

シリコンウェーハの分析技術

Analysis Technology of Silicon Wafers

薦 田 光 徳^{*(1)}
Mitsunori KOMODA森 良 弘^{*(2)}
Yoshihiro MORI森 本 敏 弘^{*(1)}
Toshihiro MORIMOTO

抄 録

シリコンウェーハへの品質要求レベルの高まりに伴い、分析技術の重要性は著しく増している。我々が研究開発した分析技術について、対象物を金属、有機物、およびパーティクルにわけて論じた。金属については、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ質量分析法、および全反射蛍光X線分析法を使用し、ウェーハ前処理法の開発から、標準試料作成法までをまとめた。有機物については、大気圧イオン化質量分析-昇温脱離法を使用して付着挙動を調査した結果をまとめた。パーティクルについては、表面異物計と走査電子顕微鏡による解析例をまとめた。

Abstract

The role of analysis technologies for silicon wafers has become increasingly important with the rise of required quality level. This paper describes the analysis technologies for metallic, organic and particulate contaminations on silicon wafers. Regarding the metallic impurities, newly developed wafer pretreatment methods as well as a standard specimen preparation method are described, which are employed with atomic absorption spectrophotometry, inductively coupled plasma - mass spectrometry, and total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Adsorption behavior of the organic materials is studied by using the atmospheric pressure ionization mass spectrometry - thermal desorption spectroscopy. Some examples of particle analysis by scanning electron microscope in combination with automatic surface particle mapper are also shown.

1. 緒 言

デザインルールの微細化は基板となるシリコンウェーハへの品質要求レベルを高め、表面の清浄度に関しても高度化が強く求められている。ウェーハの清浄度は、これを正確に評価する技術ができて初めて確認することが可能となることから、清浄化技術の高度化には分析技術の高度化が不可欠であるといえる。最近ではウェーハの大口径化のみならず分析対象物も多様化する傾向があり、シリコンウェーハ表面の清浄化技術だけではなく、その分析技術の難易度は著しく増している。

本論文では、我々が研究開発した最新のウェーハ分析技術について、金属、有機物、パーティクルの3項目に分けて論ずる。

2. 金属の分析

2.1 原子吸光分析 (Atomic Absorption Spectrophotometry: AAS)

2.1.1 概要

AAS法はシリコンウェーハ表面汚染金属の定量分析法の中では最も歴史が古い手法である。AAS法は溶液分析法なので、表面汚染金属を酸に溶解するための前処理が必要である。前処理法としては通常、気相分解 (VPD: Vapor Phase Decomposition) 法が用い

られる¹⁾。典型的なVPD法では、ウェーハ表面の酸化膜を室温のHFガスにより分解して表面を疎水性にした後に、1 mL以下の超純水または希HFの液滴で表面をなぞることにより液滴中に汚染金属を濃縮溶解させる。しかしVPD法ではCuの回収率が悪いという欠点があった²⁾。これはCuのイオン化傾向がSiよりも小さいため、回収液中に一旦溶解したCuイオンがSi表面に再析出するからである。半導体製造プロセスにおいてCuは最も問題視される汚染金属の一つであり、Cuの回収率が低いことは大きな問題であった。

そこで我々は、Cu回収率の高い新しい表面汚染回収法として硝酸蒸気エッチング法を開発した³⁾。

2.1.2 実験

硝酸蒸気エッチング法の概要を図1に模式的に示す。38% HFと68% HNO₃の3:97の混合液をPTFE容器に入れて加熱し、混酸の蒸気を発生させた。これに分析対象シリコンウェーハを暴露させることにより、混酸蒸気を分析対象面に均一に結露させた。その後エアージェンを用いて表面に高純度窒素を吹き付けて結露液を回収した。この回収液をそのままフレームレス原子吸光分析装置Z5100 PC (Perkin-Elmer製) に注入して分析した。昇温パターンはメーカーの推奨条件に準じた。標準試料にはマトリックスを一致させた化学分析用金属標準液の希釈液を用いた。

^{*(1)} 先端技術研究所 半導体材料研究部 主任研究員
山口県光市島田3434 ☎743-0063 ☎0833(72)5855

^{*(2)} 先端技術研究所 半導体材料研究部 主任研究員 工博

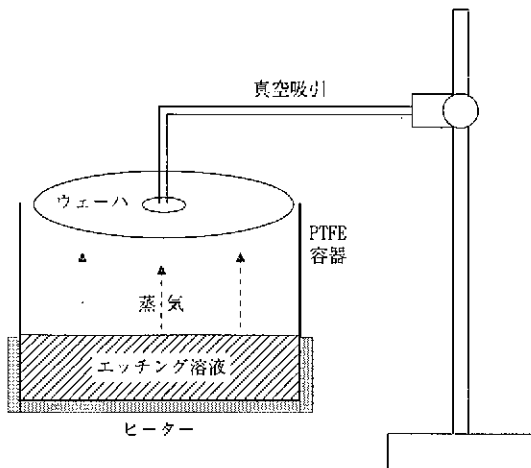


図1 硝酸蒸気エッチング法の模式図

本法は酸化力の強い硝酸を含有した液に汚染を溶解させることから、高いCu回収率を有すると予想される。また結露液を使用することは薬品をin-situで蒸留していることに他ならず、従って薬品中の不純物起因のバックグラウンド増大を抑えられると考えられる。

2.1.3 結果と考察

本法ではSiに対してエッチング力を有する硝酸を使用しているため、表面のSiがある程度エッチングされていると考えられる。そこで処理前後でのウェーハ重量変化からエッチング量を調べたところ、表面から0.4 μm 前後がエッチングされていることがわかった。従来のVPD法で分解できるのは表面の酸化膜までであり、実際にデバイスが形成される表面Si層の汚染を回収できなかったが、本法ではデバイス形成層の深さまで分解できるので、シリコンウェーハの品質管理・保証手法としてVPD法よりも適していると言える。

次にCuの回収状況について調べるため、各種濃度のCuが付着したシリコンウェーハを本法および従来のVPD法により分析して各々の定量値を比較した。結果を図2に示す。予想通り従来のVPD法よりも高い分析値が得られ、高い回収率が伺われた。そこで回収率を調べるため、 10^{12}atoms/cm^2 レベルのCu吸着試料を本法で繰り返し処理して分析した。その結果、1回目の硝酸蒸気エッチングで90%以上のCuが回収できていることが確認された。

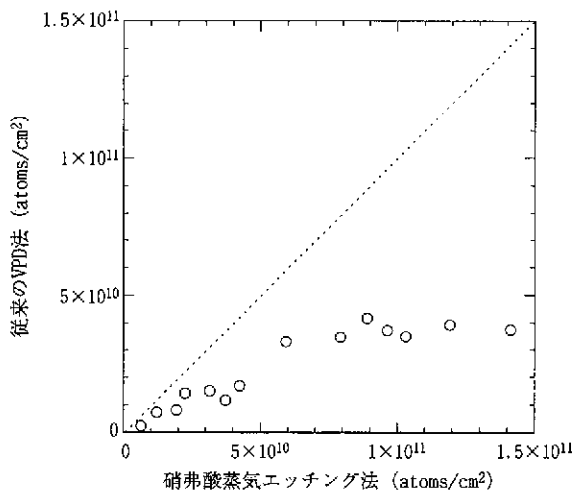


図2 硝酸蒸気エッチング法と従来のVPD法とのCu分析値の比較

表1 硝酸蒸気エッチング-AAS法の検出下限

元素	Fe	Ni	Cu	Zn
検出下限(atoms/cm ²)	2×10^9	3×10^9	2×10^9	1×10^9

本法による主要金属の検出下限を、ブランク試料繰り返し測定標準偏差の3倍として求めた結果を表1に示す。 10^9atoms/cm^2 レベルの高感度分析が可能である。

このように硝酸蒸気エッチング法は、従来のVPD法の長所を維持したままで欠点(Cu回収率および分析深さ)を解決できる有用な手法である。本法は実際にニッテツ電子㈱に技術移管され、品質管理等の分野で活用されている。

2.2 誘導結合プラズマ質量分析 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : ICP-MS)

2.2.1 概要

ICP-MS法は多元素同時分析が可能な高感度分析法である。溶液試料を直接分析することが可能であり、半導体分野では、純水、薬液などの評価に広く使用されている⁴⁾。また、シリコンウェーハ表面や、シリコンウェーハの原料のポリシリコンなどについても分解、溶体化方法が各種開発され、極微量の不純物評価に活用されている^{5,6)}。

溶液試料の導入には、通常、同軸型ネブライザー、またはバービントン型ネブライザーを使用する。これらのネブライザーは、試料吸い上げ量が2 mL/min~0.5 mL/minであり、一回の測定に5 mL~1 mL必要であった。そのため、数十 μL レベルの微量の試料への適応は困難であり、今まで、ETV(Electrothermal Vaporization)^{7,8)}、MCN(Microconcentric Nebuliser)⁹⁾、DIN(Direct Injection Nebuliser)^{10,11)}など試料導入法の開発が行われてきた。その結果、数十 μL の試料の測定が可能となり、特に微量試料の分析に使用されている。

本報では、試料導入時間を制御することにより導入する試料量を少量化するマイクロサクション法に、微量試料ネブライザーを組み合わせた極微量試料の分析法について報告する。

2.2.2 実験

硝酸は多摩化学工業製高純度硝酸AA-10を用いた。純水はニッテツ電子㈱生産用純水を、ミリポア製純水製造装置MiliQにて精製した。検討に用いた標準溶液は、関東化学製原子吸光用標準溶液(1000mg/L)を0.1%硝酸により適宜希釈して用いた。試料の調製はすべてPFA製器具を用い、クラス1000のクリーンルーム内に設置されたクラス100のクリーンブース内で行った。セイコー電子工業製ICPMS(SPG8000A1)、および同社マイクロサクションシステム(AT-600)を使用し、試料導入はCetac社製微量試料導入ネブライザー(MCN-100M2)を用い、試料導入量はペリスタリックポンプで、0.05 mL/minに調整した。装置および操作条件は表2にまとめた。

本法の基本的な検討にはFeを用いた。Feはシリコンウェーハ表面の自然酸化膜に取り込まれやすい。また、LSI製造プロセスの熱プロセスにより内部へ拡散し、析出物やOSF(Oxidation Induced Stacking Fault)などを形成し、デバイス不良の主原因になることから、ウェーハの清浄度を評価する時に重要な元素である。

マイクロサクション法は試料吸入時間をコントロールすることにより、装置への試料導入量の制御を可能にする。試料吸入時間を6秒、12秒、および24秒に設定し、試料導入量を5 μL 、10 μL 、お

よび20 μL とした。各試料導入量時のマイクロサクション法で得られた100pg/mL Feのシグナルプロファイルを図3に示す。試料導入量が多くなるとともに、イオン信号を得る範囲が長くなる。各試料導入量時の測定条件、および信号積算時間を表3にまとめた。

2.2.3 結果と考察

試料導入量5 μL 、10 μL 、および20 μL に設定し、得られたFe検量線を図4に示す。各導入量で良好な直線が得られた。

表2 装置および操作条件

ICP-MS装置	SEIKO SPQ8000A1
マイクロサクション装置	SEIKO AT600
ネブライザー	CETAC MCN-100M2
サンプリングデプス	8 mm
RFパワー	1.0 kW
プラズマガス流量	15.5 L/min
補助ガス流量	0.8 L/min
ネブライザーガス流量	1.1 L/min
チャンバーガス流量	0.35 L/min
試料溶液流量	0.05 mL/min
試料溶液組成	0.1 wt% HNO_3

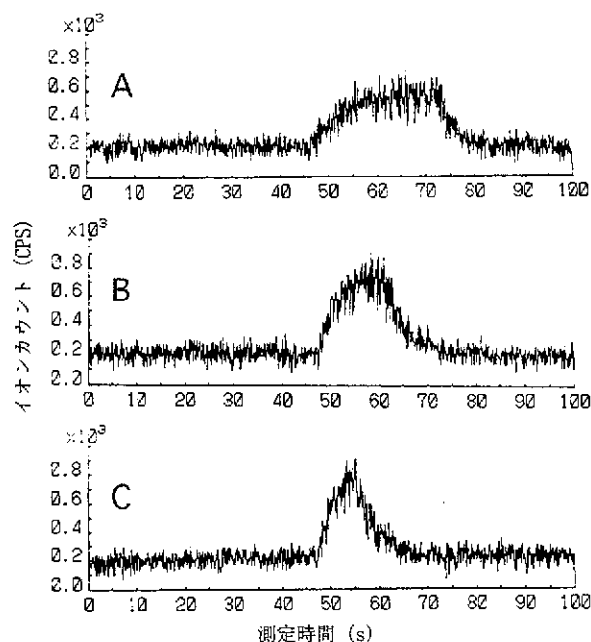


図3 100pg/mL Feのシグナルプロファイル
(A: 20 μL , B: 10 μL , C: 5 μL)

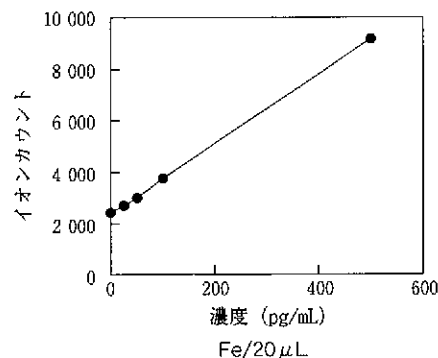
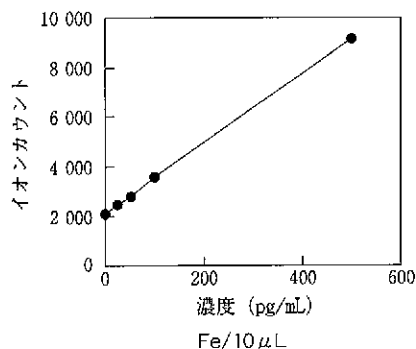
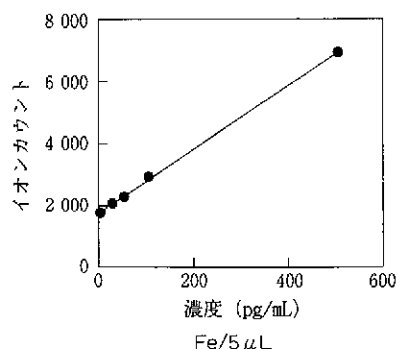


図4 検量線(単元素)

表3 測定条件(単元素)

元素	Fe		
測定同位体	56 amu		
信号取込時間	50 ms		
チャンネル幅	3 チャンネル		
測定時間	90 s		
測定待機時間	5 s		
試料導入量	5 μL	10 μL	20 μL
積算開始時間	45 s		
範囲	25 s	30 s	40 s
サンプリング時間	6 s	12 s	24 s

ブランク溶液を10回測定した時に、得られた信号強度の相対標準偏差(%)を図5に示す。導入量増加に伴い精度が向上する。

ブランクの標準偏差の3倍を検出下限とした場合の検出下限を表4に示す。Fe単元素定量では、5~20 μL の試料から数pg/mLレベルの測定が可能である。試料溶液に含まれるFeの絶対量に換算すると試料導入量が5 μL 時の検出下限は50fg以下となる。

次に、多元素同時定量が可能であるICP-MSの特徴を活かし、微量試料の多元素同時定量を試みた。LSI製造時にプロセスからの混入のおそれが高く、LSIへおよび影響の大きい元素の中から、アルカリ金属よりNa、両性金属よりAl、遷移金属よりFe、Ni、およびCuを選定し、検討に用いた。

試料導入量5 μL 、10 μL 、および20 μL に設定し、多元素同時定量を試みた。測定条件、および信号積算時間を表5にまとめた。

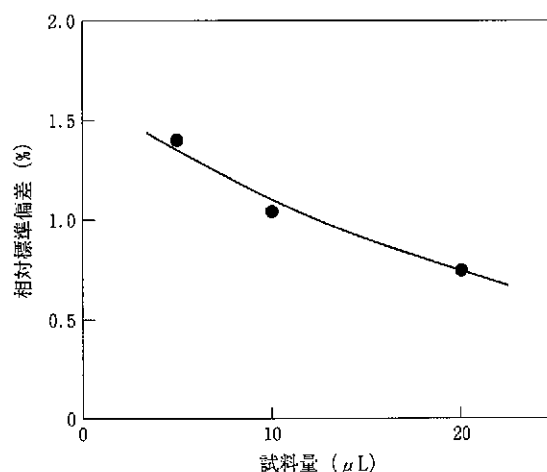


図5 ブランク測定信号強度の相対標準偏差

表4 検出下限(単元素)

試料導入手量	Fe
20 μ L	3.9 pg/mL 78 fg*
10 μ L	4.4 pg/mL 44 fg*
5 μ L	6.7 pg/mL 34 fg*

*絶対量

表5 測定条件(5元素同時定量)

元素	Na	Al	Fe	Ni	Cu
測定同位体(amu)	23	27	56	58	63
信号取込時間	50 ms				
チャンネル幅	3チャンネル				
測定時間	90 s				
測定待機時間	5 s				
試料導入手量	5 μ L	10 μ L	20 μ L		
積算開始時間	45 s				
範囲	25 s	30 s	40 s		
サンプリング時間	6 s	12 s	24 s		

試料導入手量5 μ L時に得られた検量線を図6に示す。各元素共に良好な直線が得られた。

ブランクの標準偏差の3倍を検出下限とした場合の本法の検出下限を表6に示す。溶液濃度で各元素20pg/mL以下、絶対量に換算すると、試料導入手量が5 μ L時の検出下限は100fg以下となる。

さらに、本法をシリコンウェーハ分析に適用した。サンプルはスピコート法にて故意汚染した8インチシリコンウェーハを用いた。シリコンウェーハに0.1wt%硝酸溶液を100 μ L滴下し、マイ

表6 検出下限(5元素同時定量)

pg/mL

元素					
試料導入手量	Na	Al	Fe	Ni	Cu
20 μ L	10.1 202 fg*	3.8 77 fg*	9.4 189 fg*	2.5 49 fg*	5.4 107 fg*
10 μ L	14.1 141 fg*	10.6 107 fg*	10.8 108 fg*	8.9 89 fg*	6.0 60 fg*
5 μ L	15.8 79 fg*	15.1 75 fg*	12.5 63 fg*	11.1 55 fg*	10.8 54 fg*

*絶対量

表7 ウェーハ分析結果 $\times 10^{10}$ atoms/cm²

	Na	Al	Fe	Ni	Cu
AAS*	4.4	3.6	3.9	3.7	0.5
ICP-MS**	4.4	3.7	4.1	3.2	0.5

*弗硝酸蒸気エッチング-AAS法

**回収面積3 cm²マイクロサクションICP-MS法

クロピペットで回収した液をマイクロサクションICP-MS法で分析した。この場合の回収面積は3 cm²であった。ウェーハ全面を弗硝酸蒸気エッチング-AAS法にて分析した結果と合わせて表7に示す。双方の結果は非常に良い一致を示した。本法は回収液が100 μ Lで済み、回収面積3 cm²の情報を得ることができることからシリコンウェーハ表面の局所分析に有効である。また、回収液の組成を変えることにより、ウェーハ最表面だけでなく、より内部の分析も可能になる。

このように、微量試料ネブライザーを使用したマイクロサクションICP-MS法により、5~20 μ L試料の分析が可能になった。本法は多元素同時定量も可能であり、シリコンウェーハ表面汚染金属回収液などの微量試料の分析に有効である。弗硝酸蒸気エッチング-AAS法と比較しても、本法がより有用な分析法であることが

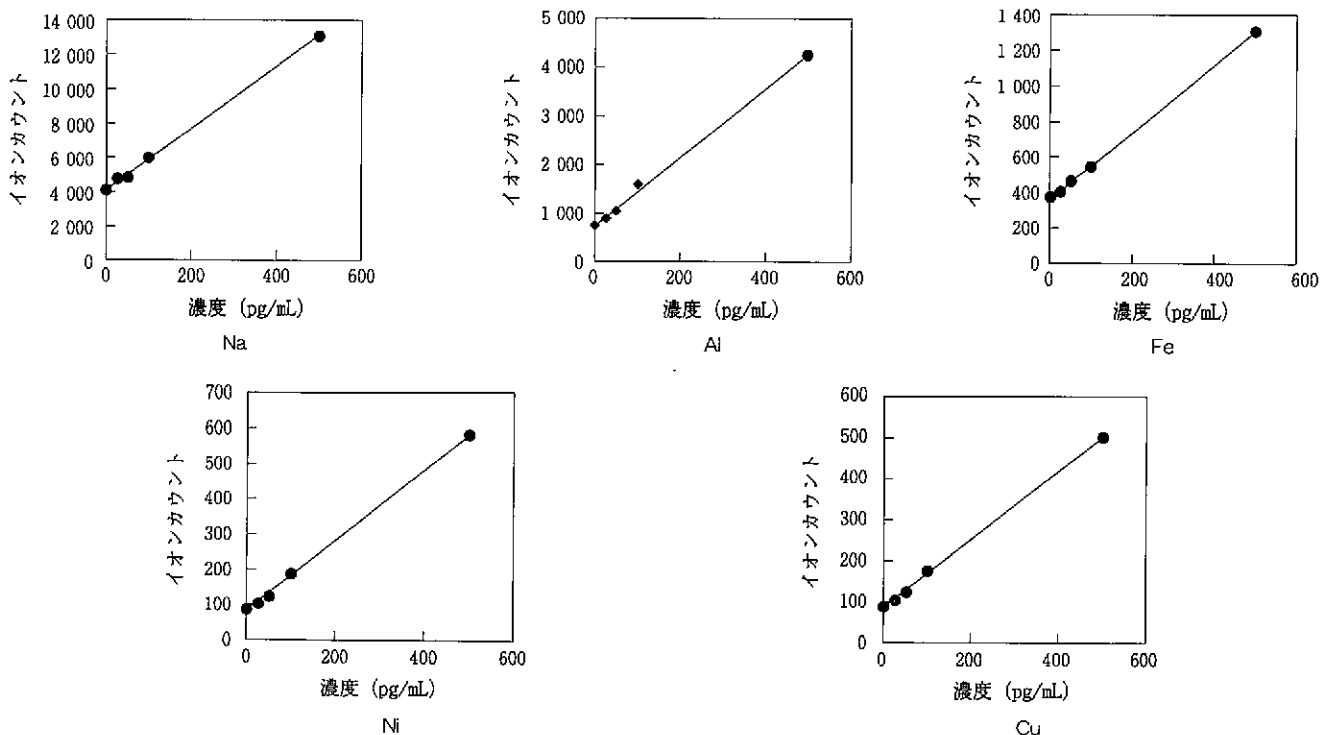


図6 検量線(5元素同時定量)

確認された。

2.3 全反射蛍光X線分析 (Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry : TXRF)

2.3.1 概要

TXRF法は蛍光X線分析法の一種であり、先に述べたAAS法やICP-MS法とは異なり非破壊分析法である。本法の原理図を図7に示す。鏡面研磨された試料にX線を低角度(0.10deg.程度)で入射させると大部分は全反射するが、ごく一部は試料表面数nmまで侵入してその範囲内にある物質を励起し、蛍光X線を発生させる。これを垂直方向に配置した検出器により検出する。本法は、前処理不要、非破壊、迅速(約10分/点)、マッピングが可能といった特徴を有する。

このようにTXRF法は多くの長所を有するが、その一方で原理上避けられない定量上の問題がいくつかある。その中でも最も問題となるのは対象元素の深さ方向分布である。TXRF法には、分析対象元素の総量が同一であっても深さ方向分布が異なると蛍光X線強度が変化するという特性がある。すなわち、元素量と測定条件が全く同一量であっても、分析対象物質が励起X線強度の強い表面の浅い位置に存在する場合は蛍光X線強度が強くなり、深い位置に存在する場合は弱くなる。この現象はアングルスキャン(蛍光X線強度の入射角依存性)のプロファイルに明確に現れる。

図8は、同一量の汚染物質に対していくつかの深さ方向分布を仮定してアングルスキャンのプロファイルを理論計算したものであるが、ほんの数nmの深さの差が蛍光X線強度に大きく影響することがわかる。TXRF法はこのような特性を有するため、定量分析においては標準試料と未知試料との深さ方向分布の一致が極めて重要である¹²⁾。

しかしTXRF法開発当初に用いられていた標準試料はこの問題が考慮されておらず、試料毎に深さ方向分布が異なっていた。このためTXRF法と他の分析手法(AAS等)とで定量値が数倍異なる例も見られ、しばしば混乱を招いていた。そこで我々は、深さ方向分布を容易に一致させることができる標準試料作製法としてアルカリ性過酸化水素水浸漬(IAP: Immersion in Alkaline Hydrogen Peroxide)法を開発した^{13,14)}。

2.3.2 実験

IAP法は、故意に一定量の金属イオンを添加したアンモニア-過酸化水素水混合液(SC-1: Standard Cleaning Solution-1)にウェーハを浸漬し、表面に金属を吸着させる方法である。金属イオンは表面に生成する厚さ約1nmのSiO₂膜中のみ取り込まれるので¹⁵⁾、

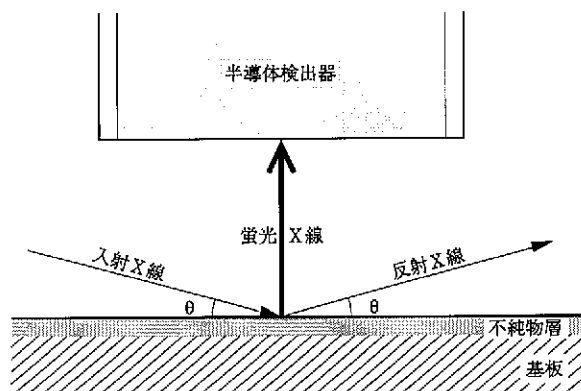


図7 TXRF法の原理図

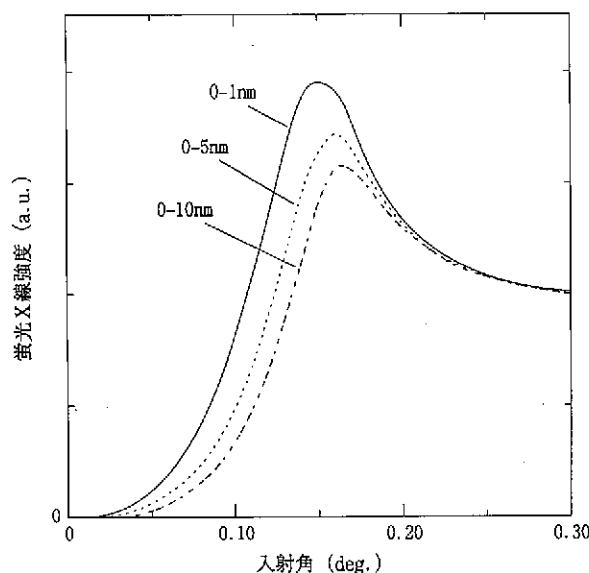


図8 各種深さ方向分布に対するアングルスキャンの計算結果(元素の総量一定)

金属種や付着量が変わっても存在深さは自律的に一定となる。

この方法で作製したウェーハの汚染形態および均一性をTXRF法により評価した。また、IAP法により作製した標準試料と、従来用いられてきたスピコート法およびマイクロドロップ法で作製した標準試料を準備して、それぞれの標準試料を基準とした場合のTXRF法による定量値を比較した。対象ウェーハとしては実ラインからの抜き取りウェーハを使用した。使用したTXRF装置は理学電機工業製SYSTEM3726で、励起X線はW-Lβ(9.67keV)、X線印加電圧・電流はそれぞれ30kV、400mAとした。

2.3.3 結果と考察

7種類の金属についてIAP法で作製した試料表面における元素の深さ方向分布を、TXRFのアングルスキャン測定により評価した。結果を図9に示す。プロファイルはよく一致しており、元素種が異なっても深さ方向分布が一定であることを確認できた。

次にIAP法で作製したFe、Ni、Zn故意汚染ウェーハの面内濃度ばらつきについて、TXRFを用いて検討した結果を表8に示す。

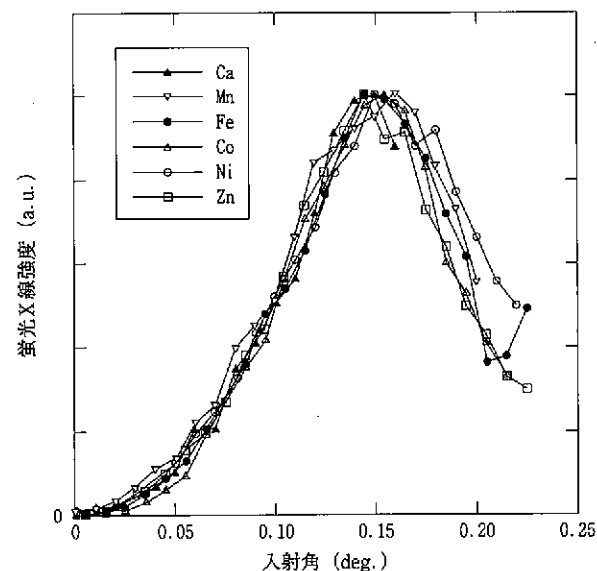


図9 IAP法で各種金属を吸着させた試料のアングルスキャン

表 8 IAP法で作製したウェーハ表面における金属吸着量の均一性

元素	吸着量(atoms/cm ²)	相対標準偏差(%)
Fe	9.0×10^{11}	7.7
	4.5×10^{12}	3.5
	1.7×10^{13}	4.0
Ni	3.5×10^{11}	12.3
	3.3×10^{12}	19.6
	1.0×10^{13}	4.3
Zn	7.3×10^{11}	9.3
	3.0×10^{12}	3.4
	6.0×10^{12}	4.8

表 9 各種標準試料を基準とした未知試料定量値の比較

手法	AAS	TXRF		
		IAP	スピノコート	マイクロドロップ
標準試料				
試料A(Fe)	16	20	6	3
試料B(Fe)	8	6	3	2
試料A(Zn)	24	25	16	9
試料B(Zn)	3	4	2	1

単位: $\times 10^{10}$ atoms/cm²

面内均一性は良好であり、均一な付着であることがわかった。

更に、標準試料別の比較実験の結果を表9に示す。スピノコート法及びマイクロドロップ法で作製した標準試料を基準とした場合、AASによる定量値との乖離が大きい。一方IAP法で作製した標準試料を用いると、定量値はAASとよく一致した。これは、前者では標準試料の深さ方向分布を制御できないため深さ方向分布が未知試料と一致していないのに対し、後者では標準試料と未知試料とで元素の深さ方向分布が一致しているため検量線の信頼性が高いからである。このように、IAP法で作製した標準試料を用いることで、TXRFにより精度の高い表面汚染分析が可能であることを実証できた。

3. 有機物分析

3.1 概要

3.1.1 背景

デバイスに影響を及ぼすシリコンウェーハ表面汚染として、金属汚染、パーティクル汚染が従来から知られている。近年になり、化学汚染が注目されている。化学汚染とは分子状の形態にて気中に存在している物質がシリコンウェーハ表面へ付着し汚染するものである。化学汚染物質として、有機物、イオン(酸、アルカリ)、ドーパント(りん、ボロン)、水分が知られており、近年、特に有機物汚染に関する研究が進められ、付着有機物によってゲート酸化膜の膜質劣化が発生し、デバイス特性の不良を引き起こすことが報告されている¹⁶⁻²⁰⁾。

有機物分析に有効な分析手法であるAPIMS-TDS(大気圧イオン化質量分析-昇温脱離法)について説明するとともに、分析検討した結果について述べる。

3.1.2 大気圧イオン化質量分析-昇温脱離法(Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer - Thermal Desorption Spectroscopy: APIMS-TDS)

APIMS-TDSは、APIMS部とTDS部とから構成されている。

APIMS部は大気圧状態のガスを直接導入し、ガス中不純物をpptレベルで測定することが可能であり、半導体ガス中の不純物検出に多く用いられている。APIMS-TDSはAPIMS部に大気圧状態にてシリコンウェーハを加熱し、ウェーハ表面に付着している有機物及び水分をガス状として脱離させるTDS部を組み合わせることにより、ウェーハ付着の有機物及び水分不純物の同時測定が可能な装置である。有機物検出下限については 10^{12} molecules/cm²レベルである。また、APIMS部のイオン検出器に正イオン対応型を用いることにより、有機物、水分の検出、負イオン対応型を用いることにより塩素イオン、硫酸イオン等の検出も可能である。

3.2 実験

APIMS-TDSの装置概略図を図10に示す。APIMS-TDSの測定条件は、キャリアガスに高純度アルゴンガスを用い、昇温温度範囲は室温から800℃まで、昇温速度は20℃/分に設定した。本実験に使用したAPIMS-TDSは日立東京エレクトロニクス社製、UG-400(APIMS部)、UG-21(TDS部)である。本TDSは8インチまでのウェーハを割ることなく、直接セットし、昇温することが可能であり、また、ウェーハの表面側及び裏面側を別々に測定することが出来る。なお、石英チャンパーや配管に付着する有機物、および水分はあらかじめ加熱、除去した上で、測定を行っている。

3.3 結果と考察

3.3.1 プラスチックケース起因によるシリコンウェーハ表面の有機物付着挙動

プラスチックケースからの脱ガス挙動を調べるために、故意にプラスチック添加剤を添加したポリプロピレンケースを作成し、その中にシリコンウェーハを所定時間保管した後、ウェーハ表面に付着した有機物について調査した。添加したプラスチックケースの酸化剤としては、ポリプロピレンに使われている酸化防止剤であるn-octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate(OBHP)を用いた。まず、この添加剤の脱離挙動を調べるために、アセトン溶媒にOBHPを溶解し、その液をあらかじめ有機物を除去したウェーハ表面に塗布乾燥させた後、APIMS-TDSにより測定した。シリコンウェーハ表面への有機物の付着挙動については、OBHPを添加し成形したケースに試料を密閉状態にて2年間保存した後、有機物分析を行った。それらの結果を図11に示す。

OBHPをシリコンウェーハ表面に塗布したウェーハにおいては、質量数120以下だけでなく、それ以上の高質量数での脱離も観察された。これらの高質量数でのピークは脂肪族炭化水素類に見られるC_nH_{2n+1}等のピークによるものと考えられる。

一方、OBHPの添加剤を入れて成形したケース内に2年間保管したウェーハでは、質量数120以下で多くのピークが観察されたが、質量数120以上のピークは観測されていない。そこで、低分子物質と高分子物質の経時変化について調べた。

図12に見られるように、低分子物質(質量数: 55, 67)はケース

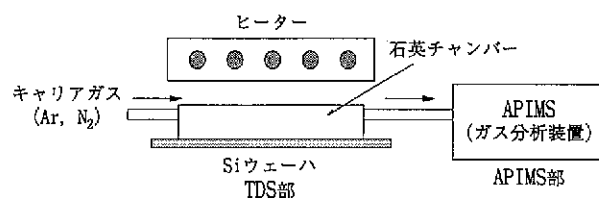


図10 APIMS-TDS装置

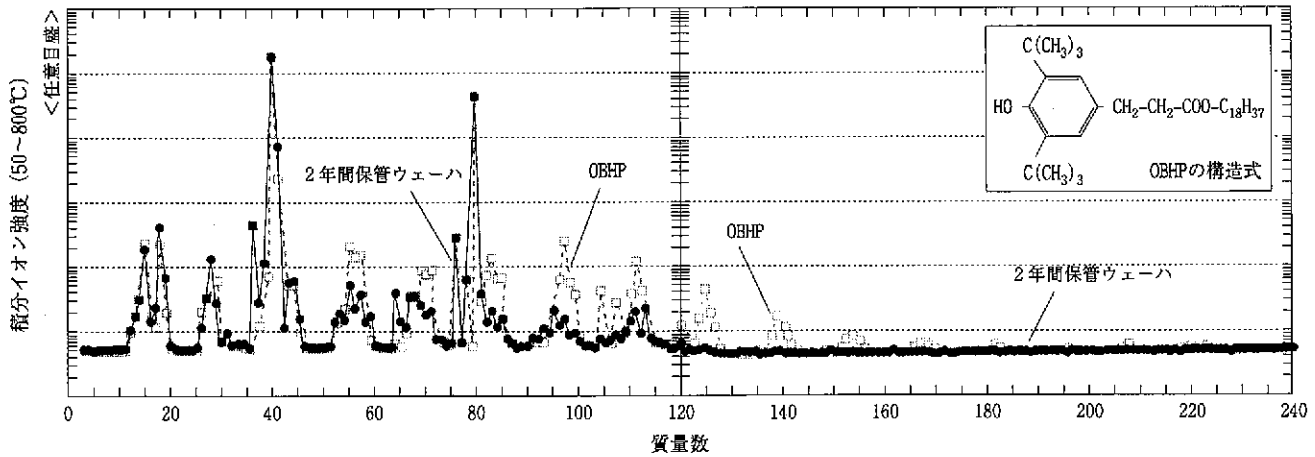


図11 OBHP塗布ウェーハおよび2年間保管ウェーハの脱離スペクトル

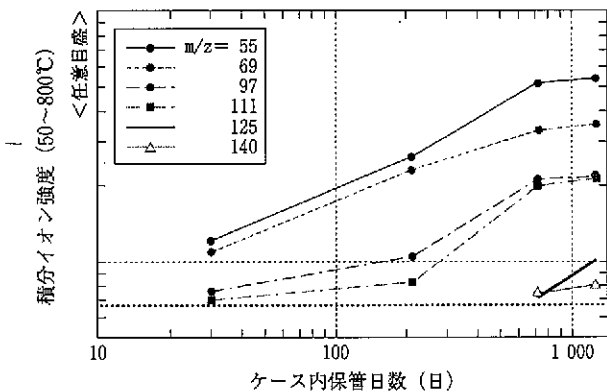


図12 保管時間と有機物起因質量数の脱離量

内に保管した当初から時間とともに脱離量が増加しているが、質量数の大きな物質(質量数: 95, 111)は、ケース内に約100日経過した後より、脱離が観測されている。更に質量数の大きな140の物質は700日経過してから脱離が見られた。

これらの結果から添加剤であるOBHPは、そのままの高分子の形で揮発せず、経時変化による分解、または成形加工時の熱分解によって、低分子量化しケース内の気中に揮発した後、シリコンウェーハ表面に付着したと思われる。

本APIMS-TDSはシリコンウェーハ表面に存在する化学汚染物質の測定方法として有効であり、デバイスの高集積化及び高品質化にともない今後さらに重要な分析方法として利用されと思われる。

4. パーティクル分析

4.1 概要

ウェーハ上のパーティクルは配線不良や成膜不良等を引き起こすため低減することが必要である。通常、デザインルールの1/3~1/5程度の大きさのパーティクルが、歩留まりなどに大きく影響を与えていると言われている^{21,22)}。パーティクルには様々な形態、組成のものがあ、それらの発生源も多種多様である。例えば、クリーンルームからは、その構成部材である建材、塗装部材、グレーティング、配管材料、フィルター等から発生しており、また、人間からの人体剥離物(皮膚、ふけ、髪の毛など)、無塵服の繊維も観察される。これらのパーティクルは組成物別に見ると、大きく有機物、無機物、金属からなっており、時にはこれらが複合している場

合もある。

これらのパーティクルを分析し、そのパーティクルにあわせた対処方法を取るべきである。ここではパーティクル分析装置の概要を紹介し、分析例を示す。また、パーティクル付着に対する考え方についても紹介する。

4.2 実験方法

パーティクルを分析する際には、あらかじめ、表面異物計にてウェーハ上に付着している異物の大きさと位置を測定する。次に、表面異物計にて測定した位置座標を基に、走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光分析(Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: SEM-EDX)にて、異物の観察および組成分析を行う。

パーティクル分析用には、表面異物計(テンコール製Surfscan 6200)およびパーティクル分析用SEM-EDX(セイコー電子工業製SAI9600S)を用いた。表面異物計にて測定した異物のサイズ、座標データをパーティクル分析用のSEM-EDXにリンクさせ、ウェーハ表面に存在する異物の実体を調査した。

4.4 ウェーハ分析

ウェーハ表面に付着しているパーティクルの分析結果を図13に示す。左上図が表面異物計にて測定した異物存在箇所を示すマップである。十字型の中心部がSEM観察位置で、得られたSEM像は上部

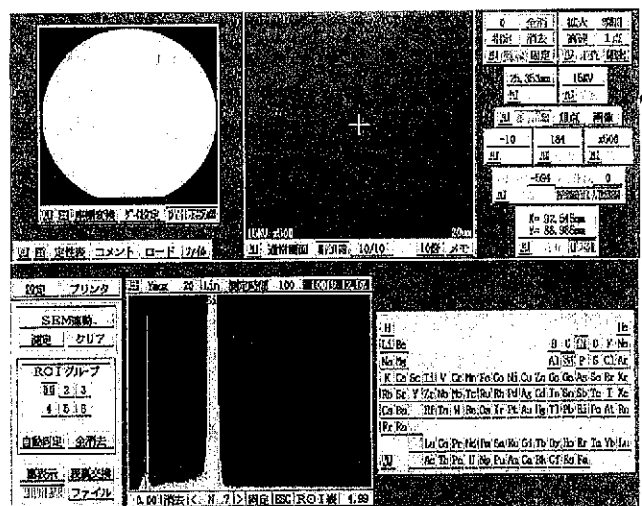


図13 パーティクル分析例

中央に表示される。右上部には測定時の各種パラメータを表示してあり、下図はEDXのデータである。左側がSEM像の十字型中心部のEDXスペクトルであり、SEM像と合わせて異物の形態、組成分析を同時に実施する。

このような方法にてウェーハ上のパーティクルを解析した例について以下に示す。

4.5 パーティクル解析例

図14～23に解析例を示す。

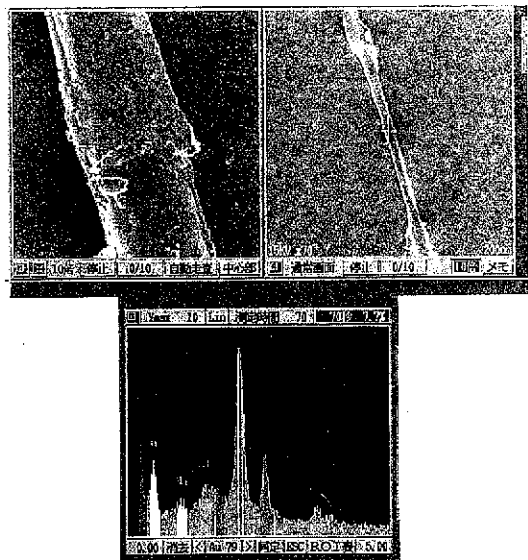


図14 植物系HEPAフィルター

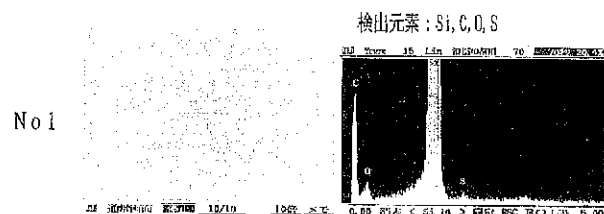


図18 レジスト

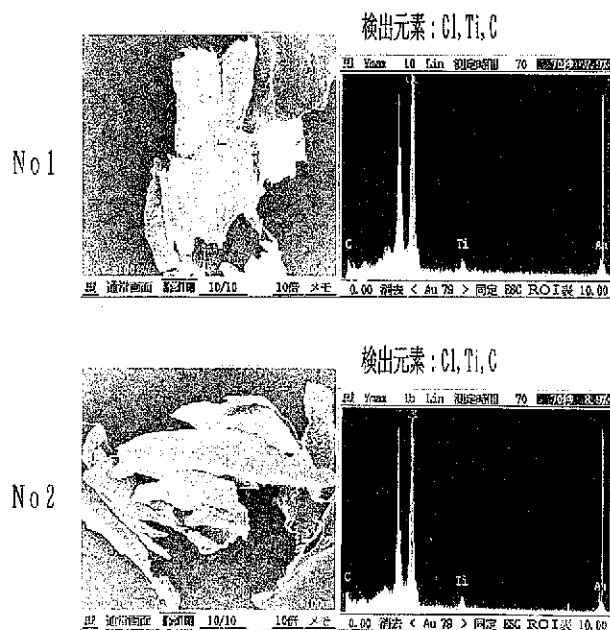


図19 塩化ビニル樹脂

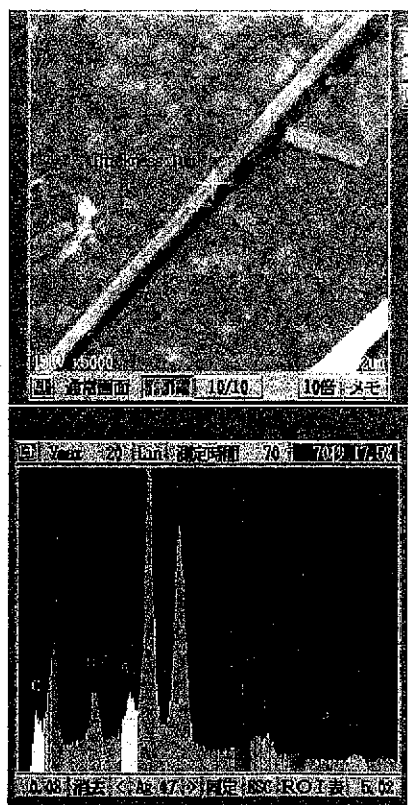


図15 ガラス繊維製HEPAフィルター

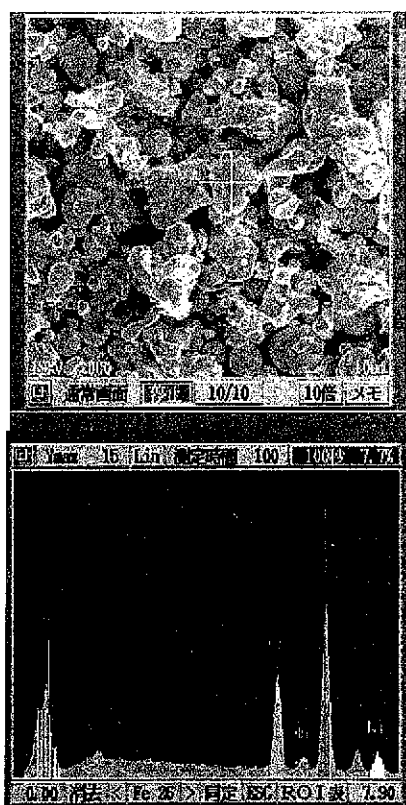


図16 ステンレス鋼

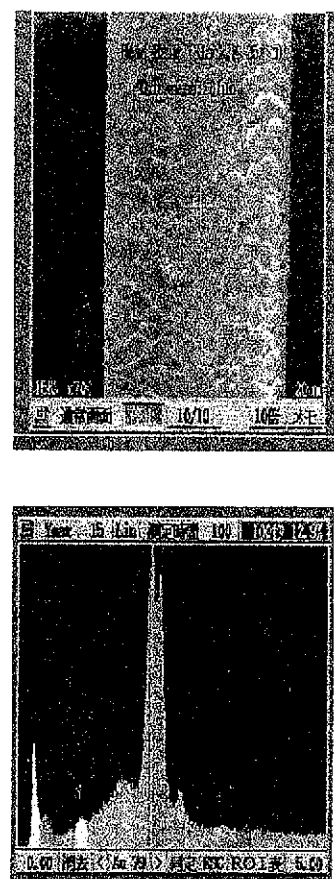


図17 髪の毛

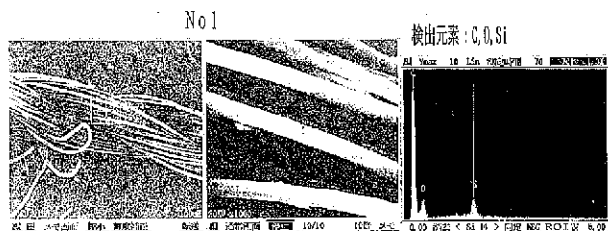


図20 麻の繊維

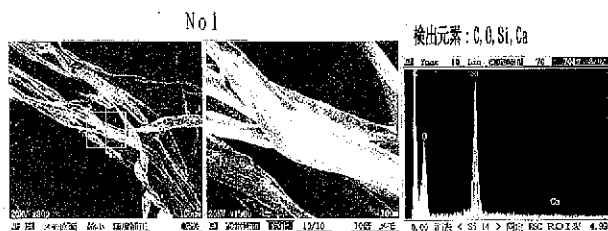


図21 木綿の繊維

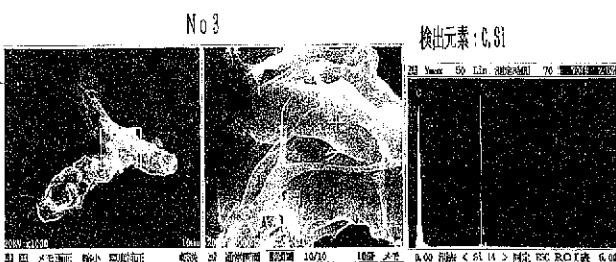


図22 ウェーハケースからの異物

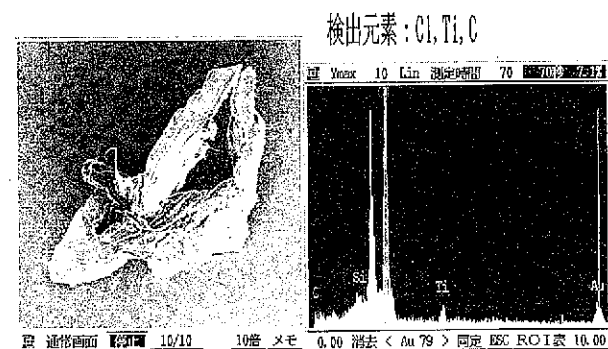
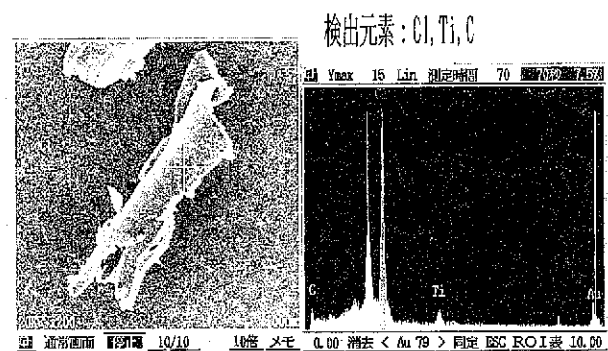


図23 塩化ビニル製の槽からの異物

4.6 パーティクル付着に対する考え方

ウェーハ表面の清浄度を向上するためには、ウェーハ表面に付着している金属、パーティクル、有機物などの正体を調べる必要があります。特にパーティクルに関しては、有機物、無機物、金属の

単体で存在したり、これらの複合物で存在することが多い。通常のパーティクル管理では、パーティクルの発生量は把握できるが、発生源についてまで追求することは困難である。パーティクルの実体を分析することにより、パーティクルの発生源を特定し、適切な処置が可能になる。このパーティクル分析を行うためには、あらかじめ既知の物質を調べてデータベース化することが重要である。我々も、パーティクルの分析を進めるにあたり、推測される多種多様な物質の形態(SEM像)、および組成(EDXスペクトル)を調べ、そのデータと比較検討することにより、様々なパーティクルを分析している。

近年、ミニエンパイロメントが提唱されるようになってきているが、基本的にはやはり従来と変わらず、ウェーハを搬送、洗浄、またはハンドリングするところではできるだけきれいにする必要がある。ただし、その際に、パーティクルの種類に対応したクリーン度向上方法が存在し、パーティクルの正体を分析することがウェーハ表面の清浄度を上げるにつながると思われる。

5. 結 言

ウェーハを中心とした金属、有機物、およびパーティクルの分析技術について、各手法、および分析結果をまとめた。分析技術の高度化により、今まで不可能であった領域の不純物評価が可能になった。それに従い、従来問題とならなかった汚染が重大な影響をおよぼすことも明らかになりつつある。今後、ウェーハへの要求清浄度はさらに厳しくなると予想され、分析技術の重要度も今以上に増すものと思われる。

参考文献

- 1) 松永秀樹, 平手直之: 分析化学, 37, T215(1988)
- 2) Fabry, L., Pahlke, S., Kotz, L., Toig, G.: Fresenius' J. Anal. Chem. 349, 260(1994)
- 3) 窪田和彦: 第54回分析化学討論会講演要旨集, 茨城大学, 1993, p.87
- 4) 赤羽勲子: ふんせき, 121(1995)
- 5) 竹中みゆき ほか: ふんせき, 43, 121(1995)
- 6) 徳岳文夫 ほか: FC Report, 14, 90(1996)
- 7) Gray, A. L. et al.: Analyst, 108, 1033(1983)
- 8) Gray, A. L.: Spectrochim. Acta, 41B, 151(1986)
- 9) Vanhaecke, F. et al.: J. Anal. At. Spectrom. 11, 543(1996)
- 10) Avery, T. W. et al.: Appl. Spectrosc. 44, 1690(1990)
- 11) Smith, F. G. et al.: Anal. Chem. 63, 1626(1991)
- 12) 森良弘, 佐近正, 島ノ江憲剛: X線分析の進歩, 27, 59(1996)
- 13) Mori, Y., Shimanoe, K., Sakon, T.: Anal. Sci. 11, 499(1995)
- 14) Mori, Y., Shimanoe, K.: Anal. Sci. 12, 141(1996)
- 15) Mori, Y., Uemura, K., Shimanoe, K., Sakon, T.: J. Electrochem. Soc. 142, 3104(1995)
- 16) Hashimoto, K., Egashira, K., Susuki, M., Matsunaga, D.: Ext. Abstr. Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Yokohama, 1991, p.243
- 17) 池田聡, 内田英次, 富永之廣, 平下紀夫: 第43回春季応用物理学会予稿集, 1996, p.704
- 18) 神保智子, 石川勝彦, 伊藤雅樹, 津金賢, 田辺義和, 斎藤由雄, 富岡秀起: 信学技報, SDM96-11, 75(1996)
- 19) 池田聡, 内田英次, 鍾英人, 富永之廣, 平下紀夫: 信学技報, SDM96-130, 95(1996)
- 20) Iwamoto, T., Morita, M., Ohmi, T.: IEEE Tech. Dig. IDEM. San Francisco, 1996, p.751
- 21) Duffalo, J. M., Monkowski, R. J.: Solid State Tech. 27, 109(1984)
- 22) 服部毅: シリコンウェーハ表面のクリーン化技術, リアライズ社, 1995, p.3