

ラジオルミノグラフィによる半導体表面の評価†

村岡 久志・柴部 禎巳*・野崎 正**・奥村 勝弥***

(株)ピュアレックス ㊟223 横浜市港北区新羽町 735
 * 日本原子力研究所 ㊟113 東京都文京区本駒込 2-28-49
 ** 北里大学衛生学部 ㊟228 相模原市北里 1-15-1
 *** (株)東 芝 ㊟210 川崎市幸区小向東芝町 1

(1993年3月15日受付, 1993年4月12日掲載決定)

Evaluation of Semiconductor Surfaces by Radioluminography

Hisashi MURAOKA, Sadami SHIBABE*, Tadashi NOZAKI** and
 Katsuya OKUMURA***

PureX Co. Ltd.: 735 Nippa-cho, Kouhoku-ku, Yokohama 223
 * Japan Atomic Energy Research Institute: 2-28-49 Honkomagome,
 Bunkyo-ku, Tokyo 113
 ** School of Hygienic Science, Kitasato, University: 1-15-1 Kitasato,
 Sagamihara, Kanagawa 228
 *** Toshiba Corp.: 1, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki 210

(Received March 15, 1993: Accepted April 12, 1993)

Radioluminography is a new type autoradiography, in which a radioactivity distribution pattern is recorded in a photo-stimurable phosphor layer of an imaging plate, then converted, on a reading unit, to digitalized image data storable in a disk, and finally visualized and quantitatively analyzed by using an analyzing unit. This method was applied to the evaluations of ^{59}Fe and ^{64}Cu adsorption on Si wafer surface and of SC-1 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 \text{ vol} : 1 \text{ vol} : 5 \text{ vol}$) cleaning efficiency against these adsorbed impurities. The distributions of the adsorbed radioisotopes before and after the cleaning were manifested to be understood at a glance. It was found that radioisotope density in any area at any position on the wafer could be determined with the detection limit of the order of 10^8 atoms/cm^2 and the dynamic range over the order of 10^4 .

1. はじめに

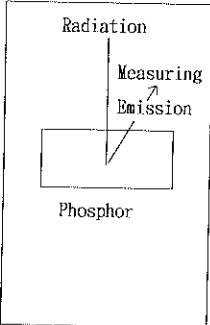
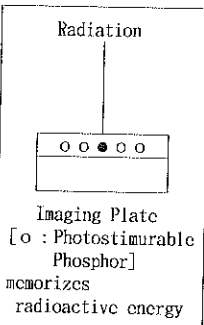
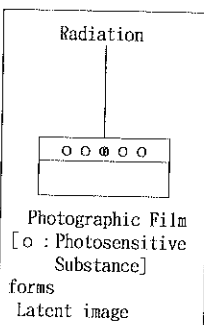
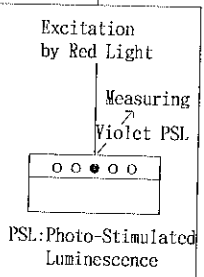
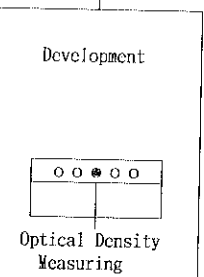
放射性同位元素 (RI) をトレーサとする半導体表面の不純物挙動の研究においては、従来は放射線で発光するシンチレータを使って計測する方法が普通で、RI の分布が画像として得られる特長があるにもかかわらず、写真フィルムを用いるオートラジオグラフィ (ARG) はほとんど使われていなかった。その理由は、半導体プロセス上有害な不純物検討のためには超微量の定量が必要であるのに、その感度がシンチレータ計測に比べはるかに

低いことと、定量が写真黒化度の濃度計測によるため写真特性曲線に支配されて定量範囲が2けた程度しかなく、またデータのデジタル化には2次加工を要し満足な精度が得られないことなどによる。

しかるに、富士写真フィルム(株)の宮原諒二らによって開発されたイメージングプレート (IP) で放射線画像化技術が一挙に高度化した。IP の応用はまずX線医療診断の分野で急速に発展し、最近バイオ関係研究分野における ARG で目覚ましい成果が得られつつある。IP を利用した研究分野は新たにラジオルミノグラフィ Radioluminography (RLG), その画像はラジオルミノグラム Radioluminogram と呼ばれている。われわれは半

† 第12回表面科学講演大会 (1992年12月15~17日) にて発表

Table 1 Comparison between RLG and other Radiation Measurements.

Sintillation Counting	Radioluminography	Autoradiography by Photographic Film
 Radiation Measuring Emission Phosphor	 Radiation Imaging Plate [o : Photostimurable Phosphor] memorizes radioactive energy	 Radiation Photographic Film [o : Photosensitive Substance] forms Latent image
	 Excitation by Red Light Measuring Violet PSL PSL: Photo-Stimulated Luminescence	 Development Optical Density Measuring

導体における RI 利用分野への RLG 導入を図っており、この報文では Si ウェーハのウェット処理での不純物 ^{59}Fe , ^{64}Cu の吸着と洗浄効果に関する評価例を述べる。

2. ラジオルミノグラフィ

RLG の従来の放射線計測法との比較を Table 1 に

示す。IP は BaF Br: Eu^{2+} 輝尽性蛍光体が表面層をなすシート状のもので、通常のサイズは $20\text{ cm} \times 40\text{ cm}$, 6" ウェーハ 2 枚を扱うのに適している。この蛍光体は放射線を受けると通常の蛍光体と同様に発光するが、同時に放射線のエネルギーを蓄積する (1 次励起)。放射線エネルギーを記憶した蛍光体に対して赤から黄色までの光を照射すると、390 nm の紫色光が発光する (2 次励起)。

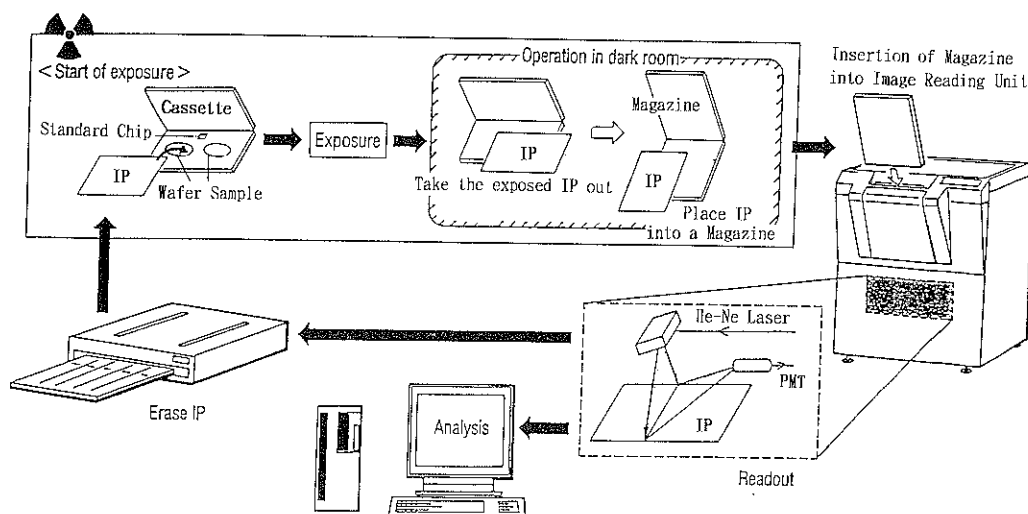


Fig. 1 Schematic of radioluminography for semiconductor wafer samples.

この発光を輝尽性発光 Photostimulated luminescence と呼び、その強度は放射線量すなわち RI 量に比例している。

IP の1次励起は写真フィルムの露光に相当する。2次励起は読取機構で行う。励起光で IP 面を走査し、生じた輝尽発光は集光され、色フィルターで分離されて光電子増倍管により光電変換される。画像データは直接デジタル信号で出力され、解析機構に送られてディスクに記録されたうえで CRT やプリンタで表示され、また別の記憶デバイスに保存される。使用した IP に残存する蓄積エネルギーは可視光を照射することにより短時間で完全に消失させることができる。したがって IP は繰返し使用が可能である。

RLG はこのように IP を2次元検出器として ARG を作り定量的画像処理をするものである。この装置としてバイオ・イメージングアナライザーが市販されており、われわれはモデル BAS 2000²⁾を使用した。これによる IP の分解能は100 μm である。このカタログの図を利用し、RI 処理したウェーハ試料による露出から解析までを図説したのが Fig. 1 である。解析に際し表示される出力値すなわち輝尽発光検出量(PSL)は所定の入力量を基準とした任意単位なので、放射線量(RI 量)に変換するにはその既知量をもつ標準試料片を用いて同時に露出する必要がある。

3. 実験に使用した RI

LSI 技術の進展は一般にダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)の集積度で代表される。4メガビット DRAM の場合、歩留りや品質にかかわる Fe, Cu, Na などの金属の汚染レベルは 10^{10} atoms/cm² すなわち pg/cm² 以下が要求され、64メガビット DRAM では 10^8 atoms/cm² のオーダーが必要と思われる。したがって、実験に使用する RI はできるだけ比放射能が大きいことが望ましい。²²Na は無担体に近いものが入手可能で、塩化物水溶液を用いた。⁶⁴Cu の比放射能が大きいものは酢酸塩で、日本アイソトープ協会経由で原研から入手し比放射能が 10~20 TBq/g で使用できた。⁵⁹Fe は塩化物として同様に入手できるが比放射能の大きいものは得られず、通常は 0.5~1 TBq/g 程度であった。

4. 実験

⁵⁹Fe については純水からの Si ウェーハへの吸着とそれに対する SC-1 洗浄試験を行った。⁶⁴Cu については、酸化膜のエッチングに使用される緩衝液(NH₄F を含むフッ酸:BHF)を試験液とし、Si ウェーハへの吸着とそ

れに対する SC-1 洗浄試験を行った。SC-1^{3,4)}は微粒子除去に最も優れた効果をもち、有機物除去にも有効とされて LSI 分野で広く使われている洗浄法で、洗浄液の代表的な組成は NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1容:1容:5容である。しかし、Fe のような金属に対する洗浄効果が弱いことが欠陥とされているので洗浄試験対象とした。

一連に実験に使ったウェーハホルダーは、通常の PFA キャリアの一端を切断して2枚保持できるようにしたもので、これに専用の石英ガラス製およびポリプロピレン製浸漬容器(液量約 800 cm³)を作り、組合せて使用した。

吸着実験は、ウェーハ2枚(aおよびbとする)をホルダーに入れて、RI 標識元素の 1ppb を含む試験液中に室温で所定時間浸漬して行った。18 M Ω ·cm の純水による 10 分間のオーバーフローリンスを後続させた後、クリーンベンチ内で風乾させ、IP 露出を行った。

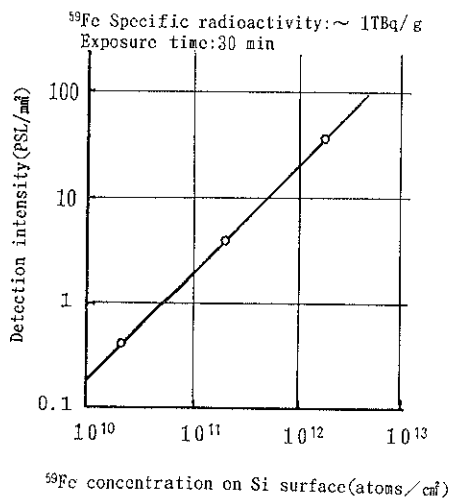
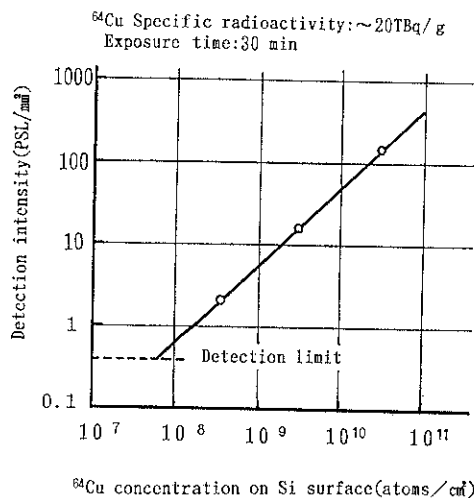
⁶⁴Cu の吸着実験は、クラス 500 の環境に半年放置された汚染ウェーハと、裏面チッ化膜被覆の約 100 nm の熱酸化膜ウェーハとで行い、後者は酸化膜が除かれてから 1 分、10 分、100 分の浸漬での吸着パターンを比較した。

SC-1 洗浄実験は吸着実験での吸着ウェーハに対して行った。液組成は上記と同じだが、1枚のウェーハは H₂O₂ と NH₄OH について市販最高純度のものを使用した試験液により、他の1枚はそれにごく微量(1 ppm 以下)の特殊なキレート剤²⁾が添加された試験液により、70°C 10 分の洗浄が行われた。洗浄後のリンス、乾燥、IP 露出は吸着実験の場合と同様である。

カセットへのセットにあたり、直前に IP を光照射して保存中に生じたバックグラウンドレベル(BG)を完全に消去し、IP を汚染させないようにウェーハも標準試料片も極薄のポリエチレンの袋に入れて密着させた。標準試料片は 2 cm 角の極薄の濾紙片に所要量の RI 希釈液を滴下して風乾させた。検量線を作成する場合は、濃度の桁の異なる数個の標準試料を準備し、それぞれシンチレータ計測で濃度を確認した。⁵⁹Fe の 100 分吸着試料の場合は2枚の IP でウェーハと標準試料片をサンドイッチしてセットし、ウェーハの表面と裏面を同時に露出した。露出中、ならびに露出後読取までの時間も IP に対し約 3 cm の厚さの鉛遮蔽を行って BG の増加を抑制した。

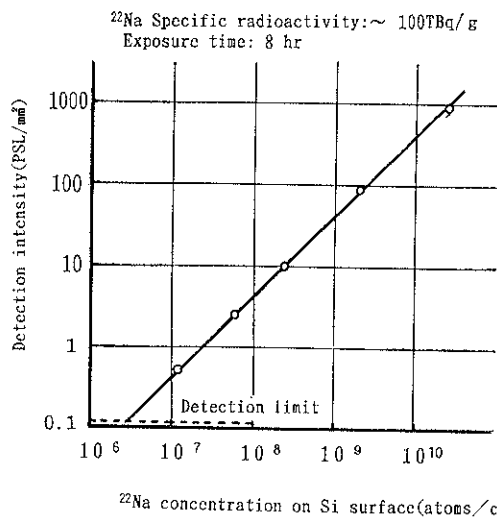
5. IP の解析結果ならびに考察

⁵⁹Fe, ⁶⁴Cu, ²²Na の検量線を Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に示す。RI 濃度と検出量(PSL 値)が比例する領域は ²²Na でみられるように非常に広く、4 けた以上に達して

Fig. 2 Calibration line of ^{59}Fe .Fig. 3 Calibration line of ^{64}Cu .

いる。この比例性は RI の種類では変らない。感度は比放射能と露出時間に依存するし、また 1 次励起を起こす放射線の種類とエネルギーによって差異を生じる。 ^{59}Fe は他の 2 者に比べ β 線のエネルギーがやや低く、また比放射能の大きいものが入手しにくいので、 ^{59}Fe の感度特性はやや悪い。しかし、半減期が長いので露出時間でカバーできる。

検出限界を BG の標準偏差の 2 倍とすると、24 時間露出で ^{22}Na は 10^6atoms/cm^2 、 ^{64}Cu は 10^7atoms/cm^2 、 ^{59}Fe は 10 日の露出で 10^7atoms/cm^2 の検出限界が推測できる。検出限界は遮蔽の程度に影響されるが、これらは鉛遮蔽の厚さが約 3 cm の場合である。この程度の露出時間は実用的であり、感度はすでに半導体分野で十分に有効なレベルである。これらの検量線は IP の特徴で

Fig. 4 Calibration line of ^{22}Na .

ある高感度、データの良好な直線性、ダイナミックレンジの広さを如実に示すものといえよう。

^{59}Fe 1 ppb を含む純水に 10 分浸漬した 2 枚のウェーハ表面に吸着した ^{59}Fe の IP 画像 (露出 30 分) を Fig. 5 の上段に示す。色の濃淡が RI 濃度分布を示している。周辺にいくぶん濃い半月部があるのはキャリア溝の影響であろう。BAS 2000 における解析では CRT 画面において定量領域を閉曲線で指示できる。メニューは方形、多角形、円および任意の形状であるが、ウェーハ全面の定量を行う場合、上段のように正確に取り巻くのは面倒なので、通常は下段のようにオリフラを無視して円で囲んだ。領域内の RI 量は標準試料片との比例計算で得られる。図に示すように吸着量はおおむね 10^{11}atoms/cm^2 である。

SC-1 洗浄後に残存する ^{59}Fe の IP 画像 (露出 30 時間) を Fig. 5 の下段に示す。特殊キレート剤を添加した SC-1 では検出限界近くまで清浄化でき、一方高純度薬品では洗浄が不完全なこと、ならびに残存状況が一目でわかる。また、各部位の洗浄効果の比較も可能である。

Fig. 6 の上段は、 ^{64}Cu 1 ppb を含む BHF に 10 分浸漬した 2 枚の汚染 Si ウェーハ表面に吸着した ^{64}Cu の IP 画像 (露出 30 分) である。全面平均はどちらもほぼ $5 \times 10^{11}\text{atoms/cm}^2$ であるが、吸着にはウェーハ自体の汚れに基づくと思われるかなりのむらがみられる。SC-1 洗浄後の残存 ^{64}Cu の IP 画像 (露出 8 時間) を Fig. 6 の下段に示す。 NH_4OH 自体に Cu に対する錯化作用があるためか、特殊キレート剤の効果は Fe の場合ほど顕著ではないが、高純度薬品との差は明らかである。上段と下段の模様を比較すると洗浄後の残存むらが洗浄前の

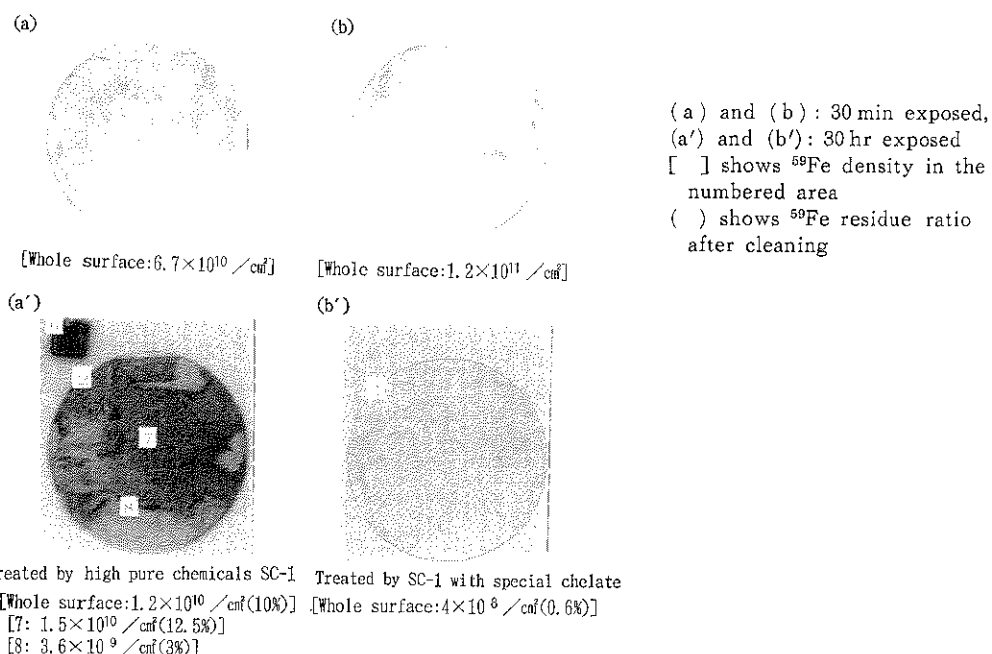


Fig. 5 Radioluminograms of Si wafers immersed in pure water containing 1 ppb ^{59}Fe (upper row) and of the same wafers after cleaning by SC-1 (lower row).

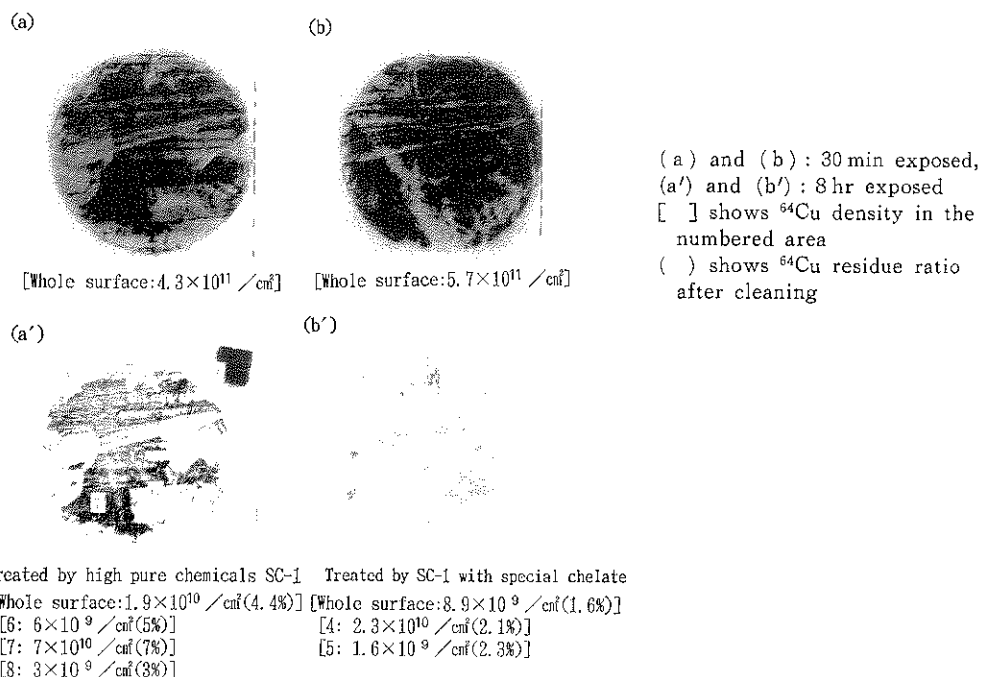


Fig. 6 Radioluminograms of Si wafers, aired for a long time in a clean room, immersed in a BHF solution containing 1 ppb ^{64}Cu (upper row) and of the same wafers after SC-1 cleaning (lower row).

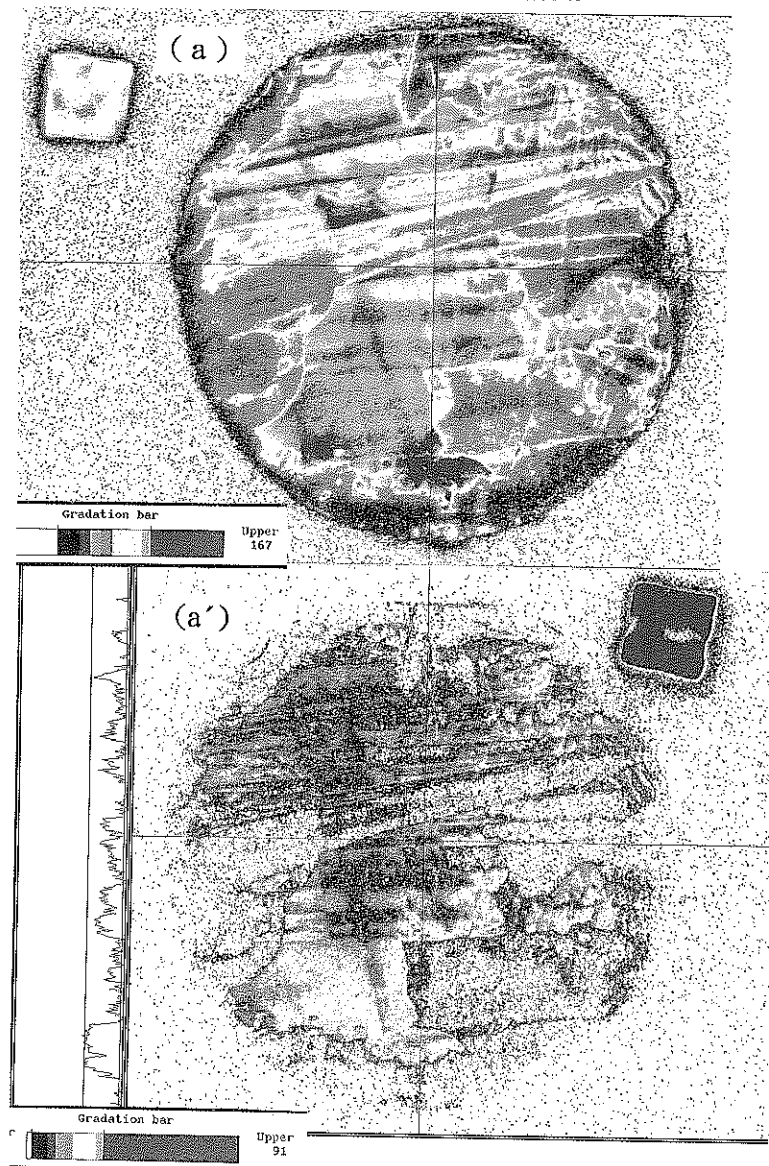


Fig. 7. Color multi-gradation displays of Fig. 6(a) and (a') with vertical profile.

汚染むらにおおむね一致することがわかる。BAS 2000 にはカラー表示機能があり、濃度の階調 (255 階調) をカラー化して RI 濃度分布を一目で識別することができる。Fig. 7 は Fig. 6 の a, a' をカラー表示したもので、どの階調領域を配色 (11 色) しているかを示すグラデーションバーを左下に付した。BAS 2000 にはまたプロファイル機能があり、ヘアラインカーソル (Fig. 7 の赤色十字線) を上下に動かしてそのライン上の RI 濃度分布を描き出すことができる。それらを利用すれば同一直径上の洗浄前と洗浄後のプロファイルの比較が可能で

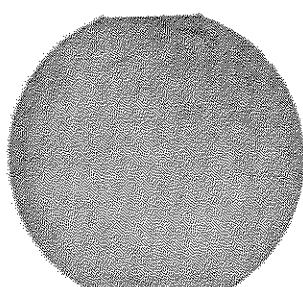
ある。

Fig. 8 の (a), (b), (c) は ^{64}Cu 1 ppb を含む BHF 中に浸漬した Si ウェーハの表面 (裏面チツ化膜) に吸着する ^{64}Cu の経時変化を示す IP 画像である。1 分後の吸着は散点状 ($\sim 10^9$ atoms/cm 2), 10 分後はほぼ均一に吸着し, 100 分後には 10^{12} atoms/cm 2 のオーダーとなり, 吸着は不規則な模様となる。この裏面の IP 画像が (d) である。模様は (c) の反転と一致する。これは ^{64}Cu の β 線のエネルギーが比較的高く表面からの β 線の一部がウェーハを貫通するためとチツ化膜はほとんど ^{64}Cu

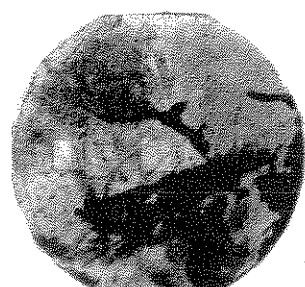
(a) 1 min immersed



(b) 10 min immersed



(c) 100 min immersed



(d) Back side(nitride film) of(c)

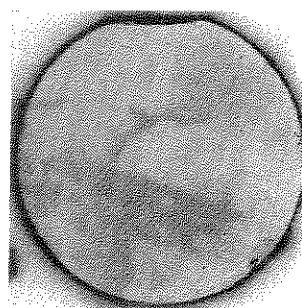


Fig. 8 Time dependence of radioluminograms of Si wafers immersed in a BHF solution containing 1 ppb ^{64}Cu .

を吸着しないことによる。厚さ $600\mu\text{m}$ の Si ウェーハの ^{64}Cu β 線の吸収は約 98% である。

^{59}Fe のように β 線のエネルギーが比較的低く、比放射能も特に大きいものが入手できなくても、RLG では既述のように半導体表面の研究に十分な感度を得られる。したがって ^{26}Al のようなものを除いて、半導体プロセスで問題になる金属元素に関し、RI を用いて RLG の適用が可能である。すなわち ^{60}Co , ^{57}Ni , ^{51}Cr , ^{65}Zn , ^{54}Mn , ^{45}Ca , ^{198}Au , ^{42}K などが利用可能である。ただし、 β 線のエネルギーが高い RI の場合は ^{64}Cu のようにウェーハの反対面へ影響が出るので、解析に際し十分に注意する必要がある。

6. ま と め

IP を用いる RI トレーサ法、すなわち RLG による半導体表面での不純物の吸着や洗浄効果を研究し、半導体プロセス上問題となる大抵の金属について、表面濃度

10^8 atoms/cm^2 までのウェーハ上の分布が RLG で定量的に画像化できることがわかった。任意の測定位置・測定範囲において、検出量 PSL が 4 けた以上のダイナミックレンジで直線的に RI 量に対応し、高感度かつ高精度の定量ができる。しかも半導体ウェーハはきわめて平坦であるために ARG の条件もよく、吸着・洗浄効果の追跡のような表面の不純物挙動の評価に RLG はまことに適した手法であるといえる。

文 献

- 1) 宮原諄二, 加藤久豊: 応用物理 **52**, 884 (1984).
- 2) 浜岡 勤: 細胞工学 **9**, 456 (1990).
- 3) W. Kern and D. A. Puotinen: RCA Review **31**, 187 (1970).
- 4) W. Kern: J. Electrochem. Soc. **137**, 1887 (1990).
- 5) 村岡久志, 林田一良, 野崎 正: 29 回理工学の為の RI 研究発表会 (1992).