(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3893608号
(P3893608)
(45)発行日　平成19年3月14日(2007.3.14)　(24)登録日　平成18年12月22日(2006.12.22)

(51)Int.Cl.　F I
H01L 21/324 (2006.01)　H01L 21/324 W

請求項の数 4　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2000-287607(P2000-287607)
(22)出願日　平成12年9月21日(2000.9.21)
(65)公開番号　特開2002-100634(P2002-100634A)
(43)公開日　平成14年4月5日(2002.4.5)
審査請求日　平成14年11月1日(2002.11.1)

(73)特許権者　000190149
信越半導体株式会社
東京都千代田区丸の内１丁目４番２号
(74)代理人　100080230
弁理士　石原　詔二
(72)発明者　小林　徳弘
群馬県安中市磯部２丁目１３－１
信越半導体株式会社　半導体磯部研究所内
(72)発明者　玉塚　正郎
群馬県安中市磯部２丁目１３－１
信越半導体株式会社　半導体磯部研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アニールウェーハの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
表面に自然酸化膜が形成され、かつ環境からのボロンが付着したシリコンウェーハに対し、爆発下限以下の水素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気による前熱処理を行うことにより前記自然酸化膜が除去される前に前記付着ボロンを除去し、その後不活性ガス雰囲気により後熱処理することを特徴とするアニールウェーハの製造方法。
【請求項２】
前記不活性ガスがアルゴンガスであることを特徴とする請求項１に記載されたアニールウェーハの製造方法。
【請求項３】
前記爆発下限以下の水素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気による前熱処理は、９００～１１００℃の温度で５～６０分間行われる熱処理であることを特徴とする請求項１又は２に記載されたアニールウェーハの製造方法。
【請求項４】
前記爆発下限以下の水素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気による前熱処理を昇温しながら行うことを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載されたアニールウェーハの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】

本発明は、アルゴン等の不活性ガス１００％雰囲気下におけるアニール後のウェーハ表面近傍のボロン濃度の増加による抵抗率の変化を抑制することを可能にしたアニールウェーハの製造方法、およびその製造方法で作製され、ウェーハ表面近傍のボロン濃度が一定であり、かつ結晶欠陥の消滅した高品質のアニールウェーハに関する。

【０００２】

【関連技術】

シリコンウェーハ（単にウェーハと称することがある）には、デバイス特性上デバイスの活性層には結晶欠陥が無いことが求められている。そのため、ウェーハを高温でアニールして結晶欠陥を少なくしたアニールウェーハが使用されている。しかし、シリコンウェーハが曝される環境中（空気中）に存在するボロンに汚染されやすい。例えば、クリーンルームで使用しているエアーフィルターからボロンが酸化物等の化合物（以下、付着ボロンあるいは単にボロンと呼ぶことがある。）として放出され、そのボロンがクリーンルーム内に放置されているウェーハ表面等に付着する。

【０００３】

このようなウェーハがアルゴンガス等の不活性ガスにより熱処理されると表面に付着するボロンは除去されることなく、ウェーハ内部に拡散されていき、ウェーハの表面近傍の抵抗率を変化させてしまう。

【０００４】

このようなクリーンルーム内の環境ボロン対策として、エアーフィルターの全てをボロン吸着フィルターまたはボロンレスフィルターにすることが行われる場合があるが、高価なフィルターを頻繁に交換する必要があり、コストアップにつながる上、このようなフィルターを用いてもボロン汚染を完全に除去することは難しい。

【０００５】

一方、水素を使ったアニールでは逆にウェーハ内部に元々存在するボロンドーパントは外方拡散しやすく、かつ、表面の付着ボロンはアニールしてもボロンは内方拡散することなく気化または飛散してしまうため、ウェーハ表面近傍のボロン濃度が低下し、抵抗率が高くなるという問題がある。また、高温で水素処理を行うには水素爆発を防止するために安全装置等が必要となりコストアップとなったり生産性が落ちたりする事も問題点となる。

【０００６】

アルゴンを用いたアニールにおいて、このような環境からのボロン汚染対策として、本出願人が先に出願したようにアニール前の洗浄の最終段に希フッ酸を使う方法がある（特願２０００－９２１５５号）。この方法は、ボロン汚染という観点からは極めて有用であるが、パーティクルの付着という観点からは問題があった。すなわち、希フッ酸で最終洗浄を行い、その後ウェーハを水洗しても希フッ酸中で付着したパーティクルは落ちにくく、アニール工程まで運ばれてしまうため、このウェーハをアニールするとパーティクルの焼き付きが起こり、デバイス作製上における歩留まりの低下原因となる可能性があった。

【０００７】

一方、エピタキシャルウェーハのエピタキシャル層とバルク結晶との界面のボロンを低減させる方法が提案されている（J.Robbins, A.J.Pidduck, J.L.Glasper, andI.M.Young, Appl.Phys.Lett. 55(12)18 September 1989）。この方法では、水素１００％を使用することと、減圧で処理することが特徴となっている。従って、通常の拡散炉を用いてこのような処理を行おうとすれば、水素を使用するための安全装置や減圧で行うための設備が必要になり、このような設備のない炉では使用できない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、このようなアルゴンに代表される不活性ガスや水素雰囲気によりアニールウェーハを作製するに当たっては、通常、アニールするための鏡面研磨ウェーハを準備し、その表面に付着した重金属や有機物等の汚染物をウェット洗浄により除去して乾燥させた後、熱処理炉に投入することが行われる。

【０００９】

シリコン鏡面研磨ウェーハを洗浄する場合、様々な組成の洗浄液（薬液）が用いられるが、その一般的な洗浄方法としては、ＳＣ－１（アンモニア、過酸化水素、水の混合液）洗浄、ＤＨＦ（希フッ酸水溶液）洗浄、ＳＣ－２（塩化水素、過酸化水素、水の混合液）洗浄を適宜組み合わせた洗浄方法が用いられているが、ＤＨＦ洗浄を一連の洗浄工程の最終の洗浄液とした場合には、表面の自然酸化膜が除去されて、活性な疎水性のシリコン表面が露出してしまい、パーティクルの付着やＣｕ等の吸着等が発生しやすくなる。

【００１０】

そこで、通常は、洗浄工程の最終段階としてＳＣ－１またはＳＣ－２を用い、洗浄液による自然酸化膜の形成された親水性表面に仕上げることが行われる。これは、上記アニールウェーハを熱処理炉に投入する前のウェット洗浄に関しても同様であって、洗浄により自然酸化膜の形成された親水性表面に仕上げた上で熱処理炉に投入することが行われていた。

【００１１】

ところが、前述のように高温でアルゴンアニールをする場合、アニール前のウェーハ上にボロンが付着していると、アニールによりそのボロンは内方拡散し表面の抵抗率を変えてしまう。表面の抵抗率が変わってしまうと、例えばMOSデバイスの場合にはon-offのしきい値電圧が変わってしまい、規格からはずれる可能性がある。それと同時に、様々な電気特性を変えてしまう事にもなる。

【００１２】

すなわち、表面にボロンが存在するウェーハを高温でアルゴンアニールをすると、水素アニールと同様にウェーハ表面近傍の結晶欠陥が除去されるため、デバイス特性を向上させる利点がある反面、ボロン汚染があると電気的特性を設計値からずらすなどの悪影響があるため、せっかくのアニールによるウェーハ表面近傍の結晶品質の向上効果が無駄になってしまう。

【００１３】

本発明は、このような問題点に鑑みなされたものであり、シリコンウェーハ表面に環境からの付着ボロンを有するウェーハに不活性ガス雰囲気で熱処理を行ったとしても、ウェーハ表面の抵抗率の変化が発生しないような熱処理方法を用い、さらに、このような熱処理を、気密性を高めるためのシール構造や防爆設備等の特別な設備を必要とすることのない通常の拡散炉にて可能とするアニールウェーハの製造方法及びウェーハ表面近傍のボロン濃度が一定であり、かつ結晶欠陥の消滅したアニールウェーハを提供することを目的とする。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のアニールウェーハの製造方法は、表面に自然酸化膜が形成され、かつ環境からのボロンが付着したシリコンウェーハに対し、爆発下限以下の水素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気による前熱処理を行うことにより前記自然酸化膜が除去される前に前記付着ボロンを除去し、その後、不活性ガス雰囲気により後熱処理することを特徴とするものである。

【００１５】

後述するように、環境から付着したボロンは、ウェーハ表面に自然酸化膜が存在する状態ではウェーハ内部に拡散し難い。従って、自然酸化膜が存在する状態で水素ガスの効果を利用して付着ボロンを除去してから後熱処理を行えば、この熱処理によるウェーハ表面近傍の抵抗率の変化を防止できる。この場合、前熱処理の水素ガスの濃度としては、水素ガスの爆発下限値（約４％）以下とすれば、熱処理炉の気密性を高めるためのシール構造や爆発時の対策として防爆設備を備えさせる必要がなくなり、かつ、常圧炉を使用できることとなるため、設備上の安全面やコスト面で好適である。なお、水素濃度が０．１％を下回ると十分な効果が期待できないことがある。

【００１６】

また、前熱処理を爆発下限以下の水素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気にて行う場合

、水素ガスの効果により付着ボロンが除去されるのと同時にアルゴンガスの効果により自然酸化膜が除去されるので、自然酸化膜が除去しきらないうちに付着ボロンを除去する必要がある。そのための前熱処理条件としては、熱処理温度が９００～１１００℃の範囲であり、熱処理時間が５～６０分の範囲であることが好ましい。

【００１７】

尚、このような前熱処理は、後熱処理の昇温プロセスとして行うこともできる。そして、前記のようなアニールウェーハの製造方法により製造されたアニールウェーハは、ウェーハ表面近傍のボロン濃度が一定であり、かつ結晶欠陥の消滅した高品質のアニールウェーハとなる。

【００１８】

一方、後熱処理はウェーハ表面近傍の結晶欠陥を消滅させるものであり、不活性ガス雰囲気下、１１００～１３００℃の範囲で行う。尚、本発明において不活性ガス雰囲気とは、アルゴン等の不活性ガス１００％のほか、爆発下限値以下の水素ガスを不活性ガスに混合した雰囲気も含むものである。

【００１９】

以下、本発明の成り立ちについてさらに詳細に説明する。

本発明者らは、環境からのボロン汚染を完全になくすことは困難であることを考慮し、ウェーハ表面にボロンが付着していてもアニールウェーハの抵抗率に影響を及ぼさないような熱処理方法を検討した結果、アルゴンガスと水素ガスによる熱処理では、ウェーハ表面の抵抗率の増減が逆になることに着目して本発明を完成させた。

【００２０】

すなわち、ウェーハ表面に付着したボロンは水素ガスによる熱処理により気化させて除去した後、アルゴンガスで結晶欠陥の除去を行う熱処理をすれば、ウェーハ表面近傍の抵抗率を変化させることなく、高品質のアニールウェーハが得られることを発想した。

【００２１】

ただし、水素ガスを用いたアニールを行うためには、前述したように熱処理炉の気密性を高めるためのシール構造や爆発時の対策が必要とされ、コスト面で不利である。

【００２２】

そこで、付着ボロンを除去するための熱処理雰囲気として、水素ガスの濃度を爆発下限値以下の濃度としたアルゴンガス雰囲気でも付着ボロンの除去が可能であるかどうかを後述の実験により確認した。その結果、図４に示すように水素ガスの濃度を爆発下限値以下の濃度としたアルゴンガス雰囲気での熱処理温度を、特定の温度範囲（図４における９００～１１００℃、好ましくは９５０～１０５０℃の温度範囲）に設定した場合のみ、元のウェーハの抵抗率を維持しているという現象を新規に発見した。

【００２３】

この現象について次の様に考察することができる。自然酸化膜の形成された表面に環境ボロンが付着したシリコンウェーハを水素とアルゴンの混合ガス雰囲気で熱処理（前熱処理）すると、熱処理温度が低温の場合には、付着ボロンの気化や飛散による除去が十分でないため、その後の高温でのアルゴン雰囲気による熱処理により付着ボロンがウェーハ内部に拡散しウェーハ表面近傍の抵抗率が低下してしまう。

【００２４】

一方、前熱処理の熱処理温度が１１００℃又はさらに厳密にいえば、１０５０℃を超える温度では、混合ガス中のアルゴンガスの効果による自然酸化膜のエッチング速度が極端に大きくなるため、表面に付着したボロンが除去される前に自然酸化膜が除去されてしまう。その結果、付着ボロンがウェーハ内部に拡散しやすくなるか、あるいは、シリコン原子と反応して化合物を形成して除去されにくくなり、その後のアルゴン雰囲気の熱処理によりウェーハ内部に拡散し、抵抗率を低下させるものと考えられる。

【００２５】

これに対し、前熱処理が９００℃～１１００℃、好ましくは９５０～１０５０℃の温度範囲では、自然酸化膜のエッチング速度がそれほど速くないため、自然酸化膜が除去される

前に付着ボロンが気化または飛散して除去される結果、後のアルゴン雰囲気による熱処理の際にはウェーハ表面に付着ボロンは全く存在しない状態となり、抵抗率が変化しないものと推測される。

【００２６】

尚、上記推論からわかるように、前熱処理の適切な熱処理温度、熱処理時間は、自然酸化膜の膜厚や付着ボロンの量により依存するパラメータであり、また、自然酸化膜の膜厚や付着ボロンの量は、熱処理前の洗浄条件や環境への放置時間等により変動するものであるから、一概に決定することはできない。従って、これらを決定する場合には、実際のアニールウェーハの製造工程に則した洗浄条件、放置時間、前熱処理後の熱処理条件を設定し、熱処理後の抵抗率が変化しない前熱処理条件を実験的に設定すればよい。

【００２７】

一例として、後述の実験においては前熱処理を９５０～１０５０℃で行ってもシリコンウェーハの抵抗率が変化しておらず、９００℃または１１００℃では抵抗率に変化が少ないことから、前熱処理温度が９００～１１００℃程度の範囲であれば、熱処理時間を５～６０分程度の範囲で調整することにより、シリコンウェーハの抵抗率の変化を防止できると考えられる。

【００２８】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について、本発明方法における熱処理シーケンス例を示す図１及び図２を用いて説明するが、本発明の技術思想から逸脱しない限り、図示例以外に種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【００２９】

熱処理に使用するウェーハは、標準的な洗浄が行われ表面に数～数１０オングストローム程度の自然酸化膜が形成されたものであり、環境からのボロン汚染が付着しているものを用いる。使用する不活性ガスとしてはアルゴンガスが好適であるが、その他、ヘリウム、ネオン、クリプトンあるいはこれらの混合ガスとして用いることも可能である。

【００３０】

図１は、本発明方法における熱処理シーケンスの一例を処理温度、処理工程及び雰囲気ガスに分けて示すタイムチャートである。同図は、前熱処理を一定温度（１０００℃）に保持して行う場合を示している。図１の熱処理シーケンスは次の通りである。

【００３１】

▲１▼６００℃でウェーハを熱処理炉に投入した後、アルゴンガスでパージする（図１の投入工程）。雰囲気ガスとしては不活性ガスを用いればよいが、アルゴンガスが好ましい。

【００３２】

▲２▼アルゴンガスに水素ガスを流量比で３％添加し、６００℃から１０００℃に昇温する（昇温工程）。水素ガスの添加量は、水素ガスの爆発下限値（約４％）以下で０．１％以上が好適である。この濃度範囲であれば防爆設備を備える必要がなく、かつ常圧炉を使用できるため、安全面やコスト面で有利である。また、昇温は前熱処理温度（９００℃～１１００℃）まで行えばよい。

【００３３】

▲３▼上記雰囲気（Ａｒ９７％+$H_2$３％）のままウェーハを１０００℃で３０分間熱処理炉に滞留させる（前熱処理工程）。この前熱処理は環境からの付着ボロンをウェーハ表面から除去するために行うもので、水素含有雰囲気下９００℃～１１００℃の温度範囲で５～６０分行うのが好適である。すなわち、この温度範囲においては、熱処理時間が5分未満であるとボロンの除去が不充分になるおそれがあるが、６０分程度の熱処理時間で、大抵のボロン汚染は充分に除去することができる。

【００３４】

▲４▼上記水素ガスの添加を止めてアルゴンガス１００％の雰囲気とし、１０００℃から１２００℃まで昇温する（昇温工程）。昇温は後熱処理温度（１２００℃程度）まで行え

ばよい。また、前熱処理において添加している水素ガスを止めることなく後熱処理を行ってもよい。

【００３５】

▲５▼上記雰囲気（Ａｒ１００％またはＡｒ+微量H_2）のままウェーハを１２００℃で６０分間熱処理炉内に滞留させる（後熱処理工程）。この後熱処理は、ウェーハの結晶欠陥の消滅を目的として行うもので、従来と同様に１１００～１３００℃程度で３０分～５時間行えばよい。

【００３６】

▲６▼１２００℃から６００℃に降温し（降温工程）、ウェーハを熱処理炉から取り出す（取出工程）。

【００３７】

図２は、本発明方法における熱処理シーケンスの他の例を示す図１と同様のタイムチャートである。同図は前熱処理を昇温（９５０℃→１０５０℃）しながら行う場合を示している。図２の熱処理シーケンスは、図１の▲２▼昇温工程において、６００℃から９５０℃に昇温し、▲３▼前熱処理工程において、図１では一定温度（１０００℃）とした代わりに９５０℃から１０５０℃に昇温（昇温速度３．３℃／分）しながら前熱処理を行う点において相違するのみで、その他の手順及び条件は同じであるので再度の説明は省略する。

【００３８】

図２に示した熱処理シーケンスにおいては、前熱処理は、後熱処理の昇温プロセスとして行うものであり、この場合、後熱処理の熱処理温度まで効率よく迅速に昇温できる利点がある。なお、前熱処理における昇温速度は、９５０～１０５０℃の温度範囲で５～６０分間の熱処理が行えるように設定すればよい。

【００３９】

【実施例】

次に、実験例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

【００４０】

（実験例１）

まず、直径２００ｍｍ、ｐ型、結晶方位＜１００＞、抵抗率１０Ω・ｃｍのシリコンウェーハに、標準的な洗浄（ＳＣ－１、ＳＣ－２、ＳＣ－１）を行った後、そのウェーハをクリーンルーム中に２４時間放置した。そのウェーハ上に付着したボロンを気相分解法により溶液中に回収し、回収液を原子吸光分光法を用いて測定し、付着量を算出した。

【００４１】

その結果、クリーンルーム中に放置したウェーハ上に付着したボロンの量は放置時間３時間以上で飽和することがわかった（図３参照）ので、ウェーハ洗浄後のクリーンルーム中のウェーハ放置時間を３時間と設定し、３時間放置したウェーハを複数枚用意し、これらのウェーハに対し熱処理を行った。尚、この熱処理シーケンスは前熱処理温度を図４に示すように７００～１２００℃の範囲の種々の温度に設定した以外は前述した図１における手順▲１▼～▲６▼と同じであるので、具体的手順及び条件についての再説明は省略する。

【００４２】

上記した手順▲１▼～▲６▼による熱処理をうけた後のウェーハ表面の抵抗率をＳＣＰ(Surface Charge Profiler)により測定し、その結果を図４に示した。図４の結果から、前熱処理温度が９５０～１０５０℃の範囲において元のウェーハの抵抗率と同等の抵抗率のピークをもち、前熱処理温度が９００℃または１１００℃では抵抗率に変化が少なく、その他の温度では元の抵抗率に比べ抵抗率が低下していること（すなわち、表面に付着したボロンがウェーハ内部に拡散していること）がわかった。

【００４３】

これと同じサンプルの抵抗率をＳＩＭＳ(Secondary Ion Mass Spectroscopy)とＣ－Ｖ測定による測定を行ったが同様な結果となった。したがって、前熱処理温度が９００～１１００℃程度の範囲であれば、熱処理時間を５～６０分程度の範囲で調整することにより、

ウェーハの抵抗率の変化を効果的に防止できることが判明した。

【００４４】

【発明の効果】

本発明のアニールウェーハの製造方法によれば、シリコンウェーハ表面に環境からの付着ボロンを有するウェーハに不活性ガス雰囲気で熱処理を行ったとしても、ウェーハ表面の抵抗率の変化が発生しないという大きな効果を達成することができる。また、本発明方法におけるこのような熱処理を、気密性を高めるためのシール構造や防爆設備等の特別な設備を必要とすることのない通常の拡散炉にて可能とするので、比較的安価な熱処理炉を用いることができ、大きなコストメリットが得られる。

【００４５】

また、本発明のアニールウェーハは、表面近傍のボロン濃度が一定であり、かつ結晶欠陥が消滅したものであって、高品質であり、特性に優れたデバイスの作製に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

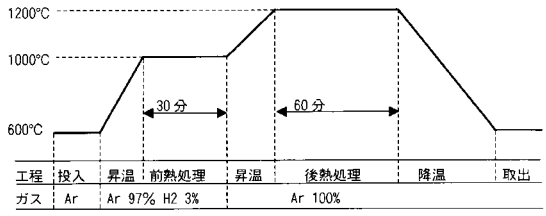
【図１】　本発明に係るアニールウェーハの製造方法における熱処理シーケンスの一例を示すタイムチャートである。

【図２】　本発明に係るアニールウェーハの製造方法における熱処理シーケンスの他の例を示すタイムチャートである。

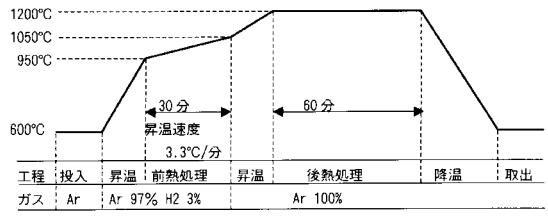
【図３】　実験例１におけるクリーンルームに放置したウェーハについての放置時間と付着ボロン濃度の関係を示すグラフである。

【図４】　実験例１における熱処理後のウェーハの表面の抵抗率と前熱処理温度との関係を示すグラフである。

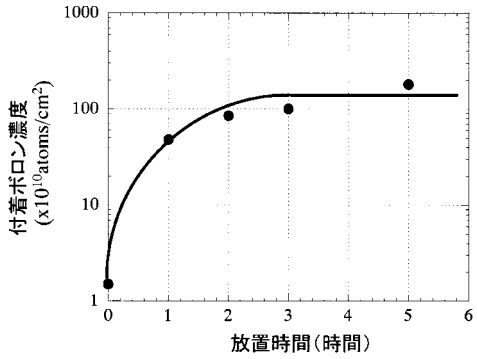
【図１】



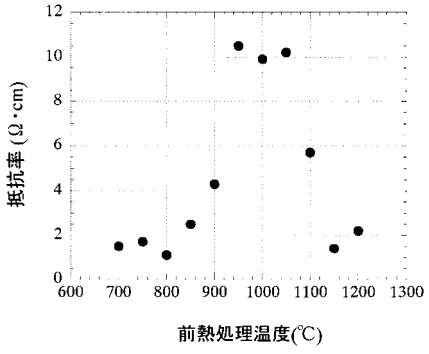
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　名古屋　孝俊
群馬県安中市磯部２丁目１３－１　信越半導体株式会社　半導体磯部研究所内
(72)発明者　曲　偉峰
群馬県安中市磯部２丁目１３－１　信越半導体株式会社　半導体磯部研究所内
(72)発明者　飯田　誠
群馬県安中市磯部２丁目１３－１　信越半導体株式会社　半導体磯部研究所内

審査官　和瀬田　芳正

(56)参考文献　特開平６－３４９８３９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９９／５２１４５（WO，Ａ１）
特開２０００－２５２２２５（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１４４６９８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１４４６９７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０１／７３８３８（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 21/324