

申請日期	90.11.12
案 號	90127941
類 別	H01L 21/32

 A4
C4

546741

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新 型 名稱	中 文	矽晶圓之製造方法及矽晶圓
	英 文	PRODUCTION METHOD FOR SILICON WAFER AND SILICON WAFER
二、發明 創 作 人	姓 名	1. 中田嘉信 YOSHINOBU NAKADA 2. 白木弘幸 HIROYUKI SHIRAKI
	國 籍	1.2. 日本國
三、申請人	住、居所	1.2. 地址同 日本國東京都千代田區大手町1丁目5番1號 三菱麻鐵里亞爾硅材料股份有限公司內 c/o Mitsubishi Materials Silicon Corporation, 5-1, Otemachi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
	姓 名 (名稱)	三菱麻鐵里亞爾硅材料股份有限公司 MITSUBISHI MATERIALS SILICON CORPORATION
三、申請人	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區大手町1丁目5番1號 5-1, Otemachi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
三、申請人	代 表 人 姓 名	細田直之 NAOYUKI HOSODA

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區)申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

2000年11月28日 特願 2000-360913 (主張優先權)

2001年5月9日 特願 2001-139216 (主張優先權)

2001年9月25日 特願 2001-291145 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意
事項再填寫本頁各欄)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1 ）

[發明之背景]

[發明所屬領域]

本發明，係關於一種在環境氣體中將矽晶圓予以熱處理而於內部形成空孔，並再度進行熱處理以在表層上形成DZ(Denuded Zone)層之矽晶圓的製造方法及利用該方法所製造的矽晶圓。

[發明所屬之技術領域]

利用CZ(柴克勞斯基)法，將提拉成長之矽單結晶加工製作而成的矽晶圓，多含有氧雜質，該氧雜質轉變為用以產生錯位或缺陷等之氧析出物(BMD: Bulk Micro Defect)。當該氧析出物位於形成有裝置之表面時，會成為洩漏電流增大或氧化膜耐壓降低等的原因而對半導體裝置的特性帶來極大的影響。

因此，以往，乃使用一種方法(例如，國際公開公報WO 98/38675所記載之技術)，係在預定的環境氣體中以1250°C以上的高溫對矽晶圓表面進行短時間的急速加熱。急冷的熱處理(RTA: Rapid Thermal Annealing)，而於內部形成高濃度的熱平衡的原子空孔(Vacancy: 以下簡稱空孔)，在藉由急冷凍結的同時，藉由其後的熱處理使空孔在表面上朝外側擴散，使之形成均勻的DZ層(無缺陷層)。並採用一種程序，在上述DZ層形成後，利用比上述溫度低的低溫進行熱處理，藉此，形成成為內部缺陷層之氧析出核並使之穩定化，以形成具吸氣(gettering)效果的BMD層。

訂

線

五、發明說明(2)

此外，在其他習知技術(例如，國際公開公報 WO 98/45507 所記載之技術)方面，係先於氧氣下進行熱處理，接著在非氧化性環境下進行熱處理，藉此，在表面層形成 DZ 而在內部形成 BMD。

此外，以往，在用以形成空孔的熱處理中，主要是使用 N₂(氮)作為氣體。亦即以高溫分解 N₂，並藉由在矽晶圓表面形成 Si_xN_y(氮化膜)，而注入空孔。

但是，上述矽晶圓的熱處理技術，會產生以下問題。

以往，例如在進行形成空孔的熱處理時，係以氧化膜覆蓋表面，並在以 N₂ 為主的氣體中進行熱處理，然而在此情況下，為求得相當的熱處理效果，必須進行 1250°C 以上且 10 秒鐘以上的熱處理。因此，在矽晶圓上，會因高溫的熱處理，而由與承受器(susceptor)或支撐銷等接觸的部分產生滑移(slip)，而導致破裂等原因的發生。

此外，熱處理前的矽晶圓表面，雖然多少會因氧化而形成自然氧化膜，但因進行上述熱處理之故，表面之自然氧化膜會因高溫而昇華，進而產生表面粗糙的問題。

[發明之概述]

本發明係鑑於上述問題而創作者，其目的在提供一種矽晶圓製造方法及矽晶圓，可實現熱處理的低溫化或短時間化並抑制滑移之產生，同時亦可獲得良好的表面粗糙度。

本發明係為解決前述課題而採用以下構成。亦即，本發明之矽晶圓製造方法，包括有在環境氣體中對矽晶圓施

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

以熱處理而於內部形成新的空孔的熱處理程序，其特徵為：該熱處理程序的前述環境氣體，係包含有比可分解 N_2 之溫度低之分解溫度的氮化氣體。

在該矽晶圓的製造方法中，因熱處理程序的環境氣體，係包含比可分解 N_2 之溫度低之分解溫度的氮化氣體，例如 NH_3 、 NO 、 N_2O 、 N_2O_2 、聯氨或均二甲胂等，因此即使是較 N_2 低的熱處理溫度或較短的熱處理時間，氮化氣體也能夠被分解，並將矽晶圓表面氮化(形成氮化膜)，且能夠在內部注入空孔，並抑制熱處理時所產生的滑移。

此外，在本發明的矽晶圓製造方法中，前述氮化氣體中最好能夠含有 NH_3 (氨)。亦即，在該矽晶圓的製造方法中，藉由使用含有 NH_3 的氮化氣體，因 NH_3 分解後所產生的 H (氫)具有去除矽晶圓表面的自然氧化膜等的洗淨效果，因而更能夠促進表面的氮化及空孔的注入。此外， NH_3 中具有使氧化膜氮化的效果，而能夠促進空孔的注入。此外，上述 NH_3 的洗淨效果，係仰賴於氫的還元性，而不同於自然氧化膜高溫時的單純蒸發(昇華)。

此外，本發明的矽晶圓製造方法，係採用將前述氮化氣體中的前述 NH_3 濃度設定為 0.5 以上，或將 NH_3 的流量設定為 10sccm 以上的技術。亦即，因本矽晶圓製造方法，係將氮化氣體中的 NH_3 濃度設定為 0.5 以上，或將 NH_3 的流量設定為 10sccm 以上，因此，依照該氣體條件，氮化反應即反應速率之控制，若含有該條件之氮化氣體，則形成於晶圓表面的氮化膜厚將呈一致，並可在晶圓面內注入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

均勻的空孔。

此外，本發明的矽晶圓製造方法，最好能夠將前述氮化氣體予以電漿化。亦即，在本矽晶圓製造方法中，藉由將前述氮化氣體予以電漿化，可形成活性化之氮化氣體，進而促進表面之氮化及空孔之注入。

此外，在本發明的矽晶圓製造方法中，前述熱處理的溫度，係 900°C 到 1200°C 為止的溫度，而前述熱處理時間，最好在 60sec(秒)以下為宜。亦即，在本矽晶圓製造方法中，藉由前述範圍之熱處理溫度及熱處理時間，不僅可抑制滑移之產生，並可充分注入空孔，而獲得適量的 BMD 層。此外，如後述一般，由於係在 1200°C 以下的溫度下進行熱處理，因此形成於結晶中的晶格間 Si 將減少，且藉由表面之氮化膜所注入之空孔，不會與晶格間 Si 產生抵銷，而可提昇注入效率。

此外，本發明的矽晶圓製造方法，在前述熱處理程序前，最好具有用以將前述矽晶圓表面的氧化膜去除或薄膜化的氧化膜去除程序。亦即，在本矽晶圓製造方法中，因為在前述熱處理程序前，具有用以將前述矽晶圓表面的氧化膜去除或薄膜化的氧化膜去除程序，故可在晶圓表面的自然氧化膜等氧化膜完全或幾乎被除去的狀態下，進行 RTA 處理，並可避免藉由氮化氣體所產生的晶圓表面的氮化及空孔注入因氧化膜而受到阻礙，因而可有效地進行空孔注入。

此外，本發明的矽晶圓製造方法，在前述氧化膜除去

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（5）

程序中，當前述環境氣體中含有 NH_3 時，最好能夠至少將前述氧化膜去除至膜厚其膜厚未滿 2nm 的程度。本發明者發現：如後述一般，當氧化膜於表面上形成 2nm 程度之膜厚時，依照上述熱處理條件（熱處理的溫度，係 900°C 到 1200°C 為止的溫度，而熱處理時間，係在 60sec(秒)以下的時間），將無法充分地去去除氧化膜或使之氮化膜化，同時也無法充分獲得上述氮化氣體所形成的空孔注入效果。亦即，在本矽晶圓製造方法中，係在氧化膜去除程序中，於環境氣體中含有 NH_3 時，至少將前述氧化膜去除至其膜厚未滿 2nm 的程度，因此如後所述一般，可將剩餘的氧化膜充分氮化膜化，並充分獲得空孔注入效果。

此外，本發明的矽晶圓製造方法，在前述熱處理程序中，將前述矽晶圓配置於進行前述熱處理的反應室內，在進行去除該反應室內的環境氣體中所含有的氧氣的清除 (purge) 處理後，最好將含有前述氮化氣體的環境氣體供給至反應室內。亦即，該矽晶圓的製造方法，係在進行去除該反應室內的環境氣體中所含有的氧氣之清除處理後，將含有前述氮化氣體的環境氣體供給至反應室內，因此，熱處理中的環境氣體中將不含氧氣，而能夠防止因表面氧化而抑制空孔注入效果的情形發生。

本發明的矽晶圓製造方法，其特徵為具備有：析出處理程序，係在前述熱處理程序後，在較該熱處理程序更低的溫度下進行前述矽晶圓的熱處理，而於表層形成無缺陷層，同時使氧析出至內部之空孔中。

五、發明說明（6）

亦即，本發明之矽晶圓製造方法，由於具備有析出處理程序，可在前述熱處理程序後，在較該熱處理程序低的溫度下進行前述矽晶圓的熱處理，而於表層形成無缺陷層的同時使氧析出至內部之空孔中，因此，可製作出高機能矽晶圓，該矽晶圓除了在表層具有適合裝置形成的 DZ 層之外，其內部還包含有具鄰近吸氣效果之高 BMD 密度領域。

本發明之矽晶圓，係藉由熱處理而於內部形成新的空孔的矽晶圓，其特徵為可藉由上述本發明之矽晶圓製造方法來製作。亦即，本矽晶圓由於係藉由上述本發明之矽晶圓製造方法而製作，因此除了可抑制滑移之產生，同時可藉由其後的熱處理，獲得其表層具有充分之 DZ 層，且於內部具有適當之高 BMD 密度之高品質晶圓。

本發明之矽晶圓，係藉由熱處理而於內部形成新的空孔的矽晶圓，其特徵為：其表面具有在進行前述熱處理時，表面經氮化而成的矽氧化氮化膜。亦即，該矽晶圓在熱處理時，因具有使表面氮化之矽氧化氮化膜，亦即，因具有無需使表面之自然氧化膜等矽氧化膜或氧氣蒸發，而可直接使之氮化形成的矽氧化氮化膜，因此除了可藉由表面之氮化，使空孔充分注入內部之外，還具有抑制表面粗糙之良好表面粗糙度。因此，若進一步對該矽晶圓進行用以析出氧氣的熱處理，將可獲得一種晶圓，不僅內部含有高 BMD 密度之 BMD 層，且表層擁有表面粗糙度良好之 DZ 層。

五、發明說明（ 7 ）

此外，本發明之矽晶圓，至少採用在表層形成無缺陷層，同時使氧析出至內部之前述空孔中的技術。亦即，該矽晶圓由於是至少在表層形成無缺陷層，同時使氧析出至內部之前述空孔中，因此，除了具有適合作為裝置形成領域的 DZ 層外，其內部還含有具充分之 BMD 密度之 BMD 領域，且可獲得鄰近吸氣效果。

藉由本發明可獲得如下之效果。

根據本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓，因熱處理程序的環境氣體中，含有較可分解 N_2 之溫度低的分解溫度的氮化氣體，因此，即使是較 N_2 低的熱處理溫度或較短的熱處理時間，氮化氣體也能夠被分解，並將矽晶圓表面予以氮化，除了可在內部注入空孔，並抑制熱處理時的滑移發生外，還能夠在之後的熱處理中，獲得具有充分之 DZ 層及於內部具有適度之高 BMD 密度的高品質晶圓。尤其，對於直徑比 200mm 更大的 300mm 的晶圓，更為有效。

此外，根據本發明之矽晶圓，因熱處理時具有可使表面氮化的矽氧化氮化膜，故可於內部充分注入空孔，並擁有可抑制表面粗糙之良好的表面粗糙度。因此，若再對矽晶圓進行用以析出氧氣之熱處理，即可獲得於內部具有高 BMD 密度的 BMD 層而且於表層具有表面粗糙度良好的 DZ 層的晶圓。

[圖面之簡單說明]

第 1 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之一實施形態之熱處理爐之整體概略剖視圖。

五、發明說明（ 8 ）

第 2A 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之一實施形態之熱處理溫度及氣體流量(slm)的時間表圖示。

第 2B 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之一實施形態之熱處理溫度及氣體流量(slm)的時間表圖示。

第 3A 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之一實施形態之 RTA 處理後及其後之用以析出氧氣之熱處理後的晶圓之放大剖視圖。

第 3B 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之一實施形態之 RTA 處理後及其後之用以析出氧氣之熱處理後的晶圓之放大剖視圖。

第 4A 圖係在本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之一實施形態中，於表面形成矽氧化氮化膜時之 RTA 處理前後及其後之用以析出氧氣之熱處理後的晶圓之放大剖視圖。

第 4B 圖係在本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之一實施形態中，於表面形成矽氧化氮化膜時之 RTA 處理前後及其後之用以析出氧氣之熱處理後的晶圓之放大剖視圖。

第 4C 圖係在本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之一實施形態中，於表面形成矽氧化氮化膜時之 RTA 處理前後及其後之用以析出氧氣之熱處理後的晶圓之放大剖視圖。

第 5 圖係表示根據波倫科夫理論，當 V/G 比在臨界點以上時形成多空孔晶錠(ingot)，而當 V/G 比在臨界點以下時則形成晶格間多矽晶錠，且理想(perfect)領域在第 1 臨界比 $((V/G)_1)$ 以上第 2 臨界比 $((V/G)_2)$ 以下之圖示。

第 6 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之實施例

五、發明說明(9)

中之熱處理溫度與 BMD 密度之間的關係圖表。

第 7 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之實施例中之熱處理溫度與 DZ 寬度之間的關係圖表。

第 8 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之實施例中之熱處理溫度在 1100°C 與 1150°C 時之熱處理溫度與 BMD 密度之間的關係圖表。

第 9 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之習知例及變更熱處理溫度時之實施例中的滑移長度的圖表。

第 10A 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之習知例及在形成矽氧化氮化膜時的實施例中，由表面到深度方向的元素分布測定所測得之分析結果圖表。

第 10B 圖係本發明之矽晶圓製造方法及矽晶圓之習知例及在形成矽氧化氮化膜時的實施例中，由表面到深度方向的元素分布測定所測得之分析結果圖表。

[元件符號說明]

1	承受器	1a	段部
2	反應室	2a	供給口
2b	排出口	BMD	BMD 層
DZ	DZ 層	G	環境氣體
Si	晶格間	SNO	矽氧化氮化膜
SO	自然氧化膜	V	空孔
W	矽晶圓		

[發明之實施形態]

以下，參照第 1 圖到第 5 圖，說明本發明之矽晶圓製

五、發明說明（ 10 ）

造方法及矽晶圓之一實施形態。

第 1 圖係用以實施本發明之矽晶圓製造方法的葉片型熱處理爐。該熱處理爐係如第 1 圖所示，具備有：可載置矽晶圓 W 的圓環狀感應器 1；以及可將該反應器 1 收容於內部之反應室 2。此外，反應室 2 之外部，則配置有將矽晶圓 W 加熱的燈泡（省略圖示）。

感應器 1，係由矽碳化物等所形成，其內側設有段部 1a，在該段部 1a 上可載置矽晶圓 W 的周邊部。

在反應室 2 中，設置有：可將環境氣體 G 供給至矽晶圓 W 的表面的供給口 2a 及用以排出環境氣體 G 的排出口 2b。

此外，供給口 2a 與環境氣體 G 的供給源（省略圖示）相連接。

環境氣體 G 係比可分解 N_2 的溫度低的分解溫度的氮化氣體，例如 NH_3 、 NO 、 N_2O 、 N_2O_2 、聯氨、均二甲胂等或以上氣體之混合氣體或該等氮化氣體與 Ar （氬）、 N_2 （氮）、 O_2 （氧）、 H_2 （氫）等之混合氣體。此外，在本實施形態中，係使用以 NH_3 為主之環境氣體 G。

關於使用該熱處理爐而於環境氣體中對矽晶圓 W 進行 RTA 處理（熱處理），並於內部形成新的空孔的方法，以及在該晶圓 W 的表層形成 DZ 層且於內部形成 BMD 層的熱處理實施方法，說明如下。

首先，在進行用以注入空孔的 RTA 處理前，最好先將形成於矽晶圓 W 面的自然氧化膜或因其他處理所產生的

五、發明說明（ 11 ）

氧化膜予以去除或薄膜化。亦即，利用氟氫酸將熱處理前的矽晶圓 W 洗淨，以預先去除面的氧化膜。此時，至少將氧化膜去除至其膜厚未滿 2nm。而在自然氧化膜膜厚未滿 2nm 時，如後述一般，無需特別進行氧化膜去除處理亦可。

藉由該熱處理爐對矽晶圓 W 進行熱處理，特別是 RTA 處理（急速加熱及急速冷卻的熱處理）時，係將矽晶圓 W 載置於感應器 1 後，在由供給口 2a 將上述環境氣體 G 供給至矽晶圓 W 的表面的狀態下，以 900°C 到 1200°C 為止的範圍的熱處理溫度，且 60 秒以下的熱處理時間，進行短時間的急速加熱・冷卻（例如，50°C/秒的昇溫或降溫）的熱處理。此外，該熱處理係包含上述熱處理溫度下的熱處理時間屬短時間（未滿 1sec）之尖峰退火（spike anneal）處理。

在該熱處理溫度及熱處理時間的範圍內，除了可抑制滑移的產生之外，亦可藉由後述之 2 階段式熱處理，獲得充分的 DZ 層及 BMD 密度。此外，本實施形態係以更適合抑制滑移產生的條件，亦即以 900°C 到 1180°C 為止的熱處理溫度且熱處理時間在 30 秒以下的條件，進行 RTA 處理。

此外，上述熱處理中，例如第 2A 及 2B 圖所示一般，首先在進行到達 80°C 為止的昇溫前，先進行清除處理，即以高流量供給 Ar 以作為環境氣體而置換熱處理爐內的環境氣體以去除氧氣。在氧氣完全從爐內去除的狀態下，僅以 Ar 作為環境氣體並一面以預定流量進行供給，一面昇溫至 800°C。

其次，以預定流量將 NH₃ 導入熱處理爐，並將與 Ar

五、發明說明（ 12 ）

與 NH_3 的混合氣體當作環境氣體供給，同時進行急速加熱昇溫而將該混合氣體由 800°C 昇溫至預定之熱處理溫度（例如 1180°C ），在該熱處理溫度固定下進行預定時間之熱處理後，再急速冷卻至 800°C 。

之後，在固定為 800°C 的狀態下，僅將 Ar 作為環境氣體並提高流量進行供給，直到完全將 NH_3 排出為止，待完全排出後再度只在 Ar 的環境氣體中進行降溫。如此，由昇溫時的途中到及急冷降溫時的途中為止供給上述低分解溫度之氮化氣體以作為環境氣體。此外，將 NH_3 導入時的熱處理溫度設定為與熱處理後之洗淨時為同一溫度（ 800°C ）的理由，係為了減輕裝置的負擔。

此外，上述熱處理後，可藉由將晶圓 W 從熱處理爐中取出以進行急速冷卻。此時，藉由上述洗淨時的熱處理（ 800°C ）及取出時的急冷效果可削除內部氧氣施體（donor）。

藉由上述熱處理，在矽晶圓 W 之表面上，與習知相較，即使在較低的熱處理溫度下，氮化氣體亦能被充分分解而將表面氮化，亦即形成氮化膜，如第 3A 圖所示，可於內部注入充分的空孔 V（Vacancy）。

此外，為了在上述熱處理後（RTA 處理）後，在比該熱處理更低的溫度下，對空孔 V 進行氧氣析出處理，而利用熱處理爐等進行熱處理（例如， 800°C 4 小時的熱處理， N_2/O_2 環境），藉此，如第 3B 圖所示，在表層上，藉由隨著空孔的向外擴散與氧化膜的形成而由晶格間 Si 的注入所形成的空孔與晶格間 Si 的抵銷，而於表層上形成 DZ 層 DZ，

五、發明說明 (13)

同時，為達到氧氣析出核的穩定，更藉由進行長時間的熱處理(例如，1000°C 16小時的熱處理)，進行析出物的成長，而於內部形成高 BMD 密度之 BMD 層 BMD。

另外，無需特別進行用以形成上述 DZ 層或氧氣析出的熱處理，而進行隨著其後的裝置製作程序所進行的熱處理亦可。

如上所述，在本實施形態中，由於環境氣體 G 係比可分解 N₂ 之溫度低的低分解溫度的 NH₃ 等氮化氣體，因此，可達到 RTA 處理中的熱處理溫度的低溫化，並可抑制熱處理時的滑移之產生。

此外，因具有藉由使用以 NH₃ 為主的環境氣體 G，而由 NH₃ 所分解產生的 H 可將矽晶圓 W 表面的自然氧化膜等去除的洗淨效果，因此可更進一步促進表面的氮化與空孔 V 的注入。此外，NH₃ 具有使氧化膜氮化的效果，因而能夠促進空孔 V 的注入。

另外，在本實施形態中，係在 900°C 到 1200°C 的溫度範圍內進行熱處理，而該熱處理時間係在 60sec 以下的時間，故可抑制滑移之產生，且充分注入空孔 V，因而可獲得適量的 BMD 層。

此外，如以往一般，在超過 1200°C 的高溫熱處理下，結晶中同時會產生被稱為弗倫克爾線對(Frenkel pair)的空孔(Vacancy)與晶格間 Si，且利用 RTA 處理所注入之空孔會與晶格間 Si 相互抵銷，而使實際有助於析出的空孔密度降低。相對於此，在本實施形態中，由於係在較少產生弗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

倫克爾線對的低溫下，亦即 1200°C 以下進行熱處理，故於結晶中所形成的晶格間 Si 少，而藉由表面之氮化膜所注入的空孔 V 也不會與晶格間 Si 相抵銷，不僅可提高注入效果，同時可較以往更易注入於內部深處。

此外，RTA 處理前，已先將矽晶圓 W 表面的氧化膜予以去除或薄膜化，因此可在晶圓 W 表面的自然氧化膜等氧化膜完全去除或幾乎被去除的狀態下，進行 RTA 處理，因此可防止氮化氣體將晶圓 W 表面氮化或氧化膜對空孔注入的阻礙，而達到有效的空孔注入。此外，因為至少將氧化膜去除到其膜厚未滿 2nm，因此，可藉由 NH₃ 的洗淨效果或氮化效果將所剩之氧化膜予以去除或予以氮化膜化，而獲得充分之空孔 V 注入效果。

此外，在 RTA 處理後，藉由在比該熱處理低的低溫下對矽晶圓 W 進行熱處理，而於表層形成 DZ 層 DZ，同時使氧析出至內部之空孔 V 而形成 BMD 層 BMD，因此可製作一種高機能矽晶圓，不僅於表層具有適合裝置形成的 DZ 層 DZ，於其內部還具有具鄰近吸氣效果之高 BMD 密度之 BMD 層 BMD。

此外，本發明之技術範圍並不限於上述實施形態，只要在不超越本發明之意旨的範圍內，均可做任何變更。

例如，在上述實施形態中，雖將熱處理溫度下降至較習知者為低，但即使是與以往所使用的環境氣體的 N₂ 相同的高熱處理溫度，也能夠將熱處理時間設定成較 N₂ 為短，在該情況下，亦可與降低熱處理溫度的情形相同，大幅減

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

低滑移之發生。

此外，亦可將電漿化的上述氮化氣體作為環境氣體。在該情況下，因上述氮化氣體被電漿化而活性化，因此可進一步促進表面的氮化及空孔的注入。

此外，環境氣體為三種以上的混合氣體時，其中只要有一種類以上為 NH_3 等氮化氣體即可。

此外，當環境氣體為二種以上的混合氣體時，所含有的氮化氣體最好在 0.5% 以上或 10sccm 以上，且以絕對量較少的量為佳。亦即，在該範圍內的氮化反應為反應速率之控制，若含有該最低限度以上的氮化性氣體時，則形成於晶圓表面的氮化膜厚將相同，其結果，所導入之原子空孔濃度將會相同，而釋出量也會相同。此外，在該範圍以下的 0.05% 以上未滿 0.5%，或超過 1sccm 而在 10sccm 下的範圍內，當氮化膜厚在同一溫度及時間下，可藉由氮氣的分壓，氮化量會產生變化。因此，該領域為擴散·速率之控制，並可藉由氮氣量來控制析出量。

此外，上述環境氣體的壓力，可以是在減壓、常壓或加壓的狀態下。

此外，藉由上述實施形態而形成於晶圓表面的氮化膜、氧氮化膜(矽氧化氮化膜)係以 Si_3N_4 為代表的 Si_xN_y 。此外將氧化膜氮化時，會形成以 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 為代表的 $\text{Si}_2\text{N}_x\text{O}_{4.1.5x}$ 。亦即，形成矽氧化氮化膜。該矽氧化氮化膜係自然氧化膜、化學氧化膜或熱氧化膜經氮化而形成者。

此外，該等氮化膜，其膜中亦可包含氫。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明（16）

此外，在上述實施形態中，熱處理前的矽晶圓表面上雖有形成自然氧化膜的情形，但只要是自然氧化膜之類的氧化膜，便可藉由上述之 NH_3 等之洗淨效果或氧化膜的氮化而獲得充分的空孔注入效果。

但是，在藉由 NH_3 等上述氮化氣體所進行的熱處理前，利用包含氧氣的環境氣體等進行熱處理，而於矽晶圓表面形成較自然氧化膜更厚的氧化膜時，將無法藉由 NH_3 等的表面氮化作用獲得充分的空孔注入效果。此乃因為表面的氧化膜過厚之故，即使在 NH_3 等環境氣體下進行熱處理，也無法於 Si 表面形成具良好空孔注入效果的氮化膜（包含氧氮化膜）。

因此，在藉由本實施形態中的 NH_3 等上述氮化氣體進行熱處理前，不適合積極於矽晶圓上形成較自然氧化膜更厚的氧化膜，或在該熱處理前，於包含氧氣的環境氣體中進行熱處理之處理程序。此外，在本實施形態中，將 NH_3 等上述氮化氣體供給至反應室前，最好先進行將包含於環境氣體中的氧氣去除的清除處理程序。

此外，參照第 4A 至 4C 圖，針對藉由上述 RTA 處理形成上述矽氧化氮化膜時的情形進行說明。

在熱處理前的矽晶圓 W 上，如第 4A 圖所示，於表面上形成自然氧化膜（矽氧化膜）SO，而並未特別施以氧化膜去除處理。在該狀態下，進行上述 RTA 處理，並藉由 NH_3 將表面的自然氧化膜 SO 及矽予以氮化後，如第 4B 圖所示一般，除了於內部注入空孔 B 之外，於其表面亦會形成矽

五、發明說明（ 17 ）

氧化氮化膜 SNO。

該矽晶圓係在熱處理時因具備有使表面氮化的氧氮化膜，亦即，在熱處理時具有使表面的自然氧化膜 SO 氮化而形成的矽氧化氮化膜 SNO，因此可藉由表面的氮化，於內部注入充分的空孔 V，並具有可抑制表面粗糙之良好的表面粗糙度。因此，若再對該矽晶圓施以用以析出氧氣的熱處理，則將如第 4C 圖所示，可獲得一種晶圓，除了於內部具有高 BMD 密度的 BMD 層 BMD 之外，於其表層亦具有表面粗糙度良好之 DZ 層 DZ。

此外，在上述實施形態中，雖使用藉由一般的 CZ 法而提拉成長的晶錠所切片而成之矽晶圓，但使用藉由其他之 CZ 法而提拉成長之晶錠所形成的的矽晶圓亦無妨。例如，在上述矽晶圓方面，將於有矽單結晶晶錠內存在有晶格間矽型點缺陷的領域設定為 [I]，將存在有空孔型點缺陷的領域設定為 [V]，而將不存在晶格間矽型點缺陷的凝集體與空孔型點缺陷的凝集體的理理想領域（無缺陷領域）設定為 [P] 時，亦可使用不存在由理想領域 [P] 形成之晶錠所切成之點缺陷的凝集體的矽晶圓。此外，空孔型點缺陷，係指一矽原子由矽結晶晶格且正常的一個晶格中脫離而成之空孔所形成的缺陷，而晶格間矽點缺陷，係指原子位於矽結晶之晶格點以外的位置（晶格側邊）時的缺陷。

亦即，由該理想領域 [P] 所形成的矽晶圓，如日本特開平 1-1393 號公報所提案一般，係藉由 CZ 法從熱區內的矽融液中，以根據波倫科夫 (Voronkov) 理論的提拉速度輪廓

五、發明說明 (18)

將晶錠予以提拉，而將該晶錠切片製成。該晶錠係在將提拉速度設為 $V(\text{mm}/\text{分})$ ，而將坩堝中的矽融液與晶錠之界面附近的晶錠垂直方向的溫度梯度設為 $G(^{\circ}\text{C}/\text{mm})$ 時，為了使進行熱氧化處理處理時，以連結狀產生的 OSF(Oxidation Induced Stacking Fault; 氧衍生之層疊缺陷)得以在晶圓中心部消滅，而決定 $V/G(\text{mm}^2/\text{分} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 值所製成者。

根據波倫科夫理論，如第 5 圖所示，以 V/G 作為橫軸，而以空孔型點缺陷的濃度與晶格間矽型缺陷濃度作為同一縱軸，而以圖表顯示 V/G 與點缺陷濃度間的關係，並說明空孔領域與晶格間矽領域的境界係由 V/G 所決定。更詳細而言， V/G 比在臨界點以上時，可形成空孔型點缺陷濃度高的晶錠，另一方面， V/G 比在臨界點以下時，則會形成晶格間矽型點缺陷濃度高的晶錠。在第 5 圖中，[I]係分配有晶格間矽型點缺陷，表示晶格間矽型點缺陷所存在之領域($(V/G)_1$ 以下)，而[V]係在晶錠內分配有空孔型點缺陷，表示空孔型點缺陷的凝集體所存在的領域($(V/G)_2$ 以下)，[P]則表示空孔型點缺陷的凝集體及晶格間矽型點缺陷凝集體所不存在的理想領域($(V/G)_1$ 至 $(V/G)_2$)。與領域[P]鄰接的領域[V]中存在有形成 OSF 核的領域[OSF] ($(V/G)_2$ 至 $(V/G)_3$)。

因此，被供給至矽晶圓的晶錠的提拉速度輪廓，在將晶錠由熱區內的矽融液中提拉出來時，可決定使相對於溫度梯度之提拉速度的比 (V/G) 維持在於用以防止晶格間矽型點缺陷凝集體產生的第 1 臨界比 $((V/G)_1)$ 以上，且維持

五、發明說明（ 19 ）

在將空孔型點缺陷之凝集體限制在位於晶錠中央之空孔型點缺陷所存在之領域內的第2臨界比 $((V/G)_2)$ 以下。

該提拉速度輪廓，係藉由實驗性地將基準晶錠沿軸方向切片或模擬方式而根據上述波倫科夫理論來決定。

如上所述，在理想領域[P]中所製作的矽晶圓，雖將成為不具有OSF、COP等之無缺陷晶圓，但另一方面，因IG效果較差，若對其進行上述實施形態所述之熱處理，即可充分地於內部形成高密度之BMD層，並具有鄰近吸氣效果。

此外，COP等點缺陷凝集體可藉由檢測方法表示檢測感度、檢測下限值不同之值。因此，於本說明書中，所謂的「無點缺陷凝集體存在」係指：對經過鏡面加工後的矽單結晶進行無攪拌射蝕刻後，藉由光學顯微鏡，將觀察面積及蝕刻厚度的積作為檢查體積來觀察時，將流動樣式（空孔型缺陷）及錯位團塊（晶格間矽型點缺陷）的各凝集體相對於 $1 \times 10^{-3} \text{cm}^3$ 的檢查體積而檢測出一個缺陷之情況設定為檢測下限值（ 1×10^3 個/ cm^3 ）時，即表示點缺陷的凝集體數量在上述檢測下限值以下。

[實施例]

接下來，藉由實施例來具體說明本發明之矽晶圓的製造方法及矽晶圓。

根據上述實施形態，將 $\text{NH}_3/\text{Ar}: 2\text{SLM}/2\text{SLM} \cdot \text{NH}_3/\text{N}_2: 2\text{SLM}/2\text{SLM}$ 作為環境氣體而分別施放時的熱處理溫度（退火溫度）及BMD密度之間的關係，如第6圖所示。此外，

五、發明說明（ 20 ）

同樣地，將 $\text{NH}_3/\text{Ar} : 2\text{SLM}/2\text{SLM}$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2 : 2\text{SLM}/2\text{SLM}$ 作為環境氣體實而分別施放時的熱處理溫度（退火溫度）與 DZ 寬度之間的關係，如第 7 圖所示。此外，作為比較例而與習知相同，將 $\text{N}_2 : 4\text{SLM}$ 當作環境氣體而予以施放時的情形亦如圖表所示。由第 6 圖及第 7 圖得知，在包含環境氣體之 NH_3 的本發明的熱處理中，即使在較低的熱處理溫度下也能獲得較以往更高的 BMD 密度，並獲得具充分實用性的 DZ 寬度。

此外，在以 $\text{NH}_3/\text{N}_2 : 2\text{SLM}/2\text{SLM}$ 作為環境氣體的條件下，將熱處理溫度設定在 1100°C 與 1150°C 時的熱處理時間（退火時間）與 BMD 密度之間的關係，如第 8 圖所示。由第 8 圖得知，在相同的熱處理時間之下，在高溫的 1150°C 的情況下比在 1100°C 的情況下可獲得更高的 BMD 密度。此外，其效果的差異，在熱處理時間較短時更為顯著。

此外，根據其他種種條件進行實驗的結果發現，根據本發明，即使較習知更低溫也能夠獲得充分的 BMD 密度，同時，即使變更本發明中的上述氮化氣體的環境氣體中的流量比，BMD 密度也不會有太大的變化。此外，還瞭解到在本發明中，當提昇冷卻速度時，其析出量會隨之增加。

此外，在滑移長度方面，可知在低溫下的熱處理其滑移長度較短，而冷卻速度高時則滑移長度將變短。另外，尚得知當環境氣體中含有氮時，其氮含量較少時，其滑移長度將變短。此乃氮被分解後，熱傳導率較高的 H(氫)會變少的緣故。因此，使用較低溫且包含流量比較少的氮的

五、發明說明 (21)

環境氣體來進行熱處理，並以高冷卻速度冷卻時，將更能夠抑制滑移，並獲得充分的 BMD 密度。

第 9 圖係利用習知方法(N_2/Ar 、 $1220^\circ C$)與本發明(NH_3/Ar)降低熱處理溫度以達到其滑移效果，而為了明確表示其效果，顯示以石英製的銷保持晶圓時，由銷的痕跡所形成的滑移長度。滑移長度係藉由射哥(Seco)蝕刻測定 $13\mu m$ 後的錯位位元的最大間隔。在習知方法中係延伸為 $3mm$ 長度的滑移，而在本發明中，則為 $0.4mm$ 以下。而在 $1130^\circ C$ 以下，則變為 0，且得知滑移長度已大幅降低。

此外，關於將 N_2/Ar 作為環境氣體使用的以往的 RTA 處理實施情形，與根據上述實施形態而於表面形成氧化氮化膜的情形，乃藉由 XPS 與濺射所組合而成的分析法，分析實際表面反應膜的組成，其分析之結果顯示於第 10A 圖及第 10B 圖。由該分析結果得知，在習知例的情況下，如第 10A 圖所示，於表面幾乎無法檢測出氧，而僅能檢測出矽與氮，相對於此，根據本實施形態之實施例，則如第 10B 圖所示，可於表面檢測出與氮相同程度的氧，並形成矽氧化氮化膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：矽晶圓之製造方法與矽晶圓)

本發明提供一種矽晶圓之製造方法與矽晶圓，其係具有於環境氣體 G 中對矽晶圓 W 進行熱處理而於內部形成新的空孔的熱處理程序，該熱處理程序的前述環境氣體，含有較可分解 N₂ 的溫度低的分解溫度的氮化氣體。本發明之矽晶圓之製造方法及矽晶圓，可實現熱處理的低溫化或短時間化，並抑制滑移之產生，而獲得良好之表面粗糙度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

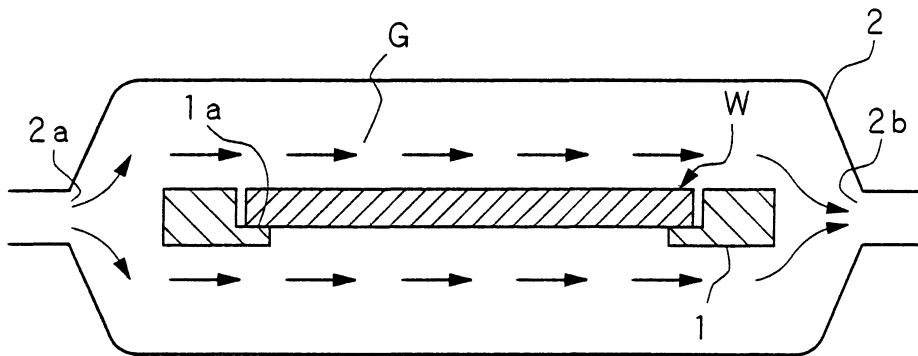
裝

英文發明摘要(發明之名稱：PRODUCTION METHOD FOR SILICON WAFER AND SILICON WAFER)

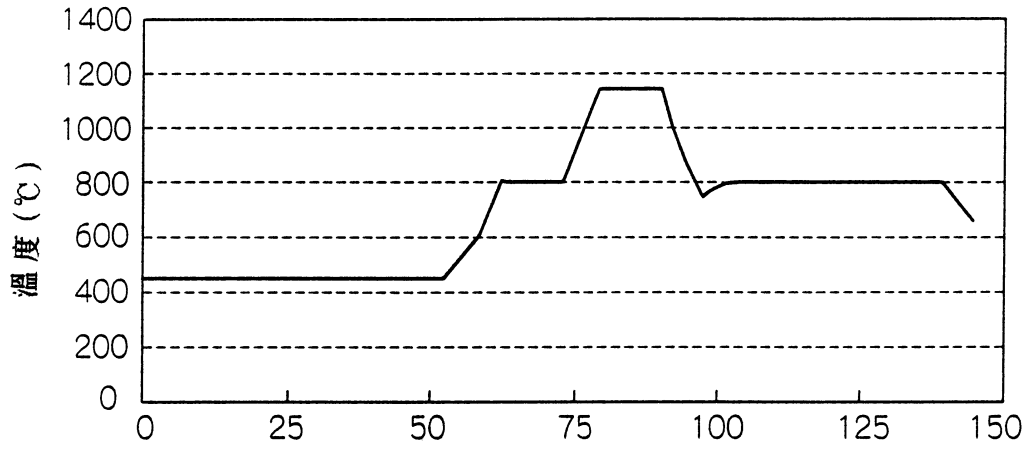
In a heat treatment step, voids are formed in a silicon wafer W by heat treatment of the silicon wafer W under an atmospheric gas G. The atmospheric gas G comprises a nitride gas having a low decomposition temperature which is lower than the decomposable temperature of N₂. Then, the heat treatment is carried out at low temperature for a short time, and slip occurrence is prevented, so that superior surface roughness is obtained.

訂

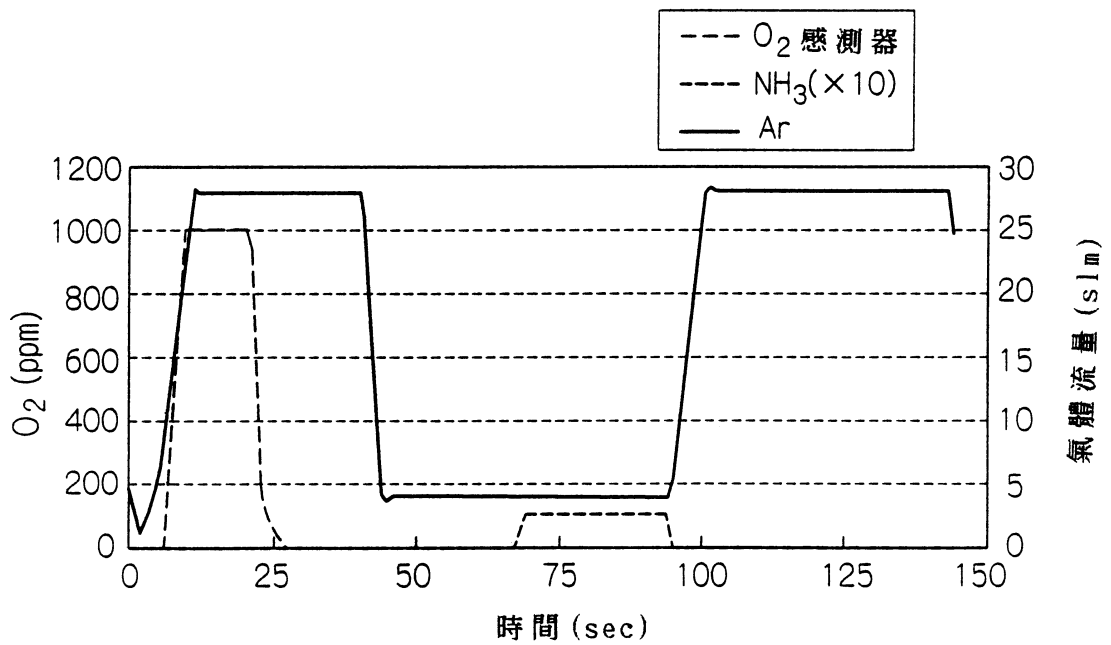
線



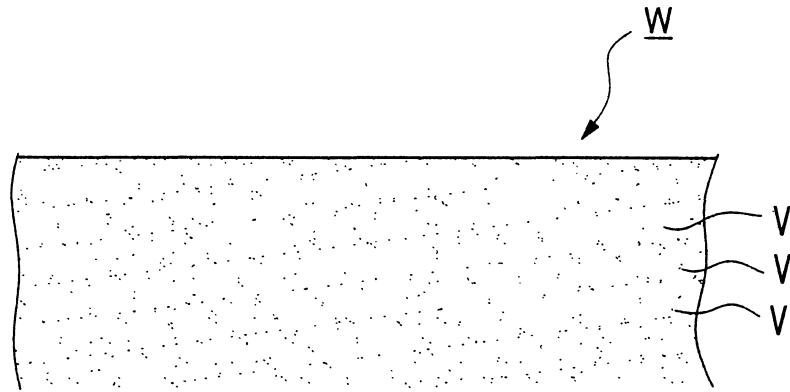
第 1 圖



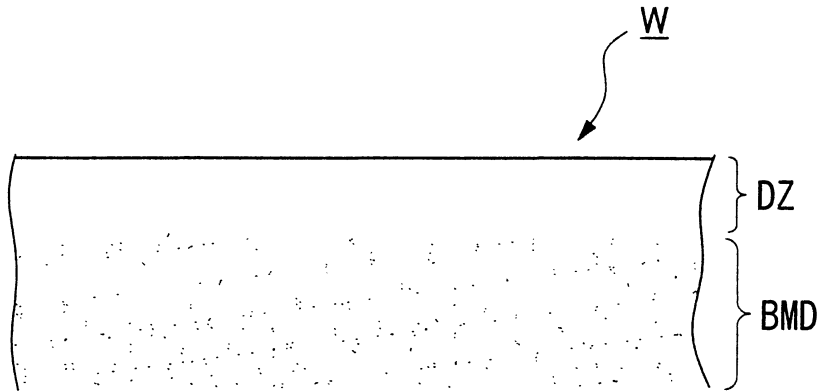
第2A圖



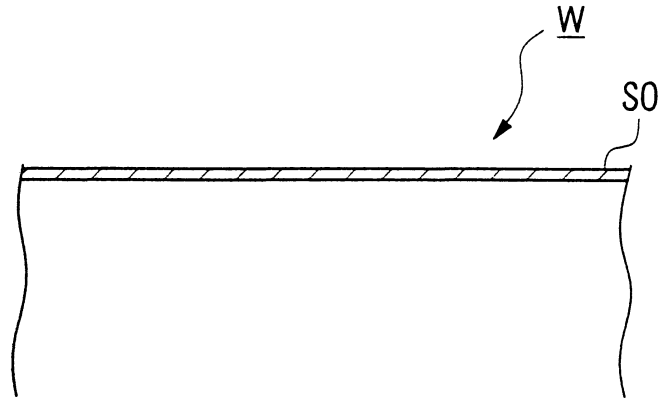
第2B圖



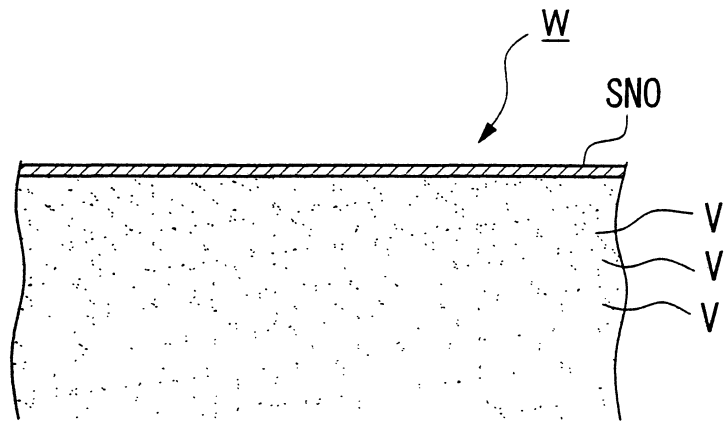
第3A圖



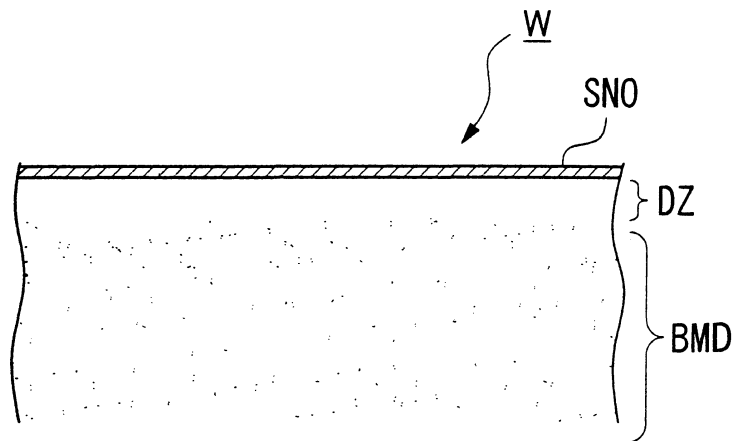
第3B圖



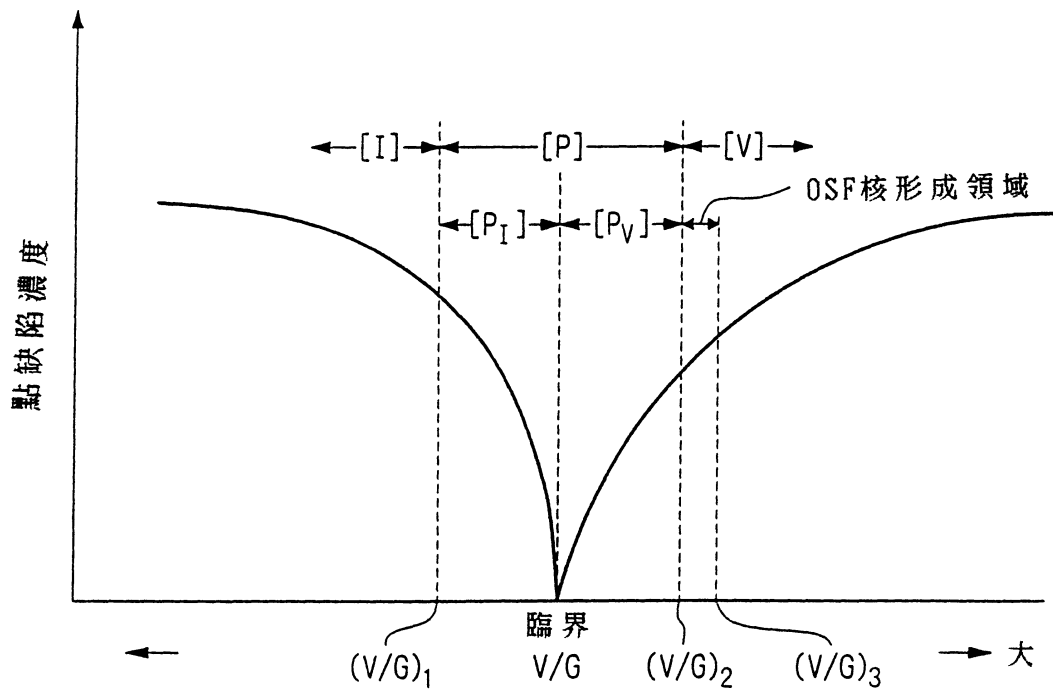
第4A圖



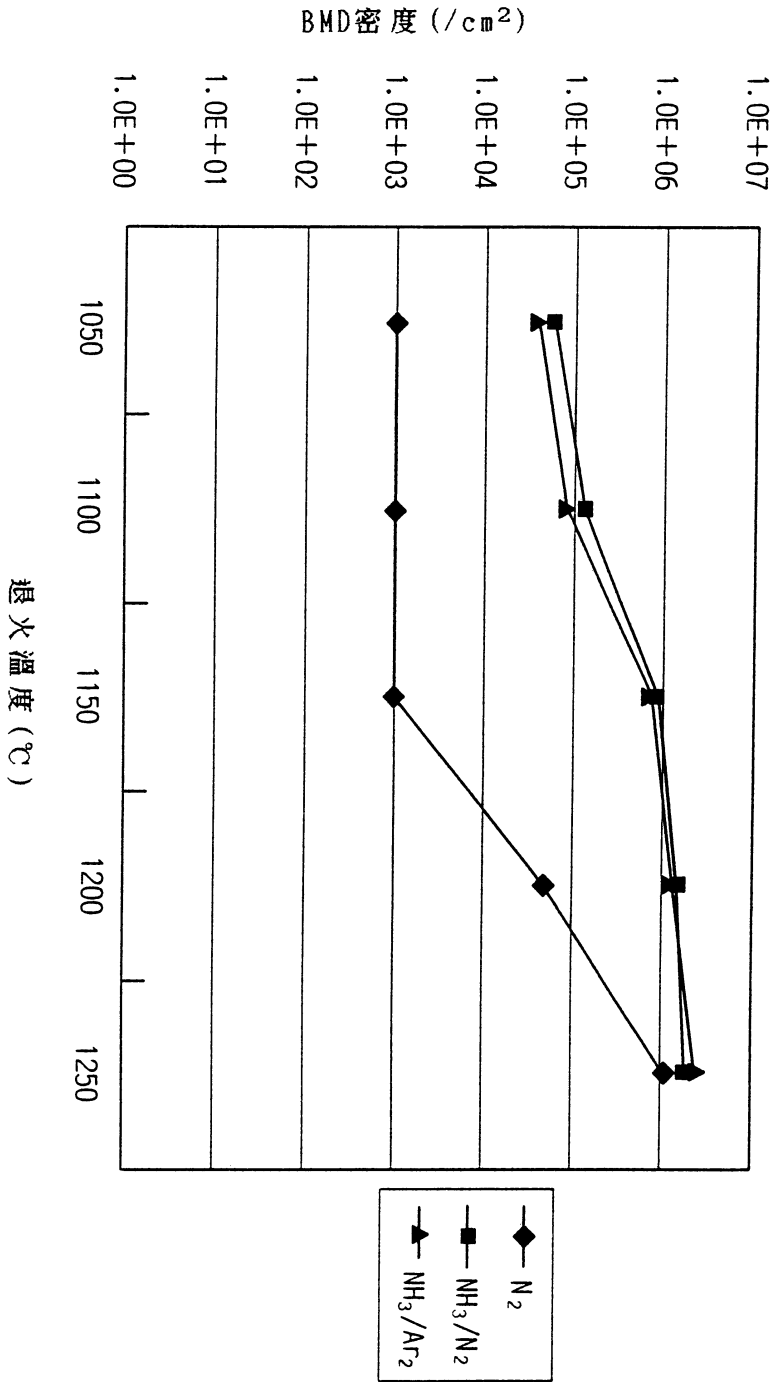
第4B圖



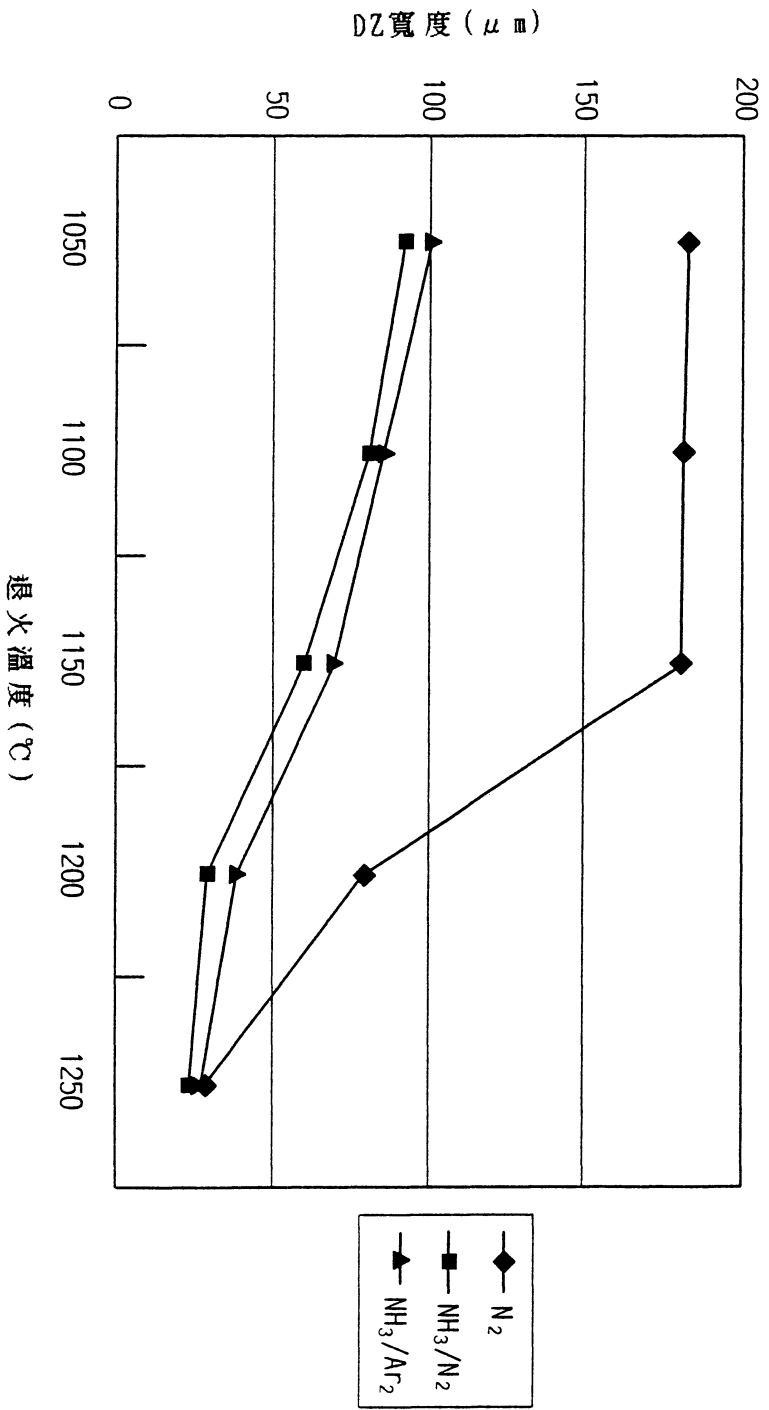
第4C圖



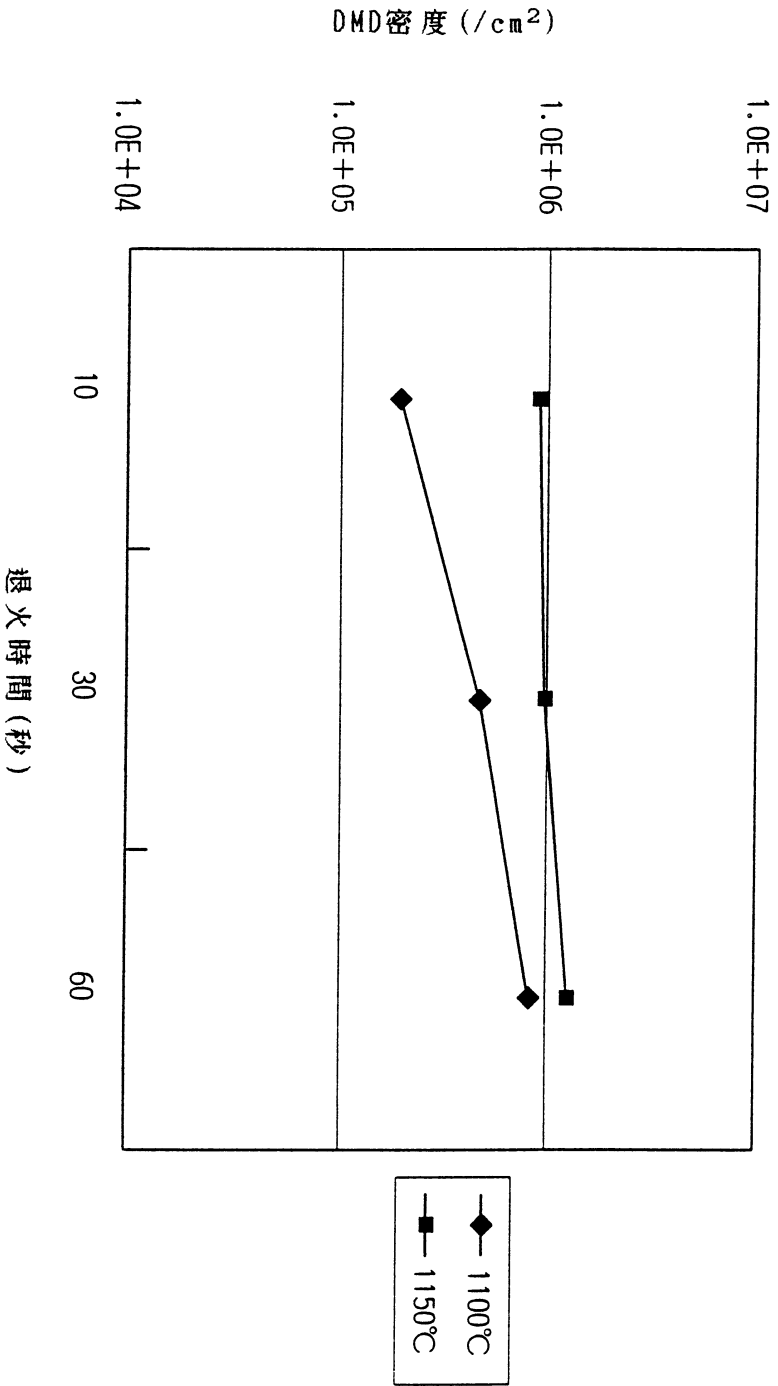
第 5 圖



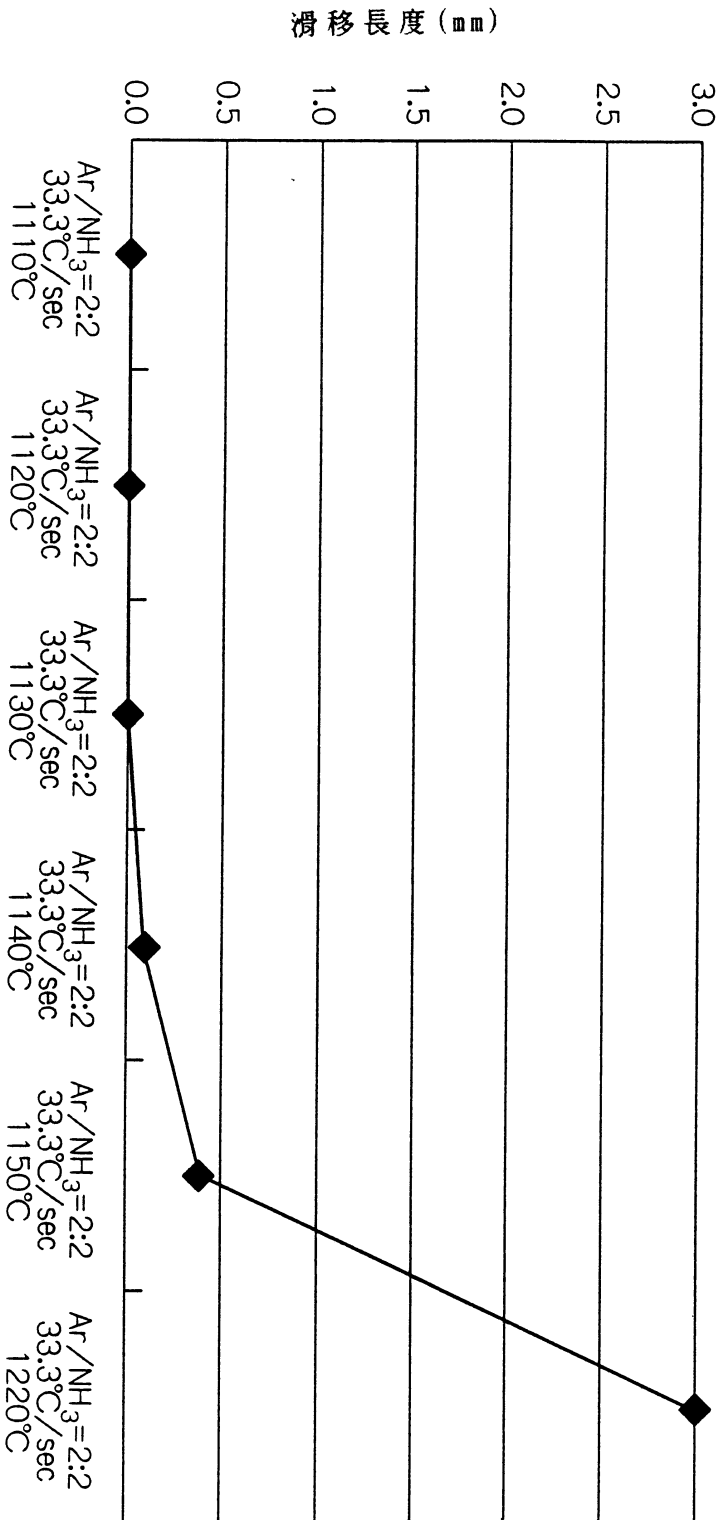
第 6 圖



第7圖

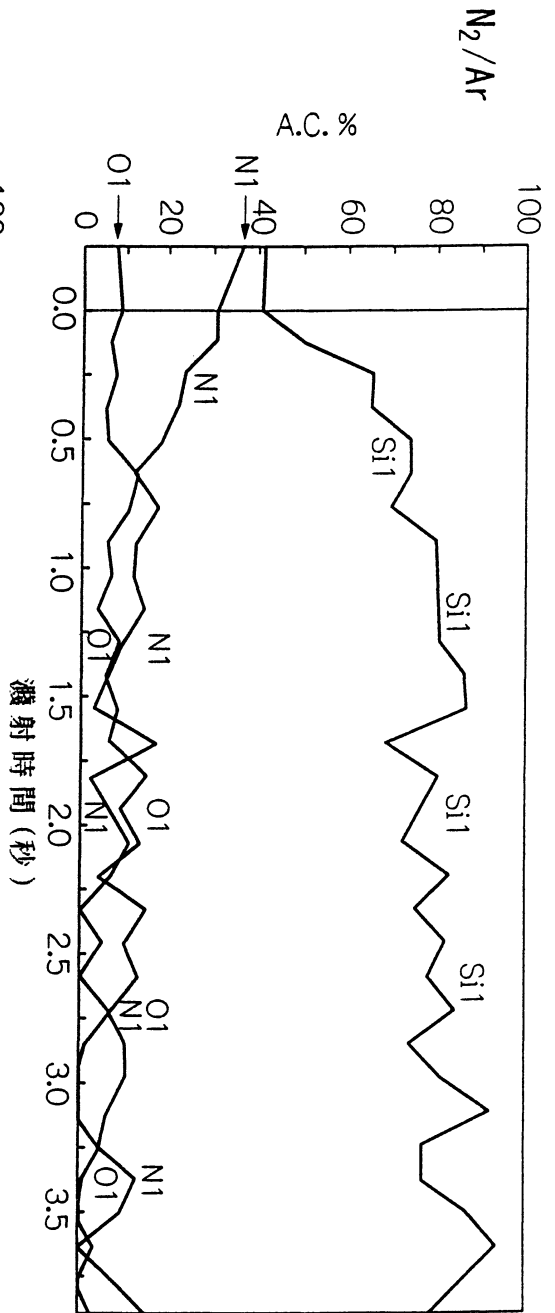


第 8 圖

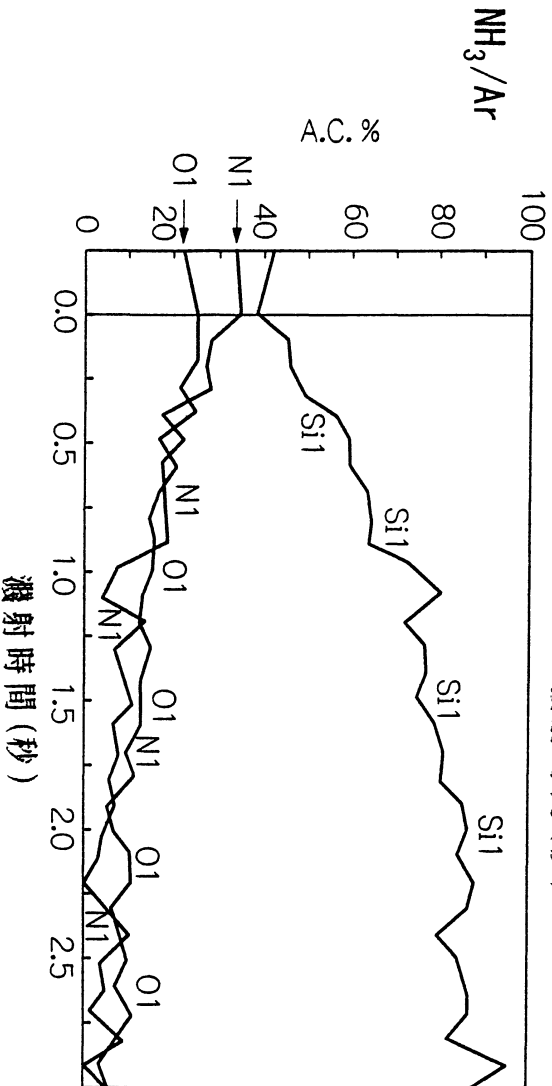


第 9 圖

第10A圖



第10B圖



第 90127991 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(92 年 3 月 20 日)

1. 一種矽晶圓之製造方法，具有於環境氣體中對矽晶圓進行熱處理而於內部形成新的空孔的熱處理程序，
其特徵為：前述熱處理程序的前述環境氣體，係包含有較可分解 N_2 的溫度低的分解溫度的氮化氣體。
2. 如申請專利範圍第 1 項之矽晶圓之製造方法，其中，前述氮化氣體係包含有 NH_3 。
3. 如申請專利範圍第 2 項之矽晶圓之製造方法，其中，前述氮化氣體係將前述 NH_3 之濃度設定在 0.5% 以上或將 NH_3 的流量設定在 10sccm 以上。
4. 如申請專利範圍第 1 項之矽晶圓之製造方法，其中，前述氮化氣體係被電漿化。
5. 如申請專利範圍第 1 項之矽晶圓之製造方法，其中，前述熱處理的溫度係在 $900^{\circ}C$ 到 $1200^{\circ}C$ 之間的溫度，而前述熱處理的時間係在 60sec 以下的時間。
6. 如申請專利範圍第 1 項之矽晶圓之製造方法，其中，在前述熱處理程序前，尚具有：將前述矽晶圓表面之氧化膜予以去除或予以薄膜化的氧化膜去除程序。
7. 如申請專利範圍第 6 項之矽晶圓之製造方法，其中，前述氧化膜去除程序，係在前述環境氣體中含有 NH_3 時，至少將前述氧化膜去除至其膜厚未滿 2nm 的程度。
8. 如申請專利範圍第 1 項之矽晶圓之製造方法，其中，

前述熱處理程序，係將前述矽晶圓配置在進行前述熱處理的反應室內，在進行去除該反應室內的環境氣體中所含有的氧氣的清除處理後，將含有前述氮化氣體的環境氣體供給至反應室內。

9. 如申請專利範圍第 1 項之矽晶圓之製造方法，其中，具備有：

在前述熱處理程序後，在比該熱處理程序低的溫度下對前述矽晶圓進行熱處理，而於表層形成無缺陷層，同時使氧析出至內部的空孔中之析出處理程序。

10. 一種矽晶圓，係藉由在包含有較可分解 N_2 的溫度低的分解溫度的氮化氣體之環境氣體中進行的熱處理而於內部形成新的空孔的矽晶圓。

11. 一種矽晶圓，係藉由熱處理而於內部形成新的空孔的矽晶圓，其特徵為：其表面具有在進行前述熱處理時表面經氮化而成的矽氧化氮化膜。

12. 如申請專利範圍第 11 項之矽晶圓，其中，

至少表層形成有無缺陷層，並且內部之前述空孔中析出有氧。