

Minienvironment 내의 오염 측정

안 강 호
한 양 대 학 교
기 계 공 학 과 / 교 수

1. 서 론

SEMI 정의에 의한 Minienvironment는 “a Localized Environment Created by an Enclosure Isolated the Product from Contamination and People”로 되어 있다. 이는 사람이나 주위 환경으로 부터의 오염을 방지하기 위하여 웨이퍼나 생산제품을 격리시키는 장치를 말한다. SEMI E44-95는 Minienvironment의 구입 및 납품시 구매자와 공급자 사이에 작성해야할 제품사양 규격에 관해 언급하였다. 또한 SEMI E45-95와 SEMI E46-95에는 Minienvironment에서 발생할 수 있는 무기오염물질량 시험방법 및 유기오염물질 측정 방법에 관해 설명하고있다. 여기서는 SEMI E45-95와 SEMI E46-95 내용을 소개하고자 한다.

2. Minienvironment 내의 무기오염물질

SEMI E45-95에서는 금속성 오염물질, 즉 원자, 분자, 혹은 입자 등을 포함한 무기오염물질의 측정 및 분석에 관해 언급하고 있다.

금속물질로는 Na, Fe, Ca 등 반도체 공정에서 매우 치명적인 원자에 관해서만 언급하였다. 그리고 이들 금속물질은 아주 적은 양이라도 매우 쉽게 분석할 수 있는 특징이 있다. 실리콘 위의 무기오염물질은 Vapor Phase Decomposition(VPD) 방법에 의해 포집된다.

Ca와 Fe 오염의 정도는 VPD-TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy)를 이용하여 측정하며, Na 원소는 VPD-GFAAS(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy)를 이용하여 정량적으로 측정할 수 있다. 이 두 가지 분석 기술은 표면의 Cleanliness를 측정하는데 가장 널리 사용하고 있는 방법이다. 이 분석기술 방법을 이용하여 Minienvironment에 의한 오염 정도를 측정하는데 사용할 수 있다.

다음의 몇 가지 사항은 오염물질을 포집할 때와 분석할 때 발생할 수 있는 불확실성에 대하여 언급하였다.

- 웨이퍼를 전처리하였을 경우 웨이퍼 표면 특성이 변화될 수 있으므로 오염물질의 흡착정도가 달라질 수 있다.
- 오염물질의 농도가 10^{13} Atoms/cm² 이상

- 의 고농도일 경우 TXRF 검출기의 비직선성에 의해 정확한 양을 측정할 수 없다.
- VPD 방법에 의한 오염물질 포집효율이 다음 몇 가지 사항에 의해 변할 수 있다.
 - 오염물질과 포집용액 사이의 화학적 반응관계
 - 금속불순물과 실리콘 표면 사이의 Bonding
 - 웨이퍼 표면 위에서 Droplet의 움직이는 속도

이와 같은 이유로 분석결과가 재현될 수 있도록 하기 위해서는 매우 조심스럽게 실험을 진행할 필요가 있다. TXRF 측정강도는 샘플위치에 따라 달라질 수 있으며 또한 원소의 샘플내 분포에 따라 달라질 수 있으므로 이점 유의하기 바란다.

VPD box는 그림 1에 나타난 것처럼 격리된 box 안에 한개 또는 그 이상의 웨이퍼 Chuck과 HF용액이 들어있는 용기가 있다. 이 box는 1 기압, 상온을 유지하며 HF 액은

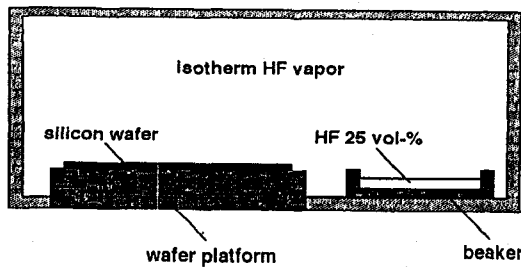


그림 1 Vapor Phase Decomposition(VPD) Box

HF 증기가 표면 Oxide를 녹여 액체 방울을 형성한다. 이 방울을 수집한 후 건조시켜 TXRF 분석에 사용하거나, 이것을 희석시켜 GFAAS 분석에 사용한다.

증기를 형성하게 된다. 이 box 안에 있는 재질은 HF에 반응하지 않는 PTFE, PVDF, PFA 또는 이와 유사한 고분자 물질로 만들어져야 하며, VPD box 자체에서 발생하는 오염물질의 양이 Minienvironment에서 발생하는 양보다 작아야 한다.

VPD 샘플링시 사용되는 HF는 매우 유독하므로 취급지침에 따르도록 해야한다.

2.1 실험 절차

다음 절차는 VPD-GFAAS와 VPD-TXRF 방법에 의한 실리콘표면의 Na, Ca, Fe의 오염측정절차에 관한 것이다. VPD-GFAAS 방법은 Na 검출에 적합하며, VPD-TXRF 방법은 Ca와 Fe 검출에 더 적합하다.

Minienvironment의 오염측정을 위해서는 청정한 조건하에서 시행되어야 하며, 어떠한 Cross Contamination 가능성은 미리 제거해야한다. 그러므로 다음과 같은 몇 가지 오염 가능성이 있는 요인을 인지하여 Minienvironment 오염측정시 주의해야 할 것이다.

- VPD 준비과정
- 저장장치
- 오염된 VPD-GFAAS 용기
- 주위 환경
- VPD 측정방법 및 포집효율
- 취급

2.2 표면조건 및 세정절차

시험에 사용하는 Wafer는 아래와 같은 사양을 만족하는 Polished Silicon Wafer를 사

용해야한다.

- Specific Resistivity $> 10\Omega\text{cm}$
- CZ Crystal Growth Method
- 친수성의 표면으로 Native Oxide가 남아 있고 Na, Ca, Fe의 농도가 3×10^{10} Atoms/cm² 이하가 남아있도록 할 것.

웨이퍼 세정은 10분 미만으로 해야 하며, 이렇게 함으로써 Cross Contamination을 최소화할 수 있다.

1번과 25번 웨이퍼는 Dummy 웨이퍼이며 세정후 제거한다. 2번 웨이퍼는 Backup 웨이퍼이며, 25번 위치에 있는 웨이퍼를 제거한다. 19번에서 24번 Slot에 있는 웨이퍼(샘플링 웨이퍼)를 Minienvironment에 넣는다. 3번에서 18번 slot에 있는 웨이퍼(Reference Wafer)를 VPD box에 넣는다. 만약에 모든 웨이퍼를 동시에 취급할 수 없으면 순차적으로 진행한다. VPD-TXRF로 8장의 웨이퍼를 분석하고 VPD-GFAAS로 8장의 웨이퍼를 분석한다.

2.3 VPD 준비

VPD box 용기(개구부 $> 25\text{cm}^2$)의 내부는 DI Water와 50vol-% HF가 혼합된 25vol-% HF 용액이 있으며, 투입된 웨이퍼는 HF 증기에 노출시킨다. 30분 후 웨이퍼 위에 DI 물방울 (최대 $100\mu\ell$)을 굴려 액체 반응물을 수집한다. 이 노출시간은 Native Oxide를 녹이기에 충분한 시간이다. DI Water 용액을 사용하므로써 Cross Contamination을 최소화할 수 있다. 물방울의 성분에 따라 Collection 효율이 다를 수 있다는 여러 보고가 있지만 아직 널리 사용되고있는 기준은 없다.

만약 수작업으로 Collection 절차가 진행된다면 Carrier와 접촉되는 웨이퍼 Edge로부터의 Cross Contamination을 없애기 위해 다음과 같은 절차를 따르기 바란다.

- Wafer Edge 주위를 DI Water Droplet으로 5번 굴린 후 버린다.
- 물방울을 웨이퍼의 Main Flat에 수직되는 방향으로 아래 위로 굴린다.
- 이번엔 2.3.2의 물방울을 앞의 방향과 직교되는 방향으로 웨이퍼 위에서 굴린다.
- 마지막으로 물방울을 웨이퍼 중심으로부터 나선모양으로 굴린다.

이렇게 준비한 물방울은 다음과 같은 분석준비과정을 따른다.

GFAAS 분석 - 물방울을 $500\mu\ell$ 로 희석시킨다.

TXRF 분석 - 물방울을 청정, 상온, 질소분위기 내에서 웨이퍼 위에서 증발시킨다.

2.4 GFAAS에 의한 Na 분석

표준샘플 : $1\mu\text{g}/\ell$ for Na

Graphite Furnace의 온도 프로그램은 최대감도를 갖도록 최적화 되어야 한다. 질산으로 액체샘플을 감쌌으므로 NaF와 같은 물질의 휘발을 막아야 한다. 또한 액체샘플을 분석하기 전에 3가지 표준샘플(Blank, $0.5\mu\text{g}/\ell$, $1\mu\text{g}/\ell$)로 Calibration하여야 한다. Na 측정한계는 5×10^9 Atoms/cm²(GFAAS로 약 $0.1\mu\text{g}/\ell$) 이상이어야 한다. 측정한계는 $3 \times \sigma \times R$ 과 같이 정의되며, σ 는 표준편차, R은 Calibration Curve 기울기의 역수이다. 표면농도는 다음 식에서 구할 수 있으며,

$$C_s = C_1 \times V \times (NA \times 10^{-9} / 22.99 \times A)$$

여기서

C_s (Atoms/cm²) : Surface Concentration

C_1 (μ g / ℓ) : Analyzed Concentration
(GFAAS)

V(ml) : Volume of Diluted Sample

NA = 6.022×10^{23} mol⁻¹ : Avogadro 수

A(cm²) : 웨이퍼 표면적

22.99 : Na의 원자량

2.5 TXRF에 의한 Ca와 Fe의 분석

Calibration Standards : 깨끗한 웨이퍼 표면에 Ni이나 Co 같은 금속 표준용액을 떨어뜨려 표준 웨이퍼를 준비한다. 용액방울의 부피는 VPD에서와 같이 최대 100 μ l 로 하고 표면농도는 Lower 10¹¹ Atoms/cm² 범위로 한다. 용액방울은 상온, 질소분위기 내에서 웨이퍼 위에서 완전히 증발되도록 한다. 증발된 후 남은 잔유 물질을 TXRF로 분석한다. 측정한계는 $3 \times \sigma \times R$ 로 정의되며, 용액방울의 면적은 TXRF검출기의 분석면적보다 작아야 한다. 재연성을 얻기 위해서는 다음과 같은 절차를 따르도록 한다.

2.5.1 3mm 간격으로 3×3의 측정 Grid Points를 결정하고, 잔유물의 위치는 측정 Matrix의 중앙에 오도록한다.

2.5.2 9개의 측정점에 대하여 분석하여 강도를 측정한다. Calibration은 같은 Calibration Wafer로 매주 시행되어야 하며, 또한 장비의 보수관리(Filament, Anode의 교체 및 Anode의 수리) 후에

도 해야된다. 표면농도는 다음 식에서 구할 수 있다.

$$C_s = RSF_m \times (C_o / I_o) \times I$$

여기서

C_s (Atoms/cm²) : Surface Concentration of Analyzed Metal M

I(cps) : Analyzed Intensity of Metal M in Counts Per Second

C_o (Atoms/cm²) : Surface Concentration of Standard Metal S(Ni 또는 Co) on Calibration Wafer

I_o (cps) : Analyzed Intensity of Standard Metal S on Calibration Wafer In Counts Per Second

RSF_m : Relative Sensitivity Factor of Investigated Metal M to Standard Metal

2.6 샘플링 Procedure

만약 샘플링 웨이퍼의 금속원소 평균농도 값이 Reference Wafer의 평균농도 값 더하기 3 σ 보다 높으면 시험한 Minienvironment는 매우 중대한 오염을 야기시킬 수 있는 것으로 간주할 수 있다.

2.6.1 Minienvironment Exposure

Minienvironment에서 샘플링하기 위한 노출 시간은 다음과 같다.

Wafer를 저장하기 위한 Minienvironment : 168시간

공정장비와 Interface 하기 위한 Minienvironment : 24시간

2.6.2 Wafer를 저장하기 위한 Minienvironment

Pod에 6장의 웨이퍼를 채운다. 앞, 뒤, 그리고 가운데 Slot에 있는 웨이퍼를 VPD-GFAAS로 측정하고 인접한 웨이퍼는 VPD-TXRF로 측정한다.

2.6.3 공정장비와 Interface 하기 위한 Mini-environment

Minienvironment에 6장의 웨이퍼를 넣는다. 가운데 있는 1장과 양쪽 끝에 있는 2장의 웨이퍼를 VPD-GFAAS로 측정하고, 인접한 웨이퍼는 VPD-TXRF로 측정한다. Single Wafer Minienvironment의 경우는 순차적으로 실험을 한다. 저장, 운송, 또는 취급도중에 발생할 수 있는 Cross Contamination을 방지하기 위하여 항상 주의하도록 한다.

2.7 결 론

시험한 Minienvironment는 자세히 기술되어야 하며 (즉, 재질, 세정공정, 제작, 저장과정등), 모든 표면 농도는 완벽히 기록하여야 한다. 사용된 샘플링 및 Reference 웨이퍼의 개수, 금속원소의 평균농도, Reference Wafer의 표준편차, Slot 위치, Minienvironment내서의 위치, 실험 횟수 등을 기록하여야만 한다. 사용된 모든 장치 및 장비, 화학물질 등도 기록되어야 한다.

3. Minienvironment내의 유기오염물질

Minienvironment 구성재질에서 발생하는 유기물질에 의해 Minienvironment내에 저장된 웨이퍼가 오염될 수 있다. 이러한 구성재질에 의한 오염에 대한 이해는 반도체 제조

공정에 Minienvironment 적용에 관하여 도움을 줄 수 있다. IMS(Ion Mobility Spectrometer)는 표면상의 유기오염 물질을 측정하는데 쉽고, 널리 적용될 수 있으며, 또한 빠르고, Sensitivity가 좋으므로 유기오염물 측정장비로 선택되었다.

Minienvironment내 유기오염 물질을 정확히 측정하기 위하여 휘발성 물질을 매우 민감하게 측정할 수 있는 계측장비가 필요한데 현재로서는 IMS 방법만이 이를 만족하고 있다. 그러나 분석하고자 하는 물질이 여러 가지 존재할 경우 IMS 방법도 한계가 있다.

3.1 장 치

IMS 측정시 최소 준비 사항 : IMS 장비사용시 만족할 만한 결과를 얻기 위해선 다음과 같은 최소한의 준비물이 필요하다.

- Drift Cell의 최소길이 : 4cm
- 샘플입구는 막을 수 있어야함
- 샘플가열 Oven은 Programmable 온도 Control 기능이 있어야함
- 감지신호 증폭기는 직선성이 보장되어야함
- 감도는 Order 5 범위를 Cover 해야함
- 모든 측정결과를 기록할 수 있어야함.

3.2 측정 변수

IMS를 사용하여 측정할 때 다음의 변수를 사용해야한다.

- 샘플가열 Oven의 온도 : 200°C*
- Drift Cell과 IMS 검출기의 온도 : 205°C*
- 최대 체재시간 혹은 Channel 길이는 80 μ s**
최소시간 분해능을 얻을 수 있어야함

- Spectrum당 측정시간 : 40ms(Drift Cell 길이 10cm, 200v/cm에 대하여)
- Gatewidth : 200 μ s**
- Scan 횟수 : 2000**
- Drift Gas와 Carrier Gas : Zero Grade (Synthetic) Air**
약 10ppm의 H₂O*
최대 0.1ppmv의 탄화수소*
- Carrier gas 유량 : 100mL/min*(직경 3.9 mm의 경우)
- Drift Gas 유량 : 500mL/min**(직경 4.25 cm의 경우)

여기서 * : 지정사항 ** : 권장사항

3.3 시 약

사용 시약은 분석 명세서가 있는 것으로 다음에 명시한 품질 혹은 그 이상의 품질이어야 한다.

- Benzene : 잔유물 분석을 위한 Ultrapure Quality
Minimum Quality : Pro Analysis
Benzene 순도 : 최소 99.8%
물 함유량 : 최대 0.02%
비휘발성 물질 : 최대 0.0005%
- 에탄올 : 잔유물 분석을 위한 Ultrapure Quality
에탄올 순도 : 최소 99.8%
물 함유량 : 최대 0.02%
비휘발성 물질 : 최대 0.0005%
- DOP : Normal Pure Quality
DOP 함량 : 96% 이상
- HPB(Hexaphenylbenzene) : Normal Pure Quality
HPB 함량 : 96% 이상

3.4 준비절차

3.4.1 실험기구 및 보조기구

다음 기구들은 Polymer Headspace Substrate 준비에 필요한 것들이다.

- 눈 보호기구
- Fume Cupboard 1대
- 부탄 버너 1대
- 스텐레스 Crucible 집게 2 Pairs
- 날을 바꿀 수 있는 칼(메쓰)
- 끝이 쇠로된 Cross Tweezer 4 Pairs
- 버니어 캘리퍼스 1
- Si-Wafer-Chips : Formate 20 \times 10mm²
- 알루미늄 Foil
- 쇠톱 2 개
- Table Vice
- 고온 쇠줄
- 쇠자 (30cm)
- Watch Glass
- 뚜껑이 있는 유리로된 Weighing Bottle (내경 : 80mm, 높이 : 30mm, Ground Joint NS80)

3.4.2 전처리 공정(Thermal Decomposition)

모든 외부환경 영향을 제거하기 위하여 실험이나 측정을 하기 바로 전에 다음에 언급한 절차를 곧 바로 시행할 것.

3.4.3 알루미늄 Foil 전처리

두개의 Cross Tweezer는 Fume Cupboard에서 부탄버너 화염에 달군다(1분, Red Heat). 알루미늄 Foil(20 \times 30cm²)은 여러 번 접고, Tweezer를 사용하여 조심스럽게 불에 완전히 달군다. Foil을 식힌 후에 방염된 표면(세라믹이면 좋음)에 놓는다.

3.4.4 Weighting Bottle 전처리

Crucible 집계의 집는 부분을 부탄버너 불꽃에 2분 동안 빨갱게 될 때까지 달군다. 잠깐동안 식힌 후(약 15초) Weighting Bottle의 아래부분을 잡는다. 여러 번 유리병의 내부면과 외부면을 버너로 가열한다 (각 2분씩). 병을 집계로 잡은 상태로 공기 중에서 약 30분 동안 식힌 후 이병을 미리 전처리된 알루미늄 Foil 위에 놓는다. 집계는 약 15초 동안 식힌 후 병 뚜껑을 같은 방법으로 처리한다. 10분 동안 식힌 후 병 뚜껑으로 병을 닫는다.

3.4.5 Watch Glass의 전처리

전처리된 Cross Tweezer로 Watch Glass를 집은 후 부탄 버너 불꽃으로 30초간 조심스럽게 가열한다. 이때 유리가 녹아서 변형되지 않도록 한다. 동시에 다른 Tweezer(두 번째) 끝을 빨갱게 될 때까지 달군다. 30초 동안 식힌 후에 Watch Glass를 이 Tweezer로 옮기고 다시 30초 동안 빨갱게 달군다(총 1분). 이렇게 준비된 Glass는 전처리된 알루미늄 Foil 위에 놓는다. 5분 동안 식힌 후 전처리된 Cross Tweezer로 집어 Weighting Bottle 안에 넣는다.

3.4.6 Si-chip의 전처리

Wafer(As Received)를 $20 \times 10 \text{mm}^2$ 의 크기로 자른다. 이때 지문에 의한 오염을 방지하기 위해 면장갑을 착용한다. 자른 웨이퍼를 전처리된 Cross Tweezer로 집고 부탄버너 불꽃 속에서 빨갱게 될 때까지 달군다 (약 30초). 동시에 또다른 Tweezer의 끝을 빨갱게 될 때까지 불꽃에 달군다. 약 30초 후 Si-

chip을 이 Tweezer로 옮긴 후 다시 빨갱게 될 때까지 30초 간 달군다(총 가열시간 1분). 식힌 후 Si-chip을 전처리된 Weighting Bottle에 담는다. 이때 Weighting Bottle 뚜껑을 열고 닫을 때는 전처리된 Crucible Tong을 사용해야 한다. 또한 뚜껑도 전처리된 알루미늄 Foil위에 놓아야 한다. 이와 같은 방법으로 5개의 Si-chip을 더 만들어 Weighting Bottle에 넣는다.

이들 6개의 Chip들은 서로 포개지거나 닿지 않게 전처리된 Watch Glass 안에 놓아야 한다.

3.4.7 고분자물질 전처리

깨끗한 Work-Bench에 Table Top Vice를 설치한다. Cross Tweezer, 쇠톱, 칼, 버니어 캘리퍼스, 쇠자, 고운 쇠줄 등은 버너로 열처리하여 오염물질을 제거한다. 전처리된 쇠줄로 고분자 물질을 $50 \times 50 \text{mm}^2$ 의 크기로 자르고 전처리된 Cross Tweezer로 잡는다. 이 고분자 물질을 Vice에 수직되게 물린다. $12 \times 20 \text{mm}^2$ 의 크기를 칼로 표시한 후 쇠톱으로 자른다. 완전히 자르기 전에 전처리된 Cross Tweezer로 고분자 물질을 잡는다. 이것을 다시 전처리된 알루미늄 Foil로 감싼 Vice 턱에 물린다. 전처리된 쇠줄을 사용하여 정확한 크기로 다듬는다. 이때 전처리된 버니어 캘리퍼스로 크기를 측정한다. 이렇게 준비된 고분자 샘플은 전처리된 Tweezer를 사용하여 전처리된 Watch Glass에 넣는다. 이때 Watch Glass는 전처리된 알루미늄 Foil 위에 있어야 한다. 샘플과 Watch Glass를 전처리된 Weighting Bottle에 넣고 조심스럽게 뚜껑을 닫는다. Si-chip이 들어있는 Weighting Bottle

은 전처리된 알루미늄 Foil로 포장한다.

3.5 IMS 측정 절차

3.5.1 Blank 측정

장비의 Background Signal (Noise)은 샘플이 없는 상태에서 각 극성에 대해 3번씩 측정해야만 한다.

3.5.2 Reference 측정

Reference Chemical(Hexaphenylbenzene, HPB와 Dioctylphthalate, DOP)로 하는 모든 조작은 PFA(Polyfluoroalkoxy)등의 용기 내에서 해야하며 다음과 같은 장비들이 필요하다.

- 2개의 Weighing Boats(PFA) : !!Narrow Necked Flask의 직경보다 작고 가벼운 것!!
- 2개의 Pipettes(Glass), 100mL
- 1개의 끝을 바꿀 수 있는 $2\mu L$ 의 Micro Dropper(재질 Polypropylene)
- 1개의 Micro Spatula (금속)
- 1개의 Micro 천칭, 측정범위 : 최소한 10^{-6} g에서 1g.

HPB를 이용한 Reference 측정 준비

HPB의 무게를 측정하기 전에 PFA-Bottle과 Weighing Boat를 깨끗이 세정한다. 이 과정은 벤젠 10mL와 Weighing Boat를 Bottle에 넣고 뚜껑을 닫은 후 약 1분간 잘 흔든 후 벤젠을 버린다. 이 과정을 네번 반복한다. 세정이 끝난 후 Weighing Boat과 열린 빈 Bottle을 전처리된 알루미늄 Foil 위에 놓고 Fume Cupboard내에서 10분 동안 상온에서

건조시킨다. 건조된 병은 뚜껑을 닫고, Weighing Boat는 전처리된 Cross Tweezer로 집어 Micro Balance 위에 놓는다. 열로 전처리된 Micro Spatula로 약 5mg의 HPB를 Weighing Boat에 넣어 무게를 잰다. 무게를 기록하고, Cross Tweezer를 사용하여 PFA Bottle에 Weighing Boat를 집어넣는다.

100mL-Pipette를 사용하여 벤젠의 부피를 측정한다. 이때 Pipette는 다섯번 10mL 벤젠으로 세정된 것 이어야한다. 100mL의 벤젠을 PFA Flask에 넣은 후 즉시 뚜껑을 닫는다.

먼저 HPB와 벤젠이 들어있는 병을 3분 동안 잘 흔든다. 이렇게 해도 HPB가 잘 녹지 않으므로 PFA Flask를 초음파조에 약 5분 동안 넣는다 (너무 오래 넣어 용액의 온도가 상승하지 않도록 한다). 이 과정이 끝나기 2분전에 Si-Chip을 준비해야한다. Silicon 조각을 불꽃에 넣어 1분 동안 빨갱게 달군 후 전처리된 알루미늄 Foil에 올려놓고 5분간 식힌다. 초음파조에서 PFA Flask를 꺼낸 후 다시 3분간 흔든 후 2분간 놓아둔다. 병 뚜껑을 열고 Micro Dropper로 $2\mu L$ 를 액체 표면에서 뽑아낸다(Micro Dropper의 끝이 액체 표면 1mm 이하로 내려가지 말 것). $2\mu L$ 용액을 Silicon Chip 위에 떨어뜨리되 될 수 있으면 표면에 퍼지지 않게 한다. 이때 Si Chip은 수평으로 놓여있어야 한다. 용액은 상온에서 5분 동안 증발하도록 하되 강제로 불어서는 안된다. 이렇게 하여 HPB Reference 측정을 시작할 수 있다.

매 HPB 측정하기 전에 Flask를 3분 동안 흔들고, 5분 초음파조에 넣고, 다시 3분간 흔든 후 2분간 놓아둔다. 이 HPB-벤젠 용액

은 10일 이상 사용할 수 없다. 이 절차에의 해 측정값의 재현성은 4% 이내에 든다. Reference 측정의 재현성이 10% 이내에 들 때만 샘플측정을 해야 한다.

Note : Reference 물질로 HPB를 사용한 이유는 이의 Signal 이 Well-Define 되어있고, Mobility 값이 다른 오염 유기물질과 잘 분리되기 때문이다. 이 물질은 Positive Ion을 제공하지만 Negative Ion은 DOP를 사용하면 된다.

DOP-Reference 샘플 : 앞의 HPB 절차와 같고 다만 벤젠 대신에 에탄올을 사용하면 된다. DOP는 Spatula 대신에 Micro Dropper를 사용하여 무게를 잰다. DOP의 Mobility Spectrum은 잘 구분이 되나, 열분해에 의해 몇 개의 Peak(Phthalic Anhydride 등)가 발생된다. 이 DOP는 Plasticizer로 자주 사용되므로 가장 흔한 Polymer Additive이다.

3.5.3 Headspace Sample 측정

양이온과 음이온은 각각 측정해야 하므로 최소한 각각의 극성에 대해 2번 실험해야 한다. 매 측정마다 2000 Single Scan을 해야 하며 이것을 반복해 측정해야 하므로 자동측정 장치를 사용해야만 한다. 열로 전처리된 Cross Tweezer를 사용하여 Silicon Chip을 IMS Furnace에 넣는다. Drift Time Spectrum(양극 또는 음극)은 샘플을 Desorption Furnace에 넣은 즉시 측정해야 한다 (샘플 넣고 측정 시작할 때까지의 Time Delay : 15 초).

3.5.4 측정 종료

측정종료는 측정 Signal 강도가 Blank 측정 Spectrum의 Noise Level 보다 10% 위까지 줄어들었을 때 종료한다. 만약 2시간 후에도 이점까지 Signal이 내려오지 않으면 여기서 측정을 종료하며, 이것은 시편이 적절한 물성을 갖지 않은 경우이다.

3.6 Minienvironment내 Headspace Sampling

앞에서 언급한 것과 같이 Crucible Tong은 전처리를 하고, 측정하고자하는 Minienvironment 옆에 전처리된 알루미늄 Foil을 준비한다. Minienvironment를 열은 후 Weighing Bottle의 뚜껑을 Crucible Tong으로 열은 후 알루미늄 Foil 위에 조심스럽게 놓는다. Si-chip이 들어있는 Weighing Bottle과 뚜껑을 Minienvironment내에 분리해서 넣는다. Minienvironment의 뚜껑을 닫은 후 정해진 시간동안 계속 닫아 놓는다. 일정한 시간이 경과한 후, 본 시험은 1 주일(168시간)을 기준으로 하였음, Weighing Bottle 뚜껑을 닫고 Minienvironment로 부터 꺼낸다. 이 절차는 표준 Wafer Box, SMIF, 또는 이와 유사한 Box에 대해 적용할 수 있다.

3.7 다른 온도에서의 고분자물질의 Headspace 샘플링

앞의 3.4.7에서 준비한 Weighing Bottle내에 있는 고분자 물질을

- 상온에서 일정한 시간 동안 청정실험실내에 놓아두거나
- 또는 70°C나 120°C Oven에 1시간 넣은 후 1시간 식힌다.

이 Weighing Bottle은 전처리된 Crucible Tong으로 취급해야한다.

3.8 Test Requirements(측정시 Overload를 주시할 것)

3.8.1 양이온 : Water Cluster 신호 강도

Water Cluster 신호 강도는 측정하는 동안 Blank Spectra 강도의 10% 이상 감소해서는 안된다. 그렇지 않으면 Ion Molecule Reactor 가 Overload된 것이다. 이렇게 되면 이 Polymer Sample은 반도체 공정에 사용하기에 부적합한 재료이다.

3.8.2 음이온 : Oxygen Cluster 신호 강도

음이온에 대해서도 앞의 3.8.1절과 같은 절차를 밟으면 된다. 이 경우 Oxygen Cluster 신호강도는 20% 이상 감소해서는 안된다.

3.9 계산

Mobility Spectra 평가 기술

오염물질의 신호강도는 2극성에 대해 일정한 시간동안 적분해야한다. 반응이온의 Peak 가 뜨는 범위에서 특정 측정시간을 제외하고 Background 신호강도는 적분한다. 전체 Background 강도를 오염물질의 적분강도에서 뺀다(Background Correction). 오염물질의 평균신호값에서 Blank 측정값(3.5.1)을 뺀다. 이렇게 함으로써 각각의 샘플 Spectrum에서 개개 오염물질의 양을 구할 수 있다.

Calculation Of Reduced Mobility :

$$K = E^{-1} l_d / t_d \text{ and}$$

$$K_0 = K(p/p_0) (T_0/T)$$

K : Ion Mobility(cm^2/Vs)

K_0 : Reduced Ion Mobility (cm^2/Vs)

p : Pressure

p_0 : Standard Pressure

T : Temperature

T_0 : Standard Temperature($273.15K$)

l_d : Drift Length(cm)

t_d : Drift Time(sec)

E : Electric Field Strength(V/cm)

K : Kelvin

표 1은 특정 적분범위에 관해 보여주고있다. 여기서 모든 Reduced Mobility 값의 단위는 $\text{cm}^2/\text{V-sec}$ 이다. 각 Spectrum에 대한 적분 결과는 Desorption시간 동안에 관한 것이다. 이수치는 Reference Sample(HPB 또는 DOP)의 값을 비교한 것이다. 이 절차에 따라 오염샘플을 분석하면 다른 측정장비나 각기 다른 실험실에서 시행한 측정 결과를 비교할 수 있다.

표 1. Integration Range for The Evaluation of Ion Mobility Spectra

이온의 극성	샘플	Background	Signal 범위 (샘플)
Positive	HPB	42.10-5.81	0.86-0.77
Negative	DOP	37.30-7.35	1.99-1.63
Positive	Sample	42.10-5.81	2.24-0.84
Negative	Sample	37.30-7.35	2.30-0.91