

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4073138号
(P4073138)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 L 21/66	(2006.01)
GO 1 N 21/73	(2006.01)
GO 1 N 33/00	(2006.01)
HO 1 L 21/308	(2006.01)
	HO 1 L 21/66
	GO 1 N 21/73
	GO 1 N 33/00
	HO 1 L 21/308

Z
A
E

請求項の数 11 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-29806 (P2000-29806)
(22) 出願日	平成12年2月7日(2000.2.7)
(65) 公開番号	特開2001-223251 (P2001-223251A)
(43) 公開日	平成13年8月17日(2001.8.17)
審査請求日	平成18年2月3日(2006.2.3)

(73) 特許権者	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番6号
(74) 代理人	100077849 弁理士 須山 佐一
(72) 発明者	丸茂 吉典 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内
(72) 発明者	鈴木 要 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】石英中に含有される金属の分析方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体製造装置の構成部材用石英からなる石英試料の所望の深さの被分析層の表面を露出させる工程と、

前記石英試料の厚さを求める工程と、

前記被分析層を化学的に分解して分解物を得る工程と、

前記被分析層の厚さを求める工程と、

前記分解物と前記被分析層の厚さとから前記被分析層中に含まれる金属含有量を求める工程と、

を具備する、石英中に含有される金属の分析方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の石英中に含有される金属の分析方法であって、

前記被分析層の表面を露出させる工程が、前記石英試料表面をフッ酸(HF)でエッチングする工程であることを特徴とする石英中に含有される金属の分析方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の石英中に含有される金属の分析方法であって、

前記分解物を得る工程が、

前記被分析層表面に分解液を所定時間保持せしめ、前記被分析層を分解させる工程と、前記分解液を回収する工程と、

前記回収した分解液中の金属量を分析する工程と、

20

を具備することを特徴とする石英中に含有される金属の分析方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の石英中に含有される金属の分析方法であって、

前記分解液が、フッ酸 (HF) 単独、又は、フッ酸 (HF) を含む混合液であることを特徴とする石英中に含有される金属の分析方法。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載の石英中に含有される金属の分析方法であって、

前記金属量を分析する工程が、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、又は誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれることを特徴とする石英中に含有される金属の分析方法。

10

【請求項 6】

半導体製造装置の構成部材用石英からなる石英試料の所定の深さに位置する被分析層の表面を露出させる第 1 の工程と、

前記石英試料の厚さを求める第 2 の工程と、

前記被分析層を化学的に分解して分解物を得る第 3 の工程と、

前記被分析層の厚さを求める第 4 の工程と、

前記分解物と前記被分析層の厚さとから前記被分析層中に含まれる金属含有量を求める第 5 の工程と、

前記被分析層の更に厚さ方向内側に隣接する被分析層の表面を露出させる第 6 の工程と、前記第 2 の工程～前記第 6 の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の金属分布を求ることを特徴とする、石英中に含有される金属の分析方法。

20

【請求項 7】

請求項 6 に記載の石英中に含有される金属の分析方法であって、

前記第 1 の工程及び第 6 の工程が、前記石英試料表面をフッ酸 (HF) でエッティングする工程であることを特徴とする石英中に含有される金属の分析方法。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載の石英中に含有される金属の分析方法であって、

前記分解物を得る第 3 の工程が、

前記被分析層表面に分解液を所定時間保持せしめ、前記被分析層を分解させる工程と、

前記分解液を回収する工程と、

30

前記回収した分解液中の金属量を分析する工程と、

を具備することを特徴とする石英中に含有される金属の分析方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の石英中に含有される金属の分析方法であって、

前記分解液が、フッ酸 (HF) 単独、又は、フッ酸 (HF) を含む混合液であることを特徴とする石英中に含有される金属の分析方法。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載の石英中に含有される金属の分析方法であって、

前記金属量を分析する工程が、

原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、又は誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれることを特徴とする石英中に含有される金属の分析方法。

40

【請求項 11】

請求項 6 乃至 10 いずれか 1 項に記載の石英中に含有される金属の分析方法であって、

求めた前記石英試料の厚さ方向の金属分布から、前記石英試料の拡散係数を求ることを特徴とする、石英中に含有される金属の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は石英の分析方法に係り、更に詳細にはシリコンウエハなどの半導体基板を熱処理する処理装置を構成する石英製品に含まれる金属含有量を定量分析する分析方法に関する

50

。

【0002】

【従来の技術】

従来より、半導体ウエハを熱処理する熱処理装置では、複数枚の半導体ウエハを略水平に保持した状態で熱処理装置に収容し、熱処理装置内のヒータで加熱する構造となっている。図7は代表的な熱処理装置の概略構成を示した垂直断面図である。

【0003】

この図7に示したように、複数枚の半導体ウエハが熱処理装置内に収容されている。熱処理装置内では略円筒形の石英ガラス炉心管が配設されており、半導体ウエハはこれらを略水平に保持するウエハーポートと共に前記石英ガラス炉心管内に収容され、略真空に保たれた状態で、石英ガラス炉心管を包囲するように配設されたヒータからの熱で加熱処理される。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、熱処理装置を構成する部材には金属製の部材もあり、加熱の際に当該金属部材から金属原子が熱拡散などにより石英製品の表面に付着する。

【0005】

石英製品表面に付着した金属原子は石英製品内部方向に拡散する。特に石英製品が石英ガラス炉心管の場合、石英中を拡散した金属原子が石英ガラス炉心管内部の熱処理中の半導体ウエハに付着することにより、いわゆるコンタミネーションとなり半導体ウエハの不良発生の原因となる。

20

【0006】

ここで、石英ガラス炉心管の物性や組成が前記銅の拡散、汚染と関係があると考えられるため、石英ガラス炉心管を形成する石英材料の物性や組成を管理する必要がある。特に、石英ガラス中を銅などの金属原子が拡散するときの拡散係数が汚染物質の移動速度を把握する上での指標となるため、この拡散係数を正確に把握することが重要である。

【0007】

しかし、石英ガラス炉心管を製造するメーカーから提供される、石英ガラス管炉心管を構成する石英材料についての拡散係数データは各メーカーごとにばらつきが大きく、比較するメーカーどうしの間では最大10⁵倍程度もの差が見られるため、製品石英ガラス炉心管の品質をメーカー側から提供された拡散係数データで判断することは現実的でないという問題がある。

30

【0008】

また、従来の方法で測定された石英ガラス炉心管の拡散係数はSIMS法(二次イオン質量分析法)や光学的方法によるが、SIMS法では、検出下限が4.8 ppmと低く、また分析領域(深さ)も200 μm程度と小さく、測定能力が低い、測定精度が低い、などの問題がある。

【0009】

一方、光学的方法では深さ分解能が0.5 mmと厚すぎ、検出下限も10 ppbであり、測定能力、測定精度ともに十分満足できるものではなかった。

40

【0010】

本発明は上記従来の分析方法の問題点を解決するためになされた発明である。

【0011】

即ち本発明は、測定能力が高く、測定精度も高い、石英中に含有される金属の分析方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の石英中に含有される金属の分析方法は、半導体製造装置の構成部材用石英からなる石英試料の所望の深さの被分析層の表面を露出させる工程と、前記石英試料の厚さを求める工程と、前記被分析層を化学的に分解して分解物を得る工程と、前記被分析層の厚

50

さを求める工程と、前記分解物と前記被分析層の厚さとから前記被分析層中に含まれる金属含有量を求める工程と、を具備する。

【0013】

上記分析方法において、前記被分析層の表面を露出させる工程としては、前記石英試料表面をフッ酸（HF）でエッティングする工程を挙げることができる。

【0014】

また、上記分析方法において、前記分解物を得る工程として、前記被分析層表面に分解液を所定時間保持せしめ、前記被分析層を分解させる工程と、前記分解液を回収する工程と、前記回収した分解液中の金属量を分析する工程と、を具備する工程を挙げることができる。

10

【0015】

この分析方法において、前記分解液として、フッ酸（HF）単独、又は、フッ酸（HF）を含む混合液を挙げることができる。

【0016】

また上記分析方法において、前記定量分析する工程として、原子吸光分析法（AAS）、ICP-AES（誘導結合プラズマ原子発光分析法）、又はICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）により行なわれる工程を挙げることができる。

【0017】

本発明の他の分析方法は、半導体製造装置の構成部材用石英からなる石英試料の所定の深さに位置する被分析層の表面を露出させる第1の工程と、前記石英試料の厚さを求める第2の工程と、前記被分析層を化学的に分解して分解物を得る第3の工程と、前記被分析層の厚さを求める第4の工程と、前記分解物と前記被分析層の厚さとから前記被分析層中に含まれる金属含有量を求める第5の工程と、前記被分析層の更に厚さ方向内側に隣接する被分析層の表面を露出させる第6の工程と、前記第2の工程～前記第6の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の金属分布を求める特徴とする。

20

【0018】

上記分析方法において、前記第1の工程及び第6の工程として、前記石英試料表面をフッ酸（HF）でエッティングする工程を挙げることができる。

【0019】

また上記分析方法において、前記分解物を得る第3の工程として、前記被分析層表面に分解液を所定時間保持せしめ、前記被分析層を分解させる工程と、前記分解液を回収する工程と、前記回収した分解液中の金属量を分析する工程と、を具備する工程を挙げることができる。

30

【0020】

この分析方法において、前記分解液として、フッ酸（HF）単独、又は、フッ酸（HF）を含む混合液を挙げることができる。

【0021】

上記分析方法において、前記定量分析する工程として、原子吸光分析法（AAS）、ICP-AES（誘導結合プラズマ原子発光分析法）、又はICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）により行なわれる工程を挙げることができる。

40

【0022】

本発明の分析方法では、石英試料の表面を薄い被分析層に分け、被分析層毎に化学的に分析するので、高精度の分析結果が得られ、信頼性の高い拡散係数を求めることができる。

【0023】

また、同一試料について外側から内側に向って隣接する多数の断層状に区切り、各層毎に化学的に分析するので金属原子の拡散する様子を詳細に検証することができ、それにより高精度の拡散係数を求めることができる。

【0024】

更に酸処理による化学的な方法で被分析層を露出させたり、分解液により石英試料の極表面のみを分解して分析するので、任意の深さの非常に薄い分析層単位で分析することができる。

50

き、石英試料中の拡散係数の分布を厚さ方向に分析することができる。

【0025】

更に分解液は分解液自身の表面張力により保持させてるので容器などからの汚染物の混入を最小限に抑えることができ、高精度の分析ができる。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一つの実施形態について説明する。図1は本実施形態に係る分析方法のフローを示したフローチャートであり、図2は同方法を実施する様子を模式的に示した図である。

【0027】

本実施形態に係る分析方法を実施するにあたり、まず矩形又は正方形の試料片1を用意し、この試料片1を表面処理液、例えばフッ酸(HF)中に浸漬して試料片1の表面をエッチングして被分析層としの層、例えば試料片1の表面から10μmの深さの層の表面を露出させる(ステップ1)。このときにエッチングする層の厚さは使用するフッ酸などの処理液の濃度やエッチングを行なう時間、温度などの条件を適宜調節することにより制御できる。

10

【0028】

次にフッ酸中から試料片1を取り出し、洗浄して乾燥させた後、試料片1の厚さを測定する(ステップ2)。この厚さ測定にはマイクロメーターや電磁波を用いた各種既知の測定方法で測定すれば良い。このときの厚さを例えばdnとして記録しておく。

20

【0029】

次に、試料片1の片面に分解液2として、例えばフッ酸と硝酸との混合液を滴下する(ステップ3)。このときの分解液2はフッ酸単独でもよく、フッ酸と他の酸、例えば硝酸、塩酸、硫酸等を混合したものでもよく、フッ酸と過酸化水素とを混合したものでも良い。石英中の金属原子の溶存性の点を考慮するとフッ酸と硝酸との混合液を用いるのが好ましい。

【0030】

分解液2の組成や濃度、混合液中の混合比率などは例えば試料片1の石英の表面を30分程度で10μmずつ分解していくのに適切な値に調節するのが好ましい。

30

【0031】

分解液2を滴下したら、そのまま適当な温度で保持し、石英試料片1表面が極薄い層、例えば厚さが10μm程度の層だけ分解させる(ステップ4)。このとき、分解液2は分解液2自身の表面張力により試料片1上に保持されるので蓋や容器などは不要である。そのため、この分解時に分解液2が容器に付着した物質により汚染されたり、蓋に付着して分解液2の量が変動することがない。また分解液2が広がる面積Sを測定するか、予め面積が既知Sの範囲に分解液2が広がるようにして保持する。

【0032】

この分解液2を保持するときの時間や条件は設計事項であるが、例えば30分程度で石英表面が10μm程度分解されるように調節するのが好ましい。

【0033】

40

次いで所定時間が経過して分解が終了したら、分解液2を回収する(ステップ5)。

【0034】

かくして得た分解液2を定量分析装置にかけて、分解液2中に含まれる金属、例えば銅の含有量を分析する(ステップ6)。このときに用いる定量分析装置はどのような装置を用いても良いが、代表的には例えば原子吸光分析(AAS)装置やICP-AES(誘導結合プラズマ原子発光分析法)、或いはICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法)を用いることができる。このときに得た金属量を例えばCnとして記録する。

【0035】

次に、前記ステップ4で表面を分解した石英試料片1の厚さを前記ステップ2と同様の方法により測定する(ステップ7)。このときの試料片1の厚さをdn+1として記録する

50

。

【0036】

次に以上のようにして求めたデータから前記被分析層の金属濃度を算出する（ステップ8）。即ち、ステップ2で求めた試料片1の厚さ d_n とステップ7で求めた試料片1の厚さを d_{n+1} とから被分析層の厚さが求められ、それにステップ4で求めた面積 S を積算することにより被分析層の体積 V_n が求められる。この体積 V_n 中にステップ6で求めた量 C_n の金属が含まれているので、被分析層中に含まれる金属濃度は C_n / V_n で与えられる。

【0037】

この金属濃度が与えられると、この被分析層の拡散係数 D は、Fickの第2法則、 $C / t = D \cdot X^2 / 4$ から、 $\ln C = -X^2 / 4Dt + A$ として与えられる。（式中、 C ：深さ X での濃度 [atoms/cm³]， D ：拡散係数 [cm²/s]， X ：深さ [cm]， t ：拡散時間 [s]， A ：定数）

こうして得られた拡散係数を D_n として記録する（ステップ9）。

【0038】

次いで、更に内側の層についても被分析層として定量分析する必要があるか否かを判断する（ステップ10）。更に定量分析する必要がある場合には、ステップ1に戻り、更にフッ酸を用いて内側の層についても上記と同様にステップ1～9の操作を繰り返して拡散係数 D_{n+1} を求める。

【0039】

以下同様にステップ1～10の操作を繰り返すことにより、石英試料片1の外側から内側に向けて約10μm程度の厚さに薄い被分析層を形成しながら、それぞれの拡散係数 $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n, D_{n+1}, D_{n+2}, \dots, D_X$ を求めて記録してゆき、最も内側の被分析層の定量分析が終了した時点で全ての分析操作を終了する。

【0040】

以上説明したように、本実施形態に係る分析方法によれば、フッ酸を用いて所望の深さにある被分析層の表面を露出させてから当該被分析層の金属含有量を分析するので、石英試料片1の任意の深さの金属含有量、ひいては任意の層の拡散係数を分析することができる。

【0041】

また、分解液2を用いて被分析層を分解して定量分析するので、非常に薄い被分析層についての分析ができる。

【0042】

更に分解液2は分解液2自身の表面張力で試料片1上に保持されるので、分解時に汚染物が分解液2中に混入する虞れが非常に低い。

【0043】

また、分解液2という液状で分析するので、試料片1の形状についての自由度が大きい。

【0044】

（実施例）

以下、本発明の実施例について説明する。

【0045】

分析実験用測定試料として、縦×横×厚さ = 20mm × 20mm × 4mmの分析用石英試料片1を調製した。銅原子が石英試料内部を拡散するときの状態を調べるため、この試料片1の片面に銅濃度10ppmの銅溶液を塗布し、大気圧下で1050℃に保ち、この状態で24時間加熱させ、銅原子を拡散させた。

【0046】

次いで、試料片1の表面を洗浄した後この試料片1をフッ酸中に浸漬させ、最外層を10μm程度エッティングして分析が必要な被分析層の表面を露出させた。

【0047】

次にこの試料片1の厚さ d_1 を求めた後、分解液2として25%フッ酸と0.1規定硝酸

10

20

30

40

50

との混合液を調整し、前記試料片 1 上に滴下した。この状態で分解液 2 自身の表面張力で分解液 2 を試料片 1 表面上に保持させ、被分析層を分解させた。約 30 分程度分解した後分解液 2 を回収し、銅を含むと考えられる分解液 2 を得た。

【0048】

この回収した分解液 2 を原子吸光分析装置 (AAS) にかけ、分解液 2 に含まれる銅の定量分析を行なって銅の含有量を得た。

【0049】

一方分解液 2 で分解した後の試料片 1 の厚さを測定して厚さ d_2 の値を得た。

【0050】

先に測定して求めた厚さ d_1 と最後に測定して得た厚さ d_2 とを差し引きして被分析層の厚さが得られた。

10

【0051】

その後の実験により、本発明の分析方法で分析する場合の深さ分解能は約 10 μm 程度であり、石英試料中に含有される金属の検出下限は 2.8 ppb であることが確認された。

【0052】

(再現性検証実験)

本発明に係る分析方法について再現性を検証する実験を行なった。

【0053】

上記実施例と同じ方法により試験片を 2 個作成し、銅の溶液を塗布して強制汚染サンプルを 2 個調整し、これらのサンプルについて上記実施例と同じ操作を行なって銅の拡散状態を調べた。結果を図 3 のグラフに示す。グラフの横軸は石英試料の表面からの距離 (深さ) を表し、縦軸は含有される銅の濃度を表している。この表から明らかなように、二つのサンプルのデータは非常に近似しており、高い再現性を備えていることを示している。

20

【0054】

(クロスコンタミ検証実験)

次に本発明の分析方法についてクロスコンタミネーションの検証実験を行なった。実験方法としては上記実施例で調整したのと同じサンプル (強制汚染サンプル) と、銅溶液を塗布しない石英試料そのままのサンプル (バルク材) とを調製し、これら二つのサンプルを、同じ処理空間に収容し、この処理空間を 50 % フッ酸環境下に保ち、一定時間この状態を保持した。強制汚染サンプルの銅濃度を図 4 に示したように各種値に変え、バルク材への影響を調べた。

30

【0055】

バルク材の銅汚染状況を調べたところ、図 4 に示すようにバルク材への影響はほとんど見られなかった。

【0056】

以上、従来の分析法と本発明に係る分析方法との差異を図 5 に示す。

【0057】

この図 5 に示すように、本発明は深さ分解能、検出下限、分解領域 (深さ)、クロスコンタミ、及び再現性の全ての点で従来法には見られない優れた点を備えていることが確認された。

40

【0058】

図 6 に製法による石英の分類と各製法による石英の差異を示す。この図 6 に示すように、電気溶融法により製造される石英は OH 量、金属量、ともに少ないとから、より品質の高い石英製品が得られると考えられる。

【0059】

なお、本発明は上記実施形態や実施例に記載された範囲に限定されない。

【0060】

例えば、上記実施形態、実施例では石英中に含有される銅の濃度や拡散係数を分析する場合を例にして説明したが、銅以外の金属についても同様に適用できる。

【0061】

50

また、上記実施形態では、石英試料片1の外側から内側に向けて被分析層を多段層に分け、各被分析層について順次定量分析する場合について説明したが、定量分析する被分析層は一層のみでもよく、石英試料片1の最外部から分析可能な全ての層について定量分析してもよく、特定の深さのいくつかの被分析層についてのみ定量分析することも可能である。

【0062】

【発明の効果】

本発明の分析方法によれば、石英試料の表面を薄い被分析層に分け、被分析層毎に化学的に分析するので、高精度の分析結果が得られ、信頼性の高い拡散係数を求めることができる。

10

【0063】

また、同一試料について外側から内側に向って隣接する多数の断層状に区切り、各層毎に化学的に分析するので金属原子の拡散する様子を詳細に検証することができ、それにより高精度の拡散係数を求めることができる。

【0064】

更に酸処理による化学的な方法で被分析層を露出させたり、分解液2により石英試料の極表面のみを分解して分析するので、任意の深さの非常に薄い被分析層単位で分析することができ、石英試料中の拡散係数の分布を厚さ方向に分析することができる。

【0065】

更に分解液は分解液自身の表面張力により保持させるので容器などからの汚染物の混入を最小限に抑えることができ、高精度の分析ができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る分析方法のフローを示したフローチャートである。

【図2】本発明に係る分析方法を実施する様子を模式的に示した図である。

【図3】本発明に係る分析方法の再現性検証実験の結果を示すグラフである。

【図4】本発明に係る分析方法のクロスコンタミネーション検証実験の結果を示す図である。

【図5】従来の分析法と本発明に係る分析方法との差異を示した図である。

【図6】石製法による石英の分類と各製法による石英の差異を纏めた図である。

【図7】代表的な熱処理装置の垂直断面図である。

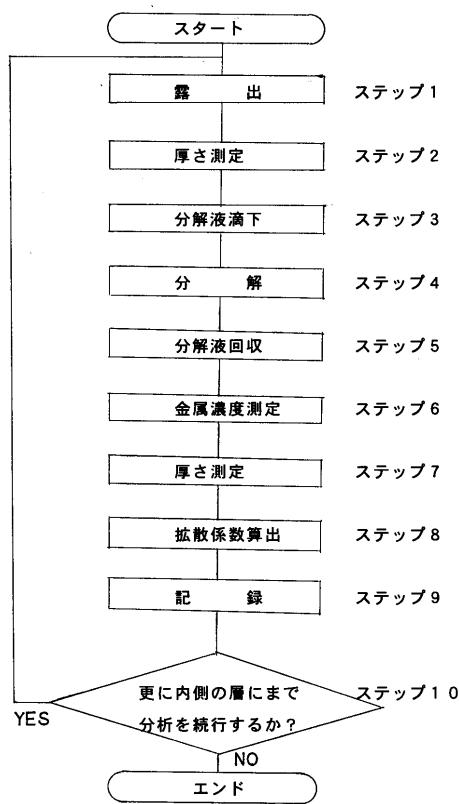
30

【符号の説明】

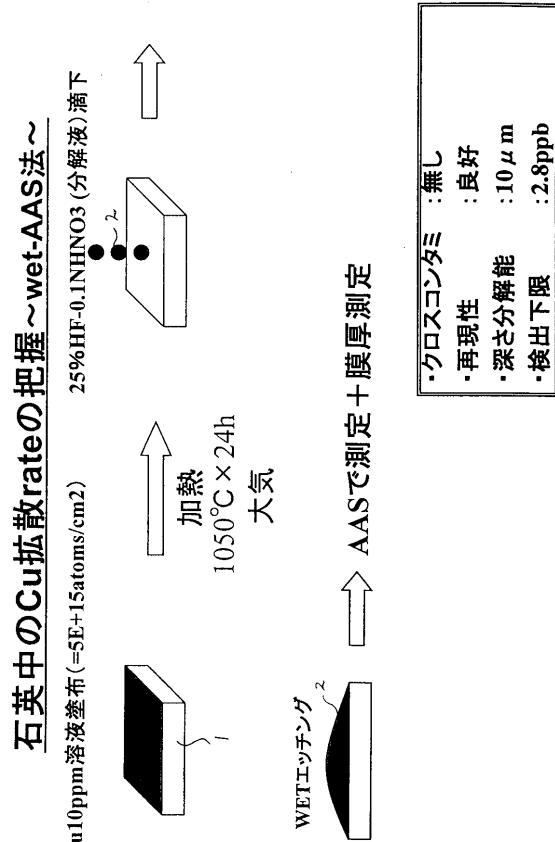
1 … 石英試料片1、

2 … 分解液。

【図1】



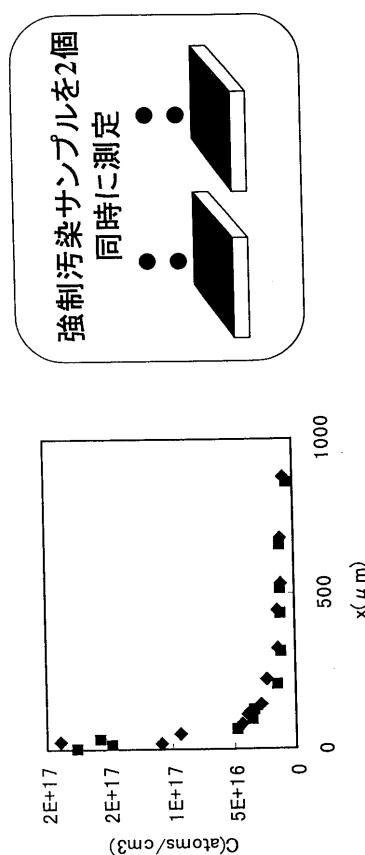
【図2】



【図3】

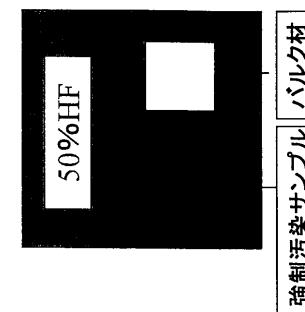
再現性検証実験

石英: N社 OH 溫度:1050°C 時間:24h



【図4】

クロスコニタミ検証実験



強制汚染サンプル		バルク材
100.04		N.D.
24.71		0.08
5.96		N.D.
2.27		0.09

N.D:Not Detect 検出限界:0.08ppb

強制汚染サンプル バulk材

【図5】

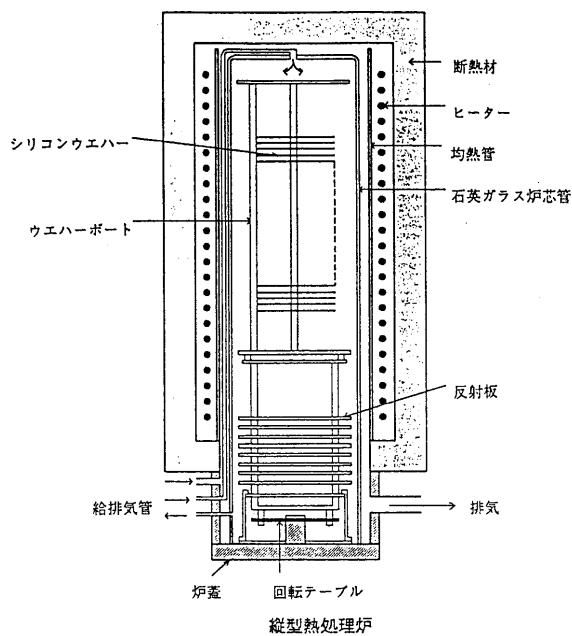
石英評価方法の比較

	SIMS	光学	TEL開発
深さ分解能	10nm	0.5mm	10 μ m
検出下限	4.8ppm	10ppb	2.8ppb
分析領域(深さ)	<200 μ m	4mm	4mm
クロスコントラミ	△	◎	◎
再現性	△	○	○

【図6】

分類	溶融石英	合成石英	
原料	電気溶融 水晶	火炎溶融 水晶	直接法、 SiCl4
ガラス化	電気炉	酸水素火炎溶融 酸水素火炎加水分解	プラズマ プラズマ
OH量(ppm)	~10	100~300	500~1500 ~5
金属量(ppm)	10~100	~100	~1 ~1
用途	半導体	半導体	光ファイバマスク 光ファイバー

【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 林 輝幸

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 650

東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 棚橋 隆司

神奈川県津久井郡城山町町屋 1-2-41

東京エレクトロン東北株式会

社内

審査官 田代 吉成

(56)参考文献 特開平09-008088 (JP, A)

特開平07-115115 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/66

G01N 21/73

G01N 33/00

H01L 21/308