

半導体業界における 化学汚染制御技術

吉澤 巖, 香川 明文

はじめに

1965年にDr. Gordon Mooreが唱えたムーアの法則(すなわち「チップあたりの機能に対する市場の要求(そして半導体産業の対応)は18ヶ月から24ヶ月ごとに倍増する」)は、40年経った今でも若干速度は鈍っているものの、半導体業界の指標として広く用いられている。

この法則を支えているのは、リソグラフィと呼ばれる超微細加工技術を筆頭に、数多くの周辺技術にある。リソグラフィの微細化に伴い、その製造装置並びにクリーンルームの環境も大きく変化している。すなわち従来はパーティクル対策を主としていたが、現在では加えて化学汚染対策を取るものが標準となっている。

特にテクノロジーノード¹が250 nmを切ったあたりから化学汚染対策を積極的に採るようになり、その後180、130、90、65 nmと微細化が進むにつれ、ますます環境の化学汚染制御が重要となっている。

株式会社ダン・タクマでは、既にこれらの業界に向けた化学汚染制御対策として「環境分析の実施」と「化学汚染除去用ケミカルフィルタの製造・販売」を行っている。この度、株式会社ダン・タクマは、株式会社堀場製作所並びに株式会社堀場アドバンステクノの協力により化学汚染監視用連続モニタ(DTアナライザ)の販売を開始した。本稿では、これら化学汚染制御技術全般について述べる。

*1: DRAMの最小配線間距離の半分(DRAMハーフピッチ)。

株式会社ダン・タクマは、HORIBAグループとの契約により半導体業界向けに化学汚染(AMC: Airborne Molecular Contamination)制御技術の一環として、AMC監視用連続微量測定機器「DTアナライザ」を販売することとなった。本稿では、クリーンルーム空気中の化学汚染計測を含めた化学汚染制御全般についてその概要を述べる。

半導体業界における化学汚染制御技術

クリーンルーム空気中の化学汚染物質について

クリーンルーム空気中の化学汚染物質は、外気、人、クリーンルームの構成材料、及びクリーンルーム中で使用する装置・薬品等が主要な発生原因になっている。

SEMI²及びSEMATECH³では、これらの化学汚染物質を分子状汚染物質(Airborne Molecular Contaminants:AMCs)として、表1のように酸性ガス(Acid)、塩基性ガス(Basic)、凝縮性有機物質(Condensable)及びドーパント(Dopant)に分類している。この分類方法はA,B,C,Dと非常に簡素化されており、化学汚染を論ずる時によく使用されている。

表1 化学汚染物質の分類

酸性ガス(A)	腐食性を有する電子受容体
塩基性ガス(B)	腐食性を有する電子供与体
凝縮性有機物質(C)	大気圧において沸点が室温より高く、ウエハなどの清浄な表面に凝縮する可能性がある物質
ドーパント(D)	半導体材料の電気的な特性を形成する化学元素

同様の分類方法を用い、社団法人日本空気清浄協会(JACA)では、JACA No.35A-2003において、「クリーンルーム及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及び測定方法指針」を報告している。その中で、クリーンルーム中における典型的な環境濃度を示しているのが表2に抜粋した。なお、本表ではA,B,C,Dに金属及び低沸点有機物質を追加している。

表2 AMCの環境濃度¹⁾

グループ名	物質名またはサブグループ名	濃度表示 10 ^{-N} ng/m ³ *
酸性ガス (Acid)	HF	9 8 7 6 5 4 3 2
	HCl	9 8 7 6 5 4 3 2
	Cl ₂	9 8 7 6 5 4 3 2
	HBr	9 8 7 6 5 4 3 2
	NO	9 8 7 6 5 4 3 2
	NO ₂	9 8 7 6 5 4 3 2
	SO ₂	9 8 7 6 5 4 3 2
	SO ₃	9 8 7 6 5 4 3 2
塩基性ガス (Basic)	H ₂ S	9 8 7 6 5 4 3 2
	NH ₃	9 8 7 6 5 4 3 2
	RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ NH	9 8 7 6 5 4 3 2
	RNH ₂ (OH)	9 8 7 6 5 4 3 2
	R ₄ N ⁺ X ⁻ HMDS	9 8 7 6 5 4 3 2
凝縮性有機物質 (Condensable)	HMDS	9 8 7 6 5 4 3 2
	TMSiOH	9 8 7 6 5 4 3 2
	BHT	9 8 7 6 5 4 3 2
	Aromatics	9 8 7 6 5 4 3 2
	Siloxane	9 8 7 6 5 4 3 2
	Phthalates	9 8 7 6 5 4 3 2
	Phosphates	9 8 7 6 5 4 3 2
	Urethanes	9 8 7 6 5 4 3 2
	THX(GC/MS用)	9 8 7 6 5 4 3 2
ドーパント類 (Dopant)	BF ₃ , B(OH) ₃	9 8 7 6 5 4 3 2
金属 (Metals)	Na	9 8 7 6 5 4 3 2
	Mg	9 8 7 6 5 4 3 2
	Al	9 8 7 6 5 4 3 2
	K	9 8 7 6 5 4 3 2
	Ca	9 8 7 6 5 4 3 2
	Cr	9 8 7 6 5 4 3 2
	Mn	9 8 7 6 5 4 3 2
	Fe	9 8 7 6 5 4 3 2
	Cu	9 8 7 6 5 4 3 2
	Zn	9 8 7 6 5 4 3 2
低沸点有機物質 (VVOCs)	THC	9 8 7 6 5 4 3 2
	NMHC	9 8 7 6 5 4 3 2
	UHC	9 8 7 6 5 4 3 2
	HCHO	9 8 7 6 5 4 3 2

* 表中の数字がNに対応し、濃い網掛けとなっていない数字は、クリーンルームの典型的な環境濃度を表している。

*2: SEMI(Semiconductor Equipment and Materials International); 半導体製造装置 / 材料に関する国際的な業界団体。

*3: SEMATECH(SEMiconductor MAnufacturing TECHnology); 米国の国防総省と民間半導体メーカー4社が共同出資した半導体製造に関する技術の研究開発のための官民連合組織。

化学汚染物質の低減方法

化学汚染物質の低減にはケミカルフィルタを用いるのが一般的になっており、既に各種ケミカルフィルタが上市されている。初期の頃は活性炭に薬品添着処理をした中和法によるケミカルフィルタが主であったが、近年ではイオン交換法を用いたケミカルフィルタが急増している。株式会社ダン・タクマでは、株式会社タクマ時代を合わせて10年来培ったイオン交換技術を中心に、高賦活性炭の物理吸着能を合わせて各種ケミカルフィルタ(PURATEX®)を製造・販売しているため、その基本技術と概要を述べる。

PURATEXケミカルフィルタの概要

PURATEXケミカルフィルタの中で一番市場占有率の高い製品は、主にFFU(ファン付きフィルタユニット)に搭載することを目的として開発されたCS(Cell Structure)型ケミカルフィルタである。他の多くの製品と比べて小型でありながら低圧力損失でかつ、長期間高い除去率が得られることを特徴としている。

その基本構造は、酸性ガス、及び塩基性ガス対策用については、3次元の網状構造の骨格を持つポリウレタンフォームの基材に超純水製造装置で実績のあるイオン交換樹脂を均一に固定化したものである。凝縮性有機物質対策用は同基材に、高性能粒状活性炭を均一に固定化したものである。

表3に、化学汚染物質を分類別に、発生要因と対応するケミカルフィルタのろ材^{*4}種及び除去原理を示す。
表4にはフィルタの設置場所別に、対応するケミカルフィルタ型式とろ材種を示す。

*4: ろ過材。

表3 ケミカル汚染物質の分類と対応する主なケミカルフィルタ

化学汚染物質の分類	発生要因	対応するケミカルフィルタ	除去原理
Acid (酸性ガス) フッ酸、塩酸、硫酸、硝酸等	外気・プロセス薬品 他	アニオンフィルタ(A) 活性炭フィルタ(A)	イオン交換反応 中和反応
Basic (塩基性ガス) アンモニア、アミン等	外気・人・コンクリート 塗料・建材・プロセス薬品 他	カチオンフィルタ(C) 活性炭フィルタ(C)	イオン交換反応 中和反応
Condensable (凝縮性有機物質) シロキサン、フタル酸エステル、 リン酸エステル等	シーラント・建材 他	活性炭フィルタ(K)	物理吸着
Dopan (ドーパント) ボロン、リン	HEPA・ULPA・プロセス薬品 他	アニオンフィルタ(A)	イオン交換反応 錯体形成反応

表4 フィルタ設置系統と対応するケミカルフィルタ

フィルタ設置系統		使用風速域	型式	ケミカルフィルタろ材種類
外気処理系		~ 3.0 m/sec	MTO- [*] HS- [*]	粒状活性炭 八ニカム活性炭
			MT- ^{**}	成型活性炭 + イオン交換繊維
			CS- [*]	イオン交換樹脂 粒状活性炭
循環系	FFU	0.3 ~ 1.0 m/sec	CS- [*]	イオン交換樹脂 粒状活性炭
			PL- [*]	イオン交換繊維 繊維活性炭
	AHU	2.5 m/sec	MT-CS- [*]	イオン交換樹脂 粒状活性炭
			MC- [*]	イオン交換繊維
			HS- [*]	八ニカム活性炭
	ミニエン/ローダー部等 への局所給気系		~ 3.0 m/sec	MT-CS- [*]
HS- [*]				八ニカム活性炭
製造装置		0.3 ~ 1.0 m/sec	CS- [*]	イオン交換樹脂 粒状活性炭
			PL- [*]	イオン交換繊維 繊維活性炭

*に表3の対応するケミカルフィルタ()内のA,C,Kが入る。
AHU: Air Handling Unit ,ミニエン: Mini Environment.

図1にクリーンルーム中で使用されるケミカルフィルタの取り付け例を示す。本フィルタはFFU対応型として開発されたが、リターンシャフトのように風速の速いところにおいては、トレイ型、ブリーツ(ひだ)型にすることにより、ろ材の通過風速を下げ2.5～5.0 m/sの処理風速に対応している。

なお、いずれのタイプも基材等からの発ガスを抑制するために、各工程でエージング処理を行うなど細心の注意を払い、アウトガスを抑えている。

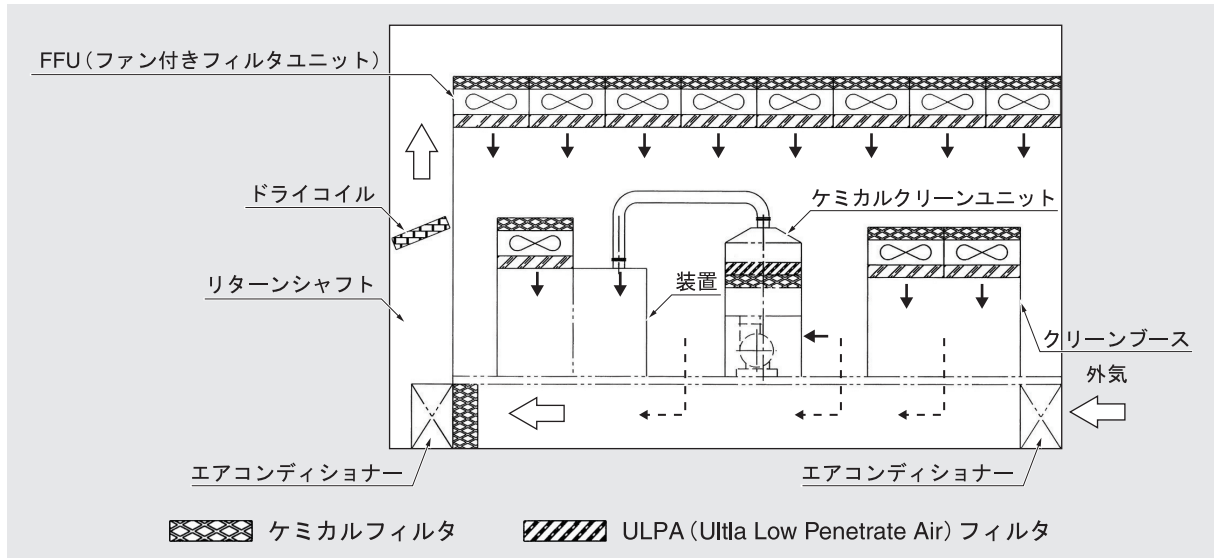


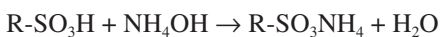
図1 クリーンルームでの応用例

イオン交換フィルタ

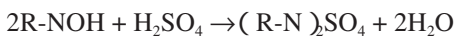
PURATEXケミカルフィルタには、前述のイオン交換樹脂を用いたものとイオン交換繊維を用いたものの2つのタイプがある。いずれもその基材に次のようなイオン交換基を導入したものである。カチオンフィルタは強酸性陽イオン交換基としてスルホン酸基を、アニオンフィルタは強塩基性陰イオン交換基として4級アンモニウム基^{*5}の固定イオンを導入したものであり、スルホン酸基の対イオンとしてH⁺、4級アンモニウム基の対イオンとしてOH⁻あるいはHCO₃⁻があり、いずれも電気的に中和されている。

それぞれのイオン交換反応の例を次に示す。

カチオンフィルタ:



アニオンフィルタ:



酸性ガス除去用フィルタ(強塩基性陰イオン型)の対象ガスは、主に硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)等が挙げられるが、代表例として表5にSO₂の初期除去率を示す。塩基性ガス除去用フィルタ(強酸性陽イオン型)は、主に対象となる塩基性ガスのほとんどを占めるNH₃を除去するために用いられている。初期除去率は表5に示すように、ほぼ100%の除去率が得られる。なお、フィルタの寿命は、対象とするガスの濃度、速度、ろ材の厚み等により大きく異なる。また、多くの場合循環系に設置するが、外気の導入量、内部発生量の大小によっても左右される。

*5: R₄N⁺(R: アルキル, アリールなど)

表5 CS型ケミカルエアフィルタの初期除去性能

名称	CS型カチオンフィルタ	CS型アニオンフィルタ	CS型活性炭フィルタ
除去対象ガス	NH ₃	SO ₂	n-デカン
初期除去率	99%以上	99%以上	99%以上
入口濃度	10 μg/m ³	20 μg/m ³	500 μg/m ³ *
ろ材厚み	60 mm	60 mm	60 mm
風速	0.35 m/sec	0.35 m/sec	0.35 m/sec
接触時間	0.17 sec	0.17 sec	0.17 sec

* テストガスとしてn-デカンを使用している。実際の除去ターゲットは高沸点有機物(DOP, DBP, シロキサン等)となる。

活性炭吸着フィルタ

CS型活性炭フィルタは、凝縮性有機物質除去用として開発されたもので、前述イオン交換樹脂フィルタと同様の特徴を有している。活性炭は高性能の粒状活性炭を用い、その比表面積は1500 m²/g以上である。表5にn-デカンの初期除去率を示した。

ウエハに付着しやすい凝縮性有機物質として、DOP(Di-Octyl Phthalate)、DBP(Di-butyl Phthalate)、BHT(Butylated Hydroxy-Toluene)等が挙げられる。

DBPは分子量が278、沸点が341 °C(763 mmHg)で主にプラスチック材料の可塑剤として使用されている物質である。

その他の吸着型フィルタ

PURATEX活性炭フィルタは用途に応じて繊維状活性炭、成型活性炭、粒状活性炭がある。いずれも活性炭の細孔構造並びにその優れた物理吸着機能を利用したものである。

近年銅配線の増加に伴い、硫化水素対応ケミカルフィルタとして、HS(Honeycomb Structure)型活性炭フィルタを新たに用意した。

クリーンルームにおける化学汚染環境測定

クリーンルームにおける化学汚染物質の測定は、表6に示すように捕集方法と分析方法の組み合わせによって行われている。これらの測定は、炭化水素を除いてクリーンルーム内の化学汚染状況をリアルタイムで見ることができない。表中で唯一、炭化水素は直接導入による自動計測法が記載されているが、濃度の高い所に限られている。

AMC監視用連続微量測定機器DTアナライザは、株式会社堀場製作所の大気汚染監視用測定装置APシリーズをクリーンルーム内の監視用として応用し、微量測定用に開発したものである^{*6}。クリーンルーム内の化学汚染の状況をリアルタイムに集中監視し、更にケミカルフィルタの寿命診断も可能な監視装置として期待される。表7にDTアナライザの主な仕様を示す。

*6: 本誌に掲載されている加藤純治著「大気ガス中微量成分測定技術とその応用」参照。

表6 各AMCの捕集方法と分析方法の組み合わせ¹⁾

	インピンジャー捕集 [IMP]	カラム捕集 [SOR]	フィルタ捕集 [FIL]	シリンジ捕集 [SYR]	基板捕集 [PSUB] [ASUB]	キャニスター [CAN]	直接導入 [なし]
イオンクロマトグラフ法 [IC]	A, B, D	-	-	-	-	-	-
ガスクロマトグラフ (質量分析法) [GC, GC/MS]	-	B(アミン類), CD(有機リン)	-	V	C	C, V	-
高速液体クロマトグラフ法 [HPLC]	B	V (HCHO)	B	-	-	-	-
誘導結合プラズマ質量分析法 [ICP-MS]	D, M	-	-	-	-	-	-
誘導結合プラズマ発光分析法 [ICP-AES]	M	-	-	-	-	-	-
フレイムレス原子吸光法 [FLAA]	M	-	-	-	-	-	-
炭化水素自動計測法 [HCA]	-	-	-	-	-	-	V

* []内は、測定方法(捕集方法と分析方法の組み合わせ)の表記に用いる略称である。
M: Metals, V: VVOCs。

表7 DTアナライザの主な仕様

測定成分	NH ₃	NO _x	H ₂ S	SO ₂	O ₃
分析法	触媒酸化-化学発光法	化学発光法	触媒酸化-紫外蛍光法	紫外蛍光法	紫外吸収法
レンジ	0-0.1/0.2/0.5/1.0ppm	0-10/20/50/100ppb	0-10/20/50/100ppb	0-10/20/50/100ppb	0-0.1/0.2/0.5/1.0ppm
検出下限*	1ppb	0.1ppb	0.1ppb	0.1ppb	0.2ppb
応答時間(90%)	5分以下	5分以下	3分以下	3分以下	2分以下
試料流量	約2.0 L/min	約1.6 L/min	約0.8 L/min	約0.8 L/min	約0.7 L/min
周囲温度 湿度	0~40℃ 85%以下	5~35℃ 85%以下			0~40℃ 85%以下
電源	AC 100 V ±10% 50/60 Hz (指定要)				
質量	約46 kg	約26 kg	約30 kg	約20 kg	約20 kg

* 代表値。

おわりに

半導体産業の一端を担う化学汚染制御技術について解説したが、特に化学汚染物質の分析については複雑な操作を伴うものが多く、正確にかつ短時間で簡単に測定できる計測器が要求されている。

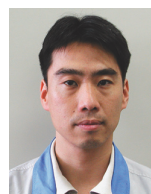
DTアナライザは、これらの要求に最も近いところにいると確信しているが、有機物の微量自動分析計など、まだまだ開発の余地が残るところであり、今後、業界のニーズに応えるべく関係各社の協力により新技術の開発が不可欠であると考えている。

参考文献

- [1] 社団法人日本空気清浄協会、クリーンルーム及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及び測定方法指針、JACA No.35A-2003.



吉澤 巖
Iwao Yoshizawa
株式会社ダン・タクマ
技術部部长
兼けいはんな研究所所長



香川 明文
Akifumi Kagawa
ガス計測開発部
Ambient チーム
ジョブリーダー