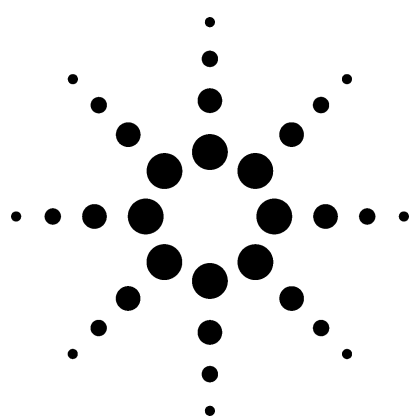


# Agilent 7500cs ICP-MSによる シリコンウエハ中の微量金属不純物の 分析



半導体

## 概要

新設計のAgilent 7500cs誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を使用して、高濃度シリコン(2000 ppm)中の微量金属不純物を分析しました。従来のICP-MSでは、シリコンに起因するスペクトル干渉のため、チタン、ニッケル、銅、亜鉛などの分析が困難でした。Agilent 7500cs ICP-MSは、スペクトル干渉の低減に有効なオクタポールリアクションセルを搭載し、従来困難だったこれらの元素についても、その元素の質量数で直接分析することが可能となりました。この分析に関して、SEMI(Semiconductor Equipment and Materials International)スタンダードで求められる検出レベルは、0.20~40pptです。

## はじめに

半導体製造業界では、次世代半導体に向けて、デバイスの改良や製造コストの削減を目指し、絶えず改善を続けています。半導体デバイスには、小型化、処理の高速化、高集積化が求められ、また、製造プロセスには、歩留まりを向上させ、デバイスの欠陥を減らすことが求められます。これらの目標を達成するために、シリコンウエハ内の微量金属不純物を分析する必要性は高まる一方です。

シリコンウエハ上の自然酸化膜あるいは熱酸化膜の純度を測定するため、気相分解法(VPD)など、さまざまな表面汚染サンプリング法が使用されています。自然酸化膜から得られたサンプル溶液のシリコン濃度は10 ppm未満であるのに対し、熱酸化膜のそれは2000 ppm、バルクシリコンウエハ分析のサンプル溶液にいたっては2%レベルにまで達します。一般に、シリコンウエハ関連の分析は、サンプル量が少量であるため、さらに困難を伴います。また、シリコンウエハサンプルの調整に使用する試薬は、超高純度レベルのものが必須となります。



Agilent Technologies

使用した装置は、低流量ネブライザを搭載したAgilent 7500cs ICP-MSです。マイクロフローネブライザ(MFN-100)、ペルチエ冷却スプレーチェンバ、広口径タイプのトーチインジェクタ、高効率の27 MHzプラズマ電源(1600 W)を使用することにより、サンプル中のマトリックスを十分にイオン化し、安定した分析を可能にします。

### 高シリコンマトリックス - 干渉の低減

従来の四重極型のICP-MSでは、半導体関連分野における重要な元素に干渉する多原子イオンの問題がしばしば生じます。プラズマ起因の干渉イオンであるAr、ArH、およびArOは、それぞれCa、K、およびFeに、また、シリコン起因の干渉(表1を参照)は、Ti、Ni、Cu、およびZnなどの重要元素に干渉します。Agilent 7500csでは、オクタポールリアクションシステム(ORS)を搭載し、これらの干渉を抑制します。ORSでは反応がシンプルな水素(リアクションモード)やヘリウム(コリジョンモード)を使用しています。

表1 Ti、Ni、Cu、およびZnにおけるシリコン起因の多原子イオン干渉

多原子イオン	質量	測定元素
<sup>30</sup> SiO, <sup>29</sup> SiOH	46	Ti
<sup>28</sup> SiF, <sup>30</sup> SiOH	47	Ti
<sup>28</sup> SiF, <sup>28</sup> SiFH	48	Ti
<sup>30</sup> SiF, <sup>29</sup> SiFH	49	Ti
<sup>28</sup> SiO <sub>2</sub>	60	Ni
<sup>28</sup> SiOF, <sup>30</sup> SiO <sub>2</sub> H	63	Cu
<sup>28</sup> SiOF, <sup>28</sup> SiOFH	64	Zn
<sup>30</sup> SiOF, <sup>29</sup> SiOFH	65	Cu
<sup>28</sup> SiF <sub>2</sub> , <sup>30</sup> SiOFH	66	Zn
<sup>30</sup> SiF <sub>2</sub> , <sup>29</sup> SiF <sub>2</sub> H	68	Zn

## 分析方法

### サンプルの前処理

始めに、シリコン片の表面の付着物を取り除くため、1:3のHF溶液に10分間浸します。その後、純水で表面をよくすすぎ、乾燥します。次に、密閉容器にそのシリコン片(2 g)を入れ、高純度HF (25 g) (多摩化学工業(株)製)とHNO<sub>3</sub> (15 g)を加え、ホットプレート上で60℃に加熱して分解します。ケイフ化アンモニウムなどの副生成物が認められた時は、適宜容器を振って溶解させます。完全に分解した後、溶液を冷まし、最終的なシリコン濃度0.2% (2000 ppm)となるように、3.8%HF-6.8%HNO<sub>3</sub>溶液で希釈します。

### ICP-MSによる分析

この分析では、ORS、シールドトーチシステム(STS)、およびMFN-100を搭載したAgilent 7500cs ICP-MSを使用しました。サンプルは68 μL/minで吸引し、トーチ(白金製2.0mm径インジェクタ)、PFA製スプレーチェンバ、PFA製エンドキャップを使用しました。Agilent 7500csでは白金製インタフェースが標準で搭載されています。装置条件については、表2を参照してください。

表2 ICP-MSの装置条件

パラメータ	ICP-MS条件
RF出力	1600 W
サンプリング位置	8 mm
キャリアガス流量	0.45 L/min
メイクアップガス流量	0.68 L/min
引出電極1	-152 V
引出電極2	-22 V

## 定量分析

定量分析は、マトリックスマッチングさせた標準溶液を用いて、検量線法により行いました。検量線法は、標準添加法に比べて迅速に定量分析を行うことが可能です。検量線には、シリコン2000 ppm溶液に多元素標準溶液を0、20、60、100 pptとなるように添加したものを使用しました。なお、不純物の混入を防ぐため、内標準は使用していません。

この検量線を使用して、シリコン2000 ppmに多元素標準溶液を50 ppt添加した標準溶液を定量した結果、良好な回収率を得られました。図1に、シリコン2000 ppm溶液における銅の検量線を示します。

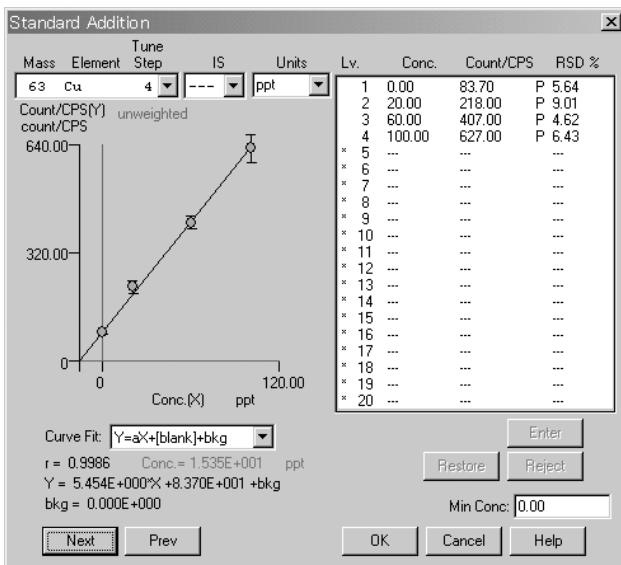


図1 2000 ppmシリコン溶液における銅の検量線

## 結果と考察

表3は、シリコン2000 ppm溶液における全測定元素の検出下限(DL)とバックグラウンド相当濃度(BEC)の一覧です。K、Ca、Ti、Fe、Ni、Cu、およびZnなど、従来困難だった元素においても、pptレベルのDLとBECが得られています。これらの結果から、Agilent 7500csは、高シリコンマトリックスにおけるプラズマおよびシリコン起因の多原子イオン干渉の低減に有効であることがわかります。

表3 シリコン2000 ppm溶液における、測定元素のDL (3  $\sigma$ )、BEC、および添加回収率

元素 (質量)	プラズマ 出力(W)	水素流量 (mL/min)	ヘリウム流量 (mL/min)	DL 3 $\sigma$ 、 n = 10 (ppt)	BEC (ppt)	添加回収率(% 50 ppt添加)
Li (7)	1600	-	-	0.64	1.2	81
Be (9)	1600	-	-	1.1	1.4	82
B (11)	1600	-	-	6.6	22	79
Na (23)	1600	5.0	-	16	18	95
Mg (24)	1600	-	-	0.68	2.9	83
Al (27)	1600	5.0	-	6.9	7.7	113
K (39)	1600	5.0	-	12	36	79
Ca (40)	1600	5.0	-	9.8	45	91
Ti (48)	1600	-	5.0	40	76	94
V (51)	1600	-	5.0	0.72	0.17	93
Cr (52)	1600	5.0	-	7.8	7.5	97
Mn (55)	1600	5.0	-	1.3	2.2	91
Fe (56)	1600	5.0	-	2.7	31	87
Co (59)	1600	-	5.0	1.6	2.6	98
Ni (60)	1600	-	5.0	6.8	6.9	94
Cu (63)	1600	-	5.0	2.6	15	95
Zn (64)	1600	-	5.0	11	14	94
Ga (71)	1600	-	5.0	15	51	95
Ge (72)	1600	-	5.0	8.1	3.3	90
As (75)	1600	-	5.0	18	19	94
Sr (88)	1600	-	-	0.91	1.6	82
Zr (90)	1600	-	-	1.5	2.3	84
Nb (93)	1600	-	-	0.31	0.30	83
Mo (95)	1600	-	-	2.1	2.1	85
Ag (107)	1600	-	-	2.7	4.5	80
Cd (111)	1600	-	-	1.4	1.5	88
Sn (118)	1600	-	-	0.84	2.8	85
Sb (121)	1600	-	-	0.29	0.80	84
Ba (137)	1600	-	-	1.3	0.90	85
Ta (181)	1600	-	-	0.18	0.17	85
Au (197)	1600	-	-	2.5	2.0	86
Tl (205)	1600	-	-	0.40	0.23	82
Pb (208)	1600	-	-	0.81	1.2	85
Bi (209)	1600	-	-	0.81	1.3	84
Th (232)	1600	-	-	0.20	0.19	80
U (238)	1600	-	-	0.28	0.18	81

50 pptの添加回収率は、全ての元素においてSEMIのガイドラインである75~125%内に入ります。

注記:

内標準を使用しない測定のため、サンプルの前処理が簡略化できると共に、汚染を防ぐことができます。

シリコン1000ppmの溶液に、100pptの標準液を添加して、2時間の安定性を調べました。その結果、5%RSD内と良好な安定性を示しました(図2)。

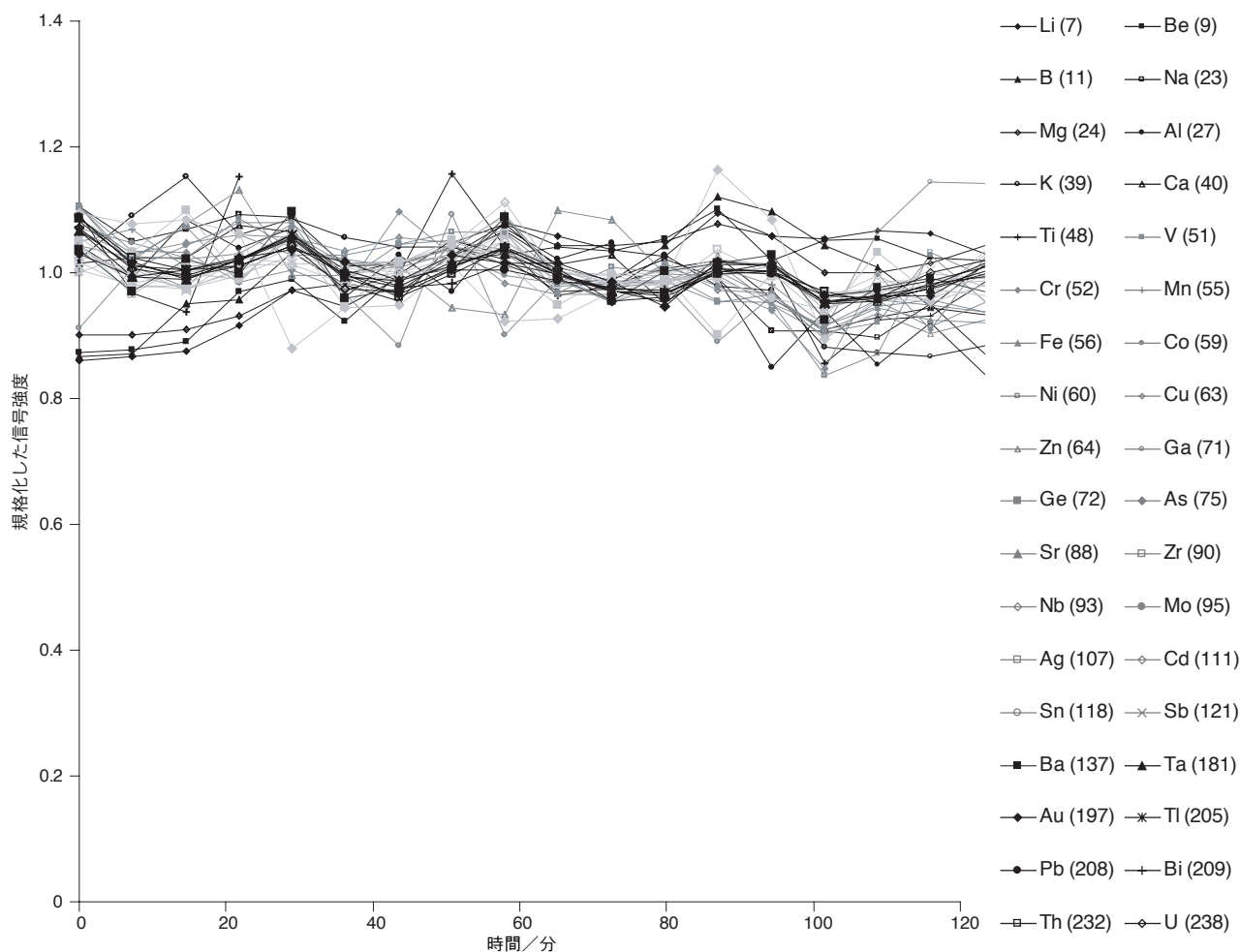


図2 混合標準溶液を100 ppt添加した1000 ppmシリコン溶液を、2時間連続測定した結果  
(1サンプルあたりの分析時間は、60秒のサンプル置換時間および3回の繰り返し測定を含め340秒)

## まとめ

2000 ppmシリコンマトリックス中の36元素を、マイクロフローネブライザ(MFN-100)搭載のAgilent 7500csを用いて分析しました。1回の測定で使用するサンプル量は約350  $\mu$ L、分析時間はわずか5分でした。測定元素は全て、1600Wのプラズマ条件下で、その元素の質量数で測定しました。

Agilent 7500csでは、あらかじめ、元素毎に設定した最適な測定条件を自動的に切り替えながら測定を行い、得られた定量結果を1枚のレポートに出力します。この結果から、ORSは、高濃度シリコン存在下においても、K、Ca、Ti、Fe、Ni、Cu、Znといった、プラズマ起因あるいはシリコン起因のスペクトル干渉低減に有効であることが示されます。

また、50 pptの添加回収率もSEMIスタンダードのガイドラインを満たす良好な結果が得られました。ORSを使用することにより、水素あるいはヘリウムといった反応性や作用がシンプルなガスでスペクトル干渉を低減し、マトリックス濃度が高いサンプルにおいても迅速に分析することができます。

## 詳細情報

アジレントの製品およびサービスの詳細については、当社のWebサイト([www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem))をご覧ください。

半導体計測分野の詳細については、  
[www.chem.agilent.com/cag/country/JP](http://www.chem.agilent.com/cag/country/JP)を参照してください。

アジレントは、本文書の内容、使用に関して生じた付随的または間接的な損害について、一切の責任を負いません。

ここに記載される情報、説明、および仕様は、予告なしに変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2003

Printed in the USA  
2003年11月19日  
5988-9529JAJP



Agilent Technologies