異方性ドライエッチングを利用したシリコン中酸素析出物検出技術の開発

中嶋 健次¹⁾ 吉田 友幸²⁾ 光嶋 康一³⁾

1. はじめに

シリコン半導体デバイスの基板には、Czochralski法で作製されたシリコンウエハ(CZ-Siウエハ)が広く用いられている。CZ-Siウエハには通常過飽和の酸素原子が含まれ、デバイス製造プロセスの熱処理により酸素析出物として析出する。酸素析出物はデバイス領域にあるとデバイスの特性や信頼性を劣化させるが、ウエハ内部にある場合にはプロセス中に混入した重金属汚染を捕獲するゲッタリング源として有効に作用することから、その制御については古くから研究がなされてきた⁽¹⁾。

近年、デバイスの微細化に伴うプロセスの低温化により、形成される酸素析出物サイズは小さくなる傾向にある。また、プロセスの低温化により汚染金属の拡散距離が短くなるため、ゲッタリング源として作用する酸素析出物をよりデバイス領域近傍に形成する必要がある。したがって、より微小な酸素析出物を精密に制御することが重要になってきている。

微小酸素析出物の精密な制御を行うためには、それらを検出しその形態や分布を評価する技術が不可欠である。従来、酸素析出物の検出には、薬液エッチングや光散乱法が広く用いられているが、その検出下限は数十nm程度である⁽²⁾。一方、極微小な析出物を観察する手法としてはTEMが有効であるが、観察範囲が限られるため、低密度の析出物の形態や分布を評価することは困難である。

著者らは、上記要求に応えるためSi中の低密度の酸素析出物をnmオーダーの感度で検出する手法として、異方性ドライエッチングを利用した新規な手法を開発した⁽³⁾。本報告では、本手法の検出原理と酸素析出物検出特性について紹介する。

2. 検出原理

開発した検出技術の原理を図1に示す。本技術では、Siウエハを反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching; RIE)により、対SiO₂選択比の大きい条件でエッチングすることにより、SiO_x($x < 2$)を成分とする酸素析出物を頂点としたSi円錐として酸素析出物を検出する。検出特性はエッチング条件に依存するが、我々は、エッチング条件の最適化により約25μmの深さまでnmサイズの酸素析出物をSi円錐として検出することに成功した。

形成されたSi円錐の先端の位置は酸素析出物の位置に対応するので、Si円錐の数の面内および高さ分布から酸素析出物密度の面内および深さ方向分布の評価が可能である。また、Si円錐の先端を拡大観察することにより酸素析出物のサイズと形態が評価可能である。

3. 酸素析出物検出特性⁽⁴⁾

(1) 酸素析出物の検出

熱処理により酸素析出物を形成したCZ-Siウエハの異方性ドライエッチング後の表面のSEM写真を図2に示す。エッチングは、HBr/NF₃/He+O₂混合ガスにて、対SiO₂選択比200の条件で行った。エッチング後の表面に、先に示した原理により、ほぼ同一形状で高さの異なるSi円錐が多数形成されていることがわかる。

図1 検出原理。

* 株式会社豊田中央研究所
1) 研究員 2) 主任研究員 3) 主席研究員
Development of a Technique for Detecting Oxygen Precipitates in Silicon Wafers Using Reactive Ion Etching; Kenji Nakashima, Tomoyuki Yoshida, Yasuichi Mitsushima (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.)
2004年10月25日受理

図2 異方性ドライエッチングによる酸素析出物の検出例(SEM写真).

図3 Si円錐密度の熱処理時間依存性.

(2) 検出感度

次に、本手法の検出感度を調べるため、熱処理時間を変えることにより大きさの異なる酸素析出物を形成したCZ-Siウエハを、HBr/NF₃/He + O₂混合ガス(条件A)およびHBr/Cl₂/He + O₂混合ガス(条件B)を用いた2種類の条件でエッチングした。

図3に、エッチング後に形成されたSi円錐密度の熱処理時間依存性を示す。グラフ上軸は、酸素析出物が拡散律速で成長し、そのサイズが熱処理時間の1/2乗で増加するとして計算した各時間での酸素析出物サイズを示している。条件Aでは熱処理時間が8時間以上の試料で、条件Bでは2時間以上の試料でSi円錐が観測されている。この結果は、酸素析出物が熱処理により成長し、8時間、2時間で各エッチング条件での検出下限サイズより大きくなったことを示しており、それぞれのエッチング条件で8nm、4nmの酸素析出物が検出可能であることがわかる。

図4は、検出可能なサイズ、密度という観点で各種手法を比較したものである。本手法は、非常に広い範囲をカバーするとともに、他手法では検出不可能な低密度かつ微小な酸素析出物の評価が可能であることがわかる。検出感度は従来法に比べ約1桁の高感度化を実現した。

図4 各種酸素析出物評価方法の比較.

4. 適用例

(1) 形態評価⁽⁴⁾

本手法では、酸素析出物が削れにくい条件でエッチングを行うので、エッチング後に形成されるSi円錐の先端には酸素析出物が残る。したがって、Si円錐先端を観察することにより酸素析出物の形態評価が可能である。そこで、熱処理条件を変えることにより、酸素析出物の典型的な形態である板状({100}面上に形成)および八面体酸素析出物({111}面に囲まれる)を形成した試料を作製し、条件Aでエッチングを行った後、Si円錐先端のTEM観察を行った。

図5に、各試料で観測されたSi円錐先端の断面TEM写真を示す。それぞれ、板状酸素析出物を形成した試料では、{100}面を先端としたSi円錐が(図5(a))、八面体酸素析出物を形成した試料では、二つの{111}面で囲まれた八面体酸素析出物の特徴的な形が観測されている(図5(b))。

上記結果より本手法は、他手法では検出不可能な低密度で存在する微小酸素析出物の形態の評価に有用であることが示された。

(2) 表面無欠陥層の評価と酸化膜耐圧

ウエハ表面近傍に残留する酸素析出物はデバイスの特性に悪影響をおよぼすので、表面無欠陥層の評価は重要である。

図6は、デバイス作製プロセス実施後のウエハの無欠陥層を薬液エッチングと我々の手法で評価した結果を比較したものである。薬液エッチングでは、表面に幅約20μmの無欠陥層が明確に観測されているが(図6(a))、異方性ドライエッチング後の表面には深さ6μmのエッチングにもかかわらず酸素析出物が観測されている(図6(b))。すなわち、薬液エッチングでは観測されない微小な酸素析出物が表面近傍に残留していることを示している⁽³⁾。

更に、本手法で評価した表面近傍に残留する酸素析出物の密度とMOSキャパシタのゲート酸化膜耐圧特性との相関を調べた(薬液エッチングではすべての試料で表面に10-20μmの明確な無欠陥層が観測されている)。その結果、酸素析出物密度と耐圧不良率に相関が見られ、本手法が特性劣化要因の解析に有効であることが確認された(図7)⁽⁴⁾。

図5 Si円錐先端の断面TEM写真((a)板状析出物, (b)八面体析出物)。

(3) その他の適用例

本稿では触れなかったが、我々はCZ-Siウエハ中の成長時導入空洞欠陥や⁽⁵⁾、従来法では検出できなかった as grown 状態でのリング OSF 核⁽⁶⁾、窒素ドーピングウエハに含まれる as grown 酸素析出物の検出にも成功している⁽⁷⁾。

5. おわりに

異方性ドライエッチングを利用したSi中微小酸素析出物検出手法を提案し、基本特性といくつかの適用例を紹介した。本手法は、従来TEM以外では検出できなかった微小な酸素析出物を面内および深さ方向分布も含めて評価可能である。現状での酸素析出物に対する検出下限は数nm程度、深さ方向分解能は $\pm 0.3 \mu\text{m}$ 程度である。また、Si円錐の先端形状から酸素析出物のサイズや形態が評価可能である。

本手法は、非常に広いサイズと密度の範囲をカバーするとともに、他手法では検出不可能な低密度かつ微小な酸素析出物の評価が可能である。また、プロセスの低温化にともなって益々微細化する酸素析出物の評価に有用と考えられ、今後デバイスの信頼性や歩留まり向上のための解析ツールとして大きく貢献することが期待される。なお、更なる高感度の可能性は大いに残されており、今後の発展が期待される。

6. 特許

本評価技術とその関連特許として3件出願済である。

図6 表面無欠陥層評価例((a)薬液エッチング, (b)本手法)。

図7 酸素析出物密度と酸化膜耐圧不良率との相関。

文献

- (1) F. Shimura (ed.): *Oxygen in Silicon*, Academic Press, (1993).
- (2) H. Miyairi, I. Suzuki and Y. Horioka: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992), L1309.
- (3) K. Nakashima, Y. Watanabe, T. Yoshida and Y. Mitsushima: J. Electrochem. Soc., **147**(2000), 4294.
- (4) K. Nakashima, T. Yoshida, Y. Watanabe and Y. Mitsushima: Proc. of IRPS, **41**(2003), 559, IEEE.
- (5) 中嶋健次, 渡辺行彦, 吉田友幸, 光嶋康一, 井上直久: シリコンテクノロジー, **28**(2001), 16.
- (6) K. Nakashima, K. Nakamura, T. Saishoji, Y. Watanabe, T. Yoshida, Y. Mitsushima and N. Inoue: The Electrochem. Soc. Proc. Vol. 2002-20, (2003), 82.
- (7) 中嶋健次, 中村浩三, 最勝寺俊昭, 井上直久, 吉田友幸, 光嶋康一: シリコンテクノロジー, **59**(2004), 24.