

# Молекулярные загрязнения в атмосфере чистых технологических помещений микроэлектронных производств

Алексашина О.Ф., Мартынов В.В.

*В последнее время в зарубежной периодической печати, освещающей новости полупроводниковой промышленности, все чаще сообщается о необходимости проведения мониторинга молекулярных загрязнений в чистых помещениях (ЧП). В связи с тем, что в отечественной литературе сведения, касающиеся этого вопроса, отсутствуют, представляет несомненный интерес ознакомление с основными проблемами в этой области.*

Предлагаемый вашему вниманию обзор выполнен по материалам, представленным Balazs Analytical Laboratory на ее web сайте. Эта лаборатория в настоящее время является ведущей аналитической лабораторией, обслуживающей микроэлектронную промышленность и связанные с ней производства. Лаборатория является самостоятельным предприятием, выполняющим любые заказы в самые короткие сроки. Она проводит широкий спектр аналитических исследований, среди которых и исследования воздушной среды ЧП на наличие молекулярных загрязнений из различных конструктивных материалов, а также исследования источников и видов загрязнения поверхностей.

Микроэлектронные производства для поддержания выхода годных изделий всегда контролировали чистоту воздушной среды в ЧП по содержанию частиц. С учетом увеличения размеров чипов и уменьшения минимального размера элементов наблюдается тенденция увеличения класса чистоты от кл.1000 через кл.100 до кл.10 и 1 (согласно Fd.St. 209D). При этом возрастает количество используемых HEPA и ULPA фильтров, а также вводятся новые модели специальной одежды для персонала. Все это позволяет значительно уменьшить уровни загрязнений частицами. Однако в последние годы поступает все больше сведений о том, что, хотя контроль частиц и является необходимым условием микроэлектронных производств, отсутствие частиц не является гарантией высокого выхода годных изделий. Все чаще задаются вопросы о химической чистоте воздушной среды и о влиянии различных молекулярных загрязнений на качество готового продукта. Как показывают последние исследования, химическая чистота атмосферы также критична и для вакуумной, оптической и аэрокосмической отраслей промышленности.

Известно, что HEPA и ULPA фильтры позволяют удалить частицы, но очень слабо влияют на молекулярные аэрозольные загрязнения. Скорее всего, в ближайшем будущем классические приемы контроля и определения чистоты перестанут быть адекватными понятию чистоты. Это связано с тем, что значительное уменьшение объемов обработки при использовании совре-

менного спецтехнологического оборудования (кластеры) требует очистки не только от частиц, но и от химически активных молекул, т.е. наличия химически чистой атмосферы.

Хорошо известно, что химические реагенты, используемые в производственном процессе, присутствуют в воздушной среде ЧП. В некоторых ЧП воздушная среда содержит гораздо больше химических загрязнений, чем наружный воздух. Эти вещества могут загрязнять пластины, ультрачистую воду, химические реактивы в ваннах, а также технологические процессы внутри чистого микроэлектронного производства. Более того, поскольку воздушная среда в ЧП находится в состоянии рецикла, концентрации химических загрязнений может достигать значительных величин.

В частности, молекулярные загрязнения могут оказывать влияние на самые различные процессы производства полупроводниковых пластин:

- Приводить к образованию частиц и пленок;
- Осаждаясь на поверхностях, оказывать влияние на процессы очистки и травления;
- Приводить к неравномерности скорости травления, что будет вызывать шероховатость поверхности пластин;
- Вызывать появление неполноты травления металлов или поликремния, что является причиной возникновения топологических дефектов;
- Органические осадки могут стать причиной высоких сопротивлений или, наоборот, проводимости;
- Вызывать коррозию технологических слоев, что особенно сильно проявляется при наличии галогеноводородов;
- Неблагоприятно сказываться на адгезии осаждаемых слоев;
- Способствовать в высокотемпературных процессах образованию карбида кремния;
- Амины и амиды могут изменять характеристики фоторезиста при ультрафиолетовой литографии;
- Амины, взаимодействуя с парами кислот, образуют легкий туман, который осаждается на пластины и оптику;



*Теперь мы для вас в новом свете*

*Новое имя.  
Бывшее отделение микроэлектроники корпорации Миллипор – теперь это корпорация Майкролис, обеспечивающая новейшими и интегрированными продуктами для контроля за всеми потоками в процессах с пластинами. Испытайте Майкролис. Испытайте единый источник для ваших процессов [www.mykrolis.com](http://www.mykrolis.com)*

**Mykrolis**  
*испытайте единый источник*

Для стран СНГ и Восточной Европы:  
Тел/Факс +7(095) 532 83 75  
моб. +7 (095) 139 81 52  
E-mail: [vitali\\_popenko@mykrolis.com](mailto:vitali_popenko@mykrolis.com)  
103536 Москва, Россия, а/я 223

- Фталаты влияют на характеристики окисных слоев;
- Кремниевые соединения могут взаимодействовать с ионами воздушной среды ЧП с образованием частиц;
- Газообразные фосфорсодержащие соединения могут адсорбироваться на поверхности пластин и вызвать неравномерность легирования (паразитное p-легирование) кремниевых пластин;
- Углеводороды придают поверхности пластин гидрофобные свойства, что вызывает проблемы с очисткой.

Проведенные в промышленных условиях исследования показали, что превышение уровня содержания органофосфатов в газовой фазе, равного  $(5-50) \cdot 10^{-10}\%$  при часовой экспозиции пластины, ведет к изменению вольт-фарадных CV-характеристик изготавливаемых приборов, а в некоторых случаях – к снижению выхода годных. Проведение масс-спектропии на вторичных ионах после операции оксидирования выявило проникновение атомов фосфора в слой под поверхностью кремния на глубину до 50 нм.

Исследования влияния загрязнений бором на транзисторные структуры с тонкими слоями показали, что при экспозиции в течение 15 мин пластины в атмосфере, содержащей  $118 \cdot 10^{-10}\%$  бора, уровень легирования им окисных слоев достигает  $3,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , а в течение 24 ч –  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что может привести к деградации CV-характеристик изготавливаемых приборов. Однако в связи с тем, что атомы бора характеризуются более низким коэффициентом прилипания, их присутствие в атмосфере менее опасно в пересчете на единицу концентрации, чем присутствие органофосфатов.

Операции формирования салицидов и контактов чувствительны к присутствию в воздухе таких широко используемых в полупроводниковой технологии веществ, как кислоты. Допустимая молярная концентрация

кислот в воздухе производственных помещений на этих участках не должна превышать  $(5-180) \cdot 10^{-10}\%$ .

Химические загрязнения осаждаются на поверхность пластин со скоростью, пропорциональной их концентрации в газовой фазе при стандартных значениях температуры и давления. Загрязняющая частица может быть адсорбирована или хемосорбирована поверхностью в зависимости от свойств последней и кинетики реакций. Выраженная в процентах вероятность того, что загрязняющая частица останется на поверхности, получила название «коэффициента прилипания».

Одним из основных мощных источников химических загрязнений воздушной среды в ЧП являются конструкционные материалы и полимеры. Обнаружена определенная связь между аэрозольными загрязнениями, их концентрацией и источником их генерации.

Согласно стандарту SEMI F21-95 «Классификация аэрозольных молекулярных загрязнений в чистой окружающей среде» все химические загрязнения воздушной среды ЧП можно разбить на 5 классов, по которым в настоящее время проводится мониторинг атмосферы ЧП:

- кислоты (класс MA);
- основания, включая амины (класс MB);
- конденсируемые органические соединения (класс MC);
- легирующие добавки (класс MD);
- следы металлов (класс MM).

Следы всех этих соединений сейчас могут быть измерены в воздушной среде ЧП из одной взятой пробы воздуха. Методики анализа позволяют сконцентрировать эти загрязнения для последующих анализов в аналитической лаборатории с помощью GC-MS (газохроматографической масс-спектрометрии).

Следы металлов в воздушной среде ЧП вызывают ухудшение электрических свойств кремниевого под-

ложки, например таких его свойств, как удельное сопротивление и время жизни носителей, приводит к повреждению разводки, краев окисных щелей и изменению пороговых напряжений приборов. Источниками следов металлов в ЧП являются химические процессы и оборудование, побочные продукты, производственные и конструкционные материалы, персонал и наружный воздух. Большинство компаний уже проводят измерения ионов металлов в ультрачистой воде и реактивах. Тем не менее, до сих пор попытки количественной оценки этих загрязнений были неэффективными. Valasz применяет для этих целей методики, позволяющие улавливать металлы ультрачистыми растворами из образцов воздушной среды и затем анализировать с помощью ICP-MS (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой).

Аммиак, амины, кислоты и испарения, например, от ванн с реактивами, анализируются с помощью ИС (ионной хроматографии).

Молекулярные добавки из числа фосфор- и борорганических соединений, обнаруженные в атмосфере ЧП, адсорбируются на кремниевых пластинах, а затем на высокотемпературных стадиях обработки диффундируют в них. Количество неорганических легирующих добавок измеряется аналитическими методами с использованием водных растворов. Количество органических легирующих добавок определяется методами

GC-MS (газохроматографической масс-спектрометрии). Обе величины суммируются для получения значений общего фосфора (P). Общий бор (B) определяется с помощью ICP-MS.

Лаборатория разработала метод, позволяющий улавливать и идентифицировать органические соединения с количеством углеродных атомов от 7 до 28 из взятых проб воздуха. Наиболее проблематичными стали такие высококипящие органические соединения, как пластификаторы, антиоксиданты, органические фосфаты, силиконы, гидрокарбонаты и др. Все они имеют тенденцию конденсироваться на поверхности пластин.

Органические соединения, адсорбированные на поверхности пластин, анализируются с применением других методик. Например, TD GX-MS метод (термической десорбционной газо-хроматографической масс-спектрометрии) является очень чувствительным для идентификации органических загрязнений не только на жестких дисках и пластинах, но и в воздухе. Он позволяет провести испытания на газовыделение любой конструкционный или расходный материал, используемый в вашем ЧП. Причем, методики позволяют подвергнуть анализу конструкционные материалы как ускоренным методом при 100°C, так и в условиях, приближенных к реальным. Результаты полученных исследований интересны как для технологов, так и для конструкторов проектных и строительных компаний.



## Научно-производственная фирма "Топаз-К"

при Институте информационных технологий  
Российского научного центра "Курчатовский институт"

### ТЕХНОЛОГИЯ ЧИСТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ услуги и работы



- **Калибровка и ремонт** оптических (в том числе лазерных) счетчиков и спектрометров аэрозольей. Выдача свидетельств о калибровке. Работы проводятся на базе Центра калибровки ИИТ РНЦ «Курчатовский институт» с использованием импортного оборудования в чистом помещении класса P8 (100000).
- **Проведение измерений** чистоты воздуха в производственных помещениях заказчика. Определение эффективности воздушных фильтров, уровня генерации аэрозольных частиц производственным оборудованием, технологической одеждой. Рекомендации и решения по мониторингу воздушной среды.
- **Компьютерная программа FilterCalc** для расчёта класса чистоты и подбора фильтров для чистых помещений. В процессе работы пользователь может изменять конфигурацию системы воздухоподготовки и варьировать все параметры, что дает возможность **оптимизации проекта** и выделения особо **критических элементов** в чистом помещении.
- **Лазерный диск с базой данных «Чистые помещения 2001. Российские и зарубежные производители оборудования»**, содержащий сведения более чем о **300** фирмах и организациях; она содержит более **5000** цветных фотографий и рисунков, схем и даже чертежей, а также копии (реплики) сайтов фирм в Интернете.

123182 Москва, пл. Курчатова, 1. Тел.:(095)-196-7594, тел./факс: (095)-196-9472,  
[http:// www.topazk.ru](http://www.topazk.ru) e-mail: [topazk@topazk.ru](mailto:topazk@topazk.ru)



**Таблица 1**

Молекулярные загрязнения воздушной среды ЧП, источники и влияние на технологический процесс.

Тип соединения	Возможный источник	Потенциальное влияние
Органофосфаты	HEPA/ULPA фильтры	Обратное (паразитное) легирование, снижение и нестабильность напряжения пробоя диэлектриков
Пластификатор диоктилфталат	Напольное покрытие из линолеума	Деградация оксидных слоев
Силиконы	Герметики, прокладки	Гидрофобизация поверхности пластин, образование частиц
Крезол	Фоторезисты	Коррозия, гидрофобизация поверхности пластин
N-метилпирролидон	Установки нанесения фоторезиста	Отслаивание, проколы и дефекты пленки фоторезиста, изменение рельефа маски в фоторезисте
Углеводороды	Полимеры, трубы	Отрицательное влияние на процессы химической очистки и сушки

В перечень конструкционных материалов ЧП, подлежащих исследованию на газовыделение, входят различного рода покрытия и краски, герметики, прокладки, силиконы, эпоксиды, клеи и адгезивы, напольные плитки, кабели, трубы и трубопроводы, этикетки, эластомеры, уплотнители, пластиковые завесы, упаковочные мешки, фильтры, осветительная арматура, антистатические покрытия, термические или звуковые изоляторы, огнестойкие материалы, HEPA-фильтры и их компоненты, гелеобразные герметики, а также перчатки, одежда, фоторезисты и т.п.

Технические характеристики ЧП с их подробным описанием не охватывают всех этих материалов. Более того, сведения, пригодные для оценки газовыделений, их концентраций в атмосфере ЧП и их влияния на процесс, весьма ограничены.

Некоторые соединения, обнаруженные в воздушной среде ЧП и возможные их источники приведены в таблице 1.

Применение и наличие в атмосфере ЧП щелочных соединений, таких как амины, амиды и аммиак, хорошо известно в полупроводниковой промышленности. Они оказывают губительное влияние на процессы, если уровни их содержания в воздушной среде не контролируются. Загрязнения аммиаком происходят довольно часто. Источниками таких загрязнений являются SC-1 растворы для очистки пластин, CMP-процессы, HMDS-гидролиз в области литографии, наружный воздух персонал и др. Например, N-метилпирролидон общеизвестен в установках нанесения фоторезиста и может загрязнять процесс литографии. Другими источниками аминов являются эпоксидные соединения и химические чистящие растворы, полиамиды, растворители и лакокрасочные покрытия. Допустимые пределы загрязнений аминами представлены в таблице 2.

Таким образом, производственные процессы могут достигнуть более высоких уровней чистоты только при

условии введения контроля химических загрязнений, являющихся потенциально опасными для производимых изделий. В частности, идентификация и защита от органических загрязнений и их источников позволит приблизиться к оптимальному процессу контроля среды и выхода годных изделий.

**Таблица 2**

Допустимые пределы загрязнений воздушной среды ЧП аминами

Амины	Пределы загрязнения в воздухе (ppbv=ppbM) (частей или молей на триллион)
Аминоэтоксизтанол	500
Аммиак	100
Циклогексилламин	500
Диэтанолламин	500
Диэтиламиноэтанол	500
Этиламин	500
Метоксипропиламин	500
Метиламин	1000
Моноэтанолламин	500
Морфолин	1000
Триэтиламин	500
Триметиламин	500