

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/173173 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065200
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 14 日(14.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-135382 2011 年 6 月 17 日(17.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 S U M C O (SUMCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本 圭 (Matsumoto, Kei) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 大野 隆司 (Ohno, Ryuji) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR EVALUATING METAL CONTAMINATION IN SEMICONDUCTOR SAMPLE AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 半導体試料中の金属汚染評価方法および半導体基板の製造方法

[図1]



AA DLTS SIGNAL
BB TEMPERATURE

(57) Abstract: One aspect of the present invention relates to a method for evaluating metal contamination in a semiconductor sample by using a DLTS method. The method comprises: obtaining a first DLTS spectrum by measuring a DLTS signal while changing temperature, the DLTS signal being generated in such a way that a reverse voltage (V_R) for forming a depletion layer at a semiconductor junction on a semiconductor sample and a weak voltage (V_1) for trapping carriers in the depletion layer are alternately and periodically applied; obtaining a second DLTS spectrum by measuring a DLTS signal generated by periodically applying the reverse voltage (V_R) to the semiconductor junction while changing temperature; and obtaining, using the second DLTS spectrum or a spectrum obtained by approximating the second DLTS spectrum by a straight line or a curve as a correction spectrum, a differential spectrum between the correction spectrum and the first DLTS spectrum. The differential spectrum is used as an evaluation DLTS spectrum.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/173173 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の一態様は、DLTS法による半導体試料中の金属汚染評価方法に関する。半導体試料上の半導体接合に対して空乏層を形成するための逆方向電圧 V_R と該空乏層にキャリアを捕獲するための弱電圧 V_1 とを交互かつ周期的に印加することで発生するDLTS信号を温度を変化させながら測定し第一のDLTSスペクトルを得ること、上記半導体接合に対して、上記 V_R を周期的に印加することで発生するDLTS信号を温度を変化させながら測定し第二のDLTSスペクトルを得ること、第二のDLTSスペクトル、または第二のDLTSスペクトルを直線ないし曲線近似して得られたスペクトルを補正用スペクトルとして、該補正用スペクトルと前記第一のDLTSスペクトルとの差分スペクトルを得ることを含む。前記差分スペクトルを評価用DLTSスペクトルとして用いる。

明 細 書

発明の名称：

半導体試料中の金属汚染評価方法および半導体基板の製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2011年6月17日出願の日本特願2011-135382号の優先権を主張し、その全記載は、ここに特に開示として援用される。

技術分野

[0002] 本発明は、半導体試料中の金属汚染評価方法に関するものであり、詳しくは、DLTS法（Deep-Level Transient Spectroscopy）により半導体試料中の微量の金属汚染の評価を可能とする金属汚染評価方法に関するものである。

更に本発明は、前記方法による評価結果に基づく品質管理がなされた製品基板を提供する半導体基板の製造方法にも関するものである。

背景技術

[0003] 半導体基板の金属汚染は、製品のデバイス特性に悪影響を及ぼす。例えばFeやNiなどの重金属は、Si中に入るとバンドギャップ中に深い準位を作ってキャリア捕獲中心や再結合中心として働き、デバイス中のpn接合リークやライフタイム低下の原因となる。したがって、金属汚染の少ない高品質な半導体基板を提供するために、半導体基板中の金属汚染を高い信頼性をもって評価する方法が求められている。

[0004] 半導体基板の金属汚染評価方法としては様々な手法が提案され実用されているが、中でもDLTS法（例えば米国特許第3,859,585号および米国特許第4,437,060号、それらの全記載は、ここに特に開示として援用される、参照）は高感度であるため、特に近年のシリコンウェーハのクリーン化に伴い頻繁に使用されるようになってきている。

[0005] 以下に、従来のDLTS法の概要を説明する。下記で参照する図面には、p型CZシリコンに1mm²のショットキーダイオードを形成したものを試料

とした例を示す。

[0006] 1) 評価対象の半導体試料上に形成した半導体接合（ショットキー接合またはp n接合）に、空乏層を形成する逆方向電圧（ V_R ）と空乏層にキャリアを捕獲するための0 V近辺の弱電圧（ V_1 ）を交互、周期的に印加する（図12上図に試料となるダイオードへの電圧印加条件を示す。図中、 $V_R = +5$ V、 $V_1 = +1$ Vである。）。

2) その電圧に対応して発生するダイオードの容量(キャパシタンス)の過渡応答を測定する（図12下図参照）。

3) 上記1)、2)の電圧印加および容量の測定を、試料温度を所定温度範囲で掃引しながら行う。なおシリコンの場合は、30–300 Kの範囲内での温度掃引が一般的に行われる。この容量の過渡応答は温度依存性を有する。温度依存性の模式図が、図13である。

このとき、DLTS信号（ ΔC ）は、通常、以下のように定義される。

$$\Delta C = C(t_1) - C(t_2) \quad \dots (1)$$

上記式（1）において、 $C(t_1)$ は電圧印加から所定期間経過した時間 t_1 における容量であり、 $C(t_2)$ は $C(t_1)$ 測定から所定期間経過した時間 t_2 における容量である。なお近年では、ロックインアンプを使って、過渡応答の前半と後半のそれぞれの積算値の差を取ってDLTS信号とする方式（ロックイン式）もよく使われている。また、DLTS信号 ΔC は微小な信号であるため、通常は測定された値 ΔC をコンピュータに取り込んで各温度ごとに平均値を求めるが、温度掃引をリニアに行い、 $T \pm 0.5$ ないし1 [K]の範囲で取得した ΔC の平均値を、温度 T [K]における ΔC としている場合が多い。

[0007] 逆方向電圧（ V_R ）印加により形成される空乏層中に深い準位が存在する場合、DLTS信号 ΔC を温度との関係でプロットすると、図14のようなDLTSスペクトルを得ることができる。なお図14は、p型CZシリコンを測定周波数 $\omega = 54.25$ / s、 $\omega = 542.5$ / sとなる二通りの条件で測定して得られたDLTSスペクトルである。図14に示すような形状のス

ペクトルが得られる理由は、以下のようにキャリア放出の速さが温度に依存していることによる。

低温：深い準位からのキャリアの放出が遅いため、 $\Delta C \approx 0$

高温：深い準位からのキャリア放出が早く、 $t = t_1$ の以前に殆どキャリア放出がおわっており、結果として、 $\Delta C \approx 0$

このような関係から、深い準位の特性（活性化エネルギー E_a 、キャリアの捕獲断面積 σ ）、および測定条件に依存して、所定の温度に ΔC のピークが現れる。なお図 14 は上記式 (1) に従うデータ処理が行われているのでピークは下向き（下に凸）になるが、 $\Delta C = C(t_2) - C(t_1)$ としてデータ処理する場合もあり、その場合は深い準位による信号は上に凸になる。

[0008] 以上により得られた DLT S スペクトルにおけるピークの高さから、例えば下記式 (2) により深い準位の濃度 (N_T) を計算することができる。

$$N_T \approx 2 * N_D * \Delta C_{MAX} / C_{\infty} \quad (\text{／ cm}^3) \quad \dots (2)$$

ここで、 N_D はドーパント濃度、 ΔC_{MAX} はピーク位置温度での DLT S 信号の強度、 C_{∞} は V_R 印加後、深い準位からのキャリアの放出がほぼ終了した後の空乏層容量である。従って、 $C_{\infty} = C(V = V_R, t = \infty)$ となる。

[0009] また、 t_1 / t_2 の比を変えて DLT S 測定を行うと、それに応じて DLT S ピーク位置がシフトする。

このとき、測定条件 t_1 、 t_2 によって、下記式 (3)、(4) からキャリアの放出割合 (emission rate) e を算出することができる。

$$\tau = (t_2 - t_1) / \log(t_2 / t_1) \quad \dots (3)$$

$$e = 1 / \tau \quad \dots (4)$$

[0010] 更に、ピーク位置（温度） T の逆数 $1 / T$ を横軸に、 e / T^2 を縦軸に取り、いわゆるアレニウスプロットを取ることで、プロットの傾き (y 切片) から深い準位のエネルギーレベル (E_T) を求めることができる。なぜならば、諸々の特性値の間に、下記式 (5) の関係が成立するからである。

$$\ln(e/T^2) = \ln(\gamma\sigma) \cdot E_{act}/kT \quad \dots (5)$$

ここで、 k はボルツマン定数であり、 γ 、 E_{act} は以下のとおりである。

n 型基板（多数キャリアが電子）の場合：

$$\gamma = 1.9 \times 10^2 \text{ [cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}]$$

$$E_{act} = E_C - E_T \text{ [eV]}$$

p 型基板（多数キャリアが正孔）の場合：

$$\gamma = 1.8 \times 10^2 \text{ [cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}]$$

$$E_{act} = E_T - E_V \text{ [eV]}$$

（上記において、 E_C は伝導帯の下端、 E_V は荷電子帯の上端である。）

[0011] また、過去の文献・論文で紹介されている DLT S 測定結果に基づくアレニウスプロットのライブラリーや、意図的に欠陥や金属汚染を導入した半導体基板での DLT S 測定結果を蓄積して各自で作成したアレニウスプロットのライブラリーと照合することにより、今回の測定で検出された深い準位の正体（汚染金属種）を特定することもできる。例えば図 14 では、測定周波数 $e = 54.25 / \text{s}$ 、 $e = 542.5 / \text{s}$ となる二通りの条件において、それぞれ 52 k、60 k の位置に DLT S 信号のピークが検出された。図 15 は、図 14 の測定で得られたピーク位置（温度）と e の関係をアレニウスプロットし、測定器内蔵のライブラリーと照合した結果である。図 15 から、図 14 で検出された DLT S 信号は、Fe-B 対によるものである可能性が高いことが分かる。この結果から、汚染金属種を Fe と特定することができる。

[0012] 半導体基板に含まれる汚染金属量が多い場合には、図 15 に示すように、深い準位からの DLT S 信号が十分大きく、それに比べてベースラインの傾き・うねりの影響は十分小さく無視できるためピークの検出は容易である。しかし近年、半導体デバイスの高性能化にともなって、シリコンウェーハ等の半導体基板のクリーン化（金属不純物濃度の低減）が進められているため、DLT S 法には微量の金属汚染を評価するために更なる高感度化が求められている。しかしクリーン化された半導体基板では深い準位の形成要因とな

るような金属不純物量が少ないためDLTS信号は極めて微弱である。このような場合、深い準位からのキャリア放出とは無関係なベースラインの傾き・うねり成分の大きさが、深い準位による真のDLTS信号の強度に比べて無視できないほど大きくなり、ピーク位置や高さを精度良く検出する上での妨げとなる。また、いわゆるホワイトノイズが大きい上にベースラインのうねりなどがあると、信号（ピーク）を認識する上での妨げとなる。なお、上記のベースラインの傾き・うねりへの対処法としては、簡易的には、深い準位による信号の両肩を直線で結び、その直線をベースラインとして利用して解析する方法もあるが、複数のピークが重なり合うようにして現れる（または現れる可能性がある）場合、ピークの両肩を線で結ぶという手順自体、確からしさが疑わしくなる。また、ベースラインが単純な直線で近似できないようなうねりを含んでいる場合もあるので、この方法では誤差が大きくなる懸念もある。

[0013] 以上説明したように、DLTS法による半導体基板の金属汚染評価には、より一層の高感度化が求められていた。

[0014] 発明の概要

本発明の一態様は、半導体基板の金属汚染評価をDLTS法によってより一層高感度に行うための手段を提供する。

[0015] 本発明の一態様は、

DLTS法による半導体試料中の金属汚染評価方法であって、
評価対象の半導体試料上に形成した半導体接合に対して、空乏層を形成するための逆方向電圧 V_R と該空乏層にキャリアを捕獲するための弱電圧 V_1 とを交互かつ周期的に印加することで発生するDLTS信号を温度を変化させながら測定し第一のDLTSスペクトルを得ること、
上記半導体接合に対して、上記 V_R を周期的に印加することで発生するDLTS信号を温度を変化させながら測定し第二のDLTSスペクトルを得ること、
、
第二のDLTSスペクトル、または第二のDLTSスペクトルを直線ないし

曲線近似して得られたスペクトルを補正用スペクトルとして、該補正用スペクトルと前記第一のDLTSスペクトルとの差分スペクトルを得ること、
を含み、
前記差分スペクトルを評価用DLTSスペクトルとして用いて前記半導体試料中の金属汚染評価を行う、前記金属汚染評価方法
に関する。

[0016] 前記金属汚染評価は、前記評価用DLTSスペクトルのピーク位置に基づき汚染金属種の特定を行うことを含むことができる。

[0017] 前記補正用スペクトルは、第二のDLTSスペクトルの近似曲線であることができる。

[0018] 前記半導体接合に対して第一のDLTSスペクトルを得るためのDLTS信号の測定と第二のDLTSスペクトルを得るためのDLTS信号の測定を温度掃引しながら交互に行うことで、1回の温度掃引により第一のDLTSスペクトルおよび第二のDLTSスペクトルを得ることができる。

[0019] 本発明の別の態様は、
複数の半導体基板からなる半導体基板のロットを準備する工程と、
前記ロットから少なくとも1つの半導体基板を抽出する工程と、
前記抽出された半導体基板の金属汚染を評価する工程と、
前記評価された結果、金属汚染が許容レベル以下と判定された半導体基板と同一ロット内の他の半導体基板を製品基板として出荷する工程と、を含む半導体基板の製造方法であって、
前記抽出された半導体基板の金属汚染評価を、前記金属汚染評価方法によって行う、前記製造方法
に関する。

[0020] 従来のDLTS法では深い準位によるキャリアの捕獲・放出に起因しないベースラインの傾き・うねりが測定結果に含まれているため、深い準位のエネルギー準位（ET）、キャリアに対する捕獲断面積（ σ ）、準位密度（NT）の定量結果の誤差の要因となっている。これに対し本発明によれば、ベ

ースラインの傾きやうねりを補正することによって、より正しく測定結果を得ることができる。本発明は、深い準位によるDLTS信号がごく微弱で、ベースラインの傾き・うねりがもたらす誤差を無視できない場合に特に効果を発揮する。さらには、ベースラインの傾き・うねり、短周期のノイズ（いわゆるホワイトノイズ）に微弱なDLTS信号が埋もれてしまうような場合に本発明を適用することで、DLTS法の深い準位に対する検出感度を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1] 図1は、実施例1で得られた第一のDLTSスペクトルである。
- [図2] 図2は、実施例1で得られた第二のDLTSスペクトルである。
- [図3] 図3は、図2に示す第二のDLTSスペクトルを線形近似した近似直線を示す。
- [図4] 図4は、図2に示す第二のDLTSスペクトルを対数関数で近似した近似曲線を示す。
- [図5] 図5は、図2に示す第二のDLTSスペクトルを3次多項式で近似した近似曲線を示す。
- [図6] 図6は、図2に示す第二のDLTSスペクトルを5次多項式で近似した近似曲線を示す。
- [図7] 図7は、図2に示す第二のDLTSスペクトルを50Kごとに区切って線形近似して得た近似直線をつなげた結果を示す。
- [図8] 図8は、図6に示す近次曲線と図1に示す第一のDLTSスペクトルとの差分スペクトルである。
- [図9] 図9は、実施例2で得られた第一のDLTSスペクトルである。
- [図10] 図10は、図9に示す第一のDLTSスペクトルと、実施例2で得た第二のDLTSスペクトルを4次多項式で近似した近似曲線との差分スペクトルである。
- [図11] 図11は、n型シリコンにおいて電子トラップとしてDLTSで検出される深い準位のライブラリーを示す。

[図12]図12は、従来のDLTS法の概要の説明図である。

[図13]図13は、従来のDLTS法の概要の説明図である。

[図14]図14は、従来のDLTS法の概要の説明図である。

[図15]図15は、従来のDLTS法の概要の説明図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明は、DLTS法による半導体試料中の金属汚染評価方法（以下、「本発明の評価方法」ともいう。）に関する。本発明の評価方法は、

評価対象の半導体試料上に形成した半導体接合に対して、空乏層を形成するための逆方向電圧 V_R と該空乏層にキャリアを捕獲するための弱電圧 V_1 とを交互かつ周期的に印加することで発生するDLTS信号を温度を変化させながら測定し第一のDLTSスペクトルを得ること、

上記半導体接合に対して、上記 V_R を周期的に印加することで発生するDLTS信号を温度を変化させながら測定し第二のDLTSスペクトルを得ること、

第二のDLTSスペクトルを直線ないし曲線近似して得られた補正用スペクトルと前記第一のDLTSスペクトルとの差分スペクトルを得ること、を含むものであり、前記差分スペクトルを評価用DLTSスペクトルとして用いて前記半導体試料中の金属汚染評価を行う。

半導体接合に対してp型→n型に向かう方向に電流が流れるように印加される電圧を順方向電圧といい、この逆の方向に印加される電圧が逆方向電圧である。当分野で周知のように、逆方向電圧の印加によっては半導体接合に電流が流れないため、半導体接合に空乏層が形成されることとなる。第一のDLTSスペクトル取得時には、0V近辺の V_1 印加により、 V_R 印加によって形成された空乏層にキャリアが捕獲される。これは通常のDLTS測定と同様であるが、本発明では上記第二のDLTSスペクトル取得時には V_1 印加を行わないため、 V_R 印加により広がる空乏層中の深い準位によるキャリアの捕獲も放出も起こらない。したがって、第二のDLTSスペクトルには、深い準位によるキャリアの捕獲・放出と無関係に生じるベースラインの傾き・

うねり、短周期のノイズ（いわゆるホワイトノイズ）のみが含まれることとなる。したがって、この第二のDLTSスペクトルから得られた補正用スペクトルと第一のDLTSスペクトルの差分スペクトルには、深い準位によるキャリアの捕獲・放出による信号のみが含まれることとなるため、この差分スペクトルを評価用DLTSスペクトルとして用いることで、深い準位による信号の強度や信号ピークの位置を正確に求めることができ、したがってDLTS法の高感度化が可能となる。

以下、本発明の評価方法について、更に詳細に説明する。

[0023] 本発明における評価対象の半導体試料としては、通常DLTS法が適用される各種半導体基板（例えばシリコンウェーハ）を挙げることができ、またDLTS信号の測定およびDLTSスペクトル作成に使用する測定装置としては、通常のDLTS測定装置をそのまま、または任意に改変して用いることができる。例えば、通常のDLTS装置は1回の温度掃引について1つのDLTSスペクトルを取得するが、本発明では通常のDLTS信号の測定と弱電圧 V_1 印加を伴わないDLTS信号の測定を交互に行いながら温度掃引することで、1回の温度掃引の中で第一のDLTSスペクトルと第二のDLTSスペクトルの取得の両方を行うことができるように、装置搭載のプログラムを変更した測定装置を用いることもできる。このように同一試料について第一のDLTSスペクトルと第二のDLTSスペクトルの取得を1回の温度掃引にて行ってもよく、または1回目の温度掃引において第一のDLTSスペクトルを取得し、次いで2回目の温度掃引において第二のDLTSスペクトルの取得を行ってもよく、またはこの逆の順に第一、第二のDLTSスペクトルの取得を行ってもよい。

[0024] 本発明において第一のDLTSスペクトルの取得は、従来のDLTS法と同様に行うことができる。その詳細は、先に説明した通りである。

[0025] 第二のDLTSスペクトルの取得は、 V_R と V_1 を交互かつ周期的に印加することに代えて V_R の印加を繰り返す（即ち $V_1 = V_R$ とする）点以外は、従来のDLTS法と同様に行うことができる。こうして得られた第二のDLTS

スペクトルは、先に説明したように深い準位によるキャリアの捕獲・放出と無関係に生じるベースラインの傾き・うねり、短周期のノイズ（いわゆるホワイトノイズ）のみが含まれることとなる。この第二のDLTSスペクトルを、そのまま補正用スペクトルとして用いることも可能である。ただし、第一のDLTSスペクトル、第二のDLTSスペクトルともに短周期のノイズ（いわゆるホワイトノイズ）を含んでいる。したがって、取得したスペクトル同士で差分を取ると、差分スペクトル上のホワイトノイズが大きくなるため、近似直線ないし近似曲線を、差分スペクトルを得るための補正用スペクトルとして用いることが好ましい。上記近似直線ないし近似曲線については、後述の実施例において更に説明する。

[0026] そして本発明では、上記第二のDLTSスペクトルまたは第二のDLTSスペクトルを直線ないし曲線近似して得られたスペクトルを補正用スペクトルとして、該補正用スペクトルと前記第一のDLTSスペクトルとの差分スペクトルを得る。差分スペクトルの取得は、DLTS測定装置のデータ解析部に適切なプログラムを導入することで容易かつ自動に行うことができる。

[0027] こうして得られた差分スペクトルは、先に説明したように、深い準位からのキャリア放出とは無関係なベースラインの傾き・うねり成分、短周期のノイズ（いわゆるホワイトノイズ）の影響が排除ないし低減されたものであり、深い準位によるキャリアの捕獲・放出による信号のみが含まれることとなる。したがって、この差分スペクトルを評価用DLTSスペクトルとして用いることで、深い準位による信号の強度や信号ピークの位置を正確に求めることができ、DLTS法による金属汚染評価の信頼性を大きく高めることができる。DLTSスペクトルを用いた金属汚染に関する各種評価は、通常のDLTS法と同様に行うことができ、その詳細は先に説明した通りである。

[0028] 更に本発明は、複数の半導体基板からなる半導体基板のロットを準備する工程と、前記ロットから少なくとも1つの半導体基板を抽出する工程と、前記抽出された半導体基板の金属汚染を評価する工程と、前記評価された結果、金属汚染が許容レベル以下と判定された半導体基板と同一ロット内の他の

半導体基板を製品基板として出荷する工程と、を含む半導体基板の製造方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう。）に関する。本発明の製造方法では、前記抽出された半導体基板の金属汚染評価を、本発明の評価方法によって行う。

[0029] 前述のように、本発明の評価方法によれば、シリコンウェーハ等の半導体基板の金属汚染を、クリーン化され汚染量が少ない基板であっても高感度に測定することができる。よって、かかる評価方法により、金属汚染が許容レベル以下と判定された半導体基板、例えば、所定の金属による汚染がない、または汚染量が少ないと判定された良品の半導体基板と同一ロット内の半導体基板を製品基板として出荷することにより、高品質な製品基板を高い信頼性をもって提供することができる。なお、良品と判定する基準（金属汚染の許容レベル）は、基板の用途等に応じて基板に求められる物性を考慮して設定することができる。また1ロットに含まれる基板数および抽出する基板数は適宜設定すればよい。

実施例

[0030] 以下、本発明を実施例に基づき更に説明する。但し、本発明は実施例に示す態様に限定されるものではない。

[0031] [実施例1]

1) 第1の工程：第一のDLTSスペクトルの取得

抵抗率 $10\Omega\cdot\text{cm}$ のn型シリコン基板に 1mm^2 のAu電極を形成し、ショットキーダイオードとした。基板裏面にGaをすりつけ、それを試料台に置き、試料台を対向電極とした。ここでは、ロックイン式のDLTS装置を使用した。

$V_R = -3\text{V}$ 、 $V_1 = -1\text{V}$ とし、測定周波数は 25Hz （ $e = 54.25/\text{s}$ ）として約 30K ～約 300K の温度域で温度掃引を行いながらDLTS信号を測定し、装置内蔵のプログラムによりDLTSスペクトルを得た。得られたDLTSスペクトル（第一のDLTSスペクトル）を、図1に示す。図1に示すように、 $150\sim 200\text{K}$ の温度域に何らかの不純物準位のD

L T S 信号が検出されているが、ベースラインの傾きが大きいいためピークの帰属を正確に特定することは難しい。

[0032] 2) 第2の工程：第二のDLTSスペクトルの取得

1) で用いたものと同じ試料に対して、 $V_R = V_1 = -3\text{ V}$ とした点以外は1)と同様の方法でDLTSスペクトルを得た。得られたDLTSスペクトル（第二のDLTSスペクトル）を、図2に示す。図2に示すDLTSスペクトルでは、キャリアの放出とは無関係な容量過渡応答が捉えられている。スペクトルは直線に近いが、厳密には直線ではなく、若干蛇行した曲線であることが分かる。

[0033] 3) 補正用スペクトルの作成

図3に示された直線は、図2に示すDLTSスペクトルを線形近似して得られた近似直線である。図4、図5、図6はそれぞれ、同スペクトルを対数関数、3次多項式、5次多項式で近似して得られた近似曲線である。直線（図3）や対数関数（図4）では、DLTSスペクトルと近似直線（曲線）とが乖離している箇所が見られる。これらの直線や曲線を補正用スペクトルとして差分スペクトルを得ることも可能である。ただし上記した乖離した箇所に起因して差分スペクトル上に擬似的な信号が現れる場合がある。この点を考慮すると、相関係数 R^2 が0.85以上になる近似曲線を補正用スペクトルとして使用することが、評価の精度および信頼性を高めるうえで好ましい。また、本発明は一つの近似直線ないし曲線を使うことに限定されるものではなく、温度範囲をいくつかに分けて、各温度区間毎に線形近似し、得られた近似直線をつなげて補正用スペクトルを得ることも可能である。図7は、50 Kごとに区切って線形近似して得られた近似直線をつなげて得た補正用スペクトルである。

[0034] 4) 差分スペクトルの作成

上記3)で作成した補正スペクトルの中から、5次多項式に回帰して得られた図6に示す近似曲線を補正用スペクトルとして選択し、この補正用スペクトルと図1に示す第一のDLTSスペクトルとの差分スペクトルを作成し

た。得られた差分スペクトルを、図8に示す。

[0035] 図1に示す第一のDLTSスペクトルと図8に示す差分スペクトルのそれぞれについて、下向きのピークが現れている温度を読み取ると、第一のDLTSスペクトルのピーク位置：151 K、差分スペクトルのピーク位置：153 Kであった。このように2 Kのずれが生じた理由は、第一のDLTSスペクトルではベースラインの傾きが右肩上がりであったため、ピークの位置が低温側にずれてしまったためである。このようなピークのシフトがあると、アレニウスプロット全体が低温側にずれてしまうため、過去の文献などを集めて作成されたライブラリーと照合して深い準位の形成要因を推定する上での妨げとなる。これに対し、図8に示す差分スペクトルにおいては、ベースラインの形状に起因するピーク位置のシフトが補正されているため、深い準位の形成要因に関する推定の信頼性は高まる。

図8で特定された153 Kにピークを持つ深い準位は、シリコン中のTi汚染に起因しているものと推定される。詳細は下記実施例2において説明する。また、80 K付近にピークのようなものが、図1に示す第一のDLTSスペクトル、図8に示す差分スペクトルの両方で確認できるが、図1では左右が非対称であり、ピーク両肩・頂点などの位置（温度）を判別することは困難である。これに対し、図8に示す差分スペクトルにおいては、85 Kを頂点として、その左右に約10 Kずつ広がりを持つ、深い準位に起因する信号であることを明確に判定することができる。

[0036] [実施例2]

実施例1で用いたものとは別の抵抗率 $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ のn型シリコン基板上に、 $1\ \text{mm}^2$ のAuショットキーダイオードを形成し、実施例1と同様の測定条件・解析を行なった。図9は第一のDLTSスペクトルであり、図10は第二のDLTSスペクトルを4次多項式に回帰して求めた近似曲線を補正用スペクトルとして得られた差分スペクトルである。

図11は、n型シリコンにおいて電子トラップとしてDLTSで検出される深い準位のライブラリー（文献値）を示すが、このライブラリーに示した

とおり、150 K付近に現れる信号のみに注目していると、それがTiに起因するものであるか、またはMo-2に起因するものであるか、即ち、汚染金属種がTiであるのかMoであるのか判断できない。このような場合には、Mo-2に伴って現れる、Mo-3やMo-4が検出されたか否かに注目すればよい。しかし、Mo-3やMo-4はMo-2に比べて強度が低く、非常に微弱な信号であるためベースラインのノイズに埋もれてしまい検出されない可能性が高い。事実、図9では150 K付近にピーク（以下、E1）を視認することはできるが、ベースラインのノイズ等の影響により、その他の信号を認識することは困難である。

これに対して、図10に示す差分スペクトルでは、150 K付近の信号のすぐ脇の190 K（以下、E2）付近、および270 K（以下、E3）付近に非常に微弱なピークがあることが確認できる。Moがドーピングされたn型シリコンに対してDLTS測定を行った場合に、このような3つのピークが一组になって現れることが知られており（T. Hamaouchi and Y. Hayamizu, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 30, No. 11A, L1837-L1839, 1991 参照）、したがって図10に示す差分スペクトルを用いることで初めて、実施例2で評価したシリコン基板は、微量なMo汚染を受けていると推定することが可能となる。

Ti汚染がある場合も150 K付近に信号が出ることが知られており、150 K付近の信号にだけ注目していると、それがTiによる深い準位であるのか、またはMoのE1であるのかを区別することはきわめて困難である。即ち、図9に示す第一のDLTSスペクトルでは、E1以外の信号は確認できないため、Ti汚染とMo汚染の判別は困難である。これに対し上記のように、150 K付近の信号以外の、E2、E3の2つの信号に着目し、E2、E3も検出されればMo、検出されなければTi、といった判断が可能となる。なお前述の実施例1において差分スペクトルにて検出された153 Kの信号は、その信号強度が実施例2のE1よりも高いにもかかわらず、Mo

のE 2、E 3に相当する信号を伴っていないため、MoでなくてTiによる深い準位である可能性が高い。

[0037] 以上説明したように、本発明ではベースラインの傾き・うねり等を補正することにより、ごく微弱な信号も見逃さずに捉えることができるようになり、結果として、深い準位の形成要因（金属汚染）の同定の信頼性を高めることができる。

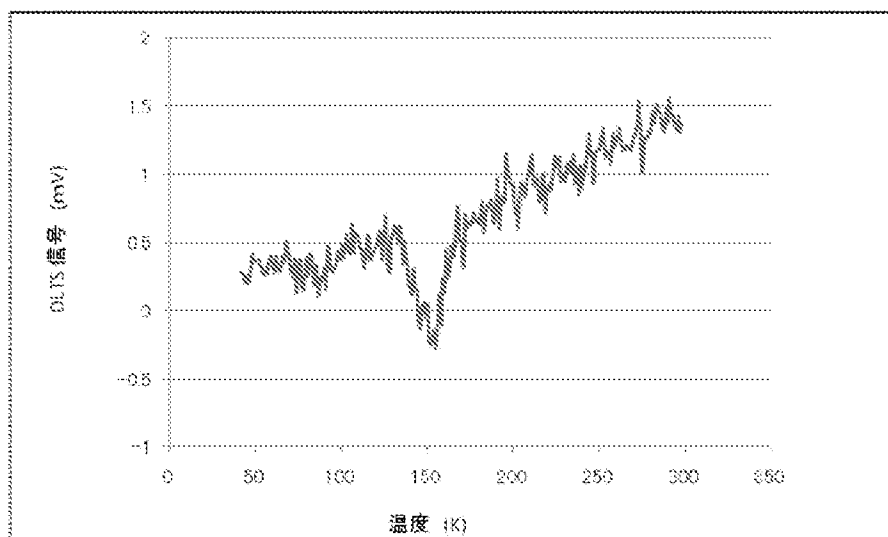
[0038] 本発明は、半導体基板の製造分野における品質または工程管理のために有用である。

請求の範囲

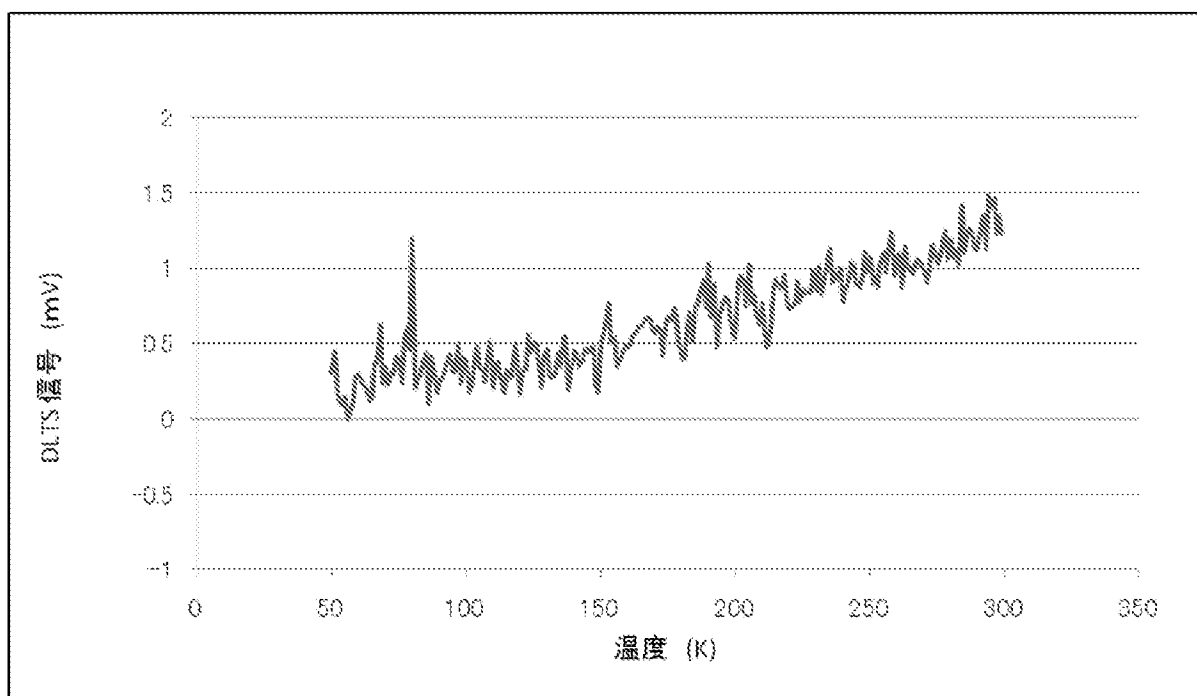
- [請求項1] D L T S 法による半導体試料中の金属汚染評価方法であって、
評価対象の半導体試料上に形成した半導体接合に対して、空乏層を形成するための逆方向電圧 V_R と該空乏層にキャリアを捕獲するための弱電圧 V_1 とを交互かつ周期的に印加することで発生する D L T S 信号を温度を変化させながら測定し第一の D L T S スペクトルを得ること、
上記半導体接合に対して、上記 V_R を周期的に印加することで発生する D L T S 信号を温度を変化させながら測定し第二の D L T S スペクトルを得ること、
第二の D L T S スペクトル、または第二の D L T S スペクトルを直線ないし曲線近似して得られたスペクトルを補正用スペクトルとして、該補正用スペクトルと前記第一の D L T S スペクトルとの差分スペクトルを得ること、
を含み、
前記差分スペクトルを評価用 D L T S スペクトルとして用いて前記半導体試料中の金属汚染評価を行う、前記金属汚染評価方法。
- [請求項2] 前記金属汚染評価は、前記評価用 D L T S スペクトルのピーク位置に基づき汚染金属種の特定を行うことを含む請求項 1 に記載の金属汚染評価方法。
- [請求項3] 前記補正用スペクトルは、第二の D L T S スペクトルの近似曲線である請求項 1 または 2 に記載の金属汚染評価方法。
- [請求項4] 前記半導体接合に対して第一の D L T S スペクトルを得るための D L T S 信号の測定と第二の D L T S スペクトルを得るための D L T S 信号の測定を温度掃引しながら交互に行うことで、1 回の温度掃引により第一の D L T S スペクトルおよび第二の D L T S スペクトルを得る請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の金属汚染評価方法。
- [請求項5] 複数の半導体基板からなる半導体基板のロットを準備する工程と、

前記ロットから少なくとも1つの半導体基板を抽出する工程と、
前記抽出された半導体基板の金属汚染を評価する工程と、
前記評価された結果、金属汚染が許容レベル以下と判定された半導体
基板と同一ロット内の他の半導体基板を製品基板として出荷する工程
と、を含む半導体基板の製造方法であって、
前記抽出された半導体基板の金属汚染評価を、請求項1～4のいずれ
か1項に記載の方法によって行う、前記製造方法。

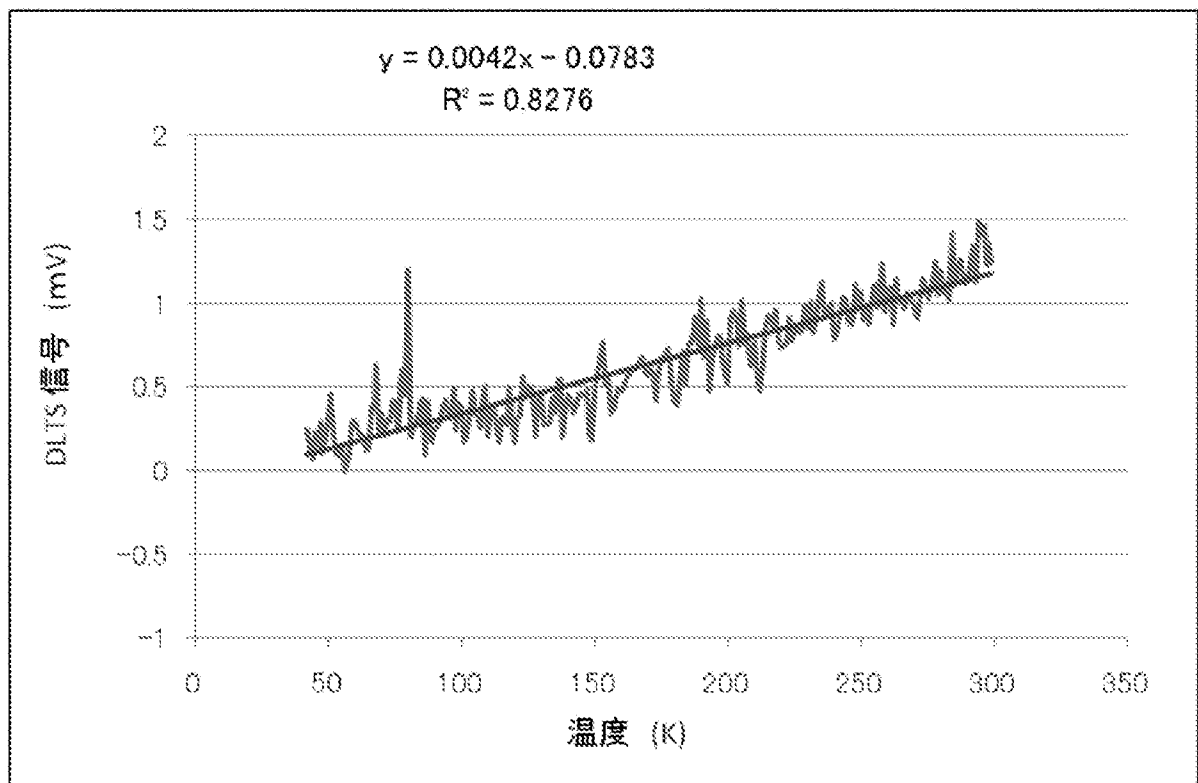
[図1]



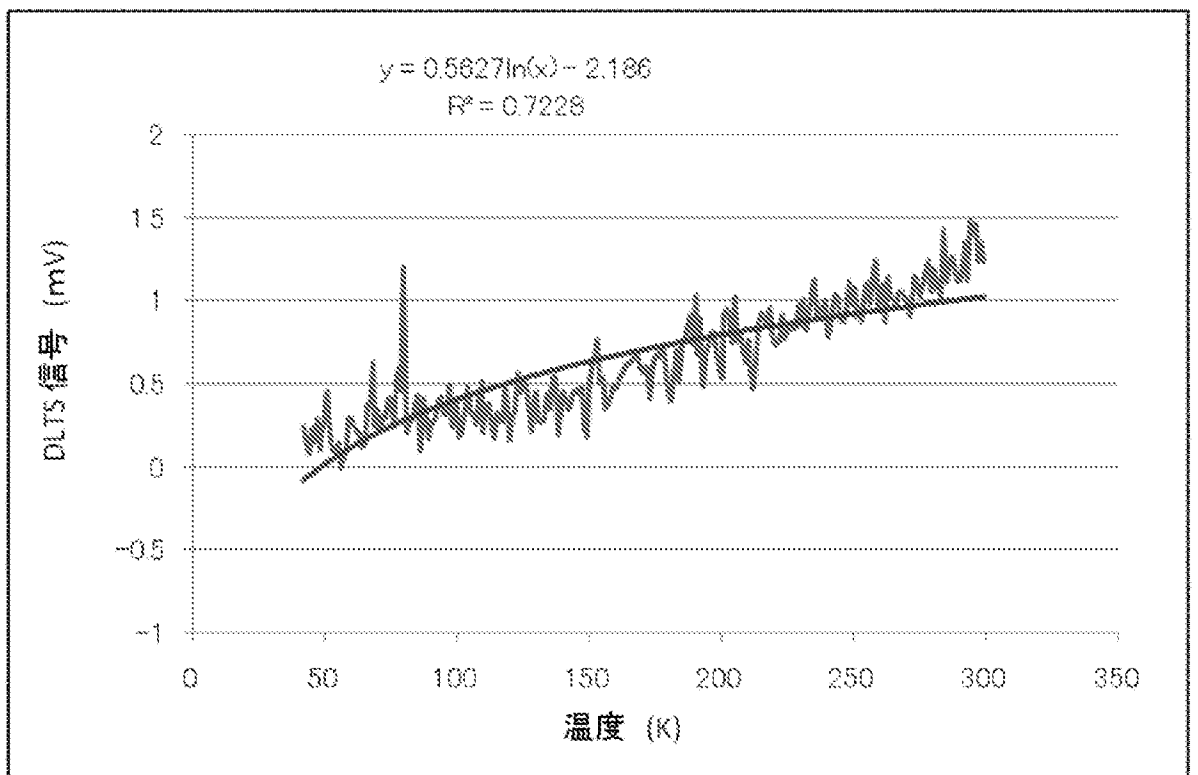
[図2]



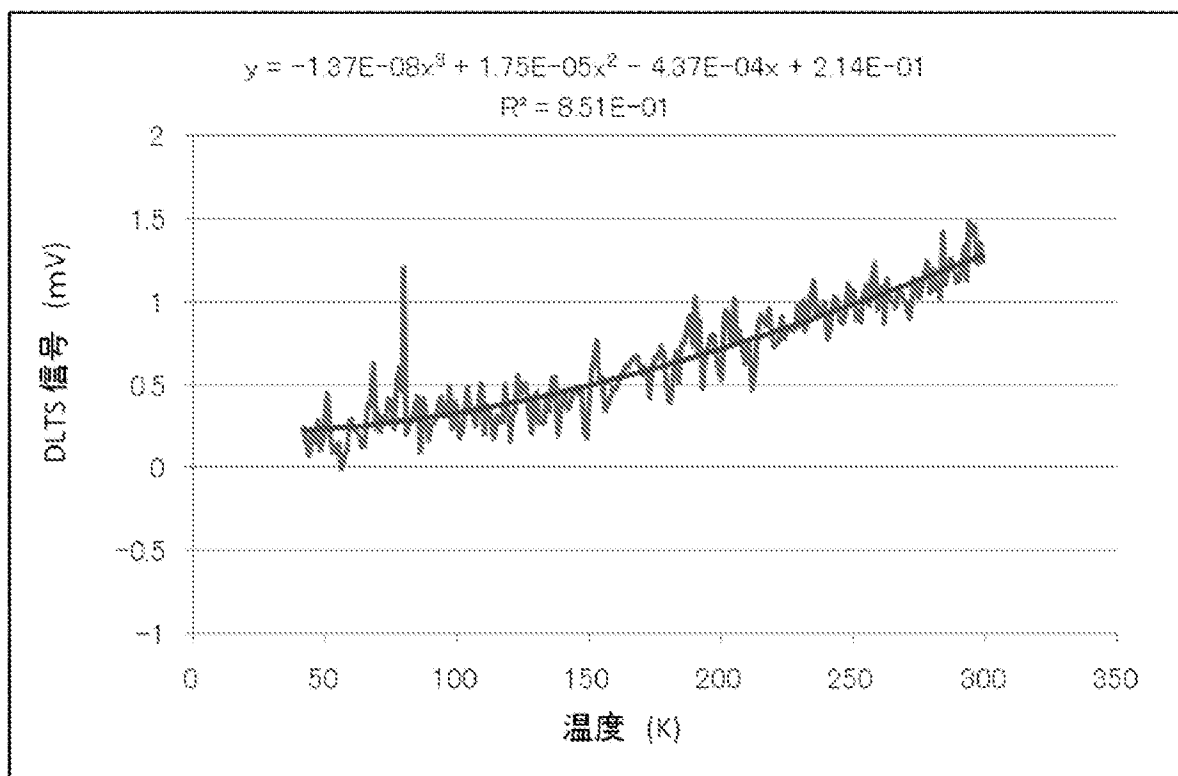
[図3]



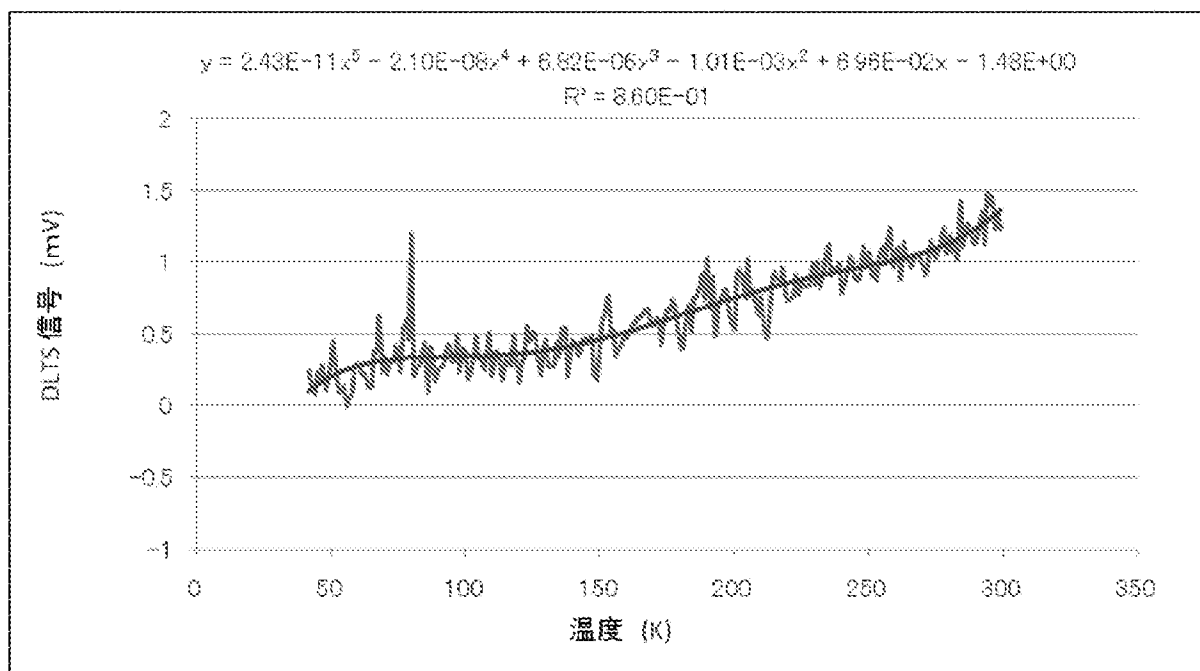
[図4]



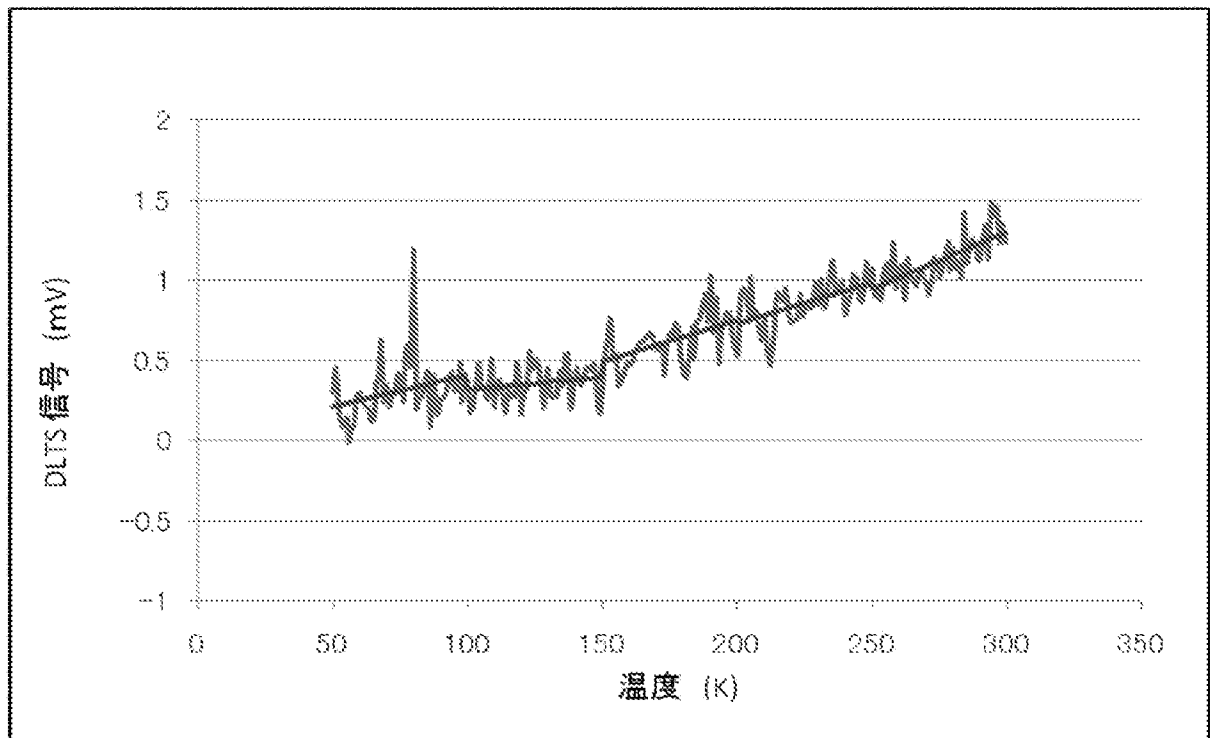
[図5]



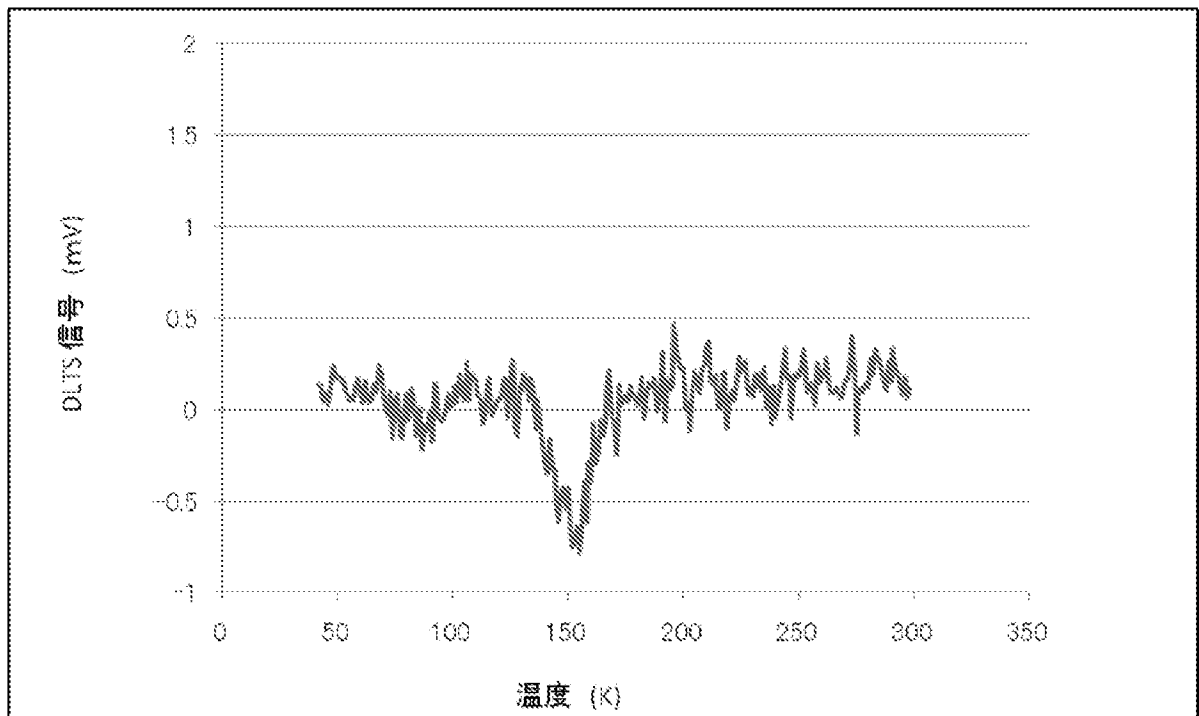
[図6]



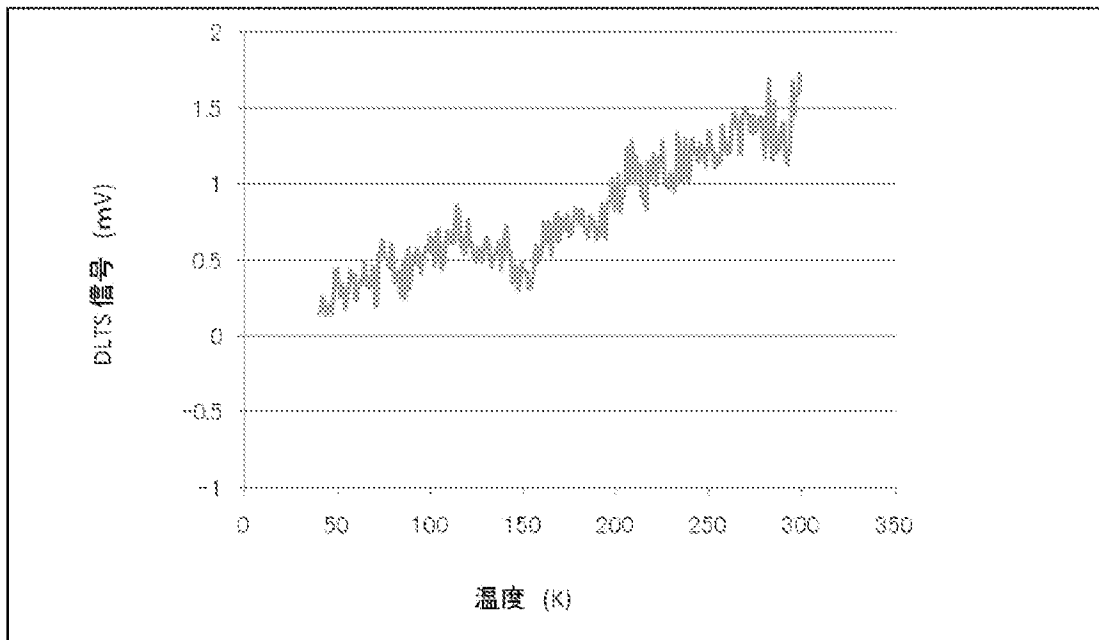
[図7]



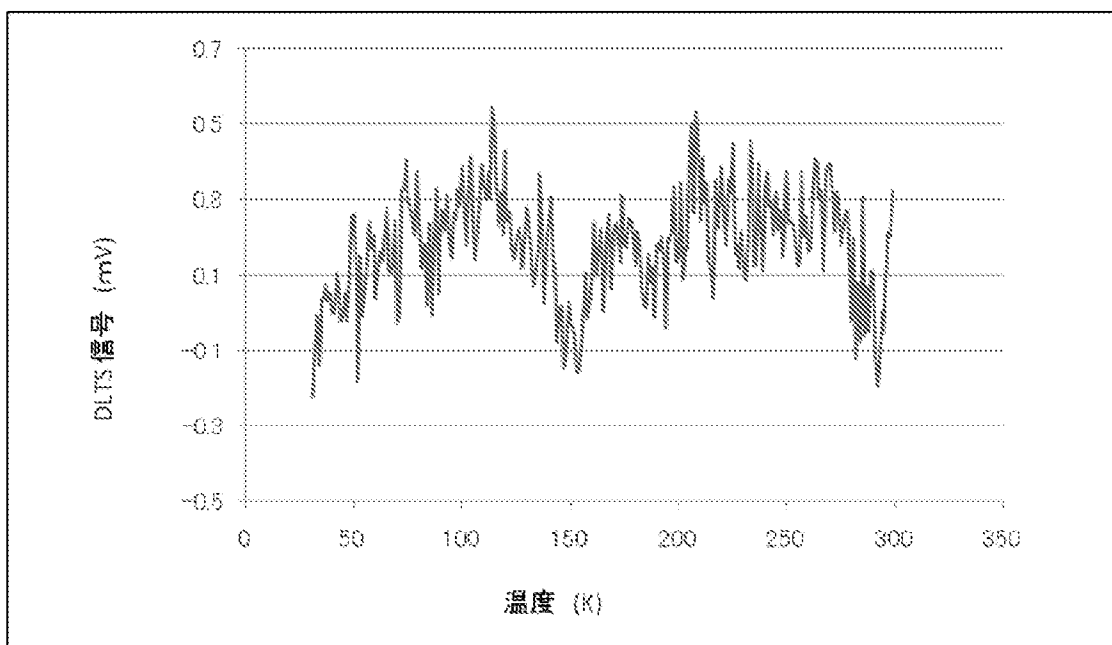
[図8]



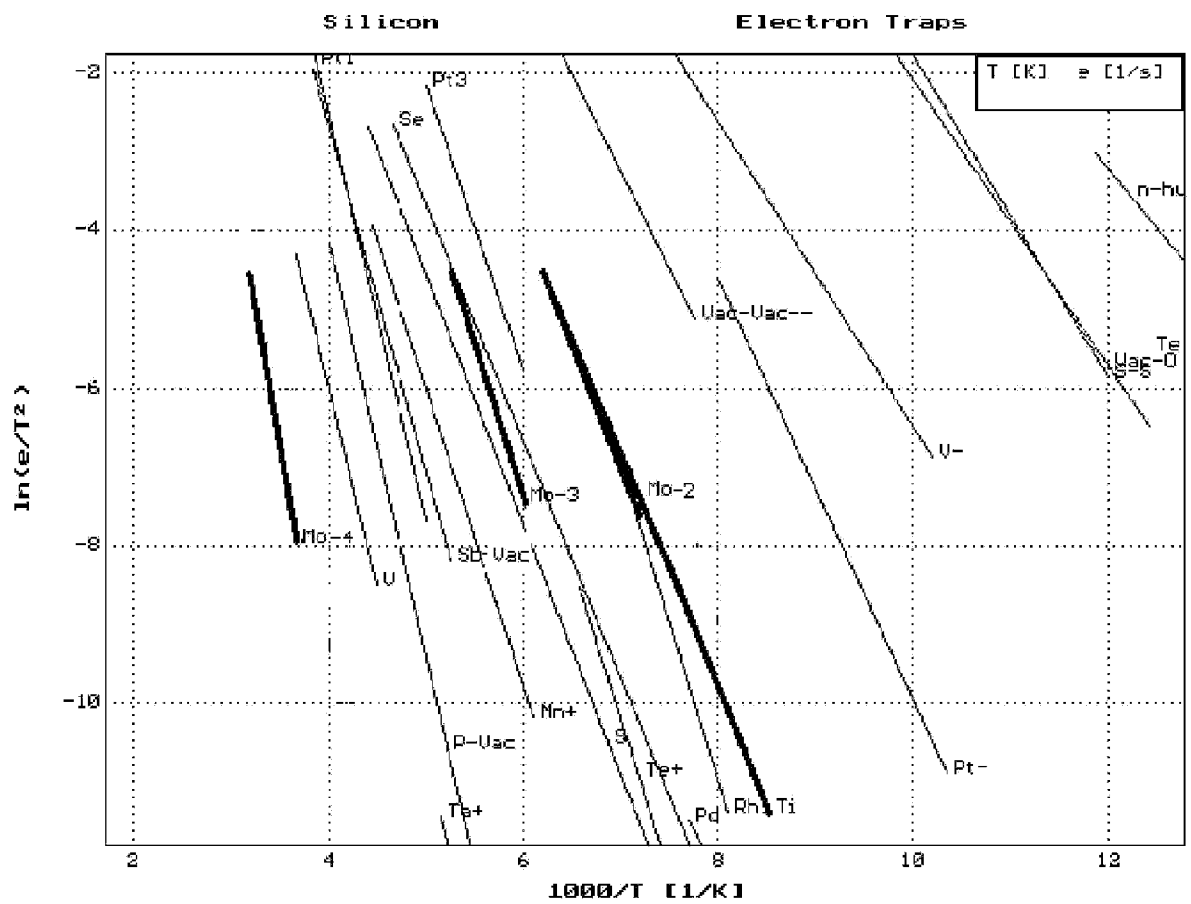
[図9]



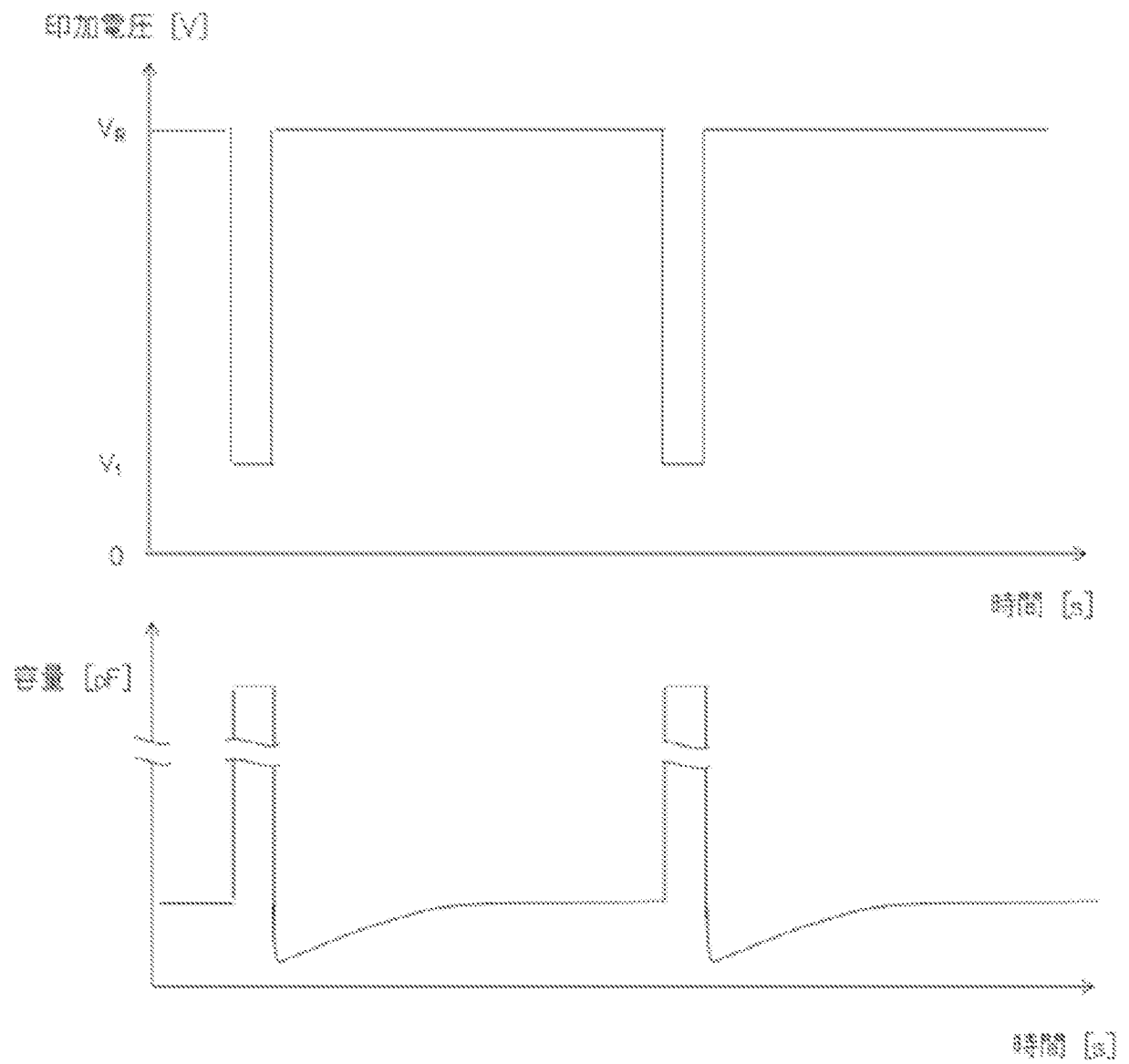
[図10]



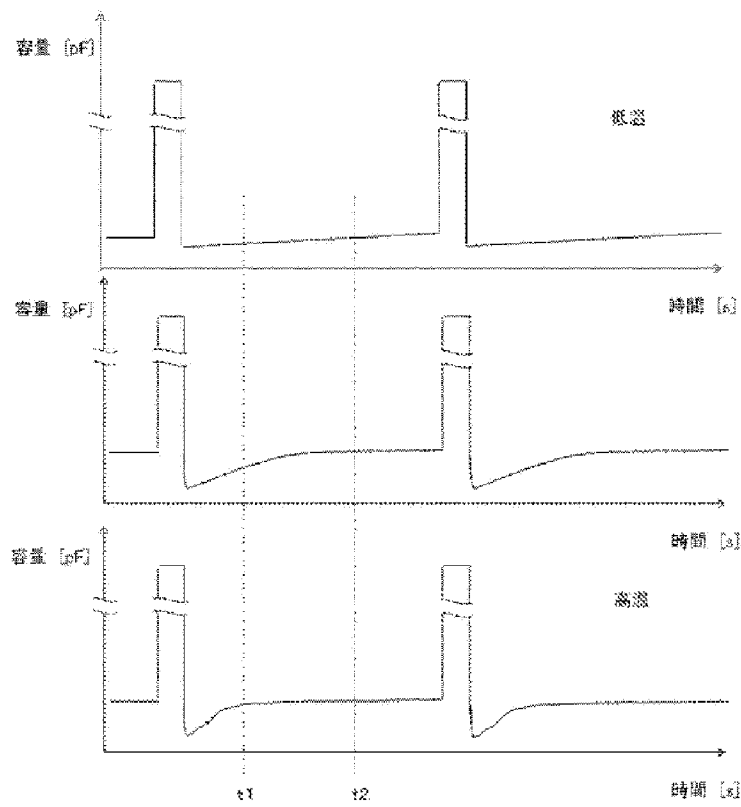
[図11]



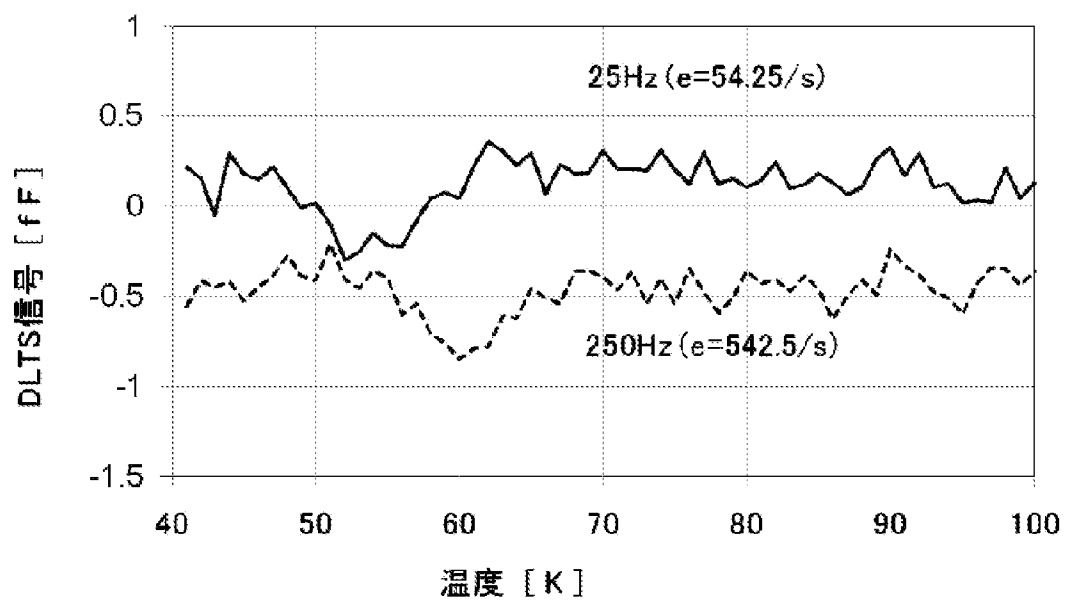
[図12]



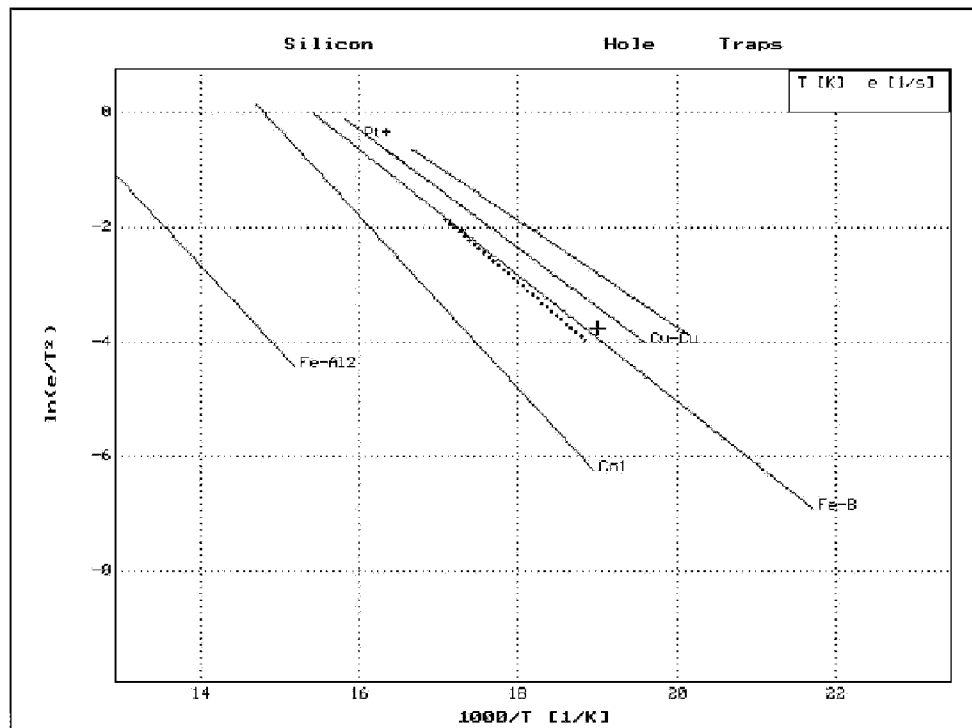
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/66(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-46040 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 15 March 1984 (15.03.1984), page 2, lower right column, line 8 to page 3, lower right column, line 9 (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-4785 A (Seiko Epson Corp.), 08 January 2003 (08.01.2003), paragraph [0005] & CN 1381733 A	1-5
A	JP 2-147972 A (Hitachi, Ltd.), 06 June 1990 (06.06.1990), fig. 1 (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 August, 2012 (02.08.12)Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065200

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-196431 A (Hitachi, Ltd.), 19 July 2001 (19.07.2001), paragraph [0099] & US 2001/0016430 A1 & US 2003/0054655 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/66(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 59-46040 A（古河電気工業株式会社）1984.03.15, 第2頁右下欄 第8行－第3頁右下欄第9行（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2003-4785 A（セイコーエプソン株式会社）2003.01.08, 段落 O O 5 & CN 1381733 A	1-5
A	JP 2-147972 A（株式会社日立製作所）1990.06.06, 第1図（ファミ リーなし）	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

儀 同 孝 信

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

5 0

3 5 6 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-196431 A (株式会社日立製作所) 2001.07.19, 段落009 9 & US 2001/0016430 A1 & US 2003/0054655 A1	1-5