

技術論文

酸気相反応分解法を用いるシリコンウェハー中の超微量 金属元素の定量法

竹中みゆき^{®*}, 山田 裕司^{*}, 林 勝^{*}, 大森 廣文^{*},
伊藤 彰子^{**}, 岡田 章^{*}

Determination of ultratrace metallic impurities in silicon wafers
by acid vapor decomposition/electrothermal vaporization ICP-MS

Miyuki TAKENAKA, Yuji YAMADA, Masaru HAYASHI, Hirohumi OMORI^{*}, Syoko ITO^{**} and Akira OKADA^{*}

^{*}Research and development Center, Toshiba Corporation, 1, Komukaitoshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210

^{**}Semiconductor Engineering Dept., Toshiba Corporation, 72, Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210

(Received 10 April 1997, Accepted 27 May 1997)

A method of acid vapor decomposition for determining ultratrace impurities in silicon wafers was developed. Ultratrace concentrations of Cr, Fe, Ni and Cu in an etching solution were determined by electrothermal vaporization ICP-MS (ETV/ICP-MS). $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ was formed on a silicon surface by the acid vapor decomposition of HF/HNO₃. After a decomposition process, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ was dissolved by 5ml of water. Then, 0.1 ml of aqua regia was added to the solution to decompose $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. The solution was then dried and dissolved in water and H₂SO₄. The proposed method showed good agreement with that obtained by a wet-etching method. The blank levels were 10 pg/g for Cr and Fe, 5 pg/g for Ni and Cu. This method with a low blank level can be applied for large-scale silicon wafers of 8~12 inches in contrast to the former method.

Keywords : silicon wafer; metallic impurity; acid vapor decomposition; electrothermal vaporization/ICP-MS.

1 緒 言

半導体デバイスの高集積化・高純度化に伴い、材料中の不純物濃度を極めて低く抑えることが要求されてい

る。特にシリコンウェハー内での重金属元素は微量であっても再結合中心として働き、デバイス上での逆方向リーク電流の増加や酸化膜耐圧の低下などの原因^{1)~3)}となる。そのため、シリコンウェハー中の重金属汚染の低減化は半導体デバイスの高品質化の上から重要な課題⁴⁾⁵⁾である。

竹中ら⁶⁾は硝酸とフッ化水素酸で漸次溶解し、シリコンウェハー中の鉄やクロムなどの超微量金属元素の深さ

^{*} (株)東芝環境技術研究所: 210 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1

^{**} (株)東芝半導体事業部: 210 神奈川県川崎市幸区堀川町 72

方向の分布を定量する方法を先に確立した。しかし、半導体デバイスの高性能化のために、現在主流である 6 インチウェハーから将来的には 8, 12 インチというシリコンウェハーの大口径化が必須である⁷⁾。これに伴い、従来の方法⁶⁾では口径が大きくなると、溶解に用いる試薬の液量が増え、試薬からの汚染などの問題が無視できなくなる。そのため、より汚染の少ない超微量金属元素の定量法の開発が望まれている。

本研究ではシリコンウェハーの表層における微量元素を正確に定量することを目的として、分析時に試薬からの汚染の少ないエッチング法として酸気相反応法を利用し、誘導結合プラズマ質量分析法（以下、ICP-MS と略記）による金属元素の定量法を確立した。ウェハーと硝酸・フッ化水素酸を密閉した空間に入れ、常温で両酸の気相反応を利用した分解法を検討した結果、シリコン層表面でケイフッ化アンモニウムが形成されることが明らかとなった。そこで、このケイフッ化アンモニウムを定量的に形成させる条件を検討し、エッチング厚さの制御を試みた。更に加熱気化/ICP-MS (ETV/ICP-MS) 測定時におけるケイ素マトリックスの影響を調べ、最適条件を検討したので、以下報告する。

2 実 験

2・1 装 置

ETV/ICP-MS 装置は付属装置を含め、すべて既報と同様の装置⁶⁾を用いた。X 線回折装置は日本電子製 JDX-111RA を用いた。イオンクロマトグラフ装置はダイオネクス製 DX100 を使用した。

2・2 器具及び試薬

試料の調製にはすべて PTFE 製フッ素樹脂の器具を用い、平尾の方法⁸⁾で洗浄した。又、分解容器として Fig. 1 に示す容器を試作した。試料の濃縮には鏡面加工を施した PTFE 製フッ素樹脂ビーカー⁹⁾を利用した。

酸類はすべて多摩化学工業製 AA-10 を用いた。純水は野村マイクロサイエンス製超純水システムで精製した。検量線作成のための標準溶液は関東化学製原子吸光用の各標準溶液を適宜純水で希釈して用いた。この際、酸濃度はそれぞれの試料溶液と同一とした。

すべての操作はクラス 1000 のクリーンルーム内で行った。又、試料の濃縮などにはクリーンルーム内に設置したクラス 10 のグローブボックスを用いた。

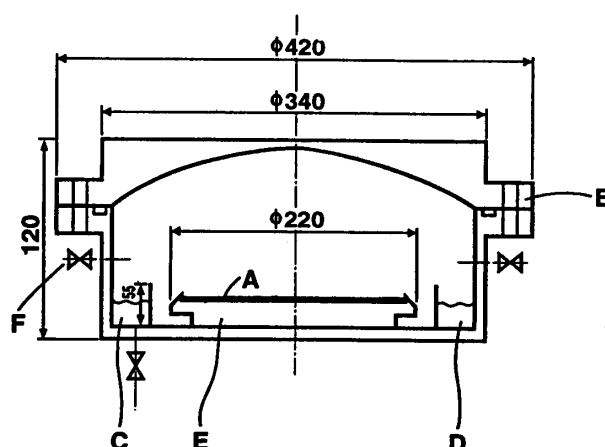


Fig. 1 A system for vapor phase etching

A: Si wafer; B: main cover made of PTFE; C: HNO₃ solution (68%, 500 ml); D: HF solution (38%, 500 ml); E: main plate made of PTFE; F: gas emission tube

2・3 酸気相反応によるエッチング操作及び測定試料の調製法

試作した分解容器 (Fig. 1) にシリコンウェハーを設置し、外周部に硝酸、フッ化水素酸をそれぞれ 500 ml ずつ加えた。容器を密閉し、シリコン表面と硝酸、フッ化水素酸蒸気を常温で 1~2 時間直接反応させ、ウェハー表面にケイフッ化アンモニウムを形成させた後、純水 5 ml で溶解し、鏡面加工ビーカーへ移した。この溶液に王水 0.1 ml を加え、ホットプレート上で加熱し、ケイ素分をフッ化物として蒸発除去した。冷却後、純水及び硫酸を適量加えて全量を約 0.5 ml の 0.1% 硫酸溶液に調製し、金属元素測定用の試料とした。

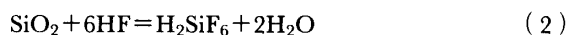
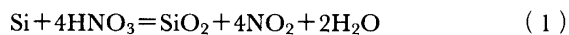
2・4 エッチング厚さ及び金属元素の測定

エッチング厚さは小坂製表面粗さ計 ET-300 を使用した。ETV/ICP-MS の測定条件は既報⁶⁾と同様である。

3 結果及び考察

3・1 ケイフッ化アンモニウム層の形成

溶液中におけるシリコンウェハーの溶解は一般に次の反応式 {式 (1), (2)} で進行する¹⁰⁾¹¹⁾と考えられている (溶液反応)。



気相の酸とシリコンウェハーを直接反応させた場合

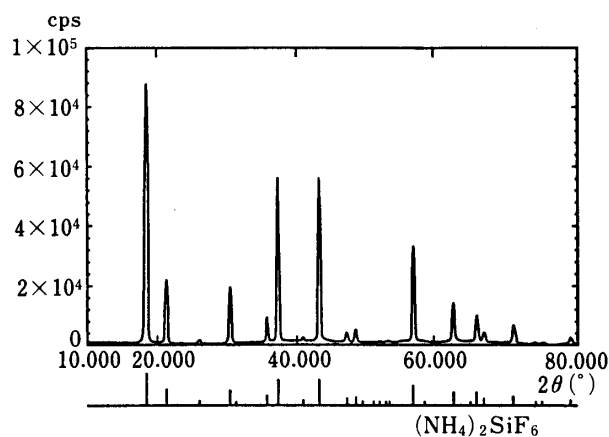


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the white powder formed by this method

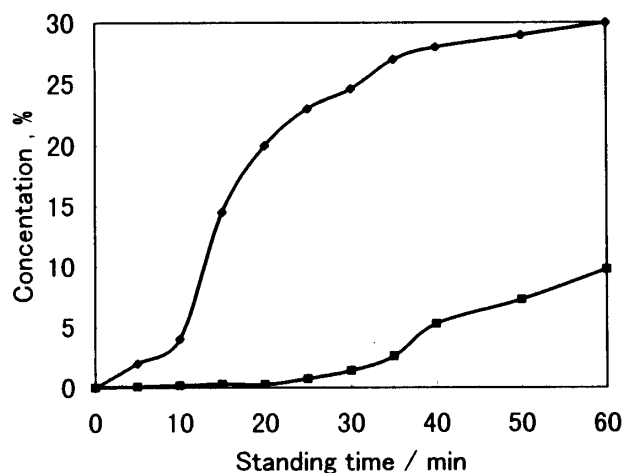
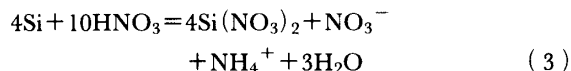


Fig. 3 Change of NO_3^- and F^- concentrations on the surface of silicon wafer with standing time

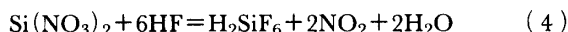
◆: F^- ; ■: NO_3^-

(気相反応), 溶液反応とは異なる現象が確認された。すなわち, 溶液反応では表面に変化は見られないが, 気相反応ではウェハー表面に一樣に白色粉末が形成された。この粉末を X 線回折法で同定したところ, Fig. 2 で示されるように, ケイフ化アンモニウムの結晶構造を示した。この現象を検討するため, シリコンウェハーの表面に純水を加え, 硝酸及びフッ化水素酸濃度の変化を調べた。Fig. 3 で示されるように, 気相反応ではフッ化水素酸濃度が常に硝酸濃度より高くなり, 硝酸の酸化力は著しく弱くことが推測される。一般に, HNO_3 や NO_3^- は強い還元剤により NH_4^+ , NH_3 など種々の物質を生じること¹²⁾, 又亜鉛やスズなどの金属が希薄な硝酸に溶けるときにアンモニア塩を副生すること¹³⁾な

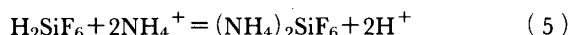
どが報告されている。今回の反応も式(3)に示すような反応により, ケイ素と硝酸が反応する際に硝酸が還元され, アンモニアが発生していると推測される。



次に, 溶解したケイ素は速やかにフッ化水素酸と反応して, 式(4)に示すような反応により, ケイフ化水素酸を形成すると考えられる。



一方, 式(3)で生成したアンモニウムイオンはケイフ化水素酸と反応し, 式(5)に示すような反応により, ケイフ化アンモニウムが形成されると推測される。



以上示したように, ケイ素の溶液反応と気相反応は明確に異なる反応経路をとり, 気相反応ではケイフ化アンモニウムが形成された。そこで, このケイフ化アンモニウムの形成反応を利用して, 深さ方向の溶解速度, 安定性などのエッチング条件を検討することとした。

3・2 エッチング条件の検討

エッチングの厚さを定める条件を検討した。500 ml の混合酸とウェハーを Fig. 1 のように設置し, 異なるシリコンウェハー (p 型, n 型) 5 枚の繰り返しエッチング厚さを検討した。その結果を Table 1 で示した。エッチング厚さの繰り返し再現性は相対標準偏差で 10% 以下の安定した値であった。又, エッチング厚さは反応時間に比例していることが分かり, 反応時間を変化させることにより適宜エッチング厚さを制御することができた。しかし, 表面のケイフ化アンモニウム量からケイ素量を測ると, 膜厚計で得られた値より低い値となった。これはケイ素の一部がケイフ化水素酸, あるいはケイフ化アンモニウムとして揮散した可能性を示している。このため, 正確なエッチング厚さを求めるためには, 膜厚計を用いることとした。

3・3 ICP-MS による微量元素濃度測定条件の検討

表層 10 μm のエッチング量はケイ素量に換算すると 300 mg (6 インチウェハーの場合) となる。ETV/ICP-

Table 1 Etching depth of p- and n- type Si wafers produced by acid vapor etching

	Etching time/ min	Etching depth/ μm
6-inch wafer (p-type)	45	7.3 ± 0.4
	60	10.1 ± 0.3
	90	15.3 ± 1.2
	120	18.0 ± 1.5
6-inch wafer (n-type)	45	7.2 ± 0.6
	60	9.7 ± 0.5
	90	15.1 ± 0.8
	120	18.4 ± 1.2
8-inch wafer (p-type)	45	5.3 ± 0.5
	60	8.3 ± 0.9
	90	10.6 ± 0.9
	120	15.2 ± 1.1
8-inch wafer (n-type)	45	5.1 ± 0.4
	60	8.6 ± 0.7
	90	10.2 ± 0.7
	120	15.6 ± 1.3

The number of samples analyzed was 5, $\pm$ values correspond to a single standard deviation.

Etching condition: temperature, 25°C; HF solution: 38%, 500 ml; HNO₃ solution: 68%, 500 ml

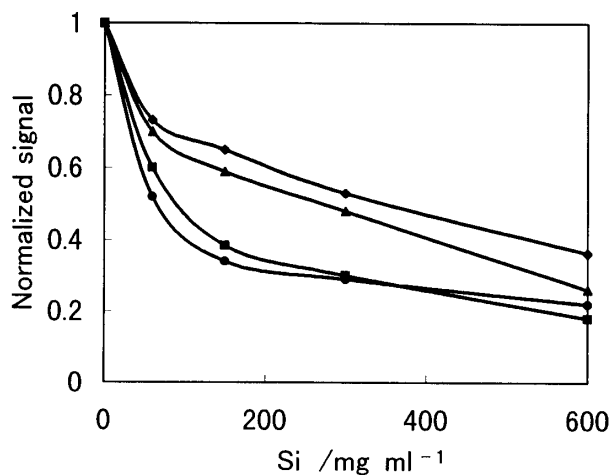
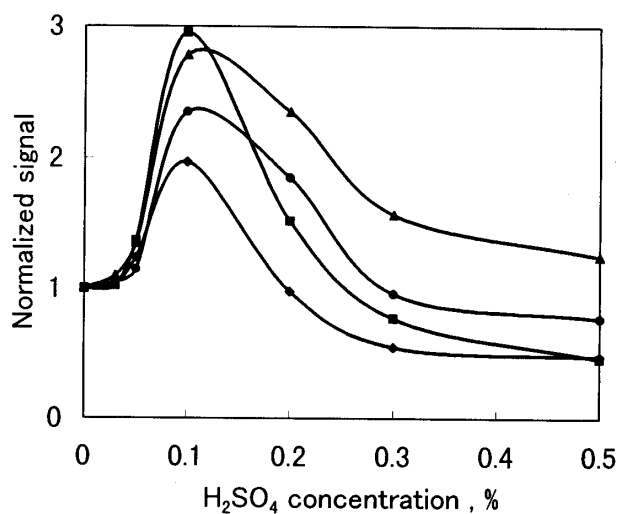


Fig. 4 Effect of Si matrix on the intensity of ETV/ICP-MS

▲: Cr; ◆: Fe; ■: Cu; ●: Ni

MS による測定では、この量がすべてマトリックスとして存在すると Fig. 4 で示すように大幅に感度が減少する。この妨害を除去するため、アンモニウム化合物の一種類と考えられるケイフッ化アンモニウムを王水により分解¹⁴⁾し、マトリックスであるケイ素を除去する方法を試みた。その結果、0.1 ml の王水を添加することによ

Fig. 5 Effect of H₂SO₄ on the intensity of ETV/ICP-MS

▲: Cr; ◆: Fe; ■: Cu; ●: Ni

り、ケイフッ化アンモニウムを除去することが可能であった。

ETV/ICP-MS の感度を上げる方法の一つとして、修飾剤効果^{15)~17)}が多くの研究者により調べられているが、本研究では修飾剤からの汚染を懸念し、修飾剤の添加は行わず、酸濃度による変化のみを検討した。標準溶液をそれぞれ純水、0.1% 硫酸、0.1% 硝酸、0.1% 塩酸溶液で希釈してシグナル強度を比較した。その結果、純水のシグナル強度を 1 とした場合、例えば Fe では、硫酸溶液: 1.9, 硝酸溶液: 0.58, 塩酸溶液: 0.74 と硫酸以外の酸では著しく感度が低下していることが分かった。又、硫酸濃度は Fig. 5 で示すように 0.1% でシグナル強度が最大となるため、測定はすべて 0.1% の硫酸溶液に調製した。

3・4 実試料への適用

半導体プロセスで使用されている 6, 8 インチウエハーの表面から 10 μm のエッチングを行い、検討した結果を Table 2 で示した。

従来法⁶⁾と本法で分解した結果を比較すると、6 インチウエハー (試薬量 10 ml) の定量値では両方法はよく一致し、本分解法の正確さが示された。しかし、8 インチウエハー (試薬量 30 ml) の場合、従来法⁶⁾では試薬からの汚染の混入により、正確な値が得られなかった。従来法では必要なエッチング試薬量は 8 インチウエハーで 30 ml, 更に 12 インチでは 50 ml と大幅に増えるため、用いる試薬からの汚染が非常に大きくなること

Table 2 Cr, Fe, Ni and Cu concentrations in surface 10 μm layer of different Si wafers (pg/g)

	Cr	Fe	Ni	Cu
6-inch Si wafer A *				
Vapor reaction ^{a)}	<10	53 $\pm$ 5	9 $\pm$ 3	19 $\pm$ 3
Wet reaction ^{b)}	<10	49 $\pm$ 4	8 $\pm$ 2	15 $\pm$ 4
6-inch Si wafer B *				
Vapor reaction ^{a)}	<10	<10	<5	<5
Wet reaction ^{b)}	<10	<10	<5	<5
8-inch Si wafer C *				
Vapor reaction ^{c)}	<10	<10	<5	<5
Wet reaction ^{d)}	26 $\pm$ 2	31 $\pm$ 3	9 $\pm$ 1	16 $\pm$ 2
8-inch Si wafer D *				
Vapor reaction ^{c)}	<10	25 $\pm$ 4	<5	<5
Wet reaction ^{d)}	33 $\pm$ 2	47 $\pm$ 2	12 $\pm$ 1	17 $\pm$ 4

The number of samples analyzed was 3, $\pm$ values correspond to a single standard deviation.

* Several wafers were supplied by four manufacturers. a) Etching condition: reaction time, 60 min; HF solution, 38%, 500 ml; HNO₃ solution, 68%, 500 ml; b) Etching condition: etching time, 5 min; etching solution 10 ml [(HF (38%): HNO₃(68%)=1:4]; c) Etching condition: reaction time, 90 min; HF solution, 38%, 500 ml; HNO₃ solution, 68%, 500 ml; d) Etching condition: etching time, 5 min; etching solution 30 ml [(HF (38%): HNO₃(68%)=1:4].

が示された。

以上, 本報告では硝酸・フッ化水素の気相反応を用いるシリコンウェハーの試料分解方法を確立した。酸気相反応法を利用した本法は用いる試薬量による汚染を大幅に減少できるので, 今後のウェハーの大口径化に対し, より有効な方法である。又, この分解操作を繰り返すこ

とにより深さ方向の情報をも得ることが可能である。今回の検出限界は装置の定量下限値と同レベルであり, Fe, Cr: 10 pg/g, Cu, Ni: 5 pg/g であった。

文 献

- 1) M. Hourai, K. Murakami, T. Shigematsu, N. Fujino, T. Shiraiwa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 2413 (1989).
- 2) A. Hiraiwa, T. Itoga: *IEEE Trans. Semiconductor Manufacturing*, **7**, 60 (1994).
- 3) N. Tsuchiya: Extended Abstract 22nd Conf. Solid State Devices and Materials, 1131 (1990).
- 4) 松下嘉明: ふんせき (*Bunseki*), **1996**, 711.
- 5) L. Fabry, S. Pahlke, L. Kotz, G. Tölg: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **353**, 260 (1994).
- 6) 竹中みゆき, 富田充裕, 窪田敦子, 土屋憲彦, 松永秀樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 173 (1994).
- 7) 津屋英樹: *Semiconductor World*, **8**, 92 (1989).
- 8) 平尾良光: ふんせき (*Bunseki*), **1984**, 706.
- 9) M. Takenaka, M. Hayashi, I. Suzuki, Y. Yamada, K. Takamatsu, M. Kageyama: *Anal. Chem.*, **69**, 972 (1997).
- 10) B. Schwartz, H. Robins: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 365 (1961).
- 11) R. Klein, D. J. D'Stefan: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 37 (1962).
- 12) R. J. Meyer: "Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie", p. 69 (1936), (Verlag Chemie, Berlin).
- 13) 高木誠司: "定性分析化学", p. 91 (1996), (南江堂).
- 14) 高木誠司: "定性分析化学", p. 203 (1996), (南江堂).
- 15) W. Hub, H. Amphlett: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **350**, 587 (1994).
- 16) R. D. Ediger, S. A. Beres: *Spectrochim. Acta*, **47B**, 907 (1992).
- 17) W. L. Shen, J. A. Caruso, F. L. Fricke, R. D. Satzger: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 791 (1988).

要 旨

半導体材料であるシリコンウェハー中の超微量クロム, 鉄, ニッケル及び銅を定量するために, 酸気相反分解法と加熱気化 ICP 質量分析 (ETV/ICP-MS) 法を組み合わせた。硝酸とフッ化水素酸の混合酸の気相を用いて試料の直接分解を試みた結果, 表面にケイフッ化アンモニウムが形成され, この形成量は反応時間に比例することが分かった。この反応を利用して, エッチング厚さを制御することが可能となった。更に, ETV/ICP-MS 測定時におけるケイ素マトリックスの影響を調べ, 測定時の最適条件を検討した。この結果, 従来法と比較して, 用いる試薬からの汚染が大幅に低減し, シリコンウェハー中の超微量金属元素の安定した pg/g レベルの定量方法を確立することができた。