

發明專利說明書 200529310

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93126402

※ 申請日期：93.9.1

※IPC 分類：H01L 21/02

一、發明名稱：(中文/英文)

在薄矽/矽鍍雙層中測量晶體缺陷之方法

METHOD OF MEASURING CRYSTAL DEFECTS IN THIN Si/SiGe
BILAYERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商萬國商業機器公司

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

代表人：(中文/英文)

傑拉德 羅森賽

ROSENTHAL, GERALD

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州阿蒙市新果園路

NEW ORCHARD ROAD, ARMONK, NY 10504, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 史帝芬 W 貝德爾

BEDELL, STEPHEN W.

2. 凱斯 E 福葛

FOGEL, KEITH E.

3. 迪文卓 K 莎達納

SADANA, DEVENDRA K.

國籍：(中文/英文)

1-3.均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年09月03日；10/654,231

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於半導體裝置製造，且更特定言之，本發明係關於一種在形成於矽鍺合金層上之矽層中判定晶體缺陷之方法。本文中所描述之方法適用於形成於塊狀矽基板以及基於絕緣體上矽(SOI)的基板頂上之矽/矽鍺雙層。本發明之方法可用於在生長於鬆弛矽鍺層以及任何其他矽/矽鍺膜系統之上的應變矽層中測量缺陷密度。

【先前技術】

用於顯影及評價高品質矽/矽鍺雙層之重要工具為一種判定層內的缺陷密度之可靠方法。在本申請案中通篇使用術語"矽/矽鍺雙層"來描述具有具有位於矽鍺層頂上之矽層的結構。詳言之，精確判定在鬆弛矽鍺層上之薄應變矽層內的晶體缺陷密度從應變矽材料顯影以及現有應變矽材料之評價兩個角度而言很重要。用以量化晶體缺陷密度之當前方法包括(例如)電子顯微法及化學蝕刻法。

電子顯微法可用以可靠地測量缺陷密度(及特徵)。俯視圖透射電子顯微法(PV-TEM)可用以測量低至每平方公分大約 10^6 個至 10^5 個缺陷之缺陷密度。然而，因為成像面積較小，所以使用此技術不能可靠地測量更低的缺陷密度。PV-TEM分析之其他抑制元素為樣品準備長且麻煩、需要昂貴的電子微觀設備及有資格的人員來操作工具。

在化學缺陷蝕刻中，由蝕刻劑不斷地移除晶體的表面，該蝕刻劑在(或接近)晶體缺陷處與無缺陷區域相比具有更

高的蝕刻速率。結果為表面臺階或蝕刻坑之顯影，可在顯微鏡下對其進行檢查以判定缺陷密度。此先前技術方法依賴於1)有缺陷區域對無缺陷區域之蝕刻速率之差、及2)移除足夠的材料以產生具有足以在顯微鏡下觀察到的對比度之表面臺階。上文所提及之項目1)及2)係相關的，因為若蝕刻速率差異大；則可移除較少的材料來獲得相同之表面對比度。

用以評價絕緣體上矽(SOI)基板之先前技術之化學缺陷蝕刻方法為一種使用經稀釋的Secco (F. Secco d'Aragona, J. Electrochem. Soc, vol. 119 no. 7 1972 p.948)缺陷蝕刻劑之方法--Secco蝕刻劑係重鉻酸鉀、氫氟(HF)酸及蒸餾水之混合物。該缺陷蝕刻劑用以使SOI層(由500 Å或更厚)變薄至幾百Å厚並產生到達埋藏的氧化物層之表面坑。隨後吸收氫氟酸保持SOI層完整無缺，但通過蝕刻坑並強烈地侵蝕彼區域中埋藏的氧化物。結果為一種藉由對埋藏的氧化物進行足以用顯微鏡觀察到的潛蝕(undercutting)來'裝飾'蝕刻坑之方法。

基於矽鍍材料之化學缺陷蝕刻的問題在於，大多數可用蝕刻劑(諸如Secco、Shimmel (D. G. Shimmel, J. Electrochem. Soc., vol. 126 no. 3 1979 p. 479)等等)之缺陷蝕刻選擇性(缺陷蝕刻速率對材料蝕刻速率)非常差。大多數基於氧化的蝕刻劑蝕刻矽鍍比蝕刻矽快得多，且蝕刻速率隨鍍含量增加而增加。由於矽鍍中之此降低的缺陷選擇性，先前技術之缺陷蝕刻技術是不可靠的，對於超薄矽鍍層(大約100 nm

左右或更少)之情形而言尤其如此。

由於與使用電子顯微法之先前技術的技術相關聯之問題或在矽/矽鍺雙層中判定缺陷密度之可靠的化學蝕刻技術的缺乏，需要提供一種描繪在矽/矽鍺雙層中之晶體缺陷之新穎且改良的方法。

【發明內容】

本發明係關於一種用以描繪在形成於矽鍺合金層上之矽層中之晶體缺陷之方法。本發明性方法首先使用一在矽中具有高缺陷選擇性之缺陷蝕刻劑。蝕刻矽直至允許與下層的矽鍺層接觸之缺陷坑形成的厚度。然後，使用可與缺陷蝕刻劑相同或不同之第二蝕刻劑來侵蝕在缺陷坑下之矽鍺層而保持上面的矽完整無缺。在一些實施例中，第一缺陷蝕刻劑自身亦可同時充當矽鍺裝飾。本發明之方法可用以在數量上且精確地測量任意量值之結晶缺陷密度。

本發明之方法可用以在生長於鬆弛矽鍺層以及任何其他矽/矽鍺膜系統之上的應變矽層中測量晶體缺陷。矽/矽鍺雙層可位於矽基板(或晶圓)或基於絕緣體上矽(SOI)之基板的頂上。該方法可用以在矽/矽鍺雙層中測量結晶缺陷，其中矽層為具有大約100 nm左右或更小厚度的應變層，且矽鍺層為具有大約10000 nm或更小厚度之鬆弛層。本發明之方法對除上述範圍之外的其他厚度範圍起作用。

廣義上，本發明提供一種用以描繪(意即判定)在位於矽鍺層頂上之矽層中之晶體缺陷之方法，其包含以下步驟：

第一次用一在矽中具有缺陷選擇性的缺陷蝕刻劑來蝕刻

包括位於矽鍺合金層上之矽層的結構以在矽層中形成至少一與矽鍺合金層接觸之坑缺陷；及

第二次用與第一蝕刻相同或不同之蝕刻劑來蝕刻包含至少一坑缺陷之結構，使得第二次蝕刻對該至少一坑缺陷下的矽鍺層進行潛蝕。

根據本發明，第一蝕刻步驟使用在矽中非常快地蝕刻諸如錯位(dislocation)及疊差(stacking fault)之缺陷而較慢地蝕刻無缺陷矽的缺陷蝕刻劑。

在第二蝕刻步驟中使用相同蝕刻劑之實施例中，矽鍺層很快被侵蝕並發生潛蝕。本發明之此實施例可被稱為"自我裝飾"，因為用於在矽層中形成坑缺陷之蝕刻劑亦用以對矽鍺層進行潛蝕。

在本發明之另一實施例中，利用與用於在矽層中形成坑缺陷之缺陷蝕刻劑不同的蝕刻劑來執行第二蝕刻步驟。在本發明之此實施例中，使用蝕刻矽鍺比蝕刻矽要快的蝕刻劑。意即，在本發明之此實施例中使用在矽中具有高選擇性的蝕刻劑。

在執行第一及第二蝕刻步驟之後，在光學顯微鏡下掃描被蝕刻之結構以識別缺陷坑已被潛蝕之區域(或多個區域)。然後，在給定區域內判定已被潛蝕之蝕刻坑的數目並將缺陷密度報告為該等被潛蝕之缺陷的數目除以被分析之區域的面積(單位為 cm^2)。

【實施方式】

現在將參看隨附本申請案之圖式更加詳細地描述本發

明，其提供一種用於描繪在矽/矽鍺雙層中之晶體缺陷之方法。在圖式中，用相同的參考數字提及相同及相應的元件。

首先參考本申請案之圖1中所示之初始結構。初始結構10包括至少一位於一矽鍺層14頂上之矽層16。初始結構10亦包括一位於矽鍺層14之下的基板12。基板12可包括一塊狀矽基板或任何其他半導體基板，以及絕緣體上矽(SOI)基板之埋藏的絕緣區域及底部半導體層；SOI基板之頂部SOI層已被用於形成矽鍺層。

利用熟習此項技術者所熟知之方法來形成圖1中所示之初始結構10。舉例而言，藉由首先在基板12頂上生長矽鍺層14，然後在矽鍺層14頂上生長矽層16可形成初始結構10。在此實施例中，利用磊晶生長方法可生長矽鍺層14，該方法包括(例如)低壓化學汽相沈積(LCVD)、超高真空化學汽相沈積(UHVCVD)、大氣壓化學汽相沈積(APCVD)、分子束磊晶法(MBE)或電漿增強化學汽相沈積(PECVD)。

矽鍺層14之厚度可視用於形成相同層之磊晶生長方法而改變。然而，矽鍺層14通常具有約10 nm至約10000 nm之厚度，約10 nm至約5000 nm之厚度為更佳。矽鍺層14可為非鬆弛層，或者若矽鍺層14較厚(約1微米至約10微米左右)，則該矽鍺層可為鬆弛層。

矽鍺合金層14包括包含高達99.99原子%的鍺之矽鍺材料。較佳地，本發明之矽鍺合金層具有約5原子%至約99.9原子%的鍺含量，約10原子%至約50原子%的鍺含量為更

佳。

利用習知磊晶生長方法可在矽鍺層14頂上形成矽層16，其中諸如矽烷或二氯矽烷之含矽氣體用作生長矽的來源。磊晶矽層(即層16)之厚度可改變，但是矽層16通常具有約1 nm至約100 nm之厚度，約1 nm至約50 nm為更佳。在矽鍺合金層為鬆弛層的情況下，矽層16為拉伸應變層。

利用(例如)在2002年1月23日申請的題為"Method of Creating High-Quality Relaxed SiGe-on-Insulator for Strained Si CMOS Applications"之共同申請且共同讓渡之美國專利申請案第10/055,138號、2002年7月16日申請的題為"Use of Hydrogen Implantation to Improve Material Properties of Silicon-Germanium-On-Insulator Material Made by Thermal Diffusion"之共同申請且共同讓渡之美國專利申請案第10/196,611號以及2003年5月30日申請的題為"High-Quality SGOI By Oxidation Near The Alloy Melting Temperature"之共同申請且共同讓渡之美國專利申請案第10/448,948號中所揭示之方法亦可形成圖1中所示之結構。上述美國專利申請案中每一個之全部內容以引用的方式併入本文中。注意，在該等申請案中，在SOI基板之埋藏的絕緣體層之上形成鬆弛矽鍺層時使用熱混合步驟。

除上文所提及之特定方法之外，利用能夠形成矽/矽鍺雙層結構之任何其他方法均可形成圖1中所示之初始結構。如上所述，矽層可為應變層或非應變層，且矽鍺層可為鬆弛層或非鬆弛層。應變矽/鬆弛矽鍺雙層為能夠達成

高通道電子遷移率之異質結構。

包括矽/矽鍺雙層之結構隨後經受第一蝕刻步驟。本發明中使用的第一蝕刻步驟包括使用在矽中具有非常高的缺陷選擇性之缺陷蝕刻劑。本發明中使用的缺陷蝕刻劑通常包括氧化劑及氧化物蝕刻劑，諸如HF酸。可於本發明中使用之缺陷蝕刻劑之說明性實例包括，但不限於：可視情況用水稀釋以控制蝕刻速率之2份HF與1份重鉻酸鉀溶液(0.15 M)(Secco)、或視情況用水稀釋之2份HF與1份三氧化鉻(1 M)(Shimmel)之混合物，或以比蝕刻無缺陷矽更高之速率蝕刻缺陷結晶矽區域之任何其他化學混合物。

在上文所提及之各種缺陷蝕刻劑中，用相等體積的水稀釋後的2:1 HF:重鉻酸鉀(0.15 M)溶液為極佳。通常，使用六份去離子水。本發明之此步驟中使用的缺陷蝕刻劑以比蝕刻無缺陷矽快得多的速率蝕刻錯位及疊差缺陷。

根據本發明，在室溫或由室溫(30°C或更低)些微提高的溫度下進行第一蝕刻步驟約10秒至約1000秒之時間週期。該時間週期為矽厚度以及缺陷蝕刻劑之蝕刻速率的函數，且因此其可自上文所提供之範圍稍微改變。

(例如)在圖2中展示了已執行本發明之第一蝕刻步驟之後形成的生成結構。注意，圖2中在線性"楔狀物"輪廓中使用稀釋的2:1HF-重鉻酸鉀溶液來蝕刻樣品。

如圖2中所示，本發明之第一蝕刻步驟在矽層16中形成複數個缺陷坑18。視矽層16之厚度而定，一些缺陷坑18向下延伸至矽鍺層14。因而，一些坑缺陷18與下層的矽鍺層

14接觸。

現在執行第二蝕刻步驟，其在與矽鍍層14接觸之缺陷坑18之下的矽鍍層14中提供潛蝕。例如，在圖3中展示了執行第二蝕刻步驟之後的生成結構。在此圖中，參考數字22表示潛蝕區域。

第二蝕刻步驟可包括"自身裝飾"步驟，其中使用與第一蝕刻步驟中所用蝕刻劑相同的蝕刻劑。當坑缺陷處之缺陷蝕刻劑到達下層的矽鍍時，矽鍍很快地被侵蝕並發生潛蝕。當矽層較厚(大於150 Å)時，本發明之此實施例尤其有用。

對於更薄的矽層(約150 Å左右或更小)，使用一種替代方法在與矽鍍層接觸的坑缺陷之下的矽鍍層中提供潛蝕。在本發明之此第二實施例中，使用與以上使用的缺陷蝕刻劑相比不同的化學蝕刻劑來提供潛蝕。詳言之，本發明之第二實施例中使用之蝕刻劑為以比蝕刻矽更快的速率蝕刻矽鍍之任何蝕刻劑。

可於本發明之第二實施例中使用之蝕刻劑的說明性實例包括，但不限於：HF/H₂O₂/乙酸(HHA)混合物(比率分別為1:2:3)、或100:1硝酸:HF混合物。在上文所提及之各種蝕刻劑種，使用HHA混合物為極佳，因為此蝕刻劑中矽鍍之蝕刻速率比矽高幾個數量級而對矽的絕對蝕刻速率非常低(<1 Å/min)。此允許HAA混合物用作裝飾蝕刻；其保持矽完整無缺而對曝露的矽鍍進行強烈的潛蝕。

根據本發明，在室溫或由室溫(30°C或更低)些微提高的

溫度下進行第二蝕刻步驟約1秒至約1000秒之時間週期。該時間週期為用於本發明之此步驟中之蝕刻劑的蝕刻速率的函數。

在一些情況下，可在第一與第二蝕刻步驟之間執行漂洗步驟及可選的乾燥步驟。當使用漂洗步驟時，漂洗溶液通常為蒸餾水或去離子水。可在本發明中使用之漂洗溶液的其他類型包括，但不限於：烷類(諸如己烷或庚烷)、酮類或醇類。乾燥可在空氣中、在惰性環境中、在烘箱中、或在真空中執行。

在上文所提及之兩個實施例之任一個中，實務上難以正好在最適宜的矽厚度處停止蝕刻過程。一種本文可使用的蝕刻方法為執行"分級蝕刻"，其保證一區域具有最適宜的蝕刻矽厚度。具體言之，首先將待蝕刻之結構以一速率慢慢地浸入包括缺陷蝕刻劑之蝕刻劑浸泡劑內，該速率導致樣品底部處的矽被完全蝕刻(直至矽鍺)而頂部處的全部矽厚度得以保留。

圖2及3中所示之結構係使用分級方法來蝕刻。因此，首先被浸沒的結構之部分可稱為該結構之"底部"，而最後被浸沒之其他部分可稱為該結構之"頂部"。術語"頂部"及"底部"係與該結構之哪一端首先被浸入蝕刻劑浸泡劑內有關。藉由使用此分級蝕刻方法，頂部矽厚度將自結構之頂部至底部近似線性地減少。可手動地(用手)或使用自動化設備來執行將樣品浸入蝕刻溶液內的步驟，以改良對分級輪廓之控制。

然後，在光學顯微鏡(或者甚至原子力顯微鏡)下掃描圖3中所示之蝕刻結構以識別缺陷坑已被潛蝕之區域(或多個區域)。然後，在給定區域內判定已被潛蝕之蝕刻坑之數目並將缺陷密度報告為該等被潛蝕之缺陷的數目除以被分析之區域的面積(單位為 cm^2)。

圖4係使用本發明之方法進行缺陷蝕刻後的 150 \AA 矽/ 350 \AA 矽鍍/ 1400 \AA 二氧化矽/矽基板結構之實際光學顯微圖(Nomarski對比度)。影像寬度為 $86 \mu\text{m}$ 。該影像清楚地展示了蝕刻坑以及平面缺陷(諸如疊差)的描繪。該影像係在接近分級蝕刻輪廓中的矽/矽鍍界面的區域處取得。

雖然已關於本發明之較佳實施例明確地展示並描述了本發明，熟習此項技術者將瞭解，可在形式及細節上作出前述及其他改變而不背離本發明之範疇及精神。因此，希望本發明不限於所描述及所說明之精確的形式及細節，但是在所附申請專利範圍之範疇之內。

【圖式簡單說明】

圖1是展示可於本發明中使用的初始結構之圖示表示。

圖2展示用以判定圖1中所示之初始結構中的晶體缺陷密度之本發明的第一步驟之圖示表示。

圖3展示用以判定來自圖2中所示之初始結構的晶體缺陷密度之本發明的第二步驟之圖示表示。

圖4是在使用本發明之方法進行缺陷蝕刻後的 150 \AA 矽/ 350 \AA 矽鍍/ 1400 \AA 二氧化矽/矽基板結構之缺陷蝕刻光學顯微圖(Nomarski對比度)。影像寬度為 $86 \mu\text{m}$ 。

【主要元件符號說明】

10	初始結構
12	基板
14	矽鍺層
16	矽層
18	缺陷坑
22	潛蝕區域

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種用以描繪在矽鍺合金層之上的薄矽層中之結晶缺陷的方法。本方法使用在矽中具有高缺陷選擇性之缺陷蝕刻劑。蝕刻矽直至允許缺陷坑到達下層的矽鍺層之厚度。然後，使用可與該缺陷蝕刻劑相同或不同之第二蝕刻劑來侵蝕該等坑下的矽鍺層而保持矽完整無缺。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種用以描繪在一矽/矽鍺雙層結構中的晶體缺陷之方法，其包含以下步驟：

第一次用一在矽中具有缺陷選擇性的缺陷蝕刻劑來蝕刻一包括一位於一矽鍺合金層上之矽層的結構以在該矽層中形成與該矽鍺合金層接觸之至少一坑缺陷；及

第二次用與該初次蝕刻相同或不同之蝕刻劑來蝕刻包含該至少一坑缺陷之該結構，使得該第二次蝕刻對該至少一坑缺陷下的該矽鍺層進行潛蝕。

2. 如請求項1之方法，其中由磊晶形成該矽層，且由磊晶形成該矽鍺合金層。
3. 如請求項1之方法，其中該矽層為一應變層，且該矽鍺合金層為一鬆弛層。
4. 如請求項3之方法，其中該應變層具有約100 nm或更小之厚度，且該鬆弛層具有自約10000 nm或更小之厚度。
5. 如請求項1之方法，其中在一絕緣體上矽基板之一埋藏的絕緣體層之頂上形成該矽鍺合金層時係使用一熱混合過程。
6. 如請求項1之方法，其中該矽鍺合金層包含高達99.99原子%的鍺。
7. 如請求項1之方法，其中係在一基板頂上形成該矽鍺合金層。
8. 如請求項7之方法，其中該基板為整體矽或一基於絕緣體上矽之基板。

9. 如請求項1之方法，其中該缺陷蝕刻劑包含一HF與重鉻酸鉀之混合物；一HF、重鉻酸鉀與蒸餾水之混合物；一HF與三氧化鉻之混合物；或一HF、三氧化鉻與蒸餾水之混合物。
10. 如請求項1之方法，其中該缺陷蝕刻劑包含2份HF及1份0.15 M重鉻酸鉀溶液及6份去離子水。
11. 如請求項1之方法，其中該缺陷蝕刻劑以比蝕刻無缺陷矽快得多之一速率蝕刻錯位及疊差缺陷。
12. 如請求項1之方法，其中係使用一分級蝕刻方法來執行該初次蝕刻。
13. 如請求項1之方法，其中該第二次蝕刻使用與該第一次蝕刻相同之蝕刻劑。
14. 如請求項1之方法，其中該缺陷蝕刻劑及該第二次蝕刻中之該蝕刻劑二者均由2份HF及1份重鉻酸鉀溶液及6份去離子水組成。
15. 如請求項1之方法，其中係使用一與該缺陷蝕刻劑不同之蝕刻劑來執行該第二次蝕刻，該不同蝕刻劑以比蝕刻矽更快之一速率蝕刻矽錯。
16. 如請求項15之方法，其中該不同蝕刻劑包含HF/H₂O₂/乙酸或硝酸/HF。
17. 如請求項15之方法，其中該不同蝕刻劑包含1份HF/2份H₂O₂/及3份乙酸。
18. 如請求項1之方法，其進一步包含一在該第一次蝕刻步驟及該第二次蝕刻步驟之間的漂洗步驟。

19. 如請求項1之方法，其進一步包含在一顯微鏡下掃描該第一次蝕刻結構及該第二次蝕刻結構，以識別該坑缺陷已被潛蝕之區域，並基於被潛蝕之坑缺陷總數除以面積來計算缺陷密度。

20. 一種在一矽/矽鍍雙層結構中測量晶體缺陷之方法，其包含：

第一次用一在矽中具有缺陷選擇性的缺陷蝕刻劑來蝕刻一包括一位於一矽鍍合金層上之矽層的結構以在該矽層中形成與該矽鍍合金層接觸之至少一坑缺陷；

第二次用與該初次蝕刻相同或不同之蝕刻劑來蝕刻包含該至少一坑缺陷之該結構，使得該第二次蝕刻對該至少一坑缺陷下的該矽鍍層進行潛蝕；及

在一顯微鏡下掃描該被蝕刻結構以識別該至少一坑缺陷被潛蝕之一區域並從缺陷密度的角度計算缺陷數目。

十一、圖式：

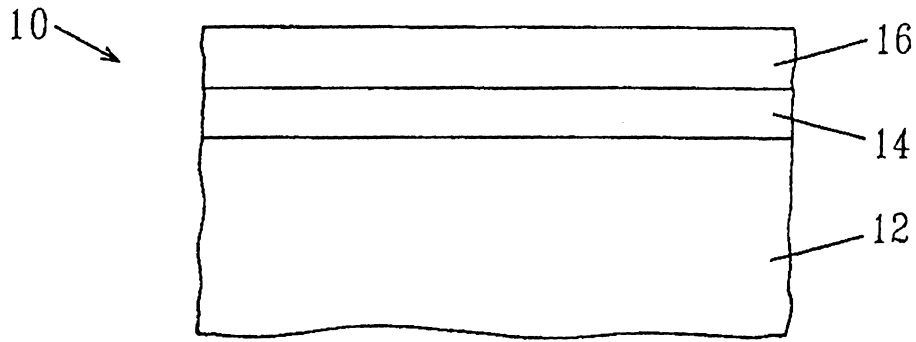


圖 1

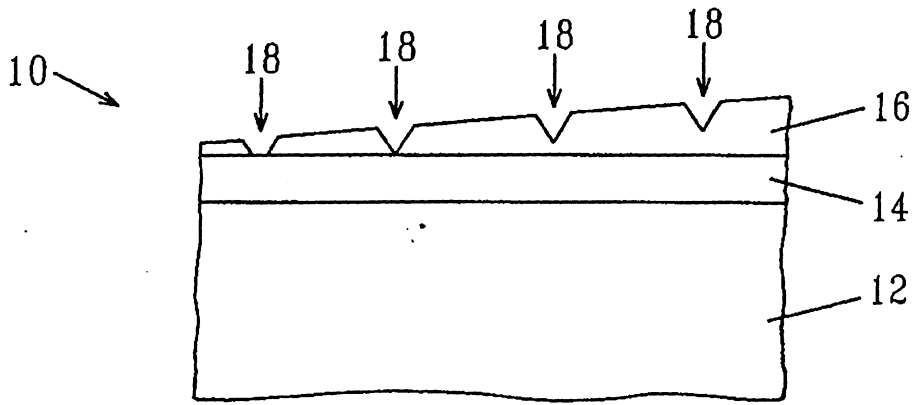


圖 2

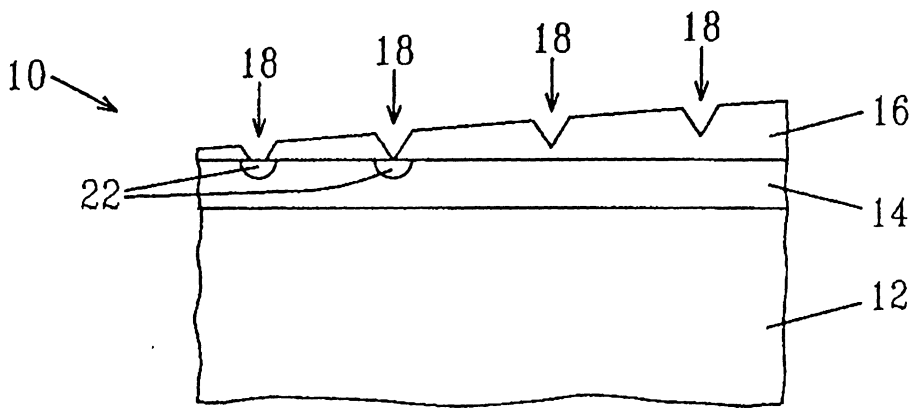


圖 3

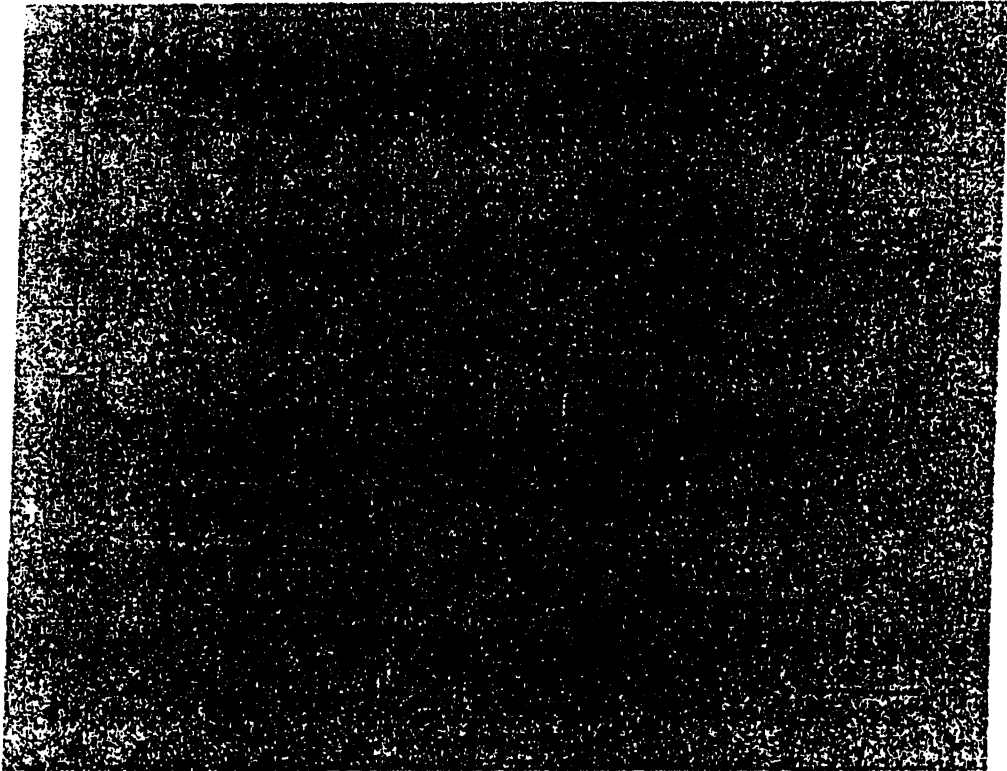


圖 4

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	初始結構
12	基板
14	矽鍍層
16	矽層
18	缺陷坑
22	潛蝕區域

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)