

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6011930号  
(P6011930)

(45) 発行日 平成28年10月25日(2016.10.25)

(24) 登録日 平成28年9月30日(2016.9.30)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/66 (2006.01)

H01L 21/66

N

H01L 21/306 (2006.01)

H01L 21/306

B

H01L 21/308 (2006.01)

H01L 21/308

B

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2012-243793 (P2012-243793)

(22) 出願日

平成24年11月5日 (2012.11.5)

(65) 公開番号

特開2014-93457 (P2014-93457A)

(43) 公開日

平成26年5月19日 (2014.5.19)

審査請求日

平成26年10月15日 (2014.10.15)

(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2番1号

(74) 代理人 100131048

弁理士 張川 隆司

(72) 発明者 矢ヶ崎 善範

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1  
50番地 信越半導体株式会社 白河工場  
内

(72) 発明者 大高 典雄

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1  
50番地 信越半導体株式会社 白河工場  
内

審査官 工藤 一光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコンウェーハの評価方法及びそのエッチング液

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シリコンウェーハの評価方法であって、エッチング液中の50重量%の水溶液に換算した場合のフッ酸、61重量%の水溶液に換算した場合の硝酸、99.7重量%の水溶液に換算した場合の酢酸及び水の容量比が(400) : (5以上10以下のうち5を除く値) : (10以上50以下の値) : (80以上120以下の値)であり且つヨウ素又はヨウ化物を含有するエッチング液に、シリコンウェーハを浸漬して結晶欠陥部分を選択的にエッチングし、LEPを検出することを特徴とするシリコンウェーハの評価方法。

## 【請求項 2】

前記エッチング液中のヨウ素又はヨウ化物の含有量は、前記エッチング液の総液量1リットル当たり0.03g以上であることを特徴とする請求項1に記載のシリコンウェーハの評価方法。

10

## 【請求項 3】

前記エッチングによるシリコンウェーハのエッチオフ量が両面で3μm以上50μm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のシリコンウェーハの評価方法。

## 【請求項 4】

前記エッチング液の浸漬開始温度を10以上30以下でエッチングを行うことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のシリコンウェーハの評価方法。

## 【請求項 5】

20

前記エッティング液中でシリコンウェーハを攪拌しないで放置してエッティングすることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のシリコンウェーハの評価方法

【請求項 6】

シリコンウェーハの L E P を検出するために用いられるエッティング液であって、前記エッティング液はその液中の 5 0 重量 % の水溶液に換算した場合のフッ酸、 6 1 重量 % の水溶液に換算した場合の硝酸、 9 9 . 7 % 重量 % の水溶液に換算した場合の酢酸及び水が ( 4 0 0 ) : ( 5 以上 1 0 以下のうち 5 を除く値 ) : ( 1 0 以上 5 0 以下の値 ) : ( 8 0 以上 1 2 0 以下の値 ) の容量比を有し、且つヨウ素又はヨウ化物が前記エッティング液の総液量 1 リットル当たり 0 . 0 3 g 以上含有していることを特徴とするエッティング液。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、シリコンウェーハの評価方法及びそのエッティング液に関し、さらに詳しくはシリコンウェーハの表面を選択的にエッティングすることにより半導体デバイスの電気特性を劣化させるような結晶欠陥を検出するための評価方法及びそのエッティング液に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、半導体集積回路はその集積度を著しく増し、性能・信頼性・歩留まりの高い集積回路を得る為には、機械的な精度だけではなく、電気的な特性についても高いことが要請されるようになってきた。それに伴い半導体集積回路に使用されるシリコンウェーハの結晶品質に対し、より厳しい条件が課せられるようになった。シリコンウェーハの結晶品質の一例については、シリコン単結晶育成時に導入される空孔が原因となる、いわゆるフローパターン欠陥 ( F l o w P a t t e r n D e f e c t ; 以下、 F P D と呼ぶことがある ) や C O P ( C r y s t a l O r i g i n a t e d P a r t i c l e ) と呼ばれる G r o w n - i n 欠陥がシリコンウェーハの酸化膜耐圧特性などを劣化させることがあり、このような G r o w n - i n 欠陥を低減したシリコンウェーハや G r o w n - i n 欠陥が実質的に存在しないシリコンウェーハが重要視されてきている。この F P D や C O P は、近年の研究では、同じ G r o w n - i n 欠陥であり、シリコン単結晶育成時の熱履歴に起因して発生する空孔が原因であることが明らかにされてきた。

20

【0 0 0 3】

さて、このようなシリコンウェーハの電気特性を劣化させる G r o w n - i n 欠陥を検出する方法として、従来、シリコンウェーハの表面をエッティング液でエッティングし、結晶欠陥のあるところないところの被エッティング速度の差を利用した選択エッティング法が知られている（例えば特許文献 1、2 参照）。例えば特許文献 1 には、シリコン単結晶インゴットから切り出したウェーハの表面をフッ酸と硝酸の混合液でミラーエッティングした段階（この段階のウェーハをミラーエッチドウェーハという）で、重クロム酸カリウムを含有するセコ ( S E C C O ) 液に浸漬して結晶欠陥部分を選択的にエッティングする方法が開示されている。この方法によれば、ウェーハの表面の欠陥部分がさざ波模様（フローパターン）として現れ、ポリッシュドウェーハを作製しなくても（ミラーエッチドウェーハの段階で）簡便にウェーハを評価できるとしている。

30

【0 0 0 4】

また、特許文献 2 には、 F P D 観察においてセコ液と同等の能力を示し、かつ有害な物質である重クロム酸カリウムを使わないクロムレスエッティング液を用いてミラーエッチドウェーハを選択エッティングし、 F P D を検出する方法が提案されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特公平 6 - 1 0 3 7 1 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 0 9 1 5 0 号公報

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

ところで、最近、より低欠陥のウェーハが求められ、このため単結晶インゴットを育成する際に結晶成長速度を遅くするなどの対策がとられている。単結晶インゴットの結晶成長速度が比較的遅い場合、作製したウェーハに、セコ液による選択エッチングを行うと、ウェーハ表面には上記F P Dとは大きさ及び形状が全く異なる橢円形状の欠陥が観察される。この橢円形状の欠陥は、L E P ( Large Etching Pit )と呼ばれ(ディスロケーションループと呼ばれることがある)、結晶成長過程の熱履歴の違いによってF P Dと区別されるものである。このL E Pは、Grown-in欠陥の一つで、格子間シリコンタイプの点欠陥が集合した転位ループ、転位クラスタに起因して形成されるものであると考えられている。したがって、このL E Pを正確に評価することによって、半導体結晶内の結晶欠陥を評価することができる。

10

## 【0007】

通常、このような選択エッチングによってウェーハ表面に現れた橢円形状のL E Pを評価する場合、L E Pは作業者によって光学顕微鏡を介した目視にて観察され、カウントされている。そのため、L E Pは非常に低密度であることも相俟って、単なる橢円形状だけに着目してL E Pを発見するのは容易ではなく、多大な労力を必要としていた。

## 【0008】

20

また、特許文献2に開示のクロムレスエッチング液は、F P D観察には効果的であるが、L E Pに関しては感度が低いことがわかつてき。つまり、L E Pは微小転位欠陥であることから、従来のクロムレスエッチング液で選択エッチングしたとしても、橢円形状のサイズは数μmと小さく、観察が容易ではなかった。

## 【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、セコ液のような有害な物質である重クロム酸カリウムを含有する液を使用せず、L E P観察においてセコ液と同等以上の能力を有し、かつ容易にL E Pを観察できるシリコンウェーハの評価方法及びそのエッチング液を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

30

上記課題を解決するために、本発明のシリコンウェーハの評価方法は、エッチング液中の50重量%の水溶液に換算した場合のフッ酸、61重量%の水溶液に換算した場合の硝酸、99.7%重量%の水溶液に換算した場合の酢酸及び水の容量比が(400)：(5以上10以下のうち5を除く値)：(10以上50以下の値)：(80以上120以下の値)であり且つヨウ素又はヨウ化物を含有するエッチング液に、シリコンウェーハを浸漬して結晶欠陥部分を選択的にエッチングし、L E Pを検出することを特徴とする。

## 【0011】

本発明では、50重量%の水溶液に換算した場合のフッ酸、61重量%の水溶液に換算した場合の硝酸、99.7%重量%の水溶液に換算した場合の酢酸及び水の容量比が(400)：(5以上10以下のうち5を除く値)：(10以上50以下の値)：(80以上120以下の値)であり且つヨウ素又はヨウ化物を含有したエッチング液を用いるので、地球環境や人体に影響の強い有害物質(クロム)を含むセコ液を用いなくても、特に低速成長させた単結晶からなるシリコンウェーハのL E Pを評価することができる。上記組成のエッチング液を用いることで、従来のエッチング液では単なる橢円形状としてしか観察されないL E Pが、全L E P中の大部分において、F P Dと同じようにさざ波模様(フローパターン)を持つ橢円形状のパターンとして観察されるようになる。また、橢円形状(L E P)のサイズを従来のエッチング液を用いたときよりも大きくできる(直径約10μm)。さらに、逆にF P Dは明瞭なフローパターンは形成されず、L E Pのみが容易に観察されるようになる。

40

## 【0012】

50

特に硝酸の容量比は5以上10以下のうち5を除く値とする。硝酸の容量比が5未満の場合、フローパターンの形状がはっきりしないことがある。また、硝酸の容量比が増加するに従い鮮明度は向上するが、硝酸の容量比が10を超えると、ウェーハ表面の面荒れが非常に強く発生してしまう場合がある。硝酸の容量比を5以上10以下のうち5を除く値にすることにより、特許文献2のエッティング液を用いたときよりもエッティングレートが速くなる為、L E P（楕円形状）のサイズを大きくできるとともに、フローパターンの形状も比較的はっきりと鮮明に観察される。したがって、本発明の評価方法によりシリコンウェーハ表層の結晶欠陥部分に形のよいフローパターンを鮮明に形成させることができ、高感度にL E Pを検出できるようになる。

## 【0013】

10

この場合、前記エッティング液中のヨウ素又はヨウ化物の含有量は、前記エッティング液の総液量1リットル当たり0.03g以上であることが好ましい。

## 【0014】

このようにエッティング液にヨウ素又はヨウ化物を添加するのは、ウェーハ表面に付着するしみ（ステイン膜）の発生を防止するのに効果があるためである。ステイン膜の発生を防止することで、フローパターンを明瞭かつ安定して確認できるとともに、反応開始時間の短縮、エッティング代の均一化につながり、評価精度が向上する。ヨウ化物としては例えばヨウ化カリウムなどが挙げられ、水溶液として添加しても良い。ヨウ素又はヨウ化物の添加量は、エッティング液の総液量1リットルに対して0.03g以上の比率で添加するのが望ましい。なお、ヨウ素又はヨウ化物を添加しない場合は欠陥の検出が安定しない。一方、添加量が多いと泡切れが悪くなり、フローパターンをカウントし辛くなるので、0.15gを超えないようにするのが好ましい。

20

## 【0015】

そしてこの場合、前記シリコンウェーハはシリコン単結晶インゴットからスライスして得られた化学鏡面研磨後のウェーハであることが好ましい。

## 【0016】

30

本発明で用いるエッティング液は、化学鏡面研磨後のウェーハ、すなわちミラーエッチドウェーハの段階でも形のよい楕円形状のエッティングパターンを形成させることができる。被検体がミラーエッチドウェーハの段階ということは、その後の機械的化学的研磨工程が不要となり、評価用サンプルの作製に費やす時間や費用を節約することができるので、効率的であり検出感度もよい。また、育成されたシリコン単結晶インゴットの円筒研磨工程をも省略してスライスし、研磨歪みを取るエッティングをも省略してミラーエッティングを施して評価可能なので、非常に短い工程で評価用サンプルを得てシリコンウェーハを評価することができる。

## 【0017】

また、この場合、前記エッティングによるシリコンウェーハのエッチオフ量は両面で3μm以上50μm以下であることが好ましい。

## 【0018】

40

通常L E Pは、シリコン単結晶を育成する際にシリコン単結晶中に均一に生じ、ウェーハ表面に対する深さ方向に均一に存在することになる。シリコンウェーハを前記エッティング液に浸漬すると、ウェーハ表層部分がエッティング除去され、除去されるに従い深さ方向に分布しているL E Pが検出され、エッティングされたウェーハ表面にL E Pの個数が累積していくことになる。エッチオフ量、すなわちエッティングによって除去されるシリコンウェーハの厚さを3μm以上50μm以下とすることで、L E Pを正確に評価することができる。エッチオフ量が3μm未満だとL E Pの密度が低すぎて正確な評価が行えない。一方、エッチオフ量が50μmを超えると、エッティング初期のL E Pの形が崩れることもあり、またL E Pの密度も高すぎて正確な評価が行えない場合もある。

## 【0019】

この場合、前記エッティング液の浸漬開始温度を10以上30以下でエッティングを行うことが好ましい。

50

## 【0020】

前記エッティング液にシリコンウェーハを浸漬してエッティングがはじまると、前記エッティング液の温度が上昇し、エッティング速度が速くなってしまう。安定した反応を得て均一なエッティング量とするためには浸漬開始温度を 10 以上 30 以下とすることが好ましい。浸漬開始温度が 10 未満ではエッティングの進行が遅く検出感度が低下する。一方、浸漬開始温度が 30 を超えるとエッティング速度が速く、それに伴い液温上昇も早くなり、エッティングの進行が著しく速くなつてエッティングパターンの形状が崩れたり密度が高すぎたりして検出不能になつてしまふこともある。

## 【0021】

そしてまた、この場合、前記エッティング液中でシリコンウェーハを攪拌しないで放置してエッティングすることが好ましい。

10

## 【0022】

L E P は、前記エッティング液にシリコンウェーハを浸漬すると、シリコンウェーハ表面の欠陥部分に気泡が付き、その気泡がある程度の時間を経て離脱して液中を上昇し、その気泡の流れによって生じるエッティング液の上昇流により、欠陥部分に付いた気泡周辺部分にフローパターンを形成させることによって検出されるものである。したがつて、意図的にあるいは故意にシリコンウェーハを揺動あるいは攪拌させて強制的に気泡を離脱させると、フローパターンが形成し辛くなるので、前記エッティング液中にシリコンウェーハを静止放置することが好ましい。

## 【0023】

また、本発明のエッティング液は、シリコンウェーハの L E P を検出するために用いられるエッティング液であつて、前記エッティング液はその液中の 50 重量% の水溶液に換算した場合のフッ酸、61 重量% の水溶液に換算した場合の硝酸、99.7 重量% の水溶液に換算した場合の酢酸及び水が (400) : (5 以上 10 以下のうち 5 を除く値) : (10 以上 50 以下の値) : (80 以上 120 以下の値) の容量比を有し、且つヨウ素又はヨウ化物が前記エッティング液の総液量 1 リットル当たり 0.03 g 以上含有していることを特徴とする。これにより、上記シリコンウェーハの評価方法と同じ効果を得ることができる。

20

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0024】

【図1】シリコンウェーハ表面に観察される橿円形状のパターンを例示した図である。

【図2】実施例、比較例1、2におけるL E P の長幅Xのヒストグラムである。

【図3】実施例、比較例1、2におけるL E P の短幅Yのヒストグラムである。

【図4】実施例、比較例1、2におけるL E P の面積のヒストグラムである。

【図5】実施例のサンプルの画像である。

【図6】L E P 密度が高い実施例のサンプルの画像である。

【図7】比較例1のサンプルの画像である。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0025】

以下、本発明の実施形態について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明のシリコンウェーハを評価するにあたり、先ず、用いるシリコンウェーハの作製方法は、公知のシリコン単結晶基板作製方法で良い。例えば、チョクラルスキ法により引き上げたシリコン単結晶インゴットからスライスしたシリコンウェーハを用いることができる。なお、シリコン単結晶インゴットの結晶成長速度（引き上げ速度）が遅いと L E P が形成されやすくなり、L E P の評価の必要性が高まるので、ここでは特に、結晶成長速度が比較的遅いシリコン単結晶インゴットからスライスしたシリコンウェーハを用いることができる。

50

## 【0026】

ここで、評価用サンプルとして、スライスしたシリコンウェーハの表面及び表面から深さ方向の数  $\mu\text{m}$  はスライス等による加工歪みが残留していない状態が必要であるため、化学研磨液、例えばフッ酸と硝酸の比率が 1 : 3 程度の混酸でエッティングすることにより、シリコンウェーハ表面の加工歪みを除去するとともに化学的に鏡面状にしたミラーエッチドウェーハを準備することができる。

## 【0027】

なお、ミラーエッチドウェーハに代えて、ポリッシュドウェーハを評価用サンプルとして準備しても良い。参考までに、ポリッシュドウェーハの一般的な製造方法を説明すると、チョクラルスキ法等により育成されたシリコン単結晶インゴットからウェーハ状のシリコンウェーハが切り出され（スライス加工工程）、切り出された（スライスした）シリコンウェーハの周辺部の角を落とすために面取りが施される（ベベリング加工工程）。さらに、このシリコンウェーハ表面の凹凸を無くし、平坦度を高め、表面の傷を最小にする為に機械研磨が施され（ラッピング加工工程；この段階でラップドウェーハと呼ぶことがある）、機械研磨時にシリコンウェーハの表面層に形成された研磨歪み層が混酸エッティングにより除去され、化学的に平坦度を向上させたシリコンウェーハが得られる（ケミカルエッティング工程；この段階でケミカルエッチドウェーハと呼ぶことがある）。次いで、シリコンウェーハ表面の平坦度をさらに上げ面粗さを小さくするために、前記ケミカルエッチドウェーハの表面に対して遊離砥粒による機械的作用と、化学物質によるエッティング作用とを重複させながら研磨するメカノケミカル研磨法が採用されており、この研磨法は通常、2 ~ 3 段階に分けた工程で構成されている。すなわち、その工程順に 1 次研磨、2 次研磨（場合によっては 3 次研磨もある）、仕上げ研磨と称し、この研磨の回を重ねる毎に、研磨砥粒の粒度を細かくしたり、研磨布の硬度を下げる等、研磨条件を緩和させたりしながら、その段階毎に研磨される鏡面部の平坦度や面粗さ等を低い値となるように条件を設定して研磨している。以上のような工程を経てポリッシュドウェーハが製造される。なお、以下では、評価用サンプルとしてミラーエッチドウェーハを準備したとして説明する。

## 【0028】

準備したミラーエッチドウェーハの結晶欠陥（L E P）を検出するために用いられるエッティング液を準備する。そのエッティング液として、前記エッティング液中のフッ酸、硝酸、酢酸及び水が（400）:（5 ~ 10）:（10 ~ 50）:（80 ~ 120）の容量比を有し、且つヨウ素又はヨウ化物が前記エッティング液の総液量 1 リットルに対し 0.03 ~ 0.15 g 含有したエッティング液を準備する。ここで、エッティング液については、市販されている半導体グレードの薬液を用いることができ、例えば、フッ酸（50 重量%）はダイキン工業株式会社の半導体用を、硝酸（61 重量%）は関東化学株式会社の E L 級を、酢酸（99.7 重量%）は関東化学株式会社の特級をそのまま前記容量比で混合して作製できる。また、水については、エッティング処理時にゴミや汚れなどのウェーハへの付着を考慮すると半導体工業で使われている超純水を用いることが好ましい。

## 【0029】

次に、前述したようにして得られたミラーエッチドウェーハを、液温が 10 ~ 30 の本発明の前記エッティング液に、エッチオフ量がミラーエッチドウェーハの両面で 3 ~ 50  $\mu\text{m}$  になる時間、攪拌せずに放置して浸漬し、結晶欠陥部分を選択的にエッティングする。これにより、ミラーエッチドウェーハの表面に橢円形状のエッティングパターンを現すことができる。この橢円形状のエッティングパターンは L E P に起因したパターンである。さらに、ミラーエッチドウェーハ表面に現れた全ての橢円形状（L E P）のうちの大部分（下記実施例で示すが約 80 % 程度）が、F P D と同じようにフローパターンを持つ。残りの約 20 % は従来どおりの橢円形状の単独パターンとして現れる。これにより、例えばエッティング後のウェーハを集光下に置くことで、目視でもフローパターンを容易に確認できる。そして、確認したフローパターンを光学顕微鏡等で拡大した形で確認することで、フローパターン中の橢円形状のパターン（L E P）の存在を容易に確認できる。L E P のフロ

10

20

30

40

50

ーパターンが現れない従来のエッティング液では、ウェーハの全面を光学顕微鏡等でくまなく走査しなければ LEP を確認できない。

#### 【0030】

その後、例えば、橢円形状のパターンの数を、光学顕微鏡を介して目視により又は LEP を自動検出する自動検出装置（特開2004-117147号公報参照）により、LEP の密度として測定し、測定した密度に基づいてシリコンウェーハの結晶品質の良否等を評価する。

#### 【実施例】

##### 【0031】

以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。評価用のシリコンウェーハとして、種々の製造条件により育成された直径が 300 mm、導電型が P 型、抵抗率が約 10 ~ cm のシリコン単結晶インゴットからスライスした後、化学鏡面研磨（ミラーエッティング）液により鏡面状態となったウェーハ（ミラーエッチドウェーハ）を準備した。これらのサンプルウェーハを扇形状に 4 分割した。そのウェーハに対して下記実施例及び比較例の各々の条件に従って LEP を評価した。

##### 【0032】

###### （実施例）

先ず、従来のクロムレスエッティング液、具体的には 50 重量 % フッ酸、61 重量 % 硝酸、99.7 重量 % 酢酸及び水の容量比が 400 : 3 : 33 : 80 のエッティング液（以下、従来クロムレス液という）を 12 リットル準備した。この従来クロムレス液に、61 重量 % 硝酸 132 ml 及び水 480 ml を調合した。さらに、0.1 モル / リットルのヨウ化カリウム水溶液 63.6 ml を追加して、本発明のエッティング液を作成した。作成したエッティング液の容量比は、フッ酸 400、硝酸 5.3、酢酸 33、水 90 となる。またヨウ化カリウムの含有量はエッティング液の総液量 1 リットル当たり約 0.08 g である。

##### 【0033】

このエッティング液の組成及び温度を安定させる為、エッティング液を 1 日放置した後、浸漬開始温度 24 ℃ にて、上記サンプル 30 枚を垂直に立てた状態でエッティング液に浸漬し、攪拌しないで 6 分間放置した。この時のエッチオフ量は両面で約 28 μm であった。

##### 【0034】

その後、各サンプルウェーハ表面に現れた各橢円形状のパターンのサイズを測定した。具体的には、橢円形状のパターンのサイズとして、図 1 に示すように、橢円形状のパターンの長い方の幅 X（橢円の長軸の長さに相当）（以下、長幅という）、短い方の幅 Y（橢円の短軸の長さに相当）（以下、短幅という）及び面積を測定した。なお、長幅 X、短幅 Y は、画像解析ソフト（画素間の距離を計算できるソフト）を用いて、橢円形状のパターンの拡大画像から測定した。それら長幅 X、短幅 Y を乗算して得られる値をパターン（LEP）の面積（X × Y）とした。

##### 【0035】

###### （比較例 1）

上記従来クロムレス液を 12 リットル準備し、その従来クロムレス液を用いてサンプルのエッティングを行った。このときのエッティング条件は実施例と同じ条件、つまり、従来クロムレス液を 1 日放置した後、浸漬開始温度 24 ℃ にて、上記サンプル 30 枚を垂直に立てた状態で従来クロムレス液に浸漬し、攪拌しないで 6 分間放置した。その後、各サンプルウェーハ表面に現れた各橢円形状のパターンのサイズとして、各パターンの長幅 X、短幅 Y 及び面積（X × Y）を測定した。

##### 【0036】

###### （比較例 2）

セコ液（HF 100 cm<sup>3</sup> + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0.15 M) 50 cm<sup>3</sup> の混合比で調製）を 12 リットル準備し、そのセコ液を用いてサンプルのエッティングを行った。このときのエッティング条件は実施例と同じ条件（ただしサンプル数は異なる）、つまり、セコ液を

10

20

30

40

50

1日放置した後、浸漬開始温度24にて、上記サンプル37枚を垂直に立てた状態でセコ液に浸漬し、攪拌しないで6分間放置した。その後、各サンプルウェーハ表面に現れた各橢円形状のパターンのサイズとして、各パターンの長幅X、短幅Y及び面積(X×Y)を測定した。

【0037】

図2～図4は、LEP(橢円形状のパターン)のサイズ(長幅X、短幅Y、面積)の測定結果として、LEPサイズのヒストグラム(度数分布)を示している。図2は、実施例、比較例1、2におけるLEPの長幅Xのヒストグラムを示しており、詳細には、横軸は長幅Xを示し、縦軸は、実験を行った複数のサンプル(実施例1、比較例1では30枚のサンプル、比較例2では37枚のサンプル)から得られた長幅Xのうちの何%がどの長幅区間に属するか、つまり度数を示している。図3は、実施例、比較例1、2におけるLEPの短幅Yのヒストグラムを示しており、詳細には、横軸は短幅Yを示し、縦軸は各サンプルから得られた短幅Yの何%がどの短幅区間に属するかの度数を示している。図4は、実施例、比較例1、2におけるLEPの面積のヒストグラムを示しており、詳細には、横軸は面積を示し、縦軸は各サンプルから得られる面積の何%がどの面積区間に属するかの度数を示している。

10

【0038】

なお、1つのサンプルで複数のLEPが観察されるので、それら複数のLEPのサイズ(長幅X、短幅Y、面積)の平均値を算出し、1つのサンプル当たり1つの長幅X、短幅Y、面積を得た。そして、サンプル数の分(実施例、比較例1の場合は30枚分、比較例2の場合は37枚分)だけ長幅X、短幅Y、面積が得られるので、図2～図4は、それら30枚分、37枚分の長幅X、短幅Y、面積のヒストグラムを示している。

20

【0039】

また、下記表1は、実施例、比較例1、2におけるLEPサイズの測定結果の表である。なお、表1における1番目の縦欄はサンプル数Nを示している。2番目の縦欄は、各サンプルから得られた長幅Xの平均値を示している。3番目の縦欄は、各サンプルから得られた短幅Yの平均値を示している。4番目の縦欄は、各サンプルから得られた面積の平均値を示している。

【0040】

【表1】

30

	N	X[ $\mu\text{m}$ ]	Y[ $\mu\text{m}$ ]	面積[ $\mu\text{m}^2$ ]
実施例	30	14.9	10.4	155.4
比較例1	30	9.1	5.8	52.9
比較例2	37	13.0	9.7	125.4

【0041】

40

図2に示すように、比較例1の従来クロムレス液を用いた場合(のプロット点)には、長幅Xが10 $\mu\text{m}$ 付近の区間で度数が高くなっている。これに対し、実施例のエッチング液を用いた場合(のプロット点)には、比較例2のセコ液を用いた場合(のプロット点)と類似の傾向を示しており、長幅X = 14 $\mu\text{m}$ 以上の区間でも度数が高くなっている。よって、図2、表1の2番目の縦欄に示すように、本発明のエッチング液では、従来のエッチング液(特に従来クロムレス液)に比べて、大きな長幅XのLEPが観察されやすくなる。

【0042】

図3に示すように、比較例1の従来クロムレス液を用いた場合(のプロット点)には、短幅Y = 6 $\mu\text{m}$ 付近の区間で度数が最も高くなっている。短幅Y = 10 $\mu\text{m}$ 以上の区間

50

では度数が極端に低くなっている。これに対して、実施例のエッティング液を用いた場合（のプロット点）には、短幅Y = 12  $\mu\text{m}$ 付近の区間で度数が最も高くなっている。また、比較例2のセコ液を用いた場合（のプロット点）には、実施例、比較例1に比べて広い区間に渡って度数が分布しているが、短幅Y = 12  $\mu\text{m}$ 付近の区間では実施例より度数が低くなっている。よって、図3、表1の3番目の縦欄に示すように、本発明のエッティング液では、従来クロムレス液（比較例1）に比べて大きな短幅YのL E Pが観察されやすくなり、セコ液（比較例2）と同等又はそれ以上の短幅YのL E Pが観察されやすくなる。

#### 【0043】

図4に示すように、比較例1の従来クロムレス液を用いた場合（のプロット点）には、面積 = 80  $\mu\text{m}^2$ 付近の区間で度数が最も高くなっている。また、比較例2のセコ液を用いた場合（のプロット点）には、面積 = 80 ~ 160  $\mu\text{m}^2$ 付近の区間である程度高い度数を示しているものの、面積 = 200  $\mu\text{m}^2$ 以上の区間では度数が低くなっている。これに対し、実施例のエッティング液を用いた場合（のプロット点）には、面積 = 160  $\mu\text{m}^2$ 以上の区間では、比較例1、2に比べて高い度数を示す。よって、図4、表1の4番目の縦欄に示すように、本発明のエッティング液では、従来のエッティング液（特に従来クロムレス液）に比べて大きなサイズ（面積）のL E Pが観察されやすくなる。表1に示すように、実施例の長幅Xの平均値が14.9  $\mu\text{m}$ 、短幅Yの平均値が10.4  $\mu\text{m}$ であり、微小転位欠陥であるL E Pが直径10  $\mu\text{m}$ 以上の大きなサイズで観察される。

#### 【0044】

また、実施例、比較例1、2の各サンプルに対して、フローパターンのL E Pが観察されるか否かを確認した。図5は、実施例の30枚のサンプルの中から適当に1つを選択し、その選択したサンプルの表面の一部を撮像した画像を示している。図5（A）は撮像倍率が等倍の画像を示し、図5（B）は図5（A）のA部の拡大画像を示し、図5（C）は図5（B）のB部の拡大画像を示している。なお、図5（C）の拡大画像は、単位長10  $\mu\text{m}$ の画像である。

#### 【0045】

図5（A）ので囲った部分に白い点を観察でき、その拡大図である図5（B）を見ると、図5（A）の白い点はフローパターン2であることが分かる。さらに、図5（C）に示すように、フローパターン2の先端には橢円形状のパターン3、つまりL E Pが現れている。なお、図6には、図5のサンプルとは別の実施例1のサンプルの等倍画像であり、図5のサンプルよりもL E P密度が高いサンプルの画像を示している。図6の例では、目視でも容易にL E Pのフローパターン（白い部分）を観察することができる。このように、本発明のエッティング液を用いると、L E Pのフローパターンが観察されるようになるので、容易にL E Pを発見し、観察することができる。

#### 【0046】

これに対して、図7は、比較例1（従来クロムレス液）の30枚のサンプルの中から適当に1つを選択し、その選択したサンプルの表面の一部を撮像した画像であり、図7（A）は等倍画像を示し、図7（B）は図7（A）のC部の拡大画像（橢円形状のパターン4（L E P）の拡大画像）である。なお、図7（B）の拡大画像は、図5（C）と同じ拡大率、つまり単位長10  $\mu\text{m}$ の画像である。図7（A）、（B）に示すように、比較例1のエッティング液を用いた場合には、L E Pのフローパターンは観察されなかった。また、図5（C）のパターン3のほうが図7（B）のパターン4よりも大きいことが分かる。

#### 【0047】

さらに、実施例と比較例1のサンプルに対してフローパターンを持つL E Pの発生率を測定した。具体的には、実施例の30枚のサンプルの中から適当に3枚のサンプルA、B、Cを選択し、それらサンプルA、B、Cそれぞれに対して、全L E Pの個数N1、フローパターンを持つL E Pの個数N2及びフローパターンを持つL E Pの発生率（N2 / N1 × 100）を測定した。また、比較例1の30枚のサンプルの中から適当に1枚のサン

10

20

30

40

50

プルDを選択し、そのサンプルDに対して、全L E Pの個数N1、フローパターンを持つL E Pの個数N2及びフローパターンを持つL E Pの発生率( $N2 / N1 \times 100$ )を測定した。下記表2はその測定結果である。表2に示すように、実施例のサンプルA、B、Cのいずれも高い割合でフローパターンを持つL E Pが発生しており、特にサンプルBでは全L E P中の80%のL E Pがフローパターンを持っている。なお、サンプルA、B、Cのフローパターンの発生率を平均すると、65.4%になる。これに対して、比較例1のサンプルDではフローパターンを持つL E Pは1つも無く、フローパターンの発生率は0%となった。このことから、従来クロムレス液は、L E Pの観察には向きであるといえる。

【0048】

【表2】

	Sample	L E P個数:N1	L E Pにフローパターン 有り:N2	発生率
実施例	A	8	5	62.5%
	B	10	8	80.0%
	C	13	7	53.8%
比較例1	D	16	0	0%

10

20

【0049】

以上説明したように、本発明のシリコンウェーハの評価方法、エッチング液によれば、地球環境や人体に有害な物質である重クロム酸カリウムを使用せずに、シリコンウェーハの電気的特性を劣化させるL E Pを容易に観察できる。

【符号の説明】

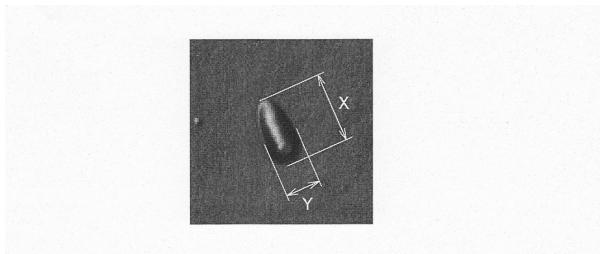
【0050】

2 フローパターン

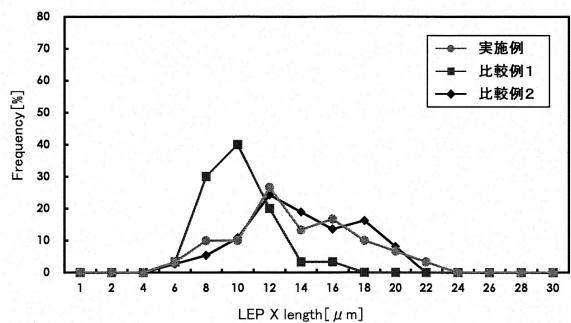
3、4 橢円形状のパターン(L E P)

30

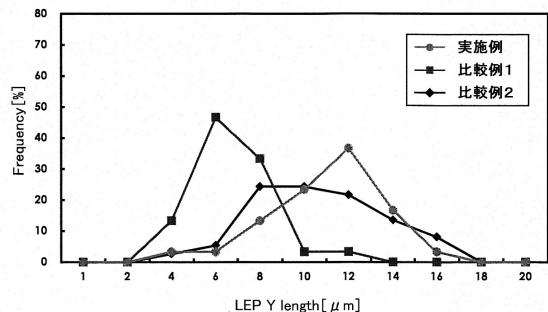
【図1】



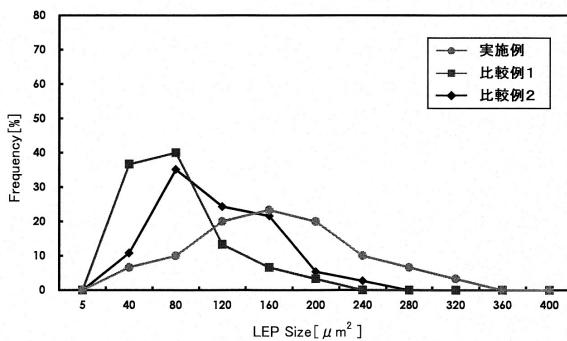
【図2】



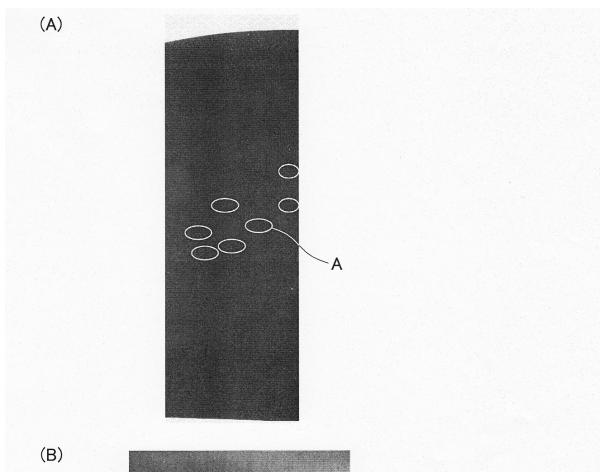
【図3】



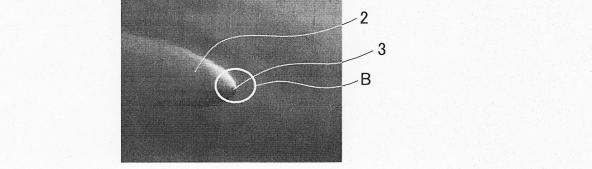
【図4】



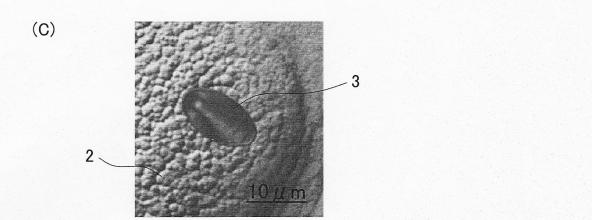
【図5】



(A)

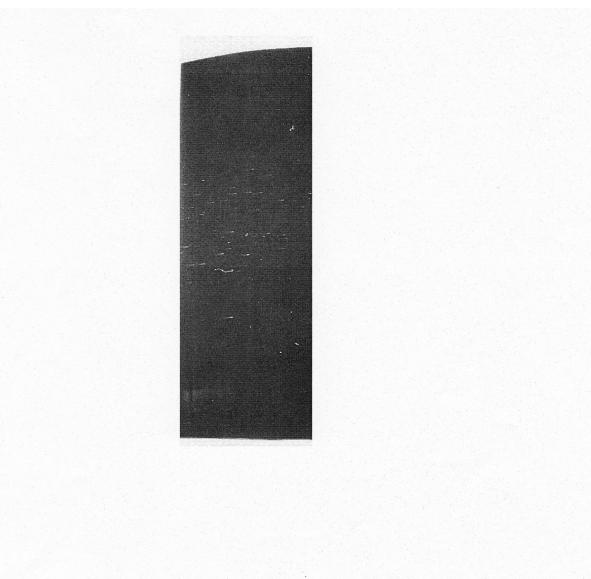


(B)

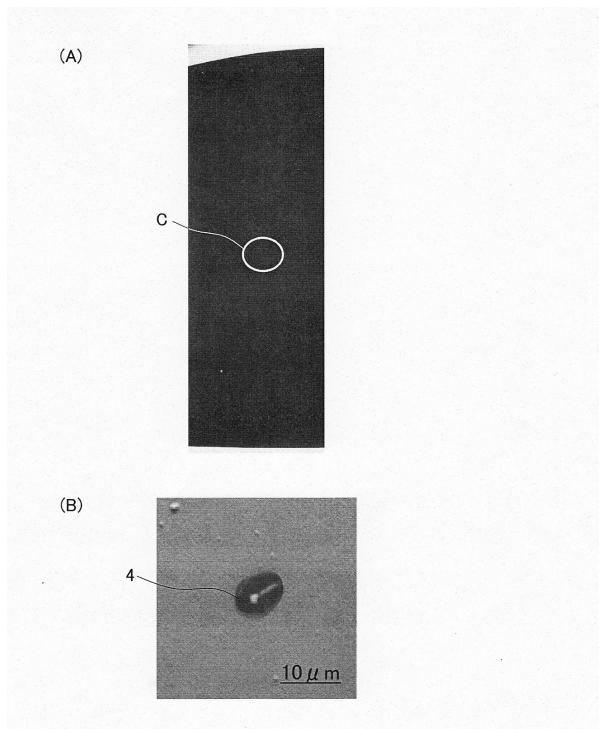


(C)

【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-209150(JP, A)  
特開2000-053497(JP, A)  
特許第3629694(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/66  
H01L21/306-21/308