

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 6 月 6 日 (06.06.2002)

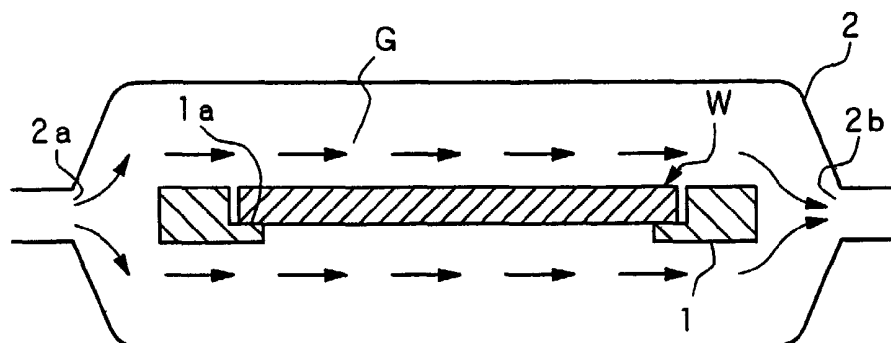
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/45149 A1

- (51) 国際特許分類: **H01L 21/322** (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中田嘉信 (NAKADA, Yoshinobu) [JP/JP]; 白木弘幸 (SHIRAKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 三菱マテリアルシリコン株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10385
- (22) 国際出願日: 2001 年 11 月 28 日 (28.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-360913
2000 年 11 月 28 日 (28.11.2000) JP
特願 2001-139216 2001 年 5 月 9 日 (09.05.2001) JP
特願 2001-291145 2001 年 9 月 25 日 (25.09.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアルシリコン株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS SILICON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICON WAFER AND SILICON WAFER

(54) 発明の名称: シリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハ



(57) Abstract: A method for producing a silicon wafer which comprises a heat treatment step of subjecting a silicon wafer to a heat treatment in an atmosphere of a gas (G) to thereby form a new vacancy in the inside thereof, characterized in that the gas constituting the atmosphere used in the heat treatment step comprises a nitride gas having a decomposition temperature lower than the temperature at which N₂ may be decomposed; and a silicon wafer produced by the method. The method allows the production of a silicon wafer through a heat treatment at a lowered temperature or for a shortened time with the suppression of slipping during the heat treatment, and also the production of a silicon wafer having good surface roughness.

[続葉有]



WO 02/45149 A1



(57) 要約:

雰囲気ガスG中でシリコンウェーハWを熱処理して内部に新たに空孔を形成する熱処理工程を有し、該熱処理工程の前記雰囲気ガスは、 N_2 が分解可能な温度よりも低い分解温度の窒化ガスを含む。シリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハにおいて、熱処理の低温化又は短時間化を図りスリップ発生を抑制し、良好な表面ラフネスを得る。

明細書

シリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハ

技術分野

本発明は、シリコンウェーハを雰囲気ガス中で熱処理して内部に空孔を形成し、さらに熱処理して表層にD Z (Denuded Zone)層を形成するシリコンウェーハの製造方法及びこの方法で製造されたシリコンウェーハに関する。

背景技術

C Z (チョクラルスキー) 法で引上成長されたシリコン単結晶を加工して作製されたシリコンウェーハは、酸素不純物を多く含んでおり、この酸素不純物は転位や欠陥等を生じさせる酸素析出物 (BMD : Bulk Micro Defect) となる。この酸素析出物がデバイスが形成される表面にある場合、リーク電流増大や酸化膜耐圧低下等の原因になって半導体デバイスの特性に大きな影響を及ぼす。

このため、従来、シリコンウェーハ表面に対し、1 2 5 0℃以上の高温で短時間の急速加熱・急冷の熱処理 (R T A : Rapid Thermal Annealing) を所定の雰囲気ガス中で施し、内部に高濃度の熱平衡の原子空孔 (Vacancy : 以下、単に空孔と称す) を形成し、急冷により凍結するとともに、この後の熱処理で表面において空孔を外方拡散させることによりD Z 層 (無欠陥層) を均一に形成する方法が用いられている (例えば、国際公開公報 WO 98/38675に記載の技術)。そして、上記D Z 層形成後に、上記温度より低温で熱処理を施すことで、内部の欠陥層として酸素析出核を形成・安定化してゲッタリング効果を有するBMD層を形成する工程が採用されている。

また、他の従来技術 (例えば、国際公開公報 WO 98/45507に記載の技術) として、先ず酸素雰囲気下で熱処理を行い、続けて非酸化性雰囲気下で熱処理を行うことで表面層でのD Z と内部でのBMD形成を行っている。

なお、従来、空孔形成のための熱処理においては、雰囲気ガスとしてN₂ (窒素) が主に用いられている。すなわち、高温でN₂が分解され、シリコンウェー

ハ表面に Si_xN_y （窒化膜）が形成されることにより、空孔を注入するものである。

しかしながら、上記シリコンウェーハの熱処理技術では、以下のような課題が残されている。

従来は、例えば空孔形成のための熱処理を施す際に、表面を酸化膜で覆い、 N_2 を主とした雰囲気ガス中で熱処理が行われるが、この場合、十分な熱処理効果を得るために 1250°C 以上かつ 10 sec 以上の熱処理が必要であった。このため、シリコンウェーハには、高温の熱処理により、サセプタ又は支持ピン等と接触する部分からスリップが発生してしまい、割れ等の原因になる不都合があった。

また、熱処理前のシリコンウェーハ表面は、少なからず酸化されて自然酸化膜が形成されているが、上記熱処理が施されるため表面の自然酸化膜が高温で昇華してしまい、表面が荒れるという不都合があった。

発明の開示

本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、熱処理の低温化又は短時間化を図りスリップの発生を抑制することができると共に、良好な表面ラフネスが得られるシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハを提供することを目的とする。

本発明は、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。すなわち、本発明のシリコンウェーハの製造方法は、雰囲気ガス中でシリコンウェーハを熱処理して内部に新たに空孔を形成する熱処理工程を有し、該熱処理工程の前記雰囲気ガスは、 N_2 が分解可能な温度よりも低い分解温度の窒化ガスを含むことを特徴とする。

このシリコンウェーハの製造方法では、熱処理工程の雰囲気ガスが、 N_2 が分解可能な温度よりも低い分解温度の窒化ガス、例えば NH_3 、 NO 、 N_2O 、 N_2O_2 、ヒドラジン又はジメチルヒドラジン等を含むので、 N_2 の場合よりも低い熱処理温度又は短い熱処理時間でも窒化ガスが分解されてシリコンウェーハ表面を窒化（窒化膜を形成）し、内部に空孔を注入することができ、熱処理時のスリ

ップ発生を抑制することができる。

また、本発明のシリコンウェーハの製造方法は、前記窒化ガスが、 NH_3 （アンモニア）を含むことが好ましい。すなわち、このシリコンウェーハの製造方法では、 NH_3 を含んだ窒化ガスを用いることにより、 NH_3 が分解して生じたH（水素）がシリコンウェーハ表面の自然酸化膜等を除去するクリーニング効果を有しているため、さらに表面の窒化及び空孔の注入が促進される。また、 NH_3 には酸化膜を窒化させる効果があり、空孔の注入が促進される。なお、上記 NH_3 によるクリーニング効果は、水素の還元性によるものであり、自然酸化膜の高温時における単なる蒸発（昇華）とは異なるものである。

また、本発明のシリコンウェーハの製造方法は、前記窒化ガスにおける前記 NH_3 の濃度を0.5%以上又は NH_3 の流量を10 s c c m以上にする技術が採用される。すなわち、このシリコンウェーハの製造方法では、窒化ガスにおける NH_3 の濃度を0.5%以上又は NH_3 の流量を10 s c c m以上にするので、このガス条件では窒化反応が反応律速であり、この条件の窒化ガスを含んでいればウェーハ表面に形成される窒化膜厚は同じであり、ウェーハ面内で均一な空孔注入が可能になる。

また、本発明のシリコンウェーハの製造方法は、前記窒化ガスがプラズマ化されていることが好ましい。すなわち、このシリコンウェーハの製造方法では、窒化ガスがプラズマ化されていることにより、活性化された窒化ガスとなって、さらに表面の窒化及び空孔の注入が促進される。

また、本発明のシリコンウェーハの製造方法は、前記熱処理の温度が、900℃から1200℃までの温度であり、前記熱処理の時間が、60 s e c（秒）以下の時間であることが好ましい。すなわち、このシリコンウェーハの製造方法では、上記範囲の熱処理温度及び熱処理時間であることにより、スリップの発生を抑制すると共に十分に空孔を注入でき、適量のBMD層を得ることができる。また、後述するように、1200℃以下の温度で熱処理するため、結晶中に形成される格子間Siが少なく、表面の窒化膜により注入される空孔が格子間Siと対消滅せず、注入効率を高めることができる。

また、本発明のシリコンウェーハの製造方法は、前記熱処理工程前に、前記シ

リコンウェーハ表面の酸化膜を除去又は薄膜化する酸化膜除去工程を有することが好ましい。すなわち、このシリコンウェーハの製造方法は、熱処理工程前に、シリコンウェーハ表面の酸化膜を除去又は薄膜化する酸化膜除去工程を有するので、ウェーハ表面の自然酸化膜等の酸化膜が完全に除去又はほとんど除去された状態でR T A処理されることになり、窒化ガスによるウェーハ表面の窒化及び空孔注入が酸化膜により妨げられることを防ぐことができ、効果的な空孔注入が可能になる。

さらに、本発明のシリコンウェーハの製造方法は、前記酸化膜除去工程において、前記雰囲気ガスに NH_3 を含む際に少なくとも前記酸化膜を膜厚が2 nm未満になるまで除去することが好ましい。本発明者らは、後述するように、酸化膜が2 nm以上表面に形成されていると、上記熱処理条件（熱処理の温度が、900℃から1200℃までの温度であり、熱処理の時間が、60 sec（秒）以下の時間）内で十分に酸化膜を完全に除去したり酸窒化膜化できず、上記窒化ガスによる空孔注入効果を十分に得ることができないことを見出した。すなわち、このシリコンウェーハの製造方法では、酸化膜除去工程において、雰囲気ガスに NH_3 を含む際に少なくとも酸化膜を膜厚が2 nm未満になるまで除去するので、後述するように、残った酸化膜を十分酸窒化膜化することができ、十分に空孔を注入する効果を得ることができる。

また、本発明のシリコンウェーハの製造方法は、前記熱処理工程において、前記シリコンウェーハを前記熱処理を施す反応室内に配置し、該反応室内の雰囲気ガス中に含まれる酸素を除去するパージ処理を行ってから前記窒化ガスを含む雰囲気ガスを反応室内に供給することが好ましい。すなわち、このシリコンウェーハの製造方法では、反応室内の雰囲気ガス中に含まれる酸素を除去するパージ処理を行ってから窒化ガスを含む雰囲気ガスを反応室内に供給するので、熱処理中の雰囲気ガスに酸素が含まれず、表面酸化によって空孔注入効果が抑制されることを防ぐことができる。

本発明のシリコンウェーハの製造方法は、前記熱処理工程後に、該熱処理工程よりも低い温度で前記シリコンウェーハを熱処理して表層に無欠陥層を形成すると共に内部の空孔に酸素を析出させる析出処理工程を有することを特徴とする。

すなわち、このシリコンウェーハの製造方法では、熱処理工程後に、該熱処理工程よりも低い温度でシリコンウェーハを熱処理して表層に無欠陥層を形成すると共に内部の空孔に酸素を析出させる析出処理工程を有するので、デバイス形成に好適なD Z層を表層に有する共に近接ゲッタリング効果を有する高BMD密度領域を内部に有する高機能シリコンウェーハを作製することができる。

本発明のシリコンウェーハは、熱処理により内部に新たに空孔が形成されたシリコンウェーハであって、上記本発明のシリコンウェーハの製造方法により作製されたことを特徴とする。すなわち、このシリコンウェーハでは、上記本発明のシリコンウェーハの製造方法により作製されているので、スリップの発生が抑制されていると共に、その後の熱処理により表層に十分なD Z層と内部に適度に高いBMD密度とを有した高品質なウェーハが得られる。

本発明のシリコンウェーハは、熱処理により内部に新たに空孔が形成されたシリコンウェーハであって、前記熱処理時に表面を窒化させたシリコン酸化窒化膜を表面に有することを特徴とする。すなわち、このシリコンウェーハでは、熱処理時に表面を窒化させたシリコン酸化窒化膜、すなわち熱処理時に表面の自然酸化膜等のシリコン酸化膜や酸素を蒸発させずに窒化させて形成したシリコン酸化窒化膜を有するので、表面の窒化によって内部に十分に空孔が注入されていると共に表面荒れが抑制された良好な表面ラフネスを有している。したがって、このシリコンウェーハに対して酸素析出のための熱処理をさらに施せば、内部に高いBMD密度のBMD層を有すると共に表面ラフネスが良好なD Z層を表層に有するウェーハを得ることができる。

また、本発明のシリコンウェーハは、少なくとも表層に無欠陥層が形成されていると共に内部の前記空孔に酸素が析出されている技術が採用される。すなわち、このシリコンウェーハでは、少なくとも表層に無欠陥層が形成されていると共に内部の空孔に酸素が析出されているので、デバイス形成領域として好適なD Z層を有すると共に、内部に十分なBMD密度のBMD領域を有し、近接ゲッタリング効果を得ることができる。

図 1 は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの一実施形態における熱処理炉を示す概略的な全体断面図である。

図 2 A は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの一実施形態における熱処理温度及びガス流量(slm)のタイムチャートを示すグラフである。

図 2 B は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの一実施形態における熱処理温度及びガス流量(slm)のタイムチャートを示すグラフである。

図 3 A は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの一実施形態における R T A 処理後及びその後の酸素析出のための熱処理後のウェーハを示す拡大断面図である。

図 3 B は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの一実施形態における R T A 処理後及びその後の酸素析出のための熱処理後のウェーハを示す拡大断面図である。

図 4 A は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの一実施形態において、表面にシリコン酸化窒化膜が形成される場合の R T A 処理前後及びその後の酸素析出のための熱処理後のウェーハを示す拡大断面図である。

図 4 B は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの一実施形態において、表面にシリコン酸化窒化膜が形成される場合の R T A 処理前後及びその後の酸素析出のための熱処理後のウェーハを示す拡大断面図である。

図 4 C は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの一実施形態において、表面にシリコン酸化窒化膜が形成される場合の R T A 処理前後及びその後の酸素析出のための熱処理後のウェーハを示す拡大断面図である。

図 5 は、ボロンコフ理論に基づいた、 V/G 比が臨界点以上では空孔豊富インゴットが形成され、 V/G 比が臨界点以下では格子間シリコン豊富インゴットが形成され、パーフェクト領域が第 1 臨界比 ($(V/G)_1$) 以上第 2 臨界比 ($(V/G)_2$) 以下であることを示す図である。

図 6 は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの実施例における熱処理温度と BMD 密度との関係を示すグラフである。

図 7 は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの実施例における熱処理温度と D Z 幅との関係を示すグラフである。

図 8 は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの実施例における熱処理温度が 1 1 0 0 ℃ と 1 1 5 0 ℃ との場合の熱処理温度と B M D 密度との関係を示すグラフである。

図 9 は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの従来例及び熱処理温度を変えた場合の実施例におけるスリップ長を示すグラフである。

図 1 0 A は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの従来例及びシリコン酸化窒化膜が形成された場合の実施例において、表面から深さ方向の元素分布測定による分析結果を示すグラフである。

図 1 0 B は、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの従来例及びシリコン酸化窒化膜が形成された場合の実施例において、表面から深さ方向の元素分布測定による分析結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハの一実施形態を、図 1 から図 5 を参照しながら説明する。

図 1 は、本発明のシリコンウェーハの製造方法を実施するための枚葉式の熱処理炉を示すものである。該熱処理炉は、図 1 に示すように、シリコンウェーハ W を載置可能な円環状のサセプタ 1 と、該サセプタ 1 を内部に収納した反応室 2 とを備えている。なお、反応室 2 の外部には、シリコンウェーハ W を加熱するランプ（図示略）が配置されている。

サセプタ 1 は、シリコンカーバイド等で形成されており、内側に段部 1 a が設けられ、該段部 1 a 上にシリコンウェーハ W の周縁部を載置するようになっている。

反応室 2 には、シリコンウェーハ W の表面に雰囲気ガス G を供給する供給口 2 a 及び供給された雰囲気ガス G を排出する排出口 2 b が設けられている。

また、供給口 2 a は、雰囲気ガス G の供給源（図示略）に接続されている。

雰囲気ガスGは、 N_2 が分解可能な温度よりも低い分解温度の窒化ガス、例えば NH_3 、 NO 、 N_2O 、 N_2O_2 、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等やこれらの混合ガス又はこれらの窒化ガスとAr（アルゴン）、 N_2 （窒素）、 O_2 （酸素）、 H_2 （水素）等との混合ガスである。なお、本実施形態では、 NH_3 を主とした雰囲気ガスGを用いている。

この熱処理炉を用いて雰囲気ガス中でシリコンウェーハWをRTA処理（熱処理）し、内部に新たに空孔を形成する方法、さらにこのウェーハWの表層にDZ層を形成すると共に内部にBMD層を形成する熱処理を施す方法について、以下に説明する。

まず、空孔を注入するためのRTA処理を行う前に、シリコンウェーハWの表面に形成されている自然酸化膜や他の処理などによる酸化膜を予め除去又は薄膜化しておくことが好ましい。すなわち、熱処理前のシリコンウェーハWをフッ酸などで洗浄し、表面の酸化膜を予め除去しておく。この場合、少なくとも酸化膜を膜厚が2nm未満になるまで除去する。なお、自然酸化膜が2nm未満の膜厚であるときは、後述するように、特に酸化膜除去処理を行わなくても構わない。

この熱処理炉によりシリコンウェーハWに熱処理、特にRTA処理（急加熱及び急冷却の熱処理）を施すには、サセプタ1にシリコンウェーハWを載置した後、供給口2aから上記雰囲気ガスGをシリコンウェーハWの表面に供給した状態で、 $900^{\circ}C$ から $1200^{\circ}C$ までの範囲の熱処理温度かつ60sec以下の熱処理時間で、短時間の急速加熱・急冷（例えば、 $50^{\circ}C$ /秒の昇温又は降温）の熱処理を行う。なお、この熱処理は、上記熱処理温度での熱処理時間が短時間（1sec未満）であるスパイクアニールを含むものである。

この熱処理温度及び熱処理時間の範囲であれば、確実にスリップの発生を抑制すると共に、後述するその後の2段階熱処理により十分なDZ層及びBMD密度を得ることができる。なお、本実施形態では、よりスリップの発生抑制に好適な条件、 $900^{\circ}C$ から $1180^{\circ}C$ までの熱処理温度かつ30sec以下の熱処理時間でRTA処理を行う。

なお、上記熱処理では、例えば、図2A及び2Bに示すように、まず、 $800^{\circ}C$ までの昇温を行う前に、Arのみを雰囲気ガスとして高い流量で供給し、熱

処理炉内の雰囲気ガスを置換して酸素を除去するパージ処理を行う。酸素が完全に炉内から除去された状態で、次に、Arのみを雰囲気ガスとして所定流量で供給しながら800℃まで昇温する。

次に、NH₃を所定流量で熱処理炉に導入しArとNH₃との混合ガスを雰囲気ガスとして供給しながら、800℃から所定の熱処理温度（例えば、1180℃）まで急速加熱昇温を行い、該熱処理温度一定で所定時間の熱処理し、さらにその後800℃まで急冷する。

その後、800℃一定でNH₃を完全に排出するまでArのみを雰囲気ガスとして流量を上げて供給し、排出完了後に再びArのみの雰囲気ガス中で降温する。このように、昇温時の途中から急冷降温時の途中まで上記低分解温度の窒化ガスを雰囲気ガスとして供給している。なお、NH₃の導入時の熱処理温度を熱処理後のパージ時と同じ温度（800℃）としているのは、装置の負担を軽減するためである。

なお、上記熱処理後、ウェーハWを熱処理炉から取り出すことにより急冷する。この際、上記パージ時の熱処理（800℃）及び取り出し時の急冷効果により、内部の酸素ドナーを消去することができる。

上記熱処理により、シリコンウェーハWの表面には、従来に比べて低い熱処理温度でも窒化ガスが十分に分解して表面を窒化、すなわち窒化膜を形成して、図3Aに示すように、内部に空孔（Vacancy）Vを十分に注入することができる。

さらに、上記熱処理（RTA処理）後に該熱処理より低い温度で、空孔Vへの酸素析出を行うために熱処理（例えば、800℃4時間の熱処理、N₂/O₂雰囲気）を熱処理炉等で施すことにより、図3Bに示すように、表層では、空孔の外方拡散と酸化膜形成に伴う格子間Siの注入による空孔と格子間Siによる対消滅によって表層にDZ層DZを形成すると共に、酸素析出核の安定を図り、さらに長時間の熱処理（例えば、1000℃16時間行う熱処理）を施すことにより、析出物の成長を行い、内部に高BMD密度のBMD層BMDを形成する。

なお、この上記DZ層形成又は酸素析出のための熱処理を特に行わず、その後のデバイス作製工程に伴って行われる熱処理で行っても構わない。

このように本実施形態では、雰囲気ガスGが、N₂が分解可能な温度よりも低

い分解温度の NH_3 等の窒化ガスであるので、RTA処理における熱処理温度の低温化を図ることができ、熱処理時のスリップ発生を抑制することができる。

また、 NH_3 を主とした雰囲気ガスGを用いることにより、 NH_3 が分解して発生したHがシリコンウェーハW表面の自然酸化膜等を除去するクリーニング効果を有しているため、さらに表面の窒化及び空孔Vの注入が促進される。また、 NH_3 には酸化膜を窒化させる効果があり、空孔Vの注入が促進される。

さらに、本実施形態では、 900°C から 1200°C までの温度範囲内で熱処理し、この熱処理時間が、60sec以下の時間であるので、スリップの発生を抑制すると共に十分に空孔Vを注入でき、適量のBMD層を得ることができる。

また、従来のように 1200°C を越えた高温熱処理では、結晶中にフレンケルペアと呼ばれる空孔 (Vacancy) と格子間Siとが同時に発生し、RTA処理で注入される空孔が格子間Siと対消滅してしまい、実際に析出に貢献する空孔の密度が低下してしまう。これに対して、本実施形態では、フレンケルペアの発生が少ない低温、すなわち 1200°C 以下で熱処理するため、結晶中に形成される格子間Siが少なく、表面の窒化膜により注入される空孔Vが格子間Siと対消滅せず、注入効率を高めることができると共に従来より深く内部に注入することができる。

また、RTA処理前に、シリコンウェーハW表面の酸化膜を除去又は薄膜化するので、ウェーハW表面の自然酸化膜等の酸化膜が完全に除去又はほとんど除去された状態でRTA処理されることになり、窒化ガスによるウェーハW表面の窒化及び空孔注入が酸化膜により妨げられることを防ぐことができ、効果的な空孔注入が可能になる。なお、少なくとも酸化膜を膜厚が2nm未満になるまで除去するので、残った酸化膜を NH_3 のクリーニング効果又は窒化効果で除去又は酸化窒化膜化することができ、十分に空孔Vを注入する効果を得ることができる。

さらに、RTA熱処理後に、該熱処理よりも低い温度でシリコンウェーハWを熱処理して表層にDZ層DZを形成すると共に内部の空孔Vに酸素を析出させBMD層BMDを形成するので、デバイス形成に好適なDZ層DZを表層に有すると共に近接ゲッタリング効果を有する高BMD密度のBMD層BMDを内部に有する高機能シリコンウェーハを作製することができる。

なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

例えば、上記実施形態では、熱処理温度を従来よりも下げたが、従来用いられていた雰囲気ガスの N_2 と同様の高い熱処理温度であっても、 N_2 よりも短い熱処理時間にすることができ、この場合でも熱処理温度を下げた場合と同様に、スリップを大幅に低減することができる。

また、プラズマ化した上記窒化ガスを雰囲気ガスとしてもよい。この場合、上記窒化ガスがプラズマ化して活性化されているため、さらに表面の窒化及び空孔の注入が促進される。

また、雰囲気ガスが三種類以上の混合ガスである場合は、そのうちの一種類以上が NH_3 等の窒化ガスであればよい。

また、雰囲気ガスが二種類以上の混合ガスである場合は、含まれる窒化ガスは0.5%以上又は10 s c c m以上で絶対量の少ない方の量とされることが好ましい。すなわち、この範囲での窒化反応は反応律速であり、この最低限以上の窒化性のガスを含んでいれば、ウェーハ表面に形成される窒化膜厚は同じであり、その結果、導入される原子空孔濃度は同じで、析出量は同じである。なお、これ以下の0.05%以上0.5%未満、又は1 s c c mを越えて10 s c c m以下の範囲では、窒化膜厚は同一温度及び時間であれば、窒素の分圧により、窒化量が増加する。したがって、この領域は、拡散律速であり、窒素量により析出量をコントロールすることができる。

また、上記雰囲気ガスの圧力は、減圧、常圧又は加圧のいずれの状態でもよい。

また、上記実施形態によりウェーハ表面に形成される窒化膜、酸窒化膜（シリコン酸化窒化膜）は、 Si_3N_4 を代表とする Si_xN_y である。また、酸化膜を窒化した場合には、 Si_2N_2O を代表とする $Si_2N_xO_{4.1.5x}$ が形成される。すなわち、シリコン酸化窒化膜が形成される。このシリコン酸化窒化膜は、自然酸化膜、ケミカル酸化膜又は熱酸化膜を窒化させたものである。

また、これらの窒化膜は、さらに膜中に水素が含まれていても構わない。

なお、上記実施形態では、熱処理前のシリコンウェーハ表面に自然酸化膜が形成されている場合があるが、自然酸化膜程度の酸化膜であれば上述したようにN

H₃等のクリーニング効果や酸化膜の窒化により十分な空孔注入効果を得ることができる。

しかしながら、NH₃等の上記窒化ガスによる熱処理前に酸素を含む雰囲気ガス等で熱処理をして自然酸化膜よりも厚い酸化膜がシリコンウェーハ表面に形成されていると、NH₃等の表面窒化作用による空孔注入効果を十分に得ることができない。これは、表面の酸化膜が厚いため、NH₃等の雰囲気ガスで熱処理しても良好な空孔注入効果が可能な窒化膜（酸窒化膜を含む）がSi表面に形成できないためである。

したがって、本実施形態におけるNH₃等の上記窒化ガスによる熱処理前に、自然酸化膜より厚い酸化膜をシリコンウェーハに積極的に形成したり、当該熱処理前に酸素を含む雰囲気ガス中で熱処理するような処理工程を行うことは好ましくない。また、本実施形態において、NH₃等の上記窒化ガスを反応室に供給する前に、雰囲気ガス中に含まれる酸素を除去するパージ処理工程を行うことが好ましい。

なお、上記RTA処理により上記シリコン酸化窒化膜が形成される場合について、図4A～4Cを参照して以下に説明する。

熱処理前のシリコンウェーハWには、図4Aに示すように、表面に自然酸化膜（シリコン酸化膜）SOが形成されており、特に酸化膜除去処理を施していない。この状態で、上述したRTA処理を行い、表面の自然酸化膜SO及びシリコンがNH₃により窒化されると、図4Bに示すように、内部に空孔Vが注入されると共に表面にシリコン酸化窒化膜SNOが形成される。

このシリコンウェーハでは、熱処理時に表面を窒化させた酸窒化膜、すなわち熱処理時に表面の自然酸化膜SOを窒化させて形成したシリコン酸化窒化膜SNOを有するので、表面の窒化によって内部に十分に空孔Vが注入されていると共に表面荒れが抑制された良好な表面ラフネスを有している。したがって、このシリコンウェーハに対して酸素析出のための熱処理をさらに施せば、図4Cに示すように、内部に高いBMD密度のBMD層BMDを有すると共に表面ラフネスが良好なDZ層DZを表層に有するウェーハを得ることができる。

また、上記実施形態では、通常のCZ法により引上成長されたインゴットから

スライスされたシリコンウェーハを用いたが、他のCZ法により引上成長されたインゴットからのシリコンウェーハを採用しても構わない。例えば、上記シリコンウェーハとして、シリコン単結晶インゴット内での格子間シリコン型点欠陥が支配的に存在する領域を〔I〕とし、空孔型点欠陥が支配的に存在する領域を〔V〕とし、格子間シリコン型点欠陥の凝集体及び空孔型点欠陥の凝集体が存在しないパーフェクト領域を〔P〕とするときに、パーフェクト領域〔P〕からなるインゴットから切り出された点欠陥の凝集体が存在しないシリコンウェーハを用いてもよい。なお、空孔型点欠陥は、一つのシリコン原子がシリコン結晶格子で正常な一つから離脱した空孔による欠陥であり、また、格子間シリコン点欠陥は、原子がシリコン結晶の格子点以外の位置（インタースチシャルサイト）にある場合の欠陥をいう。

すなわち、このパーフェクト領域〔P〕からなるシリコンウェーハは、例えば特開平1-1393号公報に提案されているように、CZ法によりホットゾーン内のシリコン融液からインゴットをボロンコフ(Voronkov)理論に基づいた引上速度プロファイルで引き上げられ、このインゴットをスライスして作製される。このインゴットは、引上速度を V (mm/分) とし、ルツボ中のシリコン融液とインゴットとの界面近傍におけるインゴット鉛直方向の温度勾配を G (°C/mm) とするとき、熱酸化処理をした際にリング状に発生するOSF (Oxidation Induced Stacking Fault ; 酸素誘起積層欠陥) がウェーハ中心部で消滅するように、 V/G (mm²/分・°C) の値を決めて作られる。

上記ボロンコフ理論では、図5に示すように、 V/G を横軸にとり、空孔型点欠陥濃度と格子間シリコン型欠陥濃度を同一の縦軸にとって、 V/G と点欠陥濃度との関係を図式的に表現し、空孔領域と格子間シリコン領域の境界が V/G によって決定されることを説明している。より詳しくは、 V/G 比が臨界点以上では空孔型点欠陥濃度が優勢なインゴットが形成される反面、 V/G 比が臨界点以上では格子間シリコン型点欠陥濃度が優勢なインゴットが形成される。図5において、〔I〕は格子間シリコン型点欠陥が支配的であって、格子間シリコン点欠陥が存在する領域 ($(V/G)_1$ 以下) を示し、〔V〕はインゴット内での空孔型点欠陥が支配的であって、空孔型点欠陥の凝集体が存在する領域 ((V/G)

v_2 以下)を示し、〔P〕は空孔型点欠陥の凝集体及び格子間シリコン型点欠陥の凝集体が存在しないパーフェクト領域 ($(V/G)_1 \sim (V/G)_2$)を示す。領域〔P〕に隣接する領域〔V〕にはOSF核を形成する領域〔OSF〕 ($(V/G)_2 \sim (V/G)_3$)が存在する。

したがって、シリコンウェーハに供されるインゴットの引上速度プロファイルは、インゴットがホットゾーン内のシリコン融液から引き上げられるとき、温度勾配に対する引上速度の比 (V/G) が格子間シリコン型点欠陥の凝集体の発生を防止する第1臨界比 ($(V/G)_1$) 以上であって、空孔型点欠陥の凝集体をインゴットの中央にある空孔型点欠陥が支配的に存在する領域内に制限する第2臨界比 ($(V/G)_2$) 以下に維持されるように決められる。

この引上速度のプロファイルは、実験的に基準インゴットを軸方向にスライスすることやシミュレーションによって上記ボロンコフ理論に基づいて決定される。

このようにパーフェクト領域〔P〕で作製されたシリコンウェーハは、OSF、COP等を有しない無欠陥のウェーハとなるものであるが、逆にIG効果が低いため、上記実施形態による熱処理を施せば、十分に高密度なBMD層を内部に形成でき、近接ゲッタリング効果を備えることができる。

なお、COP等の点欠陥の凝集体が検出方法によって検出感度、検出下限値が異なる値を示すことがある。そのため、本明細書において、「点欠陥の凝集体が存在しない」の意味は、鏡面加工されたシリコン単結晶を無攪拌セコエッチングを施した後に光学顕微鏡により、観察面積とエッチング取り代との積を検査体積として観察した際に、フローパターン（空孔型欠陥）及び転位クラスタ（格子間シリコン型点欠陥）の各凝集体が $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ の検査体積に対して1個欠陥が検出された場合を検出下限値 ($1 \times 10^3 \text{ 個} / \text{cm}^3$) とするとき、点欠陥の凝集体の数が上記検出下限値以下であることをいう。

実施例

次に、本発明に係るシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハを実施例により具体的に説明する。

上記実施形態に基づいて、雰囲気ガスとして $\text{NH}_3 / \text{Ar} : 2 \text{ SLM} / 2 \text{ SLM}$ 、 $\text{NH}_3 / \text{N}_2 : 2 \text{ SLM} / 2 \text{ SLM}$ をそれぞれ実際に流した場合の熱処理温

度（アニール温度）とBMD密度との関係を、図6に示す。また、同様に、雰囲気ガスとして $\text{NH}_3/\text{Ar} : 2 \text{ SLM}/2 \text{ SLM}$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2 : 2 \text{ SLM}/2 \text{ SLM}$ をそれぞれ実際に流した場合の熱処理温度とDZ幅との関係を、図7に示す。なお、比較として従来と同様に雰囲気ガスとして $\text{N}_2 : 4 \text{ SLM}$ を流した場合も図示しておく。図6及び図7からわかるように、雰囲気ガスとして NH_3 を含んだ本発明の熱処理では、低い熱処理温度でも従来に比べて高いBMD密度が得られていると共に、実用上十分なDZ幅が得られている。

また、雰囲気ガスとして $\text{NH}_3/\text{N}_2 : 2 \text{ SLM}/2 \text{ SLM}$ の条件で熱処理温度を 1100°C と 1150°C とした場合の熱処理時間（アニール時間）とBMD密度との関係を、図8に示す。図8からわかるように、同じ熱処理時間では高温の 1150°C の場合の方が 1100°C の場合よりも、高いBMD密度が得られている。また、その効果の差は、短い熱処理時間ほど顕著となっている。

なお、その他種々の条件により実験を行った結果、本発明によれば、従来より低温でも十分なBMD密度が得られると共に、本発明における上記窒化ガスの雰囲気ガス中の流量比を変えてもBMD密度はあまり変化しないことがわかった。さらに、本発明において冷却速度を高めると、より析出が多くなることも判明した。

また、スリップ長については、低温での熱処理の方が短いと共に、冷却速度が高い方が短くなることがわかった。さらに、アンモニアを含んだ雰囲気ガスとした場合、アンモニアが比較的少ない方が、スリップ長が短くなることがわかった。これは、アンモニアが分解した際に、熱伝導率が高いH（水素）が少なくなるためと考えられる。したがって、比較的低い温度でかつ流量比の少ないアンモニアを含む雰囲気ガスを用いて熱処理を行い、さらに高い冷却速度で冷却すれば、よりスリップが抑制され、十分なBMD密度が得られることができる。

図9は、従来方法（ N_2/Ar 、 1220°C ）と本発明（ NH_3/Ar ）で熱処理温度を下げてスリップの効果を明りょうに示すため、石英のピンでウェーハを保持したときのピン跡からのスリップの長さを示したものである。スリップ長さは、Secoエッチにより $13 \mu\text{m}$ offしたあとの転位ビットの最大間隔を測定したものである。従来方法では 3 mm 伸びていたスリップが、本発明では 0.4 mm

m以下となった。1130℃以下では、ゼロとなっており、スリップが大幅に低減できていることがわかった。

また、 N_2/Ar を雰囲気ガスとして用いた従来のRTA処理を施した場合と、上記実施形態に基づいて表面にシリコン酸化窒化膜が形成される場合とについて、実際に表面反応膜の組成をXPSとスパッタリングとを組み合わせた分析法により分析した結果を図10A及び10Bに示す。この分析結果からもわかるように、従来例の場合は、図10Aに示すように、表面でほとんど酸素が検出されておらず、シリコン及び窒素のみしか検出されていないのに対し、本実施形態に基づく実施例では、図10Bに示すように、表面で酸素が窒素と同レベルで検出されており、シリコン酸化窒化膜が形成されている。

産業上の利用可能性

本発明のシリコンウェーハの製造方法及びシリコンウェーハによれば、熱処理工程の雰囲気ガスが、 N_2 が分解可能な温度よりも低い分解温度の窒化ガスを含むので、 N_2 の場合よりも低い熱処理温度又は短い熱処理時間でも窒化ガスが分解されてシリコンウェーハ表面を窒化し、内部に空孔を注入することができ、熱処理時のスリップ発生を抑制することができると共に、その後の熱処理で十分なDZ層と内部に適度に高いBMD密度とを有した高品質なウェーハを得ることができる。特に、200mmよりも大きい径の300mmのウェーハにおいて、さらに有効である。

また、本発明のシリコンウェーハによれば、熱処理時に表面を窒化させたシリコン酸化窒化膜を有するので、内部に十分に空孔が注入されていると共に表面荒れが抑制された良好な表面ラフネスを有している。したがって、このシリコンウェーハに対して酸素析出のための熱処理をさらに施せば、内部に高いBMD密度のBMD層を有すると共に表面ラフネスが良好なDZ層を表層に有するウェーハを得ることができる。

請求の範囲

1. 雰囲気ガス中でシリコンウェーハを熱処理して内部に新たに空孔を形成する熱処理工程を有し、

前記熱処理工程の前記雰囲気ガスは、 N_2 が分解可能な温度よりも低い分解温度の窒化ガスを含むことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

2. 請求の範囲第1項に記載のシリコンウェーハの製造方法において、

前記窒化ガスは、 NH_3 を含むことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

3. 請求の範囲第2項に記載のシリコンウェーハの製造方法において、

前記窒化ガスは、前記 NH_3 の濃度を0.5%以上又は NH_3 の流量を10 s c c m以上にすることを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

4. 請求の範囲第1項に記載のシリコンウェーハの製造方法において、

前記窒化ガスは、プラズマ化されていることを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

5. 請求の範囲第1項に記載のシリコンウェーハの製造方法において、

前記熱処理の温度は、900℃から1200℃までの温度であり、

前記熱処理の時間は、60 s e c以下の時間であることを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

6. 請求の範囲第1項に記載のシリコンウェーハの製造方法において、

前記熱処理工程前に、前記シリコンウェーハ表面の酸化膜を除去又は薄膜化する酸化膜除去工程を有することを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

7. 請求の範囲第6項に記載のシリコンウェーハの製造方法において、

前記酸化膜除去工程は、前記雰囲気ガスに NH_3 を含む際に少なくとも前記酸

化膜を膜厚が 2 nm未満になるまで除去することを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

8. 請求の範囲第 1 項に記載のシリコンウェーハの製造方法において、

前記熱処理工程は、前記シリコンウェーハを前記熱処理を施す反応室内に配置し、該反応室内の雰囲気ガス中に含まれる酸素を除去するパージ処理を行ってから前記窒化ガスを含む雰囲気ガスを反応室内に供給することを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

9. 請求の範囲第 1 項に記載のシリコンウェーハの製造方法において、

前記熱処理工程後に、該熱処理工程よりも低い温度で前記シリコンウェーハを熱処理して表層に無欠陥層を形成すると共に内部の空孔に酸素を析出させる析出処理工程を有することを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

10. 熱処理により内部に新たに空孔が形成されたシリコンウェーハであって、

請求の範囲第 1 項に記載のシリコンウェーハの製造方法により作製されたことを特徴とするシリコンウェーハ。

11. 熱処理により内部に新たに空孔が形成されたシリコンウェーハであって、

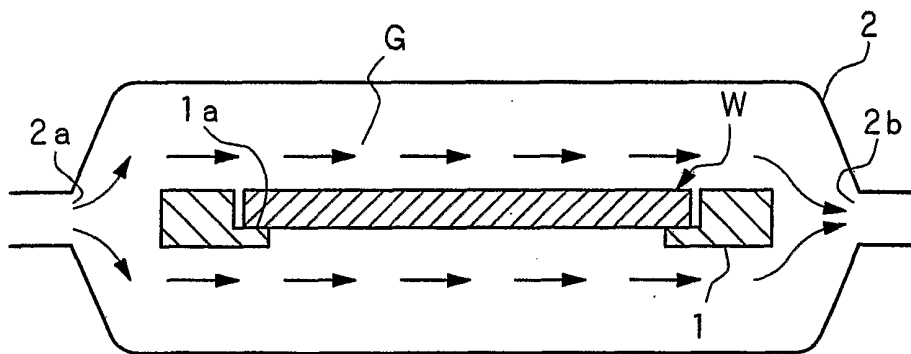
前記熱処理時に表面を窒化させたシリコン酸化窒化膜を表面に有することを特徴とするシリコンウェーハ。

12. 請求の範囲第 11 項に記載のシリコンウェーハにおいて、

少なくとも表層に無欠陥層が形成されていると共に内部の前記空孔に酸素が析出されていることを特徴とするシリコンウェーハ。

1/10

FIG. 1



2/10

FIG. 2A

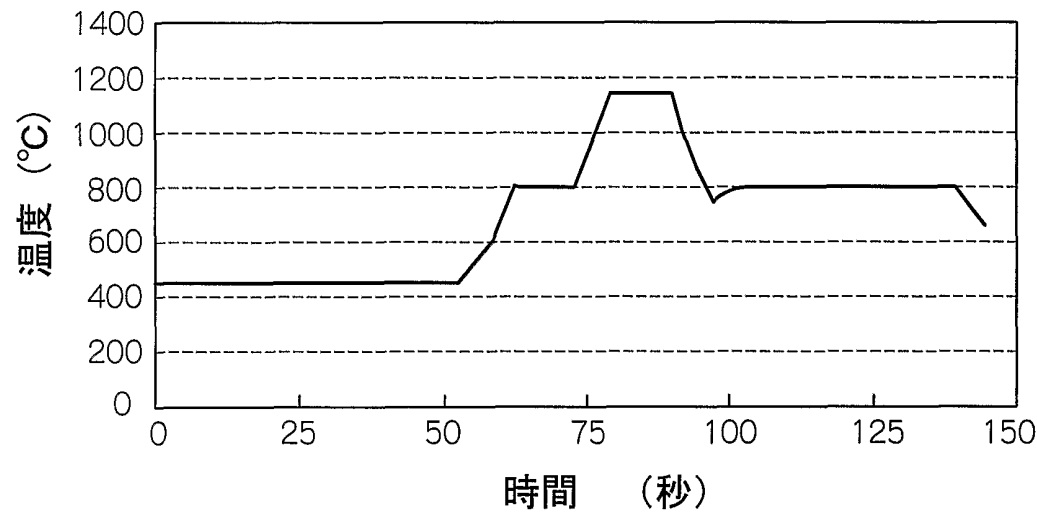
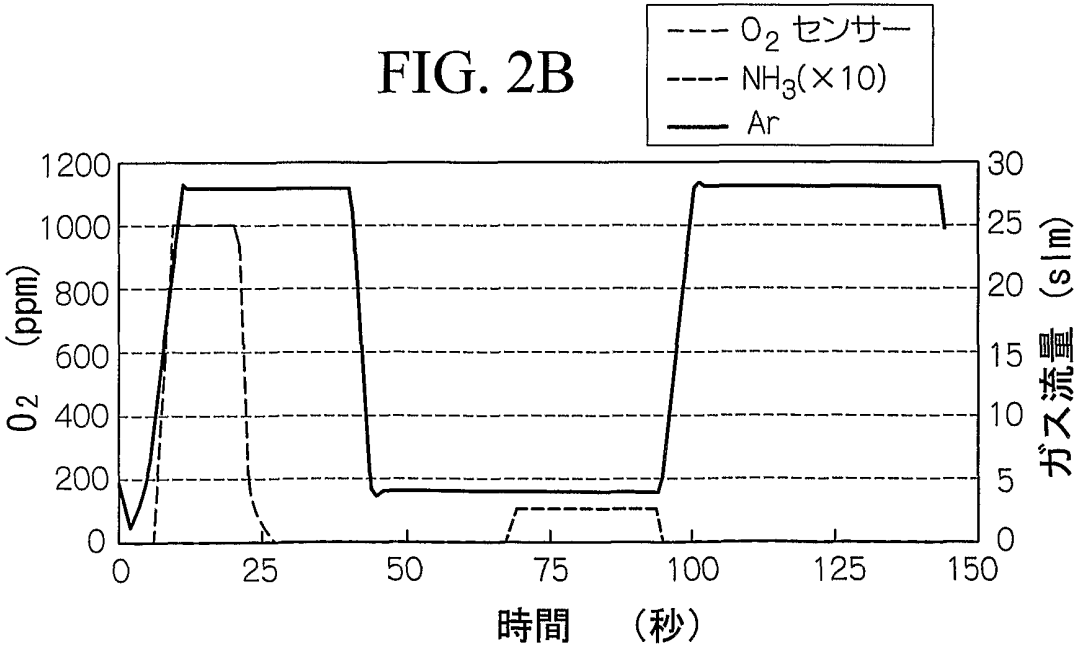


FIG. 2B



3/10

FIG. 3A

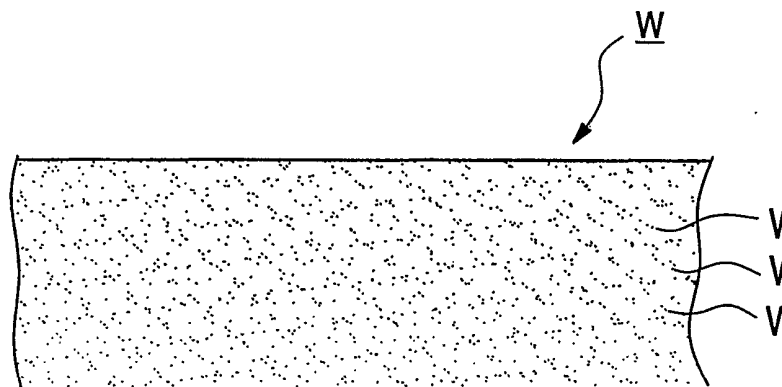
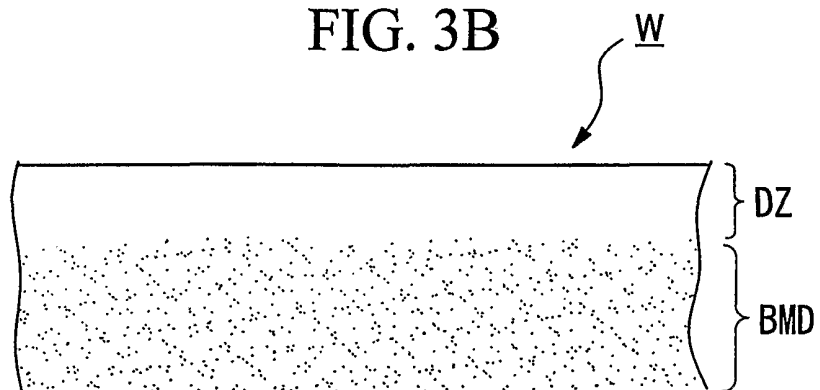


FIG. 3B



4/10

FIG. 4A

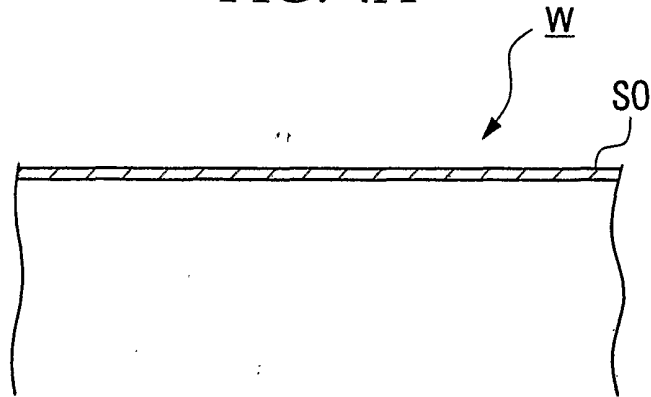


FIG. 4B

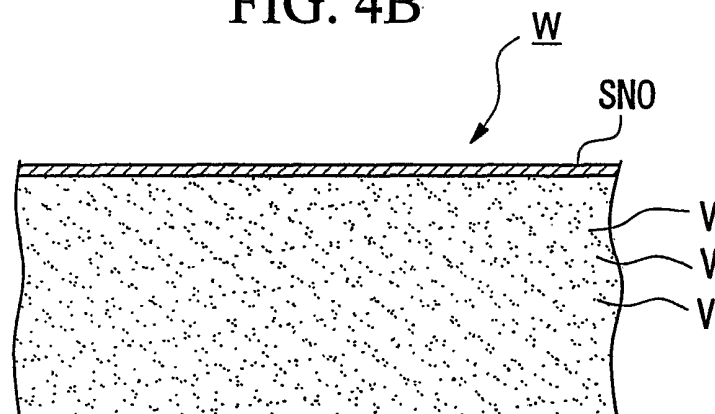
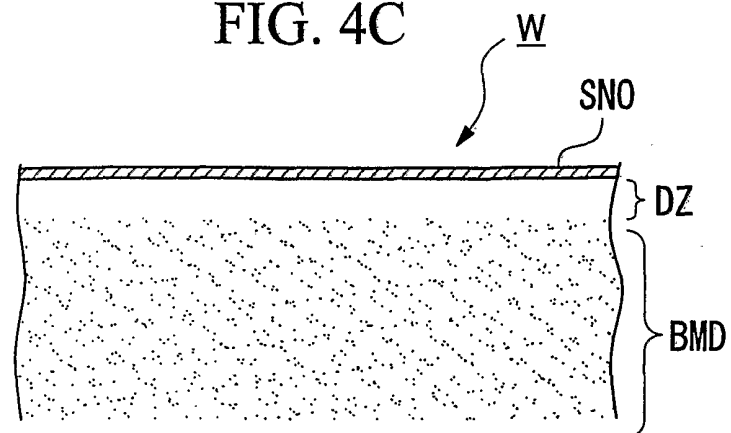


FIG. 4C



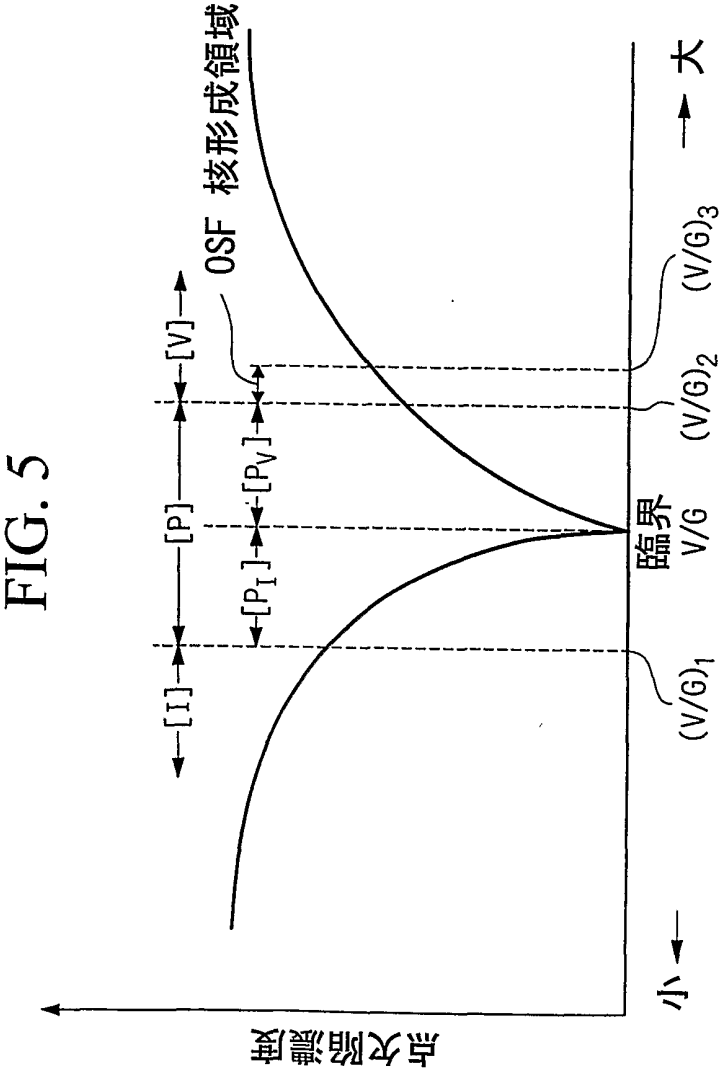


FIG. 6

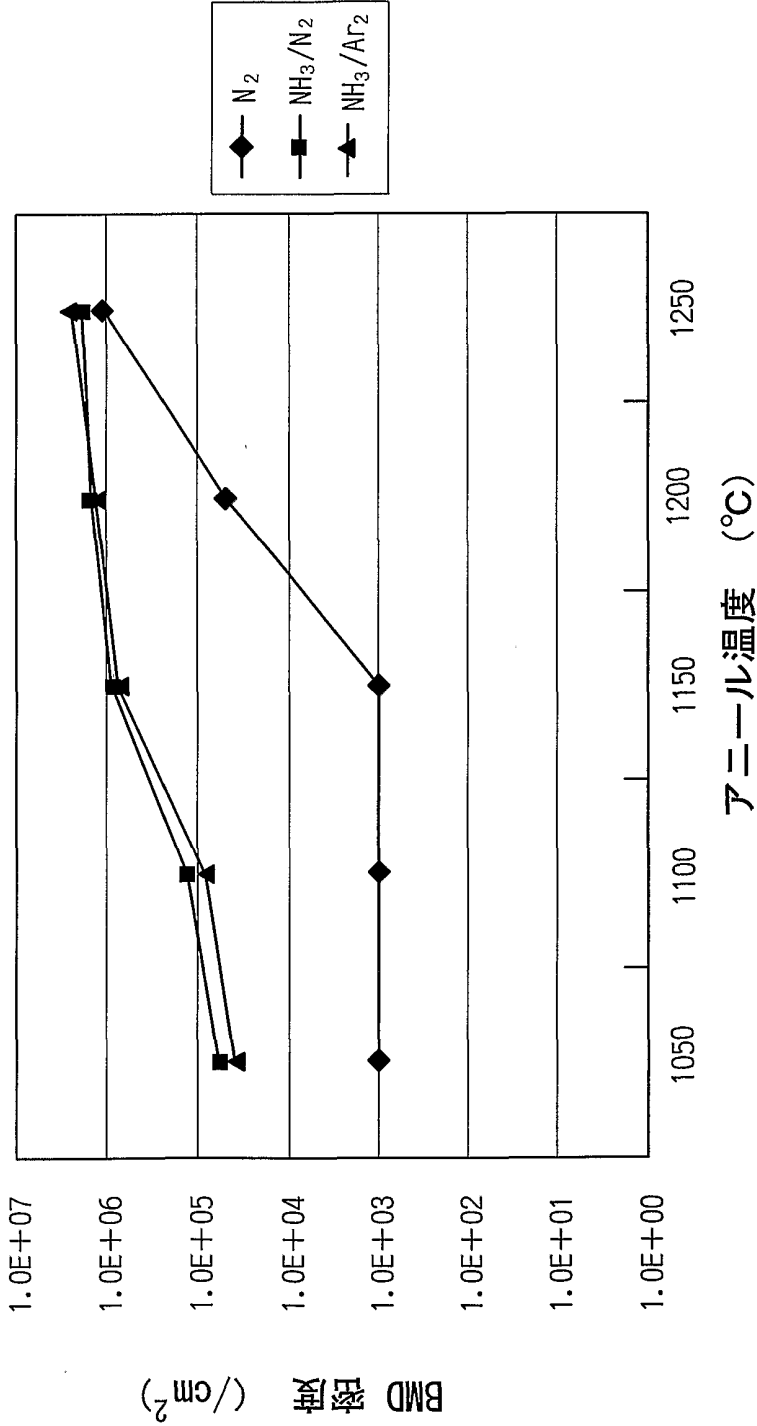


FIG. 7

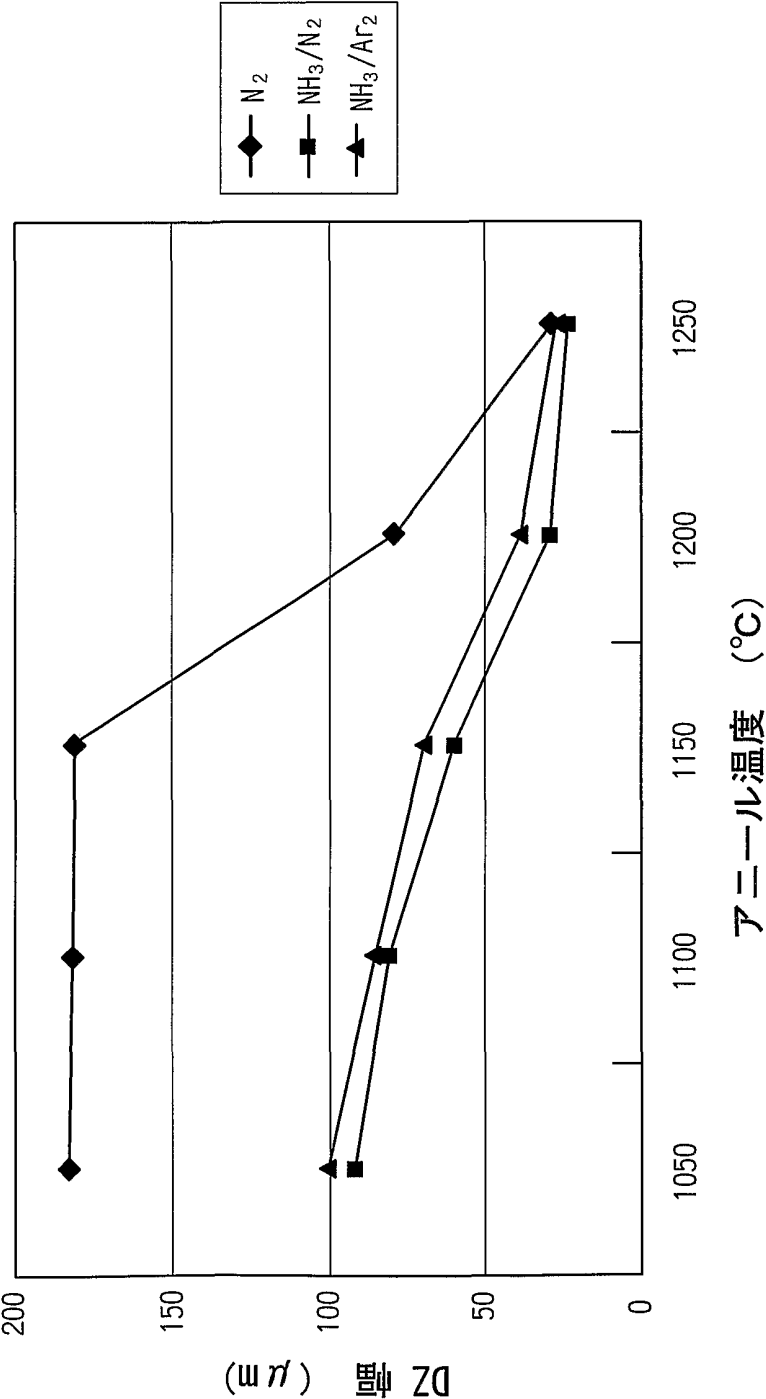


FIG. 8

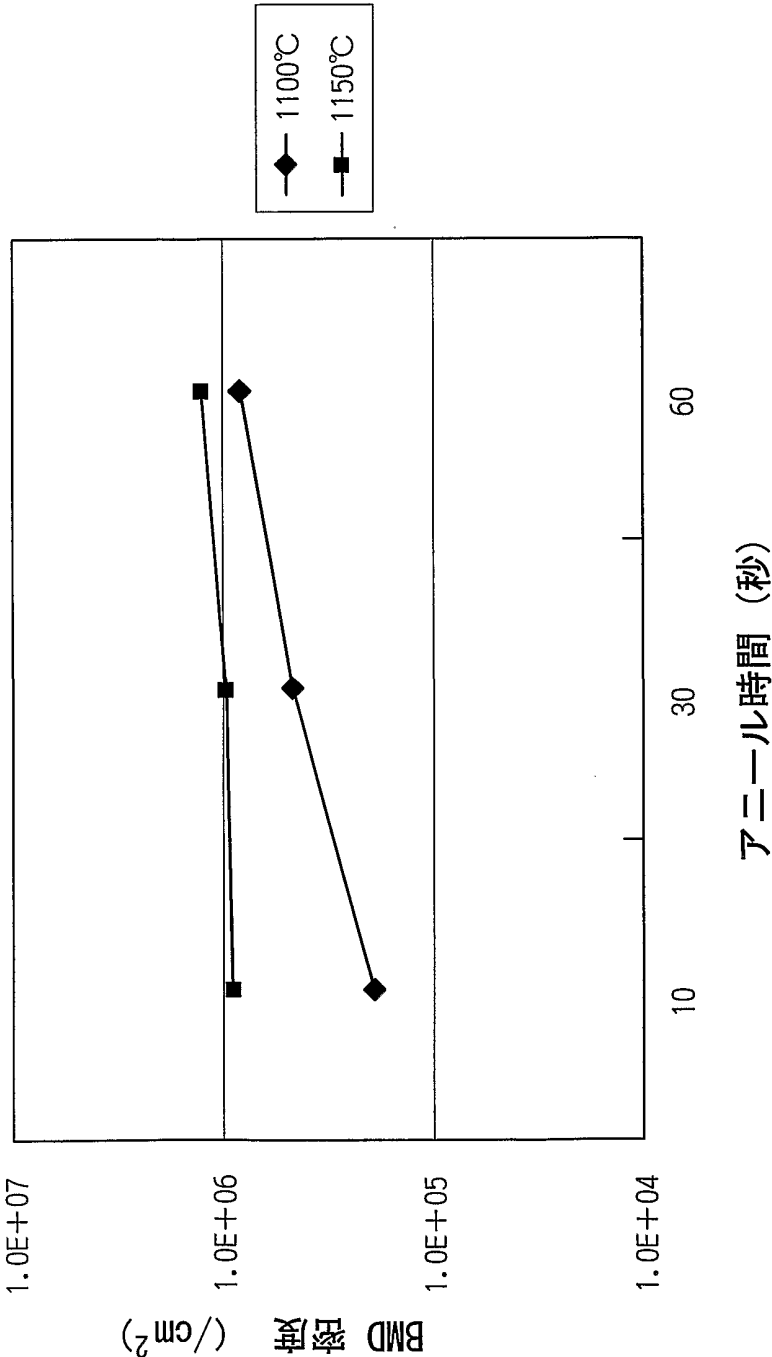
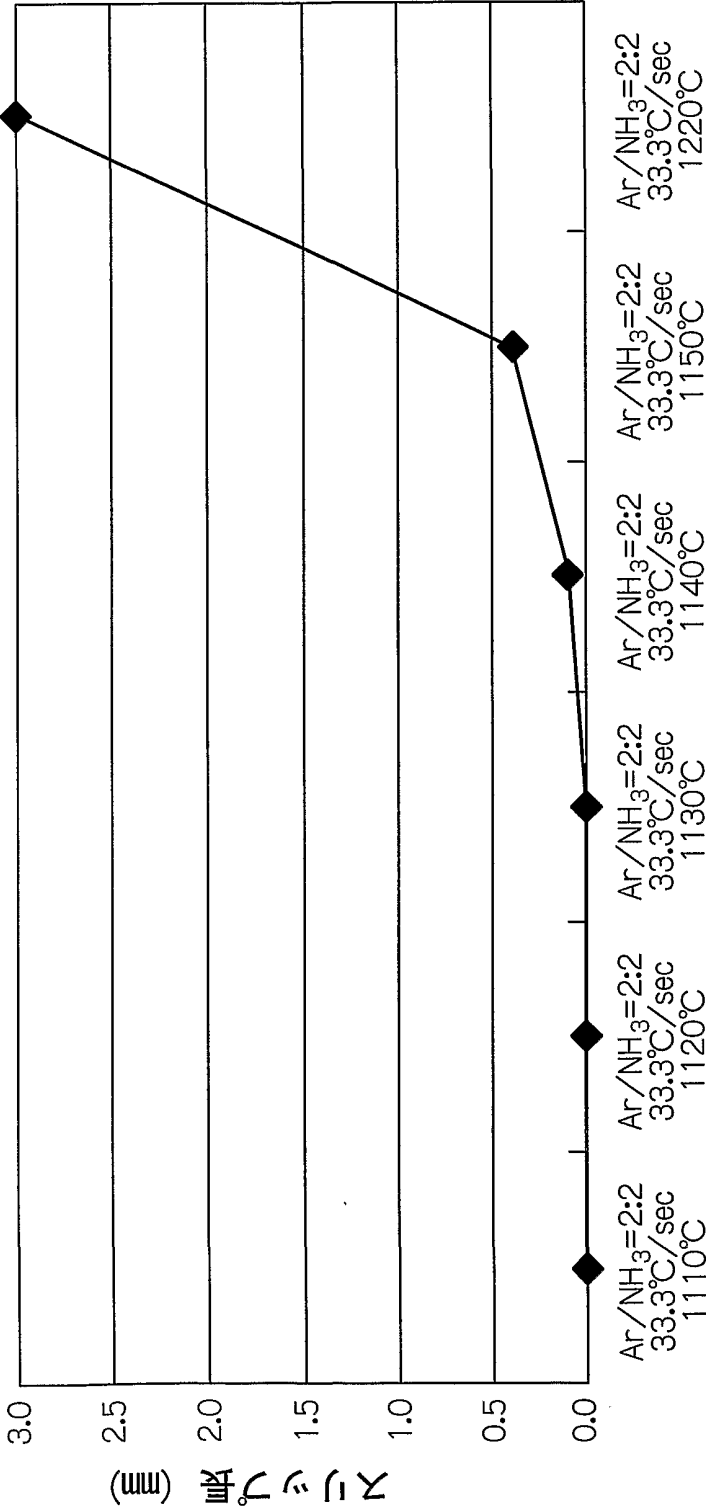
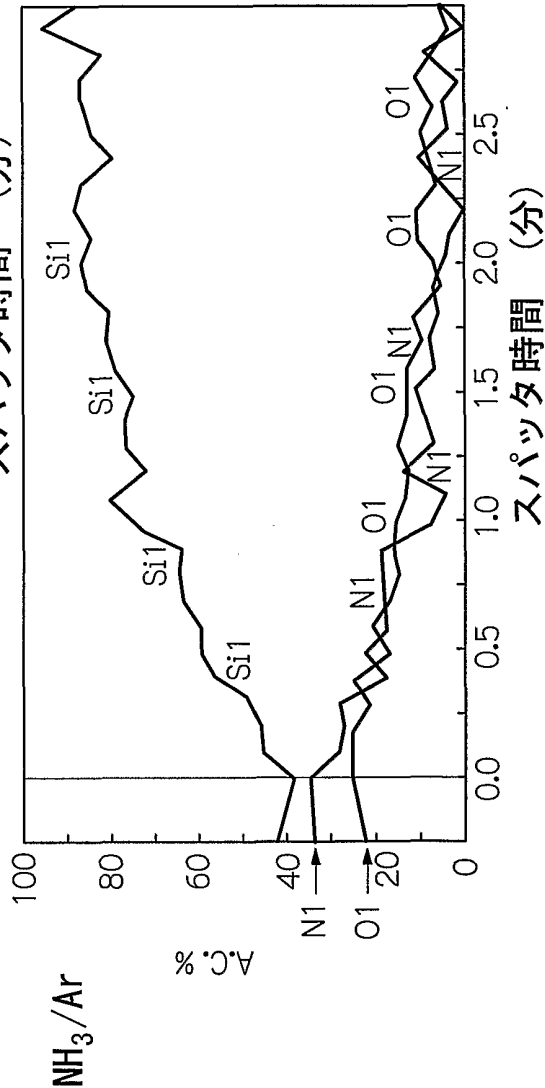
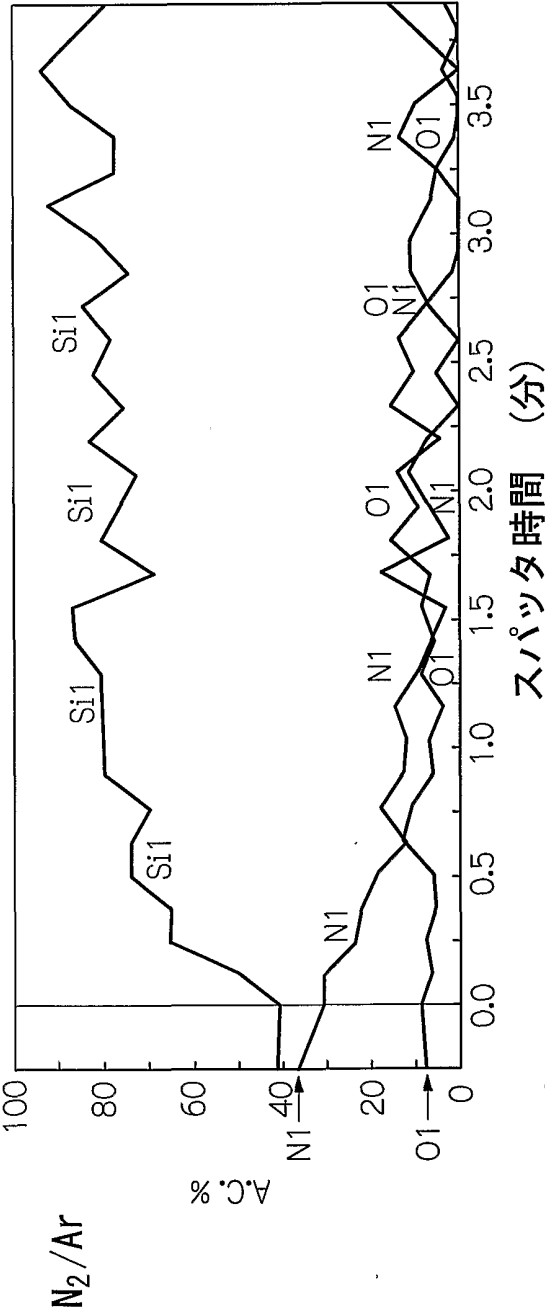


FIG. 9





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L21/322

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)

Int.Cl.⁷ H01L21/322

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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.
X	JP 11-92283 A (Toshiba Corporation),	1, 2, 10-12
Y	06 April, 1999 (06.04.1999),	3, 5, 9
A	Claims 1, 6; Par. Nos. [0045] to [0050] (Family: none)	4, 6-8
P, X	JP 2001-351917 A (Toshiba Corporation),	1, 2, 10-12
P, Y	21 December, 2001 (21.12.2001),	3, 5, 9
P, A	Claims 1, 6 (Family: none)	4, 6-8

☐ 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 document 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 February, 2002 (25.02.02)Date of mailing of the international search report
05 March, 2002 (05.03.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ H01L21/322

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 (IPC))
Int. Cl. ⁷ 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 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 11-92283 A (株式会社東芝) 1999.04.06, 請求項1, 6の欄、段落番号0045~0050の欄(ファミリーなし)	1, 2, 10-12, 3, 5, 9 4, 6-8
P, X P, Y P, A	JP 2001-351917 A (株式会社東芝) 2001.12.21, 請求項1, 6の欄(ファミリーなし)	1, 2, 10-12 3, 5, 9 4, 6-8

☐ 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

25.02.02

国際調査報告の発送日

05.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

國島 明弘



4M

8932

電話番号 03-3581-1101 内線 3462