

報告番号 ※ 第 3352号  
乙

# 主論文の要旨

題名 電子部品材料の微量化学分析法の研究

氏名 北 爪 英 一

# 主論文の要旨

1

報告番号

※~~第~~  
乙

号

氏名

北

爪

英

一

本論文は、「電子部品材料の微量化学分析法の研究」と題し、半導体分野などで広く使用される薄膜材料や陰極材料などの微小な試料に対する化学分析法に関する研究成果を取りまとめたものである。

電子部品は材料のわずかな組成変化や極微量の不純物の含有率の変化で、特性が大きく支配される。このため、最近の電子工業の著しい発展に伴い、材料の精密な組成分析や微量不純物の定量分析への要求が非常に強くなってきている。しかし、電子部品は微細化、薄膜化の傾向が著しく、分析用試料重量として0.1~10 mg程度しか提供できない場合が多い。そこで従来の化学分析法によるgオーダーの試料を用いる分析法はそのまま適用できる例は少ない。マイクロ量の試料の分析に関しては、試料の前処理を含めて特別な考慮が払われねばならないが、従来そのような例は少なかった。実際の生産現場などでは、物理的な計測手法を用いて相対的な濃度変化で特性を評価している場合が多く、十分に信頼性のある濃度を用いた取扱いがほとんどなされていなかった。本研究はこのような状況のもとに行われた。

序論では、化学分析法による電子部品材料分析の重要性について述べ、従来の研究を概観した。また本研究の概要について述べた。

第1章および第2章は主成分の精密定量法に関する吸光光度法の応用である。第1章ではシリコン半導体の表面保護膜として、また不純物としてのリンの拡散源として広く用いられているリンガラス (PSG) 膜を試料として選び、吸光光度法に利用できる錯体の、安定な生成条件や、煩雑な操作に伴う誤差要因を減らすべく検討した。その結果、アンチモンを含むリン-アンチモン-モリブデン系の三元ヘテロポリ錯体を利用する吸光光度法が、共存するケイ素の影響を受けないことを見だし、PSG膜中のリンの分析に非常に有効であることがわかった。そこで、三元系ヘテロポリ錯体を利用する分析法を確立し、変動係数1.9%で実際試料に応用することができた。また、吸湿性など、材料自体の定量値に影響を与える性質についても考察を加えた結果、熱処理を行うことにより安定化させることができた。確立した定量法はリンを正確に、精度良く定量でき、半導体の製造プロセスの評価に寄与した。

第2章では、リンと同様に半導体分野で非常に重要な元素であるヒ素の精密定量法について論じた。ヒ素は第1章で述べたリンと同様に三元系ヘテロポリ錯体を生成するので、吸光光度法によるヒ素の定量に応用できると予想し、錯体の生成速度や吸収波長、共存元素の影響等について検討を加えた。その結果、リンの場合と同様にケイ素が存在していても良好な精度でヒ素を定量できることが明らかになった。そこで従来より、定量が難しく半導体製造プロセス上問題となっていた、半

# 主論文の要旨

2

報告番号

※ 第  
2

号

氏名

北 爪 英 一

導体用二酸化ケイ素薄膜中のヒ素の定量に応用することができた。

第3章では、原子吸光分析法によるリンの間接定量について述べた。一般に、原子吸光法は金属に対して高感度であり、材料中の不純物分析によく用いられてきた。しかし、リンやヒ素などの半金属元素に対しては、主共鳴線が真空紫外領域に存在することもあって高感度分析は困難であった。一方、アンチモンやモリブデンに対しては高感度で分析可能であるので、第1章で論じたリン-アンチモン-モリブデン系三元錯体のうち、アンチモンやモリブデンを定量することによって、リンを定量する間接定量法を検討した。錯体を有機溶媒で抽出することにより、アンチモンやモリブデンを多量に含む錯形成試薬より分離し、かつ濃縮を行った。原子吸光法の測定のための最適な抽出溶媒を種々検討した結果、酢酸ブチルが優れていることがわかった。検量線はモリブデンの測定では、リンとして0.01~0.15  $\mu\text{g}$ 、アンチモンでは0.1~2.0  $\mu\text{g}$ の範囲で良好な直線となり、微量のリンが定量可能であることを示した。同一有機相の繰り返し測定における変動係数はリン0.02  $\mu\text{g}$  (モリブデン測定の場合)において4.8%、および0.5  $\mu\text{g}$  (アンチモン測定)において2.0%であった。この方法をPSG膜およびケイ素中のリンの定量に応用し、良好な結果を得た。

第4章では、PSG膜と並んで半導体用表面保護膜として極めて重要なものの一つである窒化ケイ素薄膜の組成分析について論じた。試料をアルカリ融解し、ケイ素はモリブデンイエロー吸光光度法で定量した。窒素についてはアルカリ融解の過程でアンモニアに変換させて捕集し、イオン電極法で定量することを試みた。電極の周囲をパラフィンで固定させることにより、安定性が増し、良好な精度を得ることができた。多結晶窒化ケイ素粉末を用いて分析法の精度を調べた結果、各元素とも2%以内の変動係数で定量することが可能であった。

第5章では酸化物陰極の基体金属と金属酸化物間に生成する1  $\mu\text{g}$ 以下の極微量の中間生成物中のニッケル、タングステン、ジルコニウムの定量分析を検討した。陰極の試料面をアセチルセルロースに密着させ、試料面と反対方向の基体金属から電解エッチングを行い、試料を分離した。通常の電解法では均一なエッチングが不可能であったので、電極を移動させつつ電解を行う新しい方法を開発することにより、ほぼ完全な分離が可能となった。分離後の試料のうち、ニッケルについては原子吸光法、タングステン、ジルコニウムについては吸光光度法を用いて定量した。その結果、中間生成物の主成分は基体金属の主成分であるニッケルであり、他に10~20%のジルコニウムの酸化物が存在することが判明した。

第6章と第7章ではマイクロプローブテクニクの応用として、X線マイクロアナライザー(XMA)およびイオンマイクロアナライザー(IMA)を用いて微小な領域での組成を求めるための

# 主論文の要旨

3

報告番号 ※ 第 号 氏名 北 爪 英 一

方法について論じた。微小な領域では、存在する元素の絶対量が少ないため絶対検出限界の低い装置を用いる必要がある。第6章ではXMAを検出器として利用する新しい手法について検討した。試料(PSG膜)を溶解した溶液を直径10~100 $\mu\text{m}$ のシリコンウェハー上の微小な溝中に、自作した特殊なテフロンプローブを用いて誘導し、蒸発乾固させた。その後、溝中の残さをXMAで分析することにより、絶対量1ngのリンが定量可能となった。検出限界は0.02ng、精度は標準試料で変動係数として6.5%であったが、実際の試料では18%であった。

次に第7章ではイオンマイクロアナライザーを用いてPSG膜中のリンの高感度、高精度な定量分析を行うための諸条件について検討した。イオンマイクロアナライザーで $\text{P}^+$  ( $m/e=31$ )の定量を行うには、バックグラウンドの主成分である $\text{SiH}^+$  ( $m/e=31$ )の強度を低くすることが必要不可欠である。そのために、 $\text{SiH}^+$ の生成量と試料表面のガス吸着量との関係を明らかにした。その結果、 $\text{SiH}^+$ の生成を極小化する実験条件を確立することができた。そこでケイ素中の $10^{17}\sim 10^{20}$  atoms/ $\text{cm}^3$ 、PSG膜中の0.5~7 mol % ( $\text{P}_2\text{O}_5$ として)のリンの定量が可能となった。

第8章より第11章までは大気圧下でのアルゴンプラズマを光源とした、発光分光分析法の応用について論じた。第8章ではマイクロ波誘導プラズマ(MIP)発光分光分析法を用いて、微量タンタル試料中のサブppmの銅の定量を検討した。フィラメントに $\mu\text{l}$ オーダーの微量試料を乗せ、乾燥後、抵抗加熱を利用して試料を蒸発させMIPに導いた。またマトリックスの分離は微量スケールでのイオン交換分離法を用いた。その結果、試料10mg中のppm以下の銅を良好な精度で定量することができた。

次に第9章では誘導結合高周波プラズマ(ICP)への微量試料導入について論じた。試料の導入方法はMIPの場合と同様にフィラメントの抵抗加熱法を用いた。試料蒸発部の形状やフィラメント温度、また信号波形などを詳細に検討することにより、リン、ホウ素、ゲルマニウムなどの定量感度は数~100pgと、通常のネブライザーによる試料導入法と比較して1~2桁以上向上した。

次に第10章では第9章で述べたフィラメント蒸発-ICP発光分光分析法を、太陽電池や撮像管材料として最近非常に注目されているアモルファスシリコン材料中の微量ドーパントであるホウ素の定量分析に応用した。ホウ素はフィラメント上で試料を加熱濃縮する際に揮散し、低値を与えたので、リン酸を試料に添加することにより安定な化学形に変換し、回収率を高めることができた。その結果、従来のICP発光分光分析法では不可能であった数mg量の薄膜(厚さ約2 $\mu\text{m}$ )中のppmレベルのホウ素の定量が可能となった。

第11章ではフィラメント蒸発-ICP発光分光分析法を用いて、半導体基板中にドーパされた微

# 主論文の要旨

報告番号	※第 2	号	氏名	北 爪 英 一
<p>量不純物の、基板表面からの深さ方向濃度分布測定法を開発した。試料としては、半導体用シリコンウェハー中にイオン打込みにより、リンをドーピングしたものを用いた。シリコンウェハー表面に陽極酸化法を用いて 30~50 nm の二酸化ケイ素薄膜を生成させ、次にフッ化水素酸で薄膜をエッチングし、溶液中のリンを定量した。シリコンウェハー表面からの深さ方向の情報については、エッチング液中のケイ素を定量して求めた。このプロセスを繰り返し、試料中のリンを定量することにより、基板中の <math>1 \times 10^{18}</math> atoms/cm<sup>3</sup> までのリンの深さ方向拡散プロファイルが分解能 30~50 nm で得られた。</p> <p>本研究で得られた知見は、電子部品材料に関連する微量試料中の元素濃度を正確に求めるための分析手法として有用であると考えられる。また、近年電子部品材料の解析に広く使用されるようになったイオンマイクロアナライザーや X 線マイクロアナライザーなどの物理的手法による測定方法の精度および正確さを向上させるための標準試料を提供する上でも有用であると思われる。</p>				