

酸溶解/黒鉛炉原子吸光法によるシリコンウェハー上の 微量金属分析

迫 直樹[®], 田中啓之, 豊田 稔^{*}, 中 慈朗, 倉本一雄^{**}

(1994 年 4 月 27 日受理)

シリコンウェハーの片面を酸で溶解して金属を回収する方法と、得られた回収液を直接、黒鉛炉 AAS で分析する方法を検討した。HF を回収液として用いると Cu の回収率が悪いが、希 HF と H₂O₂ の混合液により室温で回収すると良好な回収率が得られ、しかも液滴を表面上くまなく動かして回収する操作も不要となった。液組成と温度により回収時の表面酸化膜厚を制御し得た結果、Cu 回収率と操作性が向上したと考えられる。黒鉛炉 AAS で回収液を測定すると、HF の影響で Al の吸光度が低下したが、修飾剤として Mg を添加すると吸光度の低下が抑制された。この結果、6 インチウェハー上で $10^9 \sim 10^{10}$ atoms cm⁻² の微量金属の定量が容易に可能となった。

1 緒 言

半導体の高集積化に伴って、シリコンウェハー上の不純物汚染の低減がますます重要になりつつある。現在の半導体量産プロセスにおいてはシリコンウェハー上の不純物が歩留まり低下の大きな要因になっている¹⁾。

中でも、金属汚染は絶縁破壊やキャリアライフタイムの劣化、接合リーク電流の増加等の直接的な原因となる²⁾ため、信頼性の高いサブミクロンデバイスを高歩留まりで製造するには、ウェハー表面の金属量を少なくとも 1×10^{10} atoms cm⁻² 以下に抑える必要がある³⁾。

金属汚染防止には、清浄なプロセス管理が要求されるが、そのためにはシリコンウェハー表面の金属量の正確な定量技術が必要である。

シリコンウェハー上の金属を定量する手段としては、全反射蛍光 X 線法がよく用いられるが、不純物の付着形態によって感度が異なる⁴⁾等、いまだ問題点が多い。

又、シリコンウェハーを HF 蒸気中に放置し、分解した表面の金属を超純水などで洗浄回収して黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) で定量する方法⁵⁾や、ウェハーを専用治具に固定して片面を酸溶解法で処理した後、処理液

を回収し GF-AAS で測定する方法⁶⁾も提案されている。

今回、著者らはウェハーの片面を酸溶解して処理液を回収する方法を改良し、より簡便で精度の良い回収法と、回収液中の金属を GF-AAS で高感度測定する方法について検討した。

なお、対象元素は、Na, Al, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu の 7 元素とした。

2 実 験

2・1 装置及び試薬

2・1・1 装置 GF-AAS はパーキンエルマー製 4100-ZL 型オートサンプラー付きを用い、黒鉛炉はパイロコート化プラットホームグラファイト炉を使用した。ESCA は島津製作所製 ESCA750 形を用いた。

2・1・2 試 薬 金属標準液は市販の原子吸光用標準液を適宜希硝酸で希釈した。修飾剤も同様に市販の原子吸光用標準液を適宜希釈して使用した。滴定標準液は市販の特級試薬を用い、JIS K 8001 に従って調製した。その他の試薬は、電子工業用もしくはそれに相当する高純度のものを使用した。

2・2 ウェハー表面金属回収法の検討

2・2・1 標準サンプル作製と金属回収率測定 PFA 製シリコンウェハー片面分解用治具を Fig. 1 に示す。

* 三菱化成(株)黒崎工場開発研究所: 806 福岡県北九州市八幡西区黒崎

** 三菱電機(株)材料デバイス研究所: 661 兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1

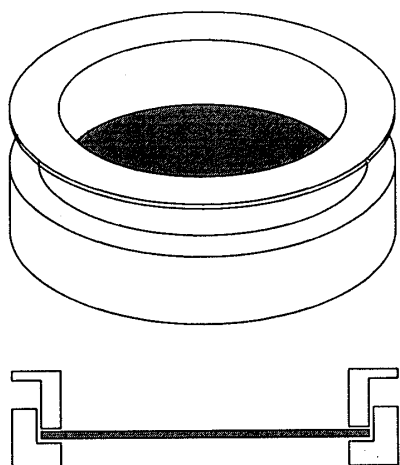


Fig. 1 Schematic view of the silicon wafer holder

使用前には、酸で十分に煮沸洗浄し、治具表面近傍の金属を除去した。面方位 (100), 抵抗率 $1\sim 100\ \Omega\text{ cm}$ の p 型 CZ-6 インチシリコンウェハを治具に装着し、7 元素それぞれを $10\ \mu\text{g l}^{-1}$ 含有した標準溶液を 0.1 ml 滴下しウェハ下部を加熱乾燥させ、各元素が 1 ng 担持されたサンプルを作製した。ここに回収液を 1 ml 滴下し、表面上をくまなく流動させて完全に金属を溶解した後、液を一か所に集めてマイクロピペットにより採取し GF-AAS で定量して金属回収率を測定した。又、回収操作の際の加熱方法としては、ウェハ下部をホットプレートにより一様に加熱する方式をとった。

2.2.2 回収液濃度測定 2.2.1 の操作を行った回収液は、HF を NaOH 標準液による中和滴定で、 H_2O_2 を KMnO_4 による酸化還元滴定でそれぞれ定量した。

2.2.3 表面酸化膜厚測定 2.2.1 の操作を行ったシリコンウェハを ESCA により分析し、Si-Si 由来のピーク (100 eV) と Si-O 由来のピーク (104 eV) の面積比率を算出した。ピーク面積比率は SiO_2 中の Si 2p 光電子の平均自由行程を用いた計算⁷⁾により酸化膜厚に換算した。

2.2.4 Cu 吸着量測定 回収用溶液 1 ml に Cu を 1 ng 添加し、清浄なシリコンウェハ上に滴下して 2.2.1 の操作を行った後、液中 Cu 濃度を GF-AAS にて定量した。

2.3 GF-AAS 分析条件の検討

サンプル注入は付属のオートサンプラーで行い、低感度の元素については複数回注入 (multi-injection) 法を用いた。

複数回注入法とは、サンプル注入を複数回繰り返すこ

とにより導入液量を増やし感度を上げる方法である。1 回の注入ごとに乾燥及び灰化处理までを行い、これを必要回数繰り返した後、最後に原子化する方法をとった。

1 回のサンプル注入量は $40\ \mu\text{l}$ とし、注入回数は感度に合わせて Na, Ca については 1 回, Cr, Fe は 3 回, Al, Ni, Cu は 5 回とした。

又、修飾剤はサンプルと同様にオートサンプラーによって、サンプルとは別々に注入した。

3 結果及び考察

3.1 ウェハ表面金属回収法

3.1.1 金属回収率 回収用溶液として HF と H_2O_2 の混合液を用い、室温 (22°C) で 10 分間液を流動させ回収した際の金属回収率を Fig. 2 に示す。Cu 以外の元素はどの条件でもほぼ 100% の回収率を示したが、Cu は条件によって回収率が低下した。Cu は酸化物生成エンタルピーが Si に比べて高く (Cu_2O : $-169\ \text{kJ mol}^{-1}$, SiO_2 : $-911\ \text{kJ mol}^{-1}$) 酸化物として存在しにくいため一部が下地 Si 内に取り込まれている⁸⁾。又、Cu は電気陰性度が高いので HF に溶解しない。酸化剤として H_2O_2 を添加すると下地の Si が酸化されて HF によるはく離で Cu が露出され、又、 H_2O_2 の酸化力により Cu のイオン化が促進されるため回収率が上昇したと推察される。他の 6 元素については、ほとんど酸化膜上もしくは酸化膜内部に存在するため、HF による溶解だけで回収され、酸化剤の有無による回収率への影響はない。

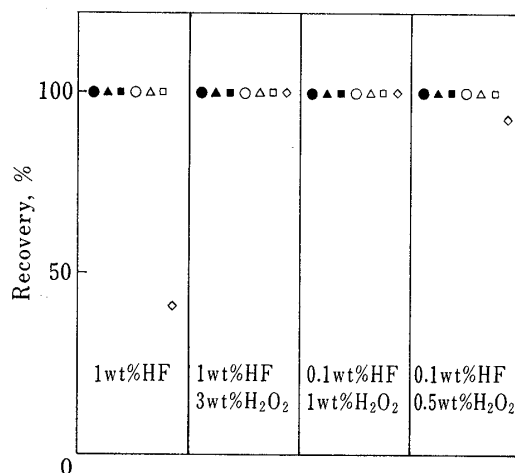


Fig. 2 Recovery studies for Na(●), Al(▲), Ca(■), Cr(○), Fe(△), Ni(□) and Cu(◇) using the indicated reagent at room temperature (22°C) for 10 min

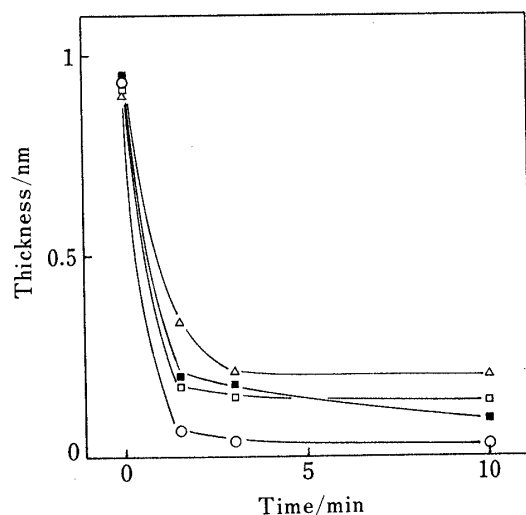


Fig. 3 Silicon dioxide thickness as a function of operating time under the following conditions

○: HF 1wt%, r.t.; □: HF 1wt%+H₂O₂ 3wt%, r.t.;
■: HF 1wt%+H₂O₂ 3wt%, 60°C; △: HF 0.1wt%+H₂O₂ 1wt%, r.t.

3・1・2 回収液濃度 回収液として 1 wt% HF+3 wt% H₂O₂ を用い, 60°C で回収操作を行った場合には, 水分の蒸発により濃縮されて HF, H₂O₂ とも徐々に濃度が上昇し, 双方とも 10 分で約 1.5 倍の濃度になった. 一方, 室温で回収操作した場合には, ほとんど濃度は変わらず一定であった.

3・1・3 表面酸化膜厚 室温もしくは 60°C で回収操作した際の酸化膜厚の経時変化を Fig. 3 に示す. 回収操作開始直後 (1.5 分) は室温より 60°C のほうが酸化膜厚が大きいものに対して時間の経過とともに逆転した. これは, 液組成変化と密接に関係している. すなわち, 高温では HF, H₂O₂ とも徐々に濃度が上昇し HF による酸化膜溶解と H₂O₂ による Si の酸化の双方とも反応速度が増すが, 酸化膜溶解のほうが液濃度依存性が高いので溶解優位となり膜厚が減少する. これに対して室温では液組成がほとんど変化しないため双方とも反応速度が変わらず, 溶解/酸化の平衡状態が保たれ酸化膜厚が一定になると考えられる. 回収操作開始直後で高温のほうが酸化膜厚が大きいのは, H₂O₂ による酸化反応の活性化エネルギーが大きく温度依存性が高いためと推測される. 0.1 wt% HF+1 wt% H₂O₂ では, Si 酸化反応が優位なため酸化膜溶解が遅く最終的には 0.2 nm 程度で安定し, 1 wt% HF 単独では逆に酸化膜溶解のみなので酸化膜厚が最終的にはほとんどゼロとなった.

3・1・4 Cu 吸着量 室温もしくは 60°C で清浄な

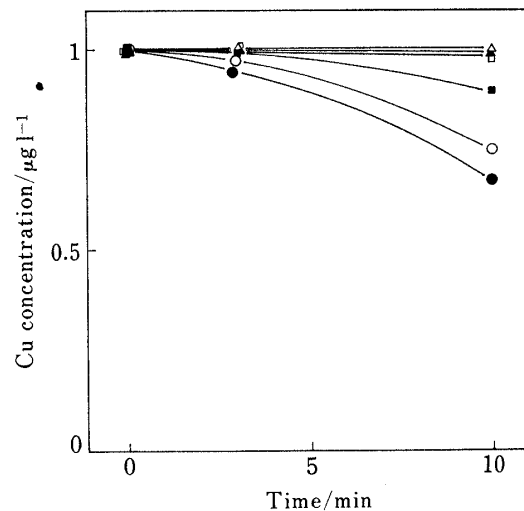


Fig. 4 Copper concentration in the reagent as a function of operating time under the following conditions

○: HF 1wt%, r.t.; ●: HF 1wt%, 60°C; □: HF 1wt%+H₂O₂ 3wt%, r.t.; ■: HF 1wt%+H₂O₂ 3wt%, 60°C; △: HF 0.1wt%+H₂O₂ 1wt%, r.t.;
▲: HF 0.1wt%+H₂O₂ 1wt%, 60°C

ウェハー上を流動させた際の回収操作時間と液中 Cu 濃度の関係を Fig. 4 に示す. HF が多く H₂O₂ が少ないほど, また高温で回収時間が長いほど Cu 濃度が減少しており, つまり Cu 吸着量が増加した. すなわち, 表面酸化膜厚が薄くなると Cu 吸着量が大きくなった. 酸化膜厚が薄く表面 SiO₂ が 1 原子層にも満たない領域では, 部分的に Si-Si 結合部が露出していると考えられる. Cu は Si に比べて電気陰性度が高いため Si-Si 結合部に近付くと Si から電子を受け取り金属 Cu として吸着する⁹⁾.

3・1・5 最適回収条件 以上の結果より, Cu の回収率は酸化膜厚と密接な関係があることが分かった. すなわち, Cu の回収率を良好に保つには酸化膜厚を 0.1~0.15 nm 以上にして Cu の再吸着を防ぐ必要がある. 酸化膜厚を保持するためには回収液中の HF 濃度をなるべく下げ, HF 濃度の上昇を防ぐ意味で回収操作は室温で行う必要がある. HF 1 wt%+H₂O₂ 3 wt% の回収液を用いると酸化膜厚が保たれ Cu は再付着しないが, 表面の疎水化が速いため液滴を疎水性表面上くまなく流動させて金属を溶解しないと接触時間が短すぎて回収率が不十分となる. この際の流動操作は, 通常手動で治具ごと傾けて行うが, 煩雑で作業による個人差が大きい. 又, 振り混ぜ機等を用い自動で行った場合でも液を均一に行き渡らせるのが非常に困難である. 一方,

HF 0.1 wt% + H₂O₂ 1 wt% の回収液を用いると酸化膜厚を保ちつつ最終的にはほぼ疎水化するが、そこに至るまでに数分間を要し (Fig. 3), その間に全金属が完全に溶解されて回収されるため、前述の煩雑な操作が不要となる。これら操作性の面で考えても、本方法は超微量分析で最も大きな問題となる分析者による分析値の違いを低減した極めてはん用性の高い方法である。

3・2 GF-AAS 分析条件

GF-AAS における金属 7 元素の 0.1 wt% 硝酸中での吸光度に対する HF + H₂O₂ 中での吸光度の比を Fig. 5 に示す。

Al と Ca について吸光度が低下した。これは乾燥処理によって生じる AlF₃ 及び CaF₂ が熱に対して安定で、原子化効率が悪いと考えられる。Ca については元々 GF-AAS の感度が高く HF 中での吸光度の低下率についても再現性が良かったのでこのまま測定しても十分と判断したが、Al については元来感度が悪い上に吸光度の低下率の再現性も悪いため HF 中でそのまま測定するとデータの信頼性が乏しくなる。そこで、修飾剤として Pd と Mg の添加検討を行った。Pd は多くの金属と合金を作るため吸光度の増加効果があり¹⁰⁾、一方 Mg は Al と MgAl₂O₄ を形成し吸光度を向上させる¹¹⁾といわれている。

それぞれの硝酸塩溶液を修飾剤として添加した際の Al の吸光度 (0.1 wt% 硝酸中に対する相対値) を Fig. 6 に示す。Mg の添加により Al の吸光度の低下が抑制されることが分かった。又、添加量は 5 回注入の場合 Mg 量で 0.3 µg 程度を 1 回ごとに添加するのが適当であった。

又、試料中の Al 濃度と修飾剤最適添加量との関係について検討したところ、Al 10 µg l⁻¹ までは Mg 0.3 µg 添加で Al 濃度と吸光度が比例することが分かった。又、それ以上の高濃度についてはウェハー表面の分析ではあまり意味がないので省略した。

感度の不足している元素については複数回注入を行ったが全元素ともほぼ直線的に吸光度が増加した。Al については修飾剤なしでは 5 回注入で約 3 倍の吸光度の増加しか見られず直線性が悪い傾向にあったが、修飾剤の添加により吸光度の増加が直線的になった。

これらの方法を用いて分析した際の液中濃度の検出限界と、シリコンウェハー上の金属量に換算した検出限界を Table 1 に示す。

検出限界はバックグラウンドの標準偏差の 3 倍に相当する試料液中の金属濃度で示し、試料液 1 ml 中の金

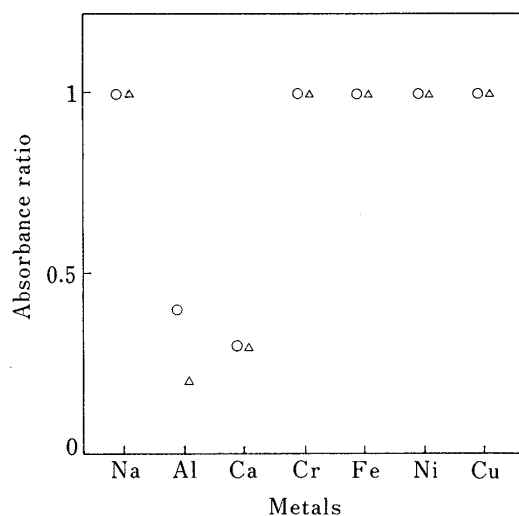


Fig. 5 Effect of the following reagent, HF 1wt% + H₂O₂ 3wt% (△) and HF 0.1wt% + H₂O₂ 1wt% (○) on the absorbance relative to 0.1 wt% nitric acid

Absorbance ratio is defined as the ratio between the sample absorbance and that for 0.1wt% nitric acid.

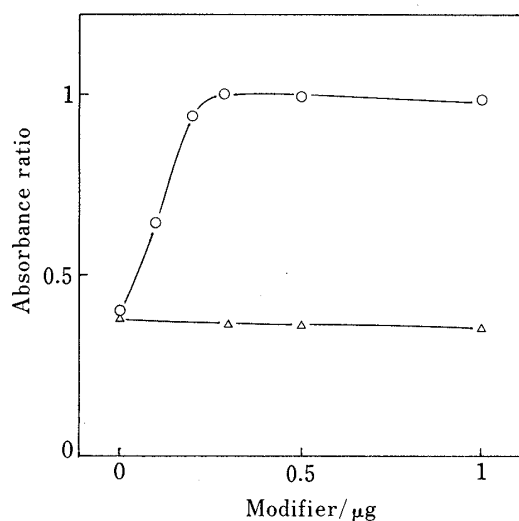


Fig. 6 Effect in the presence of Mg (○) and Pd (△) on the aluminium absorbance relative to 0.1 wt% nitric acid

Absorbance ratio is the same as Fig. 5.

属量を 6 インチウェハー上の金属量に換算した。

本分析方法により、7 元素とも容易に 10⁹~10¹⁰ atoms cm⁻² の定量が可能となった。

Table 1 Detection limit

Element	Concentration/ ng l ⁻¹	Surface metals [†] ($\times 10^9$ atoms cm ⁻²)
Na	10	2
Al	60	8
Ca	30	3
Cr	30	2
Fe	50	3
Ni	50	3
Cu	40	2

[†] Converted as the surface metals on a 6 inch wafer corresponding to the preceding concentration in 1ml of dissolving reagent

Table 2 Surface metal concentrations on various silicon wafers ($\times 10^9$ atoms cm⁻²)

Sample	Na	Al	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu
a	80	200	10	<2	<3	<3	9
b	110	800	30	<2	<3	<3	6
c	170	70	50	5	8	<3	8
d	220	50	30	<2	9	6	20
e	90	70	30	<2	<3	8	<2

3・3 分析例

実試料の分析例として, 購入ウェハー (同ロット) 上の金属を測定した結果を Table 2 に示す. Na, Al については 10^{11} atoms cm⁻² オーダーの汚染が観測されその他の元素については $10^9 \sim 10^{10}$ atoms cm⁻² 程度であった.

汚染の原因として, 製造の最終工程でアルカリ洗浄を施したウェハーでは Al が付着しやすいという報告⁶⁾があるが, 購入ウェハーの汚染は通常ウェハー間, ロット間でばらつく¹²⁾ので個々の汚染の原因について追究するのは難しい. 購入ウェハーの使用に際しては洗浄によりこれらの不純物を除去することが重要である.

文 献

- 1) 杉浦 順, 小笠原誠, 安斉範夫: ウルトラクリーンテクノロジー, **5**, 360 (1993).
- 2) S. M. Sze: "Physics of Semiconductor Devices", (1969), (J. Wiley & Sons, Inc., New York).
- 3) 下野次男, 森田 信, 村松良徳, 辻 幹生: 電子情報通信学会春季全国大会講演予稿集, p. 333 (1991).
- 4) 薬師寺健次, 大川真司: X 線分析の進歩, **24**, 97 (1993).
- 5) A. Shimazaki, H. Hiratsuka, Y. Matsushita, S. Yoshii: Extended Abstracts Conference on Solid State Devices Materials, p. 281 (1984), Kobe.
- 6) H. Kojima: Hitachi Scientific Instrument News, **33**, 3129 (1990).
- 7) 藤井岳直, 田辺道穂: 島津評論, **47**, 89 (1990).
- 8) 滝山真功, 大塚 進, 林 俊一, 日明應治: ウルトラクリーンテクノロジー, **5**, 345 (1993).
- 9) H. Morinaga, M. Suyama, N. Yonekawa, M. Nose, T. Ohmi: International Conference on Advanced Microelectronic Devices and Processing, p. 397 (1994).
- 10) S. Xiao-quan, W. Dian-xun: Anal. Chim. Acta, **173**, 315 (1985).
- 11) D. L. Styris, D. A. Redfield: Anal. Chem., **59**, 2891 (1987).
- 12) 渡辺かおり, 辻 幹生, 石谷明彦, 下野次男: 電子情報通信学会技術研究報告, **91**, 7 (1991).



Determination of trace metals on a silicon wafer by acid dissolution and graphite furnace AAS. Naoki SAKO, Hiroyuki TANAKA, Minoru TOYODA*, Jiro NAKA and Kazuo KURAMOTO** (*Development Center, Kurosaki Plant, Mitsubishi Kasei Corp., Kurosaki, Yahata-nishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 806; **Material & Electronic Devices Laboratory, Mitsubishi Electric Corp., 8-1-1, Tsukaguchi-honmachi, Amagasaki-shi, Hyogo 661)

A simple and rapid method was developed for sampling metals such as Na, Al, Ca, Cr, Fe, Ni, and Cu on the silicon wafer surface and for determination of these trace metals by graphite furnace AAS. Whereas a poor recovery was obtained for copper when using only HF as the dissolving reagent, a mixture of 0.1wt% HF and 1wt% H₂O₂ was found to oxidize the silicon and dissolve the copper to improve the recovery to nearly 100%. It is important to keep the silicon dioxide thickness greater than ca. 0.1 nm by controlling such factors as temperature and concentration of HF and H₂O₂. However, the sensitivity of aluminum was decreased by interference from hydrofluoric acid. It was improved

by drying in the presence of magnesium as an effective modifier. For a 6 inch wafer, this method is easily applicable to the determination of $10^9 \sim 10^{10}$ atoms/cm² for metals.

(Received April 27, 1994)

Keyword phrases

determination of trace metals on the silicon wafer surface; sampling with dilute HF and H₂O₂ mixture at room temperature; graphite furnace AAS; improvement of aluminium sensitivity by using magnesium modifier.
