

金属汚染がLSI製造に及ぼす影響

Influence of Metallic Contamination on LSIs Fabrication

滝 山 真 功^{*(1)}
Makoto TAKIYAMA

抄 録

LSI(Large Scale Integrated Circuits)製造に及ぼす金属汚染の影響について概説した。まず、LSI製造歩留まりに対するウェーハ品質のインパクトと金属汚染問題の位置付けについて述べた。次いで、金属汚染の具体的な悪影響を述べた。LSI製造品質に及ぼす悪影響は、加工形状異常と電気特性異常に大別される。悪影響の程度と種類は金属不純物の種類と汚染の機会によって様々に異なる。それは、シリコンに関する各種金属不純物の固溶性、拡散性、化学反応性の相違に起因するためである。今後、ウェーハベンダーが金属汚染問題に関してできる貢献策として、ウェーハ表面清浄度の改善以外に、高機能ゲッタリング技術の開発、基礎データベースの拡充、コンサルティング能力の拡充の3点を提言した。

Abstract

This paper outlines the influences of metallic contamination on the fabrication of LSIs: first, the impact of wafer quality on the fabrication yield of LSIs and how the metallic contamination should be viewed; then, specific details of their adverse effects. The adverse effects on the LSI quality are divided into abnormality in LSI shapes and deviation in their electrical characteristics. The degree and type of the effects are different depending on the kind of metallic impurity and the occasion of contamination, because they are determined by the solid solubility, diffusibility and reactivity of the contaminant metals with silicon. We propose herein three areas where wafer vendors can contribute to solving the metallic contamination problem, besides improving the wafer surface purity are proposed herein: development of high performance gettering technologies, amplification of fundamental databases and enhancement of consulting capability.

1. 緒 言

4MDRAM製造ピーク後の1997年に日本に訪れたシリコンサイクルの谷間は、韓国と台湾の半導体ビジネスの本格的な立上がりによる主力製品(DRAM)の価格競争力の喪失(税制の差はあるが、製造原価に大差はなく、オーバーヘッドに起因)や、ウェーハ大口徑化に伴う設備投資の増大と技術開発投資の増大による単独での事業継続の困難さと投資への躊躇、などといった過去の状況との環境の相違があった。日本の大手LSI製造メーカは、価格競争力維持のための事業のスリム化と徹底的なコスト削減や、技術トレンドを前倒して実現して商品を高付加価値化したり、住み分けを狙うなどで対処するだけでなく、DRAMからシステムLSIへの主力製造製品の切替えという方針転換を余儀なくされた。

そして、主力製造製品の切替により“製造技術”から“設計技術”にマンパワーが移行し、LSI製造は、“製造業”よりも“サービス業”的な要素がより強くなり(How to make → What to make)、そのマンパワー移行にも関わらず、技術トレンドを前倒し続けなければならないため、製品製造の中核技術以外の担保をアウトソーシングに求めることがますます顕著となった。さらに、総体的なコストダ

ウンのために混流生産を前提とし、且つ、製造歩留まりは100%が当たり前という認識が高くなり、個々のLSIの品質ゆらぎの誘発要因が許されなくなった。その結果、ウェーハベンダーへの要求は以下ようになった。

- ①シリコンウェーハの低価格化の推進(ただ同然の価格が望ましい)
- ②シリコンウェーハの高品質化の推進(LSIの品質ゆらぎを誘発する要因を徹底的に拒否)
- ③ウェーハベンダーの協力体制の強化(ベンダーは何にでも協力を：もっとサービスしろ)

64MDRAMを例にとると、8インチウェーハで約300個が製造できる(1999年)。ウェーハの品質ゆらぎによる歩留まり落ちを1%、チップ単価を1000円(1999年の平均的価格)と仮定すると、ウェーハの良し悪しで3000円/枚の収益減少をLSI製造メーカが被ることになる。8インチウェーハの購入価格が9000円/枚程度(1999年の平均的価格)、1ラインの平均的なウェーハ投入数量を2万枚/月程度とすると、ウェーハベンダーの選定ミスによる収益への影響は、ライン当たり10億円/年にもなる。

1987年以降はウェーハベンダーが増加したため、一時期を除いてウェーハは常に供給過剰であり、LSI製造メーカはベンダーを自由

^{*(1)} ニッテツ電子㈱ 技術部 主管
山口県光市島田3434 ☎743-0063 ☎(0833)72-8100

に選択できる状況であった。このため、ベンダー側は収益確保のために低価格販売、過剰な高品質化、および過剰な技術サービスを継続実施し続けてきた。そこに前述のようなLSI製造環境の変化が生じたため、それに拍車がかかった状況となっている。シリコンウェーハの品質ゆらぎを改善する技術は、ウェーハ製造の各要素技術内に散在しているが、本稿で述べる金属汚染問題は、ウェーハ製造とLSI製造の各要素技術に共通し、且つ前述の②と③に大きく関連する。

2 金属汚染による悪影響の実例

2.1 LSI製造における金属汚染

米国のSIA(Semiconductor Industry Association)が示したLSI製造の技術トレンドのロードマップ(ITRS: International Technology Roadmap for Semiconductor)の抜粋を表1に示す^{1,2)}。最先端のLSIでは、デザインルール(加工寸法: 以下, D.R.)が $0.15\mu\text{m}$ の世代になりつつある。 $0.1\mu\text{m}$ 世代では、自己整合技術による最小加工寸法は $0.05\mu\text{m}$ 以下となり、シリコン上に加工した線、溝、穴などの被加工部の原子数を数えることはさほど困難でなくなる。また、LSIの回路パターンは、光学的手法によりウェーハ表面に形成するため、光の干渉を妨げるような余分な凹凸はLSI製造を阻害する。正に原子レベルでの加工制御性がLSI製造に要求されるため、最適な加工形状を得るためには、LSIの基板となるシリコンウェーハの表面にもマクロ且つミクロな平坦性が必要とされる。

また、LSIはトランジスタ(以下, Tr.)を大規模集積したものであるが、 $0.1\mu\text{m}$ 世代ではTr.のゲート部の表面に現れる原子数はただか1000万個程度となる。従って、Tr.の電気的特性のゆらぎをなくするには、LSI設計段階で考慮されていない物質の存在は許されない。そのため、製品となるLSIチップ自体に加工形状異常と電気特性異常が出ないことが、シリコンウェーハへの最低限の要求となる。この最低限の要求への阻害要因の1つが金属汚染である。

金属汚染とは、シリコンウェーハが金属不純物に汚染されることであり、シリコン単結晶インゴットの育成段階で決定されるバルク汚染とウェーハの加工段階以降に表面から侵入する表面汚染とがある。現状、前者は $1\text{E}10\text{atoms}/\text{cm}^3$ 程度、後者は $1\text{E}09\sim 3\text{E}10\text{atoms}/\text{cm}^2$ 程度が一般的である。ウェーハの厚みが $600\sim 700\mu\text{m}$ 程度であることから、金属汚染は表面汚染に支配されており、ベンダーとユーザーの双方で問題となる。

管理対象となる金属元素は、半導体製造装置からの汚染であるAl, Cr, Cu, Fe, Ni, Znと、これに人体などからのCa, K, Na, およびエピタキシャル層を堆積する場合のMoの10元素程度がベンダー側では一般的である。ユーザー側では、LSI製造に種々の材料を投入するために、上記の他に、Co, Mn, Ta, Ti, Wなども管理対象となる。

2.2 金属汚染に起因するウェーハ表面異常^{3,4,5)}

加工形状異常を誘発する表面の平坦性異常は、ウェーハに付着した汚染金属が洗浄・熱処理工程を経ることで出現する。平坦性異常は隆起、陥没、面荒れ、ピット、樹枝状異物(Dendrite, Whisker)に大別される。

隆起、陥没と面荒れは、汚染金属とシリコンとの化学反応(シリサイド反応)、汚染金属とSi酸化膜(SiO_2)との化学反応(珪酸化反応)、 SiO_2 膜への金属の固溶に基づく局所的なガラス遷移温度の低下、などによる体積変化に起因して熱処理後に出現する。

ピットは、洗浄工程と熱処理工程のどちらでも発生する。洗浄工程では、Au, Ag, Cu, Ptなどのいわゆる貴金属が希弗酸中でシリコンウェーハ表面を電極とした電気化学反応を生じ、Siの酸化とSi酸化膜(SiO_2)の希弗酸による溶解の繰り返しでピットが形成される。それらのピットは、幅、深さともに 30nm 以下のサイズである。熱処理工程では、LSI製造のために形成した SiO_2 膜が非酸化性雰囲気(素素、アルゴン、真空)中での熱処理時に金属汚染による触媒的反応により分解、昇華($\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$)してピットが形成される。Ca, Fe, Mg, Srはこのピットを形成しやすい。ピットの

表1 International Technology Roadmap for Semiconductor(1997年)の抜粋

出荷段階でのシリコンウェーハへの要求								
1	Year of First Product Shipment Technology Generation	1997	1999	2001	2003	2006	2009	2012
		250nm	180nm	150nm	130nm	100nm	70nm	50nm
2	ウェーハ口径(mm)	200	300	300	300	300	450	450
3	金属不純物量 ^{*1} (atoms/cm ²)	2.5E+10	1.3E+10	1.0E+10	7.5E+09	5.0E+09	2.5E+09	2.5E+09
4	金属不純物量 ^{*2} (atoms/cm ²)	1.0E+11	1.0E+11	1.0E+11	1.0E+11	1.0E+11	1.0E+11	1.0E+11
5	金属不純物量 ^{*3} (atoms/cm ³)	3E+10	1E+10	1E+10	< 1E+10	< 1E+10	< 1E+10	< 1E+10
6	再結合ライフタイム(μs)	300	325	325	325	325	450	450
LSI製造工程でのウェーハ洗浄後のウェーハ表面への要求								
金属配線の成膜前の工程								
7	金属不純物量 ^{*4} (atoms/cm ²)	5.0E+09	4.0E+09	3.0E+09	2.0E+09	1.0E+09	< 1E+09	< 1E+09
8	金属不純物量 ^{*5} (atoms/cm ²)	5.0E+10	2.5E+10	2.0E+10	1.5E+10	1.0E+10	5.0E+09	< 5E+09
金属配線の成膜後の工程								
9	金属不純物量 ^{*6} (atoms/cm ²)	1.0E+11	5.0E+10	4.0E+10	2.0E+10	1.0E+10	< 1E+09	< 1E+09

*1 対象は、Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Na, Ni

*2 対象は、Al, Ti, V, Zn

*3 シリコンウェーハのバルク中の不純物Fe原子濃度

*4 対象は、*1にWを付加

*5 対象は、工場内で製造するLSIに適用している場合に限り、*2にBa, Sr, Taを付加

*6 対象は、K, Li, Na

サイズは汚染程度に依存し、数 μm を越えることもある。

樹枝状異物は、金属不純物の触媒的反応により SiO_2 膜上に形成される。意図的にウェーハを金属汚染した実験から、非酸化性雰囲気(窒素、アルゴン、真空)中での熱処理時に酸化膜の局所に高濃度に金属酸化物が存在した場合に出現することが明らかにされており、上述のピットと共存する場合もある。Fe, Mn, Tiは樹枝状異物を形成しやすい。

これらのウェーハ表面におけるミクロな平坦性異常がLSI製造を阻害することを写真1に端的に示した⁴⁾。CVD工程で発生した樹枝状異物が微細な配線パターンを形成を阻害したために、その領域の配線は喪失し、もはや電気回路として正常動作しないことは明らかである。

2.3 金属汚染に起因する電気特性異常^{5,6,7)}

電気特性異常は、平坦性異常に起因したTr.の加工形状異常に起

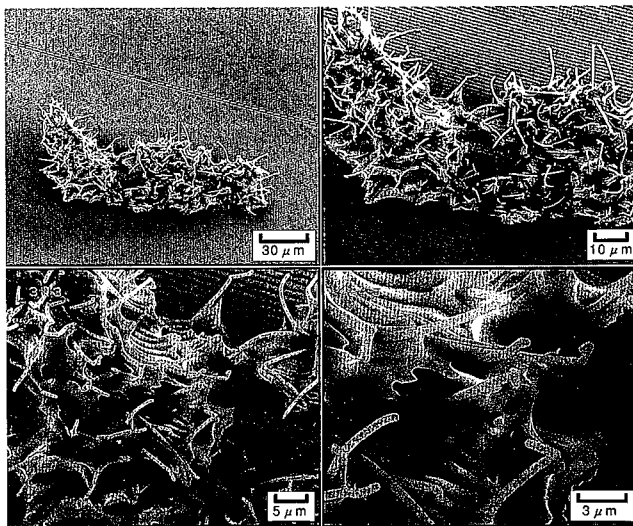


写真1 金属汚染に起因してCVD工程で発生した樹枝状異物の電子顕微鏡像⁴⁾

表2 金属汚染によるLSI特性異常の総括

LSI特性異常項目	結晶欠陥	パーティクル	金属汚染
露光異常	○	○	○
微細加工形状不良	○	○	○
成膜異常	○	○	○
製品外観検査異常	○	○	○
成膜モニタ異常	○	○	○
モニタ外観検査異常	○	○	○
しきい値電圧変動	(○)	—	○
ホットエレクトロン耐性不良	(○)	—	○
ゲート酸化膜耐圧不良	○	—	○
キャパシタリーク異常	○	—	○
移動度低下	(○)	—	○
界面準位密度増加	(○)	—	○
スタンバイリーク異常	○	—	○
接合リーク異常	○	—	○
リテンション不良	(○)	—	○
ディスターヴ不良	(○)	—	○
素子分離耐圧不良	○	—	○
シート抵抗異常	(○)	—	○
コンタクト抵抗異常	(○)	—	○
配線信頼性低下	—	○	○

○：妥当する、(○)：妥当する可能性がある、—：妥当しない。

因するものと、Tr.の構造中に固溶、拡散した汚染金属に起因するものに大別できる。加工形状異常に起因する電気特性異常は、回路のショートやオープン、Tr.自体の構造異常など、LSIの破廉恥な異常として現れる。汚染金属の固溶、拡散に起因するものは、各種のインライン検査装置で必ず検出されるとは限らず、LSIの出荷前の電気特性試験で初めて確認できる場合が主である。前者は量産立上げの比較的早期の段階で対策されるのが一般的であり、LSI製造で最後まで問題となるのは後者である。

金属汚染などに起因するLSI特性異常の類別を表2にまとめた。金属不純物がウェーハの内部に拡散すると、Tr.のスタンバイリーク電流が増加する、隣り合うTr.間の電気的な絶縁が保たれない、キャパシタの蓄積電荷が消失するなど、LSIの誤動作原因となる。内部に拡散せずに表面に留まった場合は、Tr.のゲート絶縁膜として用いられる SiO_2 膜の絶縁耐性を劣化させてTr.の電気的な破壊を誘発するか、 SiO_2 膜中の余分な電荷担体となってTr.の動作不良を誘発する。

各金属不純物が電気特性異常の誘発に関与する程度は、その金属不純物の物性、具体的には、シリコン中の固溶・拡散性、シリコン表面における化学反応性、飽和蒸気圧、および金属酸化物の標準生成エンタルピー、シリコン禁制帯中の不純物準位に大きく依存する。固溶・拡散性の比較的大きなCo, Cu, Fe, Mn, Niは、スタンバイリーク異常の原因となりやすく、それが小さいAl, Ca, Ta, Ti, Znは、ゲート酸化膜の絶縁耐性を劣化させる。KとNaは SiO_2 膜中で正の電荷担体として振る舞い、Tr.が動作する電圧を最大で40Vくらいまでシフトさせる。一方、Crは熱処理中に昇華しやすく、多量にウェーハ上に存在しないことにはLSIの特性に悪影響を及ぼさない。

2.4 スループットへの影響⁸⁾

上記の平坦性異常と電気特性異常以外に、LSI製造工場のスループットを低減させるという悪影響が金属汚染により誘発される場合がある。LSIは250~300工程で製造されるが、その30~50%が成膜・熱処理工程である。これらの工程では、製品ロットがその工程で正常に処理されたことを確認するために、プロセスモニタ用のウェーハを着工時に同時投入し、着工後に膜厚、面荒れ、付着異物数などを測定し、工程保証をする。それらのウェーハが金属汚染を被ると、前述のような表面異常の原因となり、ロット異常および製造装置異常と認識される。原因が判明するか必要な対策が講じられるまでは、ロット保留および装置着工停止となる。このため、モニタウェーハのみが金属汚染を被るような状況があると、装置のスループットが低下する。

3. LSI製造技術トレンドと許容金属汚染量^{1,2,9)}

では、金属汚染量をどの程度まで削減すべきであろうか。ITRSにおける許容金属汚染量を表1に併せて示した。ITRSでは、ウェーハの単位面積当たりの金属不純物原子数を単位として、出荷する段階のシリコンウェーハ上の金属不純物量とLSI製造においてウェーハを洗浄後の表面残留量を、2分した金属不純物群に対する目安として示している。現状、ウェーハ表面の金属不純物量が $1\text{E}11\text{atoms}/\text{cm}^2$ 以上で各種の異常が出現し始め、 $1\text{E}10\text{atoms}/\text{cm}^2$ 以下が安全圏であることが国内有識者の実験から得られた共通認識である。多少の差はあるもののITRSと良く似た値であり、ITRSを基準に考えるのが一般的である。

LSI製造技術のトレンドを考えると、ウェーハ表面清浄度の向上が不可欠なことは明白である¹⁰⁾。LSIのパフォーマンスのトレンドは高速化と低消費電力化であり、それは回路時定数(遅延)の削減により維持される。LSIの微細化が物理限界に近づいているので、遅延時間の改善のために抵抗のより低い配線材料と誘電率のより低い配線間絶縁材料が使用され始めている。それらの耐熱性が不十分なために、LSIの製造温度は今後ますます低温・短時間化する。

このことを金属汚染の視点から眺めると、①今までに経験のない金属不純物でシリコンウェーハが汚染される可能性がある、②金属不純物は固溶、拡散できずに表面に残留しやすくなり、相対的に表面に悪影響を及ぼしやすい、ということに総括される。出荷時のウェーハ表面清浄度は、現状はITRSを満足しているものの、ITRSの基準よりも金属不純物残存量を抑制しなければ、LSI製造に悪影響が出るのが懸念される状況にある。

4. ウェーハベンダーとして何ができるか

LSI製造環境が激変する中で、ユーザーであるLSI製造メーカへの貢献が必要なことを冒頭で述べた。出荷するウェーハの清浄度を向上させることが最大の貢献であることは言うまでもないが、金属汚染問題に関してはそれ以外に以下の3つの可能な貢献がある。

1つめは高機能ゲッタリング技術の開発である。本技報でもゲッタリング技術に関する詳細が述べられているので省略するが、低温、短時間の熱処理プロセスにおいても汚染金属を無害化できるゲッタリング技術の開発は、ユーザーを満足させる最大の貢献策である。

2つめは、金属汚染に関する基礎データベースの拡充である。どのような金属で汚染され、どのような熱処理を被るとどのような現象が生じるのか、また、各種の電気特性の劣化程度は金属汚染量とどのような相関を持つのか、それらを踏まえて許容汚染量をどの程度に設定すれば良いか、などの情報をデータベース化し、LSI製造メーカに示すことで金属汚染問題の対策に貢献できる。

3つめは、製造ラインの金属汚染トラブルを解決するためのコンサルティング能力をユーザーに提供することである。上記のデータベースに基づき、各種金属汚染の特徴を十分に把握できていれば、ユーザーで発生したトラブルの特徴から汚染金属を特定し、発生工程を推測することはそれほど難しいことではない。なおニッテツ電子(株)は、Silicon Solution Providerという旗印の下でコンサルタント業務を無償で展開中であり、その内容をより充実させてゆけば今後も有効な貢献が可能と思われる。

ウェーハ洗浄技術の開発も1つの貢献策と考える向きもあろうかと思うが、LSI製造ではプロセスにより洗浄技術への制約が多いため、画一的な洗浄技術は意味をなさない。したがって、LSI製造プロセスに関する知見が乏しいウェーハベンダーとしては、貢献が難しい技術分野であり、あくまでも出荷段階のウェーハ表面の清浄化に技術が制限されざるをえない。このためウェーハ洗浄技術の提案などは貢献策としては考えにくい。

5. 結 言

LSIの微細化、高集積化へのニーズはとどまるところを知らず、物理的限界に近づきつつあるにも関わらず、技術開発スピードは(驚くべきことに)加速し続けている。LSI製造技術の停滞が産業全体と経済全般に及ぼす影響は計り知れないが、産業界として投入できるリソースには限界がある。来るべき破局を回避するには、LSI製造とその周辺技術の開発に関する業務効率化や情報制御を産業全体で考えていかなければならない。そのためにはLSI製造メーカとウェーハベンダーのあるべき協力体制を構築できる場の整備が必要である。金属汚染と化学汚染¹¹⁾はその一環として取り組める格好の題材と考える。

参考文献

- 1) Semiconductor Industry Association : The National Technology Roadmap for Semiconductor. America, 1997
- 2) 滝山真功 : ULSI製造における汚染の実態. 味岡/池野/藪本編. 東京, リアライズ社, 1999, p.161-170
- 3) 滝山真功 : 超精密ウェーハ表面制御技術. 松下/深谷/津屋/高須編. 東京, サイエンスフォーラム, 2000, p.26-35
- 4) 滝山真功 : クリーンテクノロジー. 8(5), 39(1998)
- 5) 滝山真功 : 新版シリコンウェーハ表面のクリーン化技術. 服部毅編. 東京, リアライズ社, 2000, 第3章第5節
- 6) 滝山真功 : シリコンウェーハ表面のクリーン化技術. 柏木正弘/服部毅編. 東京, リアライズ社, 1995, p.24-30
- 7) 滝山真功 : ULSI製造における汚染の実態. 味岡/池野/藪本編. 東京, リアライズ社, 1999, p.255-272
- 8) 滝山, 水上, 棚橋 : 第47回応用物理学関係連合講演会講演予稿集. 28p-YH-14, 東京, 2000-03, 応用物理学会
- 9) 滝山真功 : ULSI製造における汚染の実態. 味岡/池野/藪本編. 東京, リアライズ社, 1999, p.181-195
- 10) 滝山真功 : 非晶質シリカ材料応用ハンドブック. 川副/栗津/大木/葛生/轟/林/福田編. 東京, リアライズ社, 1999, p.379-416
- 11) 滝山真功 : ULSI製造における汚染の実態. 味岡/池野/藪本編. 東京, リアライズ社, 1999, p.374-388