

# A

## ウエハ関連の極微量金属・イオン分析技術

ウエハ関連の極微量金属・イオン分析は、半導体製造における上工程の評価手法として、多くのニーズがあり盛んに行われている。半導体プロセスの進歩にともない、要求される定量下限は年々厳しくなり、これにともない、分析に供するクリーンルーム環境、前処理技術、および測定装置の開発は急速な進歩を続けている。

今回は、最新のウエハ関連化学分析技術として、①極微量化学分析におけるクリーンルーム環境、②最新の高周波誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法、③自動前処理装置を用いたウエハ前処理法、および④イオンクロマトグラフ法を用いたウエハ表面分析について紹介する。

環境化学事業部  
評価分析部 化学分析室  
虎山 仁

### A-1 極微量化学分析におけるクリーンルーム環境の概要

1990年代、化学分析で使用していたクリーンルームは、簡単なブースを設置した清浄度クラス1000~10000程度のもが多く、一般的な分析室の延長線上にあった。2000年代に入り、分析ニーズの高度化にともない、分析環境にも高度なクリーン化が求められるようになった。第1図に1990年代の標準的な分析用クリーンルームを、第2図に最新の分析用クリーンルームを示す。<sup>\*1)</sup>

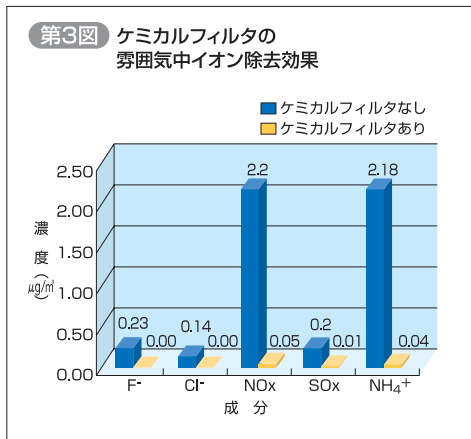
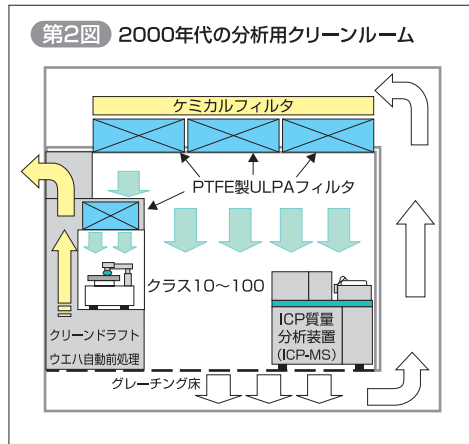
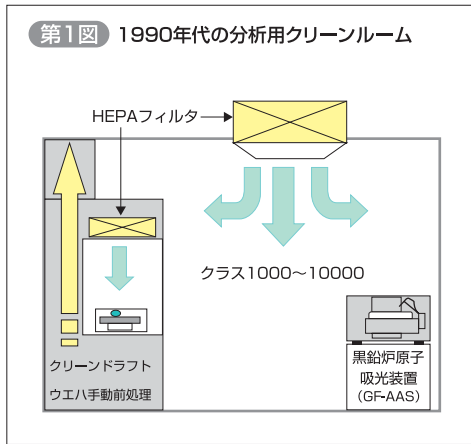
現在の分析用クリーンルームは、天井部全面へのエアフィルタ設置およびグレーチング床設置による空気循環により、クラス10程度の清浄度が確保できている。エアフィルタについては、ガラス繊維製HEPAフィルタとフッ化水素酸蒸気の接触によるフィルタからのほう素拡散を防止するため、耐薬品性のあるPTFE製ULPAフィルタを用いている。また、イオン成分および有機成分も重要な管理項目となるため、ケミカルフィルタを設置して

いる。ケミカルフィルタは、陰イオン交換フィルタ、陽イオン交換フィルタおよび活性炭フィルタにより構成されるが、金属成分分析の前処理には酸処理をとまなうため、分析項目に適合したフィルタを選択している。さらに、超高感度のウエハ前処理では、清浄度クラス1のスペース確保および使用する設備のメタルフリー化や、揮発性有機物質(VOC)対策が必要になる。これらにより、現在の分析用クリーンルームは、最新の半導体製造ラインからくらべても、遜色のない清浄度を確保できている。

第1表にウエハ暴露による金属成分の汚染評価結果を、第3図にケミカルフィルタ設置前後のイオン成分量の違いを示す。最新のクリーンルームでは24時間暴露試験後でも、ウエハの金属成分による汚染はほとんどなく、またエア中のイオン成分量についても大きく低減できている。

#### 参考文献

<sup>\*1)</sup>  
「シリコンウエーハの洗浄と分析」島ノ江憲剛、上村賢一、森 良弘、大塚 進 著、リアライズ社(1998)



第1表 ウエハ暴露による金属成分の汚染評価結果 [単位:×10<sup>10</sup>atoms/cm<sup>2</sup>]

	成分								
	Na	Al	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
クラス10 ブース内	0.004	0.006	<0.002	0.013	<0.006	<0.003	0.001	<0.001	<0.001
クラス1,000 クリーンルーム内	0.87	0.16	0.44	0.90	<0.006	0.27	0.033	<0.001	0.40
クラス10,000 クリーンルーム内	6.0	1.7	3.0	1.9	0.012	0.32	0.031	0.024	0.98
定量下限	0.001	0.001	0.002	0.005	0.006	0.003	0.001	0.001	0.001

\*試験環境: 暴露試験24時間 (300mmウエハ使用)

## A-2 最新のICP質量分析法の概要

ICP質量分析法は、高周波誘導結合プラズマ (ICP) をイオン源とした質量分析法であり、半導体関連材料の微量金属分析でもっともよく用いられている手法である。Li~Uまでのすべての元素が測定対象となるが、イオン化効率や様々な妨害要因 [ガス成分 (C, N, O, Ar等)、溶媒、酸] により、検出感度に違いがある。ICP質量分析法は、質量分析器の種類により四重極型と二重収束型に分けられるが、装置の取扱い、設置場所および価格面から、四重極型が一般的に普及している。第4~6図にICP質量分析法の機構を示す。

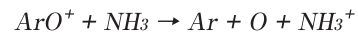
ICP質量分析法はArプラズマを用いているため、初期の装置は半導体工程で重要な成分であるK (質量数: 39)、Ca (40)、Fe (56) が、ArおよびAr由来の分子イオンであるAr (39)、Ar (40)、ArO (56) の質量干渉を大きく受け、感度が悪かった (第4図)。このため、ウエハ前処理溶液の測定には黒鉛炉原子吸光法が主として用いられていた (第4図)。\*2) \*3)

1990年代後半より採用されたクールプラズマ法では、Ar由来の分子イオンの発生を抑制できるようになり、K (39)、Ca (40)、Fe (56) が高感度で測定できるようになった (第5図)。さらに、2000年代に入り、液使用量の少ないPFAマイクロフローネブライザーが開発され、少量 (100~200 μL) の試料溶液で安定した測定が可能になり、ウエハ前処理溶液の測定はICP質量分析法に一本化されるようになった。クールプラズマ法は非常に優れた方法であったが、プラズマの温度が低いことから、イオン化効率が低下し、高マトリック

ス溶液における感度低下や、硫酸、磷酸溶液などで、SおよびP由来の分子イオンの質量干渉が解消されないという欠点があった。

近年、分子イオンの低減手法として、分子イオンに反応ガス (H, He, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>) を衝突または反応させることで、質量干渉を除去する機能 (コリジョンセルまたはリアクションセル) を採用した装置が主流になりつつある。これらの装置ではホットモードプラズマを用いることで、クールモードプラズマでみられたイオン化効率の低下を起こすことなく、K (39)、Ca (40)、Fe (56) を高感度で測定することができる。

反応ガスとして、アンモニアを用いた例を (第6図) に示す。ホットモードプラズマにより発生したArO<sup>+</sup> (質量数: 56) はリアクションセル内でアンモニアと反応しArとOに分解される。生成したAr、O、およびNH<sub>3</sub><sup>+</sup>は質量バンドパスフィルタにより取除かれ、Fe<sup>+</sup> (56) のみが検出器に送られる。



リアクションセルの特徴は、様々な種類の分子イオン除去に有効な点であり、クールプラズマ法では難しかった高濃度の酸やマトリックス溶液中の微量分析が可能となった。第7図に塩酸5%溶液中のAs (75) の検量線を示す。ホットモードプラズマの測定では、分子イオンであるArCl (質量数: 75) の影響のため、有効な測定ができなかったが、リアクションセルを用いることで、分子イオンであるArCl (質量数: 75) を除去することが可能となり高感度分析が可能となった。\*4)

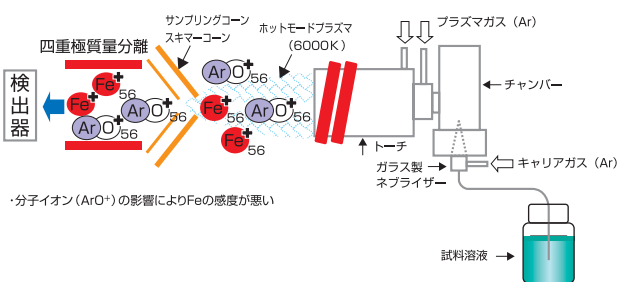
### 参考文献

\*2) 「プラズマイオン源質量分析」 河口広司、中原武利 編、学会出版センター (1995)

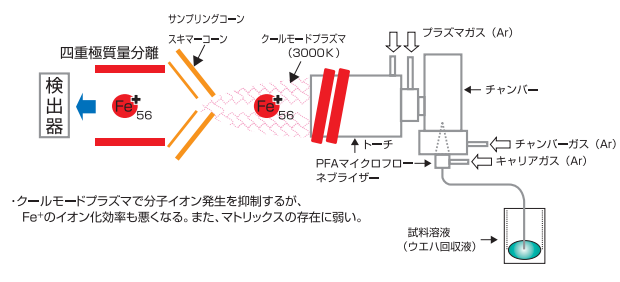
\*3) 「入門機器分析化学」 庄野利之、脇田久伸、松下隆之、藤原学 他著、三共出版 (1988)

\*4) パーキンエルマー ELAN DRCII カタログ

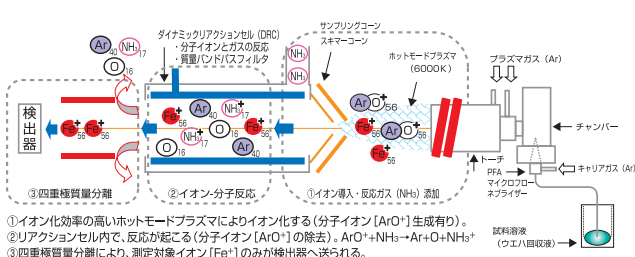
第4図 ICP-MS機構 (初期の装置)



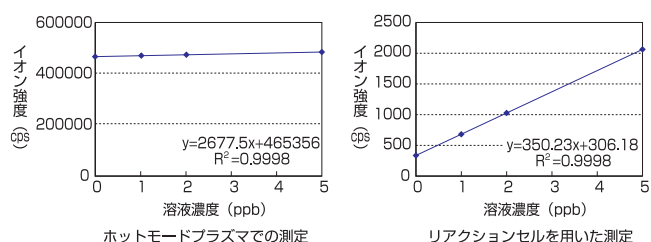
第5図 ICP-MS機構 (クールプラズマ法)



第6図 ICP-MS機構 (リアクションセル)



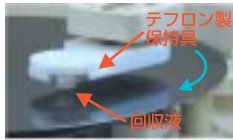
第7図 塩酸5%におけるAs (75) の検量線



## A-3 自動前処理装置を用いたウエハ前処理方法の概要

ウエハ表面金属成分分析の前処理は、フッ化水素酸を用いた気相分解法（VPD法）が一般的である。現在VPD法には自動前処理装置が普及しつつある。自動前処理装置にはウエハ上での液回収のみを行う半自動タイプと、ロボットアームでウエハ搬送を行う全自動タイプの装置が市販されている。第8～9図に自動前処理装置の例を示す。

第8図 ウエハ自動前処理装置（半自動タイプ）の外観

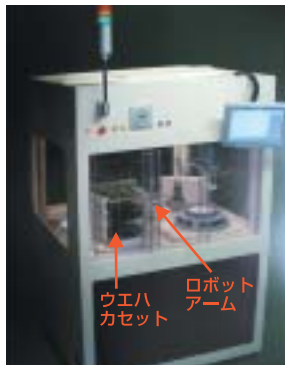


第10図に、自動前処理装置を用いたウエハ表面のサンプリングパターン例を示す。ウエハ回収液の回収位置はコンピュータ制御され、0.1～1mm単位での位置設定が可能である。

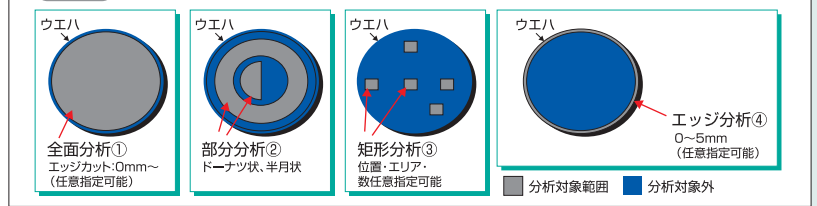
全面分析①では、ウエハ搬送時の汚染を測定対象外とするためのエッジカット設定が可能である。部分分析②では、ドーナツ状や半月型の領域を任意に設定することができる。さらに、矩形分析③では最小で5mm角のエリアを座標指定し正確に液回収することができるため、従来困難であった全反射



第9図 ウエハ自動前処理装置（全自動タイプ）の外観



第10図 自動前処理装置を用いたウエハ表面・側面のサンプリングパターン例

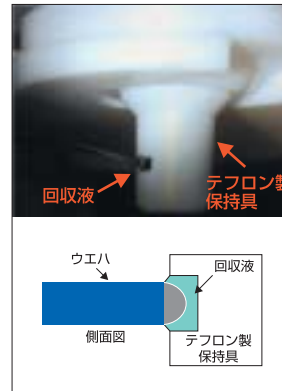


蛍光X線法やパーティクルカウンタのデータに基づいた、局所分析およびマッピング分析も可能となっている。

ウエハ表面金属成分分析でもっとも注目されているパターンとして、ウエハエッジ分析④がある。第11図に、エッジ回収時の様子を示す。回収液はテフロン製保持具の中に充填され、ウエハエッジに接触した状態で保持される。ウエハを回転させることで、エッジ部のみを回収を行うことができる。回収はウエハエッジ全体以外に、指定エリアや、ノッチ部のみを回収も可能である。<sup>\*5)</sup>

自動回収にはシリコン表面の疎水性が必須となるが、近年メタルウエハなど、疎水処理ができないサンプルが増加しつつある。このようなサンプルに対応するため、テフロン製保持具でなく、不織布を用い、ふき取りを行う手法を考案した。この手法は今後ニーズが増加しつつある親水性表面のエッジ分析に対し有効な手段である。

第11図 テフロン器具を用いたウエハエッジ回収



### 参考文献

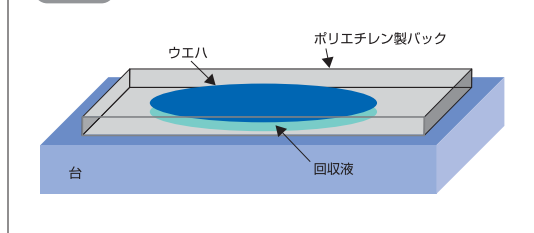
- \*5)  
NAS技研 実験室用VPD後サンプリング回収装置SCシリーズカタログ

## A-4 イオンクロマトグラフ法を用いたウエハ表面分析の概要

イオンクロマトグラフ法を用いたウエハ表面分析法は、クリーンルーム環境の影響を大きく受けることから、従来、ポリエチレン製バックを用いた全面抽出法が用いられていた。一方で、ウエハの片面のみを対象とする分析ニーズが多くあるため、クリーンルーム内での押付け法が実施されており、汚染防止の観点から、ケミカルフィルタ設置は必須条件となっている。近年、イオン分析においても、定量下限改善が必要になっており、下限改善手段として前出の2手法の長所を合わせたバック内押

付け法を考案し、イオン成分で $10^{10} \sim 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>オーダーの定量下限を実現している（第12図）。

第12図 バック内押付け法



一般の化学分析手法と比較し、半導体関連の分析技術は進歩が早く、常に新技術が開発されている。一方で、半導体製造現場では、化学分析のオート

メーション化の流れがある。分析装置や付帯設備の原理や機構を理解し、数値の正確性を検証していくことが重要である。