

半導体薬液用溶存酸素計 (HD-960L)

低濃度・高温・低流量・耐薬品性を実現した、半導体薬液用の溶存酸素計の特性について

Dissolved Oxygen Monitor (HD-960L) for Semiconductor Wet Process

Performance of the Dissolved Oxygen Monitor Used in the Semiconductor Wet Process;

Low Concentration Monitoring, High Temperature, Small Amount of Sampling Volume, Chemical Resistance

井上 健太郎

Kentaro INOUE

半導体ウェットプロセスで使用される薬液用(HFおよびTMAH水溶液)の溶存酸素濃度計(HD-960L)を製品化した。センサはポーラログラフ式を採用し、低濃度の応答を良くするためにガード極を設けた。内部電解液量の濃度の最適化と、ガード極への電流制限抵抗の配置により、高温溶液測定と内部電解液の長寿命化を実現した。評価試験の結果、飽和溶存酸素の信号は、薬液の濃度を変化させても影響がないこと、低濃度での濃度変化に対する応答が十分速く、信号は濃度に対して直線的であることが確認された。センサを装着するフローチャンバは、スターラを装着し、低サンプル流量でも溶存酸素を安定に測定できるようにした。

The dissolved oxygen monitor HD-960L was launched which is used for the etching chemicals (HF and TMAH aqueous solution) in the semiconductor wet process. In the polarographic sensor, a guard electrode is arranged to obtain faster response for low concentration range. The volume of the electrolyte solution is limited so as to minimize the slack of the membrane by hot sample. The guard electrode together with a current restrict resistor prolongs the life of electrolyte solution. The results of the performance test showed that the signal of saturated oxygen would not be influenced by the chemical existence, the response to the concentration changing in low concentration area was good enough, and the output was linear to the input concentration. In the flow chamber, magnetic stirrer is installed to measure the dissolved oxygen stably in low sample flow rate.

はじめに

半導体デバイスの製造プロセスでは、フッ酸やTMAH (Tetramethylammonium hydroxide)の水溶液が使用されている。これらプロセスに使用される薬液には通常数 $\mu\text{g/L}$ ~数 mg/L の酸素が含まれており、この薬液中の溶存酸素がウェハー処理に影響を与えることが指摘されている。

TMAHによるエッチングの速さ、表面の平坦性が溶存酸素の濃度に関係し、仕上がりの状態に影響すること、フッ酸中の溶存酸素によってCu配線が腐食しデバイスの特性悪化の要因となることが分かってきており、これらの薬液中の溶存酸素をモニタリングする必要性が高まってきた。

雰囲気中の酸素を断つことは、窒素パージする事で実現できるが、薬液中の酸素も低濃度にコントロールする必要がある場合、溶存酸素濃度計での確認が必要となっている。こ

こでは、半導体デバイスの製造プロセスで使用される薬液に特化した、低濃度用、高温用の溶存酸素計(HD-960L)の、性能と構造について紹介する。

測定原理(隔膜ポーラログラフ法)

この溶存酸素計では隔膜式ポーラログラフ方式の電気化学センサを採用しており、センサはアノード極、カソード極、ガード極で構成される。センサ内部は電解液で満たされており、測定対象液とセンサの間はガス透過性の高分子膜(隔膜)で隔離されている。

測定対象となる水溶液と電極を隔てている隔膜を通り抜けた酸素ガスは、薄い電解液の膜に覆われたカソード極(Au)に、拡散によって到達すると、カソード極から電子を受け取り、還元され、水酸化物イオンになる。アノード極(Ag)では、アノード極の一部が酸化されて、イオン化し、アノード極から離脱すると同時に、アノード極に電子を残す。このとき、電子がアノード極からカソード極に移動するので、

電流計で測定すれば、酸素ガスの還元反応の時間当たりの数に比例した信号が得られる。電解液の主成分はKCl水溶液で、反応に伴うpHの変化を少なくするための、pH緩衝剤が添加されている。カソード極はアノード極に対して、反応を促進するため、マイナス0.6 V程度の電圧を印加している。酸素ガスの還元に伴う化学反応を次に示す。



反応に伴い塩化物イオンが消費されるので、電解液には寿命が伴う。同時に、アノード極の銀も徐々に酸化されるが、アノード極は十分な量が確保されており、電解液の消耗に比べると無視できる。

試料がフッ酸やTMAHなどの溶液の場合、イオンは隔膜を移動できないので、反応には影響しない。塩分濃度補正については、薬液の濃度が分かれば補正することも可能であるが、この装置では純水中の溶存酸素として出力している。

ガス透過膜

ガス透過膜(隔膜)にはFEP製のメンブレン(厚さ25 μm)を用いた。電解液に接する面は親水処理を施して、電解液とカソード極、および電解液と隔膜の濡れを良くしている。

低濃度の溶存酸素測定のための工夫

カソード極に到達する酸素ガスは、カソード極直上の隔膜を通り抜けて到達するものと、電解液中の溶存酸素が拡散によって到達するものがある。電解液中の溶存酸素は、最終的には試料液中の溶存酸素と平衡になるのであるが、電解液の体積が大きいので、平衡に達するには数時間を要する。例えば、空気中に長時間晒し電解液中に十分酸素が溶け込んだ状態のセンサを、酸素ゼロの環境に置いたとき、隔膜を通して到達する酸素ガスがゼロになっているにも係らず、電解液中の溶存酸素がカソード極に到達すると、信号がゼロにならない、もしくはゼロになるまでに、長時間を要することになる。この現象は、高濃度の測定を行う場合には無視できるのであるが、数μg/Lレベルの低濃度の酸素濃度測定においては顕著になる。

そこで、カソード極と同じ機能を持たせたリング状のガード極をカソード極の周囲に設けて、電解液中の溶存酸素をこのガード極で還元してカソード極に到達しないようにした。このガード極により低濃度測定時に問題となる、電解液からの拡散による到達をブロックし、高速応答を可能にしている。

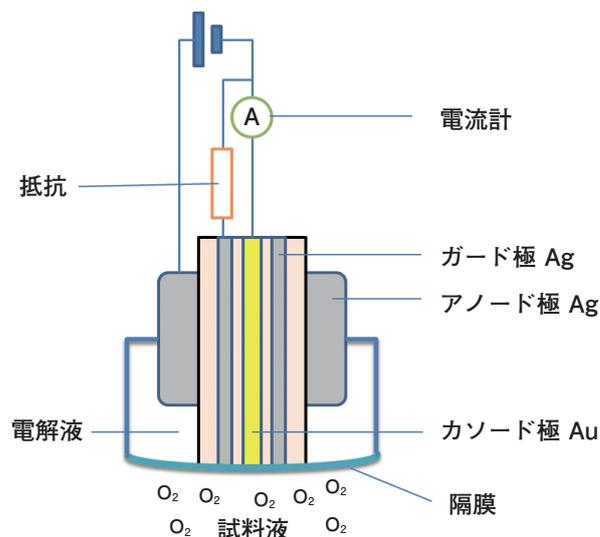


Figure 1 Measurement principle of membrane polarograph method

ガード極の電流制限

ガード極は、低濃度の応答を早くするために必要なものであり、高濃度では不要なものである。しかし、ガード極はカソード極に比べて表面積が約1.4倍あるため、長時間高濃度の酸素に晒された状態では、ガード極によって酸素が還元され、電解液の劣化が早まる欠点がある。そこで、酸素濃度が高い状態においてガード極での還元反応を抑えて電解液の劣化を防ぐため電流を制限する抵抗を設けた。この電流制限抵抗により、低い溶存酸素の場合には本来のガード極の機能を維持しながら、高濃度時のみガード極の機能を制限して不要な電解液の消費を抑制している。Figure 1に、ガード極付き隔膜ポーラログラフ測定原理図を示す。

ガード極の効用

酸素に電子を提供しやすくするために、カソード極の電位を下げて、電子密度を上げている。そのためカソード極に金属イオンが到達すると、電子を受け取り還元されて、カソード極の表面に析出する。この現象が生じると、カソード極の表面積が増加し、その割合で感度に変化する。ガード極は、電解液中の金属イオンを還元してトラップするので、カソード極に金属が析出しない利点がある。

高温試料の測定

センサは、60℃までの高温試料の測定が可能である。センサに供給される液温が上昇すると、電解液の体積が上昇して、内部の圧力が高まり、隔膜を内側から押す力が発生する。そうすると、隔膜とカソード極の隙間が拡がり、拡散距離が長くなるので、応答性が悪化する。対処として、隔膜の直径を大きくし、電解液の液量を減らす方法を採用した。この方法により内部電解液の体積膨張時でも隔膜とカソード極間の隙間が大きくならないようにしている。電解液の寿命の点では、液量は多い方が好ましいが、測定温度

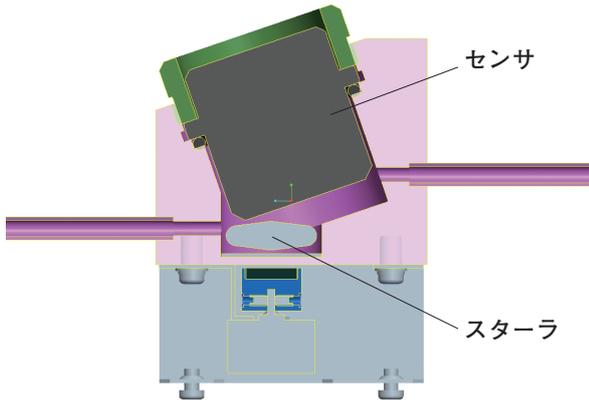


Figure 2 Cross section of the flow chamber with a sensor attached

を上げるため、濃度と液量を最適化している。

フローチャンバの構造

測定された試料液はプロセスに戻せないため、試料である薬液のサンプリング量は極小化することが求められる。低流量での測定が望ましいが電位測定センサとは異なり、試料中の測定成分である酸素を消費するため、静止した試料での測定は誤差が大きくなる。正確な測定にはセンサの隔膜表面に常に新鮮な試料を供給する事が必要となる。低流量の試料液供給でも、隔膜表面の濃度を新鮮な濃度に保つためには、試料液を攪拌することが有効である。フローチャンバの底面には、マグネティックスターラを装備して、試料液を攪拌しているので、流れのない試料液でも、溶存酸素を測定できる。

半導体プロセス用のPFA製配管を直接溶接できるように、本体をPFA製とした。温度センサはフローチャンバに設置して、より高速に液温を測定できるようになった。Figure 2にセンサを装着したフローチャンバの断面を示す。

Figure 3にマグネティックスターラを動作させたときと止

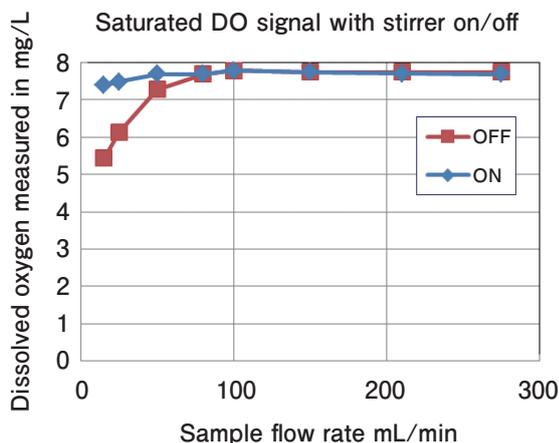


Figure 3 Efficacy of the imbedded stirrer resulted from evaluation test (Possible to measure in low flow rate)

めたときの流量に対する測定値を比較した。スターラを止めると、流量が低い場合に、指示が極端に低下することがわかる。

薬液中の溶存酸素信号

薬液中の溶存酸素測定において、イオンは隔膜を通過できないので、基本的にはイオン成分は測定に影響しない。塩素ガス、オゾンガスなどのガス成分は隔膜を通り抜けることができるので影響を与える。フッ酸は100%電離せず、ほとんどが分子の状態で存在するが、低濃度ではフッ化水素(HF)の蒸気圧が低いため、実験的には影響を与えなかった。TMAHはほとんど電離しており、隔膜を通り抜けることができないので影響しない。純水を空気でバブリングしておき、フッ酸およびTMAHを添加しながら、飽和溶存酸素の信号の変化を確認したが、どちらも薬液の濃度を変えても影響を受けなかった。Figure 4とFigure 5にHFおよびTMAHの濃度を変えたときの空気飽和の状態の測定値を示す。

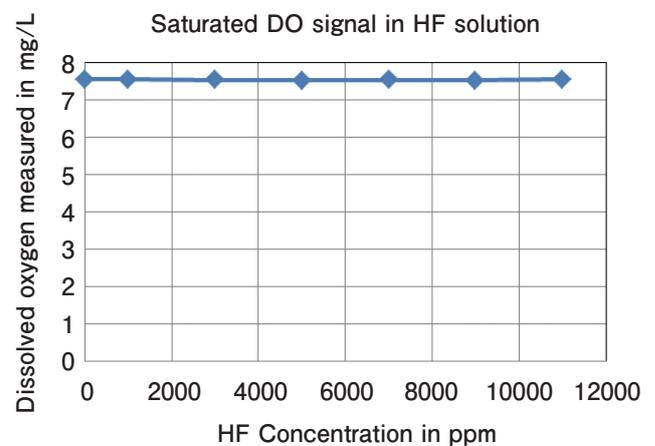


Figure 4 Air saturated DO signal in HF solution

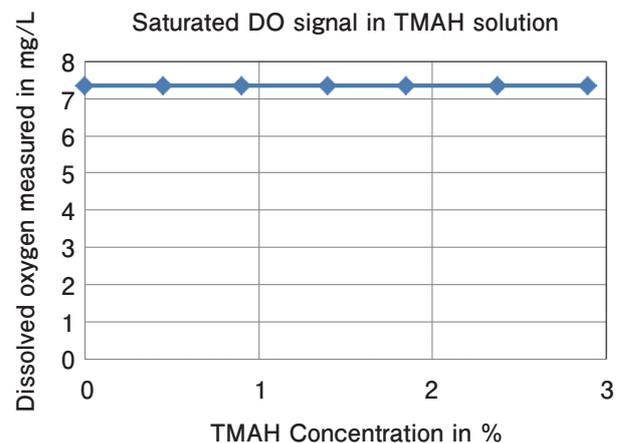


Figure 5 Air saturated DO signal in TMAH solution

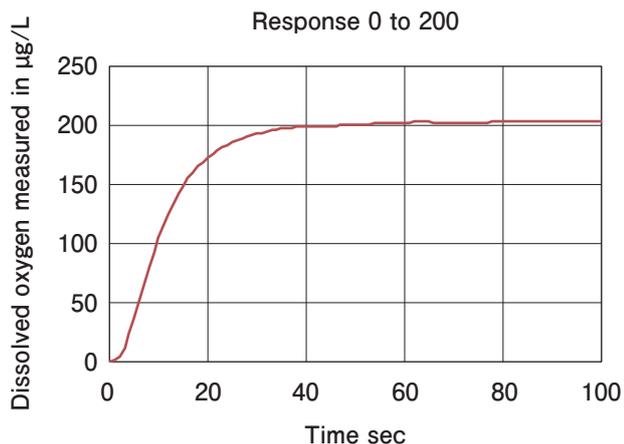


Figure 6 Rising response of DO

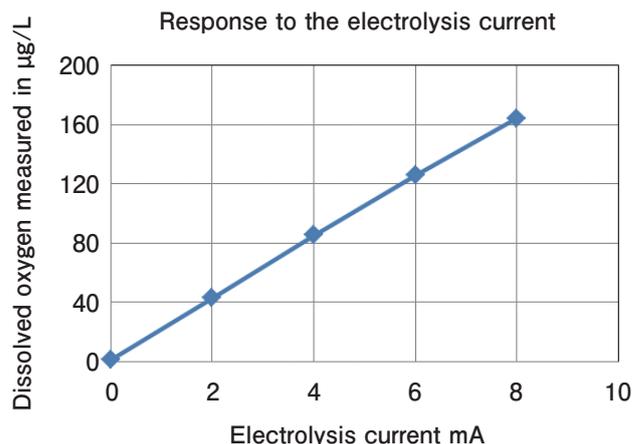


Figure 8 Linearity of DO in low concentration

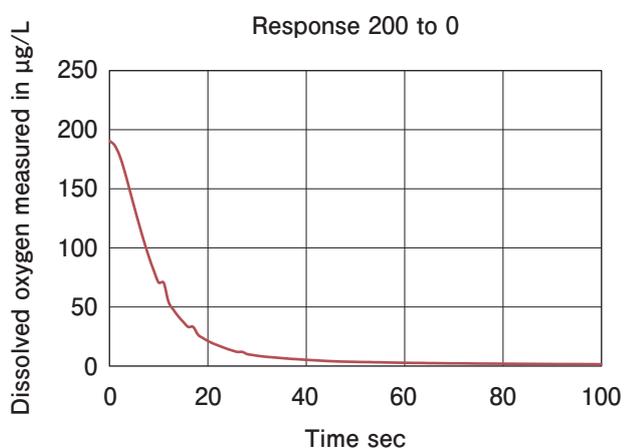


Figure 7 Falling signal of DO

バの手前で弁を切り替えて、立ち上がりと立ち下りの応答性能を確認した。Figure 6とFigure 7に低濃度域での応答性を示す。

信号の直線性

脱気水を一定流量で流しながら、電解による酸素発生器を通す方法で、電解電流を調整して、溶存酸素濃度を变化させた。計算で得られる溶存酸素濃度に対して、検知電流は直線的に変化することが確認できた。酸素ゼロでの残余電流が低く、ゼロ点は極めて安定している。Figure 8に電解電流で溶存酸素濃度を調整して、直線性を確認した結果を示す。

信号の応答性

ガード極により、低い溶存酸素濃度領域でも、高速に応答することが確認できた。脱気水と、脱気水を電気分解して200 µg/L程度の溶存酸素を発生させた液を、フローチャン

製品仕様と外観

製品の外観をFigure 9に、仕様をTable 1に示す。



(a) sensor unit: DO-100



(b) Amplifier: HD-960L

Figure 9 Outline view of Dissolved Oxygen monitor

Table 1 Abstract of the specification

Model	Amplifier	HD-960L
	Sensor Unit	DO-100
	Sensor	5600
Measuring principle	Membrane Polarography	
Measuring range	200.0 µg/L 2.000 mg/L 20.00 mg/L	
Measurement cycle	1 sec	
Repeatability	+/- 1%FS	
Linearity	+/- 1%FS	
Response (T90)	30 sec	
Sample condition	Flow rate	15 to 200 mL/min
	Temperature	10 to 45 deg.C
	Pressure	0 to 0.1 MPa
	HF concentration	Less than 5000 ppm
Wetted material	Sensor body	PP
	Membrane	FEP
	Flow chamber	PFA
Facility	Power	DC24 V
	Purge gas	N ₂

おわりに

高温対応のために、電解液を減らしたことで、電解液の寿命が短くなる問題に対して、ガード極に抵抗を与えることで、高濃度の溶存酸素に晒されても、電解液の消費を抑えることができるのは、この製品の大きな特長である。さらに接液部材の耐薬品性やフローチャンバの構成を半導体プロセスに特化させたことで、上記の特徴を薬液中の溶存酸素測定でも活かすことができた。

今後も複雑化する半導体プロセスにおいて、従来からの薬液濃度の測定に加えて、この溶存酸素のような「薬液濃度以外の計測」は今後もますます重要になると予想される。この溶存酸素計が半導体の品質向上、歩留りの向上に貢献することを願っている。



井上 健太郎

Kentaro INOUE

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部
Development Department
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.