

技術論文

高分解能誘導結合プラズマ質量分析法によるシリコンウェハー上の超微量リン及びチタンの定量

山田 裕司^{®*}, 立部 哲也^{*}, 嶋崎 綾子^{**}, 竹中みゆき^{*}, 小塚 祥二^{*}

Determination of ultratrace phosphorus and titanium on silicon wafer surface by high resolution ICP-MS

Yuji YAMADA, Tetsuya TACHIBE^{*}, Ayako SHIMAZAKI^{**}, Miyuki TAKENAKA and Shoji KOZUKA^{*}^{*}Corporate Research and Development Center, Toshiba Corporation, 1, Komukaitoshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki 212-8582^{**}Semiconductor Company, Toshiba Corporation, 8, Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama 235-8522

(Received 22 January 2001, Accepted 16 March 2001)

The determination of trace amounts of P and Ti on a Si wafer by high resolution ICP-MS has been investigated. Si oxide film on the wafer was decomposed by the WSA method and metallic impurities were collected into a 0.1 ml solution. A sample solution was introduced by using optimized MCN. The spectrum interference for ^{31}P and ^{48}Ti caused by acids and the Si matrix was removed with a mass resolution of 5000. The recoveries of P and Ti were confirmed by recovery tests using a dip method or a micro-droplet method. A comparison of proposed method and TRXRF method showed a good agreement for Ti. The detection limits for P and Ti on an 8 inch Si wafer were $3\text{E} + 08$ atoms/cm² and $6\text{E} + 06$ atoms/cm², respectively, and were sufficient for the evaluating actual semiconductor device manufacturing.

Keywords : silicon wafer; vapor decomposition; microconcentric nebulizer/high resolution ICP-MS; titanium; phosphorous.

1 緒 言

近年の半導体デバイスの高集積化・高機能化により、これまで用いられなかった材料が配線材や高誘電率ゲート絶縁膜、メタルゲート電極として導入されるようになった¹⁾。新しいプロセスや材料を半導体デバイスの製造工程に導入する場合、既存のプロセスへの相互汚染が懸念される。これらの構成元素の汚染を制御するためには、十分な感度を有する分析方法が必要となる。化学分析法によるシリコン(Si)ウェハー上の金属不純物分析法としては、フッ化水素酸による表面酸化膜の分解と黒鉛炉原子吸光法²⁾あるいは誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)³⁾⁴⁾を組み合わせ

て多くの元素について高感度な測定が達成されてきた。しかし、ドーパントや各種薄膜に添加されるリン(P)及びバリアメタルや高誘電体膜に用いられるチタン(Ti)は、いずれの方法でも信頼性の高い高感度分析が困難である。

P汚染はクリーンルームで使用されるHEPAフィルターのポリウレタンシーラントに含まれるリン酸トリエチルもその原因となり、しきい値電圧をシフトさせたり、n反転不良を起こしてトランジスター特性の劣化を引き起こす^{5)~7)}。Pはイオン化率が低いこと、及び大気や水の構成元素に起因する NO^+ や NOH^+ などの分子イオンが、Pの唯一の同位体である ^{31}P に重なり、バックグラウンドレベルが高いことから、四重極ICP-MSでは高感度な測定が困難である。Tiは原子吸光法ではほかの遷移金属のような感度が得られず、四重極ICP-MSでは残存するSiマトリックスに起因する SiO^+ 、 SiOH^+ 、 SiF^+ などの分子イオンや、前処理時に添加された硫酸に起因する SO^+ や SOH^+

* (株)東芝 研究開発センター: 212-8582 神奈川県川崎市小向東芝町1

** (株)東芝 セミコンダクター社: 235-8522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8

Table 1 Operating conditions for MCN/HR-ICP-MS

ICP-MS	PlasmaTrace2
Nebulizer	MCN-100
PF power	1350 W
Reflected power	<3 W
Cool gas	12 l/min
Auxiliary gas	2.0 l/min
Carrier gas	1.1 l/min (4.2 kgf/cm ²)
Cone material	Pt
Vacuum 1st stage	2E0 Torr
Vacuum 2nd stage	2E-4 Torr
Vacuum 3rd stage	6E-8 Torr
Dwell time	100 ms/point
Detector	Multiplier

などの分子イオンによる妨害のためバックグラウンドが高く、高感度な分析では信頼性に問題が残る。

今回、以上のような問題点を解決するために、高分解能 ICP-MS (以下, HR-ICP-MS) を用いる評価方法を検討した。二重収束型の質量分析計により質量分解能 (以下, 分解能) を高めることで, P や Ti に干渉する分子イオンを分離することが可能となり, また高いイオン透過率による感度の向上も可能となる。前処理時の汚染を最少にするため, フッ化水素酸による気相分解 (WSA) 法⁸⁾ を適用した。回収した微量の試料溶液は数百 μ l の試料量で多元素の定量が可能なマイクロコンセンストリックネブライザー (以下, MCN) を用いた。更に, P 及び Ti について, MCN/HR-ICP-MS により, スペクトル干渉, 各種マトリックスによる影響及び分解能などの測定条件を検討した。一方, 本分析法と全反射蛍光 X 線分析法 (以下, TRXRF 法) との比較を行い, 半導体プロセスでの相互汚染評価に応用した。以下, これらについて報告する。

2 実 験

2.1 装置及び器具

HR-ICP-MS は Micromass 製 PlasmaTrace2 を用いた。スプレーチャンバーは石英製を用いた。MCN は CETAC 製 MCN-100 を用いた。装置構成及び測定条件を Table 1 に示す。8 インチ Si ウェハの表面金属不純物の回収には, エス・イー・エス製 VRC200-T を用いた。全反射蛍光 X 線分析装置はリガク製 TXRF3750 を用いた。試料溶液の保管にはすべて PFA 製フッ素樹脂の器具を用い, 平尾の方法⁹⁾ で洗浄した。すべての操作はクラス 100 のクリーンルーム内で行った。

2.2 試 薬

Si 酸化膜の気相分解には弘田化学製半導体グレードのフッ化水素酸 (49%) を用いた。その他の酸類は多摩化学工業製 AA-10 あるいは AA-100 を用いた。純水は野村マイクロサイエンス製超純水システムで精製した。強制汚染

及び検量線作成のための標準溶液は, 関東化学製原子吸光分析用の各標準溶液を適宜希釈して用いた。この際, 酸濃度はそれぞれの試料溶液において同一とした。Si マトリックスの添加には, 清浄な Si ウェハを硝酸とフッ化水素酸の混酸で溶解後, モリブデンブルー吸光光度法で Si を定量した溶液を用いた。

2.3 実験操作

2.3.1 気相分解による Si ウェハ表面の不純物回収法⁸⁾ Si 酸化膜の分解から分解液の回収に至る一連の操作は, 自動回収装置により行った。フッ化水素酸蒸気により表面の Si 酸化膜を溶解した後, 回収液 (0.1% フッ化水素酸) 0.1 ml でウェハ全面を走査した。更に 0.1% フッ化水素酸 0.1 ml を加えて 0.2 ml とし, MCN/HR-ICP-MS で測定した。

2.3.2 スペクトル干渉 マトリックスとして 0.1% フッ化水素酸, 1% 硝酸, 0.1% 硫酸及び 100 ppm の Si を含む P (10 ppb) 及び Ti (1 ppb) の標準溶液を調整した。各マトリックス共存時のスペクトル干渉と最適な分解能を調べた。

2.3.3 強制汚染ウェハの作製 目的と汚染レベルによってディップ法¹⁰⁾あるいはマイクロドロップ法¹¹⁾のいずれかを用いた。ディップ法では, 洗浄処理を行った Si ウェハを, Ti を添加した硝酸溶液に一定時間浸した後, 乾燥させ 10^{11} , 10^{12} atoms/cm² レベルの汚染を行った。マイクロドロップ法では, 洗浄処理を行った Si ウェハ上に, 1 pg~1 ng の P あるいは Ti を含む標準溶液を滴下し乾燥させた。いずれも P 分析用にはドーパントとして P を含まない p 型の Si ウェハを使用した。

2.3.4 TRXRF 法による Si ウェハ表面の Ti 定量 2.3.3 のディップ法で処理した Si ウェハ上の Ti を, TRXRF 法により測定した。ウェハ内の 5 点を測定し, その平均を TRXRF 法の信号強度とした。

3 結果と考察

3.1 測定条件の最適化

HR-ICP-MS 測定時の感度及び安定性の向上, 測定液量の最適化のため, ネブライザーガス流量, ネブライザーガス圧, 1 ポイント当たりの積分時間について検討した結果, それぞれ 1.1 l/min, 0.42 kgf/cm², 100 ms が最適であった。このとき, 試料溶液の吸い上げ量は 0.1 ml/min であった。この条件で得られた ³¹P (10 ppb) のプロフィールを Fig. 1 に示す。試料導入開始から 30 秒後には安定した信号が得られたため, 今回は予備噴霧を 30 秒間とした。P 及び Ti を同時に測定するために試料溶液は 0.2 ml とした。

3.2 スペクトル干渉

Si や溶媒に起因するスペクトル干渉を調べるため, MCN/HR-ICP-MS を用いて 2・3・2 のように調整した溶液を測定し, P 及び Ti の各同位体についてスペクトル観察を行った. Fig. 2 及び 3 に観察されたスペクトルを示す (分解能は 5000 に設定). 観察されたピークにはその精密質量数から考えられる主なイオン種を示した. また, 理論上必要な分解能 ($M/\Delta M$) を Table 2 に示した. ^{31}P の測定では, すべての溶液について NO^+ や NOH^+ の干渉が見られ, Si を含む場合には SiH^+ が観察された. SiH^+ は NO^+ , NOH^+ よりも高い分解能が必要であり, またその強度は Si 濃度に依存するため, 更に高い分解能が必要な場合があり, 注意が必要である. Ti の測定では, ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti には Si 起因の分子イオン干渉が, ^{48}Ti ,

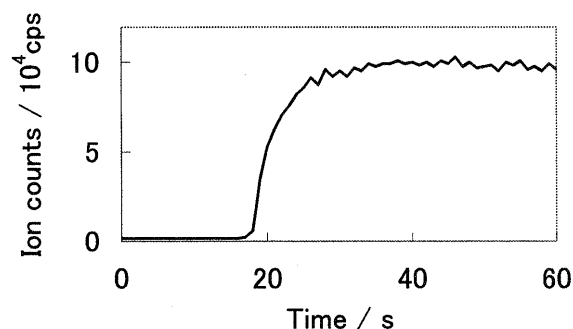


Fig. 1 Time series profile of ^{31}P by MCN/HR-ICP-MS

^{49}Ti , ^{50}Ti には S 起因の分子イオン干渉が観察された. 特に ^{47}Ti には SiF^+ あるいは SiOH^+ が大きく干渉した. 今回の分解能ではこれらを分離・同定することはできなかったが, Krusgevska らは, フッ化水素酸の添加により質量数 47 の信号強度が増加することから, SiF^+ の干渉が支配的であるとしている³⁾. 同様に ^{48}Ti には SO^+ が干渉するが, 今回のように前処理時に硫酸を添加しない場合にはその影響は大きくない. いずれも 3000 以下の分解能で分離できるはずだが, 試料中のマトリックス濃度によっては, より高い分解能が必要となる.

そこで, 分解能を最適化するために, 各分解能における Si 100 ppm 共存時の検出限界を求めた. Fig. 4 に示すよ

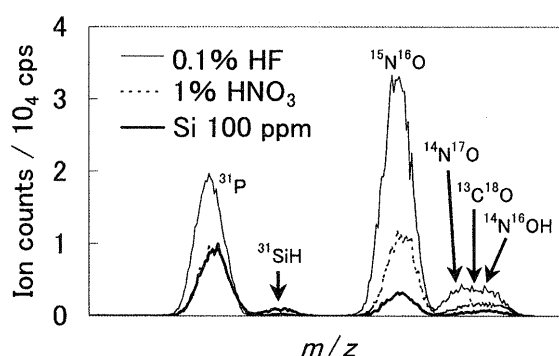


Fig. 2 Mass spectra in the region around m/z 31 by MCN/HR-ICP-MS

Each solution contains 10 ppb P. Mass resolution was 5000.

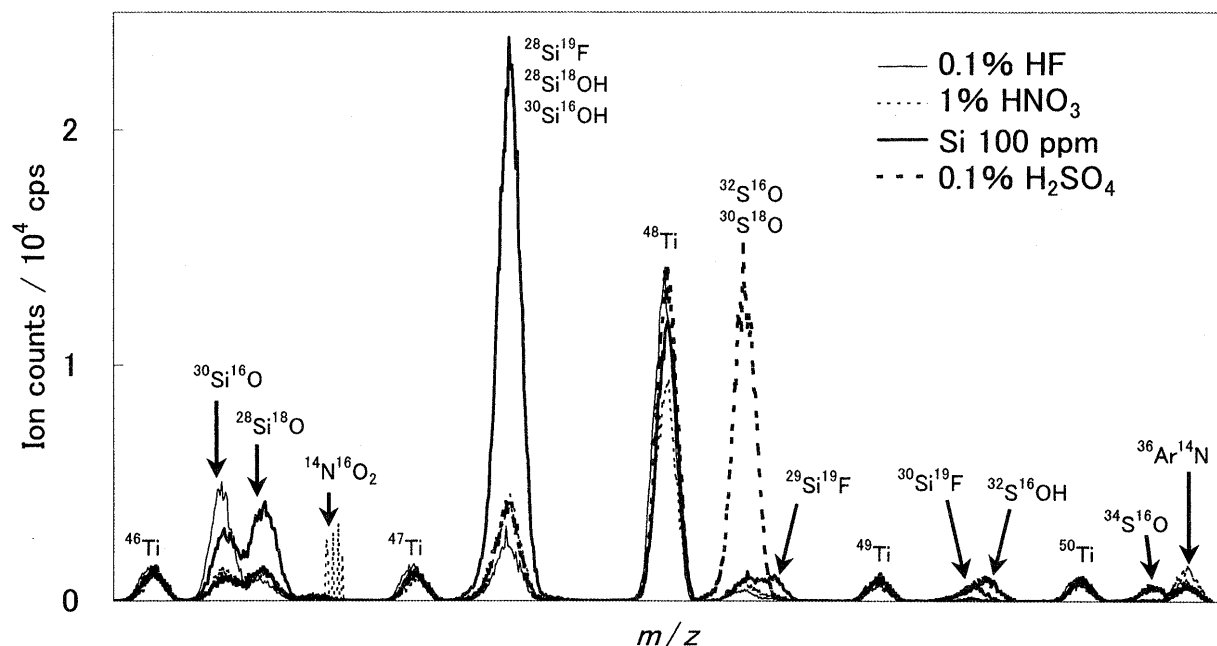


Fig. 3 Mass spectra in the region of m/z 46 ~ 50 by MCN/HR-ICP-MS

Each solution contains 1 ppb Ti. Mass resolution was 5000.

Table 2 Aquired resolution power for each molecular ions

	0.1% HF	1% HNO ₃	Si 100 ppm	0.1% H ₂ SO ₄	M/ΔM
³¹ P	³⁰ SiH	—	—	—	4075
	¹⁵ N ¹⁶ O	¹⁵ N ¹⁶ O	¹⁵ N ¹⁶ O	¹⁵ N ¹⁶ O	1454
	¹⁴ N ¹⁷ O	¹⁴ N ¹⁷ O	¹⁴ N ¹⁷ O	¹⁴ N ¹⁷ O	1087
	¹³ C ¹⁸ O	¹³ C ¹⁸ O	¹³ C ¹⁸ O	¹³ C ¹⁸ O	1072
⁴⁶ Ti	¹⁴ N ¹⁶ OH	¹⁴ N ¹⁶ OH	¹⁴ N ¹⁶ OH	¹⁴ N ¹⁶ OH	974
	³⁰ Si ¹⁶ O	³⁰ Si ¹⁶ O	³⁰ Si ¹⁶ O	³⁰ Si ¹⁶ O	2854
	²⁸ Si ¹⁸ O	²⁸ Si ¹⁸ O	²⁸ Si ¹⁸ O	²⁸ Si ¹⁸ O	1955
	—	¹⁴ N ¹⁶ O ₂	—	—	1140
⁴⁷ Ti	²⁸ Si ¹⁹ F	²⁸ Si ¹⁹ F	²⁸ Si ¹⁹ F	²⁸ Si ¹⁹ F	1998
	³⁰ Si ¹⁶ OH	³⁰ Si ¹⁶ OH	³⁰ Si ¹⁶ OH	³⁰ Si ¹⁶ OH	1924
	²⁸ Si ¹⁸ OH	²⁸ Si ¹⁸ OH	²⁸ Si ¹⁸ OH	²⁸ Si ¹⁸ OH	1476
	³² S ¹⁶ O	³² S ¹⁶ O	³² S ¹⁶ O	³² S ¹⁶ O	2510
⁴⁸ Ti	³⁰ Si ¹⁸ O	³⁰ Si ¹⁸ O	³⁰ Si ¹⁸ O	³⁰ Si ¹⁸ O	1910
	²⁹ Si ¹⁹ F	—	—	—	1776
	—	—	³⁰ Si ¹⁹ F	³⁰ Si ¹⁹ F	2014
	—	—	³² S ¹⁶ OH	³² S ¹⁶ OH	1840
⁵⁰ Ti	—	—	—	³⁴ S ¹⁶ O	2775
	³⁶ Ar ¹⁴ N	³⁶ Ar ¹⁴ N	³⁶ Ar ¹⁴ N	³⁶ Ar ¹⁴ N	1936

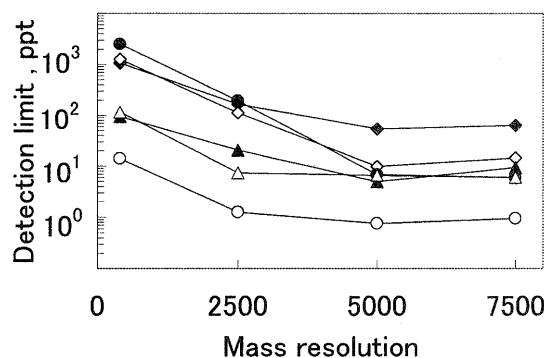


Fig. 4 Detection Limits of P and Ti by different mass resolution

Si concentration: 100 ppm, ◆: ³¹P; ◇: ⁴⁶Ti; ●: ⁴⁷Ti; ○: ⁴⁸Ti; ▲: ⁴⁹Ti; △: ⁵⁰Ti

うに、分解能を高くすることで1けた以上の向上が見られた。分解能7500と5000では差がなかったが、イオン透過率を考慮して、Siマトリックス共存時の分解能は5000とした。また、Tiの同位体については最も優れた検出限界が得られる⁴⁸Tiを選んだ。

3.3 Siマトリックスの影響

気相分解によりSiウェハースから回収した不純物元素を測定する場合に、マトリックスとなるSiの影響について調査した。膜厚10～100 ÅのSi酸化膜を2.3.1の方法で分解・回収した場合、測定溶液中のSi濃度は100～1000 ppm程度となる。³¹P及び⁴⁸Tiについて、それぞれ0, 100, 1000 ppmのSiを含む標準溶液を用いて検量線を作成したところ、0.1～10 ppbの範囲内ではSi濃度にかか

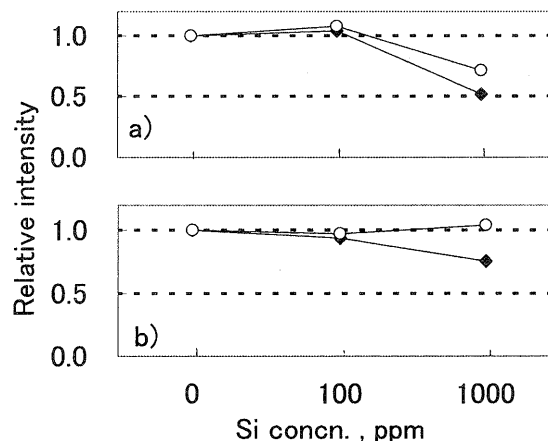


Fig. 5 Matrix effect for P and Ti caused by Si matrix and the results of internal standard correction

a) not corrected, b) corrected with Co (1 ppb). ◆: ³¹P; ○: ⁴⁸Ti

わらず、相関係数 $R = 0.9998$ 以上の直線性を確認した。但し、Si濃度1000 ppmではマトリックス効果による減感が見られた。

そこで、内標準補正法によるマトリックス効果の補正を検討した。Siを含まない場合の信号強度で規格化した結果をFig. 5に示す。1000 ppmのSiが共存する場合、Tiは30%、Pは50%の減感が見られた。内標準元素としてCo (1 ppb)を用いた場合、Tiは±10%以内に補正することが可能だった。しかし、PはSi濃度1000 ppm以上では25%の減感が見られた。これはSiマトリックスによってPのイオン化率が低下し、今回内標準元素として用いたCoでは、イオン化ポテンシャルの違いなどから十分に補正できなかったためと考えられる。酸化膜厚が厚い試料では、加熱によるSi除去³⁾や測定溶液の希釈を行い、測定溶液中のSi濃度を下げる必要がある。

3.4 TRXRF法との比較

2.3.3のディップ法により同時に強制汚染した8インチSiウェハース3枚のうち、2枚を本法でTiを定量し、1枚をTRXRF法でTiを測定した。本法で得られたTiの定量値に対して、TRXRF法の信号強度をプロットしたものをFig. 6に示す。両者は良い相関を示し、 10^{11} atoms/cm²以上ではウェハース表面のTiが定量的に回収されていることが確認できた。

3.5 回収率の検討

更に低い濃度での回収率を確認するため、2.3.3のマイクロドロップ法で作製した強制汚染ウェハース上のP及びTiを、本法で定量した結果をTable 3に示す。Pについては、添加量100 pg以上では回収が確認されたが、添加

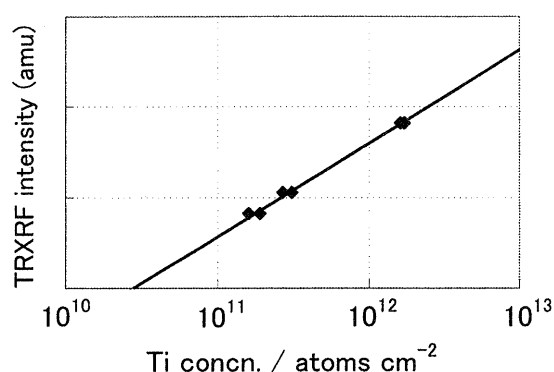


Fig. 6 Relationship between Ti concentrations obtained by this method and TRXRF intensity

量 10 pg では空試験値のばらつきの範囲内となり定量できなかった。P については環境に起因するバックグラウンド上昇にも注意が必要である。一方, Ti では 10^7 atoms/cm² レベルに相当する 1 pg までの Ti が, Si ウェハー上から回収されていることが確認できた。

3.6 検出限界

以上の検討で得られた本法の検出限界は, 空試験溶液を 10 回測定しその標準偏差の 3 倍 (3σ) から求めた結果, 8 インチウェハー上の面濃度として, P について $3E + 08$ atom/cm², Ti について $6E + 06$ atom/cm² であった。Mori らは, GC/MS を用いた Si ウェハー上有機リン化合物の検出限界として, 10 pg/cm² ($6E + 08$ atom/cm² に相当) を得ている⁵⁾。本法はこれと同等の検出限界ではかの金属元素との同時測定を可能とした。

3.7 実試料への適用

本法を半導体デバイス製造工程における P 及び Ti の相互汚染評価に適用した。熱処理工程における P 汚染を評価するため, Si ウェハー表面の P 濃度を定量した結果を Table 4 に示した。熱処理によって P 濃度が 2 けた程度上昇したが, その後に行われたクリーニングによって, 処理以前のレベルまで低減可能なことが確認できた。

次に, 定期的に工程から抜き取った Si ウェハー表面の Ti 濃度を測定した結果を Table 5 に示す。TRXRF 法ではすべて検出限界以下であったが, 本法では 3 けた以上高感度な測定によって, 10^9 atoms/cm² 以下で推移していることが確認された。

以上, 本報告では, 高分解能型誘導結合プラズマ質量分析法による Si ウェハー表面の P 及び Ti の高感度分析法を確立した。本方法では, 分解能を最適化することで分子イオンによる妨害を回避し, P 及び Ti においても信頼性の高い高感度分析が可能となった。また, フッ化水素酸蒸気

Table 3 Recovery of P and Ti from Si wafer surface

Added/pg	Found/pg	
	³¹ P	⁴⁸ Ti
1	—	0.76
10	n.d.	10
100	100	110
1000	1400	—

Table 4 Analytical results of the evaluation of P contamination for the thermal process

Sample	Ti/atoms cm ⁻²	
Before the process	$3.3E + 09$	$4.1E + 09$
After the process	$1.1E + 12$	$6.4E + 11$
After the cleaning	$1.1E + 10$	$2.0E + 10$

Table 5 Analytical results of the evaluation of Ti contamination for quality control (atoms/cm²)

Sampling period	HR-ICP-MS	TRXRF
1st	$2.1E + 08$	$< 3E + 10$
2nd	$5.6E + 08$	$< 3E + 10$
3rd	$1.1E + 08$	$< 3E + 10$
4th	$5.2E + 08$	$< 3E + 10$
5th	$9.9E + 07$	$< 3E + 10$

の酸蒸気分解法により前処理時の汚染を最小化し, 更に微量試料導入方法によって回収した試料溶液を効率よく導入することで, 高感度化が可能となった。

(2000 年 1 月, 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry にて一部発表)

文 献

- 1) 日経マイクロデバイス: **10**, 153 (1998).
- 2) A. Shimazaki, H. Hiratsuka, Y. Matsushita, S. Yoshii: Extended Abstracts of the 16th Conference on Solid State Devices and Materials, p. 281 (1984), Kobe.
- 3) A. Krushevska, S. Tan, M. Passer, X. R. Liu: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1211 (2000).
- 4) K. Fujiwara, Y. Toumori, H. Mitsumata, I. Inada, T. Nakahara: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 681 (1999).
- 5) E. J. Mori, J. D. Dowdy, L. W. Shive: *Microcontamination*, **11**, 35 (1992).
- 6) 阪田総一郎: 化学と工業, **52**, 872 (1999).
- 7) 日経マイクロデバイス: **12**, 62 (1996).
- 8) A. Shimazaki: Proc. ECS, Defects in Silicon II, p. 47 (1991).
- 9) 平尾良光: ぶんせき (*Bunseki*), **1984**, 706.
- 10) 宮崎邦浩, 嶋崎綾子: 電子情報通信学会技術報告, **39**, 7 (1994).
- 11) 森 良弘, 佐近 正, 島ノ江憲剛: X 線分析の進歩, **27**, 57 (1995).

要 旨

半導体製造工程における P 及び Ti の相互汚染を評価するため、気相分解法と高分解能 ICP-MS による定量方法を検討した。Si ウェハー上の Si 酸化膜を気相分解法により分解した後、0.1 ml の溶液中に回収し、条件を最適化した MCN により導入した。四重極型 ICP-MS で問題となる溶媒及び Si マトリックスに起因する質量スペクトル干渉は、質量分解能を 5000 に設定し測定することで除去できた。ディップ法あるいはマイクロドロップ法で強制汚染したウェハーを用いて、添加回収率を確認した。Ti について、TRXRF との比較を行い良い一致を得た。8 インチウェハーを用いた場合の検出限界は、P 及び Ti についてそれぞれ $3\text{E} + 08$ 及び $6\text{E} + 06 \text{ atoms/cm}^2$ であり、実際の半導体デバイス製造工程での評価が可能となった。