

# 最先端電子デバイス製造における清浄度評価技術の新たな展開

千葉事業所 今井 眞

## 1 はじめに

半導体をはじめとする各種電子デバイスは、微細化、高集積化、高性能化が極めて早いスピードで進展している。半導体では、線幅130nmの量産ラインが稼働を始め、線幅70～50nmの技術開発が進められている。また、MOSトランジスタのゲート酸化膜厚（等価値）は1nmと極限に近付き、シリコン酸化膜に代わる新規材料の探索が行われている。配線材料の変更と併せ、材料革命とも呼ばれる大きな変化が起きつつある。

このような微細加工の急速な技術革新の中で、デバイス表面やその製造環境であるクリーンルームはより高い清浄度が求められるようになっている。

今回は、この清浄度評価について、次世代半導体製造プロセスへの適用に向けて開発してきた最新技術の一端を紹介する。

## 2 汚染物質低減要求レベル

現在、電子デバイスの製造工程や製品品質に影響を及ぼす物質として、分子状汚染物質（Airborne Molecular Contaminants：AMCs）<sup>1)</sup>と呼ばれる酸性物質（Acids）、塩基性物質（Bases）、凝縮性有機物質（Condensables）およびドーパント物質（Dopants）が注目され、これら物質の低減が重要な課題となっている。

国際半導体技術ロードマップ“ITRS（International Technology Roadmap for Semiconductors）2001”に示されたAMCsの要求値

を表1に示す。表1は、DRAM（記憶保持動作が必要な随時書き込み読み出しメモリー）製造プロセスにおいて、歩留まり99%以上を達成するために必要なウェーハ表面の清浄度と気中AMCsの抑制濃度を表したものである。

製造プロセスのクリーン化対策は、環境の清浄度調査、各種ウェーハの表面汚染調査、クリーンルームの構成部材や半導体製造装置から発生するガス（アウトガス）測定などを組み合わせ、総合的な解析に基づいて行うことが必要になる。

## 3 クリーンルーム環境評価

クリーンルーム環境の清浄度調査は、汚染防止対策を施した各種サンプリング法と高感度定量法を組み合わせ、エア中の有機成分、金属成分、イオン成分などを測定する。

### 3.1 有機成分

気中の有機成分は、活性炭やポリマー系（TENAX）吸着剤に吸着捕集した後、目的成分を溶媒脱離や加熱脱離法で吸着剤から遊離させ、ガスクロマトグラフ-質量分析法（GC-MS：Gas Chromatography-Mass Spectrometry）で定量する。

現在、加熱脱離法で最も汎用的に使用されている吸着剤は多孔性ポリマー（TENAX）であるが、サンプリング時の環境（水分、光、オゾン）影響により吸着剤自身の分解物ピークが出現し、ウェーハの電気特性に影響を及ぼすフタル酸エステル類などの高沸点化合物を高感度に定量できないという問題があった。

そこで、我々は、グラファイトカーボン系吸着剤を使用し、比表面積の異なる2種類以上の吸着剤を組み合わせ、分解物ピークの影響を受けずにTENAXと同様な吸着特性が

表1 分子状汚染物質の要求制御レベル

	2001年	2002年	2005年	2007年
DRAM素子寸法 (nm)	130	115	80	65
Siウェーハ径 (mm)	300			
ゲート絶縁膜厚 (等価値) (nm)	5	4.5	3.3	2.7
Particle Size (nm)	65	58	40	33
Critical GOI surface metals (atoms/cm <sup>2</sup> )	5E9	5E9	5E9	5E9
Critical other surface metals (atoms/cm <sup>2</sup> )	1E10	1E10	1E10	1E10
Carbon contamination (C atoms/cm <sup>2</sup> )	2.60E+13	2.10E+13	1.30E+13	1.00E+13
AMC's				
Litho.- Bases (as amine or NH <sub>3</sub> ) (pptM)	750	750	750	< 750
Gate- Metals (as Cu, 2E-5)* (pptM)	0.2	0.2	0.1	< 0.07
Gate- Organics (mw250, 1E-3)* (pptM)	100	90	60	50
Organics (asCH <sub>4</sub> ) (pptM)	1800	1620	1100	< 900
Sali. Cont.-Acids (as Cl-, 1E-5)* (pptM)	10	10	10	< 10
Sali. Cont.-Bases (as NH <sub>3</sub> , 1E-6)* (pptM)	20	16	8	< 4
Dopants P or B (pptM)	< 10	< 10	< 10	< 10

\* 付着係数

The International Technology Roadmap for Semiconductors : 2001

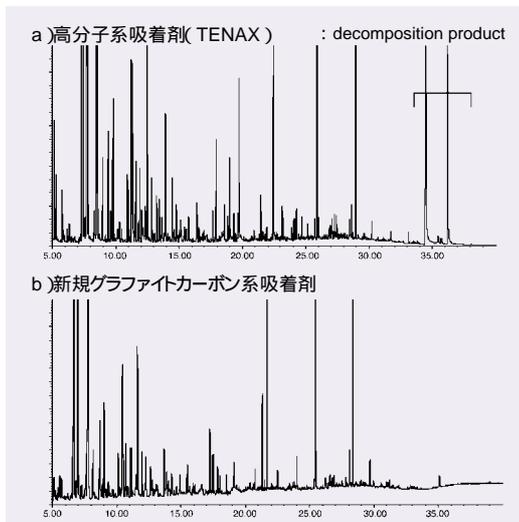


図1 新・旧吸着剤の比較  
(GC / MS トータルイオンクロマトグラム)

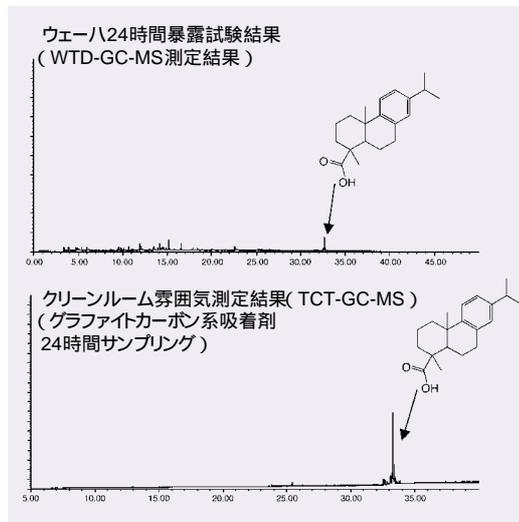


図2 環境ホルモン棟クリーンルーム雰囲気の  
トータルイオンクロマトグラム (GC / MS)

得られる測定法を開発した<sup>2)</sup>。

新・旧の吸着剤を比較したクロマトグラムを図1に示す。また、クリーン度が高い国立環境研究所の環境ホルモン棟スーパークリーンルームの気中分析に適用した結果を図2に示す。24時間採取で、ウェー八表面に付着する極微量有機化合物を気中から高感度に検出することができた。今後、益々クリーン化が進むスーパークリーンルームや局所クリーン化の環境評価に有効な方法であると考えている。

### 3.2 イオン性成分

二酸化イオウ(SO<sub>2</sub>)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、塩化水素(HCl)など水に溶解して酸性を示す酸性物質(Acids)とアンモニア(NH<sub>3</sub>)や低級アミンなどアルカリ性を示す塩基性物質(Bases)が対象となる。これらは、主としてインピンジャーによる溶液吸収法でサンプリングし、カラム濃縮などの前処理を加えた後、イオンクロマトグラフィー(IC: Ion Chromatography)で定量する。

近年、半導体回路を形成するリソグラフィ工程では、酸を触媒とする高解像度の化学修飾型レジストが

使用されるようになったことから、気中の塩基性成分、特にアミン成分が着目されている<sup>3)</sup>。しかし、有機化合物であるアミン類は、同族体が多種類存在するためIC法では十分な分離、検出ができないという問題があった。

我々は、分離能の高いキャピラリー電気泳動(CE: Capillary Electrophoresis)と検出感度が高い質量分析計(MS: Mass Spectrometer)を組み合わせたCE-MSを用い、気中アミン類の高感度一斉定量法を確立した<sup>4)</sup>。

CEに適した新規なフィルターサンプリング法を開発することにより、気中のアミン類濃度を10ng / m<sup>3</sup>まで、またCE-MSのSIM法では0.4ng / m<sup>3</sup>まで定量可能となった。CEによるアミン類30種のエレクトロフェログラムを図3に示す。

この新手法を用いて、気中の酸および塩基成分のシリコンウェー八への付着挙動を調査した結果、アルコールアミンが共存すると他種イオン性成分の付着挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった<sup>5)</sup>。

### 3.3 金属成分

ホウ素、リンなどのドーパント成分、その他金属の水素化物、ハロゲン化物などのガス状汚染物質並びに粒子状汚染物質のトータル金属成分が対象となる。これらは、主としてイオン性成分と同様にインピンジャーによる溶液吸収法でサンプリングし、濃縮、溶解などの前処理を行った後、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)で定量する。

ICP-MSは、簡易な四重極型が一般に使用されているが、昨年12月に高分解能ICP-MSを導入した。これにより、分子イオン干渉を受け易いリン(P)をはじめ、Fe, Cuなどの重金属元素を0.1~0.02ng/m<sup>3</sup>まで高感度に測定が可能となった。

ICP-MSは、簡易な四重極型が一般に使用されているが、昨年12月に高分解能ICP-MSを導入した。これにより、分子イオン干渉を受け易いリン(P)をはじめ、Fe, Cuなどの重金属元素を0.1~0.02ng/m<sup>3</sup>まで高感度に測定が可能となった。

## 4 ウェー八汚染評価

最も清浄度が必要とされているシリコンデバイス表面の極微量汚染物質は、加熱脱離(有機物)、超純水抽出(イオン成分)、酸溶解(金属)などの前処理技術を駆使して測定する。

### 4.1 有機成分

ウェー八表面に吸着した有機物は、不活性ガス気流中400℃以上で加熱

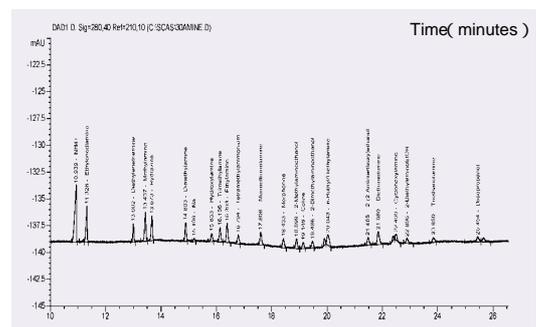


図3 アミン化合物のエレクトロフェログラム

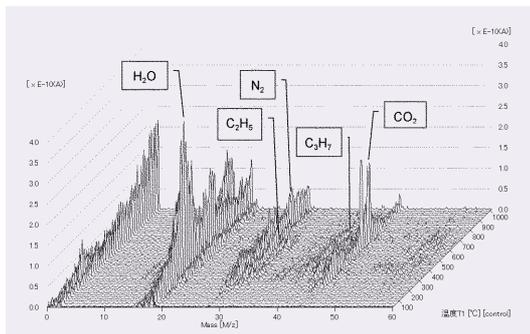


図4 大気暴露された酸化膜付きウェーハ表面の吸着分子のTDSスペクトル

脱離させ、脱離した有機物をGC-MSで定性・定量するウェーハ加熱脱離 - ガスクロマトグラフ - 質量分析法 (WTD-GC-MS法) が最も広く用いられている。ウェーハ表面の汚染評価では、測定以前の試料管理が重要であり、試料ウェーハの移送や保管中の汚染を防ぐため、我々は金属製ウェーハケースを作製し提供している<sup>6)</sup>。

最近、有機物に加え、水分がウェーハ品質に影響を及ぼすといわれている<sup>7)</sup>。吸着水分の定量や昇温条件下で連続的にウェーハ表面から脱離してくる有機成分およびガス成分の測定には、昇温脱離ガス分析法 (TDS: Thermal Desorption Spectrometry) があり、吸着分子の吸脱着挙動の解析が可能となっている。図4に大気暴露した酸化膜付きウェーハ表面の吸着分子のTDSスペクトルを示す。水分だけでなく、無機ガスや有機物が広い温度領域で脱離してくることがわかる。

#### 4.2 イオン性成分

$F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  などの陰イオンやアンモニアなどの陽イオンは、純水に抽出しIC法により定量する。一般的にはウェーハ全体を浸漬する方法が行われているため、実際にパターンを付ける鏡面側のみの汚染を知ることができない。

そこで、ウェーハ片面抽出用の特

殊な石英製器具を用いることにより、選択面のみが抽出できる新たな手法を開発した<sup>8)</sup>。この方法により、ウェーハ片面のみを純水抽出し、鏡面または裏面に付着したイオン成分を、定量下限値  $10^{11} \sim 10^{12}$  molecules/cm<sup>2</sup> で定量することが可能となった。

#### 4.3 金属成分

ウェーハ表面の金属不純物は、表面の薄膜領域をフッ酸などでエッチングし、ICP-MS法にて定量する。シリコン酸化膜、窒化膜、オキシナイトライド膜など各種膜質についての測定が可能であり、300mmウェーハの場合、Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Pt, Au, Ta, Wなどの元素を  $1E8$  atoms/cm<sup>2</sup> レベルまで定量できる。

測定部位は、ウェーハの片側全面評価にとどまらず、150~50mmの任意の局所領域や外周3~5mm部分の汚染評価および深さ方向の汚染調査が可能となっている。

また、新材料を用いた次世代半導体に対応するため、シリコン酸化膜に代わり、Ti, Ta, W, Hf, Zr, Laなどの元素で構成される各種絶縁膜のエッチング技術とその金属膜成分を分離し測定対象不純物元素を高感度に定量できる技術を開発した<sup>9)</sup>。

窒化チタン膜と酸化タンタル膜をエッチングし、陰イオン交換樹脂で

表2 窒化チタン膜および酸化タンタル膜中金属不純物定量結果 ( $\times 10^{10}$ atoms/cm<sup>2</sup>)

測定元素	定量結果		定量下限
	TiN	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Al	11	8.2	0.6
Mg	1.4	< 0.7	0.7
Cr	0.75	0.62	0.3
Fe	23	8.4	0.3
Ni	9.0	< 0.06	0.06
Cu	1.0	0.07	0.05

(300mm ウェーハ)

TiおよびTaを分離後、ICP-MS (四重極) で定量した例を表2に示す。300mmウェーハの場合、主要元素をシリコンウェーハの場合と同等の  $1E9 \sim E8$  atoms/cm<sup>2</sup> レベルま

で定量可能となった。

## 5 おわりに

清浄度評価は、クリーンなサンプリング技術、高度な分析前処理技術および高感度定量技術が一体になってはじめて可能となる。我々は、次世代プロセスの清浄度評価に応えられる技術開発を進めてきたが、最近の半導体製造技術の進歩はめざましいものがあり、さらなる進化を目指して技術改善を図り、電子産業の発展に貢献して行きたい。

#### 文献

- SEMATECH TECHNOLOGY TRANSPHER #95052812A-TR (1995).
- 中島ら：第20回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, p169 (2002).
- 服部 毅, クリーンテクノロジー 10, 1 (2000).
- 飯川ら：21th Annual Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference, p147 (2002).
- 百地ら：第20回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, p13 (2002).
- 望月ら：第17回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集, p206 (1999).
- 滝山ら, "ULSI製造における汚染の実態", リアライズ社, p.376 (1999).
- 百地ら：第61回分析化学討論会予稿集, p.60 (2000).
- 特許出願中



今井 眞  
(いまい まこと)  
千葉事業所