

TXRFの現状と将来展望

河合 健一

三菱マテリアルシリコン（株） ☎ 112 文京区小石川1-3-25

(1996年5月24日受理)

Current Status of TXRF

Kenichi KAWAI

Mitsubishi Materials Silicon Corp.
1-3-25 Koishikawa, Bunkyo-ku, Tokyo 112

(Received May 24, 1996)

TXRF (Total-reflection X-Ray Fluorescence: 全反射蛍光X線分析) 法は表面の厳しい平坦度と表面清浄度が要求される半導体用シリコンウェーハのキャラクタリゼーションに応用されることにより急速な発展がなされてきた。すなわちTXRFにより 10^{12} atoms/cm² 台の微量重金属汚染が半導体デバイスの歩留まりに関係することが判明し、これまで原因不明のまま試行錯誤してきたシリコンウェーハの重金属のウェーハ表面への吸着と脱離の洗浄メカニズムが明らかになりウェーハの品質向上が急速に行われた。これは超純水や洗浄薬液の純度も定量可能となることにより急激に向上したことによる。しかしながら検出限界近くでは検出器のベリリウム窓の鉄やニッケルが不純物として検出されることなどから不信感を持つむきもあり、また得られる数値が各機関でばらつきが多いことも問題となった。このため標準化が世界各地で行われるようになり、微量元素の標準試料の重要性について認識されるようになった。TXRFは専ら応用を主体として進歩してきたが、これに理論的な展開と他の表面キャラクタリゼーション手法とを組み合わせられることによりシリコン表面の現象が解明され半導体技術の一層の発展が期待される。

1. ま え が き

全反射蛍光X線分析 (TXRF: Total-reflection X-Ray Fluorescence) 法は他のビームアナリシスと異なりマクロの広い面積 (約10 mm直径) にて表面より深さ5 nm程度のミクロの表面の元素の超高感度微量成分分析 ($10^9 \sim 10^{14}$ atoms/cm²) が1本のスペクトルから同時に短時間の測定で行える表面分析法である。特に半導体デバイスの出発材料であり現在1000万枚/月以上製造されているシリコンウェーハの品質管理に適しているとされている。シリコンウェーハを熱処理すると表面に発生する欠陥が 10^{12} atoms/cm² 程度の重金属汚染であることが明らかになり、以後半導体デバイスはパターン寸法が小さく集積度が高くなると表面の微量重金属が直接デバイス歩留まりに効くことが明らかになった。そのためシリコンウェーハ表面の自然酸化膜内およびその上の微量重金属不純物をTXRFで定量することが行われた結果シリコンウェーハの表面不純物は激減し、現在では 10^{10} atoms/cm² 以下となりTXRFの検出限界以下となっている。また清浄なシリコンウェーハ上に超純水や薬液の液滴を乗せ乾燥後にTXRFで分析することによりこれらの品質向上に大きく貢献してきた。

TXRF法は日本が最初に提唱し、また主に日本で装置開発が行われ、市販装置は現在、日本の2社のみが全世界に出荷しており累計約150台となっている。過半数は日本国内に設置されているが、最近ではアジア地区の半導体デバイスの製造が増加するにつれて普及してきている。日本の装置はX線源に回転対陰極を使用しているため輝度が高く、ヨーロッパでは固定管球を用いた装置が稼働している。さらに放射光を使った試験装置が数箇所あり、TXRFの現象と定量についてより詳細なデータが出つつある。

この分析は非接触で試料の前処理が必要なく、得られたスペクトラムの解析もコンピュータ処理されるため微

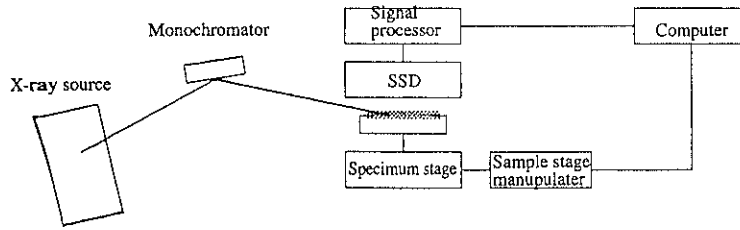


Fig. 1 Constitution of TXRF instrument.

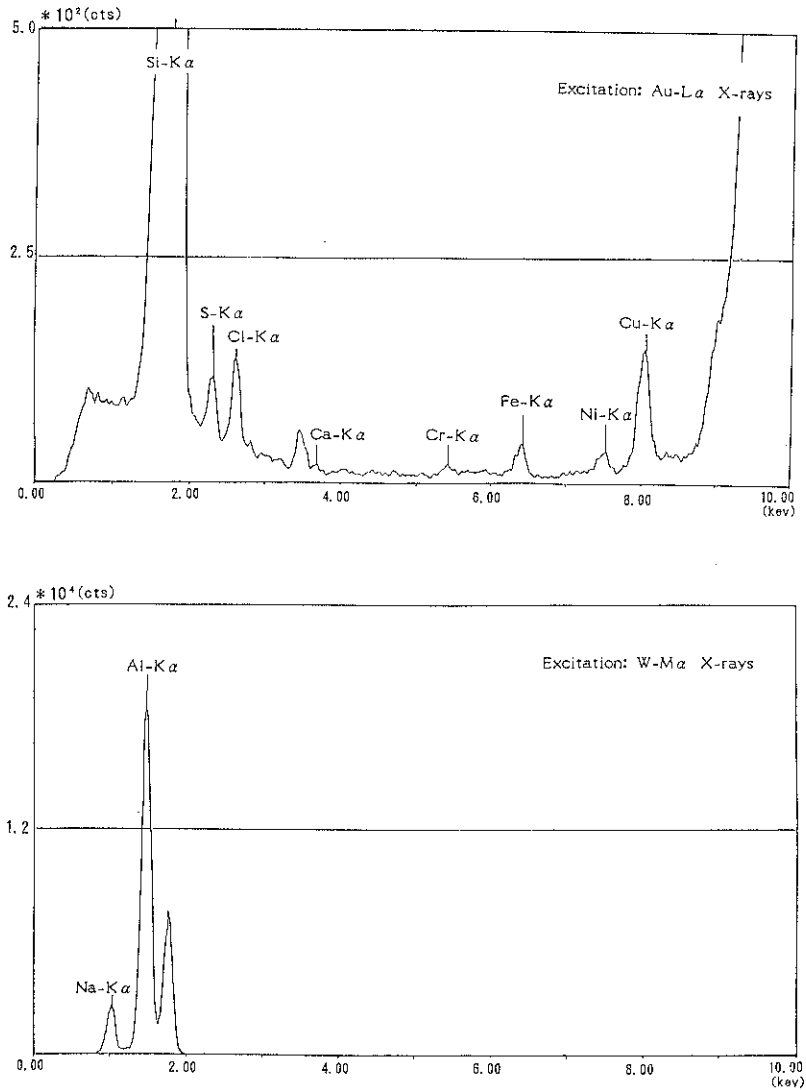


Fig. 2 Comparison of scan spectrum of impurities of collected residue on Si wafer (upper excitation Au-L α , lower W-M α X-rays).

量分析の知識がまったく無くても多元素の分析値が一度に得られる方法および装置である。しかしながら標準試料、測定試料、および装置等が汚染される機会が多く、正しいデータが得られないケースもあり、また機関間でのデータが大きく食い違うなどの問題点がある。このため分析値を一般化するための標準化が必要と強く感じられ、多くの装置が稼働している日本での標準化が望ましい。既にUCS(半導体基盤技術研究会)標準が作成され²⁾、現在、日本が幹事であるISO/TC201(表面化学分析)においてUCS規格を基準としたISO規格を作成中である。日本より先に米国でASTMF1526が制定され、欧州ではSEMI(Semiconductor Equipment and Materials International)ヨーロッパにて標準化が行われているが、これに対しても日本の標準化活動に基づく提言を行っているのが現状である。

2. 測定原理と装置

測定原理としては試料にX線を照射するとその試料を構成している元素に特有なエネルギーをもつ蛍光X線が発生する。この蛍光X線の強度は含有元素の数に比例する。

TXRF法は試料に入射するX線を全反射させることにより散乱X線の強度を低下させるとともに表面および表面上の原子による蛍光X線を効率よく発生させ、かつ基板からの蛍光X線を少なくし、結果的に信号対バックグラウンド比の大きいスペクトラムを得る方法である。

測定装置はFig. 1に示される通り、X線源、X線の単色化のためのモノクロメータ、コリメータ、試料ステージ、ステージ位置制御機構、SSD、信号処理回路およびパソコンから構成され、X線入射角を試料面から0.05~0.1度の低角度にして全反射条件で測定することがポイントとなっており、ステージは半導体製造用静電チャックが用いられているがウェーハ径が増加するに従って精度維持が困難になりつつある。現在市販および稼働している装置は以下のとおりである。

1) 回転対陰極使用タイプ

X線発生装置に回転対陰極を用いて信号強度を増大し公称で 10^9 atoms/cm²、実際には 5×10^{10} atoms/cm²までの測定ができる。X線はシリコンウェーハ上の汚染元素がKシリーズの重金属元素であることからW-L_Kが多用されてきたが、最近Au-K_αも用いられるようになり、さらに軽元素ではW-M_α(Fig. 2)も用いられる装置も開発されている。測定スペクトラムはコンピュータにより直ちに定量値を計算表示され、湿式分析では考えられないほど手軽に分析できるようになっている。試料室は空気中のArからの散乱X線を防止するため窒素ガスで置換さ

れ、通常25枚のシリコンウェーハを装填したカセットを入れると順次定点またはマッピング測定できるよう自動化が進んでいる。

2) 固定管球使用タイプ

輝度は回転対陰極より悪いがWおよびMoX線管球を用いた装置がヨーロッパでは使用されており、X線が安定していることが利点である。測定限界は 10^{11} atoms/cm²程度である。また試料にはヘリウムを吹き付けながら測定している。

3) 放射光使用タイプ

放射光は強度が強く平行性がよいためTXRFには最適な条件となり、検出限界は 10^9 atoms/cm²、回収法を用いて 10^7 atoms/cm²の測定が期待されている。

3. 測定環境

TXRFが実用化された当初は期待が大きく、クラス1~10のクリーンルーム内で非破壊・非接触の分析装置として品質管理に広く用いられるとされたが、実際には高速回転部分があるため金属パーティクルが発生してクリーンルームを汚すことが判明し、またシリコンウェーハ表面の清浄度が急激に良くなり 10^{10} atoms/cm²以下を達成したために製造現場で直接測定することはなくなり測定室に設置されることになった。この汚染対策としては回転部分をシールドダクトでクリーンルーム外に排気することが行われている。このため測定室はクラス1000、クリーンブース内に装置を設置して試料室および測定部分をクラス10以下にすること、試料室および測定室には常時窒素ガスを流して汚染の防止をすることなどが行われている。

2000年以降に製造されるであろう1G以上の高密度デバイスでは微量不純物は 10^7 atoms/cm²台の清浄度が必要とされ、TXRFなどの測定技術の向上により定量化が求められているが、クラス1以上の人間を寄せ付けない環境での汚染の絶対数値評価に対して、測定環境はクラス0.1以上でなければならず、装置そのものよりクリーン度の管理の方にコストが数百倍もかかることになりかねない。

4. 測定方法

測定に際してはX線源の励起電圧・電流の設定、試料照射位置の設定、入射角の設定を行い、定量に際しては標準試料を用いて較正曲線の作成、および信号処理が必要となる。

X線源の励起電圧・電流の設定は装置仕様や対陰極の種類により定まる。

1) 膜状汚染の測定

TXRFはX線を照射し全反射した広い範囲からの蛍光X線を検出するが、検出器に入るX線は分布を持っているためシリコンウェーハ表面に均一に存在する元素の測定に適している。試料照射位置は、通常ウェーハの中心を測定することが多い。しかしながらウェーハの径が150 mm, 200 mm, 300 mmと大きくなるとウェーハ全体の平坦度が保てず入射角の誤差が大きくなり、X線が途中で妨害されるのでむしろ周辺部の方が好ましいともいえる。

またウェーハ内の化学汚染が重要になるため分布測定が必至になるが、この評価については外乱要因を考慮した細心の注意を要する。

適切な入射角（正確には入射角の補角である視射角）については色々議論があり、正確な 0° および全反射する臨界角が求められないため混乱が生じる。一般的には臨界角から角度設定誤差等を差し引いたできるだけ高い角度が多用されている。

また、シリコンウェーハは単結晶であるため、ある入射方向では照射X線を回折し、これが検出器に直接入ったり散乱されて、検出器のベリリウム窓の微量不純物である鉄とニッケルを励起してあたかもシリコンウェーハにこれらの不純物元素が存在するかのようなスペクトラム（これをスプリアスまたはゴーストピークと呼んでいる）が得られることが薬師寺氏ら³⁾の発表により明らかになった。またX線のパスや検出器のヘッド回りの材質等により、ニッケル、鉄、銅、亜鉛などの蛍光X線が $2 \sim 3 \times 10^{11}$ atoms/cm²に励起されるなどの現象もある。このため標準試料と測定試料では同一の結晶方位であることが望ましい（最も一般的な(100)ウェーハではOF切欠きから 45° の位置がこの現象が現れにくい）。さらに試料室が汚染され、重金属からなるパーティクルが検出器の窓に付着して以後の測定にすべて検出されたことがあり、工程異常ではないかと判断され、大掛かりの調査を行ったこともある。

2) スポット状汚染の測定

TXRF法にはもうひとつの測定法として、VPD-TXRF法と呼ばれている方法がある。この方法は最初フッ酸を入れた容器にシリコンウェーハを入れ、このフッ酸を加熱して蒸気にし、シリコンウェーハの表面に凝縮したフッ酸で自然酸化膜を分解する（Vapor Phase De-composition）。またフッ酸処理したウェーハは表面が疎水性となり分解生成物を含む液滴をウェーハ内一か所に回収し、この液滴を乾燥させた液滴痕をTXRFにて測定する方法である。最近では使用するフッ酸の純度が大幅に向上し、直接ウェーハ表面の自然酸化膜を少量のフッ酸で回収す

る方法がある。フッ酸処理によりウェーハ表面が疎水性になるため球状になり、これを乾燥させて直径0.5 mm程度の液滴跡とし、これを検出器の真下にして測定する。液滴跡以外の部分が全反射するためSN比が良好であり、シリコンウェーハ全面からの元素が回収されれば大口径ウェーハでは100倍程度の濃縮となり、ウェーハ全体の平均値で 10^8 atoms/cm²台まで測定可能範囲となる。この方法がTXRF法として認められるか否かが日本における標準化での問題点となり、また表面自然酸化膜における不純物元素が銅やニッケルなど元素によっては100%回収されていないことが指摘され、フッ酸に硝酸を加えるなどの処理法が開発されている。この方法は、フッ酸処理した清浄なウェーハに超純水や薬液の液滴を乾燥させた液滴痕を測定することによりこれらの不純物を定量することができる。液滴痕の大きさはフッ酸で処理した疎水性の表面では接触角が 70° となり常温で乾燥すれば液量により定まる一定の形状になる。しかしながら疎水性のウェーハ表面は非常に活性であり、パーティクルやクリーンルーム内の微量不純物を吸着しやすい。このため 10^8 atoms/cm²台の測定ではウェーハ上に0.5 μ mの重金属

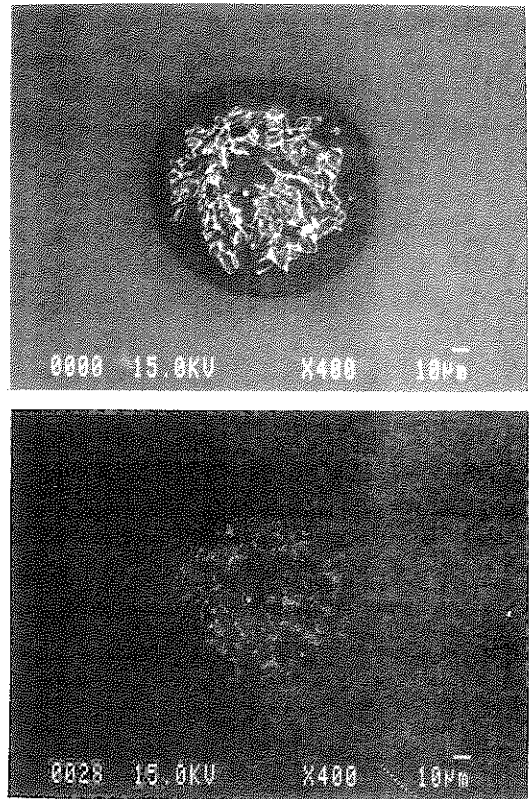


Fig. 3 Observed SEM image of the residue of droplet (upper) Ni-K α line intensity distribution (lower).

のパーティクルが一個あれば 10^{12} atoms/cm² の値となるため、通常は窒素ガスなどの気流中で乾燥することが行われている。液滴痕における元素の分布は塩類が分離するため Fig. 3 の SEM 写真と EPMA 像から明らかなとおり一様でなく、液滴痕と検出器との位置関係により蛍光 X 線強度が大きく変化するので注意が必要があり、定量性は劣るといわざるを得ないが、シリコンウェーハ上の微量重金属が 10^{10} atoms/cm² 以下となれば簡便な定量法として普及しつつある。

このため装置側では 1 mm 径以下の液滴痕の位置を見つけ検出器の真下に移動させるのは容易ではなく、クイックサーチシステムや滴下位置座標を記憶する液滴痕乾燥装置などの前処理装置が必要となる。

またヨーロッパでは河川水、海水、大気など環境測定に普及しているが、この場合も次第に低濃度の測定が要求されれば、半導体シリコンのような注意が必要となるであろう。

5. 標準試料

TXRF法を含むビームアナリシスは高感度分析であるが、他の方法で定量分析した標準試料の元素濃度により校正する必要がある。しかしながらこの濃度が $10^{11} \sim 10^{12}$ atoms/cm² にもなれば、クリーンルーム内でのわずかな汚染により標準試料が使用不可能となる。TXRF法に用いる標準試料は広い範囲、すなわちウェーハ全面で、表面元素濃度が均一であることが望ましい。

回転対陰極で発生した X 線はコリメータやスリットを通過してきわめて低い角度でウェーハに照射されるため分析範囲全体が均一強度であることは保証できない。また得られた蛍光 X 線信号を検出する検出器も分析範囲から発生するすべての信号を検出するのではなく、Fig. 4⁹ に示されるように中心から周辺に向かって感度が減少しておりしかも Fig. 5⁹ に示されるように X 線照射方向と直角方向でも分布を有しており、ウェーハと検出器との距離や構造によって変化するため、装置による感度差が大きく標準試料による合わせ込みが不可避である。

このため永久的に使用できる標準試料は存在せず、そのつど作製し校正して使用する必要があるため、容易に作製・校正できる標準試料を用いることを標準化している。

標準試料の校正に際し、TXRF法で測定した場所のみの元素濃度を容易に定量できる他の分析方法はなく、ウェーハ表面全体に元素が均一に分布しているものとしてウェーハ表面の元素を回収して測定するか、表面に付着した元素を 100% または一定量のみ検出するとして求める方法となる。

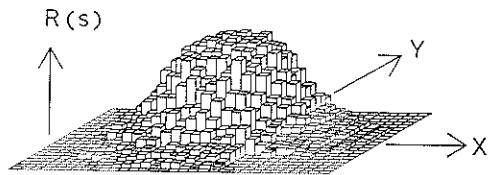


Fig. 4 Variation of the relative integral intensity of Ni-K_α around the point below the center of SSD.

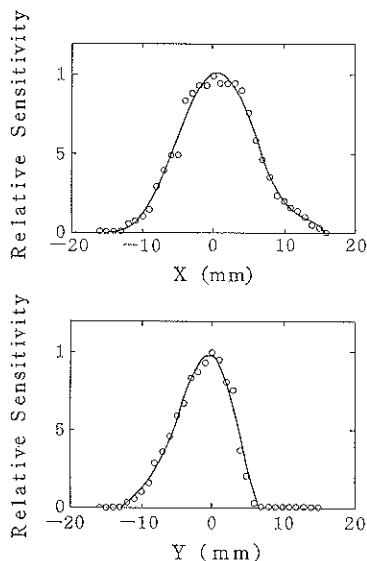


Fig. 5 Sectional relative integral intensity (origin is center of SSD).

標準試料元素の選定とその作製方法が標準化の大きな目的となり、この議論と実験を通じて多くの知見が得られた。標準試料元素としては励起効率の高い遷移金属が適しており、それぞれ利害得失がある。

半導体および半導体材料製造の際、シリコンウェーハ表面のヘイズ（くもり）の原因となる銅は配管等に不用意に銅製品が使用されるため、最も有害な元素のひとつであるが、標準試料元素としては励起源として W-L_β 線を用いる場合、銅のピークはエスケープピークと重なるため、ピーク分離で誤差が生じる。また銅は常温でもマイグレーションを行いウェーハ表面の自然酸化膜内において深さ方向の分布を生じることが判明している。

クリーンルーム雰囲気汚染元素として知られる亜鉛は、励起源として W-L_β 線を用いる場合、亜鉛のピークは散乱された W-L_β 線と重なるため、ベースラインの引き方により誤差が生じる。

各種装置で用いられるステンレススチールの構成材料

であるクロムは数種類のイオン状態をとり得るため、イオン状態でウェーハ表面に付着する場合、その挙動が不明であり、自然酸化膜に均一に入らない。

ニッケルが最も均一に膜状に付着し、自然酸化膜内に存在するため安定性が良いとされているが、最近 10^{13} atoms/cm² 以上ではバルク状に存在し、強い信号強度が得られることが見い出されてきた。

鉄は各種装置の構成材料であり、これらの回転や接触により発生するクリーンルーム中に存在するパーティクルや人間から出る体液により容易に汚染されるが自然酸化膜中への分散は均一である。

標準試料作製法としては、従来スピコート法による標準試料が出回っていた。これは清浄な親水性ウェーハに目的元素のイオンを含む酸性溶液を滴下しウェーハ表面全体に広げ、この状態で一定時間保持した後ウェーハをスピン乾燥することにより、目的元素を付着させる。

溶液のイオン濃度により付着量が決まり、面内均一性も良好である。付着元素は複数であってもよいが、元素間での相互作用による付着挙動の変化については十分に注意する必要がある。較正は同一条件にて作製したウェーハ表面の自然酸化膜を酸で分解し、この液滴をAAS法またはICP-MASS法で行う。この方法は元素が自然酸化膜内だけでなく膜の上に粒状に存在することが多く 10^{10} atoms/cm² 台の測定では問題がある。

SC1ディップ法は清浄な親水性ウェーハに目的元素のイオンを含むSC1洗浄液（水：アンモニア：過酸化水素＝5～100：1：1）にウェーハを浸漬することにより、自然酸化膜中に一定量の目的元素を付着させる強制汚染法であり、面内均一性は良好である。この方法は、SC1洗浄液による自然酸化膜の形成とエッチングが同時進行しながら一定厚の自然酸化膜が形成され、その自然酸化膜中に溶液中の不純物元素が取り込まれることを利用したものである。

VPD-TXRF法の標準試料は清浄な疎水性ウェーハに目的元素のイオンを含む一定体積の溶液を滴下し乾燥することにより、目的元素をスポット状に付着させる。

この方法は簡便であり、複数の目的の元素および液滴量に合わせた標準試料が作製できるため、多数のロットのルーチン測定を行う品質管理に用いられる。

標準試料の寿命は通常TXRF装置の設置環境はクリーンルーム中でクリーンブース内になっているが、現行のTXRF測定ではウェーハの装置への挿入/取出、また真空引きおよび大気回復など測定によりパーティクルが付着することが避けられず、標準試料はこの環境下で数十回の測定を行うこととなる。また標準試料をプラスチックボックスに入れて保管しているが、保管中にカーボンが

付着したり変質することは避けられず、この寿命を決める議論をUCSの委員会が熱心に行った。当初は期間3か月とか、使用頻度などで決めることを検討したが、最終的にはブランク試料を同一のボックスに入れ、これを測定し標準試料の濃度の10%まで許容し、これ以上になれば標準試料は汚染されたとして破棄して、別の標準試料とブランク試料のセットを使用するよう規定した。

6. 標準化活動

最初に標準化が開始されたのは日本ではなく米国のASTMであり、1992年に最初のドラフトが出された。

日本においては1992年6月8日のUC標準化委員会材料部会において標準化テーマとして「全反射蛍光X線分析」を取り上げた。以来、16回にわたり材料部会の他、分科会、拡大幹事会、ワーキンググループの会合をもち、第22回UC Tシンポジウム、第5回TXRF国際ワークショップにおいてこの内容についての発表を行い制定された。この標準化部会は日本およびドイツのデバイスメーカー、シリコンメーカー、装置メーカー17社が参加する大規模なもので、活発な討議が行われた。

標準化に際して最も議論されたのは標準試料についてであり、TXRFの標準化は「標準試料の作製法の標準化」に終始するのではないかと周辺の方々をやきもきさせた。この方法はシリコンウェーハの洗浄実験槽を有するシリコンおよびデバイスメーカーでは容易に実施可能と判断し、標準試料は汚染されれば直ちに破棄し、新たに作製する。また取引およびデータの比較を行う際には、CRMからのトレーサビリティでなく、作製した標準試料で行うこととした。

ISOにおける標準化活動は当初ASTMドラフトを中心に検討が開始されたが、UCSにおける標準化が進行しているため、両方に出席している委員および機関があり、同一の目的に複数の規格があることも問題であり、UCS標準をもとにISO標準を作成することが検討された。特にUC標準化委員会の目的は、UC標準化委員会委員長垂井康夫教授⁹⁾が大見会長の発言として「本会は独自に標準化を策定する機関とはしない。あくまで、SEMI等の機関に提言を行い、その機関の標準化を後押しして行くこととしたい。」との発言が述べられており、このためUC側の標準化を急ぎ、この標準書案に基づいてISOの書式とした。

現在、国際ラウンドロビンを日本7機関、米国6機関、欧州4機関の参加機関に同一作製ロットの標準試料および測定試料を送付し、測定を行い、これをもとに最終案の取りまとめを行っている。

SEMI標準は測定範囲が $5 \times 10^9 \sim 5 \times 10^{11}$ atoms/cm² と

低濃度側になっている。このSEMI標準はVPD-TXRF法を規定し、特にこれをヨーロッパで開発が進んでいる半導体製造に際して、全体をクリーンルームにするのではなく、局所のみをクリーンにするミニエンバイロメントでの汚染を計測することが目的であるとされている。

7. 今後の展望

TXRFはシリコンウェーハ上の不純物元素を測定するニーズにより装置、方法の開発が進みさらに標準化活動により多くの知見が得られ、標準が定まることにより一層の応用範囲が広がると判断される。これから量産される64MDRAMではゲート酸化膜が7 nm, 1GDRAMでは5 nmと自然酸化膜にわずかに数十原子ついた膜の完全性が歩留まりを決めることから一層の検出限界の向上が期待されている。これには他の表面キャラクタリゼーション法と組み合わせ、微量不純物元素およびクリーンルーム環境にある有機物の表面での挙動が明らかになることが期待される。装置としては検出限界の向上を目指すものと、特定の目的のためのものに二分されると思われる。また液滴痕による方法は半導体以外への展開が期待され、信頼性のあるデータが出るものと思われる。またTXRFスペクトラムは、まだシリコンピークや回折線ピークの解析がなされておらず利用されていないが、今後

これらについても有用な知見を得られることが期待されている。

さらに放射光は平行度が回転対陰極の10倍以上あり、全反射蛍光X線分析の理論的な発展が期待される。特に半導体デバイスに悪影響を及ぼすとされている微量のAlやNa,K,Caなどクリーンルーム内の化学物質の挙動が明らかになれば、次世代デバイス製造管理に応用されていき、最近小型の放射光施設も多く建設されていることから、将来半導体に有害な微量元素のルーチン測定も実現されることと思われる。

文 献

- 1) N. Tsuchiya, M. Tanaka, M. Kageyama, A. Kubota and Y. Matsushita: Ext. Abst. 22nd Conf. Solid State Devices and Materials (1990) p.1131.
- 2) UC標準化委員会: ウルトラクリーンテクノロジー7, No.5/6, 312 (日本文) (1995), 8, No.1, 44 (英文) (1996).
- 3) K. Yakushiji, S. Ohkawa, A. Yoshinaga and J. Harada: Jpn. J. Appl. Phys. **33**(2), 1130 (1994).
- 4) H. Kondo, J. Ryuta, E. Morita, T. Yoshimi and Y. Shimanuki: Jpn. J. Appl. Phys. **31**(1), L11 (1992).
- 5) 垂井康夫: ウルトラクリーンテクノロジー1, No.1, 15 (1989).