

Sub·Half Micron 시대의 표면오염분석

—RXRF에 의한 극미량 불순물 분석—

小 島 眞 次 郎
(理學電氣工業(株))
번역 / (주) 신성 ACE
김 광 영

1. 서 론

최근에 급속하게 발전을 계속하고 있는 정보사회는 멀티미디어화, 고품위화, 디지털화, 분산화를 진행시키고 있다. 전산업에 걸쳐서 전자화가 진행되어서 전자기기의 메모리 사용량의 증대는 매우 크게 되었다. 다시말하면, 반도체메모리의 비트수의 증대, 정보밀도의 향상, 처리속도의 증대가 요구되고 있다.

반도체 집적도는 3년간에 4배의 빠르기로 증대되고 있으며, Sub Micron으로 부터 Half Micron의 미세가공의 시대로 접어들었다.

Si 단결정 기술과 VLSI기술의 진보와 함께 입자, 불순물, 자연산화막의 불균일성, 표면의 불균일성 등의 결정표면의 특성 평가 해석기술도 향상되고 있다.

최근 수년사이에, 표면 및 표면근방의 저농도 불순물 오염분석에 전반사형광 X선 분석법이 이용되게 되어 주목을 받고 있다.

현재, 실리콘 웨이퍼의 불순물 원소의 정량

분석법으로서 2차 이온질량 분석법(SIMS), 기상분해/후레임레스 원자흡광 분석법(VPD/AAS)¹⁾²⁾ 등이 주로 사용되고 있다. 이것들의 분석법은 각각 일장일단이 있어서, 더욱 개선된 다른 분석평가 수단의 활용이 요구되고 있었다.

Signal과 Background(S/B)의 비가 매우 높으며, 불순물 원소의 정보가 비파괴적이며, 고감도이며 간편한 분석수법인 전반사형광 X선분석법(Total Reflection X-Ray Fluorescence)에 대해서 원리·장치·응용예를 소개한다.

원리는 70년전 보다 오래전에 굴절율의 연구로부터 발견되었다. 형광 X선 분석에서는 시료에 X선을 조사해서, 그곳으로부터 발생하는 2차 X선을 관찰하지만, 시료로부터의 원소정보를 갖는 특성(형광) X선과 함께 조사한 X선의 산란선이 섞여 들어오는 것이 보통이다. 그러나, 시료에 조사하는 X선의 입사각도를 매우 작게하면, 입사 X선은 전부

반사되고 만다. 거리가 시료중에 침입되지 않고 만다. 이것이 전반사 현상이다.

이 현상에서는 산란 X선은 극단적으로 작게 되며, 수십 Å 이내의 표면 및 표면근방층의 오염원소의 형광 X선의 S/B비가 크게 되어 미소량 원소의 분석이 가능하게 된다.

이 전반사 현상은 1923년에 Compton에 의해 연마유리와 은표면을 사용해서 실험이 행해졌다.³⁾ 1954년에는 Parrat가 금속표면에서의 전반사에 의한 표면구성의 분석에 관해 보고했다.⁴⁾ 20년 전에는 미소량의 분석에 전반사 형광 X선 분석법이 유효하다는 것을 Yoneda와 Horiuchi가 발표했다.⁵⁾ 이후, 전반사를 이용한 형광 X선 분석장치가 시판되게끔 되었다.

그림 1에 원리의 개요를 나타낸다. 전반사 현상을 조금 상세하게 보면, X선에 대한 물질의 굴절율은 1이하가 된다.⁶⁾⁷⁾ 1로부터의 차이를 δ 로 하면, 굴절율 n 은 차식에서 구해진다.

$$n = 1 - \delta = 1 - \frac{Ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} \quad (1)$$

여기에서, e 는 전자의 전하, m 은 전자질량, c 는 광속도, λ 은 X선의 파장, N 은 물질의 전자밀도이다.

N_0 는 아보가드로수, Z 는 원자번호, A 는 원자량, ρ 는 밀도로 하면 (1)식으로부터

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{e^2\lambda^2}{2\pi mc^2} \cdot \frac{N_0 Z \rho}{A} \\ &= 2.7 \times 10^{-6} \frac{Z}{A} \rho \lambda^2 \end{aligned} \quad (2)$$

를 얻는다.

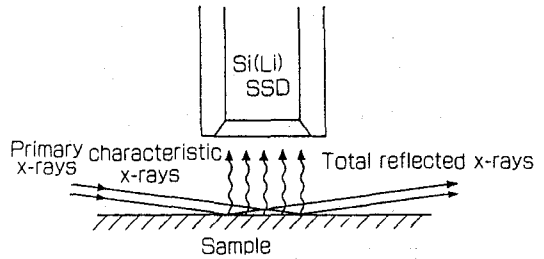


그림 1 Simplified Method of TRXRF

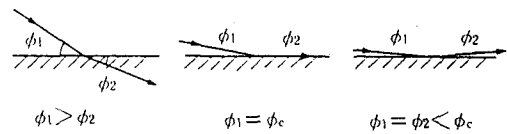


그림 2 Refraction and Reflection Phenomena for X-Rays

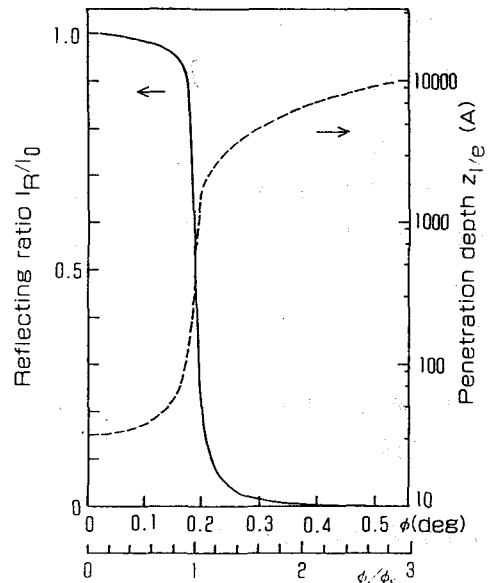


그림 3 Calculated Reflection Curve and Penetration Depth in Si by WL_{Si}

여기에서, $e: \text{g/cm}^3$, $\lambda: \text{\AA}$ 이다.

X선 영역에서는 δ 이 매우 작고, 파장이 비교적 긴 연 X선에서도, 물질의 굴절율이 1에 매우 가까우며, 가시광 영역에서와 같이 프리즘과 렌즈광로를 바꿀수 없다.

그러나, 굴절율이 1보다 작다고 하는 것은 진공 또는 공기중으로 부터 고체표면에 X선이 입사할때 전부 반사하고마는 전반사현상을 일으키는 임계입사각 ϕ_c 이 존재하는 것을 의미한다.

광학적 평탄면(경면)에서 X선 입사를 생각하면, 굴절율 n 은

$$n = \frac{\sin(\pi/2 - \phi_1)}{\sin(\pi/2 - \phi_2)}$$

로 되며, $\phi_1 = \phi_c$ 의 임계각의 경우에는

$$\begin{aligned} n &= \sin(\pi/2 - \phi_c) \\ &= \cos \phi_c \end{aligned}$$

가 얻어진다.

ϕ_c 는 매우 작기 때문에 $\cos \phi_c \approx 1 - \phi_c^2/2$

즉,

$$\begin{aligned} n &\approx 1 - \phi_c^2/2 = 1 - \delta \\ \therefore \phi_c &= \sqrt{2\delta} \end{aligned} \quad (3)$$

(2)식과 $Z/A \approx 1/2$ 로 부터

$$\phi_c = 1.64 \times 10^{-3} \sqrt{\delta} \cdot \lambda \text{ (Radian)} \quad (4)$$

가 구해진다.

또한, 복소수 굴절율로 나타내면

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

로 된다.

진공 또는 공기로 부터의 고체물질의 경면에의 입사를 생각하면, 근사적으로

$$\beta = \frac{\lambda \mu_i}{4\pi}$$

로 나타내진다.

여기에서 μ_i 은 고체물질의 입사 X선(파장 λ)에 대한 선흡수계수이다.

Fresnel과 Snell의 법칙으로부터 경면에서의 반사율 I_R/I_0 를 구하면

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(\phi - a)^2 + b^2}{(\phi + a)^2 + b^2} \quad (5)$$

로 표현할 수 있다.

여기에서

$$a^2 = \{\sqrt{(\phi^2 - \phi_c^2)^2 + 4\beta^2} + (\phi^2 - \phi_c^2)\}/2$$

$$b^2 = \{\sqrt{(\phi^2 - \phi_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\phi^2 - \phi_c^2)\}/2$$

또, X선의 물질에의 침입 깊이 z 는 X선의 강도가 $1/e$ 에 감쇠하는 깊이에서 나타내며, 입사각 ϕ 의 함수로서 다음과 같이 구해진다.⁴⁾

$$z = \frac{\lambda}{4\pi b} \quad (6)$$

X선의 전반사율 $R(\phi) = I_R/I_0$ 과 입사 X선이 물질에 침입하는 깊이 z 를, $WL_{B1}(9.67\text{keV}, 1.282\text{\AA})$ 을 입사 X선으로 해서, 경면기반을 실리콘 웨이퍼($\rho = 2.42\text{g/cm}^3$)로 계산하면 다음과 같이 된다.(그림 3)

$\phi < \phi_c$ 이면, 침입깊이 z 는 수십 \AA 이지만, ϕ_c 를 넘으면 급격하게 증가해서 통상의 X선의 흡수계수에 의한 계산과 일치한다.

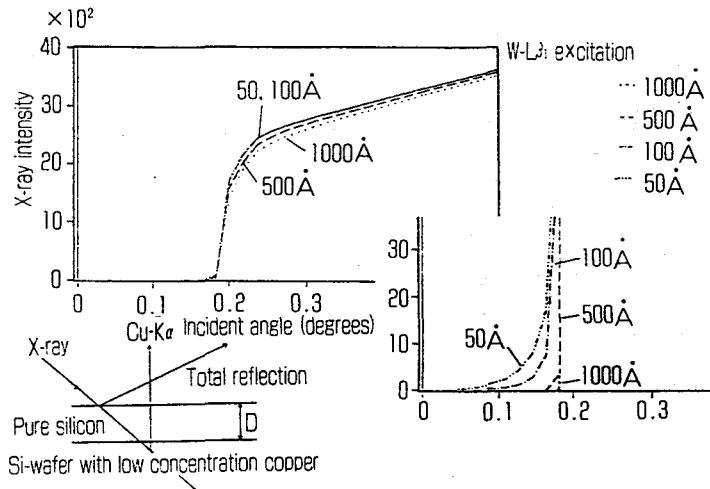
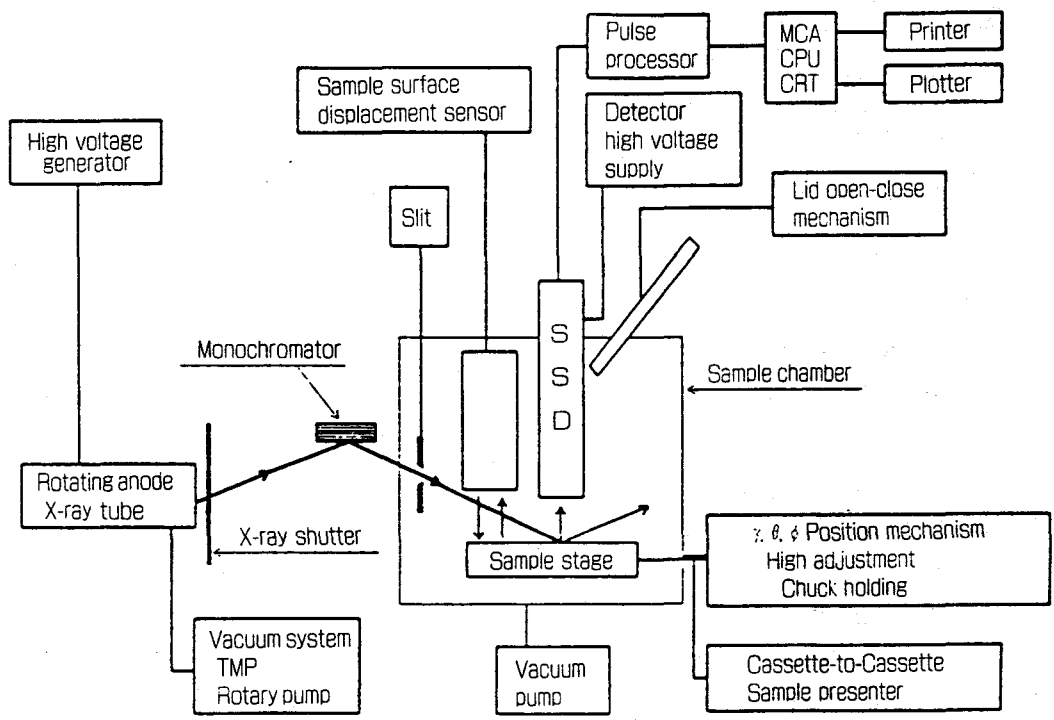


그림 4 Detection of Copper in a Silicon Wafer Substrate Covered by a Thin Layer of Pure Silicon



RIGAKU

그림 5 Block Diagram of Total Reflection X-Ray Fluorescent Spectrometer

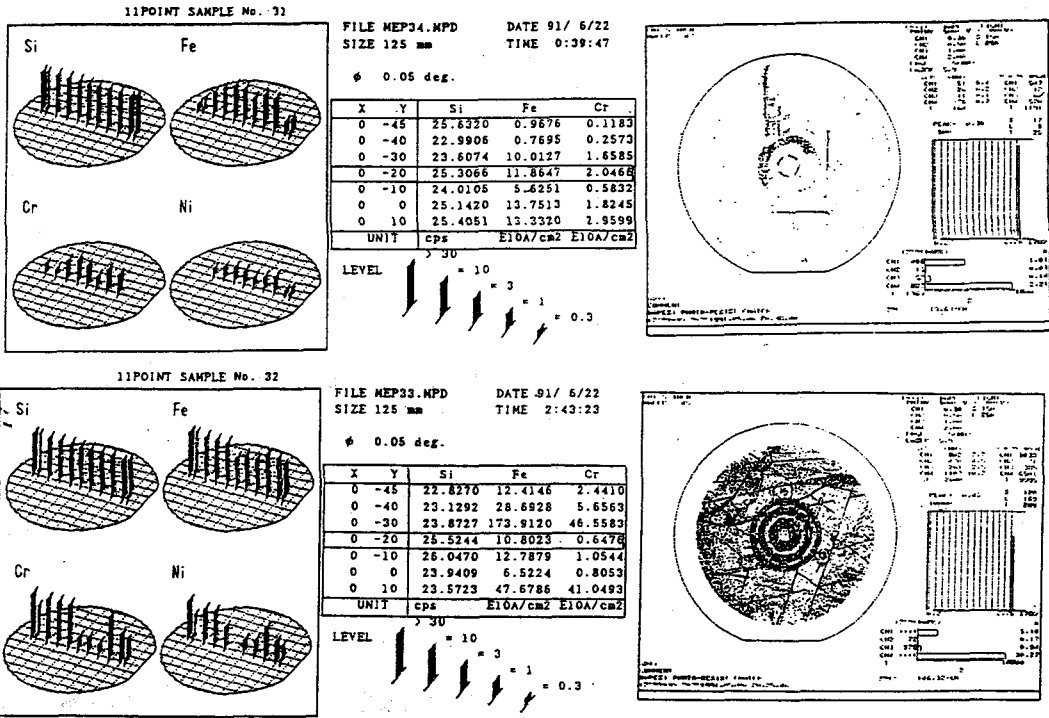


그림 6 11 Points Measurement on the Wafer Passed through Sputter (Above) and Ion-Implantation (Below) Process

실리콘 웨이퍼에 균일하게 분포하고 있는 동으로 부터의 X선 강도의 입사각도 의존성을 보는 것에 의해 분포 깊이를 조사했다.

실험에는 표면근방에 동이 분포하고 있는 실리콘 웨이퍼상에 각각 두께가 다른 실리콘 박막을 형성한 시료를 이용했다.

입사하는 X선은 WL_{α_1} 을 사용했으며, 이 경우의 임계각은 0.187° 이다.

그림 4에 나타내는 바와 같이, 임계각까지 분석깊이는 100\AA 정도로서, 임계각을 넘으면 그 깊이가 급격하게 크게되는 것이 확인되고 있다.

이상, 기술한 바와 같이, 임계각 이하의 입사각도로 X선을 조사하면, 종래 XPS와

AES 등으로 행했던 표면근방층의 $\sim 100\text{\AA}$ 영역의 미량분석이 이 전반사형광 X선법으로 행해질 수 있다는 것을 알 수 있다.

2. 전반사 형광 X선 분석장치

○ 구성

그림 5에 폐사의 제품(System 3726)의 구성을 나타낸다.

○ 여기원(旅起源)

미소량의 오염원소의 형광 X선을 가능한한 발생시키기 위해 저전압, 대전류인 8kW ($40\text{kV}\sim 450\text{mA}$)의 회전대 음극형(回轉對陰極型) X선관을 여기원으로서 사용하고 있다.

클린룸에서 사용할 수 있도록, 종래의 벨트 구동으로 부터 직결 밀봉형 모터구동 방식이 채용되어 발전방지대책이 취해지고 있다.

○ X선 광학계

형광 X선의 여기효율과 불필요한 산란 X선을 발생시키지 않기 위해 X선관의 대음극에는 W를 이용했으며, 모노크로메타에 의해 단색화를 했으며, $WL_{\beta 1}$ 을 입사 X선으로 하고 있다.

이 광학계의 특징은 W 대음극으로 효율이 좋고 $_{11}\text{Na}$ 로부터 $_{92}\text{Pb}$ 까지 분석할 수 있는 2단식의 하이브리지형 모노크로메타를 이용하고 있다.

$_{11}\text{Na} \sim _{30}\text{Zn}$ 의 K선용으로 $WL_{\beta 1}$ 을, 또 2단계 연속 X선의 일부(13keV)를 분광해서, $_{33}\text{As}$, $_{74}\text{W}$, $_{78}\text{Pt}$, $_{79}\text{Au}$ 등의 분석도 할 수 있다. 이 선택은 프로그램에 자동으로 행해진다.

○ 시료실

직경 8"까지의 웨이퍼가 수동투입 또는 카셋트-카셋트에 의해 투입 장진된다.

이 시료실의 진공배기계는 오일을 사용하지 않는 진공펌프가 사용되어 오일증기의 부착을 방지한다.

배기·리크배관계는 Slow/Fast의 자동 절환기구가 있으며, 시료실내의 기류의 호트러짐을 방지하며, 웨이퍼 표면의 입자부착을 제어하고 있다. 카셋트-카셋트의 클린 N_2 의 퍼지외에 시료실도 N_2 , He으로 리크도 가능하다.

○ 시료 스테이지

웨이퍼가 장착된 시료 스테이지는 직선위치(r 방향), 회전축(θ 방향), 경사(ϕ 방향) 및 높이위치(Z 방향)가 자동으로 구동되는 기구를 가지고 있다. 이렇게 하므로써 8"까지의

웨이퍼의 자동분포 측정 및 입사각 가변측정이 가능하다.

시료 두께 보정, 즉 SSD와 시료표면까지의 거리를 일정하게 유지하기 위하여, 높이 방향의 구동계에는 레이저 변위센서(정도 $1\mu\text{m}$ 이하)가 이용되고 있다.

또, 이 레이저 변위센서와 r 방향, θ 방향 구동의 조합으로 오히려, V-notch의 검색이 이뤄져, 정확한 측정위치 결정이 가능하게 되어 있다.

3. 응용에

○ 스퍼터, 이온주입공정의 반송

그림 6에 웨이퍼내의 오히려와 수직방향에 11점을 측정한 결과를 나타낸다. 이것은 스퍼터 공정 및 이온주입공정의 반송계에서의 웨이퍼와의 접촉부(뒷면)의 오염을 평가한 것이다.

이물 검사장치에 의해 확인된 접촉에 의한 부착입자량과 높은 상관을 가진 Fe, Ni, Cr의 원소가 관측되고 있으며, 이것들의 입자가 sus계의 물질임이 판명되었다.

○ 베어 웨이퍼

프로세스의 공정을 통하기 전에 베어웨이퍼의 분석을 행했다. 24점에서의 분포측정에서의 2종류의 비교를 그림 7에 나타낸다.

S, Cl이 검출되었으며, $10^{10} \sim 10^{11}$ atoms/cm²대로 관측되었다.

2종류도 S에 관해서는 거의 전면에서 걸쳐서 균일하게 관측되었으며, Cl에 대해서는 웨이퍼의 주단부(周端部)쪽에 관측되었다.

○ 세정효과

프로세스머신으로 반송시켜, 일부러 오염시

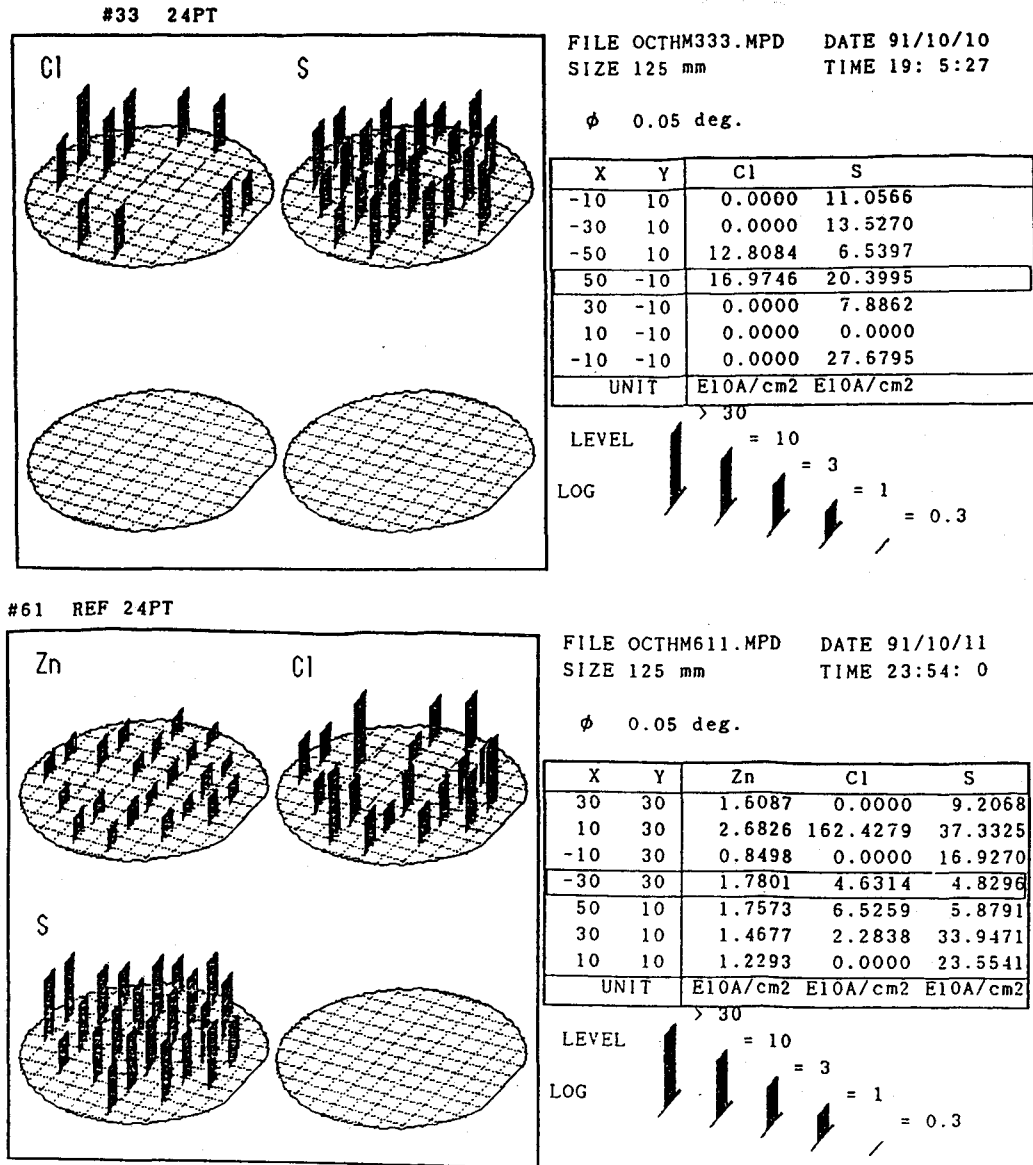


그림 7 24 Points Mapping Measurement on Two Bare Wafers

시킨 웨이퍼의 세정에 의한 효과를 검증했다.

이온주입, 스퍼터, CVD의 각각의 머신의 반송에 의한 오염 웨이퍼를 스쿠러버에 의한

세정전후에서 Fe, Ni를 측정하는 것을 그림 8에 나타낸다.

각각 세정된 상태를 알 수 있지만, 웨이퍼의 중심부 근방도 완전히 세정되지 않고 잔

류되는 경향이 명확하게 나타났다.

스쿠러버 장치의 세정부의 웨이퍼 표면의 작용압력이 주변부에서 크고, 중심부에서는 작은 것으로 추정된다.

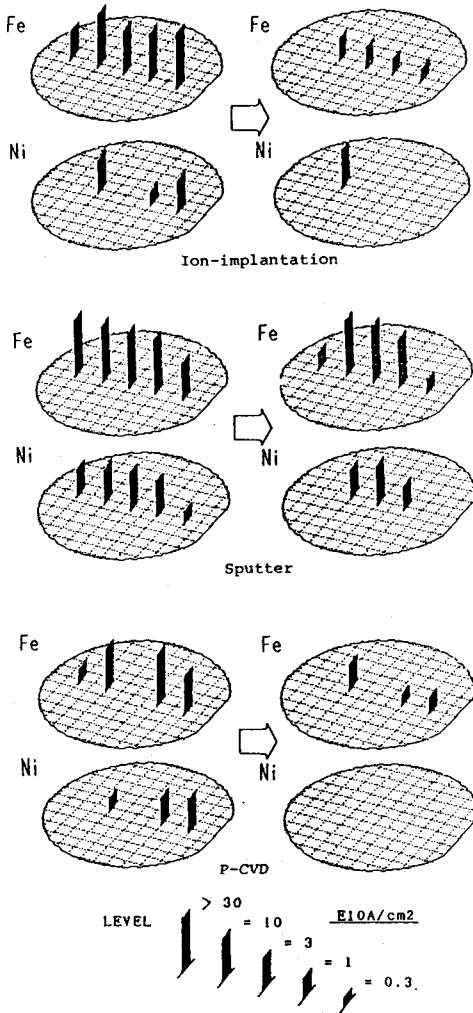


그림 8 5 Points Measurement on the Wafers Passed through Process Machine before (Left) and after (Right) Cleaning by Scrubber

◦ 고감도 분석의 증거

여기에서 전반사형광 X선 분석장치가 고감도 분석인 것을 나타내기 위해, sus계 핀셋트로 웨이퍼 표면에 가볍게 접촉시킨 전후의 스펙트럼을 그림 9에 나타낸다.

접촉전에는 나타나지 않았던 피크가 아주 가볍게 접촉한 것만으로도 Fe, Ni, Cr과 sus계 원소가 거의 그것의 함유비로 명료하게 나타났다.

◦ 검출한계는 어느정도인가?

어느정도의 미소량의 오염이 검출되는가를 확인하기 위하여, 스펀코터법에 의해 웨이퍼 전면을 고의로 오염시킨 시료를 측정해서 검량선을 작성했다.

그림 10에 Ni의 검량선을 나타낸다.

같이 작성된 Cr, Co, Cu에 대해서도 검량선을 작성했다. 이것들의 검량선에 의해 배어 웨이퍼의 백그라운드 강도의 $3\sigma_B$ 을 오염량으로 변환해서, 이하의 검출 하한치를 얻었다. 검출하한치는 합지(合志)등에 의한 정의⁸⁾가 일반적으로 이용되어 다음식으로 구해진다.

$$DL = 3 \frac{1}{k} \sqrt{I_B}$$

여기에서 I_B 는 백그라운드 강도, k 는 검량선의 구배이다.

각원소에 대해 거의 같은 농도의 수용액을 실리콘웨이퍼에 떨어뜨려 그 특성을 조사했다. 결과는 그림 11에 나타낸바와 같이 WLP 의 여기효율에 따른 감도곡선이 얻어졌다.

전술한 스펀코터법에 의한 Cr, Co, Ni, Cu의 오염웨이퍼의 검량선도 규칙적으로 줄지어져 있는 것을 알 수 있다.

다음에 분석면적이 어느정도 되는가를 실

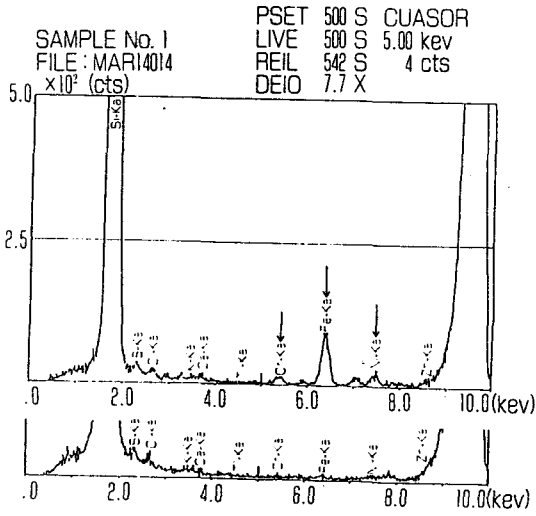


그림 9 Peak Profiles of Contaminations before (Below) and after (Above) Touched Slightly by Tweezers

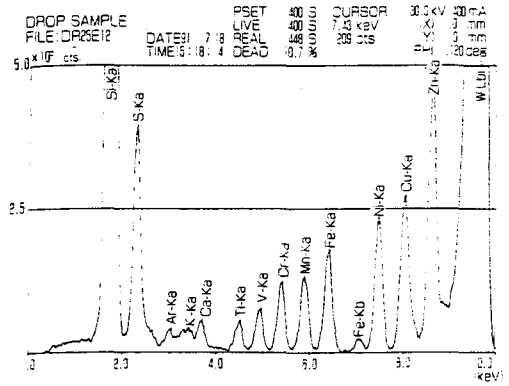


그림 11 Sensitivity of the Same Concentration for Various Elements

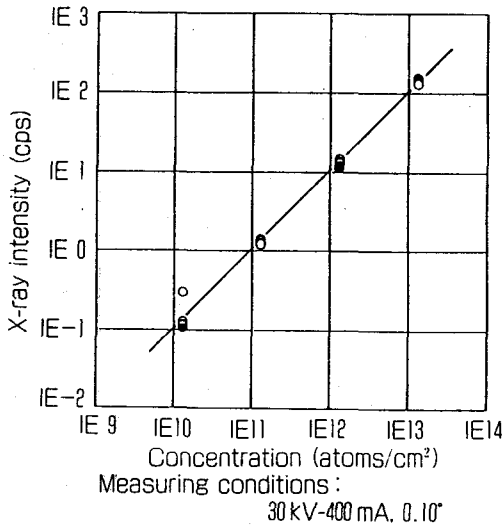


그림 10 Calibration Curve for Ni

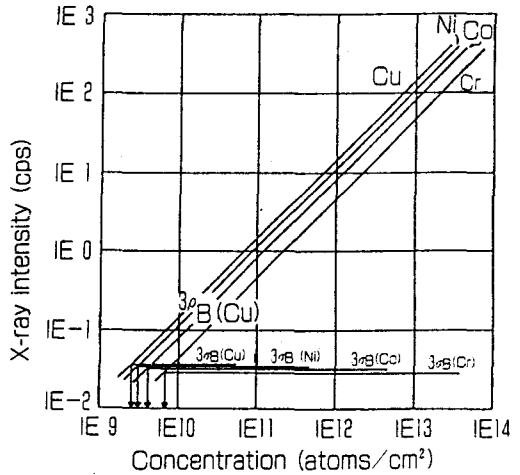


그림 12 Calibration Curve for Cu, Ni, Co, Cr and Calculation of Lower Limit of Detection

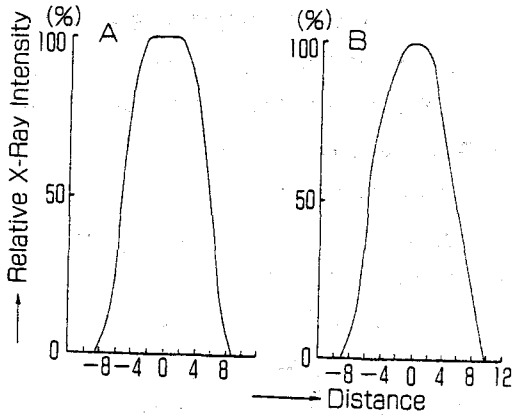


그림 13 View Area Character for SSD A :
Parrallel Direction for Incident X-Ray
Ray B : Longitudinal Direction for
Incident X-Ray

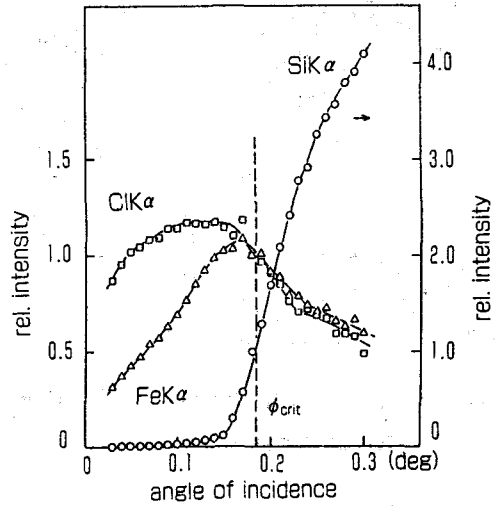


그림 15 Experimental Curve for Angular
Dependence Of X-Ray Fluorescence

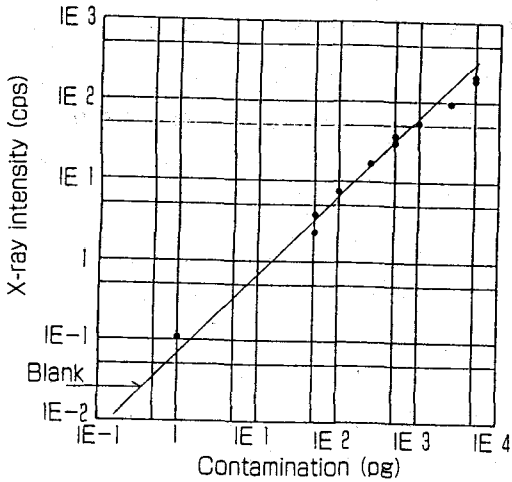


그림 14 Calibration Curve for Ni Contami-
nated by Droplet Method Measur-
ing Condition: 30kV-400mA, 0.05°

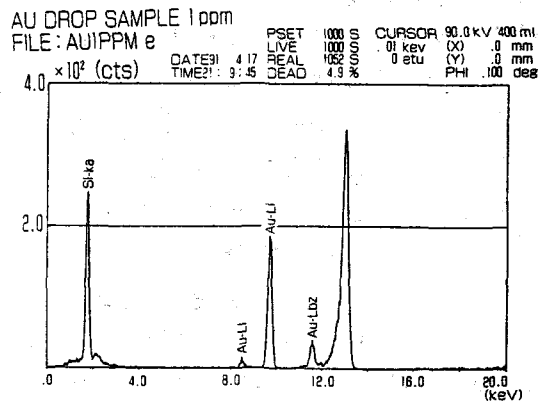


그림 16 Peak Profiles for Au Excited by
13keV X-Ray

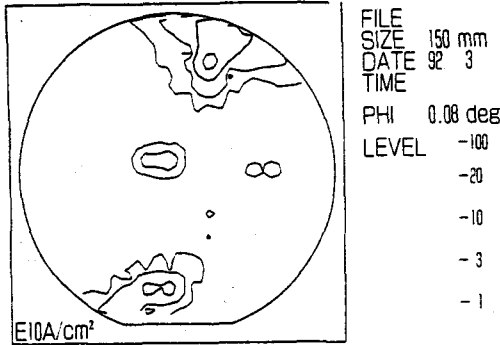


그림 17 Contour Mapping of 130 Points Measurement

험했다.

그림 13에 나타난 바와 같이, 오염원소의 분석결과는 약 20mm ϕ 내의 평균오염량으로서 나타내진다.

◦ 물의 분석은 어느정도인지

VLSI 제조공정에서는 여러단계에서 순수가 사용되고 있지만, 그 불순물 농도가 어느 정도까지 분석가능한가를 측정했다.

농도가 다른 수용액을 10, 50, 100 μ l 웨이퍼상에 1회 떨어뜨렸을 때의 시료 및 그때마다 건조시켜서, 수회반복해서 농축시킨 시료를 측정해서 검량선을 작성했다.

Ni에 있어서 브랭크웨이퍼의 백그라운드 강도로부터 구한 검출하한(500초 측정에 있어서)은 0.5pg을 밀돈 결과를 얻었다.

◦ 입사각을 변화시켜서 보면

실리콘 웨이퍼상에 균일 농도로 오염시킨 금속원소와 잔류물로서 남은 할로젠원소 및 기반으로부터의 Si원소의 각각의 입사각도 변화에 대한 X선 강도의 변화를 그림 15에 나타낸다.

스펙터된 것이든지 스핀코터법 등으로 표

면 및 그 근접에 균일하게 분포하는 불순물과 입자와 액적잔재 등과 같이 표면상에 덩어리 상태로 집적하는 불순물과의 차이가 명확하게 나타났다.

◦ 13keV 여기로 Au가

WL β_1 에서는 여기되지 않은 스펙트럼의 하나인 AuL α 선의 분석예를 나타낸다.

Au는 1ppm농도의 점적시료이다.

◦ 맥핑측정은 한눈으로 판별이

약 130점의 맥핑측정을 행한 등고선 표시예를 나타낸다. 오리후라와 수직방향 주단부에 오염이 있는 것을 알 수 있다.

그 외에 3차원 와이어프레임 표시도 가능하며, 어느것도 오염분포가 그 오염량과 함께 판별될 수 있다.

4. 향 후

TRXRF의 장치와 그 분석응용예에 관해서 서술했다. 반도체산업에 있어서의 극미량 오염 관리레벨은 점점 낮아지고 있으며, TRXRF장치도 여기원, 광학계, 검출기의 개선에 의해 검출하한을 낮추지 않으면 안되게 되어 있다.

검출하한의 저하에 관해서는 VPD법을 이용한 용축수법은 보고되고 있지만, 인라인에서의 사용에서는 웨이퍼면내에서의 위치에 따른 오염의 차이가 명확하지 않으며, 또 비파괴방법이지 않으면 안되는 제약이 있다.

디바이스 프로세스라인에서의 사용을 고려하면, 더욱 클린화가 필요하며, 또한 장기간의 멘테넌스후리가 중요하다. 또 각 프로세스의 단계에서의 분석을 행하기 위해서는 표준시료의 작성, 평가기술이 해결되지 않으면

안된다.

오염원소의 거동은, 입사각도를 변화시켜 감으로써 평가가능하지만, 더욱이 발전시켜 랩스프로파일이 얻어질 때까지의 어플리케이션의 확립이 요구되고 있다.

- 참 고 문 헌 -

1. A. Shimazaki, H. Hiratsuka, Y. Matsushita and S. Yoshii : Ext. Abst. 16th Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, Jpn. Soc. Appl. Phy., Kobe, 281 (1984).
2. A. Shimazaki : 13th Symp. on Ultra Clean Technol. Ultra Clean Soc., Tokyo, 143 (1991).
3. A.H. Compton : Phil. Mag. 45, 1121 (1923).
4. L.G. Parrat : Phy. Rev. 95, 359 (1954).
5. Y. Yoneda and T. Horiuchi : Rev. Sci. Instr. 42, 1069 (1971).
6. Duane and Patterson : Phy. Rev. 16, 526 (1920).
7. M. Siegbahn : Comptes Rendus, 173, 1350 (1921) ; 174, 745 (1922).
8. 合志陽一他 : 應用物理, 55, 394 (1986).

뉴스

ISO규격 전면 재정비

국제 품질보증시스템인 ISO 9000 시리즈 규격이 중소기업에 쉽게 적용될 수 있도록 전면 재편성된다.

공진흥청에 따르면 국제표준화기구(ISO)는 최근 남아프리카공화국 더반에서 품질경영 및 품질보증 표준화위원회(ISO TC 176)회의를 열고 규격수가 너무 많아 중소기업이 적용하기 곤란한 현행 ISO 9000 시리즈 규격을 오는 2000년까지 전면 재정비하기로 했다.

이에따라 품질경영인증의 주요 규격인 ISO 9001, 9002, 9003 등 3개 규격이 ISO 9001로 통합되는 등 현재 22개로 구성된 ISO 9000 시리즈 규격이 ISO 8402(개념과 용어정의), 9001(품질보증규격), 9004(품질경영규격), 10011(품질경영체제 심사를 위한 지침) 4개 규격과 테크니컬 리포트로 단순화된다. 이번 회의는 또 중소기업이 ISO 9000 인증을 보다 쉽게 획득할 수 있도록 지원하기 위해 「중소기업을 위한 ISO 9000 규격의 적용과 해설지침」을 확정, 내년중에 각국에 배포하기로 했다.

공진청은 이번 회의에서 결정된 주요 내용과 토의사항을 국내 품질경영에 관한 인증기관, 연수기관 등 관련기관과 산업계에 신속히 전파시켜 국제표준화 동향 변화에 대응할 수 있도록 할 계획이라고 밝혔다.