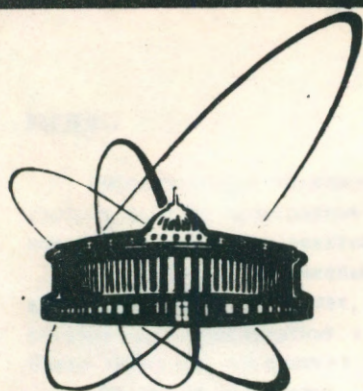


89-264



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P 256

14-89-264

Г. Рауш*, И. Сиклаине Ласло *, В. М. Назаров,
П. Бодон, Б. Тоот, И. Эрдейвари

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ
В ВЫСОКОЧИСТЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО
НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Направлено в "Journal of Radioanalytical
and Nuclear Chemistry, Articles"

* Центральный институт физических исследований
ВАН, Будапешт

1989

ВВЕДЕНИЕ

Высокоразвитая технология, осуществляющая производство микросхем, требует надежно проверенных и аттестованных веществ: кристаллов для подложек, химических реактивов, растворителей и газов.

На основании полученных до сих пор данных о высококачественных кремниевых монокристаллах, а также по сличениям результатов, полученных на стандартных эталонных кристаллах в различных странах, можно заключить следующее:

— чистота используемых кристаллических подложек^{/1/} (см. табл.1) (производства, напр., фирм Хобокен, Вакер, Шпуренметалле Фрейбург) сегодня уже по всем параметрам соответствует требованиям современной технологии, и проведение аналитического контроля рекомендуется только для новых разработок новой серии;

— в то же время чистота химических реактивов, растворителей, газов и вспомогательных веществ существенно отстает от чистоты подложки как в отношении металлических микропримесей, так и в отношении концентрации взвешенных твердых частиц.

Вследствие этого в технологическом процессе поверхности подложек могут повторно загрязняться, уровень загрязнения может увеличиваться даже на несколько порядков. В ходе термической обработки поверхностное загрязнение распространяется также на внутренние подслои. Это подтверждается нашими измерениями^{/2/}, схематично представленными на рис.1 и 2.

Явление повторного загрязнения поверхности, наблюдаемое у высокочистых подложек, побудило нас провести полный анализ некоторых часто используемых растворителей высокой чистоты в нейтронно-активационной лаборатории ЦИФИ.

Эти исследования были также поддержаны венгерским предприятием "Микроэлектроника", для выполнения которых мы применяли способ дистилляционной очистки, разработанный Центральным институтом химических исследований ВАН.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования были проведены совместно с Лабораторией нейтронной физики (ЛНФ) ОИЯИ, г.Дубна. Обогащение микропримесями и подготовку образцов, а также машинную обработку и идентификацию гамма-спектров мы проводили в лаборатории реакторного нейтронно-активационного анализа (НАА) в ЦИФИ.

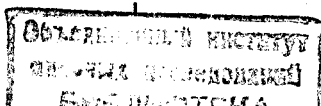


Таблица 1. Содержание микропримесей в высокочистом монокристалле кремния /средние значения/.

Элемент	концентрация	массовая доля	
	атом/см ³	нг/г	$\sigma, \%$
Na	3,3E14	5,5	8
Cr	4,5E12	0,17	18
Fe	1,6E15	64,3	22
Co	1,2E12	0,051	14
Cu	1,7E13	0,78	13
As	1,1E12	0,059	13
Ag	< 1,8E12	< 0,14	
Sb	1,0E11	0,0087	19
W	< 8,5E10	< 0,011	
Au	1,5E10	0,0021	14

σ - стандартное отклонение.

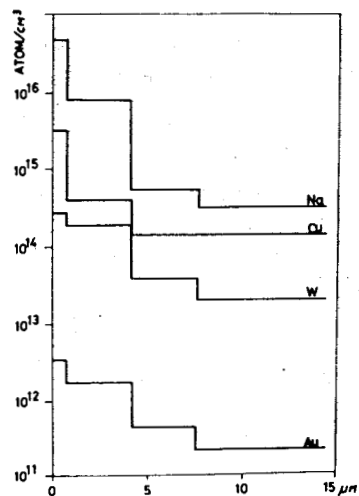


Рис. 1. Распределение микропримесей в подложке кремния во время технологического процесса. Толщина не менялась методом послойного стравливания.



Рис. 2. Авторадиографический снимок с приповерхностной области (толщина не более 15 мкм) подложки кремния. Темная часть - с покрытием из SiO₂, светлая часть - без покрытия. Темные точки - это место скопления микропримесей.

Облучение образцов нейтронами и измерение гамма-спектров были сделаны на реакторе ИБР-2 в ЛНФ. Каналы облучения с пневмотранспортом /K1 и K2/ при мощности реактора 2,0 МВт обеспечили следующие потоки нейтронов /³/ (в единицах 10¹²см⁻²с⁻¹):

Канал	Φ_{thermal}	Φ_{epi}	Φ_{fast}	t, °C
K1	—	0,20 ± 0,03	1,4 ± 0,16	70
K2	0,5 ± 0,06	0,10 ± 0,01	0,6 ± 0,04	50

В канале облучения K1 кадмиевый экран практически полностью поглощает тепловые нейтроны. Образцы были активированы в канале K2 в течение 20 минут и 24 часов соответственно для измерения короткоживущих и долгоживущих изотопов.

Сбор данных производился с помощью измерительно-вычислительного модуля "РЕГАТА" с памятью 4x4 Кбайт. Периоды регистрации составили 15 мин.

Детекторы :Ge (Li) объемом 50 см³ (Рига, СССР) с разрешением 2,8 кэВ (⁶⁰Co) и планарный Ge высокой чистоты (Canberra), разрешение 0,8 кэВ (¹³¹Ba).

Монитор и компаратор для потока : Au, Zr, Ni.

Обработка спектров и их идентификация : IBM PC/AT.

Площадь пика : программа GAMF (Hypermet).

Массовая доля : программа SP (библиотека ядерных данных k₀).

Обмен данными между двумя лабораториями осуществился с помощью гибкого диска для ПК ИБМ.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ОБОГАЩЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЯМИ

Для увеличения чувствительности определения элементов, расширения круга определяемых элементов, для увеличения аналитического отношения сигнал/шум, а также для уменьшения умеренного роста фона, вызванного применением полиэтиленовых контейнеров и особо чистых кварцевых контейнеров "SUPRASYL", образцы предварительно обогащались загрязняющими элементами. Для этого мы испаряли 100 см³ растворителя из фторопластовой емкости в присутствии прибл. 0,2 г адсорбирующего вещества марки "ULTRACARBON USP1-M/OZS", содержащего платину как внутренний стандарт в количестве 5 мкг/г. На рис.3 приведена схема вакуумной системы для испарения.

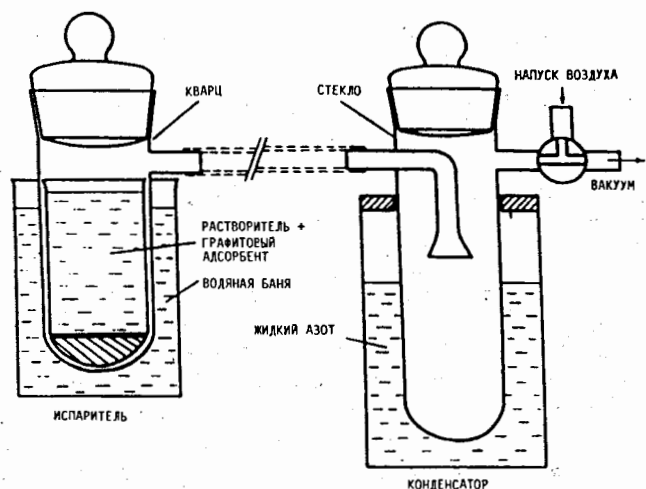


Рис. 3. Вакуумная система для обогащения микропримесями.

Время испарения менялось от 3 до 6 часов в зависимости от свойств растворителя. Емкость из фторопласта, полиэтиленовые и кварцевые контейнеры подвергались предварительной очистке в парах азотной кислоты и воды с помощью аппаратуры способом, опубликованным в литературе /4,5/.

Результаты анализа представлены в таблицах 2-4 как для очищенных, так и для неочищенных растворителей.

ВЫВОДЫ И ЗАМЕЧАНИЯ

При разработке любого способа концентрирования микроэлементов основным вопросом является физико-химическое поведение рассеянных элементов в этом процессе.

В нашем способе есть в принципе два источника потери или поверхностного загрязнения:

- адсорбция и/или растворение поверхности сосудов (площадью $\approx 100 \text{ см}^2$);
- испарение вместе с растворителем (с главным компонентом).

Для уменьшения адсорбционных потерь, с одной стороны, применялся вставной сосуд из менее поверхностно-активного фторопласта, с другой

стороны, адсорбент с поверхностью на порядок больше, чем у вставного сосуда. Таким образом, подлежащие концентрированию микропримеси в момент перемешивания связываются адсорбентом, прежде чем они осели бы на стенках сосуда или испарились бы частично вместе с растворителем.

Таблица 2. Массовая доля микроэлементов в ацетоне.

Элемент	ИСХОДНЫЙ (Е.Г.)		ОЧИЩЕННЫЙ	
	нг/г	$\sigma, \%$	нг/г	$\sigma, \%$
Na	76,2	3,7	12,6	4,5
Mg	8,7	27	< 2	
Al	2,5	4,7	1,2	5
Cl	28,7	4,8	11,4	6
K	< 0,5		< 0,5	
Ti	0,6	30	< 0,5	
V	0,01	29	< 0,001	
Cr	< 0,01		< 0,01	
Mn	< 0,005		< 0,005	
Fe	< 5		< 5	
Co	0,018	17	< 0,01	
Ni	< 1		< 1	
Cu	2,3	11	1,2	16
Zn	0,58	22	< 0,5	
As	< 0,001		< 0,001	
Br	0,33	9	0,075	13
Ag	< 0,02		< 0,02	
Sb	0,078	15	< 0,0005	
I	0,083	17	0,059	18
Ba	0,82	22	< 0,5	
Ce	< 0,01		< 0,01	
W	< 0,01		< 0,01	
Au	0,0009	9	0,0001	25
Hg	0,17	7	< 0,05	

Примечание: Е.Г. = Electronic Grade.

Поверхностное загрязнение образца снижается до минимума предварительным тщательным вывариванием сосудов, закрытой системой загрузки образца и низкотемпературным вакуумным испарением.

Процедура концентрирования микропримесей была проверена нами количественно в ацетоне и изопропаноле для нескольких микропримесей (напр. для Na, Cu, Br, Cl), у которых без обогащения чувствительность определения методом НАА больше, чем их концентрация, измеренная в растворителе. Для этого 1 см^3 растворителя в запаянном полиэтиленовом сосуде заморозили в жидком азоте и в течение одной минуты активировали. Эти результаты с относительным разбросом $\pm 24 \%$ совпали с результатами, полученными при обогащении, включая сюда и хлор.

Таблица 3. Массовая доля микроэлементов в изопропаноле.

Элемент	исходный (Е.С.)		очищенный	
	нг/г	$\sigma, \%$	нг/г	$\sigma, \%$
Na	65,8	3,4	9,3	4,8
Mg	< 2		< 2	
Al	0,59	6	0,34	10
Cl	92,3	1,8	27,6	4,2
K	< 0,5		< 0,5	
Ti	0,86	16	< 0,5	
V	0,003	27	< 0,001	
Cr	< 0,01		< 0,01	
Mn	0,026	18	< 0,005	
Fe	< 5		< 5	
Co	< 0,01		< 0,01	
Ni	< 1		< 1	
Cu	0,40	18	0,24	20
Zn	< 0,5		< 0,5	
As	< 0,001		< 0,001	
Br	4,1	2,8	0,053	23
Ag	< 0,02		< 0,02	
Sb	< 0,0005		< 0,0005	
I	< 0,02		< 0,02	
Ba	< 0,5		< 0,5	
Ce	< 0,01		< 0,01	
W	< 0,01		< 0,01	
Au	0,0077	5	< 0,00005	
Hg	< 0,05		< 0,05	

Таблица 4. Массовая доля микроэлементов без дистилляционной очистки.

Элемент	трихлорэтилен		трихлор-трифторэтан	
	нг/г	$\sigma, \%$	нг/г	$\sigma, \%$
Na	3,9	3,7	2,2	7
Mg	< 2		< 2	
Al	0,62	9	0,46	11
Cl	главный компонент		главный компонент	
K	< 0,5		< 0,5	
Ti	0,5		< 0,5	
V	< 0,001		< 0,001	
Cr	< 0,01		< 0,01	
Mn	0,011	10	0,008	12
Fe	< 5		< 5	
Co	0,071	16	< 0,01	
Ni	< 1		< 1	
Cu	0,36	17	0,56	10
Zn	< 0,5		< 0,5	

продолжение Табл. 4.

Элемент	трихлорэтилен		трихлор-трифторэтан	
	нг/г	$\sigma, \%$	нг/г	$\sigma, \%$
As	< 0,001		< 0,001	
Br	0,58	3,6	0,021	19
Mo	—		0,17	20
Ag	< 0,02		—	
Sb	0,006	20	< 0,0005	
I	< 0,02		< 0,02	
Ba	< 0,5		< 0,5	
La	0,009	23	0,18	13
W	0,09	26	< 0,01	
Au	0,0051	3,1	0,002	5
Hg	< 0,05		< 0,05	

Общие предписания, относящиеся к качеству особочистых растворителей, определяют также и максимально допустимое количество взвешенных твердых частиц в растворителе, которое обычно должно составлять 120-160 частиц/дм³. Число взвешенных твердых частиц исследо-

Таблица 5.

Концентрация взвешенных твердых частиц в различных растворителях.

Образец	Число частиц/дм ³
Ацетон	146 ± 23 % (*)
Изопропанол	152 ± 19 %
Трихлорэтилен	116 ± 27 %
Трихлор-трифторэтан	93 ± 31 %

(*) $\sigma, \%$: стандартное отклонение по 15 измерениям в поле изображения.

Система анализирует частицы размером от 0,3 до 1800 мкм в зависимости от увеличения в 13 поддиапазонах. Результаты измерений представлены в табл. 5.

На основе результатов измерений, подытоженных в табл. 2-5, исследованные растворители, исключая некоторые по содержанию натрия, соответствуют предписаниям микроэлектронной технологии. В ряде случаев метод очистки позволяет снижать уровень загрязнения по данным микроэлементам в 5-10 раз. В то же время выясняется, что нет необходимости подвергать дополнительной очистке некоторые высокочистые

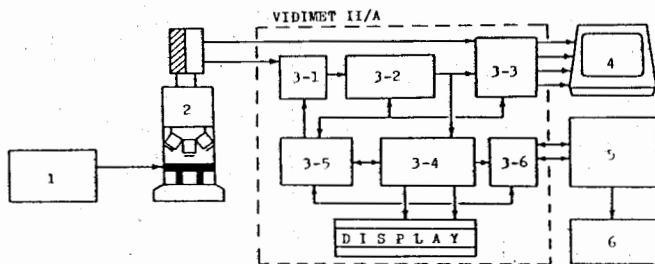


Рис. 4. Блок-схема для анализа оптических изображений. 1- подготовка образца, 2- исследовательский микроскоп и видеокамера, 3.1- АЦП, 3.2- память для изображения, 3.3- видеосмеситель, 3.4-арифметический процессор в реальном масштабе времени, 3.5- контроллер системы, 3.6- контроллер ввода/вывода, 4- цветной монитор, 5- головная ЭВМ, 6- принтер/графопостроитель.

растворители, они и в исходном виде удовлетворяют требованиям высокоразвитой технологии.

Конечно, мы хотим продолжать контроль чистоты дальше, охватывая более широкий круг микроэлементов, путем исследования искусственно загрязненных технологических растворителей-стандартов.

Работы в ЦИФИ были проведены на субсидию венгерского государственного фонда научных исследований (ОТКА), контракт № 1/2 1028.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rausch H.
A neutronaktivációs analízis és az autoradiográfia szerepe az elektronikai alkatrész kutatás-fejlesztésben.
Kémiai Közlemények, 68.kötet, (1987-88) p.67-77.
2. Rausch H.
Investigation of Impurity Distribution in Silicon Layer Structures by NAA;
in: "Proc. of International Workshop on Modern Trends in Activation Analysis", JINR, D14-88-833, Dubna, 26-28 June, 1988.
3. Назаров В. М., Павлов С. С., Переседов М. В., Фронгасьева М. В.
Каналы облучения и пневмотранспортная установка на ИБР-2.
В сб. :Краткие сообщения ОИЯИ, № 6-85, Дубна, ОИЯИ, 1985, с. 37.
4. Schulz W., Kotz L.
Systematische Fehler bei der extreme Elementspurenanalyse.
CLB (Chemie für Labor und Betrieb) 1982, Nr.11, Seite 33.
5. Zief M. and Mitchell J.W.
Contamination Control in Trace Element Analysis.
in "CHEMICAL ANALYSIS Series" Vol.47 John Wiley and Sons, New York, London, Toronto, Sydney.

Рукопись поступила в издательский
отдел 17 апреля 1989 г.