

テクニカルホワイトペーパー：微小なイオンが引き起こす重大な問題（可動性イオン汚染とその分析技術）

1. はじめに：ナノ世界の汚染物質

クリーンルームの運営管理や製造に携わる作業員は、製造プロセスに深刻な影響を及ぼす微小な汚染物質（微粒子、繊維、細菌、ウイルスなど）に対して常に警戒を怠ってはならないことを十分に認識しています。

高度に管理されたクリーンルームで製造される電子製品においては、それらよりもさらに微小な汚染物質である「イオン」が重大な影響を及ぼすことがあります。マイクロエレクトロニクス環境におけるイオンは、数十万ドル（数千万円）相当の製品を不良品にしてしまう恐れがあります。

このイオン汚染に起因する電氣的欠陥や性能低下の問題は、半導体をはじめとするエレクトロニクス産業に特有の課題です。医薬品、バイオ医薬品、バイオメディカルデバイスなどを製造するヘルスケア企業においては、イオンが最終製品の品質を実質的に損なうことはほとんどないため、このイオン問題の影響を免れています。

2. イオン汚染の微細度とデバイスへの影響

汚染物質の物理的なサイズを比較することで、イオンが持つ潜在的な危険性と、その制御の難しさがより明確になります。

- **微粒子の大きさ**：数百マイクロメートル（ μm ）から一万分の一マイクロメートルにまで及びます。1マイクロメートルは0.00004インチに相当します。
- **人間の肉眼**：識別できる最小のサイズは通常、約 $50\mu\text{m}$ （0.002インチ）までです。
- **大腸菌（E. coli）**：大きさは約 $2\mu\text{m}$ です。
- **エボラウイルス**：感染性を持つものは $1\mu\text{m}$ に達することもあります。
- **ナトリウムイオン**：電子機器に問題を引き起こすイオンのサイズは、わずか $0.0001\mu\text{m}$ にすぎません。

これは、肉眼や高性能な走査電子顕微鏡（SEM）でも完全に捉えることができない、検出可能な最小の微粒子の約50万分の一という極めて微細な領域となります。

このナノサイズの物理的特性により、イオンは電子トランジスタデバイスの内部に容易に侵入し、デバイスの性能を低下させます。また、このナノサイズの汚染物質は、デバイス内部を容易に移動し、最も致命的な損傷を与え得る場所に集積する傾向を持っています。このように容易に移動できる特性から、これらは「可動性（モバイル）イオン」汚染物質と呼ばれます。

さらに問題を複雑にすることに、電氣的中性を維持しようとする性質から、正の電荷を持つイオン（カチオン：陽イオン）には必ず負の電荷を持つイオン（アニオン：陰イオン）が伴い、その結果としてリスクが増大します。

例として、1つの塩化物イオンを伴った1つのナトリウムイオンが半導体デバイスの表面や内部に侵入した場合を想定します。ナトリウムイオンは、デバイス内の電気の流れを制御するトラ

ンジスタのゲート（電気の門の役割を果たすことから「ゲート」と呼ばれます）を透過します。そして、これが進行している間に、相方の塩化物イオンはデバイス内の各層を接続する電気配線（ワイヤー）に付着して腐食を引き起こします。まさに、リスクが増大しますことになります。

3. 警戒すべき元素と仕様管理の基準

これらは、イオンがトランジスタデバイスにおいて引き起こす無数の問題のほんの一部にすぎません。他にも多くの問題が存在します。そのため、マイクロエレクトロニクスの製造業者は、自社のプロセスで使用する化学薬品や消耗品に含まれるイオンの量を極めて低いレベルに制限（仕様化）することに細心の注意を払っています。

具体的には、以下のイオンの存在を警戒しています。

- **陽イオン（正の電荷を持つ金属イオン）**：アルカリ金属（ナトリウムやカリウム）、アルカリ土類金属（カルシウムやマグネシウム）、および遷移金属（銅、ニッケル、亜鉛、鉄など）。
- **陰イオン（負の電荷を持つ相殺用イオン）**：塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなど。

前述の通り、電気的中性を提供するために、陽イオンには同等の数の陰イオンが伴わなければなりません。これらも同様にマイクロエレクトロニクス製造業者にとって大きな懸念事項となっています。製造業者が購入する化学薬品や消耗品において、イオンの含有レベルを低いppb（パート・パー・ビリオン：10億分の一）単位の範囲で規定することは珍しくありません。

4. 超微量分析技術の役割と限界値の測定

マイクロエレクトロニクス産業への供給業者に求められる課題は、原材料や社内プロセスにおいて、最終製品に含まれるイオンレベルを絶対的な最小限に抑えることです。これを達成するために、供給業者は原材料と最終製品の双方のイオンレベルを継続的にモニタリングする必要があります。

例えば、最終製品に含まれるナトリウムイオンを10ppb以下にするという要求がある場合、これは製品1グラムの中に含まれる10ナノグラムのナトリウムイオンを検出できる能力が必要であることを意味します。別の表現をすれば、これは3000トンの製品の中に含まれるわずか1オンスのナトリウムイオンを測定することに相当します。

幸いなことに、現代の技術では、イオンクロマトグラフィーと誘導結合プラズマ質量分析法という2種類の測定機器が利用可能であり、これにより低いppb範囲、あるいはそれ以下のレベルにまで至るイオン測定を行うことができます。

4-1. イオンクロマトグラフィー（IC）の基本原理

イオンクロマトグラフィー（IC）の概念は単純です。

1. 測定対象のイオンを含む液体サンプルを、吸着材が充填されたカラム（筒状の容器）に注入します。
2. サンプル中の各イオンは、吸着材に対して異なるレベルの親和性（吸着の強さ）を持っています。
3. イオンがカラムを下るにつれて、それぞれ異なるバンド（帯）へと分離していきます。
例えば、ナトリウムイオンが1つの帯を形成し、カルシウムイオンが別の帯を形成すると

いう手順をとります。

4. これらの分離した各バンドがカラムの出口から排出される際、センサーによってそれぞれのイオンがサンプル中にどれだけの量存在しているかが測定されます。

これにより、この手法はサンプル中のイオンプロファイルに関する定性的および定量的な情報を提供します。さらに、異なる種類のカラムを使用することで、同一サンプル内の陰イオンと陽イオンの双方を検出することができます。ICによって最も効果的に測定できる陽イオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびアンモニウムイオンです。

- **陽イオンの検出順序**：リチウム、ナトリウム、アンモニウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム（1回のスキャンで6つの陽イオンを識別・定量）。
- **陰イオンの検出順序**：フッ化物、塩化物、硫酸、臭化物、硝酸、リン酸（同様に6つのイオンを検出）。

4-2. 誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）の基本原理

誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）は、より複雑な技術です。測定対象のイオンを含む液体サンプルを装置内に導入し、以下の一連の段階的な工程を経て測定を行います。

1. 液体を蒸発させてイオンを固体状態の物質として残します。
2. プラズマによってその固体の金属成分を再びイオンに変換します。
3. 四重極として知られる装置によって、金属イオンをそれぞれの特徴的な質量対電荷比に基づいて分離します。
4. 最終的に、存在するイオンの量に反応するセンサーによってイオンが検出されます。

このように、ICP-MSもサンプル内のイオンプロファイルに関する定性的および定量的な情報を提供します。ICP-MSはサンプル中の金属成分に関する分析情報のみを提供する技術ですが、IC装置よりも高い感度を備えており、アルカリ金属やアルカリ土類金属だけでなく、遷移金属（鉄、銅、クロムなど）に対しても優れた測定性能を発揮します。

5. 接触資材（ワイパー）におけるイオン分析の実務と基準値

クリーンルーム用ワイパーは、管理された環境において広く使用されています。クリーンルーム用ワイパーが表面に対して果たす役割は、HEPAフィルターが空気に対して果たす役割と同じであり、クリーンルームの清浄性を維持します。クリーンルーム用ワイパーは、環境表面や製造装置の表面に直接接触するため、極めて低いイオンプロファイルを備えていなければなりません。ワイパーに含まれるイオンを分析するための手順（プロトコル）は、長年にわたり構築されてき、現在ではほぼ標準化されています。

- **水溶性イオン（アルカリ金属・アルカリ土類イオン）の測定**：ワイパーを超純水で30分間抽出（サンプリング）し、その水抽出液をICまたはICP-MSによって分析します。
- **遷移金属の測定**：それらの金属を溶解させるために、ワイパーを希酸（薄い酸性溶液）で抽出します。その後、その酸抽出液をICP-MSによって分析します。

当然ながら、ワイパー外部からの偶発的なイオン汚染によって、ワイパー本来の正確なイオンレベルが引き上げられてしまう（誤差が生じる）のを防ぐために、ワイパー抽出液を調製する際は細心の注意を払わなければなりません。イオンレベルを着実に低減させるための処理を施した高品質なワイパーでは、以下のようなイオンプロファイルを達成することが可能です。

- **ナトリウム**：0.001 ppm

- カリウム : 0.001 ppm 未満
- カルシウム : 0.007 ppm
- マグネシウム : 0.001 ppm 未満
- 塩化物 : 0.042 ppm

これらの数値は、クリーンルーム用ワイパーにおいて達成された最も低いイオン値（清浄性の基準）に該当するものと考えられます。

6. まとめ

電子機器の動作不良や欠陥が、痕跡レベルのイオンの存在と直接的に結びついていることが実証されているため、マイクロエレクトロニクス製造におけるイオン汚染の問題は極めて重要な意味を持っています。ワイパーは、クリーンルームや製造・検査装置の清掃および維持管理において非常に広く使用されるため、ワイパーの製造業者には、検出されるイオンレベルが絶対的な最小限に抑えられた製品を供給する責務があります。

上述のデータが示す通り、これは以下の3点を通じて着実に達成されています。

1. イオン汚染の原因に関する包括的な理解
2. 生産工程の微調整
3. 正確で再現性のある測定を行うための最も感度の高い分析技術の導入

【免責事項】

本書は、バークシャー・コーポレーションが公開した技術ホワイトペーパーを、確認の便宜のために参考和訳し、配布用資料の形式へと再構成したものです。



Big Problems with Small Ions

Howard Siegerman, Ph.D

www.berkshire.com

© 2014, Berkshire Corporation. All Rights Reserved.

Introduction

Cleanroom personnel are well aware that they must be vigilant against small items that can ruin manufacturing processes – entities like particles, fibers, bacteria, and viruses. But, even smaller contaminants – ions – can wreak havoc in electronic products made in highly efficient cleanrooms. The bad news is that ions in these microelectronic environments can ruin products worth hundreds of thousands of dollars. There's no real good news, except that the problem is confined to the electronics industry. Healthcare companies that manufacture products such as pharmaceuticals, biologics, and biomedical devices get a free pass on the ion problem. Ion levels normally found in cleanrooms in these industries are rarely a problem since ions don't compromise the end product in any material way.

How Small Is Small?

So, what exactly is the problem for the electronics industry? To get a better understanding, let's compare various contaminants by size. Particles can range from hundreds of micrometers (μm) down to fractions of a micrometer. Remember, 1 micrometer = 0.00004 inches. The eye can typically resolve items as small as 50 μm (i.e., 0.002 inches). By comparison, the E. coli bacterium is about 2 μm in size, while the infective Ebola virus can be as small as 1 μm . The ions that cause electronic problems can be as small as 0.0001 μm (sodium ion) in size – approximately one thousandth the size of the smallest detectable particles and totally invisible to the naked eye or even to the best scanning electron microscope.

Mobile Ion Contaminants

The very small size of these ions permits them to enter the electronic transistor devices and compromise device performance. The “nano” size of these contaminants also permits them to migrate through the device (usually a transistor) in a Murphy's Law type of behavior to find the area where they can cause the most damage. Since they can move so easily, they are called “mobile ion” contaminants. To compound the problem (no pun intended), the positively charged ions (cations) are accompanied by negatively charged ions (anions) to ensure that electrical neutrality is maintained; thus, doubling the danger.

To illustrate: imagine that a single sodium ion accompanied by a single chloride ion finds its way onto and into a semiconductor device. The sodium ion can penetrate the transistor gate (the portion of the transistor that controls the flow of electricity through the device – hence the name “gate”), and while that's happening, the chloride ion can nestle down onto the electrical wiring that connects the various layers in the device and cause corrosion. Double danger.

Enter the Periodic Table

These are just two of the problems that ions can cause with transistor devices. There are many others. Consequently, microelectronics manufacturers are diligent about specifying extremely low levels of ions in the chemicals and consumables that they use in their processes. Typically, they worry about the presence of ions of the alkali metals (sodium and potassium), the alkaline earth metals (calcium and magnesium), and the transition metals (copper, nickel, zinc, and iron) to name just a few examples. All of these metallic ions are positively charged (i.e., they are all cations). As noted, positively charged ions must be accompanied by an equivalent number of negatively charged ions – anions – to provide electrical neutrality. Typical anions that provide this balancing of charge are chloride, nitrate, and sulfate ions, all of which are also of concern to the microelectronics manufacturers. It is not uncommon for manufacturers to specify ion levels in the low ppb range for the chemicals and consumables that they purchase.

How Low Can You Go?

The challenge for suppliers to the microelectronic industries is that they must ensure that their raw materials and internal processes can produce end products with ion levels at the absolute minimum. To accomplish that, suppliers must monitor both their raw materials and their end products for ion levels on an ongoing basis. If there is a requirement that the end product can contain no more than 10 ppb of sodium ion, that means that detection capability of 10 nanograms of sodium ions in 1 gram of product is needed. Expressed another way, that is equivalent to about 1 ounce of sodium ions in 3000 tons of product! Fortunately, two types of instrumentation – ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry – are available that are capable of ion measurements down to the low parts per billion (ppb) range or even below.

Ion Chromatography

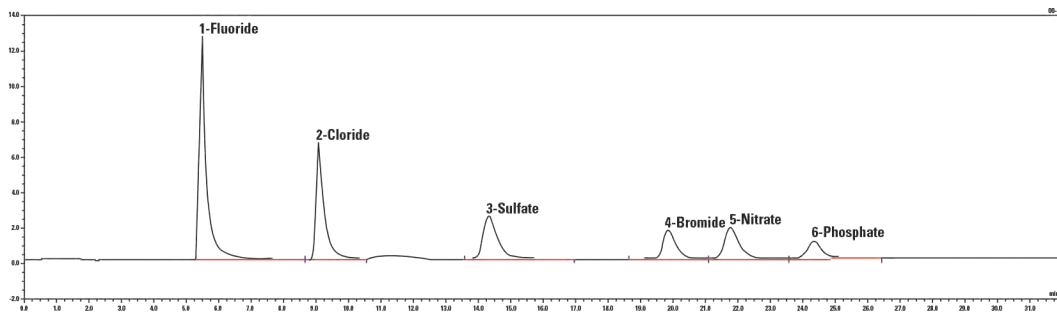
Ion chromatography (IC) is simple in concept. A liquid sample containing the ions of interest is injected onto a column containing an adsorbent material. The ions in the sample have different levels of affinity for the adsorbent material – that is, they bond more or less strongly to the adsorbent material. As the ions move down the column, they separate into bands – sodium ions in one band, calcium ions in another band, etc. When these various bands exit the column, they are detected by a sensor that indicates how much of each ion is present in the sample. Thus, the method provides qualitative and quantitative information as to the ion profile in the sample. Furthermore, both anions and cations can be detected in the sample by using different types of columns. The cations best determined by IC are the alkali metals and the alkaline earth metals, as well as ammonium ion. For the cations, the order of appearance is lithium, sodium, ammonium, potassium, magnesium, and calcium – six cations identified and quantitated in one scan. For the anions, the order of appearance is fluoride, chloride, sulfate, bromide, nitrate, and phosphate – again 6 ions detected. Typical IC instrumentation is pictured in Figure 1, and typical IC scans are shown in Figure 2.



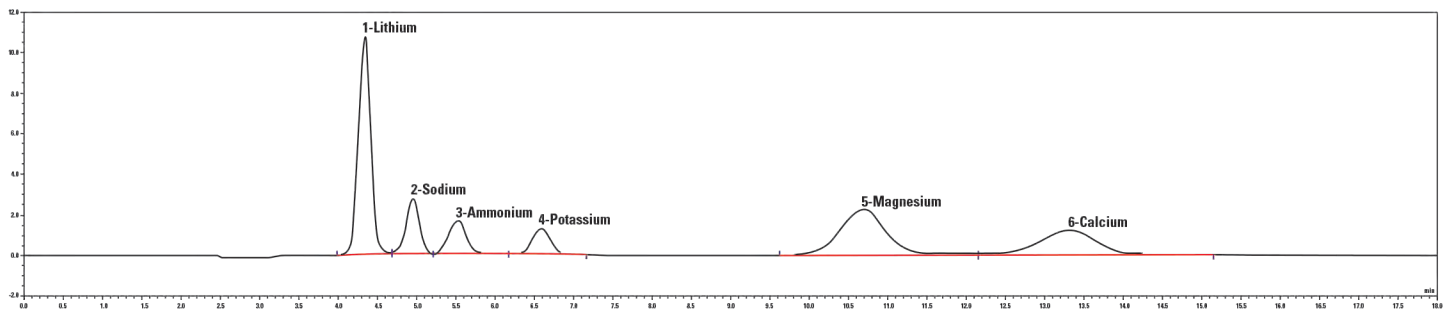
Figure 1.

Figure 2:

Anions



Cations



Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) is a more complicated technique. A liquid sample containing the ions of interest is introduced into the instrument. In a sequential series of steps, (i) the liquid is evaporated, leaving behind the ions in solid form, (ii) the metallic constituents of the solid are converted back to ions by the plasma, (iii) the metallic ions are separated based on their characteristic mass-to-charge ratio by a device known as a quadrupole, and finally, (iv) the ions are detected by a sensor that responds to the amount of ions present. Thus, ICPMS also provides qualitative and quantitative information as to the ion profile in the sample. While the ICPMS can provide analytical information only on the metals in the sample, it has greater sensitivity than the IC device and can provide measurement capability for the transition metals (iron, copper, chromium, etc.) as well as the alkali and alkaline earth metals.

Analyzing Ions in Wipers

Cleanroom wipers are ubiquitous in controlled environments. Cleanroom wipers do for surfaces what HEPA filters do for air – they keep the cleanroom clean. Cleanroom wipers must have an extremely low ion profile since they come into contact with environmental and production surfaces. The protocols for analyzing ions in wipers have been established over many years and are fairly well standardized.

For water-soluble ions – the alkali metals ions and alkaline earth ions described above – the wipers are extracted with ultrapure water for 30 minutes and then the water extracts are analyzed by IC or ICPMS. If transition metals are to be determined, then the wipers are extracted with a dilute acid in order to dissolve those metals. The acid extract is then analyzed by ICPMS.

Obviously, great care must be exercised in preparing the wiper extracts in order to prevent extraneous ion contamination from elevating the true ion levels originating from the wiper.

When wipers are processed to reduce ion levels to the greatest degree, it is possible to achieve ion profiles as follows:

Sodium	0.001 ppm
Potassium	<0.001 ppm
Calcium	0.007 ppm
Magnesium	<0.001 ppm
Chloride	0.042 ppm

These may well be the lowest ion values achieved for cleanroom wipers.

Summary

The issue of ion contamination in microelectronic manufacturing is of critical importance because electronic device failures have been directly linked to the presence of trace levels of ions. Because wipers are so widely used in the cleaning and maintenance of cleanrooms and production and test equipment, it is incumbent on the wiper manufacturer to provide products with the absolute minimum levels of detectable ions. As the data above illustrates, this has been accomplished through (i) comprehensive understanding of the sources of ion contamination, (ii) fine tuning the production process, and (iii) incorporating the most sensitive analytical technology for accurate and reproducible measurements.