

## 博士論文要録

## 半導体材料中の超微量元素の分析法に関する基礎研究

竹中 みゆき

学位授与：名古屋大学（1997年3月17日）

近年の分析化学における分析技術の発展に伴い、元素の検出感度が急激に向上し、これらの測定法が応用される分野は環境科学や半導体技術をはじめとして、著しく広がっている。特に、分析機器はこの十数年の間に急速に進歩し、原子吸光装置や誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)などを利用することにより、現在では日常的に数 ppt (part per trillion:  $10^{-12}$  g/g) レベルの分析が可能となった。しかし、装置の高感度化とともに超微量元素の濃度が正しく理解されるようになったかという点必ずしもそうではなく、「汚染・ブランク・バックグラウンド」と呼ばれる試料外からの目的元素の混入が真値に大きく影響するようになってきた。それ故、超微量分析においては、測定試料と分析法に応じて、外部からの目的元素の混入をいかに防ぐかという分析化学的な側面が重要であり、本質的な問題となってきた。

本論文においては、pptレベルの超微量元素を正確に定量するための超微量化学分析法の確立を目的とする。これら超微量元素を定量するために、フッ素樹脂を中心とした各種容器のバックグラウンドの解明、及びその問題点の克服を試みた。次に、この方法を応用する分野として、半導体工業を選び、半導体素子中に含まれる超微量元素の定量を行い、その評価法を研究対象とした。

第1章“序論”においては、自然科学における超微量分析の歴史を概観し、現在におけるその必要性を述べた。

第2章“フッ素樹脂中の超微量金属元素の測定及び樹脂からの金属溶出抑制効果”ではフッ素樹脂中に含まれる超微量金属元素を定量し、溶出のメカニズムを考え、その対策について考察した。石英製燃焼管分解装置を試作し、フッ素樹脂中の超微量ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄及び銅を定量し、これら元素がフッ素樹脂中に ng レベルで存在していることを示した。更に本法を実際のポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)の成型工程の試料に適用したところ、金属の混入は成型工程の各段階で生じていることが示された。

現連絡先の機関 (株)東芝環境技術研究所  
〒210-8582 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1  
学会受付 1997年12月4日

次いで、フッ素樹脂表面の平滑化処理による金属元素溶出抑制効果について調べた。超精密加工装置を用いてフッ素樹脂表面の鏡面加工技術を確立し、PTFE表面の粗さが  $0.1 \mu\text{m}$  PTV (peak to valley) という容器の試作に成功した。市販 PTFE 容器が  $30 \mu\text{m}$  PTV であり、百倍以上の平滑化を可能とした。この鏡面加工 PTFE 容器が ppt レベルの超微量分析に十分対応できる材料であることを本説で示した。

第3章“半導体用無機材料中に含まれる超微量金属元素の測定及びその挙動”では確立した鏡面加工 PTFE 容器を用いたシリコン単結晶中の ppt レベルの金属元素の定量手法について説明した。はじめに深さ方向の元素濃度の分布を測定するために硝酸・フッ化水素酸の混酸溶液によるエッチング条件を検討するとともに、溶媒混入がなく試料が導入可能な加熱気化/ICP-MS を利用し、感度の向上を図った。この結果、Cr, Fe:  $0.01 \text{ ng/g}$ , Ni, Cu:  $0.005 \text{ ng/g}$  の検出限界で逐次溶解法によるシリコンウェハース中の不純物元素の深さ方向分析法が確立できた。次いで、本方法を水素高温熱処理ウェハースに適用した。水素高温熱処理をウェハースに施すことにより、表層  $10 \mu\text{m}$  の酸素濃度の減少とともに、酸素と結合する金属元素が減少していることが判明した。更に、陰イオン交換分離法による銅薄膜中の超微量金属元素の定量法、及び硝酸・フッ化水素酸の混合酸蒸気を用いるシリコンウェハース中の超微量金属元素定量のための試料分解方法を検討した。この方法を利用し、1 GDRAM で使用予定の銅配線材料に関連して、熱処理工程におけるシリコン結晶中での ppt レベルの銅の拡散挙動を検討した。TiN 膜、TiSiN 膜、WSiN 膜をバリアメタル材料として適用することにより、シリコン基板中に拡散する銅は拡散が抑制されることを明らかとした。

第4章“半導体用有機材料中に含まれる超微量金属元素の測定及びその挙動”では半導体デバイスや液晶表示デバイスで用いられている有機材料中の金属及び陰イオン元素の高感度な定量手法の研究について報告した。これらの先端電子材料は標準試料が存在しないため、2種類以上の前処理方法を取り上げ、相互に比較し、定量値の正確さを確認することを試みた。はじめに、半導体

ホトレジスト試料に関して酸分解法・アルカリ分解法・有機溶媒希釈法・抽出法 {塩酸+4-メチル-2-ペンタノン (MIBK) 及び純水} の5種類の試料調製方法を取り上げた。アルゴン雰囲気黒鉛炉原子吸光法の適用を前提として、ホトレジスト中の超微量元素の定量に最適な前処理条件を検討した。この検討に引き続き、試薬からの汚染が最小限に抑制できる純水抽出法に着目し、液晶ポリマーやエポキシ樹脂に応用し、マイクロ波加熱を用いることで迅速かつ簡便な超微量元素の定量法を確立した。

**第5章“総括”** 本研究ではフッ素樹脂中に含まれる超微量金属元素を定量し、溶出の機構を考え、溶出量の低減のための対策について考察した。又、半導体材料中のpptレベルの金属元素を正確に測定するための超微量化学分析法を取り扱った。最後に、本研究で示した各前処理法は自然科学における様々な分野の試料にも十

分対応できる手法であることを示唆した。

### 公表論文

- 1) 竹中みゆき, 小塚祥二, 橋本芳美: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T71 (1993).
- 2) 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).
- 3) M. Takenaka, Y. Yamada, M. Hayashi, H. Endo: *Anal. Chim. Acta*, **336**, 151 (1996).
- 4) M. Takenaka, T. Tachibe, S. Kozuka, M. Hayashi, H. Matsunaga: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L1628 (1996).
- 5) M. Takenaka, S. Kozuka, M. Hayashi, H. Endo: *Analyst* (London), **122**, 129 (1997).
- 6) M. Takenaka, M. Hayashi, I. Suzuki, Y. Yamada, K. Takamatsu, M. Kageyama: *Anal. Chem.*, **69**, 972 (1997).



### Digest of Doctoral Dissertation

#### Basic Studies of Ultratrace Chemical Analysis for Metallic Elements in Several Semiconductor Materials

Miyuki TAKENAKA

\* Research and Development Center, Toshiba Corporation, 1, Komukaitoshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-8582

(Awarded by Nagoya University dated March 17, 1997)

The reduction of the blank levels of analytical procedures has long been an important consideration in analytical chemistry. Continuous improvements in the sensitivity of analytical techniques have necessitated the mitigation of the contamination levels in many ultratrace procedures. Chapter 1 reviews the history of ultratrace analysis for the introduction. Chapter 2 outlines the reduction of analytical blanks from containers. A mirror-polishing technique was developed for treating fluorocarbon polymer surfaces using high-precision diamond cutting tools. A degree of surface smoothness of 0.1  $\mu\text{m}$  PTV (peak to valley) was obtained. Ultratrace analysis contamination levels for contamination fabricated from such polymers were reduced by more than 1 order of magnitude relative to those prevalent in a commercially available container. Chapter 3 discusses the determination of an ultratrace analysis of inorganic semiconductor materials, such as silicon wafers, copper layers, barrier metals, and so forth. Silicon wafers 0.01 to 10  $\mu\text{m}$  thick could be dissolved by controlling the acidities of HF and HNO<sub>3</sub> in the etching solution. When a few hydrogen annealed wafers were analyzed by this method, different annealing treatments of silicon wafer were found to have clearly different depth profiles of elements. Chapter 4 considers the determination of an ultratrace analysis of organic semiconductor materials. A digestion method was successfully used to determine ultratrace concentrations of Na, K, Mg, Ca, and Cl in organic materials. The method is very effective in measuring the ions of organic materials whilst preventing their contamination from the surrounding environment and from the procedure.

(Received 4 December, 1997)

**Keywords** ultratrace analysis; metallic impurities; fluorocarbon polymer; silicon wafer; copper metallization technology; ICP-MS; photoresist; epoxy resin; liquid crystal.