

半導体材料における全反射蛍光 X 線分析法の標準化と測定に当たっての注意点



籾本 周邦

1 はじめに

全反射蛍光 X 線分析法 (total reflection X-ray fluorescence spectroscopy : TXRF) は、半導体表面やガラス基板表面の極微量金属を分析する方法として広く普及している。その源流は、九州大学の米田泰治教授等が 1971 年に原理を提唱し、光学的に平滑な表面に分析対象を塗布し、全反射臨界角以下で X 線を入射して対象元素の蛍光 X 線を励起させ、半導体検出器を真上に置いて検出することにより基板からの後方散乱の影響を小さくし、ng 単位の遷移金属類を検出できることを実験的にも証明した¹⁾ことにある。このアイデアと光学的配置は、現在の分析装置にも受け継がれている。

1980 年代後半以降、半導体業界からのシリコンウェーハ表面の微量金属汚染を分析するニーズに応えるべく、TXRF 装置の汎用化が進められた²⁾³⁾。高感度化を実現するため、回転対陰極型ターゲットや Si (Li) 半導体検出器に加え、モノクロ化に当たっての高反射率分光結晶として人工多層膜を適用し、空気による X 線の散乱防止のため試料室の真空化などを進めた。また、シリコンウェーハをそのまま設置し、全反射条件以下の低い角度での X 線入射をウェーハ全面にわたって短時間で確実に調整できるステージを開発した。これらの改良開発により TXRF は、検出下限 1×10^{10} atoms/cm² 程度の分析を測定位置の調整から計測終了まで 10 分程度で行える、プロセス管理において有用な機器として実用化された。

2 標準化

装置が普及し始めた 1990 年代初めから、ウェーハメーカー、半導体製造メーカー等のそれぞれの立場から標準化への必要性が高まり、半導体基盤技術研究会、SEMI, ISO などにおいて相次いで TXRF 分析法の標準化が図られた。これらのうち筆者も参加した ISO では、1992 年に日本を幹事国として ISO TC201 WG2 が組織され、シリコンウェーハ表面の微量金属の分析を主な対象に 2000 年に TXRF の測定法が ISO 14706 として、2004 年に金属の化学的回収方法と TXRF による定量方法が ISO 17331 として登録された。これらの ISO は、それぞれ JIS K0148 と JIS K0160 にも翻訳されている。

標準化対象がその時々検出限界近い領域での分析技

術であったため、参加機関が分析ノウハウにかかわる技術も含めて公開しながら標準化が進められた。複数機関での定量値の確認実験時には、同一ロットで作製した試料を hub & spoke 方式で個別に配分し、測定時や機関間移動時に偶発的に発生するかもしれない汚染が次以降の測定に影響することを防いだ。また、参照試料の管理方法・分析環境・使用薬品・回収液組成・検量線作成方法、内部標準などの規定を詳細に定めた。参照試料 (既知量の Fe または Ni を均一に故意汚染させたシリコンウェーハ) は、汚染を生じないように保管しなければならないが、繰り返し測定を行ううちに、浮遊パーティクルが付着してしまったり、測定操作や装置からの予期せぬ汚染を受けてしまうことがあるので、ブランクと一緒に保管と測定を行うようにし、もし汚染の程度が最初の設定濃度の 10% を越えた場合には、参照試料とブランクのセットを交換することとした。バックグラウンドの基準を明らかとするためブランク試料として故意汚染前の試料と故意汚染操作時の空試験試料の両方を準備し、参照試料調製時に汚染が生じるときにはその値もバックグラウンドに含めることとした。参照試料の調製に当たっては、当時ヨーロッパで主流となっていた液滴乾燥法では表面状態に起因する再現性や実際に測定したいシリコンウェーハとの汚染形態の差異に対する懸念があったため、均一で自然な汚染形態に近い状態を作るスピコート法やアルカリ浸漬法を採用した。

hub & spoke 方式で同一濃度の試料について世界の 10 数機関のデータを繰り返し解析する過程において、TXRF での分析結果に対してウェット系の ICP-MS と AAS のそれらが 2 割がた大きくなる傾向があることも見いだされた。この原因はいまだ明らかでないが、分析上の本質を含んでいると考えられる興味深い結果であった。

3 表面感性に基づく測定上の注意点

X 線は、全反射条件以下の低い角度で光学的に平滑な表面に入射するとほとんどが全反射するが、ごく一部は基板中数 nm の深さまで侵入し、その領域にある元素を励起して蛍光 X 線を発生させる。この蛍光 X 線を計測する方法が TXRF 法であり、表面に敏感で極微量分析に適した方法である。この表面に対して極めて敏感であるという特徴から、分析に当たって幾つか注意しなければならないことが生じる。

TXRF でウェーハ表面を測定する様子を図 1 に模式的に示す。ウェーハ表面での X 線の広がりには以下のように推測される。入射 X 線はスリットで絞られてウェーハ上に照射されるが、横幅はスリット幅がそのまま転写されるのに対して、入射方向の幅は視射角 θ の $1/\sin \theta$ の広がりを持つ。シリコンウェーハでは、入射 X 線が $W_{L\beta 1}$ のとき全反射臨界角は 0.18° であり、通常視射角 $0.05 \sim 0.1^\circ$ の範囲で測定される。仮にスリットの高さ方向の開口が 0.1 mm とすると視射角が 0.1° のとき、入射方向に対して 57 mm 、 0.05° では 115 mm の広がりを持つ。試料表面のこの領域から発生する蛍光 X 線の

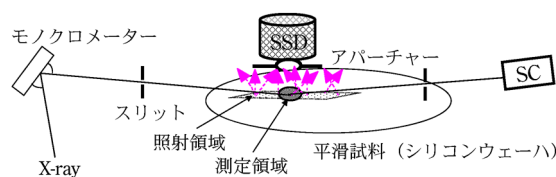


図 1 TXRF でウェーハ表面を測定する際の入射 X 線の照射領域と検出領域の模式図

Standardization of TXRF Measurements for Semiconducting Materials and Necessary Caution.

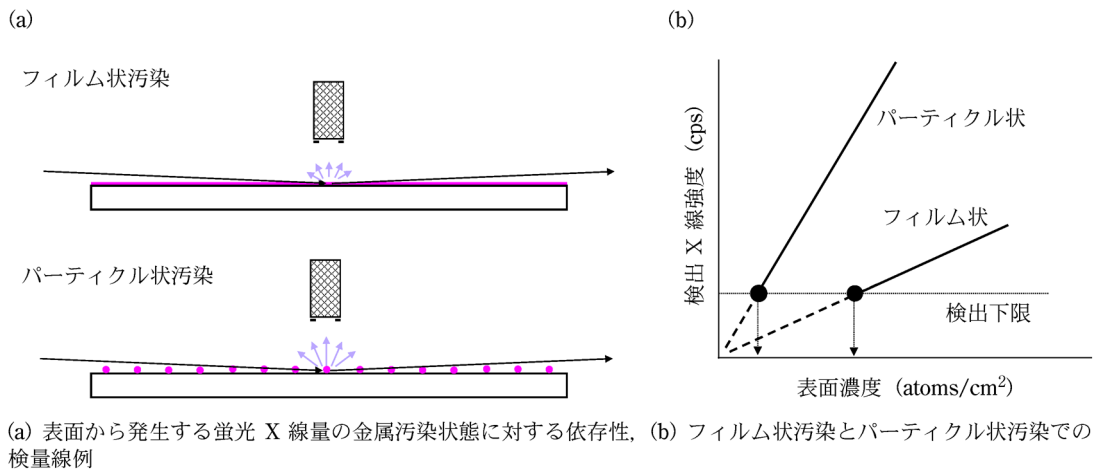


図2 金属汚染の状態（フィルム状とパーティクル状）と検出されるX線強度の関係

うちアパーチャーを通るものが半導体検出器 (SSD) で検出されるので、実際の測定領域はアパーチャーが投影された領域となる。しかし、ウェーハ端に近い部分では、照射広がりエッジ部分を含むようになり、アパーチャーでカットできない散乱光が増加して測定に支障を来すようになる。従ってエッジに近い位置で測定する場合には、その装置と測定条件に固有のエッジ効果を理解した上で測定をしなければならない。

表面に対する敏感さは、凹凸やパーティクルに対しても同様である。凹凸やパーティクルの存在が入射X線との相互作用を強め、分析対象の絶対量が同じであっても表面部から発生する特性X線量とバックグラウンドを増加させる。この様子を図2(a)に示す。結果として図2(b)に示すように、検量線の傾きが、パーティクル状汚染のほうがフィルム状汚染よりも大きくなる。ここでフィルム状汚染とは、汚染元素が表面に原子状または分子状に均一に付着している状態、パーティクル汚染とは、汚染元素がパーティクル状の塊になっていたり、パーティクルの中に含まれる状態である。表面にパーティクル状の汚染がついている場合には、汚染以外の圧倒的に広い部分は平滑面であるのでバックグラウンドはほとんど変わらず、特性X線のみが増加する。フィルム状汚染の検量線を基に表面濃度を求める場合、分析対象がパーティクル汚染であると、高めの表面濃度を得ることになり、汚染管理の点では安全サイドに管理される。検量線がパーティクル状の汚染に基づいて作成されている場合にフィルム状汚染を分析する際には、逆の結果となる。

このパーティクル状に汚染が生成するときに検出されるX線強度が増加する現象を積極的に利用すると高感度化をはかることができる⁴⁾。同時に、NiやZnのように汚染形態がフィルム状からパーティクル状に経時変化するものであっても、初めからパーティクル状にしてしまえば経時変化を気にせずに測定することができ、かつTXRFが持つウェーハ上での直径1cm程度の位置分解能を維持したまま10⁹ atoms/cm² オーダーの分析が可能になる。ISOにおいても、フッ化水素酸蒸気で処理した表面をそのまま乾燥させるVPT (vapour phase treatment) をTXRFの前処理に使って汚染金属の形態をパーティクル化することにより10⁹ atoms/cm² オーダーでの標準化を試みている。VPTを行うと検出されるX線強度は必ず増加するが、その割合は必ずしも一定とはならず、再現性ある条件を求めて分解槽の湿度やフッ化水素酸蒸気濃度、基板温度、VPT時の圧力など

の影響を検討している⁵⁾。

4 おわりに

TXRFはX線源にSOR (synchrotron orbital radiation) を用いることによって超高感度な分析を目指す潮流もあるが、ここでは実用的な観点から実験室や工場で利用されるTXRFの歩みを標準化、分析上の注意点を中心に記述した。TXRFは、LSI (large scale integration) 製造におけるクリーン化の進展と呼応してシリコンウェーハ表面の微量金属汚染を分析する技術として発展してきたが、光学的に平滑な表面に対して高感度な分析ができることから、ガラス、サファイア、化合物半導体などの管理にも使われるようになり、シリコン系LSI関連にとどまらず、液晶、太陽電池、LED (light emitting diode)、MEMS (micro electro mechanical systems)、ナノテクなど多くの産業への応用が広がっている。TXRFの定量は、値付けされた参照試料に基づき検量線を用いて行うが、その値付けに使われるICP-MSは蛍光収率が低くTXRFでの高感度分析に不利な軽元素の測定にも有効である。測定をドライ環境で行うことができるTXRFはウェットな前処理を必要とするが、これらの利点を持つICP-MSとともに、これからの微量分析を必要とする多くの分野でそれぞれの長所を活かすように共存共栄するものと思われる。

文献

- 1) Y. Yoneda, T. Horiuchi: *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 1069 (1971).
- 2) K. Nisihagi, A. Kawabata: Extended Abstracts 176th Electrochem. Soc. Meeting, Hollywood, Florida, p588 (1989).
- 3) T. Utaka, S. Kojima, H. Kouno, T. Arai: *Symp. "Advanced Science and Technology of Silicon Materials"*, Kona, Hawaii, p283 (1991).
- 4) A. Shimazaki, K. Miyazaki, T. Matsumura, S. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, P9037 (2006).
- 5) H. Takahara, Y. Mori, A. Shimazaki, Y. Gohshi: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **65**, 1022 (2010).



藪本周邦 (Norikuni YABUMOTO)

分析工房株式会社 (〒151-0053 東京都渋谷区代々木4-36-4)。早稲田大学大学院修士課程修了。《現在の研究テーマ》材料分析技術、半導体プロセスのクリーン化。《主な著書》“ULSI製造における汚染の実態”(リアライズ)。《趣味》ハイキング、読書。
E-mail: yabumoto@bunseki-k.com