

ウェーハ表面の金属およびイオン性不純物の超微量定量

千葉事業所 行嶋 史郎 / 百地 加奈

はじめに

超LSIや超高密度記録媒体などの表面では、金属、イオン成分及び有機物汚染に対して厳しい清浄度が要求されている。国際半導体技術ロードマップ“ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) 2001”に示された分子状汚染物質 (Airborne Molecular Contaminants : AMC's) の要求値を表1に示す¹⁾。分析評価においては、少なくともこれら管理レベルの1桁低い濃度を精確に測定できる技術が求められる。そのため、金属成分では、 $1E8 \text{ atoms/cm}^2$ 、イオン及び有機物の場合は $1E10 \sim 1E11 \text{ molecules/cm}^2$ 以下の定量下限が要求されている。これら極微量の汚染物質は、加熱脱離 (有機物)、超純水抽出 (イオン成分)、酸溶解 (金属) などの前処理技術と高感度定量技

表2 300mmシリコンウェーハ表面の定量下限 (atoms/cm²)

| 定量下限 | 元 素 |
|---------|---|
| 1 ~ 3E8 | Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Tl, Pb, Bi, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, |
| 3 ~ 5E8 | K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ru, Au |
| 5 ~ 9E8 | Na, Mg, Al, P, As, Nb |
| 1E9 < | Li, Be, B, |

術を駆使して評価するが、今回は、金属成分およびイオン性成分について、最新の前処理法と分析事例を示す。

1 金属成分

ウェーハ表面の超微量の金属不純物は、表面の薄膜領域をふっ酸などでエッチングし、誘導結合プラズマ-質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ; ICP-MS) で定量する。表面の薄膜には様々なものがあるが、代表的なものとして、シリコン酸化膜、窒化膜、オキ

シナイトライド膜などシリコン系の各種薄膜と、近年盛んに研究開発されている金属膜や金属酸化膜などがある。これら、薄膜中の金属不純物は、300mmウェーハの場合、 $1E8 \sim 9 \text{ atoms/cm}^2$ レベルまで定量できる。300mmシリコンウェーハの定量下限を表2に示す。

1.1 前処理方法

シリコンウェーハ表面の金属汚染を定量する場合の、代表的な手順を図1に示す。まず、表面の薄膜を回収液で

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 ²) | 5E9 | 5E9 | 5E9 | 5E9 |
| Critical other surface metals (atoms/cm ²) | 1E10 | 1E10 | 1E10 | 1E10 |
| Carbon contamination (C atoms/cm ²) | 2.60E13 | 2.10E13 | 1.30E13 | 1.00E13 |
| AMC's | | | | |
| Litho.-Bases (as amine or NH ³) (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 ⁴) (pptM) | 1800 | 1620 | 1100 | < 900 |
| Sali. Cont.-Acids (as Cl-, 1E-5) (pptM) | 10 | 10 | 10 | < 10 |
| Sali. Cont.-Bases (as NH ³ , 1E-6) (pptM) | 20 | 16 | 8 | < 4 |
| Dopants P or B (pptM) | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |

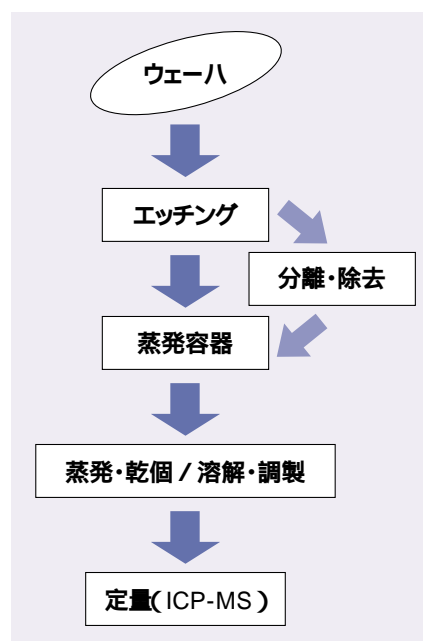


図1 分析方法

削り（エッチングする）、汚染金属を溶液中に回収する。ここで使用するエッチング溶液は、薄膜の種類により、組成、量、接液時間などが異なるため、多くの経験が必要であるが、われわれは、各薄膜ごとに最適なエッチング条件を検討し採用している。次に、エッチング操作により回収した溶液についてマトリックス元素の分離除去を行う。これは、薄膜由来の金属マトリックスなどが溶液に多量に含まれている場合、その濃度によっては、測定時の感度変化や分子イオンによる定量元素への干渉など、種々の妨害が起き、正確な測定が困難になるためである。例えば、シリコンマトリックスの除去は、ふっ酸存在下で加熱することで、シリコンをSiF₄の形で蒸発させる。また、金属薄膜由来のマトリックスについては、対象マトリックスにより様々な化学的分離手法を用いてマトリックス除去を行う。その後、濃縮操作を行い、残渣を酸溶解したものを測定供試液とする。

1.2 測定方法

前処理により、回収、マトリックス分離を行った試料は、ICP-MSにより測定し、通常、単位面積あたりの原子数atoms/cm²で表す。

1.3 最新分析事例

1.3.1 High-k材料分析

次世代半導体の新規材料として様々

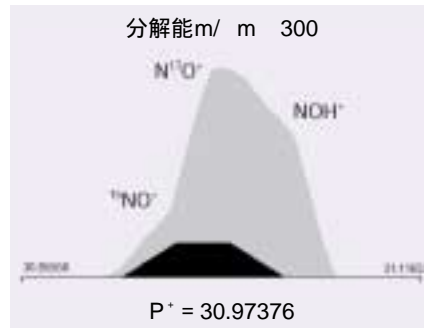


図2 低分解能時のPスペクトル

な金属材料が研究開発されているが、ここでは、High-k材料として話題にあげられているHfO₂、Al₂O₃膜の分析事例を中心に紹介する。

エッチングは、ふっ酸系の特殊溶液を用いて行い、ウェーハ表面のHfO₂または、Al₂O₃膜を溶解する。次に、溶解液の液性を適切な組成にそれぞれ調製し、イオン交換樹脂を用いてHf、Alなどの金属マトリックスと定量目的成分を分離する。その後、蒸発・乾固および溶解・調製を行い、ICP-MSで定量する。このような方法を用いることで、High-k材料の膜種についても通常のシリコンウェーハと同等の定量下限で分析が可能となる。

1.3.2 その他の金属薄膜分析

High-k材料以外にも数多くの金属薄膜が研究開発されている。ゲート電極の周辺材料では、W、Ti、Co膜などがあり、最近話題に挙げられている歪シリコン形成に有効なSiGe膜などがある。我々は、これらの膜種についても高感

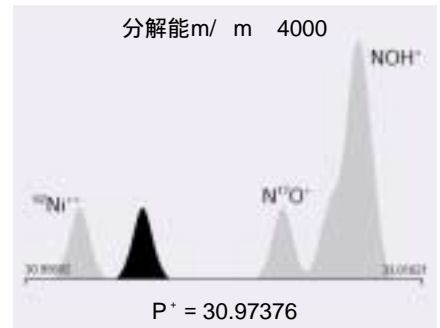


図3 高分解能時のPスペクトル

度分析法の開発を行い約13種類の非Si系薄膜の分析を可能にした。代表的な膜種の定量下限例を表3に示す。

1.3.3 部分エッチング法

シリコンウェーハ表面の汚染部位の特定には、局所分析が有効である。現在、片側の全面評価をはじめ、ウェーハ外周部（3mm、5mm）を除いた評価、外周部およびベベル部（端面）のみの評価が可能である。また、30～150mmの任意の局所領域の評価もできるようになっている。

深さ方向については、20nm～10μmの規定深さの分析が可能であり、SOIなどの多層膜についても、層ごとにエッチング溶液を変更することで各層における汚染評価が可能である。

1.3.4 高分解能ICP-MSによるP分析

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、ウェーハ表面および膜中の汚染評価対象元素になっている。しかし、一般的に、りん（P）の高感度測定は、困難とされている。これは、りんがArプラズマ中で約35%しかイオン化されない点や、測定時に四重極型ICP-MSを用いた場合、図2に示すような¹⁴N¹⁷Oや¹⁴N¹⁶O¹Hなどの分子イオン干渉が生じることによる。そのため、測定溶液を純水液性にするなどの工夫を加えても、定量下限は3E10atoms/cm²と、金属元素

表3 各種薄膜の定量下限例（300mmウェーハ）（×E10atoms/cm²）

| 元素\膜 | HfO ₂ | Al ₂ O ₃ | W | SiGe |
|------|------------------|--------------------------------|------|------|
| Na | 0.08 | 0.2 | 0.4 | 0.4 |
| Al | 0.2 | | 0.4 | 0.4 |
| K | 0.05 | 0.09 | 0.3 | 0.3 |
| Cr | 0.04 | 0.09 | 0.04 | 0.2 |
| Fe | 0.04 | 0.07 | 0.2 | 0.4 |
| Ni | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.07 |
| Cu | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.2 |
| Zn | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.2 |

この他にも、Mg、Mn、Ti、Coなど様々な元素の定量が可能

に較べ約2桁劣ることとなる。

一方、二重収束型の高分解能ICP-MSは、分解能を4000程度に上げて測定することで、図3に示すように、分子イオンと、りんのスペクトルを完全に分離でき、干渉イオンの影響を受けずに測定することができる。そこで我々は、この二重収束型の高分解能ICP-MSを用いて、りんの高感度分析法を検討した。その結果、従来のふっ酸によるエッチング後に、当社が開発した特殊薬液の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、300mmウェーハの場合、E8～E9atoms/cm²レベルの定量下限で、精度よく定量できるようになった²⁾。

2 イオン性(酸・塩基)成分

ウェーハ表面の酸性および塩基性物質は、配線腐食や異物発生を引き起こす原因として知られており、ウェーハ表面に付着したそれらの物質は、一般的には純水抽出により陰イオン類(F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, etc.)および陽イオン類(NH₄⁺, アミン, etc.)として評価される。これらの成分の抽出方法は、測定環境からの汚染を防ぐことが難しいため、ウェーハ全体を純水に浸漬する方法が一般的であるが、今回は、実際にパターンを付ける鏡面(片面)側のみの評価法を中心に紹介する。

ウェーハ表面から抽出された酸・塩基性物質は、イオンクロマトグラフ法(Ion Chromatography; IC)によりイオン成分として定性・定量する方法が一般的である。しかし、化学修飾型レジストで問題視される塩基性成分、特にアミン成分は、同族体が多量存在するためイオンクロマトグラフ法では十分な分離、検出ができないという問題があった。広範囲なアミン成分を分析する手法としては、分離能の高い

キャピラリー電気泳動(Capillary Electrophoresis; CE)と検出感度が高い質量分析計(Mass Spectrometer; MS)を組み合わせたCE-MSによる高感度一斉定量法が有効である。

また、ギ酸、酢酸といった低分子の有機酸は、酸性物質としての評価だけではなく、多くの有機化合物の分解過程における最終酸化形態であることから有機汚染を考察する上でも重要である。これらについてはIC-MSを用いた評価法を紹介する。

2.1 前処理方法

ウェーハ表面の酸・塩基成分は、純水で抽出する。E10molecules/cm²レベルの付着量を評価する場合、環境からの汚染を最小限に留めるため、ケミカルフィルターを備えたFFU(フィルターファンユニット)を用いるなどの環境制御が必須である。そのような環境の中で、さらにウェーハ片面抽出の特殊な石英製器具を用いることにより、裏面およびエッジを除いた鏡面(選択面)のみの評価が可能となる³⁾⁴⁾。ウェーハ表面の状態や付着形態により、加温抽出や超音波抽出を行う場合もある。

2.2 測定方法

ウェーハ表面の酸・塩基成分は、抽出液中でイオンとして存在しているため、それらイオン成分を定性・定量し、抽出液中のイオン濃度からウェーハ付着量を換算する。

2.2.1 イオンクロマトグラフ(IC)法およびイオンクロマトグラフ-質量分析(IC-MS)法

液体クロマトグラフ法の一種であるIC法は、ウェーハ抽出液中の陰イオン・陽イオンを高感度に効率良く検出

できる手法として従来から幅広く用いられて来た。しかし、一般的に検出器に選択性がなく成分同定が困難であったが、IC-MS法を用いることにより、選択的な検出が可能だけでなく、従来の手法では困難であった不明成分の解析が可能となった⁵⁾。10種の陰イオン成分をIC-MSで測定したクロマトグラム(電気伝導度検出およびMS〔SIM〕)を図4に示す。

2.2.2 キャピラリー電気泳動(CE)法およびキャピラリー電気泳動-質量分析(CE-MS)法

電気泳動は、電場内で溶質が移動する現象である。CE法は酸や塩基の性質を利用して分離を行うため、成分の指定無しに、酸や塩基といった分類で存在量を評価しようとした場合、非常に好都合であり、網羅的評価法として利用できる。さらに、CE-MS法は、従来では困難であった一斉分離・高感度定量を可能にした。特に、多種多様なアミン類において、IC法よりも広範囲な成分の検出が可能で、かつ、今まで未知であった成分についてもMSによる質量電荷比(m/z)から分子量情報を得ることができ、定性能力の向上に役立っている⁶⁾⁷⁾。

5種類のアミン成分をCE-MS法により測定したエレクトロフェログラムを図5に示す。

2.3 最新分析事例

2.3.1 鏡面と裏面の付着量の比較

あるクリーンルーム環境に暴露したウェーハの鏡面と裏面の酸・塩基成分の付着量を片面抽出法により個別に評価した例を表4に示す。参考として、従来のウェーハ全体を抽出する方法で両面を評価した値を併記した。この試験では、いずれの成分も鏡面側に比べ裏面に多く付着していることが分か

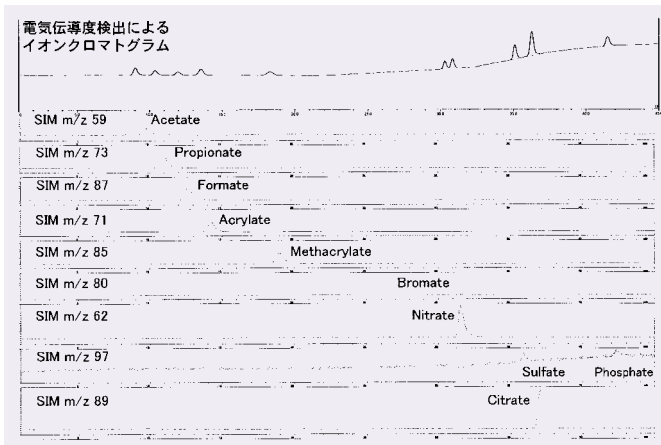


図4 IC - MSによるイオン生成の測定例

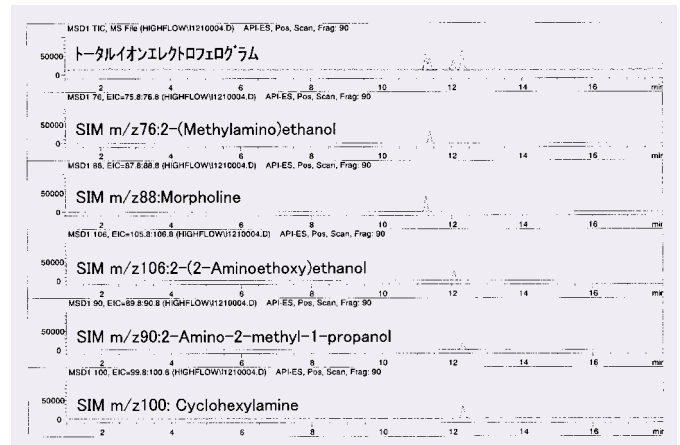


図5 IC - MSによるアミン成分の測定例

る。また、各成分において、ほぼ（両面抽出法による付着量）=（鏡面付着量）+（裏面付着量）の関係が成立し、従来の両面抽出法と片面抽出法の相関が確認できた。

2.3.2 酸・塩基成分の付着挙動

環境に暴露したウェーハ表面の付着量と、空气中に存在する酸・塩基成分の濃度を調べることにより、ウェーハ表面に付着し易い成分と付着し難い成分を明らかにして付着挙動を解析することが可能である。それぞれのシリコンウェーハへの付着のし易さは、付着量と気中濃度から算出された付着確率という数値で比較が可能であり、この値が大きいほど付着し易い成分、小さいほど付着し難い成分と言える。表5に、ある2種類の環境における酸・塩基成

分の付着確率を示した。この2種の環境の違いは、アミン成分を有するか否かであり、アミン成分が無い場合は、各成分の付着確率はほぼ等しく、一方アミン成分が有る場合には、各成分の付着確率は異なった値を示すことが分かる⁸⁾。

この結果から、アミン成分が特異的に高い付着確率を示すだけでなく、他の酸・塩基成分の付着確率にも影響を与えることが分かる。この機構については様々な仮説が考えられるが、酸・塩基の相互反応が関係している可能性が高く、これらの検証には可能な限り広範囲で、かつ、高感度な酸・塩基成分の検出が必要であると思われる。

おわりに

微細化、高集積化の進展がめざましい半導体産業において、要求される分析技術は、ウェーハ金属膜中の微量金属成分、特定部位の評価、広範囲な酸・塩基成分の評価など高度なものへ移り変わりつつある。これからも、次世代プロセスの清浄度評価に応えられるよう、さらなる進化を目指して評価技術の改善を図り、電子産業の発展に貢献して行きたい。

文 献

- 1) SEMIジャパン, "Production Cost Saving(PCS)-FPD Phase, Roadmap報告書"(2002)
- 2) 今井, 高野, 藍原, 行嶋, 竹田, 藤本: 第21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, p6 (2003)
- 3) 百地, 飯川, 小野, 今井, 竹田: 第61回分析化学討論会予稿集, p.60 (2000)
- 4) Momoji, Takeda, Iikawa, Ohkawa, Imai, Fujimoto, Nakahara: 20th Annual Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference, p311 (2001)
- 5) 平, 飯川, 今井: クリーンテクノロジー, p6, 8, 13 (2003)
- 6) 関水, 百地, 飯川, 今井, 竹田, 藤本: 第21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, p43 (2003)
- 7) 飯川, 百地: クリーンテクノロジー, 1, 14 (2004)
- 8) 百地, 飯川, 関水, 今井, 竹田, 藤本: 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)

表4 各評価法による付着量 単位: ng/wafer

| 評価面 | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NH ₄ ⁺ |
|-----|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 鏡面 | 120 | 420 | 42 | 240 |
| 裏面 | 200 | 540 | 90 | 370 |
| 両面 | 330 | 1200 | 130 | 530 |

表5 各成分の付着確率

| 成分 | 付着確率/アミン無 | 付着確率/アミン有 |
|-------------------------------|-------------------------|-----------------|
| Cl ⁻ | 6E - 5 | 3E - 3 |
| NO ₃ ⁻ | 6E - 5 | 4E - 4 |
| SO ₄ ²⁻ | 3E - 5 | < 1E - 7 |
| NH ₄ ⁺ | 3E - 5 | - (no adhering) |
| Alkanol amine | x (no existence in air) | 5E - 3 |



行嶋 史郎
(ゆくしま しろう)
千葉事業所



百地 加奈
(ももじ かな)
千葉事業所