

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 9 日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/162373 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/06 (2006.01) H01L 21/322 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006021
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 9 日(09.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-077411 2013 年 4 月 3 日(03.04.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 S U M C O (SUMCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 敏昭 (ONO, Toshiaki); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 梅野 繁 (UMENO, Shigeru); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 森道雄特許事務所 (M. MORI PATENT FIRM); 〒6600892 兵庫県尼崎市東難波町五丁目 1 7 番 2 3 号 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EPITAXIAL SILICON WAFER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: エピタキシャルシリコンウェーハおよびその製造方法

(57) Abstract: Provided is an epitaxial silicon wafer that is cut from single crystal silicon grown by the Czochralski method and has a diameter of 300 mm or greater. For this epitaxial silicon wafer: the required time for lowering temperature in the parts of the single crystal silicon from 800°C to 600°C during growth is set to 450 minutes or less; the interstitial oxygen concentration is $1.5 \times 10^{18} - 2.2 \times 10^{18}$ atoms/cm³ (old ASTM); the entire surface of the cut-out silicon wafer is a COP region; and the BMD density after 16 hours of heat treatment of the bulk portion of the epitaxial wafer at 1000°C is 1×10^4 /cm² or less. Even though the thermal processes in the manufacturing processes for semiconductor devices with this epitaxial silicon wafer are low temperature processes, sufficient gettering capacity is obtained and also epitaxial defects do not arise.

(57) 要約: チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶から切り出され、直径が300mm以上であるエピタキシャルシリコンウェーハ。このエピタキシャルシリコンウェーハは、育成時にシリコン単結晶の各部を800℃から600℃まで降温させる所要時間を、450分以下とされたものであり、格子間酸素濃度が、 $1.5 \times 10^{18} \sim 2.2 \times 10^{18}$ atoms/cm³ (old ASTM) であり、前記切り出されたシリコンウェーハの全面が、COP領域からなり、エピタキシャルウェーハのバルク部の $1.0 \times 10^4 \times 1.6$ 時間の熱処理後のBMD密度が、 1×10^4 /cm²以下である。このエピタキシャルシリコンウェーハは、半導体デバイスの製造プロセスにおける熱プロセスが低温熱プロセスであっても、十分なゲッタリング能力が得られるとともに、エピタキシャル欠陥が生じない。

WO 2014/162373 A1

明 細 書

発明の名称：

エピタキシャルシリコンウェーハおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エピタキシャルシリコンウェーハおよびその製造方法に関し、さらに詳しくは、低温デバイスプロセスに適したエピタキシャルシリコンウェーハおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造工程において、F e（鉄）、N i（ニッケル）等の重金属の汚染に起因した特性劣化を回避するために、ゲッタリングの技術が用いられている。ゲッタリングは、半導体基板中のゲッタリングサイトに、重金属の原子を取り込み、デバイス活性領域となる半導体基板表面近傍の重金属濃度を低く抑える技術である。ゲッタリングサイトとしては、半導体基板中に含まれる酸素析出核が成長したBMD（B u l k M i c r o D e f e c t）が利用される。BMDは、半導体デバイスの製造プロセス（デバイスプロセス）において、半導体基板が加熱されるプロセス（熱プロセス）で成長する。

[0003] しかし、近年、半導体デバイスのパターンの微細化が進んでおり、そのようなパターンの微細化に伴って、半導体デバイスを製造する際の熱プロセスが低温化している。たとえば、1 0 0 0℃以下の熱プロセスが採用されることがある。このような低温の熱プロセスにおいては、析出核の成長は望めず、その半導体基板のゲッタリング能力は低くなる。

[0004] この問題を解消するために、窒素や炭素をドーピングした半導体基板が用いられることがある。半導体基板に窒素や炭素をドーピングすることにより、低温の熱プロセスでも、析出核が成長しやすくなる。このような半導体基板は、窒素や炭素を添加したシリコン融液から育成されたシリコン単結晶から切り出して得ることができる。

[0005] 半導体基板の表面にエピタキシャル層を形成する場合は、エピタキシャル層の形成プロセスが高温であるため、窒素や炭素をドーピングしていない場合には、半導体基板中の酸素析出核が消失し、デバイスプロセスでは、BMDが形成されない。これに対して、半導体基板に、窒素や炭素をドーピングしている場合は、エピタキシャル層の形成プロセス、およびデバイスプロセスで、BMDが成長する。

[0006] しかし、この方法では、シリコン単結晶引き上げ時の偏析により、シリコン単結晶の上部と下部との間で、窒素や炭素の濃度が大幅に異なり、これに伴って、酸素析出物の密度も大幅に異なるようになる。このため、1本のシリコン単結晶のうち、適切な密度やサイズのBMDが得られる部分が、極めて少なくなる。

[0007] デバイスプロセスにおいて、ゲッタリングサイトとなり得る酸素析出物（BMD）を安定して成長させるための他の方法として、窒素や炭素をドーピングする代わりに、高酸素濃度の半導体基板（ウェーハ）を用意し、エピタキシャル層の形成前にプレアニールして、この半導体基板に酸素析出物を形成する方法が提案されている。

[0008] たとえば、下記特許文献1には、 $1.8 \times 10^{17} \sim 2.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の酸素濃度を有するシリコン単結晶から、ウェーハを切り出し、このウェーハに対して、 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で20分以上50分以下の熱処理（プレアニール）を行い、このウェーハに対してエピタキシャル成長を行う、エピタキシャルウェーハの製造方法が開示されている。この方法によってウェーハに形成される酸素析出核は、エピタキシャル層の形成時に消失しない。このウェーハにおいて、たとえば、エピタキシャル層直下の約 $10 \mu\text{m}$ の厚さの領域に、高密度の酸素析出核が形成されデバイスプロセスで成長する。

[0009] しかし、このような方法では、プレアニールの工程が必須とされるので、その分、製造コストが増大する。

[0010] ところで、エピタキシャル層は、ダイオードやトランジスタ等が形成され

るデバイス活性領域として利用されるので、この領域に転位が生じると、デバイスの電気的特性の劣化（たとえば、リーク不良）が生ずることがあり、この場合、デバイスの歩留まりが悪化する。下記特許文献１に記載されているようにエピタキシャル層の直下に高密度の酸素析出物が存在する場合、その酸素析出物に起因して転位が生じると、デバイス活性領域となるエピタキシャル層に容易に達してエピタキシャル欠陥となり、デバイスの電気的特性を劣化させる。また、大きなサイズのBMDが成長すると、ウェーハの強度が低下する。

[0011] 上述のエピタキシャル欠陥の問題を回避する方法として、下記特許文献２および３には、ウェーハを高温で溶体化処理して、酸素析出核を消失させて、デバイスプロセスでのBMDの形成を抑制する技術が開示されている。

[0012] しかし、下記特許文献２および３の方法は、ゲッタリング能力を失わせても、BMD量を低減して、エピタキシャル欠陥が導入されないようにしようとするものである。したがって、重金属汚染が生じうるデバイスプロセスでは、これらの方法により製造されたウェーハは使用できない。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献１：特開２０１１－０５４８２１号公報

特許文献２：特開２０１０－２２８９３１号公報

特許文献３：特開２０１０－２２８９２４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] そこで、本発明の目的は、半導体デバイスの製造プロセスにおける熱プロセスが低温熱プロセスであっても、十分なゲッタリング能力が得られるとともに、エピタキシャル欠陥が生じないエピタキシャルシリコンウェーハを提供することである。

本発明の他の目的は、半導体デバイスの製造プロセスにおける熱プロセス

が低温熱プロセスであっても、十分なゲッタリング能力が得られるとともに、エピタキシャル欠陥が生じないエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、下記（１）および（２）のエピタキシャルシリコンウェーハ、ならびに下記（３）および（４）のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法を要旨とする。

（１）チョクラスキー法により育成されたシリコン単結晶から切り出され、直径が300mm以上で、表面にエピタキシャル層が形成されたエピタキシャルシリコンウェーハであって、

育成時に前記シリコン単結晶の各部を800℃から600℃まで降温させる所要時間を450分以下とされたものであり、

格子間酸素濃度が、 $1.5 \times 10^{18} \sim 2.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (old ASTM) であり、

窒素濃度が、 $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、

炭素濃度が、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、

前記切り出されたシリコンウェーハの全面が、COP領域からなり、

前記エピタキシャルウェーハのバルク部のBMD密度が、 $1000^\circ\text{C} \times 16$ 時間の熱処理後に、 $1 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以下である、エピタキシャルシリコンウェーハ。

（２）上記（１）に記載のエピタキシャルシリコンウェーハであって、

1000℃以下で熱処理し、その後、最高到達温度が1200℃のフラッシュランプアニールによる熱応力負荷試験を行った後、ライトエッチングを行っても転位エッチピットが発生しない、エピタキシャルシリコンウェーハ。

（３）上記（１）に記載のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法であって、

チョクラスキー法により、シリコン単結晶を育成する工程であって、当

該シリコン単結晶各部の800℃から600℃まで降温させる所要時間を450分以下とする工程と、

前記シリコン単結晶外周部のOSF-ring領域を除去する工程と、

OSF-ring領域を除去した前記シリコン単結晶から、直径が300mm以上のシリコンウェーハを切り出す工程と、

前記シリコンウェーハの表面にエピタキシャル層を形成する工程とを含み、

前記シリコン単結晶を育成する工程は、当該シリコン単結晶の中心軸から少なくとも半径150mm内の領域がCOP領域のみになるようにして、シリコン単結晶の育成を行う工程を含み、

前記OSF-ringを除去する工程は、シリコン単結晶の径方向に関してCOP領域のみが残るように、OSF-ring領域を除去する工程を含む、エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

(4) 上記(3)に記載のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法であって、

前記エピタキシャル層を形成する工程は、酸素析出核を減少させるように、当該シリコンウェーハを加熱する工程を含む、エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

発明の効果

[0016] 本エピタキシャルシリコンウェーハは、1000℃以下のデバイス熱プロセスで使用すると、エピタキシャル欠陥の発生やウェーハの強度に影響を及ぼすサイズの酸素析出物は成長しないが、十分なゲッタリング能力が得られる数(密度)の微小な酸素析出物が形成される。

発明を実施するための形態

[0017] 上述のように、本発明のエピタキシャルシリコンウェーハは、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶から切り出され、直径が300mm以上で、表面にエピタキシャル層が形成されたエピタキシャルシリコンウェーハであって、育成時に前記シリコン単結晶の各部を800℃から600℃

℃まで降温させる所要時間を450分以下とされたものであり、格子間酸素濃度が、 $1.5 \times 10^{18} \sim 2.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (old ASTM) であり、窒素濃度が、 $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、炭素濃度が、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、前記切り出されたシリコンウェーハの全面が、COP領域からなり、前記エピタキシャルウェーハのバルク部のBMD密度が $1000^\circ\text{C} \times 16$ 時間の熱処理後に、 $1 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以下である。

[0018] このエピタキシャルシリコンウェーハでは、 $1000^\circ\text{C} \times 16$ 時間の熱処理後のバルク部のBMD密度が $1 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 以下であり、このシリコンウェーハには、実質的に酸素析出核は存在していない。したがって、デバイスプロセスにおいても、デバイスプロセス初期からBMDが成長することはない。このシリコンウェーハを用いて、 1000°C 以下のデバイス熱プロセスを実施すると、格子間酸素に起因する酸素析出核による核形成が生じる。しかし、この酸素析出核は、エピタキシャル欠陥の発生やウェーハの強度に影響を及ぼすサイズには成長しない。

[0019] また、ゲッタリング能力は、酸素析出物のサイズが小さくても、酸素析出物の密度が高ければ、確保することができる。酸素析出物は、格子間酸素から、加熱（たとえば、 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ ）により、酸素の過飽和度に応じて形成される。このエピタキシャルシリコンウェーハは、 $1.5 \times 10^{18} \sim 2.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (old ASTM) の格子間酸素濃度を有する。この濃度範囲の格子間酸素からは、 1000°C 以下の熱プロセスでも、ゲッタリングに十分な密度の酸素析出物が形成される。後述のように、エピタキシャルシリコンウェーハが、この範囲より低い格子間酸素濃度を有する場合、十分なゲッタリング能力が得られない。一方、この範囲を超える濃度の酸素のすべてを、エピタキシャル層を形成するプロセスで溶体化することはできず、この場合、デバイスプロセス初期からBMDが成長して、エピタキシャル欠陥の発生やウェーハの強度に影響を及ぼす可能性がある。格子間酸素濃度は、 $1.5 \times 10^{18} \sim 1.9 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (old

A S T M) であることが好ましい。

[0020] このようなサイズおよび密度の酸素析出物が得られるのは、主として、本発明において、シリコン単結晶から切り出した（エピタキシャル層を形成する前の）ウェーハの全面が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) 領域 (V o i d 欠陥領域) のみであり、かつ、育成時のシリコン単結晶各部の800℃から600℃まで降温させる所要時間が450分以下であることによる。

[0021] 育成直後 (a s g r o w n) のシリコン単結晶の外周部には、O S F - r i n g 領域が存在する。O S F - r i n g 領域は、O S F (O x i d a t i o n I n d u c e d S t a c k i n g F a u l t) と称される欠陥を有する領域であって、結晶の中心軸（引き上げ軸）に垂直な断面において、中心の周りにリング状に存在する領域である。O S F - r i n g 領域には、結晶育成時に形成された大きなサイズの酸素析出核が存在する。ウェーハがO S F - r i n g 領域を含むと、この領域にある酸素析出核は、エピタキシャル層形成時に高温にされても、消失せず、デバイスプロセスで、サイズの大きな析出物となる。

[0022] このシリコン単結晶から切り出したウェーハは、全面がC O P 領域であり、O S F - r i n g 領域を含まないので、このウェーハでは、酸素析出核を起源とした酸素析出物によってエピタキシャル欠陥が生じることはない。

[0023] また、ウェーハのC O P 領域においても、そのウェーハが、「育成時のシリコン単結晶各部の800℃から600℃まで降温させる所要時間が450分以下である」との要件を満たさないシリコン単結晶から切り出されたものであれば、エピタキシャル層の形成時に消失しない酸素析出核が形成される。このような酸素析出核は、デバイスプロセスにおいてさらに成長し、エピタキシャル欠陥の発生や、ウェーハの強度の低下の原因となる。

[0024] シリコンウェーハ中には、主として、シリコン単結晶を製造する際に雰囲気から取り込まれる窒素および炭素が存在する。そのような（意図しては添加していない）窒素および炭素のウェーハ中の濃度は、通常、検出限界以下

であり、具体的には、それぞれ、 $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、および $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。このような濃度の窒素および炭素は、酸素析出核の形成に対して影響を及ぼさない。したがって、このエピタキシャルシリコンウェーハをデバイスプロセスで使用した場合、シリコンウェーハ内の窒素および炭素に起因する析出物によりエピタキシャル欠陥が生じることはない。

[0025] このエピタキシャルシリコンウェーハは、以下の方法により、製造することができる。すなわち、この製造方法は、

 チョクラルスキー法により、シリコン単結晶を育成する工程であって、当該シリコン単結晶各部の 800°C から 600°C まで降温させる所要時間を450分以下とする工程と、

 前記シリコン単結晶外周部のO S F - r i n g領域を除去する工程と、

 O S F - r i n g領域を除去した前記シリコン単結晶から、直径が300 mm以上のシリコンウェーハを切り出す工程と、

 前記シリコンウェーハの表面にエピタキシャル層を形成する工程とを含む。

[0026] 前記シリコン単結晶を育成する工程では、当該シリコン単結晶の中心軸から少なくとも半径150 mm内の領域がC O P領域のみになるようにして、シリコン単結晶の育成を行う。

[0027] 前記O S F - r i n gを除去する工程は、シリコン単結晶の径方向に関してC O P領域のみが残るように、O S F - r i n g領域を除去する。

[0028] シリコン単結晶の中心軸から少なくとも半径150 mm内の領域をC O P領域のみにしてシリコン単結晶の育成するために、たとえば、引き上げ速度Vと引き上げ軸方向の結晶内温度勾配の平均値Gとの比 V/G を適当な大きさに調整する公知の方法を利用することができる。

[0029] このようなエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法によれば、窒素および炭素は、意図してシリコン単結晶にドーピングする必要はない。このため、シリコン単結晶を育成する工程において、シリコン融液を炭素や窒素が添加

されたものとする必要はないので、窒素および炭素の偏析による上述の問題が生ずることはなく、シリコン単結晶の全体にわたって、酸素析出物の密度を均一にすることができる。

[0030] O S F - r i n g 領域の除去は、たとえば、シリコン単結晶を円筒研削することにより行うことができる。

[0031] エピタキシャル層を形成する工程において、エピタキシャル層を、厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上になるように成長させることが好ましい。シリコン単結晶から切り出されたシリコンウェーハは、全面が C O P 領域である。C O P 領域には、ポリッシュ後においても、通常、表面に微小な凹所が形成されているが、エピタキシャル層の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上あれば、エピタキシャル層の表面には、このような凹所を反映した段差は生じにくい。

[0032] この製造方法において、前記エピタキシャル層を形成する工程では、酸素析出核を減少させるように、当該シリコンウェーハを加熱することが好ましい。

[0033] この場合、シリコン単結晶から切り出したウェーハに、酸素析出核が含まれていたとしても、このような酸素析出核を、エピタキシャル層を形成する工程での加熱により、溶体化させて、減少（消失）させることができる。このためには、エピタキシャル層は、 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1175^{\circ}\text{C}$ の温度で形成することが好ましい。溶体化した酸素は、上述のように、デバイスプロセスでシリコンウェーハが加熱されると、微小な酸素析出核を再形成する。

[0034] このような方法によれば、上記特許文献 1 の方法で必要とされるプレアニール、すなわち、エピタキシャル層を形成する際の加熱とは別工程の加熱を必要としないので、コストを低減できる。

実施例

[0035] （実施例 1）

表 1 に示すエピタキシャルシリコンウェーハのサンプルを作製した。これらのサンプルは、いずれも、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶から切り出したウェーハに後述の処理をして得たものである。

[0036] [表1]

表1

サンプル 番号	800～600℃ 滞在時間(分)	格子間酸素濃度 ($\times 10^{18}$ atoms/cm ³)	窒素濃度 ($\times 10^{13}$ atoms/cm ³)	炭素濃度 ($\times 10^{16}$ atoms/cm ³)	熱応力 負荷試験	ゲッターリング 能力
1	325	1.35 *	ドーピングなし	<1.0	○	× 比較例
2	325	1.52	ドーピングなし	<1.0	○	○ 本発明例
3	440	1.82	ドーピングなし	<1.0	○	○ 本発明例
4	440	2.15	ドーピングなし	<1.0	○	○ 本発明例
5	459 *	1.58	ドーピングなし	<1.0	×	○ 比較例
6	468 *	2.08	ドーピングなし	<1.0	×	○ 比較例
7	325	1.35 *	1.2 *	<1.0	○	× 比較例
8	325	1.64	1.5 *	<1.0	×	○ 比較例
9	424	1.51	0.8	<1.0	○	○ 本発明例
10	424	2.16	0.3	<1.0	○	○ 本発明例
11	440	1.81	ドーピングなし	1.4 *	×	○ 比較例
12	440	2.07	ドーピングなし	9.4 *	×	○ 比較例

注)「*」印は、本発明で規定する範囲から外れることを示す。

- [0037] 表1において、「800～600℃滞在時間」は、「シリコン単結晶の育成時に、当該シリコン単結晶の各部を800℃から600℃まで降温させる所要時間」を意味する。この所要（滞在）時間は、シリコン単結晶育成時に、シリコン単結晶の周囲に配置され保温効果を有するカーボン製で円筒状の熱遮蔽体（カーボンパーツ）の大きさおよび形状を変更することにより、変更した。
- [0038] ウェーハを切り出す前に、円筒研削により、シリコン単結晶の外周部を除去した。切り出したウェーハの直径は、いずれも約300mmとした。
- [0039] 表1において、格子間酸素濃度、および炭素濃度は、ウェーハについて、FTIR (Fourier Transform Infrared) 分光法により分析して得た値である。サンプル1～10の炭素濃度について「<1.0」との記載は、当該サンプルの炭素濃度が、検出下限 ($1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$) を下回っていることを示す。窒素濃度は、サンプル7～10に関しては、シリコン単結晶を育成する際のシリコン融液にドーブした窒素量から偏析計算により求めた値を示す。サンプル1～6、11および12に関しては、窒素を意図してドーブすることはしておらず、これらのサンプルの窒素濃度は、検出下限である $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ を下回っていると考えられる。
- [0040] 各ウェーハについて、OSF-ring領域が含まれているか否かを、以下の方法により調べた。すなわち、ウェーハを、ドライ（乾燥） O_2 雰囲気中で、1100℃で16時間熱処理した後、ライト (Wright) エッチにより、ウェーハ表面の厚さ2 μm の部分を除去した後、OSF欠陥の密度を測定した。その結果、いずれのウェーハについても、OSF欠陥の密度は、 $1 \times 10^2 / \text{cm}^2$ 未満であった。この結果は、これらのウェーハが、いずれも、OSF-ring領域を含まず、ウェーハの全面がCOP領域であることを示す。
- [0041] その後、これらのウェーハ上に、1100℃で、厚さが3 μm のエピタキシャル層を形成して、エピタキシャルシリコンウェーハを得た。

[0042] このエピタキシャルシリコンウェーハに対して、デバイスプロセスにおける低温熱プロセスを模擬して、以下の4回の昇降温（第1～第4ステップ）による熱処理をした。昇降温速度は、いずれも、5℃/分とした。

[0043] 第1ステップ：650℃で100分保持

第2ステップ：900℃で20分保持

第3ステップ：825℃で30分保持

第4ステップ：725℃で100分保持

[0044] 得られたエピタキシャルシリコンウェーハ（以下、「サンプル」という。）に対して、熱応力負荷試験、およびゲッタリング能力の評価を行った。サンプル2～4、9および10が、本発明例であり、サンプル1、5～8、11および12が、本発明の要件を満たさない比較例である。

[0045] 熱応力負荷試験として、サンプルに対して、フラッシュランプアニール熱処理炉を用いて、最高到達温度が1200℃のミリ秒アニールを5回連続で実施した。その後、サンプル表面に対してライトエッチングを行い、サンプル表面の転位エッチピットの有無を目視にて確認した。表1の「熱応力負荷試験」の欄において、転位エッチピットが見られた（熱応力負荷試験の結果が良好ではなかった）ものを「×」で示し、転位エッチピットが見られなかった（熱応力負荷試験の結果が良好であった）ものを「○」で示す。転位エッチピットが見られたサンプルには、ウェーハに大きな反りが生じた。

[0046] ゲッタリング能力を評価するために、サンプルの裏面を、Niで $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ の密度になるように故意に汚染させ、このサンプルに対して、900℃で10分、拡散のための熱処理（drive-in熱処理）をした。その後、このサンプル表面の厚さ2μmの部分を、ライトエッチにより除去した後、表面の微小な浅い凹所であるシャローピット（shallow pit）の有無を確認した。

[0047] Niは、ゲッタリングサイト（酸素析出物）に取り込まれなかった場合は、シリコンと化合として、Niシリサイドを形成する。Niシリサイドは、ライトエッチにより溶解して、サンプル表面にシャローピットを形成するの

で、シャローピットが形成されたサンプルは、Niに対するゲッタリング能力が低かったと判断することができる。表1の「ゲッタリング能力」の欄において、シャローピットが確認された（ゲッタリング能力が低かった）ものを「×」で示し、シャローピットが確認されなかった（ゲッタリング能力が高かった）ものを「○」で示す。

- [0048] サンプル1～4について、エピタキシャル層形成後に他の処理を行っていない（As-Epi）状態のものを1000℃×16時間加熱した後でも、BMDは検出されなかった（検出下限は、 $1 \times 10^4 / \text{cm}^2$ である）。エピタキシャル層形成後に他の処理を行っていない状態で酸素析出核が存在していれば、1000℃×16時間の加熱により酸素析出核は成長すると考えられるので、サンプル1～4には、酸素析出核は実質的に存在していなかったものと考えられる。これは、エピタキシャル層形成時の加熱により、シリコン単結晶育成時に形成された酸素析出核が溶体化したためであると考えられる。
- [0049] サンプル1～4は、熱応力負荷試験の結果が良好であった。これらのサンプルを、TEM（透過型電子顕微鏡）で観察したところ、サイズが100nm以下の板状の酸素析出物が確認された。酸素析出物が、このように微小であることにより、転位の発生を生じなかったものと考えられる。また、このような微小な酸素析出物は、ウェーハの強度を劣化させることはない。
- [0050] 一方、ゲッタリング能力は、サンプル2～3では高かったが、サンプル1では低かった。これは、格子間酸素濃度が、サンプル1では、サンプル2～4に比して少なかった（ $1.5 \times 10^{18} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 未満）ことにより、Niのゲッターとして十分な密度の酸素析出物が形成されなかったことによるものと考えられる。サンプル2～4は、Niのゲッタリングに十分な濃度の酸素析出物を形成するという点で、これらのサンプルは、最適な酸素過飽和度を有するといえる。
- [0051] サンプル5および6は、「シリコン単結晶の育成時に、当該シリコン単結晶の各部を800℃から600℃まで降温させる所要時間」が、他のサンプ

ルより長く、450分を越える。サンプル5および6は、ゲッターリング能力は高かったが、熱応力負荷試験の結果は良好ではなかった。

[0052] これらのサンプルについて、エピタキシャル層形成後に他の処理を行っていない状態のものを $1000^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間加熱すると、BMDは、 $2.5 \times 10^5 / \text{cm}^2$ の密度で検出された。600～800 $^{\circ}\text{C}$ の温度域では、酸素析出核の形成および成長が促進されるので、これらのサンプルでは、結晶育成時に形成された酸素析出核が、エピタキシャル層形成時に、溶体化せずに、成長したために、 $1000^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間加熱で、酸素析出核がさらに成長したものと考えられる。

[0053] サンプル7および8は、窒素を $1 \times 10^{13} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ より多くドーピングしたものである。格子間酸素濃度は、サンプル7では $1.5 \times 10^{18} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 未満であるのに対して、サンプル8では $1.5 \times 10^{18} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以上である。

[0054] サンプル7では、熱応力負荷試験の結果は良好であったが、ゲッターリング能力は低かった。サンプル8では、ゲッターリング能力は高かったが、熱応力負荷試験の結果は良好ではなかった。これは、サンプル7に比して、サンプル8で、格子間酸素濃度が高いことにより、酸素析出物のサイズが大きくなったことによると考えられる。

[0055] サンプル9および10は、窒素を、 $1 \times 10^{13} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ より低い濃度でドーピングしたものであり、熱応力負荷試験の結果は良好であり、ゲッターリング能力は高かった。このレベルの窒素濃度であれば、酸素析出物のサイズ増大効果は顕著ではなく、スリップ転位は発生していないものと考えられる。

[0056] サンプル11および12は、炭素を、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ より高い濃度でドーピングしたものであり、ゲッターリング能力は高かったが、熱応力負荷試験の結果は良好ではなかった。これらのサンプルについて、エピタキシャル層形成後に他の処理を行っていない状態のものを $1000^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間加熱しても、BMDは検出されなかった。したがって、エピタキシャル層形

成時に、酸素析出核は溶体化していると考えられる。

[0057] しかし、炭素のドーピングにより、低温熱プロセスにおいて、非常に安定なBMD核が極短時間で形成される。熱応力負荷試験時には、ウェーハの表面に近いほど高い圧縮応力が生じる。サンプル11および12で熱応力負荷試験の結果が良好ではなかったのは、低温熱プロセスで形成された非常に安定な酸素析出核が成長したもののうち、ウェーハの表面近くに存在するものに起因してスリップ転位が生じたためであると考えられる。

[0058] (実施例2)

表2に、OSF-ring領域を含まないサンプルと、OSF-ring領域を含むサンプルとについて、熱応力負荷試験の結果を示す。OSF-ring領域を含まないサンプルとして、表2に示す通り、実施例1で説明したサンプル3を採用した。

[0059] [表2]

表2

サンプル 番号	800~600℃ 滞在時間(分)	格子間酸素濃度 ($\times 10^{18}$ atoms/cm ³)	窒素濃度 ($\times 10^{13}$ atoms/cm ³)	炭素濃度 ($\times 10^{16}$ atoms/cm ³)	OSF最大密度 (/cm ²)	熱応力負 荷試験
3	440	1.82	ドーピングなし	<1.0	$<1 \times 10^2$	○
14	440	1.62	ドーピングなし	<1.0	2.50×10^2	×
15	440	1.95	ドーピングなし	<1.0	3.60×10^3	×
16	440	1.87	0.5	<1.0	7.30×10^3	×

[0060] サンプル14~16は、ウェーハに、OSF-ring領域が含まれており、この点において、本発明の要件を満たしていない。この点を除き、サンプル14~16の作製方法は、実施例1の場合と同様である。OSF-ring領域を含むか否かの確認は、実施例1の場合と同様とした。サンプル14~16には、ウェーハの外周から10~30mmの領域に、OSF-ring領域が存在していた。これらのサンプルに対して、実施例1の場合と同様の熱応力負荷試験を行った。

[0061] サンプル14~16は、「育成時のシリコン単結晶各部の800℃から600℃まで降温させる所要時間」、格子間酸素濃度、窒素濃度、および炭素濃度に関しては、本発明の要件を満たす。

[0062] サンプル3は、上述(実施例1)のように、OSF-ring領域を含ま

ず、熱応力負荷試験の結果は良好であった。これに対して、サンプル 14～16 では、熱応力負荷試験により、O S F - r i n g 領域に、酸素析出物起因のスリップ転位によるものと考えられる転位エッチピットが発生した。

[0063] 実施例 1 の結果と対比すると、サンプル 14～16 は、格子間酸素濃度（酸素過飽和度）については最適化されているといえる。しかし、そのようなサンプルでも、O S F - r i n g 領域が存在すると、その領域で、スリップ転位が発生することがわかった。

産業上の利用可能性

[0064] このエピタキシャルシリコンウェーハは、1000℃以下のデバイス熱プロセスで用いると、エピタキシャル欠陥の発生やウェーハの強度に影響を及ぼすサイズの酸素析出物は成長しないが、十分なゲッタリング能力が得られる密度の酸素析出物が形成される。したがって、このエピタキシャルシリコンウェーハは、低温デバイスプロセスで用いるのに適している。

請求の範囲

[請求項1] チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶から切り出され、直径が300mm以上で、表面にエピタキシャル層が形成されたエピタキシャルシリコンウェーハであって、

育成時に前記シリコン単結晶の各部を800℃から600℃まで降温させる所要時間を、450分以下とされたものであり、

格子間酸素濃度が、 $1.5 \times 10^{18} \sim 2.2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ (old ASTM) であり、

窒素濃度が、 $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、

炭素濃度が、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、

前記切り出されたシリコンウェーハの全面が、COP領域からなり、

前記エピタキシャルウェーハのバルク部のBMD密度が、1000℃×16時間の熱処理後に、 $1 \times 10^4/\text{cm}^2$ 以下である、エピタキシャルシリコンウェーハ。

[請求項2] 請求項1に記載のエピタキシャルシリコンウェーハであって、

1000℃以下で熱処理し、その後、最高到達温度が1200℃のフラッシュランプアニールによる熱応力負荷試験を行った後、ライトエッチングを行っても転位エッチピットが発生しない、エピタキシャルシリコンウェーハ。

[請求項3] 請求項1に記載のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法であって、

チョクラルスキー法により、シリコン単結晶を育成する工程であって、当該シリコン単結晶各部の800℃から600℃まで降温させる所要時間を450分以下とする工程と、

前記シリコン単結晶外周部のOSF-ring領域を除去する工程と、

OSF-ring領域を除去した前記シリコン単結晶から、直径が

300mm以上のシリコンウェーハを切り出す工程と、

前記シリコンウェーハの表面にエピタキシャル層を形成する工程とを含み、

前記シリコン単結晶を育成する工程は、当該シリコン単結晶の中心軸から少なくとも半径150mm内の領域がCOP領域のみになるようにして、シリコン単結晶の育成を行う工程を含み、

前記OSF-ringを除去する工程は、シリコン単結晶の径方向に関してCOP領域のみが残るように、OSF-ring領域を除去する工程を含む、エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

[請求項4]

請求項3に記載のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法であって、

前記エピタキシャル層を形成する工程は、酸素析出核を減少させるように、当該シリコンウェーハを加熱する工程を含む、エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/06(2006.01) i, H01L21/322(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B1/00-35/00, H01L21/322

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-251471 A (SUMCO Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraphs [0036] to [0040], [0044] to [0082]; table 1 & US 2012/0043644 A1 & EP 2412849 A1 & WO 2010/109873 A1 & KR 10-2012-0001775 A	1-4
A	WO 2010/109873 A1 (SUMCO Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraphs [0028] to [0043], [0160] to [0197] & JP 2010-228924 A & JP 2010-228925 A & JP 2010-228931 A & JP 2010-251471 A & US 2012/0043644 A1 & EP 2412849 A1 & KR 10-2012-0001775 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 October, 2013 (25.10.13)

Date of mailing of the international search report
12 November, 2013 (12.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006021

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-054821 A (SUMCO Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), all pages & US 2011/0052923 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/06(2006.01)i, H01L21/322(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B1/00-35/00, H01L21/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-251471 A（株式会社SUMCO）2010.11.04, 段落【0036】～【0040】、【0044】～【0082】、表1 & US 2012/0043644 A1 & EP 2412849 A1 & WO 2010/109873 A1 & KR 10-2012-0001775 A	1-4
A	WO 2010/109873 A1（株式会社SUMCO）2010.09.30, 段落[0028]～[0043]、[0160]～[0197] & JP 2010-228924 A & JP 2010-228925 A & JP 2010-228931 A & JP 2010-251471 A & US 2012/0043644 A1 & EP 2412849 A1 & KR 10-2012-0001775 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 光貴

4 G

4 4 8 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-054821 A (株式会社 S U M C O) 2011.03.17, 全頁 & US 2011/0052923 A1	1-4