

(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1月11日(11.01.2018)



(10) 国際公開番号

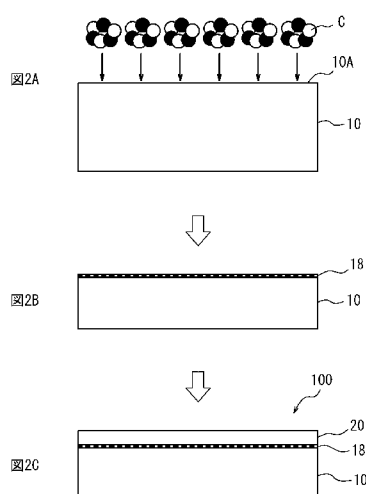
WO 2018/008533 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/32 (2006.01) *H01L 21/265* (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01) *H01L 21/322* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/024029
- (22) 国際出願日: 2017年6月29日(29.06.2017)
- (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 2016-133588 2016年7月5日(05.07.2016) 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: 廣瀬 諒 (HIROSE Ryo); 〒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3 6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, 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,

(54) Title: CLUSTER ION BEAM GENERATION METHOD AND CLUSTER ION BEAM IRRADIATION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: クラスターイオンビーム生成方法およびそれを用いたクラスターイオンビーム照射方法

[図2]



(57) Abstract: Provided is a cluster ion beam generation method with which it is possible to increase the value of beam current in a cluster ion beam. The cluster beam ion generation method according to the present invention is for generating a cluster ion beam having carbon and hydrogen as constituent elements from a hydrocarbon compound raw material, the method being characterized in that the hydrocarbon compound raw material includes a branched saturated hydrocarbon provided with a side chain, and that the branched saturated hydrocarbon is branched only by a tertiary carbon atom.

(57) 要約: クラスターイオンビームのビーム電流値を従来よりも増大することのできるクラスターイオンビーム生成方法を提供する。本発明のクラスターイオンビーム生成方法は、炭化水素系化合物原料から、構成元素に炭素および水素を有するクラスターイオンビームを生成するクラスターイオンビーム生成方法であって、前記炭化水素系化合物原料は、側鎖を備える分岐鎖飽和炭化水素を含み、前記分岐鎖飽和炭化水素は第3級炭素原子によってのみ分岐することを特徴とする。



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)）

明 細 書

発明の名称：

クラスターイオンビーム生成方法およびそれを用いたクラスターイオンビーム照射方法

技術分野

[0001] 本発明は、クラスターイオンビーム生成方法およびそれを用いたクラスターイオンビーム照射方法に関する。

背景技術

[0002] クラスターイオンビームは、複数（通常2～2000個程度、数百～数千個となることもある）の原子または分子が互いに結合しイオン化した塊状の集団を、固体表面に衝突させる表面加工技術に用いられる。近年、半導体デバイス、磁性・誘電体デバイス、光学デバイスなど、種々のデバイスへのナノ加工プロセスにおいて、クラスターイオンビーム技術を応用することが着目されている。

[0003] クラスターイオンビームの生成方法の基本原理を、図1を用いて模式的に説明する。まず原料1を供給し、電子衝撃法により、原料1に電子を衝突させて原料1の結合を解離させ、イオン化したクラスターイオン2を生成する。クラスターイオン2を生成する際、単原子イオン4および多原子イオン6が同時に形成されることが通常である。また、不安定な多原子イオン6がさらに解離することもある。次に、所望のクラスターサイズのクラスターイオン2を選別するため、生成したイオンの質量分離を行う。そして、該質量分離により選別されたクラスターイオン2を、所定の加速電圧により引き出し、クラスターイオンビームの形態とする。こうして得られたクラスターイオンビームを、ターゲットTの表面に衝突させることで、ターゲットTを表面加工することができる。なお、常温常圧環境下では、原料1は気体、液体および固体のいずれであってもよい。装置内において原料1に電子を衝突させる直前では、原料1がガス化している。

- [0004] なお、本明細書において、「クラスターイオン」とは、上述のイオン化した塊状の集団を意味し、「クラスターイオンビーム」とは、当該クラスターイオンを真空中で加速および集束して得られる、束状に並進するビームを意味するものとする。また、「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。
- [0005] ここで、本願出願人は、特許文献1において、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が固溶した改質層を形成するクラスターイオンビーム照射工程と、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工程と、を有する半導体エピタキシャルウェーハの製造方法を提案している。
- [0006] 特許文献1に記載の技術では、半導体ウェーハの表面にクラスターイオンを照射するため、モノマーイオン注入技術によって形成されるイオン注入領域に比べて、クラスターイオンの構成元素が局所的かつ高濃度に析出した領域を形成することができる。そのため、特許文献1に記載の技術により、従来に比べて極めて優れたゲッターリング能力を有する半導体エピタキシャルウェーハを得ることができ、重金属汚染を抑制することができる。
- [0007] また、本願出願人は、特許文献2において、高いゲッターリング能力を有し、かつ、エピタキシャル欠陥の発生を抑制した半導体エピタキシャルウェーハの製造方法を提供するため、次の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法も提案している。すなわち、特許文献2に開示されている半導体エピタキシャルウェーハの製造方法では、半導体ウェーハの表面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部に、前記クラスターイオンの構成元素が固溶した改質層を形成するクラスターイオンビーム照射工程と、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工程と、を有し、前記クラスターイオンビーム照射工程は、前記改質層における厚み方向の一部がアモルファス層となり、かつ、該アモルファス層の前記半導体ウェーハ表面側の表面の平均深さが前記半導体ウェーハ表面から20nm以上となるように行う。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2012/157162号

特許文献2：特開2015-130402号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ここで、特許文献1，2に開示されるクラスターイオンビーム照射工程を行うには、照射するクラスターイオンのドーズ量やビーム電流値、半導体ウェーハのウェーハ径にも依存するものの、半導体ウェーハ1枚に対してクラスターイオンビーム照射を行うのに多大な時間を要していた。そのため、クラスターイオンビーム照射工程として含む半導体エピタキシャルウェーハの製造方法を用いて半導体エピタキシャルウェーハを大量生産するためには、スループットの改善が望まれる。

[0010] クラスターイオンビーム照射工程において、ドーズ量が同じであれば、クラスターイオンビームのビーム電流値が大きいほど、照射時間を短くすることができる。例えば特許文献2では、その実施例において、シクロヘキサンより C_3H_5 クラスターを生成しており、そのビーム電流値は $400\mu A$ であることが開示されている。半導体エピタキシャルウェーハ製造のスループットを改善するため、本発明者はビーム電流値を増大させることを新たな課題として認識した。

[0011] そこで本発明は、上記課題に鑑み、クラスターイオンビームのビーム電流値を従来よりも増大することのできるクラスターイオンビーム生成方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、このクラスターイオンビーム生成方法を用いたクラスターイオンビーム照射方法および半導体エピタキシャルウェーハの製造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] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した。本発明者が鋭意検

討したところ、イオン源における原料の分解条件を変更することで、ビーム電流値をある程度増大できることは確認されたものの、その増大には限界があった。そこで本発明者は、イオン源における原料に着目し、特に、炭化水素系化合物原料の分子構造に着目した。構成元素に炭素および水素を含むクラスターイオンのビームを生成する場合、炭化水素系化合物原料として所定構造の分岐鎖飽和炭化水素を用いることで、従来に比べてクラスターイオンビームの電流値を大幅に改善できることを本発明者は知見し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨構成は以下のとおりである。

[0013] (1) 炭化水素系化合物原料から、構成元素に炭素および水素を有するクラスターイオンのビームを生成するクラスターイオンビーム生成方法であって、前記炭化水素系化合物原料は、側鎖を備える分岐鎖飽和炭化水素を含み、前記分岐鎖飽和炭化水素は第3級炭素原子によってのみ分岐することを特徴とするクラスターイオンビーム生成方法。

[0014] (2) 前記分岐鎖飽和炭化水素は前記第3級炭素原子を1つのみ有する、前記(1)に記載のクラスターイオンビーム生成方法。

[0015] (3) 前記分岐鎖飽和炭化水素は前記第3級炭素原子を2または3以上有し、前記2または3以上の前記第3級炭素原子は、いずれも1または2以上の第2級炭素原子を介して結合する、前記(1)に記載のクラスターイオンビーム生成方法。

[0016] (4) 前記分岐鎖飽和炭化水素は前記第3級炭素原子を2つ有する、前記(3)に記載のクラスターイオンビーム生成方法。

[0017] (5) 前記2つの前記第3級炭素原子が、1つの第2級炭素原子を介して結合する、前記(4)に記載のクラスターイオンビーム生成方法。

[0018] (6) 前記(1)～(5)のいずれかに記載のクラスターイオンビーム生成方法を用いて生成したクラスターイオンビームを、半導体ウェーハの表面に照射することを特徴とするクラスターイオンビーム照射方法。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、クラスターイオンビームのビーム電流値を従来よりも増

大することのできるクラスターイオンビーム生成方法を提供することができる。さらに、本発明は、ビーム電流値を従来よりも増大することのできるクラスターイオンビーム照射方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、クラスターイオンビーム生成の基本原理を説明するための模式図である。

[図2]図2A、図2B、図2Cは、本発明の一実施形態によるクラスターイオンビーム照射方法を用いた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模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] (クラスターイオンビーム生成方法)

本発明の一実施形態によるクラスターイオンビーム生成方法は、炭化水素系化合物原料から、構成元素に炭素および水素を有するクラスターイオンのビームを生成するクラスターイオンビーム生成方法である。ここで、炭化水素系化合物原料は、側鎖を備える分岐鎖飽和炭化水素を含み、この分岐鎖飽和炭化水素は第3級炭素原子によってのみ分岐する。なお、炭化水素系化合物原料中に不可避の不純物は含まれ得る。

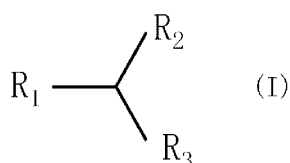
[0022] クラスターイオンビーム生成方法の基本原理は、図1を用いて既述のとおりである。すなわち、まず、原料1を供給し、電子衝撃法により、原料1に電子を衝突させて原料1の結合を解離させ、イオン化したクラスターイオン2を生成する。次いで、生成したイオンの質量分離を行ってクラスターイオン2を選別し、当該クラスターイオン2を所定の加速電圧により引き出し、クラスターイオンビームの形態とする。こうして、クラスターイオンビームを生成することができる。こうして得られたクラスターイオンビームを、任意のターゲットTの表面に対して照射することができる。このような原理を用いたクラスターイオン注入装置として、例えば日新イオン機器株式会社製のCLARIS（登録商標）を用いることができる。

[0023] 本実施形態では、原料1として上述の炭化水素系化合物原料ガスを用いる

。得られるクラスターイオンビームを構成するクラスターイオン 2 の構成元素は炭素および水素を有し、特に、クラスターイオン 2 の構成元素を炭素および水素のみから構成することができる。

[0024] 本実施形態で用いる炭化水素系化合物原料について、以下、より詳細に説明する。炭化水素系化合物原料は、側鎖を備える分岐鎖飽和炭化水素であり、前記分岐鎖飽和炭化水素は第 3 級炭素原子によってのみ分岐することが肝要である。このような分岐鎖飽和炭化水素は、下記式 (I) により表すことができる。

[化1]



ここで、上記式 (I) において、第 3 級炭素原子に結合する R_1 、 R_2 および R_3 は、いずれも、炭素数を 1 または 2 以上とする独立した直鎖状または分岐アルキル基である。 R_1 、 R_2 および R_3 は全て同じアルキル基であってもよいし、いずれか 2 つが同じアルキル基であってもよいし、全て異なっているもよい。なお、ここで言う「直鎖状」とは、炭素数が 1 以上 3 以下の、分岐が生じ得ない炭化水素である場合も含むものであり、以下、同様の意味で「直鎖状」と言う。

[0025] なお、本実施形態で用いる分岐鎖飽和炭化水素は、常圧常圧環境下で気体、液体および固体のいずれであってもよく、真空下（例えば、 10^{-2} Pa 以下）のチャンバ内で原料を電子と衝突させる直前において、分岐鎖飽和炭化水素がガス化していればよい。すなわち、原料をチャンバ内に導入して電子と衝突させる際、液体の原料を気化させてチャンバ内に供給してもよいし、別の装置内で固体の原料を真空中で加熱気化させてチャンバ内に導入してもよいし、気体の原料ガスそのものをチャンバ内に供給するようにしてもよい。このような分岐鎖飽和炭化水素の炭素数として、4 以上 16 以下を例示す

ることができる。また、分岐鎖飽和炭化水素の炭素数を5以上とすることが好ましく、6以上とすることがより好ましい。一方、分岐鎖飽和炭化水素の炭素数を10以下とすることが好ましく、8以下とすることがより好ましく、7以下とすることが特に好ましい。そのため、 R_1 、 R_2 および R_3 の合計炭素数は3以上15以下とすることができる。また、これら R_1 、 R_2 および R_3 の合計炭素数を4以上とすることが好ましく、5以上とすることがより好ましい。一方、これら R_1 、 R_2 および R_3 の合計炭素数を9以下とすることが好ましく、7以下とすることがより好ましく、6以下とすることが特に好ましい。

[0026] なお、上記式(1)における R_1 、 R_2 および R_3 の炭素数は、既述の合計炭素数を満足すれば、それぞれ独立して、1以上であり、2以上とすることができ、3以上とすることができる。同様に、既述の合計炭素数を満足しつつ、 R_1 、 R_2 および R_3 の炭素数は、それぞれ独立して、4以下とすることができ、3以下とすることができ、2以下とすることができる。 R_1 、 R_2 および R_3 の炭素数は全て同じであってもよいし、いずれか2つの炭素数を同じとすることもできるし、全て異なってもよい。

[0027] さて、本発明者が鋭意検討したところ、炭化水素系化合物原料からクラスターイオンビームを生成するとき、ビーム電流値を従来よりも大幅に増大させるためには、イオン源における原料の分解条件を調整するだけでは限界があった。ところで、飽和炭化水素（アルカン）において、第3級炭素原子とアルキル基との間の結合は、乖離の際に生成するラジカルが安定であるため、第1級炭素原子または第2級炭素原子と、アルキル基との間の結合に比べて結合解離エネルギーが小さい。そのため、電子衝撃法により上記式(1)で表される分岐鎖飽和炭化水素に電子が衝突するとき、第3級炭素原子と、その結合先のアルキル基との間の結合において優先的に乖離が生じ、ラジカル及びイオンが生成されやすい。そのため、クラスターイオンビームの生成効率を高めることができると本発明者は考えた。そこで、本発明者はこの点に着目し、上記式(1)で表される分岐鎖飽和炭化水素を炭化水素系化合物

原料として用いることで、生成するクラスターイオンビームのビーム電流値を従来に比べて大幅に増大できることを知見し、その効果を実験的に明らかにした。

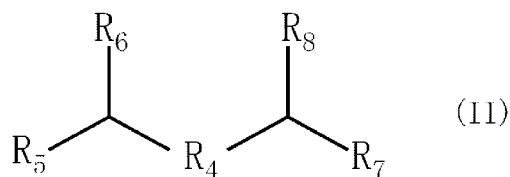
[0028] このように、本実施形態に従う分岐鎖飽和炭化水素を炭化水素系化合物原料に用いることで、クラスターイオンビームのビーム電流値を、従来に比べて大幅に増大させることができる。本実施形態により、炭化水素系のクラスターイオンビームにおいて、得られるビーム電流値を $1000\mu\text{A}$ 以上とすることができ、 $1200\mu\text{A}$ とすることができ、 $1500\mu\text{A}$ 以上とすることができ、 $1800\mu\text{A}$ 以上とすることができ、さらには、 $2000\mu\text{A}$ 以上とすることができる。

[0029] ここで、上記式 (1) で表される分岐鎖飽和炭化水素は、第3級炭素原子を1つのみ有することが好ましい。すなわち、式 (1) における R_1 、 R_2 および R_3 はいずれも直鎖状の飽和アルキル基とすることが好ましい。例えば、 R_1 をメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基のいずれかとし、 R_2 および R_3 をメチル基またはエチル基のいずれかとすることができ。

[0030] このような分岐鎖飽和炭化水素として、2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2-メチルペンタン、2-メチルヘキサン、2-メチルヘプタン、などを例示することができる。これらの分岐鎖飽和炭化水素を炭化水素系化合物原料に用いることで、より確実にクラスターイオンビームのビーム電流値を増大させることができる。

[0031] 一方、上記式 (1) で表される分岐鎖飽和炭化水素は、第3級炭素原子を2または3以上有し、これら2または3以上の第3級炭素原子は、いずれも1または2以上の第2級炭素原子を介して結合することも好ましい。特に、この分岐鎖飽和炭化水素は第3級炭素原子を2つ有することが好ましい。後者の分岐鎖飽和炭化水素は、下記式 (11) により表すことができる。

[化2]



ここで、上記式（ⅠⅠ）において、第3級炭素原子に結合する R_4 は直鎖状の飽和アルキレン基であり、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は、いずれも直鎖状の飽和アルキル基である。

[0032] 既述のとおり、第3級炭素がある場合、炭素ラジカルが生成されやすくなる。しかしながら、本発明者の検討によると、第3級炭素どうしが結合している場合、結合解離エネルギーが小さすぎて、電子衝突によりイオン化が爆発的に発生してしまい、制御が困難となる場合があることが確認された。このような場合、クラスターイオンビームのビーム電流値は、かえって小さくなってしまふことがある。そこで、本実施形態で用いる分岐鎖飽和炭化水素において、第3級炭素原子が2または3以上ある場合には、これら2または3以上の第3級炭素原子は、いずれも1または2以上の第2級炭素原子を介して結合したものをを用いることが好ましい。

[0033] ここで、式（ⅠⅠ）により表される分岐鎖飽和炭化水素の炭素数も、下限が7であること以外は、式（Ⅰ）の分岐鎖飽和炭化水素の炭素数と同様である。そのため、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 の合計炭素数は5以上14以下とすることができる。また、これら R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 の合計炭素数を5以上とすることが好ましく、6以上とすることが好ましく、7以上とすることが好ましい。一方、これら R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 の合計炭素数を9以下とすることが好ましく、8以下とすることが好ましく、7以下とすることが好ましい。

[0034] そして、上記式（ⅠⅠ）における R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 の炭素数は、既述の合計炭素数を満足しつつ、それぞれ独立して、1以上であり、2以上とすることができ、3以上とすることができる。同様に、既述の合計炭素

数を満足しつつ、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 の炭素数は、それぞれ独立して、4以下とすることができ、3以下とすることができ、2以下とすることができ、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 の炭素数は全て同じであってもよいし、いずれか2つ、3つまたは4つの炭素数を同じとすることもできるし、全て異なっているとしてもよい。

[0035] このような分岐鎖飽和炭化水素として、2，4－ジメチルペンタン、2，4－ジメチルヘキサン、2，4－ジメチルヘプタン、2，5－ジメチルヘキサン、2，5－ジメチルヘプタンなどを例示することができる。これらの分岐鎖飽和炭化水素を炭化水素系化合物原料ガスに用いることで、より確実にクラスターイオンビームのビーム電流値を増大させることができる。

[0036] また、上記式(11)の分岐鎖飽和炭化水素を用いる場合、2つの第3級炭素原子が、1つの第2級炭素原子を介して結合することが好ましい。すなわち、式(11)における R_4 が、メチレン基であることが好ましい。例えば、上記式(11)に従う分岐鎖飽和炭化水素として、2，4－ジメチルペンタン、2，4－ジメチルヘキサン、2，4－ジメチルヘプタンを用いることができる。このような分岐鎖飽和炭化水素を炭化水素系化合物原料ガスに用いることで、より確実にクラスターイオンビームのビーム電流値を増大させることができる。

[0037] なお、クラスターイオン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。

(1) 荷電粒子ビーム工学：石川順三：ISBN 978-4-339-00734-3：コロナ社、(2) 電子・イオンビーム工学：電気学会：ISBN 4-88686-217-9：オーム社、(3) クラスターイオンビーム基礎と応用：ISBN 4-526-05765-7：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。

[0038] また、生成されたクラスターイオンの、炭素1原子あたりの加速電圧は、

0 keV / atom 超え 50 keV / atom 以下とし、好ましくは、40 keV / atom 以下とすることが望ましい。また、クラスターサイズは、炭化水素系化合物原料を構成する分岐鎖飽和炭化水素にもよるが、2～50 個以下とすることができる。

[0039] また、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、クラスターイオンビームのクラスターサイズおよびビーム電流値の調整は、真空容器の圧力（導入するガスの流量）および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、四重極高周波電界や単収束扇形磁場を用いた質量分離法を用いて行うことができる。

[0040] 以下、図2A、図2B、図2C（以下、図2A～図2C）を参照しつつ本発明の別の実施形態に従うクラスターイオンビーム照射方法説明する。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。なお図2A～図2C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に対してエピタキシャル層20の厚さを誇張して示す。

[0041] （クラスターイオンビーム照射方法）

図2Aに示すように、本発明の一実施形態によるクラスターイオンビーム照射方法は、上記クラスターイオンビーム生成方法の実施形態を用いて生成したクラスターイオンビームCを、半導体ウェーハ10の表面10Aに照射する。本実施形態では、ビーム電流値が従来よりも増大したクラスターイオンビーム照射を行うことができる。そのため、従来技術と同じドーズ量のクラスターイオンを照射するのであれば、従来技術に比べて照射時間を短くすることができる。

[0042] なお、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。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シリコンウェーハを使用することができる。また、シリコンウェーハには、炭素および／または窒素を添加してもよい。また、任意の不純物ドーパントを添加して、n 型または p 型としてもよい。また、半導体ウェーハ 10 としては、バルク半導体ウェーハ表面に半導体エピタキシャル層が形成されたエピタキシャル半導体ウェーハを用いることもできる。

[0043] なお、クラスターイオンのドーズ量は、ビーム電流値および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。クラスターイオンの炭素のドーズ量を、例えば $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ とすることができる。そして、既述のとおり、ビーム電流値を $1000 \mu\text{A}$ 以上とすることができ、 $1200 \mu\text{A}$ 以上とすることができ、 $1500 \mu\text{A}$ 以上とすることができ、 $1800 \mu\text{A}$ 以上とすることができ、さらには、 $2000 \mu\text{A}$ 以上とすることができる。

[0044] （参考実施形態：半導体エピタキシャルウェーハの製造方法）

図 2 A－図 2 C に示すように、上記クラスターイオンビーム生成方法の実施形態を用いて生成したクラスターイオンビーム C を半導体ウェーハ 10 の表面 10 A に照射して（図 2 A）、該半導体ウェーハ 10 の表面部に、クラスターイオンの構成元素が固溶した改質層 18 を形成する（図 2 B）クラスターイオンビーム照射工程と、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（図 2 C）エピタキシャル層形成工程と、を含むことで、半導体エピタキシャルウェーハ 100 を製造することができる。

[0045] クラスターイオンビーム照射工程により形成される改質層 18 は、半導体ウェーハ 10 の表面部における結晶の格子間位置または置換位置に炭素が固溶して局所的に存在する領域であり、強力なゲッターリングサイトとして働くことができる。

[0046] エピタキシャル層形成工程において、改質層 18 上に形成するエピタキシ

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内に導入し、使用するソースガスによっても成長温度は異なるが、概ね1000～1200℃温度範囲の温度で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の厚さは1～15μmの範囲内とすることが好ましい。

[0047] 本実施形態に従うクラスターイオンビーム照射方法を用いることで、優れた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を製造する際のスループットを従来よりも改善することができる。

実施例

[0048] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0049] (発明例1)

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、2-メチルペンタン(C_6H_{14})を原料として用い、クラスターイオン化した C_3H_5 のクラスターイオンを生成した。得られたクラスターイオンビームのビーム電流値は2000μAであった。

[0050] (発明例2)

発明例1において、2-メチルペンタンに替えて、2,4-ジメチルペンタン(C_7H_{16})を原料に用いた以外は、発明例1と同様にして、クラスターイオン化した C_3H_5 のクラスターイオンを生成した。得られたクラスターイオンビームのビーム電流値は1800μAであった。

[0051] (従来例1)

発明例1において、2-メチルペンタンに替えて、シクロヘキサン(C_6H_{12})を原料に用いた以外は、発明例1と同様にして、クラスターイオン化した C_3H_5 のクラスターイオンを生成した。得られたクラスターイオンビームのビーム電流値は800μAであった。

[0052] (比較例 1)

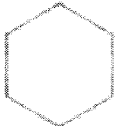
発明例 1 において、2-メチルペンタンに替えて、ヘキサン (C_6H_{14}) を原料に用いた以外は、発明例 1 と同様にして、クラスターイオン化した C_3H_5 のクラスターイオンを生成した。得られたクラスターイオンビームのビーム電流値は $800 \mu A$ であった。

[0053] (比較例 2)

発明例 1 において、2-メチルペンタンに替えて、2, 3-ジメチルブタン (C_6H_{14}) を原料に用いた以外は、発明例 1 と同様にして、クラスターイオン化した C_3H_5 のクラスターイオンを生成した。得られたクラスターイオンビームのビーム電流値は $20 \mu A$ であった。

[0054] 以上の、発明例 1, 2、従来例 1 および比較例 1, 2 の結果を、下記表 1 に記す。

[0055] [表1]

	発明例 1	発明例 2	従来例 1	比較例 1	比較例 2
原料名	2-メチル ペンタン	2, 4-ジメチル ペンタン	シクロヘキサン	ヘキサン	2, 3-ジメチル ブタン
組成式	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_6H_{12}	C_6H_{12}	C_6H_{14}
構造式					
ビーム 電流値	$2000 \mu A$	$1800 \mu A$	$800 \mu A$	$800 \mu A$	$20 \mu A$

[0056] <評価>

発明例 1, 2 では、従来例 1 により得られるビーム電流値の、倍以上のビーム電流値が得られることが確認できた。発明例 1, 2 は、従来例 1 および比較例 1 と異なり、第 3 級炭素原子を含むために結合乖離が生じやすくなり、その結果、 C_3H_5 のクラスターイオンを取り出しやすくなったためだと考えられる。一方、比較例 2 には、第 3 級炭素原子が含まれるものの、放電が多く、クラスターイオンビームの形成が困難であったため、ビーム電流値は従来例 1 よりも小さかった。これは 2, 3-ジメチルブタン中央の第三級炭

素間の結合が非常に弱くなっているため、クラスターイオンを生成する際の制御が困難なほど、イオン生成が爆発的に進んだためだと考えられる。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明によれば、クラスターイオンビームのビーム電流値を従来よりも増大することのできるクラスターイオンビーム生成方法を提供することができる。さらに、本発明は、ビーム電流値を従来よりも増大することのできるクラスターイオンビーム照射方法を提供することができる。したがって、半導体産業において特に有用である。

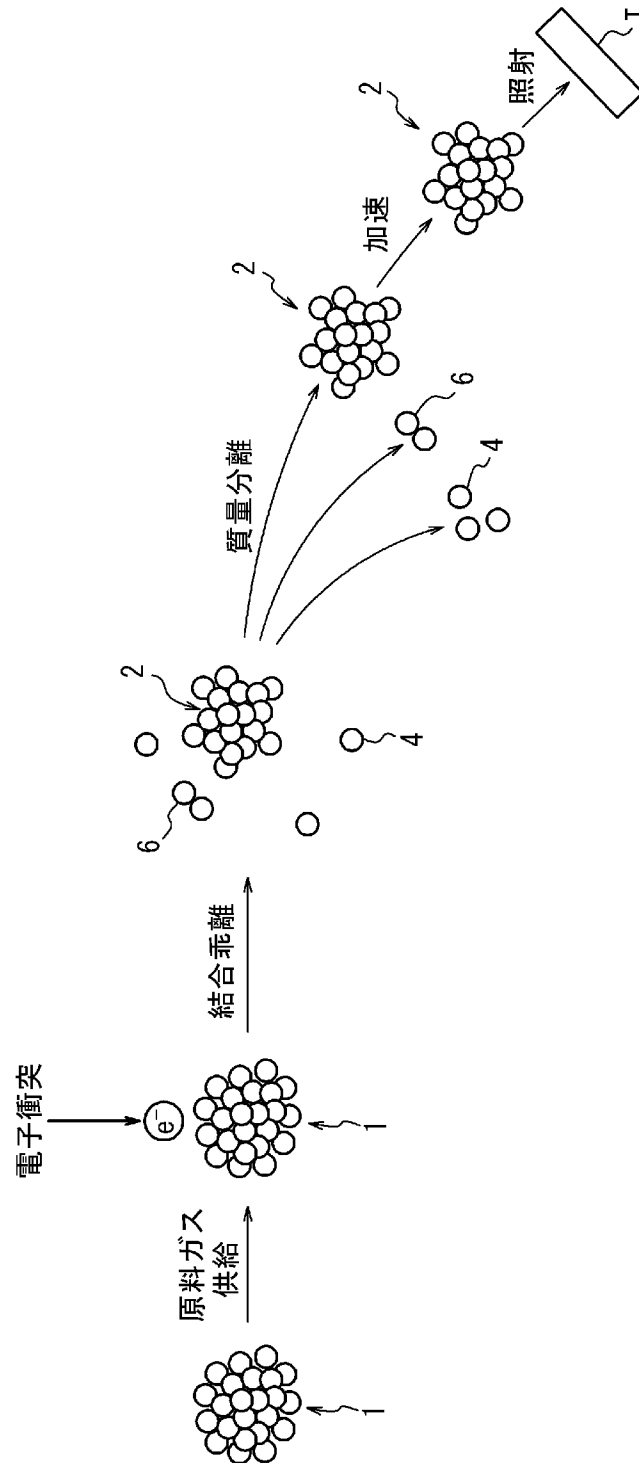
符号の説明

- [0058]
- | | |
|-----|----------------|
| 1 | 原料 |
| 2 | クラスターイオン |
| 4 | 単原子イオン |
| 6 | 多原子イオン |
| 10 | 半導体ウェーハ |
| 10A | 半導体ウェーハの表面 |
| 18 | 改質層 |
| 20 | エピタキシャル層 |
| 100 | 半導体エピタキシャルウェーハ |
| C | クラスターイオンビーム |
| T | ターゲット |

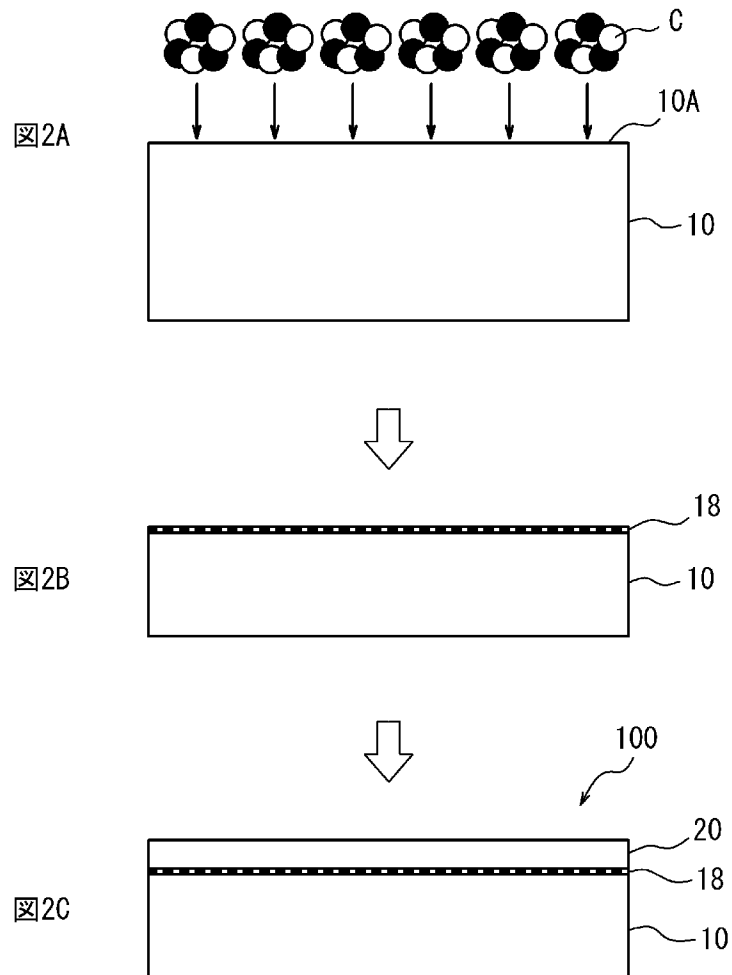
請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素系化合物原料から、構成元素に炭素および水素を有するクラスターイオンのビームを生成するクラスターイオンビーム生成方法であって、
- 前記炭化水素系化合物原料は、側鎖を備える分岐鎖飽和炭化水素を含み、前記分岐鎖飽和炭化水素は第3級炭素原子によってのみ分岐することを特徴とするクラスターイオンビーム生成方法。
- [請求項2] 前記分岐鎖飽和炭化水素は前記第3級炭素原子を1つのみ有する、請求項1に記載のクラスターイオンビーム生成方法。
- [請求項3] 前記分岐鎖飽和炭化水素は前記第3級炭素原子を2または3以上有し、前記2または3以上の前記第3級炭素原子は、いずれも1または2以上の第2級炭素原子を介して結合する、請求項1に記載のクラスターイオンビーム生成方法。
- [請求項4] 前記分岐鎖飽和炭化水素は前記第3級炭素原子を2つ有する、請求項3に記載のクラスターイオンビーム生成方法。
- [請求項5] 前記2つの前記第3級炭素原子が、1つの第2級炭素原子を介して結合する、請求項4に記載のクラスターイオンビーム生成方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のクラスターイオンビーム生成方法を用いて生成したクラスターイオンビームを、半導体ウェーハの表面に照射することを特徴とするクラスターイオンビーム照射方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/32(2006.01)i, H01L21/20(2006.01)i, H01L21/265(2006.01)i,
H01L21/322(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C14/32, H01L21/20, H01L21/265, H01L21/322

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
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 2014-183041 A (Nisshin Ion Equipment Co., Ltd.), 29 September 2014 (29.09.2014), paragraphs [0024] to [0060] & US 2014/0265856 A1 paragraphs [0030] to [0066] & WO 2016/092368 A2 & CN 104051208 A & KR 10-2014-0113293 A & TW 201435955 A	1-5 6
Y	JP 2016-51729 A (SUMCO Corp.), 11 April 2016 (11.04.2016), paragraphs [0010] to [0081] & WO 2016/031328 A1 & DE 112015003938 T & TW 201620012 A & KR 10-2017-0041229 A	6

☐ 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 August 2017 (28.08.17)

Date of mailing of the international search report
05 September 2017 (05.09.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C14/32(2006.01)i, H01L21/20(2006.01)i, H01L21/265(2006.01)i, H01L21/322(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C14/32, H01L21/20, H01L21/265, 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	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	JP 2014-183041 A（日新イオン機器株式会社）2014.09.29, [0024]～[0060] & US 2014/0265856 A1[0030]-[0066] & WO 2016/092368 A2	1-5
Y	& CN 104051208 A & KR 10-2014-0113293 A & TW 201435955 A	6
Y	JP 2016-51729 A（株式会社SUMCO）2016.04.11, [0010]～[0081] & WO 2016/031328 A1 & DE 112015003938 T & TW 201620012 A & KR 10-2017-0041229 A	6

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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

28.08.2017

国際調査報告の発送日

05.09.2017

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）

今井 淳一

4G

9055

電話番号 03-3581-1101 内線 3416