

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4591851号
(P4591851)

(45) 発行日 平成22年12月1日 (2010. 12. 1)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/304 (2006. 01)	H O 1 L 21/304 6 2 2 A
G O 1 N 31/00 (2006. 01)	G O 1 N 31/00 S
G O 1 N 33/40 (2006. 01)	G O 1 N 33/40

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-68175 (P2005-68175)	(73) 特許権者	000245531
(22) 出願日	平成17年3月10日 (2005. 3. 10)		野村マイクロ・サイエンス株式会社
(65) 公開番号	特開2006-253420 (P2006-253420A)		神奈川県厚木市岡田二丁目9番8号
(43) 公開日	平成18年9月21日 (2006. 9. 21)	(74) 代理人	110000051
審査請求日	平成20年2月21日 (2008. 2. 21)		特許業務法人共生国際特許事務所
		(72) 発明者	遠 藤 睦 子
			神奈川県 厚木市 岡田二丁目9番8号
			野村マイクロ・サイエンス株式会社内
		(72) 発明者	吉 田 知 香
			神奈川県 厚木市 岡田二丁目9番8号
			野村マイクロ・サイエンス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体研磨スラリー中の金属の定量方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体研磨スラリー中の溶解金属の定量において、
 前記半導体研磨スラリーの pH を 1 以下とした後、pH を 2 ~ 9 とする pH 調整工程；
 前記 pH 調整した半導体研磨スラリーをキレート機能を有する担体と接触させるキレート担体接触工程；
 前記半導体研磨スラリーと接触させた後のキレート機能を有する担体に、酸水溶液を接触させる酸抽出工程；
 前記酸抽出工程で得た酸抽出液中の金属を定量する金属定量工程；
 を含んでなることを特徴とする半導体研磨スラリー中の金属の定量方法。

10

【請求項 2】

半導体研磨スラリー中の全金属の定量において、
 半導体研磨スラリーにフッ酸を加えて 50 ~ 300 にて処理するフッ酸処理工程；
 前記半導体研磨スラリーの pH を pH を 2 ~ 9 とする pH 調整工程；
 前記 pH 調整した半導体研磨スラリーをキレート機能を有する担体と接触させるキレート担体接触工程；
 前記半導体研磨スラリーと接触させた後のキレート機能を有する担体に、酸水溶液を接触させる酸抽出工程；
 前記酸抽出工程で得た酸抽出液中の金属を定量する金属定量工程；
 を含んでなることを特徴とする半導体研磨スラリー中の金属の定量方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体研磨スラリー中の金属の定量方法、特に半導体研磨スラリーについて溶解金属と全金属をそれぞれ分けて、しかも低濃度までも定量できる半導体研磨スラリー中の金属の定量方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体ウェーハの鏡面研磨は、研磨布を貼った定盤を回転させ、シリカを分散させた研磨スラリーを流しながら行なわれる。半導体ウェーハは、よく知られているように高純度が要求されており、研磨工程においても半導体ウェーハと直接に接する研磨スラリーに対しても所定の成分以外の成分（不純物）がないものが要求される。特にニッケルイオン（ Ni^{2+} ）や銅イオン（ Cu^{2+} ）は半導体ウェーハへの拡散速度が大きいことから研磨中に半導体ウェーハに入り込み、半導体ウェーハ及び基板の特性を損なう原因となることがある。しかし、半導体ウェーハの鏡面研磨を行う研磨装置は金属部分が多く存在し、研磨スラリーを使用するときに金属部分と接して研磨スラリーが金属汚染される可能性がある。従って、研磨スラリーは、研磨前の新しい研磨スラリー中ではもちろん、研磨を行っている途中でも金属による汚染程度を定量的に把握することが要求される。

【0003】

研磨スラリー中の金属イオンの分析法としては、スラリー中にフッ酸水溶液を添加し、シリカなどの砥粒を溶解させ、その溶解液を分析する方法が行われるが、これは研磨スラリーにおける砥粒内部に含まれる金属と、砥粒表面吸着金属と溶液中の金属の合計量（全金属）として捕捉される。

【0004】

一方、研磨スラリーにおいては、半導体ウェーハの性能に影響及ぼすのは砥粒表面吸着金属と、溶液部に含まれている金属であるとの観点から、研磨スラリーにキレート剤など金属イオンと錯体を形成する水溶性物質を添加して錯体水溶液とし、砥粒と分別した後、金属イオンを定量分析して溶液中の金属（溶解金属）の定量方法が提案された〔特許文献1参照〕。

【0005】

【特許文献1】特開平9-260319号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、半導体ウェーハに高性能が求められるに伴い、これを研磨する研磨スラリーにも金属汚染の低いものが求められるようになり、研磨スラリー中の金属に関して、より低い濃度まで正確に定量できる方法が要求されるようになってきた。かかる観点から、本発明の目的は、研磨スラリーについて簡単な操作で、従来より低い濃度まで金属を定量する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成すべく、請求項1の発明は半導体研磨スラリー中の溶解金属の定量方法であって、半導体研磨スラリーのpHを1以下とした後、pHを2～9とするpH調整工程、pH調整した半導体研磨スラリーをキレート機能を有する担体（以下、単に「キレート担体」と記す）と接触させるキレート担体接触工程、半導体研磨スラリーと接触させた後のキレート担体に、酸水溶液を接触させる酸抽出工程、酸抽出工程で得た酸抽出液中の金属を定量する金属定量工程、を含んでなっている。

【0008】

請求項2の発明は半導体研磨スラリー中の全金属の定量であって、半導体研磨スラリーにフッ酸を加えて50～300にて処理するフッ酸処理工程、pHを2～9とするpH

10

20

30

40

50

調整工程、pH調整した半導体研磨スラリーをキレート担体と接触させるキレート担体接触工程、半導体研磨スラリーと接触させた後のキレート担体に、酸水溶液を接触させる酸抽出工程、酸抽出工程で得た酸抽出液中の金属を定量する金属定量工程、を含んでなっている。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、半導体研磨スラリー中に多量に存在するアルカリ成分、シリカ成分に妨害されず、かつ試料の量を多くして分析することができ、これまでの方法に比して低濃度まで金属が定量可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明において対象とする金属は、半導体研磨スラリーにおいて本来極力排除されているが原料のシリカなど砥粒や水中に含まれ、あるいは半導体研磨スラリーの製造工程で外部から不本意に混入する金属である〔以下、特に断りのない限り単に「金属」と記す〕。このような金属は、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ストロンチウム(Sr)、モリブデン(Mo)、カドミウム(Cd)、錫(Sn)、アンチモン(Sb)、水銀(Hg)、鉛(Pb)などがあり、キレート担体により捕捉され得る金属であれば本発明方法で定量可能である。

【0011】

本発明は、半導体研磨スラリー中の金属をキレート担体に捕捉させ、次いでこの捕捉された金属を酸水溶液中に抽出させて金属を定量することを基本骨格としており、半導体研磨スラリー中の溶解金属を定量するには、pH調整工程、キレート担体接触工程、酸抽出工程、金属定量工程で行われ、半導体研磨スラリー中の全重金属を定量するには、フッ酸処理工程が行われた後に上記の工程が行われる。

【0012】

以下、本発明の各工程を順を追って説明する。本発明で分析対象とする金属は、本来的に半導体研磨スラリーに含まれないよう吟味されたにも拘わらず、避けられない事情から含まれるようになった金属であり、通常は極めて低濃度である。従って、以下に記載する水、酸、その他薬品は、本発明が対象とする金属を含まない高純度のもの、これを扱う器具類は金属溶出のないものであり、操作はクリーンな環境で行うことを前提にしている。

【0013】

半導体研磨スラリーは、半導体ウェーハを研磨するための砥粒をスラリーとしたものであり、pHは代表的には10～11の高アルカリになっている。

【0014】

半導体研磨スラリー中の金属は、砥粒内部に含まれている金属、砥粒表面に吸着している金属、スラリーの媒体液中に含まれている金属がある。本発明は、砥粒表面に吸着している金属とスラリーの媒体液中に存在している金属の合計を「溶解金属」として、砥粒内部に含まれている金属、砥粒表面に吸着している金属、スラリーの媒体液中に存在している金属の合計を「全金属」としてそれぞれ定量する。特に、半導体ウェーハに直接接触する機会の多い「溶解金属」を、「全金属」と区別することで汚染原因の特定がより明確になる。

【0015】

すなわち、溶解金属の定量は、半導体研磨スラリーを先ずpH1以下としてそのままpH調整の工程を行い、全金属の定量は、先ずフッ酸処理して砥粒を溶解させて均一な溶液とし、その後でpH調整工程に入る。

【0016】

フッ酸処理工程は、半導体研磨スラリーにフッ酸を入れて行われる。その条件は、砥粒が均一に溶解する条件であればよく、特に限定するものではないが、代表的には、半導体

10

20

30

40

50

研磨スラリーに対して1～10倍(容量)のフッ酸を加えた水中で、50～300 に加温して2～3時間保持する。フッ酸とともに、硝酸、塩酸、硫酸など他の酸を混合して用いてもよい。あるいは、密閉容器中で半導体研磨スラリーにフッ酸蒸気と接触させて行うこともできる。フッ酸処理の後、濃縮して残余するフッ酸を除去するとともに、全体量を減らすとこの後の操作が容易になり好ましい。

【0017】

次いで、pH調整工程に入る。これ以降の工程は、フッ酸処理をした場合とフッ酸処理のない場合のいずれも同じ操作となる。pH調整工程は、先ずpH1以下とし、次いでキレート担体が金属を捕捉するに最適pHにする。pH1以下とすることで、測定対象の金属が溶解して後述する定量精度を高めることができる。但し、フッ酸処理をした場合には、この処理で既にpH1以下の条件を満たしている。キレート担体が金属を捕捉するに最適pH工程は、キレート担体の性状と対象金属との関係で決められるべきものであるが、一般的な最適pH域の例を挙げれば、鉄(Fe)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、インジウム(In)、アンチモン(Sb)を対象とする場合にはpHが2～7、好ましくはpHが3～6であり、ベリリウム(Be)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)を対象とする場合にはpHが6～10、好ましくはpHが7～9であり、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)、カドミウム(Cd)、マンガン(Mn)、コバルト(Co)、鉛(Pb)、バナジウム(V)、錫(Sn)、水銀(Hg)などでは、pHが3～9と広い範囲で実施できる。

【0018】

キレート担体接触工程は、半導体研磨スラリーあるいはフッ酸処理で得た液体(以降、特に断りのない限りまとめて「試料液」と記す)とキレート担体を接触させることで行われる。ここで用いられるキレート担体は、水に溶解しないで金属キレート機能を有する樹脂あるいはキレート機能を有する繊維であり、両者を混合して用いてもよい。キレート機能を有する樹脂の代表的な例は、多孔性の架橋ポリスチレン樹脂、アクリル系樹脂などを母体とした樹脂にイミノジ酢酸のようなアミノカルボン酸基など金属キレート機能のある基を結合させたものであり、キレート機能を有する繊維の代表的な例は、セルロースやポリビニルアルコール繊維を母体とした繊維に同様イミノジ酢酸のようなアミノカルボン酸基など金属キレート機能のある基を結合させたものである。キレート担体は、対象とする金属により最適なキレート担体を選ぶのがよい。また、キレート担体には本発明で測定対象とする金属を含まないものを選ぶ必要があることはいうまでもない。

【0019】

試料液をキレート担体に接触させるに先立ち、先ずキレート担体を洗浄する。洗浄方法は、本発明は限定するものではないが、例えば硝酸水溶液で洗浄してキレート担体に残っている金属類を除去し、その後水洗し、アルカリ液、例えばアンモニア水または水酸化ナトリウム水溶液で洗浄する。必要により、以上の洗浄を繰り返して行い、キレート担体上に残存金属が確実にないようにし、かつキレート担体の金属捕捉活性を高める。

【0020】

次いで、試料液をキレート担体に接触させる。試料液とキレート担体の接触方法は、特に限定されないが、試料液にキレート担体を浸漬させる方法、キレート担体をカラムに充填して試料液を通過させる方法などがある。後者の方法では、キレート担体の量と金属捕捉能力により試料液を一回通液しただけで不十分なことがあり、必要により繰り返し通液して金属捕捉を行う。

【0021】

試料液中の分析対象の金属は通常極めて低濃度であり、それに比べてキレート担体のキレート能力は大きいので、キレート担体に対して試料の比率は、10～200倍(重量)程度である。キレート担体は、カートリッジに充填され、そのまま試料液を通して金属イオン類を捕捉する機能を有する固相抽出カートリッジが市販されており、これらを使用することもできる。

【 0 0 2 2 】

キレート担体は、試料液と接触させた後、水で充分よく洗浄してキレート担体接触工程を終了する。キレート担体接触工程で、試料液中の金属はキレート担体上にキレートされて安定に固定される。

【 0 0 2 3 】

酸抽出工程は、試料液と接触させた後のキレート担体について、酸水溶液と接触させてキレート担体上の金属を酸水溶液により抽出する工程である。ここで酸水溶液は、硝酸、塩酸、フッ酸、硫酸などの1～5 N水溶液である。酸水溶液との接触は、キレート担体を酸水溶液に浸漬して室温で1～10分時間程度保持すればよく、固相抽出カートリッジのキレート担体を用いた場合には、酸水溶液が固相抽出カートリッジと十分な接触時間を保てる速度で、必要により循環して流す。酸抽出工程により、キレート担体上に固定された金属は酸水溶液に移行する。

10

【 0 0 2 4 】

金属定量工程は、前工程における金属が移行された酸抽出液中の金属を定量して、最終的に半導体研磨スラリー中の溶解金属あるいは全金属量に換算する。酸抽出液中の金属定量方法は、公知の、例えば誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES）、原子吸光分析（AAS）などで実施できる。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法では、得られた金属量は、キレート担体と接触された試料液中の金属量となる。キレート担体は、キレート担体のキレート能力からみれば低い部分でのみ使用しており、多量の試料液から金属を捕捉することができる。従って、試料液を多く用いて、キレート担体上で金属を濃縮することが可能となり、試料液中の金属量を従来より2～100倍に精度を高く低濃度を定量できる利点がある。

20

【実施例】

【 0 0 2 6 】

以下の実施例、比較例では、クリーンルーム中で、硝酸、アンモニアなど使用薬品は、多摩化学（株）製の高純度試薬を使用した。

【 0 0 2 7 】

実施例1；本発明によるキレート樹脂を用いた溶解金属の定量：

pH調整工程：半導体研磨スラリー10 mLを、硝酸にてpH1以下とし、次いでアンモニアにて調節してpH3とpH8の二つを用意した。

30

キレート樹脂接触工程：内径20 mmのポリプロピレン製チューブにキレート樹脂（三菱化学（株）製、「ダイヤイオンCR11」（商品名））を約10 mmの高さに充填し、垂直に設置した。3 N硝酸水溶液、純水を交互に流し洗浄し、アンモニアにて樹脂の再生を行った。上記半導体研磨スラリーのpH3調製液とpH8調製液それぞれを4 mL / 分で流した。

酸抽出工程：キレート樹脂接触工程を終わったキレート樹脂のそれぞれについて、水で充分洗浄した後、3 N硝酸水溶液5 mLを流した（2倍濃縮となる）。

金属定量工程：酸抽出工程における硝酸水溶液を捕集し、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）〔パーキン社製、「DRCII」（型番）〕で金属の定量を行った。ここで得られた金属を、半導体研磨スラリー中の溶解金属とし、結果を表1に示す。

40

【 0 0 2 8 】

実施例2；本発明による全金属の定量：

実施例1と同じ半導体研磨スラリーを用い、フッ酸処理工程を行い、その処理液を用いて以降は実施例1と同様にして行った。

フッ酸処理工程：半導体研磨スラリー5 mLを、フッ酸20 mL、硝酸4 mL、水20 mLの混合溶液に加え、50～100℃で3時間保持し、半導体研磨スラリー中の砥粒を溶解させ均一液体とした。ここで定量された金属は、半導体研磨スラリー中の全金属とし、結果を表1に示す。

【 0 0 2 9 】

50

比較例 1 ; 従来法による溶解金属定量 :

実施例 1 と同じ半導体研磨スラリーを用い、同量の純水を混合し、この混合溶液 10 mL と、エチレンジアミン四酢酸 (E D T A) を 10 % 含有するアンモニア水溶液 20 mL をフッ素樹脂製の遠心管に入れ、錯体水溶液を作成した。次いで、この溶液を遠心分離機にて半導体研磨スラリー中の砥粒を分離し溶液部を採取。有機成分を取り除くために、硝酸と過酸化水素水の混合水溶液を添加し蒸発乾固した。残った成分を硝酸溶液にて回収し、回収液中の金属量を I C P - M S にて定量を行った。ここで得られた金属を、半導体研磨スラリー中の溶解金属とし、結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 0 】

比較例 2 ; 従来法による全金属定量 :

実施例 1 と同じ半導体研磨スラリーを用い、実施例 2 におけるフッ酸処理工程における均一液体を、実施例 1 の操作を行わず、上記の I C P - M S にて金属の定量を行った。高濃度のアルカリ金属が共存するため、分析装置の感度低下、分析時の質量干渉を抑えるために、希釈法を用いて定量を行った。ここで得られた金属を、半導体研磨スラリー中の全金属として、結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 1 】

実施例 3 ; 本発明によるキレート繊維を用いた溶解金属の定量 :

実施例 1 で用いたキレート樹脂の代りにキレ - ト繊維を用いた。

接触工程 : 内径 20 mm のポリプロピレン製チューブにキレート繊維〔キレスト (株) 製、「 W I - 1 0 」 (商品名) 〕を約 10 mm の高さに充填し、垂直に設置した。

その他の条件は実施例 1 と同様に行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 1】

		(ng/mL)							
	存在部位別 金属	p H	N i	C u	Z n	F e	P b	C d	M n
実施例 1	溶解金属	p H = 3	15	5	18	55	<1	—	—
		p H = 8	—	—	—	—	—	16	2
実施例 2	全金属	p H = 3	18	8	20	89	<1	—	—
		p H = 8	—	—	—	—	—	18	4
実施例 3	溶解金属	p H = 3	17	4	15	58	<1	—	—
		p H = 8	—	—	—	—	—	17	3
比較例 1	溶解金属	—	<20	<20	<20	56	<20	<20	<20
比較例 2	全金属	—	<20	<20	<20	89	<20	<20	<20

この結果から、本発明の方法によれば、溶解金属と全金属をそれぞれ分けて、従来より低濃度まで定量できることが分かる。また、キレ - ト樹脂とキレ - ト繊維の何れも測定に用いることができることが分かる。

【 0 0 3 3 】

実施例 4 ; 濃縮度を上げた低濃度金属の定量

半導体研磨スラリー量を、実施例 1、2 に対しそれぞれ 5 倍量用いて行い (10 倍濃縮となる)、鉛 (P b) を定量した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 4 】

【表 2】

(ng/mL)			
固相抽出 濃縮倍率		存在部位別 金 属	P b
2 倍	実施例 1	溶解金属	< 1
	実施例 2	全金属	< 1
10 倍	実施例 4	溶解金属	0. 2
		全金属	0. 3

10

固相抽出の濃縮倍率を 2 倍から 10 倍に上げることにより、さらに低濃度の分析値を得ることが可能となった。

【産業上の利用可能性】

【0035】

本発明により、半導体研磨スラリー中の溶解金属と全金属をそれぞれ分けて、簡単な操作で、しかも低濃度まで定量できる。これは、高純度の半導体研磨スラリーが使用される半導体研磨工程の管理において有用である。

20

フロントページの続き

(72)発明者 松 本 哲 郎

神奈川県 厚木市 岡田二丁目9番8号
会社内

野村マイクロ・サイエンス株式

審査官 岩瀬 昌治

(56)参考文献 特開平9 - 260319 (JP, A)

特開平2 - 95254 (JP, A)

国際公開第2004/084287 (WO, A1)

特開2000 - 266650 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304

G01N 31/00

G01N 33/40