

D

全反射蛍光X線分析法(TXRF)によるウエハー表面分析

全反射蛍光X線分析法(TXRF : Total Reflection X-ray Fluorescence)は、試料表面の金属成分を非破壊・高感度で迅速に分析することができる分析法で、半導体業界ではウエハー表面の金属汚染分析用として標準的に用いられている。本法は蛍光X線分析法の一種であるが、X線の全反射現象を利用して、入射X線および基板成分の影響を低減させており、特徴としては、①非破壊・非接触、②高感度($10^9 \sim 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ オーダー)、③迅速(15分/点)、④面内分布測定が可能、⑤ICP質量分析法では感度的に困難なS, Cl, Arなどについても測定可能なことが挙げられる。

本稿ではTXRF法の基本原理とともに、最近開発が盛んなVPD-TXRF法についても述べる。

D-1

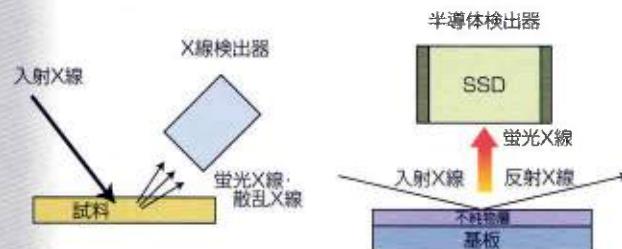
基本原理

- 1) 島ノ江壽剛、森良弘他
「シリコンウェハーの洗浄と分析」1998年 リアライズ社
- 2) 河合健一 表面化学
Vol.17, No. 10, pp. 592, 1996
- 3) 味間恒夫、西荻一夫他
「ULSI製造における汚染の実態」1998年 リアライズ社

全反射蛍光X線分析法

通常の蛍光X線法(XRF法)では入射角度が30~90°と大きく、試料の内部までX線が侵入するため試料の組成分析(バルク分析)を行っている(第1図)。ところがシリコンウェハーで要求される表面汚染を考えた場合、XRF法では基板であるシリコンの蛍光X線や散乱X線が多くなり、本来目的とする表面についての有効な情報を得ることは困難である。TXRF法では入射X線を全反射臨界角の1/2~1/4程度(臨界角が0.2°の場合は0.05°程度)の角度で入射するため、ウエハー上の最表面部分とそこから数nm~数十nm程度の領域の表面汚染評価を行うことが可能である(第2図)。

TXRF法ではX線検出器を基板に対し垂直に配置(測定視野10mm ϕ)することおよび全反射現象



第1図 蛍光X線法 (XRF法)

第2図 TXRF法

を利用することで、入射X線と基板であるシリコンウェハーの影響を大幅に低減し、XRF法では不可能な表面領域の高感度分析を達成している。

定性分析

蛍光X線(K α , K β , L α , L β など)のエネルギーは各元素固有の値をもっているため、試料から発生する種々の蛍光X線をエネルギー分解することにより容易に元素の同定を行うことができる。

TXRF法による測定元素の範囲は入射X線の種類によって異なるが、一般的にはS(硫黄)からU(ウラン)までである。

定量分析

通常のXRF法で定量分析を行う場合、対象試料に応じた標準試料を準備し、検量線の作成を行っている。一方、TXRF法では測定対象をシリコンウェハーに特化し、なおかつ全反射現象を利用し基板からの影響を低減させているため、定量分析には濃度既知の標準ウエハーが用いられている。

標準ウエハーはシリコンウェハーの表面にスピニコート法によりNiを故意汚染させたものが最もよく用いられている。標準ウエハーのNi濃度は通常 $2 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ 程度であり、Ni以外の元素の定量には理論感度係数を使用している。

D-2

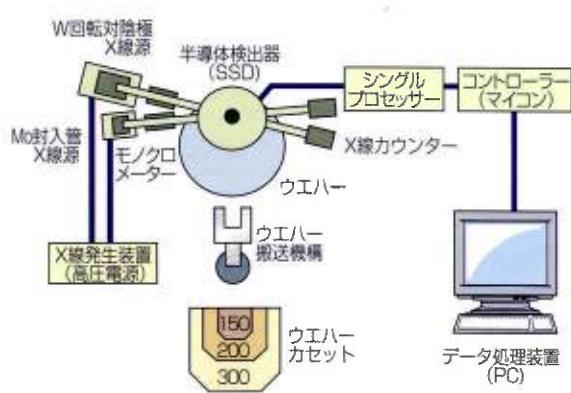
装置構成と定量下限

- 4) 株式会社テクノス
TREXシリーズカタログ
- 5) 株式会社リガク
TXRFシリーズカタログ

第3図にTXRF法の装置構成を示す。

装置はX線発生装置、ウエハー搬送部、半導体検出器(SSD)、データ解析部により構成されている。最近では300mmウエハーに対応のため装置自体も大型化している。

X線発生装置については、従来は出力の大きい回転対陰極型が使用されていたが近年はメンテナンス性の問題から封入型X線管が用いられることが多い。X線源として最も一般的に用いられているのはW(タンゲステン)であり、半導体製造工程で最も注目される代表的な遷移金属元素(Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)を高感度で



第3図 TXRF装置の構成

測定することができるが、一方で、Pよりも軽元素および入射X線であるW-L_β(9.673eV)の影響を受ける元素については測定対象外となる。

第1表にW封入管X線源を用いた場合の対象元素と検出下限を示す。最近半導体業界では、軽元素測定の要求が強くなり、またさまざまな新素材が使用されるようになっていることから、複数のX線源の組み合わせが必要となっている。Mo(Mo-K_α:17.446keV)およびAg(Ag-K_α:22.105keV)をWと併用することでW-L_βで測定対象外であるGa, Ge, As, Br, Ta, W, Pt, Au, Pbなどが測定可能となる。

第1表 対象元素と検出下限(W封入型X線管)

元素	$\times 10^{10}$ atoms/cm ²	元素	$\times 10^{10}$ atoms/cm ²	元素	$\times 10^{10}$ atoms/cm ²
S	17	Cr	1.0	Zn	0.3
Cl	11	Mn	0.8	Pd	5.0
K	4.8	Fe	0.6	Ag	4.2
Ca	3.4	Co	0.5	Sn	2.5
Ti	1.7	Ni	0.4	Ba	1.1
V	1.3	Cu	0.3	その他 Al, Na, Mg, Ru, Rh, Os, La, Ce, H	

*各元素が単独で存在した場合に期待される目安値
(Ni標準試料測定からの算出値:メーカー提示による)

□ 検出下限の求め方

$$LLD = 3 \frac{C}{I_{net}} \sqrt{\frac{I_{back}}{T}} = 3K\sigma_B$$

C : 標準試料の化学分析値
 I_{net} : 標準試料のピーク強度
 I_{back} : ブランク試料のバックグラウンド強度
 T : 測定時間(sec)
 K : 検量線勾配
 σ_B : バックグラウンド強度の標準偏差

TXRF法で感度が悪いとされている軽元素のうちNaについてNaは蛍光収率が低いこと(Niの1/20程度)と、検出器の窓であるBeによる吸収が大きいことが低感度の原因となっている。

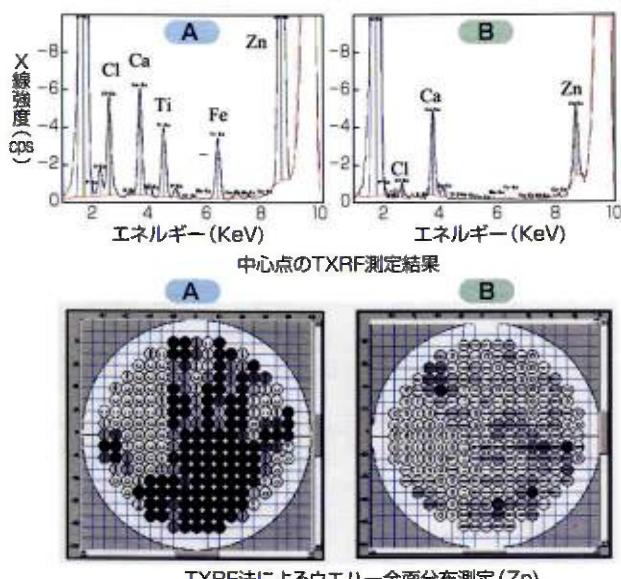
一方Alについては、Al-K_αのエネルギーが1.487keVであるのに対し、基板であるシリコンウエハーからのSi-K_αが1.740keVと253eVしか離れていないため、蛍光X線が大きくオーバーラップし、ピーク分離が困難になっている。現在、これらの改善法として、Cr管球(Cr-K_α:5.412keV)が開発されている。これによりNa～Tiまでの軽元素の感度向上が図られており、AlについてW-L_βより1桁高い感度を得ることができる。また、基板からのSi-K_αを発生させず、Al-K_αを励起できるものとして、W-Moを使用する手法も用いられている。

これらの改善によりAlにおいても計算上 10^{11} atoms/cm²レベルの検出下限がカタログ仕様値として記載されているが、実サンプルでの検出下限は基板のシリコンの影響を大きく受けるため、 $5 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13}$ atoms/cm²程度になると考えられる。このため半導体製造工程で要求される 10^{10} atoms/cm²レベル達成のために後述のVPD-TXRF法の実施が不可欠になってきている。

D-3

TXRF法での測定例

TXRF法はデバイス製造におけるイオン注入、エッティング、薄膜形成、CMP、洗浄などの各プロセスや、製造装置、検査装置、ユーティリティ(超純水、試薬類、ガス)などにおける金属汚染源評価手法として幅広く使用されている。さらに、ウエハー暴露試験による環境測定、さまざまな部材の転写テストに用いることで、特色である高感度・迅速性を十分に発揮することができる。第4図にクリーンルーム用手袋のウエハー転写試験結果を示す。A、B2種類の手袋を清浄なウエハーに押し付け、TXRF測定を行うことで、手袋からの転写成分、量および分布を迅速に検査することができる。

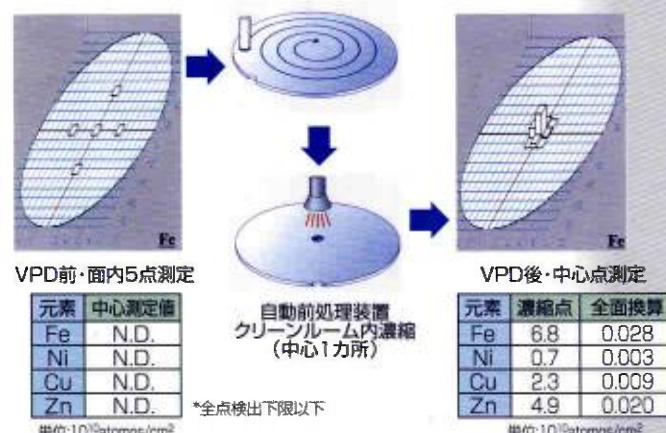


第4図 クリーンルーム用手袋のウエハー転写試験

VPD-TXRF法

VPD(vapor phase decomposition:気相分解)法は従来ICP-MSなど化学分析の前処理法として用いられており、フッ化水素酸による気相分解実施後に回収液を添加し、表面汚染成分を回収する手法である。VPD-TXRF法はVPD処理とTXRF法を組み合わせた手法であり、回収した溶液を、ウエハー表面の中心(10mmφ以内の領域)に集めて乾燥しTXRF測定を行う。ウエハー1枚(314cm²/8インチウエハー)の汚染成分が中心1点(10mmφ)に集められるため、理論上通常のTXRF法より2桁程度の感度向上が得られる手法である。

第5図に再生ウエハーのTXRF測定結果(通常測定)とVPD-TXRF測定結果を示す。



第5図 VPD-TXRF法

VPD前の測定では面内5点いずれも検出下限以下であったが、VPD後の中心点TXRF測定では各成分それぞれ 10^{10} atoms/cm²オーダーで検出されている。この検出結果をVPD操作を行った面積(314cm²/8インチウエハー)から計算することで全面平均値の算出を行うことができる。

第2表にTXRF法(通常測定)、VPD-TXRF法およびICP-MS法との比較をまとめる。

第2表 TXRF法、VPD-TXRF法およびICP-MS法の比較

	TXRF法	VPD-TXRF法	VPD-ICP-MS法
特徴	迅速・操作容易 高い普及率(300台)	高感度・次世代評価法 TXRF装置の有効利用	高感度 高精度
下限	$10^9\sim10^{10}$ atoms/cm ²	$10^7\sim10^8$ atoms/cm ²	$10^7\sim10^8$ atoms/cm ²
分析目的	品質保証として標準化	品質保証を目標	品質保証・研究開発
サンプル	非破壊	破壊	破壊
分布分析	可	不可	一部可
操作	容易 (専門技術者不要)	システム開発に課題 (専門技術者不要を目標)	操作煩雑・高度な技術必要 (専門技術者要)
処理枚数	1点(15min):100枚/日 5点(1hr):24枚/日	20枚/日(1hr/枚)	20枚/日
その他	S,Cl 可能 軽元素不得意	濃縮による汚染および 標準試料の管理要	S,Cl,P,Ar 不可 (IC,PLAASなど代替法使用)

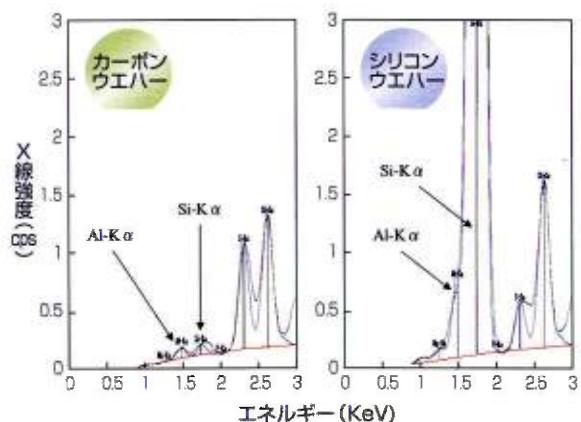
VPD-TXRF法は高感度分析を実現する代償として、TXRF法の持ついくつかの特徴を犠牲にすることになる。まず、VPD処理による破壊分析となり面内分布が測定できなくなること、さらにVPD処理による汚染に気を使わなければならなくなることであり、ICP-MSなどの化学分析と同等以上の汚染管理と作業者の熟練が必要になる。最近、VPD処理装置とTXRF装置が一体となったシステムがメーカーから商品化され、作業者の負担が軽減されつつあるが、VPD処理工程でのクロスコンタミネーション、標準試料の管理などの問題が残るため、システム構築およびその維持管理には細心の注意を払う必要がある。

また、TXRF法ではスピントコート法により作製したNi故意汚染ウエハーを標準として用いているが、VPD処理後に残るウエハー上の汚染成分は粒子状の形態をとるため、実際より検出値が低くなる傾向にある。VPD処理後の表面濃度を正確に測定するためには、同様のVPD処理で作製された故意汚染ウエハーを標準として作製し用いることが望ましい。

カーボンウエハーをリファレンスに用いたVPD-TXRF法によるAl測定

VPD-TXRF法において、回収液を清浄な別のウエハー上で乾燥させる手法をリファレンスウエハー法と呼び、1枚のリファレンスウエハー上に多点乾燥することで測定時間の大半を短縮が可能となる。当社ではリファレンスウエハー法の応用として、カーボンウエハーを用いることで、シリコンの影響を低減させ、従来測定が難しかったW管球を用いたAlの測定を可能とした。

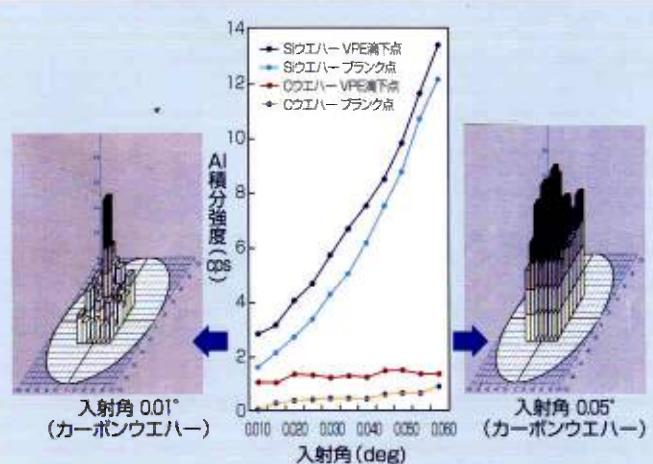
第6図に基板によるAl測定感度の違いを示す。カーボンウエハーを用いた場合、一定以上の濃度



第6図 基板の違いによるAl測定の比較(W管球)

であればW管球であってもAlのピークを確認することが可能であるが、カーボンウエハー基板内部には不純物としてAlが含まれるため、分析条件の最適化が必要である。

第7図に入射角度によるVPD滴下点とプランク点のAl強度の変化を示す。シリコンウエハーでは入射角度をあげることで強度が上昇していくがこれは基板からのSi-Kα強度の上昇によるものである。一方、カーボンウエハーではVPD滴下点が入射角度の変化に対しほぼ一定の値を示すのに対し、プランク点では入射角度の上昇にともないAl強度が強くなっている。これはカーボンウエハー基板内部に不純物として存在するAlの影響と考えられ、実際の測定では低角度(入射角0.01°)の測定において最も感度が高くなることが分かった。



第7図 入射角によるAl強度の変化

TXRF法は高感度・迅速・簡便という特徴のため半導体業界で広く普及しており、軽元素の感度向上、VPD法の発展により、今後さらに他分野での応用が期待される。

また、次世代の汚染管理手法であるVPD-TXRF法は、今後半導体業界で要求される検出感度実現ために必須の手法と考えられているが、更なる普及のためにはICP質量分析法とのクロスチェックや汚染管理強化を徹底し、従来法と同様の簡便で信頼性の高いシステムを構築することが重要である。

[環境化学事業部 評価分析部 虎山 仁]