(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/157162 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/322 (2006.01) *H01L 21/265* (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/001892

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 19 日(19.03.2012)

(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 2011-107931 2011 年 5 月 13 日(13.05.2011) JP
特願 2011-107943 2011 年 5 月 13 日(13.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 門野 武(KADONO, Takeshi) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目２番１号 株式会社ＳＵＭＣＯ内 Tokyo (JP). 栗田 一成(KURITA, Kazunari) [JP/JP]; 〒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: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６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, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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,

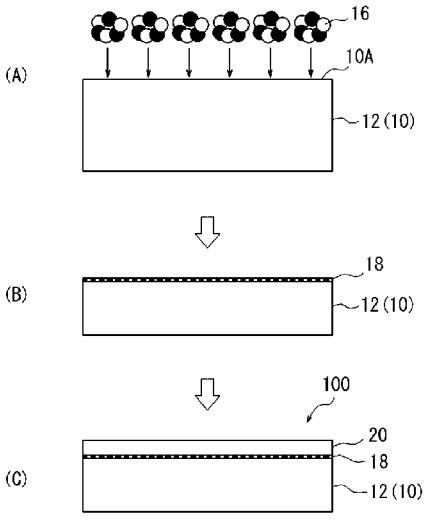
[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR EPITAXIAL WAFER, SEMICONDUCTOR EPITAXIAL WAFER, AND METHOD FOR MANUFACTURING SOLID-STATE IMAGE PICKUP ELEMENT

(54) 発明の名称 : 半導体エピタキシャルウェーハの製造方法、半導体エピタキシャルウェーハ、および固体撮像素子の製造方法

[図1]

FIG. 1



(57) **Abstract**: The present invention provides a method for more efficiently manufacturing semiconductor epitaxial wafers which can suppress metal contamination by having higher gettering performance. This method for manufacturing a semiconductor epitaxial wafer (100) is characterized in having: a first step, wherein cluster ions (16) are applied to a semiconductor wafer (10), and a modified layer (18) composed of constituent elements of the cluster ions (16) is formed on the surface (10A) of the semiconductor wafer; and a second step, wherein an epitaxial layer (20) is formed on the modified layer (18) of the semiconductor wafer (10).

(57) 要約: 本発明は、より高いゲッタリング能力を発揮することで金属汚染を抑制することが可能な半導体エピタキシャルウェーハをより効率的に製造する方法を提供する。本発明の半導体エピタキシャルウェーハ１００の製造方法は、半導体ウェーハ１０にクラスターイオン１６を照射して、この半導体ウェーハの表面１０Ａに、クラスターイオン１６の構成元素からなる改質層１８を形成する第１工程と、半導体ウェーハ１０の改質層１８上にエピタキシャル層２０を形成する第２工程と、を有することを特徴とする。

WO 2012/157162 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

半導体エピタキシャルウェーハの製造方法、半導体エピタキシャルウェーハ、および固体撮像素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体エピタキシャルウェーハの製造方法、半導体エピタキシャルウェーハ、および固体撮像素子の製造方法に関する。本発明は特に、より高いゲッタリング能力を発揮することで金属汚染を抑制することが可能な半導体エピタキシャルウェーハをより効率的に製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの特性を劣化させる要因として、金属汚染が挙げられる。例えば、裏面照射型固体撮像素子では、この素子の基板となる半導体エピタキシャルウェーハに混入した金属は、固体撮像素子の暗電流を増加させる要因となり、白傷欠陥と呼ばれる欠陥を生じさせる。裏面照射型固体撮像素子は、配線層などをセンサー部よりも下層に配置することで、外からの光をセンサーに直接取り込み、暗所などでもより鮮明な画像や動画を撮影することができるため、近年、デジタルビデオカメラやスマートフォンなどの携帯電話に広く用いられている。そのため、白傷欠陥を極力減らすことが望まれている。

[0003] ウェーハへの金属の混入は、主に半導体エピタキシャルウェーハの製造工程および固体撮像素子の製造工程（デバイス製造工程）において生じる。前者の半導体エピタキシャルウェーハの製造工程における金属汚染は、エピタキシャル成長炉の構成材からの重金属パーティクルによるもの、あるいは、エピタキシャル成長時の炉内ガスとして塩素系ガスを用いるために、その配管材料が金属腐食して発生する重金属パーティクルによるものなどが考えられる。近年、これら金属汚染は、エピタキシャル成長炉の構成材を耐腐食性に優れた材料に交換するなどにより、ある程度は改善されてきているが、十

分ではない。一方、後者の固体撮像素子の製造工程においては、イオン注入、拡散および酸化熱処理などの各処理中で、半導体基板の重金属汚染が懸念される。

[0004] そのため、従来は、半導体エピタキシャルウェーハに金属を捕獲するためのゲッタリングシンクを形成するか、あるいは高濃度ボロン基板などの金属の捕獲能力(ゲッタリング能力)が高い基板を用いて、半導体ウェーハへの金属汚染を回避していた。

[0005] 半導体ウェーハにゲッタリングシンクを形成する方法としては、半導体ウェーハの内部に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であり、ＢＭＤ：Bulk Micro Defectともいう。）や転位を形成するイントリンシックゲッタリング(ＩＧ)法と、半導体ウェーハの裏面にゲッタリングシンクを形成するエクストリンシックゲッタリング(ＥＧ)法が一般的である。

[0006] ここで、重金属のゲッタリング法の一手法として、半導体ウェーハ中にイオン注入によりゲッタリングサイトを形成する技術がある。特許文献１には、シリコンウェーハの一面から炭素イオンを注入して、炭素イオン注入領域を形成した後、この表面にシリコンエピタキシャル層を形成し、シリコンエピタキシャルウェーハとする製造方法が記載されている。この技術では、炭素イオン注入領域がゲッタリングサイトとして機能する。

[0007] また、特許文献２には、シリコンウェーハに炭素イオンを注入して炭素注入層を形成し、その後、イオン注入により乱れたウェーハの結晶性を回復させるための熱処理をＲＴＡ（Rapid Thermal Annealing）装置で行うことで、この回復熱処理工程を短縮させる技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平６－３３８５０７号公報

特許文献2：特開２００８－２９４２４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献１および特許文献２に記載された技術は、いずれもエピタキシャル層形成前にシングルイオンを半導体ウェーハに注入するものである。しかしながら、本発明者らの検討によれば、シングルイオン注入を施した半導体エピタキシャルウェーハから製造した固体撮像素子では、白傷欠陥を十分に抑えることができず、この半導体エピタキシャルウェーハにはより強力なゲッタリング能力が求められることがわかった。

[0010] また、シングルイオンの注入は半導体ウェーハの結晶性を大きく乱すため、エピタキシャル層形成前に半導体ウェーハに対して結晶性を回復させるための熱処理（以下、「回復熱処理」という。）を高温かつ長時間で施す必要がある。しかし、高温で長時間の回復熱処理はスループットの向上を阻害する。特許文献２でも、回復熱処理自体は短時間となっても、エピタキシャル装置とは別途のＲＴＡ装置で回復熱処理を行うため、やはり高いスループットを得ることはできない。

[0011] そこで本発明は、上記課題に鑑み、より高いゲッタリング能力を発揮することで金属汚染を抑制することが可能な半導体エピタキシャルウェーハをより効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らの更なる検討によれば、半導体ウェーハ上に形成したエピタキシャル層にクラスターイオンを照射することにより、シングルイオンを注入する場合に比べて、以下の有利な点があることを知見した。すなわち、クラスターイオンを照射した場合、シングルイオンと同等の加速電圧で照射しても、１原子または１分子あたりのエネルギーは、シングルイオンの場合より小さくして半導体ウェーハに衝突するため、照射した元素の深さ方向プロファイルのピーク濃度を高濃度とすることができ、ピーク位置をより半導体ウェーハ表面に近い位置に位置させることができる。その結果、ゲッタリング能力が向上することを知見した。また、クラスターイオン照射の場合、シングルイオン注入に比べて結晶に与えるダメージを軽減できるため、イオン照

射後に行う回復熱処理を省略することができることを知見した。本発明者らは上記知見に基づき、本発明を完成させるに至った。

[0013] すなわち、本発明の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法は、半導体ウェーハにクラスターイオンを照射して、該半導体ウェーハの表面に、前記クラスターイオンの構成元素からなる改質層を形成する第１工程と、前記半導体ウェーハの改質層上にエピタキシャル層を形成する第２工程と、を有することを特徴とする。

[0014] ここで、前記半導体ウェーハはシリコンウェーハとすることができる。

[0015] また、前記半導体ウェーハは、シリコンウェーハの表面にシリコン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としてもよく、この場合、前記第１工程において前記改質層は前記シリコンエピタキシャル層の表面に形成される。

[0016] 本発明では、前記第１工程の後、前記半導体ウェーハに対して結晶性回復のための熱処理を行うことなく、前記半導体ウェーハをエピタキシャル成長装置に搬送して第２工程を行うことができる。

[0017] ここで、前記クラスターイオンが、構成元素として炭素を含むことが好ましく、構成元素として炭素を含む２種以上の元素を含むことがより好ましい。

[0018] また、前記第１工程では、前記半導体ウェーハの表面からの深さが１５０ｎｍ以下の範囲内に、前記改質層における前記構成元素の深さ方向の濃度プロファイルのピークが位置するように、前記クラスターイオンを照射することができる。

[0019] また、第１工程は、クラスターイオンの加速電圧が１００ｋｅＶ/Cluster未満、クラスターサイズが１００個以下、クラスタードーズ量が1×10^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下の条件で行うことが好ましい。さらに、前記第１工程は、クラスターイオンの加速電圧が８０ｋｅＶ/Cluster以下、クラスターサイズが６０個以下、クラスタードーズ量が5×10^{13}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下の条件で行うとより好ましい。

[0020] 次に、本発明の半導体エピタキシャルウェーハは、半導体ウェーハと、該半導体ウェーハの表面に形成された、該半導体ウェーハ中に固溶した所定元素からなる改質層と、該改質層上のエピタキシャル層と、を有し、前記改質層における前記所定元素の深さ方向の濃度プロファイルの半値幅が１００ｎｍ以下であることを特徴とする。

[0021] ここで、前記半導体ウェーハはシリコンウェーハとすることができる。

[0022] また、前記半導体ウェーハは、シリコンウェーハの表面にシリコン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としてもよく、この場合、前記改質層は前記シリコンエピタキシャル層の表面に位置する。

[0023] さらに、前記半導体ウェーハの表面からの深さが１５０ｎｍ以下の範囲内に、前記改質層における前記濃度プロファイルのピークが位置すると好ましく、そのピーク濃度が、1×10^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上であると好ましい。

[0024] ここで、前記所定元素が炭素を含むことが好ましく、前記所定元素が炭素を含む２種以上の元素を含むことがより好ましい。

[0025] そして、本発明の固体撮像素子の製造方法は、上記いずれか１つの製造方法で製造されたエピタキシャルウェーハまたは上記いずれか１つのエピタキシャルウェーハの、表面に位置するエピタキシャル層に、固体撮像素子を形成することを特徴とする。

発明の効果

[0026] 本発明の半導体ウェーハの製造方法によれば、半導体ウェーハにクラスターイオンを照射して、この半導体ウェーハの表面に前記クラスターイオンの構成元素からなる改質層を形成したので、この改質層がより高いゲッタリング能力を発揮することで、金属汚染を抑制することが可能な半導体エピタキシャルウェーハを製造することができる。また、クラスターイオン照射の場合、シングルイオン注入に比べて結晶に与えるダメージを軽減できるため、イオン照射後に行う回復熱処理を省略することができ、半導体エピタキシャルウェーハをより効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の一実施形態による半導体エピタキシャルウェーハ１００の製造方法を説明する摸式断面図である。

[図2]本発明の他の実施形態による半導体エピタキシャルウェーハ２００の製造方法を説明する摸式断面図である。

[図3]（Ａ）はクラスターイオンを照射する場合の照射メカニズムを説明する模式図、（Ｂ）はシングルイオンを注入する場合の注入メカニズムを説明する模式図である。

[図4]実施例１－２および比較例１－２について、シリコンウェーハの表面からの深さに対する炭素濃度の分布を表すグラフ（濃度プロファイル）である。

[図5]実施例１－２および比較例１－２について、Ｎｉのゲッタリング能力を比較したグラフである。

[図6]実施例１－２および比較例１－２について、Ｃｕのゲッタリング能力を比較したグラフである。

[図7]実施例１－２および比較例１－２のＬＰＤマップである。

[図8]実施例２－２および比較例２－２について、シリコンウェーハの表面からの深さに対する炭素濃度の分布を表すグラフ（濃度プロファイル）である。

[図9]実施例２－２および比較例２－２について、Ｎｉのゲッタリング能力を比較したグラフである。

[図10]実施例２－２および比較例２－２について、Ｃｕのゲッタリング能力を比較したグラフである。

[図11]実施例２－２および比較例２－２のＬＰＤマップである。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面を参照しつつ本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、同一の構成要素には原則として同一の参照番号を付して、説明を省略する。また、図１および図２では説明の便宜上、実際の厚さの割合とは異なり、半導体

ウェーハ１０に対して第１および第２エピタキシャル層１４，２０の厚さを誇張して示す。

[0029] （半導体エピタキシャルウェーハの製造方法）

本発明の第１実施形態による半導体エピタキシャルウェーハ１００の製造方法は、図１に示すように、半導体ウェーハ１０にクラスターイオン１６を照射して、半導体ウェーハ１０の表面１０Ａに、このクラスターイオン１６の構成元素からなる改質層１８を形成する第１工程（図１（Ａ），（Ｂ））と、半導体ウェーハ１０の改質層１８上にエピタキシャル層２０を形成する第２工程（図１（Ｃ））と、を有することを特徴とする。図１（Ｃ）は、この製造方法の結果得られた半導体エピタキシャルウェーハ１００の模式断面図である。

[0030] 半導体ウェーハ１０としては、例えばシリコン、化合物半導体（ＧａＡｓ、ＧａＮ、ＳｉＣ）からなり、表面にエピタキシャル層を有しないバルクの単結晶ウェーハが挙げられるが、裏面照射型固体撮像素子を製造する場合、一般的にはバルクの単結晶シリコンウェーハを用いる。また、半導体ウェーハ１０は、チョクラルスキ法（ＣＺ法）や浮遊帯域溶融法（ＦＺ法）により育成された単結晶シリコンインゴットをワイヤーソー等でスライスしたものを使用することができる。また、より高いゲッタリング能力を得るために、炭素および／または窒素を添加してもよい。また、任意の不純物を添加して、ｎ型またはｐ型としてもよい。図１に示した第１実施形態は、半導体ウェーハ１０として、表面にエピタキシャル層を有しないバルク半導体ウェーハ１２を用いる例である。

[0031] また、半導体ウェーハ１０としては、図２（Ａ）に示すように、バルク半導体ウェーハ１２表面に半導体エピタキシャル層（第１エピタキシャル層）１４が形成されたエピタキシャル半導体ウェーハを挙げることもできる。例えば、バルクの単結晶シリコンウェーハの表面にシリコン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る。シリコンエピタキシャル層は、ＣＶＤ法により一般的な条件で形成することができる。第１エピ

タキシャル層１４は、厚さが０．１～１０μｍの範囲内とすることが好ましく、０．２～５μｍの範囲内とすることがより好ましい。

[0032] この例として、本発明の第２実施形態による半導体エピタキシャルウェーハ２００の製造方法は、図２に示すように、バルク半導体ウェーハ１２の表面（少なくとも片面）に第１エピタキシャル層１４が形成された半導体ウェーハ１０にクラスターイオン１６を照射して、半導体ウェーハの表面１０Ａ（本実施形態では第１エピタキシャル層１４の表面）に、クラスターイオン１６の構成元素からなる改質層１８を形成する第１工程（図１（Ａ）～（Ｃ））と、半導体ウェーハ１０の改質層１８上にエピタキシャル層２０を形成する第２工程（図１（Ｄ））と、を有することを特徴とする。図１（Ｄ）は、この製造方法の結果得られた半導体エピタキシャルウェーハ２００の模式断面図である。

[0033] ここで、本発明の特徴的工程は、図１（Ａ）および図２（Ｂ）に示すクラスターイオン照射工程である。この工程を採用することの技術的意義を、作用効果とともに説明する。クラスターイオン１６を照射した結果形成される改質層１８は、クラスターイオン１６の構成元素が半導体ウェーハの表面の結晶の格子間位置または置換位置に固溶して局所的に存在する領域であり、ゲッタリングサイトとして働く。その理由は、以下のように推測される。すなわち、クラスターイオンの形態で照射された炭素やホウ素などの元素は、シリコン単結晶の置換位置・格子間位置に高密度で局在する。そして、シリコン単結晶の平衡濃度以上にまで炭素やホウ素を固溶すると、重金属の固溶度（遷移金属の飽和溶解度）が極めて増加することが実験的に確認された。つまり、平衡濃度以上にまで固溶した炭素やホウ素により重金属の固溶度が増加し、これにより重金属に対する捕獲率が顕著に増加したものと考えられる。

[0034] ここで、本発明ではクラスターイオン１６を照射するため、シングルイオンを注入する場合に比べて、より高いゲッタリング能力を得ることができ、回復熱処理も省略することができる。そのため、高いゲッタリング能力を有

する半導体エピタキシャルウェーハ１００，２００をより効率的に製造することが可能となり、本製法により得られる半導体エピタキシャルウェーハ１００，２００から製造した裏面照射型固体撮像素子は、白傷欠陥の発生がより低減する。なお、本明細書において「クラスターイオン」とは、原子または分子が複数集合して塊となったクラスターに正電荷または負電荷を与え、イオン化したものを意味する。クラスターは、複数（通常２～２０００個程度）の原子または分子が互いに結合した塊状の集団である。

[0035] 本発明者らは、このような効果が得られる作用を以下のように考えている。

[0036] シリコンウェーハに、例えば炭素のシングルイオンを注入する場合、図３（Ｂ）に示すように、シングルイオンは、シリコンウェーハを構成するシリコン原子を弾き飛ばし、シリコンウェーハ中の所定深さ位置に注入される。注入深さは、注入イオンの構成元素の種類およびイオンの加速電圧に依存する。この場合、シリコンウェーハの深さ方向における炭素の濃度プロファイルは、比較的ブロードになり、注入された炭素の存在領域は概ね０．５～１μｍ程度となる。複数種のイオンを同一エネルギーで同時照射した場合には、軽い元素ほど深く注入され、すなわち、それぞれの元素の質量に応じた異なる位置に注入されるため、注入元素の濃度プロファイルはよりブロードになる。また、イオン注入後にエピタキシャル層を形成する過程で、注入元素が熱により拡散することも、濃度プロファイルがブロードになる原因である。

[0037] さらに、シングルイオンは一般的に１５０～２０００ｋｅＶ程度の加速電圧で注入するが、各イオンがそのエネルギーをもってシリコン原子と衝突するため、シングルイオンが注入されたシリコンウェーハ表面部の結晶性が乱れ、その後にウェーハ表面上に成長させるエピタキシャル層の結晶性を乱す。また、加速電圧が大きいほど、結晶性が大きく乱れる。そのため、イオン注入後に乱れた結晶性を回復させるための熱処理（回復熱処理）を高温かつ長時間で行う必要がある。

[0038] 一方、シリコンウェーハに、例えば炭素とホウ素からなるクラスターイオンを注入する場合、図３（Ａ）に示すように、クラスターイオン１６は、シリコンウェーハに注入されるとそのエネルギーで瞬間的に１３５０～１４００℃程度の高温状態となり、シリコンが融解する。その後、シリコンは急速に冷却され、シリコンウェーハ中の表面近傍に炭素およびホウ素が固溶する。すなわち、本明細書における「改質層」とは、照射するイオンの構成元素が半導体ウェーハ表面の結晶の格子間位置または置換位置に固溶した層を意味し、ＳＩＭＳでシリコンウェーハの深さ方向における構成元素の濃度分布を測定した際に、構成元素がバックグラウンドより多く検出される範囲として特定される。シリコンウェーハの深さ方向における炭素およびホウ素の濃度プロファイルは、クラスターイオンの加速電圧およびクラスターサイズに依存するが、シングルイオンの場合に比べてシャープになり、照射された炭素およびホウ素の存在領域は概ね５００ｎｍ以下の領域（例えば５０～４００ｎｍ程度）となる。また、モノマーイオンと比較して照射されるイオンがクラスターを形成していることから、結晶格子をチャネリングすることがなく、構成元素の熱拡散が抑制されることも、濃度プロファイルがシャープになる原因である。その結果、炭素およびホウ素の析出領域を局所的にかつ高濃度にすることができる。また、シリコンウェーハの表面近傍に改質層１８が形成されるため、より近接ゲッタリングが可能となる。その結果、より高いゲッタリング能力を得ることができるものと考えられる。なお、クラスターイオンの形態であれば、複数種のイオンを同時に照射しても、これらのイオンが異なる深さに注入されることなく、表面近傍に照射イオンの構成元素を位置させることができることも好ましい。

[0039] また、クラスターイオンは一般的に１０～１００ｋｅＶ/Cluster程度の加速電圧で照射するが、クラスターは複数の原子または分子の集合体であるため、１原子または１分子あたりのエネルギーを小さくして打ち込むことができるため、半導体ウェーハの結晶へ与えるダメージは小さい。さらに、上記のような注入メカニズムの相違にも起因して、クラスターイオン照射の方が

シングルイオン注入よりも半導体ウェーハの結晶性を乱さない。そのため、第１工程の後、半導体ウェーハ１０に対して回復熱処理を行うことなく、半導体ウェーハ１０をエピタキシャル成長装置に搬送して第２工程を行うことができる。

[0040] クラスターイオン１６は結合様式によって多種のクラスターが存在し、例えば以下の文献に記載されるような公知の方法で生成することができる。ガスクラスタービームの生成法として、（１）特開平９－４１１３８号公報、（２）特開平４－３５４８６５号公報、イオンビームの生成法として、（１）荷電粒子ビーム工学：石川　順三：ISBN978-4-339-00734-3 :コロナ社、（２）電子・イオンビーム工学：電気学会：ISBN4-88686-217-9 :オーム社、（３）クラスターイオンビーム基礎と応用：ISBN4-526-05765-7:日刊工業新聞社。また、一般的に、正電荷のクラスターイオンの発生にはニールセン型イオン源あるいはカウフマン型イオン源が用いられ、負電荷のクラスターイオンの発生には体積生成法を用いた大電流負イオン源が用いられる。

[0041] 以下で、クラスターイオンの照射条件について説明する。まず、照射する元素は特に限定されず、炭素、ホウ素、燐、砒素などを挙げることができる。しかし、より高いゲッタリング能力を得る観点から、クラスターイオンが、構成元素として炭素を含むことが好ましい。格子位置の炭素原子は共有結合半径がシリコン単結晶と比較して小さいため、シリコン結晶格子の収縮場が形成されるため、格子間の不純物を引き付けるゲッタリング能力が高い。

[0042] また、構成元素として炭素を含む２種以上の元素を含むことがより好ましい。析出元素の種類により効率的にゲッタリング可能な金属の種類が異なるため、２種以上の元素を固溶させることにより、より幅広い金属汚染に対応できるからである。例えば、炭素の場合、ニッケルを効率的にゲッタリングすることができ、ホウ素の場合、銅、鉄を効率的にゲッタリングすることができる。

[0043] イオン化させる化合物も特に限定されないが、イオン化に適した化合物を列挙すると、炭素源としては、エタン、メタン、プロパン、ベンジルガス（

C_7H_7）、二酸化炭素（CO_2）などが挙げられ、ホウ素源としては、ジボラン、デカボランガス（$B_{10}H_{14}$）などを挙げることができる。例えば、ベンジルガスとデカボランガスを混合したガスを材料ガスとした場合、炭素、ホウ素および水素が集合した水素化合物クラスターを生成することができる。また、シクロヘキサン（C_6H_{12}）を材料ガスとすれば、炭素および水素からなるクラスターイオンを生成することができる。

[0044] 次に、クラスターイオンの加速電圧およびクラスターサイズを制御することにより、改質層１８における構成元素の深さ方向の濃度プロファイルのピークの位置を制御することができる。本明細書において「クラスターサイズ」とは、１つのクラスターを構成する原子または分子の個数を意味する。

[0045] 本実施形態の第１工程では、より高いゲッタリング能力を得る観点から、半導体ウェーハ１０の表面１０Ａからの深さが１５０ｎｍ以下の範囲内に、改質層１８における構成元素の深さ方向の濃度プロファイルのピークが位置するように、クラスターイオン１６を照射する。なお、本明細書において、「構成元素の深さ方向の濃度プロファイル」は、構成元素が２種以上の元素を含む場合は、合計ではなく、それぞれ単独の元素についてのプロファイルを意味するものとする。

[0046] ピーク位置を当該深さの範囲に設定するために必要な条件として、クラスターイオンの加速電圧は、０ｋｅＶ/Cluster超え１００ｋｅＶ/Cluster未満とし、好ましくは、８０ｋｅＶ/Cluster以下、さらに好ましくは６０ｋｅＶ/Cluster以下とする。また、クラスターサイズは２～１００個、好ましくは６０個以下、より好ましくは５０個以下とする。

[0047] なお、加速電圧の調整には、（１）静電加速、（２）高周波加速の２方法が一般的に用いられる。前者の方法としては、複数の電極を等間隔に並べ、それらの間に等しい電圧を印加して、軸方向に等加速電界を作る方法がある。後者の方法としては、イオンを直線状に走らせながら高周波を用いて加速する線形ライナック法がある。また、クラスターサイズの調整は、ノズルから噴出されるガスのガス圧力および真空容器の圧力、イオン化する際のフィ

ラメントへ印加する電圧などを調整することにより行うことができる。なお、クラスターサイズは、四重極高周波電界による質量分析またはタイムオブフライト質量分析によりクラスター個数分布を求め、クラスター個数の平均値をとることにより求めることができる。

[0048] また、クラスターイオンのドーズ量は、イオン照射時間を制御することにより調整することができる。本実施形態では、クラスタードーズ量は１×１０^{13}～１×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}とし、好ましくは５×１０^{13}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下とする。１×１０^{13}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}未満の場合、ゲッタリング能力を十分に得ることができない可能性があり、１×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}超えの場合、エピタキシャル表面に大きなダメージを与えるおそれがあるからである。

[0049] 本実施形態によれば、既述のとおり、ＲＴＡ／ＲＴＯなど、エピタキシャル装置とは別個の急速急冷加熱装置を用いて回復熱処理を行う必要がない。それは、以下に述べるエピタキシャル層２０を形成するためのエピタキシャル装置内で、エピタキシャル成長に先立ち行われる水素ベーク処理によって、半導体ウェーハ１０の結晶性を十分回復させることができるからである。水素ベーク処理の一般的な条件は、エピタキシャル成長装置内を水素雰囲気とし、１１００～１１１５℃程度の状態から、１～１５℃／秒の速度で１１２０～１１５０℃程度に昇温させ、この温度で３０秒～１分維持するものである。

[0050] もちろん第１工程の後、第２工程の前に、エピタキシャル装置とは別個の急速急冷加熱装置を用いて回復熱処理を行ってもよい。しかしその場合でも、１０００℃以下かつ１０秒未満という従来よりも短時間の条件で結晶性を十分に回復させることができる。

[0051] 改質層１８上に形成する第２エピタキシャル層２０としては、シリコンエピタキシャル層が挙げられ、一般的な条件により形成することができる。例えば、水素をキャリアガスとして、ジクロロシラン、トリクロロシランなどのソースガスをチャンバー内に導入し、１０００～１１５０℃程度でＣＶＤ

法により半導体ウェーハ１０上にエピタキシャル成長させることができる。エピタキシャル層２０は、厚さが１～１０μｍの範囲内とすることが好ましく、３～５μｍとすることがより好ましい。１μｍ未満の場合、半導体ウェーハ１０からのドーパントの外方拡散により第２エピタキシャル層２０の抵抗率が変化してしまう可能性があり、また、１０μｍ超えの場合、固体撮像素子の分光感度特性に影響が生じるおそれがあるからである。第２エピタキシャル層２０は裏面照射型固体撮像素子を製造するためのデバイス層となる。

[0052] なお、図２に示す第２実施形態では、クラスターイオン照射をバルク半導体ウェーハ１２ではなく第１エピタキシャル層１４に行うことも特徴の１つである。バルク半導体ウェーハはエピタキシャル層に比べて酸素濃度が２桁程度高い。そのため、バルク半導体ウェーハ中に形成された改質層は、エピタキシャル層に形成された改質層よりも多くの酸素が拡散され、多くの酸素を捕獲する。捕獲された酸素はデバイス工程中に捕獲サイトから再放出され、デバイスの活性領域に拡散し、点欠陥を形成するため、デバイスの電気特性に悪影響を与える。したがって、固溶酸素濃度が低いエピタキシャル層にイオン注入し、酸素の拡散の影響をほとんど無視できるエピタキシャル層にゲッタリング層を形成することがデバイス工程において重要な設計条件となる。

[0053] （半導体エピタキシャルウェーハ）

次に、上記製造方法により得られる半導体エピタキシャルウェーハ１００，２００について説明する。第１実施形態による半導体エピタキシャルウェーハ１００および第２実施形態による半導体エピタキシャルウェーハ２００は、図１（Ｃ）および図２（Ｄ）に示すように、半導体ウェーハ１０と、この半導体ウェーハ１０の表面に形成され、半導体ウェーハ１０中に固溶した所定元素からなる改質層１８と、この改質層１８上のエピタキシャル層２０と、を有する。そして、いずれにおいても改質層１８における所定元素の深さ方向の濃度プロファイルの半値幅Ｗが１００ｎｍ以下であることを特徴と

する。すなわち、本発明の製造方法によれば、シングルイオン注入に比べて、クラスターイオンを構成する元素の析出領域を局所的かつ高濃度にすることができ、その結果、上記半値幅Wを１００ｎｍ以下とすることが可能となった。また、高いゲッタリング能力を得る観点から、半値幅Wは８５ｎｍ以下とすることがより好ましく、下限としては１０ｎｍと設定することができる。なお、本明細書における「深さ方向の濃度プロファイル」は、ＳＩＭＳ（二次イオン質量分析計）にて測定した深さ方向の濃度分布を意味する。

[0054] 所定元素としては、半導体ウェーハの主材料（シリコンウェーハの場合、シリコン）以外の元素であれば特に限定されないが、炭素または炭素を含む２種以上の元素とすることが好ましいのは既述のとおりである。

[0055] より高いゲッタリング能力を得る観点から、半導体エピタキシャルウェーハ１００，２００のいずれも、半導体ウェーハ１０の表面からの深さが１５０ｎｍ以下の範囲内に、改質層１８における濃度プロファイルのピークが位置することが好ましい。また、濃度プロファイルのピーク濃度が、1×10^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、1×10^{17}～1×10^{22}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の範囲内がより好ましく、1×10^{19}～1×10^{21}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の範囲内がさらに好ましい。

[0056] また、改質層１８の深さ方向厚みは、上記濃度プロファイルのうちバックグラウンドより高い濃度が検出される深さ領域の厚みとして定義されるが、３０～４００ｎｍの範囲内とすることができる。

[0057] 本実施形態の半導体エピタキシャルウェーハ１００，２００によれば、従来に比べ高いゲッタリング能力を発揮することで、金属汚染をより抑制することが可能である。

[0058] （固体撮像素子の製造方法）

本発明の実施形態による固体撮像素子の製造方法は、上記の製造方法で製造されたエピタキシャルウェーハまたは上記のエピタキシャルウェーハ、すなわち半導体エピタキシャルウェーハ１００，２００の表面に位置するエピタキシャル層２０に、固体撮像素子を形成することを特徴とする。この製造

方法により得られる固体撮像素子は、従来に比べ白傷欠陥の発生を十分に抑制することができる。

[0059] 以上、本発明の代表的な実施形態を説明したが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。例えば、半導体ウェーハ１０上に２層のエピタキシャル層を形成しても良い。

実施例

[0060] （実験例１）

（実施例１－１）

ＣＺ結晶から得たｎ型シリコンウェーハ（厚さ：７２５μｍ、ドーパント種類：燐、ドーパント濃度：１×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}）を用意した。次に、クラスターイオン発生装置（日新イオン機器社製、型番：CLARIS）を用いて、表１に記載の条件でクラスターイオンを生成し、シリコンウェーハに照射した。その後、クラスターイオン照射により乱れた結晶性を回復するのに十分な熱処理として、ＲＴＡ装置（マトソンサーマルプロダクト社製）により表１に記載の条件の回復熱処理を行った。その後、シリコンウェーハを枚葉式エピタキシャル成長装置（アプライドマテリアルズ社製）内に搬送し、装置内で１１２０℃の温度で３０秒の水素ベーク処理を施した後、水素をキャリアガス、ジクロロシランをソースガスとして１１５０℃でＣＶＤ法により、シリコンウェーハ上にシリコンのエピタキシャル層（厚さ：４μｍ、ドーパント種類：燐、ドーパント濃度：１×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}）をエピタキシャル成長させ、本発明に従うシリコンエピタキシャルウェーハとした。

[0061] （実施例１－２～１－４）

クラスターイオン照射条件および回復熱処理条件を表１のとおり変更した以外は、実施例１と同様にして本発明に従うシリコンエピタキシャルウェーハを製造した。実施例１－２，１－４はＲＴＡ装置による回復熱処理を行わなかった。なお、実施例１－１～１－４では、８０ｋｅＶ/Clusterでクラスターイオンを照射したが、各クラスターは、３つの炭素原子（原子量１２）

および３つの水素原子（原子量１）からなる。そのため、炭素原子１つが受けるエネルギーは、８０×{１２×３／（１２×３＋１×３）}／３＝２４．６ｋｅＶとなる。

[0062] （比較例１－１～１－２）

クラスターイオン照射工程に替えて、表１に示す条件でシングルイオン注入工程を行った以外は、各実施例と同様にして、比較例にかかるシリコンエピタキシャルウェーハを製造した。なお、比較例１－１～１－２では、各シングルイオンが１００ｋｅＶのエネルギーでシリコンウェーハに照射される。

[0063] ＜評価方法および評価結果＞

上記実施例および比較例で作製した各サンプルについて評価を行った。評価方法を以下に示す。

[0064] （１）ＳＩＭＳ測定

上記実施例および比較例で作製した各サンプルについて、二次イオン質量分析（ＳＩＭＳ）により測定を行い、照射元素の濃度プロファイルを得た。測定結果を代表して、ドーズ量が同じの実施例１－２および比較例１－２についての炭素の濃度プロファイルを図４に示す。なお、横軸の深さはシリコンウェーハの表面をゼロとしている。この実施例１－２では、半値幅が８３．３ｎｍであり、ピーク濃度が５．８３×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}であった。一方、比較例１－２では半値幅が２４５．９ｎｍであり、ピーク濃度が１．５０×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}であった。他の実施例および比較例については、半値幅およびピーク濃度の値を表１に示す。また、ピーク深さも表１に示す。

[0065] （２）ゲッタリング能力評価

実施例および比較例で作製した各サンプルのシリコンウェーハ表面を、Ｎｉ汚染液およびＣｕ汚染液（ともに１．０×10^{12}／ｃｍ^{2}）で、それぞれスピンコート汚染法を用いて故意に汚染し、引き続き９００℃、３０分の熱処理を施した。その後、ＳＩＭＳ測定を行った。測定結果を代表して、実施例

１－２および比較例１－２についてのＮｉ濃度プロファイル（図５）およびＣｕ濃度プロファイル（図６）を、それぞれＣ濃度プロファイルとともに示す。

[0066] （３）白傷欠陥

上記実施例および比較例で作製した各サンプルを用いて裏面照射型固体撮像素子を作製し、その後、該裏面照射型固体撮像素子について、半導体パラメータ解析装置を用いて、フォトダイオードの暗時リーク電流を測定し画素データ（白傷欠陥の個数データ）に変換することで、単位面積（１ｃｍ^2）あたりの白傷欠陥の個数を測定し、白傷欠陥の発生の抑制について評価した。結果を表１に示す。

[0067] （４）重金属汚染

得られたサンプルについて、スピンコート汚染法により、サンプルの表面をニッケル（１．０×１０^{12}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^3）で汚染させた後、９００℃で１時間熱処理を施し、その後、サンプルの表面を選択エッチングすることによりサンプル表面の欠陥密度（個／ｃｍ^2）を測定した。結果を表１に示す。

[0068] （５）ＬＰＤマップの評価

実施例および比較例で作製した各サンプルについて、ウェーハ表面検査装置（ケーエルエーテンコール社製、ＳＰ－１）を用いて、ＬＰＤを検出した。測定結果を代表して、実施例１－２および比較例１－２についてのＬＰＤマップを図７に示す。他の実施例および比較例については、ＬＰＤの個数を表１に示す。

[0069]

[表1]

	クラスターイオン照射条件（実施例） シングルイオン注入条件（比較例）					回復熱処理	評価結果					
	元素	原料ガス	加速電圧（keV/Cluster）	クラスターサイズ（個）	ドーズ量（atoms/cm^2）	温度／時間	SIMS測定結果			白傷欠陥（個／cm^2）	欠陥密度（個／cm^2）	LPD（個）
							半値幅（nm）	ピーク濃度（atoms/cm^3）	ピーク位置（nm）			
実施例1－1	C,H	C_6H_{12}	80	C:3,H:3	5.0E14	950℃×5秒	83.6	5.75E19	80.3	0.4	1.9	2
実施例1－2	C,H	C_6H_{12}	80	C:3,H:3	5.0E14	－	83.3	5.83E19	80.2	0.4	2.0	1
実施例1－3	C,H	C_6H_{12}	80	C:3,H:3	2.7E14	950℃×5秒	80.1	2.90E19	79.8	0.6	2.5	1
実施例1－4	C,H	C_6H_{12}	80	C:3,H:3	2.7E14	－	79.9	2.95E19	79.9	0.7	2.7	1
比較例1－1	C	CO_2	100	1	5.0E14	1000℃×1h	245.8	1.47E19	391.5	3.1	4.0	4
比較例1－2	C	CO_2	100	1	5.0E14	－	245.9	1.50E19	388.9	3.5	6.0	10

[0070] ＜評価結果の考察＞

以上の結果から、表１に示すように、実施例では比較例よりも照射元素の

濃度プロファイルの半値幅が小さく、実施例１－２と比較例１－２のようにドーズ量を揃えて比較した場合（図４も参照）、実施例は比較例よりもピーク濃度が大きくなっている。このことから、クラスターイオン照射により、シングルイオン注入よりも局所的かつ高濃度の改質層を形成できたことがわかる。その結果、以下のような特性向上が見られた。

[0071] まず、図５および図６に示すように、実施例では、改質層において多量のＮｉおよびＣｕを捕獲しているが、比較例では実施例よりも捕獲量が明らかに少ない。このことから、実施例ではより高いゲッタリング能力を得ることができていることがわかる。また、表１から、実施例では比較例よりも、固体撮像素子を形成したときの白傷欠陥が抑制でき、重金属汚染による欠陥密度も少なくでき、ＬＰＤも少なくできた。そして、実施例ではＲＴＡ装置による回復熱処理をしなくても、エピタキシャル成長装置での水素ベーク処理で結晶性が十分に回復できたが、比較例では、長時間の回復熱処理が必要であった。

[0072] （実験例２）

（実施例２－１）

ＣＺ結晶から得たｎ型シリコンウェーハ（厚さ：７２５μｍ、ドーパント種類：燐、ドーパント濃度：１×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}）を枚葉式エピタキシャル成長装置（アプライドマテリアルズ社製）内に搬送し、装置内で１１２０℃の温度で３０秒の水素ベーク処理を施した後、該ウェーハ上に、水素をキャリアガス、ジクロロシランをソースガスとして１１５０℃でＣＶＤ法によりシリコンの第１エピタキシャル層（厚さ：０．３μｍ、ドーパント種類：燐、ドーパント濃度：１×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}）をエピタキシャル成長させた。次に、クラスターイオン発生装置（日新イオン機器社製、型番：CLARIS）を用いて、表２に記載の条件でクラスターイオンを生成し、第１エピタキシャル層に照射した。その後、クラスターイオン照射により乱れた結晶性を回復するのに十分な熱処理として、ＲＴＡ装置（マトソンサーマルプロダクト社製）により表２に記載の条件の回復熱処理を行った。その後

、シリコンウェーハを再度エピタキシャル成長装置内に搬送し、第１エピタキシャル層と同様の条件で、第１エピタキシャル層上に第２エピタキシャル層を形成し、本発明に従うシリコンエピタキシャルウェーハとした。

[0073] （実施例２－２～２－４）

クラスターイオン照射条件および回復熱処理条件を表２のとおり変更した以外は、実施例２－１と同様にして本発明に従うシリコンエピタキシャルウェーハを製造した。実施例２－２，２－４はＲＴＡ装置による回復熱処理を行わなかった。なお、実施例２－１～２－４では、炭素原子１つが受けるエネルギーは２４．６ｋｅＶとなる。

[0074] （比較例２－１～２－２）

クラスターイオン照射工程に替えて、表２に示す条件でシングルイオン注入工程を行った以外は、各実施例と同様にして、比較例にかかるシリコンエピタキシャルウェーハを製造した。なお、比較例２－１～２－２では、各シングルイオンが１００ｋｅＶのエネルギーでシリコンウェーハに照射される。

[0075] ＜評価方法および評価結果＞

上記実施例および比較例で作製した各サンプルについて、実験例１で行ったのと同様の５種類の評価を行い、結果を表２および図８～１１に示した。

[0076]

［表2］

	クラスターイオン照射条件（実施例） シングルイオン注入条件（比較例）					回復熱処理	評価結果					
							SIMS測定結果			白傷欠陥（個／cm^2）	欠陥密度（個／cm^2）	LPD（個）
	元素	原料ガス	加速電圧（keV/Cluster）	クラスターサイズ（個）	ドーズ量（$atoms/cm^2$）	温度／時間	半値幅（nm）	ピーク濃度（$atoms/cm^3$）	ピーク位置（nm）			
実施例2－1	C,H	C_6H_{12}	80	C:3,H:3	5.0E14	950℃×5秒	84.9	5.78E19	80.4	0.4	1.9	3
実施例2－2	C,H	C_6H_{12}	80	C:3,H:3	5.0E14	－	84.7	5.74E19	80.3	0.5	2.0	2
実施例2－3	C,H	C_6H_{12}	80	C:3,H:3	2.7E14	950℃×5秒	79.9	2.94E19	80.3	0.7	2.5	1
実施例2－4	C,H	C_6H_{12}	80	C:3,H:3	2.7E14	－	79.6	2.97E19	80.1	0.7	2.6	1
比較例2－1	C	CO_2	100	1	5.0E14	1000℃×1h	246.8	1.48E19	373.8	3.4	4.2	5
比較例2－2	C	CO_2	100	1	5.0E14	－	247.3	1.51E19	368.4	3.7	6.7	13

［0077］ 以上の結果から、エピタキシャル層にクラスターイオンを照射した実験例２でも、バルクシリコンウェーハにクラスターイオンを照射した実験例１と

同様の結果を得ることができた。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明によれば、より高いゲッタリング能力を発揮することで金属汚染を抑制することが可能な半導体エピタキシャルウェーハをより効率的に製造する方法を提供することができる。

符号の説明

[0079] １００，２００　半導体エピタキシャルウェーハ

１０　半導体ウェーハ

１０Ａ　半導体ウェーハの表面

１２　バルク半導体ウェーハ

１４　第１エピタキシャル層

１６　クラスターイオン

１８　改質層

２０　第２エピタキシャル層

請求の範囲

[請求項1] 半導体ウェーハにクラスターイオンを照射して、該半導体ウェーハの表面に、前記クラスターイオンの構成元素からなる改質層を形成する第１工程と、

前記半導体ウェーハの改質層上にエピタキシャル層を形成する第２工程と、

を有することを特徴とする半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。

[請求項2] 前記半導体ウェーハが、シリコンウェーハである請求項１に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。

[請求項3] 前記半導体ウェーハが、シリコンウェーハの表面にシリコン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り、前記第１工程において前記改質層は前記シリコンエピタキシャル層の表面に形成される請求項１に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。

[請求項4] 前記第１工程の後、前記半導体ウェーハに対して結晶性回復のための熱処理を行うことなく、前記半導体ウェーハをエピタキシャル成長装置に搬送して第２工程を行う請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。

[請求項5] 前記クラスターイオンが、構成元素として炭素を含む請求項１～４のいずれか１項に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。

[請求項6] 前記クラスターイオンが、構成元素として炭素を含む２種以上の元素を含む請求項５に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。

[請求項7] 前記第１工程では、前記半導体ウェーハの表面からの深さが１５０ｎｍ以下の範囲内に、前記改質層における前記構成元素の深さ方向の濃度プロファイルのピークが位置するように、前記クラスターイオンを照射する請求項１～６のいずれか１項に記載の半導体エピタキシャ

ルウェーハの製造方法。

[請求項8] 前記第１工程は、クラスターイオンの加速電圧が１００ｋｅＶ/Cluster未満、クラスターサイズが１００個以下、クラスタードーズ量が１×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下の条件で行う請求項７に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。

[請求項9] 前記第１工程は、クラスターイオンの加速電圧が８０ｋｅＶ/Cluster以下、クラスターサイズが６０個以下、クラスタードーズ量が５×１０^{13}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下の条件で行う請求項７に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。

[請求項10] 半導体ウェーハと、該半導体ウェーハの表面に形成された、該半導体ウェーハ中に固溶した所定元素からなる改質層と、該改質層上のエピタキシャル層と、を有し、

前記改質層における前記所定元素の深さ方向の濃度プロファイルの半値幅が１００ｎｍ以下であることを特徴とする半導体エピタキシャルウェーハ。

[請求項11] 前記半導体ウェーハが、シリコンウェーハである請求項１０に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

[請求項12] 前記半導体ウェーハが、シリコンウェーハの表面にシリコン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り、前記改質層は前記シリコンエピタキシャル層の表面に位置する請求項１０に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

[請求項13] 前記半導体ウェーハの表面からの深さが１５０ｎｍ以下の範囲内に、前記改質層における前記濃度プロファイルのピークが位置する請求項１０～１２のいずれか１項に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

[請求項14] 前記改質層における前記濃度プロファイルのピーク濃度が、１×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上である請求項１０～１３のいずれか１項に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

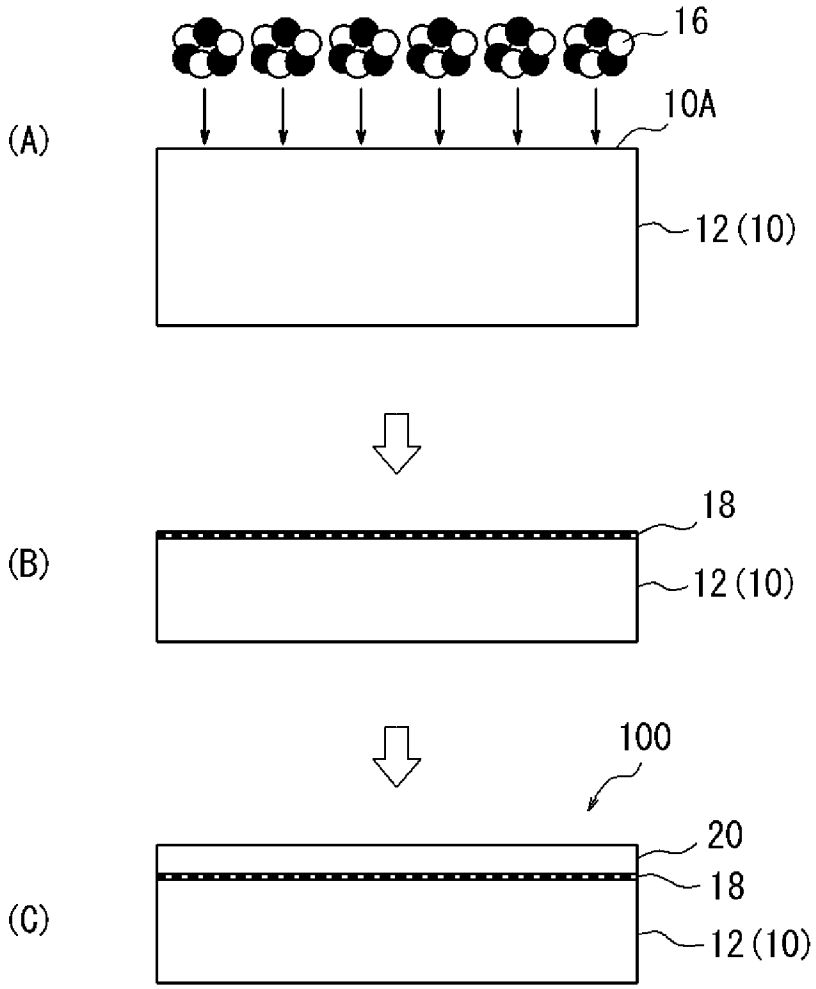
［請求項15］　前記所定元素が炭素を含む請求項１０～１４のいずれか１項に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

［請求項16］　前記所定元素が炭素を含む２種以上の元素を含む請求項１５に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

［請求項17］　請求項１～９のいずれか１項に記載の製造方法で製造されたエピタキシャルウェーハまたは請求項１０～１６のいずれか１項に記載のエピタキシャルウェーハの、表面に位置するエピタキシャル層に、固体撮像素子を形成することを特徴とする固体撮像素子の製造方法。

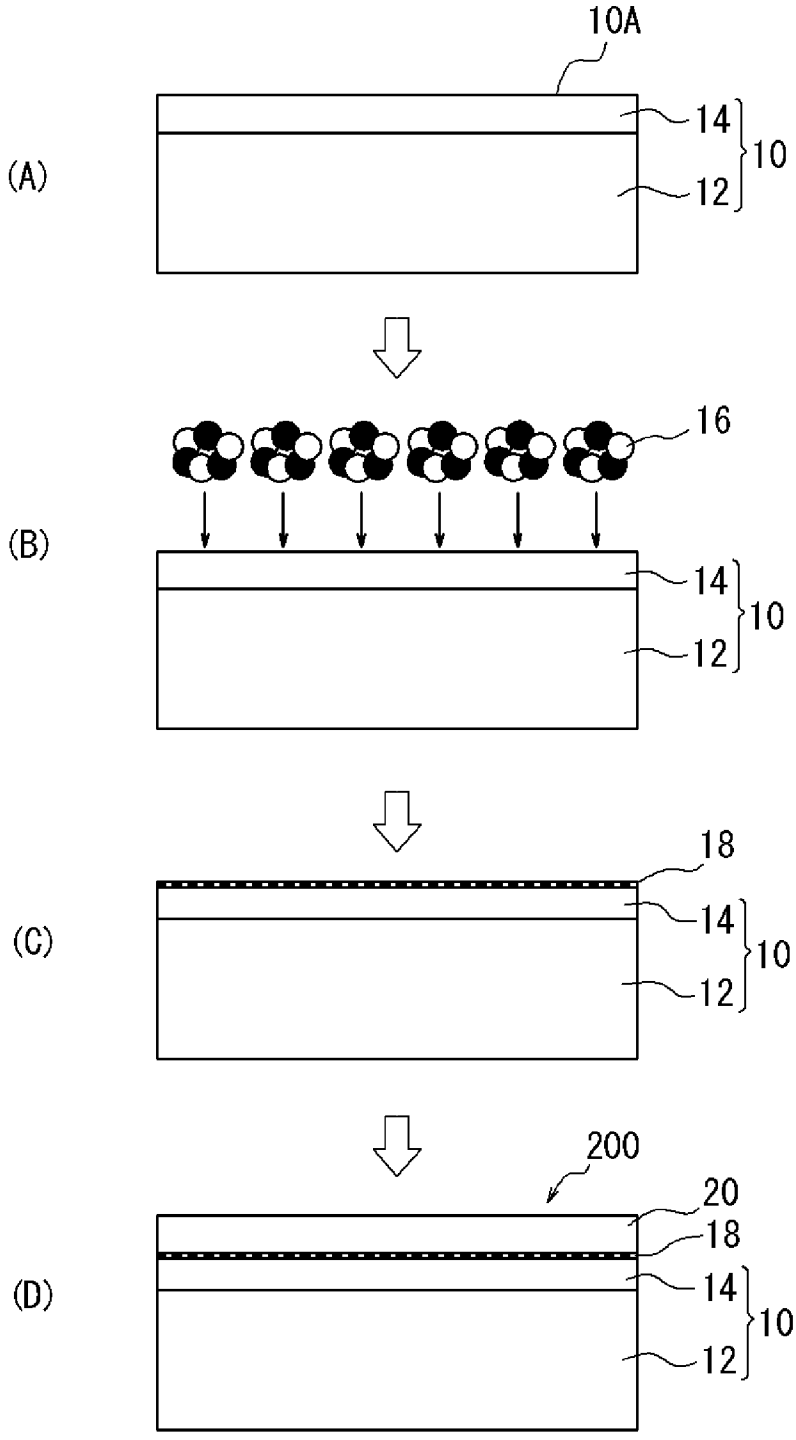
[図1]

FIG. 1



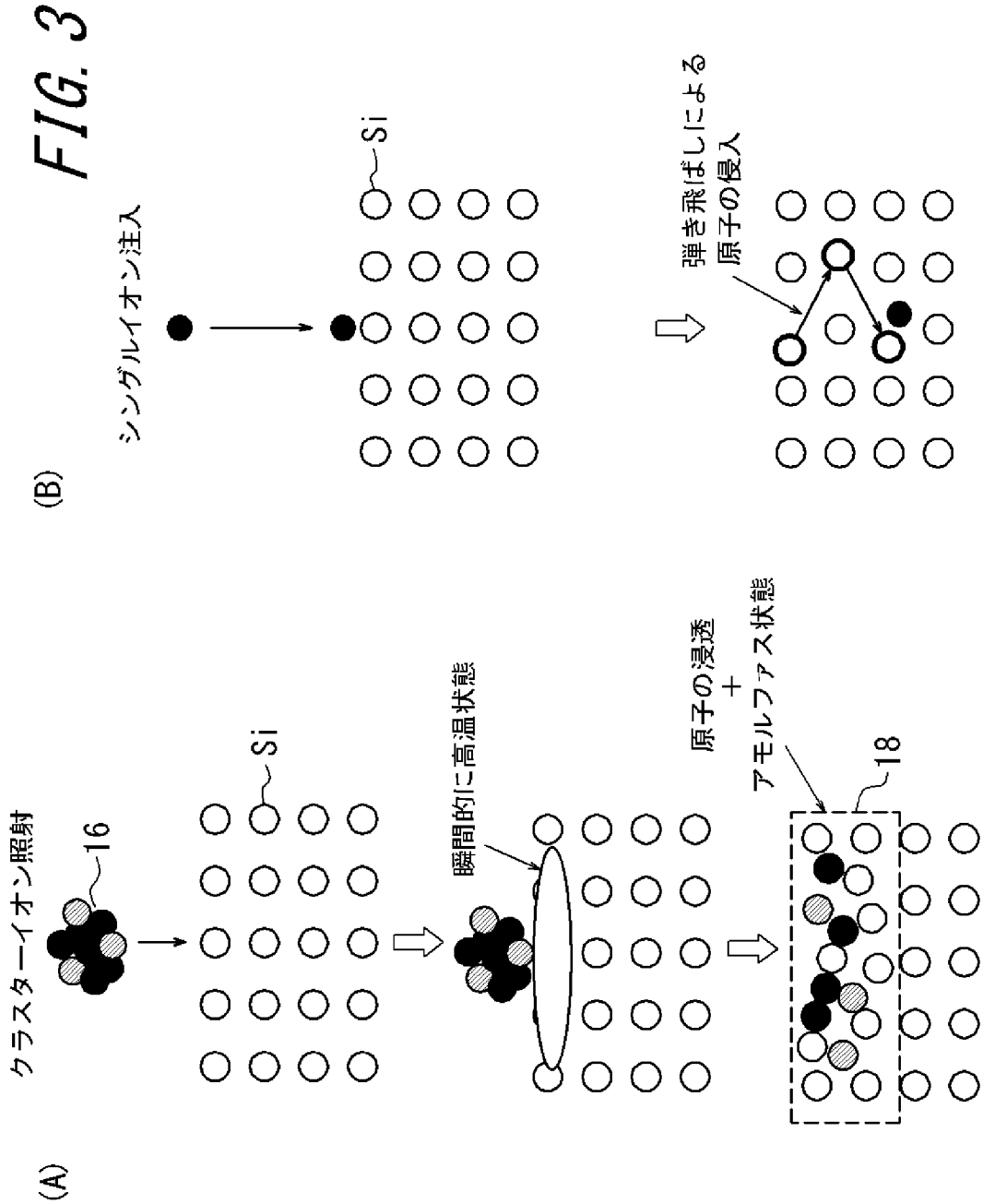
[図2]

FIG. 2



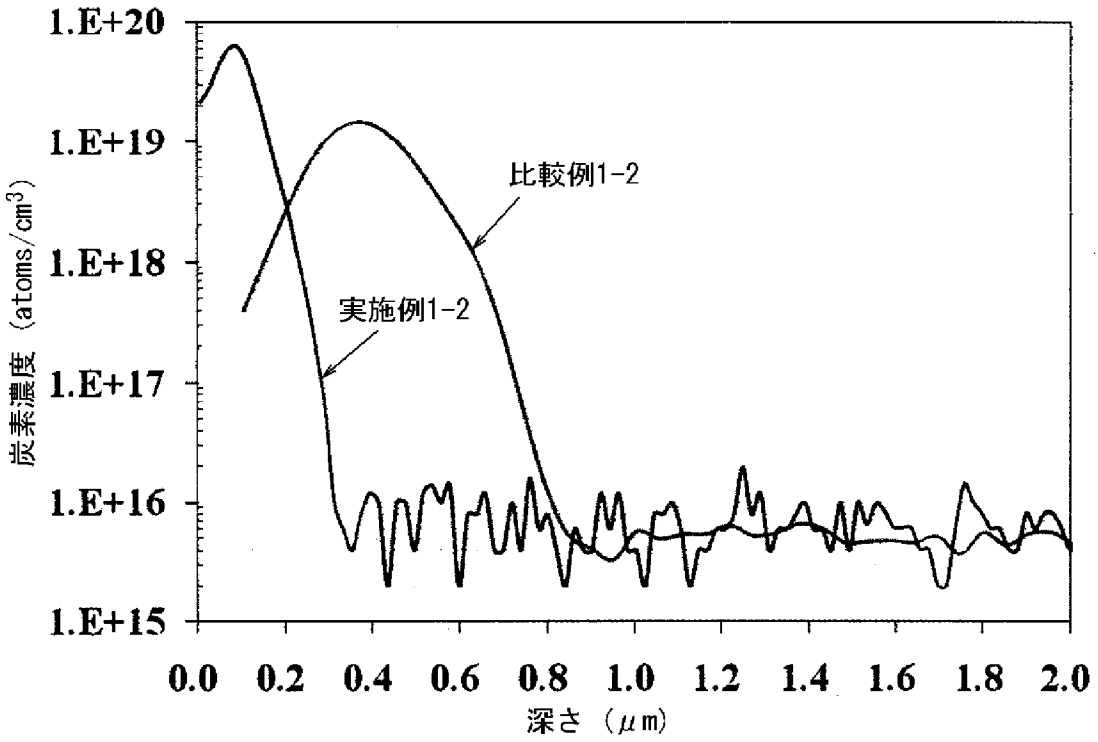
[図3]

FIG. 3


(A)
クラスターイオン照射
16
Si
瞬間的に高温状態
原子の浸透
+
アモルファス状態
18
(B)
シングルイオン注入
Si
弾き飛ばしによる
原子の侵入

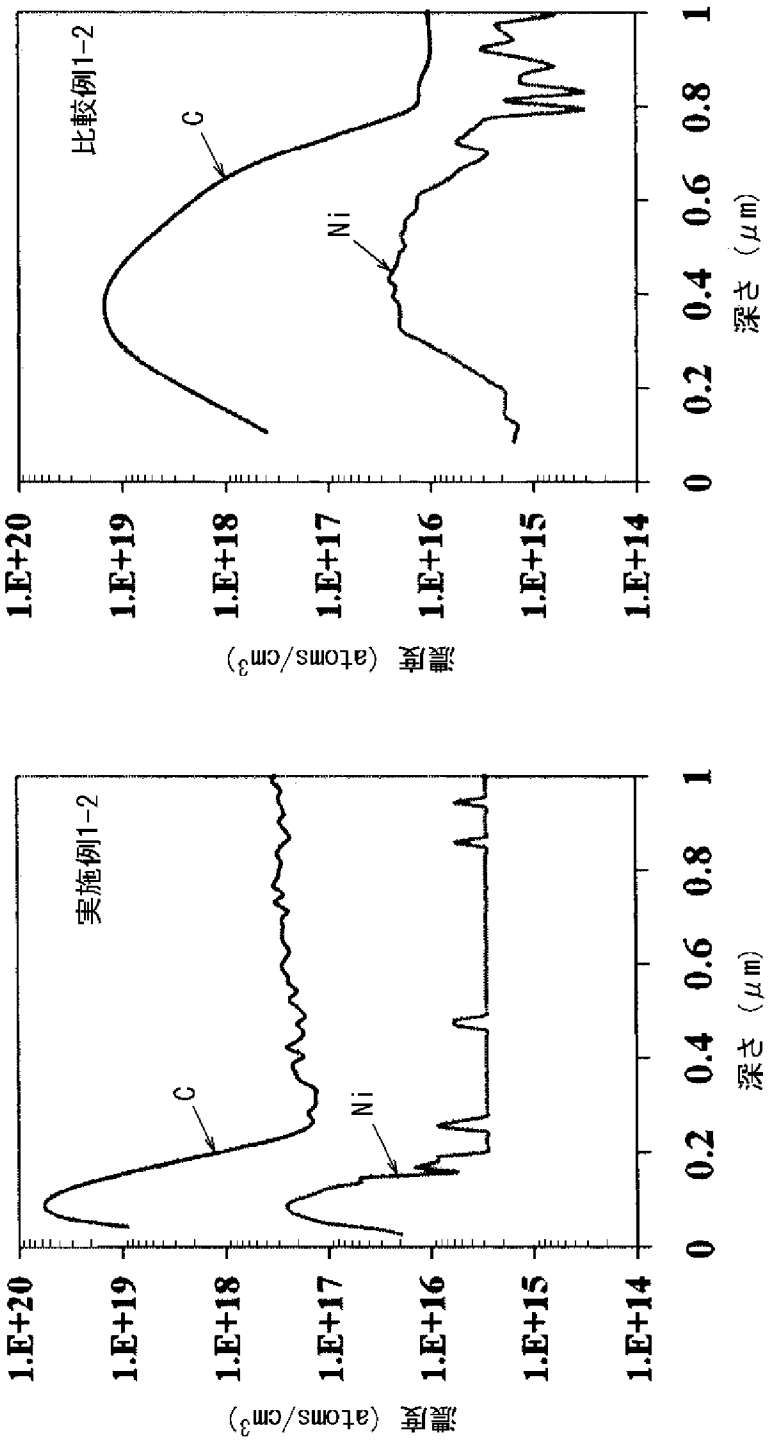
[図4]

FIG. 4


1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
1.E+16
1.E+15
炭素濃度（atoms/cm3）
比較例1-2
実施例1-2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
深さ（μm）

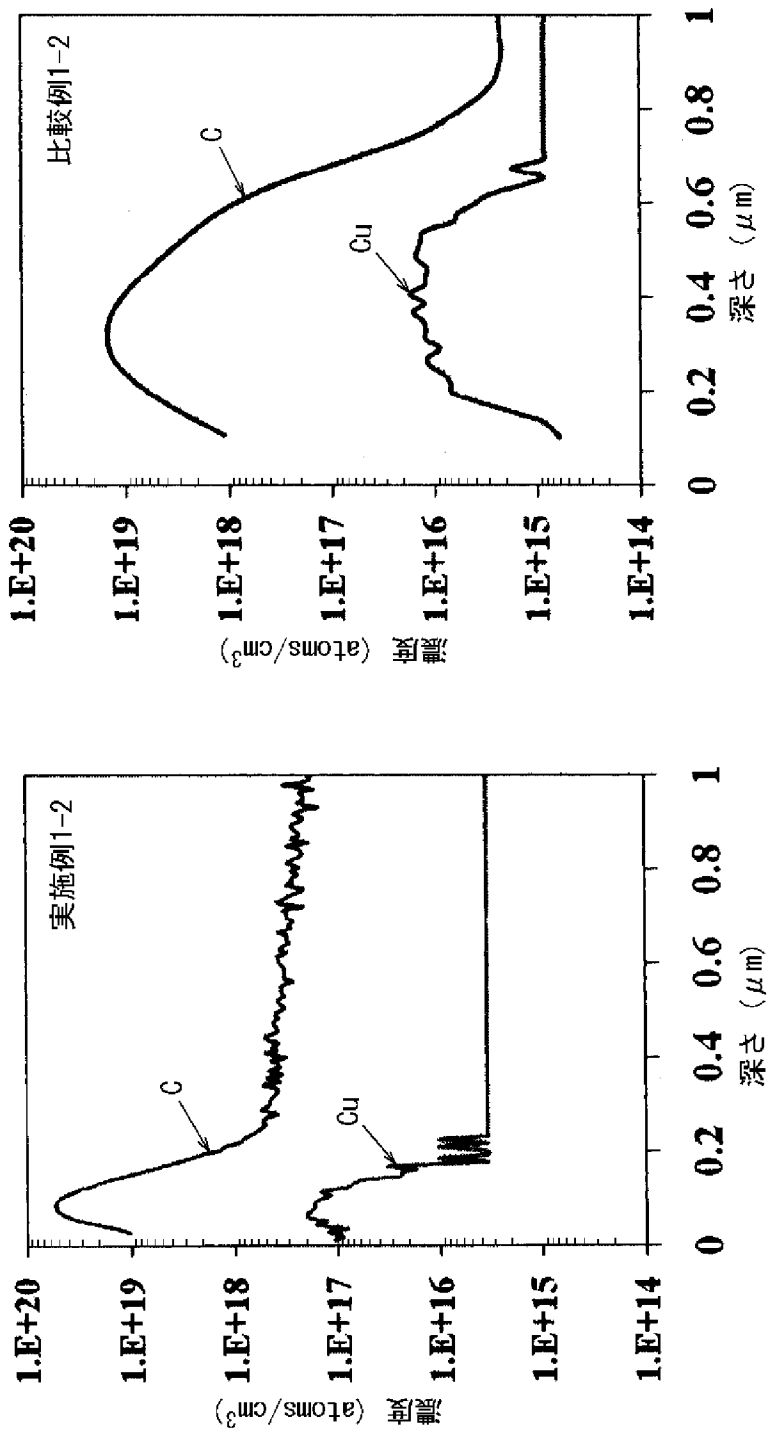
[図5]

FIG. 5


比較例1-2
C
Ni
濃度 (atoms/cm3)
1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
1.E+16
1.E+15
1.E+14
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
深さ (μm)
実施例1-2
C
Ni
濃度 (atoms/cm3)
1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
1.E+16
1.E+15
1.E+14
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
深さ (μm)

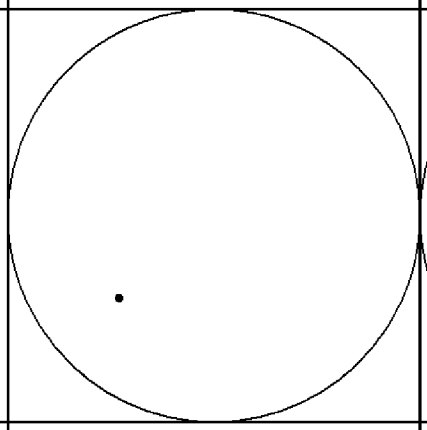
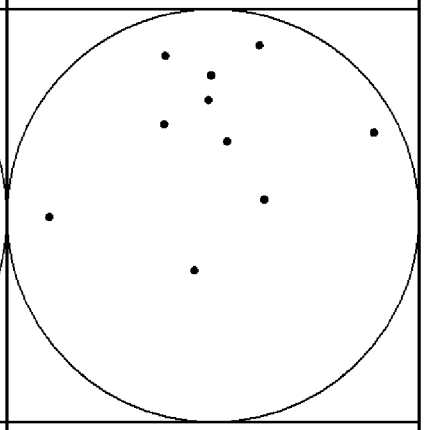
[図6]

FIG. 6


比較例1-2
C
Cu
実施例1-2
C
Cu
濃度 (atoms/cm³)
1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
1.E+16
1.E+15
1.E+14
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
深さ（μm）

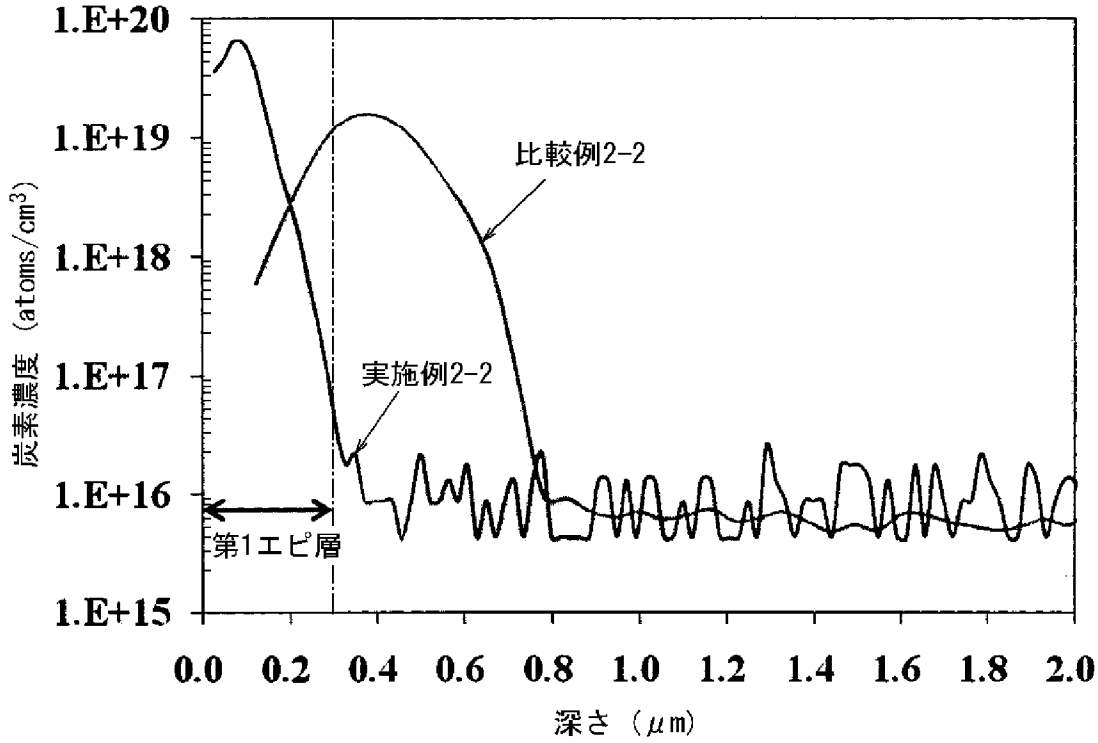
[図7]

FIG. 7

	実施例1-2	比較例1-2
LPD-Map		
LPD (個/Wafer)	1	10

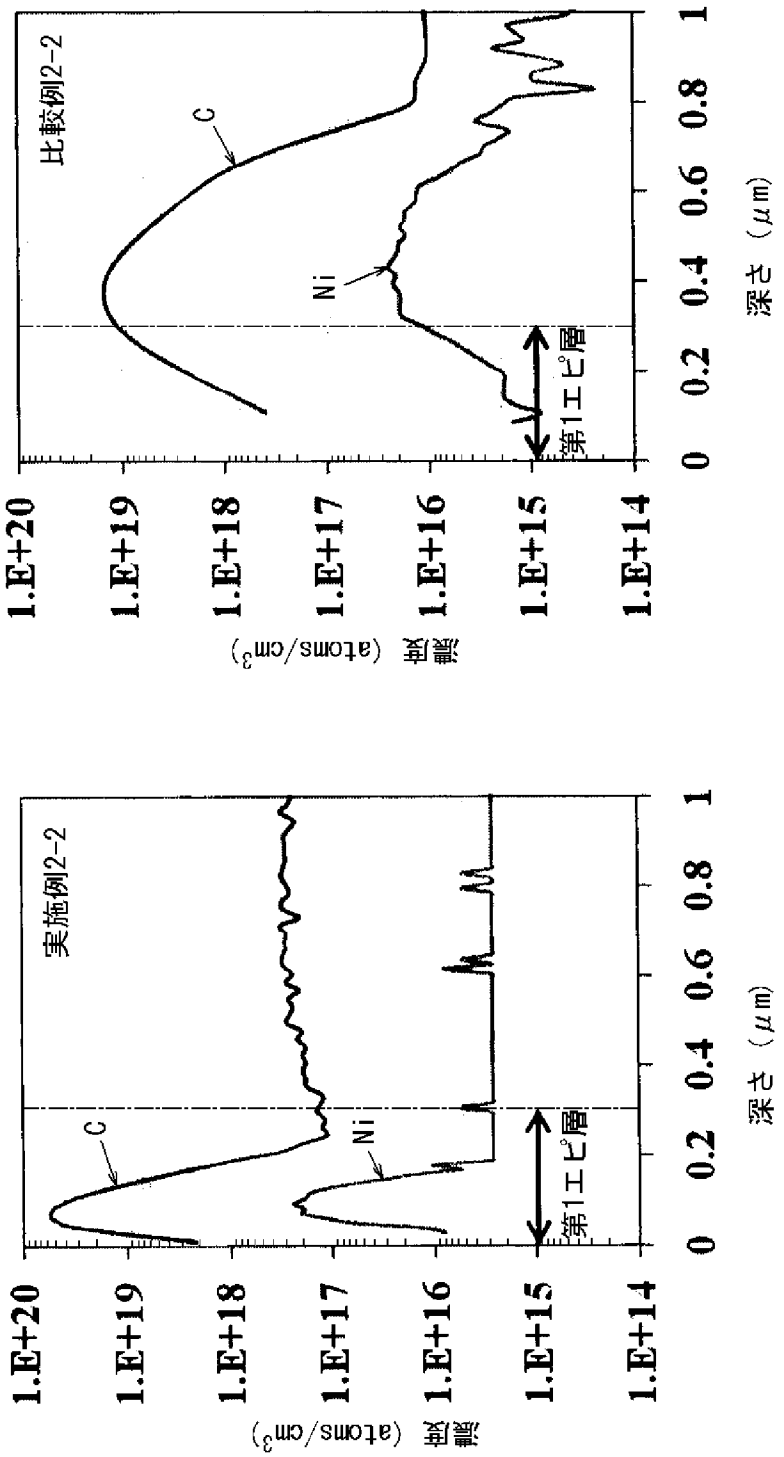
[図8]

FIG. 8


1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
1.E+16
1.E+15
炭素濃度（atoms/cm3）
比較例2-2
実施例2-2
第1エピ層
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
深さ（μm）

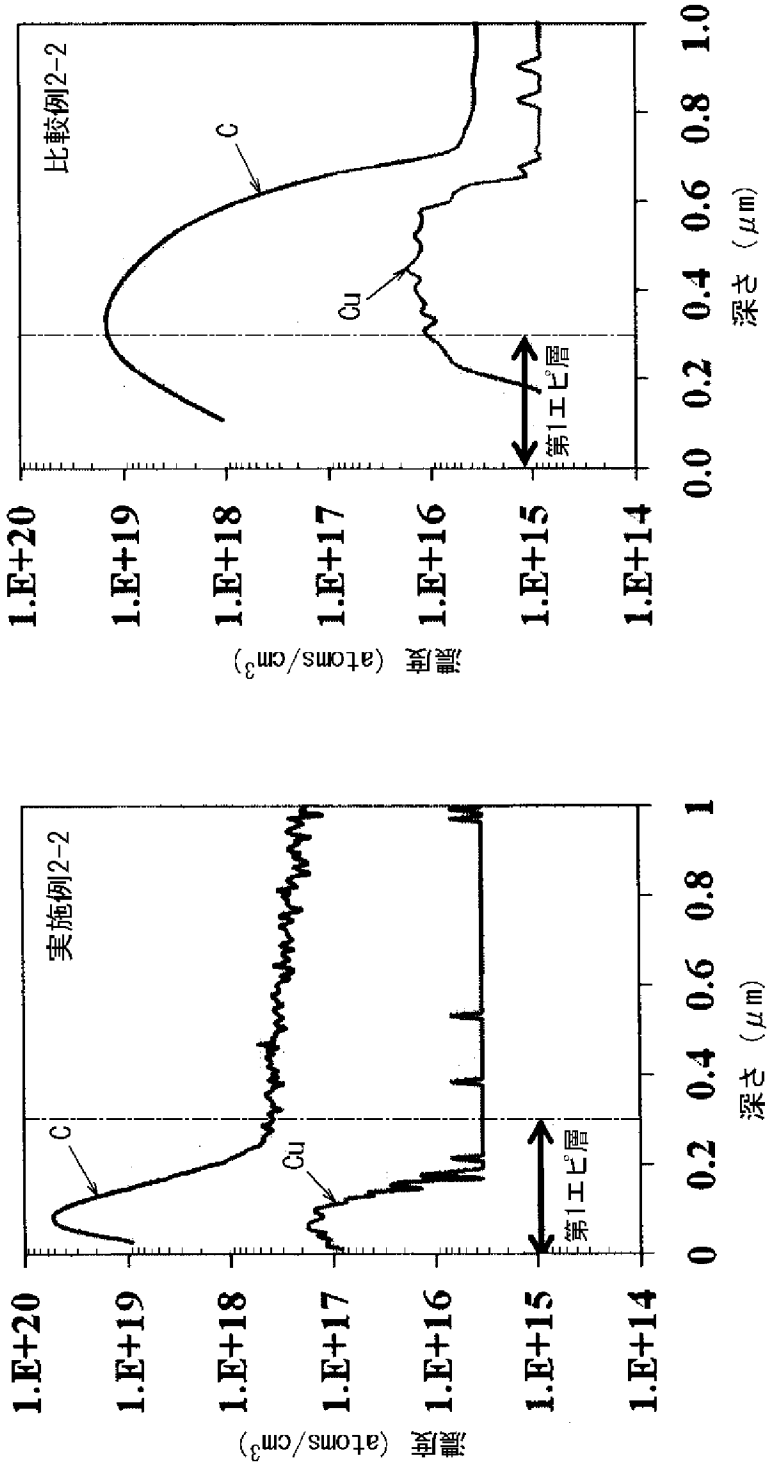
[図9]

FIG. 9


比較例2-2
C
Ni
第1エピ層
濃度 (atoms/cm3)
1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
1.E+16
1.E+15
1.E+14
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
深さ（μm）
実施例2-2
C
Ni
第1エピ層
濃度 (atoms/cm3)
深さ（μm）

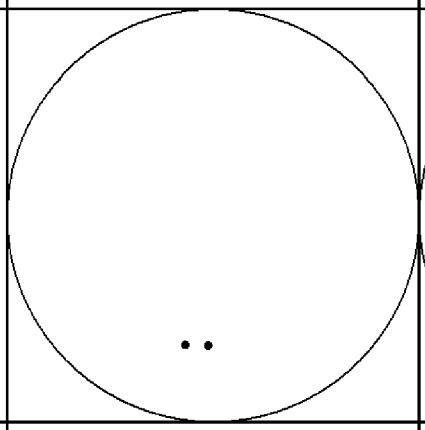
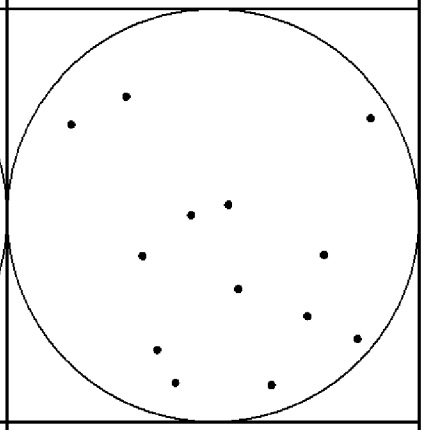
[図10]

FIG. 10


比較例2-2
C
Cu
第1エピ層
濃度 (atoms/cm3)
1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
1.E+16
1.E+15
1.E+14
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
深さ（μm）
実施例2-2
C
Cu
第1エピ層
濃度 (atoms/cm3)
1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
1.E+16
1.E+15
1.E+14
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1
深さ（μm）

[図11]

FIG. 11

	実施例2-2	比較例2-2
LPD-Map		
LPD (個/Wafer)	2	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/001892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/322(2006.01)i, *H01L21/20*(2006.01)i, *H01L21/265*(2006.01)i, *H01L27/146*(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)
H01L21/322, H01L21/20, H01L21/265, H01L27/146

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2011-054879 A (SUMCO Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), abstract; fig. 1 & US 2011/0049664 A1	1-17
A	JP 2011-054763 A (SUMCO Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), abstract; fig. 1 & US 2011/0049664 A1	1-17
A	WO 2008/029918 A1 (SUMCO Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), abstract & US 2010/0148297 A1 & EP 2061082 A1 & TW 200821417 A & KR 10-2008-0048021 A & CN 101351890 A	1-17

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 May, 2012 (24.05.12)	05 June, 2012 (05.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/001892

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 2010-114409 A (Sony Corp.), 20 May 2010 (20.05.2010), abstract; fig. 1 & US 2010/0090303 A1 & KR 10-2010-0040673 A & CN 101728311 A & TW 201021097 A	1-17
A	JP 2007-317760 A (Sharp Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), abstract; fig. 1 (Family: none)	1-17
A	JP 2008-311418 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), abstract; fig. 1 (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／００１８９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/322(2006.01)i, H01L21/20(2006.01)i, H01L21/265(2006.01)i, H01L27/146(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.　H01L21/322, H01L21/20, H01L21/265, H01L27/146

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 2011-054879 A (株式会社ＳＵＭＣＯ) 2011.03.17, 要約、図１ & US 2011/0049664 A1	1-17
A	JP 2011-054763 A (株式会社ＳＵＭＣＯ) 2011.03.17, 要約、図１ & US 2011/0049664 A1	1-17
A	WO 2008/029918 A1 (株式会社ＳＵＭＣＯ) 2008.03.13, 要約 & US 2010/0148297 A1 & EP 2061082 A1 & TW 200821417 A & KR 10-2008-0048021 A & CN 101351890 A	1-17

☑　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	国際調査報告の発送日
２４．０５．２０１２	０５．０６．２０１２

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）　５Ｆ　９３５５
岩本　勉
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６

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 2010-114409 A (ソニー株式会社) 2010.05.20, 要約、図１ & US 2010/0090303 A1 & KR 10-2010-0040673 A & CN 101728311 A & TW 201021097 A	1-17
A	JP 2007-317760 A (シャープ株式会社) 2007.12.06, 要約、図１ (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2008-311418 A (信越半導体株式会社) 2008.12.25, 要約、図１ (ファミリーなし)	1-17