

## 吸収分光法を用いた工業プロセス用多成分薬液濃度モニタとその応用事例

Industrial In-line and Multi Component Monitor Using Absorption Spectroscopy and Its Application

中井 陽子

Yoko NAKAI

紫外(UV)／近赤外(NIR)の吸収分光法を使用した薬液濃度モニタCSシリーズは、In-line、Real-timeで測定可能な特長を生かし、半導体製造ラインのウェットプロセスにおいてプロセス管理に広く用いられている。測定対象は半導体洗浄で一般的なアンモニア-過酸化水素の混合液などから、エッチングの副生成物や液中金属イオンも含めて5成分以上の多成分系、個体粒子を含むCMPスラリーなど幅広い。本稿ではその具体的応用事例について紹介する。

Chemical concentration monitor, HORIBA CS series, is widely used in semiconductor wet process. Its measurement principle, Ultra Violet (UV) and Near Infrared (NIR) absorption spectroscopy, enables in-line and real-time monitoring for multiple component chemistry. Measuring various kinds of samples is achieved, such as Fe ion concentration in HCl, more than 5 component chemistry including by-product from etching, to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in CMP slurry. In this paper, measurement results for those samples are introduced.

### はじめに

HORIBAグループでは電気化学技術、光学技術、X線技術等様々な基礎技術を応用した分析、計測ソリューションを提供している。その中でも光学技術を活かした分野として、紫外(UV)／近赤外(NIR)の吸収分光を使用した、薬液濃度モニタCSシリーズはIn-line、Real-timeで測定可能な特色を生かし、半導体製造におけるウェットプロセスにおいて長年ご愛用いただいている。本稿ではその応用事例について紹介する。

### 薬液濃度モニタCSシリーズの測定原理と構造

吸収分光法は薬液濃度を非破壊、非接触、リアルタイムで測定するのに適した手法である。サンプルセル中の試料に照射した光は試料によって吸収され、その吸収される波長や吸収レベルは物質や濃度によって異なる。ある波長での吸光度 $A(\lambda)$ は、Equation 1のようにあらわされる。

$$A(\lambda) = \log_{10}[I_0(\lambda)/I(\lambda)] \quad \text{..... (1)}$$

$I_0(\lambda)$ : 入射光強度

$I(\lambda)$ : 透過光強度

$\lambda$ : 波長

また吸光度とサンプル濃度はLambert-Beerの法則によっ

て以下の通りあらわされる。

$$A(\lambda) = a(\lambda)LC \quad \text{..... (2)}$$

$a(\lambda)$ : 吸光係数

$L$ : サンプルセル長

$C$ : サンプル濃度

CSシリーズではこのLambert-Beerの法則を基本原理としており、各波長での光強度を測定することで吸光度を算出、あらかじめ設定された吸光係数およびセル長に基づいて薬液濃度を算出している。なお、実際の測定系では入射光を直接測定するのが難しいため、入射光 $I_0$ の代わりに実際にはリファレンス光強度 $I_r$ を測定している。

測定波長についてはUV領域とNIR領域に限定して測定を行っている。NIR領域ではO-H結合やN-H結合などの吸収領域があり、特に薬液のベースとなるH<sub>2</sub>Oの吸収がある。またUV領域では半導体洗浄プロセスにて一般的に使われるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>や硝酸の吸収領域がある。この特徴を活かすためUVとNIRを同時に分光、検出可能な独自設計のツェルニーター型分光器を搭載しており、マルチチャンネルディテクタにおいて複数波長点での光量を同時に測定している。これにより、移動平均処理などを含めても測定間隔約0.5 - 3秒という高速応答を実現している。また分光部に駆動部がないため、再現よく測定できることも特色である。

高い信頼性と再現性が要求される工業用途ならではの設計となっている<sup>[1]</sup>。

さらに、測定セル部は高純度の石英もしくは高純度サファイア、その他の接液材はPFA（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）と、高クリーン度が求められる半導体プロセスに適した接液材を使用している。

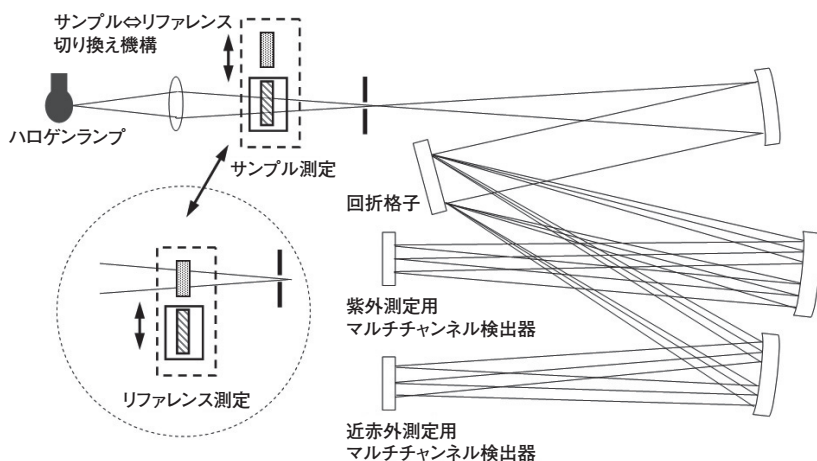


Figure 1 Structure of CS-100 series

## 薬液濃度モニタCSシリーズのラインナップ

CSシリーズでは①測定セル内蔵型と②測定セル分離型、の大きく二つのラインナップに分けることができる。

### ①測定セル内蔵型

このタイプとしては基本モデルであるCS-100シリーズ、さらにその上位機種種のCS-700シリーズをラインナップしている。CS-700シリーズは2016年に上市された新製品である。こちらはCS-100シリーズでの経験を活かし、ハード面、演算面等多岐にわたる改良が加えられているが、最も重要な点としては光学系ではUV、NIRともに従来よりもチャンネル数の多い検出器を用いることで、測定波長範囲と波長分解能が向上し、スペクトル分離性能が向上している点である。

### ②測定セル分離型(光ファイバ型)

これは測定セル部と、電気系や光学系が搭載された本体部を分離し、両者を光ファイバで接続したものである。CS-100F1シリーズでは、リファレンス光測定を本体内部で行うことで本体とセル間の分離を実現しており、主に腐食性の薬液や高温大流量の薬液の測定に用いられている。2014年に上市されたCS-600Fシリーズでは測定セルユニット内でミラーをエア駆動シリンダで移動させることにより、サ

ンプル光/リファレンス光の双方を測定することができる。これにより従来のCS-100F1シリーズで必要であったバックグラウンド補正頻度を従来の6時間毎から約1ヶ月以上と大幅な低減を実現した。

## 検量線の作成



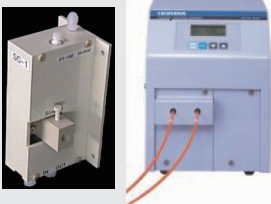

CSシリーズでは、特定の薬液種およびその各成分の濃度範囲に対して、吸光度スペクトルから濃度へ換算する個別の換算係数を持っており、これを「検量線」と呼んでいる。この検量線を仕様に応じて個々のモニタにインストールし、実際の液にて各種調整・検査を行った上でモニタを出荷している。

検量線作成の方法としては、対象となる薬液に対して各濃度範囲でマトリックス状に濃度既知のサンプルを調整し、そのスペクトルを取得する。この濃度情報と吸光度スペクトルより多変量解析を用いて、検量線を作成している。

## 測定事例

CS-100シリーズの測定対象の代表的な例としては、半導体

Table 1 CS series line up (CS-100, CS-700, CS-100F1, CS-600F)

	測定セル内蔵型		測定セル分離型	
	CS-100シリーズ	CS-700シリーズ	CS-100F1シリーズ	CS-600Fシリーズ
外観				
特徴	基本シリーズ	多波長、高分解能	基本シリーズ	安定性向上
対象温度	20-30℃ (冷却器取付け可)	20-30℃	20-30℃	20-80℃

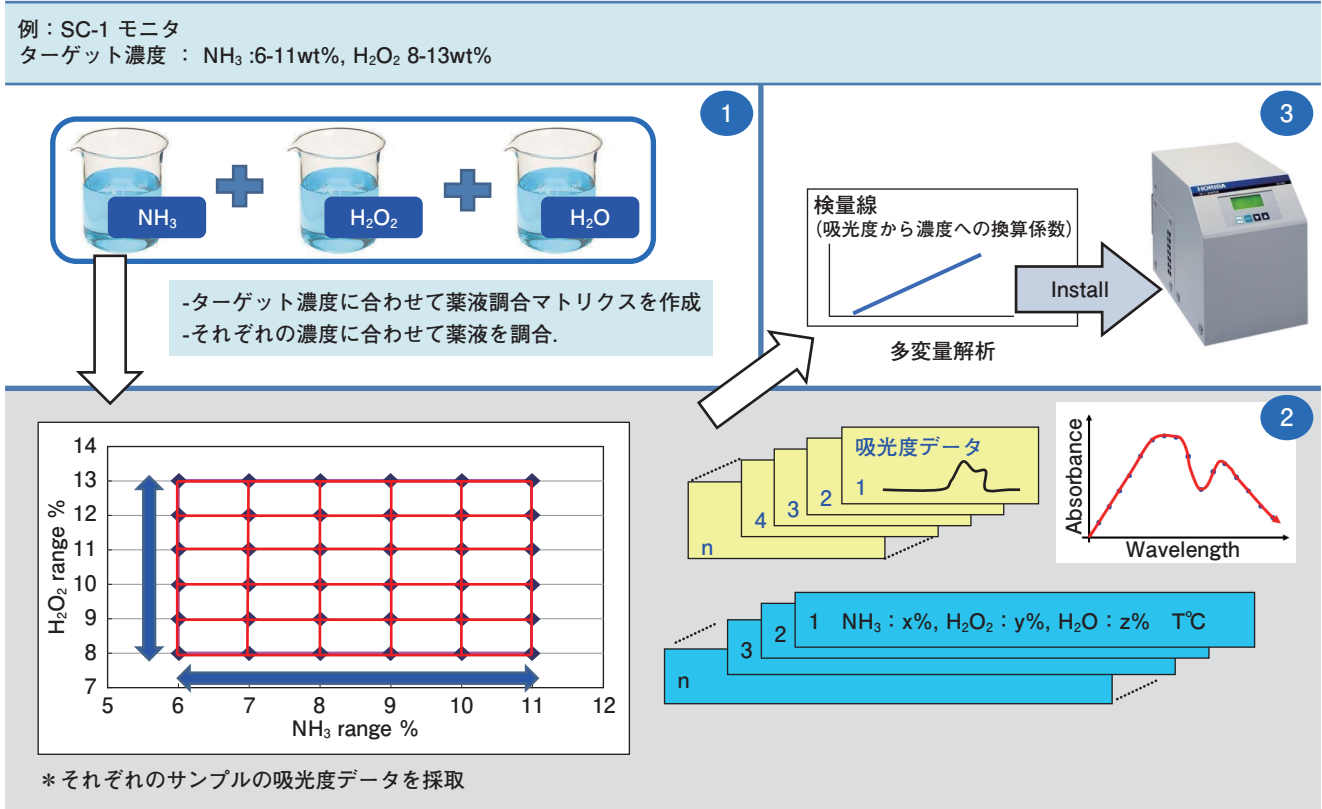


Figure 2 Schematic flow of making calibration curve

洗浄プロセスに使用される、NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>OやHCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oなどといった、主に2-3成分からなる薬液測定が挙げられる。近年ではこれだけにとどまらず、副生成物が生成する場合や有機系物質を含む場合、金属イオンが共存する場合など、半導体の他、めっき、リチウムイオンバッテリーなど様々な分野の製造工程で使用される薬液の測定を行っている。以下ではその一部について紹介する。

**薬液中の金属イオン濃度測定**

ここでは塩酸に鉄を溶かした場合の鉄イオン濃度測定事例を挙げる。鉄が塩酸に溶けた場合、大部分は2価となるが、空气中で酸化されることで一部3価となる<sup>[2]</sup>。この塩酸中のFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の分離測定を試みた。測定濃度レンジとして以

下を設定した。

- HCl : 5 - 10 mass%
- Fe<sup>2+</sup> : 5 - 10 mass%
- Fe<sup>3+</sup> : 0.05 - 0.2 mass%

これらの成分を測定するために、検量線作成時にあらかじめ鉄イオンの塩化物を成分の一つとして組み込んだ。すなわち、Fe<sup>2+</sup>として、FeCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O粉末を、Fe<sup>3+</sup>としてFeCl<sub>3</sub>水溶液を、各イオン濃度が所定の濃度となるようHClおよび水と混合、調整した。

鉄イオンが溶け込むと、溶液はFe<sup>2+</sup>では黄緑色に、Fe<sup>3+</sup>では黄色がかった茶色に着色して見えることから、補色関係にある青色付近の可視領域に吸収があることがわかる。空気をリファレンスとしたFe<sup>2+</sup>およびFe<sup>3+</sup>の吸収スペクトルをFigure 3に示す。

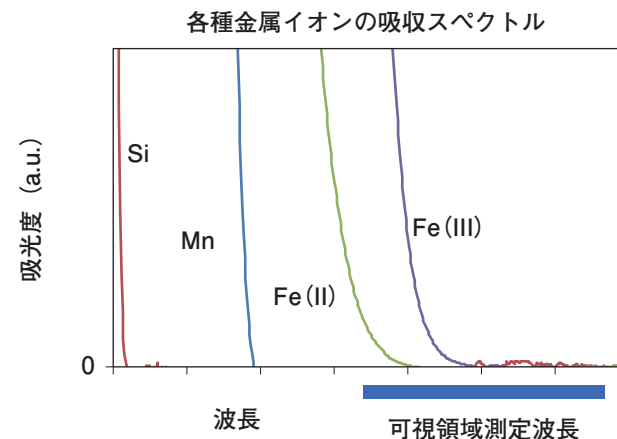


Figure 3 Absorbance spectra of metal ions

Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の吸収領域を同時に測定するため、可視領域が測定できるよう光学系を調整し、上記の試料の測定を行い、検量線を作成した。その自己検量データをFigure 4に示す。HCl, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>いずれの成分も変動するよう調整したサンプルではあるが、それぞれの成分が分離し測定できている

**CS-700シリーズを用いた多成分系測定**

ここでは3成分以上の混酸に、さらに副生成物が発生する場合について紹介する。一例としてSiウエハーのエッチングで一般的に使われるHF, HNO<sub>3</sub>, 酸 X, という3種の酸か

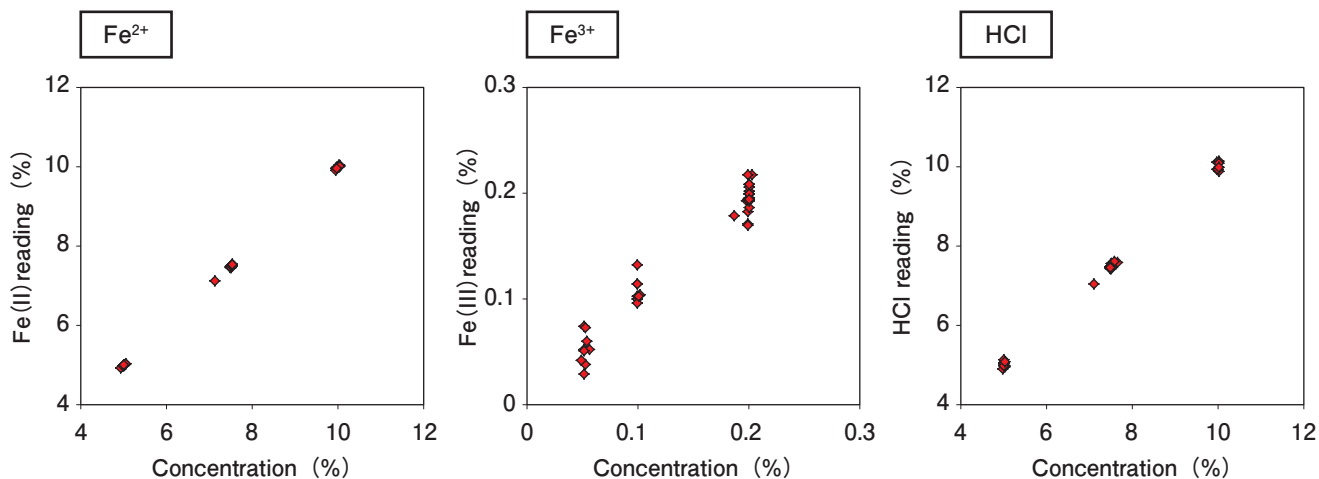


Figure 4 Measurement results of HCl, Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>, using monitor installing spectrometer for VIS region

らなる液にエッチングによってSiが溶け込む場合のモニタリングを挙げる<sup>[3]</sup>。一般的にエッチングが進行するにつれ、酸濃度が低下し、Siが反応してできる副生成物が生成する。副生成物濃度が高い場合、吸収スペクトルに影響を与え、各酸の濃度測定結果の誤差要因となる。そこで、検量線作成時に、3種の酸と水にさらに、エッチングによる副生成物H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>を成分の一つとして加え、5成分系として試料を調整し検量線を作成した。Figure 5に多波長高分解能のCS-

700を用いた測定結果を示す。いずれの成分もH<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の影響を受けずに良好な測定結果を示し、さらにH<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の濃度も測定できる。

#### 半導体CMP用スラリー測定事例

半導体製造においてはウエハー表面を化学的・機械的作用を使って研磨するCMP (Chemical Mechanical Polishing) プロセスが行われる。Cuなどの金属層を研磨する工程では

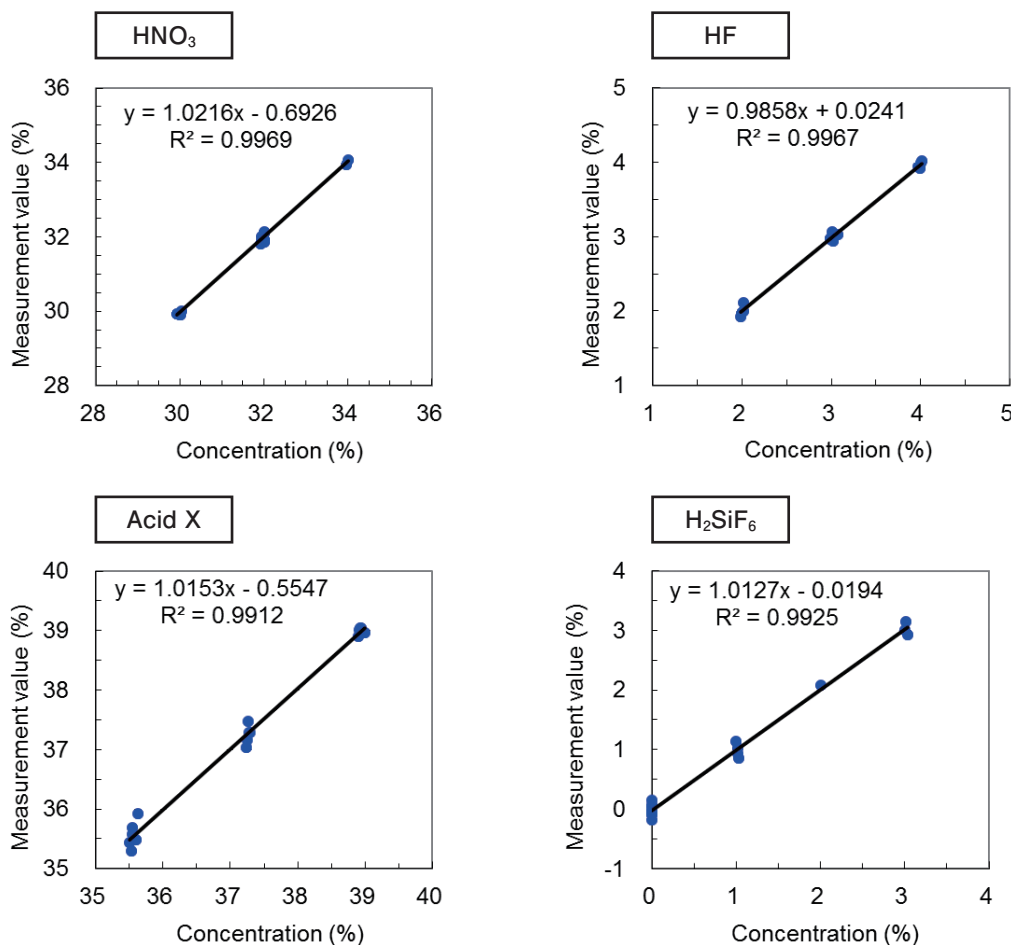


Figure 5 CS-700 measurement results of 5 components acid

研磨剤(スラリー)に過酸化水素を添加し、金属の酸化により研磨効率を上げることがある。この際過酸化水素の濃度のコントロールが重要なポイントである。一般的にCMPスラリー中の砥粒は粒径が百～数百nmレベルのものが多いが、波長が短いUV領域では光が粒子により散乱され、吸収分光法を用いる場合には測定に適さない。一方でNIR領域では粒子サイズに比べて波長が長い散乱影響を受けずに光が透過し、比較的測定に適している。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>はUV領域ほどでないながらもNIR領域にも吸収を持つ特徴を活かし、NIR領域のみを用いてCMPスラリー中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度測定を試みた。CMPスラリーには水を溶媒としてシリカやセリアなどの砥粒の他、pH調整剤や防錆剤等の様々な成分が含まれているが、スラリー全体を1成分とし、さらにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>および水の3成分系としてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を測定する検量線を作成した<sup>[4]</sup>。Figure 6に示す通り、良好な線形性を示し、粒子を含む液体でも粒子のサイズや濃度が適していれば測定可能であることがわかる。

## まとめ

本稿では主に半導体製造プロセスで用いられる洗浄液・エッチング液の測定に用いられる、吸収分光を用いた濃度モニタについて紹介を行った。測定対象は、酸とそこに溶解している金属イオン濃度測定や、副生成物を含む混酸の濃度測定、粒子を含むスラリー液中の過酸化水素濃度測定など、ここに紹介していないものも含め多岐にわたる。さらにはサンプル条件やお客様の製造装置のインテグレーションに合わせて、波長域や、サンプリング系の形態など様々なバリエーションをラインナップしている。今後も半導体のみならず様々な産業分野において吸光分析をはじめ、弊社の持つ技術を活用し、In-lineモニタリングを通して製造プロセスでの問題解決、品質・生産効率向上に貢献していきたいと考えている。

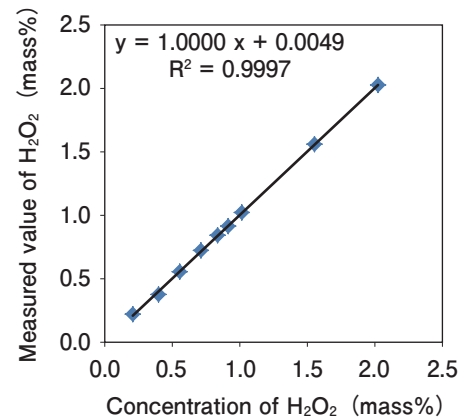


Figure 6 Measurement result of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in CMP slurry

## 参考文献

- [1] 横山一成, “ウェットプロセスにおける薬液濃度モニタ”, 計測技術36巻13号, 日本工業出版(2008), pp.22-23
- [2] Bruce H. Mahan著, 塩見賢吾 他共訳: “大学の化学[II]”, 廣川書店,(1998), pp746
- [3] 大見忠弘 編著: “ウェットサイエンスが拓くプロダクトイノベーション”, Sipec(2001)
- [4] Yoko Nakai, “Hydrogen Peroxide Concentration Monitoring for CMP slurry”, International Conference on Planarization/CMP Technology (2014), pp.227-228



### 中井 陽子

Yoko NAKAI

株式会社 堀場製作所  
液体計測開発部  
Liquid & Water Quality R&D Dept.  
HORIBA, Ltd.