

顕微蛍光法による微小有機異物分析装置

Microscopic Organic Dust Particle Analyzer based on Micro-fluorescence Spectrometry

LSIや液晶表示パネルでは、異物の付着による歩留り低下が問題となっている。従来、異物分析は種々の元素分析手法による無機物分析が中心であった。蛍光顕微鏡と分光光度計を組み合わせたシステムによって実現される顕微蛍光法では、有機系の微小異物の同定が可能となる。顕微蛍光法は最小1 μm 程度の異物まで検出できる感度および大気中で非破壊・非接触で分析できる特長を持っている。測定された未知異物の蛍光スペクトルは、スペクトル検索ソフトウェアによって同定することができる。

松井 繁* *Shigeru Matsui*
笹田勝弘* *Katsuhiko Sasada*
皆川定雄* *Sadao Minakawa*

1 はじめに

LSIの高集積度化によるパターンの微細化に伴い、製造工程で発生する異物に起因する歩留りの低下が問題となっており、製造ラインのクリーン化が大きな課題となっている。この2年間に半導体メモリは1Mビットから4Mビットの時代を迎え、また液晶表示パネルではTFT(Thin Film Transistor)アクティブマトリックス方式で10インチカラー表示が登場し、クリーンルームで問題にされる異物の寸法もどんどん小さくなってきた。そこで、異物分析についてもいっそうの感度向上が求められてきている。ウェーハやレティクルに付着した異物の数、大きさ、分布を測定する装置としては外観異物検査装置があるが¹⁾、クリーン度向上の根本対策を行うためには、これらの異物が何であるか、どこから由来したかを調べる必要がある。

従来無機物から成る異物に対しては、走査電子顕微鏡にEDX(エネルギー分散形X線分析装置)を組み合わせたシステムやSIMS(二次イオン質量分析法)、 μ -AES(走査形微小オージェ電子分光法)など、試料上の対象領域の像観察を行いながら異物の元素分析を行う種々の手法が実用化されてきている²⁾。しかし、有機異物に対しては有効な分析手法の確立が立ち遅れていた。顕微FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)システムがこの目的で使われているが、使用する赤外光の波長による制約から、測定領域を約10 μm までしか絞ることができず、検出感度の点で問題があった。光を用いたもう一つの有機物分析手法として蛍光分析法がある。最近、この方式でも蛍光顕微鏡との組み合わせによって微小領域の分析が可能なシステムが登場した。顕微蛍光法は、1 μm 程度の異物にまで適用

可能な感度と測定の容易さが特徴であり、微小有機異物分析の有力な手段として注目されている³⁾。日立製作所では、最小1 μm 径の測定スポットでの測定を可能にしたU-6500形顕微分光光度計(以下、U-6500形と略す。)を開発した。本稿では、本装置の概要と顕微蛍光法による微小有機異物分析について述べる。

2 U-6500形顕微分光光度計の概要

U-6500形(図1参照)は光学顕微鏡の上部に配置した分光器ユニットと、この制御・データ収集を行うコントロールユニット、および操作・表示を行うデータステーション(パーソナルコンピュータ)から成る。U-6500形の光学系を図2に示す。分光器部には無収差平面結像形凹面回折格子を用いており、この回折格子によって形成される390~780 nmの全波長域のスペクトルをイメージインテンシファイア付きホトダイオードアレー検知器(1,024素子)で同時測光する。この検知器は、入射する光の強度分布を電氣的に約1,000倍増強した後にホトダイオードアレーによって検知するため、高い感度が得られる。

U-6500形の検出系は、(1)回折効率の高い回折格子、(2)高感度検知器の採用、(3)全波長域の同時測光の組み合わせによって測定光束の利用効率が高く、顕微鏡下の微弱な蛍光を高感度で測定することができる。感度の向上によって次の利点を得られる。

- (1) SN比の向上
- (2) 検出限界(測定できる異物の大きさ)の向上
- (3) 測定時間の短縮

* 日立製作所 計測器事業部

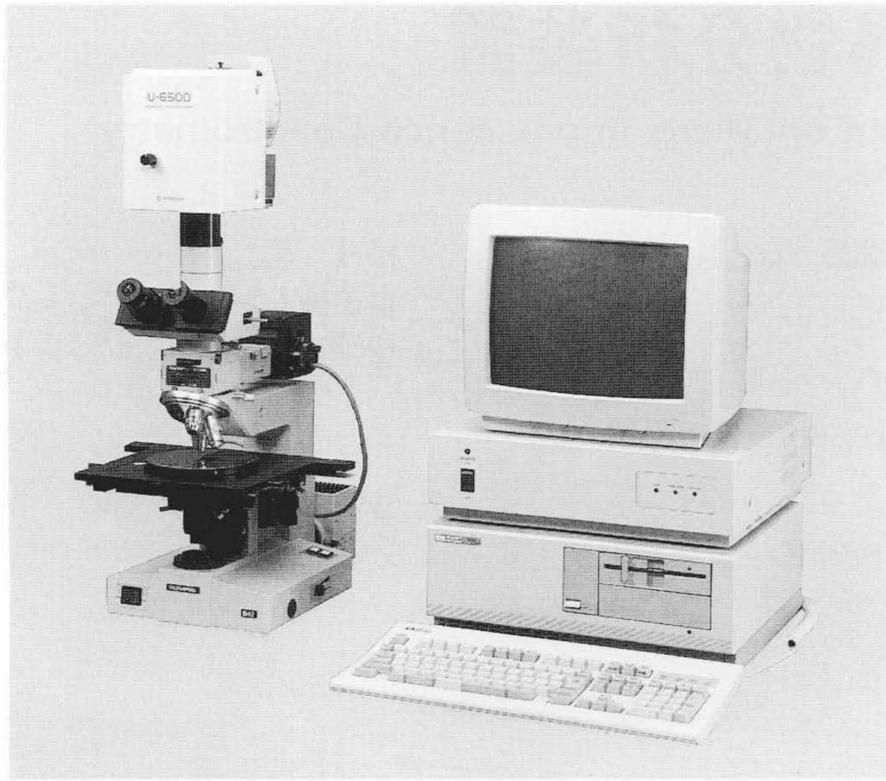


図1 U-6500形の外観 光学顕微鏡上部に分光器ユニットを搭載した光学系部とコントローラおよびパーソナルコンピュータから成るデータ処理部で構成される。

さらに測定時間の短縮により、励起光の照射によって変化(退色)しやすい試料の測定が容易になる。このような感度の向上によってU-6500形では、最小1 μm 径の測定スポットでの測定を可能にした。

光学顕微鏡では、対物レンズによって拡大された試料の像が得られるが、一般に顕微分光光度計ではこの像面に測定視野を制限するピンホールを置き、試料像のうち限られた領域だけの光を分光器に導いてその部分のスペクトルを測定する。

微小有機異物の蛍光スペクトル測定には蛍光顕微鏡を用いる。蛍光照明では、対物レンズを通して試料に励起光を照射し、試料から発生する蛍光を再び対物レンズでとらえる。この際、励起光の反射光も試料から返ってきて観察・測定する上で妨害となるので、励起光と蛍光の波長差(蛍光は必ず励起波長から長波長側に現れる。：ストークスの定理)を利用して、これを除去するために励起光カットフィルタを置く。蛍光照明には一般に超高压水銀ランプを用いる。この光源からは種々の波長の発光線が得られるが、励起フィルタを交換すること

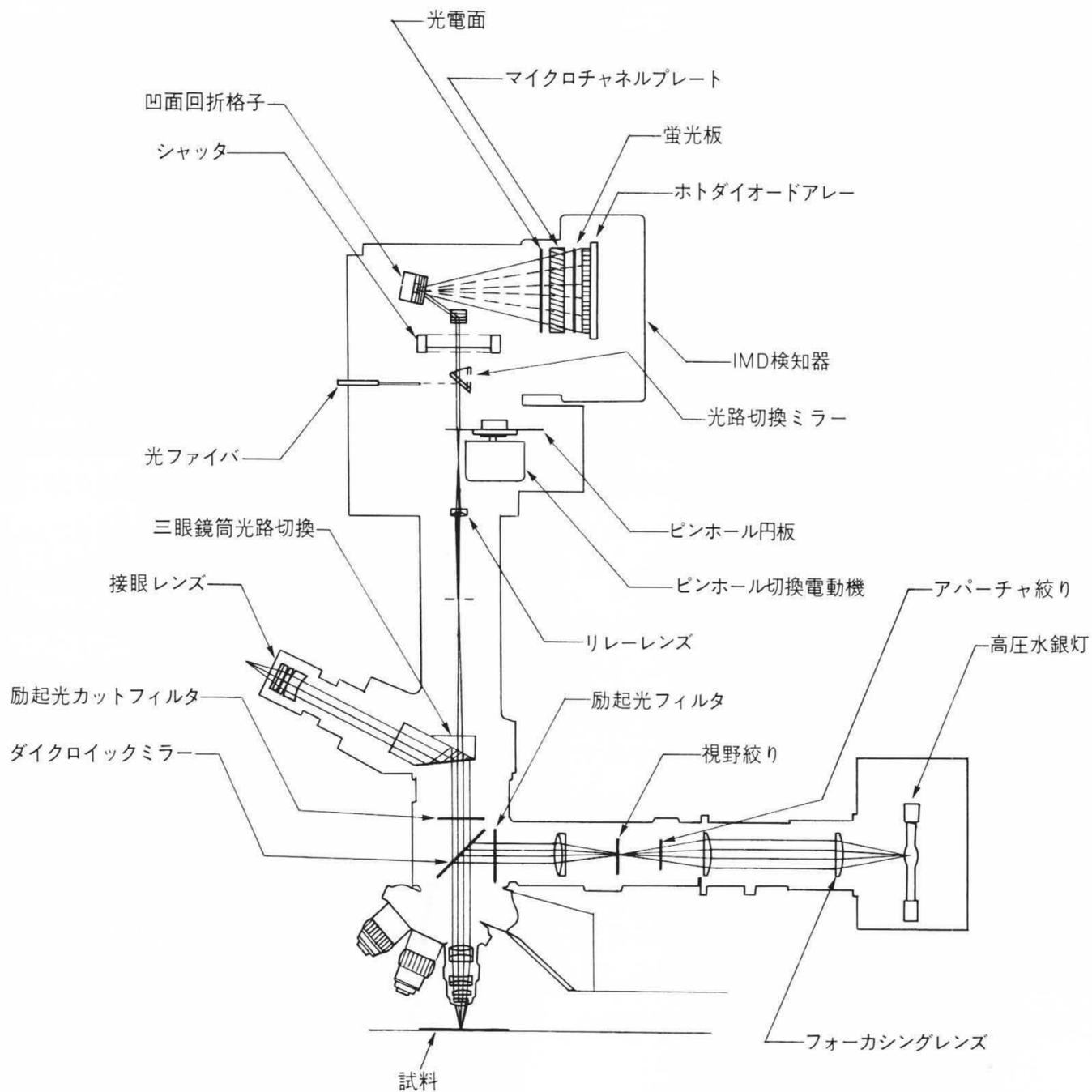


図2 U-6500形の光学系 蛍光顕微鏡からの測定光束は凹面回折格子によって分光され、イメージインテンシファイア付きホトダイオードアレーで検知される。

によって励起波長を選択することができる。使用可能な励起波長は主に365 nm, 405 nm, 436 nm, 546 nmの4種類で、順におのおのUV励起, V励起, B励起, G励起のように呼ばれる。紫外領域にある365 nmのUV励起を用いるには、通常の光学ガラスがこの波長で使えないため、専用の対物レンズなどが必要となる。

3 微小有機異物の蛍光分析

3.1 顕微蛍光法による微小有機異物の分析

有機物の定性分析手法として、核磁気共鳴法、赤外分光法、ラマン分光法、蛍光分光法などがある。これらの比較を表1に示す。試料表面に付着した微小異物の分析には、測定領域を絞れる点で顕微ラマン法と顕微蛍光法が有利である。顕微ラマン法では試料にレーザ光を照射し、発生する微弱なラマン散乱光を検出するが、この際に試料から蛍光が発生すると、測定が大きく妨害される。後述するように、微小有機異物分析で問題とされる異物の多くが蛍光を発生することから、顕微ラマン法はこのような異物分析の手段としては適していない。顕微蛍光分析法は、有機化合物の分子構造解析まではできないものの、有機物の同定が高い感度と簡単な操作によって可能であるという特徴を持ち、微小有機異物の実戦的な分析手法として注目されている。

一般に有機物に短い波長の光を照射すると、それより長い波長を持つ蛍光が励起されて出てくる。一例として、代表的な異物の発生源である防塵(じん)服の繊維、はく離した皮膚、ポジ形ホトレジストの蛍光スペクトルを図3に示す。このように蛍光分析では各物質ごとに固有のスペクトルパターンが見られることから、このパターンの違いによって物質の識別が可能になる。一般にクリーンルームで問題となる有機異物は、その発生源から、レジストなどの有機系塗布剤、皮膚や防塵服など作業者に関連する有機物、そして搬送ベルトなど製造装置に起因する有機物の三つに大別することができる。これらの中から合計26種類の物質について測定した蛍光スペクトルを図4に示す。中には形は違っても、類似の材質からできているなどの理由で、よく似たパターンを示すものもあるが、多くの物質が蛍光スペクトルパターンの違いから識別できることがわかる。

3.2 蛍光スペクトル検索ソフトウェア

この識別を、コンピュータが自動的に未知スペクトルと、あらかじめ測定しファイルに保存された各標準物質のスペクトルを照合し、どの程度一致しているかの尺度(評価点)を算出するようにしたものがスペクトル検索ソフトウェアである。一致の尺度の表し方には種々の方法がある。最も単純な方法としては異物からの蛍光発光を人間の眼に映る色としてとらえ、各蛍光スペクトルから色を表す特性量〔色度座標(x, y)など〕を算出して比較する方法がある。U-6500形では測定デ

表1 有機物分析手法の比較 代表的な有機物分析手法について、微小有機異物分析への向き、不向きを比較して示した。

分析法	有機物情報量	測定領域	測定上の障害	備考
核磁気共鳴法	◎	×	大	●ミリグラムオーダーの試料必要 ●試料の抽出が必要
顕微ラマン法	○	○ 1 μm~	大	●蛍光を発生する試料は測定困難
顕微赤外法	◎	△ 7 μm~	小	●測定領域が小さく絞れない。
顕微蛍光法	○	○ 1 μm~	小	●分子構造解析は不可 ●有機物の同定は可能 ●測定が容易

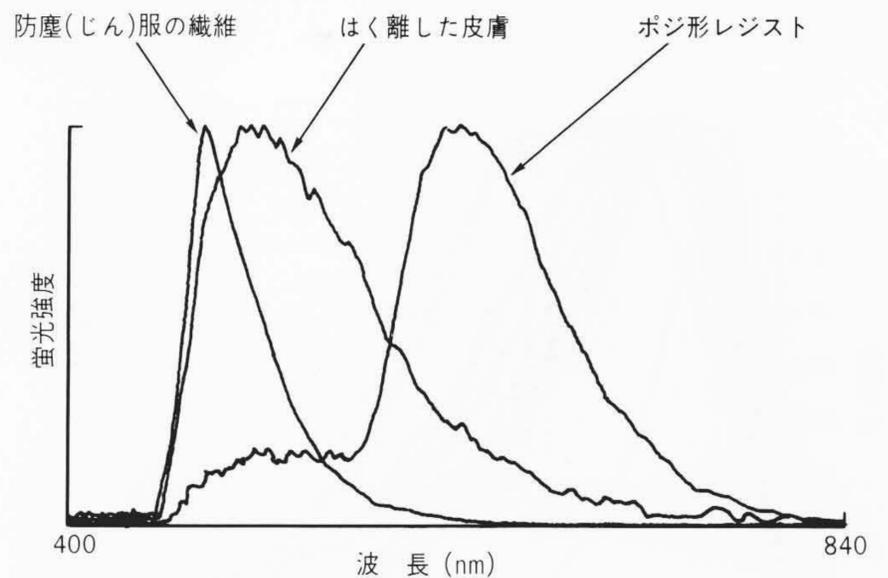


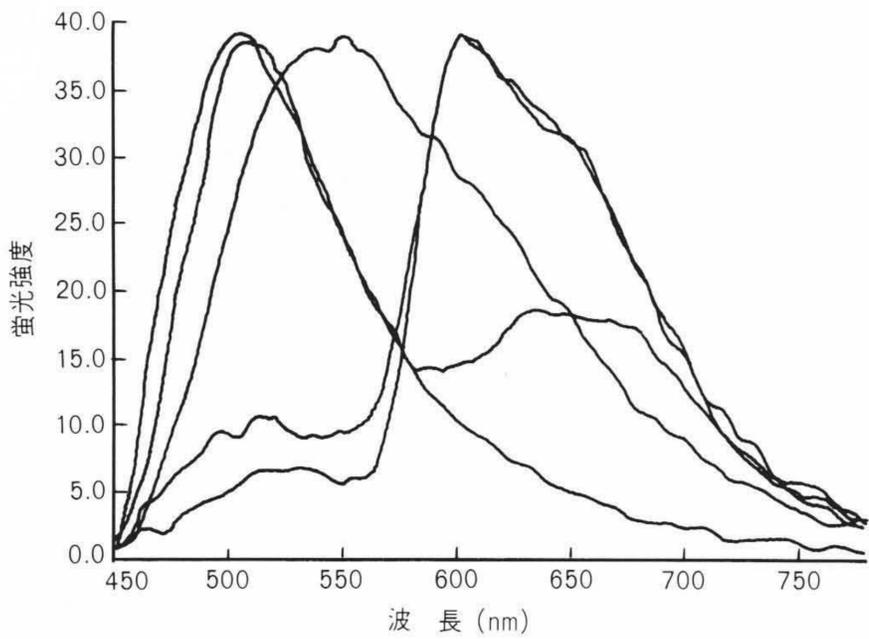
図3 代表的な異物の蛍光スペクトル(励起: V励起) クリーンルームで発生する有機異物の代表である防塵服の繊維、はく離した皮膚、ポジ形ホトレジストの蛍光スペクトルを示す。

ータに含まれる情報量を最大限に利用するため、測定したスペクトルの全波長のデータを用いてパターン認識を応用した手法で評価点を計算しており、高い識別能力を持つ。本ソフトウェアを用いることにより、一致の度合い、すなわち可能性の高いものから順に標準物質名のリスト表示が得られ、さらにそのうちの上位四つまでのスペクトルについて、元の未知スペクトルと重ねてのスペクトル表示が得られる。

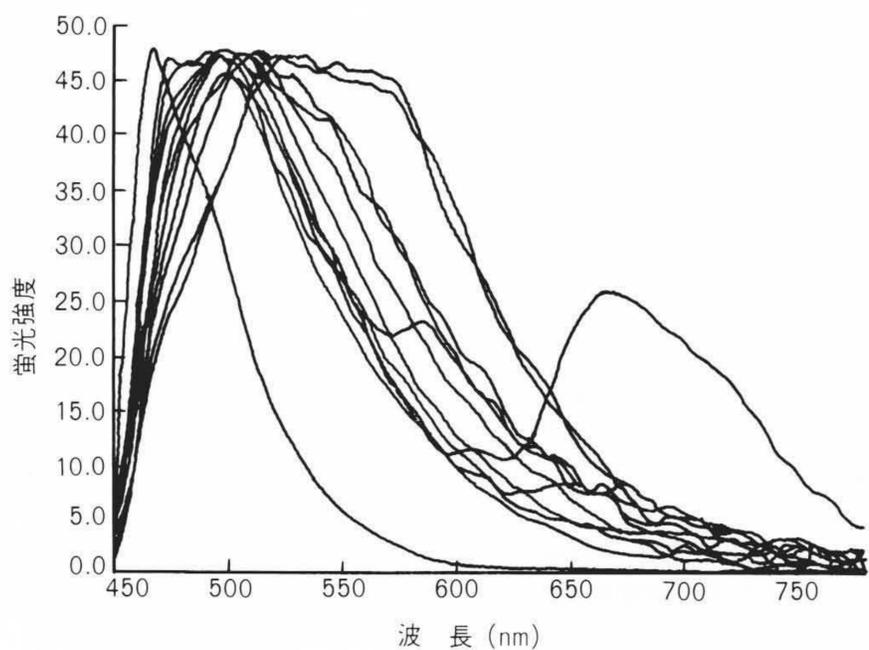
3.3 顕微蛍光法による微小有機異物分析の特徴

微小有機異物分析に関して顕微蛍光法は、顕微赤外法など他の方法に比べ、次のような特徴を持つ。

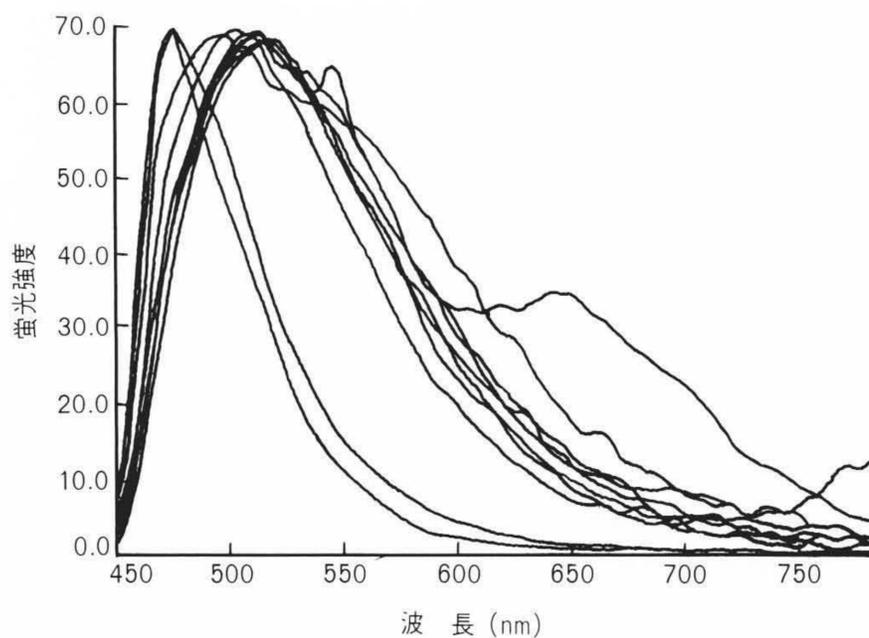
- (1) 顕微赤外法に比べ、短い波長(0.4~0.5 μm)の光を用いるため空間分解能に優れ、試料上で測定スポットをより小さく絞ることができる(U-6500形では100倍対物レンズ使用時に最小直径1 μm)。
- (2) 感度に優れ、例えばポジ形レジストでは、厚さが0.5~1 μmぐらいあれば面積で直径1 μm程度まで、面積が直径10 μm



(a) 有機系塗布剤
ポジ、ネガレジストなど計4種



(b) 作業者に関連する有機物
皮膚、防塵服の繊維など計11種



(c) 製造装置, その他の有機物
搬送ベルト, 塗装, ウェーハカセットなど計11種

図4 異物の原因となる各種有機物質の蛍光スペクトル クリーンルームで一般的に問題となる26種類の有機物質の蛍光スペクトルを、3グループに分類して示す。

- ぐらいあれば厚さで20 nm程度の薄膜まで検出が可能である。
- (3) 半導体ウェーハやレティクル上の異物の場合、Si基板やAl配線、Cr、SiO₂などは蛍光を発生しないため、測定が下地や異物周囲によって妨害を受けない。
- (4) 測定時間が10秒から長い場合でも1分以内と、迅速である。また、真空など特別な環境を必要とせず、非破壊・非接触で最大400 mm角程度の大形試料まで測定が可能である(ただし、大形ステージ付き顕微鏡が必要)。
- (5) 短所としては、赤外法のように有機化合物の分子構造を反映した情報までは得られないため、異なった分子構造を持ちながら蛍光スペクトルパターンが似ているために識別の困難なケースが一部あること、鉱物油や皮脂のように有機化合物でも蛍光活性を持たないものは、分析対象とならないこと

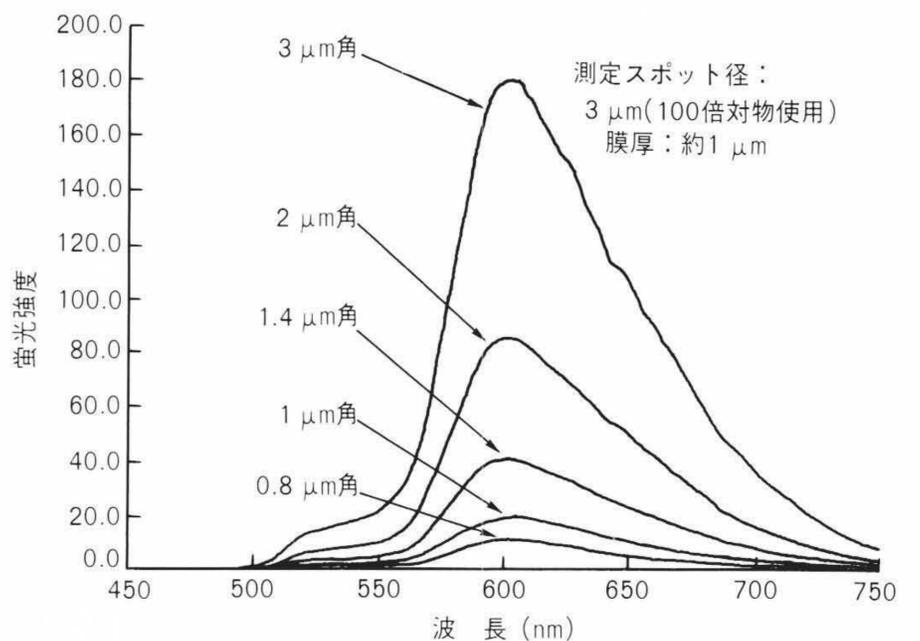


図5 ポジ形レジストの検出限界(1) 面積3 μm角~0.8 μm角, 膜厚約1 μmのポジ形レジストの蛍光スペクトルを示す。

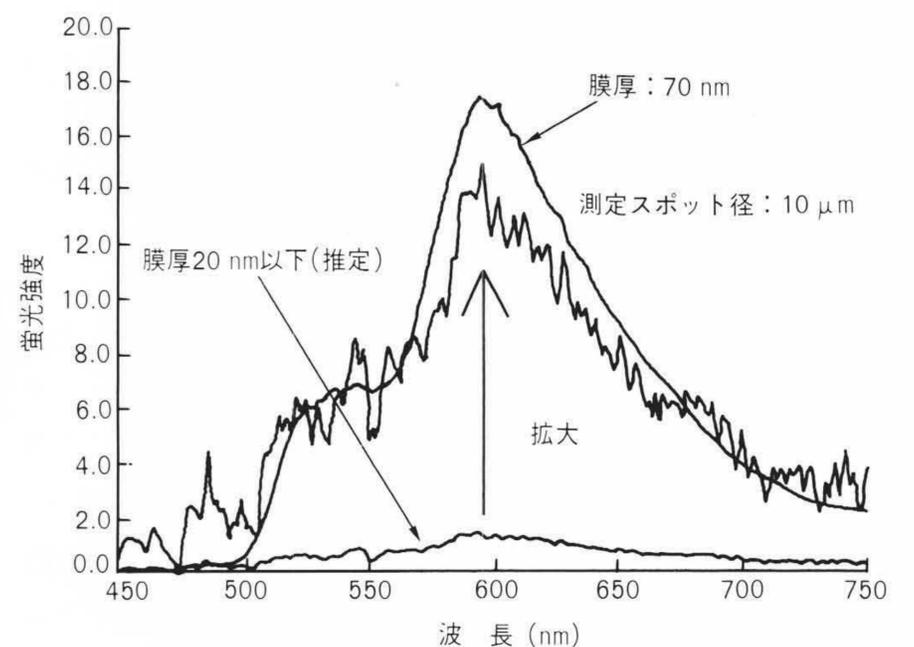


図6 ポジ形レジストの検出限界(2) 膜厚70~20 nm以下のポジ形レジストを、測定スポット径10 μmで測定した蛍光スペクトルを示す。

があげられる。

ポジ形レジストでの検出限界は、膜厚約1 μm の場合には0.8 μm ×0.8 μm 程度の面積まで、薄い残膜の場合には測定スポット径10 μm の条件で約20 nm程度となっている。これらのデータを図5, 6に示す。

また、上記(5)の識別しにくい場合の例として、搬送ベルトと紙の蛍光スペクトルを図7に示す。これらの物質は分子構造が異なるため、赤外スペクトル法では図8のように識別が可能である。

3.4 異物分析の実施例

本装置を用いて解析を行った一例を表2に示す。この例は図9に示したクリーンルーム内に46時間放置したウェーハに付着した異物のうち62個を蛍光分析したもので、このケースでは人体発塵が大きい割合を占めていることがわかる。また蛍光を発しなかった、すなわち蛍光分析が適用できなかった

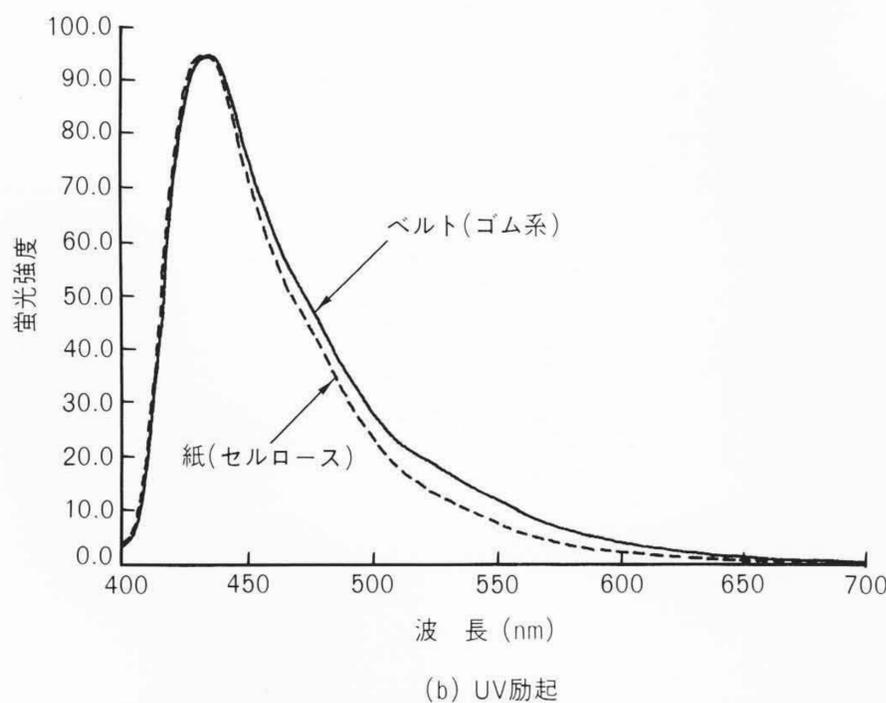
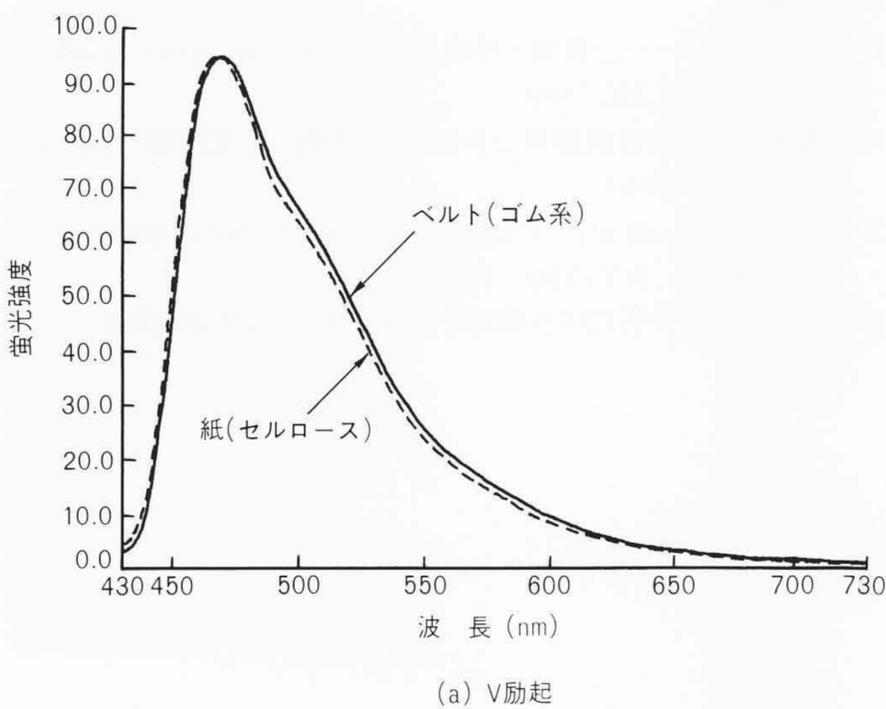


図7 搬送ベルトと紙の蛍光スペクトル 蛍光スペクトルでは、識別の困難な搬送ベルトと紙の蛍光スペクトルを示す。

ものがわずか8%しかなく、蛍光分析の有効性を示している。

3.5 液晶表示パネルへの応用

最近、液晶表示パネルでもTFTアクティブマトリクス方式の導入に伴い、異物による歩留りの低下が問題となっている。液晶表示パネルでも半導体の場合と同様に蛍光分析による有機異物の同定が可能であるが、特に液晶表示パネルの場合2枚のガラスの間に存在する異物をガラス越しに測定可能(UV励起を除く。)なため、パネルを分解することなく測定す

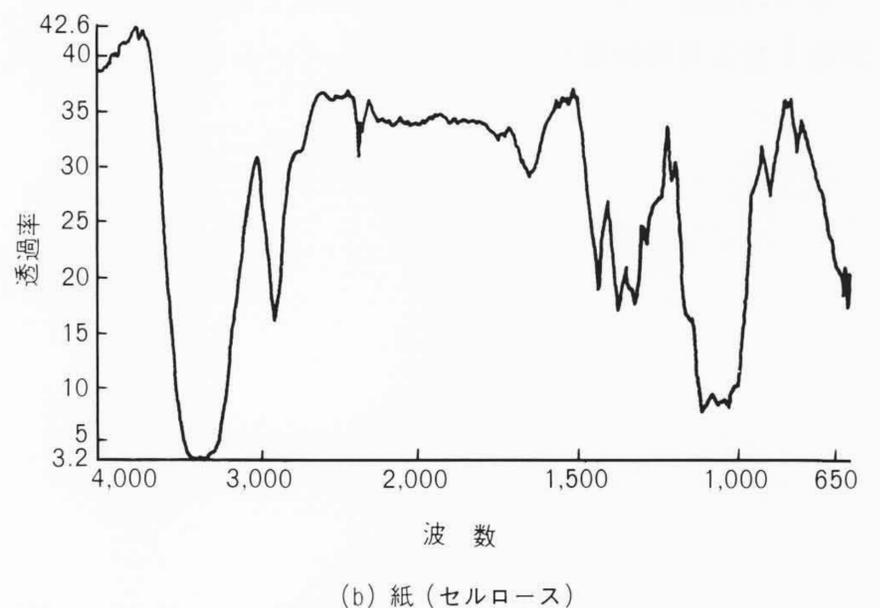
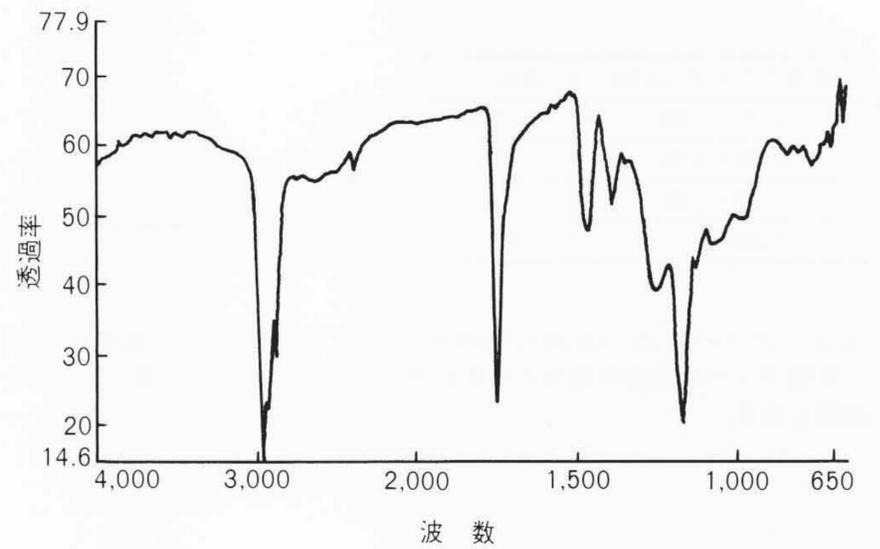
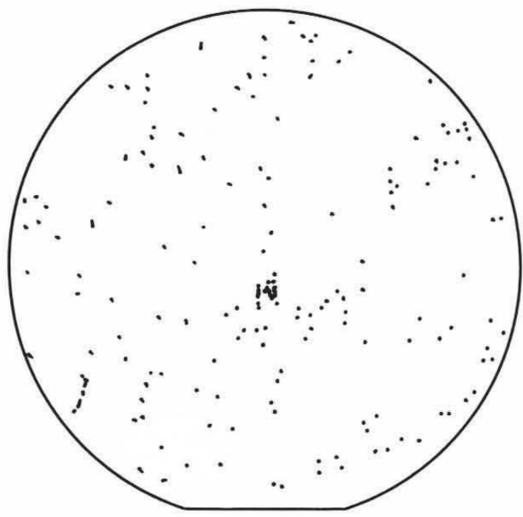


図8 搬送ベルトと紙の赤外スペクトル 蛍光スペクトルでは、識別が困難な搬送ベルトと紙の赤外スペクトルを示す。

表2 クリーンルームの浮遊異物分析結果 図9のウェーハに付着した浮遊異物を分析した結果を示す。

異物の種類	個数(個)	割合(%)
はく離れた皮膚	43	69.3
防塵服の繊維, マスク, 手袋	6	9.7
ウェーハケース, カセット	4	6.5
ポジ形レジスト	4	6.5
蛍光を発しなかったもの	5	8.0
計	62	100.0



異物マップ

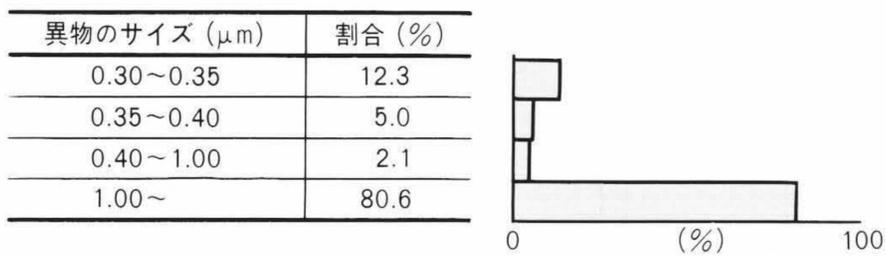


図9 クリーンルーム内に46時間放置したウェーハの異物検査例
放置ウェーハ表面の異物の分布状況を、異物外観検査装置で測定した結果を示す。

ることができ、他の分析手法に比べて有利である。液晶表示パネルの製造プロセスはおおむね半導体と同様であるため、対象となる異物物質もほとんど共通していると考えられるが、

液晶特有の材料であるカラーフィルタやシール材、オーバーコートなども特有の蛍光を発生するため、分析可能である。

4 おわりに

顕微蛍光分析による微小有機異物の同定はごく最近実用化された手法であるが、これまで立ち遅れていた有機分析の有効な分析法として期待されている。U-6500形は、新開発の凹面回折格子とイメージインテンシファイア付きホトダイオードアレー検知器の組み合わせにより、1 μm径の試料に対応できる高感度化を達成した。また、本装置を用いた顕微蛍光法による微小有機異物分析では、正解率の高いスペクトル検索ソフトウェアによって効率的な分析が可能になった。今後、標準物質の蛍光スペクトルを集成したデータベース(スペクトルライブラリ)の充実などを図り、さらに使いやすいものにしていきたい。

参考文献

- 1) 窪田：ウェーハ上異物・外観検査, Semiconductor World, 8, No.7, p.193(1989)
- 2) 妻木, 外：高性能塵埃分析装置の開発, 日立評論, 71, 5, 437~442(平1-5)
- 3) S. Matsui, et al. : Pitt Conf. on Anal Chem, paper#395, New York, NY(Mar. 1990)
- 4) 笹田, 外：分析化学会第39年会講演要旨集1W03(1990)