

晶圓廠空氣中氣態分子污染物之採樣及分析

Sampling and Analysis of AMC in Fab Air

黃覃君

Sylvia Huang

隨著半導體導線線徑的縮減，氣態分子污染物 (AMC) 的管制及監控方式也益受重視。本文將介紹氣態分子污染物的定義、對半導體廠可能的影響、其可能來源及檢測時機，及對其常用的離線採樣方法 (包括衝擊瓶、吸附管、不鏽鋼採樣瓶、晶圓收集及表面擦拭) 與各類 AMC 的分析方法，並舉二件實例說明 AMC 分析之實際應用，分別為酸性 AMC 及硫化物之採樣分析。

The importance of monitoring of airborne molecular contaminants (AMC) has increased with the shrinkage of line width in semiconductor manufacturing. The definition of AMC, their impact on semiconductor production, possible sources, timing for sampling and the off-line technique of sampling (impinger, adsorbent tube, canister, witness wafer and surface wiping) and methods of analysis are introduced. Two application examples are also included, one is MA analysis and the other is sulfur containing compound analysis.

一、前言

為了避免產品的電性受到影響，半導體及晶圓製造之過程均置於嚴格管控的環境，亦即無塵室⁽¹⁾ (或稱潔淨室，cleanroom) 內。過去的無塵室空氣品質控制，主要著重在微粒、氣流及溫溼度；然而近年來半導體業界已開始重新思考所謂無塵室的定義。隨著半導體導線線徑的縮減，靜電破壞及氣態分子污染物的影響日益明顯，其管制及監控方式也益受重視。本文將由實務面出發，介紹氣態分子污

染物 (airborne molecular contaminants, AMC) 對半導體廠可能的影響，及對其常用的離線 (off-line) 採樣分析方式，俾使讀者對相關技術應用有概念性的了解。

二、AMC 簡介

在常溫常壓下以氣態型式存在空氣中，其含量雖未造成人身傷害，但對產品足以造成影響之微量污染物，稱為氣態分子污染物 (AMC)。AMC 依其

性質，可分為以下幾類：

1. MA，分子酸 (acid)：腐蝕性物質，具有電子接受者的化學反應特性。如：HF、H₂SO₄、HCl、HNO₃、H₃PO₄、HBO₃。
2. MB，分子鹼 (base)：腐蝕性物質，具有電子提供者的化學反應特性。如 ammonia、tetramethylammonium hydroxide (TMAH)、trimethylamine、triethylamine、trimethyldisilazane、hexamethyldisilazane (HMDS)、1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)、cyclohexylamine、diethylaminoethanol、methylamine、dimethylamine、ethanolamine。
3. MC，凝結物 (condensable)：除水之外的物質，在大氣壓下沸點大於室溫，具有凝結在乾淨表面能力者。如：silicone (沸點 > 150 °C)、hydrocarbon (沸點 > 150 °C)。
4. MD，摻雜物 (dopant)：為一種化學元素、可以改變半導體物質的電性者。如：boron、phosphorous。
5. MM，金屬污染物 (metal)：由於銅製程的導入量產，及有機金屬前驅物 (organometallic precursor) 的使用，以氣態型式存在或粒徑小於高效率空氣微粒 (high efficiency particulate air, HEPA) 濾網可捕捉範圍之金屬化合物亦可能成為污染物，因此被視為第 5 類 AMC 而益受重視。

三、AMC 可能造成的影響

1. 造成晶圓 (wafer) 或器材設備腐蝕：
 - (1) 製作完成的晶圓因表面長時間接觸含 F/Cl 之空氣造成表面鋁腐蝕；而銅製程晶圓表面則可能遭硫化物腐蝕。
 - (2) 機台之不鏽鋼表面受長時期 F/Cl 腐蝕而產生微粒。
2. 氣態分子互相反應產生微粒沉積在光罩表面，或造成投影機透鏡長霾 (hazing)，影響曝光功率或造成圖形變異。
3. AMC 吸附在晶圓表面，藉由後續熱製程擴散至底部，進而改變產品之電性。

四、AMC 的來源

1. 製程使用之化學品—半導體製程中使用到大量的酸、鹼調配清潔或蝕刻溶液，光阻液／去光阻液則含有溶劑，而異丙醇 (IPA) 則被廣泛使用為清潔用溶劑。由於潔淨室的空氣以內部循環為主，在潔淨室內某一區域產生的 AMC 除可藉自然擴散影響鄰近區域外，也可能經由空調系統傳至其他區域甚或整個潔淨室。
2. 外界空氣—目前潔淨室的氣流來源以內部循環為主，外部補氣為輔，因此外氣中的 AMC 可能穿透 HEPA 濾網進入潔淨室。依廠區所處地理環境，交通工具的廢排氣、鄰近區域其他工廠之廢排氣，甚或鄰近農業地區使用的肥料均可成為 AMC 的來源。
3. 器材／建材的逸氣 (outgassing) —大部分半揮發性凝結物來自潔淨室中使用材料的自然溢散，如晶圓盒、包裝材料、油漆及建材等，以高分子材料中所含之添加劑為主，如 BHT、DOP。
4. 其他—人員使用違反潔淨紀律之個人用品如香水、綠油精，工安事件造成的化學品／氣體洩漏甚或火災、廢排氣系統不良造成的廢氣洩漏、未適時更換化學濾網 (chemical filter) 導致飽和後的溢散等。

五、離線 AMC 的檢測時機

1. 建立常態背景監測資料—在產品良率正常下，對製程環境做定點及定時之檢測，建立製程環境之 AMC 背景值，以供日後製程出問題或更換設備時參考用。
2. 緊急採樣監測—當製程出現問題或懷疑環境有不當 AMC 洩漏時，則須做立即採樣的程序。檢測之數據可與背景值做比較，以便採取正確處置解決問題。
3. 固定污染物濃度變化量之監測—即針對疑似對產品良率有重要影響之特定污染物做定期定量檢測，以查明其影響並做適當之控制。
4. 設備效率之評估—當製程環境濾材之選用及更換時，可依對 AMC 之檢測值做參考依據，不致因過當之更換造成浪費。

六、半導體廠常用 AMC 採樣分析方法簡述

對潔淨室之採樣技術，主要根據現行對周界空氣品質及勞安之採樣方法，另外需考慮到方法偵測極限 (ppb 等級或以下)、攜帶性、能否即時反映污染狀況，及是否可能造成潔淨室污染等因素，目前常用之 AMC 採樣及分析方法彙整如表 1，分別簡述如下。

1. 採樣方法

(1) 衝擊瓶

以事前校正之充電式定流速泵連接內裝吸收液之衝擊瓶 (impinger，如圖 1 所示)，於一定時間內收集可溶於吸收液內之 AMC，採樣總體積可由採樣泵讀出，分析結果為採樣期間內之平均值。

優點：

- ① 使用充電式泵可省去尋找電源之不便，更符合半導體廠內工安管理需求。
- ② 可針對分析物選擇吸收液。
- ③ 使用超純水及其配製之吸收液可獲得較低之背景值。
- ④ 大體積採樣可降低偵測極限。

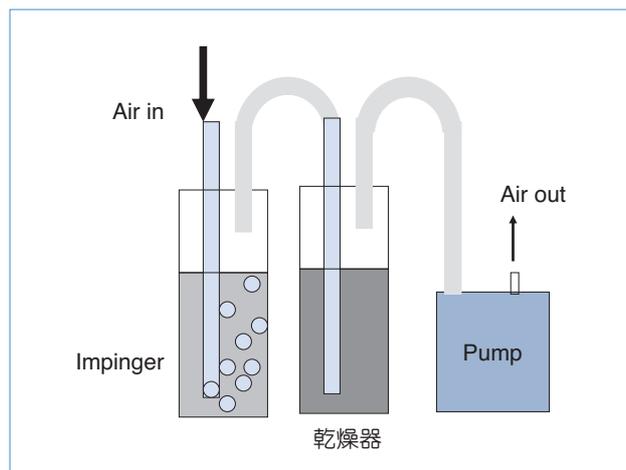


圖 1. 衝擊瓶採樣法示意圖。

缺點：

- ① 採樣時間受限於電池電量持續時間。
- ② 吸收液對分析物有選擇性。
- ③ 採樣流速影響吸收程度進而影響回收率。
- ④ 有穿透 (break through) 的潛在風險。此風險可用多管連續式採樣後合併樣品加以排除。
- ⑤ 若操作不慎造成吸收液外漏，可能污染潔淨室。

(2) 吸附管

吸附管 (如圖 2 所示) 材質可為玻璃、高分子

表 1. AMC 採樣及分析方法彙整。

分類	目標物種	取樣器材	分析儀器
無機 氣態污染物	NH_4^+ , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	1. 衝擊瓶 (Impinger) 2. 吸附管 (Absorbent)	IC
	B, P, As, metal element	3. 晶圓收集 (witness wafer) 4. 表面採集 (surface wiping/scrubbing)	1. ICP-MS 2. GF-AAS 3. 以 VPD 為晶圓收集之樣品前處理步驟
有機 氣態污染物	C3 to C5 organic materials	真空不鏽鋼筒	TD-GC-MS
	1. C6 to C30 organic materials, VOCs 2. IPA, Acetone, polar compounds 3. Siloxane	1. 真空不鏽鋼筒 2. 吸附管 3. 晶圓收集 4. 表面採集	1. TD-GC-MS 2. ATD-GC-MS 3. WOS-GC-MS 4. HPLC 5. GC
有機硫/磷化合物		真空不鏽鋼筒	TD-GC-SCD

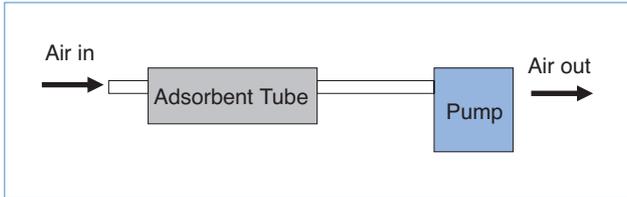


圖 2. 吸附管採樣法示意圖。

材料或金屬，其內可依需要填充吸附材，如矽膠、活性炭或 TENAX。以事前校正之充電式定流速泵連接吸附管，於一定時間內收集可吸收之 AMC，採樣總體積可由採樣泵讀出，分析結果為採樣期間內之平均值。

優點：

- ① 可針對分析物選擇吸附管。
- ② 可使用多床 (multibed) 採樣收集不同物種。
- ③ 體積小攜帶方便。
- ④ 可採集高極性／凝結性物種。

缺點：

- 參考「衝擊瓶採樣法」缺點 ① 至 ④。
- ⑤ 部分吸附材背景值偏高。

(3) 不鏽鋼採樣筒

將已清洗並抽真空之不鏽鋼採樣筒 (canister，如圖 3 所示) 置於欲取樣地點，旋開採樣閥即可，此為瞬時採樣法 (grab sampling)。若於採樣閥前加裝節流閥來控制採樣時間，則可進行較長時間採樣，其分析結果為採樣期間內之平均值。

優點：

- ① 若不採用正壓取樣，則僅需以採樣筒本身之真空為採樣動力來源。
- ② 瞬時取樣可獲得即時之空氣品質資訊，有助於突發狀況之真因澄清。
- ③ 為全量採樣，較易收集完整資訊。
- ④ 樣品體積大 (標準採樣筒體積為 6 L)，因此可執行重複分析。



圖 3. 不鏽鋼採樣筒採 (加裝節流閥與真空表)。

缺點：

- ① 較適用於揮發性／半揮發性化合物之採樣，高極性及凝結性化合物易沉積在採樣筒內或管路中，而導致回收率偏低。
- ② 若需常態性進行同時多點採樣，實驗室須備有大量採樣筒及自動化清洗／進樣設備為宜，投資成本高。
- ③ 體積較大，攜帶不易，且須較大存放空間。

(4) 參考晶圓 (Witness Wafer)

將表面製備潔淨之晶圓置於欲監測地點，暴露在其環境中，於預定之時間後取回，分析沉降於表面之污染物。

優點：

- ① 直接反映會吸附或沉降於晶圓表面之污染物。
- ② 除確定放置地點或方式外，無需特定採樣技術。

缺點：

- ① 需使用晶圓為採樣工具，成本較高，但若情況允許，不一定需使用整片晶圓。在能確保潔淨

程度並確定性質相同之前提下，可使用破片或較小尺寸晶圓進行採集。

- ② 收集時間長，無法立即反映污染狀況，較適合作為背景調查用。
- ③ 污染物可能並非全部來自 AMC，亦可能來自微粒沉降。

(5) 表面擦拭 (Surface Wiping/Scrubbing)

對有興趣之表面以無塵布 (wiper) 或棉棒 (swab) 擦拭固定面積之區域後，分析其所收集之污染物。無塵布或棉棒可直接或先行浸泡收集溶液後使用。

優點：

- ① 直接反映會吸附或沉降於表面之污染物。
- ② 可由經訓練之現場人員執行採樣。
- ③ 不平整表面亦可採樣。

缺點：

- ① 由於無塵布或棉棒之品質無法均一，需同時進行空白分析，以確認背景值。
- ② 污染物可能並非全部來自 AMC，亦可能來自微粒沉降。
- ③ 較易有採樣污染。
- ④ 偵測極限受限於採樣總面積及器材背景值。

以上 (1) 至 (3) 之方式均直接以空氣為採樣對象，至於 (4) 及 (5) 則是針對可能遭 AMC 污染對象進行採樣。

2. 分析方法

以下就各種 AMC 採樣後分析方法作一介紹，至於個別儀器之原理均可參見相關期刊及教科書^(2,3)，於此不再贅述。

(1) MA

- ① 衝擊瓶以定量超純水為吸收液，採樣後將吸收液體積還原再以離子層析儀 (IC) 分析陰離子物種。
- ② 吸附管採樣後，以定量之 IC 沖提液 (eluent) 將分析物沖出後，再以 IC 分析。

- ③ 晶圓收集完成後，以超純水將表面離子性物質洗下，再以 IC 分析。
- ④ 表面採集之樣品浸泡固定體積超純水後，再以 IC 分析此浸泡液。需同時以另一未使用之採樣材，進行空白分析以確認背景值。

(2) MB

- ① 半導體廠最主要之 MB 目標物種通常為氨氣，因此以衝擊瓶/定量超純水採樣，將吸收液體積還原後，再以 IC 分析。
- ② 針對有機鹼類 (如 NMP)，以採樣筒採樣後，再以熱脫附氣相層析質譜儀 (thermal desorption gas chromatograph mass detector, TD-GC/MSD) 分析。
- ③ 晶圓收集及表面採集完成後之分析，請參見 MA 之 ③ 及 ④。

(3) MC

- ① 吸附管採樣後，以定量之溶劑將分析物沖出後再以 HPLC (high performance liquid chromatograph，高效液相層析儀) 或 GC (gas chromatograph) 或 GC/MSD (gas chromatograph mass detector) 分析。使用 MSD 可進行未知物之鑑定，於背景資料調查時，可提供更多資訊。
- ② 吸附管採樣後，以 TD-GC/MSD 分析。分析物之回收率，將視採樣效率及熱脫附條件而定。
- ③ 晶圓收集完成後，以晶圓表面溢散氣相層析質譜儀 (wafer outgassing GC/MSD) 分析。此方法主要是以加溫方式將晶圓表面吸附之有機物揮發後，以吸附管收集，再以 TD-GC/MSD 分析，因此不適用於分析易熱裂解之化合物。
- ④ 表面採集之樣品以定量之溶劑將分析物溶出後，再以 HPLC、GC 或 GC/MSD 分析。

(4) MD

衝擊瓶以稀鹼為吸收液，採樣後將吸收液體積還原，再以感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 分析。針對 P 之分析，依經驗以高解析度 ICP-MS (high resolution ICP-MS，即 magnetic sector ICP-MS) 分析為宜。

(5) MM

由於空氣中金屬物種含量甚低，分析方法原則上以 ICP-MS 為主，如果偵測極限可符合需求，且僅需分析單一或少數幾種元素，亦可使用石墨爐原子吸收光譜儀 (graphite furnace atomic absorption spectrometer, GF-AAS)。

- ① 衝擊瓶以稀酸為吸收液，採樣後將吸收液體積還原再行分析。
- ② 晶圓收集完成後，以氣相分解 (vapor phase decomposition, VPD) 前處理法，收集晶圓表面金屬污染物後，再進行分析。此方法基本上為以 HF 蒸氣薰蒸晶圓表面後，再以收集溶液收集表面上溶解之物質，以進行後續分析，可以 ICP-MS 或 GF-AAS 直接分析此溶液，亦可將此溶液留置晶圓表面，烘乾後以全反射 X 光螢光光譜儀 (TXRF) 分析。
- ③ 表面採集之樣品浸泡固定體積稀酸後，再行分析。需同時以另一未使用之採樣材進行空白分析，以確認背景值。

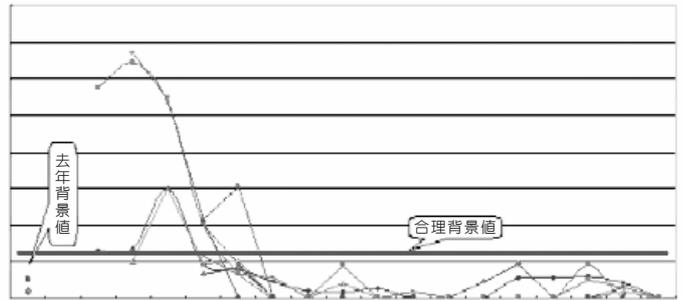


圖 4. 半導體廠廠內酸氣改善實例。

(6) VOCs

吸附管或採樣筒採樣後，以 TD-GC/MSD 分析。吸附管採樣法尤其適用於高極性化合物。

(7) 硫化物

採樣筒採樣後，以 GC/SCD (sulfur chemiluminescent detector) 或 GS/PFPD (pulsed flame photometric detector) 分析。

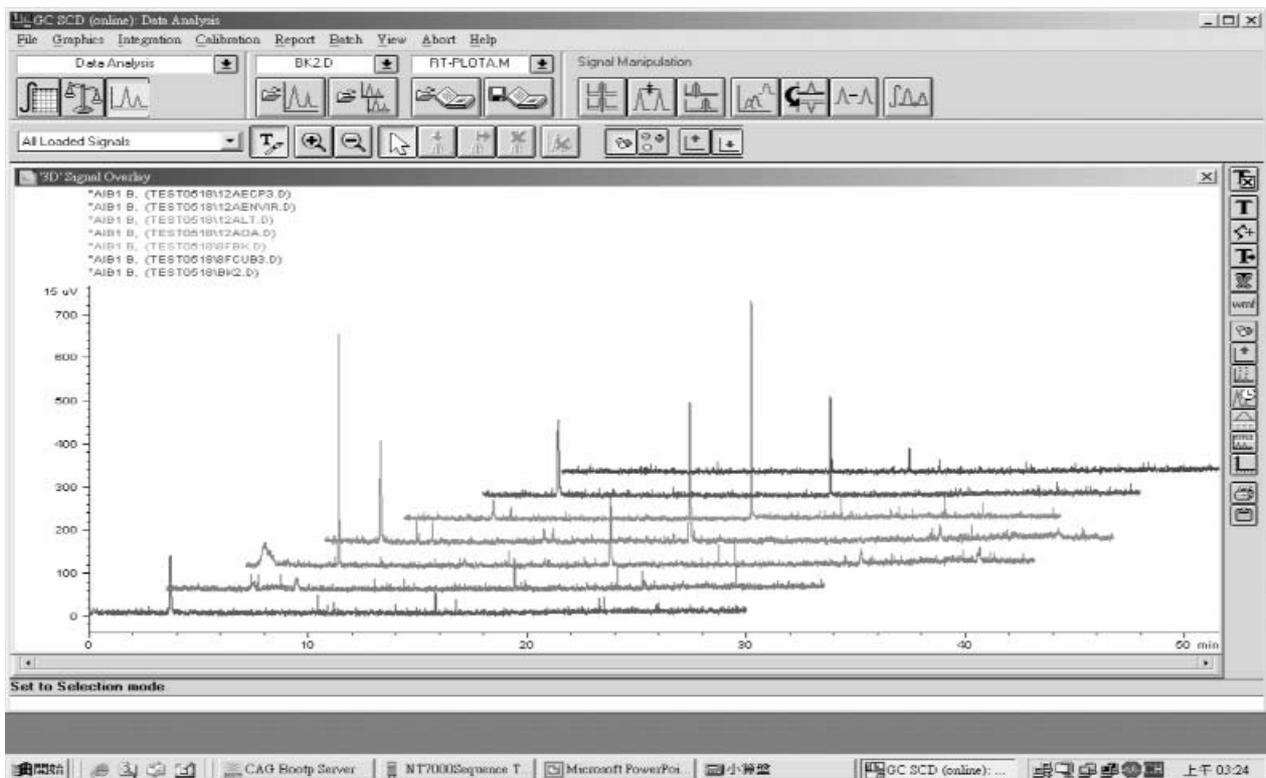
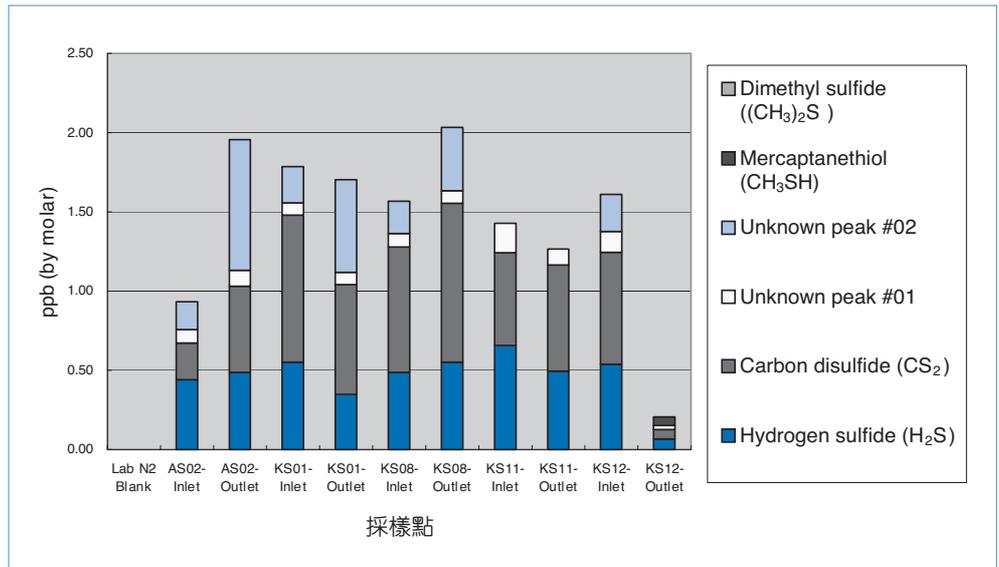


圖 5. 以 GC-SCD 分析半導體廠空氣中含硫化合物之層析圖。

圖 6.
半導體廠次無塵室區域
(sub-fab) 空氣中含硫化
化合物之含量分布。



七、實例說明

1. AMC 造成廠內產品金屬腐蝕改善追蹤

數年前某廠內發現產品有金屬層腐蝕現象，經研判認為是因維修機台拆換管線洩漏腐蝕性氣體所造成的影響，且控片觀察到腐蝕現象也侷限在該區域，因此以衝擊瓶取樣後，以 IC 分析該區域空氣品質，分析結果顯示該區域空氣中含 F 與 Cl 離子的濃度較半年前之分析結果為高。廠務人員即根據此結果加強該區域之換氣以排除酸氣，並提高空氣採樣分析頻率為每日一次，以追蹤確認成效。結果如圖 4 顯示，在採取適當措施後，該區域空氣中之 F 與 Cl 濃度已有效降至基準值，確認成效後，採樣分析頻率則調整為每週一次。於搭配控片觀察方式後，採樣頻率進一步調降為每季一次。

2. 半導體廠空氣中含硫化合物分析

隨著銅導線製程的開發及量產，空氣中含硫化合物對產品之影響益受重視。圖 5 即為以採樣筒對不同區域採樣後以 GC-SCD 分析所得之層析圖。由圖可知空氣中存在的硫化物含量約在數 ppbM 左右，目前為止並未對產品或製程造成負面影響。至於圖 6 則為次無塵室區域 (sub fab) 之分析結果，可發現其中存在有未知含硫化合物。由於 SCD 僅可定量硫之含量而無法判定化合物結構，因此如何結合 MSD 分析結果將成為下一步實驗方向。

八、結語

以上概略介紹目前半導體廠內常用之 AMC 採樣分析方法，至於其應用時機、與即時監控系統資料如何搭配解讀，均需依實際狀況而定。為了因應廠內 24 小時連續生產之要求，對於污染的早期發現與即時反映、即時排除，將是方法選擇的優先考量，因此即使該方法回收率不佳，無法求得污染物含量之真值，但只要再現性佳，即可建立可信的監控背景資料 (baseline data)，利用其趨勢變化與產品性質變異關係建立管理指標，同樣可達到監測之目的。

參考文獻

1. ISO 14644-1:1999, Cleanrooms and Associated Controlled Environments (1999).
2. 凌永健, 陳麗真, 科儀新知, **20** (6), 98 (1999).
3. 凌永健, 陳麗真, 科儀新知, **20** (5), 58 (1999).

- 黃翠君小姐為國立中山大學化學博士，現任聯華電子股份有限公司工程師。
- Sylvia Huang received her Ph.D. in chemistry from National Sun Yat-Sen University. She is currently an engineer in the United Microelectronics Corporation.