

(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
2018年4月12日(12.04.2018)



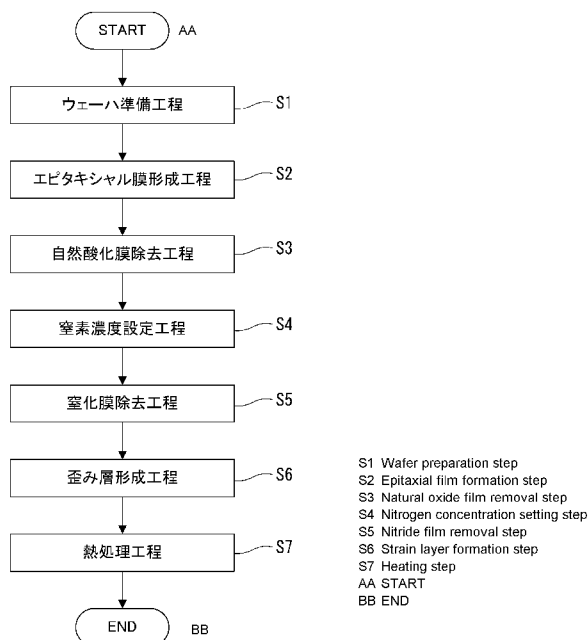
(10) 国際公開番号

WO 2018/066322 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/20 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/032846
- (22) 国際出願日: 2017年9月12日(12.09.2017)
- (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 2016-198825 2016年10月7日(07.10.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社SUMCO (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: 古谷 和也(KODANI Kazuya); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社SUMCO内 Tokyo (JP). 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SUMCO内 Tokyo (JP). 鳥越 和尚(TORIGOE Kazuhisa); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社SUMCO内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人樹之下知的財産事務所 (KINOSHITA & ASSOCIATES); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目26番13号3階 Tokyo (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,

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

(54) 発明の名称: エピタキシャルシリコンウェーハおよびエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法



(57) Abstract: This method for manufacturing an epitaxial silicon wafer in a trichlorosilane gas atmosphere is provided with: an epitaxial film formation step for forming an epitaxial film comprising silicon on the surface of a silicon wafer; and a nitrogen concentration setting step for forming a nitride film on the epitaxial film by heating, in a nitrogen atmosphere, the silicon wafer on which the epitaxial film has been formed in the epitaxial film formation step, and setting the nitrogen concentration of the surface of the epitaxial film by using inward diffusion from the nitride film.



BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: トリクロロシランのガス雰囲気において、エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法は、シリコンウェーハの表面にシリコンで構成されたエピタキシャル膜を形成するエピタキシャル膜形成工程と、エピタキシャル膜形成工程でエピタキシャル膜が形成されたシリコンウェーハを窒素雰囲気中で熱処理してエピタキシャル膜上に窒化膜を形成し、この窒化膜からの内方拡散を利用してエピタキシャル膜表面の窒素濃度を設定する窒素濃度設定工程とを備えている。

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エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法

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エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 微細化が進むシリコンデバイスでは、デバイス特性の向上策として、デバイス活性層であるウェーハ表面近傍に歪みが付加されることがある。

例えば、単結晶シリコン基板上にSiGe層をエピタキシャル成長させ、当該SiGe層の上に歪みSi層をエピタキシャル成長させた歪みシリコンウェーハや、SiGe層に換えて表面窒化によるウェーハや、SOIウェーハが提案されている。

[0003] 上記歪みSi層には、Siに比べて格子定数大きいSiGe層によって、引っ張り歪みが生じており、この歪みによって、Siのバンド構造が変化し縮退が解けてキャリア移動度が高まる。このため、この歪みSi層をチャネル領域として用いることによって、通常バルクシリコンを用いた半導体基板の場合と比べて、1.5倍以上のキャリア移動の高速化が可能となる。したがって、歪みシリコンウェーハは、高速MOSFET、MODFET、HEMT等に好適である。

[0004] しかし、歪みシリコンウェーハでは、ウェーハ表面近傍に付加される歪みによって発生する膜応力は非常に大きいため、この歪みからウェーハ表面側に向けて転位が発生することがある。そこで、このような転位を抑制するための検討がなされている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] 特許文献1に記載の方法では、エピタキシャル成長後に酸素濃度設定熱処理を行い、バルクからの外方拡散と表面酸化膜からの内方拡散とを利用して

、エピタキシャル膜表面の酸素濃度を高めることで強度向上を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-70091号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、近年三次元デバイス構造の採用によりエピタキシャル膜に付加される応力が増加しており、特許文献1のような酸素濃度を高める方法では、十分な強度を得られないおそれがある。

[0008] 本発明の目的は、転位の発生を抑制できるエピタキシャルシリコンウェーハおよび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にある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、エピタキシャル膜表面の窒素濃度を高くすると、歪み層の形成により膜応力が発生しても、転位の発生を抑制できることを見出した。そして、この理由を以下のように推測した。

エピタキシャル膜に歪み層が形成されると、このときの膜応力により、まず、歪み層とエピタキシャル膜との界面で小さな転位が発生し、その後、この小さな転位がエピタキシャル膜に伸展すると考えられる。そこで、エピタキシャル膜の窒素濃度を高くすると、上記界面の小さな転位に窒素が固着し、この固着によりエピタキシャル膜への転位の伸展が抑制されると推測した。

本発明は、上記知見に基づき完成されたものである。

[0010] すなわち、本発明のエピタキシャルシリコンウェーハは、シリコンウェーハの表面にシリコンで構成されたエピタキシャル膜が設けられたエピタキシャルシリコンウェーハであって、前記エピタキシャル膜表面の窒素濃度が $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であることを特徴とする。

[0011] 本発明によれば、エピタキシャル膜に歪み層が形成されても転位発生を抑制可能なエピタキシャルシリコンウェーハを提供できる。

なお、本発明におけるエピタキシャル膜表面の窒素濃度とは、二次イオン質量分析装置（SIMS）でデプスプロファイルを測定した窒素濃度のうち、深さ80nm以上200nm以下の位置、好ましくは100nmの位置におけるものを意味する。これは、SIMS測定においては、シリコンウェーハ最表面においては試料汚染の影響により窒素濃度を測定できないためこれを排除するとともに、内方拡散による影響を正確に判定するという目的による。

[0012] 本発明のエピタキシャルシリコンウェーハにおいて、前記エピタキシャル膜表面からの深さが3 μ mでの位置の窒素濃度が $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であることが好ましい。

[0013] 本発明によれば、仮にデバイス工程における熱処理などで、エピタキシャル膜表面の窒素濃度が下がったとしても、上記深さでの窒素濃度を転位発生が抑制可能なレベルに維持できる。

[0014] 本発明のエピタキシャルシリコンウェーハにおいて、前記エピタキシャル膜表面に、10MPa以上1000MPaの膜応力を生じる歪み層が設けられていることが好ましい。

[0015] 本発明によれば、キャリア移動の高速化が可能かつ転位の発生が抑制されたエピタキシャルシリコンウェーハを提供できる。

[0016] 本発明のエピタキシャルシリコンウェーハにおいて、前記シリコンウェーハの酸素濃度が $10 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $15 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下（ASTM1979）であることが好ましい。

[0017] シリコンウェーハの酸素濃度が $10 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満の場合、エピタキシャル膜の十分な強度を得られないおそれがあり、 $15 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ を超える場合、エピタキシャル膜において酸素起因の欠陥が発生するおそれがある。

本発明によれば、上記不具合の発生を抑制できる。

[0018] 本発明のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法は、トリクロロシランのガス雰囲気において、シリコンウェーハの表面にシリコンで構成されたエピタキシャル膜を形成するエピタキシャル膜形成工程と、前記エピタキシャル膜形成工程でエピタキシャル膜が形成されたシリコンウェーハを窒素雰囲気中で熱処理して前記エピタキシャル膜上に窒化膜を形成し、この窒化膜からの内方拡散を利用して前記エピタキシャル膜表面の窒素濃度を設定する窒素濃度設定工程とを備えていることを特徴とする。

[0019] エピタキシャル膜表面の窒素濃度を高めるための方法としては、例えば窒素濃度を高めたシリコンウェーハにエピタキシャル膜を形成し、このシリコンウェーハからの外方拡散を利用することが考えられる。しかし、窒素の拡散速度は比較的速いため、このような方法では、外方拡散する窒素がエピタキシャル膜を通過して外部に抜けてしまい、エピタキシャル膜表面の窒素濃度を十分に高められない。

これに対し、本願発明では、エピタキシャル膜上に形成された窒化膜からの内方拡散を利用するため、エピタキシャル膜表面の窒素濃度を、歪み層が形成されても転位発生を抑制可能なレベルまで高めることができる。

[0020] 本発明のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、前記窒化膜形成前の前記エピタキシャル膜表面の自然酸化膜を除去する自然酸化膜除去工程を備え、前記窒素濃度設定工程は、前記自然酸化膜が除去されたシリコンウェーハに対して行われることが好ましい。

[0021] 例えば、エピタキシャルシリコンウェーハを窒化膜形成用の熱処理装置に移動させるとき、エピタキシャル膜が酸素を含む雰囲気中に曝されるとその表面には自然酸化膜が形成されてしまう。エピタキシャル膜表面に自然酸化膜が存在すると、エピタキシャル膜への窒素の内方拡散が阻害されるおそれがある。

本発明では、窒化膜形成前にエピタキシャル膜表面の自然酸化膜を除去することで、エピタキシャル膜へ窒素を内方拡散させやすくできる。

[0022] 本発明のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、前記自然

酸化膜除去工程は、前記窒素濃度設定工程と同じ熱処理装置を用い、アルゴン雰囲気、アンモニア雰囲気、および、水素雰囲気のいずれかの雰囲気で熱処理して行われることが好ましい。

[0023] 本発明によれば、自然酸化膜の除去後、熱処理装置の雰囲気を変更するだけの簡単な方法で、エピタキシャル膜を酸素雰囲気に曝すことなく窒化膜を形成できる。

[0024] 本発明のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、前記窒化膜全体を除去する窒化膜除去工程を備えていることが好ましい。

[0025] 窒化膜は、エピタキシャル膜の窒素濃度の調整に有用であるが、デバイス形成前に除去する必要がある。

本発明によれば、デバイス製造メーカーでの窒化膜除去処理を省略できる。
また、エピタキシャルシリコンウェーハ製造メーカーにおいて、エピタキシャル膜表面の検査を行うことができ、品質が保証された製品をデバイス製造メーカーに納品できる。

[0026] 本発明のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、前記窒化膜除去工程後に露出した前記エピタキシャル膜表面に、10MPa以上1000MPaの膜応力を生じる歪み層を形成する歪み層形成工程を備えていることが好ましい。

[0027] 本発明のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、前記窒素濃度設定工程は、前記熱処理の温度 X (°C) が850°C以上1400°C以下、前記熱処理の時間 Y (秒) が1秒以上であり、かつ、以下の式(1)を満たすように、前記熱処理を行うことが好ましい。

$$Y \geq 1 \times 10^{3.4} \exp(-0.084X) \quad \dots \quad (1)$$

[0028] 本発明によれば、上記式(1)を用いるだけの簡単な方法で、エピタキシャル膜表面の窒素濃度を、歪み層が形成されても転位発生を抑制可能なレベルまで高めることができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の一実施形態に係るエピタキシャルシリコンウェーハの断面図。

[図2]前記エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法を示すフローチャート。

[図3]前記エピタキシャルウェーハが供されるデバイス工程で歪み層が形成された半導体基板の一例を示す説明図。

[図4]本発明の実施例に係る窒素濃度設定工程における熱処理の温度と時間と転位発生の有無との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の一実施形態を、図面を参照して説明する。

[エピタキシャルシリコンウェーハの構成]

図1に示すように、エピタキシャルシリコンウェーハEWは、シリコンウェーハWFと、このシリコンウェーハWFの表面に設けられたエピタキシャル膜EPとを備えている。

[0031] エピタキシャル膜EPの膜厚Tは、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましい理由は、一般的に、STI構造がエピタキシャル膜EPの表面から深さ $0.1\mu\text{m}$ 以上の位置に形成されるためである。また、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい理由は、 $20\mu\text{m}$ を超えるような厚さの場合、シリコンウェーハWFとエピタキシャル膜EPとの結晶格子不整合による、その膜応力への影響が表面で大きくなり、窒素の内方拡散による転位の抑制効果が低減してしまう可能性が考えられるためである。なお、膜厚Tは、 $3\mu\text{m}$ を超え $10\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0032] エピタキシャル膜EPの表面の窒素濃度は、 $5.0\times 10^{13}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上 $5.0\times 10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $1\times 10^{14}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上 $3\times 10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以下がより好ましい。シリコン結晶の固溶限以下で窒素を導入することが好ましいが、エピタキシャル膜EPにデバイス工程での長時間の熱処理による窒素起因の欠陥が発生する場合もあるので、上記の濃度範囲とすることが好ましい。この窒素濃度の測定位置は、表面からの深さDが 80nm 以上 200nm 以下の位置が好ましく、 100nm の位置がより好ましい。

[0033] また、エピタキシャル膜E Pの表面から深さDが $3\mu\text{m}$ の位置での窒素濃度は、 $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であることが好ましい。深さDが $3\mu\text{m}$ の位置は、エピタキシャル膜E Pの膜厚Tが $3\mu\text{m}$ を超える場合は、エピタキシャル膜E P内となり、膜厚Tが $3\mu\text{m}$ 以下の場合は、シリコンウェーハWF内となる。

たとえ、シリコンウェーハWF内であっても、深さDが $3\mu\text{m}$ の位置での窒素濃度が $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上あれば、仮に、デバイス工程における熱処理などでエピタキシャル膜E P表面の窒素が外方拡散で抜けた場合であっても、深さDが $3\mu\text{m}$ の位置から窒素がエピタキシャル膜E P表面に供給され、転位を抑制することが可能となる。

[0034] シリコンウェーハWFの酸素濃度は、 $10 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $15 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下（ASTM1979）であることが好ましい。酸素濃度を上記範囲に設定することで、エピタキシャル膜E Pの十分な強度を得られ、エピタキシャル膜E Pにおいて酸素起因の欠陥の発生を抑制できる。

[0035] [エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法]

図2に示すように、上記特性を有するエピタキシャルシリコンウェーハE Wの製造方法は、ウェーハ準備工程S1と、エピタキシャル膜形成工程S2と、自然酸化膜除去工程S3と、窒素濃度設定工程S4と、窒化膜除去工程S5と、歪み層形成工程S6と、熱処理工程S7とを備えている。

なお、自然酸化膜除去工程S3、窒化膜除去工程S5、歪み層形成工程S6、熱処理工程S7のうち、少なくとも1つの工程を行わなくてもよい。

[0036] ウェーハ準備工程S1は、CZ（チョクラルスキー）法や、MCZ（磁場印加チョクラルスキー）法等によって、引き上げられたシリコン単結晶インゴットを、スライス、面取り、研削、ラッピング、エッチング、研磨、洗浄、DK（ドナーキラー）等の熱処理等のうち、必要な工程によって表面が鏡面研磨されたシリコンウェーハWFを準備する。

[0037] エピタキシャル膜形成工程S2は、所定の膜厚Tのエピタキシャル膜E P

をシリコンウェーハWFに成膜して、エピタキシャルシリコンウェーハEWを得る。この際、トリクロロシラン等のガス雰囲気、1150℃以上1280℃以下の処理条件で成膜を行う。なお、ボロン、リン等の必要なドーパントを添加することもできる。

[0038] 自然酸化膜除去工程S3は、エピタキシャル膜EPに形成された自然酸化膜を除去する。自然酸化膜除去工程S3は、例えば、窒素濃度設定工程S4で用いる熱処理装置にエピタキシャルシリコンウェーハEWを投入し、アルゴン雰囲気と、アンモニア雰囲気と、水素雰囲気とのうちいずれか1つの雰囲気で熱処理を行って、自然酸化膜を除去してもよい。

アルゴン雰囲気、アンモニア雰囲気、水素雰囲気、あるいはこれらのうち少なくとも2つの混合雰囲気のいずれの場合であっても、熱処理温度は1000℃以上1350℃以下が好ましい。1000℃より温度が低い場合、自然酸化膜を完全に除去できない可能性があり、また、熱処理装置の制約を考慮すると、上限は1350℃となる。また、熱処理時間は、1秒以上60秒以下が好ましい。自然酸化膜を完全に除去するためには1秒以上の熱処理を施すことが好ましい。また、生産性を考慮すると熱処理時間は短い方が好ましい。熱処理温度を1000℃以上1350℃以下とした場合、60秒以下の熱処理で自然酸化膜を十分に除去できると考えられる。

[0039] 窒素濃度設定工程S4は、自然酸化膜が除去されたエピタキシャルシリコンウェーハEWを、窒素雰囲気で熱処理してエピタキシャル膜EP上に窒化膜を形成し、この窒化膜からの内方拡散を利用してエピタキシャル膜EP表面の窒素濃度を設定する。このとき、エピタキシャル膜EP表面とその内部に加えて、シリコンウェーハWFの窒素濃度も設定される。

窒素濃度設定工程S4において、熱処理の温度X(℃)が850℃以上1400℃以下、熱処理の時間Y(秒)が1秒以上であり、かつ、以下の式(1)を満たすように、熱処理を行うことが好ましい。

$$Y \geq 1 \times 10^{3.4} \exp(-0.084X) \quad \dots \quad (1)$$

[0040] 熱処理方式は、エピタキシャル膜EPの窒素濃度が上述の範囲に設定可能

であれば、縦型炉によるバッチ式の処理や、枚葉炉における急速加熱・急速冷却熱処理等、いずれの方式であってもよい。熱処理の雰囲気ガスは、アンモニアのみでもよいし、アルゴンとアンモニアなどの混合ガスであってもよい。窒素濃度設定工程 S 4 で用いる熱処理装置は、自然酸化膜の除去後、この熱処理装置の雰囲気を変更するだけで窒化膜を形成できることから、自然酸化膜除去工程 S 3 と同じであることが好ましい。

[0041] 窒化膜除去工程 S 5 は、エピタキシャル膜 E P の窒素濃度設定に利用した窒化膜全体を除去する。窒化膜除去工程 S 5 は、窒化膜とともにエピタキシャル膜 E P の表面側も除去してもよい。この場合、除去後におけるエピタキシャル膜 E P 表面の窒素濃度は、歪み層形成時の転位発生を抑制可能なレベルを維持する必要がある。窒化膜を除去する方法としては、研磨やエッチングによる方法が例示できる。

[0042] 歪み層形成工程 S 6 は、窒化膜除去工程 S 5 後に露出した E P 表面に 1 0 M P a 以上 1 0 0 0 M P a の膜応力を生じる歪み層を形成する。

歪み層は、E P 表面に部分的に形成され、デバイス的一部分となる。具体的には、歪み層は、図 3 に示すように、ゲート領域 G T の直下を除いて、ソース領域 S C、ドレイン領域 D R として形成され、矢印 T E で示す E P 表面の面方向に膜応力を生じる S i G e 膜、S i C 等で構成されている。歪み層は、膜応力を発生するものであれば、図 3 に示す構成に限定されるものではなく、またその形成方法も特に限定されるものではない。

なお、歪み層形成工程 S 6 はデバイス製造工程に含まれてもよく、本実施形態におけるエピタキシャルシリコンウェーハ E W は、このようなデバイス工程に供される。

[0043] 熱処理工程 S 7 は、例えばデバイス工程における熱処理とほぼ同じ条件で行われる。E P 表面の窒素濃度が上述した範囲に設定されているため、この熱処理工程 S 7 において、歪み層により 1 0 M P a 以上 1 0 0 0 M P a の膜応力が生じた場合でも、転位が発生することを抑制できる。

[0044] [実施形態の作用効果]

上述したように、エピタキシャルシリコンウェーハEWにおけるエピタキシャル膜EP表面の窒素濃度を $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上にしたため、エピタキシャル膜EPに歪み層が形成されても転位発生を抑制できる。

また、上記エピタキシャルシリコンウェーハEWの窒素濃度を設定する際に、エピタキシャル膜EP上に形成された窒化膜からの内方拡散を利用するため、エピタキシャル膜EP表面の窒素濃度を、転位発生を抑制可能なレベルまで高められる製造方法を提供できる。

実施例

[0045] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[0046] [サンプルの製造方法]

[実験例1]

チョクラルスキー法（CZ法）により成長させた300mmシリコン単結晶から切り出された後、鏡面加工が施されたシリコンウェーハに、1100℃程度の温度で、エピタキシャル膜を2μmの厚さに成長させた。

その後、表1に示すように、必要に応じて自然酸化膜除去工程を実施し、窒素雰囲気中で同表に示す条件の熱処理（窒素濃度設定工程）を実施した。処理時間が180秒以下の場合はRTA（Rapid Thermal Annealing）炉にて、180秒より長い場合は縦型炉にて処理した。熱処理後、形成した窒化膜を全て除去し、表1に示す25条件の実験例1のエピタキシャルシリコンウェーハを得た。

なお、自然酸化膜除去工程では、窒素濃度設定工程で用いた熱処理装置を用い、1000℃の水素雰囲気中で60秒の熱処理を行った。

[0047] [実験例2, 3]

エピタキシャル膜を4μmの厚さに成長させたこと以外は、実験例1と同様のプロセスにより、表1に示す25条件の実験例2のエピタキシャルシリコンウェーハを得た。

エピタキシャル膜を $6\ \mu\text{m}$ の厚さに成長させたこと以外は、実験例 1 と同様のプロセスにより、表 1 に示す 25 条件の実験例 3 のエピタキシャルシリコンウェーハを得た。

[0048] [表1]

条件	窒素濃度設定工程		自然酸化膜 除去工程	深さ $3\ \mu\text{m}$ での 窒素濃度 (atoms/cm ⁻³)	3点曲げ 試験結果
	温度X(°C)	時間Y(秒)			
1	800	3600	有り	検出下限未満	NG
2	800	10800	有り	検出下限未満	NG
3	850	12	有り	検出下限未満	NG
4	850	120	有り	検出下限未満	NG
5	850	300	有り	検出下限未満	NG
6	850	600	有り	検出下限未満	NG
7	850	1200	無し	検出下限未満	NG
8	850	1200	有り	5.1×10^{13}	OK
9	850	3600	有り	5.5×10^{13}	OK
10	850	10800	有り	5.8×10^{13}	OK
11	900	6	有り	検出下限未満	NG
12	900	18	無し	検出下限未満	NG
13	900	18	有り	5.0×10^{13}	OK
14	900	180	無し	検出下限未満	NG
15	900	180	有り	1.1×10^{14}	OK
16	900	1200	有り	1.3×10^{14}	OK
17	950	6	無し	検出下限未満	NG
18	950	6	有り	1.2×10^{14}	OK
19	950	60	有り	2.5×10^{14}	OK
20	1000	6	無し	検出下限未満	NG
21	1000	6	有り	3.9×10^{14}	OK
22	1000	18	有り	5.0×10^{14}	OK
23	1100	6	無し	検出下限未満	NG
24	1100	6	有り	1.5×10^{15}	OK
25	1200	6	有り	3.0×10^{15}	OK

[0049] [評価]

[エピタキシャルシリコンウェーハの窒素濃度]

実験例 1, 2, 3 のプロセスにより準備したエピタキシャルシリコンウェーハのエピタキシャル膜表層、具体的には、エピタキシャル膜表面から深さ $3\ \mu\text{m}$ の位置での窒素濃度を SIMS により測定した。

測定結果は、実験例 1, 2, 3 で同じであった。その結果を表 1 に示す。

なお、実験例 1 のエピタキシャル膜の厚さは $2\ \mu\text{m}$ であることから、表 1 の結果は、シリコンウェーハ内の窒素濃度である。また、実験例 2, 3 のエピタキシャル膜の厚さはそれぞれ $4, 6\ \mu\text{m}$ であることから、表 1 の結果は、エピタキシャル膜内の窒素濃度である。検出下限は、 $5.0 \times 10^{13}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ である。

[0050] 表 1 に示すように、自然酸化膜除去工程を実施していない条件 7, 12, 14, 17, 20, 23 では、窒素濃度が検出下限未満であった。一方、これらと同じ条件で窒素濃度設定工程を実施し、かつ、自然酸化膜除去工程も実施した条件 8, 13, 15, 18, 21, 24 では、いずれも窒素濃度が検出下限以上であった。

このことから、窒素濃度設定工程前に自然酸化膜除去工程を実施することで、エピタキシャル膜へ窒素を内方拡散させやすくなり、窒素濃度を所望のレベルまで高められることが確認できた。

なお、表 1 の窒素濃度が検出下限以上の条件については、エピタキシャル膜表面での窒素濃度も検出下限以上であると推定できる。その理由は、以下の通りである。

シリコンウェーハからの外方拡散を利用する場合、エピタキシャルシリコンウェーハの表層側ほど窒素濃度が低くなってしまうが、本実施例ではエピタキシャルシリコンウェーハ表面に窒化膜を形成し、そこからの内方拡散を利用するため、表層側ほど窒素濃度は高くなるからである。

[0051] [エピタキシャルシリコンウェーハの転位発生抑制効果]

実験例 2 のエピタキシャルシリコンウェーハに対し、応力負荷試験を行った。

まず、エピタキシャルシリコンウェーハから、長さ $3\ \text{cm}$ 、幅 $1.5\ \text{cm}$ 程度の測定用サンプルを切り出した。次に、測定用サンプルの表面（エピタキシャル膜の表面）側に、深さ $100\ \text{nm}$ 、幅 $50\ \mu\text{m}$ 、長さ $1\ \text{mm}$ のライン状のくぼみを形成した。そして、測定用サンプルを支点間距離 $2\ \text{cm}$ 、試

験温度 800℃にて 3 点曲げ試験を実施した。この際、2 N の荷重を加え、測定用サンプルの表面側に引張応力を作用させた。

その後、室温まで冷却した測定用サンプルに対し、ライトエッチングを 1 μm 程度実施し、ライン状くぼみから発生した転位ピットの有無を光学顕微鏡により観察した。

その結果を表 1 に示す。なお、転位ピットが検出された場合を「NG」と表記し、検出されなかった場合を「OK」と表記した。

[0052] 表 1 に示すように、エピタキシャル膜表面から深さ 3 μm の位置での窒素濃度が検出下限未満の全ての条件で、転位ピットが検出されており、検出下限以上の全ての条件で、転位ピットが検出されなかった。

これは、シリコンウェーハ表面に形成したライン状くぼみに、3 点曲げ試験により応力を負荷した際に、そこに応力が集中して転位が発生するが、窒素濃度が高い場合には、応力集中部で転位発生の臨界応力が増大し、その結果、転位発生が抑制されたためと考えられる。なお、実験例 1, 3 でも、窒素濃度が同じであることから、表 1 と同じ結果が得られると推定できる。

以上のことから、エピタキシャル膜表面から深さ 3 μm の位置での窒素濃度を $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上にすることで、転位発生を抑制できることが確認できた。

また、深さ 3 μm の位置での窒素濃度を上述の範囲にすることで、仮に、デバイス工程における熱処理などでエピタキシャル膜表面の窒素が外方拡散で抜けた場合であっても、深さ 3 μm の位置から窒素がエピタキシャル膜表面に供給されるため、所望の強度を得ることができ、その結果、転位発生を抑制できると考えられる。

[0053] [窒素濃度設定工程における熱処理条件の数式化]

表 1 における自然酸化膜除去工程を実施していない条件 7, 12, 14, 17, 20, 23 以外の条件について、図 4 に示すように、窒素濃度設定工程における熱処理の温度 X と時間 Y との関係を図 4 にグラフ化した。このグラフ化に際し、3 点曲げ試験結果が「NG」の場合を「×」で示し、「OK」の場

合を「○」で示した。

そして、「OK」と「NG」との境界を表す近似直線を求めたところ、以下の式(2)が得られ、上記近似直線よりも左側が「NG」の範囲で、右側が「OK」の範囲となった。

$$Y = 1 \times 10^{34} \exp(-0.084X) \quad \dots \quad (2)$$

このことから、上記式(1)を満たすように、窒素濃度設定工程における熱処理を行うことで、エピタキシャル膜表面から深さ3 μmの位置での窒素濃度を $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上にすることができることがわかった。

符号の説明

[0054] EP…エピタキシャル膜、EW…エピタキシャルシリコンウェーハ、WF…シリコンウェーハ。

請求の範囲

- [請求項1] シリコンウェーハの表面にシリコンで構成されたエピタキシャル膜が設けられたエピタキシャルシリコンウェーハであって、
前記エピタキシャル膜表面の窒素濃度が $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であることを特徴とす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において、
前記エピタキシャル膜表面からの深さが $3 \mu\text{m}$ での位置の窒素濃度が $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であることを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載のエピタキシャルシリコンウェーハにおいて、
前記エピタキシャル膜表面に、 10 MPa 以上 1000 MPa の膜応力を生じる歪み層が設けられていることを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。
- [請求項4] 請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のエピタキシャルシリコンウェーハにおいて、
前記シリコンウェーハの酸素濃度が $10 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $15 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下（ASTM 1979）であることを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。
- [請求項5] トリクロロシランのガス雰囲気において、シリコンウェーハの表面にシリコンで構成されたエピタキシャル膜を形成するエピタキシャル膜形成工程と、
前記エピタキシャル膜形成工程でエピタキシャル膜が形成されたシリコンウェーハを窒素雰囲気中で熱処理して前記エピタキシャル膜上に窒化膜を形成し、この窒化膜からの内方拡散を利用して前記エピタキシャル膜表面の窒素濃度を設定する窒素濃度設定工程とを備えていることを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

[請求項6] 請求項5に記載のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、

前記窒化膜形成前の前記エピタキシャル膜表面の自然酸化膜を除去する自然酸化膜除去工程を備え、

前記窒素濃度設定工程は、前記自然酸化膜が除去されたシリコンウェーハに対して行われることを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、

前記自然酸化膜除去工程は、前記窒素濃度設定工程と同じ熱処理装置を用い、アルゴン雰囲気、アンモニア雰囲気、および、水素雰囲気のいずれかの雰囲気で熱処理して行われることを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

[請求項8] 請求項5から請求項7のいずれか一項に記載のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、

前記窒化膜全体を除去する窒化膜除去工程を備えていることを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

[請求項9] 請求項8に記載のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、

前記窒化膜除去工程後に露出した前記エピタキシャル膜表面に、10MPa以上1000MPaの膜応力を生じる歪み層を形成する歪み層形成工程を備えていることを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

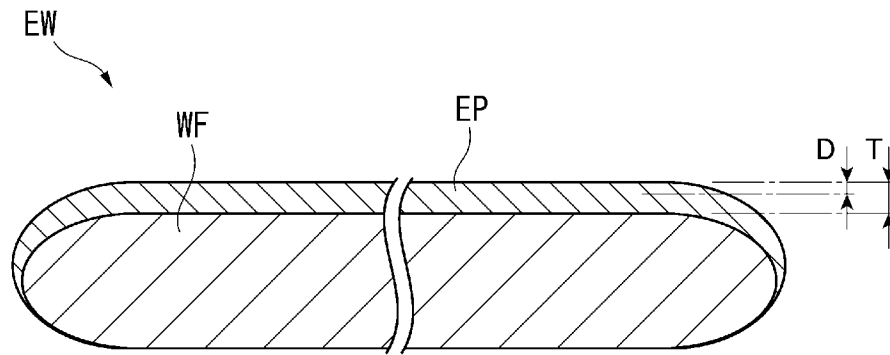
[請求項10] 請求項5から請求項9のいずれか一項に記載のエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法において、

前記窒素濃度設定工程は、前記熱処理の温度X(℃)が850℃以上1400℃以下、前記熱処理の時間Y(秒)が1秒以上であり、かつ、以下の式(1)を満たすように、前記熱処理を行うことを特徴と

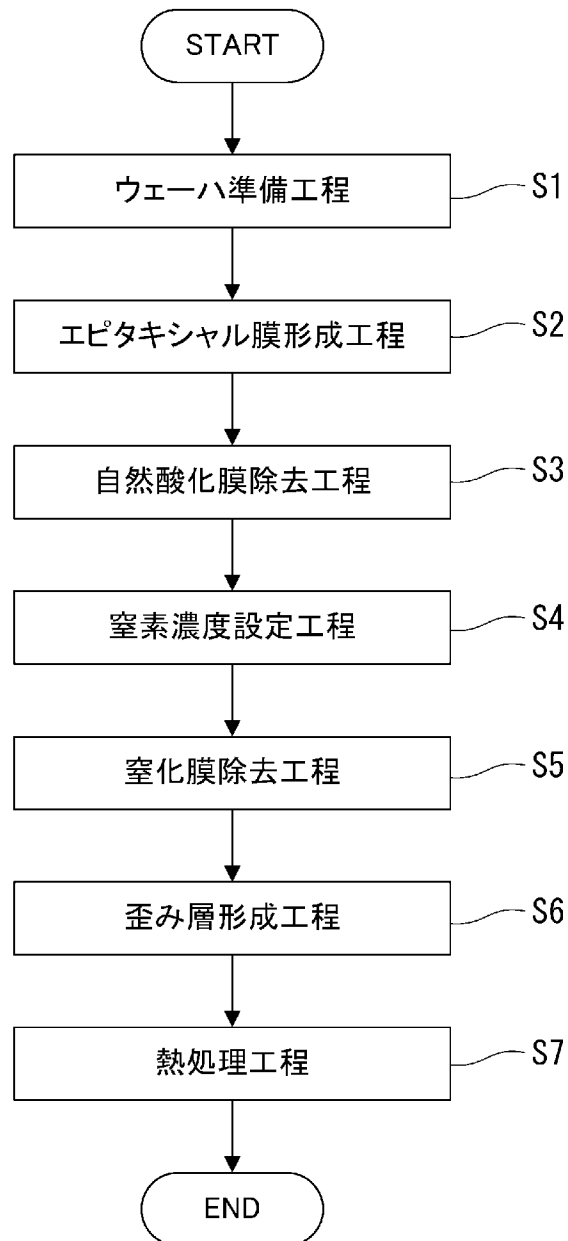
するエピタキシャルシリコンウェーハの製造方法。

$$Y \geq 1 \times 10^{34} \exp(-0.084X) \quad \dots \quad (1)$$

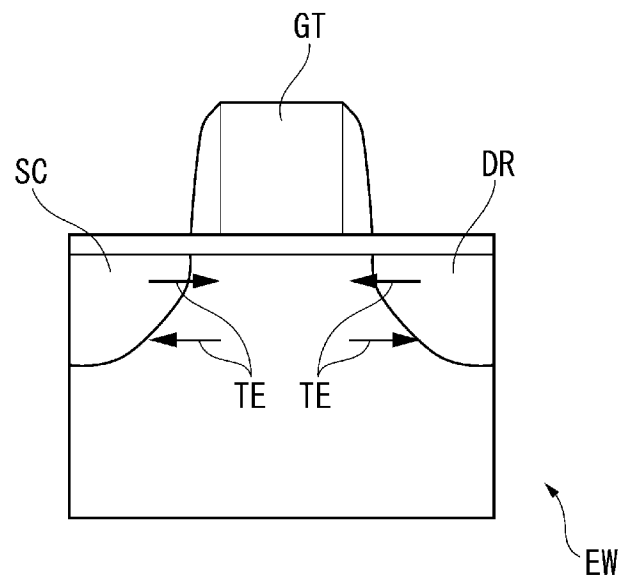
[図1]



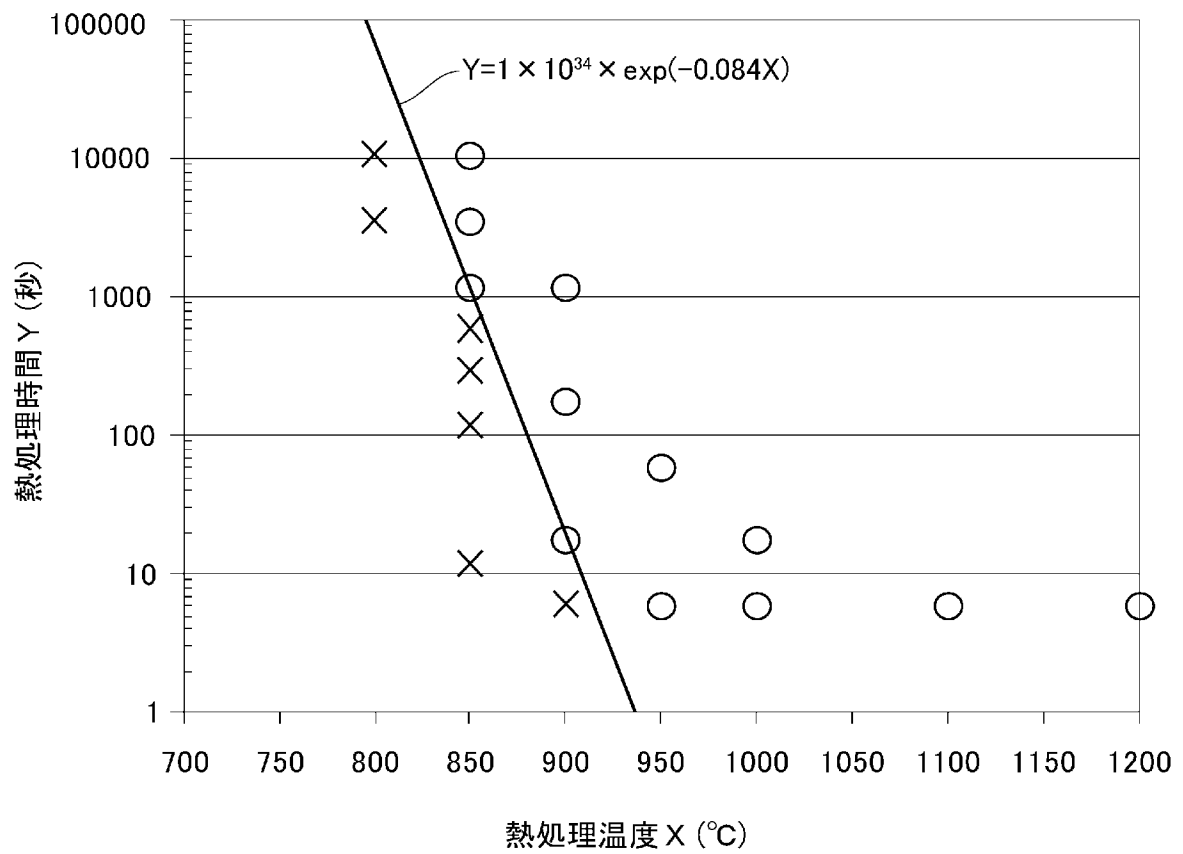
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/20(2006.01)i, H01L21/02(2006.01)i, H01L21/205(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)

H01L21/20, H01L21/02, H01L21/205

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y	JP 2007-73820 A (SUMCO Corp.), 22 March 2007 (22.03.2007), paragraph [0022]; fig. 4 (Family: none)	1-2 3-10
Y	JP 2013-118388 A (SUMCO Corp.), 13 June 2013 (13.06.2013), paragraph [0010] (Family: none)	3-4, 9-10
Y	JP 2009-252920 A (SUMCO Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraph [0034] (Family: none)	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
28 September 2017 (28.09.17)

Date of mailing of the international search report
10 October 2017 (10.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/104208 A1 (Komatsu Electronic Metals Co., Ltd.), 03 November 2005 (03.11.2005), paragraphs [0010] to [0032] & US 2007/0252239 A1 paragraphs [0010] to [0025] & DE 112005000863 T & CN 1943022 A & TW 200535965 A	5-10
A	JP 2006-86179 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 30 March 2006 (30.03.2006), (Family: none)	1-10
A	JP 2007-73594 A (SUMCO Corp.), 22 March 2007 (22.03.2007), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/20(2006.01)i, H01L21/02(2006.01)i, H01L21/205(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（IPC））

Int.Cl. H01L21/20, H01L21/02, H01L21/205

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X Y	JP 2007-73820 A（株式会社SUMCO）2007.03.22, [0022], [図4] （ファミリーなし）	1-2 3-10
Y	JP 2013-118388 A（株式会社SUMCO）2013.06.13, [0010]（フ ァミリーなし）	3-4, 9-10
Y	JP 2009-252920 A（株式会社SUMCO）2009.10.29, [0034]（フ ァミリーなし）	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

28.09.2017

国際調査報告の発送日

10.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

河合 俊英

50

3238

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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
Y	WO 2005/104208 A1 (コマツ電子金属株式会社) 2005. 11. 03, [0010]-[0032] & US 2007/0252239 A1, [0010]-[0025] & DE 112005000863 T & CN 1943022 A & TW 200535965 A	5-10
A	JP 2006-86179 A (東芝セラミックス株式会社) 2006. 03. 30, (ファ ミリーなし)	1-10
A	JP 2007-73594 A (株式会社SUMCO) 2007. 03. 22, (ファミリー なし)	1-10