

化学分析的手法により最近開発した半導体材料中の超微量金属不純物分析法について紹介する。ウェーハ、薄膜中の金属不純物やプロセスでの不純物汚染は歩留まりや素子の信頼性に影響を与えられているとされており、超 LSI の微細化に即した超微量、極微細領域の分析評価技術の開発が必要とされている。超 LSI の開発に必要な ppb (10^{-9} g/g), ppt (10^{-12} g/g) レベルの超微量分析法として、気相分解法、有機溶媒添加酸分解/濃縮法による薄膜中の不純物分析、ステップエッチング法、酸蒸気分解法によるシリコン単結晶の不純物分析およびフッ素樹脂の表面加工による分析中の汚染低減対策、さらにその他の半導体材料の分析などを開発した。

This paper introduces trace analysis methods for semiconductor materials by chemical means. It has been reported that impurities or contamination originating in the wafer bulk and surface, thin film, or during the process influences the yield and reliability of ULSI devices. Consequently, ppb, ppt, and/or nm analysis are required for device development.

We have developed some novel trace analysis methods; namely, thin-film analysis by vapor phase decomposition and acid decomposition/concentration in the presence of organic solvent, Si wafer analysis by step etching and/or acid vapor decomposition, surface treatment of sample vessels with fluororesin to minimize sample contamination, and analysis methods for other semiconductor materials that are necessary for ULSI development.

1 まえがき

ULSI 関連分析に要求される分析感度は、ppb, ppt と厳しくなり最近では ppq (10^{-15} g/g) レベルの評価が必要とされつつある。必要とされる分析手法は、分析・管理すべき目的・対象によって異なるが、超微量、極微細の方向に進んでいる。化学分析は試料溶解などの前処理を基本とする本質的な破壊評価法であり、通常はオフライン評価に使用されている。SIMS (二次イオン質量分析) 法や AES (オージェ電子分光) 法を代表とする物理分析は深さ分解能が高く、局所的解析では威力を発揮している。しかし、これらの方法では近年の材料の高純度化に伴い、感度不足が問題であり、今後の改善が望まれている。この点においてウェーハ全面の評価ではあるが、高感度な化学分析により汚染レベルを把握できる意義は大きい。

化学分析は標準試料を必ずしも必要とせず、さらに、元素の絶対量が測定できること、精度・正確さが優れていることなどから物理分析の標準試料の定量値を与えることも可能である。また、溶液の濃縮が可能であるため、高感度化がやすく、さまざまな分離技術を用いることにより、測定時のスペクトル妨害などを防ぐことができる。したがって、多岐にわたる半導体材料中の微量成分を高感度かつ高精度に分析できる技術としての役割を果たしている。

ここでは、最近開発した半導体材料分析についてその対象別の前処理を中心に紹介する。

2 薄膜の分析

各種薄膜のなかでもシリコン酸化膜・窒化膜は、表 1 に示すように半導体集積回路内では重要な役割を果たしている。通常、熱酸化、化学気相成長 (CVD) やスパッタ蒸着などのプロセスにより成膜されるが、このとき雰囲気、原料ガス、部材などから膜中に取り込まれた金属汚染不純物はリーク電流の増加や酸化膜耐圧劣化の原因となり、デバイスの歩留り・信頼性を低下させる。このように極微量混入する金属汚染の管理には、評価手法として超微量分析技術が必要であるが、高集積・薄膜化により、より高感度な分析方法の確立が求められている。

薄膜中の不純物分析においてバルク分析と異なる点は、試料量が少なく、したがって測定すべき金属不純物の絶対量が少ないため、絶対検出限界が優れていることが要求される点である。そのためには、測定装置の高感度化のほかに、前処理での汚染の低減が必要になる。以下に薄膜中の

表 1. シリコン酸化膜・窒化膜の役割
Roles of silicon oxide and silicon nitride in semiconductor devices

- (1) MOSFET 用ゲート絶縁膜 (ゲート酸化膜)
- (2) MOSFET 用キャパシタ絶縁膜 (キャパシタ酸化膜)
- (3) 選択拡散マスク
- (4) セル分離用絶縁分離膜 (フィールド酸化膜)
- (5) 表面保護膜 (パッシベーション)

不純物金属分析のために開発した前処理技術を紹介する。

2.1 気相分解法⁽¹⁾

試料分解時の試薬や環境などからの汚染を低減させるため、図1に示すような試料分解容器を考案した。密封容器は、一辺25 cmの立方体のフッ素樹脂製で、ウェーハキャリア、酸蒸発用ビーカー、分解液受皿から構成される。薄膜を形成した試料ウェーハをウェーハキャリアにセットし、フッ化水素酸をビーカーに入れ常温で所定の時間放置すると、発生したフッ化水素酸蒸気により薄膜が分解してウェーハ表面に液滴を生成するとともに、分解容器受皿に大部分落下する。分解液は、マイクロピペットで回収して黒鉛炉原子吸光分析(GFAAS)法および電熱気化導入/誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法で測定する。

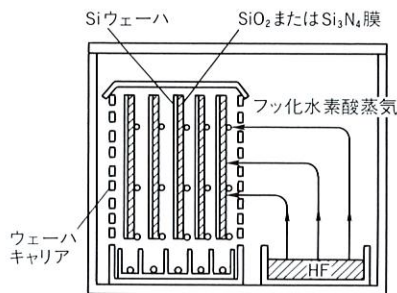


図1. 気相分解装置
密封容器内でフッ化水素酸蒸気により薄膜を分解・回収する。
Apparatus for vapor phase decomposition of semiconductor films

気相分解法と従来法(直接酸分解法)との空試験値の比較を行った結果を表2に示す。ウェーハ1 cm²当たりの空試験値は、非沸騰蒸留法で精製したフッ化水素酸を用いた場合の1/100~1/500に、市販の半導体用試薬を用いた場合の1/1,300~1/20,000と、大幅に低減することができた。この方法は1995年にSEMIスタンダードとして採用された。

表2. 気相分解法と直接酸分解法の空試験値の比較

Blank test values for vapor phase decomposition and direct acid decomposition

フッ化水素酸 分解法	非沸騰蒸留法で精製		市販の半導体用試薬	
	気相分解法	直接酸分解法	気相分解法	直接酸分解法
Na	0.19	41	0.21	2,000
K	0.09	13	0.09	1,900
Fe	0.10	55	0.11	150
Cr	0.05	5.0	0.05	40

2.2 有機溶媒添加酸分解/濃縮法⁽²⁾

気相分解法では、酸化膜厚が50 nm以下と薄い場合には、液滴が形成されないため分解液の回収が困難となる。このような薄い酸化膜の分析に対応するため、酸化膜を分解する酸に沸点の低い有機溶媒を添加した分解液を用いる方法を開発した。分解液としてフッ化水素酸0.1 ml+アセトン

3 mlをウェーハ全体に滴下する。酸化膜は親水性であるため滴下した分解液はウェーハ全体に広がるが、フッ化水素酸により酸化膜を分解した後のウェーハ表面は疎水性となるため、滴下した分解液は一つに凝縮し容易に回収することができる。さらに、ウェーハの外周部を加熱しておけば、分解液をウェーハ中心付近に凝集させることができる。

GFAAS法および電熱気化導入/ICP-MS法で測定した結果は気相分解法などの従来法とほぼ一致し、また処理時間は従来法の数時間に対し、この方法では5分以内であった。6インチシリコンウェーハ上12.5 nmの熱酸化膜を分析した結果を表3に示す。この方法では、分解と濃縮を同時に行うため簡便・迅速に処理でき、使用する薬品量も最少限にできるため超薄膜試料のように目的成分の量が非常に少ない場合に有効である。

表3. 酸化膜*中の不純物分析結果

Analytical results for oxide films

(単位: atoms/cm²)

元素	本方法	従来法
Na	3.5×10^{12}	3.7×10^{12}
Cr	5.7×10^{10}	8.7×10^{10}
Fe	1.5×10^{12}	0.9×10^{12}

*酸化膜厚: 12.5 nm

3 シリコン単結晶の分析技術

現状ではシリコンウェーハの金属不純物元素を定量する手段は表面分析、深さ方向分析、バルク分析に分類することができ、それぞれ全反射蛍光X線分析(TXRF)法、SIMS法、ICP-MS法などが活用されている。TXRF法では10 ppbレベルの金属不純物の非破壊定量が可能となり、製造工程の管理評価法として急速に普及している⁽³⁾。

3.1 ステップエッチング法による深さ方向分析

当社は表面からウェーハ内部に侵入した不純物元素を調べる方法として、ステップエッチング法を開発した。この方法では硝酸、フッ化水素酸のエッチング条件を検討することにより、0.01~10 μmのエッチング厚さが制御でき、ICP-MS法と組み合わせることにより10 pptレベルの超微量金属不純物の定量が可能である。図2に示すようにSIMS法による深さ方向の元素分布の結果とよい一致を示し、現在開発中の水素高温アニール処理ウェーハやエピウェーハなどの最先端ウェーハの評価技術として活用されている。

3.2 酸蒸気分解法によるバルク分析

バルク分析法としては試薬からの汚染が最小限に抑制される酸蒸気分解法を開発した。シリコンウェーハを硝酸、フッ化水素酸の酸蒸気だけで分解することにより、直接分解法より試薬起因の汚染量を大幅に低減できる分解が可能となった。

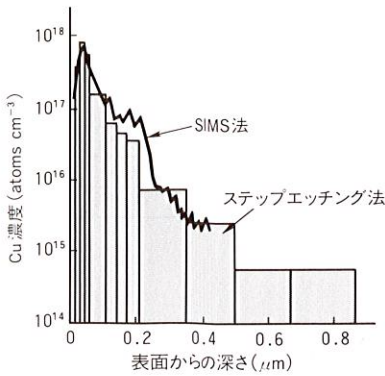


図2. ステップエッチング法とSIMS法の深さ方向分布の比較 ステップエッチング法はSIMS法と深さ方向分布がよく一致し、10 pptレベルの高感度定量が可能となった。
Depth profiles of Cu in reference Si wafer sample by step etching method and SIMS

実試料として次世代銅配線材料中のシリコンウェーハに拡散した超微量Cuの定量を行い、適切なバリア金属材料を用いることでシリコンウェーハに拡散するCuが 1×10^{12} atoms/cm³以下に抑制されることが判明し、実プロセスに展開している。

3.3 フッ素樹脂の鏡面加工による汚染低減対策⁽⁴⁾

フッ素樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐酸化性に優れた材料であり、この特性を生かして半導体製造装置の部材や配管、高純度試薬の保存容器および超微量分析器具などに広く用いられている。

超微量分析技術にとって、もっとも大きな問題はフッ素樹脂から溶出する金属元素量である。この金属元素が目的とする分析溶液に混入し、汚染の一因となったり、測定時にスペクトルなどに妨害を与えるなど、精密な超微量分析の妨げとなる。

当社ではフッ素樹脂に存在する金属元素を定量するために、石英製燃焼管法による短時間で汚染の少ない前処理法を確立し、フッ素樹脂が成型過程に10倍以上の金属汚染を受けていることを明らかにした。フッ素樹脂からの金属溶出を抑制するために、超精密加工装置を用いた鏡面加工技術を開発し、図3に示すように表面粗さ0.1 μmRa以下のフッ素樹脂容器の製作を行い、シリコンウェーハなどの超微量分析技術に適したフッ素樹脂容器を確立した。

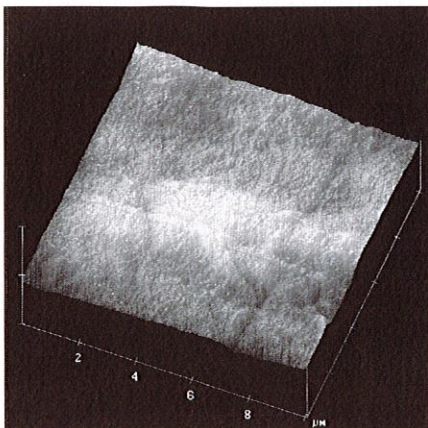


図3. 鏡面加工フッ素樹脂容器の原子間力顕像写真 従来の市販性フッ素樹脂容器に対して、鏡面加工処理を施すことで10倍以上表面が平滑化する。
AFM-nanograph of surface of mirror-polished PTFE container

4 半導体デバイスの構成材料の分析

半導体デバイスの構成材料としてはシリコン以外にも多くの原材料が用いられている。その一例を表4に示す。また、これら材料を用いた場合の含有する不純物の素子への影響を表5に示す。

表4. デバイス構成材料
Device fabrication materials

分類	材 料
基板	Si, GaAs, サファイア, ガラス
金属	Al, Cu, Au, W, Mo, Ti
セラミックス	AlN, SiN, SiC, SrTiO ₃ , Ta ₂ O ₅ , PZT
樹脂	レジスト, エポキシ, フェノール

表5. 素子への不純物の影響
Influence of impurities on device

元素	素子への影響
アルカリ金属 (Na, K)	酸化膜耐圧不良
遷移金属 (Fe, Cu, Zn)	pn 接合リーク不良
重金属 (Mo, W)	ディープレベル形成
III族元素 (B, Al)	p型反転不良
V族元素 (P, As)	n型反転不良
放射性元素 (U, Th)	ソフトエラー不良
イオン性元素 (F, Cl)	配線腐食

従来の分析は、SiN、AlN⁽⁵⁾のような化学量論のための高精度組成分析技術を主流としていたが、近年の材料の高純度化および構造の微細化に伴い高感度分析技術の必要性が高まっている。今回は、構成材料のうちのいくつかの分析法について述べる。

4.1 Ta₂O₅、SrTiO₃⁽⁶⁾薄膜の分析

Ta₂O₅、SrTiO₃はDRAM用キャパシタ絶縁膜として開発されているが、含有する不純物はリーク電流の原因となるために分析が必要となる。Ta₂O₅は薄膜、SrTiO₃はターゲットを酸分解後、Ta₂O₅はイオン交換分離法^(注1)、SrTiO₃は内標準法^(注2)によるICP-MS法で測定した。SrTiO₃の定量結果を表6に示す。試料の違いはメーカー(Aは純度99.9%、Bは99.99%)の違いである。含有不純物量もメーカー格差があることがわかる。これら分析法を用いることでプロセスからの汚染も評価することができる。

(注1) 微量成分の測定のために、主成分を分離する手段。酸の種類と濃度を変えることで、金属元素のイオン交換樹脂との親和力の差により分離する方法。

(注2) 分析元素と挙動の近い元素を比較元素として用い、測定時の変動を補正・緩和する方法。

表 6. SrTiO₃の分析結果
Analytical results for SrTiO₃

試料	(ppm)						
	Al	Zr	Mo	In	Sn	Pb	Bi
A	36	5	1.3	22	20	24	2.9
B	51	1.3	0.42	0.03	0.67	4.8	0.03

表 7. ホトレジストの分析結果
Analytical results for photoresist

元素	(ppm)		
	酸分解法	希釈法	抽出法
Na	22	21	20
K	8.6	8.7	9.3
Fe	28	31	32

4.2 ホトレジストの分析

ホトレジストはLSIでのパターン形成材として使用されているが、含有するアルカリ金属が可動イオンとなり耐電圧能力を低下させるため、各種分析が行われている。しかし、通常は試料を燃焼灰化するため操作中の汚染が懸念されている。今回、汚染の少ないアルカリ希釈法、有機溶剤および純水抽出法を用いGFAAS法で測定した。結果を表7に示す。直接酸分解法と比較しても一致する結果であり、今後の高純度ホトレジスト分析にも有効な方法である。

4.3 チタン材料の分析

Tiは、電極材やTiN、TiSiNのターゲット材として5N、6Nの純度が必要とされているが、不純物としてソフトエラーを起こすU、Thの分析が必要となる。図4にDARMに対するU、Th管理濃度を示す。16MビットDRAMでは0.01ppbレベルの管理が必要とされている。今回、酸分解後イオン交換分離法を用いるICP-MS法で測定した。結果を表8に示す。試料は市販のターゲット材であり、数ppbのU、Thが検出されている。今後メモリの進歩とともにさらに低レベルの濃度管理が必要とされるが、分析においても高感度ICP-MS法を適用し、pptレベルの分析法を開発する必要がある。

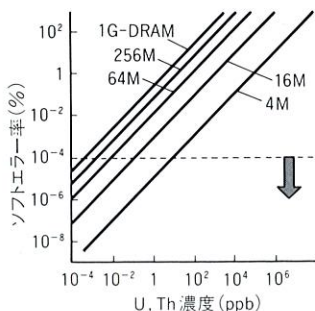


図 4. 不純物濃度の影響 高集積化に従ってウラン、トリウム含有量が厳しくなっている。
Influence of impurity concentration on semiconductor materials

表 8. 高純度チタンの分析結果
Analytical results for titanium

試料	(ppb)	
	U	Th
A	0.25	8.2
B	0.05	6.5
C	0.27	0.19

5 あとがき

以上のように、化学分析は比較的簡便にppb以下の極微量の不純物を検出・定量することが可能で、半導体関連の汚染評価手法として適性が高く、活用されている。しかし現在、プロセス、ウェーハなどで問題とされている不純物の汚染レベルは極端に低く、分析の感度は必ずしも要求を満たしていない。今後、さらに半導体デバイスが微細化するにつれ、超クリーン化のための技術の重要性は高まると考えられる。

新しい汚染防止技術の確立のためには、その進歩に即したさらに高感度かつ迅速な汚染評価技術の開発、実用化が急務である。

文 献

- (1) 松永秀樹, 他: 気相分解/黒鉛炉原子吸光法による半導体薄膜の超微量成分分析, 分析化学, 37, pp.T215-T217 (1988)
- (2) 山田裕司, 他: 有機溶媒添加酸分解/濃縮法を用いる半導体薄膜中の不純物分析, 日本分析化学会第44年会講演要旨集, p.602 (1995)
- (3) N. Tsuchiya, et al: Ext. Abst. 22nd Conf. Solid State Devices and Materials, pp.1131-1134 (1990)
- (4) M. Takenaka, et al: Evaluation of a mirror-polishing technique for fluorocarbon polymer surfaces for reduction of contamination from containers used in ultratrace analysis, Anal. Chem, 69, pp.972-976 (1997)
- (5) 林 勝, 他: 加圧酸分解を用いる窒化アルミニウムの分析, 分析化学, 37, pp.T202-T204 (1988)
- (6) S. Kozuka, et al: Determination of impurities in strontium titanate ceramics by inductively coupled plasma mass spectrometry, Fresenius J Anal Chem, 351, pp.801-802 (1995)



竹中 みゆき Miyuki Takenaka

研究開発センター 環境技術研究所。
半導体・液晶材料の超微量分析評価技術の開発に従事。日本分析化学会、日本化学会、応用物理学会会員。
Environmental Engineering Lab.



山田 裕司 Yuji Yamada

研究開発センター 環境技術研究所。
半導体材料・プロセスの分析評価技術の開発に従事。日本分析化学会会員。
Environmental Engineering Lab.



小塚 祥二 Shoji Kozuka

研究開発センター 環境技術研究所。
化学分析を用いる無機・有機材料の分析技術開発に従事。日本分析化学会会員。
Environmental Engineering Lab.