

SEMI C37-0706 (Reapproved 0611) SPECIFICATION FOR PHOSPHORIC ETCHANTS りん腐食剤の仕様

NOTICE: This translation is a REFERENCE COPY ONLY. If differences should exist between the English version and a translation in any other language, the English version is the official and authoritative version.

免責事項： この SEMI スタンドは、投票により作成された英語版が正式なものであり、日本語版は日本の利用者各位の便宜のために作成したものです。万が一英語と日本語とに差異がある場合には英語版記載内容が優先されます。

SEMI スタンド日本語翻訳版をご利用にあたっての注釈を本文の末尾に記載しております（「すべきである」「しなければならない」について等）。

本スタンドは□Liquid Chemicals Global Technical Committee で技術的に承認されている。現版は 2011 年 5 月 13 日 □global Audits and Reviews Subcommittee にて発行が承認された。2011 年 6 月に www.semiviews.org および www.semi.org で入手可能となる。初版は 1981 年発行。前版は 2006 年 7 月発行。

注意：「Current」のステータスを維持するための条件が現時点で満たされていないため、このスタンドまたは安全ガイドラインは「Inactive」ステータスとなっています。「Inactive」のスタンドまたは安全ガイドラインは SEMI から入手可能であり、引き続き有効です。

1 目的

1.1 本文書の目的は、半導体産業で使用されるりん腐食剤に対する要求条件を標準化し、またこれらのスタンドをサポートする試験手順を標準化することである。試験方法は、統計的に有効な結果を示している。本文書は、りん腐食剤に対して要求が認められたグレードのガイドラインも示す。ガイドラインの場合は、試験方法は統計的に有効となっていない場合がある。

2 範囲

2.1 本文書の範囲は半導体産業で使用されるりん腐食剤のすべてのグレードである。

注意： このスタンドおよび安全ガイドラインはその使用に関連した全ての安全上の問題を取り扱うことを意図していない。この文書の使用者は、その責任において、適切な安全および健康上実施すべき事項を決定し、また使用前に法規制やその他の制限への適用性を判断するものである。

3 制限

3.1 なし。

4 参照スタンドおよび文書

4.1 SEMI スタンドおよび安全ガイドライン

SEMI C1 — Guide for the Analysis of Liquid Chemicals

SEMI C2 — Specifications for Etchants

注意： 別途指示のない場合、引用された全ての文書は最新版を指す。

5 用語

5.1 定義

5.1.1 りん腐食剤 (*phosphoric etchant*) — りん酸、硝酸および酢酸の化合物でなければならない。その化合物は、85%のりん酸、70%の硝酸および氷酢酸それぞれの容積で表される相対的構成を持っている。表す場合には、すべての相対量は最小の整数比に直さなければならない。例えば、16:1:2 りん酸腐食剤は、16

容量の 85%りん酸，1 容量の 70%硝酸，および 2 容量の氷酢酸をミックスしたものを意味する。もしある成分が存在しない場合には，その相対容量は 0 と記述しなければならない。例えば，161:0 りん酸腐食剤には，氷酢酸が存在しないことを意味する。

6 構成

6.1 りん酸腐食剤のそれぞれの成分の含有量は，全混合物中の 100%酸の重量/重量基盤で表されなければならない。容積から重量への変換については，密度を用いなければならない。すなわち，85%りん酸，70%硝酸，および氷酢酸それぞれについて，1.695 g/mL，1.415 g/mL，および 1.050 g/mL である。

7 許容誤差

7.1 混合酸腐食剤の各成分の絶対百分率に対する許容誤差は次のとおりでなければならない。

表 1

りん酸	±1.0% (±0.20 meq/g)
硝酸	±0.5% (±0.08 meq/g)
酢酸	±0.5% (±0.08 meq/g)

8 要求条件

8.1 グレード 1 のりん酸腐食剤に対する要求条件は表 3 に示す。

9 グレード 1 手順

9.1 総合酸 (Total Acidity) – 2.5～3.0 g のサンプルを正確に計量し，風袋が計量されている計量瓶に入れる。水で 25 mL ビーカーに移し，約 100 mL に希釈する。フェノールフタレイン指示溶液を 10 滴加え，1 N の標準化された水酸化ナトリウムで青エンドポイントに滴定する。総合酸度 (A) を計算する。

$$\text{総合酸 (meq/g)} = \frac{\text{mL} \times \text{N of NaOH}}{\text{サンプルの重量 (g)}} = A \quad (1)$$

9.2 りん酸 (Phosphoric Acid) – 2.5～3.0 g のサンプルを正確に計量し，風袋が計量されている計量瓶に入れる。40～60 mL の水でサンプルをプラチナまたはポリプロロカーボンの皿に移す。フード中の水蒸気バスの上で溶液を蒸発させる（1～2 時間）。10～15 mL の水で皿の内壁を洗い落とし，約 1 時間再蒸発させる。冷やし，50 mL の水で希釈する。チモールフタレイン指示溶液を 10 滴加え，1 N の標準化された水酸化ナトリウムで青エンドポイントに滴定する。

$$\% \text{ りん酸} = \frac{\text{mL} \times \text{N of NaOH} \times 4.900}{\text{サンプルの重量 (g)}} \quad (2)$$

9.3 硝酸 (Nitric Acid) – 0.9～1.1 g の硝酸を含むサンプルを正確に計量して風袋が計量されている計量 100 mL の容積計量用フラスコに入れる。水で希釈し完全に混合する。製造者の指示に従い，分光光度計を準備し，波長を 302 nm に設定する。サンプル溶液を 1 cm 融解石英セルに移し，サンプル溶液対水の吸収度を測定する。予め作成された校正カーブから，サンプル溶液中に存在する硝酸 (g) を読み取る (SEMI C2，紫外線吸収分光測定法による硝酸の測定参照)。

$$\% \text{ 硝酸} = \frac{\text{grams of HNO}_3 \text{ calibration curve} \times 100}{\text{サンプルの重量 (g)}} \quad (3)$$

9.4 酢酸 (Acetic Acid) – 酢酸の含有量は，総合酸度の値から他の成分のそれぞれに対して求められた酸度を差し引くことにより計算される。

$$\% \text{ 酢酸} = \left[A - \frac{\% \text{H}_3\text{PO}_4}{4.900} - \frac{\% \text{HNO}_3}{6.302} \right] \times 6.005 \quad (4)$$

9.5 重金属 (Pb として) (Heavy Metals [as Pb]) - 6 g のサンプルを水で 30 mL に希釈する。スタンダード用としては、0.02 mg の鉛イオン (Pb) をこの溶液の 5 mL 等分に加え、水で 25 mL に希釈する。サンプル用としては、残りの 25 mL 分を使用する。希釈用水酸化アンモニウム (10%の NH₃) または 1 N の酢酸により、pH を 3 と 4 の間に調整し (pH メーターを使用して)、水でそれぞれの溶液を 40 mL に希釈し混合する。各溶液に 10 mL の新たに調製された硫化水素水を加え混合する。サンプル溶液の色はスタンダード溶液の色よりも濃くなるべきではない。

9.6 アンチモン (Antimony) - 20 mL (20 g) のストック溶液を 100 mL の容積測定用フラスコの中で水で希釈し、混合する。スタンダード用としては、0.4 mg のアンチモニーイオン (Sb) を 2 番目の 100 mL の容積測定用フラスコの中で水で希釈し、混合する。製造者の指示に従って、原子吸分光計を準備する。空気-アセチレン炎を使用する。アンチモニー・ホロー・カソードランプを所定の場所に置き、モノクロメーターを 217.6 nm のアンチモニー共振ラインにセットする。重水素ランプ修正を適用する。水を吸引し、吸収度 0 にセットする。次に連続してスタンダード、水、およびサンプルを吸引する。サンプルの吸収度はスタンダードの吸収度を超えるべきではない (SEMI C1, 原子吸分光測定法による微量元素の測定についてのガイドライン参照)。

9.6.1 §§ 9.6~9.9 項のためのストック溶液 - 400 mL ビーカー中の 200 mL のサンプルに 100 mL の水を加える。フードの中のホットプレート上で熱して沸騰させ、約 100 mL を沸拭する。僅かに冷やし、100 mL の水を加え、再び約 100 mL を沸拭する。冷やし、200 mL の容積測定用フラスコに移し、水で希釈する。1 mL は 1 g のサンプルを含有する。

9.7 ヒ素 (Arsenic) - 125 mL のアルシン発生フラスコ中の 10 mL (10 g) のサンプルに 30 mL の水、10 mL の硫酸鉄アンモニウム試薬溶液を加え、2%過マンガン酸カリウム試薬溶液を落としパーマネントピンク色にする。1.5 g の塩化ナトリウムを加え混合して溶かす。沸騰点近くまで熱し、熱を取り去り 1 mL の塩化錫試薬溶液を加える。60 mL に希釈し 25°C ± 3°C に冷却する。スタンダードとしては、20 mL の希釈用硫酸 (1+4) を 2 番目のアルシン発生フラスコ中の 0.005 mg のヒ素 (As) に加え、上記と同様に処理する。ヒ素テスト装置 (SEMI C1 参照) を組み立てる。鉛アセテート溶液で湿らせる前に、鉛アセテート含浸ガラスウールの 2 つのガーゼで各スクラバー管を包む。押して過剰な溶液をなくし、真空中で乾燥する。2 つのガーゼ間に僅かなスペースを与える。3.0 mL のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液を各吸引管および各発生フラスコ中の 10 mg の亜鉛 (粒状の) に入れる。直ちにスクラバー-アブソーバーアセンブリをサンプルおよびスタンダード発生フラスコに接続する。フラスコを水に入れ 25°C ± 3°C に保つ。時々各器フラスコを掻き混ぜる。30 分後に発生フラスコから管類を外し、ジエチルジチオカルバミン酸銀溶液を分離した 1 cm 分光セルへ移す。ジエチルジチオカルバミン酸銀溶液をブランクとして使用し、540 nm においてサンプルおよびスタンダード両方の吸収度を測定する。サンプルの吸収度はスタンダードの吸収度を超えるべきではない。

9.8 マンガン (Manganese) - 25 mL (25 g) のストック溶液を 100 mL の希釈用硫酸 (1+9) に加える。スタンダードとしては、5 mL (5 g) のストック溶液と 0.01 g のマンガニイオン (Mn) を 100 mL の希釈用硫酸 (1+9) に加える。各溶液に 20 mL の硫酸を加え、熱して沸騰させ、5 分間ゆっくりと沸騰を続ける。僅かに冷やし、0.25 g の過沃素酸カリウムを加え、再び 5 分間沸騰させる。サンプル溶液のピンク色はスタンダード溶液のピンク色を超えない。

9.9 銅、鉄およびニッケル (Copper, Iron, and Nickel) - 100 mL のビーカー中で 1 mL (1 g) のサンプルを 50 mL の水で希釈する。0.5 mL の水酸化アンモニウムを加え冷却する。3 元素のスタンダードに対して、0.02 mg の銅イオン (Cu), 0.01 mg の鉄イオン (Fe), および 0.003 mg のニッケルイオン (Ni) を 2 番目の 100 mL のビーカー中の 50 mL の水に加える。

9.9.1 各溶液を下記のように処理する: 溶解用水酸化アンモニウム (10% NH₃) または 10%塩酸で pH を 2.5 (pH メーターを用いて) に調整する。ポリフロロカーボンのストッパー付 250 mL の分離じょうごに移す。ビーカーを水で漱ぎ、pH 2.5 に調整し、じょうごに漱ぎ水を加える (最終量は 100 mL を超えるべきでは