

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 半導体プロセス計測

August 1996 ■ No.13

---

## 半導体プロセスにおける薬液濃度管理

Control of Chemical Solution Concentration in Semiconductor Processes

廣藤 裕一・大西 照人

Yuichi HIROFUJI, Teruhito ONISHI

(Pages 31-34)

---

株式会社 堀場製作所



## 半導体プロセスにおける薬液濃度管理

## Control of Chemical Solution Concentrations in Semiconductor Processes

廣藤 裕一\*・大西 照人\*\*

Yuichi HIROFUJI, Teruhito ONISHI

## 【要旨】

半導体プロセスに使用されている薬液の濃度管理は、薬液の使用量を抑制することの他に、多元の混合液による機能洗浄液を開発することを目的として、化学反応機構を解明するために不可欠な技術となりつつある。薬液濃度の測定には、最近になって種々の原理を利用した実用的な測定装置が市販されるようになり、従来から一般的に使用されている薬液のほとんどの濃度測定は可能になった。今後、多元系の混合液に関してもこれらの濃度測定装置の利用技術が進歩し、集積回路に新材料を組み込むための新たな洗浄液の開発にも寄与することが期待される。

## Abstract

As concentration is the most essential factor for studying reaction mechanisms, the concentration control of chemical solution components used in semiconductor processes is becoming indispensable in developing functional wafer surface treatment technology and in decreasing chemical consumption. Recently, practical chemical concentration measurement equipment that make use of various principles have been put on the market, and the concentration measurement of almost all components in chemical solutions generally employed in VLSI processes are now available. From now on, progress in the technology for applying these concentration measurement equipment to solutions in much more complex systems is expected to contribute to the development of new chemical solutions that will allow new materials to be integrated on VLSI chips in the future.

\* 松下電子工業株式会社

\*\* 松下電器産業株式会社

## 1. はじめに

半導体プロセスには古くからエッチング、基板洗浄、レジスト除去などに種々の薬液が使用されている。近年これらの薬液は、不純物濃度や微粒子密度の極限までの低減の要求に応じ、高品位化が進むと同時に、ウエハの大口径化にともなう使用量の増加傾向が進む中で、経済性や環境への配慮から薬液の使用量を抑制する努力がなされている。

これらの薬液の多くは、基板表面に堆積された薄膜や付着した微粒子あるいはエッチングのマスクとして役目を終えたフォトリソレジストなどを剥離するため、表面に付着した金属不純物を除去するために、化学反応を利用して除去対象の物質を分解あるいは薬液中に溶解することを目的に使用されている。

ここでは、化学反応の基本要素として薬液の濃度(組成比)、温度、および処理時間の3つが重要で、これらの他に、回転する基板に薬液を吹きかける回転洗浄では、回転速度などの機械的要素を考慮する必要がある。最も広く利用されている薬液を蓄えた処理槽に基板を浸漬して基板表面を処理する浸漬法では、薬液濃度の調合時からの経時変化や処理履歴なども考慮する必要がある。

ここでは、薬液濃度制御の必要性と現状の概要と、精密濃度制御により従来にない機能を有する薬液処理の可能性に対する期待を述べる。

## 2. 薬液濃度管理の目的

浸漬法において、一度調合した薬液を長時間使用するためには、薬液の濃度変化を抑制すること、薬液中への微粒子や不純物の持ち込みを最小限に押さえることなどの工夫が必要である。

購入した直後の薬液濃度は高い精度で管理されていても、繰り返し利用している間に濃度(組成)が変化し、エッチング速度が変動する。繰り返し使用中に薬液濃度が変化する要因としては、(1)反応による化合物生成や薬液成分の分解に起因する平衡状態の変化<sup>1)</sup>、(2)大気中への蒸発による成分濃度の低下<sup>2)</sup>、(3)濡れたウエハ等を処理することによる成分濃度の変化、(4)大気中の不純物(二酸化炭素や他の薬液の蒸気成分等)の吸収による成分濃度の変化などを考慮する必要がある。どの要因も容易に改善することは困難である。そこで、薬液中の成分濃度やそれに変わるものを測定して、不足している成分を不足分だけ追加する方法が考えられている。

薬液の経済的利用の他に、濃度管理の大きな目的として反応機構の解明に寄与することが挙げられる。前述の通り、化学反応制御の基本は温度と濃度であるにも係わらず、成分濃度を測定することなく、反応を制御することには無理がある。とくに、アンモニア水と過酸化水素水の混合液を用いた洗浄のように高温で揮発性成分を含む薬液の場合には、処理中にも成分濃度は低下する。一方、基板表面のパーティクル除去率は成分濃度(基板表面のエッチング量)に依存するため<sup>2)</sup>、成分濃度を定量的に把握することなく、エッチング量とパーティクル除去率の両方を精密に制御することは困難である。

## 3. インラインモニタリングの現状と可能性

薬液濃度の測定方法としては、浮子式比重計、滴定法の他に最近になって、屈折率、電気伝導度、紫外や赤外領域における光学吸収、超音波の音速など種々の測定結果から濃度を算出する方法が実用化されつつある。原理的には古くから知られた方法ばかりであるが、プローブからの汚染の防止や自動サンプリング技術の進歩、パーソナルコンピュータの低価格化に伴うデータ処理の容易化などにより、最近になって実用的な測定装置が商品化され始めている。これらの方法の短所と長所を表1に示す。実際には、商品レベルで改良の努力がなされており、短所は日々克服されている。

これらの測定方法にはそれぞれ短所と長所があるが、多成分系ではそれぞれを必要に応じて上手に組み合わせて利用することが必要である。どの方法にも共通して考慮すべき問題を以下に列挙する。

測定方法	短 所	長 所
浮子式比重計	多成分系には利用出来ない。 沸騰や大きな発砲により精度が低下する。	装置が簡便で安価。 サンプリングが不要で薬液の無駄がない。 実用的精度の範囲で温度補正は不必要。 連続測定可能。
自動滴定	サンプリング液が再利用出来ない。 試薬が必要。 時間遅れが生じる。 装置内の配管が複雑。	温度補正の必要がない。 沸騰や発砲の影響を受けない。 多成分系にも利用出来る。
電気伝導測定	利用出来る薬液が極めて限定される。 大きな発砲により精度が低下する。 温度校正が必要。	装置が安価。 サンプリング液が再利用出来る。 連続測定可能。
屈折率測定	温度校正が必要。 多成分系には利用出来ない。 発砲により精度が低下する。	装置が比較的安価。 サンプリング液が再利用出来る。 連続測定可能。
光吸収率測定	温度校正が必要。 発砲により精度が低下する。 多成分系の測定には複雑な校正を要する。	サンプリング液が再利用出来る。 多成分系にも利用出来る。 連続測定可能。
超音波音速測定	温度校正が必要。 大きな発砲により精度が低下する。 多成分系には利用出来ない。	サンプリング液が再利用出来る。 連続測定可能。

表1 各種薬液濃度測定方法の比較  
Comparison of chemical solution concentration measurement methods

- 弗化水素酸を含む薬液の測定セルの材料に石英を使用できないため、専用テフロン樹脂やサファイアなどを用いたセルが用意されている場合が多い。しかし、どんな薬液にも耐性のある材料はないので、用途に応じた選択が必要となる。
- サンプリングを必要とする場合は、サンプリング液と実際の反応点との濃度差を生じさせないように注意する必要がある。現在では循環ろ過による攪拌効果などにより薬液槽内の濃度の均一性は向上しているが、高温でオーバーフローした薬液をサンプリングする場合は、オーバーフロー薬液の大気との接触による成分の蒸発などに注意する必要がある。
- 温度補正を必要とする場合(屈折率や光吸収率を測定する方式などの場合)、温度測定点と光学測定点の温度差が生じないように注意する必要がある。
- 過酸化水素を含む薬液のように気泡を発生する場合は、気泡による測定誤差を補正する必要がある。光學式における気泡による散乱の他に、滴定法における気泡による秤量誤差や浮子への気泡の付着などに起因する測定精度の低下を考慮しておくことが大切である。

現在、一般的に使用されている代表的な薬液に対する各種測定方法の適否性を表2に示す。こちらも測定可能な薬液濃度範囲や温度範囲が限定されている場合があるが、適用範囲は日々広がりつつある。

	水以外の成分	比重	滴定	電気伝導	超音波	屈折率	光吸収
弗化水素酸	HF	×	○	◎	×	×	○
発煙硝酸	HNO <sub>3</sub>	◎	×	×	×	○	○
濃燐酸(加熱)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	△	×	×	×	○	○
濃硫酸(加熱)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	△	×	×	×	○	○
硫酸/過酸化水素(加熱)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	△	○	×	○	○	○
アンモニア/過酸化水素(加熱)	NH <sub>4</sub> OH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	×	○	×	○	○	○
塩酸/過酸化水素(加熱)	HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	×	○	×	○	○	○
弗化水素/過酸化水素	HF, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	×	○	○	○	○	○
バッファード弗化水素酸	HF, NH <sub>4</sub> F	×	○	×	○	○	○
王水(加熱)	HNO <sub>3</sub> , HCl	×	○	×	×	×	○
硝酸/弗化水素/酢酸	HNO <sub>3</sub> , HF, CH <sub>3</sub> COOH	×	○	×	○	○	○
硫酸/過酸化水素/弗化水素(加熱)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HF	×	○	×	○	○	○

◎：単独で管理可能な測定結果を得られる  
○：測定可能であるが条件により単独での濃度管理は困難  
△：特別な条件の下に測定可能  
×：測定不能あるいは意味のある測定結果を得ることが困難

表2 主要薬液に対する各種濃度測定方法の有効性  
Efficacy of chemical solution concentration measurement methods on major chemical solutions

水以外に成分化合物が一種類の薬液に関しては、ほぼインライン測定が実現している。2種類の場合も、滴定法以外に、光学的吸収係数のインライン測定により各成分濃度を算出することも可能で、これらの1種類あるいは2種類の化合物を含む水溶液の薬液成分濃度を測定するための実用的な装置がすでに市販されるようになった。

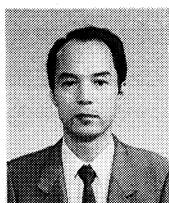
#### 4. おわりに

以上のように、従来から使用されている薬液のほとんどの濃度測定は現在可能となり、一部の薬液に関しては不足成分の追加供給により、濃度制御も可能となった。残る薬液においても、不足成分の追加供給技術の進歩により、薬液の長時間使用は可能となる日は近いと考えている。

一方、例えば硫酸/過酸化水素/弗化水素系洗浄液<sup>3)</sup>の様な、多元の混合液を用いることによる機能洗浄や、各種シリサイドや低誘電率膜、強誘電体膜等を含む基板の表面洗浄といった新しい領域の開拓が必要である。とくに、新しい材料を集積回路の中に使用出来るようにするための洗浄液を開発するに際して、多成分系の薬液濃度管理システムに対する期待は大きい。

#### <参考文献>

- 1) H. F. Schmidt et al, Ext. Abst. of the 1994 ICSSDM, p. 419 (1994)
- 2) H. Kawahara et al, IEICE Trans. Electron, Vol. E77-C, No. 3, (1994)
- 3) T. Ohnishi et al, Ext. Abst. of the 1993 ICSSDM, p. 627 (1993)



廣藤裕一

Yuichi HIROFUJI

松下電子工業株式会社  
半導体事業本部京都研究所



大西照人

Teruhito ONISHI

松下電器産業株式会社  
半導体研究センター



