

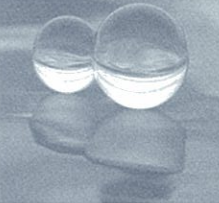
シリコンウエハーに混入した重金属汚染の検出

— キャリアライフタイム測定装置 —

半導体デバイスの集積度向上に伴い、シリコンウエハーの加工やデバイスの作製プロセスにおける重金属汚染が深刻な問題になっている。重金属は熱処理によって簡単にバルク中に拡散・固溶し、ドーパントとペアを形成したり重金属析出物や積層欠陥等を生成して、酸化膜耐圧の劣化やリーク電流の増加を引き起こすなど、半導体製品の性能に大きな影響を与えるためである。したがって、ウエハーの汚染を高感度にモニタする方法がますます重要になってきている。

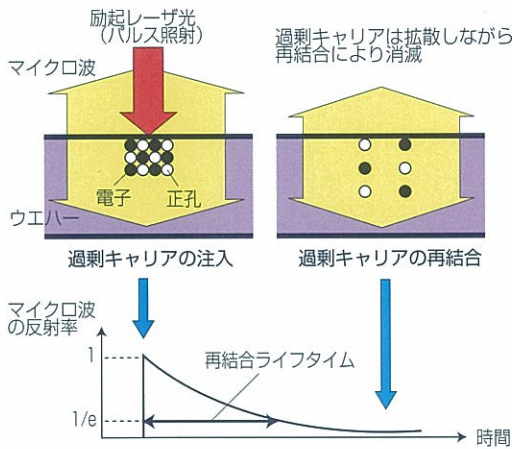
当社では、レーザとマイクロ波を利用した μ -PCD (Microwave Photo Conductivity Decay) 法によるライフタイム測定装置を製造販売している。ライフタイムは微量の重金属汚染にも鋭敏に反応するので、半導体製造プロセスでの汚染管理の必需品として広くもちいられている。

本稿では、測定原理とバルクやエピウエハーの重金属汚染の評価例、およびライフタイムから鉄濃度を求める手法などについて紹介する。



μ -PCD法

シリコンウエハーにレーザをパルス照射すると過剰キャリア（電子・正孔対）が生成され、ウエハーの物理的特性によって決まるライフタイムの後、再結合して消滅する。過剰キャリアの生成は



第1図 μ -PCD法によるライフタイムの測定

ウエハーの導電率を増加させるため、同位置に照射しているマイクロ波の反射率は過剰キャリアの密度に対応して変化する。

μ -PCD法は、マイクロ波の反射率の時間変化からライフタイムを非接触・非破壊で測定する方法である（第1図）。ウエハーに混入した重金属汚染が多いほど、過剰キャリアは素速く再結合するので、ライフタイムは短くなる。

ライフタイム測定装置（鉄濃度測定ユニット付き）の外観を第2図に示す。



第2図 鉄濃度測定ユニット付きライフタイム測定装置

C-1

バルクライフタイムの測定

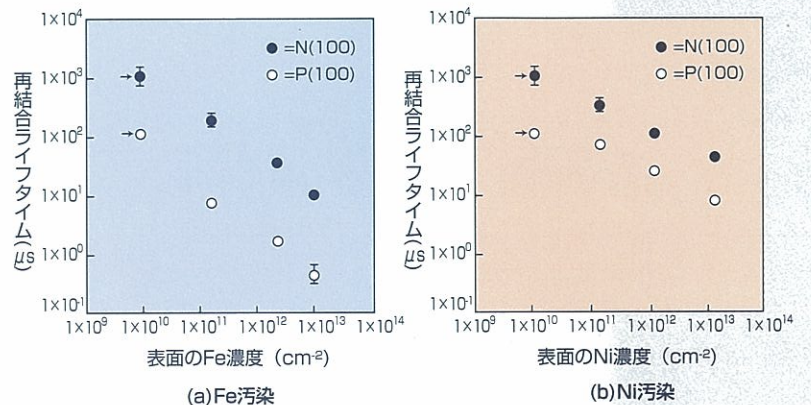
バルクライフタイムの測定では、過剰キャリア励起用レーザに波長904nmの半導体レーザを、マイクロ波系に周波数9.6GHzの導波管型検出器をもちいる。

第3図に、Fe（鉄）とNi（ニッケル）の表面汚染濃度依存性を示す。ウエハーは洗浄後、表面を金属水溶液でスピコートすることにより定量汚染し、乾燥酸素中において1000℃・10分の酸化を行なった。表面金属濃度は気相分析法（VPD）をもちいた原子吸光分析（AAS）により測定された。

Fe：BドープP型シリコンの場合、Feは室温ではFe-Bペアとして存在し、N型シリコンではFeは格子間鉄（ Fe_i ）として存在して、それぞれに特有のDeep Levelの不純物準位を形成する。Fe汚染量の増加に伴いDeep Level密度が増加するため、ライフタイムが低下する。

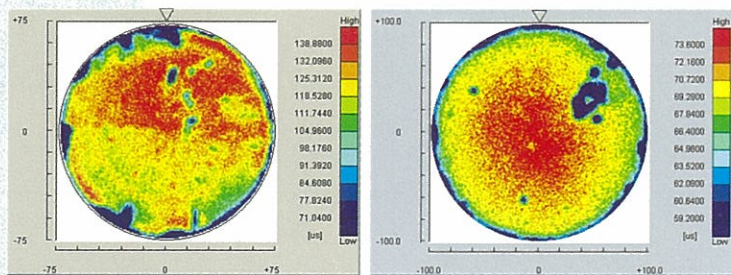
Ni：選択エッチ後の光学顕微鏡観察で、表面近

傍にシリサイドによるシャロウピットが観察されている。したがって、酸化後の冷却過程におけるシリサイド形成がライフタイムを低下させたと考えられる。



第3図 ライフタイムの汚染濃度依存性

C-2



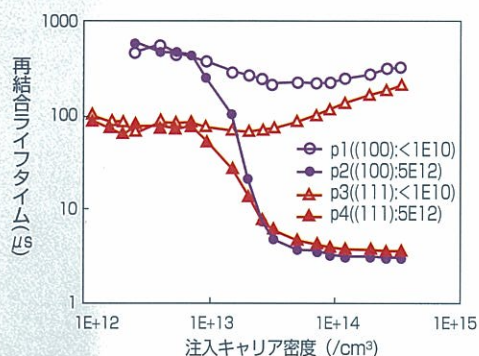
(a)熱酸化におけるボートからの汚染 (b)真空ピンセットによる裏面の汚染
第4図 ライフタイムマップによる汚染原因の推定

ライフタイムマップにより汚染原因を推定できる場合がある。

第4図(a)は、熱酸化炉のボートに付着した汚染がウエハーに転写されたケースで、ボートと接触したエッジ部の数カ所(マップ左側)のライフタイムが短くなっている。第4図(b)は、ウエハーを移し替える際に使用する真空ピンセットに付着した汚染源がウエハー裏面から混入し、ライフタイムを低下させた例である(マップ右上)。

C-3 シリコン/酸化膜界面の評価

ウエハーに照射するレーザーの光量を調整することにより、生成する過剰キャリア密度を変化させることができ、これによりバルク中の汚染と酸化



第5図 バルク汚染と酸化膜/シリコン界面のトラップ密度(Dit)の分離

膜/シリコン界面のトラップ密度(Dit)を分離することができる。

第5図は、(100)と(111)ウエハーについて、Fe汚染前後の試料におけるライフタイムの注入キャリア密度依存性を調べた結果で

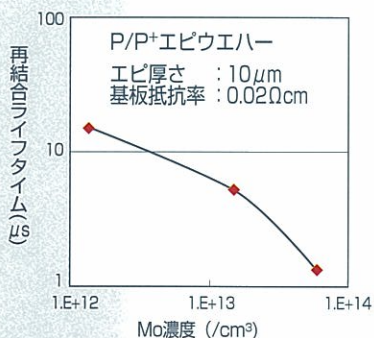
ある。(100)と(111)ウエハーのDitは、それぞれ $5.1 \times 10^{10}/\text{cm}^2\text{eV}$ および $1.9 \times 10^{11}/\text{cm}^2\text{eV}$ であり、汚染前後のFe濃度はそれぞれ $1 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ 以下および $5 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ であることが、別の測定で明らかになっている。

汚染のない試料(p1,p3)では注入キャリア密度に対するライフタイムの変化は顕著ではないが、Fe汚染した試料(p2,p4)では $10^{13}/\text{cm}^3$ 以下の注入キャリア密度において、それぞれのDitで決定されるライフタイムに収束していることがわかる。

これは、注入キャリア密度が減少するにつれて、酸化膜/シリコン界面近傍の空乏層における再結合が支配的になるためである。従って、注入量を変化させながらライフタイムを測定することによって、シリコン/酸化膜界面の評価が可能になる。

C-4 エピ層のライフタイム測定

P/P⁺やN/N⁺のエピウエハーでは、基板の抵抗率が0.001~0.1Ωcmと非常に低いため、マイクロ波の反射率が極めて高くなる。そのため、バルク用のライフタイム測定と同じ構成では、検出器の出力が飽和したり、マイクロ波ノイズが重畳する



第6図 ライフタイムとエピ層のMo濃度の関係

ため、過剰キャリア注入による反射率の変化を検出することが困難である。当社では、マイクロ波検出系に周波数26GHzの発振器を用いた差動法を適用するとともに、薄いエピ層へ効率的にキャリアを注入するため、励起用に波長523nmのYAG

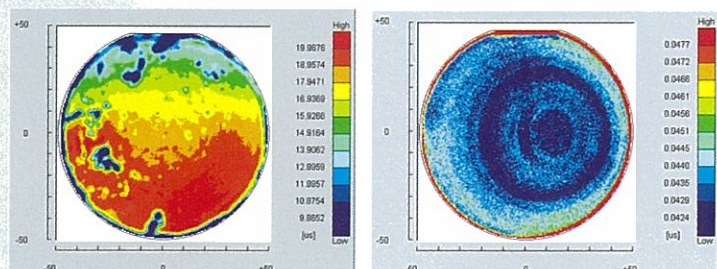
レーザーを採用して、エピウエハーのライフタイム測定を可能にしている(差動μ-PCD法)。第6図にMo(モリブデン)で強制汚染したP/P⁺ウエハー(エピ層:抵抗率10Ωcm、厚さ10μm 基板:抵抗率0.02Ωcm)のライフタイム測定結果を示す。

エピ層のMo汚染濃度はDLTS法により測定されている。汚染濃度の増加とともに、ライフタイムが減少することが確認された。これは、エピ層の汚染により再結合中心の密度が増加し、SRH(Shockley-Read-Hall)プロセスにより電子・正孔の再結合割合が増加したためと解釈できる。

P/P⁺型(エピ層:抵抗率15Ωcm、20μm厚、基板:抵抗率0.02Ωcm)のエピウエハーを、熱酸化炉にて厚さ20nmの酸化膜を成長させた後、エピ層側と基板側のライフタイムを測定した(第7図)。

エピ層側の測定結果には、エッジ領域に接触による汚染と考えられる特有のパターンが現われている。また基板側には同心円状のパターンが観察された。このパターンはエピ層のマップには現われていないことから、低抵抗率ウエハーに発生しやすいスワール欠陥によるものと考えられる。

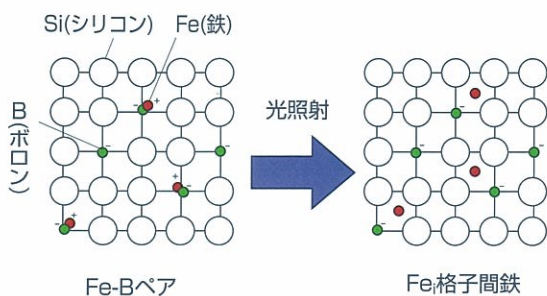
このように、差動μ-PCD法を用いると、基板の影響を受けることなくエピ層の評価が可能になる。



(a)エピ層側からの測定 (b)基板側からの測定

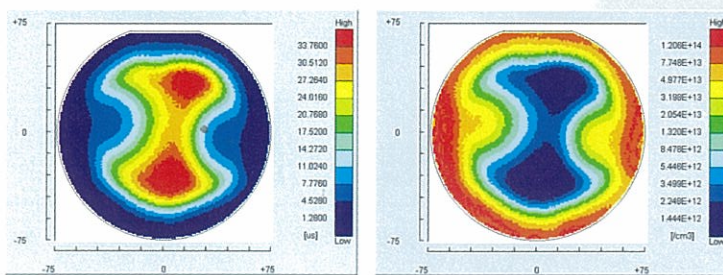
第7図 P/P⁺エピウエハーのライフタイム測定

B (ボロン) をドーピングしたP型ウエハーにFe (鉄) が混入すると、Feは正イオンになるため負にイオン化した格子位置のボロンと結合し、Fe-Bペアを形成する。ウエハーに強力な光を照射すると、発生したプラズマによりFe-Bペアは容易に壊され、Fe_i (格子間の鉄) とBs (置換ボロン) に解離する (第8図)。Fe-BペアとFe_iでは、バンドギャップ中のエネルギー準位や電子・正孔の捕獲断面積が異なるため、ライフタイムが異なる。従って、光照射前後のライフタイムを測定し、それらを比



第8図 光照射によるFe-Bの解離

較することによって、鉄濃度を定量測定することができる。第9図に、鉄汚染されたP型ウエハーのライフタイムマップと鉄濃度マップを示す。ライフタイムの平均値は13.3μsであり、鉄濃度の平均値は3.8E13/cm³と算出された。マップを比較すると、ライフタイムの長・短は鉄濃度の低・高とよく対応しているため、汚染元のほとんどが鉄であることがわかる。



(a) ライフタイムマップ (平均ライフタイム=13.3μs)
(b) Fe濃度マップ (平均鉄濃度=3.8E13/cm³)

第9図 P型ウエハーの鉄濃度測定

コロナチャージオプション

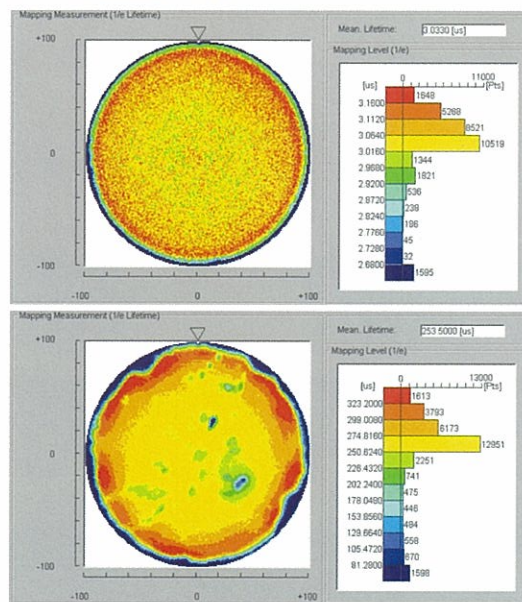
300mmウエハーを用いた半導体デバイスの製造プロセスでは、枚葉処理の比率がバッチ処理より大きい。そのため、酸化膜形成には熱酸化炉ではなくRTP (Rapid Thermal Process) 装置が使われることが多い。RTPによる酸化膜には、シリコンとの界面に再結合中心が高密度に存在し、ライフタイム測定のために注入した过剩キャリアが主として界面で消滅するため、前述のC-2で述べた方法だけではバルクライフタイムを測定できない。

当社では、コロナ放電により生成したイオンを酸化膜上に堆積させ、界面付近のキャリアをバルク中に押し込める方法を開発した (第10図)。

コロナチャージしたウエハーにレーザを照射すると、イオンの極性により少数キャリアまたは多数キャリアは界面に存在しなくなるので、RTPによる酸化膜でもバルクライフタイムを測定できる。

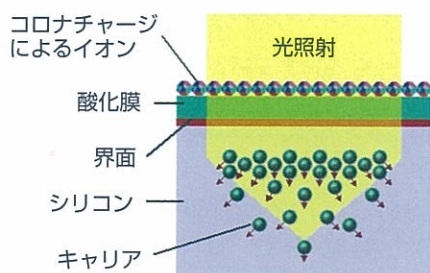
第11図に、コロナチャージ前後のウエハーのライフタイムマップを示す。上図ではライフタイムが3μs程度と短く、特徴的なパターンも現れていないのに対し、下図ではライフタイムは100倍近

くに伸び、マップにもプロセス起因と見られるパターンが確認された。



上) コロナチャージなし (平均ライフタイム=3.0μs)
下) コロナチャージ後 (平均ライフタイム=253.5μs)

第11図 RTP酸化膜付きウエハーにおけるコロナチャージの効果



第10図 コロナチャージによるキャリア押し込め

μ-PCD法によるライフタイム測定装置について紹介した。シリーズにはノッチ/オリフラ合わせや、カセットtoカセットのウエハー搬送が可能な全自動タイプ、オフライン評価や研究用に適したマニュアルタイプがあり、それぞれに、標準/エビ/界面評価機能を持った装置をラインナップしている。すべての装置に鉄濃度測定機能やコロナチャージオプションを搭載可能である。

[LEO事業本部 住江伸吾]