

化学分析法による最近の半導体材料中の無機微量不純物分析法について述べる。半導体材料、デバイスやプロセスでの不純物は、製品の歩留りや信頼性に影響を与えていると言われている。特に、超LSI開発では、不純物レベル管理がより厳しくなり、ナノレベルでの評価が要求されている。一方、最近では、用いられる半導体材料も複雑多岐になっており、目的に応じた高度な分析技術開発とその活用が必須となっている。それら問題を解決するため、酸蒸気分解によるウェーハ深さ方向分析、高品質ふっ素樹脂分析容器及びその分析法、高感度金属測定法、ドーパント成分分析法、微量イオン成分分析法など、半導体開発に要求される、ppb(10<sup>-9</sup> g/g)、ppt(10<sup>-12</sup> g/g)レベルの高感度微量分析法が開発されている。

This paper introduces inorganic trace analysis methods for recent semiconductor materials using chemical techniques. Trace impurities are considered to influence yield and reliability in semiconductor materials and devices. Recently, such components have become more complex and diverse, so that new methods for their analysis are required.

We have developed several novel trace analysis methods for semiconductor materials that are necessary for ULSI development. These include depth analysis with vapor phase decomposition, a high-quality fluororesin vessel and associated analysis methods, high-sensitivity metal measurement methods, dopant analysis methods, and ion analysis methods.

### 1 まえがき

半導体デバイスの微細化、高集積化への進歩に伴い、その評価に求められる分析も高度化してきている。また、各種半導体機能の高性能化、高品質化により、用いられる材料・プロセスも複雑かつ多岐にわたるようになってきている。それとともに、評価技術も多様化が叫ばれている。特に、最近の半導体では、ナノアナリシスと言われる極微小・極微量分析が、開発やプロセス制御のために必要になっている。

半導体材料やデバイス、及びプロセス評価に用いられる分析手法は、大きく分けて物理分析法と化学分析法とに大別される。それら分析法は、目的、分析対象物、要求内容により使い分ける必要がある。物理分析法は、二次イオン質量分析法(SIMS)に代表されるように、X線や電子線、イオンビームなどを用いた、表面や微小域などの局所分析や構造解析に威力を発揮するが、元素の検出感度が十分でない。化学分析法は、固体試料の成分評価などマクロ分析が主流であるが、各種の分離濃縮法などを併用することで検出感度に優れている。

今回、この化学分析法の中で、特に無機分析法を用いた半導体材料の微量分析について述べる。

### 2 ウェーハ分析

半導体材料の中では、ウェーハがデバイス構成の中核で

あるが、その評価内容には次のものがある。

- (1) 構造、欠陥
- (2) 形状、ひずみ
- (3) 結合状態
- (4) 組成、不純物

ここでは、無機微量分析が主流となる不純物分析について述べる。

半導体素子に影響する不純物元素の種類と、素子への影響を表1に示す。多くの不純物元素や成分が半導体素子に影響してしまうことがわかる。また、半導体の進歩とともに、それら不純物の許容濃度レベルも年々厳しくなっている。デザインルール、集積度と、その開発に要求されているウェーハ清浄度を図1に示す。現在では、1GビットDRAMにおいて、体積換算で10<sup>10</sup> atoms/cm<sup>3</sup>レベルの分析が要求され

表1. 素子への不純物の影響  
Influence of impurities on device

不純物成分	素子への影響
アルカリ金属 (Na, K)	酸化膜耐圧不良
遷移金属 (Fe, Cu, Zn)	pn接合リーク不良
重金属 (Mo, W)	ディープレベル形成
3 属元素 (B, Al)	p反転不良
V 属元素 (P, As)	n反転不良
放射性元素 (U, Th)	ソフトエラー不良
イオン性成分 (F, Cl, SO <sub>4</sub> )	エッチング不良、腐食
有機化合物	ウォータマーク、導電性

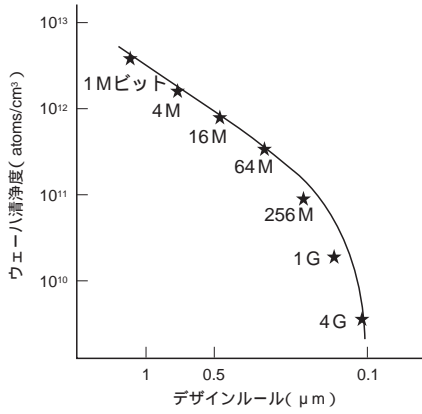


図1．DRAMでのデザインルールと清浄度の関係 デザインルールが厳しくなるにつれ、より低濃度の不純物管理が必要になる。  
Relationship between design rule and wafer cleanness

ている。このレベルの分析を達成させるために、無機微量分析では、ウェーハ分解などの前処理法の開発と、測定方法の選択及び開発がかぎとなっている。

微量分析において分析感度を決定する要素は、分析に供する試料量、測定に用いる溶液量、及び装置の測定限界である。より高感度な分析を達成するためには、分析試料量を増加させるか、測定溶液量を減少させるとともに、測定感度の低下を招き、分析値のばらつきや誤差要因となりうる汚染の影響を排除しなければならない。そのためには、高純度雰囲気、分析試薬純度、分解容器、分解方法など前処理での汚染の低減が要求される。

### 2.1 試料分解方法

ウェーハ自身に含まれる微量不純物分析のための分解方法としては、分解容器中で分析試料に試薬を添加し、直接分解する従来方法から、密閉系の中で試薬の非沸騰加熱で発生する蒸気により分解する方法が近年は用いられている。この方法は、試薬中の不純物の影響をなくし、かつ分解での環境からの汚染混入を低減させた方法である。これにより、2けた以上、汚染量を低減することができる。更に、この蒸気分解法を応用することで、ウェーハ表面から任意の厚さでエッチング(溶解)する技術も開発され、酸蒸気による表面からの深さ方向不純物分析も可能である。

ウェーハ表面の不純物分析法では、従来の開放系でウェーハ表面に試薬を添加し、不純物を回収する方法から、汚染を低減させるため微量分解液をウェーハ上に滴下し、その液滴を何らかの方法でスキャンさせ表面不純物を回収する方法や、密閉系に設けられた分解液の蒸気により分解した表面不純物を、何らかの溶液により回収する方法などが提案されている。

### 2.2 試料分解容器

試料分解容器については、市販購入可能なふっ素樹脂

(PTFE)容器や、任意の形に加工したPTFE容器を用いるのが一般的である。しかし、原料に由来すると思われる、PTFEから溶出してくる不純物が、前処理での汚染の原因となるため、微量分析には不純物の溶出量を低減した樹脂容器の使用が求められる。不純物溶出を低減させる一つの方法として、PTFE表面を平滑化処理することにより、樹脂に含まれる不純物の溶出を低減することができる。樹脂表面の平滑化処理による溶出不純物量の比較を表2に示す。表面処理をほどこすことにより、不純物の溶出が妨げられていることがわかる<sup>(1)</sup>。

表2．樹脂の違いによる溶出不純物量の比較  
Comparison of elution impurities due to fluororesin difference

市販 PTFE (単位: ng/20ml 濃縮)			
不純物	1回使用	2回使用	8回使用
Fe	4.7	8.9	< 0.02
Cr	0.4	< 0.02	< 0.02

表面処理 PTFE (単位: ng/20ml 濃縮)			
不純物	1回使用	2回使用	8回使用
Fe	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Cr	< 0.02	< 0.02	< 0.02

不純物を低減した高品質樹脂を用いるためには、その樹脂自身に含まれる不純物を評価する方法も確立しなければならない。PTFEに含有する不純物を測定する前処理方法として、従来は溶媒抽出や乾式灰化法が提案されていた。しかし、樹脂の高純度化により、不純物の検出感度も限界になってきている。近年では、図2に示すような管状の電気炉内で、ポート上にのせた樹脂を直接分解させて残部を酸回収する方法<sup>(2)</sup>や、PTFEをSiウェーハ上で分解させ、ウェーハ上の残さを酸回収することにより、PTFE中の微量不純物を評価することが行われている<sup>(3)</sup>。

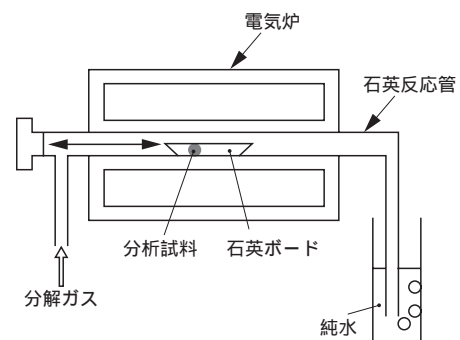


図2．PTFE分解装置 分解ガスを送り込んだ石英管状燃焼炉で分解することにより、金属不純物の回収ができる。  
Fluororesin decomposition system

### 2.3 測定方法

微量分析においては、従来主流であった光分析である原子吸光法から、質量分析であるプラズマ質量分析法へと測定法自身の分析感度も向上し、高感度測定が可能になっている。最近では、初期の質量分析法(四重極型)で問題であった、質量数の重なりにより感度低下や測定誤差を引き起こす分子イオン干渉の問題を解決した、より高感度な質量分析法(二重収束型)も行われている。図3に示すように、目的元素と測定に影響する成分を質量分離することで、目的元素単体だけを測定することができるようになってきている<sup>(4)</sup>。2.1節で述べた方法で、前処理した試料をこの方法で測定することにより、現状の最高水準である  $10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup> レベルの分析をすることができる。また、二重収束型の質量分析法は、適当な分析方法がなく、従来は測定感度不足であったリン(P)やチタン(Ti)の微量分析にも威力を発揮できることを見いだしている<sup>(5)</sup>。

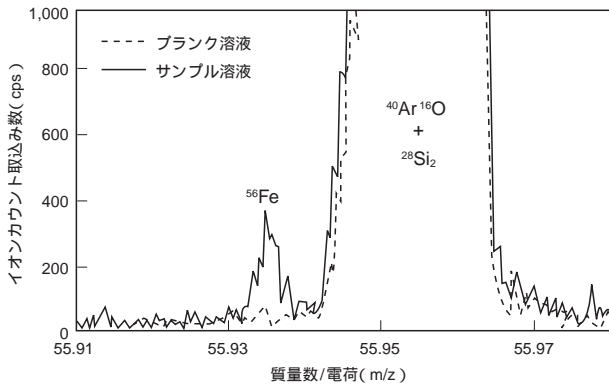


図3．高分解能誘導結合プラズマ質量分析スペクトルプロファイル  
高い質量分解能により、FeとArO、Si<sub>2</sub>の分子イオンを分離することができる。  
Spectrum profile by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry

一方、分析のための試料導入方法は、原子吸光法で多用されている、一定体積量をピペット分取し装置に注入する方法から、繰返し精度改善のために、装置への連続試料導入が可能な同軸型ネブライザー法になっている。更に、 $\mu$ lオーダーの試料でも分析できるような、微量でのマイクロセントリックネブライザー法が分析感度改善のために用いられるようになってきている。

### 3 ドープメント成分の分析

ウェーハ表面や内部の微量不純物に加えて、ウェーハにドーパされている成分(ドーパント)を正確に評価することも半導体特性の面から重要視されている。この評価には、

SIMSなどの物理分析法が威力を発揮するが、近年の極浅層注入ウェーハに対しては表層部の深さ方向分解能が十分ではない面がある。一方、無機分析法では2.1節で述べたように、ウェーハ表面からのエッチング厚を任意にコントロールできる前処理法が確立されている。その応用として、Siウェーハ表面の酸化反応による数nmの酸化膜形成と、その酸化膜エッチングの繰返しによる、ドーパント元素の評価法が提案されている。これにより、図4に示すような表層からのドーパント成分の注入プロファイルを測定できる<sup>(6)</sup>。

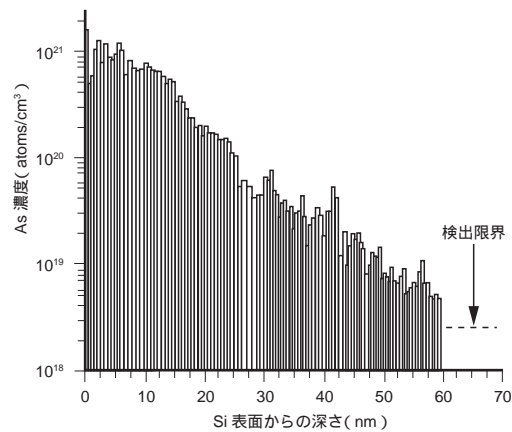


図4．Asの深さ方向プロファイル 1 nm以下の分解能でドーパント量の深さ方向評価が可能である。  
Depth profiling of As in Si wafer

### 4 半導体構成材の分析

半導体デバイスの構成には、Siやガリウムヒ素(GaAs)などのウェーハ以外にも多くの原材料が用いられている。近年では、金属、セラミックスにおいては、従来とは異なった材料や組成のものが使用される傾向にあり、それらを実験する分析手段も既存の手法が適用できない状況になっている。そのために新たな分析法の開発が行われている。更に、無機材料に加えて、半導体構成材としては多くの有機材料が用いられるようになってきている。

一方、表1に示したように、従来は金属元素が特性に影響を与える不純物成分として分析評価されていたが、高集積化に伴い、イオン成分も歩留り低下や不具合の原因として注目されるようになってきている。

有機材料の不純物分析法として、高温による灰化、酸による分解や、有機溶媒での直接希釈により、含有する金属不純物を定量する方法がいくつか提案されている。しかし、有機材料に含有したり、電極配線などに付着し腐食の原因となる塩素や硝酸、硫酸イオンを、ppm以下の高感度で分析する方法はほとんど見当たらない。現在、有機材料中のイオン成分分析法については、次のようなものを開発し報告し

てきている<sup>7)</sup>。

#### 4.1 アルカリ融解 - イオン交換分離法

多量の有機物材料を水酸化ナトリウムなどのアルカリ剤と融解する。純水で溶解した後、アルカリ剤をイオン交換樹脂に吸着除去させ、純水に残ったイオン成分をイオンクロマトグラフ法などで分析する。分析した一例を表3に示す。有機物中の全ハロゲン量の分析などに有効である。

表3. 有機材料中のイオン成分分析結果  
Analytical results for ion component in organic material

(単位: ppm)

試料		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
コーティング剤	A	<0.1	<0.5
	B	<0.1	<0.5
レジスト	A	2,400	730
	B	50	<5

#### 4.2 熱水加圧抽出法

固体試料を図5に示すような、PTFEを内側に入れたステンレス製抽出容器に入れ、純水を加えた後、高温下で数時間放置し、抽出されたイオン成分をイオンクロマトグラフ法などで分析する。分析した一例を表4に示す。材料表面に付着しているイオン成分の分析に有効である。

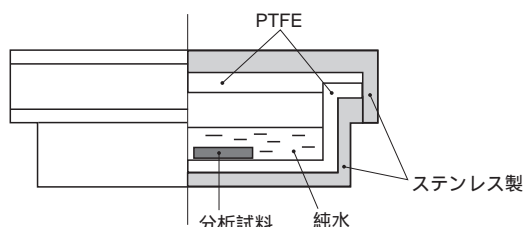


図5. 高温抽出容器 ステンレス製の密閉型にすることで内圧を高くでき、短時間での抽出が可能になる。

High-temperature extraction vessel

表4. LSI用絶縁シート表面のイオン成分分析結果

Analytical results for ion component on LSI insulation sheet

(単位: ppm)

試料 (Cl抽出条件)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
100 抽出	5	5
150 抽出	490	470

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>は同一試料の繰返し分析を示す。

#### 4.3 有機溶媒抽出法

熱をかけると試料自身が分解したり、溶液試料中のイオン成分を分析する場合に有効である。水に溶解しない有機溶

媒を用い、純水を添加することでイオン成分を逆抽出することができ、イオンクロマトグラフ法などで測定できる。

## 5 あとがき

半導体材料に関する無機微量分析について述べた。今後の半導体技術開発や品質・歩留り向上には、材料の高品質化、プロセスでの低汚染化とともに、用いられる環境の高清浄化も要求されてくる。

また、従来は金属不純物やパーティクルが開発、歩留りや品質における指標となっていたが、今後はガス状成分がウェーハ付着を引き起こし、歩留りや品質に影響してくると思われる。そのため、微量有機物の評価技術開発なども行われるようになってきている。一方、金属不純物も、現状の検出感度では不十分な微量濃度の測定や微小域での分析、及び多層系薄膜の不純物評価など、複雑多岐にわたる試料の分析が要求されると考えられる。より難易度の高い迅速、かつ高感度・高精度の分析技術開発が急務である。

## 文 献

- (1) Takenaka, M., et al. Evaluation of a mirror-polishing technique for fluorocarbon polymer surfaces for reduction of contamination from containers used in ultratrace analysis. Anal. Chem. 69, 5, 1997, p.972 - 976.
- (2) Takenaka, M., et al. Determination of ultratrace metallic impurities in fluorocarbon polymers by electrothermal atomic absorption spectrometry after decomposition with a combustion system. Anal. Chem. Acta. 336, 1996, p.151 - 156.
- (3) 藤原健児, ほか. 燃焼室分解 / 黒鉛炉原子吸光法によるフルオロカーボン樹脂中の超微量不純物金属の定量. 分析化学. 48, 8, 1999, p.783 - 788.
- (4) 山田裕司, ほか. “微量導入 / 高分解能ICP - MSによる半導体材料中の極微量金属不純物分析”. 第59回分析化学討論会. 日本分析化学会編. 小樽, 1998-5, 日本分析化学会. 東京, 1998, p.152.
- (5) Yamada, Y., et al. “Determination of ultratrace titanium and phosphorous on silicon wafer surface by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry”. 2000 winter conference on plasma spectrochemistry. Ramon M. Barnes. Fort Lauderdale, FL, 2000-1, MA, ICP information newsletter, 2000, p.354.
- (6) Matsubara, A., et al. Ultra-shallow depth profiling of arsenic implants in silicon by hydride generation- inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Jpn. J. Appl. Phys. 34, 8A, 1995, p.3,965 - 3,969.
- (7) 岡田 章, ほか. 半導体製造用超純水および半導体材料の管理と分析. 工業用水. 454, 1996, p.30 - 37.



小塚 祥二 KOZUKA Shoji, D.Eng.

研究開発センター 環境技術・分析センター研究主務, 工学博。無機材料の微量成分分析開発に従事。日本分析化学会会員。

Environmental Engineering & Analysis Center



山田 裕司 YAMADA Yuji

研究開発センター 環境技術・分析センター。半導体材料・プロセスの分析評価技術の開発に従事。日本分析化学会会員。

Environmental Engineering & Analysis Center