

## 技術ノート

## オートラジオグラフィによる半導体表面汚染状態の観察

小山元子\*<sup>1)</sup> 金城康人\*<sup>1)</sup> 谷崎良之\*<sup>2)</sup>

Observation of semiconductor surface contamination using an autoradiography technique

Motoko KOYAMA, Yasuhito KINJO and Yoshiyuki TANIZAKI

## 1. はじめに

半導体製造においては、超 LSI の進歩と共にシリコンウェハ上の超微粒子や超微量不純物の直接的な観察が技術課題となっている。この解決の一助として、医学・生物学分野で広く用いられているアイソトープトレーサ技術（オートラジオグラフィ技術）を半導体材料に適用した。

イメージングプレート(IP)を用いたマクロオートラジオグラフィにより、シリコンウェハ上のパターンや傷等による鉄(Fe)およびニッケル(Ni)の吸着状態を観察した。さらにマイクロオートラジオグラフィにより、Fe および Ni 吸着状態、レジスト塗布に利用するシリル化剤の分布の詳細な観察を行い、ウェハの洗浄状態を評価する方法として検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 IPを用いたマクロオートラジオグラフィ

マイクロ流路加工済みウェハ、センサ加工済みウェハ、パターン付きウェハのそれぞれを、約7×7mmのチップとし、Fe-59 溶液（塩化鉄溶液, 3.4MBq/ml）、Ni-63 溶液（硝酸ニッケル溶液, 7.4MBq/ml）をそれぞれに10 $\mu$ l 滴下し乾燥させた。その後、チップをIPに密着させ露光し、読み取り装置(富士フィルム社 BAS5000)で画像を得た。同ウェハを表1に示す条件でSC1及びSC2により洗浄し、同様に露光・読み取りを行った。各画像の、PSL 値（IP画像における画像強度を示す値）を求め、洗浄効果の比較を行った。

## 2.2 ミクロオートラジオグラフィ

Fe-59, Ni-63 を滴下・乾燥させた上記各チップについて、オートラジオグラフィ用写真乳剤（コニカ NR-N2）をループ法により塗布し（図1）、露光・現像を行い光学顕微鏡で観察した。また、C-14 標識ヘキサメチルジシラザン（HMDS）を結合させたチップについて、同様に写真乳剤の塗布・露光・現像を行い、光学顕微鏡で観察した。また、

表1 洗浄に使用した試薬

	試薬組成	温度	時間
SC1	NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1:5	70°C	10分
SC2	HCl:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1:5	70°C	10分
EC	炭酸エチレン:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=4:1:3	50°C	20分

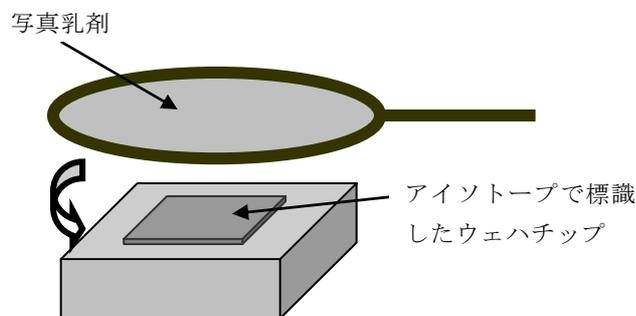


図1 ループ法による写真乳剤塗布方法（模式図）

C-14 標識 HMDS を結合させたチップについて、表1に示す炭酸エチレン洗浄前後での黒化銀粒子の計数値を比較した。

## 3. 結果

## 3.1 IPを用いたマクロオートラジオグラフィ

マイクロ流路加工、パターン加工、センサ加工をそれぞれ施したチップにおける Fe による故意汚染状態を図2上段、Ni における故意汚染状態を図3上段に示す。それぞれの加工部位及び、ウェハの切断面に特異的に Fe, Ni の吸着が見られることがわかった。

これらのチップに対し、SC1+SC2 洗浄を施した後の汚染の残存状態が、図2, 3の下段である。Fe, Ni の汚染が洗浄により除去された様子がわかる。Niの方がFeより除去が容易であることも推測された。

故意汚染させた Fe-59 および Ni-63 の洗浄効果を PSL 値の減少の割合で示したのが図4である。IP の画像は、入射した放射線量と画像強度がよく比例するため、定量的に優れている。このことを利用し、洗浄効果を定量的に判定することが可能であった。

\*<sup>1)</sup> 放射線応用技術グループ \*<sup>2)</sup> 技術試験室

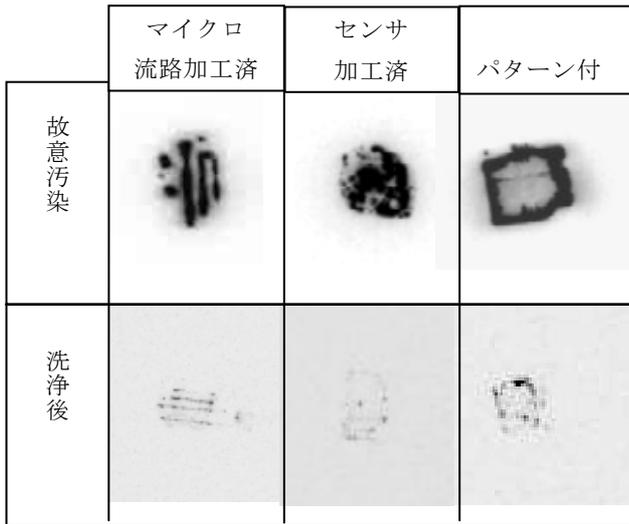


図2 Fe-59による故意汚染とその洗浄効果

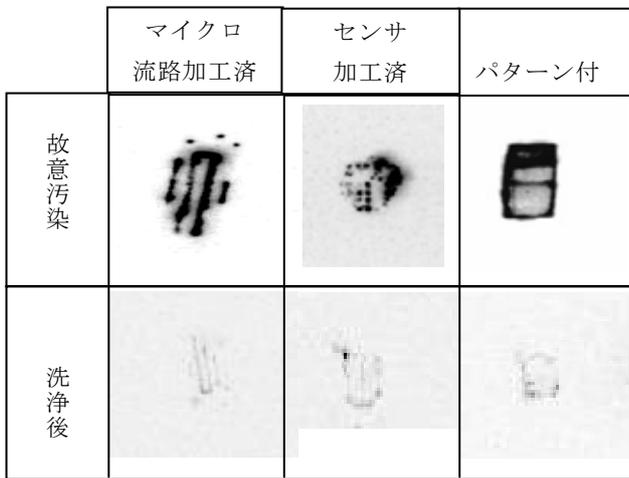


図3 Ni-63による故意汚染とその洗浄効果

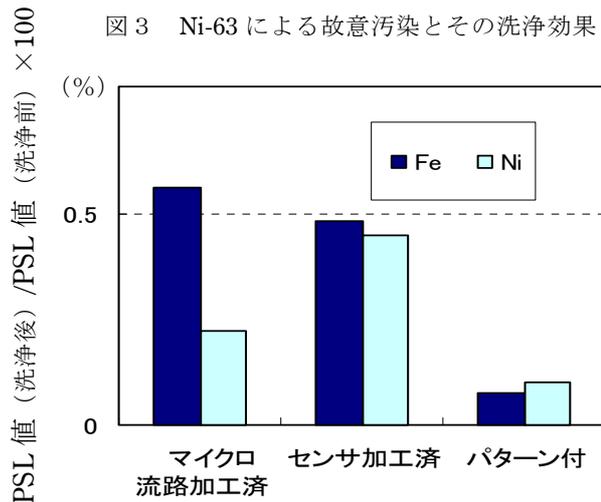


図4 故意汚染に対する洗浄後の汚染残存率(%)

## 2.2 ミクロオートラジオグラフィ

ループ法による写真乳剤の塗布により、やや疎水性のウェハ表面でも乳剤の塗布が可能であった。ウェハ表面のシリル化剤である HMDS の EC 洗浄前後の分布及び単位面積当たりの C-14 による黒化銀粒子数を図5に示す。

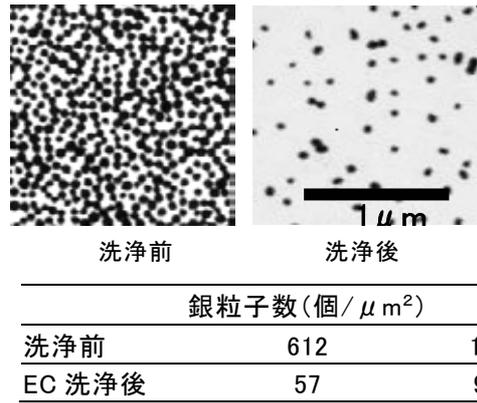


図5 C-14 標識 HMDS のミクロオートラジオグラフィ

黒化銀粒子の計数により洗浄効果の数値化が可能になった。

Fe-59, Ni-63 で故意汚染させたチップのミクロオートラジオグラフィの例を図6に示す。加工部分や傷に特異的に銀粒子が分布し、Fe, Ni 汚染の起こりやすい部分が明瞭に示された。また、パターンにおいても汚染が起こりやすい部分があることがわかった。

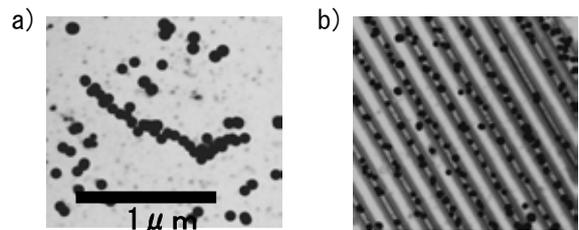


図6 ミクロオートラジオグラフィ像の例

- a) ウェハ上のキズに特異的に吸着した Fe-59
- b) パターンに特異的な吸着を示した Fe-59

## 4. まとめ

オートラジオグラフィにより、ウェハ表面の汚染の量及び位置を把握することができ、洗浄液による洗浄効果の評価が可能であることがわかった。本方法は、問題とする物質をアイソトープで標識しその挙動を追跡する。したがって、たとえば、エッチングや熱処理など、洗浄以外のプロセスでの物質の挙動を追跡することも可能である。また、同一の試料でプロセス前後の評価ができること、定量時に対象とした物質の環境からの汚染を考慮する必要がないという利点がある。

## 参考文献

- 1) 小川洋輔, 堀池靖浩: はじめての半導体洗浄技術 工業調査会(2002).
- 2) 水平敏知: 生物・医学領域における最新オートラジオグラフィの手技とその応用, 学際企画(1991).

(原稿受付 平成 17 年 8 月 15 日)