レーザ光散乱法によるSiウエハ表面上の 極薄酸化膜段差の計測*

井上晴行** 片岡俊彦** 長尾祥浩*** 押鐘 寧**

中野元博** 越智保文† 有馬健太** 森田瑞穂††

Observation of Oxide-film Step with Very Small Height on Si Wafer Surface Using a Laser Scattering Method

Haruyuki INOUE, Toshihiko KATAOKA, Yoshihiro NAGAO, Yasushi OSHIKANE,
Motohiro NAKANO, Yasuhumi OCHI, Kenta ARIMA and Mizuho MORITA

Very thin oxide films are fabricated on a silicon wafer by thermal oxidation and etched by photolithography to make some patterns. An oxide-film step along the pattern edge is observed by laser scattering method which combines scanning laser-beam illumination technique with a cooled CCD detector and ultramicroscopic technique in a single instrument. The image of oxide-film step obtained by CCD is very clear, even if the height of step is 2nm, and the scattering light intensity is much higher than that of micro-scratches formed through the polishing process of silicon wafer. The contrast of step image strongly changes with the angle between the incident laser beam and the step line and the sharpest image is obtained at the angle of 90 degrees.

The theoretical calculation of light scattering from oxide-film step is performed by the electric-dipole approximation. The intensity of light scattered by a step is proportional to the 2nd power of step height, which is compared with the 4th power for micro-scratch and the 6th power for small particle. The experimental value obtained for the step with 2nm height is consistent with the calculated one within a magnitude of few times.

Key words: laser scattering, ultramicroscope, patterned wafer, silicon oxide thin film, surface nano-step

1. 結 言

今日、半導体デバイス製造における設計ルールは $0.1\mu\text{m}$ を切り、微細化の一途をたどっている。このような状況で、その基板となるSiウエハ表面上に存在する微小欠陥が製品の歩留まりを直接左右するようになってきた。また、ULSIデバイスの集積度の増加に伴い、微細化が顕著に進み、ゲート酸化膜への品質と薄膜化の要求がますます増加しており、特に、極薄Si酸化膜の検査技術の開発が強く望まれている。現在、広く用いられているSiウエハ表面上の欠陥検査装置の多くはレーザ光の光散乱を利用したものである¹⁾²⁾。装置の検出レベルは、ラテックス粒子換算でおおよそ $0.05\mu\text{m}$ 径が限界であり、次世代デバイスに対応するために散乱光強度に直して検出感度を2桁程度向上させる必要がある。計測原理に光散乱現象を用いて、極薄Si酸化膜を大面積にわたって評価できる装置は未だ開発されていない。

光散乱法は簡単な装置構成で微小欠陥が計測できる可能性があるが、直接その大きさや形状を同定することはできない。微小欠陥の大きさを同定するには、基準となる大きさからの散乱光強度と比較する方法や、理論的に散乱光強度を求める方法がある。そこで、高感度で大面積を短時間で計測できるレーザ光散乱を利用したSiウエハ表面評価装置を試作し、これまで、装置の有効性を実証してきた^{3~5)}。その結果、Siウエハ表面上の直径が 37nm のラテックス微粒子の検出に成功した。さら

Fig.1 Schematic diagram of wafer surface inspection system

に、直径が 30nm 程度になると、ウエハ表面からの散乱光と区別がつかなくなってしまうことを報告した。このことは、鏡面加工されたSiウエハのマイクロラフネスやマイクロクラッチから発する微弱な散乱光が検出されていることを示している。マイクロラフネスからの散乱光強度を用いてSiウエハの表面評価を行なうとともに、これまで報告例のない幅と深さが数nm程度のマイクロクラッチの検出に成功している。

本論文では、開発したSiウエハ表面評価装置で極薄Si酸化膜段差の評価を試みた。極薄Si酸化膜段差はエッチング法により製作し、観察した⁶⁾。その結果、 2nm 程度の酸化膜段差が非常に感度よく検出できた。さらに、エッチング処理後のSiウエハ表面およびSi酸化膜表面の評価を行った。また、すでに報告した、散乱体が如何なる形状であっても簡単に散乱光強度を求められる理論計算法³⁾を極薄Si酸化膜段差からの散乱に適用し、求めた値と計測値を比較検討した。

* 原稿受付 平成 18年2月2日
** 正 会 員 大阪大学大学院工学研究科 (吹田市山田丘2-1)
*** 旭硝子 (株) (東京都千代田区有楽町1-12-1)
† 三浦工業 (株) (松山市堀江町7)
†† 大阪大学大学院工学研究科 (吹田市山田丘2-1)

Fig.2 Flow chart of manufacturing process of oxide-film step on Si wafer

2. 表面欠陥計測装置

本欠陥計測システムでは、光学顕微鏡の画像から、直接対象としている欠陥の大きさを知ることはできないので、欠陥の大きさを知るには散乱光の強度の絶対値を求め、理論計算と比較する必要がある。装置の構成は基本的には前報⁴⁾と同じであり、図1にその概要を示す。大きく分けて、均一照明を可能とするためのレーザビーム走査部、6インチウエハの大部分を計測するための±50mm移動可能なxyステージと回転ステージを備えた試料台、20倍の光学顕微鏡に冷却CCDカメラを取り付けた観察計測部とこれらを総合的に制御するパーソナルコンピュータからなっている。レーザは波長488nm、最大出力1.5Wのアルゴンイオンレーザを用い、P偏光で反射率が最も小さくなる角度で試料のSiウエハに入射させた。この角度はSiのブルースター角で76°であった。試料からの散乱光はその法線方向からCCDカメラで画像として計測するシステムである。CCDカメラの画素の大きさは12×12μm²で、1018×1000画素で構成されている。カウント数(輝度)は、4096階調のレベルに分割されている。なお、計測条件であるレーザ光強度とCCDカメラの露光時間は、それぞれの図の説明文中に示す。

3. Si酸化膜段差の作成法

Si酸化膜段差の作成法のフローチャートを図2に示す。まず、市販の6インチSiウエハをTRTWC (Total Room Temperature Wet Cleaning) 法により洗浄するとともに自然酸化膜を取り除いた後、熱酸化法により所定の厚さのSi酸化膜を超清浄極薄酸化膜形成装置で作製した。酸化膜の膜厚は、エリブ

Fig.3 Typical CCD image and intensity of scattered light by oxide-film step (SiO₂:2nm - SiO₂:0nm) on Si wafer

ソメータにより測定した。今回は、2nm厚の薄い酸化膜はドライ酸化により、また、20nm厚の厚い酸化膜はウェット酸化により、厚さの異なる二種類の酸化膜を作製した。作製した酸化膜上に紫外光感光レジスト(東京応化工業社製THMR-iP5700; 6cp)をスピンコート法で均一に塗布した。次に、フォトマスクを用いて紫外光でパターンニングを行った。用いたフォトマスクは様々な形状と大きさの異なるものがパターンニングできるようになっている。露光装置の光源は波長365~436nmの紫外線用ランプである。現像液(東京応化工業社製NMD-3)で現像を行い、露光部分のレジストを除去した。レジストでパタ

ーニングされたSiウエハを希フッ酸 (DHF) あるいは, NH_4 添加HF (BHF) によりSi酸化膜をエッチングし, 所定の酸化膜段差を作製した。エッチング時間を調整することで酸化膜厚を制御した。最後に剥離剤を用いて不要のレジストを除去し, 超純水フローを行い洗浄した。その際, 2nm厚の酸化膜を用い, エッチングによりSi面を露出させた2nm厚の酸化膜段差 ($\text{SiO}_2:2\text{nm}-\text{SiO}_2:0\text{nm}$) と20nm厚の酸化膜を用いエッチングにより2nm厚の酸化膜を残した18nmの酸化膜段差 ($\text{SiO}_2:20\text{nm}-\text{SiO}_2:2\text{nm}$) を作製した。なお, 酸化膜段差の作製は全て常温で行った。

4. 極薄Si酸化膜段差の光散乱計測

まず, 2nm厚の酸化膜段差 ($\text{SiO}_2:2\text{nm}-\text{SiO}_2:0\text{nm}$) を計測した結果を示す。図3(a)は異なった形状にパターンニングされた2nmの酸化膜段差をCCDカメラにより計測した画像である。レーザ光の入射方向は画像の左側から入射している。パターンニングした2nmの酸化膜段差が非常に感度よく計測できていることが判る。明るい箇所が酸化膜のないSi面で暗い箇所が2nmの酸化膜のあるところである。図3(b)に代表的な2nm厚の酸化膜段差部分のCCD画像と図3(c)にその白線での散乱光強度のプロファイルを示す。白線で示した散乱光強度のプロファイルは酸化膜段差部からの強度が最大である箇所のものである。縦軸はCCDカメラの画素でカウントされた値から散乱光強度に換算し, その値をレーザ光の入射光強度 I_0 で規格化したものである。図3から判るようにエッチングにより酸化膜を取り除いた箇所と2nmの酸化膜のある箇所では, それぞれの基底面からの散乱光強度が大きく異なっている。エッチングされたSi面が酸化膜のある箇所よりも4倍から8倍程度明るく計測されている。さらに, 段差部の散乱光強度を求めると, I/I_0 は $5.28 \times 10^{-11} \sim 5.57 \times 10^{-10}$ の範囲で平均値は 1.66×10^{-10} であり, 非常に明るく計測されていることが判る。また, 酸化膜のない箇所は酸化膜のある箇所と比べて散乱光強度が大きくなっている。そこで, 段差製作過程に次に述べるような原因

があり, 散乱光の異常が生じたと考えられる。2nmの酸化膜を有するSiウエハを硫酸過水洗浄およびフッ酸洗浄し, それを剥離液に10分間浸けた後, 超純水フローを行った。そのSiウエハをX線光電子分光法 (XPS, X-ray photoelectron Spectroscopy) により測定した。基板のSiピークを高分解能で測定すると, 102eV付近にSi-Si結合の大きな光電子ピークと106eV付近にSi-O結合しているSiからのピークが計測された。このことは, この試料表面近傍にSi原子と結合したO原子が存在していることを意味している。一般に, フッ酸による洗浄表面では, 106eV付近の光電子ピークは出現しないことが知られている⁸⁾。したがって, このピークは剥離液中に含まれるO原子とSiとが反応して結合した結果と考えられる。このように生成された SiO_2 は極微小な島状をしており, その結果, 散乱光が大きくなったものと考えられる。図3(a)の画像ではレーザ光は画面の左側から入射し右側に出ていくようになっている。図から判るように2nmの酸化膜段差はレーザ光の入射方向に対して平行の段差に比べ, 直角方向の段差の方がより鮮明に観察されている。そこで, Siウエハを試料台の回転ステージを用いて回転させ, レーザ光の入射方向と酸化膜段差の方向を変化させ, 計測した結果を図4に示す。図では, 0度から90度まで15度ずつSiウエハを回転させている。段差部からの散乱光はレーザ光の入射方向を変えるとその強度が変化し, レーザ光の入射方向に対して15度以内の垂直に近い段差部のみが明るく計測されている。このように, 酸化膜段差からの散乱光には強い方位依存性が見られることは, 同じ線状欠陥であるマイクロスクラッチで観察された結果と一致している⁹⁾。

次に, 18nm厚の酸化膜段差 ($\text{SiO}_2:20\text{nm}-\text{SiO}_2:2\text{nm}$) の計測結果を図5に示す。幅の狭い箇所が20nm厚の酸化膜で, 輝点が多い幅の広い箇所が2nm厚の酸化膜である。右側は酸化膜厚が2nmの一部を拡大したものである。図から判るように2nmの酸化膜厚部ではほぼ一面に多数の大きな輝点が観察されるが, 基底面からの散乱光強度は酸化膜の厚さが異なってもほとんど差が見られない。これは酸化膜を2nmの膜厚までエッチ

Fig.4 Image changes of oxide-film step with rotating Si wafer
(Laser power 0.07W, Exposure time 1.06s)
Laser beam is irradiated from left-hand side to right-hand side.

Fig.5 Typical CCD image and intensity of scattered light by oxide-film step
(SiO_2 :20nm- SiO_2 :2nm) on Si wafer
(Laser power 0.43W, Exposure time 31.8s)

ングしたときに、エッチング速度の不均一性により生じたエッチピットと考えられる。そこで、18nmの酸化膜段差をもったウエハに、さらに、ウエハ全面をエッチングし、2nmの酸化膜を完全に取り除いた。このエッチングの前後を比較すると、2nmの酸化膜部にあったすべての輝点が消えた。このことより、この輝点はエッチピットであることが判る。また、段差部で観察される散乱光の大きな輝点列も段差部で生じたエッチピットによるものと見られる。そこで、2nmの酸化膜段差の計測で行ったようにSiウエハを回転計測すると、段差部の大きな輝点列には方位依存性が見られなかった。このことは、線状欠陥ではなく点状欠陥であることを意味している。

5. Si酸化膜段差による散乱光強度

光散乱法によって観察される欠陥の大きさを見積もるためにはその欠陥による散乱光強度を理論により計算する必要がある。我々は、Siウエハ表面上の微小欠陥による散乱光強度を知るための方法として電気双極子近似による理論計算法を提案した³⁾。すなわち、一つの散乱体を電気双極子の集まりと考え、それらから放射される電磁場の総和を散乱光として計算するものである。この方法は散乱体がどんな形状であっても容易に解を求めることができる手法で、結果的にはマクスウエルの方程式を近似的に解くことと同じことになる。特に散乱体の大きさが波長に比べて微小である場合には、よい近似となっている。今までにSiウエハ表面上に付着したポリスチレンラテックス粒子による散乱やウエハのポリッシング加工時に入ったマイクロスクラッチによる散乱を計算し、その結果が実験値と比較しても絶対値として1桁の範囲内で一致することを実証した。

本研究で計測した2nmの酸化膜段差による散乱光強度は、図3(c)に示したように I/I_0 の平均値として 1.66×10^{-10} であった。一方、同じ線状欠陥であり、そのサイズも同程度と考えられるマイクロスクラッチによる散乱光強度については、その代表的な I/I_0 の値として 4.0×10^{-11} が得られている⁹⁾。これらと比較すれば、酸化膜段差はスクラッチに比べて数倍程度明るく、観察が容易であることが判る。これを検証するために、上に述べた電気双極子近似を用いて酸化膜段差による散乱光強度を計算した。用いた計算モデルは、図6に示すようにSi表面上の半無限領域内に厚さ a の SiO_2 膜が乗っているとした。実際の計算は z 軸に沿ったスクラッチの場合⁹⁾と同様であるが、異なる点は、スクラッチが凹状欠陥であるのに対して段差は凸状欠陥

Fig.6 Calculation model of oxide-film step on Si wafer

Fig.7 Defect size dependence of scattered light intensity on CCD

であること、また、計算の途中に現れる x 軸方向の積分範囲がスクラッチの場合はその幅であったのに対して、段差の場合は0から ∞ までの半無限領域にわたっている点である。しかし、実際には0から50 λ に渡って計算しており、その範囲内で積分値は十分収束していた。計算結果を比べると、CCD画面上での強度分布はいずれも線状の回折像となっており、また、これらの像がレーザーの入射方向によって消失するという点でも同じであった。

図7に、散乱光強度を段差の大きさを変えて計算した結果を示す。図には、段差の結果については(a)の実線で、すでに計算したマイクロスクラッチやポリスチレン微粒子の結果については(b)の破線および(c)の点線でプロットした。縦軸の I は回折像強度の最大値で、 I_0 は入射光強度である。横軸の a は散乱体の大きさを表しており、ステップでは高さ、スクラッチで

は幅と深さ、微粒子では幅と奥行きと高さを意味する。 λ_0 はレーザーの波長である。いずれの計算においても計測に用いた装置と同じ光学系の配置を想定しており、Siウエハ表面にレーザーを入射角76度で入射させ、散乱光をその表面に対して垂直方向から観察した場合について計算した。また、線状の散乱体に対してはレーザーの入射方向がそれに垂直になるように設定した。これらの結果を見ると、散乱体サイズの小さなレイリー散乱領域では、これら3種類の表面欠陥に対する散乱光強度は、それぞれ a/λ_0 の2乗、4乗、6乗に比例して変化することが判る。散乱光強度の絶対値は散乱体の屈折率に依存するために欠陥の種類によってその大小を議論することはできないが、少なくともここで計算した酸化膜段差やシリコンスクラッチのような線状欠陥の散乱光強度は、ポリスチレン粒子のような点状欠陥に比べて桁違いに大きく、さらに酸化膜段差とシリコンスクラッチを比べると、そのサイズが小さな領域では酸化膜段差の散乱光強度の方がシリコンスクラッチよりも大きくなっている。

図7には散乱光強度の実験値を同時にプロットした。酸化膜段差の場合には、段差の高さ $a=2\text{nm}$ 、レーザー波長 $\lambda_0=488\text{nm}$ であるから $a/\lambda_0=0.0041$ となり、また、測定結果より $I/I_0=1.66\times 10^{-10}$ であるから図の白丸のようになる。この結果は計算によって得られた曲線とおよそ1桁の範囲で一致しており、計算方法の妥当性が示された。また、光散乱を用いた本計測方法が2nmという極薄酸化膜に対しても非常に優れた検出能力を有していることが明らかになった。一方、スクラッチや微粒子の場合についても、すでに実験により得られている値をプロットした。縦軸の散乱光強度の値 I/I_0 は、文献⁴⁾に示した値とは異なっているが、これは、入射光強度 I_0 を計算する際にレーザー光の走査時間の見積もりに誤りがあったためであり、今回はこれを修正した。また、スクラッチの値については、今まで横軸の欠陥寸法 a の計測値が得られていなかったが、最近になってAFM観察によりその断面形状が明らかになったので⁹⁾、その値を用いることにした。詳細については別の機会に報告する予定である。以上、3種類の表面欠陥あるいは微粒子について計算値と実験値の比較を行ったが、その結果は極めてよく一致していると考えてよい。なぜなら、図7は理論においても実験においても光源強度および散乱光強度の絶対値を求め、その比をプロットしたものであり、従来なされてきたように、異なったサンプルに対する散乱光の相対的变化のみを論じたものとは異なるからである。いずれの結果も実験値の方が計算値よりも低く出る傾向にあるが、これは、理論では考慮しなかった散乱体とシリコン表面との近接場相互作用が効いているものと考えられる。

6. 結 言

本研究は、Siウエハ上の極薄酸化膜をリソグラフィーによりパターン化し、そのエッジ部の段差をレーザー光散乱法により計測したものである。測定に用いた装置は従来から我々が開発してきたものである。その結果を要約すると次のようになる。

- (1) 光散乱を用いたSiウエハ表面欠陥評価装置により厚さ2nmという極薄酸化膜段差を十分なS/N比で検出することができた。この酸化膜段差は線状欠陥と見ることができ、ウエハ表面上のスクラッチの場合と同様にレーザー光の入射方向に対してその散乱光強度に強い方向依存性を示した。
- (2) リソグラフィーによりエッチングされた酸化膜は光散乱で見えてはではなく、小さな輝点が多く見られた。厚さ2nmの酸化膜をフッ酸により除去したものは、レジストを剥離する際に用いた剥離剤によるシリコン表面の酸化により島状酸化物ができた結果であり、厚さ20nmの酸化膜から厚さ2nmを残してエッチングしたものについては、酸化膜厚が薄かったためにエッチングの不均一性から生ずるエッチピットであることが判った。
- (3) 酸化膜段差による光散乱像を電気双極子近似とレンズの結像理論を用いて計算した。その結果、散乱光強度は段差の大きさの2乗に比例して大きくなることが判った。高さ2nmの酸化膜段差については、散乱光強度の実験値が $I/I_0=1.66\times 10^{-10}$ であるのに対して理論値は $I/I_0=3.36\times 10^{-10}$ となり、極めてよく一致した。さらに、すでに報告されているスクラッチやポリスチレン微粒子の散乱光強度についても比較する意味で最近の結果も含めて同時に示した。

参 考 文 献

- 1) 松下嘉明, 深谷 栄, 津屋英樹, 高須新一郎編: 超精密ウエハ表面制御技術, サイエンスフォーラム, (2000) 298.
- 2) 高橋 哲, 三好隆志, 高谷裕浩, 立野泰史: 光散乱パターンを用いたシリコンウエハ加工表面欠陥のインプロセス計測に関する研究(第2報) - 高速欠陥計測法の提案 -, 精密工学会誌, **68**, 7 (2002) 962.
- 3) 片岡俊彦, 井上晴行, 遠藤勝義, 押鐘 寧, 森 勇藏, 中野元博, 和田勝男, 安 弘: シリコンウエハ表面上の微粒子・微小欠陥による光散乱 - 散乱光強度およびレンズによる像形成の計算 -, 精密工学会誌, **66**, 11 (2000) 1716.
- 4) 井上晴行, 片岡俊彦, 遠藤勝義, 押鐘 寧, 森 勇藏, 中野元博, 安 弘, 竹村太一, 和田勝男: レーザ光散乱法によるSiウエハ付着超微粒子計測, 精密工学会誌, **68**, 2 (2002) 264.
- 5) 井上晴行, 片岡俊彦, 押鐘 寧, 遠藤勝義, 森 勇藏, 中野元博, 安 弘, 里見慎也, 和田勝男: レーザ光散乱法によるSiウエハ表面上の超微小欠陥計測, 精密工学会誌, **68**, 10 (2002) 1337.
- 6) 井上晴行, 片岡俊彦, 和田勝男, 出口智己, 長尾祥浩, 越智保文, 有馬健太, 森田瑞穂: レーザ光散乱法によるSiウエハ表面上の微小酸化膜段差の観察, 2004年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2004) 967.
- 7) Tadahiro Ohmi: Total Room Temperature Wet Cleaning for Si Substrate Surface, J. Electrochem. Soc. **143**, 9 (1996) 2957.
- 8) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, and H. Kuroda: The Formation of Hydrogen Passivated Silicon Single-Crystal Surfaces Using Ultraviolet Cleaning and HF Etching, J. Appl. Phys. **64**, (7), 1 October (1988) 3516.
- 9) 重蔵卓志, 有馬健太, 井上晴行, 川島 幸, 廣兼孝亮, 片岡俊彦, 森田瑞穂: AFMによるSi(001)ウエハ表面に存在する微小スクラッチの形状測定, 平成18年春季第53回応用物理学関係連合講演予稿集, (2006) 821.