

Title	Reaction of Cyanide Ions with Metals on silicon Surfaces and Its Application to Semiconductor Device Cleaning
Author(s)	劉, 玥伶
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46486
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	劉 珮 伶
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 19794 号
学位授与年月日	平成 17 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Reaction of Cyanide Ions with Metals on Silicon Surfaces and Its Application to Semiconductor Device Cleaning (シリコン表面におけるシアン化物イオンと金属の反応及び半導体デバイス洗浄への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 小林 光 (副査) 教授 江口 太郎 教授 宗像 利明 助教授 高橋 昌男

論文内容の要旨

シリコン清浄表面は、超高真空中でのアニールや Ar イオンエッチングにより作製されているが、半導体デバイス用のシリコン清浄度は更に厳しく要求されている。わずか 1/10000 モノレーアオーダーの極微量金属汚染物質によって、デバイス特性が悪化するため、綿密な半導体洗浄が行われている。代表的な半導体洗浄法は、1970 年に Kern らが提案した RCA 洗浄法である。RCA 洗浄法では、硫酸や塩酸などの強酸と過酸化水素水の混合液やアンモニア水と過酸化水素水の混合液中、50℃以上の高温で、半導体表面を少しエッチングすることで、汚染金属を除去する。しかしながら、微細化の進展に伴い、デバイス製造プロセスを複雑するエッチングが問題になっている。また、洗浄溶液中に金属が含まれると材料表面への金属の再付着が生じるため、次世代デバイスで要求されている残留金属量を 10^9 atoms/cm² 以下にすることは困難になっている。従って、エッチングを起さずに金属を除去できる新しい半導体洗浄法の開発が重要課題となっている。

本研究では、シアン化物イオンが種々の金属との反応性に富み、安定な錯イオンを作る性質に着目し、シアン溶液による SiO₂/Si と Si 表面の重金属汚染の除去について検討した。また、シアン溶液による SiO₂ エッチング量、表面金属濃度の反応時間や反応温度依存性を調べ、金属除去メカニズムの解明を行った。

KCN メタノール溶液を用いて Si や SiO₂/Si 表面に吸着した銅の除去を検討し、その結果、表面をエッチングすることなく、 10^{14} atoms/cm² オーダーの吸着銅を Si や SiO₂/Si 表面から TXRF 測定装置の検出限界以下の表面銅濃度にまで除去できることを見出した。

一方、MOS ダイオードなどの半導体デバイスにおいては、極微量のアルカリ金属も特性劣化の原因となるため、金属を含まない洗浄溶液を検討した。アンモニアにより pH を調節した HCN 溶液を合成し、これを用いて SiO₂/Si 表面上の吸着金属の除去を行ったところ、種々の金属を SiO₂/Si 表面から除去できることが分かった。金属除去のメカニズムを検討し、以下のことを明らかにした。

- (1) 金属除去に寄与しているのは CN⁻ イオンである。
- (2) pH を高くすることで、 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ の平衡が右に片寄り、溶液中の CN⁻ イオン濃度が高くなり、金属除去効果が高くなる。

- (3) 吸着金属に CN^- イオンが反応して金属シアノ錯イオンを生成し、生じた錯イオンは溶液中に脱離後、さらに CN^- イオンと反応して嵩高く安定な金属シアノ錯イオンとして溶液中に存在する。
- (4) 安定で嵩高い金属シアノ錯イオンとして存在するために、表面から脱離した金属は Si や SiO_2/Si 表面に再吸着しない。
- (5) 用いた洗浄溶液は SiO_2/Si 表面をエッチングせず、本溶液による金属除去は、表面エッチングによる金属脱離ではなく、上述のシアノ錯イオン形成・溶出による脱離である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、エッチングを伴わないでしかも半導体中の欠陥消滅も同時に行なうという従来では発想すらされなかった半導体洗浄法を開発すると共に、洗浄メカニズムに関する種々の知見を得た。KCN メタノール及び HCN 水溶液を用いる半導体洗浄では、シアノ化物イオン (CN^-) が銅やニッケルなどの金属と直接反応して、安定なシアノ錯イオンが形成されることによって、金属汚染物が除去されることを見出した。シアノ錯イオンは、溶液中で非常に安定であり再付着しないために、種々の表面金属濃度を $3\sim 4 \times 10^9$ 原子/cm² 以下に低減することに成功した。さらに、HCN 水溶液の pH を増加することによって電離が促進され CN^- イオンの濃度が増加する結果、錯イオン形成能が増加し金属汚染除去能力が向上することを見出した。この新半導体洗浄法では、0.2%程度の極低濃度の洗浄液（従来洗浄液は 10%程度の濃度）を用いて、しかも室温で（従来洗浄法では 50~80℃に加熱）半導体洗浄を行なうことができる。ニッケルは、シリコン上には 0 価の金属としてクラスター状態で存在しており、これを溶解するためかなりの時間を要する。一方、 SiO_2 表面上には、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{SiO}-\text{NiOH}$ の二種類の化学結合状態で存在する。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は SiO_2 と弱く結合しており、 CN^- イオンとの反応によりスムーズに表面から脱離する。一方、 $\text{SiO}-\text{NiOH}$ は SiO_2 と強く結合しており、 CN^- イオンとの反応により脱離には長時間を要する。どちらの化学種も、 CN^- イオンが 3 個結合して $\text{Ni}(\text{CN})_3^-$ となって脱離し、さらに溶液中で $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ となる。速い反応と遅い反応の反応速度定数をそれぞれ、 $27/\text{M}\cdot\text{s}$ 及び $1/\text{M}\cdot\text{s}$ と求めることができた。このように、本論文ではシリコンや SiO_2 上の微量金属の吸着状態や CN^- イオンとの反応による脱離反応とそのメカニズムに関する基礎研究において多くの成果を挙げると共に、この反応が半導体洗浄に利用できる可能性を見出した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。