

ライフタイム測定によるシリコンデバイス製造ラインの重金属汚染評価

Evaluation of Heavy Metal Contamination in Silicon Device Production Line by Lifetime Measurements

● 山本 秀和

電気電子工学科 教授

● Hidekazu YAMAMOTO

Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Professor

● 2016年9月16日受付

● Received : 16 September 2016

I investigated the control of metal contamination in a high temperature process by means of a μ PCD method. Results showed that in a roughly 1000°C process, the μ PCD method is very sensitive for metal contamination, and that chemical passivation is a very effective way of improving sensitivity. However, in a roughly 1200°C process, a shorter effective lifetime is observed, and this is not improved by chemical passivation. This demonstrates that the μ PCD method is not suitable for highly sensitive control of metal contamination in a high temperature process.

キーワード： μ PCD 法、高温熱処理、金属汚染、リーク不良

1. はじめに

シリコンウェーハおよび半導体デバイスの製造過程で導入される金属不純物が、デバイスの性能および製造歩留まりに大きく影響する。不良を発生させる金属不純物として、古くはアルカリ金属による MOS (metal oxide semiconductor) 型トランジスタの閾値電圧変動¹⁾があり、各種の重金属汚染によるリーク不良や歩留まり劣化^{2), 3)}等が発生してきた。また最近ではデバイス性能向上のため、各種の新材料が導入されてきており⁴⁾、ウェーハおよびデバイス製造プロセスの汚染管理が益々重要になってきている。

シリコンウェーハおよびデバイスの製造過程で、Fe, Ni, Cu 等の重金属不純物が導入される可能性があり、これらの測定および管理に様々な物理的、化学的な評価手法が用いられている。物理的なインライン評価手法としては、 μ PCD (microwave photoconductive decay), SPV (surface photovoltage)^{†1)}、全反射蛍光 X 線 (TXRF : total reflection X-ray fluorescence analysis)^{†2)}等が用いられている。また、化学的な評価手法としては、ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)^{†3)}、GC-MS (gas chromatography mass spectrometry)^{†4)}等が用いられている。なかでも μ PCD 法は、比較的簡単な装置で高感度な汚染評価が期待できるため、デバイス製造プロセスの管理手法として広く用いられてきている。

ウェーハ中に導入されてしまった金属不純物の対策とし

てはゲッタリングが有効である。シリコンウェーハにおけるゲッタリング手法としては、IG (internal gettering or intrinsic gettering) と EG (external gettering or extrinsic gettering) がある。IG は酸素の外方拡散と BMD (bulk micro defect) 形成により基板深部にゲッタリングサイトを形成し、そこに金属不純物をトラップする手法である⁵⁾。

一方 EG は、ウェーハ裏面にポリシリコン層を形成する⁶⁾、裏面にリンを拡散させて欠陥を形成する⁷⁾、高濃度ボロン基板上にエピタキシャル層を形成しボロン基板をゲッタリングサイトとする⁸⁾等により金属不純物をトラップする手法である。

重金属不純物のシリコンウェーハへの導入および導入後の挙動に対しては、デバイス製造プロセスのプロセス温度が大きく関係する。Fe 等の不純物は高温熱処理時にウェーハを支えるボートやサセプタ等から導入されるが、汚染量は処理温度が高い程多く導入される。また、導入された不純物がどの程度ウェーハ中で移動 (拡散) するのもプロセス温度に依存する。

さらに、基板の縦方向に電流を流し、高電流密度化が要求されるパワーデバイスでは、デバイス構造的に深いドーパント不純物拡散が要求されるため、高いプロセス温度が要求される。そのため、MOS 型集積回路に比べて Fe 等の重金属不純物汚染の機会が増えるため、より注意深いプロセス管理が要求される。

本報告では、高温プロセスにおける金属汚染管理に μ PCD 法を用いる場合の留意点に関して、実験とシミュレーションから詳細に考察した結果を述べる。

2. ライフタイム値の数値計算

2-1. μ PCD 法の原理

重金属不純物は、シリコン中に深い準位を形成する。そのため、その評価にはキャリアのライフタイム測定が有効である。再結合ライフタイムの評価法として、ウェーハにレーザー光を照射し、発生した少数キャリアの減衰を、マイクロ波を用いて測定する μ PCD 法が広く利用されている。

μ PCD 法は、SRH (Shockley Read Hall) 統計⁹⁾ に従った少数キャリアのライフタイムを測定するのが基本原理である。SRH 統計から導かれるライフタイム τ_B は、次式で表される再結合割合 U を用い、少数キャリア密度を U 値で割ることにより求めることができる。

$$U = \frac{v_t \sigma_n \sigma_p N_t (n_p p_p - n_i^2)}{\sigma_p (p_p + p_1) + \sigma_n (n_p + n_1)} \quad (1)$$

$$p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \quad (2)$$

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \quad (3)$$

ここで、 v_t は電子の熱速度、 σ_n は電子の捕獲断面積、 σ_p はホールの捕獲断面積、 N_t はトラップ濃度、 n_p は電子密度、 p_p はホール密度、 n_i は真性キャリア密度、 E_t はトラップ準位、 E_i は真性フェルミ準位、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

2-2. 表面再結合の影響

μ PCD 法によるライフタイム評価において、表面処理が重要である。表面でのキャリアの再結合を考慮した場合のキャリアのライフタイムを実効ライフタイム τ_E とすると、表面での再結合ライフタイムを τ_S として、これらの関係は次式で表される。

$$\frac{1}{\tau_E} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_S} = \frac{1}{\tau_B} + \beta^2 D \quad (4)$$

$$\tan \frac{\beta d}{2} = \frac{s_r}{\beta D} \quad (5)$$

ここで、 s_r は表面再結合速度、 D は少数キャリアの拡散定数、 d はウェーハ厚さである。

s_r が小さい場合つまり表面再結合が抑制できている場合は、表面と裏面の再結合速度が同じとして、(4) 式は下の (6) 式で近似できる。なお、 s_r の値は、酸化膜パッシベーションで 80 cm/sec 以下¹¹⁾、ヨウ素パッシベーションで 10 cm/sec 以下¹²⁾ の値が報告されており、 s_r が 250 cm/sec 以下で (6) 式が適用可能である¹⁰⁾。

$$\frac{1}{\tau_E} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{2s_r}{d} \quad (6)$$

(1) および (6) 式を用いて、実効ライフタイムの Fe 濃度依存性を計算した。計算に用いた数値は、Fe の σ_n 、 σ_p 、 E_t に対し、それぞれ 2.0E-14 cm²、1.1E-14 cm²、 $E_c - 0.29$ eV である¹³⁾。ここで、 E_c は伝導帯下端のエネルギーである。

3. 実験方法

3-1. デバイス特性の評価

Fe 汚染のデバイスへの影響は、pn 接合ダイオードを評価用 TEG (test element group) として用い、Fe の強制汚染を施した TEG の逆バイアス時のリーク電流の増加量を測定することにより評価した。TEG 作成に用いたシリコン基板は、抵抗率 180 から 220 Ω cm の直径 125 mm の n 型 FZ (floating zone) シリコンウェーハである。Fe 汚染は、1200℃ の高温熱処理前の洗浄液を Fe 汚染することにより行い、この時の Fe 汚染量の大小は、 μ PCD 法によるライフタイム測定により評価した。なお、ライフタイム値はウェーハ面内の平均値をウェーハ毎のライフタイム値とした。

3-2. μ PCD 法によるライフタイムの評価

μ PCD 法によるウェーハのライフタイム測定により、高温プロセスにおける重金属汚染を詳細に評価した。測定に用いた装置は、SEMILAB 社製 WT-2000 および WT-85XA である。図 1 に μ PCD 法の測定原理を示す。

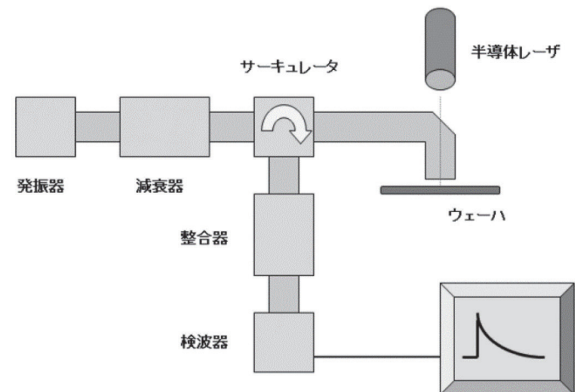


図 1 μ PCD 法によるライフタイムの測定原理

レーザー光をパルス照射すると、生成された過剰キャリアは再結合により消滅して元の平衡状態に戻っていく。この時の過剰キャリア密度の変化は光照射領域の抵抗率の指数関数的な変化となり、反射マイクロ波のパワーもそれに伴い変化する。光パルスの照射前と照射直後の反射マイクロ波パワーの差が抵抗率の差すなわちキャリア密度の差に対応しその時間変化からライフタイムが求まる。

シリコンウェーハとしては、1000℃、60分および1200℃、60分で熱酸化処理を施したウェーハを評価した。熱酸化膜は、ウェーハ表面の酸化膜パッシベーションを兼ねている。なお、評価に用いたシリコンウェーハは抵抗率8.5から11.5 Ω cmの直径150 mmのp型CZ(Czochralski)シリコンウェーハである。

μPCD法による評価は、通常のライフタイム測定と光解離法によるFe-B濃度測定を実施した。p型シリコン中のFeは、電気的にB(ボロン)と結合している(以下、Fe-Bペア)。Fe-Bペアは光照射で解離するため、照射前後のライフタイム値の比較からFe濃度を求めることができる。光照射にはハロゲンランプを用い、5秒間隔で10回の照射を行った。

また、酸化膜パッシベーション状態でライフタイム測定を実施後、弗酸中で酸化膜を除去した後、ヨウ素液に浸漬することにより表面処理(ヨウ素パッシベーション)を施したウェーハに関してもμPCD法によるライフタイム測定を実施した。

4. 実験結果および考察

4-1. Fe 汚染の電気特性への影響

図2は、pn接合TEGにFeの強制汚染を行い、リーク電流の増加量を測定した結果である。Feの汚染量はμPCD法によるライフタイム値でモニターしており、ライフタイム値が小さいほど汚染量が多い。

ライフタイム値が100 μsec以下になるとリーク電流が大きく増加している。なお、ライフタイム測定は酸化膜パ

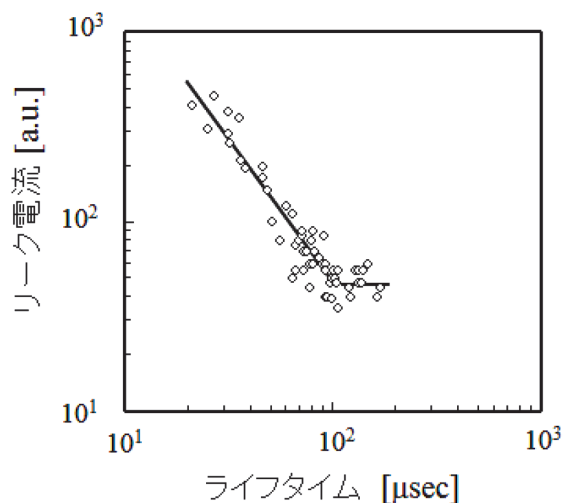


図2 リーク電流とライフタイムの相関

シベーション状態で行った。この結果は、ライフタイム値として100 μsec以下になるようなFe汚染がある場合は、TEG作成に用いたプロセスでのゲッタリング能力を超え、リーク電流の増加に至ったことを示唆している。また、この結果は、μPCD法を用いたライン汚染の管理が有効であることを示している。

4-2. μPCD法によるライフタイム値の熱処理温度依存性

図3および図4は、それぞれ1000℃と1200℃で60分の熱酸化を施したウェーハのμPCD法によるライフタイムのウェーハ面内分布のハロゲン光照射前後での評価結果である。面内分布は、50から600 μsecのライフタイム値を20分割して示した。1200℃で熱酸化した場合、1000℃で熱酸化した場合と比較して、ウェーハ全面でライフタイム値が減少している。具体的には、ウェーハ中心部で、1000℃酸化では600 μsec程度であるのに対し、1200℃酸化では300 μsec程度であった。

図5は、ハロゲン光照射前後のライフタイム値から算出したFe-B濃度である。Fe-B濃度は、1.0E9から1.0E11 cm⁻³の値を20分割して示した。1000℃で熱酸化した場合ウェーハ最外周でFe-B濃度の増加が見られた。1200℃で酸化した場合は、さらにウェーハ周辺の広い範囲でFe-B濃度が大きく増加している。この結果は、高温の熱酸化に

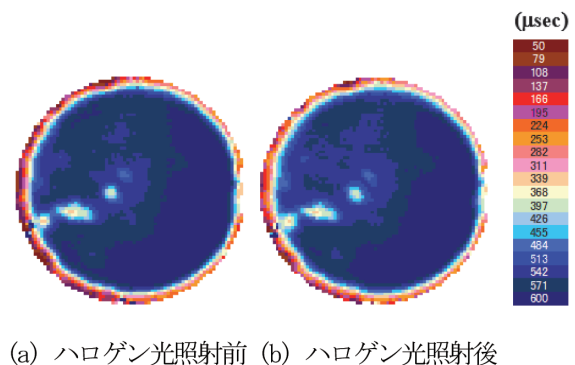


図3 1000℃熱酸化ウェーハのμPCD法によるライフタイム測定結果

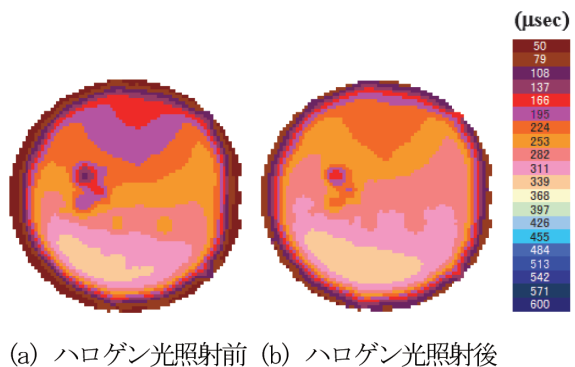


図4 1200℃熱酸化ウェーハのμPCD法によるライフタイム測定結果

より、ウェーハ周辺から Fe 汚染が進行していることを示唆している。また、1200℃で酸化した場合、ウェーハの一部に局所的な Fe 汚染が観測されている。

図6は、酸化膜パッシベーションでライフタイム評価したウェーハの酸化膜を弗酸で除去した後、ヨウ素パッシベーションを施したウェーハのライフタイム測定結果である。ライフタイム値の面内分布は、(a) および (b) では10 から 2000 μsec のライフタイム値を20分割して示し、(c) では10 から 800 μsec のライフタイム値を20分割して示した。1000℃で熱酸化したウェーハではライフタイム値の増加が観測された。

具体的には、ウェーハ中心部で、酸化膜パッシベーションでは600 μsec 程度であるのに対し、ヨウ素パッシベーションでは1600 μsec 程度であった。一方、1200℃で熱

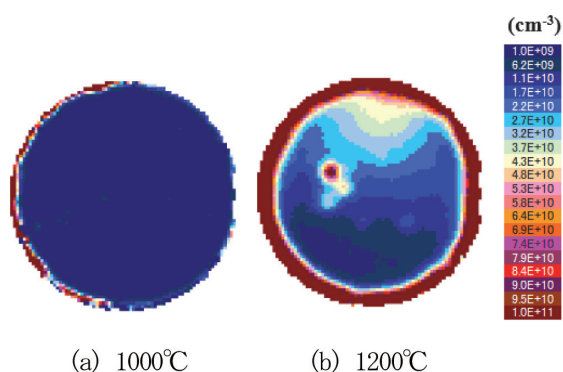


図5 ライフタイム値から算出した Fe-B 濃度

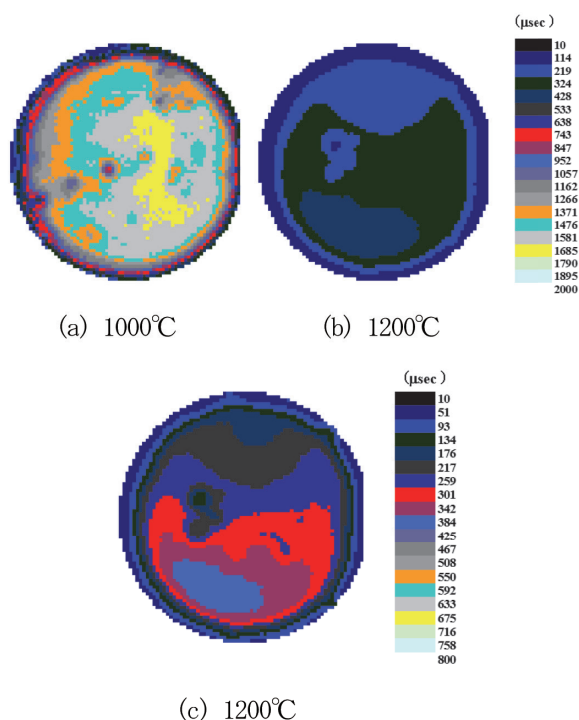


図6 ヨウ素パッシベーションを施したウェーハのライフタイム測定結果

酸化したウェーハではライフタイム値の変化は少なかった(図4 (a) と図6 (c) の比較)。この結果は、1000℃で熱酸化した場合の汚染の少ない領域のライフタイム値は表面再結合で律速されており、ヨウ素パッシベーションにより表面再結合を抑制することにより、ライフタイム値の測定感度を向上させることが可能であることを示している。

一方、1200℃で熱酸化した場合は、ヨウ素パッシベーションにより表面再結合を抑制しても実効ライフタイムに改善が見られないことから、表面再結合以外のライフタイム値の律速要因があることを示唆している。

4-3. 高温プロセスの μPCD 法による汚染管理における留意点

図7は、図3および図4の結果から求めた、1000℃および1200℃で熱酸化したウェーハのライフタイム値と Fe-B 濃度の関係である。1E10 cm^{-3} 程度以上の Fe 汚染に対し、汚染量の増加とともに実効ライフタイム値が低下している。また、この領域においては、熱酸化温度の違いによるライフタイム値の差は小さく、Fe 汚染量を反映した実効ライフタイム値になっていると考えられる。この結果は、Fe 汚染の管理を想定した場合、酸化膜パッシベーションでも1E10 cm^{-3} 程度以上の汚染管理が可能であることを示している。

図7中には、表面再結合速度 s_r をパラメータとして、(1) および (6) 式を用いて数値計算した結果も合わせて示してある。なお、 s_r の値は、10, 20, 50, および80 cm/sec で変化させた。シリコン中の Fe に対して、Köster らによって報告されている電子およびホールの捕獲断面積とトラップ準位の値 ($\sigma_n = 2.0\text{E-}14 \text{ cm}^2$, $\sigma_p = 1.1\text{E-}14 \text{ cm}^2$, $E_t = E_c - 0.29 \text{ eV}$)¹³⁾ を用いることにより、実験結果をうまく再現できた。

また、数値計算の結果から、ヨウ素パッシベーションに

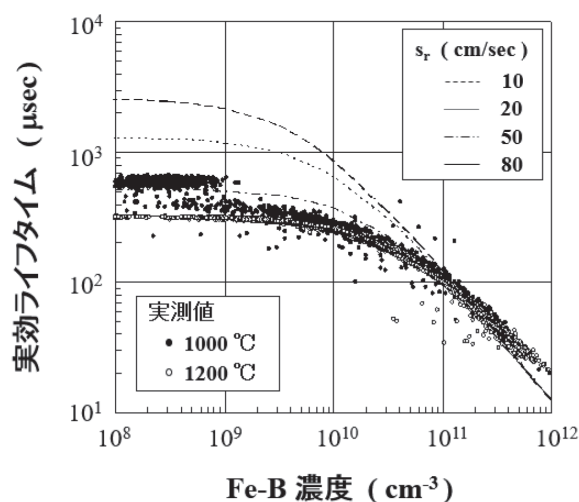


図7 ライフタイム値と Fe-B 濃度の関係

おける表面再結合速度を 10 ～ 20 cm/sec と想定すると、汚染量の少ない場合のライフタイム値は 1300 から 2500 μ sec 程度になると予想される。この結果は、1000℃で熱酸化したウェーハのヨウ素パッシベーションでの実測値約 1600 μ sec と合致する。つまりは、1000℃程度のプロセスにおいては、ヨウ素パッシベーション等による表面再結合の抑制が測定感度向上に有効であり、1/2 から 1 桁程度の感度向上が可能であることを示唆している。

一方、1200℃で熱酸化した場合ウェーハ全面でライフタイム値の低下が観測されたが、この値はヨウ素パッシベーションでは回復せず、表面再結合によるライフタイムの低下では説明できない。ライフタイム値の低下がシリコン内部欠陥の発生による可能性がある。

5. まとめ

1200℃の高温処理により μ PCD 法で評価したライフタイム値が低下した。ライフタイムの低下を詳細に評価したところ、ウェーハ周辺でのライフタイム低下は Fe 汚染によるものであり、汚染はウェーハ周辺から進行しプロセス温度が高い程汚染領域が拡大した。

ライフタイムの実測とシミュレーションによる考察から、Fe 汚染の管理を想定した場合、酸化膜パッシベーションでは $1\text{E}10\text{ cm}^{-3}$ 程度以上の汚染管理が可能である。1000℃程度のプロセスにおいては、さらに感度を上げるためにはヨウ素パッシベーション等による表面再結合の抑制が有効であり、 $1\text{E}9\text{ cm}^{-3}$ 程度までの汚染管理が可能となる。

一方、1200℃程度のプロセスにおいては、表面再結合以外のライフタイム律速要因があり、酸化膜パッシベーションでの測定感度以上の感度向上が難しい結果となった。

謝辞

本研究を実施するにあたり、ライフタイム測定にご協力頂いた、三菱電機株式会社様ならびに株式会社 SUMCO 様に感謝します。

本研究に関する主な発表論文

- (1) 山本秀和, 電子情報通信学会論文誌 C, J92-C, p.159 (2009)
- (2) H. Yamamoto, and T. Hashizume, European Materials Research Society 2010 Spring Meeting (invited)
- (3) 山本秀和, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 29a-ZR - 5 (2011)
- (4) H. Yamamoto, and T. Hashizume, Physica Status Solidi C, 8, p.662 (2011)
- (5) 山本秀和, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 15p-E1 -3 (2012)
- (6) 山本秀和, 第 32 回 電子材料シンポジウム スペシャルセッション 招待講演 (2013)
- (7) 山本秀和, 応用物理学会結晶工学分科会 第 141 回研究会 基調講演 (2014)
- (8) H. Yamamoto, The 7th Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2014 (Hamamatsu)

参考文献

- (1) E.H. Snow, A.S. Grove, B.E. Deal, and C.T. Sah, *J. Appl. Phys.*, 36, p.1664 (1965) .
- (2) A. Ohsawa, K. Honda, R. Takigawa, T. Nakanishi, M. Aoki, and N. Toyokura, *Semiconductor Silicon 1990*, Electrochem. Society, p.601 (1990) .
- (3) H. Yamamoto, Y. Kimura, K. Matsukawa, T. Katayama, K. Fukumoto, and Y. Mashiko, *Electrochemistry*, 76, p.661 (2008) [in Japanese].
- (4) H. Yamamoto, *Semiocon Japan 2000 Silicon Wafer Workshop*, SEMI, p.11 (2000) .
- (5) H. Tsuya, K. Ogawa, and F. Shimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20, L31 (1981) .
- (6) H. Yamamoto, H. Koyama, and K. Kusakabe, *Proc. 20th Symp. on ULSI Ultra Clean Technology*, p.120 (1993) .
- (7) G.A. Rozgonyi, P.M. Petroff, and M.H. Read, *J. Electrochem. Soc.*, 122, p.1725 (1975) .
- (8) H. Yamamoto, *Semiocon West 99 Silicon Wafer Symp.*, SEMI, p.J-1 (1999) .
- (9) W. Shockley, and W.T. Read, Jr, *Phys. Rev.*, 87, p.835 (1952) .
- (10) S. Rein, *Lifetime Spectroscopy (A Method of Defect Characterization in Silicon for Photo-voltaic Applications)* , Springer, p.52 (2005) .
- (11) A. Neugroschel, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-28, p.108 (1981) .
- (12) H. Takato, I. Sakata, and R. Shimokawa, *Japan Patent*, 3496058 (2001) [in Japanese].
- (13) L. Köster, P. Blöchl, and L. Fabry, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, p.932 (1995) .

用語説明

- †1 ウェーハへの光照射により、波長に対応した侵入長で電子-正孔対が生成される。発生した少数キャリアは空乏層側に移動し、障壁の高さが変化する。この変化値が深い準位の影響を受けることを利用した評価方法。
- †2 表面から数 nm しか侵入しない X 線の全反射現象を利用して、ウェーハ表面に存在する元素を励起し、放出される蛍光 X 線を検出し分析する評価方法。
- †3 溶体化した汚染種を高周波プラズマでイオン化し、質量分析して元素を定量する評価方法。質量分析には四重極型質量分析計あるいは二重収束型質量分析計が用いられるが、後者では高分解能により干渉イオンの分離が可能であり高感度測定が可能である。
- †4 液体または固体を固定相とし、試料混合物を適当な移動相で移動させ、速度差により成分分離する分析方法。

