

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 量から質へ 環境分析

March 1995 ■ No.10

近赤外線吸収法を用いた半導体洗浄
プロセス用薬液濃度モニタ
CS-200シリーズ

CS-200 Series Concentration Monitor Utilizing
NIR Absorption Method for Measuring SC-1
In Semiconductor Cleaning

井上 克・横山一成

Masaru IUNOUE, Issei YOKOYAMA

(Pages 99-105)

株式会社 堀場製作所

近赤外線吸収法を用いた半導体洗浄プロセス用薬液濃度モニタ CS-200シリーズ CS-200 Series Concentration Monitor Utilizing NIR Absorption Method for Measuring SC-1 in Semiconductor Cleaning

井上 克・横山 一成
Masaru INOUE, Issei YOKOYAMA

【要旨】

水の吸収が少ない近赤外光を用いて、半導体プロセスにおけるウエハ洗浄用の、薬液濃度モニタを開発製品化した。このモニタの特長は、対象とするアンモニア過酸化水素水溶液(SC-1)を、高温のまま高精度で連続測定し、元の洗浄槽に還流できる点にある。

そのため、空気参照分光方式と温度補償形多変量解析法を併用して、数値計算のみで温度依存性のない濃度測定が可能になった。ここでは、新しい概念を得るに至った技術的背景を含めて、本装置を説明する。

Abstract

HORIBA has developed and put on the market the CS-200 series concentration monitor for use in the wafer cleaning process of semiconductor production lines. The CS-200 series uses NIR light that features little absorption in H₂O. Another feature of the CS-200 is that it can measure SC-1(NH₄OH-H₂O₂-H₂O) continuously in high-temperature states at high precision, and recycle the sample chemicals to the source bath.

The new technologies of air-referred spectrometry and temperature-compensated type multivariate analysis are applied in the CS-200, thus allowing temperature-independent concentration results to be obtained only in numerical calculations from spectra. This paper describes the CS-200 and the technical background by which we arrived at the new concepts applied in the CS-200.

1. はじめに

現在の社会はエレクトロニクスに支えられており、エレクトロニクスはシリコンを基板材料とする半導体デバイスに依存している。この半導体製造ラインで、今静かな流れが引き起こされている。それは、半導体の歩留まりを左右する洗浄などのウェットプロセスで、使い捨て的に廃棄されていた薬液の多重使用・長寿命化の動きである⁹⁾。

時間とともに低下する洗浄液濃度を、一定の許容範囲内に管理できれば、洗浄力を落とすことなく長期使用が可能となる。その上、廃棄薬液による環境汚染の

恐れも薄らぎ、短期・長期に見た地球規模での経済効果を見逃すことができない。

水系試料の分析に好適な近赤外 (Near Infrared: NIR) 分光技術¹⁾と、小型コンピュータの普及に連動したケモメトリックス²⁾ (chemometrics) の多変量解析法を用いた、薬液濃度モニタCS-200シリーズは、このような思考のもとに開発され、製品化された(図1)。

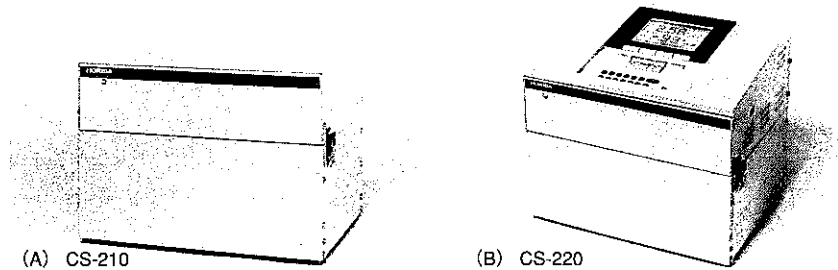


図1 半導体洗浄プロセス用薬液濃度モニタCS-200シリーズ
Chemical Concentration Monitor CS-200 Series for the semiconductor wafer cleaning process

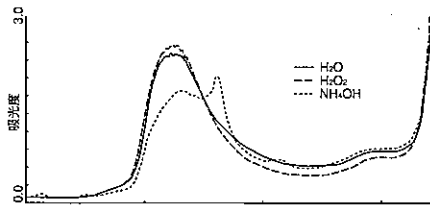


図2 NRI中心部におけるH₂O, H₂O₂及びNH₄OH吸光度スペクトル(室温)
H₂O, H₂O₂ and NH₄OH absorption spectrum in NRI method (room temperature)

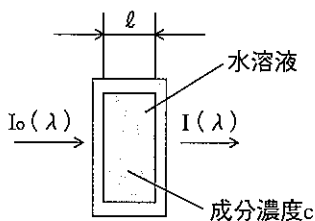
2. 分光分析と多変量解析

ここでは、これまでに実用化されてきた基本技術である、分光分析法³⁾と多変量解析法⁴⁾を簡単に説明する。

2.1 吸収分光分析

汎用の分光器を用いて、例えば図2に示すNIR吸収スペクトルを得たとする。横軸は単位がnm(ナノメートル)の波長で、縦軸はAbs (Absorbance) またはOD (Optical density) と表記される吸光度である。

光路中に置かれた試料による光吸収の度合は、図3に示すランベルト・ベアの法則に基づき波長λの関数として表される吸光度スペクトルA(λ)で示される。これは、光強度の比I(λ)/I₀(λ)である透過スペクトルT(λ)から求まり、試料層の光路中での距離ℓ、試料濃度cに比例する。



$$A(\lambda) = \text{Log}(I_0(\lambda)/I(\lambda)) = \alpha(\lambda) \cdot \ell \cdot c$$

$$A(\lambda) = -\text{Log}[T(\lambda)] = \alpha(\lambda) \cdot \ell \cdot c \quad \dots\dots (1)$$

ここで比例係数α(λ)は、分子吸光係数と呼ばれる物質固有の特性量であって、吸光度スペクトルの波長特性そのものである。この吸光度A(λ)と濃度cとの比例関係を利用して、定量分析が行われる。

分析は図4のように、既知濃度の標準試料を数点測定し、これらの点を直線または単調曲線で結ぶいわゆる検量線を作成する。もちろん、測定する波長は他の物質の干渉が少なく、目的とする物質の吸収が明確なところを選ばれる。したがって該当波長での吸光度A_mを測定すれば、この検量線との交点から濃度C_mを求めることができる。

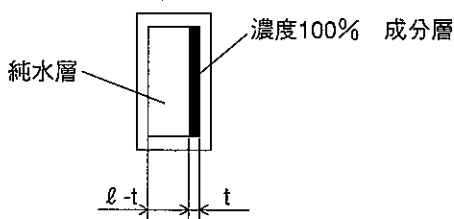


図3(B) 成分層の厚さの効果
Efficacy of the component layer thickness

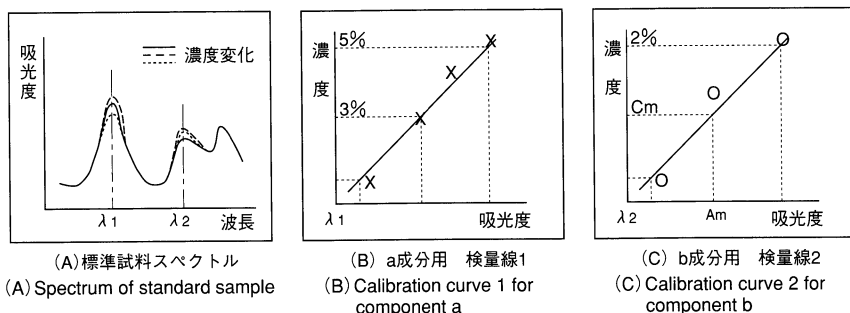


図4 2成分溶液の定量（検量線法）
Fixed amount of 2-component chemicals (calibration curve method)

2.2 NIR分光分析

波長800～2500nm間のNIR領域は、可視域の長波長側への延長部分～1200nmと赤外域の短波長側への延長部分1800nm～とに区別できる。前者は水の吸収も弱く、可視域とほぼ同様の液体セルで水溶液試料が測定できる。ただし、化合物固有の吸収帯が複雑に重なり、単純な検量線法では分析が困難である。

吸収スペクトルの形状から、試料物質を同定する定性分析もこのままでは困難で、多変量解析法の一つである部分最小2乗法 (Partial Least Square:PLS) を用いて、対応する普通赤外スペクトルに変換する試み⁵⁾ もなされている。

一方、定量分析においては、例えば水溶液中の成分濃度を求めれば良いわけで、吸光度スペクトルの変化する複数のデータ点を用いて、いわゆる多変量解析を行えば、スペクトル形状にかかわらず、その変化の要因を統計的に推定できて、これから目的濃度を予測できる。

その他に、NIR分光では、変形された吸収測定とでも言うべき粉体反射法³⁾ が、穀類などの定性、定量分析に用いられている。

2.3 多変量解析法

図2の吸光度スペクトルは、測定波長点の数に等しい個数の変数(変量)からなる多変量である。対象成分の濃度を1つの特性とすると、この特性により多変量データがいかに変化するか解ければ、新たに測定された多変量から、その原因となった特性すなわち濃度を求める (Prediction:予測) ことができる。

この解明過程が多変量解析であって、多変量データの持つ分散・共分散関係または相関関係を、互いに独立な小数個の総合特性値に要約することである。この方法の1つが、本装置で採用した主成分分析 (Principal Component Analysis:PCA) であり、従来から多用されている重回帰分析 (Multiple Regression Analysis:MRL)⁶⁾ や、比較的最近提唱された部分最小2乗法⁷⁾ などがある。

2.4 主成分分析

主成分分析とは、多変量データの中から変量の大きい因子を抽出し、より単純なモデルによってデータを表現しようとするものである。ここで最大の因子が第1主成分となり、元の多変量データから第1主成分の占める部分を除いたデータを用いて、さらに第2、第3の主成分を求めるなら、互いに無相関の少数個の特性項目に対応させることができる。

いま、 m 個の校正条件下で各 n 点の変量を得たとすれば、このデータを m 行 n 列の要素 a_{ij} からなる行列 A (応答行列) で表すことができる。

1次結合式；

$$Z_i = p_1 a_{i1} + p_2 a_{i2} + \dots + p_n a_{in} \quad \dots\dots (2)$$

において、式 Z_i の分散 $V[Z_i]$ が最大になる様な重み係数 p_i の組、すなわちベクトル \mathbf{p} ($p_i: i=1, \dots, n$)を決定すれば、 \mathbf{p} は行列 \mathbf{A} の変量を最もよく説明できる因子となる。ただし、ここでは $\sum_j p_j^2 = 1$ となる様にする。

$$V[Z_i] = \sum_{i=1}^m (Z_i - \bar{Z}_i)^2 / (m-1) \quad \dots\dots (3)$$

を最大にするには、Lagrangeの未定乗数法を用いて、

$$(\mathbf{V} - \lambda \mathbf{I}) \mathbf{p} = 0 \quad \dots\dots (4)$$

が乗数 λ の満たすべき条件である。ベクトル \mathbf{p} は共分散行列 \mathbf{V} の固有ベクトルで、単位行列 \mathbf{I} に係る λ は固有値であるから、式(4)は \mathbf{V} についての固有値問題を用いて解くことができる。

この固有ベクトルが主成分であり、他の固有ベクトルと直交しているから、主成分同士も直交すなわち無相関である。順次得られた h 個の固有ベクトルの集合である、 $h \times n$ 行列 \mathbf{P} (負荷行列)を用いて行列 \mathbf{A} を直交変換すると、

$$\mathbf{A}\mathbf{P}' = \mathbf{T} \quad \dots\dots (5)$$

の様に、 $m \times h$ 行列 \mathbf{T} (スコア行列)が得られる。 l 個の特性値からなる $m \times l$ 行列 \mathbf{C} (濃度行列)を、スペクトル応答行列 \mathbf{A} に対する校正条件(濃度)行列とすると、

$$\mathbf{C} = \mathbf{T}\mathbf{G} \quad \dots\dots (6)$$

なる $h \times l$ 行列 \mathbf{G} を定めることができる。

今、未知濃度試料のスペクトル・ベクトル \mathbf{a} が測定されると、この試料の濃度ベクトル \mathbf{c} は次式で計算(予測)される。

$$\mathbf{c} = \mathbf{a}\mathbf{P}'\mathbf{G} \quad \dots\dots (7)$$

3. CS-200シリーズが採用した新技術

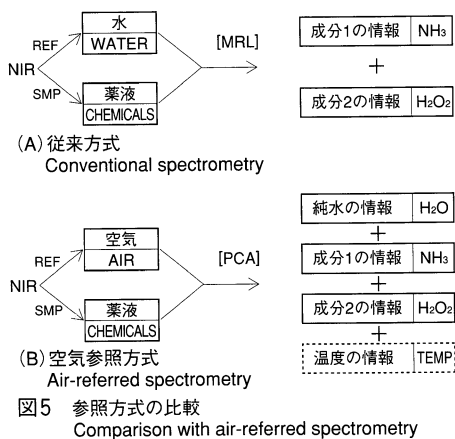
薬液濃度モニタCS-200シリーズは、空気参照方式と、温度補償形多変量解析の新しい技術を用いている。

3.1 空気参照方式

水溶液中の化学成分の定量分析では、純水自体の吸収スペクトルを打消す必要上、分光測定における参照光束は、試料溶液と同じ試料セル中に交換導入した純水を用いていた(図5(A))。

しかしSC-1薬液のように、溶存成分濃度の比較的高い試料に対しては、参照光測定時における純水層と、溶存成分によって押退けられた水溶液中の純水層の光路長が同じと見なせない(図3(B))。さらに、液温によってスペクトル特性が大きく変化する水および水溶液であるから、参照時の純水温度と試料時の溶液温度

注) 行列の右肩の小添字 t は転置(行と列の要素を交換)行列を表わす



を同一にしなければならない。

これに対して空気参照方式には次のような利点がある。

- ①水の濃度も独立に求められる。
 - ②試料セルに導く純水が不要で、試料切替え機構が不要となる。
 - ③2種の液体を用いないから、その温度差に配慮する必要がない。
 - ④SC-1洗浄液の発泡が生じた場合、異常測定となり得るが、この際水濃度も異常に低下するから測定値の取捨に有効な情報を得ることができる。
 - ⑤温度に敏感な純水のスペクトル成分を取込むことにより、逆に温度情報を利用することができる。
- ①④⑤が可能な解析法は次に述べるが、空気参照方式(図5(B))は純水参照方式に比べて、測定信頼性の高い技術だと言える。

3.2 温度補償形多変量解析

前記した水系試料の温度依存性は、成分濃度の誤差として直ちに反映するから、従来は校正時の液温となる様、試料溶液の温度制御が必要であった。また、この温度制御の精度が不十分であると、測定誤差の増大をもたらした。そのため、液温を一定に保つ恒温バスなど、大形化の原因となる前処理装置を必要としていた。

空気を参照して、水溶液のNIRスペクトルを測定し、これを多変量解析法の主成分分析を行うと、当然第1主成分として、純水濃度が特性項目に該当する。SC-1洗浄液中のアンモニア水、過酸化水素の濃度が2個の特性項目となる。

当初著者らは溶液試料の高温度範囲に対応させるため、指定温度 t_i ℃毎の校正スペクトルを用いて行列 P_i 、 G_i を複数組用意し、別の温度センサで実測した液温に近い行列 P_i 、 G_i を選択して、濃度ベクトル c を求める予定であった。

しかし、溶液温度も成分濃度と同様1個の重要な特性項目であることに気付き、水の温度依存性を積極的に利用することにした(図6)。この結果、成分濃度と溶液濃度が確実に分離され、濃度からは温度依存性が除かれた。

すなわち、次のような手法を取った。

- ①溶液温度を第4の特性項目とする。
 - ②成分濃度の単位は重量%とし、液温単位は℃を採用する。
 - ③校正条件に、アンモニア水、過酸化水素の濃度の組合わせと共に、液温変化を加える。
 - ④校正スペクトル数 m を増大させぬため、校正条件の最適化をはかる。
 - ⑤温度を特性項目とした時の、スペクトル波長域の最適化をはかる。
- ④⑤は、主成分の数 h を決定するのと同様に、得られた予測値の誤差の2乗和が最小となるよう、繰返し演算で適真値に近付ける方法がより良いと判断している。

4. 構造と構成

薬液濃度モニタCS-200シリーズは、1つの筐体の中に、光学系、フロー系、信号処理系の3部分がコンパクトに納められている。

4.1 光学系

図7に濃度モニタの中核となる小形NIR分光器の光学系を示す。分光器は、400本/mmの平面回折格子を用いた、焦点距離150mmの非対称ツェルニ・ターナ型⁸⁾で

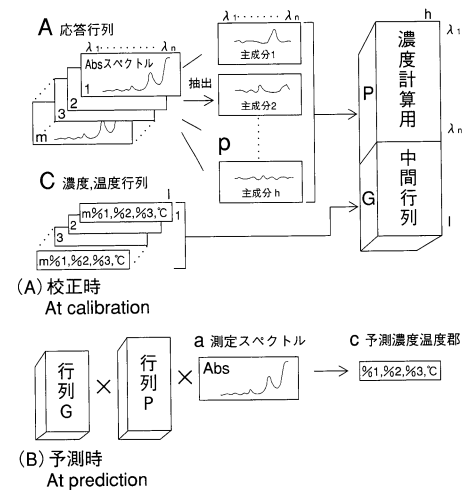


図6 温度補償形多変量解析
Temperature-compensated type multivariate analysis (PCA)

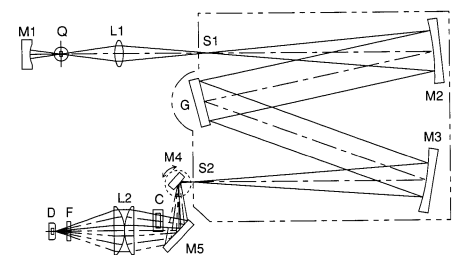


図7 CS-200の光学系
Optical layout of CS-200

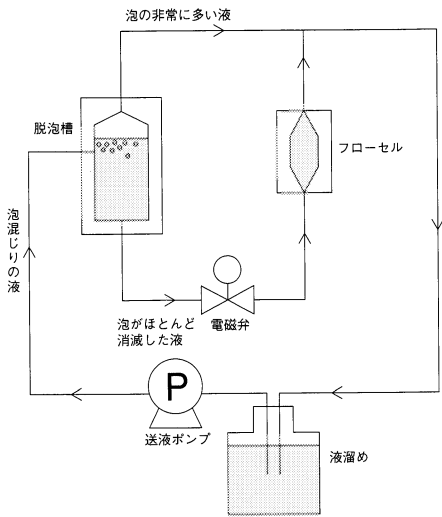


図8 試料液のフロー
Flow of sample solution

あって、使用波長域の中央部でのcoma収差が最小に設計されている。分光器の前にはハロゲン・タンガステン光源が、後には光路切替鏡をかいして石英フローセル、最後に電子冷却型PbS検知器が配置されている。

この分光器の波長走査機構は、単純な偏芯カムをパルスモータで直接駆動する方式で、合計36波長のサンプリングを行っている。電子冷却を用いた理由は、検知器の感度を上げるとともに、温度を一定に保持して安定化するためである。

4.2 フロー系

図8にCS-200の試料液のフロー系を示す。フローセルの前に脱泡槽と電磁弁があり、泡の多い溶液をバイパスすると共に、分光測定に際してセルへのフローを一時停止させている。この結果、SC-1洗浄液中の過酸化水素で常時発生している気泡が、極力液体セル中に入らない様になっている。

4.3 信号処理系

本モニタには、A-D,D-A変換器とCPUと、このCPUを制御するプログラムを記憶したROM、演算結果を一時的に保持するRAMなどからなる、信号処理ボードが備わっている。

信号処理系では、測光値を吸光度に変換し、スペクトルベクトル a を取込み、予め記憶してある校正時の行列 P, G と行列演算を行い、濃度(温度)ベクトル c を求め(式(7))、シリアル通信ポートから送り出す。

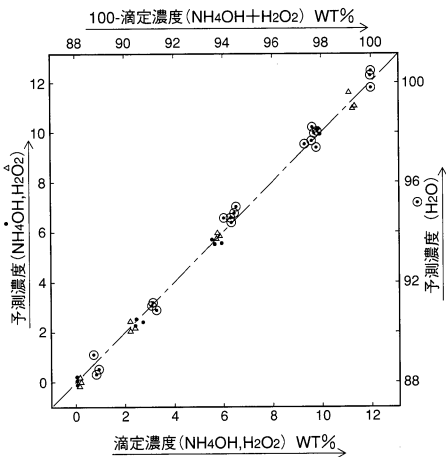


図9 滴定濃度と予測濃度の相関
Correlation between titration concentration and forecast concentration

5. 測定データと特長

図9は、濃度分析法の2つの手法(滴定、本モニタ)間の相関図であり、これから両者が極めて良い一致を示すことが分かる。

図10は、洗浄槽に見立てた液溜めの薬液をモニタした例であり、過酸化水素の濃度低下が初期に生ずるのに対し、アンモニア水はほとんど変化しないことが分かる。

図11は、3濃度の他に予測温度、フローセルに接触させたサーミスタ温度計の出力を重ね記録したもので、変化に良く追従している点が明瞭である。

まとめると、CS-200シリーズは次のような特長がある。

- ①薬液濃度の長時間連続モニタに最適。
- ②空気参照方式により、純水、アンモニア水、過酸化水素の3成分濃度が同時測定できた。
- ③温度補償形多変量解析により、液温の影響を受けない濃度測定が可能にな

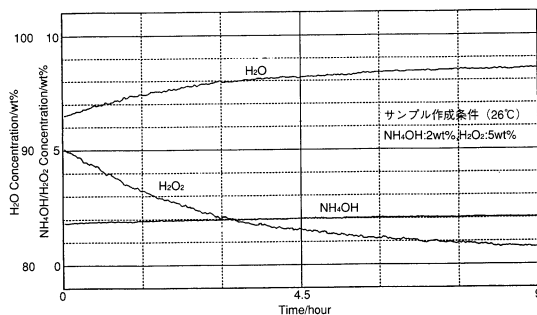


図10 2成分水溶液(SC-1)のモニタ例(室温)
Example of monitoring 2-component solution (SC-1) (room temperature)

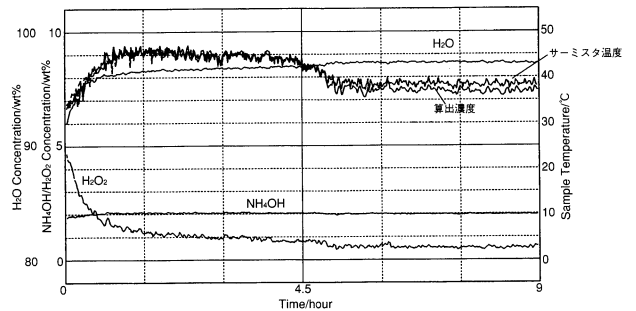


図11 3濃度および液温のモニタ例(35~50°C)
Example of monitoring 3 temperature and solution Temperature (35 to 50°C)

り、副次効果として液体温度自体も測定された。

④濃度の再現精度は、0.3wt%（純水は0.5wt%）以内であるが、校正条件等の最適化により、さらに良くなる可能性がある。

6. 今後の展望

以上、新製品薬液濃度モニタCS-200シリーズについて紹介したが、このNIRと多変量解析の組み合わせは、各種の検出手段として極めて有望である。例えば、図12に示すように様々な分野での応用展開が期待されている。

当社が開発した技術は、複雑な分析装置を目標に置くものではなく、用途を単純化したインテリジェントセンサに好適で、まさに現今の時流にも合致していると言えよう。

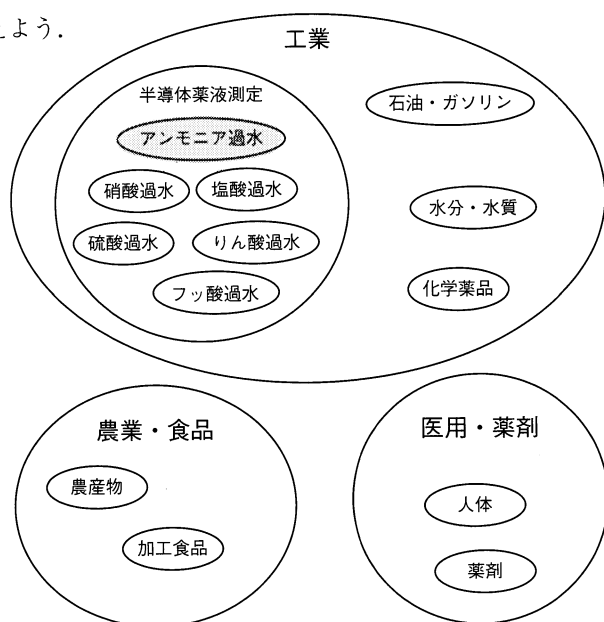


図12 NIR分光+多変量解析法の応用分野
Application Fields of NIR Spectrometry Combined
with Multivariate Analysis

参考文献

- 1) 尾崎幸洋, 第9回非破壊検査シンポジウム講演要旨集, p50 (1993).
- 2) 相島鐵郎 “ケモトリックス”, 丸善 (1992).
- 3) 南 茂夫, 合志陽一編 “分光技術ハンドブック”, 朝倉書店 (1990).
- 4) 奥野忠一 他 “多変量解析法”, 日科技連, (1981).
- 5) R.Lew, S.T.Balke, Appl.Spectrosc.,47,1747-1750 (1993).
- 6) 久米 均, 飯塚悦功 “回帰分析”, p.82, 岩波書店 (1987).
- 7) P.Geladi, B.R.Kowalski, Anal.Chimi.Acta. 185,1-17 (1986).
- 8) J.Reader, J.Opt.Soc.Am.,59,1189-1196 (1969).
- 9) 服部 毅, M&E, 10,126-137 (1994).



井上 克

Masaru INOUE, Dr. Eng.

理化学開発部部长付
1993年入社
応用光学製品の開発に従事,
工学博士 (1966年大阪大学)



横山 一成

Issei YOKOYAMA

理化学開発部 係長
1983年入社
応用光学製品の開発に従事

