

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4888632号
(P4888632)

(45) 発行日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29)

(24) 登録日 平成23年12月22日 (2011. 12. 22)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 L 21/66 (2006. 01) HO 1 L 21/66 N
 GO 1 N 21/956 (2006. 01) GO 1 N 21/956 A

請求項の数 2 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-313539 (P2005-313539) (22) 出願日 平成17年10月27日 (2005. 10. 27) (65) 公開番号 特開2007-123542 (P2007-123542A) (43) 公開日 平成19年5月17日 (2007. 5. 17) 審査請求日 平成20年3月24日 (2008. 3. 24)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000190149 信越半導体株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番2号 (74) 代理人 100095751 弁理士 菅原 正倫 (72) 発明者 江原 幸治 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越 半導体株式会社 半導体磯部研究所内</p> <p>審査官 今井 拓也</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶欠陥の評価方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体単結晶基板中に形成された結晶欠陥の評価方法であって、

前記半導体単結晶基板の主表面を含む表層部に、前記結晶欠陥の非形成領域に対するエッチング速度が前記結晶欠陥の形成領域に対するエッチング速度よりも大きい選択性の、エッチング深さ0.1 μm以上1 μm以下である異方性エッチングを施すことにより、前記結晶欠陥にて頂面部が形成される欠陥強調突起部を前記主表面に形成する異方性エッチング工程と、

該異方性エッチングを施した前記主表面において、前記欠陥強調突起部の周囲領域に付着した前記異方性エッチングの副生成物を除去する副生成物除去工程と、

該副生成物の除去された主表面において前記欠陥強調突起部を検出し、その検出結果に基づいて前記結晶欠陥を評価する検出・評価工程と、

をこの順序にて実施し、

前記検出・評価工程において、前記欠陥強調突起部をレーザー散乱式検出装置にて検出し、

前記副生成物除去工程において、前記異方性エッチングの前記半導体単結晶基板の主表面を、前記副生成物の除去が可能な洗浄液にて洗浄し、

前記半導体単結晶基板はシリコン単結晶ウェーハであり、前記洗浄液はアンモニア - 過酸化水素水溶液であり、

前記洗浄液は、さらに弗酸を含有することを特徴とする結晶欠陥の評価方法。

【請求項 2】

前記異方性エッチング工程を反応性イオンエッチングにて行なう請求項 1 記載の結晶欠陥の評価方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体単結晶基板に形成された結晶欠陥の評価方法に関する。

【背景技術】

【0002】

【特許文献 1】特許第 3 4 5 1 9 5 5 号公報

10

【0003】

半導体単結晶基板中の微小な結晶欠陥を、深さ方向の分解能を付与しつつ評価する方法として、特許文献 1 に開示された方法が知られている。この方法は、基板の主表面に対して、反応性イオンエッチング (RIE) などの高選択性の異方性エッチングを一定の厚さで施し、残ったエッチング残渣を検出することにより結晶欠陥の評価を行なうものである。結晶欠陥の形成領域と被形成領域とではエッチングの速度が相違するので (前者の方がエッチング速度が小さい)、上記の異方性エッチングを施すと、基板の主表面には結晶欠陥を頂点とした円錐状の突起が残留する。結晶欠陥が異方性エッチングによる突起部の形で強調され、微小な欠陥であっても容易に検出することができる。

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、本発明者らが検討したところ、欠陥強調突起部を得るために基板主表面を異方性エッチングすると、残渣の周囲に相当の高さを有する多量の副生成物が付着し、例えば光散乱プロファイル測定を行ったときに、結晶欠陥由来の突起状残渣からの検出シグナルと副生成物の検出シグナルとを識別できなくなってしまい、欠陥検出精度が著しく低下する問題があった。

【0005】

本発明の課題は、欠陥強調突起部形成時の異方性エッチングにより副生成物が発生する場合でも、結晶欠陥を高精度に検出・評価することができる結晶欠陥の評価方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

【0006】

本発明は、半導体単結晶基板中に形成された結晶欠陥の評価方法に係り、上記の課題を解決するために、

半導体単結晶基板の主表面を含む表層部に、結晶欠陥の非形成領域に対するエッチング速度が結晶欠陥の形成領域に対するエッチング速度よりも大きい選択性の、エッチング深さ $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である異方性エッチングを施すことにより、結晶欠陥にて頂面部が形成される欠陥強調突起部を主表面に形成する異方性エッチング工程と、

該異方性エッチングを施した主表面において、欠陥強調突起部の周囲領域に付着した異方性エッチングの副生成物を除去する副生成物除去工程と、

40

該副生成物の除去された主表面において欠陥強調突起部を検出し、その検出結果に基づいて結晶欠陥を評価する検出・評価工程と、をこの順序にて実施し、

検出・評価工程において、欠陥強調突起部をレーザー散乱式検出装置にて検出し、

副生成物除去工程において、異方性エッチングの半導体単結晶基板の主表面を、副生成物の除去が可能な洗浄液にて洗浄し、

半導体単結晶基板はシリコン単結晶ウェーハであり、洗浄液はアンモニア - 過酸化水素水溶液であり、

洗浄液は、さらに弗酸を含有することを特徴とする。

【0007】

50

上記本発明結晶欠陥の評価方法によると、異方性エッチング工程の後、検出・評価工程を行なうのに先立って、欠陥強調突起部の周囲領域に付着した異方性エッチングの副生成物を除去する副生成物除去工程を実施する。これにより、欠陥強調突起部を検出する際に、副生成物に由来した検出ノイズを大幅に軽減でき、結晶欠陥の検出精度を高めることができる。

【0008】

異方性エッチング工程は、結晶欠陥に対する選択エッチング性を有するエッチング液を用いた湿式エッチングにて行なうことも可能であるが、より顕著な欠陥強調突起部を形成するには、反応性イオンエッチングを採用することが望ましい。反応性イオンエッチングはドライエッチングであり、エッチングに伴う副生成物の基板主表面への飛散・付着が特に著しいので、本発明の適用による波及効果が大きい。

10

【0009】

副生成物除去工程においては、異方性エッチングの半導体単結晶基板の主表面を、副生成物の除去が可能な洗浄液にて洗浄することができる。この方法によると、副生成物を洗浄液で洗い流すことができ、欠陥強調突起部を残しつつ副生成物のみを選択的に除去する効果に優れる。半導体単結晶基板がシリコン単結晶ウェーハである場合、洗浄液としては、アンモニア-過酸化水素水溶液を用いることが有効であり、これにさらに弗酸を含有するものを使用すれば、副生成物の除去効果が一層顕著になる。

【0010】

なお、副生成物除去工程においては、洗浄以外の方法を採用することも可能である。例えば、半導体単結晶基板の主表面に電子線又は紫外線を照射することにより、副生成物を除去することができる。この方法は洗浄液を使用せず、乾式にて副生成物を除去できるので、乾燥等の工程が不要であり簡便である。また、半導体単結晶基板の主表面を200

20

以上に加熱することにより、副生成物を除去することも可能である。

【0011】

次に、検出・評価工程においては、欠陥強調突起部をレーザー散乱式検出装置にて検出することができる。この方法であると、基板主表面上での散乱光分布に基づいて非破壊にて欠陥強調突起部を検出ことができ、またレーザー光ビームを主表面上で走査することにより、該主表面上の欠陥分布の情報も容易に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0012】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本実施形態では、半導体単結晶基板としてシリコン単結晶ウェーハを製造する場合を例に取るが、これに限定されるものではない。まず、CZ法あるいはFZ法等の公知の方法にてシリコン単結晶インゴットを製造する。こうして得られる単結晶インゴットは、一定の抵抗率範囲のブロックに切断され、さらに外径研削が施される。外径研削後の各ブロックには、オリエンテーションフラットあるいはオリエンテーションノッチが形成される。このように仕上げられたブロックは、内周刃切断等のスライサーによりスライシングされる。スライシング後のシリコン単結晶ウェーハの両面外周縁にはベベル加工により面取りが施される。

40

【0013】

面取り終了後のシリコン単結晶ウェーハは、遊離砥粒を用いて両面がラッピングされ、ラップウェーハとなる。そして、そのラップウェーハをエッチング液に浸漬することにより、両面が化学エッチング処理され、化学エッチウェーハとなる。化学エッチング工程は、それまでの機械加工工程においてシリコン単結晶ウェーハの表面に生じたダメージ層を除去するために行われる。化学エッチング工程の後には鏡面研磨工程が行われ、鏡面ウェーハ(シリコン単結晶ウェーハ)となる。

【0014】

得られるシリコン単結晶ウェーハ中には、種々の要因により結晶欠陥が形成される。まず、シリコン単結晶の育成においては、結晶育成時に内部に取り込まれる結晶成長起因の

50

欠陥、すなわちグロウンイン欠陥 (Grown-in Defect) と呼ばれる内部欠陥が形成される。このグロウンイン欠陥の形成状態は、単結晶の成長速度やシリコン融液から引き上げられた単結晶の冷却条件により違いを生ずる。例えば、引上速度を比較的大きく設定して単結晶を育成した場合には、単結晶内のシリコン原子に不足が生じやすくなる。この不足部分が凝集すると、シリコン単結晶をウェーハ状に加工した際に凹部あるいは穴のような形となって表面に現れる。このように、このシリコン単結晶において、シリコン原子に不足が生じ、原子間に空孔として存在している点欠陥をベイカンシー (略号: V) と呼ぶ。また、シリコン単結晶内部において、ベイカンシーの凝集により生じた、空孔起因のグロウンイン欠陥が優勢となる領域をV領域と称する。このような空孔起因のグロウンイン欠陥には、FPD (Flow Pattern Defects)、COP (Crystal Originated Particle) あるいはLSTD (Laser Scattering Tomography Defects) 等があり、シリコン単結晶を基板 (ウェーハ) に加工した際に、ウェーハ表面に八面体のボイド状の欠陥等として観察される。ボイドの内面はシリコン酸化物で覆われているのが通常であり、選択異方性エッチングによる欠陥強調突起部を容易に形成でき、本発明の方法により評価することができる。

10

【0015】

これに対し、シリコン単結晶の引上速度を極力抑えて、例えば結晶成長速度を0.4 mm/min程度以下として単結晶成長を行った場合には、シリコン単結晶の格子間に余分にシリコン原子が存在するインターstitial - シリコン (Interstitial - Si: 格子間シリコン原子 (略号: I)) と称される点欠陥が生じやすくなる。インターstitial - シリコンが優勢となるシリコン単結晶内部の領域には、転位ループ起因と考えられるL/D (Large Dislocation: 格子間転位ループの略号であり、LSPDやLFPD等の結晶欠陥の総称) と称される格子間型シリコン欠陥が低密度に存在するようになる。このインターstitial - シリコンが優勢となるシリコン単結晶内部の領域をI領域と呼んでいる。ただし、この種の欠陥はシリコン酸化物の生成を伴わず、選択異方性エッチングによる欠陥強調突起部の形成が困難であり、本発明の方法による評価対象としては適さない。

20

【0016】

また、V領域が優勢となる条件とI領域が優勢となる条件との中間の単結晶育成条件が成立する領域は、シリコン原子間に原子の不足や余分な原子の存在することのない、あるいは存在しても僅かであるニュートラルな状態となり、このようなシリコン単結晶内部の領域をN領域と呼ぶ。そして、シリコン単結晶内部に形成されるN領域とV領域との間には、OSF (Oxidation Induced Stacking Fault、酸化誘起積層欠陥) と呼ばれる酸素起因の欠陥やその核が高密度に存在する領域が存在する。シリコン単結晶をウェーハに加工すると、該領域はリング状となって観察されることから、シリコン単結晶のOSFあるいはその核が高密度に存在する領域をOSFリング域と称している。このOSFの核は、シリコン酸化物が主体となる結晶欠陥であり、選択異方性エッチングによる欠陥強調突起部を容易に形成でき、本発明の方法により評価することができる。

30

【0017】

なお、上記のようにして得られたシリコン単結晶ウェーハ (鏡面ウェーハ) は、さらにデバイス化に先立って、ゲッターリング用の酸素析出物を形成するための熱処理 (例えば、750 以上1100 以下) を施すことができる。この酸素析出物は、BMD (Bulk Micro Defect) と称される一種の結晶欠陥であり、一般的にCOP等のグロウンイン欠陥よりも寸法は小さい。この欠陥も選択異方性エッチングによる欠陥強調突起部を容易に形成でき、本発明の方法により評価することができる。

40

【0018】

シリコン単結晶ウェーハの表層部に存在する結晶欠陥は、本発明の方法に基づいて、以下のように検出・評価することができる。まず、図1の工程1では、結晶欠陥Pを有したシリコン単結晶ウェーハ1に対し、表面に形成された自然酸化膜を弗酸水溶液等により洗浄して除去する。次に、工程2では、自然酸化膜が除去されたシリコン単結晶ウェーハ1

50

の主表面に対し、例えば反応性イオンエッチング (R I E : reactive ion etching) により、異方性エッチングを行なう。異方性エッチングの詳細については、特許文献 1 により公知であるが、概略は以下の通りである。すなわち、エッチングガスとしては、シリコン酸化物系の結晶欠陥については、例えば、一般的なマグネトロン R I E 装置を用いてエッチングを行なう場合、ハロゲン系混合ガス (例えば、H B r / N F 3 / H e + O₂ 混合ガス) を用いることが好適である。このハロゲン系のエッチングガスは、シリコン酸化物系の結晶欠陥に対し、そのエッチング選択比が F、C l、B r の順で選択比が高くなる。従って、検出感度、つまり、この異方性エッチングによってより多くの欠陥強調突起部を発生させるためには、B r 系ガスが最も好ましく、以下 C l、F の順となる。

【 0 0 1 9 】

上記の異方性エッチングを適当な深さ (例えば 0 . 1 μ m 以上 1 μ m 以下) で実施することで、結晶欠陥の周囲がエッチオフされて段差が生じ、欠陥強調突起部が形成される。その結果、プローブとなるレーザー光を入射したとき、その散乱光が、欠陥強調突起部の頂面位置で生じやすくなり、該頂面部に存在する結晶欠陥を識別しやすくなる。異方性エッチング深さが 0 . 1 μ m 未満では、結晶欠陥の識別性向上効果が十分達成されなくなる場合があり、異方性エッチング深さが 1 μ m を超えると、欠陥強調突起部の頂面部寸法が拡大し、結晶欠陥の寸法測定が必要な場合に、測定誤差が大きくなりやすい。

【 0 0 2 0 】

異方性エッチングの結果、シリコン単結晶ウェーハ 1 の表面には、円錐状の欠陥強調突起部 Q が露出する。しかし、この段階では、欠陥強調突起部の周囲領域には、異方性エッチングの副生成物 C G が大量に付着している。本発明者は、副生成物 C G の存在状態を走査型電子顕微鏡 (S E M) 観察により確かめる実験を行なったが、試料上の副生成物は、顕微鏡内での電子線照射を受けて観察中に縮小し、ついには消滅してしまうことを見出した。これは、シリコン表面に付着している酸化物被膜などと異なり、減圧下での昇温によって蒸発・消滅する極めて蒸気圧の高い物質であると推測される (例えば S i O B r や S i B r など)。このような副生成物は、シリコン基板用の通常の洗浄液により、比較的短時間の洗浄でほぼ完全に溶解・除去することができる。

【 0 0 2 1 】

具体的には、工程 3 に示すように、エッチング後のシリコン単結晶ウェーハ 1 を洗浄液 S C に浸漬することにより洗浄する。洗浄液 S C は、アンモニア - 過酸化水素水溶液を使用することができ、特に、S C - 1 洗浄液を好適に使用できる。溶液組成としては、体積比にて、アンモニア水溶液 (N H₃ 濃度 : 2 9 重量 %) を 5 % 以上 5 0 % 以下、過酸化水素水 (H₂ O₂ 濃度 : 3 1 重量 %) を 5 % 以上 5 0 % 以下、残部水としたものを採用することができる。具体的な S C - 1 洗浄の洗浄液組成は、例えば体積比で、アンモニア水溶液 : 過酸化水素水 : 水 = 1 : 1 : 5 である。なお、水の一部を弗酸水溶液で置換した洗浄液を使用すると、副生成物 C G の洗浄除去効果がさらに高められる。この場合、弗酸水溶液 (H F 濃度 : 5 0 重量 %) を 1 % 以上 3 0 % 以下の範囲で添加するのが適当である。

【 0 0 2 2 】

異方性エッチングにより欠陥強調突起部が形成され、かつ、エッチングの副生成物が洗浄により除去されたシリコン単結晶基板は、工程 4 に示すように、欠陥強調突起部が形成されている側の表面をレーザー光により走査し、その入射光を I B に対する欠陥強調突起部からの散乱光 R B の強度を測定する。このとき、もし副生成物が残留していると、図 2 A に示すように、この副生成物による凸部においても欠陥強調突起部と同様の散乱光ピークを生じ、真の欠陥強調突起部 (つまり、結晶欠陥) に由来した散乱光ピークと区別がつかなくなってしまう。

【 0 0 2 3 】

例えば、ウェーハ表層部の B M D (もしくはその核) は、上記の B M D を析出させるための熱処理時に酸素が外方拡散して消滅し、ウェーハの表層部にいわゆる D Z (Denuded Zone) 層が形成される。この D Z 層内の欠陥数は通常 5 ~ 2 0 個 / ウェーハ程度と少数であり、副生成物の一部、例えば 1 0 % 程度が除去できない場合においても、残存した副生

10

20

30

40

50

成物の数が実際の結晶欠陥の数と同程度あるいはそれ以上となってしまう、欠陥評価方法としては明らかに不適格である。

【 0 0 2 4 】

しかし、図 2 B に示すように、異方性エッチングのウェーハ主表面から副生成物が洗浄等により予め除去されていれば真の欠陥強調突起部に由来した散乱光ピークのみが残り、結晶欠陥の検出精度を高めることができる。欠陥強調突起部による散乱光ピークが検出されれば、これに対応するレーザー光の走査位置の座標データを、結晶欠陥検出点データとして取得することができる。

【 0 0 2 5 】

なお、副生成物は、真空雰囲気中にて電子線照射するか、あるいは 200 以上（かつ、ウェーハの融点以下）に昇温して蒸発させることにより、除去することも可能である。

10

【 0 0 2 6 】

図 3 は、異方性エッチングを施した後、洗浄処理を行なう前の鏡面ウェーハの SEM 観察画像である（倍率 2000 倍）。結晶欠陥（欠陥強調突起部）の存在領域が明るく表れている一方、その周囲には副生成物に由来する無数の凹凸が白っぽい背景を形成している。このように、SEM 観察画像上では結晶欠陥と副生成物との識別は比較的容易であるが、SEM は視野面積が狭いため、ウェーハ全体の結晶欠陥評価を行なうために、その主表面の全面を画像走査するような方法は、測定工数の著しい増大を招くので凡そ現実的でない。

【 0 0 2 7 】

20

図 4 は、異方性エッチング前（PW）、異方性エッチング後であって洗浄前（ASRIE）、及び異方性エッチング後であって SC-1 洗浄後（RIE + SC1 Cleaning）の、各鏡面ウェーハの主表面に対し、レーザー散乱式検出装置にて欠陥検出を行なった結果を示すマッピング画像である。異方性エッチング前のものは、ウェーハ中心領域（V 領域）に存在するサイズの比較的大きい COP のみが検出されている。異方性エッチング後であって洗浄前のものは、大量の副生成物が欠陥として誤検出された結果、測定により得られた欠陥座標を格納する装置側のメモリが測定途中でオーバーフローしてしまい、ウェーハの全面を評価することができなかった。SC-1 洗浄後のものは、中心部では COP に由来する欠陥が密集して検出される一方、寸法の小さい OSF の核（寸法 30 nm 程度の板状の酸素析出物であるといわれている）も、副生成物に埋没することなく精度よく検出され、COP の密集した V 領域の周囲を取り囲むように OSF リングが形成されているのがはっきりわかる。なお、OSF リングの外側の領域は I 領域である。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 8 】

【 図 1 】 本発明の結晶欠陥の評価方法の一例に係る工程説明図。

【 図 2 A 】 結晶欠陥検出に対する副生成物残留の影響を説明する図。

【 図 2 B 】 副生成物を除去することによる効果説明図。

【 図 3 】 RIE による異方性エッチング後の鏡面ウェーハの SEM 観察画像。

【 図 4 】 異方性エッチング前、異方性エッチング後であって洗浄前、及び異方性エッチング後であって SC-1 洗浄後の、各鏡面ウェーハの主表面に対して、レーザー散乱式検出装置にて欠陥検出した結果を示すマッピング画像。

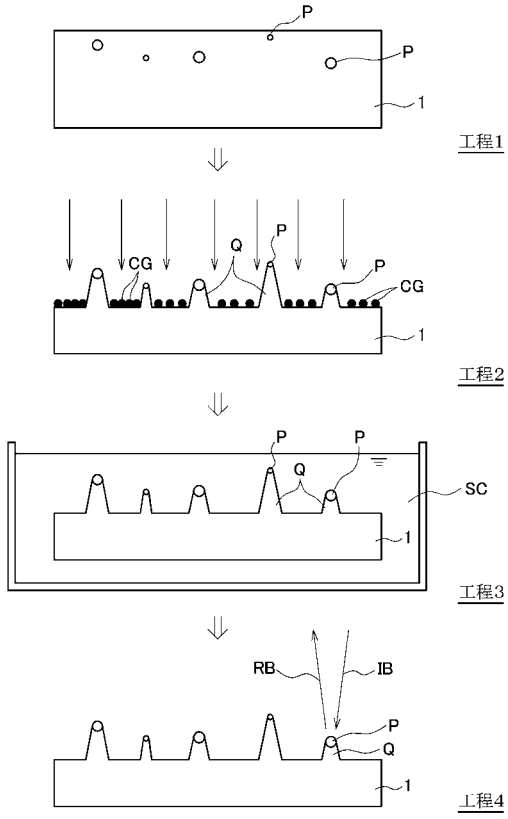
40

【 符号の説明 】

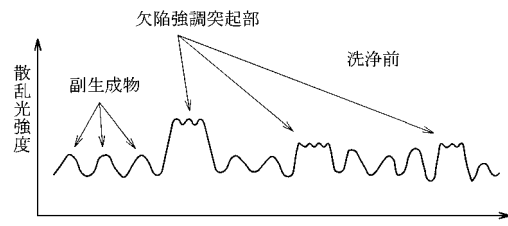
【 0 0 2 9 】

- 1 シリコン単結晶ウェーハ（半導体単結晶ウェーハ）
- P 結晶欠陥
- Q 欠陥強調突起部
- CG 副生成物

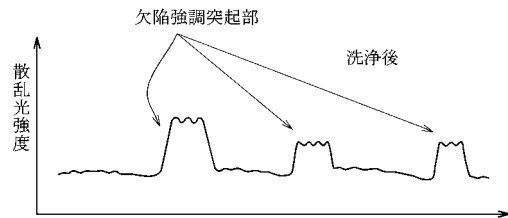
【 図 1 】



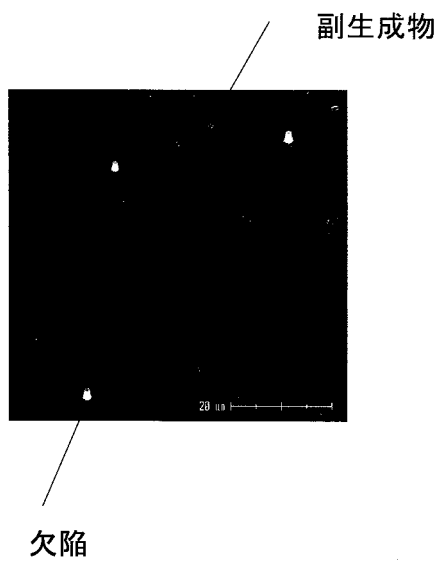
【 図 2 A 】



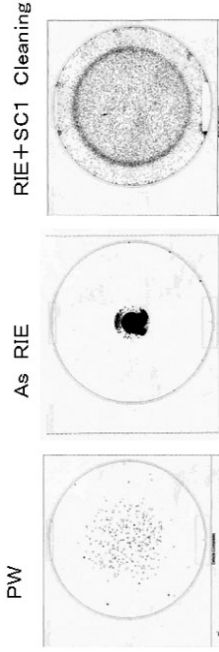
【 図 2 B 】



【 図 3 】



【 4 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-058509(JP,A)
特開2004-179638(JP,A)
特開2005-257576(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/66
G01N 21/956