パーティクルカウンタの動向と生産プロセス中浮遊粒子への適応

近 藤 郁^{*1}Newest Trend of Particle Counter Technologies,
and the Adaptability to the Particle Measurement in Manufacturing ProcessesKaoru KONDO^{*1}^{*1}Development Department of Environmental Instrument Division, RION CO., LTD.
3-20-41 Higashimotomachi, Kokubunji, Tokyo 185-8533, Japan

(Received March 30, 2010, Accepted May 21, 2010)

The importance of the contamination particle control in state of the art electron device production, such as a semiconductor, is increasing more than ever. Particle counter has been widely used as the technique of measuring particles suspended in the liquid phase and the gaseous phase. ITRS has been showing concretely the number concentration of particles, which should be controlled, in air, gas and liquid in contact with wafers. First, the leading-edge technology of the liquid-borne particle counter is shown, since the request about particle control in liquid of ITRS is considered as the typical information on a market trend. Meanwhile, the level of the particle contamination in process, such as a vacuum process does not have the shared roadmap. However, since TFT-LCD and PV which industrial scale has expanded rapidly, needs a high speed film deposition at a large substrate, the particle contamination control in vacuum process has been attracting attention. So the technique of the particle measurement in PECVD reactor is shown as an example of the particle measurement in vacuum processes which are expected as new application of a particle counter technology. Finally, a subject common to the measurement technique which uses a light scattering phenomenon as a principle, and the directivity of its improvement is shown.

1. 概 要

先端半導体の生産工程における汚染制御は、粒子状物質から分子状汚染、粒子と分子の中間的な挙動をする高分子クラスターまで対象は広がっているが、汚染粒子管理の要求値と重要性が継続的に厳しくなる方向性には変わりはない。特に、洗浄工程、リソグラフィ工程など液相プロセスや、その液体材料中の粒子汚染管理に現状は課題が多く、新たな粒子計測技術開発は液中の極微小粒子検出に重心がおかれている。

また、TFT (Thin Film Transistor) 液晶ディスプレイや PV (Photovoltaic) に代表される、大面積の基板に高速成膜を必要とするデバイスの市場が急速に拡大し、今後も長期の成長が期待されている。このようなデバイスにおいて、膜中に取り込まれる粒子状物質やリアクタ内壁、電極などから剥離した粒子状の副生成物が製品の品質や生産装置のランニングコストに影響することが懸念され、プロセス中にリアクタ内浮遊粒子を管理することが必要とされている。

浮遊状態の粒子測定には、液相、気相を問わず、光散乱現象を用いたパーティクルカウンタ技術が多く利用されている。半導体デバイス生産工程におけるパーティクルカウンタ技術は、ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) の要求事項の変遷に対応することで進歩してきた。一方、TFT や PV デバイスなどの生産工程では、半導体とは異なる視点での汚染粒子管理を必要としている。以下、各生産プロセスに対応する粒子管理技術の動向に関して説明する。

最後に、対象試料に関わらず光散乱法を粒子検出の原理と

することで生じる測定値の不確かさが、測定粒子径がより小さくなることで顕在化しやすい背景とその対応の方向性を示す。

2. ITRS ロードマップ要求の変化と粒子計測技術の対応

空気、ガス、純水、薬液など半導体生産工程においてウェハが接触する媒質中の汚染物質の管理目標値 (WECC: Wafer Environmental Contamination Control) が ITRS にロードマップとして示されている。2009年版 ITRS の WECC における粒子に関わる汚染管理項目を抜粋して、Table 1 に示す。ウェハが接触する空気中の粒子管理要求は2007年版から数値的な見直しはなされておらず、2010年にはクリーンルーム清浄度の規格 (ISO14644-1) による表示で CLS1、つまり粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の粒子個数濃度を 1 個/100 L 以下に管理するとされている。粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子個数濃度の要求値を設けないままであると、FOUP (Front-Opening Unified Pod) など容積が 100 L に満たない容器内を対象とする場合には、浮遊粒子汚染の考え方や評価方法など、実運用上の問題が顕在化すると思われる。

液体中の粒子管理について、2009年版ではロードマップとしての考え方が変更された。2007年版までは純水、薬液とも管理粒子径を固定し粒子濃度を継続的に減少させることで、汚染粒子のリスクを下げる方向性が意図されていた。2009年版では、管理粒子濃度を基本的に一定とし、管理粒子径を半導体の微細化に連動する critical particle size とすることで、継続的に管理粒子径を小さくし清浄度を向上させる考え方となった。薬液については、粒子径 65 nm での管理値も併記されているが、critical particle size との粒子個数濃度の関係は粒子径の -3 乗に個数濃度が比例する従来モデ

^{*1} リオン株式会社 環境機器事業部開発部 (〒185-8533 東京都国分寺市東元町 3-20-41)

Table 1 ITRS requirement of wafer environmental particle contamination control.

Year of Production	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Flash 1/2 Pitch (nm) (un-contacted Poly)	38	32	28	25	23	20	18	15.9	14.2
DRAM 1/2 Pitch (nm) (contacted)	52	45	40	36	32	28	25	22.5	20
Critical Particle size (nm)	25	22.5	20	17.9	15.9	14.2	12.6	11.3	10
Wafer Environmental Control such as Cleanroom, SMIF POD, FOUP, etc., not necessarily the cleanroom itself but wafer environment									
Number of particles (/m ³)	CLS2	CLS1	CLS1	CLS1	CLS1	CLS1	CLS1	CLS1	CLS1
Ultrapure water									
Number of particles > critical particle size (#/L)	100	100	100	300	200	200	200	200	200
Liquid Chemicals									
49%HF, 37%HCl, 30%H ₂ O ₂ , EG; number of particles/mL > 65 nm	4	4	3	3	3	I	I	I	0.5
49%HF, 37%HCl, 30%H ₂ O ₂ , EG; number of particles/mL > critical particle size	70	100	100	140	200	100	140	190	140
29%NH ₄ OH, 100%IPA; number of particles/mL > 65 nm	400	400	300	300	300	100	100	100	50
29%NH ₄ OH, 100%IPA; number of particles/mL > critical particle size	7000	10000	10000	14000	20000	10000	14000	19000	14000
Post-CMP clean chemicals; particles > 65 nm (/mL)	<40	<40	<30	<30	<30	<10	<10	<10	<5
Lithography and Critical Metrology Purge Gases (CDA, N ₂ , He)									
Number of particles > critical size (/m ³)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Number of particles > 0.1 mm (/m ³)	1.6	1.1	0.8	0.57	0.4	0.29	0.2	0.14	0.1

[N] Solution exist, [A] Solutions are known, [X] Solutions are NOT known

Table 2 Comparison of required number of particles of ITRS-2007 Edition and ITRS-2009 Edition for the 50 nm particles.

Year of Production	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Number of particles > critical particle size (#/L) @2007 edition	300	300	300	200	200	200	100	100	100
Number of particles > critical particle size (#/L) @2009 edition	12.5	9.1	6.4	13.8	6.4	4.6	3.2	2.3	1.6

ルが適応され、実際上の管理粒子数濃度としては変更されていない。しかし、純水中の粒子管理は、考え方の変更とともに実際の管理粒子濃度も大幅に変更されている。粒子数が粒子径の-3乗に比例するとした場合の、2007年版と2009年版で50 nm 粒子の管理個数濃度の比較を **Table 2** に示す。2009年版では2007年版より30-50倍程度の清浄度向上を要求しており、粒子制御・測定技術に格段の進歩が必要とされる。

パーティクルカウンタは、粒子検出域を通過する粒子に光線を照射し、粒子が散乱した光線を集光して電気信号に変換し、信号の大きさから粒子の大きさを、信号の出現数から粒子数を求める。粒子の散乱光を電気信号に変換する光電変換素子は、自己ノイズや外来高エネルギー線などに起因し光信号が無い場合にも固有の確率で電気信号を出力し、パーティクルカウンタとしては偽計数として現われる。偽計数の発生確率は時間に比例するので、測定時間を長くすることで試料容量を増加させることは、測定値に偽計数が含まれる頻度を増加させるので、測定可能な粒子濃度下限を下げることはない。パーティクルカウンタの測定可能濃度下限の向上には、実効的な試料流量を増加させることが有効な手段である。しかし、実効的な試料流量の増加は粒子検出領域の大きさ

に、検出下限粒子径の微小化は粒子検出領域の光エネルギー密度に依存するので、両方の実現はパーティクルカウンタの基本的な技術において相反する。

最先端の粒子管理レベルが要求される超純水の粒子測定では、管理粒子径を50 nm 一定にすることが、実質上の業界標準化される傾向もあり、それは2007年版 ITRS の考え方にも対応する。そこで、測定粒子径50 nm で実効的な試料流量を増加し、低濃度粒子測定の信頼性向上を図る液中パーティクルカウンタ技術が新たに開発された。汚染粒子数の急峻な変化などを検出するには、短い測定時間で連続管理することが好ましく、単位時間あたりの実効的な試料容量を増加させることは、このような粒子汚染管理にも有用である。

パーティクルカウンタは光散乱現象を利用しているので、対象粒子径が光源波長より十分に小さい場合、粒子による光散乱強度は Rayleigh の式にしたがい、粒子検出信号は粒子径の6乗に比例し、光源波長の4乗に反比例する。そこで、従来汎用的に用いられていた近赤外レーザ（波長：約800 nm）を固体レーザ（YVO₄）光の第二高調波（波長：532 nm）に変えることで、検出可能な最小粒子径を維持して粒子検出領域を大幅に拡大することが実現された。 **Fig. 1**

Fig. 1 Schematic diagram of Liquid-borne particle counter for 50 nm particles.

に半導体レーザで励起した固体レーザ（DPSSL: Diode Pumped Solid State Laser）を光源とする液中パーティクルカウンタのセンサ構成を示す。光源波長より十分小さい粒子径が測定対象となるので、光散乱強度の方向依存性はほとんどなく、大きな集光立体角が得やすい90度側方に受光光学系を配している。試料を受光光軸と同じ方向に流すことで、受光素子面上で粒子のレーザ光線内通過位置が識別でき、有効な粒子検出領域を正確に規定することができる。従来、粒子径 50 nm 付近の粒子を測定対象とするパーティクルカウンタには、検出領域の大きさが粒子の大きさに依存することで、実効試料流量が粒子径に連動して変化する課題があった。しかし、本手法により、この課題が解決され、粒子数濃度の定量性が向上し、正しい粒子径分布を求めることができるようになった。実効試料流量 2 mL/min の粒子径 50 nm 対応液中パーティクルカウンタでは、偽計数は50個/L以下に抑制することが可能となり、2007年版 ITRS における2014年要求（50 nm 粒子が200個/L以下）を満たすことができる。

現在、ITRS におけるウェハ接触環境の汚染粒子は、液中の粒子管理に重心をおいて検討され、より微細化を追求する所謂 more Moore の要求に応えるように、管理粒子径の微小化も進められてきた。しかし、more than Moore とも言われる微細化以外の手法の実用化や PV を始めとする先端半導体以外のデバイスの市場拡大が、測定粒子径の微小化以外の、ITRS に明示されない新たな粒子測定の必要性を求めるようになってきた。以下ではそのような要求に対するパーティクルカウンタによる測定手法の対応を示す。

3. パーティクルカウンタ技術の新たな展開

先端半導体の微細化・高集積化技術は新材料の導入がブレークスルーのキーになることが多く、実用化される材料の種類が急激に増加している。これらの多くが強い反応性や毒性を有しており、従来のパーティクルカウンタに試料として導入することは困難である。また、PV のような微細化をあまり必要としないデバイスにおいても、生産に用いられるガスや液体材料の品質を一定レベルに維持することが、光電変換の特性や寿命などの品質特性維持には必要とされる。そこで、SEMI Std. のガイドライン¹⁾などで、粒子管理の指標も示されるようになった。

一方、ITRS は材料や環境中の粒子による汚染管理に留ま

っており、プロセス中に生成される汚染粒子までは踏み込んでいない。しかし、PV や TFT のような PECVD（Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition）などを用い、大面積に高速成膜することが要求されるデバイスでは、膜内に取り込まれる気相生成粒子のデバイス特性への影響も材料の粒子汚染同様に懸念される。また、先端半導体に用いられる低誘電率層間絶縁膜の成膜には、まだ PECVD が多く使用され、気相生成粒子の歩留まり影響は同様に課題である。そこで、真空プロセス中に気相生成される副生成物粒子や、あるいは壁面・電極からの剥離粒子の管理が必要とされるようになってきている。また、近い将来に導入が期待される EUV（Extreme ultraviolet）リソグラフィは、露光プロセスが真空環境下でおこなわれ、さらにペリクルによるマスクの粒子汚染保護が困難である。そこで、真空プロセス中の装置内における浮遊粒子の制御が重要とされ、新たな粒子測定技術が必要としている。以下では、反応性・毒性を有する材料中や真空状態下に浮遊する粒子を測定可能とするパーティクルカウンタ技術の応用を示す。

3.1 反応性材料への対応

従来から多く使用されている特殊材料ガスや、先端半導体で高誘電率ゲート絶縁膜、バリアメタル膜などに新材料として使用が期待される金属錯体系材料は、多くが強い反応性や毒性を有している。したがって、材料中の汚染粒子をパーティクルカウンタで測定するには、測定試料を空気や水分に接触させないリークタイト構造の試料流路系が必須になる。

Fig. 2 に、粒子検出部にフローセルを用い、試料流量 100 mL/min（検出効率50%）で粒子径 0.1 μm 粒子の検出を可能とする、材料ガス用パーティクルカウンタの粒子検出部の構成例を示す。フローセルは、光学研磨された4枚の石英板を融着接合することで一体形成し、矩形断面の流路を形成する。また、粒子検出域の流路に凸シリンドリカル面を設け、さらに受光系に対向する位置に反射ミラーを配することで粒子による散乱光の集光効率を向上させている。フローセルと金属フランジは2重 O リングを介して接続し、流路系全体のリークレベルは真空フード法で $10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 以下に抑制されている。その結果、微量の水分や酸素などと容易に反応し粒子状の副生成物を生じさせる SiH_4 や B_2H_6 など、各種特殊材料ガス中粒子測定を可能としている²⁾。

フローセル方式のパーティクルカウンタには 10 mL/min で、汎用の高圧用パーティクルカウンタには 1 L/min で空気から高純度 Ar ガスに置換をおこなった際の、パーティクルカウンタの排出試料の露点の変化を Fig. 3 に示す。フローセル方式のパーティクルカウンタは流路内にガスの滞留域が無いので、汎用のパーティクルカウンタに比較してガス置換効率に優れ、容易に 100 ppb 以下に残留水分が抑制することができる。また、微少流量でも低露点が維持されることから、測定時にも流路構成材に吸着・吸蔵されている水分などの脱ガス量が副生成物の生成に影響しないレベルに抑制できることがわかる³⁾。

3.2 真空プロセスへの対応

PECVD などの真空プロセス中の気相生成粒子の挙動を求める手法として LLS（Laser Light Scattering）法が多く用

Fig. 2 Schematic diagram of Gas-borne particle counter using a flow-cell.

Main specifications are ① Min. particle size: $0.1 \mu\text{m}$, ② Std. flow rate: 100 mL/min , ③ Counting efficiency: 50%, ④ Leak rate: $<10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-3}/\text{s}$.

Fig. 3 Dew-point at the downstream of the particle counters as a function of Ar gas purging time.

いられ、多くの成果が得られてきた⁴⁾。LLS法は反応器内の空間にビューポートを通してレーザー光を照射し、浮遊粒子群からの散乱光をビューポートの外でICCD (Image intensified Charge Coupled Device) カメラなどで画像として測定する手法である。照射レーザー光を2偏光面、あるいは2波長の混合波にすることで、同時に異なる光散乱現象を捉え、浮遊粒子群の粒子数と代表的粒子径の情報を分離し、空間個数濃度分布を得る手法なども開発されてきた^{4,5)}。LLS法は研究用の測定装置として有効な手段であるが、一方で、①装置が大がかりになる、②高精度な光学系の位置調整が対象真空装置ごとに必要になる、③真空装置の形状、ビューポートの位置などに制限があるなどを課題として、実際の量産製造装置への展開が困難であった。

Fig. 2に示すフローセル方式のパーティクルカウンタを用い、真空プロセス中の反応器内の浮遊粒子を吸引測定することで、プロセス中の粒子汚染の程度を把握することができる。ただし、LLS法のようなリモートセンシングの手法と異なり、差動吸引により真空環境下に浮遊している粒子をガス流に乗せてパーティクルカウンタまで運んで測定するので、測定可能な試料圧力に下限があり、粘性流領域から中間流領域程度以上の圧力であることが条件となる。一方で、

Fig. 4 Schematic measurement diagram of gas-phase particles in PECVD reactor.

Fig. 5 Number of particles in the PECVD reactor to be related to total process time.

パーティクルカウンタによる吸引方式は、サンプリング管を装置内に挿入する事が可能であれば、他にプロセス装置の負荷にならずに測定システムが構成できる。また、粒子を群として捉え、群の代表的な情報しか得られないLLS法と異なり、吸引された試料は汎用のパーティクルカウンタと同等の定量性を持って、粒子個々を粒子径ごとに計数することが可能である。そのため、PECVDなど比較のプロセス圧力が高い装置において、低個数濃度での装置内の浮遊粒子測定管理に適している。

Fig. 4に測定系の例を示す。平行平板電極によって生成される容量結合型プラズマのプラズマ周囲付近のガスを、サンプリング管 (内径: 4 mm , 長さ: 約 300 mm) によって吸引し、空間中の浮遊粒子数を測定する。サンプリング管の位置や、サンプリング管の電位状態が測定粒子数に影響するが⁶⁾、一定条件で連続的に測定することで、Fig. 5に示すような反応器内の粒子汚染の経時変化の傾向を把握することができる⁷⁾。この反応器は量産用PECVDで、プロセス圧力 130 Pa において、 $\alpha\text{-Si}$ (アモルファスシリコン、屈折率: $3\sim 5i$) を成膜している。該当装置の該当時の状態において、通算25時間程度の成膜時間を超えた場合に、浮遊粒子数の顕著な増加の傾向を見ることができ、反応器内の洗浄時期の

Fig. 6 Schematic of particle trap and forces of influencing particles in plasma process. Also shown is the electric potential profile.

目安などに運用できる可能性を示唆している。

プラズマプロセス中に気相で粒子が生成されることは多く知られており、その粒子挙動についても多く研究されている^{8,9)}。Fig. 6 にプラズマプロセス中の粒子が受ける力の関係を模式的に示す。平行平板による容量結合型プラズマで、上部電極がシャワーヘッド構造を有し、ガス供給を兼ねている。プラズマ領域内での粒子は多くが負に帯電することが既報されており¹⁰⁾、粒子にはガスの粘性力によってプラズマ領域内に運ばれる力がかかり、イオンシース領域の電場も粒子をプラズマ領域に近づける方向に勾配を有している。一方でプラズマ領域内からは、イオン粘性力がイオンシース領域の方向にかかっているため、粒子を電極方向に運ぶ力が加わっている。結果として、プラズマ中の気相粒子は、これらの力の平衡が維持される限り、プラズマとイオンシースの境界域付近に滞留しやすいことが考えられる。

プラズマとイオンシースの境界域に粒子が滞留する条件と、プラズマプロセス条件や気相粒子の大きさ・個数濃度の関係、また、滞留域から流出した粒子の挙動を把握することは、気相生成粒子が基板に付着する過程の理解や、気相粒子の挙動を効果的に把握できる測定箇所の特長などに有用である。さらに気相粒子の生成抑制や生成された粒子の積極的な排除プロセスの開発に有用な情報を提供できる可能性もある。しかし、材料ガスの解離重合や微小粒子の凝集による気相粒子の生成過程では、粒子数と粒子径が短時間に急激に変化することが明らかにされており⁸⁾、プロセス中の生成粒子挙動を求めるには複雑な系の処理が必要とされる。そこで、プラズマによって特性変化が生じない既知粒子をプラズマ生成ガス中に予め混入させることで、モデル実験としてプラズマプロセス中の粒子挙動を理解する手法を提示する。

Fig. 4 に示すような平行平板電極によるプラズマ装置に、窒素ガスを導入しプラズマを発生する。なお、上下電極は直径 200 mm の円形で、電極間距離は 30 mm、電源周波数 13.56 MHz でプラズマ電力は 100–300 W の範囲で適宜調整する。解離重合反応によって固形物を生成する材料ガスは導入されないため、清浄な状態でプラズマが維持される。窒素ガスに粒子径が既知の SiO₂ 粒子を混入させ、窒素ガスとともにプラズマ内に搬送させる。プラズマエネルギーによって SiO₂ 粒子が変性しないことは予め確認している。Fig. 4 に示すサンプリング管（内径：4 mm：約 300 mm）の先端を

Fig. 7 Change of number concentration of particles trapped in plasma/ion-sheath boundary region.

プラズマとイオンシースの境界付近のプラズマ領域内に設置する。サンプリング管により吸引した試料中の粒子をパーティクルカウンタで測定した結果を Fig. 7 に示す。なお、プラズマ電力は 100 W、プロセス圧力は 533 Pa、ガス流量は 10 mL/min（標準状態）である。また、SiH₄/H₂ による a-Si 成膜におけるプラズマプロセス中の気相粒子生成メカニズムにおいて、高濃度粒子数状態での凝集による成長粒子径は最大 0.5 μm 以下程度でほとんど収束することが既報されている^{8,11)}。そこで、導入 SiO₂ 粒子の粒子径は、気相生成起因の粒子として最大付近の大きさと考えられる粒子径 0.6 μm とした。SiO₂ 粒子導入開始直後から、プラズマとイオンシースの境界域の滞留粒子数濃度の増加が続くが、SiO₂ 粒子の導入個数濃度に関わらず、滞留粒子個数濃度は一定値で飽和していることがわかる。

Fig. 7 の測定をおこなった位置から、電極面に平行にサンプリング管の先端をプラズマ領域外へ出して同様の測定をおこなった結果を Fig. 8 に示す。Fig. 7 において飽和状態に至ったと判断される時間まで、プラズマ領域外では粒子が検出されず、飽和時付近で突然プラズマ領域外の測定位置で粒子が検出され始め、その後はほぼ一定粒子数濃度で測定されることがわかる。また、この全過程においてプラズマバルク域（上部電極側の粒子捕捉域の下方）において、ほとんど粒子が検出されないことは確認されている。したがって、気相生成粒子がプラズマとイオンシースの境界域に捕捉され滞留している条件において、プロセス中に粒子がプラズマを通過して落下することはほとんどなく、捕捉される限界量を超えた粒子はプラズマとイオンシースの境界域の端からプラズマ領域外に排出されていると考えられる。この実験装置のような容量結合型のプラズマ装置では、気相粒子の捕捉やプラズマ領域周囲への排出が確認される場合、プロセス中にプラズマバルク域を粒子が通過して下電極上に置かれた基板面に付着する可能性が低いことが推察される。

粒子が空間に捕捉されるプロセス条件や捕捉できる限界粒子量が、成長粒子の大きさ、ガス流量、供給プラズマ電力などのプロセス条件の複雑な相互関係に依存していることが明

らかになっている⁶⁾。気相生成粒子の発生状態や挙動と成膜速度の関係をこのようなモデル実験等で把握し、基板の粒子汚染が生じない成膜速度の限界を推定することは、特に PV や TFT のように、基板が大面积で効果的な実粒子測定が容易でなく、また、成膜の高速化が製品原価低減に重要な命題であるプロセスの汚染粒子挙動の把握に有効と考えられる。

モデル実験によって、粒子挙動監視に有効であることが確認された特定領域の空間浮遊粒子状態を、簡易的にモニターすることで、大がかりな LLS 装置を導入しなくても反応器全体の粒子挙動を推定できる可能性がある¹²⁾。Fig. 9 に LLS 方式を小型化したモニタリング装置の構成例を示す。モニタリング装置は、ビューポートに設置される照明部と受光部、及び信号処理部で構成される。照明部は、光源波長 408 nm（最大出力：30 mW）と 785 nm（最大出力：50 mW）の 2 種類の半導体レーザーの出射光を装置内で合成し、

Fig. 8 Change of number concentration of particles detected at the outside of plasma/ion-sheath boundary region. The changes at the time of about 1000s and 2900s in (a) are magnified in (b).

Fig. 9 Schematic diagram of the compact particle monitoring system.

一つのレーザー光線として出射する。出射光線は、約 1.6 mm × 0.6 mm の楕円状の断面を有した平行光であり、2 波長とも偏光面は観測面に対して垂直な方向としている。受光部は近赤外まで感度特性を有した CCD カメラを絶縁体で覆い、入射面には波長 408 nm で透過率 92%（半値幅：約 5 nm）、785 nm で透過率 91%（半値幅：約 15 nm）の透過特性を有するダブルバンドパスフィルタを配して、プラズマ発光による粒子検出への影響を抑制している。CCD カメラは反応器内のプラズマ領域から離れた位置に設置し、反応器の外部から観測位置と焦点距離を調整する。観測位置は、予めモデル実験によって、反応器内浮遊粒子管理に有効と予測された所定の空間とすることが肝要である。

2 波長を用いることで空間粒子群の概ねの代表的な粒子径に関わる情報が得られる。本装置では、2 波長各々の感度特性（出力光強度、光電変換特性などを含めた総合性能）が概ね同等になるように校正している。本装置で純水中に懸濁した PSL (Polystyrene) 粒子（屈折率：1.59）を測定した場合の 2 波長の散乱光強度比の理論値と実測値を Fig. 10 に示す。概ね理論値と実測値の相対的な関係が一致していることがわかる。また、本装置構成では、純水中の粒子径 0.1 μm の PSL 粒子として 10⁷ 個/cm³ 程度が可測濃度限界であるこ

Fig. 10 Characteristic of light scattering intensity ratio with the size of PSL particles in water.

Fig. 11 Characteristic of light scattering intensity ratio with the size of α -Si particles.

とがわかった。Fig. 11に、Fig. 10に示した純水中のPSL粒子による2波長の散乱光強度比を基準に、気相中の α -Si粒子による2波長の散乱光強度比の計算値を示す。水中のPSL粒子特性に比較して粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 付近で極大点を持ち、粒子径 $0.1\mu\text{m}$ から $0.2\mu\text{m}$ 付近にかけての傾きが急峻になる傾向はあるが、粒子径が小さい状態にあるか、大粒子への成長傾向にあるかを判断することは可能と考えられる。また、純水中のPSL粒子を基準に気相中の α -Si粒子の本装置における検出濃度は、粒子径 $0.1\mu\text{m}$ において、 10^5 – 10^6 個/ cm^3 程度と推定される。プラズマプロセス中にプラズマ/イオンシースの境界域に安定して捕捉される粒子と、プラズマバルク域から基板へ到達する粒子の大きさが、プロセス条件に依存して異なることが既報⁶⁾されているが、この測定手法によって概ねの空間粒子群の代表的な粒子径を把握することが可能となり、プロセス中の基板の粒子汚染リスクに関わる有用な情報となることが示唆される¹²⁾。

予め、既知粒子を用いたモデル実験によって、汚染粒子の挙動を予測することは、観測領域や測定粒子径を限定した簡易的なリモートセンシング方式のモニター装置であっても、実際の量産製造装置における汚染粒子の挙動管理に有用な情報を得られる可能性を示した。

4. パーティクルカウンタによる測定値の評価

パーティクルカウンタは、前処理なくリアルタイムで連続的に任意の複数粒子径における粒子数測定が可能であるため、空気、ガスなどの気体中、純水や薬液など液体中の浮遊粒子に広く利用されている。一方で、パーティクルカウンタによる測定値は、粒子/媒質の物性やセンサを構成する光学条件に原理的に依存する。その程度を、異なるパーティクルカウンタ間での測定値の差異、またパーティクルカウンタの校正方法に依存した測定値の信頼性という観点で議論されることがある。特に、パーティクルカウンタの測定値の定量性が、測定対象の品質評価に直接関係することが多い、液中の粒子測定を例として、課題と対応の方向性を示す。

Fig. 12 Al_2O_3 particle sizes equivalent to the size threshold of PSL particles.

4.1 原理・校正方法に依存する計数差

光散乱現象を利用したパーティクルカウンタによって示される粒子径は、基準校正物質に対する相当値として求められる。実際には、液中パーティクルカウンタは純水中のPSL粒子を、気中パーティクルカウンタは空気中のPSL粒子を校正粒子として用い、光散乱PSL粒子相当径が粒子径を弁別する基準であることがISO¹³⁾、JIS¹⁴⁾等で定められている。粒子による光散乱光の強度は、Mieの光散乱理論が示すように粒子の大きさ、粒子と媒質の屈折率、照射光の強度と波長、散乱方向に依存する¹⁵⁾。したがって、実際の粒子や媒質の屈折率が校正時と異なれば幾何的な粒子径とは異なる大きさとして検出され、また、その粒子径の差異の程度はパーティクルカウンタの光学系の構成に依存すると考えられる。

Fig. 12に、純水中のPSL粒子で校正された2種類の液中パーティクルカウンタによって、純水中の Al_2O_3 粒子（屈折率：1.59）を測定した場合の光散乱相当径の関係を示す。2種類のパーティクルカウンタは各々光源波長が830 nmと532 nmで、光軸交角 90° と、集光半角 40° は双方同じである。光源波長への光散乱相当径の依存性は、粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下では顕在せず、PSL粒子相当光散乱径と Al_2O_3 粒子相当光散乱径の差は波長に関わらず同様の特性を示す。光軸交角や集光角など他の光学構成が異なる場合においても同様の傾向を示すことが確かめられている。つまり、粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下を測定対象とする場合、測定対象の粒子や媒質の屈折率が明示できれば、パーティクルカウンタ固有の特性に依らず、PSL粒子相当径から該当試料粒子相当径への検量線を求めることが可能であることを示している。一方、粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以上を測定対象とする場合、パーティクルカウンタ個々の光学構成が実試料粒子の屈折率に影響する程度が異なるため、異なるパーティクルカウンタ間の器差が大きくなる可能性がある。ただし、粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以上を測定対象とするパーティクルカウンタではパーティクルカウンタに導入された試料の大半を実効的な測定対象とする高検出方式（パーティクルカウンタに導入された試料流量と、実効的に測定対象となる試料流量が概ね等しい）の技術が確立されているた

Fig. 13 Counting comparison of the particles in H_2O_2 . R is Correlation coefficient. A and B are the names of particle counter.

め、単一粒子径の試験粒子の検出信号の大きさ分布が単分散状になる。したがって、そのメディアンを求めることで、粒子径のしきい値と検出効率が正確に求まり、同方式の光学系では、実測定においては、十分に小さい器差に抑えられている。Fig. 13に H_2O_2 中の実汚染粒子を同タイプのパーティクルカウンタで測定した例を示す。計数値の差異は最大でも10%以下であり、濃度依存に対しても十分に高い相関性を有していることがわかる。

4.2 粒子検出性能に依存する計数差

光散乱相当径の光学的な特性への依存性が少ない、粒子径 $0.1 \mu m$ 以下を測定対象とする液中パーティクルカウンタが、実試料測定においては有意な機器間の測定値の差異が生じる場合があり、ITRSなどで対応が検討されている。粒子径 $50 nm$ 付近を測定対象としているパーティクルカウンタは、粒子径 $0.1 \mu m$ 以上を測定対象とする場合と異なり、パーティクルカウンタに導入された試料流量より、実効的な試料流量が格段に少ない、つまり実効的な検出効率が小さい、所謂一部検出方式を用いないと性能の発揮が困難である。この手法では粒子に照射される光エネルギー分布を一樣にすることが困難で、そのため試験粒子の信号分布が正規分布状にならず、粒子信号のメディアンが、多くの場合に求められない。一部検出方式の粒子径しきい値は高検出方式のパーティクルカウンタを参照器として、参照器の可測粒子径範囲内での計数比較値から、粒子径しきい値が設定される。最小可測粒子径はそこからの理論値による外挿で設定されるので、しきい値設定精度が高検出方式のパーティクルカウンタより劣ると推察される。また、粒子径 $50 nm$ 付近における粒子個数濃度の公的な標準化手法が確立されておらず、パーティクルカウンタの粒子径 $50 nm$ のしきい値や計数効率を定量的に評価することが困難な状況である。

さらに、実効的な検出効率が小さい事は、わずかの構造的揺らぎが粒子検出性能に大きく影響する。2007年版 ITRS の純水中粒子管理に代表されるような低個数濃度測定の要求を、実効的な検出効率の向上という方法によって、試料流量の増加を図ることで対応することは、実使用における性能の揺らぎの改良に繋がり、液中の極微小粒子測定の信頼性の向

上を実現することにもなる。

5. まとめ

液中汚染粒子管理について、ITRS は管理粒子径の微小化に方向を転換した。一方、実現場では、測定粒子径を $50 nm$ に固定し、個数濃度低減を図る管理も多く運用されている。このような粒子径固定管理は、より低濃度粒子数での測定値の信頼性向上を要求している。その対応手段として、実効的な試料流量を増加させたパーティクルカウンタ技術を実現することができた。

光散乱現象を用いた粒子測定法によって、反応性材料中や製造プロセス中の浮遊粒子管理に応用できることを示した。プラズマ成膜プロセスを例として、パーティクルカウンタによって装置内汚染粒子の経時変化をモニターするだけでなく、プロセス中に粒子の状態が急激に変化するような複雑な系での粒子挙動が、パーティクルカウンタを用いたモデル実験で把握できることを示し、さらに量産装置で真空プロセス中の汚染粒子挙動を簡易な装置で監視できる可能性を示した。

光散乱を用いたパーティクルカウンタ技術は、種々の媒質や環境中に浮遊する粒子測定の手法としては今後も有用であり、生産プロセスにおける feed-forward の情報としても期待される。一方、パーティクルカウンタの測定値が材料の評価基準として用いられる場合などで、測定値の信頼性を定量的に評価する手法の確立が求められるようになっている。現在、特に液体中の粒子径 $0.1 \mu m$ 以下の粒子測定において、測定器の供給者、使用者、研究機関などが共通の場で具体的な手法を検討することが始められている。

今後、さらなる半導体の微細化や more than Moore の新デバイスによる新プロセス・新材料の導入にともなって、生産プロセス中の装置内における浮遊粒子の管理がより必要とされ、また、TFT や PV などの先端半導体以外の製造プロセスにもプロセス中粒子管理は波及すると考えられる。先端半導体プロセスにおける液中粒子管理の測定値の信頼性を向上させる検討が、このような新たな粒子管理要求へも展開できることが期待される。

〔文 献〕

- 1) Semi Std., 4735A, 4739A, 4740A, 4741A.
- 2) K. Kondo, Y. Imajo, M. Shimada and K. Okuyama: J. the Society of Powder Technol., **39** (2002) 806.
- 3) K. Kondo, K. Ichijo, K. Shinohara, T. Hoshina, K. Tsubouchi and K. Masu: Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) 918.
- 4) M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa and Y. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol., **14** (1996) 603.
- 5) M. Shimada, H. Chang, Y. Fujishige and K. Okuyama: J. Colloid Interface Sci., **241** (2001) 71.
- 6) K. Kondo, Y. Imajo, M. Shimada and K. Okuyama: Kagaku Kogaku Ronbunshu **29** (2003) 513.
- 7) K. Kondo: J. Aerosol. Res., **17** (2002) 122.
- 8) Y. Watanabe, M. Shiratani and M. Yamashita: Plasma Sources Sci. Technol., **2** (1993) 35.
- 9) G. Praburama and J. Goree: J. Aerosol Sci., **27** (1996) 1257.
- 10) T. Fukuzawa, M. Shiratani and Y. Watanabe: Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 3098.
- 11) K. Kondo, M. Shiratani and Y. Watanabe: J. Aerosol. Res., **18** (2003) 118.
- 12) Y. Hayashi, K. Kondo, M. Shimada and K. Okuyama: J. Aerosol. Res., **23** (2008) 36.
- 13) ISO 21501-2, ISO21501-4.
- 14) JIS B 9921, JIS B 9925.
- 15) C. F. Bohren and D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of light by Small Particles*, (John Willey & Sons 1983).