全反射蛍光 X 線分析法の標準化

合 志 陽 一*

1. は じ め に

全反射蛍光 X 線分析法は米田，堀内⁽¹⁾により提案された方法であり，微量分析の有力な手段として注目され，様々な発展を遂げて現在広く使われている．その発展の歴史を表 1 に示す．本法は日本においてはじめて提案されただけでなく，その後の装置 (Total reflection X-ray fluorescence analyzer TXRF) の開発が主に日本で行われ，更に半導体の表面分析に用いられるようになった．とくに，Si 表面の汚染分析に広く用いられている．現在，世界で 700 台以上が使われていると推定される．本装置は研究開発のみならず，工程管理に広く採用されている．2000 年には ISO 14706 で Si ウェーハ表面の分析法として標準化された．TXRF の原理，概要は Klockenkemper のテキストに詳しい⁽²⁾．TXRF は提案されてから，しばらくの間は，とくに注目をあびることはなかった．当初の検出下限は表 1 に示すごとく 1000 pg 程度であり，微量分析という点では，他に数多くの方法があったからである．しかし，蛍光 X 線分析法の特徴である非破壊性は他にない優れた利点であり，検出下限改善の努力はつづけられた．オーストリアの Aiginger, Wobrauscheck らの分析法としての実証的な提案，ドイツの Schwenke, Prange らの努力により，検出下限は 30 pg (1978) に，そして更に改良の努力が行われ，5 pg (1980) 程度まで改善された．この時点で微量分析の有力な方法として認識されるようになり，市販の装置 (1981) として出回るようになった．しかし検出下限の改善は必ずしも容易ではない．よく知られるように信号強度とバックグラウンドはトレードオフの関係にあることが多く，それ以上の進歩は容易ではなかった．ブレイクスルーは励起 X 線の単色化により実現した．一般に励起光源を単色化すると強度が 3~5 桁低下

表 1 全反射蛍光 X 線分析法の発展．

第 1 世代	1971	X 線全反射現象の微量分析への利用の最初の提案 検出下限：1000 pg	Kyushu University, Fukuoka Japan
	1974	ヨーロッパでの TXRF の再発見 検出下限：1000 pg	Atominstytut, Vienna Austria
	1978	装置の構造と性能の改良 検出下限：30 pg	GKSS, Geesthacht, Germany
第 2 世代	1980	カットオフミラーの導入 検出下限：5 pg	GKSS, Geesthacht Germany
	1981	最初の市販装置	Seifert, Ahrensburg, Germany
	1984	単色化 TXRF の提案	University of Tokyo, Japan
	1985	ツイン励起法 (Mo-and W-anode) 検出下限：2 pg	Seifert, Ahrensburg, Germany
	1988	表面分析用の最初の市販装置	Atomika, Munchen Germany
第 3 世代	1989/90	回転対陰極，多層膜素子の採用 検出下限：0.2 pg	Technos, Rigaku; GKSS Japan and Germany
	1993	ISO TC201 WG2 (TXRF) 設立	International
	1995	ISO TC201 WG2. 国際共同実験	International
	1997	ISO TC201 TXRF 標準の原案	International

してしまうため，蛍光法では単色化励起は試みられることはなかった．しかし，TXRF の光学配置では，常識と異なり，単色化は信号強度を低下させないということが主張され，バックグラウンドの低下とあわせると検出下限の改善に有効であることがわかった⁽³⁾．X 線源の改良，単色化励起の採用などで 0.2 pg (1990) の検出下限が実現し，Si ウェーハ表面の汚染分析の装置として実用化された．

高感度のため多くの工場・研究所で採用されたが，同時に

* 独立行政法人 国立環境研究所理事長 (〒305-8506 つくば市小野川16-12)

Standardization of Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis; Yohichi Gohshi (National Institute for Environmental Studies, Tsukuba)
Keywords: silicon wafer, total reflection X-ray fluorescence analysis, surface contamination

2002年10月16日受理

問題も多発した。Si ウェーハの供給者と使用者間で分析値の不一致が出たり、予想外の不純物が見出されるということが指摘されるようになった。ここで TXRF の分析法としての標準化が真剣に検討されることとなった。SEMI, ASTM, DIN, UCS など共同実験が行われ、問題点があきらかにされ、様々の改善・改良が行われた。いずれも極微量分析における基本的な問題であり、参考となると思われるのでふれておく。

(1) 分析試料の取扱いによる汚染

TXRF は試料を真空中で測定するのが一般的である。真空吸引および真空を破り常圧にもどす際にダストが付着する。雰囲気ガスをフィルターでダストフリーにして解決しているが、汚染分析では特に注意しなければならない点である。ハンドリングのチャックからの汚染も指摘されている。空輸した試料をすぐに開封し、ウェーハが低温であったため水が付着し、汚染がおこったという例もある。税関で検査のため開封され汚染したなどという笑えない例もある。

(2) 単結晶試料固有の問題

Si ウェーハなど結晶あるいは規則的構造をもつ試料では固有の問題がある。励起 X 線の回折現象によるもので、試料の単結晶としての方位が特定の方向にあると、励起 X 線が回折し、装置内の一部に向かう。そこで吸収され、発生した X 線が直接・間接に検出され、偽の信号となる。散乱の X 線も同様の問題をもつ。

(3) 装置由来のブランク

なだらかなレスポンスであるバックグラウンドは容易にデ

I_S : 試料中の分析種の信号強度
 I_0 : 測定された強度 ($= I_S + I_B$)
 I_B : ブランク試料による強度 ($= I_{BL} + I_{BK}$)
 I_{BL} : ブランク試料による分析種の信号強度
 I_{BK} : バックグラウンドの強度
 LDL: 検出下限
 $LDL = \frac{3C\sqrt{NB}}{NC - NB}$
 NC: 試料によるピークのカウンタ数
 NB: ブランク試料によるピーク位置でのカウンタ数
 C: 試料中の分析種の量または濃度

図1 微量分析のモデル。

ータ処理で除くことが出来るが、本来の信号と同じレスポンスをあたえるブランクは除けない。極微量分析ではこれが問題となる。検出器の窓材や窓近傍の材料に含まれる成分によるレスポンスは、しばしばこのブランクの原因となり大きな誤差の原因ともなる。

2. ISO TC201 WG2(TXRF)における標準化の経緯

(1) 直接法(Direct TXRF)

前述のように、1990年頃から半導体産業で TXRF による表面汚染の測定が行われるようになったが、分析結果の不一致が問題となり標準化の動きが始まった。ISO で表面化学分析のための TC201 が設置され、それにともないその中の1つとして全反射 X 線法がとりあげられ、WG2 となった。(SC とならなかったのは半導体産業をもっているメンバー国の数が少なかったためである。)それまでに標準化の試みは日本(UCS)、米国(ASTM)、独(DIN)および SEMI (国際)などであったが、いずれも標準の決定までは到達していなかった。それまでの経験をもとに TC201 WG2 では Round robin test を実施し、Working draft を作成した。“Test method of elemental contamination on silicon wafers by TXRF”(ISO 14706 WD)がそれである。

この WD を作成するときの基本方針の主な点は①起源や形態の定まらない汚染分析である点を考え、絶対値よりは合意できる値が得られるようにする。すなわち、同一の標準試料(標準物質 RM)を用いて得られる分析値が一致することを目標とする。②汚染元素が多様であっても少数の RM で分析できるようにする。具体的には理論的に求めた相対感度係数を用い、RM の元素としては Ni または Fe とする。③微量分析である点をとくに考慮し、あらゆる点で汚染による誤差を防ぐようにする。具体的には、ブランクと作業用 RM (WRM)は常に同一条件で同一取扱うこととし、更に同一容器に保管することとした。ブランク試料から汚染が検出された場合はペアとなっている WRM も廃棄し、全て更新する。

このような方針のもとに WD をつくり RRT を実施した。得られた結果を表 2 に示す。全体として良好な結果が得られ、 10^{10} atoms/cm²以上の汚染に適用可能として ISO 14706(2000 Dec)が制定された。なお、 10^{10} 台の測定ではブランクの影響が無視できないため、試料と同一条件のブランクウェーハで汚染フリーのものの測定値を差引くこととしている。この問題は、単結晶試料の表面極微量分析の難しさを示している。単結晶試料の非破壊分析においてはブランク試料、検量線用 WRM いずれも測定試料と形状・方位・履歴があらゆる点で同じでなければ正しい結果を期待できないのである。

(2) VPD TXRF 法

表 3 に示すように Si ウェーハ表面の清浄度への要求は極めて厳しいものとなってきている。TXRF 法は高感度であるが、それでも対応しきれない領域に入るケースがある。多元素の同時非破壊分析である TXRF 法に前処理を組合わせて、この問題を解決しようとする試みがある。Vapour

表2 Direct TXRF による RRT の結果(ISO 14706).

Level	Element	Surface density of impurity	No. of laboratories p	General mean $\bar{m}$ (10^{12} atoms/cm 2)	Repeatability s_r (10^{12} atoms/cm 2)	Reproducibility s_R (10^{12} atoms/cm 2)
1	Ni	0.11×10^{12} atoms/cm 2	15	0.105	0.015	0.037
2	Fe	0.91×10^{12} atoms/cm 2	17	1.026	0.120	0.272
3	Fe	0.047×10^{12} atoms/cm 2	17	0.094	0.017	0.036
4	Fe	1.08×10^{12} atoms (in 10 μ l droplet)	15	1.454	0.121	0.897
5	Ni	1.03×10^{12} atoms (in 10 μ l droplet)	14	1.370	0.106	0.811

表3 表面汚染金属の限界仕様と検出限界, (10^8 atoms/cm 2).

年		1999	2001	2002	2003	2004	2005	2008	2011	2014
技術ノード (nm)		180	130	115	100	90	80	60	40	30
01年版	要求値 ^a	—	50	50	50	50	50	50	50	50
	検出限界 ^b	—	5	5	5	5	5	5	5	5
99年版	要求値 ^c	≤ 90	≤ 60	≤ 44	≤ 34	≤ 29	≤ 25	≤ 21	≤ 18	≤ 17
	検出限界 ^b	≤ 9	≤ 6	≤ 4.4	≤ 3.4	≤ 2.9	≤ 2.5	≤ 2.1	≤ 1.8	≤ 1.7

a : ゲート酸化膜に影響する金属の総量(c 項目に加え Ba, Ir, Pt, Sr)

b : 各元素毎の値. 信号対雑音比 3:1

c : Ca, Co, Cu, Cr, Fe, K, Mo, Mn, Na, Ni の総量

phase decomposition (VPD) 法で, これもまた日本の松永および嶋崎らにより発案されたものである. この方法は, 初期には純度が不十分な HF を用いて表面の極微量不純物を回収するために発案されたものである. しかし, 図2に示すように, HF の純度が十分に高くなった現在においても様々なバリエーションで用いられており, Vapour phase を使わないでも, VPD 法と呼ばれている. 主として HF で表面の Si 酸化層を分解しつつ金属汚染元素を回収する方法である.

VPD-TXRF 法の標準化にあたり, 一般的な試料ではなく TXRF 用標準物質(検量線用, WRM)を対象とした. VPD 法は一見簡単である. 酸で表面に付着している金属元素を洗浄回収するので, 問題はすくないと思われた. 新規作業課題 (NWI) として申請し認められ ISO 17331 WD を作り RRT1 が計画された(表4).

それまで使われている回収液は多種多様であった. しかし, いずれも回収率は検討済と考えられたので, 特別の制約をせず(各 RRT 参加者の責任において)RRT を行った. 結果は予想外に大きなバラツキを示し, 再検討することとなった. RRT1 の結果から参加者が容易に条件を統一できる回収液(HF, H₂O₂)の濃度(と量)のみ規定し, 内標準(V または Sc)を用いる RRT2 が計画された.(参加機関を表5に示す)

結果は表6に示すように良好で 10^{10} atoms/cm 2 レベルで Ni, Fe に関し機関内バラツキ 5%, 機関間バラツキ 20% であった. ブランク値から推定される検出下限は 6 インチウェーハの場合 Fe で $3 \sim 5 \times 10^9$ atoms/cm 2 Ni で 10^9 程度である. この結果にもとづき現在 2nd Committee draft 作成中であり, 2003年には ISO 17331 として登録予定である.

VPD 法および関連の方法. 上の VPD 以外は Vapour は使っていない.

図2 VPD 法の概要.

3. お わ り に

全反射蛍光 X 線法による Si ウェーハの汚染測定法の標準化の経緯を述べた. 極微量表面汚染分析においては予想以上

表4 ISO TC201 WG2 の経緯.

1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
TXRF 測定法の規定					Si ウェーハ上の金属の回収法の規定				
TC201 WG2 の設立		International RRT for direct TXRF			International RRT-I and II to collect analyte from Reference Material on silicon surface ISO17331
		RRT1		RRT2	2ndCD	
Keyword for next step		“Test method of elemental contamination on silicon wafers by TXRF”			学会等での報告				
•Ni, Fe を基準にして他元素は相対感度係数で定量		ISO14706(2000年12月)			1998	Practical Surface Analysis			
•金属の定量は VPD 法等で回収した液を分析した値を採用		JIS 化(進行中)			1999	SEMICON WEST			
					2000	TC201 Avila			
					2001	第48回応物学会春, 学振145&161委			
					2002	TXRF2002 Madeira			

表5 ISO TC201 WG2 RRT2 への参加機関.

地域	機関名	業 種	地 域 別
Europe	GeMeTec	Instrument	Europe : 6
	IMEC	Device Neutral	USA : 3
	Wacker	Silicon	Japan : 11
	Infineon	Device	業 種
	LETI	Device	デバイス : 5
	Philips	Device	シリコン : 8
USA	Balaz	Analysis	分析 : 4
	Balaz	Analysis	装置 : 3
	Chemitrace	Analysis	分析装置
			TXRF : 11
JAPAN	MMS	Silicon	AAS, ICP-MS : 11
	Sumitomo	Silicon	
	Rigaku	Instrument	
	Showa	Silicon Neutral	
	NSC	Silicon	
	Tocera	Silicon	
	Komatsu	Silicon	
	Technos	Instrument	
	Mitsui	Analysis	
	Sony	Device	
	MMS	Silicon	

に標準試料やブランク試料の取扱いと測定条件の設定に注意を要することがわかった. 現在, 直接法における 10^9 atoms/cm² レベルの分析信頼性の向上について検討をすすめている. 本ワーキンググループ ISO TC201 WG2 は国際組織であるが, 実質的には幹事国の日本国内委員会が大部分の作業を分担している. 現在のメンバーを表7に示す. ご協力を感謝する.

文 献

- (1) Y. Yoneda and T. Horiuchi: Rev. Sci. Instr., **42**(1971), 1069.
 (2) R. Klockenkemper: *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, John Wiley & Sons, New York, (1997).

表6 ISO TC201 WG2 RRT2 測定結果 TXRF.

	The General mean mj (10^{10} atoms/cm ²)	Repeatability SD srj (10^{10} atoms/cm ²)	Reproducibility SD SRj (10^{10} atoms/cm ²)
Fe	E1	0.1905	0.2137
	E2	-0.0093	0.1043
	F1	11.7314	2.4857
	F2	27.9552	5.8190
	G	0.0023	0.1047
	H1	5.4312	1.3487
	H2	10.4028	1.7925
Ni	E1	0.0420	0.0345
	E2	-0.0073	0.0293
	F1	11.2479	2.2220
	F2	22.1702	3.5734
	G	-0.0073	0.0255
	H1	5.3049	0.9374
	H2	9.9656	1.4715

表7 ISO TC201 WG2 国内委員会の構成.

主 査:	合志 陽一 (国立環境研)
幹 事:	河合 健一 (河合企画)
委 員:	荒木 健司 (信越半導体)
	小田 照己 (日本規格協会)
	小園 修治 (昭和電工)
	柴田 晴美 (コマツ電子金属)
	嶋崎 綾子 (東芝)
	M-シャバニ (三菱住友シリコン)
	瀬村 滋 (住友電工)
	谷池 誠司 (東芝セラミックス)
	長沢 博幸 (ソニー)
	堀江 浩 (三菱住友シリコン)
	森 良弘 (ワッカー・エヌエスシーイー)
	西萩 一夫 (テクノス)
	薬師寺健次 (昭和電工)
	籾本 周邦 (NTT-AT)
	山田 隆 (理学電機)

- (3) A. Iiida and Y. Gohshi: Jpn. J. Appl. Phys., **23**(1984), 1543.