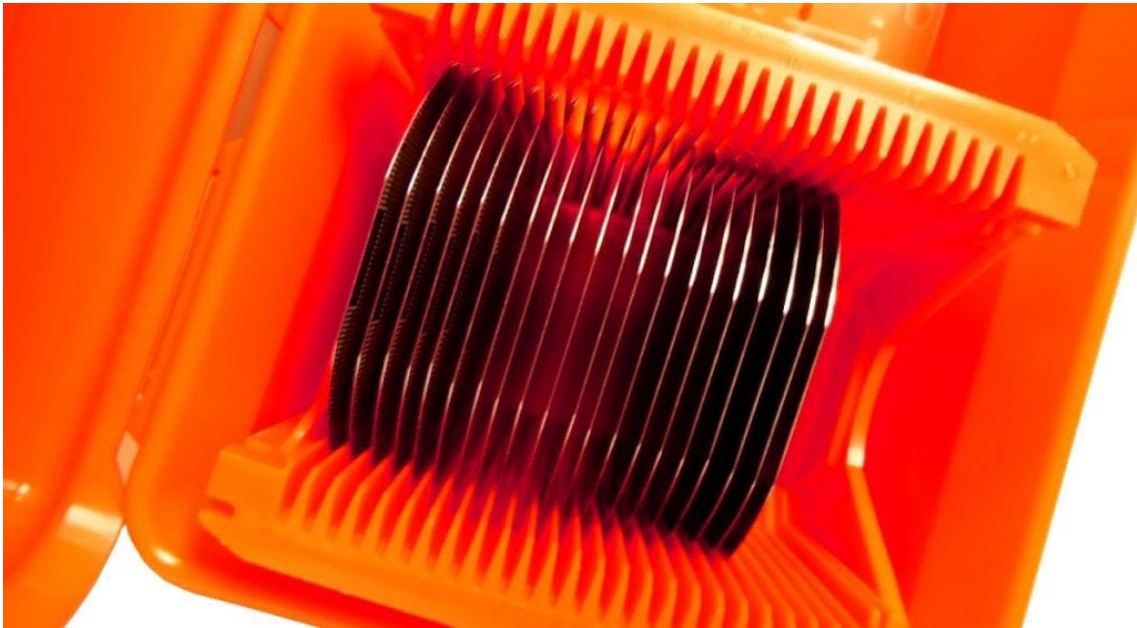


Application Note

Vocus CI-TOFMS による FOUP アウトガスの迅速モニタリング



FOUP アウトガス

半導体の製造には、何百もの工程が含まれることが多くあります。製造工程間では、ウェハは専用のプラスチック製筐体、フロント・オープニング・ユニファイド・ポッド(FOUPs)に輸送・保管されます。ウェハの欠陥は、工程間の時間(「キュー・タイム」)の増加と、FOUP 内の表面から放出される化合物とウェハの相互作用に関連しています[1]。アウトガス化合物の精密かつ高感度なモニタリングは、欠陥を減らし、FOUP 洗浄プロセスを最適化するためのプロセス調整の指針となります。また、測定結果は、新しいポリマー材料を使用した新しい FOUP の開発や、新しい表面処理手順の開発にも役立ちます[2]。この研究では、標準的な洗浄手順後の FOUP のアウトガスを継続的にモニターする **Vocus** CI-TOFMS を紹介します。

実験手順

FOUP のアウトガス(~50 リットル)は、**Vocus** CI-TOFMS(図 1)を使ってモニターしました。モニターは空気を直接サンプリングし、微量有機および無機化合物の濃度を瞬時にレポートしました。

塩酸(HCl)、臭化水素酸(HBr)、ギ酸(CH₂O₂)、酢酸(CH₃COOH)、硝酸(HNO₃)を含む溶液をFOUPに噴霧し、窒素でフラッシュして除菌する実験を行いました。溶液から析出した当量は0.15 μg から 1 μg でした。フッ化水素酸(HF)は、125ng/分の放出速度でパーミエーションチューブを用いて導入しました。FOUP 内部がよく混合されるように、また FOUP 容器の洗浄をシミュレートするために、内部容積を一定流量の N₂(2 L/分)でフラッシュしました。この結果、FOUP の換気速度は 60 分未満となりました。

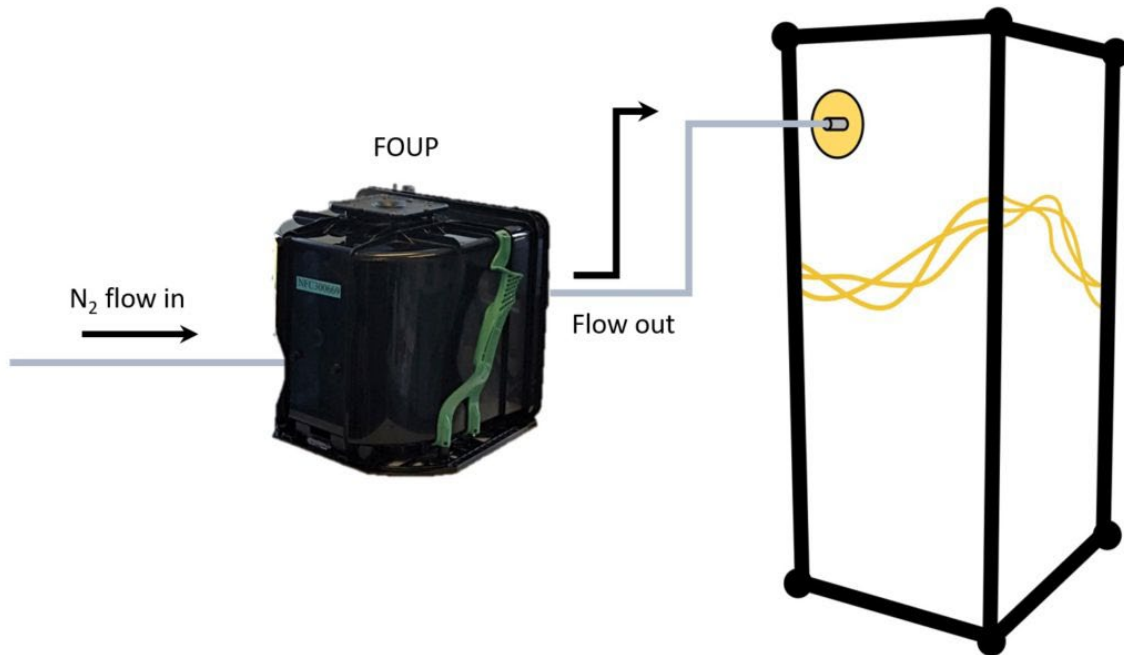


図 1: 実験手順の概略図

測定プロトコルは 3 つのステップからなります: (1)FOUP のバックグラウンドを 5 分間測定し、(2)HF パーミエーションチューブを FOUP 内に 2 分間設置し、直ちに酸溶液を注入し、(3)濃度がバックグラウンド値に戻るまで、化合物の混合とその後の減衰を継続的に測定します。

結果

酸溶液を注入した後、フラッシングによって分析物濃度の減衰が始まるまで、混合には約 3~4 分かかった(注入した溶液の蒸発を含む)。図 2a は硝酸の減衰、図 2b は酢酸の減衰の再現性を示しています。すべての化合物が二重指数関数的な減衰を示し、粘着性のある化合物は注入から 100 分後でも微量濃度(10-100pptv)残っていました。二重指数関数フィット(式 1)を用いて、FOUP からの各化合物のフラッシングタイムスケールを表す化合物依存時定数を求めました。式 1 の τ_1 は速い減衰(FOUP 内のガス体積交換)の e-folding 時間を表し、2 番目の時定数 (τ_2) は FOUP 表面からの遅いアウトガスを表します。後者はかなり長く、酸と FOUP 表面との相互作用に依存します。図 2a は、FOUP の壁との相互作用が大きく、他の酸よりもはるかに長い時間持続する HNO₃ の二重指数フィットの例を示しています。

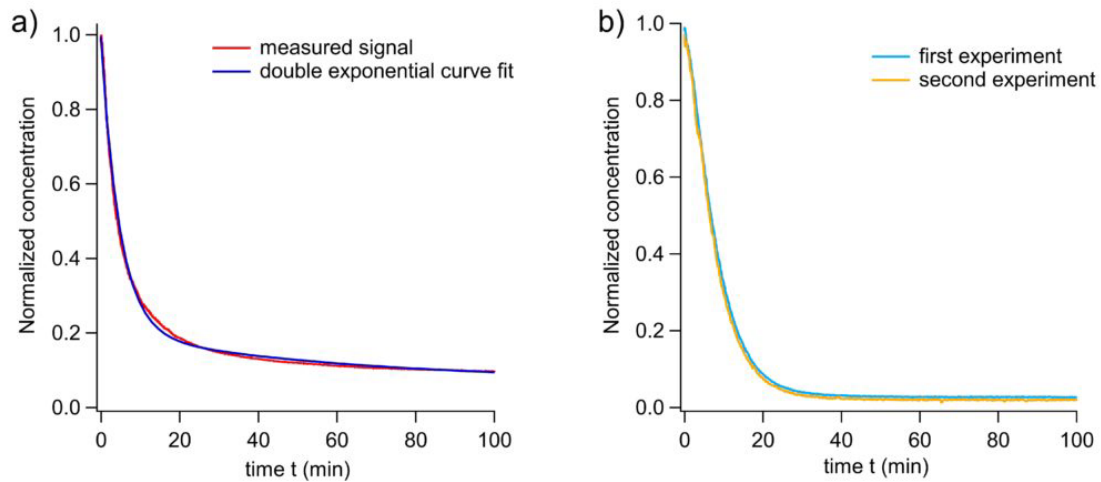


図 2: a) 硝酸(赤)の正規化した濃度 $C(t)$ とその二重指数関数 フィット (青)。b) システムの再現性、 $1 \mu\text{g}$ (1 回目の実験) と $0.15 \mu\text{g}$ (2 回目の実験) を蒸着した後の酢酸の正規化濃度。

図 3 は、HF、HBr、HCl、 HNO_3 の安定濃度到達後 45 分間の窒素フラッシングに対する反応を示しています。表 1 は、図 3 の二重指数フィットから得られた時定数 (τ_i) をまとめたものです。ほとんどの酸は、体積フラッシングが支配的となる最初の数分間では同様の反応を示しますが、図 4 に示すように、より長い時間スケールでは、一部の酸が微量濃度 ($10 \sim 30 \text{pptv}$) で数時間持続します。ギ酸、酢酸、フッ化水素酸、臭化水素酸はすべて、最初の 60 分間でバックグラウンド濃度近く (90% 減少) に達し、内表面での深刻な減衰や記憶がないことを示唆しました (表 2)。

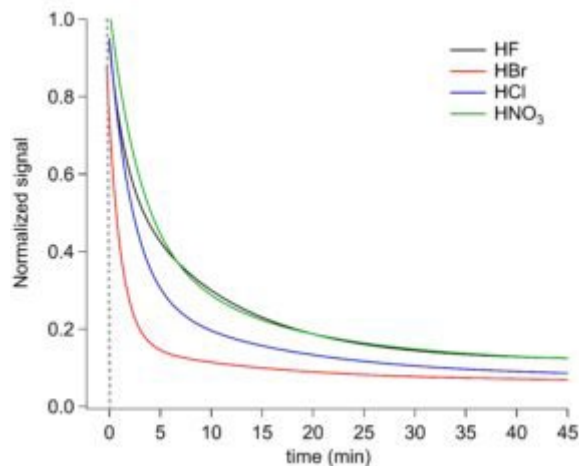


図3: フラッシング開始後 45 分間の各種無機酸の指数関数的減衰。フラッシングに対する酸の反応は、その蒸気圧と内面との表面相互作用に関連。

Compound	τ_1 (min)	τ_2 (min)
HCl	2.3	15
HF	1.9	12
HBr	1.3	29
HNO ₃	4.2	35

表 1: 図 3 に示す各酸の減衰時間定数(τ)。 τ_2 の値は、濃度が安定し始めたときのフィットにしたがって計算。

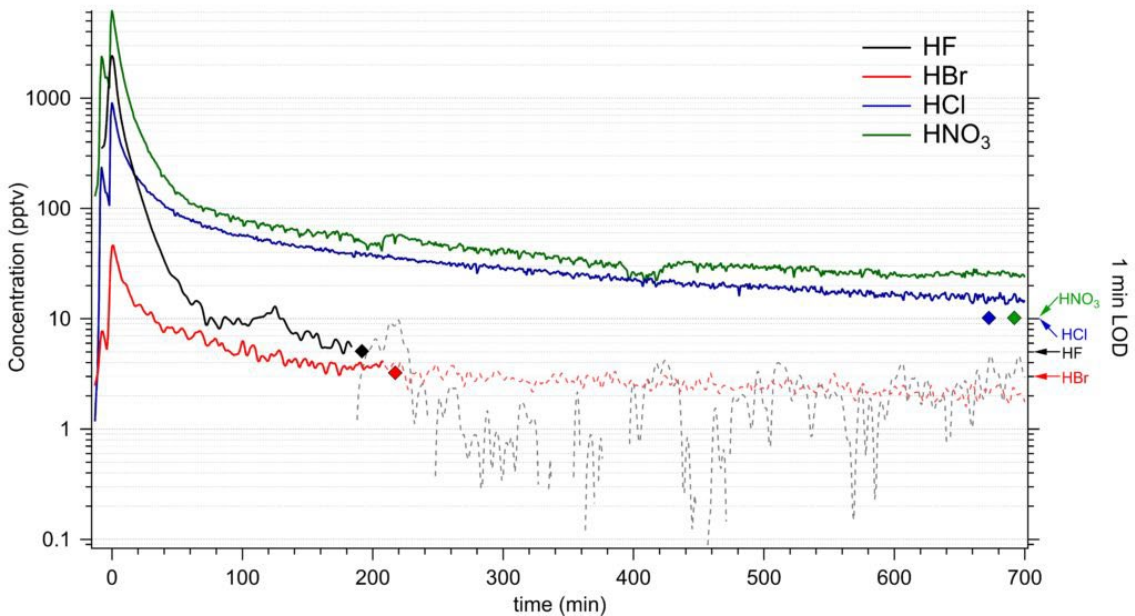


図 4: 環境中の一般的な無機酸の濃度減衰のグラフ。マーカーは各化合物の定量下限を示します。右軸の矢印は 1 分後の **Vocus** CI-TOFMS の LOD を示します。ダイヤモンドは、11 時間の長時間フラッシングで測定信号がモニターの LOD を下回ったポイントを示しています。HCl と HNO₃ については、11 時間後でも測定可能なシグナルが持続。

Vocus CI-TOFMS を使用すると、FOUP 洗浄プロセスの最適な終了点を簡単に推定できます。硝酸と塩酸の減衰が遅いことから、揮発に時間がかかる酸のアウトガスのために最適化されていない洗浄プロセスや、低濃度で十分に検出できない洗浄プロセスでは、継続的な汚染リスクに悩まされる可能性があります。表 2 は、有機酸と無機酸の検出における **Vocus** CI-TOFMS の性能をまとめたものです。

Name	Formula	1 s LOD (pptv)	1 min LOD (pptv)	T90 (s)
Hydrochloric acid	HCl	230	10	2.4
Hydrobromic acid	HBr	128	3	1.5
Hydrofluoric acid	HF	24	5	4.0
Nitric acid	HNO ₃	41	5	11.1
Formic acid	HCOOH	90	11	1.9
Acetic acid	CH ₃ COOH	314	40	1.9

表 2: 検出下限と応答時間

結論

Vocus CI-TOFMS の能力は、マルチポートの施設モニタリングにも、移動測定にも適しています。卓越した検出限界とシンプルで自律的な操作は、ノードの幅がより小さな寸法になるにつれて、低濃度の空気中および表面結合型 AMC を定量化する能力におけるパラダイムシフトを提示します。

TOFWERK 株式会社
japan@tofwerk.com