技術論文

イオン交換分離/誘導結合プラズマ質量分析法による半導体用シリコンウェハー中の微量ヒ素の定量

立部 哲也^{®1}, 小塚 祥二¹, 山田 裕司¹, 富田 充裕¹, 竹中みゆき¹

Determination of trace arsenic in silicon wafers by ion-exchange separation/ICP-MS

Tetsuya TACHIBE¹, Shoji KOZUKA¹, Yuji YAMADA¹,
Mitsuhiro TOMITA¹ and Miyuki TAKENAKA¹

¹ Corporate Research and Development Center, Toshiba Corporation, 1, Komukai, Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 212-8582

(Received 11 August 2003, Accepted 17 October 2003)

A method of trace arsenic determination for silicon wafers by a wet chemical technique in conjunction with cation-exchange separation/ICP-MS has been developed. It was found that 50 to 90% of the arsenic extant in silicon wafers was vaporized by the normal decomposition method using a HF/HNO₃ solution. The addition of a 6% KMnO₄ solution was very effective in preventing arsenic vaporization during the decomposition process; however, K and Mn matrices also remained in the solution. In order to reject matrix elements during the ICP-MS measurement, K and Mn were separated from As by cation-exchange separation. The trace arsenic concentration was determined with both high recovery and accuracy using this method. The relative standard deviation was 1.2 to 1.9%.

Keywords : silicon wafer; arsenic; ion exchange separation; ICP-MS.

1 緒 言

半導体集積回路技術の進歩に伴い、超 LSI 用素子の高集積化、微細化が進んでいる。これらの素子開発においては、デバイスサイズの縮小により As や B などの不純物拡散層も数十 nm という非常に浅い深さで形成する必要がある。その形成方法としては、制御性が優れているイオン注入法¹⁾が利用されているが、イオン注入量や注入エネルギーによってはチャネリング現象²⁾や結晶欠陥が発生しやすく注入量の制御が難しい³⁾。したがって、浅い接合層を形成する場合には、正確な接合深さとともにイオン注入量の高精度な評価が必要不可欠である。

従来、不純物拡散層における接合深さやイオン注入量を評価するために、二次イオン質量分析法 (SIMS) が活用

されている。しかしながら、現在開発が進められている浅い接合層の場合、注入エネルギーが 1 keV 以下になると注入ピークは自然酸化膜との界面近傍もしくは自然酸化膜中に位置するため、As イオン注入量は実際の値よりも減少⁴⁾し、イオン注入エネルギーが低くなるに従って注入量が減少するなど、SIMS を用いて正確なイオン注入量を評価することは限界になりつつある。

一方、化学分析によるシリコンウェハー中の As の定量では、誘導結合プラズマ原子発光分析法 (ICP-AES) を用いたフッ化水素酸での繰り返しエッチングによる深さ方向分布を測定した例⁵⁾が報告されている。しかしながら、ppb レベルの微量 As を測定するために誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を利用する場合、水素化物発生法では一般に塩酸を用いるため、分子イオンとして発生する ArCl が As の質量数 75 に与える影響を考慮しなければならない^{6)~8)}。

¹ 株式会社東芝研究開発センター: 212-8582 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1

Table 1 Operational condition for ICP-MS

Plasma Conditions	
RF Power	1.0 kW
Reflected power	<5 W
Cooling gas flow rate	16.0 l/min
Nebulizer gas flow rate	1.00 l/min
Chamber gas pressure	0.28 kgf/cm ²
Auxiliary gas flow rate	1.00 l/min
Sampling depth	9.5 mm
Pressure in spectrometer	
Pressure (coneblock)	1.28E+2 Pa
Pressure (detector)	2.52E+4 Pa
Mass spectrometer conditions	
Repetition	7 times
Integration time	2 s

また、シリコン中の微量金属元素の定量には、フッ化水素酸と硝酸による酸分解法が用いられている⁹⁾が、Asの場合、価数によってはAsF₃などとして揮散することにより低値を示す可能性がある。

そこで、微量のAsを高精度に定量する方法として、揮散防止のためにAsの酸化に効果があると考えられる過マンガン酸カリウムを用いる酸分解法とマトリックスであるK及びMnとAsを陽イオン交換分離する前処理法を検討し、ICP-MSによる定量法を確立したので、以下に報告する。

2 実 験

2.1 装 置

ICP-MS装置は、セイコーインスツルメンツ製SPQ9000にCPI international製PFAマイクロフローネブライザーを取り付けて用いた。比較として用いた水素化物発生装置は、セイコーインスツルメンツ製THG-1200を用いた。測定条件をTable 1に示す。

2.2 器具及び試薬

試料分解器具として、PFA製テフロンボトルを使用した。硝酸、フッ化水素酸は多摩化学製AA-100を、過マンガン酸カリウムは和光純薬製有害金属測定用を純水にて6%溶液に調製して用いた。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て用いた。

陽イオン交換カラムは、室町化学工業製ポリプロピレンカラムφ50 mmを用い、カラム内に純水で膨潤させた三菱化学製GEL CK08P(粒径75~150 μm) 10 mlを充填した。次に、このカラムへ17%硝酸40 mlを添加して流量0.5~1.0 ml/minで洗浄し、更に500 mlの純水で洗浄後使用した。

検量線作成のためのAs標準溶液は、関東化学製標準溶液(1000 mg/l)を適宜希釈して用いた。この際、酸濃度はそれぞれの試料溶液と同一とした。

2.3 実験操作

2.3.1 試料切断 対象とした分析試料は、Asをイオン注入した8インチのシリコンウェハをダイシング装置にて1 cm角に切断して用いた。

2.3.2 試料分解 試料約0.5 gをPFA製のテフロンボトルにはかり取り、6%過マンガン酸カリウム溶液10 ml、68%硝酸7 ml、38%フッ化水素酸7 mlを加えた後、180℃にて加熱分解した。分解に際して過マンガン酸カリウムが飛散しないようにPFAボトルのふたを軽くし、反応が安定後に開放した。また、硝酸との反応により過マンガン酸カリウム溶液の色(薄桃色)が消失した場合、過マンガン酸カリウムを適宜追加した。放冷後、過マンガン酸カリウムを還元させるために、35%過酸化水素水0.1~0.5 ml{分解溶液の色(薄桃色)がなくなるまで}を加え、100 mlのPTFEビーカーに移し、200℃にて蒸発濃縮した。放冷後、加熱濃縮により酸化した酸化マンガンを還元するために、68%硝酸0.1 ml、35%過酸化水素水0.2 mlを加え、25 ml PFAメスフラスコに移し、標線まで純水を加えた。

2.3.3 Asの分離 2.3.2の分解溶液を1 ml分取し、陽イオン交換樹脂カラムに流した。この操作を10回(計10 ml)繰り返し、更に純水5 mlを3回に分けて陽イオン交換樹脂カラムに流し、計25 mlでAsを溶出させた。この際、溶出液はすべて30 mlのPP容器に受けてAsの定量用溶液とした。

2.3.4 ICP-MSによる測定 ICP-MS装置によるAsの測定のために質量数75を用い、検量線法で定量した。また、比較として用いた水素化物発生/ICP-MSは2.3.2で調整した試料10 mlを石英ビーカーに分取し、20%塩酸4 mlを加え、純水で全量を20 mlに希釈した。更に、50%ヨウ化カリウム2 ml、4%塩酸、1%水素化ホウ素ナトリウムを順次加え、ICP-MSで定量した。

3 結果及び考察

3.1 試料分解法の検討

シリコンウェハの分解には、硝酸、フッ化水素酸の混合酸系や水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)のアルカリ系が用いられている。水酸化ナトリウムやTMAH等のアルカリ分解では酸分解に比べて長い分解時間を必要とし、更にICP-MSでの測定においても高濃度のアルカリ溶液であることから、石英製ネブライザーやトーチの劣化等の不具合が生じることが考えられる。よって、試料前処理法としては不向きである。また、硝酸、フッ化水素酸の混合酸系による分解は、高純度試薬を利用しFe、Cuなどの遷移金属元素の超微量分析として活用されている⁹⁾が、目的元素であるAsが価数によっては、フッ化水素酸と反応しAsF₃となって揮散する可能性

がある¹⁰⁾。

はじめに、硝酸/フッ化水素酸系において As がどの程度揮散するか調査したところ、同じ条件で分解したにもかかわらず Table 2 に示すように、50～90% 揮散していることが分かった。そこで、As を 5 価に酸化して揮散を抑制するための酸化剤を選択することとした。酸化剤としては、過酸化水素、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。過酸化水素の場合、試料を約 180～200℃ で分解するため、過酸化水素自身が As と反応する前に分解し、酸化剤としての効果が低くなる可能性がある。そこで、約 200℃ まで安定な過マンガン酸カリウムの反応を検討した。過マンガン酸カリウムの濃度については、濃度が薄いと硝酸との反応で過マンガン酸カリウムの酸化力を失うため、過マンガン酸カリウムを多量に添加しなければならない。そのため、過マンガン酸カリウムの溶解度 (7.5 g/100 ml 水) に近い 6% の高濃度溶液を用いた。また、過マンガン酸カリウムを添加する順番は As とフッ化水素酸の反応で As が揮散しないように過マンガン酸カリウムを最初に加え、硝酸、フッ化水素酸を後に加える前処理法を検討した。

3.2 目的元素とマトリックスとの分離条件の検討

今回の試料分解では、As の揮散防止のため高濃度の過

マンガン酸カリウムを添加している。最終溶液の過マンガン酸カリウム濃度は 8000～10000 ppm となるため、直接 ICP-MS に試料溶液を導入すると、マトリックスである K 及び Mn の影響で目的元素である As のイオンカウント数が抑制され、低値を示すことが懸念される¹¹⁾。また、一般的に As の測定に用いられている水素化物発生法⁸⁾では、ICP-MS の場合、Fig. 1 に示すように、経過時間とともに塩酸から発生する Cl⁻ の影響により ArCl (質量数: 75) の分子イオンが増加し、定量値に影響を及ぼすことが分かった。そこで、正確な定量のために K 及び Mn を As から除去する必要があると判断し、今回は分離操作が簡便なイオン交換分離法を採用した。用いる樹脂については、陰イオン交換樹脂に関しては、As(III) はほとんど吸着せず (分配係数 $K_d < 0.1$)、Mn(II) と K(I) も吸着しない ($K_d < 0.1$) が、陽イオン交換樹脂に関しては、0.1 M 硝酸では、As(III) はほとんど吸着しない ($K_d < 0.1$) が、Mn(II) と K(I) はそれぞれ K_d 1240、 K_d 99 で吸着する可能性がある¹²⁾。よって、今回の分離には陽イオン交換樹脂を使用することとした。ただし、K(I) の K_d 値が低いため、今回は元素の溶離液に無機酸は使用せず純水を用いた。溶離曲線を Fig. 2 に示すように、試料溶液を滴下して 5 ml より溶出し、25 ml で完全に As が溶出していることが分かる。この液量の範囲では、Mn と K は樹脂に吸着しているため溶出せず、As と完全に分離できることが分かった。

Table 2 Analytical results of arsenic recovery test by normal acid digestion method^{a)}

	(%)					
Sample Condition ^{b)}	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Av.
⁷⁵ As 1 keV 1.0e + 15 atoms/cm ²	41	45	9.2	13	6.7	23

a) Each sample was decomposed by 20 ml of 68% HNO₃ and 38% HF. After decomposition, sample solutions were heated to near dryness at 200℃ for 120 min on a hot plate, and then diluted to about 25 ml with water. b) Si wafer sample was implanted with ⁷⁵As at 1 keV and 1.0e + 15 atoms/cm².

3.3 回収率と空試験値

先に決定した実験条件により As ノンドープのシリコンウェハ－に As(III) 100 ng を含む標準溶液を添加し、回収実験を行った。結果を Table 3 に示す。3 回の繰り返しでは、回収率が 99～101% となり添加量とほぼ同値が得られ、As が揮散していないことが示された。また、空試験値を確認したところ、過マンガン酸カリウム 1 g 中に 15

Fig. 1 Relation between analytical time and ion counts of ICP-MS measurement

◆: mass amu 75

ng の As が検出された。これは、過マンガン酸カリウム試薬からの汚染であり、試料分析値から本空試験値を引く必要がある。

3・4 実試料への適用

本法を用いて、実際に条件を変えて As をイオン注入したシリコンウェハー中の As を定量した結果を Table 4 に示す。同じイオン注入量 ($1e + 15 \text{ atoms/cm}^2$) で形成したにもかかわらず、注入エネルギーによって、As の絶対値は微妙に異なることが明らかとなった。また、今回、各々の試料 ($n = 4$) での繰り返し精度は、相対標準偏差 (RSD) で 1.2~1.9% となり、実デバイスで要求される精度 5% 以下を十分満たす結果となった。

以上、ICP-MS によるシリコンウェハー中の As の試料前処理法を確立した。本方法では、シリコンウェハー分解に用いられる硝酸、フッ化水素酸の混合溶液に過マンガン酸カリウムを添加することで As(III) の揮散防止に効果があり、かつ As と K 及び Mn を陽イオン交換分離後、ICP-MS を用いることにより、信頼性の高い As の定量が可能となった。本方法は、今後更に微細化が進行する半導体デ

バイスの評価法として有効と考えられる。

本分析法の確立に当たり多大なご意見・ご協力をいただいた、(株)東芝セミコンダクター社の須黒恭一博士、村越 篤氏に深謝する。

文 献

- 1) 三宅雅保: 応用物理, **65**, 1132 (1996).
- 2) A. E. Michel, R. H. Kastl, S. R. Mader, B. J. Masters, J. A. Gardner: *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 404 (1984).
- 3) 松下晋司: *Semiconductor FDP World*, **3**, 130 (2001).
- 4) M. Tomita, M. Suzuki, T. Tachibe, S. Kozuka, A. Murakoshi: *Applied Surface Science*, **203-204**, 377 (2003).
- 5) A. Matsunaga, H. Kojima, T. Itoga, K. Kanehori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3965 (1995).
- 6) M. M. Kershinik, R. Kalamegham, K. O. Ash, D. E. Nixon, E. R. Ashwood: *Clin. Chem.*, **38**, 2197 (1992).
- 7) 中原武利: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 65 (1992).
- 8) 谷崎定二, 馬場譲三, 門上希和夫, 篠原亮太: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 849 (1997).
- 9) M. Takenaka, T. Tachibe, S. Kozuka, M. Hayashi, H. Matsunaga: *Jpn. Appl. Phys.*, **35**, L1628 (1996).
- 10) E. T. Allen, E. G. Zies: *J. Am. Ceram. Soc.*, **1**, 740

Fig. 2 Elution curve of As, Mn and K by cation ion exchange

◆: As; ■: Mn; ▲: K

Table 3 Recovery test for the proposed method (%)

Element ^{a)}	X ₁	X ₂	X ₃	Av.
As	101	100	99	100

a) 100 ng of each standard were used.

Table 4 As concentrations in As implanted Si-wafers (atoms/cm^2)

Sample condition ^{a)}	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Av.	%RSD
1 keV $1e + 15 \text{ atoms/cm}^2$	$1.11e + 15$	$1.16e + 15$	$1.16e + 15$	$1.14e + 15$	$1.14e + 15$	1.9
0.5 keV $1e + 15 \text{ atoms/cm}^2$	$1.20e + 15$	$1.23e + 15$	$1.24e + 15$	$1.24e + 15$	$1.23e + 15$	1.2

a) Each value represents the arsenic implanted value and implanted energy.

- (1918).
11) H. Kawaguchi, T. Tanaka, T. Nakamura, M. Morishita, A. Mizuike: *Anal. Sci.*, **3**, 305 (1987).
12) F. W. E. Strelow, R. Ethemeyer, C. J. C Bothma: *Anal. Chem.*, **37**, 106 (1965).

要 旨

半導体用シリコンウェハー中の微量 As を高精度に定量するために, 湿式酸分解法と誘導結合プラズマ質量分析法を組み合わせた最適条件を検討した. シリコンウェハーの分解に用いられる一般的な硝酸/フッ化水素酸系溶液では As が約 50~90% 揮散することが分かったため, はじめに 6% 過マンガン酸カリウムを添加し, As を 5 価に酸化することで硝酸/フッ化水素酸系においても As を揮散させずに分解する前処理法を検討した. 更にマトリックスである K 及び Mn と As を分離するために陽イオン交換分離法を用い, 誘導結合プラズマ質量分析装置で測定することで高精度の As の定量が可能となった. 本法の相対標準偏差 (%RSD) は $n = 4$ で 1.2~1.9% であった.