

FT-IR gas analysis

半導体製造設備から排出される温室効果ガスの除害効果の計測

背景

半導体の材料加工には、フッ素系ガスを反応種として用いる低温プラズマが使用されています。フッ素系ガスの中には、温室効果ガスまたはGHGと呼ばれる環境への有害性が実証されている成分も含まれます。現在、見直しが行われている温室効果ガスのリストには、 NF_3 、 CF_4 、 SF_6 、 CH_2F_2 などが含まれ、これらはエッチングや化学気相成長などの半導体ウェハ製造プロセスにおいて、反応物または副生成物として発生します。そのため、半導体製造工場 (SemiFabs) では、これらのフッ素系ガスが煙突スクラバーに到達する前に破壊し、希釈するための除害設備を採用しています。このプロセスにより、施設に要求されるGHG排出量監査 (EPA規制) を確実に満たすことができ、現在、各国の半導体メーカーも同様の規制を満たすことが求められています。

課題

除害プロセスが効率的に行われているかどうかを監視するために、半導体製造工場では選択された除害装置 (採用している各ウェハ処理設備につき1つ) について計測を行い、これらのGHGがスクラバーに放出される前に、破壊する効率を定期的に確認する必要があります。

半導体製造工場内には何百もの除害装置があるため、モニタリングプロセスは正確で速く、複数のフッ素化種を同時にモニタリングできなければいけません。ほとんどの半導体製造工場は、各フッ素ガス種の全体的な破壊効率を計算するために必要な測定を実施するために、一連の装置を利用しています。

必要な測定値の中には、希釈係数 (除害装置に流入する量と除害装置からの流出する量の比) があります。ほとんどの場合において、希釈係数の計測には、クリプトンガストレーサーと質量分析装置に加えて、赤外活性成分測定用にFT-IRを必要とします。また、除害装置内の破壊プロセスを通じて、残った残留フッ素系ガスを測定するために、より感度の高いFT-IRも必要です。その結果、インプットとアウトプット両方の流量と濃度を測定、管理するためには、より複雑化したシステム構成となります。これらのタスクをすべて実行できる、はるかにシンプルで完全に統合された測定システムがあれば、この問題を解決できます。

ソリューション

サーモフィッシャーサイエンティフィックは、よりシンプルなシステムで除害破壊効率を測定する新しい手法を開発しました。このシステムには、Thermo Scientific™ MAX-iR™ FT-IRガスアナライザーとDTGS検出器をThermo Scientific™ ASC-10™ 自動サンプリングコンソールを組み合わせて使用します。MAX-iRガスアナライザーは、液体窒素を使用することなく、赤外スペクトル全域 ($500\sim 5000\text{ cm}^{-1}$) をモニタリングできます。ASC-10は、トレーサーガスにより希釈度を測定することで、除害後の流量を正確に測定することができます。これにより、従来のシステムで使用されていた大きくて高価な質量分析計とクリプトンガスが不要になります。

除害効率を決定するために必要な前提条件は、除害装置の導入前のガスを正確に測定することです。従来は検出器を飽和させることなく、赤外吸収をダイナミックレンジ内に維持するために、高濃度ガスは短光路長セルを利用していました。また、低濃度ガス用には、長光路長セルを利用するのが一般的でした。よって、低濃度測定用に別の長光路長のガスセルを備えたFT-IRを準備する必要があります。当社が提案する新しい構成では、ASC-10自動サンプリングコンソールを採用し、除害前の正確な希釈度を維持しながら、除害後の排出ガスを直接測定できるようにしました。このようにして、1台のFT-IRと1台のASC-10を用いて、よりシンプルで同等の能力を持つシステム構成となりました。

プロセスの詳細

- A. 100%のトレーサーガスポンペをASC-10に取り付け、マスフローコントローラー（MFC）を通し、正確な流量を計測します。この既知のガスサンプルは、除害装置の後（図1の点C）に注入され、トレーサーガスと除害装置からの希釈ガスとの混合のために、注入点（図1の点D）から少なくとも3〜4フィート離れた上流にサンプリングプローブを設置します。この位置に配置することで、トレーサーガスの層流化を防ぐことができます。得られた濃度を測定し、この値を100%（すなわち1,000,000 ppm）として比較することで、除害装置からの総体積流出量（TVF_{out}）の計算を可能にするスケーリング係数が導き出されます。
- B. 同じように、クリーンルーム内の上流工程、例えばエッチングステーションからの正確なフローを使用することで、除害装置（TVF_{in}）への総体積フローを測定することができます。この場合も、100%トレーサーガスがツールとして使用され（図1のポイントA）、捕集（またはサンプリング）プローブは粗引きポンプの後、除害装置の前（図1のポイントB）に配置されます。同様の希釈アルゴリズムにより、TVF_{in}の計算に必要なデータが得られます。
- C. これらの流量が測定されれば、TVF_{out}/TVF_{in}の比である希釈係数（DF）を計算するのに十分なデータが得られます。排ガス処理装置内でのガスの破壊がない場合、ガスフローのストリーム内での希釈を通じて、温室効果ガスの濃度が自然に減少します。
- D. DFに排ガス処理装置固有のガス破壊係数を掛けたものとして定義される全体的な破壊効率を決定するためには、各温室効果ガス成分の全体的な濃度を排ガス処理炉の前後で測定する必要があります。それぞれのプロセスにおいて、ガス濃度は数百（あるいは数千）ppmの差があり、各測定ポイントにおいて、測定可能な濃度範囲を最大化するために希釈が使用されます。これはASC-10の機能を活用了ユニークな方法によって行われます。

高濃度領域では、通常、測定対象ガスの非常に弱い赤外吸収帯を用いて濃度が計測されます。ASC-10は、90%希釈、つまり直接ガスストリームの1/10の濃度レベルを提供するように設定されます。温室効果ガスの濃度を観察し、1:10の濃度に達したらプローブの流量を絞ることで正確な流量に調整されます。FT-IRのキャリブレーションメソッドは、他の吸収、またはより干渉の少ない非飽和吸収バンド（シグナル）を使用してガス濃度を取得するように設定することもできます。

要約すると、処理前濃度のちょうど1/10をサンプリングするプローブ（図1のB点）と、処理後の濃度を直接サンプリングするプローブ（図1のD点）があります。この2つのプローブを切り替えることで、1台のFT-IRから処理前後の温室効果ガス濃度を順次測定することができます。処理前濃度（C_o）と処理後濃度（C_i）を測定し、計算された希釈係数（DF）を使用することにより、処理装置固有の破壊効率（DRE）は以下のように計算されます：

$$DRE(\%) = \left[1 - \frac{(C_o * DF)}{C_i} \right] * 100$$

この単純化された分析プロセスにより、他の手法と比較してはるかに速い計測が可能です。

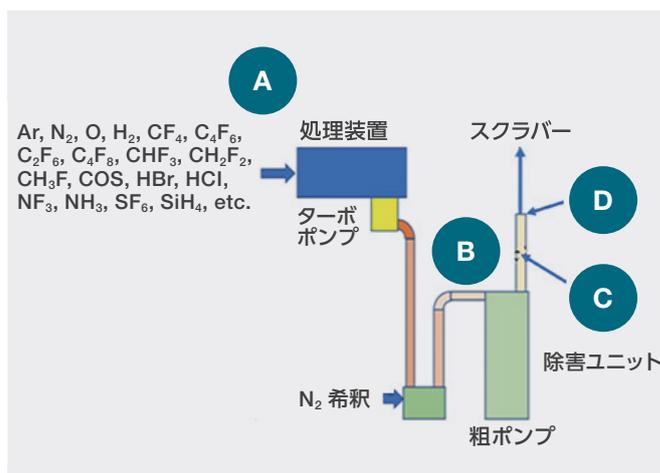
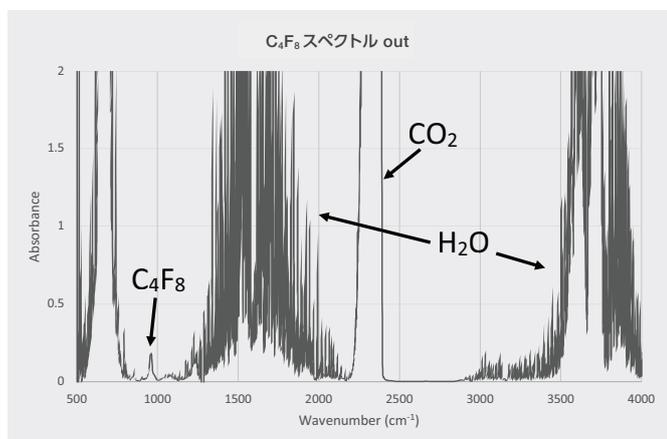
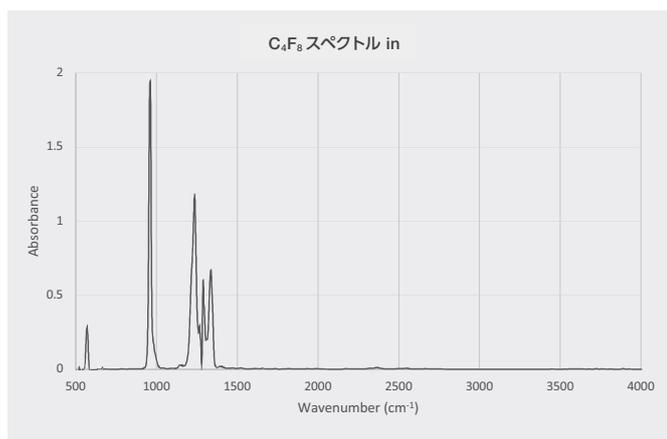


図1. 除害システムのレイアウト

結果

除害測定から得られた結果の一例として、MAX-iR/ASC-10システムで測定されたパーフルオロシクロブタン（C₄F₈）のスペクトルを以下に示します。C₄F₈ in “と表示されたスペクトルは、エッチング装置から送られるC₄F₈の除害前のサンプリングによるものです。

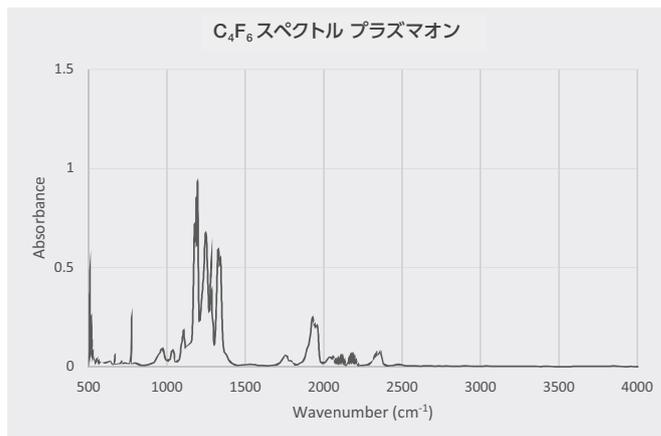
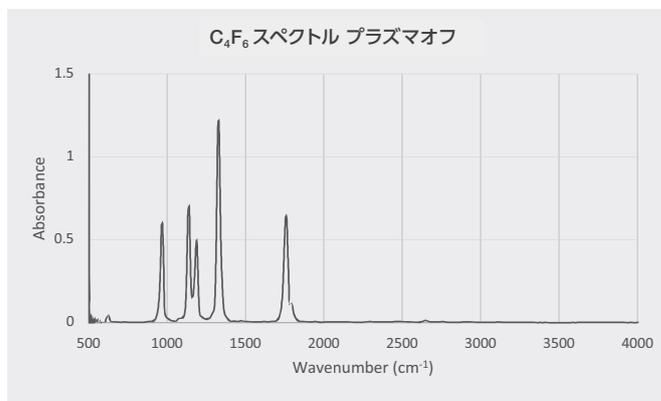
前述したように、これは濃度を1:10に希釈したものです。960 cm⁻¹のピークが定量領域として使用されます。観測された平均値は、入力濃度に対してC_i = 854.5 ppmでした(10倍でスケールアップした値として)。C₄F₈ out と表示された除害処理後スペクトルは空気による希釈のため、水とCO₂のスペクトルが大きくなり、C₀ = 7.92 ppmの平均値が計測されました。(a)と(b)のステップでトレーサーガスとしてCF₄を使用すると、DF=9.75の希釈係数が決定され、これらの数値を先の式に当てはめると、破壊効率は91%と算出されます。同様に、対象となるすべてのGHGのスペクトルを測定し、破壊効率を計算することができます。DRE値は、C₄F₈の最高値98%以上からCF₄の最低値17%まで、試験中に大きなばらつきを示しました。



プラズマ副生成物

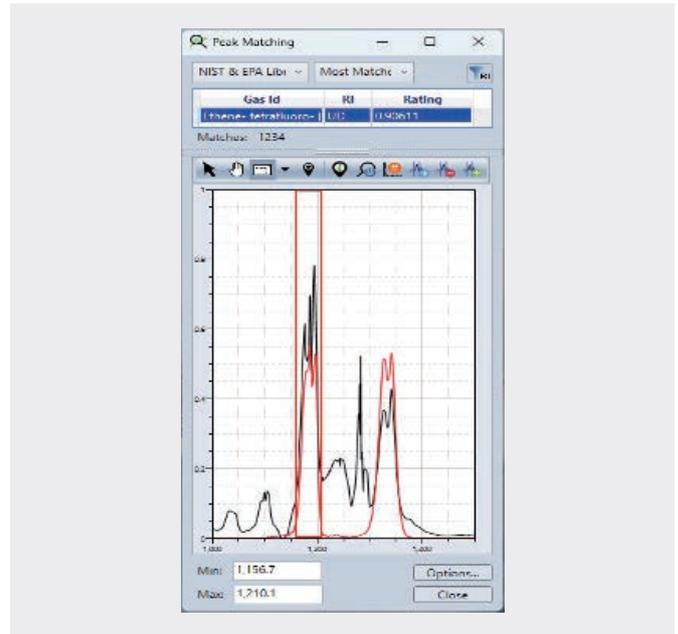
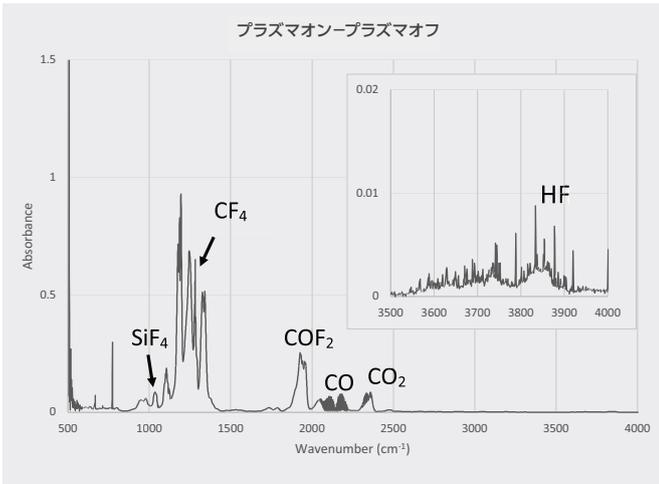
もう一つのデータは、標準的なエッチングミックスを用いたプラズマ動作中の副生成物の測定で使用されたものです。この実験では、C₄F₈、O₂、Arの混合を利用したプラズマオフ/プラズマオンサイクルにおいて、何が起きたかを明確に把握することができます。プラズマオフ時のC₄F₈のスペクトルが記録され、結果は700 ppmと計測されました。その後、プラズマサイクル中の反応物と新しい生成物の複雑な混合種が明らかになりました。純粋な反応物(プラズマオフ)と反応混合物(プラズマオン)の両方のスペクトルを次に示します。

エッチングプロセスで生成された生成物化学種のデコンボリューションと同定を容易にするために、Thermo Scientific™ MAX-Acquisition™ ソフトウェアの機能を使用しました。プラズマオフのC₄F₈スペクトル全体をプラズマオン分析のコンポーネントとして適用し、プラズマオンスペクトルからC₄F₈を定量的に差し引くことで、プラズマ稼働に伴って生成された成分が明らかになります。



得られた生成物みのスペクトルには、COとCO₂という明確な化合物が確認できます。加えて、3800~4000 cm⁻¹のスペクトル領域にHFがはっきりと存在しています。その他に見つかった化学種は以下の通りです： COF₂、CF₄、SiF₄、C₂F₆。

これらの同定された全ての化学種を取り除き、残った2つのピーク(1170 cm⁻¹と1345 cm⁻¹付近)を再解析します。ピーク・マッチング・ツールを用いて、未同定の領域を選択し、NIST/EPA気相データベースによる検索を行いました。その結果を次ページに示します。一致度は非常に良好で、欠落している成分はテトラフルオロエチレン(C₂F₄)であり、化学的に関連性のあるエッチングプロセス生成物であることが明らかになりました。



まとめ

- よりシンプルでコンパクトなFT-IRガスアナライザーを用いて、半導体製造で利用される除害装置におけるフルオロカーボン温室効果ガス (GHG) の破壊効率を測定し、他のシステム (FT-IRや質量分析装置) を組み合わせた能力に匹敵する性能を達成できることが実証されました。
- このシステムはまた、エッチングツール内のプロセスガスとプラズマエッチングシーケンス中の反応性副生成物を直接モニターすることもできます。
- さらなる付加価値は、MAX Acquisition ソフトウェアによって提供され、分析されたスペクトル内の未知の特徴を検出し、特徴付けることによって、エッチングプロセスの完全な分析を提供します。

詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/maxir

研究用にも使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2023 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc FTIR217-A23120B

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com