

称号及び氏名	博士（工学） 中嶋 健次
学位授与の日付	平成 2007 年 3 月 2 0 日
論 文 名	「プラズマプロセスを利用したシリコン結晶中欠陥検出技術 およびシリコン表面清浄化の研究」
論文審査委員	主査 井上 直久
	副査 泉 勝俊
	副査 平井 義彦
	副査 堀中 博道

## 論文要旨

シリコン半導体デバイスは、各種家電や携帯電話、自動車など現代生活のあらゆる場面で使用され我々の生活に必要不可欠のものとなっている。半導体デバイスの電気的特性や信頼性は、ウエハの表面状態やウエハに含まれる結晶欠陥の影響を受けるが、素子の微細化、高集積化の進展によりその影響が顕著となるため、より精密な制御が必要となってきている。

最も広く用いられている MOS (Metal Oxide Semiconductor) 素子のゲート絶縁膜として使われるシリコン酸化膜（ゲート酸化膜）は微細化とともに薄膜化し、近年では数 nm の厚さとなっている。ゲート酸化膜は、シリコンウエハの表面を熱酸化することにより形成するため、酸化膜厚が薄い場合には表面に形成される構造的に不完全な自然酸化膜によるゲート酸化膜質の低下が問題となる。また、自然酸化膜の生成は接触抵抗の増加などのデバイス不良にも結びつく。したがって、自然酸化膜を除去し再生成を抑制する技術を確立することは重要である。

半導体デバイスの基板として最も広く用いられている CZ (Czochralski) 法で育成されたウエハには  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  オーダーの格子間酸素原子が過飽和に含まれ、デバイス作製プロセスの熱処理により結晶欠陥である酸素析出物（シリコン酸化物析出物の通称、BMD: Bulk Micro Defect とも呼ぶ）として析出する。酸素析出物はデバイス活性領域に発生すると、ゲート酸化膜の絶縁耐圧低下や接合リーク電流の増大等のデバイス特性劣化要因となるが、デバイス活性領域以外のバルク中に発生した場合にはデバイスプロセス中に混入した重金属汚染を捕獲するゲッターリング源として有効に作用するため、その制御は工業的に重要である。近年、デバイスの微細化にともなうプロセス温度の低温化により、シリコンウエハ中に発生する酸素析出物サイズが微小化する傾向にあること、デバイス寸法の縮小により特性に影響する欠陥サイズが微小化することから、特にデバ

イス活性領域の微小な酸素析出物を精密に制御する技術が不可欠となっている。微小酸素析出物の精密制御のためには、それらを検出しその分布や形態を評価する技術が不可欠である。しかし、従来から広く用いられている薬液エッチング法や光散乱法では検出感度が不十分となっている。一方、極微小な酸素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酸素析出物の評価は困難であった。

上記背景から、本研究では以下の二つを目的として研究を行った。本研究の第一の目的は、シリコンウエハの表面に形成されデバイス特性劣化要因となる自然酸化膜について、水素プラズマを用いて効果的に除去する方法を検討することにある。幅広い応用を念頭に、超高真空装置を用いず高真空プラズマ装置を用いて水素プラズマ照射を行い、水素侵入、凹凸等の損傷の少ないシリコン清浄表面が得られる水素プラズマ照射条件を見出した。本研究の第二の目的は、酸素析出物の精密制御においてキー技術となる、微小酸素析出物検出手法の提案であり、第一の目的と共通なプラズマプロセスであるドライエッチングを利用した高感度検出手法を提案し、原理検証、基本特性の把握、有用性の実証を行った。シリコンとシリコン酸化物を組成に持つ酸素析出物とのエッチング速度差に着目し、酸素析出物を頂点としたシリコン円錐として検出する新規手法を提案し、従来法に比べ1桁の高感度化に成功した。

本論文は6章より構成される。以下に各章の内容を要約する。

第1章では、序論としてシリコン半導体デバイスの微細化、高集積化に伴う自然酸化膜や微小欠陥制御の重要性を説明し、本研究の背景、目的について述べた。

第2章では、表面清浄化を目的として高真空 ECR プラズマ装置を用いて水素プラズマを照射したシリコンウエハ表面の評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) 水素プラズマを照射することにより、自然酸化膜および炭素汚染層が除去され、表面が水素終端された清浄表面が得られる。
- 2) 水素プラズマ照射によるシリコン表面清浄化には、プラズマ密度に閾値が存在することが示され、その閾値の存在からシリコン表面清浄化は水素によるエッチング反応と残留ガスによる酸化の競合反応により行われると推察した。
- 3) シリコン表面清浄化に対する基板電位依存性から、清浄化には適度なエネルギー（0～40eV）の水素イオンの照射が必要であることを示した。
- 4) 基板温度依存性の実験結果から、室温から400℃の範囲でSi表面の清浄化が可能であることを示した。
- 5) 水素プラズマ照射により、シリコンバルク中に水素が侵入するが、プラズマ照射条件を最適化（基板温度～室温、イオン入射エネルギー～5eV）することにより抑制できることを示した。
- 6) 水素プラズマ照射によりSi表面に凹凸が形成される場合があるが、基板温度を100℃程度に抑制した場合には凹凸の形成が抑制され、原子レベルで平坦な表面が得られることを示した。

以上の結果から、プラズマ照射条件を最適化することにより超高真空装置を用いることなく水素侵入、凹凸等の損傷の少ない清浄なシリコン表面が得られることを見出した。

第3章では、ドライエッチングを利用してシリコンウエハ中の酸素析出物を高感度に検出する

新規手法（高選択比 RIE 法）を提案した。酸素析出物検出特性を調べた結果、

- 1) 対SiO<sub>2</sub>選択比の大きい条件でRIEを行うことにより、シリコン酸化物から成る酸素析出物を頂点としたSi円錐として酸素析出物が検出され、従来TEM以外では検出できなかった数nmの酸素析出物が検出可能であること、
- 2) RIE 深さが浅い場合には酸素析出物はほとんどエッチングされないため、Si 円錐の先端を観察することにより結晶欠陥の形状、サイズが評価できること、
- 3) 側壁保護膜により Si 円錐の形状は維持されるため、深さ方向位置や RIE 深さによらず Si 円錐の先端位置から酸素析出物の深さを精度良く求めることができること、
- 4) 内壁に酸化膜を伴う as grown ウエハ中の空洞欠陥が観測可能であること、

が示された。

第4章では、第3章で提案した高選択比 RIE 法により、ウエハ内部の BMD 密度および DZ (Denuded Zone) 中に残存する微小な BMD の評価を行った。その結果、高選択比 RIE 法により、薬液エッチング法では DZ と観測される領域に微小な BMD が残存し、残存する BMD の密度の差が明瞭に区別できることを示した。また、学振 145 委員会、JEITA、SEMI Japan の三者で実施された、薬液エッチング法、90° 光散乱法による BMD 密度、DZ 幅計測の測定標準化活動に参加し、巡回測定試料と同一のウエハを高選択比 RIE 法により評価した。その結果、ウエハ内部の BMD サイズは、高選択比 RIE 法、90° 光散乱法、薬液エッチング法の検出感度以上であるため、各手法で評価した BMD 密度は一致すること、表面近傍では BMD サイズが減少し 90° 光散乱法、薬液エッチング法の検出感度以下のサイズの BMD が存在し、より検出感度の高い高選択比 RIE 法でそれらが検出されるため DZ 幅が狭く観測されることがわかった。更に、TEM では困難であった表面近傍の BMD サイズの直接観察を行い、BMD サイズの深さ依存性を示すとともに、薬液エッチング法および 90° 光散乱法の BMD に対する検出可能サイズがそれぞれ 40nm、30nm 程度であることを示した。

第5章では、高選択比 RIE 法により、as grown ウエハに存在する従来法では困難であった極微小な酸素析出物の検出、サイズ分布の測定を行った。まず、結晶育成条件に依存し熱処理後に酸化誘起積層欠陥 (OSF: Oxidation-induced Stacking Fault) がリング状に発生する領域に存在し、OSF の核となることが予測されていた酸素析出物の検出を試み、OSF リング領域に as grown で存在する酸素析出物の検出に成功した。また、酸素析出物を頂点として形成された Si 円錐先端の観察により OSF リング領域に存在する酸素析出物のサイズの直接観察を行い、そのサイズが 20nm 以下から 240nm の範囲に分布していることを示した。OSF リング領域に as grown で存在する酸素析出物を直接観察した例はなく、本研究においてはじめて得られた結果である。微小かつ低密度の酸素析出物のサイズ分布を他の手法で得ることは困難であり、高選択比 RIE 法の優位性が示された。次に、エピウエハやアニールドウエハの基板として検討されている窒素ドーピング結晶に as grown で含まれる酸素析出物の検出を試みた。その結果、従来法では検出が困難であった低窒素ドーピングのウエハでも as grown で存在する極微小かつ低密度の酸素析出物が検出できることが示された。また、検出感度の異なる 2 種類の条件で観測された酸素析出物密度の比から酸素析出物サイズ分布を推定し、窒素濃度の違いによる酸素析出物サイズ分布に差がないことが示唆された。更に、窒素ドーピング高温アニールウエハの DZ 幅は、赤外トモグラフで測定した DZ 幅に比べ狭いこと、酸素の外方拡散に基づいた計算結果と一致することが示された。これらの結果は、

高選択比 RIE 法が、as grown 窒素ドーブウエハ中の極微小酸素析出物やアニールウエハの DZ 深さの評価にも有効であることを示している。

第 6 章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望について述べた。

## 審査結果の要旨

本論文は、シリコンウエハの表面に形成されデバイス特性劣化要因となる自然酸化膜について、水素プラズマを用いて除去する（シリコン表面清浄化）ためのプラズマ照射条件を明らかにするとともに、シリコンウエハ中のデバイス活性領域に発生した場合デバイス特性劣化要因となる微小な酸素析出物等の結晶欠陥をプラズマプロセスであるドライエッチングを利用して高感度に検出する手法を提案し、原理検証、基本特性の把握、有用性の実証を行っており、主に以下の成果を得ている。

まず、シリコン表面清浄化を目的として、高真空 ECR（エレクトロンサイクロトロン共鳴）プラズマ装置を用いて水素プラズマを照射したシリコンウエハ表面の評価を行い、1) 超高真空装置を用いることなく水素プラズマ照射によりシリコン表面清浄化が可能であること、2) 清浄化にはプラズマ密度に閾値が存在し、その値は水素によるエッチング反応と残留水分による酸化反応の競合反応で決まること、3) 清浄化には適度なエネルギー（ $<40\text{eV}$ ）のイオン照射が必要であること、4) 基板温度、イオン入射エネルギー等のプラズマ照射条件を最適化することにより、水素侵入のない原子レベルで平坦な清浄化表面が得られることを明らかにしている。

また、ドライエッチングを利用した高感度なシリコン結晶中欠陥検出技術を提案し、1) シリコン酸化物から成る酸素析出物を頂点としたシリコンの円錐として酸素析出物が検出され、従来透過電子顕微鏡以外では検出できなかった数 nm の酸素析出物が検出可能であること、2) 円錐の先端を観察することにより結晶欠陥の形状、サイズが評価できること、3) 円錐の先端位置から酸素析出物の深さを精度良く求めることができること、4) 内壁に酸化膜を伴う as-grown ウエハ中の空洞欠陥が観測可能であることを示している。

更に、提案した結晶欠陥検出手法と従来広く用いられている薬液エッチング法、光散乱法で計測されるウエハ内部の微小欠陥密度および表面無欠陥層幅の比較を行い、表面近傍に薬液エッチング法、光散乱法の検出感度以下のサイズの欠陥が存在することを示し、更に表面近傍の微小欠陥サイズの直接観察を行い、表面近傍でサイズの深さ依存性が測定可能なことを示している。

上記に加え、従来法では検出できなかった as-grown ウエハ中の極微小な酸素析出物の検出とサイズ分布の測定を試み、熱処理後に現れるリング状積層欠陥発生領域に as-grown で存在しその核となっている酸素析出物の直接観察に初めて成功している。また、エピウエハやアニールドウエハの基板として検討されている窒素ドーブウエハ中に as-grown で存在する酸素析出物も初めて直接観察し、サイズ分布が窒素濃度により差がないことを明らかにしている。

以上の諸成果により、本論文は、シリコン結晶の高品質化と、シリコン半導体デバイスの微細化と高信頼化に多大の貢献をしている。

本委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。