

放射光を用いた全反射蛍光 X 線分析法 によるシリコンウェーハ表面清浄度分析

© 1991 ISIJ
技術報告
////////////////////

橋 口 栄 弘*・林 俊 一*

Analysis of Surface Cleanliness on Silicon Wafers Using Total Reflection XRF Excited by Synchrotron Radiation

Yoshihiro HASHIGUCHI and Shun-ichi HAYASHI

Synopsis:

The monitoring of surface cleanliness of silicon wafers is very important. Total Reflection X-ray Fluorescence is expected to be highly sensitive for the ultra trace contaminants on the top surface. Synchrotron radiation is an appropriate X-ray source. This method was applied to relatively heavy elements such as Cr, Fe, Ni, Zn, which were suffused on silicon wafer surfaces by spin coating technique. This method has been found to have high quantitiveness and its minimum detection limits for those elements was found to be the order of 10^{11} atoms/cm². And this method was also found to be applicable to the real samples in the course of cleaning.

Key words: X-ray fluorescence analysis; surface analysis; total reflection XRF; synchrotron radiation; silicon wafer.

1. 緒 言

シリコンウェーハはその表面の数 μm の層に素子を作るために、表面の清浄度、言い換えれば表面不純物の残存量の管理が重要である。表面汚染はライフタイムに影響し、OSF (Oxidation-induced Stacking Fault) の発生にも関連している¹⁾。非常に高純度なバルクとは異なり、表面不純物は外部からもたらされ、簡単に汚染されてしまうため、その清浄度の維持には細心の注意を払う必要がある。さらに汚染の影響をシミュレートするために、あるいは洗浄効果の評価のためにも高感度の表面清浄度の測定が必要である。

表面清浄度の測定には、表面を溶解してその溶液を分析するフレイムレス原子吸光 (AA)、誘導結合プラズマ発光分光 (ICP) などの溶液分析方法と、二次イオン質量分析 (SIMS)、オージェ電子分光 (AES)、X 線光電子分光 (XPS) などの表面を直接見る表面分析方法がある²⁾。溶液分析法は溶液を濃縮することによって、検出感度を上げられる利点があるが、①破壊分析であること、②局所分析ができないこと (通常、ウェーハ一枚全

部または複数枚を供試料とする²⁾)、③既にエッチング清浄化処理した試料の表面汚染元素をエッチングできるのかという疑問、などの問題がある。表面分析法では、一般に AES, XPS 等では感度不足であり、SIMS が高感度なことから最も有効に使われているが、①シリコン汚染元素として重要な重元素の感度が十分でない、②定量性に乏しい、という問題を有している。

そこで、最近開発された表面高感度な元素分析のできる全反射蛍光 X 線分析法 (Total Reflection X-Ray Fluorescence, TR-XRF) とシンクロトロン放射光 (Synchrotron Radiation, SR) を組み合わせた方法⁴⁾ がシリコンウェーハの表面清浄度の測定に使えるのではないかと調査した。

2. SR-全反射蛍光 X 線分析法

2.1 全反射蛍光 X 線分析法

試料表面に全反射条件で X 線を照射し、表面近傍だけから発生する蛍光 X 線を測定する表面高感度な分析法である。X 線は通常固体表面で反射しないが、平行な X 線を臨界角 (通常、0.1 度以下) で入射すると、X

昭和 63 年 12 月日本表面科学会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 20 日受付 (Received Mar. 20, 1991)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

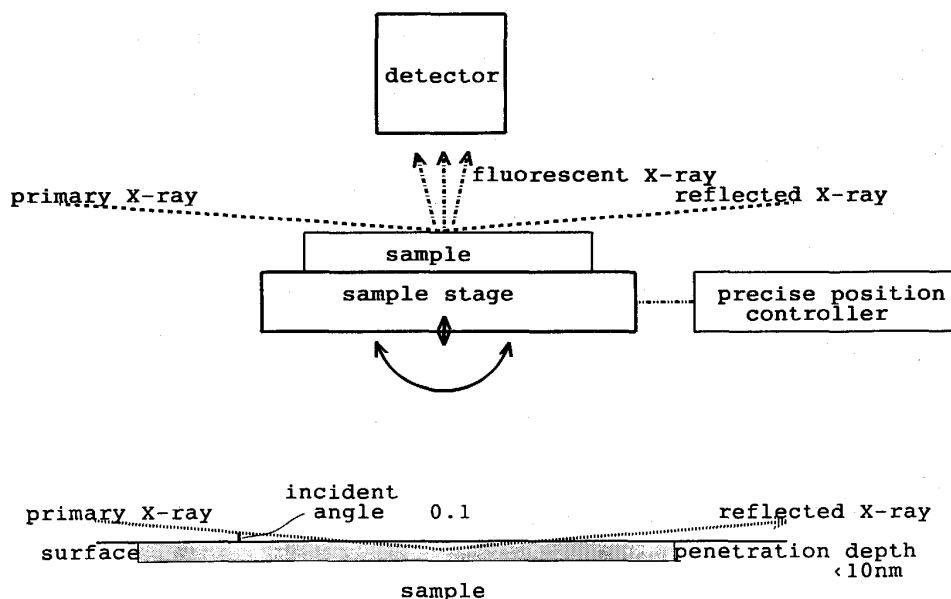


Fig. 1. Principle of Total Reflection X-Ray Fluorescence spectrometry.

線は内部に侵入せず表面で反射（全反射）される。Fig. 1 に本法の原理図を示す。全反射する時の X 線の侵入深さは $100 \text{ \AA}$ 以下と非常に浅いので、極表面原子の蛍光 X 線だけを効率的に発生させる。また、入射 X 線の散乱が非常に少ないため、通常の蛍光 X 線分析法と違ってバックグラウンドの低いスペクトルが得られ、表面に高感度な分析が可能になる³⁾⁴⁾。もちろん、重元素の感度が高い、定量性が良いという蛍光 X 線の特長はそのまま持ち合わせている。ただし、この方法を適用するには、表面平坦度が高いことが試料の必要条件となる。シリコンウェーハはこの条件を満足する試料である。

2.2 SR 光の利用

SR（シンクロトロン放射光）は次のような特性があるので、全反射蛍光 X 線分析に有利である⁴⁾。

(1) ビームの平行性：X 線の全反射のためには光の平行性が重要である。SR 光は本来、平行ビームに近いので、コリメート（光の平行化处理）しても強度の減衰なく平行ビームが得られる。

(2) 光輝度連続 X 線：測定元素の吸収端よりやや高いエネルギーの X 線を照射すると、その元素の蛍光 X 線感度は高くなる。SR 光は広い範囲で輝度が高いので、測定元素にあったエネルギーの単色光を選択できる利点がある⁵⁾。

(3) 偏光：試料により散乱される X 線が蛍光 X 線スペクトルの主なバックグラウンドとなる。偏光した光は特定の方向にしか散乱しない。SR 光の偏光は（実際には散乱 X 線が測定されないわけではないが）バックグ

ラウンドの低いスペクトルを与え、検出感度を高める。

2.3 本法の特長・欠点

本法の特長、欠点をもとめると次のようになる。

特 長	欠 点
(1) 表面に高感度の分析。	平坦な表面が必要。
(2) 重元素の感度が高い。	軽元素の感度が低い。
(3) 定量性が高い。	
(4) 非破壊分析。	

3. 表面汚染定量の定量性および検出下限の調査

表面汚染定量の定量性および検出下限を確認するための実験を、シリコンウェーハ表面を金属元素で故意に汚染した試料を用いて行った。

3.1 供試料

シリコンウェーハ上に汚染元素を定量的に塗布する方法として、スピナーで金属元素を含有する水溶液を塗布する方法を試みた⁶⁾。

(1) 使用ウェーハ：5 インチ CZ N 型 (100) ミラーポリッシュウェーハ

汚染前洗浄 DHF (1.5%HF+H₂O) 洗浄
→ HPM (HCl+H₂O₂+H₂O) 洗浄

(2) 汚染液

次の元素を 1000 ppm 含有する原子吸光分析用標準試薬を純水で希釈した。

元素：Cr, Fe, Ni, Zn

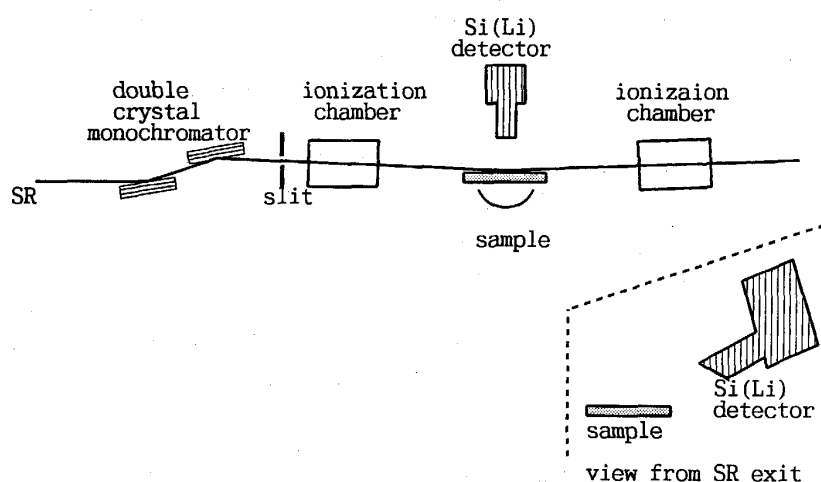


Fig. 2. Configuration of Total Reflection X-Ray Fluorescence spectrometry excited by synchrotron radiation.

Table 1. Operation condition of spin coater.

Step	1	2	3
Rotation (rpm)	150	3 000	5 000
Time (s)	1	20	1

Table 2. Surface concentration of contaminants.

Concentration of spreading solution (ppm)	30	3	0.3
Surface concentration (atoms/cm ²)	5×10^{13}	5×10^{12}	5×10^{11}

希釈濃度 (ppm) : 30, 3, 0.3

(各元素について)

(3) 汚染方法

スピナーを使用して、ウェーハ上に滴下した

(2)の汚染液を高速回転で分散・乾燥した。

スピナー：共和理研製 K-359SD-270A

滴下液量：2 ml (マイクロピペットを使って)

スピナー条件：Table 1 に示す。

(4) 付着濃度のチェック

実際に表面に残った残存量を確認するために、汚染ウェーハの表面を酸 ($\text{HNO}_3 + \text{HF}10$) で溶解し、その溶液をフレームレス原子吸光分析装置により定量した。

その結果から、表面付着濃度に換算して Table 2 に示す結果を得た。

フレームレス原子吸光分析法は破壊分析であり、上記の値は蛍光 X 線分析にかかる試料の塗布量とは必ずしも同一ではない。しかし、スピナーによる塗布量の試料間再現性を求めた結果は約 10%であったので、この程度の差を蛍光 X 線分析に用いる試料の塗布量に見込めばよい。

3.2 分析条件

SR-全反射蛍光 X 線測定装置を Fig. 2 に模式的に

示した。本実験の分析条件を次に示す。

X 線源：高エネルギー物理学研究所

放射光施設ビームライン 4-A

入射 X 線エネルギー：10.6 keV

(分光結晶 $[\text{Si}(111) \times 2]$ により単色化。測定元素中最高原子番号の Zn の励起を考慮して決めた。)

入射 X 線ビームサイズ： $5 \times 0.1 \text{ mm}^2$

入射角： 0.1° 分析面積： $5 \times 5 \text{ mm}^2$

検出器：半導体 $[\text{Si}(\text{Li})]$

測定雰囲気：大気 測定時間：1 000 s

3.3 分析結果

汚染濃度 5×10^{13} , 5×10^{12} , $5 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ の試料に対応する蛍光 X 線スペクトルを Fig. 3~5 に、スピナーで塗布する前の洗浄だけを行ったウェーハのスペクトルを Fig. 6 に示した。汚染濃度 $5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ のスペクトル (Fig. 3) から分かるように、一次 X 線の弾性散乱ピークは微量の汚染元素の特性 X 線に比べても同等あるいはより弱い程度であり、この方法の一次 X 線の散乱が非常に低いことを確認できる。

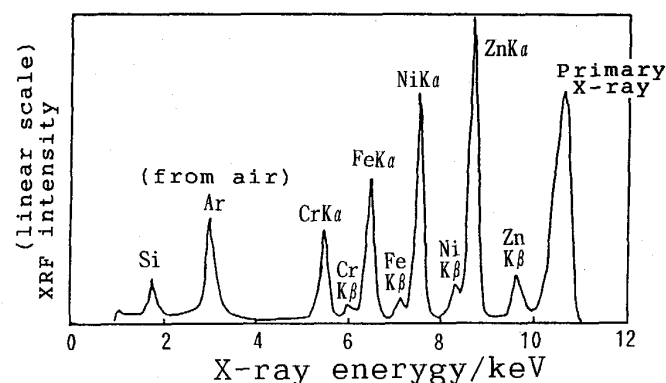


Fig. 3. TR-XRF spectrum for $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ contaminated sample.

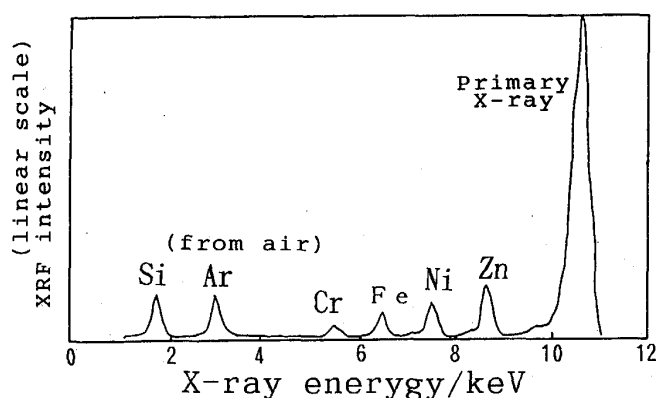


Fig. 4. TR-XRF spectrum for $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ contaminated sample.

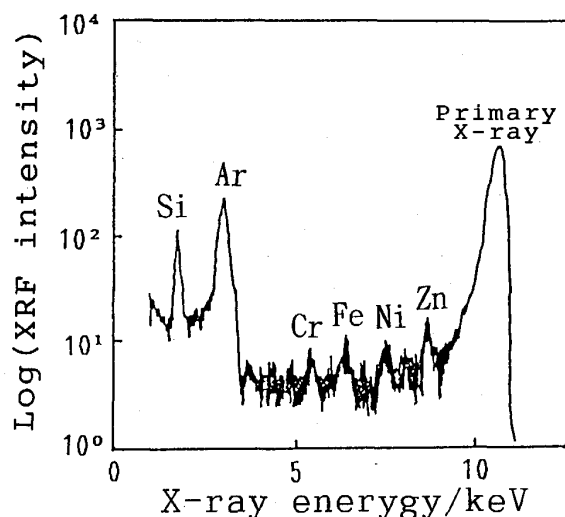


Fig. 5. TR-XRF spectrum for $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ contaminated sample.

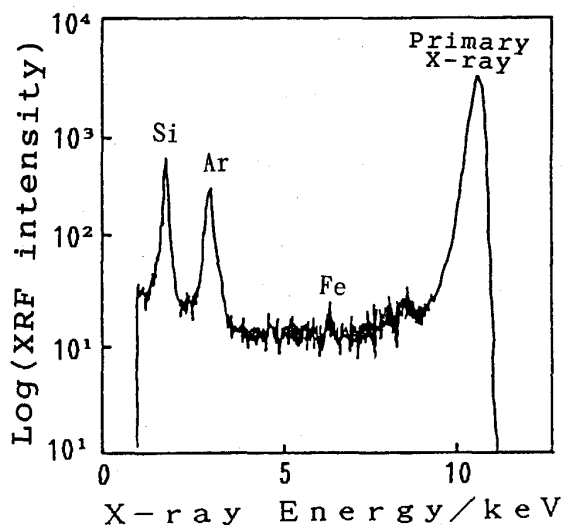


Fig. 6. TR-XRF spectrum for non-contaminated sample.

Ar ピークは測定雰囲気中の空気中のアルゴンからのものである。左端の Si ピークは基盤のシリコンからのものである。Si がマトリックス元素の割にはその蛍光 X 線ピークが弱いのは、Si 蛍光 X 線の発生効率、検出効率が低いのに加えて大気による減衰が大きいためである。Si, Ar ピーク強度が試料ごとに一定でないのは、主に試料セットが手動のため、セットの都度、微妙に変化するためである。ただし、これによる蛍光 X 線強度の変動はさほど大きくないことを確認している。Cr~Zn の各ピークにわたってバックグラウンドが非常に低い。一次 X 線を単色化していること、散乱が弱いことの効果であり、微量元素の検出に非常に都合が良いことを示している。Cr, Fe, Ni, Zn の順番に蛍光 X 線強度が並んでいるのは単色一次 X 線による各元素の励起効率に対応するとともに、供試料が元素の選択性なく一様に塗布されていること（少なくとも本測定面積の単位で）を示している。

Fig. 4 には各元素の汚染濃度が $5 \times 10^{12} \text{ atoms}/\text{cm}^2$ (Fig. 3 の 1/10 の濃度) の試料からのスペクトルを示す。4 元素とも十分な X 線強度を示している。また、この試料でも元素間の励起効率の序列は保たれており、全元素の汚染が均一に行われたことを示している。以上、Fig. 3~4 は縦軸を直線スケールで表示している。Fig. 5 には更に濃度を一桁下げた $5 \times 10^{11} \text{ atoms}/\text{cm}^2$ の試料の測定結果を示す。汚染元素の X 線強度が弱いので縦軸を対数スケールに変えて表示した。この濃度でも 4 元素とも各ピークを確認できる。

3.4 定量性の確認

Fig. 3~5 の結果から、定量性の確認を行った。各スペクトルからバックグラウンドを差し引いた正味（後出 Fig. 8 参照）の積分 X 線強度を求め、Table 3 に示した。この X 線強度と Table 2 の付着量との相関を Fig. 7 に示した。4 元素とも直線性ある相関が得られる。3.1 で示した付着量の再現性、および本蛍光 X 線分析法には数 mm オーダーの付着量の不均一性が寄与することを考慮すると分析法自体の精度は高いことが分かる。

Fig. 7 から分かるように 4 元素の感度は元素番号の

Table 3. Measured XRF intensity.

Surface concentration of contaminant (atoms/cm^2)	Measured XRF intensity			
	Zn	Ni	Fe	Cr
5×10^{13}	1.3	0.98	0.62	0.42
5×10^{12}	0.16	0.12	0.085	0.045
5×10^{11}	0.017	0.010	0.010	0.006

(Relative value)

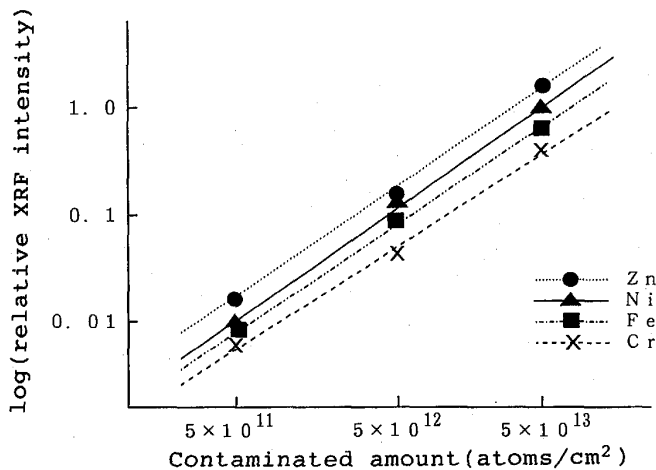


Fig. 7. Correlation of XRF intensity with contaminated amount.

Table 4. Theoretical XRF intensity ratio.

Element	Zn	Ni	Fe	Cr
Theoretical XRF intensity ratio	1.00	0.77	0.52	0.31
(Mass absorption coefficient)	(205)	(188)	(160)	(120)
(Fluorescence yield)	(0.43)	(0.36)	(0.29)	(0.23)
Measured XRF intensity ratio	1.00	0.74	0.46	0.31

序列に忠実に合致している。蛍光 X 線による強度は理論的には次式に表示される。

$$\text{理論蛍光 X 線強度} = f(\text{イオン化断面積, 蛍光収率, 空気吸収, 検出効率}) \propto \text{質量吸収係数} \times \text{蛍光収率} \dots\dots\dots (1)$$

本測定 (Cr~Zn の各 K α 測定) では空気吸収は無視できるし、検出効率は一定と考えてよい。また、10.6 keV の X 線による Cr~Zn の K 殻のイオン断面積はこの X 線の質量吸収係数に近似的に比例するとして、(1) 式の近似を行った。

この近似による理論強度と測定強度 (Fig. 3 のデータを用いた) とを比較して Table 4 に示した (それぞれ、Zn についての値で規格化している)。蛍光収率は JOHNSON らの値⁷⁾を用いた。両者はよく一致しており、本法の精度の良さを示しているだけでなく、強度理論値を用いて多くの元素を数少ない標準試料により定量することができることも示している。

測定結果から本法の検出下限を求める。Fig. 8 のようなスペクトルのバックグラウンド面積強度 (カウント数: Nb) に乗ったピーク面積強度 (カウント数: Np) から検出下限 (DL) を算出するのに次の式が使われる⁴⁾。

$$DL = 3 \times Ci \times \sqrt{Nb} / (Np - Nb) \dots\dots\dots (2)$$

ただし、Ci は測定元素の表面付着量。

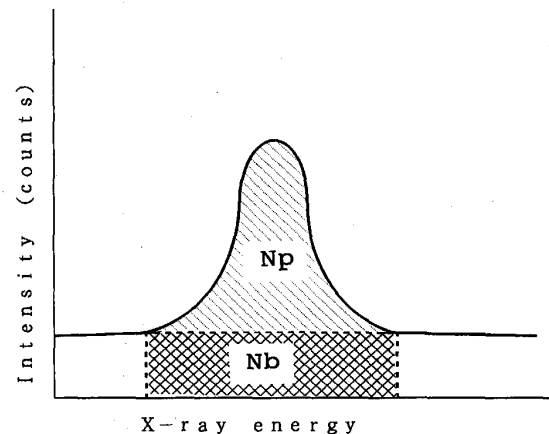


Fig. 8. Estimation of detection limit from spectrum.

Table 5. Estimated detection limit.

Element	Detection limit (atoms/cm²)
Zn	9×10^{10}
Ni	14×10^{10}
Fe	21×10^{10}
Cr	27×10^{10}

バックグラウンド面積強度 (Nb) は各元素のピークの高エネルギー側から算出して代替値とした。Np は付着量 5×10^{13} atoms/cm² の試料のスペクトルから Nb は表面汚染していない試料から求めて、検出下限 (DL) を算出した結果を Table 5 に示す。この検出限界は測定時間 (本測定では 1000 s) を延長する他に、次の改善によってさらに感度を高上させ、検出限界を下げる事が可能である。

①励起 X 線の単色化を弱めて、X 線量を増加する。(使用したビームラインは二結晶による単色化を行っており、蛍光 X 線のためには単色化されすぎて、X 線量が減衰している。)

②半導体検出器の有効受光面を大きなものに代え、検出効率を上げる。

意図的には汚染していない試料のスペクトル (Fig. 6) がブランクを示すことになるが、これに Fe のピークが見える。このピークの発生原因として考えられるのは、①測定雰囲気中の浮遊粉塵が試料上に降り積もったものか (測定試料は上向きで、測定室はクリーンルームではない)、②検出器周囲の材料からの散乱 X 線である。いずれにしても、Fig. 5 の結果は Fig. 6 より有意に高く、前述の検出下限の推定を変更させるものではない。

検出限界である 10^{11} atoms/cm² は、最表面 Si 原子約 1 万個あたりに汚染原子 1 個存在するレベルを検出することができることを相当する。

4. 実試料の表面汚染の調査

実際のシリコンウェーハが洗浄過程でどの程度汚染され、あるいは洗浄されるかをシミュレーション試料を使って調査した。

(1) 供試料

清浄なミラーポリッシュウェーハを各種汚染状態の洗浄液に浸した。

洗浄液 A: 超純水

洗浄液 B: 超純水を意図的に銅配管に通した液

洗浄液 C: 洗浄液 B を超純水で 20 倍に希釈した液

(2) 分析条件 3・2 と同じ

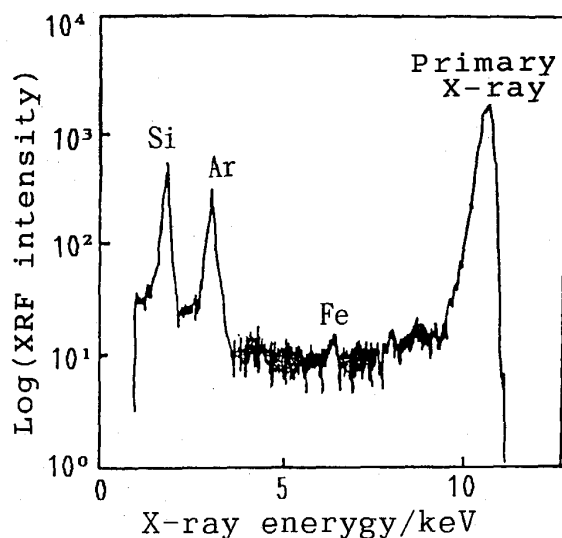


Fig. 9. TR-XRF spectrum for silicon wafer cleaned with pure water.

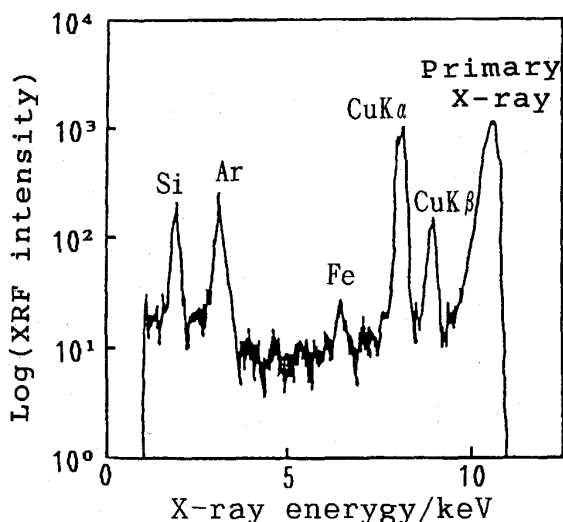


Fig. 10. TR-XRF spectrum for silicon wafer cleaned with Cu contaminated water.

(3) 分析結果

各洗浄液に浸したウェーハの分析結果を Fig. 9～Fig. 11 に示す。3 試料共に Fe の弱いピークが見えるが、これは前述したバックグラウンドと考えられる。Fig. 9 の超純水で洗浄したものからは当然 Cu は検出されない。Fig. 10 には Cu の二つのピーク (CuKα と CuKβ) が強く検出されており、銅の配管を通したことにより超純水が Cu で汚染され、それがウェーハの表面に析出したことを示している。3・2 で述べた、スピンコーターで塗布した元素に Cu は含まれていないが、Cu の感度は Zn と Ni との中間に位置するはずなので、Fig. 10 から、この試料の表面 Cu 濃度は $2\sim3\times10^{13}$ atoms/cm² と推定できる。Fig. 11 は汚染された洗浄液を超純粋で希釈した液に浸したウェーハの結果であり、希釈率に比例して汚染が減少している。

シリコン上の汚染金属を酸で溶解し、回収した水溶液を分析する (例えばフレイムレス原子吸光で) 場合、汚染元素の種類やその存在状態あるいは試料調製条件によって汚染元素の回収率が低下することがある⁸⁾。これに対し本法はこのような問題がなく定量性のよい測定ができることが大きな特長である。

5. 結 論

SR 光を用いる全反射蛍光 X 線分析法のシリコンウェーハ上の汚染元素の定量への適用性を調査した結果、この方法は、

(1) 表面の感度が非常に高い。(表面一万分の一原子層の汚染を検出し得る。)

(2) 定量性が高い。

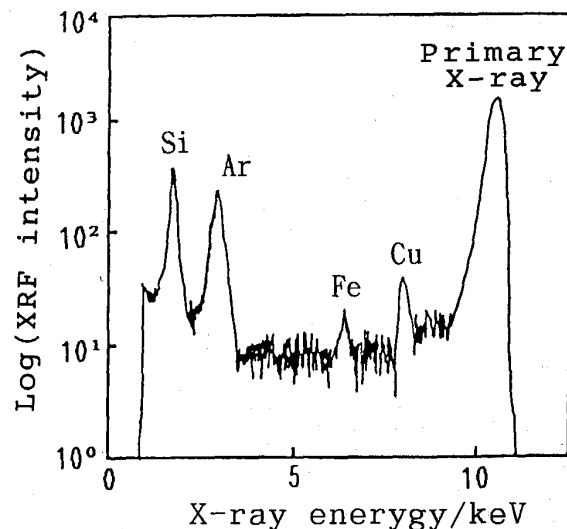


Fig. 11. TR-XRF spectrum for silicon wafer cleaned with diluted Cu contaminated water.

であることを確認できた。

また、本法の基本的特長である、

(3) 非破壊分析ができる。

(4) 重元素の感度が高い。

ことを考慮すると、本方法はシリコンウェーハ上の重元素の汚染のチェックに適している。実試料の測定により、汚染元素を定量的に検出できることも確認した。

最後に本研究は高エネルギー物理学研究所との共同研究としての成果であり、実験に際し多大のご指導、ご協力をいただいた同研究所の飯田厚夫助教授に感謝します。

文 献

- 1) 梶山健二, 篠山誠二: 化学増刊 (先端材料の新技术), 112

(1987), p. 13

- 2) 白岩俊男, 藤野充克, 角田成夫: 溶融塩, **30** (1987), p. 114
- 3) 谷口一雄, 二宮利男: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1228
- 4) 合志陽一, 飯田厚夫: 応用物理, **55** (1986), p. 389
- 5) A. IIDA and Y. GOHSHI: Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984), p. 1543
- 6) 宝来正隆, 村上克巳, 岡 安則, 佐野正和, 角田成夫, 藤野充克, 白岩俊男: 第 48 回応用物理学学会講演会 (1987), 20 p-Y-3
- 7) R. C. JOHNSON, H. MARK, C. D. SWIFT and M. A. WILLIAMSON: Phys. Rev., **131** (1963), p. 1165
- 8) 谷添泰子, 角田成夫, 佐野正和, 藤野充克, 白岩俊男: 分析化学, **38** (1989), p. 177