

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3632748号
(P3632748)

(45) 発行日 平成17年3月23日(2005.3.23)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int. Cl.⁷

F I

GO 1 N 27/62

GO 1 N 27/62

C

GO 1 N 1/00

GO 1 N 1/00

I O 1 B

GO 1 N 1/02

GO 1 N 1/02

J

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-78650 (P2000-78650)	(73) 特許権者	000005452 日立プラント建設株式会社 東京都千代田区内神田1丁目1番14号
(22) 出願日	平成12年3月21日(2000.3.21)	(74) 代理人	100091306 弁理士 村上 友一
(65) 公開番号	特開2001-264295 (P2001-264295A)	(74) 代理人	100086922 弁理士 大久保 操
(43) 公開日	平成13年9月26日(2001.9.26)	(73) 特許権者	503121103 株式会社ルネサステクノロジ 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号
審査請求日	平成12年10月23日(2000.10.23)	(74) 代理人	100091306 弁理士 村上 友一
		(72) 発明者	石割 修一 東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日立プラント建設株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚染物質の固体表面吸着評価方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被加工材料と同一材料の試験片を質量分析装置に装着される吸着管容器に収容可能なサイズに作製し、

該試験片を検査雰囲気中の測定箇所在所定時間放置した後、当該検査雰囲気中で前記試験片を前記吸着管容器に収容し、前記試験片を収容した前記吸着管容器ごと検査雰囲気外の質量分析装置に装着して、汚染物質材料および汚染物質量を測定して被測定個所の汚染度を評価することを特徴とする汚染物質の固体表面吸着評価方法。

【請求項2】

前記試験片は、前記吸着管容器に収容し、気密した状態で運搬または保管することを特徴とする請求項1記載の汚染物質の固体表面吸着評価方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、汚染物質の固体表面吸着評価方法に係り、特に、クリーンルーム等の清浄室内に浮遊する汚染物質がシリコンウェハ等の被加工物に吸着する量を測定し、清浄室内の清浄度および被加工材料のそのもの、または切断したものの固体表面汚染評価するのに好適な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの高集積化に伴う微細化、多層化により、多種の不純物が半導体プロセスに種々の影響を与えている。半導体デバイスにおいては、けい素元素以外の全ての元素、分子が約 10^{-12} g の極微量レベルで半導体プロセスに大なり小なりの影響を与えることは周知のことである。その中で炭素化合物に代表される有機化合物については、半導体プロセスにおいて多種の有機材料が使用され、その代表としてホトレジスト材がプロセス中で20数回使用されている。また、クリーンルーム等の清浄室内にも有機化合物を発生する材料が多数用いられている。例えば、ダクト、配管、壁材、床材等にプラスチック材料が用いられ、その中に可塑性材として、ジブチルフタル酸 (DBP)、あるいは、ジオクチルフタル酸 (DOP) の有機化合物が多量使用されている。この可塑性材の有機化合物等汚染物質として、低圧、常温においてもダクト、配管、壁材、床材等から蒸発してクリーンルーム内を浮遊してシリコンウェハ等の被加工物に吸着して汚染している。また、クリーンルーム内には、他の汚染物質、例えば、シリコン、石英、ガラス、または金属材料等が浮遊している。

10

【0003】

この汚染を測定する方法として、例えば、ウェハ表面に吸着した有機化合物等の汚染物質を評価する方法としては、ウェハそのものを雰囲気中に放置し、ウェハ加熱脱着式ガスクロマト質量分析法により測定されている。

【0004】

図11を用いて、従来の評価方法について説明する。プラスチック容器に収納されて運搬、保管されたシリコンウェハを取り出し(ステップ1、2)、シリコンウェハ清浄用加熱装置で加熱し、初めの汚染を除去する(ステップ3)。または、この代わりとして、シリコンウェハ加熱脱着装置を用いて清浄できるが、この場合には分析測定数(単位時間での)が半減する。清浄されたシリコンウェハは再度プラスチック容器に収納されて、クリーンルーム等の室内の被測定個所に運搬される(ステップ4)。被測定個所では、プラスチック容器からシリコンウェハを取り出し、被測定個所に所定時間(1~200時間)だけ置いておく(ステップ5)。有機化合物が吸着されたシリコンウェハは、再度プラスチック容器に収納されて、測定器のある所に運搬されプラスチック容器から取り出されて、シリコンウェハ加熱脱着装置にセットされ、温度300で、30分間加熱される(ステップ6、7)。

20

【0005】

加熱されたシリコンウェハから発生した有機化合物は活性炭が含まれている吸着管(商品名;テナックス吸着管)に捕集する(ステップ8)。このとき、吸着管は、吸着管パージ装置(商品名;テナックス吸着管パージ装置)により、温度280で3時間の熱処理を行い洗浄しておく(ステップ9)。シリコンウェハ加熱脱着装置にセットされた吸着管を加熱し、有機化合物を脱離(ステップ10)して、ガスクロマトグラフ質量分析装置に装着して、有機化合物材料および有機化合物質量を測定する(ステップ11)。この測定結果より、被測定個所が有機化合物で汚染されていないか、否かの評価を行っている(ステップ12)。

30

また、他の方法として、シリコン粉末を吸着管に入れて、クリーンルーム内等の空気を吸引して測定する方法がある。

40

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、シリコンウェハを用いてウェハ表面に吸着した有機化合物を評価する上記従来の方法では、初めにシリコンウェハを洗浄するために用いるシリコンウェハ清浄用加熱装置、および、シリコンウェハに吸着された有機化合物を脱離するシリコンウェハ加熱脱着装置が必要になる。このシリコンウェハ清浄用加熱装置およびシリコンウェハ加熱脱着装置は大型機器であり、設置面積を広くとるとともに、高価であるという問題がある。また、テナックス吸着管が必要になっている。

【0007】

さらに、洗浄したシリコンウェハ、および有機化合物等の汚染物質を吸着したシリコンウ

50

エハは、プラスチック容器に収納されて運搬・保管されるため、プラスチック容器からの有機化合物等の汚染物質が蒸発し、シリコンウェハに吸着して測定精度を低下させている。また、汚染物質を測定したシリコンウェハは、プラスチック容器に収納されて運搬、保管されるために、長時間保管することができないので被測定場所が制限されている。このため、遠距離（海外を含む）にある被測定個所では、前記の大型機器で高価なシリコンウェハ清浄用加熱装置およびシリコンウェハ加熱脱着装置を設置する必要があった。また、シリコンウェハ清浄用加熱装置およびシリコンウェハ加熱脱着装置を用いるために、測定工数が多くなり、迅速な評価が困難であるという問題がある。

【0008】

また、シリコンウェハの吸着汚染物質の評価濃度は、ジオクチルフタル酸（DOP）で0.2ナノグラム（ng）/平方センチメートル（ cm^2 ）である。汚染物質を検出するガスクロマト質量分析装置の感度は、絶対濃度で0.1ナノグラム（ng）は検出可能である。しかし、シリコンウェハを用いた場合には、ウェハの表面積は直径200mmのウェハで、片面の面積が314 cm^2 あり、感度として、0.1ナノグラム（ng）/314 cm^2 = 0.00032ナノグラム（ng）/平方センチメートル（ cm^2 ）となり、必要とする感度（0.2ng/ cm^2 ）よりも十分すぎるものである。

【0009】

他の方法として、シリコン粉末あるいはペレットを吸着管に入れて、クリーンルーム内等の空気を吸引して測定する方法は、シリコン粉末あるいはペレットが重なり合うなどして吸着が偏り、シリコンへの有機物の吸着性が異なり、シリコン吸着有機物評価には適していない。

【0010】

本発明は、前記従来技術の欠点を解消するためになされたもので、汚染物質の固体表面吸着評価方法に係り、特に、シリコン表面積の小さい試験片を作製し、前処理の取り扱い、評価、運搬、保管を簡便にし、ウェハそのものを用いながら従来必要とした大型機器を不要とし、高精度に測定、評価できる汚染物質の固体表面吸着評価方法を提供することを目的としている。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

上記の目的を達成するために、本発明に係る汚染物質の固体表面吸着評価方法は、被加工材料と同一材料の試験片を質量分析装置に装着される吸着管容器に収容可能なサイズに作製し、該試験片を検査雰囲気中の測定箇所³⁰に所定時間放置した後、当該検査雰囲気中で前記試験片を吸着管容器に収容し、前記試験片を収容した前記吸着管容器ごと検査雰囲気外の質量分析装置に装着して、汚染物質材料および汚染物質量を測定して被測定個所の汚染度を評価するようにした。

【0012】

この場合、前記試験片は、前記吸着管容器に収容し、気密した状態で運搬または保管する構成とすればよい。

【0013】

上記のごとく構成した本発明は、シリコンウェハの一部を切り取ってシリコン単板の試験片⁴⁰を作製する。その試験片は洗浄された後に、洗浄された石英あるいはガラスよりなる小型の吸着管に収納しクリーンルームなどの測定個所まで運搬する。このとき、洗浄された試験片は、ガスクロマトグラフの質量分析装置に直接装着可能な吸着管容器に収納されているため、従来のように有機化合物等の汚染物質で汚染することがなくなり、外気から遮断された密閉状態とされているため、長期間保管することが可能となっている。測定個所では、小型の吸着管容器から試験片を取り出して、被測定個所に所定時間の間だけ放置しておく。このとき、所定時間は、汚染物質が一定の表面飽和濃度になる時間（1～200時間）を設定している。

【0014】

測定後は、汚染物質が吸着された試験片は、前記の小型の吸着管に収納し測定装置がある⁵⁰

個所まで運搬する。この運搬された試験片が収納された小型の吸着管容器は、ガスクロマトグラフ質量分析装置にそのまま装着できる。ガスクロマトグラフ質量分析装置は、汚染物質材料および汚染物質量を測定し、測定結果より、被測定個所が汚染物質で汚染されていないか、否かの評価を行なう。

また、実際のプロセスウェハも切断することにより、ウェハ内の汚染分布を評価でき、不良解析、歩留まり向上に寄与できる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明に係る汚染物質の固体表面吸着評価方法の好ましい実施の形態を、添付図面に従って詳細に説明する。

図1は、本発明の実施の形態に係る汚染物質の固体表面吸着評価方法に用いる試験片の一例であるシリコン単板10の平面図である。シリコン単板10は、通常使用されているシリコンウェハをダイヤモンドカッターで切断し、長さ80mm、幅10mm、厚さ0.5mmの平板よりなる試験片に作製されている。この細片のサイズは、以下に説明する質量分析装置に用いられている吸着管容器に収容できるサイズに設定すればよい。

【0016】

図2は石英製吸着管容器12の平面図である。石英製吸着管容器12は、中空の筒体14と、中空の筒体14の両端部に挿入され気密性を有する栓16、18により形成されている。中空の筒体14は内径12mmで、挿入部長さ90mmに作製されている。図3は、運搬あるいは保管時の状態を示し、石英製吸着管容器12にシリコン単板10を収納した状態の平面図である。石英製吸着管容器12は、シリコン、あるいは、ガラス材料により作製しても良い。

【0017】

図4は、汚染物質の固体表面吸着評価方法に用いる測定装置20の全体構成図である。測定装置20は、熱脱着装置(TDT)22と、熱脱着装置制御部24と、ガスクロマトグラフ(GC)部26と、質量分析(MS)部28と、および、液体窒素部30とから構成されている。熱脱着装置(TDT)22には、計測あるいは洗浄時に石英製吸着管容器12を挿入する取着部22aが設けられている。この測定装置20が用いられ、図5に示すように、シリコン単板10は、汚染物質を測定するクリーンルーム等の清浄室CR等の雰囲気中に放置される。このシリコン単板10は、雰囲気中の気流に晒されて表面に、ジブチルフタル酸(DBP)あるいはジオクチルフタル酸(DOP)等の汚染物質が吸着される。この汚染物質が吸着されたシリコン単板10は、図3に示すように、石英製吸着管容器12内に収納されて運搬される。この石英製吸着管容器12は、シリコン単板10が収納されたままで、熱脱着装置(TDT)22に装着される。熱脱着装置(TDT)22では、例えば、温度250で10分間の熱脱着が行われ、ガスクロマトグラフ(GC)部26と質量分析(MS)部28で汚染物質の材料および汚染物質が測定される。

【0018】

上記のように、シリコン単板10が長さ80mm、幅10mmの平板よりなる試験片に作製されたため、表面積は 16 cm^2 となっている。このために感度としては、 $0.1\text{ ナノグラム (ng) / }16\text{ cm}^2 = 0.006\text{ ナノグラム (ng) / 平方センチメートル (cm}^2)$ となり、必要とする感度(0.2 ng / cm^2)を十分に評価可能な感度となっている。

【0019】

次に、図6を用いて、その評価方法について詳細に説明する。通常に使用されるシリコンウェハをダイヤモンドカッターで切断してシリコン単板10の試験片を作製する(ステップ21)。シリコン単板10を洗浄する。この洗浄は通常のウェハ洗浄装置を用いている(ステップ22)。また、別の方法として、石英製吸着管容器12を洗浄する吸着用パージ装置を用いてシリコン単板10を洗浄しても良い。この吸着用パージ装置では、小さいシリコン単板10は一度に6個が洗浄できるという利点がある。洗浄されたシリコン単板10は、石英製吸着管容器12に収納されて運搬、保管される(ステップ23)。このとき

10

20

30

40

50

、洗浄されたシリコン単板 10 は、同じ材料で作製された石英製吸着管容器 12 に収納されているため、従来のように有機化合物等の汚染物質で汚染することがなくなるとともに、2 週間以上の長期間の保管することが可能となり、遠距離に運搬し、測定することが可能となっている。被測定個所では、石英製吸着管容器 12 からシリコン単板 10 を取り出し、被測定個所に所定時間だけ置いておく（ステップ 25）。この所定時間は、汚染物質が一定の表面飽和濃度になる時間（1 ~ 200 時間）のいずれかを設定している。汚染物質が吸着されたシリコン単板 10 は、再度石英製吸着管容器 12 に収納されて、測定装置 20 のある所に運搬される（ステップ 26）。測定装置 20 では、図示左側の小さい栓 16 が取り外されて、熱脱着装置（TDT）22 の石英製吸着管容器 12 を挿入される。熱脱着装置（TDT）22 では、例えば、温度 250 で 10 分間の熱脱着が行われ、ガス
クロマトグラフ（GC）部 26 で汚染物質の材料が分析され、また、質量分析（MS）部 28 で汚染物質質量が測定される。この結果は、熱脱着装置制御部 24 に送られて汚染物質が評価基準値以下にあるか、否かの評価を行い結果を表示する（ステップ 27）。

10

【0020】

次に、シリコン単板 10 を用いて洗浄室 CR の雰囲気中の汚染物質を測定した結果が正確であるか、否かの検証を行った。

（検証 1）

先ず、本発明のシリコン単板 10 と、従来から行っていたシリコンウェハとを同じ洗浄室 CR の雰囲気中に放置した。このシリコン単板 10 を前記図 6 の方法で測定した結果と、シリコンウェハを図 11 の方法で測定した結果とを比較した。この結果は、図 7 に示すよ
うに、相関があり、本発明の評価方法は適正であるとの評価が得られた。図 7 では、横軸が本発明のシリコン単板 10 による吸着量（分子数 / cm^2 ）で、縦軸が従来のシリコンウェハ加熱脱着法による吸着量（分子数 / cm^2 ）である。図中の印はジブチルフタル酸（DBP）、印はジオクチルフタル酸（DOP）の測定値を示し、その相関線は 45 度のラインに示されており、相関があることが判明している。

20

【0021】

（検証 2）

検証 2 では、本発明のシリコン単板 10 を洗浄室 CR の雰囲気中に放置するとともに、シリコン単板 10 が放置されている個所から空気を試料管に吸引し、洗浄室 CR の雰囲気中の空気を分析した。このシリコン単板 10 と、洗浄室 CR の雰囲気中の空気とから有機物
について、GC - MC スペクトルでイオン強度を測定した。図 9 では、洗浄室 CR の雰囲気中の空気から低沸点有機物、中沸点有機物、および、高沸点有機物が分析されている。これに対して、図 8 では、シリコン単板 10 には低沸点有機物および中沸点有機物も吸着されるが、最終的には高沸点有機物がシリコン単板 10 の表面に置換されており、これが分析されたものである。このように実際にシリコンウェハの表面に吸着される有機化合物、すなわち、ジブチルフタル酸（DBP）およびジオクチルフタル酸（DOP）が検出されるため、より実情に合った分析が行われる。これにより、本発明のシリコン単板 10 を用いて評価する方法は、シリコンウェハに吸着する高沸点である有機化合物が適正に検出されることが検証された。

30

【0022】

（検証 3）

それ以外に、本発明では、図 10 に示すごとく、シリコン単板 10 に吸着する有機化合物は、所定時間経過すると有機化合物が一定の表面飽和濃度になる時間（200 時間程度）が判明した。図 10 は横軸がシリコン単板 10 を雰囲気中に放置した経過時間を、縦軸がシリコン単板 10 に吸着する表面飽和濃度をとっている。また、放置時間とシリコン単板 10 に吸着する表面濃度との関係が把握されたため、測定時間により表面上に吸着した表面濃度より、雰囲気中の表面飽和濃度が推定できることが判明した。さらに、逆に DBP は DOP により吸着強度の差により排除される現象も測定可能である。

40

【0023】

以上の説明は、シリコンに吸着する有機化合物で検証の説明を行ったが、シリコン以外に

50

、ヘリウム気流で温度250、10分間の加熱で材料自身から有機物の発生が無い材料であれば、その材料の長さ80mm、幅10mmの単板を作製し、雰囲気中に放置すれば、その材料の汚染物質吸着性を評価出来ることが出来る。既に、石英、ガラス、金属材料(ステンレス、アルミニウム、銅、真鍮、洋白)について評価可能であることが実証している。固体表面の処理法として、ヘリウム以外の酸素、水素、窒素、アルゴンなどのガスで処理した際に形成される固体表面での吸着現象の評価にも適用できる。また、有機物以外にも、塩素、硫酸、硝酸、アンモニアやボロン、リンのウェハへの吸着評価にも、シリコン単板10を用いた小型で、簡便なサンプリング法の可能性がある。脱着は加熱ではなく、スチームで利用すると良いことが考えられる。

【0024】

以上に説明したように、従来のウェハ加熱脱着装置を用いた評価方法の場合には、ウェハから脱着した有機物を一度テナックス吸着管で捕集し、そのテナックス吸着管を加熱脱着装置で脱着して測定しなければならなかった。これに対して、実施形態に係る方法によれば、直接測定器に有機物を導入することができ、測定精度が良く、妨害も少なく、ウェハの熱脱離するための時間が要しない利点が見られ、測定も迅速になる。また、シリコンウェハを使用する場合のウェハ清浄装置、ウェハ加熱脱着装置、および、テナックス吸着管が不要となり、設備の設置面積が狭くてよくなるとともに、設備費も安価になる。また、従来のシリコンウェハは1回限りしか使用出来なかったが、シリコン単板は繰り返し使用できるので試験片のコストが低減できる。また、シリコン単板の取り扱い、前処理、評価、運搬、保管が簡便で、短時間で測定できると共に、試験片と同材料の運搬用具を使用することが出来、汚染がなくなり測定精度が向上する。また、気密性で小型の運搬用具を使用することが出来るので、保管時間が長期化できるので遠距離の清浄室の雰囲気も容易に測定することが出来る。

【0025】

【発明の効果】

本発明によれば、被加工材料と同一材料の試験片を質量分析装置に装着される吸着管容器に収容可能なサイズに作製し、該試験片を検査雰囲気中の測定箇所所定時間放置した後、当該検査雰囲気中で前記試験片を吸着管容器に収容し、前記試験片を収容した吸着管容器ごと検査雰囲気外の質量分析装置に装着して、汚染物質材料および汚染物質量を測定して被測定個所の汚染度を評価するように構成したので、前処理の取り扱いや評価を簡便にすることができるとともに、運搬・保管等に際して試験片の汚染を防止することができ、ウェハそのものを用いながら従来必要とした大型機器を不要とし、高精度に測定、評価できる汚染物質の固体表面吸着評価方法とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る汚染物質の固体表面吸着評価方法に用いるシリコン単板の平面図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る汚染物質の固体表面吸着評価方法に用いる石英製吸着管容器の平面図である。

【図3】本発明の実施の形態に係る汚染物質の固体表面吸着評価方法に用いるシリコン単板を石英製吸着管容器に収納して運搬する状態の平面図である。

【図4】本発明の実施の形態に係る汚染物質の固体表面吸着評価方法に用いる測定装置の全体構成図である。

【図5】本発明の実施の形態に係る汚染物質の固体表面吸着評価方法を説明する図である。

【図6】本発明の実施の形態に係る汚染物質の固体表面吸着評価方法を示す工程のフローチャート図である。

【図7】本発明のシリコン単板による測定方法と、従来のシリコンウェハを用いて測定方法とを比較する図である。

【図8】本発明のシリコン単板による吸着不純物を測定した結果を説明する図である。

【図9】従来のテナックス吸着管による雰囲気中の吸着不純物を測定した結果を説明する

10

20

30

40

50

図である。

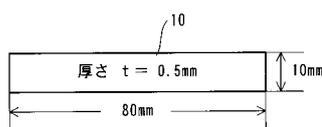
【図10】本発明のシリコン単板による吸着する表面飽和濃度を説明する図である。

【図11】従来の有機化合物の固体表面吸着評価方法を示す工程のフローチャート図である。

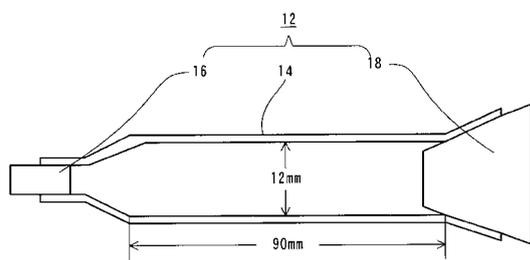
【符号の説明】

- 10 シリコン単板、 12 石英製吸着管容器、 14、 16 栓、
- 20 測定装置、 22 熱脱着装置、 22 a 取着部、
- 24 熱脱着装置制御部、 26 ガスクロマトグラフ (G C) 部、
- 28 質量分析 (M S) 部、 30 液体窒素部。

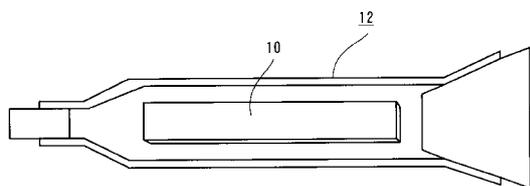
【図1】



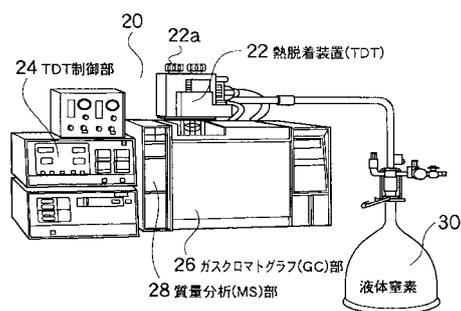
【図2】



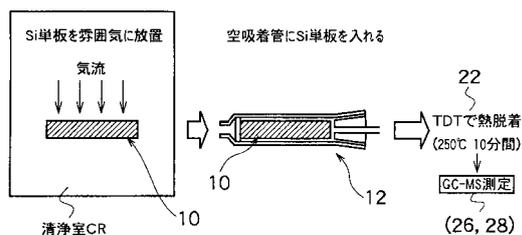
【図3】



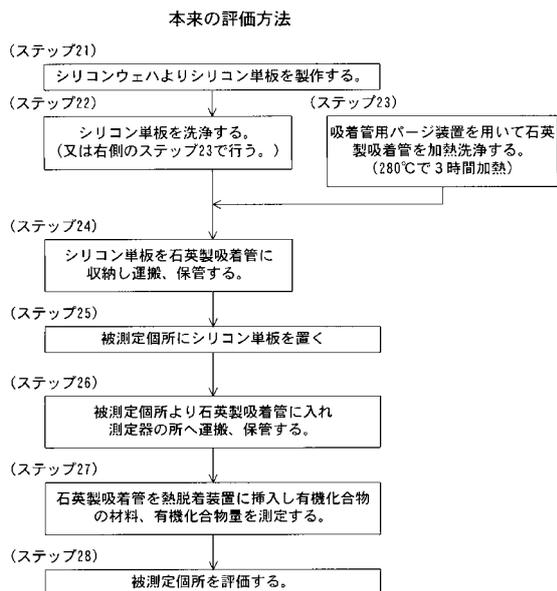
【図4】



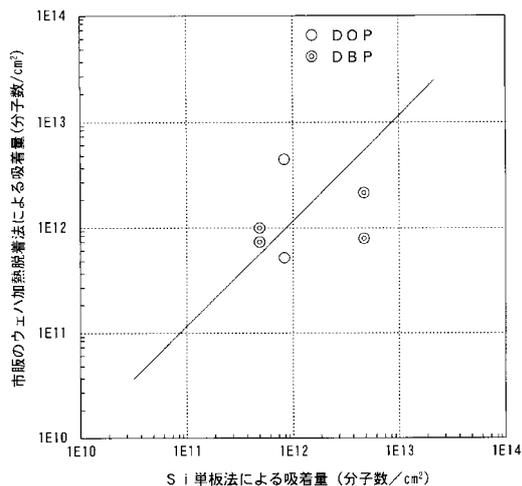
【図5】



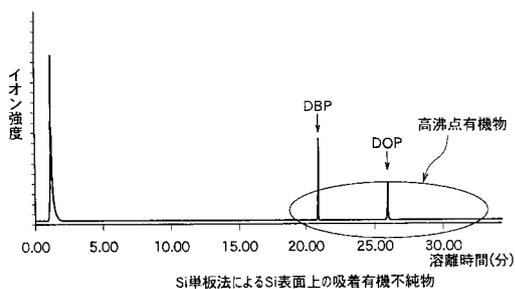
【 図 6 】



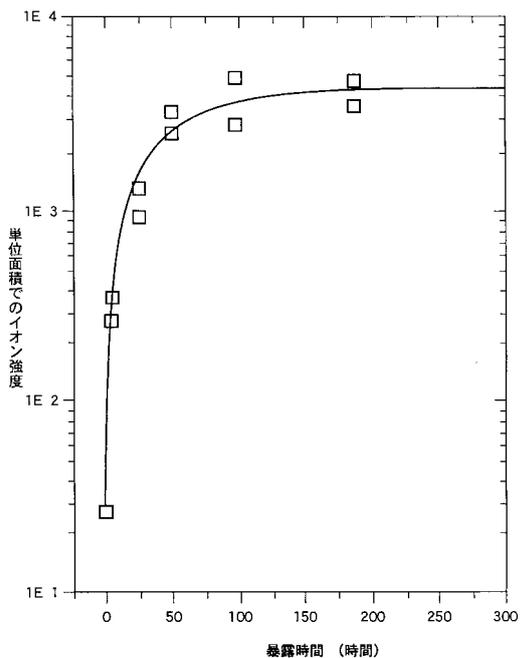
【 図 7 】



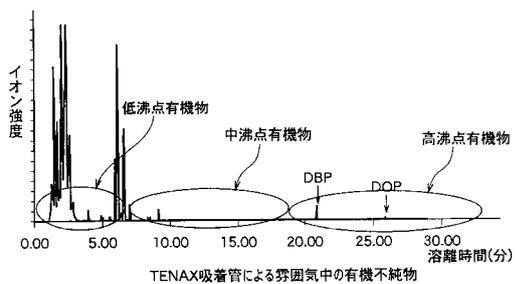
【 図 8 】



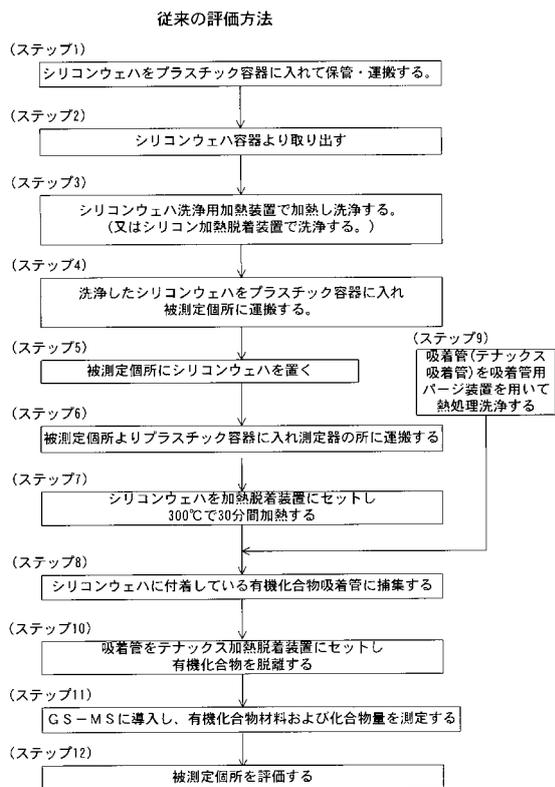
【 図 10 】



【 図 9 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 治夫

東京都青梅市新町6丁目16番地3 株式会社日立製作所 デバイス開発センタ内

審査官 高 場 正光

(56)参考文献 特開平09-043211(JP,A)

特開平09-061321(JP,A)

鍵直樹他3名, “クリーンルームの汚染防止からみた有機系ガスの実測”, 日本建築学会計画系
論文集, 1997年 6月, 第496号, p. 59 - 63

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G01N27/62-27/70