

Product Introduction

新製品紹介

薬液濃度モニタ CS-100Z

Chemical Concentration Monitor CS-100Z

斧田 拓也

Takuya ONODA

近年の半導体の微細化によって、製造プロセスで使用される薬液濃度の管理幅は厳しいものとなってきており、最先端のプロセスに合った高精度な薬液濃度モニタが求められている。本稿では、濃度安定性を従来機から大きく向上させるべく開発したCS-100Zシリーズを報告する。

Miniaturization of semiconductor devices requires more and more tighter control of chemical concentration in the cutting-edge production processes, and high-precision concentration monitoring tool is necessary to meet the demand. In this paper, we introduce our new model "CS-100Z" series in which significant improvement of measurement stability is attained.

はじめに

半導体製造プロセスでは、半導体ウェハの洗浄、エッチング、レジスト除去などの用途に応じて、種々の薬液が使用されている。これらの薬液の多くは、基板表面に生成された薄膜や表面に付着した微粒子や金属不純物などを除去するために、主に化学反応を利用して除去対象物を分解あるいは薬液中に溶解させている。Table 1に代表的な除去対象物と使用される薬液種を示す。

薬液を循環させて使用するウェハ洗浄方式の場合、調合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が変化し、エッチング速度や洗浄能力が変化してしまう。濃度が変化する要因としては以下のような現象がある。

- (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
- (2) 大気中への蒸発による成分濃度の低下
- (3) 濡れたウェハを処理することによる成分濃度変化

Table 1 Contamination and Cleaning chemistries

除去対象物	使用薬液など	呼称
パーティクル	APM (NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	アンモニア/過酸化水素水
	H ₂ 水	水素水 (機能水)
金属	DHCl	希塩酸
	HPM (HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	塩酸/過酸化水素水
	SPM (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O)	硫酸/過酸化水素水
	DHF	希フッ酸
	FPM (HF/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	フッ酸/過酸化水素水
	HF/O ₃	フッ酸/オゾン
有機物	SPM (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O)	硫酸/過酸化水素水
	APM (NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O)	アンモニア/過酸化水素水
	O ₃ 水	オゾン水 (機能水)
酸化膜	DHF	希フッ酸
	BHF (NH ₄ F/HF/H ₂ O)	バッファードフッ酸

このような濃度変化によってエッチング速度やパーティクル除去率に変化が生じると、デバイスの歩留り悪化の一因となる。このような濃度の変化を薬液濃度モニタで監視し、必要に応じて補給制御を行うことで、デバイスの歩留り向上や薬液の経済的利用が実現できる。

微細化を伴う複雑な半導体製造プロセスにおいて、その歩留りを確保することはデバイスメーカーにとって最も重要なことである。現在の最先端プロセスでは、薬液濃度変化によるエッチングレート



Figure 1 CS-100Z

のわずかな変化や、極微少のパーティクル付着によってもデバイスの動作不良を引き起こす可能性があり、薬液濃度の管理幅も厳しいものとなってきている^[1]。本稿では、このような厳しい最先端プロセスでも管理指標となる濃度安定性を実現したCS-100Zシリーズ(Figure 1)の特長を紹介する。

HORIBAの薬液濃度モニタ

HORIBAグループでは、1995年にAPM(NH₃とH₂O₂の混合液)用薬液濃度モニタCS-220シリーズの販売を開始した。現在では、その他さまざまな薬液種に対応しており、薬液を濃度モニタ内に導入して測定するCS-100シリーズや、光ファイバを利用することで測定セルを洗浄装置内に設置して、インライン測定を可能としたCS-100F1シリーズ、そして本稿で紹介するCS-100Zシリーズを加え、各ユーザの要求に応じて最適なカスタマイズを施した製品を提供している。

CSシリーズでは、薬液濃度の測定法として、紫外・近赤外吸収分光分析法を用いている。紫外域と近赤外域の透過光を測定し、得られた吸光度スペクトルからLambert-Beer則に従って濃度を算出する方法を取っている。Lambert-Beer則によれば、吸光度は以下のような関係式で表される。

$$A(\lambda) = \log_{10}[I_0(\lambda)/I(\lambda)] = a(\lambda)LC$$

$I_0(\lambda)$: 入射光強度 $I(\lambda)$: 透過光強度 λ : 波長
 $a(\lambda)$: 吸光係数 L : 試料セル光路長 C : 試料濃度

半導体製造プロセスで使用される薬液はこれらの波長領域に特異な吸収を持つことが多く、かつ測定にも適した

吸収係数を持つ場合が多く吸光度測定が最適な測定法である。ただし、近赤外領域においては官能基の高次振動や混成振動による吸収が複雑に重なり合い、吸光度が成分濃度に比例するような単純なLambert-Beer則に従うことは少ない。また、近赤外領域では水の温度変化による吸光度変化が大きい。そこで、これらの複雑な吸光度情報から外乱影響を各種補正によって除去し、さらに多変量解析を用いることで多成分薬液の濃度を各成分独立に測定している。原理が光学式であるため非侵襲で測定が可能であり、多くのユーザで測定後の薬液をそのまま調合タンクへ戻して使用していただいている。また、従来技術である滴定法に比べて測定所要時間が短く、濃度変化のリアルタイム測定ができ、細かなフィードバック制御が可能である。

半導体製造プロセスの動向と薬液モニタリング

近年の半導体製造プロセスにおいては、微細化や省電力化の観点から、例えばトランジスタのゲートを構成するゲート絶縁膜の膜厚は、限りなく薄くなっている。その膜厚が少し変化するだけでも、デバイスの動作不良に直結するため、ゲート絶縁膜を処理する際の薬液のエッチングレートの管理を高精度に行う必要がある。このように薬液濃度モニタには、従来の純水混入や混合不良などによる異常検知だけでなく、エッチング処理のトレンドモニタリングや、フィードバック制御を実現するための高精度な濃度モニタリングが求められるようになってきた。

新製品 CS-100Zの紹介

CS-100Zの構成

Figure 2にCS-100Zシリーズの光学系の構成図を示す。CS-100Zシリーズでは、従来のCS-100シリーズと同様に、吸光度の算出に必要なサンプルへの入射光量(リファレンス光量)およびサンプルの透過光量(サンプル光量)の測定を、試料セルを機械的に切り替えることで行っている。光源であるハロゲンランプから試料セルを通して分光器へ光が入射する構成であり、光路上で駆動する部分は、リファレンス光量測定位置とサンプル光量測定位置を切り替える試料セルのみである^[2]。これにより、半導体製造プロセスで求められる24時間連続稼働の状況においても、薬液濃度を安定かつ高速に測定することが可能となっている。

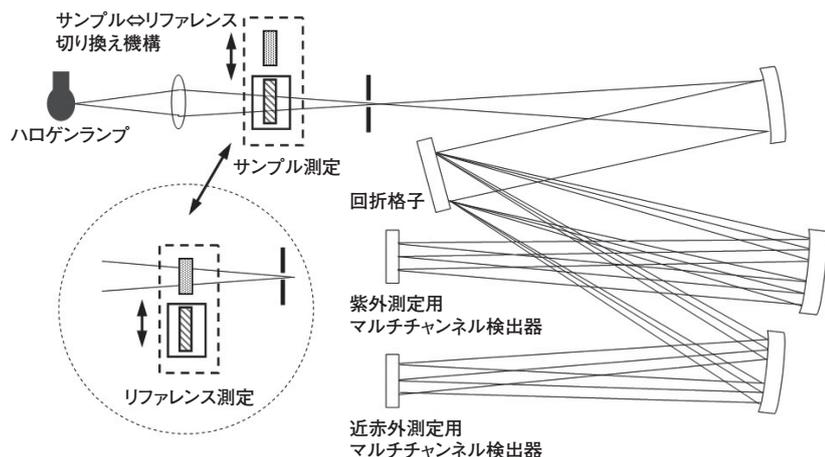


Figure 2 Optical system of CS-100Z

CS-100Zシリーズの安定性向上技術

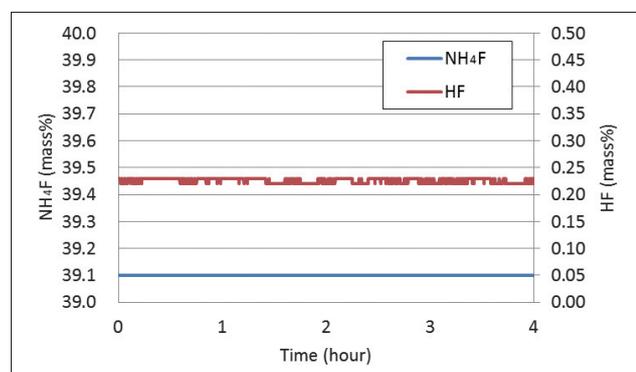
前述の通り、CSシリーズは測定した吸光度を元に薬液濃度を算出している。CS-100Zシリーズでは測定する吸光度範囲を従来比で約半分に絞り込みを行った。CS-100シリーズは、半導体製造プロセス中で使用される全ての薬液に対応していた。しかしSPM(硫酸と過酸化水素の混合液)やリン酸などの高濃度薬液を用いるプロセスなどを除けば、測定可能な吸光度の領域に対して実使用域は限られたものであった。そこでCS-100Zシリーズでは、吸光度の測定範囲を特定の使用範囲に絞り込むことで、吸光度のS/N比を向上させ、濃度安定性を従来のCS-100シリーズ比で約2倍以上に向上させることに成功した。その他にも濃度安定性向上のため、測定に関わる処理の最適化を行っている。

CS-100シリーズでも定評のあった気泡処理技術を踏襲し、脱泡槽によるハードウェア的除去技術に加え、ソフト

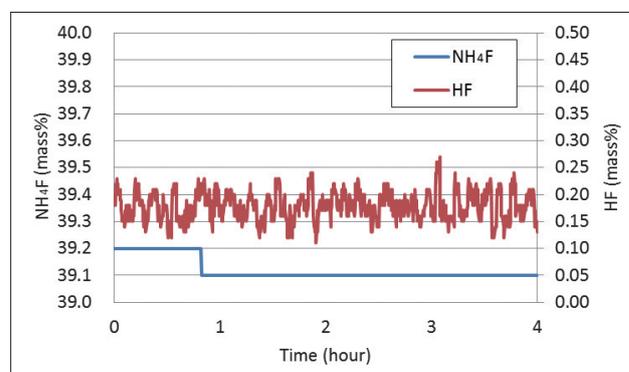
ウェア面でもHORIBAグループ独自の気泡除去アルゴリズムによって効果的に気泡の影響を除去・低減する手法が用いられており、安定した薬液濃度の測定が可能となっている。新製品であるCS-100Zと従来機であるCS-100の性能比較をFigure 3に示す。サンプルは酸化膜のエッチングに使用されるBHF(NH₄FとHFの混合液)溶液である。従来機に比べ、HFの指示値安定性が大きく向上している。

メンテナンス性

半導体工場ではメンテナンスによるダウンタイムの発生がデバイス製造数の減少に直結するため、頻繁にメンテナンスが必要な測定器は受け入れられにくい。CS-100Zシリーズは24時間連続稼働を基本に設計されており、定期メンテナンスの項目は、ハロゲンランプの交換および光学系の経時変化を補正するための水バックグラウンド補正だけである。いずれも実施周期は半年から1年の期間であり、洗浄装置などの定期メンテナンスの周期に合わせて薬液濃度モニタのメンテナンスを行うことを想定しており、ダウンタイムの非常に少ない運用が可能な製品である。



(a) Measured result of CS-100Z



(b) Measured result of CS-100

Figure 3 Stability test results using BHF
Sample : BHF, Measurement range : NH₄F 39.0~40.0% HF 0.00~0.50%

おわりに

HORIBAグループではCSシリーズを始めとして、薬液濃度モニタ関連製品のラインナップを展開している。吸収分光法以外の手法を用いた装置として導電率法を用いたCMシリーズやHFシリーズがある。CSシリーズにおいては、近年増加傾向にある商標薬液にも製品を提供しており、また、洗浄液やエッチング液に留まらず対応可能な薬液種を拡充させている。例えばCMP処理プロセスのスラリー中の酸化剤測定用途に、CS-100Zシリーズをカスタマイズした製品を提供している。今後もユーザーの要求に合致した製品の展開を計り、産業の発展に寄与したいと考えている。

参考文献

- [1] 廣藤裕一, 大西照人, *Readout(HORIBA technical report)*, 13, 31 (1996)
- [2] 横山一成, *計測技術*, 12, (2008)



斧田 拓也

Takuya ONODA

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
液体計測開発部