

● 高分解能誘導結合プラズマ質量分析法による シリコンウェーハ表層酸化膜中のりん分析

TN192

Phosphorus Analysis of Oxide Film on Silicon Wafer Surface by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS)

【概要】

近年、半導体の高集積化に伴いクリーンルーム空気中やウェーハ表面の分子状汚染物質が注目されています。りん(P)は、半導体のN型ドーパントの一つであり、P/N反転を引き起こす不純物として、ウェーハ表面上または膜中の汚染評価対象元素になっています。

従来、ウェーハ表層中のりんは、ふっ酸で表面エッチングを行い、加熱蒸発・乾固後、超純水液性にて四重極 ICP-MS を用いて定量していました。しかし、 $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ や $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}$ などの分子イオンの影響、Ar プラズマ中では約 35%しかイオン化されない等のため四重極 ICP-MS で微量のりんを高感度で測定するのは難しく、ウェーハ表層中での定量下限は 300mm ウェーハで 3×10^{10} atoms/cm² と他の元素に比べ約 2 桁劣っていました。

このような問題を解決するために、高分解能 ICP-MS を用いる評価方法を検討しました。二重収束型質量分析計を用い、質量分解能を高めると、りに干渉する分子イオンとりんを分離することができます(図 2, 3 参照)。また、高感度測定用の試料前処理において、従来のふっ酸によるエッチング後、さらに当社が開発した特殊薬液による処理を加えることで、超微量域のりんが定量的に回収できるようになりました。この結果、300mm ウェーハの場合、 $10^8 \sim 10^9$ atoms/cm² レベルの定量下限で、りんを精度よく定量できるようになりました。

【分析装置】

高分解能型誘導結合プラズマ質量分析装置

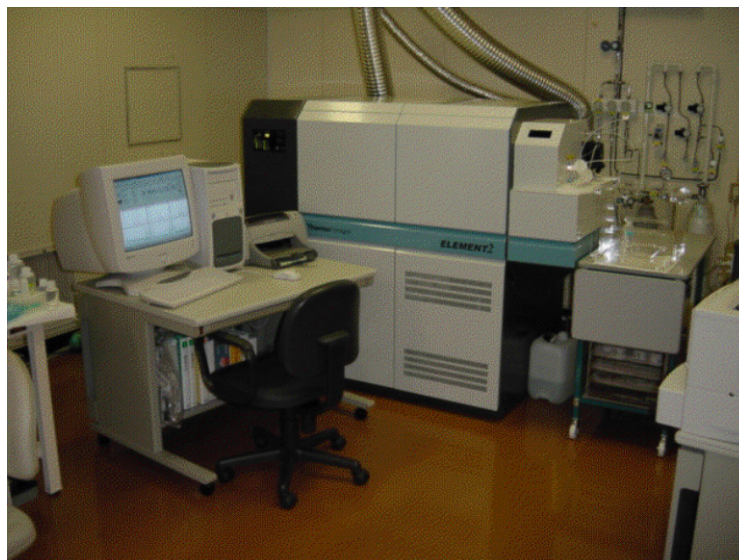


図 1 高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置の外観

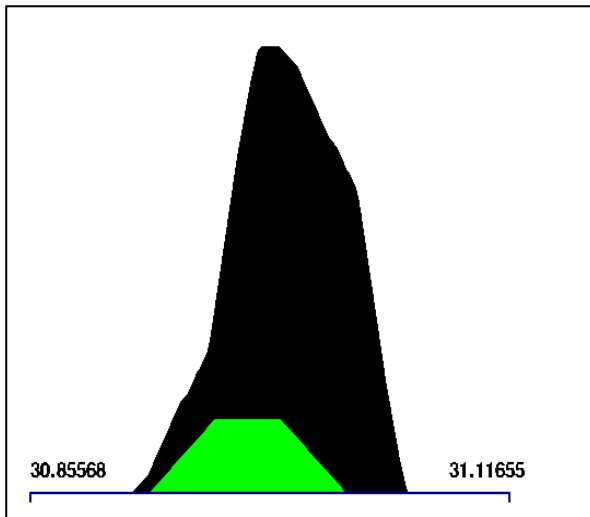


図2 低分解能条件による干渉例

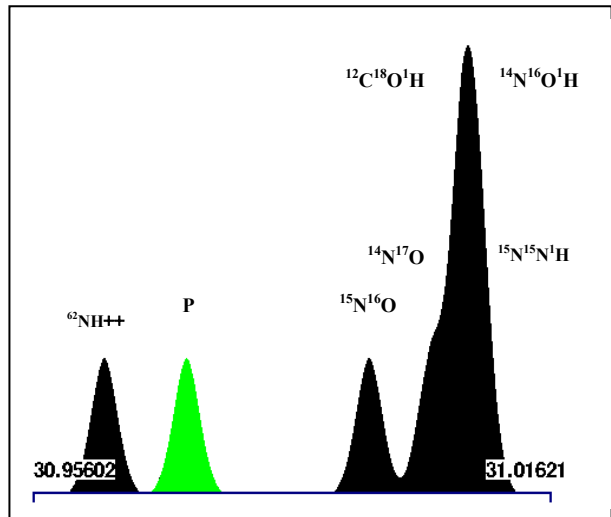
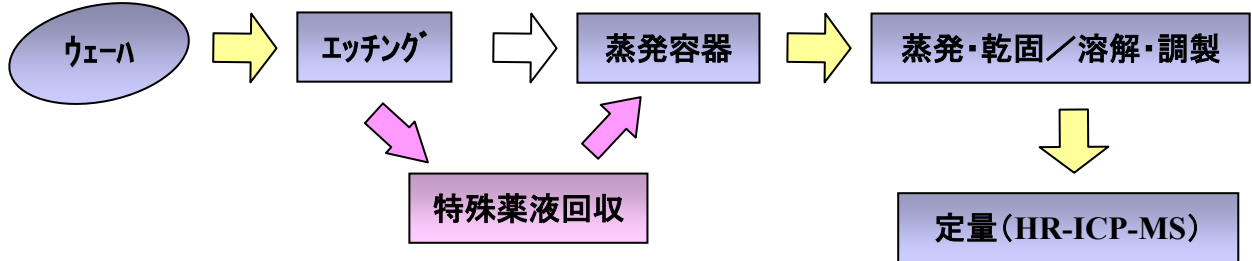


図3 高分解能条件による干渉例

[前処理法]



※当社では汚染防止のため、前処理から定量までの分析にかかわる全ての操作を、クリーンルーム内（クラス 100、クリーンドラフト：クラス 10、メタルフリー仕様）で行っております。また、器具類は、金属溶出の少ない部材を調査・選定し、各種薬液で繰り返し洗浄して使用するなど細心の注意をはらっております。

[事例 (1)]

自然酸化膜に含まれるりんの定量結果と定量下限値(例)を表1に示しました。

表1 シリコンウェーハ表面の酸化膜分析における定量結果と定量下限例

[単位； $\times 10^{10}$ atoms/cm²]

ウェーハNo.	A	B	C	定量下限
汚染量	0.36	1.4	2.9	0.14

[事例 (2)]

清浄なシリコンウェーハ表面に強制汚染させたりんの回収率を表2に示しました。

表2 強制汚染ウェーハ表面からのりんの回収試験結果

Element	300mm ウェーハ1枚 強制汚染量 [atoms/cm ²]	表面付着 回収率 [%]
P	1×10^9	96
	1×10^{10}	114