技術論文

フッ化水素酸蒸気分解/マイクロコンセントリックネブライザー誘導結合プラズマ質量分析法によるシリコンウェハー表面の超微量ゲルマニウムの定量

藤原 健児^{®*}, 東森 陽子^{*}, 光亦 博志^{*}, 稲田 雅紀^{*}, 中原 武利^{**}

Determination of ultra-trace germanium on a silicon wafer
by hydrofluoric acid vapor-decomposition/
microconcentric nebulizer-ICP-MS

Kenji FUJIWARA, Yoko TOUMORI, Hiroshi MITSUMATA, Masanori INADA^{*} and Taketoshi NAKAHARA^{**}

^{*}Electronics Research Laboratory, Corporate Technology Center, Matsushita Electronics Corporation,
1-1, Saiwai-cho, Takatsuki-shi, Osaka 569-1193

^{**}Department of Applied Chemistry, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka
599-8531

(Received 28 January 1999, Accepted 2 March 1999)

Silicon/germanium (SiGe) compound semiconductor devices have attracted much attention as high-frequency devices. However, there is some possibility that germanium (Ge) contaminates silicon (Si) devices, because both SiGe and Si devices can be made on the same Si wafer, using the same process. We therefore need a technique to determine an ultra-trace amount of Ge on a Si wafer. We have adopted a conventional hydrofluoric acid (HF) vapor-decomposition method as a pretreatment technique. The recovery was more than 95% when using oxidizer, such as a nitric acid, as a recovery solution. On the other hand, we used a microconcentric nebulizer (MCN)-ICP-MS as a measurement technique to enhance the analytical sensitivity and precision, because the sample volume required for the analysis should be minimized to determine trace elements on a Si wafer. The detection limit (3σ) was 13 pg ml^{-1} for a 0.5 ml recovery solution and $3 \times 10^8 \text{ atoms cm}^{-2}$ for a 6-inch wafer, RSD(%) was less than 3% for a 5 ng ml^{-1} Ge standard solution. We confirmed that this technique made it possible to determine ultra-trace Ge with high sensitivity and precision.

Keywords : silicon/germanium compound semiconductor; hydrofluoric acid vapor decomposition; microconcentric nebulizer-ICP-MS.

^{*} 松下電子工業(株)電子総合研究所: 569-1193 大阪府高槻市幸町 1-1

^{**} 大阪府立大学工学部: 599-8531 大阪府堺市学園町 1-1

1 緒 言

近年、高周波デバイスの性能の向上は、携帯情報端末をはじめ情報通信機器の飛躍的な普及に大きく貢献して

いる。

現在までのところ、その素材として主にガリウム/ヒ素 (GaAs) 化合物半導体が用いられているが、今後、その新素材として注目されているのがシリコン/ゲルマニウム (SiGe) 化合物半導体である。

SiGe 化合物半導体を半導体プロセスを導入する場合、SiGe 化合物デバイスとシリコン (Si) デバイスは同一プロセスを用いて同一の Si ウェハ上形成できるため、Si デバイスへの Ge の相互汚染が、デバイス特性に大きな影響を及ぼすことが懸念される。したがって各々の半導体プロセス上で、Si ウェハ表面上の Ge 量を管理することは必要不可欠である。

これまで Si ウェハ表面の微量元素の定量には、主にフッ化水素酸 (HF) 蒸気分解/黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) が用いられてきた^{1)~3)}。この方法では Si 酸化膜を高純度の HF 蒸気中で溶解し、かつ測定に要する試料量を数十 μl オーダーに濃縮することができるため、高感度な分析が可能であった。そのためデバイスの電気的特性に影響を及ぼす微量アルカリ金属・アルカリ土類金属、遷移元素の定量法として幅広く適用されてきたが、Ge についてはその適用例は見られない。

そこで今回、著者らは Si 酸化膜中の Ge 定量の前処理法において、HF 蒸気分解法の適用性を検討した。

まず、HF 蒸気分解によって生成する可能性のあるフッ化ゲルマニウムは、非常に蒸気圧が高いため前処理において気化して消失する可能性がある。また、酸化ゲルマニウムの一部は鉍酸には溶解しないことから、HF 蒸気分解後の回収率に対する影響が懸念された。

一方、測定法については、GF-AAS の Ge の感度はそれほど高くないため、他の測定法を検討した。非破壊でのウェハ表面分析が可能な全反射蛍光 X 線分析法は比較的高感度であるが、その Ge に対する定量下限値は 6 インチウェハで $10^{10} \text{ atoms cm}^{-2}$ 程度である。これは、今回目的とした定量下限値である $10^8 \sim 10^9 \text{ atoms cm}^{-2}$ に対して、満足できる感度ではなかった。

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は非常に高感度な分析法であるが、同軸型ネブライザーによるプラズマへの導入では数 ml min^{-1} の試料量を要するため、試料の濃縮は制限される。また、電気加熱方式 (ETV) による導入では、試料量を数十 μl と濃縮可能であるが^{4)~6)}、しばしば ng ml^{-1} オーダーの低濃度域では、検量線の直線性が失われ、正確な定量値を得ることが困難となる。直線性を向上させる目的で、マトリックス修飾剤の添加効果を検討した報告^{7,8)}も見られるが、分析操作は煩雑となる。

Table 1 Instrumental operating conditions

Rf power	1300 W
Intermediate gas (Ar) flow rate	1.0 l min^{-1}
Plasma gas (Ar) flow rate	16 l min^{-1}
Nebulizer gas (Ar) flow rate	1.0 l min^{-1}
Chamber gas pressure	0.29 kgf cm^{-2}
Sampling depth	8.0 mm
Sampling/skimmer cone	platinum
Measured amu	74
Number of replicate measurements	3
Dwell time	1 s

今回、著者らはマイクロコンセントリックネブライザー (MCN)-ICP-MS の適用について検討を行った。MCN は、同軸型ネブライザーと同様な取り扱いで使用でき、かつ試料量が数十 $\mu\text{l min}^{-1}$ 程度と非常に少量で分析ができるという特長を持っている。

本検討を通じて、Si ウェハ表面の超微量 Ge の分析において、HF 蒸気分解が適当な前処理法であることを確認し、MCN-ICP-MS により 6 インチウェハでの検出限界 (3σ) として $3 \times 10^8 \text{ atoms cm}^{-2}$ の高感度な分析法を確立したので、以下報告する。

2 実 験

2.1 装 置

ICP-MS は、セイコー電子工業製 SPQ-9000 ICP 質量分析装置に CETAC Technologies 製 MCN を取り付けて使用した。MCN には静電気の分析精度への影響を考慮し、ポリイミド製チューブを使用し、試料の導入には SPETEC 製 PERIMAX12 ペリスタポンプを用いた。これらの装置条件を Table 1 に示す。

全反射蛍光 X 線分析 (TXRF) 装置は、テクノス製 TREX610 を用いた。

HF 蒸気分解にはポリプロピレン製密閉容器を用いた。また、Si ウェハの保持台にはポリエチレン製バランストレイを用いた。

2.2 試料、試薬及び器具

Ge 標準溶液として SPEX 製混合標準溶液 (10 mg l^{-1}) XSTC-8 を使用の都度、適宜希釈して用いた。

フッ化水素酸、硝酸、過酸化水素水は多摩化学工業製試薬を用いた。

イオン交換水は Millipore 製 Milli-Q SP.TOC により精製して用いた。

マイクロピペットには Nichiryo 製を用いた。

2.3 定量操作

本検討は, 前処理から測定に至るまで, すべてクラス 1 のクリーンルーム内で行った。

まず, HF 蒸気分解の妥当性, 及び回収液の種類の検討を行うために, 次のように疑似 Ge 汚染ウェハを作製して評価した。あらかじめポリプロピレン製密閉容器内に, 6 インチ Si ウェハをポリエチレン製バランストレイ上にウェハ表面が上向きになるよう静置し, HF 蒸気により Si ウェハ表面の自然酸化膜を溶解した。続いて, 直ちにウェハを真空ピンセットを用いて取り出し, 10 ng ml^{-1} Ge 標準溶液をマイクロピペットを用いて 0.2 ml 滴下し, 常温乾燥して疑似 Ge 汚染ウェハを作製した。次にこのウェハを用いて, 同様に HF 蒸気分解を行い, 続いて 0.5 ml 回収液をウェハ表面に滴下して, この液を転がすようにウェハ表面を走査させて回収した溶液を MCN-ICP-MS により定量し, 既知添加濃度からその回収率を評価した。

最後に本法の妥当性を確認するために, 半導体プロセスの SPM 洗浄 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) において, Ge 標準溶液を用いて Ge 汚染させた洗浄液により洗浄処理した Si ウェハを本法に適用した。

3 結果と考察

3.1 プラズマへの試料導入における MCN の適用

ウェハ分析では高感度化を図るために, 試料液を濃縮する必要がある。

本法での MCN を用いたプラズマへの試料導入では, 1 回の測定に要する試料量は $100 \mu\text{l}$ 程度であった。よって本法での MCN の適用は, 十分に濃縮した試料液をプラズマへ導入できるため, 高感度なウェハ分析を実現した。

3.2 ICP-MS 測定パラメーターの最適化の検討

測定における Ge シグナルの相対強度の向上, バックグラウンドシグナルの低減, 及び繰り返し精度 (RSD, %) の向上を目的として, 高周波出力, チャンバーガス圧力, 及びサンプリングデプスについて 5 ng ml^{-1} Ge 標準溶液を用いて最適化を行った結果, それぞれ 1.3 kw, 0.29 kgf cm^{-2} , 及び 8.0 mm であった。この条件下において, 5 ng ml^{-1} Ge 標準溶液の 5 回測定における RSD は 3% 以下であった。

3.3 回収液の種類及び回収率の検討

Si ウェハ上の Ge の存在形態にかかわらず, Ge を完全にイオン化させることを目的として, 酸化剤の添加

Fig. 1 Effect of acid concentration on the recovery of germanium

Ge(II), 1 ng; ○, nitric acid; ◇, hydrogen peroxide.

を検討した。ICP-MS 測定での分子イオンの影響も考慮し, 酸化剤として硝酸及び過酸化水素水を選び, それぞれの添加濃度について検討した。Fig. 1 は回収率と各々の添加濃度の関係を示す。硝酸, 過酸化水素水いずれにおいても 0.7 wt% まではほぼ 100% の回収率であったが, 0.7 wt% を超えると, 徐々に回収率は低くなっている。これは添加濃度が上がるにつれて Si ウェハ表面の酸化膜の再形成が起こり, その中に Ge が取り込まれるためであると推察できるが, 明確な現象は現在のところ分かっていない。

また, Fig. 1 において, 特に酸化剤添加の必要性が認められなかったのは, 用いた疑似 Ge 汚染ウェハ上のほとんどの Ge は水に可溶性のフッ化物の形態で存在しているためであると考えられる。一方, 各種半導体プロセスで処理された Si ウェハは, 実試料疑似 Ge 汚染ウェハのように必ずしも水に可溶性の形態で存在しているとは限らない。特に Ge が酸化物の形態で存在する場合は上記酸化剤の添加が必要となる⁹⁾。

したがって, Fig. 1 において回収率がほぼ 100% 一定範囲で酸化剤濃度が最大の 0.7 wt% を最適酸化剤濃度を選んだ。また, 酸化剤の時間的な安定性も考慮に入れ, 硝酸を最適回収液とした。

3.4 Si, F⁻イオンによる物理干渉の検討

本法の前処理では, Si 酸化膜を HF 蒸気により分解するため, 回収液の MCN-ICP-MS による定量において, Ge に対する Si, F⁻ の物理干渉が問題となってくる。その干渉は Si 酸化膜厚の増加に伴い, 顕著になると考え

Fig. 2 Effect of interference from Si and F^- ions on the relative intensity of germanium Ge(II), 5 ng ml^{-1} , Si wafer size, 6 inch.

られる。

Fig. 2 は Ge の相対強度と Si, F^- イオンの濃度の間を示したものである。スキマーコーン、サンプリングコーンにおいて、Si, F^- 及びそれらに起因する分子イオンは、酸化膜厚の増加に伴い、イオンレンズ系への Ge の導入をより抑制するため、Ge の相対強度は徐々に減少しているものと思われる。また、Si, F^- イオン濃度の増加に伴う MCN の試料噴霧率の低下が、Ge 相対強度の減少に起因していることも考えられる。

しかし、本検討において 6 インチ Si ウェハの酸化膜厚で約 100 nm まで増加しても減少率 10% 以下であり、定量に問題はないものと思われる。

3.5 検出限界

本法における Si 自然酸化膜中の Ge の検出限界（空試験値の 3σ ）は回収液量を 0.5 ml とした場合、回収液濃度で 13 pg ml^{-1} 、6 インチウェハにおいて $3 \times 10^8 \text{ atoms cm}^{-2}$ であった。

3.6 定量結果

本法の有用性を確認するため、半導体洗浄プロセスの SPM 洗浄 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) において、Ge 標準溶液を用

Table 2 Analytical results of Si wafers

Sample ^{b)}	Germanium/ $\times 10^9 \text{ atoms cm}^{-2} (\text{ng ml}^{-1})^a)$	
	Proposed method ^{c)}	TXRF ^{d)}
Wafer 1	$1300 \pm 16 (56 \pm 0.7)$	100
Wafer 2	4 (0.17)	< 10

a) Concentration of 0.5 ml recovery solution. b) 6 inch wafer. c) Mean $\pm$ standard deviation, $n = 3$. d) Replicate measurements, $n = 3$.

いて Ge 汚染させた洗浄液により洗浄処理した Si ウェハを本法に適用した。TXRF の定量結果も合わせて Table 2 に示す。ウェハ 1 において、本法と TXRF との間に一けた程度の定量値の差が見られた。TXRF は局所分析であるために、その定量値はウェハ面内に点状に分布する Ge の分布に大きく影響される。一方、本法はウェハ全面を均一に前処理するため、その定量値は Ge の面内分布に全く影響されないという特長を持っている。したがって、ウェハ 1 では、本法の定量値のほうが、TXRF のそれに比べて高くなっているものと推察できる。

3.2 において 5 ng ml^{-1} Ge 標準溶液の 5 回測定における RSD は 3% 以下であったが、上記実試料分析においても、RSD 3% 以下で定量できることが分かった。

本検討において、HF 蒸気分解/MCN-ICP-MS が Si 酸化膜中の超微量 Ge の定量に十分に適用できることを明らかにし、分析感度が TXRF に比べて一けた以上高い実用的な分析法を確立した。

文 献

- 1) A. Shimazaki, H. Hiratsuka, Y. Matsushita, S. Yoshii: Ext. Abst. 16th Conf. Solid State Devices and Materials, p. 281 (1984).
- 2) 谷添泰子, 角田成夫, 佐野正和, 藤野允克, 白岩俊男: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **38**, 177 (1989).
- 3) 藤野允克, 角田成夫: 表面科学, **10**, 162 (1989).
- 4) 江藤 徹: 日本分析化学会第 38 年会講演要旨集, p. 502 (1989).
- 5) 渡邊かおり, 森田 信, 下野次男: ウルトラクリーンテクノロジー, **5**, 287 (1993).
- 6) 長谷川 潮: Semiconductor World, **11**, 113 (1992).
- 7) R. D. Ediger, S. A. Beres: Spectrochim. Acta, **47B**, 907 (1992).
- 8) 森 俊雄, 藤原健児, 安宅とも子, 光亦博志, 中原武利: 日本分析化学会第 45 年会講演要旨集, p. 199 (1996).
- 9) 日本化学会編: “化学便覧基礎編 I”, 第 3 版, p.

135 (1984), (丸善).

要 旨

シリコン/ゲルマニウム (SiGe) 化合物半導体デバイスは高周波デバイスとして大きく期待されている。その半導体プロセスにおいては、SiGe デバイスと Si デバイスは同一プロセスを用いて Si ウェハ上に形成できるため、Si デバイスへの Ge 汚染が懸念される。したがって、Si ウェハ表面の超微量 Ge の定量技術は必要不可欠である。そこで今回、前処理法として HF 蒸気分解の適用を試みた。回収率については、硝酸などの酸化剤を回収液に選定することで、ほぼ 95% 以上の回収率を得ることができた。一方、測定法においては、ウェハ分析の高感度化を図る上で、試料液を濃縮することが必要であるため、100 μl 程度の試料量で分析可能なマイクロコンセントリックネブライザー (MCN)-ICP-MS を適用した。本法での検出限界 (空試験値の 3σ) は 0.5 ml 回収液濃度で 13 pg ml^{-1} , 6 インチウェハで $3 \times 10^8 \text{ atoms cm}^{-2}$ であった。RSD (%) は 5 ng ml^{-1} Ge 標準溶液において 3% 以下であった。本検討により、高感度、高精度かつ迅速な Si ウェハ表面の超微量 Ge の定量法を確立した。