

SEMI C63-1108

Low-k 材の CVD プロセスに使用する有機ケイ酸(organosilicate)のプリカーサーの仕様

本スタンダードは、global Liquid Chemicals Committee で技術的に承認されている。現版は 2008 年 8 月 29 日、global Audits and Reviews Subcommittee にて発行が承認された。2008 年 10 月に www.semi.org で、そして 2008 年 11 月に CD-ROM で入手可能となる。初版は 2007 年 11 月に発行された。

1 目的

1.1 本文書の目的は、Low-k材のCVDプロセスに使用する有機ケイ酸(organosilicate)のプリカーサーのガイドラインを示し、それらの要求条件をサポートするためのテスト手順をスタンダード化することである。これらの試験法は統計学的に有効な結果を与えることが確認されている。

2 範囲

2.1 本文書の範囲は半導体産業で使用される有機ケイ酸(organosilicate)のプリカーサー（例えば、ジメチルジメトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ジエトキシメチルシラン、テトラメチルシクロテトラシロキサン）の提案された不純物限度の一覧作成である。

注意: このスタンダードはその使用に関連したすべての安全問題を取り扱うことを意図していない。このスタンダードの使用者は、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柄を確立し、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 参照スタンダードおよび文書

4.1 SEMIスタンダード

SEMI C1 — Guide for the Analysis of Liquid Chemicals

注意: 別途指示のない場合、引用されたすべての文書は最新の出版バージョンである。

5 用語

5.1 なし。

6 物理的性質（情報目的のみ）

	ジメチルジメトキシシラン	オクタメチルシクロテトラシロキサン	ジエトキシメチルシラン	テトラメチルシクロテトラシロキサン
化学式	$C_4H_{12}O_2Si$	$C_8H_{24}O_4Si_4$	$C_5H_{14}O_2Si$	$C_4H_{18}O_4Si_4$
CAS 登録番号 ¹	1112-39-6	556-67-2	2031-62-1	2370-88-9
外観	透明の液体	透明の液体	透明の液体	透明の液体
密度	0.88 gm/mL	0.956 gm/mL	0.83 gm/mL	0.991 gm/mL
Mol. Wt	120.22 g/mol	296.62 g/mol	134.2 g/mol	240.51 g/mol
沸点	82°C	175°C	95°C	134-135°C
水反応性	あり	なし	あり	なし

¹ Chemical Abstract Service 社の登録番号(アメリカ化学会の下部組織)

7 要求条件

7.1 グレード 1 の有機ケイ酸 (organosilicate) のプリカーサーに対する要求条件は表 1 (水反応性) および表 2 (非水反応性) に示す。

8 グレード 1 手順

8.1 水反応性有機ケイ酸に対する手順

8.1.1 含量/アルコール — 引用されたパラメータは満足すべき結果を与えている。SEMI C1 に基づくその妥当性確認が示されるならば、代替法を使用することもできる。

8.1.1.1 60m 長 × 320 μ m ID × 5 μ m の 100%ポリジメチルシロキサンフィルムコラム、分離注入ポート、および熱伝導検出器 (TCD) を備えたガスクロマトグラフを下記の表のパラメータに従ってプログラムする。

パラメータ Parameter	セッティング Setting	パラメーター Parameter	セッティング Setting
オープン Oven		検出器 (TCD) Detector (TCD)	
初期温度 [C] Initial Temp [C]	50	温度 [C] Temperature [C]	260
初期時間 [min] Initial Time [min]	5	参照流量 [mL/min] Reference Flow [mL/min]	20
昇温速度1 [C/min] Ramp1 [C/min]	10	モード Mode	一定補充 Const
温度1 [C] Temp1 [C]	250	補充流量 [mL/min] Makeup Flow [mL/min]	5
時間1 [min] Time1 [min]	10		
入口 Inlet		カラム Column	
温度 [C] Temperature [C]	190	流量 Flow	3.1 mL/min
モード Mode	Split		
分割比 Split Ratio	15-1		

8.1.1.2 原液体サンプル 5 μ Lを注入し、全成分の総面積に対する主要成分のピーク面積比を含量として報告する。

8.1.1.3 全成分の総面積に対する第一次アルコールピーク面積の比を報告する。

8.1.2 塩化物 — 引用されたパラメータは満足すべき結果を与えている。SEMI C1 に基づくその妥当性確認が示されるならば、代替法を使用することもできる。塩素は揮発性のクロロシランとして存在可能なので、妥当性確認にはクロロシランの添加を使用すべきである。

8.1.2.1 サンプル量および水の量は、予想検体濃度の高低に対応して調整可能である。有機ケイ酸に対する水の比率は、有機ケイ酸を加水分解するのに十分な水が存在するよう、少なくとも 1:1 以上に保持すべきである。

8.1.2.2 5 mLの水を 15 mLの遠心分離チューブに加える。5 mLの有機ケイ酸を 15 mLの遠心分離チューブに加え、追加したサンプル重量を記録する。

8.1.2.3 チューブにキャップを取り付けしばらく振る。本セクションでは、発熱反応が生じる。チューブ内の内容物を観察する。泡の生成が観測されたならばサンプルの準備を中止する。チューブのキャップを取り、泡を消失させ

る。泡の発生は多分水素ガスが生成されたことによるもので、次に進む前に除去しなければならない。もしこの圧力が開放されないと、極めて高い圧力状態になる。

8.1.2.4 遠心分離チューブを機械的シェイカに移し、200～250 rpmで 30 分間振る。振り終わったら遠心分離チューブを 80℃～85℃に加熱された温浴槽に移し、キャップを締めたまま 1.5～2 時間温める。温浴後、純水を使用してチューブの内容を 15 mlに薄め、容積を記録する。

8.1.2.5 この時点で、2 つの層が形成されているはずである。サンプルを 20～30 分間遠心分離機にかけ、上部の水成層と下部の有機層に分離する。水成層の部分をイオンクロマトグラフィ [SEMI C1] で分析する。その際、存在する可能性のあるどのような物質の組み合わせからも塩化物のピークを分離できる適切な条件を設定する。

8.1.3 ボロン — 下記の方法はボロンの揮発形(たとえば、トリエチルボレート)を回復することが示されている。SEMI C1 に基づくその妥当性確認が示されるならば、代替法を使用することもできる。ボロンは有機ケイ酸中に揮発性有機ホウ酸塩として存在できるので、揮発性有機ホウ酸塩の添加で妥当性確認実験を行うことが重要である。

8.1.3.1 サンプル量およびHF量は、予想ボロン濃度の高低に対応して調整可能である。有機ケイ酸に対するHFの比率は、以下の指示に従って 1.5:1 の容積比を保つべきである。シリコンとその他の物質の組み合わせを完全に除去するためにHFが過剰に存在しなければならないからである。下記に示されたサンプルおよびHFの容積は、1 ppb～400 ppbのボロン濃度に対して十分である。

8.1.3.2 0.5%マンニトール溶液 1 mLをテフロンカップに加える。有機ケイ酸サンプル 10 mLをカップに加える。ついで、カップのマンニトールと有機ケイ酸を容器を回転させるようにして数秒間かき混ぜる。

8.1.3.3 濃縮HF溶液 15 mLを加える。**注意:**水反応性のある有機ケイ酸とHFは激しい発熱反応をもたらすので、激しい反応を引き起こさなくなるまで、HFは最初は少量(たとえば 1 mL)ずつ加えなければならない。残りのHFは総量 15 mLとなるまで多量に加えてもよい。カップに蓋を乗せ、温浴を行う。各カップに窒素の吸気ラインおよび排出ラインをそれぞれ接続する。排出ラインを水で満たしたスクラバ容器に接続し、サンプルから気化したHFおよびSiF₄の発煙を吸収させる。

8.1.3.4 温浴槽を 70℃に加熱し、各容器の溶液量が 5 mL未満となるまで 5～10 SCFH(標準立方フィート/時)の窒素で各容器をパージする。カップ内のHF混合液の液量が 5 mL未満となった時にカップに 0.2 M NH₄OH 5 mLを加える。この段階でサンプルを乾燥させてはならない。ボロンがBF₃として蒸発してしまうからである。もしサンプルが乾燥してしまったら、分析用のサンプルを再作成しなければならない。

8.1.3.5 残った溶液を加熱蒸発させて乾燥する。蒸発後に少量の固形物(マンニトール)が残留する。サンプルを 1 時間以上乾燥状態で放置してはならない。ボロンが失われ間違った結果が得られるからである。残留物を 0.2 M NH₄OH溶液 10 mLで溶解する。残留物が溶解するよう 15 分以上待つ。

8.1.3.6 0.2 M NH₄OH溶液に溶かされた校正標準を使用して、サンプルをICP-AESまたはICP-MSで分析する。

8.1.4 金属 — 下記の方法は、下記各微量金属の特定の値に対して微量金属量を測定する際に妥当な結果を与えている。アルミニウム(Al)、アンチモン(Sb)、ヒ素(As)、バリウム(Ba)、カドミウム(Cd)、カルシウム(Ca)、クロム(Cr)、銅(Cu)、鉄(Fe)、鉛(Pb)、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、スズ(Sn)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、および亜鉛(Zn)。SEMI C1 に基づくその妥当性確認が示されるならば、代替法を使用することもできる。

8.1.4.1 吸気口および排出口の付いた石英またはテフロン製のサンプル容器に 50～100gのサンプルを入れる。パージ用に濾過された窒素ガスを接続し 5～7 SCFH(標準立方フィート/時)の流量に設定する。適切な加熱法を用いて容器を 60℃～70℃に加熱する。

8.1.4.2 各サンプルが完全に蒸発するまで継続して加熱する。容器を熱源から取り外し自然冷却する。10% v/v HNO₃ 5 mLを容器に加える。

8.1.4.3 容器を 90℃に設定した熱源にもどす。容器壁面に凝結が発生するまで加熱し、時々掻き混ぜながらさらに 1.5～2 時間加熱する。容器を熱源から取り外し自然冷却する。各容器に水を 5 mL加える。予め酸性液に浸漬し水洗した 15 mLの遠心分離チューブに容器の内容を移す。