技術論文

アンモニア-過酸化水素溶液溶解/黒鉛炉原子吸光法によるヒ化ガリウムウェハー表面の極微量ケイ素の定量

大澤 恭子*, 高 竜 磨*, 小園 修治®*

Determination of ultratrace amounts of silicon on gallium arsenide wafers by dissolution of the surface with an ammonia-hydrogen peroxide mixed solution and a measurement by graphite furnace AAS.

Kyoko OHSAWA, Ryuma TAKASHI, and Shuji KOZONO*

* Analysis and Physical Properties Center, Central Research Laboratory, Showa Denko K. K., Ohnodai 1-1-1, Midori-ku Chiba 267)

(Received 19 May 1997, Accepted 7 July 1997)

A method for the determination of ultratrace Si on GaAs wafers has been investigated. A NH_4OH and H_2O_2 mixed solution was suitable for the dissolution of GaAs wafers. In the pretreatment procedure, a NH_4OH and H_2O_2 mixed solution and a polypropylene ring was sandwiched between two GaAs wafers, so that it could dissolve the surface by shaking with a small volume of solution inside the polypropylene ring. The presence of Ga and As in the solution deteriorated the reproducibility of the Si measurement by graphite furnace AAS. The use of a NH_4Cl and HBr mixed solution as a matrix modifier recovered the reproducibility. The lower determination limit was 2 ng ml^{-1} , estimated as the concentration corresponding to 10-times the standard deviation of a blank solution. This value corresponded to a surface concentration of $14 \times 10^{11} \text{ atoms cm}^{-2}$ for 2-inch wafer, and $4 \times 10^{11} \text{ atoms cm}^{-2}$ for 3-inch wafer. According to the analytical results of various GaAs wafer samples, it was found that the concentration of Si on the surface of GaAs wafers was in the range of 10^{11} – $10^{13} \text{ atoms cm}^{-2}$.

Keywords : trace analysis of silicon; GaAs wafer; NH_4OH - H_2O_2 solution; graphite furnace AAS; NH_4Cl - HBr matrix modifier solution.

1 緒 言

ヒ化ガリウム (GaAs) ウェハーは半導体発振子や発光ダイオード等の基板に用いられるが、これらが今後更に高性能化するのに伴い、GaAs ウェハーの高純度化が重要となっている。その中で、ウェハーの表面~数十 nm 付近に存在する Na, Si, K, Cr, Fe, Ni, Cu 等の

不純物は、接電リーク、耐電圧不良等の原因となるため、不純物量を把握することが必要である。GaAs 結晶中及び GaAs ウェハー表面の不純物の定量は中村ら¹⁾、及び小塚ら²⁾により行われているが、これらはいずれも金属成分を対象としており、不純物として重要な元素の一つである Si の定量は行われていなかった。又、二次イオン質量分析法 (SIMS) による測定において得られる値は相対値であるため、不純物量を正確に把握するためには湿式分析による定量が重要であると考えられる。

* 昭和電工(株)総合研究所: 267 千葉県千葉市緑区大野台 1-1-1

今回, GaAs ウェハの表面の Si 定量を目的とし, GaAs ウェハを溶解し, 黒鉛炉原子吸光法 (GFAAS) により測定を行う方法について検討を行った. 溶解溶液, 溶解方法, GFAAS 測定における共存 Ga 及び As の影響低減等について種々検討を行った結果, 面積濃度換算で $10^{11} \sim 10^{12} \text{ atoms cm}^{-2}$ の定量下限で定量することができたので, 以下に報告する.

2 実 験

2.1 装 置

GFAAS は, パーキンエルマー製 Z-5100PC 型, HGA-600 型加熱炉, 及び AS-60 型オートサンプラーを使用した. 黒鉛炉は, 同社製のパイロコーティング処理を施した湾曲型プラットホーム付きのものを使用した.

ポリプロピレン製リングは内径 35, 外径 39, 厚さ 1 mm のもの (2 インチウェハ用), 及び内径 65, 外径 69, 厚さ 1 mm のもの (3 インチウェハ用) を使用した.

2.2 試 薬

超純水は, 日本ミリポア製 Milli-Q SP TOC により精製した, 比抵抗 18.0 MΩ cm 以上のものを使用した. HCl (30%), NH_4OH (20%), H_2O_2 (35%), 及び HBr (47%) は, いずれも多摩化学製 Tamapure AA-100 を超純水で適宜希釈して使用した. マトリックス修飾剤として使用した 2% NH_4Cl -10% HBr 溶液は, 上記の HCl 4.0, NH_4OH 6.8, 及び HBr 21 ml を混合し, 100 ml として調製した. Si 標準溶液は, 関東化学製原子吸光分析用 1 mg ml^{-1} 溶液を, 使用の都度 $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ NH_4OH - $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ H_2O_2 溶液で適宜希釈して使用した. GFAAS の測定条件の検討及び添加検量線の作成に使用した GaAs 溶液は, 表面を十分に洗浄した Aldrich 製の GaAs 結晶 (99.999%) を, $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ NH_4OH - $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ H_2O_2 溶液に適宜溶解して調製した.

2.3 定量操作

今回の実験において, GFAAS 測定はクラス 1000 のクリーンルーム内で行い, 前処理操作はクリーンルーム内に設置したクラス 100 のクリーンドラフト内で行った.

GaAs ウェハの分析しようとする面にポリプロピレンリングを載せ, 溶解溶液 ($8 \times 10^{-3} \text{ M}$ NH_4OH - $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ H_2O_2 溶液) 0.5 ml をリング内側に滴下した. この上に分析しようとする面を下にしたウェハを載せて, 2 枚のウェハでポリプロピレンリング及び溶

Fig. 1 Schematic diagram of determination of Si on the surface of GaAs wafers by GFAAS

1: GaAs wafer; 2: polypropylene ring; 3: NH_4OH - H_2O_2 solution

Table 1 Measurement conditions for GFAAS

Wavelength	251.6 nm			
Slit width	0.20 nm			
Measurement type	peak height			
Background correction	Zeeman			
Sample volume	120 μl (40 μl×3 times injection)			
Modifier	40 μl(2% NH ₄ Cl+10% HBr)			
Heat program				
Step		temp/°C	ramp/s	hold/s
1	Drying	110	20	10
2	Pre-ashing	130	20	30
3		200	70	10
4		250	90	10
5		300	90	10
6		340	40	50
7	Ashing	1000	20	10
8	Atomizing	2500		5
9	Cleaning	2600	1	5
10		20	1	3
11		2600	1	5

解溶液を挟み込むように保持した後, 溶液がこぼれないように注意しながら 3 分間振り混ぜて Si を溶解させた (Fig. 1). この後得られた溶液中の Si を GFAAS によ

り測定した。GFAAS の条件を Table 1 に示す。測定においては、1 回につき 40 μl の試料溶液を、乾燥段階で 3 回炉内濃縮を行った後、40 μl のマトリックス修飾剤 (2% NH_4Cl -10% HBr 溶液) を添加することとした。

3 結果及び考察

3・1 溶解溶液の検討

GaAs ウェハ表面の Si を溶解させるためには、GaAs ウェハの極表面を溶解することが必要である。GaAs を溶解できる液の組成として、 $\text{HCl}-\text{Br}_2$ 溶液¹⁾³⁾、 $\text{HCl}-\text{HNO}_3$ 溶液(王水)、 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液等が考えられる。しかし、 $\text{HCl}-\text{Br}_2$ 溶液は反応が激しく、今回目的とした極表面の溶解には不適当であった。又、王水及び $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液では GFAAS 測定において、今回目的とする ng ml^{-1} 域の極微量の Si の定量を行うための十分な感度が得られなかった。以上のことから、溶解反応が比較的穏やかであり、かつ GFAAS で ng ml^{-1} 域の Si の測定が可能であった $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液を用いることとした。

3・2 溶解方法、溶解溶液量、及び溶解溶液濃度の検討

GaAs ウェハは通常、表面部に数 nm 程度の自然酸化膜を有し親水性であるため、溶解溶液は滴下した部分にとどまり、ウェハ上を移動させることができなかった。ウェハ表面のできるだけ多くの部分を溶解させるためには、溶解溶液量を多くする方法が考えられるが、Si が希釈されるため感度が低下するという問題がある。そこで、Fig. 1 に示した方法を考案した。この方法では、1 ml 以下の少量の溶解溶液を、2 枚のウェハ及びポリプロピレンリングによって保持するため、振り混ぜてもこぼれることなくリング内側表面を溶解させることが可能であった。又、溶解面積を大きくできるので、高感度化が可能であると考えられる。

そこで Fig. 1 に示した方法により、溶解溶液量、及び溶解溶液中の $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度について検討した。溶解溶液量を 0.3, 0.5, 及び 1.0 ml として溶解の操作性について検討したところ、1.0 ml ではウェハを振り混ぜる際に溶液がこぼれることがあり、0.3 ml では溶液がポリプロピレンリングに付着してウェハ表面を均一に溶解させることができなかった。よって、今回の実験では最も操作性が良好であった 0.5 ml を用いることとした。

次に 2 インチウェハを用いて、0.5 ml 溶解溶液中の $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度を $8 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3}$, $12 \times$

$10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3}$, $24 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ M と変化させて溶解操作を行い、得られた溶液中の Ga 及び As を誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) で測定、GaAs 溶解量を求めた。その結果、得られた溶解量はそれぞれ 240, 410, 1280 μg であった。なお、同一濃度の溶解溶液を用いた場合の GaAs 溶解量は 2 及び 3 インチウェハであれば同様の値であった。ウェハ表面の Si を定量する点を考慮すると、GaAs の溶解量が少ないとウェハ表面の Si を十分に溶解できない可能性がある。一方溶解量が多過ぎるとウェハ中に含まれる Si の影響が大きくなる可能性がある。又、後述する GFAAS による測定において、共存する Ga 及び As の影響が大きくなることも考えられる。よって、 8×10^{-3} M $\text{NH}_4\text{OH}-10 \times 10^{-3}$ M H_2O_2 溶液を用いることとした。この条件において溶解される GaAs ウェハの溶解深さは、2 枚のウェハの合計として、2 インチウェハで約 40 nm, 3 インチウェハで約 14 nm であった。次にこの 2 枚のウェハのそれぞれの溶解深さをレーザー干渉表面粗さ計によって測定したところ、溶解深さは 2 及び 3 インチのそれぞれについて、2 枚のウェハではほぼ同一の値であった。又、溶解操作を繰り返し行い、溶解深さの再現性を確認したところ、相対標準偏差 (RSD) として 2 インチウェハで 3.7%, 3 インチウェハで 4.7% であった。よって、今回決定した条件で、GaAs の溶解が効果的に行えることが確認できた。

3・3 GFAAS による Si の測定における Ga 及び As の影響の低減

GaAs ウェハの溶解により得られた溶液中には、微量の Si が ng ml^{-1} 程度、及びマトリックス成分として Ga 及び As が 500~600 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 程度含まれる。この溶液を GFAAS により測定したところ、Ga 及び As によるものと思われるバックグラウンド吸収が見られ、Si 測定の再現性を著しく低下させた [Fig. 2(A)]。そこで、このバックグラウンドを低減させる方法について検討した。中村ら¹⁾は、タングステニアマイザーを用いた原子吸光法によって GaAs 結晶中の不純物を測定する際、試料を HCl 及び Br_2 で溶解した後 NH_4Cl を添加して、Ga 及び As をアトマイザーにおいて揮散させる方法を検討し、良好な結果を得ている。又、文献⁴⁾によれば、Ga 及び As の塩化物あるいは臭化物は低沸点であり、200~400°C で揮散できると考えられる。以上のことから、この方法が今回の実験においても有効であると考え、Ga 及び As を塩化物あるいは臭化物として、黒鉛炉内で揮散させることを検討した。

Fig. 2 Effects of additions of matrix modifier on measurement of Si in Ga and As solution by GFAAS (A): without matrix modifier; (B): with matrix modifier (2% NH_4Cl -10% HBr solution, 40 μl); 1: background spectrum; 2: Si spectrum

マトリックス修飾剤として HCl , HBr , Br_2 水, 及び NH_4Cl を用い, これらの試薬の組み合わせを種々変えて $600 \mu\text{g ml}^{-1}$ の Ga 及び As を含む 10 ng ml^{-1} Si 測定におけるバックグラウンド吸光度の変化を観察したところ (Table 2), 10% HBr 及び 5% NH_4Cl を用いたとき, バックグラウンド吸光度を大きく低減することができた. この原因については更に詳しく検討を行う必要があるが, Ga 及び As (いずれも酸素と結合した状態で溶解していると考えられる) が HBr 及び NH_4Cl と反応し, 臭化物あるいは塩化物となって揮散したためではないかと考えられる. この Ga 及び As が揮散すると考えられる温度, すなわち $200\sim 400^\circ\text{C}$ の予備灰化段階において GFAAS の昇温速度が速いと Si の再現性が著しく低下した. Ga 及び As の揮散とともに Si が揮散していることが原因であると考えられるので, Table 1 に示したように, 昇温に時間をかけることが必要であった.

次に HBr 及び NH_4Cl 濃度を種々変えてバックグラウンド吸光度の変化を追跡するとともに, 10 ng ml^{-1} Si 標準溶液を 3 回繰り返し測定し, RSD を求めた (Table 3). NH_4Cl 及び HBr 量を増やすとバックグラウンド吸光度は小さくなったが, Si の繰り返し測定の

Table 2 Effects of additions of HCl , HBr , Br_2 , and NH_4Cl as a matrix modifier on background spectra by GFAAS

Matrix modifier solution ^{a)}				Absorbance of background ^{b)} (peak height)
3% HCl	10% HBr	0.1% Br_2	5% NH_4Cl	
—	—	—	—	2.1
○	○	—	○	0.3
○	—	○	○	1.0
○	—	—	○	1.5
—	○	—	○	0.3
—	—	○	○	1.6

○: added; —: not added.

a) 20 μl of the matrix modifier solution was added.

b) 120 μl of the sample solution (10 ng ml^{-1} Si and $600 \mu\text{g ml}^{-1}$ Ga and As in $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ NH_4OH - $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ H_2O_2) was used as a test solution.

Table 3 Effects of NH_4Cl and HBr concentrations on background spectra and on reproducibilities of Si by GFAAS.

Concentration ^{a)}		Absorbance of background (peak height)	RSD of Si ^{b)} , %
NH_4Cl , %	HBr , %		
2	10	0.22	0.9
5	10	0.10	2.1
8	10	0.09	3.5
10	10	0.11	4.0
8	2.5	0.42	1.1
8	5.0	0.28	2.2
8	7.5	0.16	3.9
8	20	0.08	5.7

a) 40 μl of the matrix modifier solution was used.

b) Estimated by 3 repetitive measurements of the sample solution (120 μl of 10 ng ml^{-1} Si and $600 \mu\text{g ml}^{-1}$ Ga and As in $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ NH_4OH - $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ H_2O_2).

RSD が大きくなる傾向にあった. そこで, バックグラウンド吸光度が比較的小さく, Si の繰り返し測定の RSD が最も小さい, 2% NH_4Cl -10% HBr 溶液 (40 μl) を用いることとした. このマトリックス修飾剤を添加して測定した結果, Fig. 2(B) に示したように, バックグラウンド吸光度を約 1/10 とすることができた. 又, Table 3 に示したように, Si のシグナルを安定化させることができた.

3・4 検量線

Si 濃度を段階的に変化させた 8×10^{-3} M NH_4OH - 10×10^{-3} M H_2O_2 溶液 (標準溶液) を用いて検量線を作成した. 又, $600 \mu\text{g ml}^{-1}$ GaAs 溶液に同様に Si 標準溶液を段階的に添加して添加検量線を作成し, 比較を行った. その結果, 両者の検量線の直線性は良好であり, 傾き及び空試験値もほぼ一致した. よって, 定量の際に用いる検量線には GaAs を共存させる必要がないことが分かった. 定量下限は空試験の繰り返し測定 ($n=5$) の標準偏差の 10 倍に相当する濃度として, 2 ng ml^{-1} であった. このときの標準溶液による検量線の相関係数は 0.9995, 空試験の Si 相当濃度は 3.5 ng ml^{-1} , 5 回繰り返し測定における RSD は Si 5 ng ml^{-1} で 5.9%, 20 ng ml^{-1} で 2.6% であった.

3・5 GaAs ウェハ-表面の Si の定量

本法により市販の数種類の GaAs ウェハ- (ノンドープ品) のミラー面について定量を行った. 定量操作においては, 2 枚のウェハ-の同一個所についてそれぞれ 3 回ずつ繰り返し溶解操作を行い, それぞれ GFAAS によって測定した. Table 4 に示した結果では, Si 濃度は $10^{11} \sim 10^{13} \text{ atoms cm}^{-2}$ の範囲であることが分かった. 試料 A, C, 及び E では 1 回目の溶解操作においてのみ Si が検出されたが, 2 回目以降は GFAAS の定量下限以下の値であった. このことから, Si は 1 回の溶解操作で十分に溶解されていることが確認できた. 又, 前処理中の環境からの Si の汚染は無視できる程度に小さいと考えられる. 試料 B 及び F については, 2 回目の溶解操作においても Si が定量された. 通常ノンドープウェハ-では, 固体中に含まれる Si 量は $10^{14} \sim 10^{16} \text{ atoms cm}^{-3}$ 程度であるため, GaAs ウェハ-の表面~数十 nm 程度の溶解において, 固体中に含まれる Si が $10^{12} \text{ atoms cm}^{-2}$ 程度の定量値に対して影響を与えることは考えにくい. よって, 試料 B 及び F のウェハ-は, 表面近傍に Si が多く含まれる試料であった

Table 4 Analytical results of Si on GaAs wafers
(Unit: $10^{11} \text{ atoms cm}^{-2}$)

Wafer	Sample	Analytical results [†]		
		First time	Second time	Third time
2-inch	A	47	<14	<14
	B	310	22	<14
	C	29	<14	<14
3-inch	D	<4	<4	<4
	E	5	<4	<4
	F	50	11	<4

[†] The determination procedure was repeated three times for the same place of the GaAs wafers.

め, 1 回目の溶解操作で Si を十分に溶解できなかったか, あるいは溶解操作において振り混ぜが不十分であったため, 1 回目の溶解操作では十分に溶解できなかったことが考えられる. 3 回目の溶解操作における定量値は GFAAS の定量下限以下であった. よって, 試料 B 及び F のウェハ-表面の Si 濃度は, 1 回目の定量値及び 2 回目の定量値の和であると考えられる.

以上の結果から本法では, $10^{11} \text{ atoms cm}^{-2}$ レベルの Si が定量でき, GaAs ウェハ-の微量不純物である Si の定量として有効な分析法であると評価できる.

本研究を行うに当たり, ご指導, ご助言をいただきました名古屋大学工学部原口紘彦教授に厚く御礼申し上げます.
(1996 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 45 年会において一部発表)

文 献

- 1) 中村 靖, 小林義男: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 446(1986).
- 2) 小塚祥二, 林 勝, 松永英樹: 日本分析化学会第 43 年会講演要旨集, p.610(1994).
- 3) W. Maenhaut: *Anal. Chem. Acta*, **75**, 31(1975).
- 4) 日本化学会編: 改訂 4 版 “化学便覧”, (1993), (丸善).

要 旨

ヒ化ガリウムウェハー表面（表面～数十 nm 付近）に存在するケイ素を黒鉛炉原子吸光法により定量するための検討を行い，以下の結果を得た．（1）ウェハーの溶解には，アンモニア-過酸化水素溶液が適当であった．溶解操作では 2 枚のウェハーの分析しようとする面で，ポリプロピレン製リング及び溶解溶液を挟み，振り混ぜることによりウェハーを溶解してケイ素を溶解させるとともに，溶解面積を大きくすることにより検出感度を高めることができた．（2）黒鉛炉原子吸光法による測定では，塩化アンモニウム-臭化水素酸溶液をマトリックス修飾剤とし，共存ガリウム及びヒ素を低温で揮散させることにより，ケイ素のシグナルのばらつきを低減した．定量下限は，空試験溶液の繰り返し測定における標準偏差の 10 倍に相当する濃度として， 2 ng ml^{-1} であった．この値は 2 インチウェハーで 14×10^{11} ，3 インチウェハーで $4 \times 10^{11} \text{ atoms cm}^{-2}$ に相当する．