技術論文

黒鉛炉原子吸光法によるシリコンウェハー上金属薄膜中の ナトリウムの高感度定量

櫛部 園美^{®*}, 藪本 周邦^{*}

Sensitive determination of sodium in metal films on silicon wafers by graphite-furnace AAS

Sonomi KUSHIBE and Norikuni YABUMOTO^{*}

^{*}Materials Development and Analytical Technology Center, NTT Advanced Technology Corporation, 3-1, Morinosato-Wakamiya, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0198

(Received 28 February 2000, Accepted 12 April 2000)

A handy analytical method with high sensitivity for trace sodium which intrudes into metal films on silicon wafers is reported. Mixed solutions based on diluted hydrofluoric acid decomposed AlSiCu, Ti, and WSi₃ films, which were applied to the interconnection of LSI, making the Si surface hydrophobic. Consequently, the decomposed droplet could be recovered easily. The droplet was analyzed by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. Detection limits of Na for the metal films were $(3 \sim 4) \times 10^{15}$ atoms/cm⁻³. The recovery rates of Al, Ti, and W of metal films and Na in them were more than 99%.

Keywords : metal film; silicon wafer; sodium; sensitive determination; graphite-furnace AAS.

1 緒 言

超大規模集積回路 (ULSI) の高集積化の進行に伴ってウェハープロセスへの清浄度の要求はますます厳しくなり、対象ごとに許容される汚染濃度の基準が定められるようになった¹⁾。汚染のうちで Na は金属酸化物半導体 (MOS) LSI の初期から可動イオンとして問題とされたもので、ゲート酸化膜中であってはしきい値電圧を変動させることが知られている。汚染経路は様々に想定されるが、レジストのプラズマアッシング時、特にオーバーエッチング時にレジストから酸化膜中に侵入するという報告がある²⁾。配線材料中からも同様にゲートを介して酸化膜に侵入することが懸念され、従来から使用されている Si や Cu を 0.5~2 wt% 含むアルミニウム膜 (AlSiCu 膜)、バリア材に使用される Ti 膜、より微細な配線を形成できる材料として W などの高融点金属のシリサイド WSi_x (X = 2~3) 膜³⁾中の

分析手法が求められている。

Na の分析は主に二次イオン質量分析法 (SIMS) が用いられたが、酸化膜に対しては膜が絶縁性であるということもあり、必ずしも十分ではなかった。酸化膜中の分析法としては、80 年代半ばにフッ化水素酸 (HF) 蒸気を用いる気相分解法 (VPD, vapor phase decomposition) による回収法と黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) を組み合わせた手法が提案された⁴⁾⁵⁾。VPD/GF-AAS は実測定で表面濃度 10^{10} atoms cm⁻² 台の分析を行った上、 10^8 atoms cm⁻² までの感度があることを示し、それまでの電気的手法と同等レベルの分析ができ、しかも汚染の成分特定が可能であることを明らかにしたので広く普及した。その後、ウェハー洗浄後の表面に対しても VPD 後 0.1 ml 程度の液滴で表面を走査して、その液滴中に VPD で霧状に表面に付着している微小液滴を取り込んで回収する方法が考案された⁶⁾⁷⁾。また、薬液の高純度化とあいまって HF や HF をベースとする混酸の液滴で直接酸化膜を分解する液滴直接分解法 (DADD, droplet acid direct decomposition) が提唱され

^{*} NTT アドバンステクノロジー(株)材料開発&分析事業部厚木分析センタ: 243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

た^{8)~10)}。これらのサンプリング法と溶液中の金属成分に対して、より高感度な分析法として実用化された誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)と組み合わせて高感度化が図られ、ウェハー表面の酸化膜系の汚染に対しては 10^9 atoms cm^{-2} 以下のレベルまで分析が可能となった。

金属膜中のNaの分析に対してはSIMSが主体である。しかし、SIMSで高精度の定量分析を行うには材料別にNaをイオン注入し、濃度既知の標準試料を作製することが必要であり¹¹⁾、その準備は決して容易なものではない。全反射蛍光X線分析法(TXRF, total reflection X-ray fluorescence)は非破壊であり、短時間で多元素同時分析が可能であるが¹²⁾、軽元素であるNaに対しては検出下限が高く、また対象がAl合金薄膜である場合にはAl-K α の低エネルギー側への影響を受け、微量分析は更に困難になってしまう。そこで著者らはDADD法を応用してシリコン(Si)ウェハー上に形成される金属薄膜中に微量な混入が予想されるNaを簡便、高感度に分析する方法を開発することとした。

金属薄膜をHFをベースとする液滴を用いて溶解させ、液滴中に取り込まれるNaをGF-AASで分析することにより、 10^{15} atoms cm^{-3} 台まで定量できる分析方法を確立したので報告する。この手法は膜を溶解した後のSiウェハーを疎水性にすることで液滴の回収を容易にすること、及び液滴を分析する際の酸由来の分子イオン生成を最小限度にとどめるとともに、金属薄膜の溶解性を向上させるために、できるだけ希薄にしたHFをベースとした塩酸(HCl)や硝酸(HNO₃)などの混合液を用いることを特徴としている。

2 実験

実験には、6インチSiウェハー上に厚さ1000 Å, Alを98 wt%以上含有するAlSiCu膜, Ti膜, 厚さ1500 ÅでWを70 wt%含むWSi₃膜を使用した。各膜をSiウェハー上で溶解させるため、AlSiCu膜にはHF/HCl混合液, Ti膜にはHF/H₂O₂混合液, WSi₃膜にはHF/HNO₃混合液を用い、各膜について最適混合比を求めた結果、AlSiCu膜は0.5 wt% HF/0.3 wt% HCl, Ti膜は0.5 wt% HF/0.1 wt% H₂O₂, WSi₃膜は1 wt% HF/10 wt% HNO₃であった。

試料上に2~3 mlの溶解液を滴下すると試料表面全面に広がり、数分以内にSiウェハー表面が現れ始めた。現れたSiウェハー表面はHFの効果で疎水化しており、金属膜が完全に溶解するときには、溶解液は1~数個の液滴となり、ピペットで容易に回収可能となった。液滴を回収後、液中のNaと配線母材のAlはGF-AASで、Ti, WはICP-MSで分析した。膜中のNaの回収率と、AlSiCu膜, Ti膜, WSi₃膜の回収率を確認するため、0.1 mlの同じ組成の溶解液で再びSiウェハー上を走査して、溶解液中の

Fig. 1 Resolving process of AlSiCu thin film using HF/HCl mixed solution

(a) before addition of the HF/HCl mixed solution; (b) after 2 minutes; (c) after 4 minutes

Na, Al, Ti, Wを分析した。また、TXRFを用いて金属膜成分がウェハー上に残留するかどうか調べた。

3 結果と考察

3.1 金属膜の溶解

HF/HCl混合液でAlSiCu膜が溶解する様子をFig. 1に示す。溶解液滴下前は、(a)に示すように1000 Å厚の様な金属膜が存在する。溶解液を滴下すると1~2分で、(b)に示すようにSiウェハー表面が現れる。この面はHFによる効果で疎水性となる。その後膜は溶け続け、5分程度で完全に溶解する。表面が疎水性であるので、自動的に

液滴が形成される。(c)では膜が溶けた後, ウェハー縁部の2か所に液滴が固まっている様子が分かる。AlSiCu膜はHF/HCl混合液と反応して, AlCl_3 , CuCl_2 , H_2SiF_6 として溶解液に溶け込み, この中にNaも溶かし込んでいるものと推定される。このうちCuは, Siよりイオン化傾向が小さいので, この液だけでは回収しきれず一部がウェハー表面に析出する。Ti膜, WSi_3 膜もHF/ H_2O_2 , HF/ HNO_3 混合液で同様に溶解した。

3.2 膜中のNaの回収率

AlSiCu膜, Ti膜, WSi_3 膜中のNaの回収率を確認するため, 回収した溶解液中のNaを分析した結果, AlSiCu膜中からのNaの回収量は1回目の回収で $(4\sim7)\times 10^{17}$ atoms cm^{-3} , 2回目の回収で $(2.5\sim4)\times 10^{15}$ atoms cm^{-3} であった。Ti膜, WSi_3 膜においてもそれぞれ, $(2\sim3)\times 10^{17}$ と $(0.3\sim2)\times 10^{15}$ atoms cm^{-3} , $(2.5\sim3.5)\times 10^{16}$ と $(0.4\sim0.5)\times 10^{15}$ atoms cm^{-3} であった。2節で述べたように, 1回目の回収液量は2~3 ml, 2回目の回収液量は0.1 mlである。2回目の回収液量は1回目比べて1/20以下であるので, 2回目の回収によって得られる値は3.4項に述べる膜中の検出下限値以下のものもある。実験を行った3種の膜とも1回目の回収で2回目の回収より2けた以上多く回収できているので, 膜を溶解した液を回収する1回目の回収によっていずれの膜中のNaも99%以上回収されると推定できる。

NaをGF-AASで分析する際, 回収液には金属膜からのAl, Ti, W, Siが約1600~5600 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 含まれているため注意が必要である。共存物質が原子化効率を下げるのがしばしばあるので¹³⁾, これらのマトリックス効果による減感を補正するため標準添加法を用いた。

3.3 金属材料の回収率

AlSiCu膜, Ti膜, WSi_3 膜の回収率を調べるため, 各回収液中のAl, Ti, W濃度を分析した。AlSiCu膜及び WSi_3 膜のSiは基板のSiウェハーからのものと区別できないため, AlSiCu膜のCuは3.1項で述べたように, この膜の溶解液としたHF/HCl混合液では十分に回収できないことが分かっているため, 回収率の測定からは除外した。AlSiCu膜, Ti膜, WSi_3 膜に対するそれぞれAl, Ti, Wの1回目の回収量は, 4×10^{-3} , 8×10^{-3} , 1.6×10^{-2} gを示し, 2回目の回収ではこれらはそれぞれ 1×10^{-6} , 1×10^{-6} , 9×10^{-6} gである。最も差の少ないWでも回収量に100倍以上, AlとTiでは1000倍以上の差があることから, 1回目の回収でAl, Ti, WもNaと同様に99%以上回収されているものと推定される。6インチSiウェハー上のAlSiCu膜, Ti膜, WSi_3 膜の体積と密度からそれぞれのAl, Ti, Wの質量を計算すると 4.7×10^{-3} , 7.9×10^{-3} ,

Fig. 2 TXRF spectra of Al and Cu for the AlSiCu film (a) before addition of the HF/HCl mixed solution; (b) after the second recovery by the HF/HCl mixed solution; (c) after the recovery using the HF/ H_2O_2 mixed solution

1.7×10^{-2} gであり, この計算値と1回目の回収量とを比較することにより, Al, Ti, W回収率を確認することもできる。

AlSiCu膜が回収されている様子をTXRFで測定した結果をFig. 2に示す。(a)はAlSiCu膜にHF/HCl混合液を滴下する前, (b)は1回目3 mlのHF/HCl混合液でAlSiCu膜を溶解後, 更に2回目同じ混合液0.1 mlでSiウェハー上を走査した後のTXRFスペクトルである。AlはSiウェハー上から回収されているが, CuはHF/HClの溶解液では回収されきれず表面に約 1×10^{15} atoms cm^{-2} 残留している。また, 使用したHF/HCl混合液からのClの付着が認められる。そこでCuを回収するためHF/ H_2O_2 でSiウェハー上を走査した後TXRFで再び測定した結果,

Fig. 3 TXRF spectra of Ti for the Ti film

(a) before addition of the HF/H₂O₂ mixed solution;
(b) after the second recovery by the HF/H₂O₂ mixed solution

Cu は (c) に示すように約 1×10^{13} atoms cm⁻² まで減少した。(b) と (c) より Cu は HF/H₂O₂ によって十分に回収できることを確認した。また、回収した HF/H₂O₂ 溶解液中の Na は 3・2 項で示した 2 回目回収時の Na と同じ 4×10^{10} atoms cm⁻² であった。したがって Na は HF/HCl 混合液のみでも 99% 以上は回収されているものと結論した。Fig. 3(a) は Ti 膜に HF/H₂O₂ 混合液を滴下する前、(b) は 1 回目 3 ml の H₂O₂ 混合液で Ti 膜を溶解後、更に 2 回目同じ混合液 0.1 ml で Si ウェハ上を走査した後の TXRF スペクトルである。Ti についても HF/H₂O₂ 混合液によって Si ウェハ上から回収されていることが確認できる。

3・4 Na 濃度の検出限界値

金属膜回収の空試験を行った回収液に対する GF-AAS での Na の検出限界値は、BEC (background equivalent concentration) 値で 100 pg/ml であった。この値と、金属膜

の溶解と回収に用いた液量、金属膜体積より、各膜中の Na 濃度の検出限界値を求めた結果、AlSiCu 膜と Ti 膜に対して 4×10^{15} atoms cm⁻³、WSi₃ 膜に対して 3×10^{15} atoms cm⁻³ である。

Si ウェハ上の金属薄膜中に微量に存在する Na を、液滴直接分解法を応用して、簡便かつ高感度に分析する方法を開発した。希薄な HF をベースとした混合液で、LSI の配線材料となる金属膜を溶解、回収し、液中の Na を GF-AAS で分析した。希 HF をベースとする混合液を用いることによって、膜を溶解後ウェハ表面を疎水化できるので液の回収が容易であった。AlSiCu 膜、Ti 膜、WSi₃ 膜に対してそれぞれ HF/HCl、HF/H₂O₂、HF/HNO₃ 混合液を用いた。各金属膜に対して、回収率は分析対象の Na が 99% 以上、金属膜では Cu と Si を除いて Al、Ti、W が 99% 以上であった。Na の検出限界は GF-AAS で分析した場合、AlSiCu 膜と Ti 膜に対して 4×10^{15} atoms cm⁻³、WSi₃ 膜に対して 3×10^{15} atoms cm⁻³ であった。

(1998 年 5 月, 第 59 回分析化学
討論会及び 1999 年 5 月, 第 60
回分析化学討論会にて一部発表)

文 献

- 1) "1998 National Technology Roadmap for Semiconductors", (The Semiconductor Industry Association, 181 Metro Drive, Suite 450, San Jose CA 95110 から入手可能).
- 2) H. Akiya, K. Saito, K. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 647 (1981).
- 3) 徳山 巍, 橋本哲一: "VLSI 製造技術", p. 73, 165 (1989), (日経 BP 社).
- 4) A. Shimazaki, H. Hiratsuka, Y. Matsushita, S. Yoshii: Extended Abstracts of the 16th Conference on Solid State Devices and Materials, p. 281 (1984), Kobe.
- 5) 松永秀樹, 平手直之: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 215 (1988).
- 6) 谷添康子, 角田成夫, 佐野正和, 藤野允克, 白岩俊男: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 177 (1989).
- 7) A. Shimazaki: Ext. Abst. 179th Electrochem. Soc., p. 232 (1991).
- 8) 有賀昌三: 材料技術, **9**, 166 (1991).
- 9) M. B. Shabani, T. Yoshimi, H. Abe: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2025 (1996).
- 10) 長澤博幸, 榎本昌久: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 375 (1997).
- 11) 三輪司郎: ぶんせき (*Bunseki*), **1996**, 596.
- 12) 谷口一雄: ぶんせき (*Bunseki*), **1993**, 168.
- 13) 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭三: "最新原子吸光分析 I", 第 4 版, p. 283 (1991), (廣川書店).

要 旨

シリコンウェハー上金属薄膜中に微量に混入する Na を, 簡便かつ高感度に分析する方法を報告する. 希薄な HF をベースとした混合液で LSI の配線材料となる AlSiCu 膜, Ti 膜, WSi₃ 膜を溶解, 回収し, 液中の Na を黒鉛炉原子吸光法で分析した. 希フッ化水素酸をベースとする混合液を溶解液に用いることによって膜を溶解後, ウェハー表面を疎水化し, 容易に液滴を回収できるようにした. Na の検出限界は各々の膜に対して $(3 \sim 4) \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$ であり, 回収率は Na, 及び膜材料の Al, Ti, W に対して 99% 以上であった.