

ULSI 製造におけるウエハ表面汚染の解析と清浄化 技術に関する研究

著者	嶋崎 綾子
号	51
学位授与番号	3786
URL	http://hdl.handle.net/10097/37454

氏名 しまざき あやこ
 授与学位 嶋崎 綾子 博士(工学)
 学位授与年月日 平成19年3月27日
 学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項
 研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科(博士課程) 電子工学専攻
 学位論文題目 ULSI製造におけるウェハ表面汚染の解析と清浄化技術に関する研究
 指導教員 東北大学教授 伊藤 隆司
 論文審査委員 主査 東北大学教授 伊藤 隆司 東北大学教授 庭野 道夫
 東北大学教授 須川 成利 客員教授 大見 忠弘
 東北大学助教授 小谷 光司 (未来科学技術共同開発センター)

論文内容要旨

ULSI (Ultra Large Scale Integration) 製造プロセスにおける清浄化技術の体系化を検討すべく、ウェハ表面汚染の解析及び清浄化技術に関する研究を行った。本論文は、ULSI 製造プロセスにおける、1) シリコンウェハ表面汚染の高精度な分析技術の確立、2) 不純物汚染の挙動及びデバイス特性への影響の明確化、3) 汚染制御技術の高精度化、4) 今後の ULSI デバイス製造における汚染制御指針の提示と課題の明確化、の4つに関する研究成果をまとめたものである。

1) 開発した WSA 法 (wafer surface analysis) は、フッ化水素酸蒸気を用いた気相分解後、高純度の試薬液滴を用い疎水性表面を走査することにより、表面の極微量金属不純物を高精度に回収し、高感度な化学分析を可能にした。回収液組成の最適化による不純物の回収率向上と装置化により、測定限界が 10^8 atoms/cm^2 以下のレベルに到達した (図 1)。

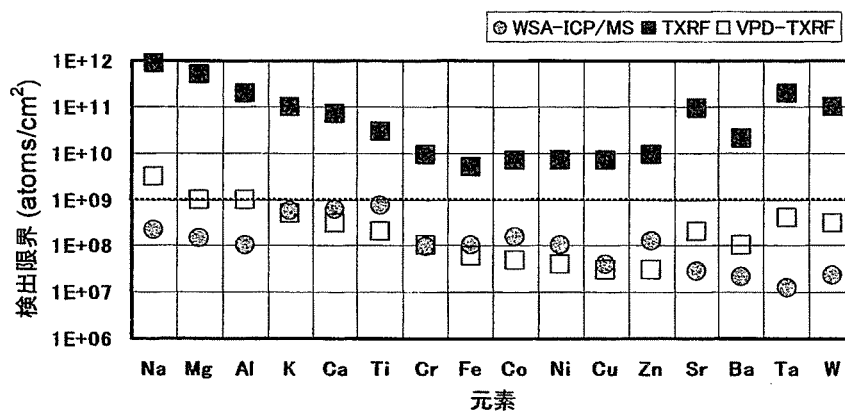


図 1 300mm ウェハ表面分析の検出限界 (WSA 分析, 非破壊-及び VPD-TXRF 分析)

また、ウェハベベル部の分析に適用し、クロスコンタミネーション挙動解析に有効であることを示した。図2にCo膜付きウェハからのウェハカセットを介したクロスコンタミネーションの事例を示す。

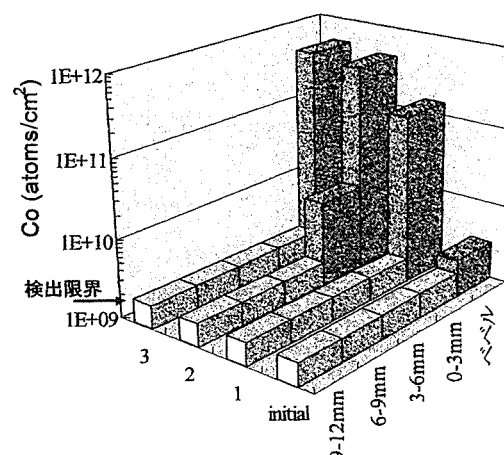


図2 WSA分析によるウェハエッジ部及びベベル部汚染分析結果

一方、ULSI製造ラインで用いられるシリコンウェハ表面の金属不純物分析方法である全反射蛍光X線分析技術(TXRF: total reflection X-ray fluorescence analysis)において、W-M_v-N_{vi,vm}線を用いた軽元素も測定可能な装置を開発した。さらにWSA前処理と組み合わせた高感度一体型全自動VPD-TXRF(vapor phase decomposition - TXRF)システムの装置を開発し、図1の検出限界比較に示すように、WSA分析と同等の感度による軽元素から重元素までの金属汚染の高感度なインラインモニタリング技術を実現した。また、ウェハ表面汚染の気相分解による粒子化前処理と組み合わせたVPT-TXRF(vapor phase treatment - TXRF)分析技術を開発した。面内汚染情報を取得できる10⁹ atoms/cm²レベルの高感度な分析方法である。前処理との組み合わせの特徴を表1に示す。プロセス汚染挙動把握やライン汚染管理等目的に応じた前処理の選択が有効である。

表1 TXRF分析の前処理との組み合わせによる特徴

Method	Sensitivity		Operation		Mapping
	LLD of Ni or Fe (atoms/cm ²)		Preparation before TXRF		
TXRF	2 × 10 ¹⁰	good	unnecessary	-	possible
VPT-TXRF	3 × 10 ⁹	very good	necessary	simple	possible
VPD-TXRF	1 × 10 ⁸	excellent	necessary	complicated	impossible

2) 次世代ULSI製造プロセスにおけるクロスコンタミネーション制御を行うため、ウェハ表面金属不純物汚染挙動に関して、各元素の拡散挙動とキャリアライフタイムおよびpn接合リークの電気特性との関係を明らかにした。特に、溶液を用いた強制汚染と、実際のドライエッチングプロセス装置からの汚染との比較により、汚染形態による拡散/電気特性の相違も明らかになった。図3に強制汚染によるライフタイム劣化への影響を調べた結果を示す。

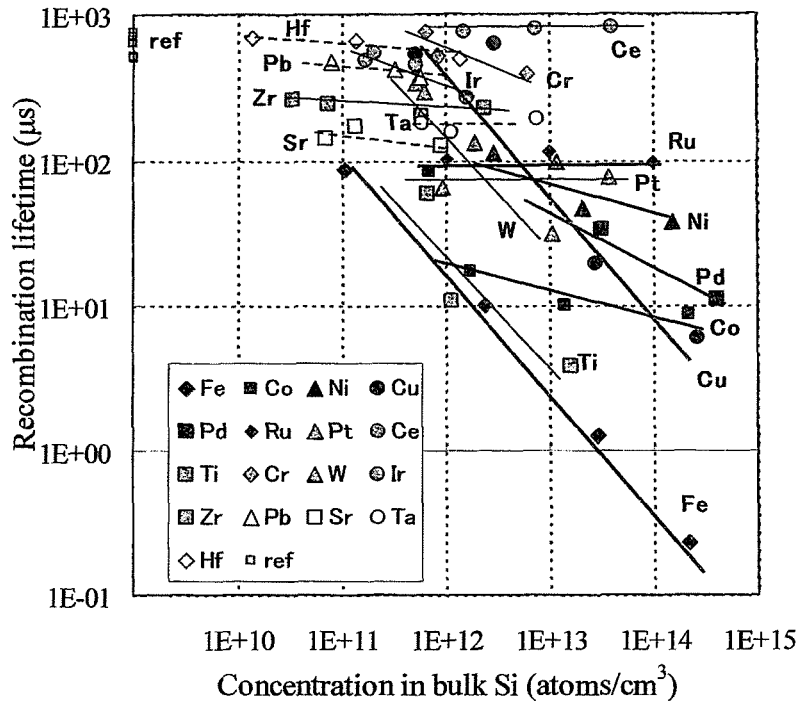


図3 強制汚染による各種金属のSi中濃度とライフタイムとの関係

さらに、簡単なSiクラスターモデルを用いて、Si結晶中の金属不純物の移動に伴うポテンシャルエネルギー障壁の計算し、元素の拡散性を理論的に予測できる技術を開発した。Si結晶格子中の金属M (neutral M原子, M^+ イオン) の移動に対するポテンシャルエネルギー障壁を計算し、その比較によりMの拡散速度の相対的な大小を評価した。また、Si中でのイオン化状態をSi中のイオン化エネルギー計算値より推定した。表2に示すように、各元素の拡散速度の大小傾向は実験結果と概ね一致し、簡便で実用的な理論的評価は、今後のULSI製造ラインへの新規材料導入時の元素の拡散挙動予測に有効であることを確認した。

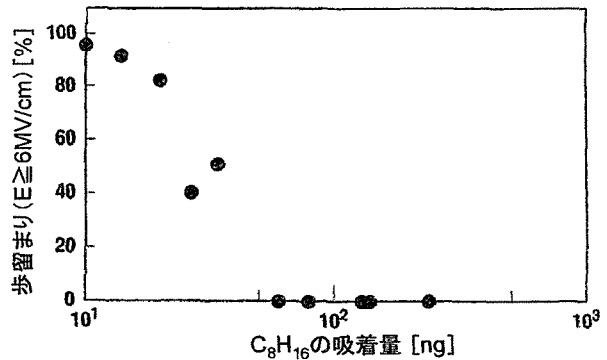
3) ウェハ加熱脱離-GC/MS (gas chromatography mass spectrometry) による成分の同定が可能な高感度なウェハ吸着有機物分析技術を確立した。これにより、クリーンルーム環境からのプラスチックの可塑剤など比較的高沸点の有機物のウェハ表面への吸着挙動を解析し、それらのULSIの電気的特性への影響と制御方法を明らかにした。代表的な可塑剤であるDOP (フタル酸ジオクチル) 起因有機物のpolySi酸化膜耐圧への影響を図4に示す。

また、ウェハを保管するボックス雰囲気中の水分および酸性・塩基性ガス不純物制御技術を開発した。環境制御ボックス、 N_2 パージなどによる界面汚染制御技術はULSI製造プロセスの信頼性確保に極めて有用である。

表 2 各元素の拡散性の理論的予測

元素	活性化エネルギー (M^+)	活性化エネルギー (neutral M)	拡散性 by 活性化エネルギー 計算値	拡散性 by 実験値	Siクラスター中の原子の イオン化エネルギー 計算値
C	0.42	0.54	large	-	6.21
Al	1.92	2.97	small	-	6.81
Ti	2.06	1.46	middle	middle	4.79
Cr	0.95	0.35	large	middle	4.15
Fe	0.91	1.49	large	large	5.75
Co	0.71	0.11	large	large	5.36
Ni	0.48	0.20	large	large	6.52
Cu	0.37	0.65	large	large	4.12
Sr	1.67	3.16	small	small	7.49
Zr	2.70	1.90	small	middle	5.22
Ru	0.18	0.75	large	large	6.73
Hf	1.99	1.80	small	-	5.13
Ta	1.94	1.84	small	small	5.46
W	1.04	0.64	middle	middle	5.69
Ir	1.05	0.58	middle	middle	6.25
Pt	1.30	0.66	middle	middle	6.53
Pb	1.82	2.44	small	small	5.23

図 4 DOP 起因の C_8H_{16} の吸着量と poly Si 酸化膜絶縁耐圧劣化との関係



4) 以上の研究成果を踏まえ、将来の更なるプロセス清浄化への具体的な提案として、ウェハベベル部の金属汚染のクロスコンタミネーション制御などを提示した。これらは、今後の ULSI 製造における清浄化技術に関する指針として重要である。

以上の研究から、ULSI 製造プロセスにおける汚染挙動を明らかにした。また、清浄化技術の汚染制御指針を提示した。今後の ULSI 製造における高歩留まり・高生産性を達成するには、その要素基盤技術となる清浄化技術の重要性が益々大きくなると思われる。

論文審査結果の要旨

ULSI(Ultra Large Scale Integration)製造における清浄化技術は、製造工程の歩留りおよび生産性の向上のための要素技術として重要である。特に、今後のULSI製造においては新規材料および複雑なデバイス構造形成工程におけるクロスコンタミネーション制御が課題である。

著者は、この課題を解決するために、ULSI製造におけるウェハ表面汚染の高精度な分析評価技術と汚染制御技術に関する研究を行った。その結果、簡単かつ高感度なウェハ表面の極微量金属不純物汚染およびウェハ表面吸着有機物汚染の分析技術を開発し、ULSI製造における汚染制御対象の分析手法として実用化した。

本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、フッ化水素酸蒸気分解と高純度試薬液滴走査の組み合わせにより、ウェハ表面の極微量金属不純物を高精度に回収し、高感度で化学分析する手法を研究した。液滴組成の最適化による不純物の回収率向上と装置化により、 10^9 atoms/cm²以下の計測が可能な高感度分析手法を開発した。また、ウェハベベル部の分析に適用し、クロスコンタミネーション挙動解析に有効であることを示した。本手法がISOの世界標準評価法に採用されたのは意義深い。

第3章では、全反射蛍光X線分析の対象元素に軽元素を加え、さらに第2章の処理と組み合わせた装置を開発し、軽元素から重元素までの金属汚染の高感度なインラインモニタリング技術を実現した。また、ウェハ表面汚染の気相粒子化前処理との組み合わせによる面内情報を取得できる高感度な分析技術を開発した。高精度かつ実用的な分析方法を新規に開発したのは大きな成果である。

第4章では、ウェハ表面金属不純物汚染挙動に関して、各元素の拡散挙動とキャリアライフタイムおよびpn接合リークの電気特性との関係を明らかにした。さらに、Siクラスターモデルを用いてポテンシャルエネルギー障壁を計算し、元素の拡散性を理論的に予測できる技術を開発した。これら金属元素の基礎特性の解明は意義があり、ULSI製造ラインのクロスコンタミネーション制御に極めて有効である。

第5章では、ウェハ表面の有機物及びガス状不純物汚染制御に関して、ウェハ加熱脱離-GC/MS分析による高感度なウェハ吸着有機物分析技術を確立した。これにより、クリーンルーム環境からのプラスチックの可塑剤など比較的高沸点の有機物のウェハ表面への吸着挙動を解析し、それらのULSIデバイス電気的特性への影響と制御方法を明らかにした。また、ウェハを保管するボックス雰囲気中の水分および酸性・塩基性ガス不純物制御技術を開発した。これらはULSI製造プロセスの信頼性確保に極めて有用である。

第6章では、以上の研究成果を踏まえ、将来の更なるプロセス清浄化への具体的な提案として、ウェハベベル部の金属汚染のクロスコンタミネーション制御などを提示した。これらは、今後のULSI製造における清浄化技術に関する今後の開発指針として重要である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、ULSI製造プロセスにおけるウェハ表面の極微量不純物汚染の分析技術を確立し、ウェハ表面汚染制御に関する清浄化技術指針を提示したものであり、半導体プロセス工学および電子工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。