

線上即時監控前驅物與雜質的 NDIR 氣體監測儀

In-line NDIR Gas Monitor for Precursor and Impurity Monitoring

志水徹

Toru Shimizu

用載流氣體傳送前驅物蒸氣的方法稱為 bubbling method，在 CVD/ALD 製程穩定性上有時會遇到技術挑戰。為解決此問題，專門設計了一款線上 NDIR (nondispersive infrared) 氣體監測儀，用於監控商用化的前驅物及其所含的雜質。該研究針對兩種不同鋼瓶，觀察了前驅物與雜質的行為，包括閒置時間的影響。研究結果顯示，使用線上 NDIR 氣體監測儀監測前驅物，可得知於不同鋼瓶間的差異性及製程開始前的前驅物狀態和穩定所需的時間，幫助提高生產良率。

Precursor delivery by using carrier gases, called bubbling method, faces technical challenges on the production stability of CVD/ALD. An in-line NDIR (nondispersive infrared) gas monitor was designed to monitor a commercially available precursor and one of its impurities. The behaviors of the precursor and the impurity including the effect of idle time were observed for two different canisters. This article shows that monitoring precursors with in-line NDIR gas monitors may help to improve production yields by ensuring differences between canisters, the precursor status and the stabilization time before starting the process.

一、前言

在先進半導體製程中，越來越多種類的前驅物 (precursor) 被用於化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 和原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD) 製程，以沉積各種薄膜。這些前驅物大多為液體或固體材料。使用載流氣體 (carrier gas) 從鋼瓶傳送蒸氣 (vapor) 稱為 bubbling method，被廣泛用於傳送這些液／固態前驅物蒸氣進入製程腔體⁽¹⁾。然而，就傳送穩定性而言，bubbling method 並不一定是理想的氣化方式。有多種因素會影響氣體傳送的穩定性，如前驅物的溫度、壓力、載流氣體流速、鋼瓶內剩餘的前驅物量等。此外，鋼瓶或前驅物中所含的雜質 (impurity) 或前驅物的分解產物 (decomposition product) 可能會影響薄膜的品質或薄膜的生長速率⁽²⁾。

超音波 (ultrasonic) 濃度計為半導體製程中常用之前驅物濃度計之一^(3, 4)。超音波濃度計利用聲速的變化來測量兩種氣體混合比例。因此，若氣體中含有分解產物或雜質，則可能影響測量準確性。傅立葉轉換紅外光譜 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) 與非色散紅外線吸收法 (nondispersive Infrared, NDIR) 是廣泛使用於測量多種氣體共存環境中氣體濃度的技術⁽⁵⁾。其中，FTIR 可涵蓋整個紅外光譜來測量各種氣體，但有尺寸較大以及掃描速度慢的缺點。以市售的 FTIR 為例，尺寸為 450 × 420 × 250 mm，掃描時間依條件約 5 秒^(6, 7)。相較之下，NDIR 透過特定氣體相容之濾光片 (optical filter) 進行測量，無需進行波長掃描。因此，可實現與偵測器時間響應相對應之即時測量，並已有 200 Hz (5 ms) 數據採集之範例⁽⁵⁾。此外，NDIR 無需要波長掃描之物理結構，故可縮小尺寸。基於上述特點，在可能存在分解產物與雜質的情況下，NDIR 可以說是最適合線上濃度測量的方法之一。此外，透過適當的濾光片設計，該技術還可以同時監測前驅物濃度與雜質濃度。本文將介紹使用 HORIBA 線上 NDIR 氣體監測儀同時測量前驅物與雜質的結果。

二、非色散紅外線吸收法 (NDIR) 原理

NDIR 是一種基於分子紅外吸收光譜的氣體濃度測量方法。如圖 1 所示，氣體分子具有與其獨特分子振動相對應的吸收光譜。

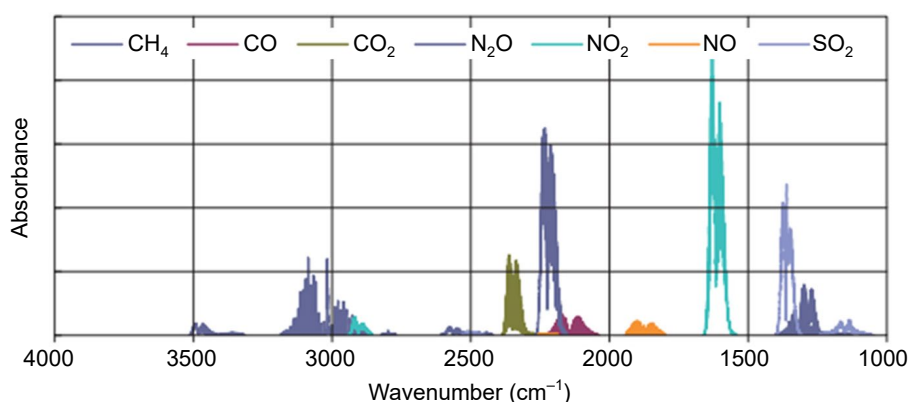


圖 1. 各種氣體的吸收光譜。

此外，應用以下所示的比爾－朗伯定律 (Beer-Lambert law) 可以成立氣體濃度和吸光度之間的關係。

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon Cl \quad (1)$$

其中 I_0 為入射光的強度， I 為透射光的強度， A 是表示吸收率的指標，稱為吸光度 (absorbance)。吸光度 A 與氣體固有吸收係數 ε 、氣體濃度 C 和光路長度 l 成比例關係。利用此原理在紅外線區域測量氣體濃度的方法稱為紅外吸收光譜學 (infrared absorption spectroscopy)。

NDIR 使用濾光片來測量特定氣體的吸收。圖 2 顯示了典型 NDIR 的結構。從紅外線光源 (infrared light source) 發出的紅外線穿過氣室 (gas cell) 到達偵測器 (pyroelectric detector)。氣室配備有傳輸紅外線的光學窗口 (optical window)。濾光片安裝在偵測器前面，為僅特定波長的光到達偵測器。HORIBA 的 NDIR 有兩種濾光片：Sample 和 Reference。Sample 濾光片設計用於傳遞被待測氣體吸收的光波長，而 Reference 濾光片設計用於傳遞非待測氣體吸收的光波長。透過使用 Reference 濾光片，可以實現穩定的濃度測量，不受光源光強度波動或光學窗口污染的影響。另外，透過安裝與氣體類型相對應的多個濾光片，可以同時測量多種氣體類型。

在 NDIR 設計中，光源和偵測器的選擇也是重要因素。就光源而言，近年來開發了中紅外線 LED。LED 功耗較低，可實現高速光調製，但還有光輸出強度和波長穩定性不足的問題。因此，目前 NDIR 的光源一般採用鎳鉻合金 (NiCr) 或 Kanthal (FeCrAl) 燈絲 (filament) 光源。除了圖 2 所示的熱釋電感測器 (pyroelectric sensor) 等熱型偵測器外，MCT (HgCdTe)、InSb、InAsAb 等量子型偵測器也被歸類為紅外線偵測器。量子型偵測器具備高靈敏度和快速響應時間，但通常需要冷卻。此外，只有部分偵測器對超過 $8\ \mu\text{m}$ 的波長敏感。熱電堆 (thermopile) 和熱釋電感測器屬於典型的熱型偵測器。理論上，熱釋電感測器只能偵測交流成分，因此需要斬波，但它具有比熱電堆靈敏度更高的特性。

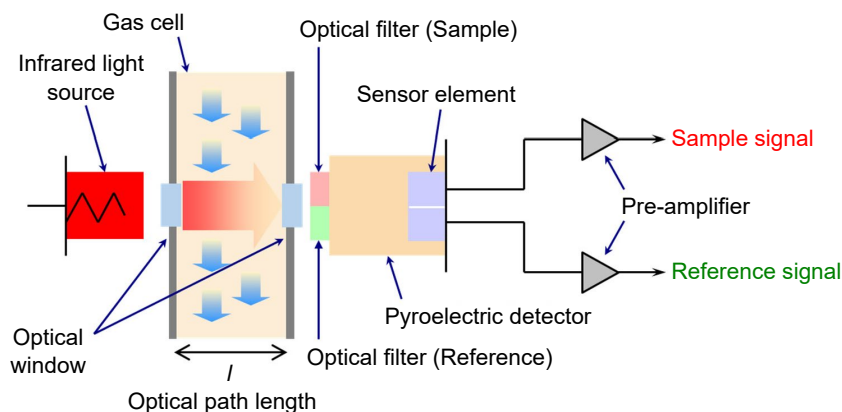


圖 2. NDIR 內部結構示意圖。

三、實驗

在這個實驗中，我們蒸發了儲存在鋼瓶中的液體前驅物，並觀察了蒸發的前驅物濃度與雜質濃度的變化。圖 3 所示為實驗中所使用的實驗系統。評估中使用的前驅物是實際半導體製造中使用的商用化前驅物之一。使用氬氣 (Ar) 作為載流氣體 (氬氣無吸收紅外線)，其流量由放置在鋼瓶前的質量流量控制器 (MFC) 控制。將鋼瓶和所有實驗系統置於室溫環境中，無溫度控制措施。將 NDIR 加熱至 $60\ ^\circ\text{C}$ ，以防止氣室內部出現凝結。

圖 4 為本次使用的 NDIR 氣體監測儀。本 NDIR 的最短數據輸出週期為 $100\ \text{ms}$ ，適合於即時測量。在下面所示的實驗中，以 $200\ \text{ms}$ 的週期數據收集。其尺寸為 $160 \times 440 \times 176\ \text{mm}$ ，此設計可整合於半導體生產設備中。除了針對目標前驅物的濾光片外，此 NDIR 還配備了針對預先已知的雜質之一的濾光片，因此可以同時測量前驅物與雜質變化。為了設計這

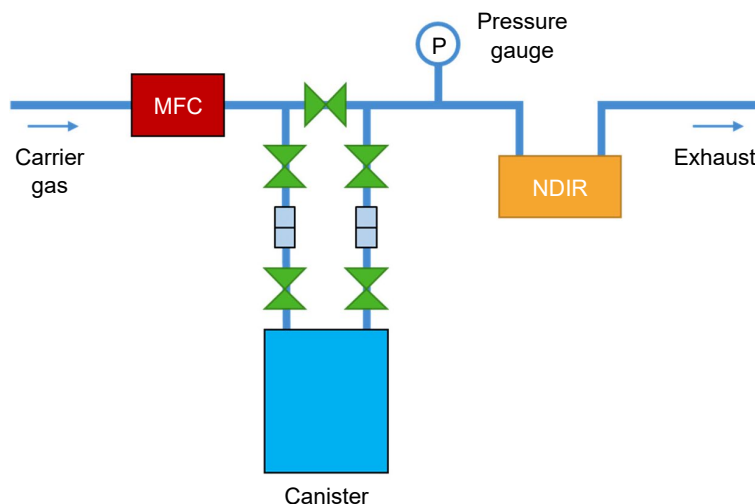


圖 3. 實驗系統示意圖。

些濾光片，有必要事先了解待測前驅物與雜質之吸收光譜。此吸收光譜通常會先採 FTIR 量測獲得。由於 NDIR 之原理，需要注意的是，若待測氣體中含有意外成分，且此等成分於設計濾光片之波長範圍內具有吸收，則可能導致測量誤差。此外，不同於 FTIR，NDIR 無法進行定性分析，例如辨識氣體成分。因此，當被測氣體中含有未知物質，或需要分析其中含有哪些物質為雜質或分解產物時，建議先行使用 FTIR 進行分析。

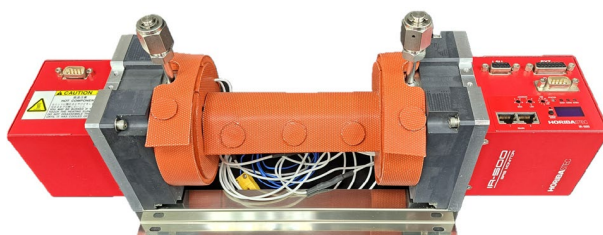


圖 4. NDIR 氣體監測儀。

四、結果與討論

圖 5 顯示了在載流氣體為氬氣 300 SCCM 時觀察到的 NDIR 訊號。縱軸表示 NDIR 輸出的訊號強度，對應於所測氣體（前驅物蒸氣及其雜質）的分壓（partial pressure）（分壓可經由換算濃度數據呈現）。我們在相同條件下，使用兩個裝有相同前驅物的不同鋼瓶（Canister #1，Canister #2）進行數據採集。圖 6(a) 顯示了前驅物約 10 分鐘的時間趨勢。圖 6(b) 顯示了雜質的時間趨勢。

如圖 6(a) 所示，兩個鋼瓶的前驅物訊號顯示出幾乎相同的趨勢。在前 3 分鐘內觀察到輕微的下降趨勢。眾所周知，蒸發會導致局部熱量損失，因為蒸發需要能量。因此，氣化開始時液面體溫度可能會降低，並且無法達到平衡狀態，就像圖 6(a) 中在最初的 3 分鐘的情況。

圖 6(b) 中的雜質訊號在 Canister #1 和 Canister #2 中顯示出不同的行為。在 10 分鐘的測試期間，Canister #1 的雜質訊號維持在相對較高的水準，而 Canister #2 的雜質訊號則隨著時間減少。這種行為可以解釋如下：開始用載流氣體氣化之前，Canister #2 的上方空間含有相

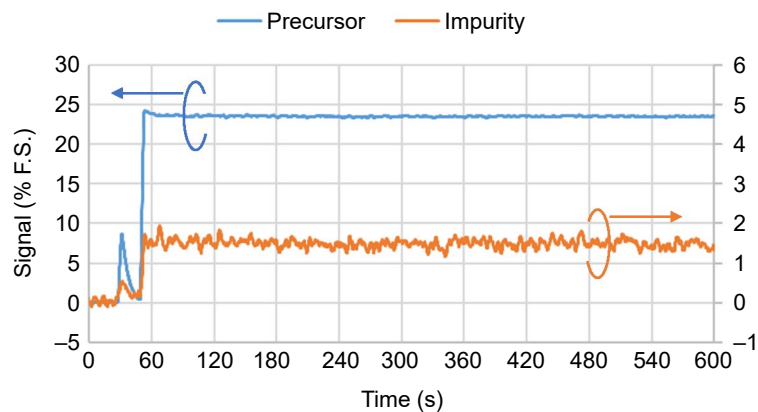


圖 5. 在氬氣 300 SCCM 載流氣體流量下的 NDIR 訊號。

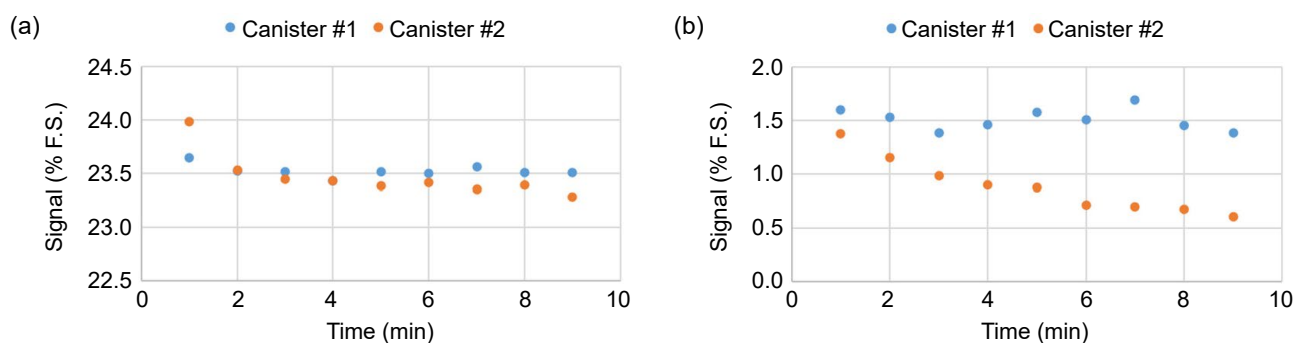


圖 6. 兩個鋼瓶的比較結果：(a) 前驅物蒸氣的訊號；(b) 雜質的訊號。

對較高濃度的雜質。流入鋼瓶的載流氣體會帶走上方空間的氣體。結果逐漸將含有高濃度雜質的氣體替換為新進入的載流氣體和前驅物蒸氣。另一方面，Canister #1 的前驅物液體可能含有比 Canister #2 更多的雜質。因此，即使在 10 分鐘的氣體替換後，Canister #1 的雜質訊號仍保持在高水準。

圖 7 顯示了 Canister #2 的另一組雜質數據。該數據是在更長的閒置期 (2 個月) 後收集的。在此閒置期間，該鋼瓶僅在常溫 (約 22 攝氏度) 下存放，沒有任何氣體流動。

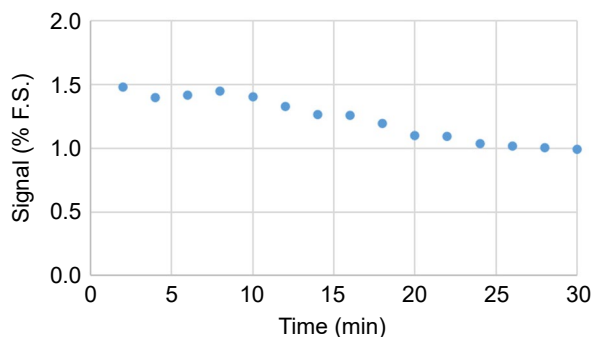


圖 7. 閒置 2 個月後的雜質訊號。

雜質訊號在開始氣體流動時回到較高的 1.5% F.S. 水準。在這 30 分鐘的測試中逐漸下降至 1.0% F.S.。與圖 6(b) 的結果相比，降低雜質所需的時間更長，且無法達到圖 6(b) 所顯示的較低雜質水準。此結果表明，即使在一般溫度條件下的存放期間，仍可能影響前驅物的品質，特別是雜質含量。

五、結論

本文介紹了 HORIBA 線上 (in-line) NDIR 氣體監測儀檢測到的前驅物的幾種行為數據及其雜質情況。隨著半導體製程的微型化，以及對於半導體元件的功耗和計算性能的要求，半導體元件設計和製程視窗 (process window) 變得日益嚴苛。為了應對這些變化，新材料和新前驅物不斷被引入。然而，這些前驅物的處理涉及諸多技術難題，例如穩定的蒸氣傳送、雜質的最小化、製程條件的優化。這些因素會影響薄膜品質和最終半導體元件性能。

NDIR 氣體監測儀可用於在製程開始前以及製程過程中持續監測前驅物的蒸氣濃度，透過直接偵測特定分子的吸收特性，而非僅分析氣體混合比例。它還可以用於確認雜質濃度足夠低以便開始製程。HORIBA 線上 NDIR 氣體監測儀是確保前驅物穩定傳送並提升半導體元件生產良率的強大工具之一。

參考文獻

1. C. Vahlas, B. Caussat, W. L. Gladfelter, F. Senocq, and E. J. Gladfelter, *Recent Patents on Materials Science*, **8**, 91 (2015).
2. A. S. Babadi, R. Tang-Kong, and P. C. McIntyre, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 3625 (2021).
3. J. P. Stagg, J. Christer, E. J. Thrush, and J. Crawley, *Journal of Crystal Growth*, **120**, 98 (1992).
4. M. G. Flynn, R. Smith, P. Abraham, and S. DenBaars, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, **9** (5), 728 (2001).
5. J. E. Maslar, W. A. Kimes, B. A. Sperling, and R. K. Kanjolia, *Applied Spectroscopy*, **71** (12), 2632 (2017).
6. “Nicolet iG50 FT-IR Spectrometer Product Specifications”, please refer to the website:
<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Specification-Sheets/PS52741-E%201015M-iG50.pdf>
7. E. R. Lancelot and E. Guillaume, “FTIR analysis of gases produced by the thermal decomposition of polyurethane foams”, please refer to the website:
<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Application-Notes/ftir-analysis-gases-thermal-decomposition-polyurethane-foams-an53622-en.pdf>

作者簡介

志水徹先生為日本京都工藝纖維大學電子資訊工程碩士，現為台灣堀場股份有限公司資深工程師。Toru Shimizu received his M.S. in the Department of Electronics and Information Technology from Kyoto Institute of Technology, Japan. He is currently a Senior Engineer at HORIBA Taiwan, Inc.