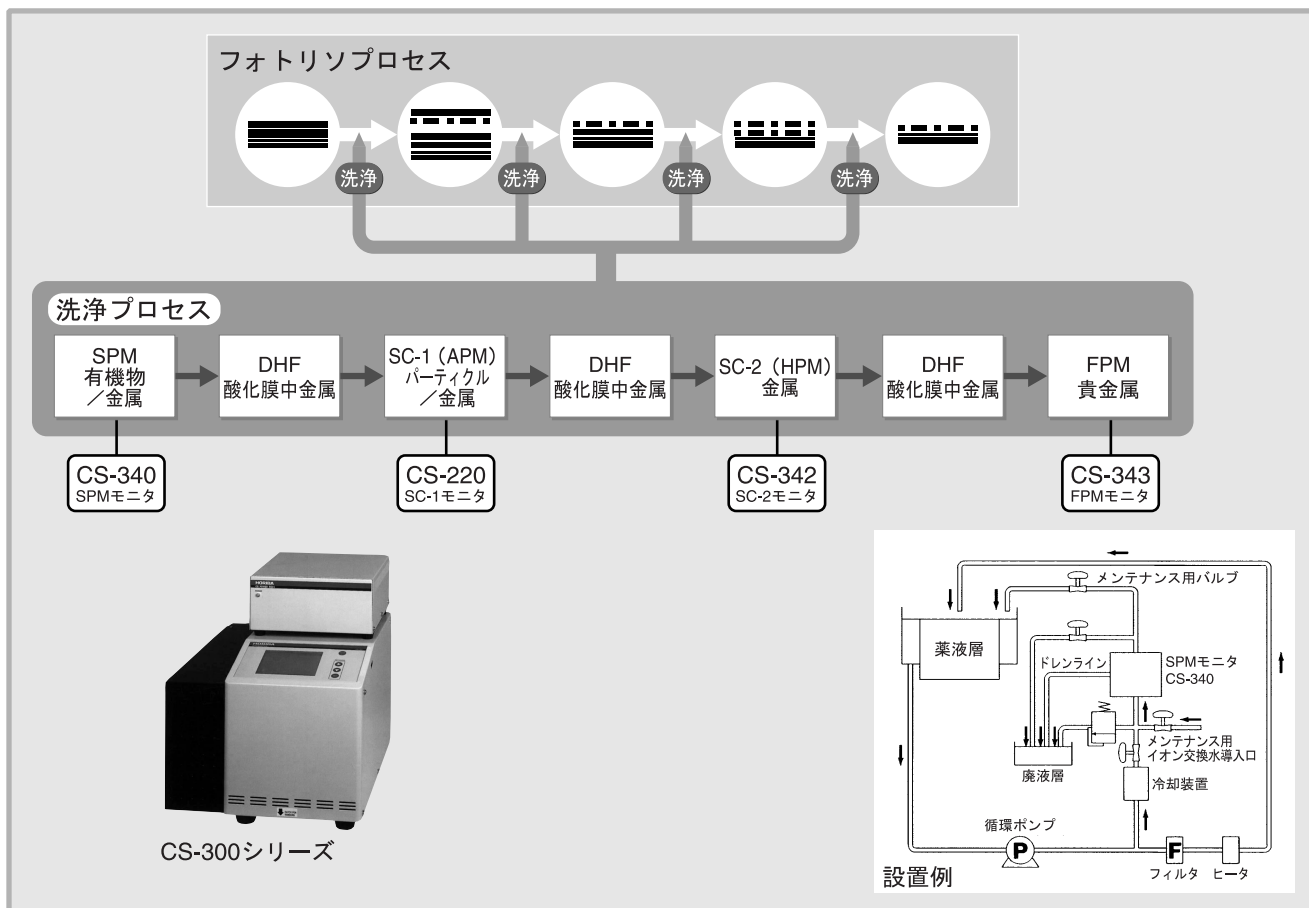


# 半導体薬液濃度モニタ CS-300 シリーズ

## High-precision Chemical Concentration Monitor CS-300 Series in the Semiconductor Cleaning Process

矢田 隆章



### 要旨

半導体洗浄プロセス用の薬液濃度モニタ CS-300 シリーズを開発・製品化した。本シリーズには、有機物除去用薬液を測定する硫酸過酸化水素水溶液 SPM モニタ CS-340、金属不純物除去用薬液を測定する塩酸過酸化水素水溶液 SC-2 モニタ CS-342、自然酸化膜中の金属不純物除去用薬液を測定するフッ酸過酸化水素水溶液 FPM モニタ CS-343 がラインアップされている。本シリーズは、すでに製品化済みのアンモニア過酸化水素水溶液を測定する SC-1 濃度モニタ CS-220 と合わせ、洗浄工程の厳密な管理に役立つものと期待されている。本稿では、測定原理、機器構成、そして高精度測定を実現した主な技術課題を紹介する。

### Abstract

The CS-300 series chemical concentration monitors have been developed for use in the semiconductor cleaning process. Three models are available: 1) the CS-342, which are designed for monitoring SC-2 cleaning solution during the metal ion removal process, 2) the CS-340 which are designed for monitoring SPM cleaning solution during the metal ion and organic compounds removal process, and 3) the CS-343 which are designed for monitoring FPM cleaning solution during the metal ion and natural oxidation films removal process. By combining these three new monitors with Horiba's CS-220 ammonia hydrogen peroxide monitor, a customer can expect to achieve rigid management of the semiconductor cleaning process. The author discusses the monitors, including their measurement principles and components. In addition, the article discusses the difficulties that were overcome to achieve high-precision measurement.

## 1 はじめに

半導体プロセスにおける重要な工程の一つにウエハ洗浄がある。ウエハ洗浄の基本技術であるRCA洗浄の歴史は古く、Kernらによって約30年前に発表された<sup>1)</sup>。それ以降、性能・コスト・環境などの断面から、さまざまな改善がなされてきた。当初は、洗浄条件を決定する時にだけ薬液濃度の測定が行われていた。しかし、近年は、洗浄工程の厳密な管理のために、薬液濃度はインラインで連続測定されるようになってきた<sup>2)</sup>。ホリパではRCA洗浄液を測定するSC-1濃度モニタCS-220を製品化して以来、約5年が経過した。当初の濃度変化をモニタするだけの用途から、濃度を一定に保つための洗浄機システムに組み込まれるケースが急増している。このような市場背景を受け、CS-300シリーズは、半導体プロセスがまさに日進月歩するなか、様々な要求や今までにない混合薬液の測定要求に対応できる仕様を目指した。

## 2 測定原理

ウエハ洗浄に使用される薬液の濃度は、1成分の場合には比較的簡単に測定が可能である。しかし、SC-1のような複数の成分からなる混合溶液となると、それぞれの成分が干渉しあうため、個々の成分ごとに分離して測定することが難しい。CS-300シリーズが採用している測定方法は、基本的には吸収分光分析であり、いくつかの波長の吸光度を多変量解析することで、個々の薬液成分の濃度を導き出している<sup>3)</sup>。

### 2.1 吸光度

光を水や薬液に照射すると、物質の種類や構造に依存した固有の波長で吸収が起こり、その度合いは吸光度 (Absorbance) で表す。波長  $\lambda$  の吸光度  $A(\lambda)$  は、ランバート・ベールの法則 (Lambert Beer's Law) に基づき、(1)式で表すことができる。

$$A(\lambda) = \text{Log}(I_0(\lambda) / I(\lambda)) = (\epsilon) \cdot \ell \cdot c \dots\dots(1)$$

ここで、 $I_0(\lambda)$  は入射光量、 $I(\lambda)$  は薬液通過後の光量、 $\ell$  は測定セルの厚さ、 $c$  は薬液の濃度である。比例係数  $(\epsilon)$  は、分子吸光係数と呼ばれる物質固有の値で、混合溶液の波長特性そのものである。したがって、各波長ごとの吸光度を測定し、解析すると薬液の濃度がわかる。

### 2.2 多変量解析法

混合溶液の測定から得られた一群の吸光度データから、成分ごとの濃度を導き出す手法としては多変量解析法が用いられる。多変量解析法の中でも、とくに化学的な成分量 (濃度) を求める時には、主成分回帰法 (Principal Component Regression: PCR) あるいは部分最少二乗回帰法 (Partial Least Square Regression: PLSR) という方法が用いられる。CS-300

シリーズでは、計算精度が良いPLSRを使用し、ある組成範囲の組み合わせのデータをあらかじめ採取しておき、その中から薬液成分ごとの特徴的なデータ変化を解析することにより、濃度を求めている。また、薬液の吸収スペクトルは温度の影響を受けるため、CS-300シリーズでは、温度による影響も考慮した温度補償型多変量解析法<sup>3)</sup>を採用し、温度影響の少ない測定を実現した。

## 3 装置の構成と安全対策

CS-300シリーズは、多様な半導体の製造ラインに直結し、安全で高精度の計測をするために、装置の構成や機構に工夫を施している。

### 3.1 装置構成

CS-300シリーズは、分析部と電源部より構成される (図1)。反応性の高い薬液を分析部に導入するため、AC100V電源部を分析部と分離し、安全性を高めている。また、薬液のサンプリング部を光学系と分離することで、光学部品の腐食性ガスによる劣化を防いでいる。光源はハロゲンランプを、分光器は300本/mmの回折格子を使ったツェルニ・ターナ型<sup>4)</sup>を採用した。図2にCS-300シリーズの光学系を示す。

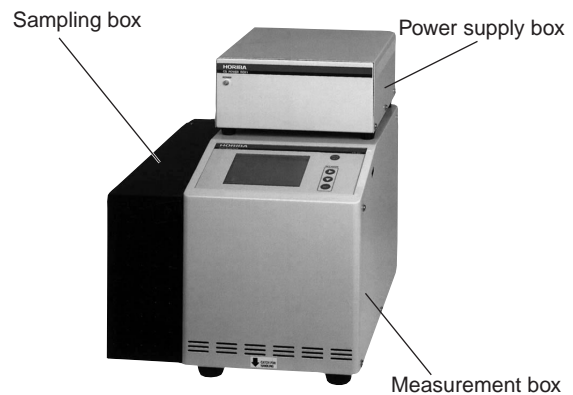


図1 半導体薬液濃度モニタ CS-300 シリーズ  
High-precision Chemical Concentration Monitor CS-300 Series

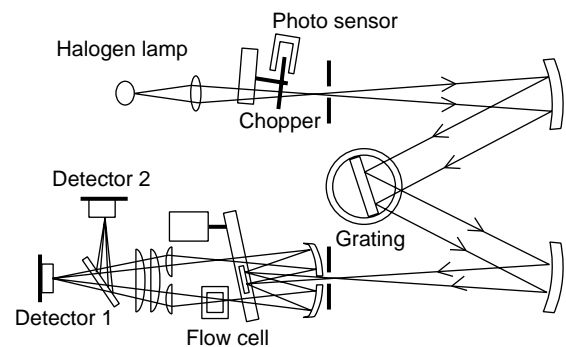


図2 CS-300シリーズの光学系  
CS-300 series optical system

### 3.2 対象薬液の範囲拡大

分光スペクトル解析方式による薬液モニタの測定精度は分光器の性能によって左右される。とくに回折格子の位置精度が重要である。CS-300シリーズは、超高性能モータを使用し、回折格子を直結し、回転させることにより、近紫外から近赤外の広い波長範囲を高精度で制御できる。これにより、薬液の種類に応じて、最適な波長を選択する範囲が広がり、RCA洗浄薬液以外の新しい薬液濃度測定に対応できる構成にした。

### 3.3 安全対策

電気的安全性と化学的安全性を確保するため、以下のようない対策を行っている。

- 分析部はDC 24V 以下で動作し感電の危険性をなくす。
- 液漏れセンサを内蔵し、ドレン接続継手を準備。
- 分光部をサンプリング部分と分離し、かつパージできる構造とし、薬液の漏洩、蒸散による腐蝕を防ぐ。

## 4 測定精度の向上

CS-300シリーズは、高精度で信頼性の高いデータを得るために、ソフト面も充実させている。

### 4.1 スペクトル補正

2.2 項で述べたように、実測される物理量は波長ごとの吸光度（吸光度スペクトル）である。しかし、この吸光度スペクトルには、装置のハードに起因する若干の誤差が含まれることは避けられない。従来は、この機差を補正するために、既知濃度の標準薬液を使って装置1台ごとに校正係数を決定していたが、多くの時間と労力が必要であった。そこで、発想を逆転させ、校正係数を固定し、同じサンプルを測定した時、吸光度スペクトルが基準スペクトルと同じになるように、ハード・ソフト両面から合わせ込む方法をとった。図3にスペクトル補正の概念を示す。

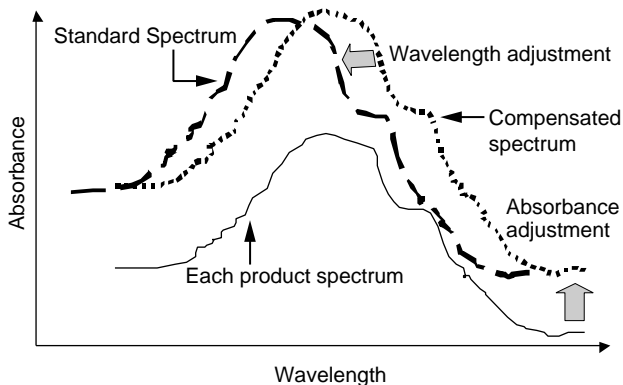


図3 スペクトル補正の概念  
Concept of the spectrum compensation

### 4.2 トレーサビリティ

薬液濃度モニタは、滴定分析法を基準としてトレーサビリティを確保している。洗浄用薬液は、混合すると反応し濃度変化が早くなるため、従来、校正作業は速やかに行う必要があった。4.1 項で述べたスペクトル補正が確立したため、薬液での校正は単成分で可能となり、混合することによる誤差が減少した。トレーサビリティは、滴定分析法で濃度を求めた単成分薬液を、各目的濃度になるよう質量比で調合し、測定結果を比較することで確保している。図4に滴定濃度とCS-343による実測値の関係を示す。

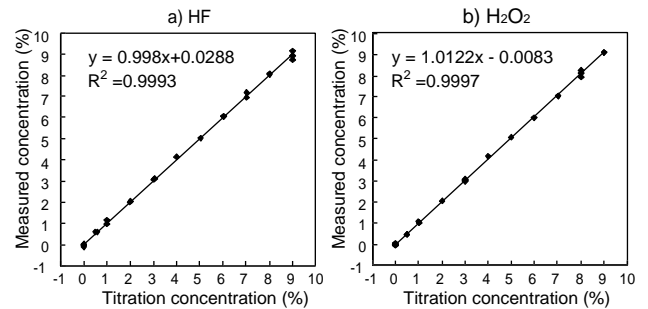


図4 滴定濃度と実測濃度の関係 (CS-343)  
Correlation between titration concentration and measured concentration

## 5 実装事例

図5に洗浄プロセスへのCS-300シリーズの設置例を、図6にSPM薬液を常温から高温にした時の測定結果を示す。

最近では、濃度モニタの測定結果をフィードバックして薬液を自動的に補充し、濃度を一定に保つニーズが増えている。最適なフィードバック制御をするためには、濃度モニタの応答速度を把握しなければならない。事例としてCS-342の応答速度を図7に示す。

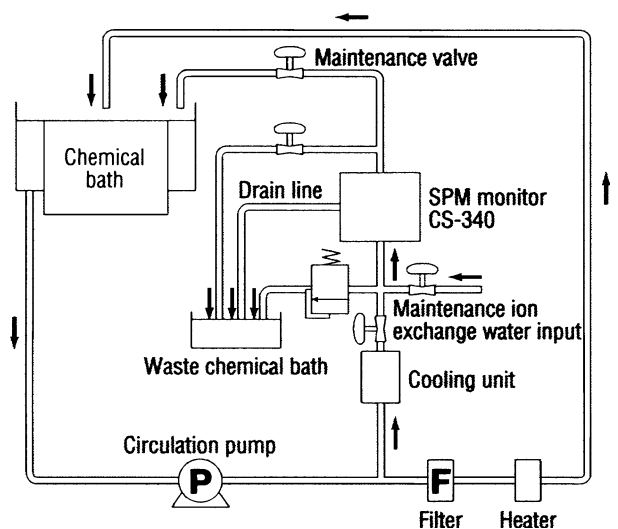


図5 薬液槽へのCS-340の設置例  
Installation example of CS-340 to the chemical bath

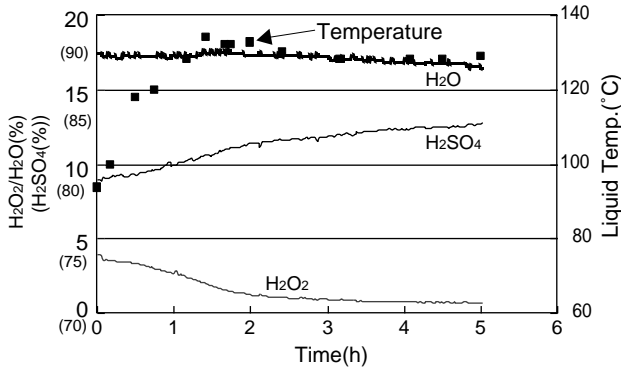


図6 SPMの測定例  
Example of monitoring SPM

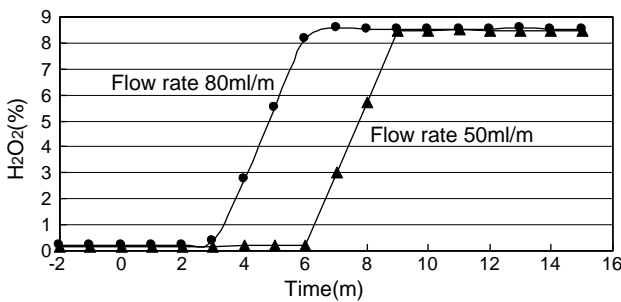


図7 CS-342の応答速度例  
CS-342 Response speed

## 6 おわりに

半導体プロセスの生産性向上を目指して、ウエット洗浄も、マルチバス・枚葉・ワンバス方式と用途に合わせた最適化が進んでいる。また、デバイスの高集積化や新材料・新プロセスに対応するウエット洗浄が今後の洗浄技術に重要となってくる。そうした背景の中で、今回開発した薬液濃度モニタ CS-300 シリーズは、対象薬液の範囲拡大を視野にいたった設計となっているため、新しいウエット洗浄の要求に応えられる可能性が大きい。薬液濃度モニタ CS-300 シリーズが、デバイスの低価格化、環境負荷を軽減する一助となれることを期待している。

### 参考文献

- 1) 三野俊作  
非水系洗浄システム 第2階環境技術セミナーテキスト  
環境技術フォーラム  
P.19 (1992.11 東京)
- 2) 廣藤裕一, 大西照人  
「半導体プロセスにおける薬液濃度管理」  
Readout No.13, P.31 (1996.8)
- 3) 井上克, 横山一成  
「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」  
Readout No.10, P.99 (1995.3)
- 4) j.Reader, j.Opt.Soc.Am., 59, 1189-1196 (1969)



矢田 隆章

Takaaki YADA

半導体システム開発部