



Katsuhiko Kawabata

川端 克彦  
(株)イアス  
代表取締役

<http://iasinc.jp/>



Motoyuki Yamagami

山上 基行  
(株)リガク  
薄膜デバイス事業部  
SBU薄膜グループ  
主任部員  
理学博士

<http://www.rigaku.co.jp/>

=====

第3回分析サロンは“半導体デバイス製造における微量金属不純物分析”のテーマでお話を伺います。皆さん御存知のように半導体デバイスの微細化に伴い、高精度なプロセスが要求されており、半導体基板であるシリコンウェーハ表面の微量な金属不純物制御のための分析評価技術が求められています。

現在、半導体デバイス製造においてウェーハ表面の高感度な不純物分析手法として、ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法)やTXRF(全反射蛍光X線分析法)が利用されています。今回はそれらの手法について詳しく解説いただきます。さらに、今後の微細化・多種材料が鍵となる先端デバイスへの応用、製造現場への適用性や将来性についても伺います。

このテーマは「計測分析技術掲示板」のアクセス状況が示しているように、多くの方が高い関心を持たれています。「計測分析技術掲示板」の「スレッド表示」で確認できる閲覧数や、「過去ログ」より、3000回以上の閲覧数となっているものも数多くあります。

そこで、今回はそれらの内容も参考に、ICP-MS、TXRFそれぞれの専門家ですらっしゃいます(株)イアスの川端様、(株)リガクの山上様に解説いただきます。お二人には「計測分析技術一覧」のICP-MS及びTXRFの詳細説明もご執筆いただき、「計測分析技術掲示板」でもたびたび回答いただいています。

以下に、「計測分析技術掲示板」へのアクセスが多くお二人にご回答いただいた投稿内容(質問)を紹介します。

[62]TXRFとICP-MSの使い分けについて

・TXRFでもICP-MSでもウェーハ上の微量金属汚染を分析できますが、どのように使い分けたらよいでしょうか？

・測定対象元素によって選択する必要はないのでしょうか？

[63]TXRF分析が上手くできない場合について

・dead rateが高いなどで上手くTXRF分析できない場合がありますが、なぜでしょうか？

[179]ウェーハエッジやベベルのメタル汚染分析方法

[64]VPD/TXRFについて

・VPD(気相分解)機能付きのTXRFもありますが、どのようなサンプルは測定できないのでしょうか？

その他にも、色々な方々にご回答いただいています。

[86]ICP-MS測定時の検出限界について(東レリサーチセンター二村様)

・ウェーハ上の微量金属汚染をICP-MSで測定する場合、検出限界や定量下限はどのように決定していますか？

[67]ICP-MS測定時のウェーハ前処理について(S分析センター様)

[32]TXRFとICP-MSの相関について(テクノス様)

[599]ウェーハ表面付着物の形態のTXRFによる評価

=====

最初に、いつも「TSC計測分析技術交流広場」へのご協力をどうもありがとうございます。また今回は「分析サロン」へようこそおいでいただきました。

さっそくですが、まずそれぞれの分析手法の概要について伺います。

### 川端

ICP-MSは、基本的には溶液状の試料をプラズマで分解・イオン化した後、質量分析計で測定する方法です。プラズマの温度は7,000K以上にもなるため、ほとんどの元素は100%近くイオン化します。質量分析部には四重極マスフィルターを用いたものと磁場と電場を併用した二重収束型の2種類が一般的に用いられています。

ICP-MSをウェーハの不純物金属分析に用いる場合、不純物を溶液状にすることが必要となり、この前処理法として気相分解法(VPD)を用います。

VPD法はウェーハ表面膜をフッ化水素酸蒸気で分解する手法ですが、一般的に、気相以外に液相を用いて分解する方法も含めてVPD法と呼ばれています。

ウェーハをVPD法で処理して得られた溶液をICP-MSで分析すると、LiからUまでのほぼ全ての元素の分析が溶液濃度で $\text{fg/mL}$ オーダーで可能です。定量分析に必要な分析時間は1元素あたり1秒と短時間であり、ICP-MSへの試料導入 安定待ち時間 分析(20元素を3回繰り返し)に要する時間は1試料あたり3分以内です。

ICP-MSは従来ラボ分析装置として用いられていましたが、近年、VPD装置とICP-MSを組み合わせ、前処理から分析までを自動化したシステムが工場で実用化されています。また、FOUPの搬入・搬出はOHT(搬送システム)で、測定レシピおよび結果は半導体工場のCIM-HOSTとSECSプロトコルで通信し、全自動無人化インライン分析法として用いられるようになりました。

インライン分析装置として用いるために、ICP-MSの検量線自動作成、QC標準溶液の周期的分析、VPD装置のスキャンblank溶液濃度およびスキャンノズルの汚染管理、スキャン溶液の自動交換、スキャン溶液回収用バイアルの自動洗浄等が自動化されており、24時間対応の全自動VPD-ICP-MSシステムとして運用されています。

### 山上

全反射蛍光X線分析法は、ウェーハ表面金属不純物からの蛍光X線を分析し、不純物の定性と定量をおこなう方法です。

X線の全反射現象はコンプトンによって、1923年に確認されています。その後、1971年に米田ら[1]により微量汚染分析の手法として提案され、1980年代に装置化されました。多くの分析手法が欧米で誕生したのに対して、TXRFは日本で分析手法が確立された数少ない分析法の一つです。

本法の特徴は、

- ・非破壊分析である。  
(試料を破壊しないので再分析が可能)
- ・マッピング分析が可能である。(Sweeping-TXRF)
- ・再現性が良い。  
(“いつ”“だれ”が実施しても同じ分析値になる)
- ・測定時間が短い。(前処理が不要である)
- ・応用範囲が広い。  
(Si以外の基板でも鏡面であれば分析可能)

=====

次に、それぞれの原理や定量方法についてですが、ICP-MSから教えてください。

### 川端

ICP-MS装置の基本構成図は図1の通りです。試料溶液は試料導入系であるネブライザーに供給するアルゴンガスで吸引・霧化されます(図2)。そのエアロゾルはスプレーチャンバー内にて大きな粒子と小さな粒子で選別されて、大きな粒子はスプレーチャンバーでトラップされてドレインに排出され、小さな粒子(通常 $5\mu\text{m}$ くらい)だけがArプラズマ(図3)に導入されます。(一般的な試料導入量は毎分 $0.1\text{mL}$ と少量であり、20%くらいの試料エアロゾルがArプラズマに導入されます)。Arプラズマ中に導入された試料エアロゾルは高温(約 $7,000\text{K}$ )のプラズマにより、脱溶媒 分解 イオン化されます。例えば水溶液は $\text{H}^+$ と $\text{O}^+$ になり、不純物として溶液に含まれていたCuは $\text{Cu}^+$ となります。

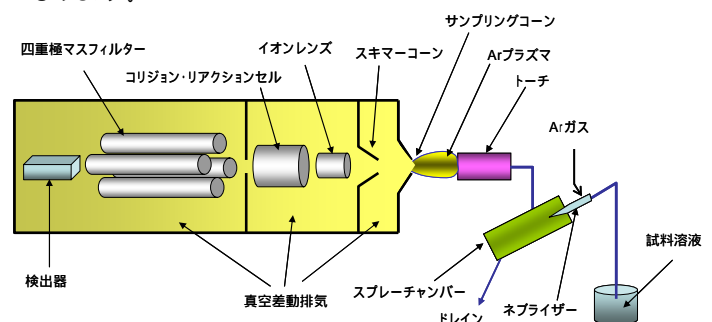


図1 ICP-MS構成図



図2 ネブライザーで霧化された溶液



図3 Arプラズマ中に溶液を導入(例:イットリウム)

プラズマ中でイオン化された元素、および中性物質は直径約1mmの細孔(サンプリングコーン)、直径約0.4から0.8mmの細孔(スキマーコーン)を通過してイオンレンズの設けられている真空部に入ります。イオンレンズでイオンは収束されるのに対し、中性物質はここで排除されます。目的の不純物元素イオンは四重極マスフィルターに入ります。四重極マスフィルターでは質量/電荷比によりイオンは選別されて、選択されたイオンだけが検出器に入ります。検出器では入射した一つのイオンの衝突によって発生する二次電子を増幅し、一つのパルス信号として検出することができ、結果として極微量の金属不純物の分析ができます。

但し、酸あるいは試料マトリックスに起因する分子イオンあるいは同重体干渉が特定元素の定量に影響を及ぼす場合があります。例えば $^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}^+$ 、 $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^{19}\text{F}^+$ 等が $^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{48}\text{Ti}^+$ 、 $^{63}\text{Cu}^+$ に干渉を及ぼします。これらの干渉を除去する方法として二重収束型質量分析計、あるいは四重極型でコリジョンリアクションセル(CRC)あるいはクールプラズマを用いる方法があります。

二重収束型は質量数の差を利用して干渉する分子イオンと目的元素イオンを分離する方法で、ほとんどの干渉は分離できますが、装置が大型で調整が複雑なことからインライン分析システムとしてVPD装置と組み合わせる用いられるところまで至っていません。一方、四重極型の方は汎用的であり、VPD装置と組み合わせたインライン分析システムとして実用化されています。四重極型の場合、干渉を除去するためにCRCとクールプラズマの両方の技術が用いられています。CRCはセル内で $\text{H}_2$ や $\text{NH}_3$ ガスとの反応性の違いを利用して干渉を除去することができる上に、試料の分解が促進されるホットプラズマ条件で分析が可能なることから、現在では一番汎用的に用いられている技術です。一方、クールプラズマは、プラズマの温度を通常の7,000Kくらいから5,000Kくらいまで下げることによりイオン化ポテンシャルの高い元素のイオン化効率を下げて干渉を除去する方法です。プラズマ温度を下げることで、 $\text{Ar}^+$ を低減することができ、 $\text{Ar}$ よりも質量数の小さい元素でイオン化ポテンシャルの低い元素(Li, Na, Mg, Al, K)の感度を大幅に向上させることができます。ただし、クールプラズマ法をSiマトリックスの高い試料に用いると、Siの分解が不十分となりインターフェースコーンに $\text{SiO}_2$ が析出する問題があります。したがって、クールプラズマ法はマトリックスの少ない試料に向いており、マトリックスの多い試料ではCRCを用いる方法が推奨されています。

ICP-MSは相対分析法であるために、被測定元素の濃度が既知の混合標準溶液をあらかじめ測定し、図4に示すような横軸と縦軸にそれぞれ濃度とICP-MSの信号強度を表した検量線を作成します。ウェーハから回収された試料溶液をICP-MSで分析し、得られたICP-MSの信号強度を検量線に当てはめることで濃度が求められます。最終的には回収液量と濃度から回収液中の各元素の原子数が計算で求められ、処理したウェーハの面積あるいは質量からatoms/cm<sup>2</sup>あるいはatoms/cm<sup>3</sup>といった単位でウェーハ中の金属不純物として定量されます。

ICP-MSのもう一つの特徴は同位体比の分析ができることです。図5はICP-MSのCRCモードを用いて得られた100 pptの混合標準溶液と超純水の定性スペクトルを重ね合わせたものです。このスペクトルではCuとZnの同位体( $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{64}\text{Zn}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{68}\text{Zn}$ )が質量数60から70の間で検出されています。

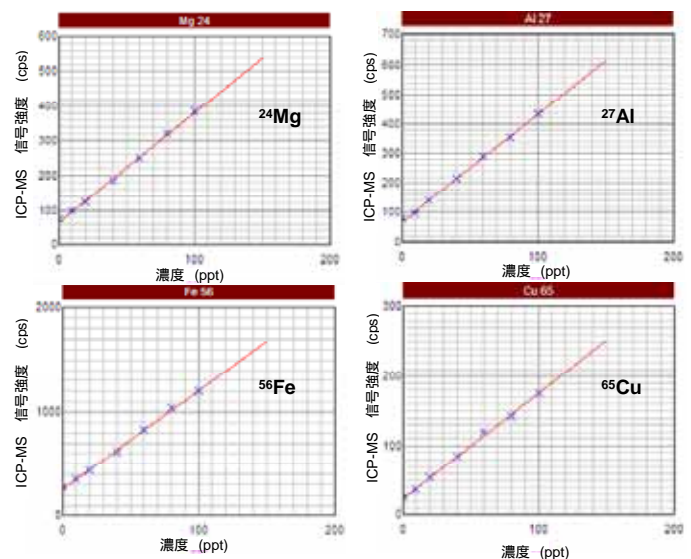


図4 ICP-MSの検量線例

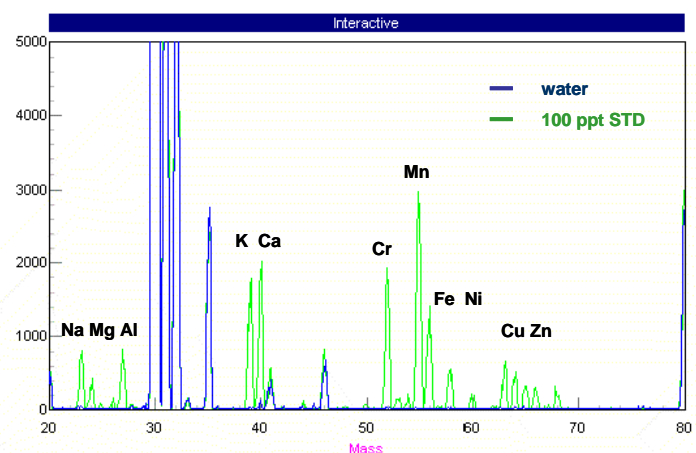


図5 ICP-MSの定性スペクトル



=====  
ICP-MSで測定可能な元素とそれらの元素の感度を教えてください。300mmウェーハの場合で検出限界はどのくらいですか？

### 川端

ICP-MSで測定可能な元素および検出限界(atoms/cm<sup>2</sup>) (300mmウェーハ表面を0.5mLのスキャン溶液で回収した場合)を表1に示します。ただし、ICP-MSで測定するにはVPD法を用いて溶液中に不純物金属を回収する必要がありますが、元素によってはウェーハとのイオン化傾向の関係でウェーハ表面に残りやすいものがあります(例としてRu, Pd, Ag, Pt, Au)、それらの回収率は考慮していません。

検出限界はスキャンブランク溶液をICP-MSで5回測定(各元素1秒積分)して得られた標準偏差の3倍(3σ)相当濃度で表しています。実際の定量下限は通常10σくらいとなります。

ホットおよびクールはプラズマ条件の違いを、標準とCRCはコリジョン/リアクションセル(CRC)モードを用いる場合と用いない場合とで得られる検出限界値を示しています。ArおよびSiに起因する干渉はホットプラズマ条件ではCRCで除去できます。また、クール条件では低質量の感度が大幅に向上し、より良い検出限界値が得られますが、イオン化し難い元素もあり、全ての元素をクールプラズマで測定することはできません。したがって、クールとホットプラズマおよびCRCモードを自動的に切り替えて測定することが必要となります。

表1 ICP-MSでウェーハ分析をしたときの検出限界例 (atoms/cm<sup>2</sup>)

元素	ホット		クール標準	元素	ホット標準	元素	ホット標準
	標準	CRC					
Li	6.13E+07		6.13E+05	Y	2.39E+05	Gd	1.35E+05
Be	4.73E+07			Zr	2.33E+06	Tb	2.68E+04
B	3.94E+07			Nb	2.29E+05	Dy	7.86E+04
Na	1.85E+07		5.56E+06	Mo	2.22E+06	Ho	2.58E+04
Mg	1.23E+06			Ru	2.11E+05	Er	7.61E+04
Al		1.58E+07	4.73E+06	Rh	2.07E+05	Tm	2.52E+04
K		5.45E+07	3.27E+06	Pd	2.00E+06	Yb	1.23E+05
Ca		1.06E+07		Ag	3.95E+05	Lu	2.43E+04
Ti		8.90E+07		Cd	1.14E+06	Hf	1.19E+05
Cr		8.19E+06	8.19E+05	In	3.71E+04	Ta	2.35E+04
Mn		3.88E+06	7.75E+05	Sn	3.59E+05	W	6.95E+04
Fe		4.58E+06	4.58E+06	Sb	1.75E+05	Re	6.86E+04
Ni		7.26E+06	7.26E+05	Te	3.34E+05	Os	1.12E+05
Co		3.61E+06	7.23E+05	I	1.68E+06	Ir	4.43E+04
Cu		6.70E+06	2.68E+06	Cs	3.20E+04	Pt	2.18E+05
Zn		3.26E+06		Ba	1.55E+05	Au	2.16E+05
Ga	6.11E+05			La	3.07E+04	Hg	2.12E+06
Ge		5.86E+06		Ce	3.04E+04	Tl	6.25E+04
As	1.71E+07			Pr	3.02E+04	Pb	2.06E+05
Se		2.70E+07		Nd	1.48E+05	Bi	4.07E+04
Rb	4.98E+05			Sm	1.42E+05	Th	1.84E+04
Sr	2.43E+05			Eu	5.60E+04	U	1.79E+04

=====  
続いて、TXRF分析での測定原理と、先述されたマッピング測定や、破壊測定になりますが高感度なVPDとの組み合わせの応用例について教えてください。

### 山上

測定原理: X線管から発生した励起X線は試料ウェーハに照射され、ウェーハ表面の金属不純物元素を励起します。その結果、金属不純物元素から蛍光X線が発生します。蛍光X線は検出器によって検出され波形処理が行われます。波形処理で得られたピークのエネルギー値から定性分析、強度から定量分析が行われます。図6に示すように、一般的な蛍光X線(XRF)法に比べ、非常に低角度(およそ0.1°)で励起X線を照射することによって、X線の全反射現象を利用し、ウェーハ主成分の蛍光X線(Si-K線など)の発生を低減し、ウェーハ表面に存在する金属不純物からの蛍光X線を効率よく検出することが出来ます。

TXRFの装置構成: 装置はX線発生装置、冷却水送水装置、真空ポンプ、装置本体(分光器、試料ステージ、検出器)、そして装置制御用のコンピュータから構成されます(図7)。各部の詳細を以下に述べます。

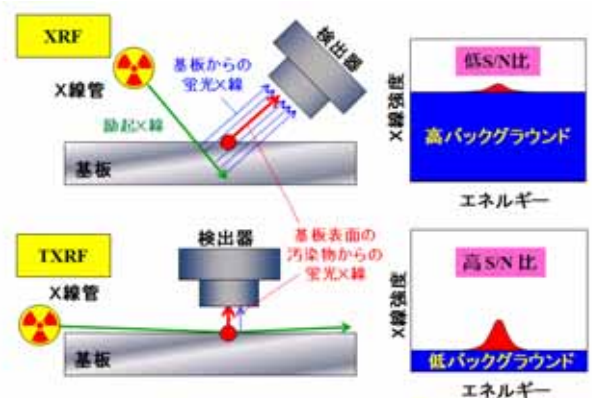


図6 XRFとTXRFの比較

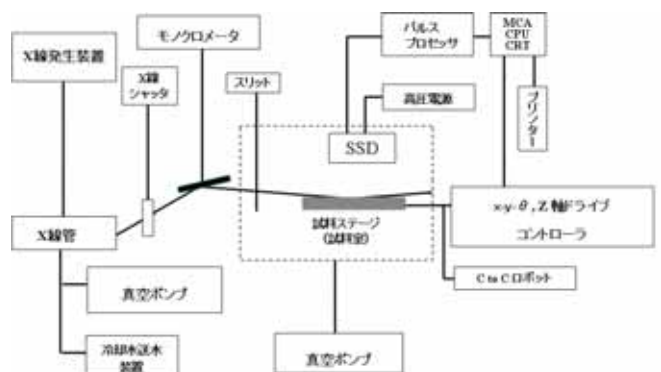


図7 TXRF装置のブロックダイアグラム

(1) X線発生装置： X線発生装置は高圧トランス、X線管、制御ユニットで構成されます。超高感度分析、軽元素分析、高スループットが必要とされる場合は回転対陰極型(ローターターゲット)のX線管が利用されます。X線発生装置には7kW～18kWのものが用いられます。感度などが優先されない場合は安価な封入管が利用されます。ターゲットにはW(タングステン)が広く利用されており、Wターゲットでは軽元素(Na)～重元素(U)までの広範囲分析が可能になります。また、Cu分析やHigh-kなど特殊なアプリケーションに対応するためAuやPtといったターゲットも利用されています。

(2)冷却水送水装置： X線管のターゲットはフィラメントからの熱電子が衝突するため高温になります。冷却水をターゲット裏面に循環させ、ターゲットを冷却します。冷却水にはターゲット裏面への金属析出を防ぐためイオン交換水を利用します。

(3)真空ポンプ： X線管用と試料室用に使われます。真空ポンプはドライポンプが使用されます。封入管を利用した装置の場合はX線管用の真空ポンプは不要です。

(4)装置本体：

【分光部】分光部にはX線を単色化するためのモノクロメータが配置されます。X線管から発生したX線はモノクロメータで単色化され、試料に照射されます。現在のTXRFのモノクロメータには軽元素材料と重元素材料を交互に積層させた人工多層膜が利用されます。実際の装置ではモノクロメータが複数個搭載され、測定元素によりモノクロメータが自動交換されることにより、最適な励起X線で分析が行われるような仕組みになっています。Wローターターゲットの場合は、軽元素(Na, Mg, Al)の分析にはW-M線、遷移金属(Cr, Fe, Ni, Cuなど)の分析にはW-L線、重元素(W, Moなど)の分析には高エネルギー連続X線の一部(H.E.: High Energy)が励起源として用いられます。

【試料ステージ】市販装置の試料ステージには回折線の影響を除去できるX-Y-駆動方式と、回折線が除去できないr-ステージ方式を利用したものがあります。微量のCuを測定したい場合や、測定位置の違いによるバックグラウンドの変動を避けて高感度分析を行いたい場合は回折線の除去が可能なX-Y-駆動方式のステージが用いられます。

【検出器】検出器にはSSD(Solid State Detector)が使われます。SSD内部にはSi(Li)(SiにLiをドープした)結晶があり、この結晶でX線光子を検出します。ドープされたLiの熱拡散防止と熱ノイズ低減のため、結晶は液体窒素で冷却されています。検出器の視野は10～15mmで、それがTXRFの測定領域になります。

応用例1 Sweeping-TXRF(マッピング測定)：

ウェーハの大口径化に伴い、従来のTXRF分析による面内5点測定や9点測定のマッピング結果はウェーハ全面の汚染を代表しなくなってきました。特に問題となるのはウェーハ上に局在する $10^{10}$ atoms/cm<sup>2</sup>レベル以上の高濃度の汚染である場合が多いので、そのような汚染を検出するのに長時間測定は必要ありません。そこで、各点での測定時間を短くし(5秒や10秒)、機械的な入射角度調整も省略し、表面プロファイルを比較的短時間で測定できるSweeping-TXRFが森らによって提案されました[2]。この方法により、高スループットのウェーハ全面マッピング分析が可能になりました。測定時間は測定点数によって変わりますが、高スループットモードでは、1枚30分以下です。Sweeping-TXRFの測定結果はカラー等高線で表され、不純物の面内分布の様子が一目瞭然です。また、全測定位置のスペクトルを積算することにより、ウェーハ表面の平均不純物量を算出することもできます。現在では、この手法がTXRF運用の主流になりつつあります。

図8は実際のプロセスで汚染されたウェーハの測定例で、鉄の汚染分布図と代表点におけるTXRFスペクトルを示しています。汚染分布図から鉄汚染の分布が一目瞭然です。TXRFスペクトルからは、鉄の他、クロム、ニッケルも検出されており、この部分はステンレス系の汚染であることが分かります。最近の装置は、エッジや裏面分析機能もあります。

応用例2 VPD-TXRF：

ICP-MS等に使用されている前処理技術であるVPD法[3]は、最近ではTXRFにも応用されるようになってきました。VPD法はフッ化水素酸蒸気により酸化膜を分解後、少量の溶液によりウェーハ表面上の金属不純物を回収する方法です。VPD-TXRFでは、この溶液をウェーハ上で乾燥させ、TXRF分析を行います。最初にウェーハ表面に散在していた金属不純物は、このVPD処理によって、TXRF検出器の検出視野範囲に集められることとなります。それによって金属不純物が濃縮され、分析感度が2桁以上向上します。市販の装置ではTXRF装置本体にVPD処理装置が組み込まれており、試料前処理から測定までを簡単に完全自動で行えるようになってきました[4]。VPD法を組み合わせると、分析感度は大きく向上しますが、破壊分析である、金属膜付きウェーハ等に適用できない等の欠点もあります。

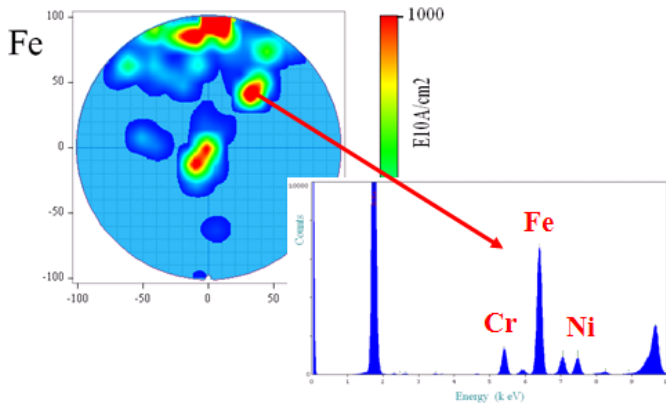


図8 鉄の汚染分布とTXRFスペクトル

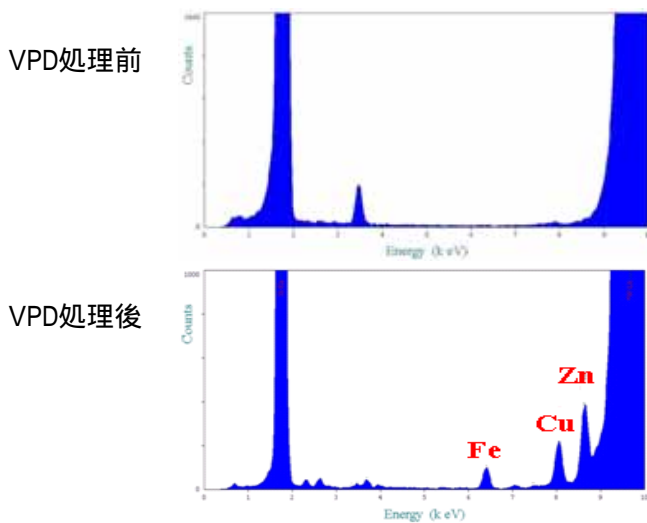


図9 VPD処理前後のTXRFスペクトル

図9は $10^8$ atoms/cm<sup>2</sup>レベルの不純物を含むウェーハの分析例です。VPD処理前では不純物は検出されていませんが、VPD処理を行うと、Fe, Cu, Zn に帰属するピークが明確に観測されます。

=====

TXRF分析では、ICP-MSで値付けした標準ウェーハを用いて定量することですが、実際にはどのように定量するのですか？

### 山上

TXRFの定量分析には検量線法が用いられます。濃度既知の故意汚染ウェーハ(標準ウェーハ)のTXRF分析を行い、得られたX線強度と濃度の関係を制御パソコンに保存します。故意汚染金属として一般的にはNiが用いられます(軽元素用にはAlが用いられます)。図10はNiの検量線で、横軸が金属濃度、縦軸がX線強度です。この関係を用いて未知試料の蛍光X線(ここではNi-K線)強度

からNi濃度を算出します。Ni以外の元素の定量分析の時には、その元素の相対感度係数を用いて強度と濃度の関係を算出します。

=====

また、TXRFでの最適なビームでの測定対象元素や検出限界、精度について教えてください。

### 山上

先述の通り、軽元素(Na, Mg, Al)の分析にはW-M線、遷移金属(Cr, Fe, Ni, Cuなど)の分析にはW-L線、重元素(W, Mo など)の分析には連続X線の一部(H.E.: High Energy)が励起源として用いられます。図11に元素とその励起源の関係を示します。

代表的な元素の検出下限値を表2に示します。

また、代表的な測定の繰り返し再現性を表3に示します。

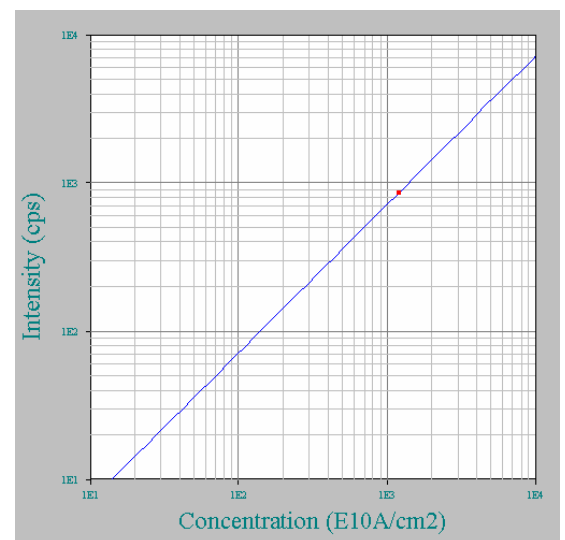


図10 TXRFのニッケル検量線例

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
W-Mα			W-Lβ						H.E.								

図11 元素と励起源の関係



表2 代表的な元素の検出下限値  
(単位:  $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>)

	TXRF	VPD-TXRF	300mm ウェーハ 1000秒測定
Na	20	0.07	
Al	14	0.04	
Fe	0.07	0.0007	
Ni	0.07	0.0007	
W	0.9	0.005	
Mo	0.6	0.003	

表3 代表的な繰り返し再現性(単位: CV%)

	10回繰り返し精度	
	試料出し入れ 無し	試料出し入れ 有り
Al-K (W-M 線励起)	0.5	2
Ni-K (W-L 線励起)	0.5	2
Mo-K (連続X線励起)	0.7	3

=====

ここまでは基本的なお話を伺いました。続いて、それぞれの最新の応用について伺います。

近年、高感度化だけでなく、測定対象の拡大としているような材料の表面や膜中のニーズが増えています。自然酸化膜レベルのシリコンウェーハ表面のほかにシリコンウェーハ表面に成膜された酸化膜や窒化膜、ポリシリコン膜などの表面、膜中、あるいは基板中など、どこまで可能になっていますか？例を挙げて紹介していただけませんか？

### 川端

VPD法にフッ化水素酸蒸気を用いると、以下に示すようなシリコン基板の膜はエッチングが可能です。

SiO<sub>2</sub>, SiON, BPSG, PSG, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>

フッ化水素酸によるエッチングで、これらの膜中に含まれるSiはSiF<sub>4</sub>ガスとしてある程度除去されますが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>はフッ化水素酸でエッチングされると表面に2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の塩が残渣となります。したがって、膜厚が100nm以上あるような窒化膜をエッチングした後は大量の塩が表面に残るために、スキャン回収液中の塩濃度が高くなりすぎ

て回収できないといった問題があります。このような場合、ノズルの形状・スキャン方法・スキャン溶液濃度等の工夫がされたノズルを用いる必要があります。

ポリシリコン膜やシリコン基板のエッチングもフッ化水素酸蒸気に特殊なガスを添加することで、1 μm以上の深さでウェーハ全面のエッチングが可能になりました。ただし、エッチング後のウェーハ表面はペアーウェーハ表面に比べると粗くなり、スキャン溶液がノズルからはみ出して液割れを起こすことがあります。この問題を解決するために特殊な形状および構造を持ったスキャンノズルシステムが開発されています。

また、特殊形状のノズルを用いることでシリコン基板の一部(約 20mm)を20 μm位の深さでローカルエッチングする方法も可能になりました。(図12)

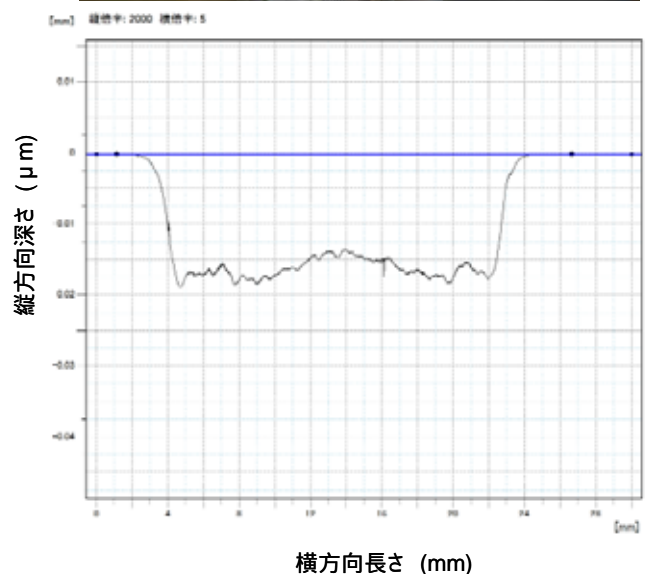
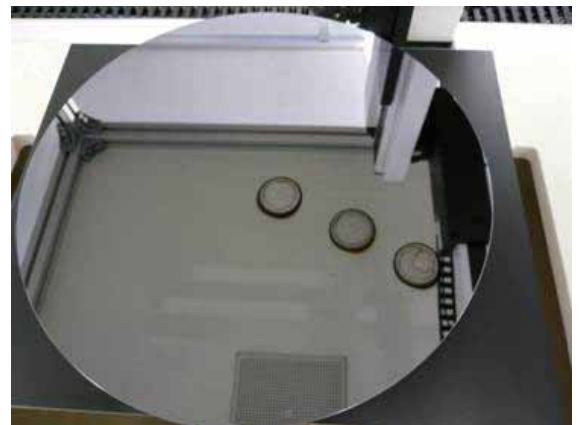


図12 全自動VPD装置によるローカルシリコン基板エッチング写真(上)とエッチングプロファイル

=====

色々な工夫をされているのですね。VPD-TXRFではVPD前処理で回収した溶液をウェーハ上で乾燥するため残渣が残るような膜では高感度な分析は難しくなりますが、ICP-MSでは溶液の測定になるので、その点で適用範囲は広がりますね。

さらに、溶液による不純物の回収と、マトリックスを含む溶液中の微量不純物のICP-MS測定において、どのような留意点やノウハウがあるのでしょうか？

### 川端

不純物を溶液に回収することさえできれば、ICP-MSで測定することが可能です。Cuの回収率を高くするためにスキャン回収溶液に高濃度の $H_2O_2$ を添加したり、白金族の元素(Ru, Pd, Ag, Pt, Au)の回収には高濃度のHClを添加したり等できるだけ回収率を高くする工夫がされています。

窒化膜やシリコン基板およびポリシリコン膜をエッチングして回収した溶液には大量のSiが含まれており、Siに起因する干渉がTiの測定に影響を及ぼします。また、SiがICP-MSのインターフェースコーンに析出して細孔を塞いでしまうこともあります。したがって、回収液中のSi濃度が0.1%を超えるような場合には、溶液を加熱してSiマトリックスを飛ばしてからICP-MSで測定するといった前処理が必要となります。

=====

TXRFについても、分析対象の応用について教えてください。

### 山上

TXRF分析の対象は鏡面ウェーハです。鏡面であればほとんどの基板に対応できます。シリコンウェーハ、酸化膜、窒化膜、ポリシリコン膜といったシリコン系だけではなく、最近では、パワーデバイスで使用されているSiC基板、LED用のGaN基板やサファイア基板、ソーラーパネル用の薄いガラス基板の表面不純物分析が行われています。TXRF法はこのような基板の表面分析を非破壊で行うことができます。このような基板表面の不純物管理基準は $10^{10}$ atoms/cm<sup>2</sup>であり、非破壊のTXRFで十分対応可能です。

一方、高感度であるVPD-TXRFは、前処理が必要であるため、そこまでのアプリケーションの広がりはなく、シリコンウェーハ、酸化膜の分析に限定されています。

=====

また、最近では、ウェーハの表面(=デバイス面)だけでなく、表面のエッジ部分(=平坦部分の最外周領域)やベベル(=ウェーハ厚み方向の端面:上部テーパ部+直胴部+下部テーパ部)、裏面などのいろいろな部分の不純物分布が求められています。どこまで可能でしょうか？ハード上の制約などがあると思いますが。

### 川端

ソフトウェア上では任意の場所を任意の形でスキャンすることは可能です。また、ハード面ではベベル専用のノズルを用いたVPD装置で上部および下部テーパ部と直胴部を含めたベベル部の回収が可能になっています。

=====

TXRFではいかがですか？

### 山上

一世代前のTXRFではエッジ分析は不可能でした。せいぜいエッジから15mm程度内側の測定が限界でした。最近では、励起X線のエッジの散乱を抑える光学系や試料室内構造の工夫によりエッジ対応が可能になった装置が市販されており、それによるとエッジ真上での測定も可能になっています。さらにVPD-TXRFではベベル回収機能も発表されています。鏡面であれば裏面測定も可能であり、自動反転機構付きの装置も市販されています。先述のSweeping-TXRFを用いれば、エッジや裏面の詳細なマッピング分析も可能です。図13はSweeping-TXRFを用いたエッジ分析の例です。エッジでは $10^{12}$ atoms/cm<sup>2</sup>レベル以上の遷移金属が検出されています。

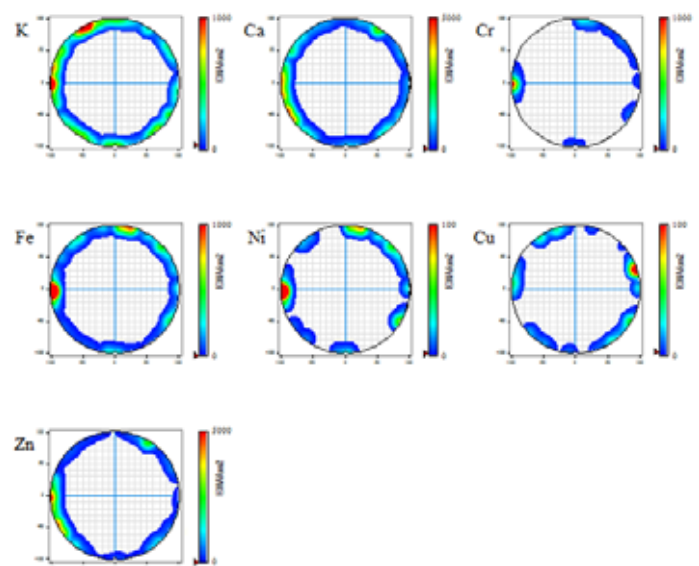


図13 Sweeping-TXRFエッジ分析例



=====

一方、TXRFについては、通常は一定の入射角での測定に対して、入射角を変化させることにより表面での不純物の付着の仕方や基板側への拡散などがわかるようですが、具体的にどのような情報が得られるのですか？

### 山上

TXRFでは非常に低角度(W-L線の場合は $0.1^\circ$ )で励起X線を照射するため、蛍光X線の強度は不純物の付着形態により変化します。図14は付着形態の異なるサンプルについて、励起X線の照射角度を連続的に変化させて測定した結果です。横軸は視射角、縦軸は蛍光X線強度です。不純物の付着形態がバルク状(基板の主成分など)の場合、強度は角度とともに増加し、臨界角近傍から急激に増加します。フィルム状(ウェット洗浄後の汚染など)の場合、バルク状と比べ低角度での強度が大きく、臨界角以上では強度の低下が認められます。粒状サンプルの場合は、さらに低角度での強度が大きくなっておりま

す。このように蛍光X線の照射角度依存データを得ることによって、不純物の定性・定量分析だけではなく、その付着形態の評価も行えます。それによって、どのプロセスで不純物が付着したのかを解明することができます。一方、不純物量が同じでも、付着形態が異なれば、蛍光X線強度(分析値)が異なることになり、これはしばしばICP-MS分析値との不一致という形で現れます。

=====

付着形態の情報が得られるのは面白いですね。しかし、汚染(不純物)の付着形態により、同じ入射角でも蛍光X線強度が変わり、つまり定量値が異なる可能性もあるということは注意しなくてはいけませんね。その他、TXRF分析での留意点やノウハウはありますか？

### 山上

TXRF分析での留意点としては、ピークの重なりが挙げられます。例えば、W-M線励起を用いたAl分析の際、Al-K線のエネルギーは $1.49\text{keV}$ ですが、それに近いエネルギーをもつものにBr-L線( $1.48\text{keV}$ )があります。つまり $1.48\text{--}1.49\text{keV}$ 付近にピークが存在する場合、それがAl-K線なのかBr-L線なのか、そのままでは区別することが出来ません。そこで次のような重なり補正と呼ばれる処理が自動で行われます。W-M線励起による測定の結果 $1.5\text{keV}$ 付近にピークが検出された場合、Br存在の確認のために別の励起源(H.E.: High Energy)を用いて重元素分析を実施します。H.E.励起ではBr-K線( $11.91\text{keV}$ )を他のピークの重なりの影響を受けることなく分析することができます。ここでBrが検出されれば、先の $1.5\text{keV}$ 付近の全ピーク面積からBr存在量の相当分を引くことによって、残分をAl-K線のピーク面積とし、そこからAl分析値を求めます。その他の元素の場合は、この重なり補正法ではなく、ピーク分離法を用いていますが、多量・多種の不純物が検出された場合は、ピークの重なりが発生しやすく、その解釈には注意が必要な場合があります。

=====

それぞれの分析手法の原理から性能や、応用技術、分析上の留意点等よくわかりました。

このようなウェーハ表面不純物分析として優れた手法は、一般的にどのような環境や、目的で使われることが多く、実際にどのくらいの分析時間でできるのでしょうか？またオペレーション性などについても教えてください。

### 川端

ICP-MSを設置する環境は通常クラス1,000程度で十分ですが、試料溶液を置くオートサンプラー部はクラス1以下の環境が推奨されます。

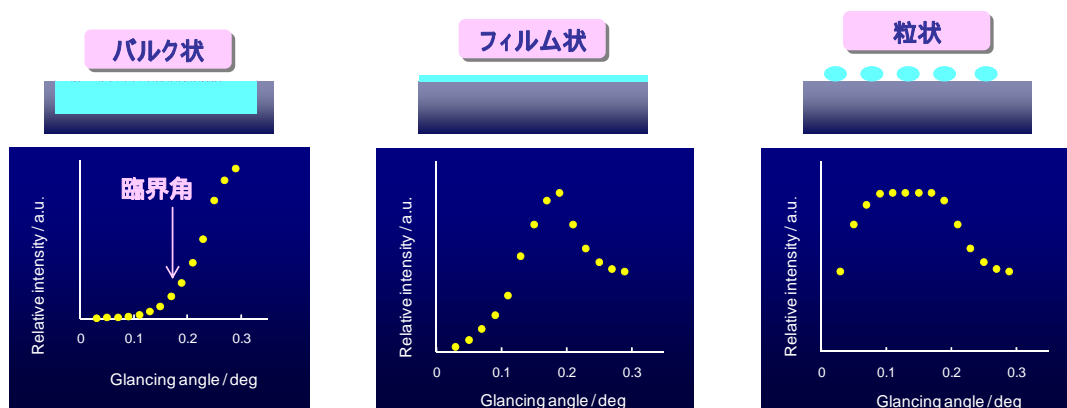


図14 蛍光X線の照射角度依存性

VPD装置はウェーハおよび回収液が長時間放置されるのでVPD装置内はクラス1以下の環境が求められます。FOUPがウェーハの搬送に用いられる場合、VPD装置が設置される部屋の環境はクラス1,000程度で十分ですが、ウェーハを開放した状態でVPD装置にセットするような場合、VPD装置が設置される部屋の環境はクラス10以下が推奨されます。

また、VPDで処理された溶液をオペレーターが手動で移動してICP-MSで分析するような場合、作業員あるいは環境からの汚染のリスクが出てきます。そのため、VPD-ICP-MSのように一体化されたシステムを用いることで、作業員および環境からの汚染を大幅に低減できます。

VPDで使用される試薬は不純物レベルが100pptあるいは10ppt以下を保証した超高純度試薬を用いることが推奨されます。

VPD-ICP-MSの場合、ペアーシリコン(自然酸化膜)や酸化膜等エッチングされやすい膜種の場合、スキャン時間が律速となり、300mmウェーハの場合、回収に約6分必要となります。一方、窒化膜やポリシリコン膜の場合、エッチング時間が律速となり、膜厚によってはエッチングに1時間くらい要することがあります。

全自動VPD-ICP-MSではOHTでFOUPがVPD装置に自動搬入され、ホストコンピュータから送られてきたレシピにしたがって、ウェーハの処理からICP-MSによる分析までが全自動で行われるため、無人化運転が可能です。

OHTを用いない場合には、オペレーターが手動でFOUP等をVPD装置にセットし、スロット毎にレシピを設定してから「測定開始」をクリックするだけで、スキャンブランクの測定、ウェーハの処理、ICP-MSによる分析、QC標準試料によるICP-MSの性能管理が自動的に管理されるシステムもあります。

### 山上

TXRF法は、その簡便さにより、ラボのみならず生産ラインでも広く使われています。生産工場ではGEM300といった自動化ラインにて、自動運転で運用されています。また、アプリケーションの広さから製造装置や新規材料の開発にも役立っています。

例えば、何らかの事故で製造装置が汚染されたとします。その装置にテストサンプルを通して、その後サンプルのTXRF分析を行います。一般的な条件では、分析開始後30分から1時間で結果が得られます。分析位置がわかっている場合は、分析開始後数分で分析可能なケースも多いです。このように、何かあったとき、すぐに分析結果が得られるのがTXRFの利点だと思います。また、すべての測定条件・レシピは制御パソコンに保存できますので、

測定開始は、ウェーハをセットし、レシピを選び、開始ボタンを押すだけです。

=====

最後に、今後の半導体デバイス製造におけるウェーハ表面不純物分析に求められているニーズに対して、将来的な展望や具体的な課題などあれば教えてください。

### 川端

ICP-MSは市販されてからもうすぐ30年になろうとしています。長年の開発と経験から装置の信頼性は飛躍的に向上し、ラボで用いられる多元素同時分析装置から半導体工場で用いられるインライン分析装置へと移行しつつあります。しなしながら、VPD法のような前処理方法は必須であり、今後より多くの膜種・元素に対応できるように更なる開発が必要と思われます。

### 山上

先に紹介しましたとおり、最近の装置は、各種基板におきまして広い元素範囲(Na~U)での表裏面・エッジ・ベベル部の不純物分析を実現しています。装置メーカーとしては、分析感度の高感度化、そして高スループット化は永遠のテーマであり、それらは今後も向上していくと思います。一方で、450mmや薄膜ウェーハの対応装置も近い将来に開発されると思います。

=====

ウェーハ表面不純物分析は様々な場面で今後も益々重要になっていくと考えられます。デバイスメーカーでのデバイス開発や製造における不純物汚染制御だけでなく、デバイス製造周辺分野の装置・材料メーカーなどの品質管理など、幅広く適用されていくと思います。

尚、今回お話いただきました内容を表4にまとめました。今後もさらなるデバイス製造のニーズに合わせて、応用技術や新たな技術を開発していただき、タイムリーな提供を期待しています。

最後に、今回のご丁寧な解説による「分析サロン」へのご協力に深謝いたします。今後とも「TSC計測分析技術交流広場」へのご協力を継続して宜しく御願いたします。

表4 ICP-MS及びTXRFの特徴

項目	ICP-MS	TXRF
測定手法の概要	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高感度分析 (Li ~ U)</li> <li>・軽元素 (Li, B, Be, Na) 分析可能</li> <li>・特殊ノズルによる分析対象拡大</li> <li>・全自動VPD-ICP-MS: ラボ分析から半導体工場の 全自動無人化インライン分析へ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・簡易非破壊分析 (Na ~ U) (短時間測定、再分析可能)</li> <li>・マッピング位置情報 (Sweeping-TXRF)</li> <li>・再現性良い</li> <li>・応用範囲広い (鏡面)</li> <li>・自動化ライン測定</li> <li>・VPD-TXRF高感度分析</li> </ul>
検出限界値	Ni: $10^5$ atoms/cm <sup>2</sup> @1秒 クールプラズマ条件	Ni: $10^8$ atoms/cm <sup>2</sup> 非破壊@1000秒 Ni: $10^6$ atoms/cm <sup>2</sup> VPD-TXRF
分析対象の応用	<ul style="list-style-type: none"> <li>・VPD法応用膜</li> <li>・ポリシリコン膜、Si基板エッチング (@1 μm以上深さ × 全面)</li> <li>・ローカルエッチング (@20mm × 20 μm深さ)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・鏡面ウェーハ</li> <li>・シリコン系及びSiC、GaN、 サファイア基板など</li> <li>・薄膜ガラス基板</li> <li>・付着形態 (照射角依存性)</li> </ul>
分析領域 (表面以外)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・任意の場所@任意の形状</li> <li>・裏面、ベベル</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・測定領域 10 ~ 15mm (検出器視野)</li> <li>・エッジ (Sweeping-TXRFマッピング分析)</li> <li>・裏面 (自動反転機構)</li> <li>・ベベル (VPD-TXRF)</li> </ul>
留意点	<ul style="list-style-type: none"> <li>・回収率向上 (白金族)</li> <li>・Si起因の影響@回収液中Si濃度&gt;0.1% (Tiに干渉、コーンに析出)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ピークの重なり</li> <li>・重なり補正法 (AlとBr)</li> <li>・ピーク分離法 (多量/多種不純物)</li> </ul>
操作性 (時間)	全自動VPD-ICP-MS (回収6分 by Dual Scanノズル @ベア-シリコン、酸化膜等)	自動化ライン自動運転 (30分 ~ 1時間、数分間@特定場所)
将来性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・多くの膜種/元素に対応した前処理方法の開発が必要</li> <li>・450mm 対応開発完了</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高感度化、高スループット化</li> <li>・450mm / 薄膜ウェーハ対応装置開発</li> </ul>

### 参考文献

- [1] Y. Yoneda and T. Horiuchi ; Rev. Scientific Instruments, Vol. 42, 1069 (1971).
- [2] Y. Mori, K. Uemura, H. Kohno, M. Yamagami, T. Yamada, K. Shimizu, Y. Onizuka and Y. Iizuka ; Spectrochim. Acta B, vol.59, 1277 (2004).
- [3] A. Shimazaki, H. Hiratsuka, Y. Matsushita and S. Yoshii ; Extended Abstracts Conference on Solid State Devices and Materials, p.281 (1984).
- [4] M. Yamagami, A. Ikeshita, Y. Onizuka, S. Kojima and T. Yamada ; Spectrochim. Acta B, vol.58, 2079 (2003).

### 用語解説

#### [ICP-MS \(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy\)](#)

誘導結合プラズマ質量分析法

詳細は「計測分析技術一覧」を参照。

<http://www.tsc-web.jp/map/pdf/ICP-MS.pdf>

#### [TXRF \(Total Reflection X-ray Fluorescence\)](#)

全反射蛍光X線分析法

詳細は「計測分析技術一覧」を参照。

<http://www.tsc-web.jp/map/pdf/TXRF.pdf>

#### [VPD \(Vapor Phase Decomposition Method\)](#)

気相分解法: シリコンウェーハ表面の膜をフッ化水素酸蒸気により分解し、金属不純物を回収する方法

一般的には、気相以外に液相を用いて分解する方法も含めてVPD法と呼ばれている



### dead rate

半導体検出器Si(Li)の数え落とし率(%)

### 同位体

同じ原子番号を持つ元素の原子において、原子核の中性子(原子の質量数)が異なる核種

### W-L 線

W-L <sup>1)</sup> または W-L -M <sup>2)</sup>:9.67 keVのX線

- 1) K. M. G. Siegbahnにより提案された古典的表示法
- 2) International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)の命名法

### FOUP (Front Opening Unified Pod)

300mmウェーハのFAB内工程間搬送・保管用容器

### OHT (Overhead Hoist Transfer)

天井走行式無人搬送車:300mm半導体工場以降の主力搬送システム

### CIM (Computer Integrated Manufacturing)

生産現場で発生する各種情報をコンピュータシステムによって統括し、生産の効率化を推進すること

### SECS (Semiconductor Equipment Communication Standard)

半導体製造装置スタンダード:半導体製造装置とホスト間の通信を目的として作成された通信規格

### HOST (Host Computer)

ネットワークを介して別の機器やコンピュータにサービスや処理能力などを提供するコンピュータ

### クラス1000

クリーンルームなどの空気の清浄度規格:1立方フィートあたり最大許容粒子数が1000個以下(@0.5 μm以上)  
最近では指定粒子径として0.3 μmや0.1 μmを用いる場合が多い

### GEM300 (Generic Equipment Model)

300mmウェーハにおける包括的装置モデル:製造装置の動作を定義する通信定義