

## 技術報告

### 清浄試料の分析装置搬入時の汚染を防止する試料導入方式

黒河 明

電子技術総合研究所 極限技術部

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 e-mail: akikuro@etl.go.jp

(1999年9月22日受付、1999年10月5日掲載決定)

清浄な表面をもつ試料を実験室環境からの表面汚染を避けて分析装置に搬入するための試料導入方式について述べる。本方式は分析装置に備わるロードロック室とグローブボックスを連結したものであり、最終洗浄をグローブボックス内で行える試料に対して有効である。グローブボックス内はパーティクルフリーの窒素で置換されており、大気中に含有される汚染気体の吸着やパーティクルの付着から清浄試料を防ぎつつロードロック室に導入することができる。例として本方式による清浄シリコン試料の真空搬入の表面分析結果について述べる。

### Contamination-free Method of Vacuum Introduction For Clean Sample

Akira Kurokawa

Electrotechnical Laboratory

1-1-4 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan

e-mail: akikuro@etl.go.jp

(Received September 22, 1999, Accepted October 5, 1999)

To introduce a clean sample into a vacuum chamber for surface analysis without sticking contaminants, a load lock chamber was connected to a glove box in which a sample was finally cleaned. The glove box was purged with particles-free nitrogen to prevent the sample in the glove box from contaminations of particles, oxygen and contaminable gas contained in environmental atmosphere. After the final rinse in the glove box the sample was transferred into the load lock chamber with no chance to be exposed to air. This system is available for samples which can be finally cleaned in the glove box. A silicon sample with thin oxide was cleaned in the glove box and was transferred into the XPS analysis chamber, and it showed no C and O signals.

1. はじめに

大気中を経た試料を表面分析装置で分析したとき表面に炭素の吸着がよく観測される。この炭素系の吸着物の観測事象は当然のようにみられるため避けがたいものであると思われていないだろうか。

真空搬入された試料の汚染原因として、パーティクル付着[1,2]や排気系からの汚染[3,4]のほかに試料周囲の雰囲気存在に由来するものがある。雰囲気からの汚染はロードロック室内でも発生しうるものでその汚染過程は、ロードロック室内に実験室環境の大気が混入している場合真空排気した際の急激な断熱膨張による水分凝集とその水滴への雰囲気中の汚染気体溶解により試料汚染が生じる[5,6]。クリーンルーム環境のようなパーティクル量が抑えられた雰囲気でも高分子気体が混在している[7]ので生じうると考えられる。

吸着汚染物は表面分析の障害になるので、イオンスパッタリングや試料加熱などの真空搬

入後の‘後処理’により吸着物を除きながら表面分析が行われる。しかしながらもし試料が真空搬入前の‘前処理’によって清浄化が可能であれば、真空中での‘後処理’なしに試料を分析室に搬送する方法が必要となる。

本報告は試料前処理を汚染源のない環境下で行い汚染することなく分析室に送る手法について述べる。具体的には前処理を窒素ガス雰囲気中で行うことで、汚染源気体や酸素を減少させまたパーティクル量を低減させた環境下で‘前処理’をおこない、続いて試料を大気にさらすことなく真空中に搬送する方式である。

2. 実験装置

2-1 グローブボックス

図1に装置概略を示す。試料の流れは、まずグローブボックス内において清浄化処理を行いついでロードロック室に試料移動器1で搬入しそして試料移動機2に受け渡す。ロードロ

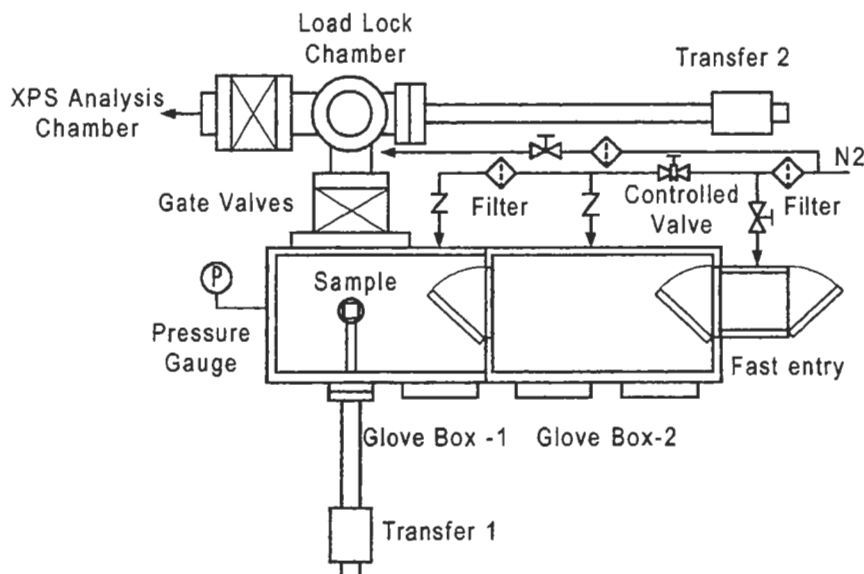


Fig.1. Schematic view of experimental setup. A glove box was connected to a load lock chamber by a gate valve. The glove box was purged with nitrogen in which number of particles larger than 0.003  $\mu\text{m}$  in diameter was removed. The box was always pressurized by a hundred Pa during the manipulation in the box. A sample was transferred from the glove box to a load lock chamber in particle-free nitrogen ambient. The pressure inside the box was controlled by the flow rate of nitrogen gas.

ック室をゲートバルブで隔壁し真空排気する。その後試料を試料移動機2で分析室へと搬入を行う。

ここでグローブボックスはロードロック室とゲートバルブを介して連結された気密状態で内部は酸素フリーとするため常に窒素置換されている。グローブボックスは、外寸 800 x 500 x 500 で内容積 0.21 m<sup>3</sup> のものが 2 室連結された構造である。材質は PMMA 製、気密耐圧は 1300 Pa である。各室は用途別に使い分けており、まず図1のグローブボックス2では清浄ビーカーの保管、薬液調合、薬液の保管をおこなっている。とくにビーカーの清浄保管には有用で、実験室環境では有機物汚染のため半日で撥水性を失うビーカーもこの中では半月以上撥水性を失わない。また超高純度の薬液調合においても汚染気体やパーティクルの混入を防げる。図1のグローブボックス1では試料の最終洗浄とサンプルホルダーへの取り付け、サンプルホルダーのロードロック室とのやりとりを行っている。

グローブボックスには超純水が内部で使用できるように給水系及び排水系を備えており、清浄度維持のための定期的なグローブボックス内壁の洗浄のほか、薬液の希釈、ビーカー洗浄に用いている。

置換ガスは窒素で 0.003 μm のフィルターを通してグローブボックス内に導入している。パーティクルの排出と置換効率の向上をめざして置換用窒素の流れは上から下へのダウンフローである。さらに流れが一樣となるように流入はグローブボックス上部からシャワー状におこなっている。排出は4カ所の底部排気穴から行い、内部ガスを実験室外へと強制排気するためドラフターへ接続され、置換ガス流入がない場合内部は陰圧となる。この排気穴からの遠近による窒素ガスの流れのむらを抑えて底面付近での窒素流量がどの箇所でも一定とな

るように、底部にすのこを設けて圧力一定となるたまりを設けている。

グローブボックス内の圧力は隔膜式圧力計で大気圧に対しての差圧を監視し内部が常に 100 Pa 程度の陽圧となるように流入窒素量を自動制御している。これにより不慮の内部陰圧化やグローブボックス内への手の出し入れによる内部陰圧化を防ぎ外部雰囲気の流れを阻止している。窒素流量は排気側にバルブを設けて調節している。

ロードロック室は密閉構造で雰囲気気体の流入箇所はない。ここを大気圧にするときにはフィルターを通した窒素ガスを常にパージしロードロック室内への大気混入阻止とパーティクル低減を図っている。また排気系はターボ分子ポンプとスクロールポンプによるオイルフリー化を行った。これは試料の清浄化搬送のためには必須であったためである[8]。

グローブボックス内の置換特性を酸素濃度及びパーティクル量の計測で調べた。パーティクル量はパーティクルカウンター (RION 社 KM08、最小可測粒径 0.3 μm、サンプリング流量 0.1 min<sup>-1</sup>) をグローブボックス内部の底部位置で計測した。また酸素濃度は濃度計 (最小指示値 0.1 %) で計測した。このとき窒素流量は 1.2 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> とした。

濃度の時間変化の両極端を予想してみた。一つは流入する窒素が流れのそろう層流であって内部ガスと混じることなく上部から置換するもので、濃度変化はステップ関数的となる。もう一つは流入する窒素がただちに内部気体全体と均一に混合されるもので、濃度は指数関数的に減少し、半減期は流入窒素量に対する内容積の比でこの場合 10 秒である。

測定の結果、濃度及びパーティクル量はともに指数関数的に減少し、また濃度の半減期は 8 分であった (図 2)。指数関数的であることから流入した窒素のながれは層流ではなく乱流状態にあること、濃度半減期が見積もり値よりも大きいことから流入窒素が内部気体全体と

混合するのではなく上部流入口付近での混合にとどまりそれが下部に向かって拡散していることが予想される。

パーティクルの排出速度に関しては  $0.3 \mu\text{m}$  と  $0.5 \mu\text{m}$  の粒径の間でほぼ同じであった。また酸素濃度の減少速度は遅くパーティクル量が二桁減少する間に一桁しか減少しなかった。パーティクル量は 0 にはならず 24 h 時間後で  $500 \text{ft}^3$  ( $0.3 \mu\text{m}$  径) までしか減少しなかった。これは壁に付着したパーティクルの脱着によるものと思われ、グローブボックスを開けて非密封条件下で壁の純水洗浄を行い直ちに置換を始めると下限は  $40 \text{ft}^3$  まで減少した。そこで最終的な洗浄は、置換開始 24 h 後グローブボックス密封条件下で内壁を超純水で洗浄した。その結果パーティクル量はグローブ操作なしの時で  $0.5 \text{ft}^3$ 、グローブによる通常作業時  $2 \text{ft}^3$ 、激しくグローブを振ると  $5 \text{ft}^3$  であった。主なパーティクル発生箇所はふき取り用のワイパーとグローブであった。ちなみにグローブボックスの設置された実験室環境は  $600,000 \text{ft}^3$  程度であった。グローブボックス内にはエントリーボックス経由で物品を搬入するが、エントリーボックスの置換特性は大気からの置換開始 2 分でパーティクル量  $1000 \text{ft}^3$  まで減少するものであった。

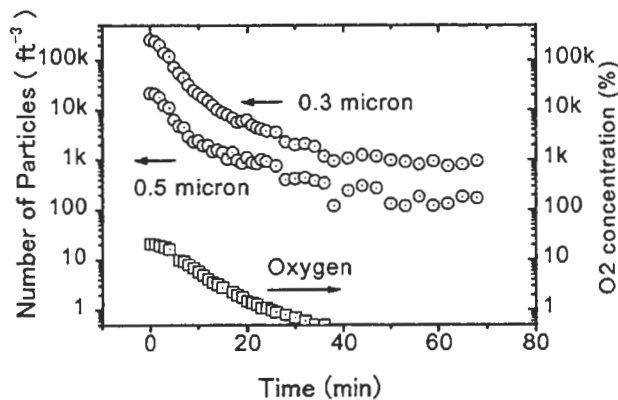


Fig.2. Attenuations of oxygen concentration and particles in the glove box during  $\text{N}_2$  substitution.

本装置においてガス源となるのはグローブボックス構成材料である。グローブボックス本体の材質は PMMA である。そのガス放出量は真空中に放置して 1 時間後で  $1.5 \times 10^{-3} \text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$  でありこれはステンレスより二桁程度多い[9]。大気圧下でのガス放出量は真空中と異なるが仮に適用してみると本体内壁面積  $2.9 \text{m}^2$  よりガス放出量は  $4.4 \times 10^{-3} \text{Pa m}^3$  毎秒である。窒素の流入量が  $1 \text{m}^3$  毎時とすると窒素にたいするガス分圧比は 160 ppm である。またブチルゴムグローブからの放出ガス量は  $6 \text{Pa m}^3$  毎秒で分圧比 240 ppm である。よって合計 400 ppm のガスが含まれていることになる。ただしこの放出ガス量は置換時間とともに次第に減少することが予想される。

## 2-2 清浄化処理試料搬入例

本装置による試料の処理例を示す。試料として希フッ酸による清浄表面処理のできるシリコン基板を用いた。

表面に 4 nm 厚の熱酸化膜のついたシリコン基板 Si(100) をグローブボックス内にて DO-0.1%HF に浸して表面の酸化膜を除去し 20 秒間 DO-UPW でリンスした。その後表面を窒素ブローしてホルダーに固定しロードロック室に搬送した。リンスしてから排気までは 3 分であった。

この試料を XPS 装置に搬入して分析した。分析条件は、励起光  $\text{AlK}\alpha$ 、パワー 250 W、パスエネルギー 90 eV、データポイント  $0.5 \text{eV Step}^{-1}$ 、Take Off 角 60 度である。図 3(a) にスペクトルを示す。試料の表面に C と O のピークは見られず、試料を清浄表面のまま搬送できていることがわかった。

同様の化学処理をした試料を大気中に放置すると水や酸素の吸着により酸化が次第に進行した炭化水素吸着やパーティクル付着

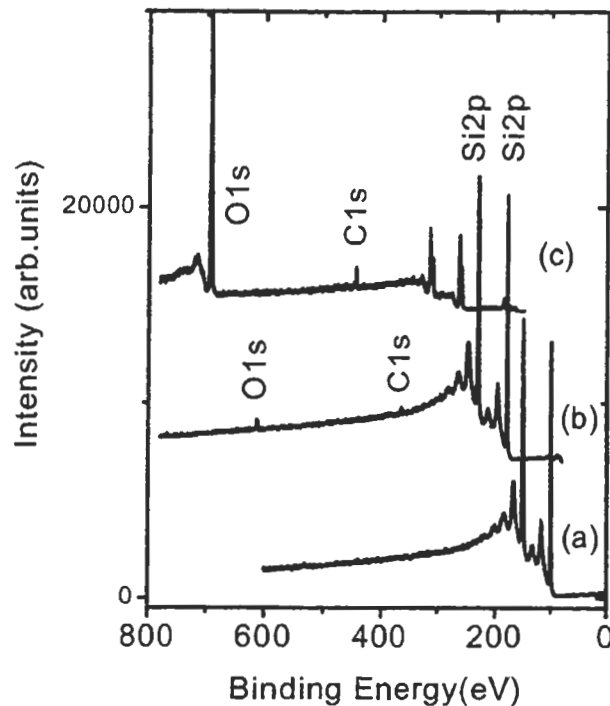


Fig.3. XPS spectra of (a) a H/Si(100) sample cleaned by DO-HF 0.1 % in a glove box, (b) a clean sample left in the glove box without nitrogen purge, and (c) a SiO<sub>2</sub> (1 nm) / Si(100) sample exposed to air.

による汚染が生じた。表面を酸化膜で覆った表面は経験上清浄シリコン表面より炭素系の汚れがつきにくいながらも大気を搬送すると汚染される。酸化膜のついたシリコン試料を有機溶媒洗浄後直ちにロードロック室に搬入した。ただしグローブボックスを経ずに搬入したため大気にはふれている。搬入した試料表面にはC汚染が見られた(図3(c))。

このグローブボックス内での汚染を見るために清浄試料をグローブボックス内に10 h 放置後再度 XPS 分析したがやはりCやOのピークは見られなかった。ただし、窒素の置換を停止したグローブボックス内に試料を10 h 放置すると汚染が認められた(図3(b))。よって窒素のフローは不可欠であることがわかった。

### 3. まとめ

清浄試料を汚染から守りつつ分析室に導入するため、グローブボックスをロードロック室に連結する方式について述べた。本方式はこのグローブボックス内で清浄化のできる試料に対しては有用である。本方式の利点は、グローブボックス内部では酸素分圧・パーティクル量を極力抑えられまた大気中に含まれる汚染ガスへの試料の接触を防げるため試料の表面清浄度が維持できることであり、また真空搬入後にイオンエッチング等の後処理の必要がないことである。

### References

- [1] S.Degang Chen Hackwood, J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 933.
- [2] G. Strasser, H.P. Bader, M.E. Bader, J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 4092.
- [3] J.P. Bojon, N. Hilleret, K. Weiss, Vacuum, 53 (1999) 247.
- [4] S.A. Alterovitz, H.J. Speier, R.M. Sieg, M.N. Drotos, J.E. Dunning, J. Vac. Sci. Technol. A10 (1992) 2099.
- [5] Y. Liu Ye, Pui Y.H., D.Y.H., J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1463.
- [6] J.F. O'Hanlon, Jhy-Jer Shieh, J. Vac. Sci. Technol. A9 (1991) 2802.
- [7] M. Tanishima, N. Abe, Proceedings of the Fifth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, (1988) 513.
- [8] 真空に関する連合講演会 (1999/11/10-12, 東京) 発表予定
- [9] 真空ハンドブック、オーム社 1992

査読者:本間芳和(NTT)

査読者:グローブボックスを介した試料導入方式について、詳細で実用的に有用な情報が記載されています。とくに、パーティクルに着目して、その計測と低減化の工夫をされた点が注目されます。

査読者:Fig.2 には大気雰囲気からの置換特性が示されていますが、窒素置換後の定常状態において、エントリーボックスからグローブボックス2へ新しい試料を導入する場合、パーティクル量や酸素濃度が回復するまでどのくらいの時間が必要でしょうか。

著者:グローブボックスの清浄度回復時間はエントリーボックスでの置換時間にもよりますが、エントリーを大気から2分窒素置換すると1000 ft<sup>3</sup> になりここから試料をグローブボックスへと移動するとグローブボックス内のパーティクル量は底部において100 ft<sup>3</sup> 程度まで増えます。ここから窒素置換によってパーティクル量は減少し20分で10 ft<sup>3</sup>、1時間後には1 ft<sup>3</sup> 程度のパーティクル量となります。ただ、エントリーからの試料の導入回数の増加に伴い次第にグローブボックス内壁がパーティクルで汚染され清浄度回復時間も延びてきますので、定期的にグローブボックス内壁を洗浄する必要があります。