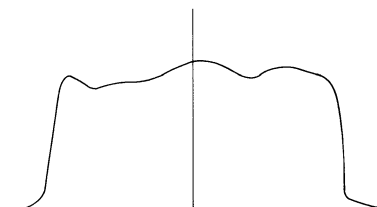


図6 PLCA-520の検出部におけるレーザービームの強度分布
Intensity distribution of laser beam over the detecting area on the PLCA-520

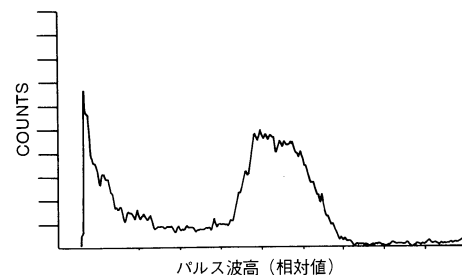


図7 PLCA-520に標準粒子（ $1 \mu\text{m}$ ）を注入したときの波高分布
Pulse-height distribution for standard particles ($1 \mu\text{m}$) injected into the PLCA-520

図3の検出領域におけるレーザービームの断面の強度は、図5に示すようにガウス分布をしており、スリットの周辺部では中心部より9%ほど広がっているが、領域内ではほぼ一様な強度分布となっている。一方、図4の検出領域でのレーザービームの断面の強度は、入射側のスリットの効果により、図6に示すような台形状をしている。このようにビームの断面強度がフラットであるために、粒子径のそろった微粒子を流したときに生じるパルスは、図7に示すように高さがそろっており、粒径測定誤差の少ない計測ができることになる。一方、ビームの周辺部の厚みが中心部に比べて約11%拡大しており、最大散乱光強度が変化する原因ともなるが、この問題は増幅器の時定数を調整することにより解消している。

0.616	0.666	0.696	0.574	0.439	0.407
0.754	0.950	1.292	1.213	0.820	0.936
0.936	1.324	1.579	1.449	1.110	1.129
1.126	1.275	1.853	1.646	1.300	1.279
1.126	1.720	1.848	1.642	1.305	1.316
1.125	1.704	1.796	1.604	1.275	1.262
1.078	1.608	1.745	1.544	1.195	1.202
1.072	1.585	1.678	1.515	1.133	1.191
1.018	1.522	1.592	1.412	1.084	1.094
0.972	1.421	1.547	1.357	1.036	1.066
0.904	1.358	1.443	1.275	0.993	1.044

1 mm

1 mm

図8 サイドオン型光電子増倍管の光電面の陰極感度分布測定例（アルゴンレーザー照射により当社測定）
Cathod sensitivity distribution over the photoelectric cathod of the head-on type PMT (irradiated by the Ar laser : measured by Horiba)

3.2 光電変換

散乱光は、散乱光集光レンズにより、光ビームの反転像が写される位置に置かれたスリットを通過し、光電子増倍管で電流に変換される。光電子増倍管の光電面はスリットにできるかぎり近接させ、スリットを通過した散乱光の拡散ロスを少なくする。光電面の材質としては、光波長が $6.33 \times 10^{-7} \text{m}$ (633nm) のヘリウムネオンレーザーの場合にはマルチアルカリを、 $4.88 \times 10^{-7} \text{m}$ (488nm) のアルゴンイオンレーザーの場合にはバイアルカリを使用する。光電子増倍管は、陰極感度の高いものを選択することはもちろん、光電面の感度の面内分布（図8）の中で、もっとも感度の高い部分に散乱光が当たるように調整しなければならない。

3.3 パルス変換

光電子増倍管の出力信号を1 MHz以上の高速アンプで増幅し、オシロスコープで観測すると、時間的に粗密のある波高のそろったパルス列（シングルフォトンパルス列）となっていることがわかる。このシングルフォトンパルス列の粗密信号が散乱光の強弱に対応する。したがって、この粗密信号を適当な時定数をもった増幅器によってパルス信号の高さに変換し、そのパルスの高さと数をカウントすることによって、サンプル中の微粒子の大きさと個数を測定できることになる。

4. 高感度化

4.1 背景散乱光のゆらぎとS/N比

測定系の雑音は、光学系の迷光や光電子増倍管の暗電流など装置に起因するもののほかに、サンプルの屈折率の局所的なゆらぎなど流体計測上の本質的な問題もある。この背景散乱光のゆらぎは、より小さい微粒子の計測、すなわち高感度な計測を行うときに顕著な問題となる。

いま、ある観測時間を設定し、この時間内に光電子増倍管から出力される背景散乱光のシングルフォトンパルスの数をN個とすると、先にも述べたようにNの実測値はゆらぎをともなっている。ところで、Nはポワソン分布をしていると仮定できることから、Nが十分に大きい場合、ゆらぎの指標となる標準偏差 σ_N は、 $\sigma_N = N^{1/2}$ と表せる。一方、この背景散乱光のゆらぎがある中で、微粒子からの散乱光をこのゆらぎと区別して検知するためには、少なくとも微粒子からの散乱光のシングルフォトンパルスの数Sは $6\sigma_N$ 個以上が必要となる。ここで信号対雑音比（S/N比）は、 $S/N = S / 3\sigma_N$ のように定義している。このS/N比を大きくすることが、より小さい粒子を検出できる液中パーティクルカウンタを実現することになる。

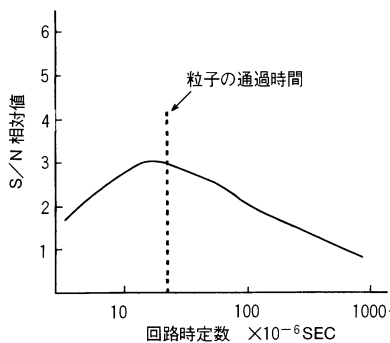


図9 回路系の時定数によるS/Nの変化
S/N Value obtained by varying the circuit time constant

4.2 最適時定数

高いS/N比を得るためには、光パルスを電気パルスの高さに変換する回路上で最適な時定数を選択しなければならない。

図9に示すように、S/N比が最大になるのは、時定数を微粒子がレーザービームを通過する時間に合わせたときである。

4.3 その他の要素

S/N比の向上に必要な要素を次に列記する。

- ①観測時間を散乱発生時間に合わせる.
- ②入射光量 I を大きくする.
- ③光電変換効率 Q を上げる.
- ④散乱光受光立体角度 Ω を広げる.
- ⑤波長 λ を短くする.
- ⑥ビーム径 ϕ を細くする.
- ⑦検出領域を狭くする.
- ⑧粒子の速度 v を下げる.

①～⑤は装置の性能の限界を決める基本的な設計条件で、部品の選択と合わせて最適な構造を決定する。⑥は短焦点の集光レンズ系を用いることで達成できるが、焦点深度への配慮が重要となる。⑦と⑧はサンプリング系の問題で測定時間とのバランスが問題となる。

5. 装置の校正方法

液中パーティクルカウンタの校正は、標準粒子としてポリスチレンラテックスを用いる。校正に用いる標準粒子は、図10に示すように、あらかじめ走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、フィルタ上にろ過された粒子を数えて粒子の濃度を検定しておく。

まず、液中パーティクルカウンタに超純水を定期的に流し、ブランク状態でのカウント数を測定する(ゼロ点の確認)。次に装置の上流側にある注入口から、シリンジポンプを用いて適度に希釈した標準粒子を注入し、超純水に混合させ微粒子数をカウントする。この結果、標準粒子の濃度は、超純水の流量と標準粒子の注入流量との比率から知ることができる。

図3と図4の光学系とでは、標準粒子を注入したときの散乱光信号の波高分布が異なるため、標準粒子の調整方法には若干の違いがある。どちらの場合でも粒子径と粒子濃度を測定できるように、パーティクルカウンタのしきい値を調整している。図3の光学系では、測定流量があらかじめ設定されている。一方、図4の光学系では、 $1\mu\text{m}$ の標準粒子を用いて、しきい値を波高分布のピーク的位置に合わせたときのカウントから測定流量をそれぞれに検定する。

PLCA-310には高感度モードと標準感度モードがあり、各モードに3チャンネルのしきい値を設けている。感度の切り替えは、ノズルを通過するサンプルの流速を変化させて行うために、 1cm^3 を測定するには標準で10分間、高感度で40分間必要となる。微粒子径のしきい値は、高感度モードでは $0.07, 0.1, 0.2\mu\text{m}$ の3段階で、標準モードでは $0.1, 0.2, 0.5\mu\text{m}$ の3段階に対応させて設定する。データの出力は10分毎に行うが、データのばらつきを抑えるために、直前10回のデータから平均値も同時に読みとることができる。ノイズレベルの確認は、ブランク水を5分間流す間にカウントされないことにしている。PLCA-520には6チャンネルのしきい値の設定ポイントがあるが、製品は $0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10\mu\text{m}$ の粒子径に対応させて、測定流量の検定値とともに検量線を添付して出荷している。本機種ではユーザ自身が任意にしきい値を設定できるため、サンプルの屈折率の影響を補正するなど、用途に応じて設定値を変えることができる。表2にサンプルの屈折率によるしきい値の補正値の例を示す。また、測定時間も任意に設定できるが、このとき単位体積 (1cm^3) あたりの粒子数に換算するためのファクタを入力する機能もそなえている。

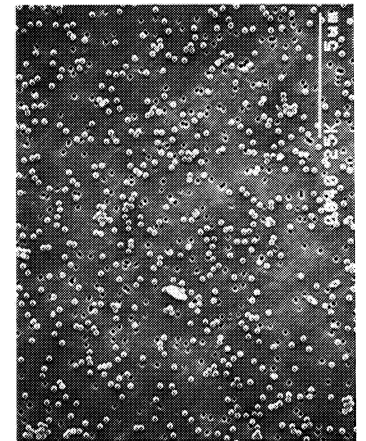


図10 粒子数検定のためのSEM像の例 ($0.212\mu\text{m}$ ポリスチレンラテックス)
The example of SEM image for determining the number of particles. ($0.212\mu\text{m}$ polystyren latex)

薬品名 (屈折率)	粒径別散乱光強度比		
	粒径 (μm)		
	0.2	0.5	1.0
H ₂ O (1.33)	1.00	1.00	1.00
H ₂ O ₂ 30% (1.35)④	0.84	0.82	0.76
EtOH (1.36)⑤	0.76	0.74	0.66
NH ₄ OH 29% (1.35)⑥	0.84	0.82	0.76
IPA (1.38)⑦	0.61	0.58	0.48
HNO ₃ 79% (1.40)⑧	0.55	0.55	0.39
HCl 36% (1.42)⑨	0.41	0.40	0.27
H ₂ SO ₄ 100% (1.43)⑩	0.35	0.33	0.22
粒子は、PSL(ポリスチレンラテックス) 屈折率=1.59とし水中の場合の散乱を1として、薬品中の散乱の比を求めた。値はすべてMie散乱の計算値 波長:632.8nm			

出典: ④ Hand book of Chemistry & Physics(CRD PRESS, INC 8th Edition)
⑤ 化学便覧(日本化学会編改訂3版)
⑥ 理化学辞典(岩波書店 第3版増補版)
⑦ 半導体プロセス材料実務便覧((株)サイエンスフォーラム1983) 但し文献値はD線の値

表2 サンプルの屈折率によるしきい値の補正
Compensation of the threshold value for the refractive index of the sample

6. 直接顕微鏡法との比較

図11には、SEMを用いた直接顕微鏡法による測定値とPLCA-310による測定値の比較を示す。また図12には、PLCA-520との比較を示す。いずれの機種も直接顕微鏡法と良い相関があることがわかる。

PLCA-310は、製品発表以来広い分野で使われている。応用例を掲載した関連記事を参考文献として文末にまとめた。とくに最近の応用例として、振動に強い外圧型のUFモジュールの開発や評価に使われている。

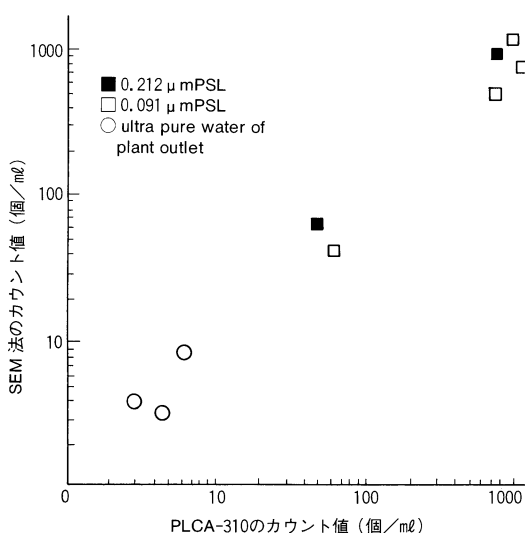


図11 PLCA-310とSEM法による測定結果の比較
The relationship between the PLCA-310 and the SEM method

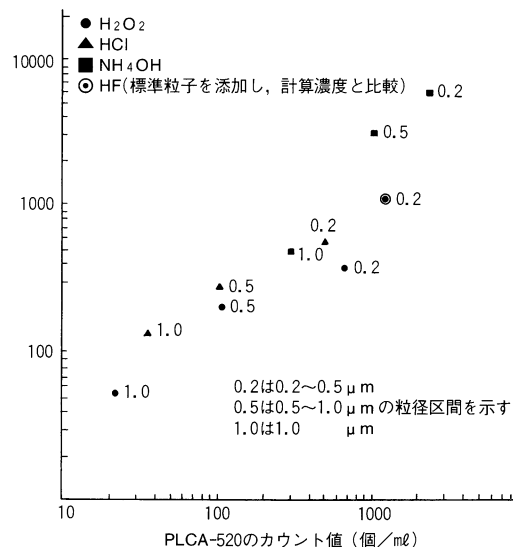


図12 PLCA-520とSEM法による測定結果の比較
The relationship between the PLCA-520 and the SEM method

7. まとめ

液中パーティクルカウンタの測定原理、測定器の開発・設計上の要素、さらに計器の校正方法などについて紹介した。ICの高集積化・微細化に対応するために、超純水製造技術や薬品の精製技術は今後ますます発展が続くであろう。これらの技術を支える超純水用パーティクルカウンタは、より小さい粒子をより早く、そしてより高い信頼性のものでなければならない。本稿で紹介した技術をいっそう磨き、皆様のお役に立ちたいと願っている。

参考文献

- 1) 秋山重之, 鈴木理一郎, "レーザ散乱光を利用した超純水中パーティクルカウンタ", 計装, Vol.29 No. 9 (1986)
- 2) 熊谷稔生, 重見弘毅, 秋山重之, 鈴木理一郎, "超純水用高感度微粒子カウンタ", 月間 Semiconductor World 1988. 7
- 3) 神山義康, "超純水製造用膜モジュール逆浸透膜および限外濾過膜モジュールの最近の進歩", 配管と装置, 1989. 1
- 4) 秋山重之, 福嶋良助, 藤原昌三, "プロセス用分析計: 超純水水質管理用オンラインモニター", オートメーション, Vol.34 No. 3

- 5) Robert Gerard, Noriaki Yoshioka, "EVALUATION OF THE STATE-OF-THE-ART PARTICLE COUNTING METHODS FOR ULTRAPURE WATER" SEMICONDUCTOR PURE WATER CONFERENCE, 1988
- 6) Mike Yang, Pd.D. and Don Tolliver, "ULTRAPURE WATER PARTICLE MONITORING FOR ADVANCED SEMICONDUCTOR MANUFACTURING" , SEMICONDUCTOR PURE WATER CONFERENCE, 1988
- 7) 福嶋良助, 久保良弘, "超純水, 薬品の汚れをはかる", 洗浄設計, 1989 Spring
- 8) Reed W. Rosenberg, Mitsuiishi Itano, Ichiro Kawanabe, Frederick W. Kern, Jr., Masayuki Miyashita and Tadahiro Ohmi, "PARTICLES IN ULSI GRADE CHEMICALS AND THEIR ADHESION TO SILICON SURFACES" , 12TH INTERNATIONAL CONTAMINATION CONTROL CONFERENCE
- 9) R. W. Rosenberg, I. Kawanabe, M. Itano, F. W. Kern, K. Sato, T. Ohmi, R. Fukushima, S. Akiyama, "Fine Particle evaluation for ULSI wet processing" , Micro-contamination conference, Oct, 31-Nov. 2 1990



鈴木 理一郎

開発本部開発2部 主任
1953年1月7日生
大阪大学基礎工学部
物性物理工学科

