

報 文

X 線マイクロアナライザーによる半導体洗浄用薬品中の
微粒子分析菅田 忠義[®], 吉田 正道^{*}

(1991 年 6 月 4 日受理)

超 LSI の微細化に伴い、シリコンウェーハ洗浄用薬品の高純度化、金属不純物及び微粒子の低減が必要とされている。金属不純物は 16 M ビット DRAM (dynamic random access memory) 以降の超 LSI では 1 ppb 以下が要求される。又微粒子はウェーハ表面に付着するとパターン欠陥や電気特性劣化の原因となる。著者らは EPMA によって薬品中の微粒子の構成元素を分析し、検出された元素を容器からの溶出元素の面から検討した。その結果、微粒子の構成元素は主に Si で、その他に Al, Mg, Fe, Cr, Ti であった。これらは容器に含まれており、微粒子の発生源の一つに容器が考えられる。不純物濃度は硫酸の場合 Si のみがわずかに増加したが、その他の元素には変化が見られなかった。

1 緒 言

超 LSI の微細化に伴い、シリコンウェーハ洗浄に使用する薬品の高純度化が要求され、金属不純物濃度及び微粒子の低減が図られている。金属不純物濃度は、薬品種や不純物元素によって異なるが、16 M ビット DRAM (dynamic random access memory) 以降の超 LSI プロセスでは 1 ppb、厳しい場合には 0.1 ppb 以下が要求され¹⁾、特に重金属元素は洗浄上がりのウェーハ表面付着量として 10^{10} 原子/cm² 以下が必要となる¹⁾。又、シリコンウェーハを薬品に浸漬した場合、ウェーハに付着する粒子は浸漬した薬品中の微粒子数に比例して増加する¹⁾。微粒子や微生物がウェーハ表面に付着するとパターンの欠陥や電気特性劣化の原因となる²⁾³⁾。一般に薬品中の微粒子数と超 LSI 製造歩留まりとの関係は明らかでないが、ウェーハ表面の許容粒子数は歩留まりとデバイスの活性領域と等価的な欠陥密度の関係より求められ⁴⁾、最小パターン寸法の 1/10 以上の粒径除去が必要となる⁵⁾。

半導体用薬品メーカーは製造工程、配管及び容器材料などの改良を行い、金属不純物濃度を数 ppb レベルに低減した。しかし、微粒子は薬品輸送、超 LSI 製造システムへの送液、ウェーハ洗浄中に増加する⁶⁾。従って、ユーザー側でも供給システムの改良や循環フィルタ

リングを行う必要がある。その際の課題は発生微粒子数を低減することであり、そのためには微粒子の発生源を明らかにすることが必要である。

微粒子の評価は、従来、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察や粒子ごとの粒径測定が主体であったが、最近、汚染の発生源を調べるため微粒子の元素分析が必要となっている。薬品中の微粒子元素分析は蛍光 X 線分析⁷⁾、発光分光分析法⁸⁾及び X 線マイクロアナライザー (EPMA)⁹⁾¹⁰⁾を用いて行われる。そこで著者らは半導体用薬品の微粒子を SEM-EDX を用いて分析し、検出された元素を容器材質からの溶出不純物元素の面から検討したので報告する。

2 実 験

Fig. 1 に薬品微粒子数の定量及び構成元素分析用試料調製法と分析法を示す。薬品 (50~100 ml) を孔径 0.2

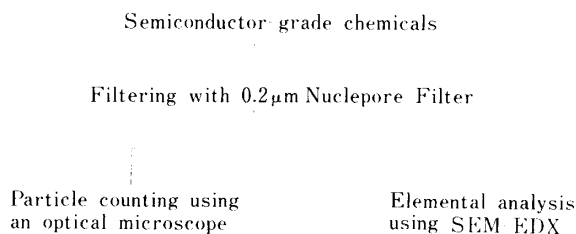


Fig. 1 Diagram of sample preparation and analysis of particles

^{*} 富士通(株): 211 神奈川県川崎市中原区上小田中 1015

μm のニュクリポアメンブレンフィルター (直径 25 mm) を用いて洗浄済専用のサンプラーで吸引汙過し、微粒子定量用と構成元素分析用の 2 種類を作製した。

なお、硫酸の場合は $0.2\ \mu\text{m}$ フィルターで汙過した超純水で 2 倍に希釈したものを使用した。試料はクラス 100 のドラフト型クリーンベンチで調製した。その後微粒子数はクラス 1000 のクリーンブース内で計数し、一般空調で SEM-EDX を操作した。薬品を汙過したフィルターは純水に浸したペーパー汙紙上で薬液がなくなるまで水洗し、その後ペーパー汙紙上で乾燥した。フィルター的水洗及び乾燥は捕そく面を上にして行った。

微粒子の定量にはフィルター染色による直接検鏡法を用い、微粒子数及び微生物を計数した。微粒子数及び微生物は顕微鏡観察の際、形態の特徴で判別した。

染色はプロカ染色液を浸したペーパー汙紙上に汙過済みフィルターをのせて行った。その後、水洗、乾燥を行ってプレパラートを作製し、オリンパス Model BH-2 生物顕微鏡で観察した。観察は透過光で、倍率は $2000\times$ である。なお、有効汙過面積は $10.7\ \text{mm}\phi$ 、検鏡視野面積は $0.076\ \text{mm}\phi$ である。

微粒子の構成元素は SEM-EDX によって分析した。SEM は FE-走査電子顕微鏡 (日立 S-800)、B 以上検出可能なエネルギー分散形 X 線検出器 (HORIBA EMAX-2700) 付である。分析前処理として水洗、乾燥を行ったフィルター上にカーボン (C) あるいは白金-パラジウム (Pt-Pd) をスパッターによって被着した。その後フィルター上の任意のポイントの粒子を分析した。加速電圧は観察の場合 $5\sim 12\ \text{kV}$ 、分析の場合 $15\ \text{kV}$ を用いた。

3 結 果

3・1 微粒子数の定量

Table 1 は直接検鏡法による各薬品メーカー別微粒子数を示す。微粒子数はフッ酸が最も少なく、硫酸が最も多かった。また同一薬品種であってもメーカーによって異なった。微生物はフッ化水素酸、リン酸及び硫酸の 3 薬品に観察された。

3・2 微粒子の構成元素

Fig. 2 にアンモニア水中の微粒子の SEM 像の 1 例

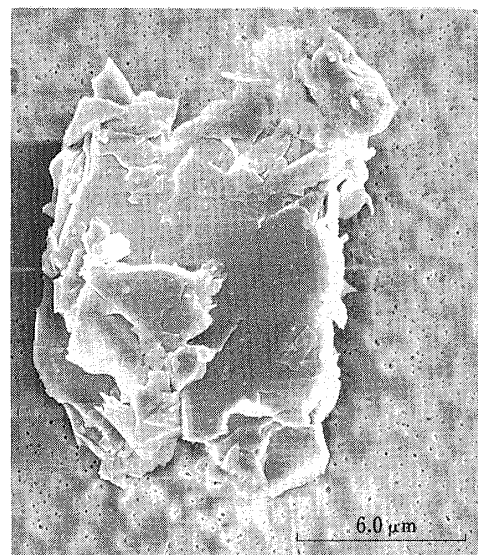


Fig. 2 SEM micrograph showing a particle collected on a membrane filter from NH_4OH

Table 1 Number of particles/ml ($\geq 0.2\ \mu\text{m}$) contained in liquid chemicals for semiconductor

Chemical	Supplier	Amount of sample	Number of particles/ml		Particle size/ μm		
			Total	Microorganism	0.2~0.5	0.5~1.0	>1.0
H_2SO_4	A	4 kg	580	2	250	150	178
H_2SO_4	B	4 kg	220	<1	80	65	75
HNO_3	A	3 kg	50	<1	20	20	10
HNO_3	B	3 kg	35	<1	15	15	5
HNO_3	C	3 kg	25	<1	10	10	5
HF	D	1 kg	15	2	8	3	2
HF	E	1 kg	7	<1	2	3	2
NH_4OH	A	4.5 l	15	<1	<1	5	10
NH_4OH	F	4.5 l	55	<1	35	20	<1
H_2O_2	G	4.5 l	4	<1	2	1	1
H_2O_2	H	4.5 l	78	<1	62	15	1
H_3PO_4	C	4.5 l	397	4	260	120	13

Bottle: shuttle bottle; Elapsed time: max. 4 months

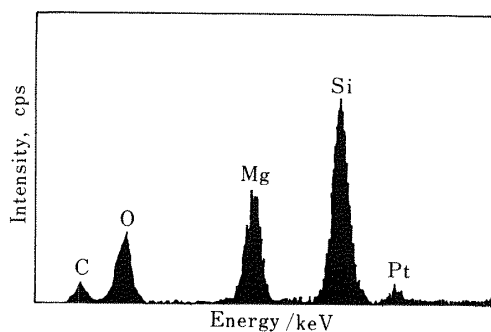


Fig. 3 EDX analysis of the particle shown in Fig. 2

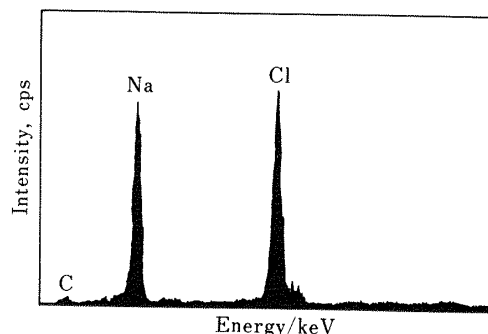


Fig. 5 EDX analysis of the particle shown in Fig. 4

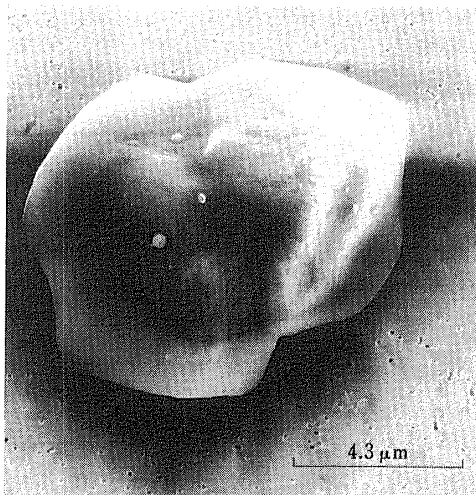


Fig. 4 SEM micrograph showing a particle collected on a membrane filter from H_2SO_4

を示す。粒径は最長径で $17.4\ \mu\text{m}$ である。Fig. 3 は Fig. 2 に示した粒子の energy dispersive X-ray spectrum で C, O, Mg, Si と前処理としてスパッター被着した Pt が検出された。

Fig. 4 は硫酸中の微粒子の SEM 像の 1 例である。粒径は最長径で $10.4\ \mu\text{m}$ を示した。この粒子を EDX で分析すると Fig. 5 となり, C, Na, Cl の 3 元素が検出された。

Table 2 は各種薬品微粒子中に検出された元素について、バックグラウンド(B.G)を差し引いたピークを高さ順に示した。構成元素は薬品種、薬品メーカーによって異なるが、検出された主な元素は Si, Al, Mg, Fe, Cr, Ti などである。C, O の EDX ピークについては、フィルターがポリカーボネートのため、B.G が大きく有意差がみられなかった。又微粒子には SEM 像で見えているが、EDX スペクトルに C, O のみのピーク

Table 2 The elements detected in the particles from liquid chemicals for semiconductor

Chemical	Supplier	Element
H_2SO_4	A	Si Al Ca Na Mg Fe K S
H_2SO_4	B	Si Al Na Ca S Fe Cr Cl Mn Zn unknown
HNO_3	A	Si Al Cr S Mg
HNO_3	B	Ti unknown
HNO_3	C	Si Mg unknown
HF	D	Cr F Mg Si S Cl Ca
HF	E	Si Al unknown
NH_4OH	A	Si S Ca Cr Fe Na unknown
NH_4OH	F	Si Mg K
H_2O_2	G	Cr S
H_2O_2	H	Si Al Ti K
H_3PO_4	C	Si Fe Al Mg S Cl Ni P Na Mn unknown

Elements arranged in descending order of signal intensity

が現れる試料（以降未知成分と表記）もあった。

4 考 察

薬品には Table 1 に示したように薬品種やメーカーによって、微粒子数や微生物数にばらつきがある。微粒子数については容器の種類及びその洗浄方法の違いによることが多い¹¹⁾。又微生物については容器洗浄に使用する純水製造システムに起因する¹²⁾と考えられる。微粒子には Table 2 より主に Si で構成される微粒子と未知成分の微粒子の 2 種類がある。主に Si で構成される微粒子は Al, Mg と半導体デバイスにとって有害な Fe, Cr, Ti などの元素をわずかに含有する。構成元素について、Juleff⁶⁾は Mg, Al, Fe, Cr, 森⁹⁾は Al, Si を報告している。従って、微粒子の多くは Al, Si で構成

されていると考える。Al, Si などの元素で構成される微粒子の混入源は充てん雰囲気、容器の洗浄方法、容器材質などの外部的要因による¹³⁾。そこで微粒子の発生原因を、容器材質の不純物元素と経時に伴う溶出不純物元素について調べた。

薬品容器は、一般に容量が 100 l まで材料にポリエチレン (PE) を使用する。Table 3 は PE の製造法である。薬品メーカーは各薬品について金属の溶出及び微粒子数の発生状況を検討し、微粒子の発生が少ない高密度品を使用する。しかし、高密度品は Table 3 に示したように触媒と担体を用いて合成する。このため、PE 材質に Al, Si, Ti, Cr などの元素が含有されるものと考えられる。

Table 4 は直流アーク発光分光分析による高密度 PE 容器の不純物元素を示す。不純物元素は薬品容器によって異なるが、Si, Al, Ti などが多い。又フッ化水素酸に使用している PE 容器中には不純物元素が少ないことが分かる。これは、薬品メーカーが耐薬品面から薬品によって PE 容器を選定するためである。容器に Si, Al

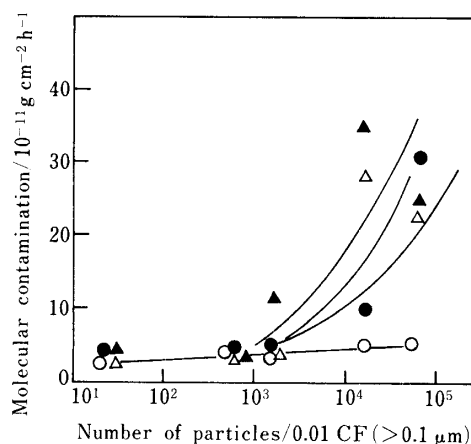


Fig. 6 An relationship between number of particles and molecular contamination

○: Na; ●: Fe; △: Al; ▲: Ca

の含有量が多いのは、Table 3 に示したように PE の重合触媒と触媒担体及び容器成型時の環境清浄度などの影響である。

Fig. 6 は微粒子数と分子汚染との関係を示す。微粒子数はパーティクルカウンタ RION KC-14, 分子汚染は希硝酸放置法で試料調製して、原子吸光光度計で分析した。分析元素はクラーク数の大きい Al, Fe, Ca, Na の 4 元素とした。作業雰囲気から混入する分子汚染は 0.01CF 当たり 1E3 (>0.1 μm) 以上である。本実験で使用したドラフト型クリーンベンチはクラス 100 で、微粒子数は 2E2 で環境汚染は小さいと考える。

次に硫酸へ溶出した金属不純物と硫酸中微粒子の構成元素の経時変化を調べた。分析に使用した硫酸は 0.2 μm オールテフロンフィルターで濾過したものである。又容器には不純物分析を行ったものと同材質の新容器を用いた。分析に用いた硫酸の充てん量及び本数はそれぞれ 5 l と 2 本である。

Table 5 は硫酸中へ溶出した金属不純物の経時変化を調べた結果である。浸せきは 0 か月 (充てん直後) と 2 か月とした。充てん直後は、実際に容器に充てんし、直後にその容器から薬品を取り出したことを示す。又充てん 2 か月は、一部薬品を取り出した容器のふたをして 2 か月後に再度薬品を取り出したことを示す。分析法は Ca, Al の場合フレイムレス原子吸光光度計を、その他の元素については高周波プラズマ質量分析計を用いた。分析は直流アーク発光分光分析で検出された元素を考慮せずに行った。試料 No. 1, 2 ともに Si の溶出が若干見られたが、他の不純物元素ではほとんど見られない。

Table 3 Polymerization processes of polyethylene

Polymerization process	Density of product	Catalyst	Catalyst carrier
High pressure	low	—	—
Medium pressure	high	Cr ₂ O ₃ MoO ₃	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ γ-Al ₂ O ₃
Low pressure	high	TiCl ₄ Al(C ₂ H ₅) ₃	— —

Table 4 Impurities in high density polyethylene

Impurity	Sample		
	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ bottle	NH ₄ OH bottle	HF bottle
Al	+	±	—
Ca	—	±	—
Cr	—	+	—
Cu	—	—	—
Fe	—	±	—
Mg	+	—	—
Na	+	—	—
Ni	—	—	±
Si	+	++	±
Ti	+	±	—

++: 30~300 ppm; ±: 0.3~3.0 ppm; + 3.0~30 ppm; —: less than 0.3 ppm; Analysis: DC ark spectroscopic ash analyzer

Table 5 Impurity ions eluted from polyethylene bottles (ppb)

Elapsed time (month)	Chemical, H ₂ SO ₄			
	Bottle No. 1		No. 2	
	0	2	0	2
Al	0.81	0.91	0.86	0.92
Ca	1.0	1.1	1.0	1.2
Cr	0.01 ↓	0.02	0.01	0.04
Fe	1.0	1.2	1.0	1.3
Mg	0.12	0.11	0.15	1.5
Na	0.18	0.23	1.24	1.3
Ni	0.01 ↓	0.01	0.01 ↓	0.01
Ti	0.1 ↓	0.1 ↓	0.1 ↓	0.01 ↓
Si	1.5	3.0	1.7	4.2

Downward arrows mean "less than" (ppb).

Table 6 Relative element percentage in particles for sulfuric acid

Bottle	Immediately after the filling, %		2 months after the filling, %	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
S	82.8	67.5	14.6	1.0
Si	5.5	16.0	1.2	11.0
Ca	4.5	7.8	0.7	2.0
Na	4.5	6.2	0.7	0
K	2.7	1.4	0	0
Ti	0	0	11.1	0
Al	0	0.7	1.0	0
Cl	0	0.4	0	2.0
Unknown	0	0	70.7	84.0

従って、経時に伴う溶出はあるものの溶出量は少ないものと考えられる。

Table 6 は硫酸中微粒子の構成元素の経時変化を示す。粒子数は HAIAC/ROIKO 4100 で測定した。粒子数は 0.5 μm 以上で 1 ml 当たり充てん直後、2 か月後でそれぞれ試料 No. 1 の場合 1.9, 3.6, 試料 No. 2 の場合 0.3, 1.0 で経時に伴いわずかに増加した。試料調製には硫酸 200 ml を 6 倍希釈したものを用い、分析した粒子数は 50 個である。微粒子の発生源は平均的な構成比で推定した。分析で検出された元素及び未知成分の構成比は個々の微粒子の大きさを考慮せずすべて同一の比率で含まれていると仮定した。次に、各元素及び未知成分について、各々の粒子における比率の和をとりその後、規格化を行い割合とした。微粒子は充てん直後では試料

No. 1, 2 とも主に硫酸からの S と Si, Ca, Na, K など構成されている。2 か月放置後では S, Si, Ca, Na, K の割合が試料 No. 1, 2 とも減少し、未知成分の割合が試料 No. 1, 2 とも増加した。また試料 No. 1 で Ti, Al の割合、試料 No. 2 で Cl の割合もわずかに増加した。Ca, Na は Fig. 6 に示したように環境汚染が大きい。このため容器成型時の汚染と考えられる。また経時変化に伴い増加した Ti, Al などは Table 4 に示したように容器材料に含まれており、PE 製造中の触媒が原因していると考ええる。未知成分の増加については、ふたの開け締めによる微粒子の混入もある。そこで開栓に伴う微粒子の増加をクラス 100 のクリーンベンチ内で調べた。0.2 μm 以上の微粒子数は 1 ml 当たり開栓操作 10 回の場合 3 個、またふたの開栓 2 時間の場合 5 個の増加が見られた。これは、ふたの開け締めによる微粒子の増加は少ないことを示し、未知成分の増加は保管容器からの溶出¹⁾と考える。従って、薬品中の微粒子およびその構成元素の発生源の一つは容器であり、薬品の高品質化には使用直前フィルタリングが必要である。

以上の結果次のことが明らかとなった。

① 微粒子の構成元素は薬品種、薬品メーカーによって異なるが、主に Si と未知成分の物質である。又その他にわずかに Al, Mg, Fe, Cr, Ti などの元素を含有する。

② 微粒子中の不純物元素の発生源はポリエチレンの重合触媒や容器成型時の不純物と考えられる。

③ 経時変化より薬品中の不純物濃度は硫酸の場合、Si でわずかに増加がみられた。しかし、その他の元素では濃度に変化は見られなかった。

文 献

- 1) 下野次男: 月刊 Semiconductor world, **9** (7), 256 (1990).
- 2) D. C. Burkman, C. A. Peterson, L. A. Zazzera, R. J. Kopp: *Microcontamination*, **6** (11), 57 (1988).
- 3) 小嶋寿夫, 小沢正実: 第 25 回応用スペクトロメトリー東京討論会 講演要旨集 p. 191 (1990).
- 4) M. R. Gullet: *Semiconductor International*, **4** (3), 87 (1981).
- 5) D. I. Tolliver: *Solid State Technology*, **27** (3), 129 (1984).
- 6) 下野次男, 辻 幹生: 超 LSI ウルトラクリーンテクノロジーワークショップ No. 1 プロシーディング, p. 49 (1989).
- 7) D. Lafeuille, D. Roche, E. M. Juleff: *Solid State Technology*, **18** (1), 43 (1975).
- 8) E. M. Juleff: *Microelectronics*, **7** (4), 17 (1976).

- 9) 森 清人: 日本分析化学会第 38 年会講演要旨集, p. 497 (1989).
10) 丹羽健三: ファインケミカル, **14** (1), 48 (1985).
11) E. M. Juleff, S. Fawcett, S. E. Gayda: *Microelectronics*, **8** (3), 35 (1976).
12) A. V. Ferris Prabhu: *Surface Contamination*, Edited by K. L. Mittal, Vol. 1, p. 925 (1978), (Plenum Press, New York).
13) 森 清人, 嶋田利男, 山下朝郎: 電子材料, **22** (8), 33 (1983).
14) K. Yabe, Y. Motomura, H. Ishikawa, T. Mizuniwa, T. Ohmi: *Microcontamination*, **7** (2), 37 (1989).



Electron probe microanalysis of particles in washing chemicals for semiconductor. Tadayoshi HONDA and Masamichi YOSHIDA (Fujitsu Limited, 1015, Kamikodanaka Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211)

Wet-cleaning processes using chemicals will continue to play an important role in VLSI manufacturing. It is, therefore, vital to reduce metal concentrations and particles in chemicals, because the dimension of VLSI continues to shrink. The metal concentrations are believed to have an adverse effect on pn junctions leakage current. In particular, the number of residual heavy atoms on wafer surface is to be kept within 10^{10} atoms/cm². Metal concentration level in the chemicals is not less than 1 ppb at present. The true impact of particle control, however, has not yet been realized. The constituent elements of particles in the chemicals were analyzed by an electron microanalyzer (SEM-EDX) which can detect light-element as well. Samples used in this study were prepared by filtering various chemicals with 0.2 μm Nuclepore filter. After undergoing filtering, the filter was repeatedly put on sheets of wet filter paper until the contamination of the back side of the filter was removed. Then, the filter was dried on a filter paper under clean atmosphere. Carbon or Pt-Pd film was then sputter-deposited on the surface of the filter. From the results of analysis, it was found that the particles were mainly composed of Si and unknown materials with a little amount of Al, Mg, Fe, Cr, Ti *etc.* In case of H₂SO₄, only Si concentration increased a little by an elution test for 2 months.

(Received June 4, 1991)

Keyword phrases

electron probe microanalysis of particles in liquid chemicals for semiconductor; an electron probe microanalyzer; wet-cleaning process using chemicals; metal concentration level in chemicals.