

半導体プロセスにおける化学汚染分析

セイコーエプソン(株) 半導体事業部
IC 品質保証部 村上裕昭

1、はじめに

半導体製造プロセス中では本来意図して付加している物質や形状以外に、外部要因として無意識のうちにまたは仕方なしに加わってくるものがあり、これを総称して汚染(コンタミネーション)と呼んでいる。半導体製品の不良の大半はパーティクルをはじめとする汚染によるもので、歩留まりや製品の信頼性を上げる事は、汚染を低減する事と言っても過言ではない。近年パーティクルのように少なくとも SEM を用いれば見えるものは研究しつくされた感があり、業界では原子/分子レベルの目に見えない化学汚染の研究が盛んであり、各種不良のメカニズムが解明されつつある。従来、半導体における化学汚染はアルカリ/重金属の影響について詳細な研究、対策が進められてきた。しかし近年、これらに加えて有機汚染、分子汚染といった化学汚染が注目されつつあり、各社でその研究が盛んである。本報では不良事例を中心に、化学汚染とその分析について紹介したいと思う。

2、化学汚染とデバイス不良

図-1、表-1 に代表的な半導体デバイスの断面図と主なデバイス不良を示した。

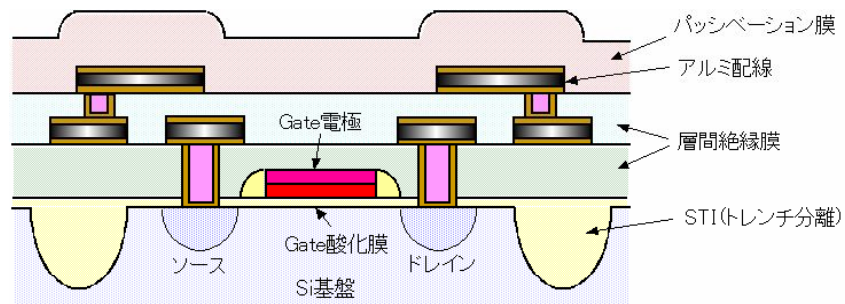


図-1 半導体デバイスの断面図

表-1 汚染と主なデバイス不良 ¹⁾

汚染	主なデバイス不良
パーティクル	パターン欠陥、拡散不良、絶縁不良 など
金属汚染	接合リーク、Vth シフト、絶縁膜特性劣化、結晶欠陥
(無機)分子汚染	配線腐食、レジスト解像不良(T-top) など
有機汚染	絶縁膜特性劣化、成膜異常、界面抵抗増加 など
自然酸化	界面抵抗異常、結晶欠陥、選択 CVD 妨害 など

半導体プロセスにおける汚染とはパーティクル、金属汚染、無機分子汚染、有機汚染、自然酸化などがあり、また近年ではマイクロプラスチックをこれに含める考え方もある。この中で形を直接観る事のできない金属汚染、無機分子汚染、有機汚染の三者を化学汚染と呼んでいる。半導体プロセスの歴史で最も古くからその影響が研究されてきたものは金属汚染であり、近年その影響が明らかになって注目を集めているのは有機汚染である。

3、化学汚染と発生源

図-2 は代表的な金属汚染、無

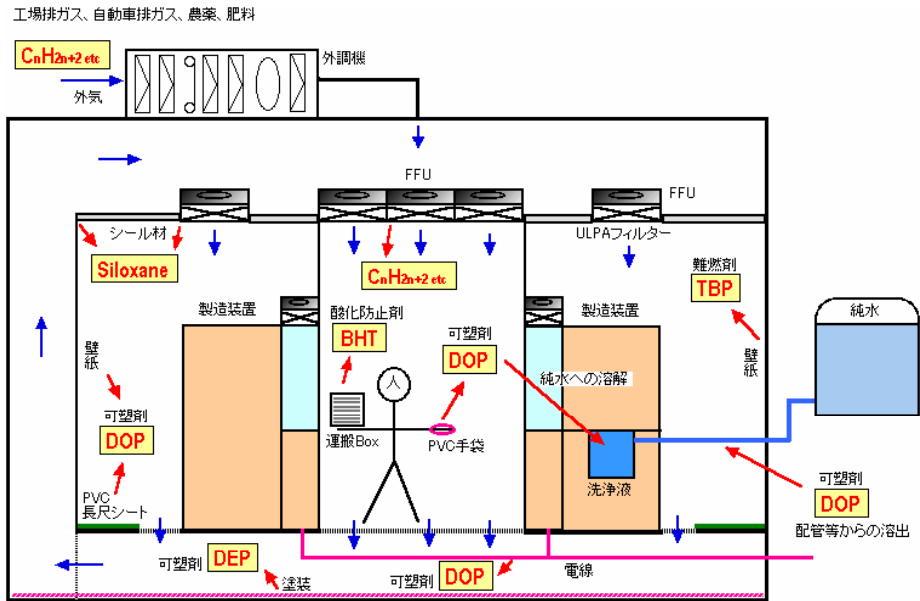


図-3 有機汚染の発生源

4、化学汚染の分析/評価方法

表-2 には代表的な化学汚染の分析評価に用いられる方法を示した。化学汚染は液体や気体を媒体として付着する事から、ウエハー表面の分析に加えて液体試料や気体試料を扱う事が多い。この場合、分析できる形態にする捕集方法が重要である。

表-2 化学汚染の分析評価方法

汚染	試料	捕集方法	検出方法
金属汚染	液体	-	ICP/MS
	ウエハー	VPD	
無機分子汚染	液体	-	ICG (ICP/MS)
	気体	インピンジャー捕集	
	ウエハー	温水抽出	
有機汚染	液体	-	LC/MS
		Tenax捕集(液体サンプラー)	GC/MS
	気体	Tenax捕集	API/MS
		-	GC/MS
	ウエハー	TD	TOF-SIMS
		-	ATR-FTIR ²⁾
-		接触角法	

また、分析対象物の濃度が ppt レベルと極めて低濃度である事から、捕集及び分析における外乱因子(コンタミネーション)の影響を考慮する事が重要である。

各種分析評価方法の中で ICP/MS、ICG、GC/MS の比率が特に高く、化学汚染分析の三種の神器と言っても過言ではない。また近年は TOF-SIMS を用いたウエハー上有機汚染分析³⁾が注目されているが、装置の価格や分析精度の問題もあり、広く行き渡るまでは至っていない。

5、不良及び分析事例

以下に化学汚染による代表的な不良及び分析事例を示す。また、近年研究が盛んな有機汚染についてはそのメカニズムを含めて詳細を解説したいと思う。

5-1、金属汚染による酸化膜破壊

図-4 には金属汚染による酸化膜破壊の TEM 写真を示す。酸化膜の絶縁破壊が起こり、Poly-Si 電極と Si 基盤の間にリークが生じる。

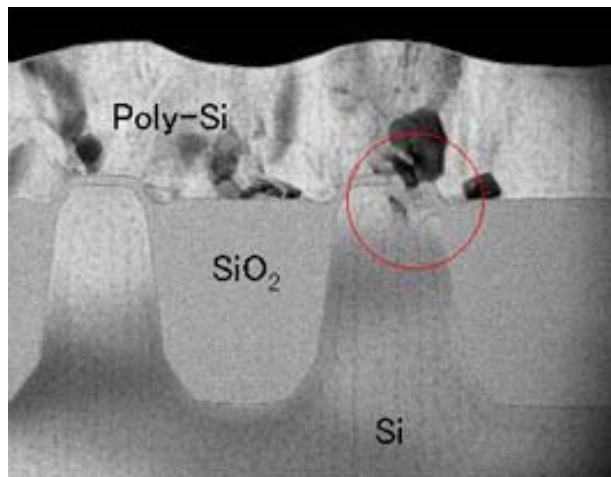


図-4 金属汚染による酸化膜破壊の TEM 写真

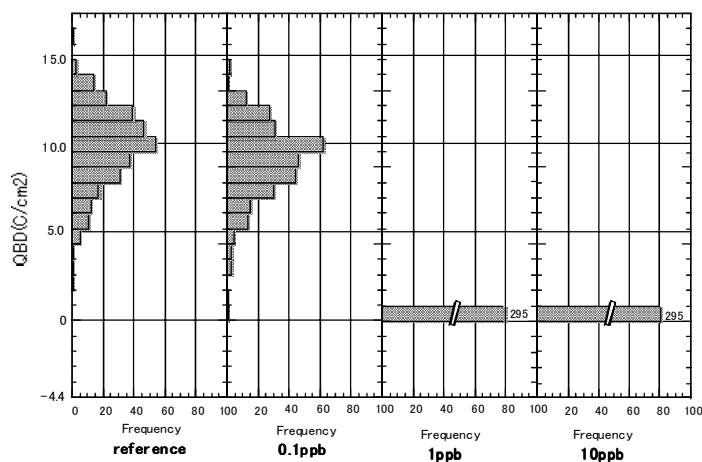


図-5 酸化前 SC-1 洗浄液中の Fe 濃度と酸化膜破壊特性

図-5には酸化前 SC-1 洗浄液中の Fe 濃度と酸化膜破壊特性、図-6には Gate 酸化膜と許容ウエハー上金属汚染濃度の関係を示した。パーティクルを除去する目的で用いられる洗浄液中の不純物濃度が高い程ウエハーに付着する金属汚染の量は増加し、絶縁膜は破壊されやすくなる。また、酸化膜が薄くなる程、許容される金属汚染は厳しくなってくる。0.12 μm プロセスで許容される液中金属濃度は各数 ppt レベルと、分析面、管理面ともに限界を迎えつつあるのが現状であり、革新的技術の登場が望まれる。

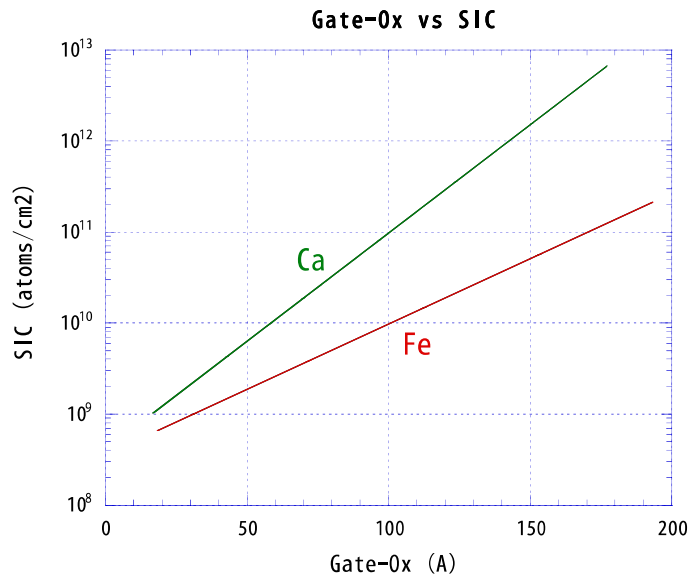


図-6 Gate 酸化膜と許容ウエハー上金属汚染濃度

5-2、無機分子汚染(アンモニア)によるフォトレジストパターンの T-top 不良

図-7にはアンモニアによるフォトレジストパターンの T-top 不良の SEM 写真を示す。この不良は 0.35 μm プロセス前後から使われはじめた化学増幅型レジスト特有の現象で、従来型のノボラック系ポジ型レジストでは発生しない。化学増幅型レジストとは光化学反応により触媒作用のある酸を生成させ、露光の後に行われる熱処理プロセスにおいてこの酸を触媒としてレジストポリマー中の官能基を反応させ、この時の物性変化を利用してパターンを形成するものである。⁴⁾ 従って、この酸触媒が空気中の塩基性物質によって中和されてしまうと、パターンを形成することは不可能となってしまふ。空気中に存在する塩基性物質の代表はアンモニアであり、通常 ppb オーダーでクリーンルームに存在する為、発生源対策とともに除去対策としてケミカルフィルターを用いるのが一般的である。ケミカルフィルターの状態を管理する意味でも気中アンモニア濃度の測定は重要であり、通常は 1ppb 以下に管理するのが一般的である。

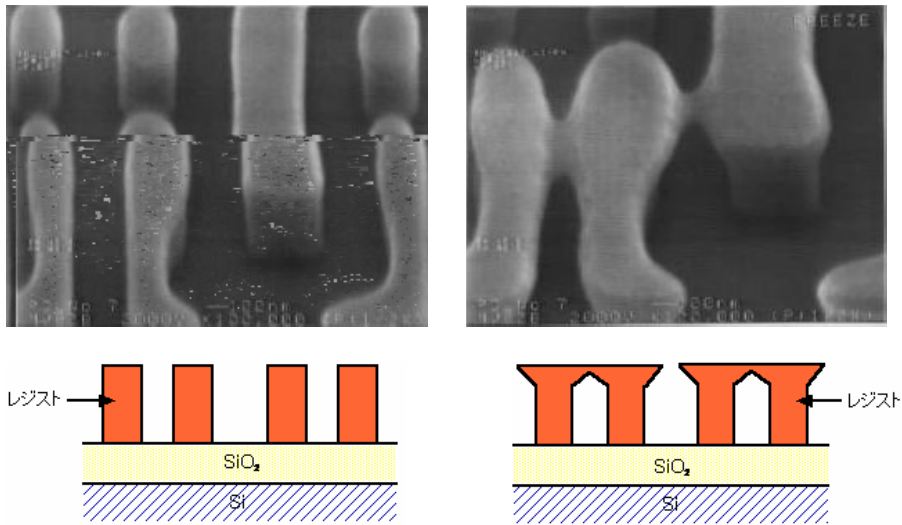


図-7 フォトレジストパターンのT-top 不良
 左；正常(気中濃度 1ppb) 右；不良(気中濃度 15ppb)

5-3、無機分子汚染(ホウ素)によるHR(高抵抗パターン)抵抗率異常

図-8 にはクリーンルーム暴露時間と高抵抗パターンの抵抗率変化を示す。気中に存在するドーパント(B)が高抵抗パターンに用いる Poly-Si に拡散する為に起こる現象であり、暴露時間が長く、気中ボロン濃度が高い程、抵抗率の変化は大きい。通常の ULPA フィルターには多量の B が含まれており、気中の HF が ULPA フィルターのガラス繊維を腐食すると、B が発生する。従って、気中の B 濃度を低レベルで管理する為には、気中の HF 濃度の管理とともに ULPA フィルター濾材の選定が重要である。

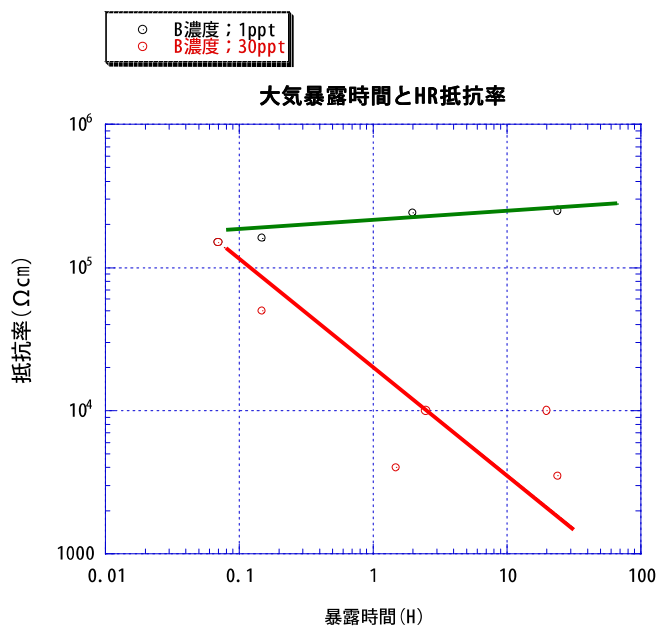


図-8 暴露時間とHR抵抗率の変化

5-4、ウエハーに付着する有機汚染

図-9にはクリーンルーム空気に含まれる有機化合物をGC/MSで分析した事例を示す。また、図-10にはクリーンルームに暴露したウエハーに付着した有機化合物をTD-GC/MSで分析した事例を示す。通常クリーンルーム空気にはTolueneやXyleneといった低沸点化合物からDBPやDEHP(DOP)といった高沸点化合物など、多種多様の化合物が存在している。しかしながら、ウエハーに付着する

図-11にはクリーンルーム暴露時間とウエハー付着有機汚染の関係を示す。暴露初期にはC17～C19といったパラフィン系炭化水素などが付着し、時間とともに減少し、より沸点の高いDEHP(DOP)に置き換わってゆく現象が

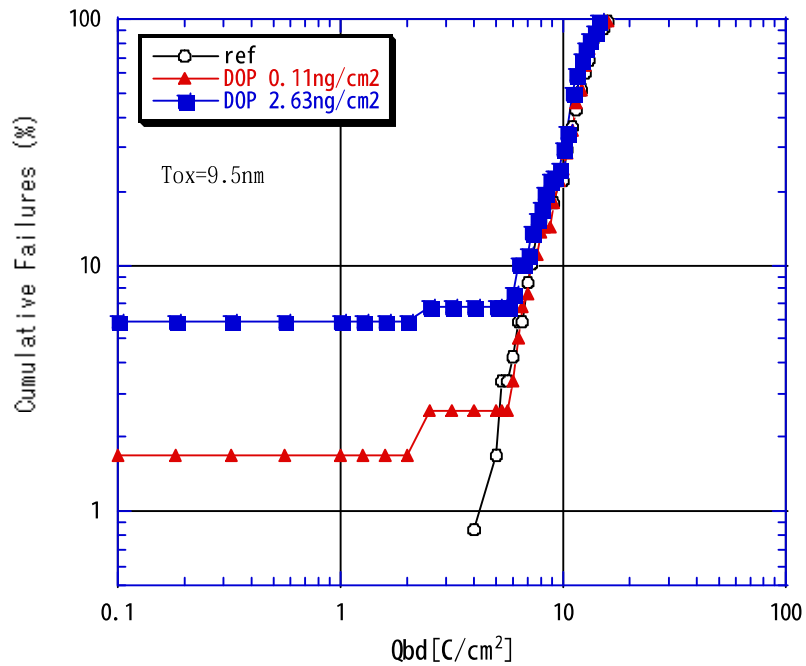


図-12 ウエハー表面 DOP 濃度と酸化膜の Qbd 特性

5-6、有機汚染による液体材料の塗布異常

図-13 には有機汚染による SOG(Spin On Glass)膜の塗布異常のイメージ図を示す。塗布前ウエハー表面の有機汚染によって本来であれば均一にウエハーに膜が形成されるものが膜ムラ、はじき(水玉状)などの異常になってしまう。この現象は特に水や-OH 基を有する液体材料で発生するもので、有機汚染によってウエハー表面が著しい疎水性を示す事が原因であると説明されている。

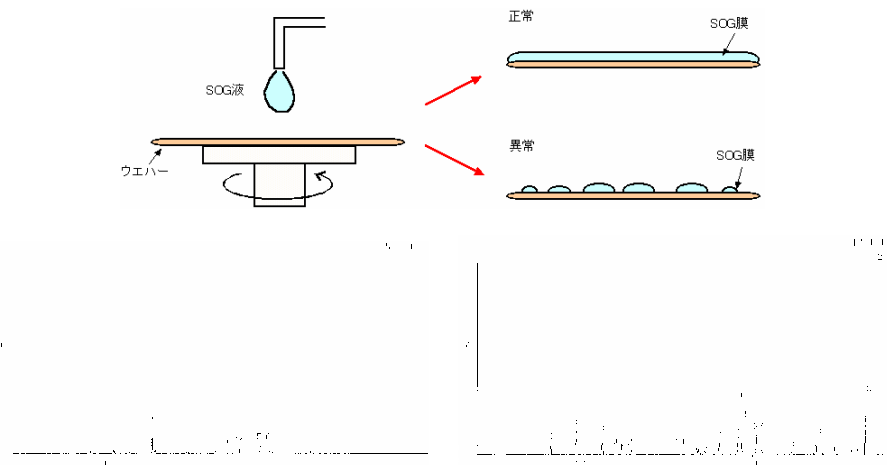


図-13 有機汚染による SOG の塗布異常

左；正常ウエハーの分析結果 右；異常ウエハーの分析結果

5-7、有機汚染による Poly-Si の成膜異常

図-14 には CVD 法によって形成した Poly-Si 膜表面の SEM 写真を示す。本来であれば左写真のような結晶状態となるものが、成膜前に有機汚染が多い場合は右写真のように異なった結晶状態を示す。残念ながら詳細なメカニズムの解明までは至っていない。Poly-Si 表面の結晶状態すなわち表面の凹凸の変化はキャパシタ(コンデンサー)の容量低下としてデバイス不良に現れる。

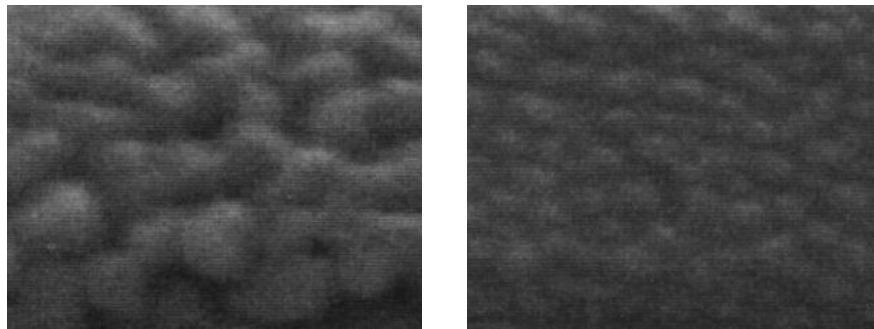


図-14 Poly-Si 膜の成長異常の SEM 写真
左；正常膜 右；異常膜

5-8、有機汚染の洗浄効果

多種多様な工程異常、デバイス不良を引き起こす有機汚染ではあるものの、洗浄は比較的容易である。図-15 には各種有機汚染の洗浄効果を示す。

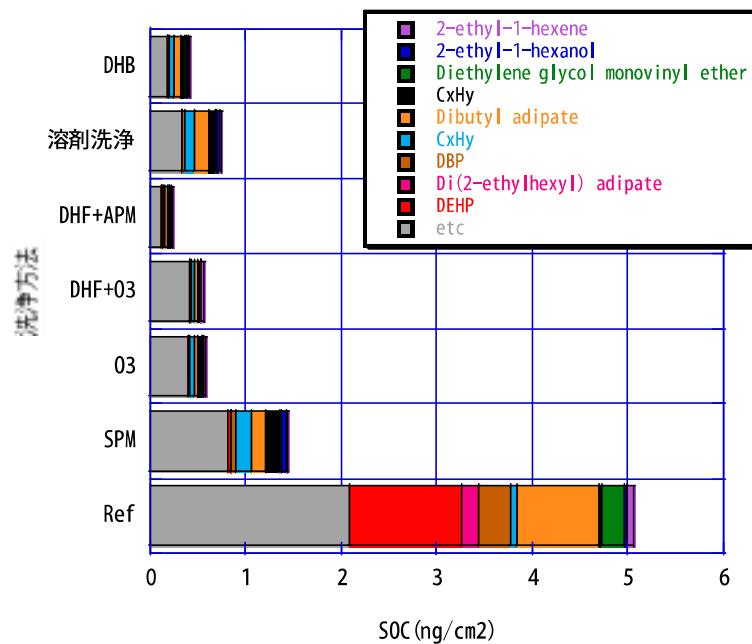


図-15 有機汚染の洗浄効果

有機汚染の洗浄には酸またはアルカリを用いたものが効果が高い。また、低濃度であればフォト工程の前処理で用いられる DHB(デハイドロベーク)のように加熱する方法も有効である。また最近注目されている洗浄方式はオゾン水を用いたものであり、酸やアルカリ、加熱処理などのできない工程へも適用できる点に加えて、分解すると水になる事から環境問題の点からも注目されている。

6、化学汚染とクリーンルームの動向

有機汚染と無機分子汚染は気体を媒体に付着または影響する割合が極めて高い為、クリーンルームの空気質は重要である。半導体プロセスのクリーンルームにおける製造方式にはオープンカセット方式と密閉容器を用いたミニエンバイロメント方式に大別される。

・オープンカセット方式とは

従来から用いられてきた方式で、ウエハーが保管搬送される部屋全体をクラス 1 以下のクリーン度に保つ方式である。従ってウエハーは基本的には常にクリーンルーム空気に暴露される状態にある為、クリーンルーム全体の化学汚染対策が必要となる。

・ミニエンバイロメント方式

200mm(8inch)ウエハープロセスから検討が始まった方式で、密閉容器を用いてウエハーの周辺及び製造装置内のみをクラス 1 以下のクリーン度に保つ方式である。従って密閉容器が搬送される環境はクラス 100~1000 程度のクリーンルームで十分と言われている。

200mm(8inch)ウエハー用の密閉容器は SMIF-Pod(Standerd Mechanical InterFace Pod)、300mm(12inch)ウエハー用の密閉容器は FOUP(Front Opening Unified Pod)と称する。

従って、ウエハーは常に密閉容器に収納される為、この容器内の化学汚染対策が重要となる。

以下に当社におけるオープンカセット方式のケミカルフリーライン、また 300mm(12inch)で主流になると思われる FOUP を用いたミニエンバイロメント方式の事例を紹介する。

6-1、オープンカセット方式によるケミカルフリーライン

当社の酒田事業所 8 インチライン(通称 R 棟)の事例を紹介する。ケミカルフリーの実現とコストを両立させる為に、各種対策を施している。

1) 外気からの化学汚染の侵入防止

外調機への除塩、ケミカルフィルターの設置

2) 建築/内装等に徹底した低汚染材料を採用

DOP フリーPVC や低シロキサンシール材の全面採用、コンクリート配合見直しなど

3) ゾーニングによるクロス汚染の防止

PH/FrontEnd/BackEnd/CMP でゾーニングして個別空調し、さらにクリーンゾーン(CZ)とパワーゾーン(PZ)を別空調とする

4) 必要最少限のケミカルフィルターの設置

ゾーニングされたエリアに最適なケミカルフィルターの設置

表-3 には R 棟と既存ラインの量産開始時における化学汚染測定結果を示す。全ての化合物が低レベルに抑えられている事がわかる。Toluene や Xylene といった低沸点化合物は数ヶ月程度で減衰すると言われているが、フタル酸エステルの減衰には 10 年～20 年が必要である為、竣工時からのフタル酸エステルの低減は極めて重要である。図-16 にはクリーンルーム稼働年数と DOP(DEHP)濃度の推移を示す。

表-3 化学汚染測定結果

	場所	R 棟	既存ライン
Cl	Front End	7.47ppt	50.73 ppt
SO ₄	Front End	27.33 ppt	64.24 ppt
Na	Front End	1.99 ppt	27.32 ppt
B	Front End	1.28 ppt	63.99 ppt
NH ₄	Photo	0.45 ppb	11.63 ppb
環状シロキサン(D3)	Front End	0.095 ppb	0.32 ppb
フタル酸エステル(DOP)	Front End	0.228 ppb	6.65 ppb
Total HC(Toluene 以上)	Front End	54.0 ppb	102.6 ppb

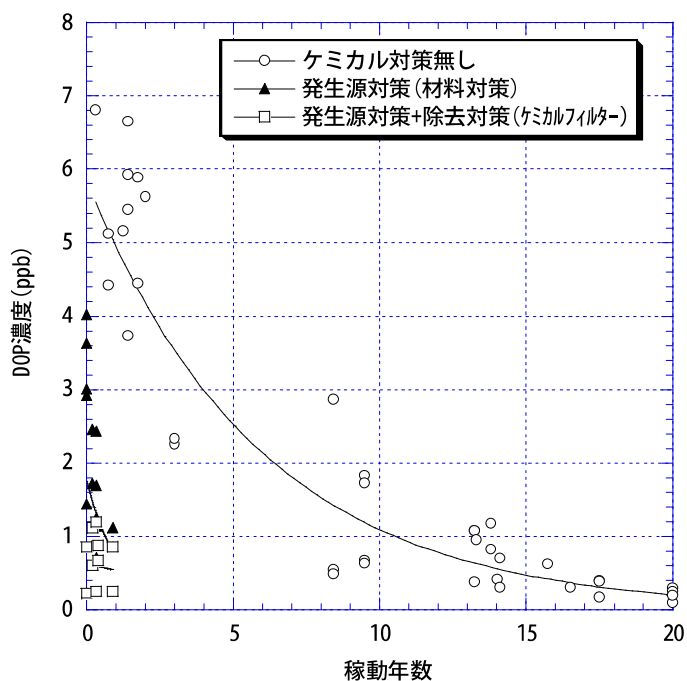


図-16 クリーンルーム稼働年数と DOP 濃度推移

6-2、FOUPを用

図-17にはFO

2

また除去対策としてクリーンルームまたはミニエンバイロメント環境へのケミカルフィルターの設置が必要か否かが現在の議論のポイントである。図-18 にはオープンカセット方式と SMIF 及び FOUP 方式におけるウエハー有機汚染を測定した結果を示した。SMIF 及び FOUP 方式はオープンカセット方式に比べて有機汚染の付着は少ないものの、決して満足できるレベルとは言い難い。化学汚染対策を行った低有機クリーンルームでの SMIF 及び FOUP の結果は比較的良好である。従って、ミニエンバイロメント方式といえどもクリーンルームまたはミニエンバイロメント環境へのケミカルフィルター設置等の化学汚染対策は必要であると思われ、設置場所の検討が必要である。また、ケミカルフィルターを直接 SMIF 及び FOUP に設置した製品も開発され、現在性能評価を実施している。

7、まとめ

半導体プロセスでは、もはや化学汚染制御無しには製造は困難であると言っても過言ではない。また化学汚染によるデバイスや工程不良のメカニズムの解明は進んだものの、決して楽観できる状況ではない。従って今後さらなる微細化が進む半導体プロセスにおける化学汚染制御には、今にも増して汚染の発生源対策技術、除去技術、洗浄技術、そして分析評価技術の向上を一体となって進める事が重要であると思われる。

[参考文献]

- 1) 柏木正弘/服部毅編,シリコンウエハー表面のクリーン化技術,P19(1995)
- 2) 米川直道/安井邦浩/大見忠弘,電子情報通信学会技術研究報告 94(11),P55(1994)
- 3) 戸津美矢子/諸橋智彦/星孝弘,クリーンテクノロジー1997(10),P39(1997)
- 4) 味岡恒夫他,ULSI 製造における汚染の実態,P402(1999)
- 5) 永瀬正明,大見忠弘ら,シリコン表面への各種有機物吸着・脱離挙動
- 6) 白水好美,クリーンテクノロジー1997(10),P15(1997)
- 7) 石黒武,竹中工務店技術研究所技術資料,(2002)