

## 極微量金属の化学分析技術

### —半導体関連材料の評価—

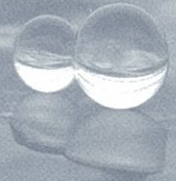
半導体プロセスの微細化、多様化にともない、不純物(コ  
ンタミネーション)評価技術の重要性が増加している。  
半導体デバイスの中心となるシリコンウエハー、半導体  
装置に使用されている石英ガラス、各洗浄工程で使用さ  
れる薬液、フォトレジスト、さらにクリーンルーム自体  
の評価など分析対象は多岐にわたっている。

第1表に分析対象となる半導体関連材料の例を示す。  
これらの材料に含まれる金属汚染は極微量であってもデ  
バイス特性に悪影響を与え生産性の低下を招くため、厳  
しい管理基準が設けられている。

ここでは、半導体関連材料における極微量金属の化学  
分析技術を紹介する。

第1表 分析対象となる半導体関連材料

半導体材料	分析項目
シリコンウエハー	表面不純物分析 指定箇所不純物分析 基板内部不純物分析
フォトレジスト	微量不純物分析
石英	バルク不純物分析 表面エッチング分析
薬液	微量不純物分析
超純水	微量不純物分析
クリーンルーム 環境測定	エア捕集不純物分析 ウエハー暴露試験
基板、配線材など	WEEE対策(Pb, Cd, Hgなど)



## 微量化学分析法の原理

半導体関連材料の微量化学分析法としては①  
ICP質量分析法(第1図)、②黒鉛炉原子吸光法  
が挙げられる。

### ICP質量分析法

高周波誘導結合プラズマ(ICP)をイオン源とした  
質量分析法であり、微量金属分析で最もよく用い  
られている方法である。

ネブライザーにより噴霧された試料溶液はICP  
によりイオン化され、サンプリングコーン、スキ  
マーコーンを経て真空部に導入される。真空部  
ではイオンレンズで収束され四重極質量分析部でイ  
オンの分離、検出部での計数が行われる。Arチャ  
ンバーガスとゼロポテンシャルプラズマの採用に  
より、K, Ca, Feの高感度分析が可能であり、微少  
量フッ酸自動分析システム、PFAマイクロフロー

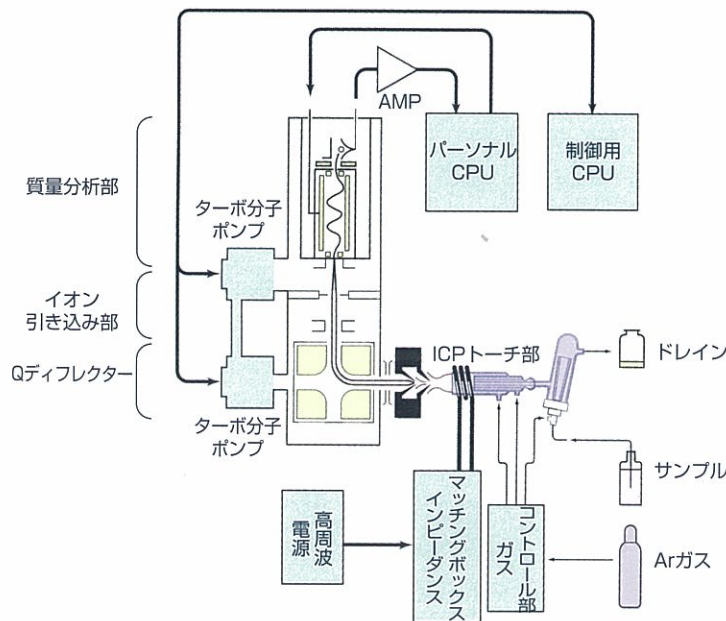
ネブライザーの使用により、ウエハー回収液の高  
感度・自動分析が可能である。さらに有機溶媒導  
入システムにより、従来困難であった各種有機溶  
媒のルーティン分析も可能となっている<sup>1)2)</sup>。

### 黒鉛炉原子吸光法

原子吸光法の一つである黒鉛炉原子吸光法は、  
通常の化学炎の代わりに試料を黒鉛炉内で電気的  
に加熱することで乾燥—灰化—原子化し、ホロカ  
ソードランプから発生させた特性線の原子蒸気  
による吸収を測定する方法である。

測定時に加熱過程を含むため、ケイ素、各種金  
属および酸、溶媒を高濃度に含むサンプルを直接  
測定することができ、Na, Mg, K, Zn等測定成分に  
よってはICP質量分析法に匹敵する高感度分析が  
可能である<sup>3)4)</sup>。

- 1) 「プラスマイオン源  
質量分析」 河口広司、  
中原武利 編、学会出版  
センター(1995)
- 2) セイコーインスツルメ  
ンツ SPQ9000 カタ  
ログ
- 3) 「ファーネス原子吸光  
分析—極微量を測る」  
高橋 務、大道寺英弘編  
(1984)
- 4) 「入門機器分析化学」  
庄野利之、脇田久伸、  
松下隆之、藤原学 他著、  
三共出版(1988)



第1図 ICP質量分析法の構造図

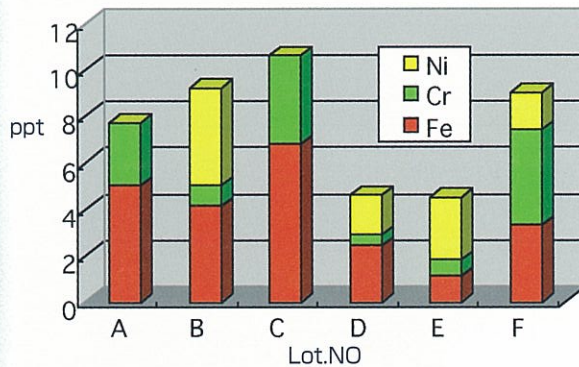


5) 「シリコンウエーハの洗淨と分析」島ノ江憲剛、上村賢一、森 良弘、大塚進 著、リアライズ社 (1998)

化学分析は試料中に含まれる目的成分を抽出する前処理工程と、これを各種分析法により測定する工程で成り立っている。

第2表 試薬純度の保証値 (例：硝酸)

種 別	メーカー保証値			
	Fe	Cu	Pb	As
特級試薬	0.2 ppm 以下	0.1 ppm 以下	0.1 ppm 以下	0.01 ppm 以下
電子工業用試薬 (EL)	30 ppb 以下	1 ppb 以下	2 ppb 以下	1 ppb 以下
超高純度試薬	10 ppt 以下	10 ppt 以下	5 ppt 以下	5 ppt 以下



第2図 超高純度試薬のロットによる金属含有量のバラツキ

第3表 前処理環境、器具および試薬のコンタミレベル検査例

項 目	測定箇所および対象	検査結果
①パーティクル測定	クリーンブース内(クラス10)	0.3μmにおいてN.D.
②ウエーハ曝露試験	クリーンブース内12時間暴露	Fe: 1.2×10 <sup>8</sup> atoms/cm <sup>2</sup>
③試薬	超高純度試薬	Fe: 1.9ppt
④超純水	クリーンルーム内で精製	Fe: <0.1ppt
⑤容器	テフロン容器(洗淨済み)	Fe: <0.01ng(溶出量)

半導体関連材料における極微量金属分析では、分析対象となる元素濃度は極めて低く、前処理工程における汚染の有無が分析値に大きく影響する<sup>5)</sup>。市販されている試薬のメーカー保証値を第2表に、超高純度試薬のロットによるFe, Ni, Cr含有量のバラツキを第2図に示す。

超高純度試薬であっても不純物量は1~10pptレベルであり、極微量分析ではこの値を考慮しなければならない。

前処理工程の中でも特にウエーハを対象とした分析では、顧客の所有する最先端の半導体製造工場に匹敵するクリーンルーム管理が求められる。さらに定量下限の改善のためには器具前洗淨の徹底、前処理環境と試薬、純水の管理によるブランク低減が必要である。第3表に前処理環境、器具および試薬のコンタミレベル検査例を第3図に前処理に用いるクリーンルームの外観を示す。



第3図 前処理に用いるクリーンルームの外観

ウエーハの微量不純物分析

ウエーハを対象とした微量不純物分析では測定感度の向上のため、可能な限り少量の溶液を用いて金属成分を回収する工夫が行われている。微量不純物分析の回収率としては成分の基板シリコンへの付着形態により異なるが、概ね95%以上である。ただ、Cuのようにイオン化傾向の小さい金属は回収液にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸化剤を加える必要がある。

ウエーハの表面分析法として工程管理などに用いられている全反射蛍光X線分析法(TXRF)と比較し、化学分析法は高精度の分析を行うことが可

能であり、特にNa, Mg, Al, Ca, K等の軽元素において2桁~3桁優れている。

一方で欠点としては、破壊分析であることや前処理に熟練を要することが挙げられる。

ウエーハ表面化学分析における定量下限例を第4表に示す。

最近のプロセス微細化、多様化にともない、ウエーハ分析においてエッジ部(端面)、局所表面部、および表面エッチング等のウエーハ上の特定部位での分析要求が増加している。

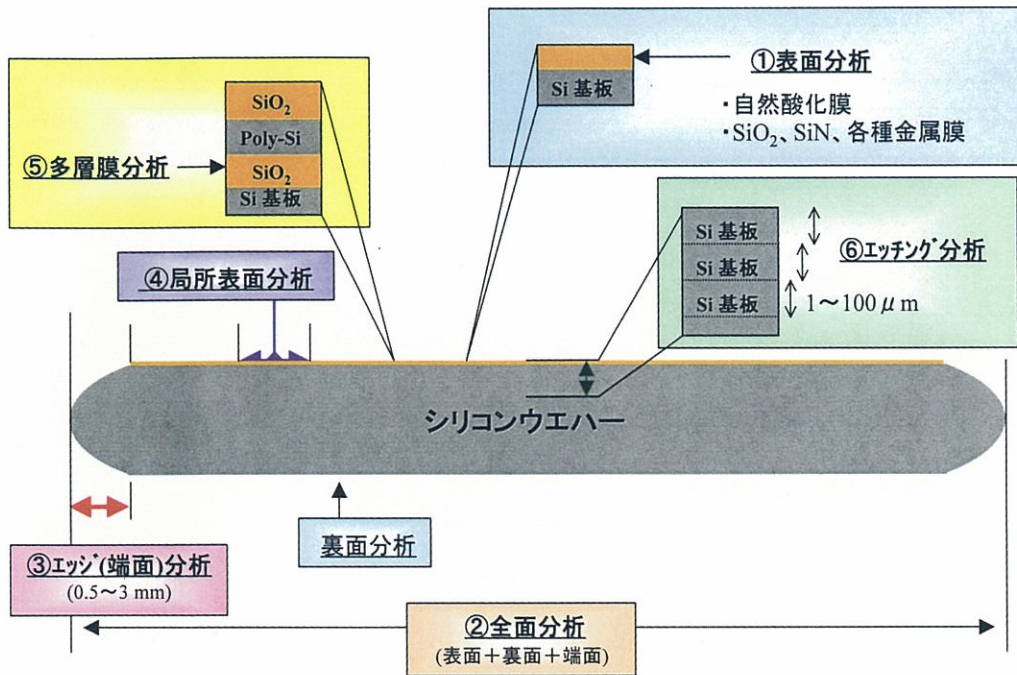
第4図および第5表にウエーハ分析の種類と定量下限をまとめた。

第4表 ウエーハ表面分析における定量下限値 [単位: ×10<sup>7</sup>atoms/cm<sup>2</sup>]

ウエーハサイズ	成 分										
	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	
8インチ	2	3	7	11	13	6	3	3	2	4	
12インチ	1	1	2	5	6	3	1	1	1	2	

\*ベアウエーハ(自然酸化膜のみ)を対象とした値





第4図 ウエハー分析箇所と種類

第5表 ウエハー分析の種類と定量下限

項目	測定箇所および対象	定量下限例(測定対象)*
①表面分析	表面または裏面	$10^7$ atoms/cm <sup>2</sup>
②全面分析	表面+裏面+端面	$10^8$ atoms/cm <sup>2</sup>
③エッジ(端面)分析	端面から0.5~3mmエリア	$10^9$ atoms/cm <sup>2</sup> (端面1mm)
④局所表面分析	表面の任意エリア	$10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> (サンプリングエリア1cm <sup>2</sup> )
⑤多層膜分析	ウエハーの任意膜中	$10^8$ atoms/cm <sup>2</sup> (poly-Si下酸化膜)
⑥エッチング分析	ウエハー表面より1~200μm	$10^{12}$ atoms/cm <sup>3</sup> (50μmエッチング)

\* 8インチウエハーを対象とした値

## その他の材料

### ①機能性有機材料中の微量不純物分析

半導体製造工程ではウエハー以外についても厳しい管理基準が設けられている。

フォトレジストはリソグラフィ工程に用いられ極めて付加価値の高い化成品であり、一般的な金属成分の他に触媒由来成分の管理が厳しく求められている。

第6表にフォトレジスト材料の分析法と定量下限を示す。

### ②電気電子機器部品中の金属分析

最近欧州(EU)における危険物質のリスク管理、汚染者負担、生産者責任を背景として、法規制の動きが進められている。

特に「廃電気電子機器リサイクル指令(WEEE)」や「電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令(RoHS)」において、樹脂製部品・部材中のCd、Pb、Cr(六価)、Hgなどの分析が要求されている。

現状では、ICP発光法によるCd分析のみ、分析方法が規定されており、今後の動向が注目される。

[環境化学事業部 評価分析部 虎山 仁]

第6表 フォトレジスト材料の分析法と定量下限

項目	特徴および対象	定量下限
①湿式灰化法	サンプル組成、形状に関わらず分析が可能 前処理・測定全てクリーンルームで実施	10~100ppb
②有機溶媒直接導入法	有機溶媒に溶解可能なサンプル 品質管理に対応	1~10ppb
③抽出法	サンプルごとに最適な抽出条件を検討	1~0.1ppb