



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201132811 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099134053

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl. : C30B15/02 (2006.01)

C30B15/04 (2006.01)

C30B29/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/08 日本

2009-234494

(71)申請人：世創電子材料公司 (德國) SILTRONIC AG (DE)

德國

(72)發明人：中居克彥 NAKAI, KATSUHIKO (JP)；穆勒 提摩 (DE)；碓敦 IKARI, ATSUSHI

(JP)；汎 亞蒙 威爾福萊德 VON AMMON, WILFRIED (DE)；韋伯 馬丁

WEBER, MARTIN (DE)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：7 共 36 頁

(54)名稱

磊晶晶圓及其製備方法

EPITAXIAL WAFER AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(57)摘要

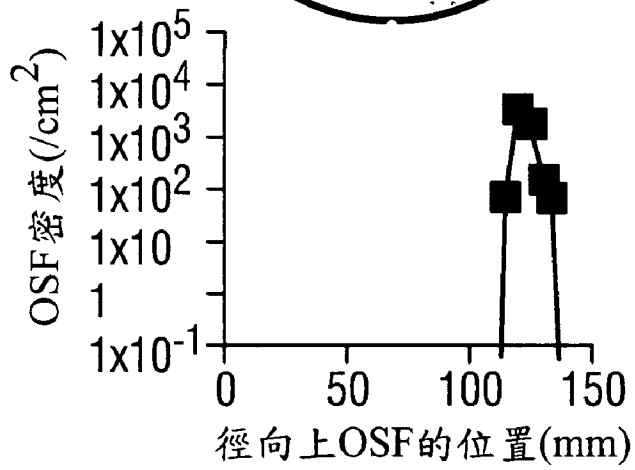
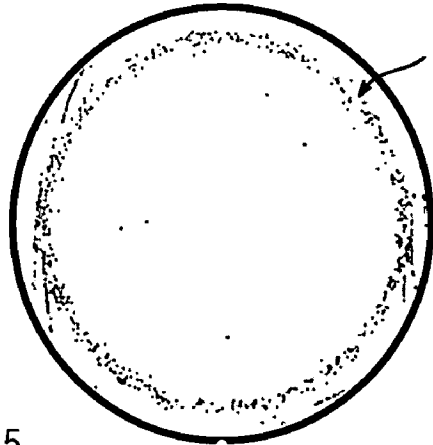
本發明的目的是在其中添加氫的情況下，抑制並防止由矽基材晶圓的空隙產生的磊晶層缺陷。上述問題藉由包括以下步驟的製備磊晶晶圓的方法解決：藉由切克勞斯基方法生長矽晶體的步驟，包括添加氫和氮到矽熔體中，並且從矽熔體生長氮濃度為 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的矽晶體的步驟；機械加工該矽晶體製備矽基材的步驟；以及在矽基材表面形成磊晶層的步驟。

(a)

氮添加

磊晶層沉積
(SP-1)

源自氮添加
的缺陷

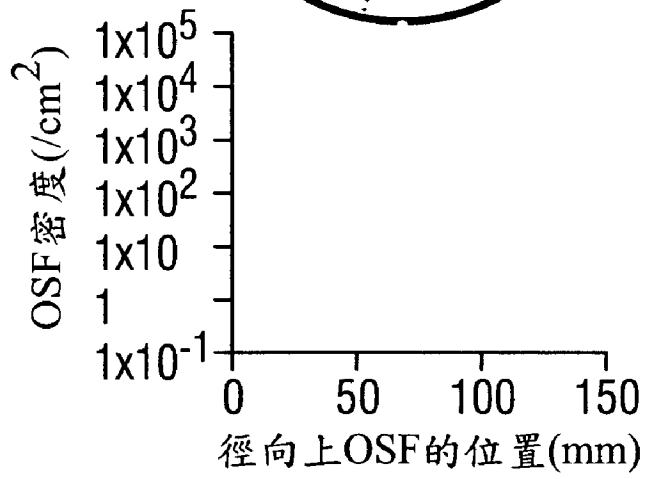
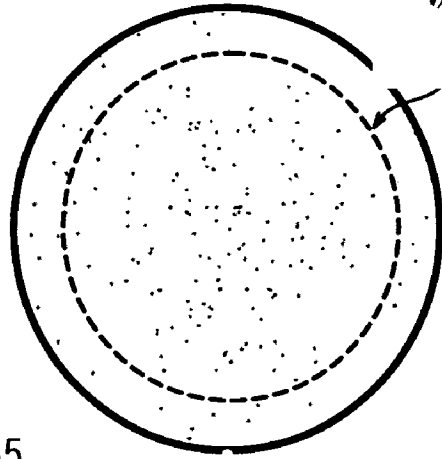


(b)

氮+氫添加
氫分壓高

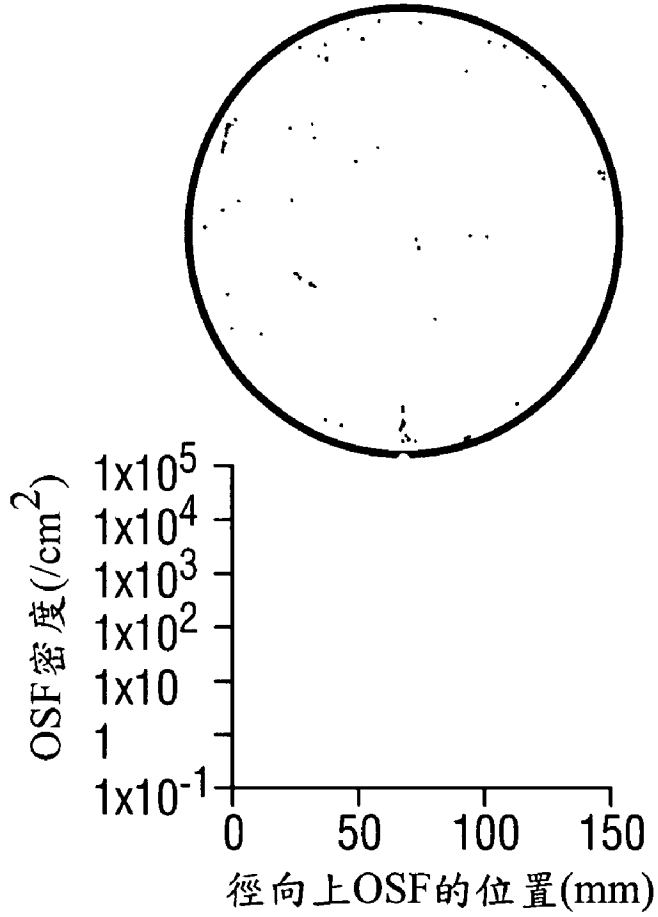
磊晶層沉積
(SP-1)

源自氫添加
的缺陷



(c)

氮+氫添加
氫分壓適當
磊晶層沉積
(SP-1)





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201132811 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099134053

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl. : C30B15/02 (2006.01)

C30B15/04 (2006.01)

C30B29/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/08 日本

2009-234494

(71)申請人：世創電子材料公司 (德國) SILTRONIC AG (DE)

德國

(72)發明人：中居克彥 NAKAI, KATSUHIKO (JP)；穆勒 提摩 (DE)；碓敦 IKARI, ATSUSHI

(JP)；汎 亞蒙 威爾福萊德 VON AMMON, WILFRIED (DE)；韋伯 馬丁

WEBER, MARTIN (DE)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：7 共 36 頁

(54)名稱

磊晶晶圓及其製備方法

EPITAXIAL WAFER AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明的目的是在其中添加氫的情況下，抑制並防止由矽基材晶圓的空隙產生的磊晶層缺陷。上述問題藉由包括以下步驟的製備磊晶晶圓的方法解決：藉由切克勞斯基方法生長矽晶體的步驟，包括添加氫和氮到矽熔體中，並且從矽熔體生長氮濃度為 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的矽晶體的步驟；機械加工該矽晶體製備矽基材的步驟；以及在矽基材表面形成磊晶層的步驟。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及磊晶晶圓及其製備方法。更具體地，本發明涉及用於製備磊晶晶圓的方法，該方法包括其中添加氫和氮到矽熔體中的藉由切克勞斯基方法（Czochralski method）生長矽晶體的步驟，藉由機械加工該矽晶體以製備矽基材的步驟，以及在矽基材表面形成磊晶層的步驟。

【先前技術】

近年來隨著半導體裝置的發展，對矽晶圓的晶體品質要求更嚴格的控制。尤其是，裝置特性，特別是閘氧化層完整性（Gate Oxide Integrity）會因為經由切克勞斯基方法生長後透過切割矽晶體製得的矽晶圓中存在的原生缺陷而受缺陷的損傷。這些原生缺陷為氧沉澱物及其在裝置製備過程中引起位錯（dislocation）、空隙（void）或層積缺陷（stacking faults）。然而，另一方面，這些上述缺陷可作為重金屬的吸除位點而加以利用。隨著所述吸除位點濃度的降低，犧牲了矽晶圓的純度，重金屬雜質的濃度會超過 1×10^{10} 原子/cm² 的程度，這是最先進裝置生產所要求的程度。因此，由於有必要儘可能減少存在於矽晶圓上的重金屬雜質，控制這些缺陷成為極重要的任務。

作為用於避免裝置因矽晶圓表面的空隙所引起的特性下降的技術之一，使用磊晶晶圓的方法已眾所周知，其中所述方法包括藉由化學氣相沉積（CVD）方法在從矽單晶切割得到的矽基材晶圓的表面上沉積磊晶層，以及然後對切割出的晶體進行鏡面加工。因為此磊晶層中沒有空隙，所以可以獲得具有優良的閘氧化層完整性的半導體晶圓。然而，進行磊晶層沉積時，矽晶圓在裝置方法中要進行熱處理，磊晶晶

圓的内部未形成由氧沉積物產生的氧沉澱物（體微缺陷：BMD）。如果沒有 BMD 產生，就不能吸除被認為在裝置方法的過程中會污染晶圓的重金屬。因此，會導致裝置特性下降的問題。

因此，為了解決這類問題，例如 T. Abe 和 H. Takeno 在 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.262, 3, 1992 中報導，藉由對矽單晶摻雜氮，可抑制矽中晶格空位（crystal-lattice vacancy）的聚集，並且可降低晶體缺陷密度。已知 JP2000-109396 與上述報導所描述的技術有關。JP 2000-109396 提出了一種方法，為了即使在磊晶層沉積之後也能充分產生 BMD，該方法包括在由添加氮的晶體中切割出而得到的矽基材晶圓上沉積磊晶層。在該方法中，由於氮變為形成 BMD 的核，並且即使在磊晶層沉積之後也能產生 BMD，因此可以獲得能夠在裝置方法的熱處理中具有優越吸除性能的磊晶晶圓。

此外，JP 2008-150283 提出了用於減少缺陷數量的方法，該方法包括添加硼、以及藉由切克勞斯基方法優化具有預定電阻率的矽單晶的拉製和生長的熱歷史。此方法可以減少所得晶圓中磊晶缺陷的數量。同樣，也可以實現面內氧沉澱物密度更高的均勻性以及更高的吸除性能。

然而，最近的研究說明，由於氮摻雜所產生的熱穩定的氧沉澱物易於在磊晶層中引起缺陷，所以會產生問題，而該熱穩定的氧沉澱物即使透過高溫熱處理也難以消除。而且，當矽摻雜硼時，對於重金屬雜質的吸除性能會降低，除非使用高濃度的硼。

因此，為了解決上述問題，例如 JP 3589119 公開了一種技術，所述技術藉由控制熔體表面和熱屏蔽材料下端之間的間隙 L ，根據拉晶速率控制 OSF 環產生的位置，以便將 OSF 環的位置調整為適應拉晶

速率。尤其提出了一種方法，該方法藉由將拉晶速率設定在等於或大於 1.2 mm/分鐘的數值，將 OSF 區域推出晶體。已有報導稱在此方法中，磊晶層的缺陷密度可以減少到等於或低於 0.1 cm^{-2} （每平方釐米的缺陷）的程度，充分抑制磊晶層缺陷的產生。

此外，作為避免上述問題的另一種技術方法，例如，JP 2008-100906 提出了用於摻雜硼、氮和氫的方法。已公開在此方法中，未在磊晶晶圓上增加層缺陷，藉由使用氫就可以實現吸除性能和低密度的磊晶層缺陷，氫弱化氮之促進形成氧引起的層積缺陷的作用。

此外，JP 2000-281491 提出了一種用於生長矽單晶的方法，該方法包括引入氫氣，並且在矽熔體中以 1×10^{16} 至 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ （原子/立方釐米）的含量結合氮。藉由該方法，可以抑制產生八面體狀的空位缺陷，減小空位缺陷的尺寸，並降低單晶中氧沉澱物的密度。

【發明內容】

[本發明要解決的問題]

然而，如在 JP 2000-109396 中，當具有添加氮的矽基材晶圓被用作磊晶晶圓的基材時，氮會在磊晶層中產生缺陷。此外，已知磊晶層中這些氮引起的缺陷出現在稱為經氮摻雜基材的 OSF 區域的缺陷區域內。一個原因是在緊跟在晶體生長後的階段中，已經存在於 OSF 區域中的特定氧沉澱物在磊晶層中會形成新缺陷。應當指出，本說明書中所使用的術語「OSF 區域」是指因為晶格空位和隙間矽原子由於徑向擴散而重組，晶格空位的濃度從而極度降低的區域。此外，其也是矽晶圓的氧化熱處理產生氧化引起的層積缺陷的區域。

如 JP 2008-150283 或 JP 2008-100906 中，用高濃度硼摻雜矽晶圓時會造成一個問題，也就是基材中的硼雜質會在磊晶層的沉積過程中

向外擴散到氣相中，並且再次結合到磊晶層中。這一現象被稱為自摻雜。另一方面，與使用氧沉澱物的鬆弛型吸除相比，摻雜低濃度硼的矽單晶晶圓無法在偏析型吸除（segration-type gettering）中透過硼原子來解決對重金屬雜質吸除性能下降的問題。

此外，如 JP 3589119 所描述的，當晶體尺寸變成等於或大於 300 mm 時，難以以等於或大於 1.2 mm/分鐘的拉晶速率穩定地生長晶體。此外已清楚地注意到，如果在如 JP 2000-281491 所述的這類條件下在製得矽基材晶圓之後再沉積磊晶層時，即使使用沒有 OSF 區域的基材，磊晶層也會產生缺陷。已經清楚的是，這類磊晶層缺陷係從基材表面上的空隙產生（第 1 圖）。如第 1 圖所示，已經證實用氮和氫摻雜矽晶體時，矽晶體中會產生空隙。位於基材表面附近的那些空隙在沉積磊晶層之前可能會在磊晶層中引起位錯。該位錯以空隙為發源點形成於基材表面的磊晶層中。

因此，本發明的目的是在對矽晶體摻雜氮和氫時，抑制並且防止在矽基材晶圓中發生從空隙產生磊晶層缺陷。

[解決問題的方法]

作為本發明人深入研究上述問題的結果，本發明提供了一種用於製備磊晶晶圓的方法，其包括：

藉由切克勞斯基方法生長矽晶體的步驟，該步驟包括添加氮和氫到矽熔體中，並從矽熔體生長氮濃度為 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的矽晶體，

藉由機械加工該矽晶體以製備矽基材的步驟，以及在該矽基材表面形成磊晶層的步驟。

[發明效果]

藉由本發明的製備方法，可以抑制並防止由於添加氫而引起的由氫缺陷（空隙）產生的磊晶層缺陷。

根據本發明的製備方法，可以控制氣泡狀空隙聚集體的數量，這些空隙聚集體是由於添加氫而引起的缺陷的一種形式。此外，還可以抑制並防止氣泡狀空隙聚集體引起的磊晶層缺陷。

【實施方式】

本發明的第一方面是提供了一種用於製備半導體晶圓的方法，該方法包括以下步驟：藉由切克勞斯基方法添加氫和氮到矽熔體中、以生長氮濃度為 3×10^{13} 原子/cm³ 至 3×10^{14} 原子/cm³（原子/立方釐米）的矽晶體的步驟（步驟 1），機械加工該矽晶體製備矽基材的步驟（步驟 2），以及在該矽基材表面形成磊晶層的步驟（步驟 3）。

藉由該方法，當磊晶層沉積在這類基材上時，可以抑制並防止由添加氫的基材表面上的空隙所產生的磊晶層缺陷。

通常，晶體缺陷的狀態根據有關條件而變化，如是否存在氮或氫的摻雜、拉晶速率或 V/G 參數值。這些條件對產生晶體缺陷的影響將以第 2 圖進行說明。

第 2 圖所示為藉由切克勞斯基（CZ）方法生長的矽錠塊中缺陷區域和氮濃度之間的關係圖。（a）是顯示磊晶沉積之前基材中缺陷區域和氮濃度之間關係的圖。（b）是顯示晶體生長過程中矽晶體錠塊中 V/G 和氮濃度分布的示意圖。

如已熟知，在 CZ 方法中，矽單晶錠塊在自矽熔體緩慢向上拉製時生長。在從該錠塊切割出的基材中，如第 2 圖（a）所示存在三種缺陷區域（V 區域、OSF 區域、和 I 區域）。

首先，V 區域為晶體生長過程中從固-液界面引入過量晶格空位時的區域。存在由晶格空位的聚集而產生的空隙。這些空隙也稱為 COP（晶體原生粒子）。

OSF 區域為矽單晶晶圓經過氧化熱處理時產生 OSF 的區域。應當指出，本說明書中所指的 OSF 為直徑約幾微米的碟狀層積缺陷，其中在中心存在氧沉澱物（OSF 核）。OSF 可以透過隙間矽原子的聚集形成，所述矽原子的聚集從 OSF 核周圍的氧化薄膜和矽基材之間的界面產生。OSF 核是一特別的氧沉澱物，其具有集中隙間矽原子的性能，並且被認為在緊跟在晶體生長之後的階段中已經存在於基材。由於 OSF 核具有較小的尺寸（認為等於或小於 10 nm），所以無法藉由諸如粒子計數器或紅外線斷層掃描器（tomograph）的現有評估方法檢測到。因此，可以首先藉由進行氧化熱處理證實 OSF 的存在。

I 區域為晶體生長過程中從固-液界面引入過量隙間矽原子的區域。存在由隙間矽原子的聚集而產生的位錯環。

例如，根據以往知識，如發表於 V. V. Voronkov, K. Crystal Growth, 59 (1982) 625 或 M. Iida, W. Kusaki, M. Tamatsuka, E. Iino, M. Kimura 和 S. Muraoka, Defects in Silicon. T. Abe, W. M. Bullisetal (ECS., Pennington N. J., 1999) 499)，已經知道基材的缺陷區域由氮濃度和晶體生長條件 V/G 決定（其中 V 為拉晶速率[mm/分鐘]； G 為晶體生長軸線方向從熔點降至 1350°C 的平均溫度梯度[°C/mm]）。

如果基材是從沒有添加氮的矽單晶切割出的，當 V/G 變為大於一特定值時，過量引入的晶格空位可在矽基材中形成 V 區域。相反地，當 V/G 變為小於一特定的值時，過量引入的隙間矽原子可在矽基材

中形成 I 區域。另一方面，氮影響從固-液界面引入的晶格空位和隙間矽原子的數量。因此，從具有添加氮的矽單晶切割出的矽基材的缺陷區域可以用氮濃度和 V/G 作為二軸的二維缺陷區域圖來表示，如第 2 圖 (a) 所示。

此外，如第 2 圖 (a) 所示，具有添加氮的一塊晶體錠塊具有一定的氮濃度和 V/G 的寬度，其在氮濃度- V/G 圖中用矩形區域（稱為生長條件區域）表示。這是因為如第 2 圖 (b) 所示，具有添加氮的晶體錠塊在下部具有更高的氮濃度，並且與中心部分相比在晶體周邊具有更低的 V/G 值。

使用具有添加氮的熔體可以實現將氮添加到 CZ 矽單晶中。然而，已經知道在固化過程中從熔體結合到晶體中的氮濃度比率（偏析系數）非常小。因此，熔體中的大部分氮留在熔體中，並且熔體中的氮濃度隨着晶體生長的進行而增加。結果是，氮濃度在晶體的下部變得更高。此外，晶體生長軸線方向從熔點降至 1350°C 的平均溫度梯度 G [$^{\circ}\text{C}/\text{mm}$] 取決於晶體的冷卻能力。然而，由於一般來說晶體周邊容易冷卻，因此在晶體周邊的 G 較大。結果，晶體周邊的 V/G 變得更低。

將添加氮的整塊晶體錠塊的生長條件的範圍疊加在用氮濃度和 V/G 作為二軸的二維缺陷區域圖上，可以描述晶體的缺陷區域。例如，在如第 2 圖所示的生長條件範圍內的晶體中，可以在晶體中心發現 V 區域，而可在晶體周邊發現 OSF 區域。當氮濃度範圍固定時，隨著 V/G 的增加，V 區域擴展到整個基材表面。當 V/G 下降時，V 區域在基材中心變為縮小，I 區域擴展到整個基材表面。此外，在 V/G 固定

下當氮濃度增加時，將從周邊產生 OSF 區域，並鋪展到整個基材表面。

由作為對磊晶層缺陷、氮濃度和 V/G 之間關係的詳細研究結果，已發現磊晶沉積之後的缺陷區域看起來如第 3 圖所示，所述磊晶層缺陷係使用具有這類缺陷區域的經氮摻雜基材而在磊晶晶圓中產生。

首先，使用添加氮但没有氮的基材時，在對應於基材的 OSF 區域的地方產生了磊晶層缺陷（該缺陷稱為 N 引起的缺陷）。該缺陷被認為是由磊晶層中形成的新缺陷產生的，由於在緊跟在晶體生長之後的階段中，已在 OSF 區域中存在特定的氧沉澱物，從而造成了所述的新缺陷。

然後，當使用添加氮和氮的矽基材時，在對應於添加氮的基材的 OSF 區域的區域不會產生 OSF。也不會產生 N 引起的缺陷。據推測，這是因為氮使得 OSF 區中存在的特定的氧沉澱物變得無害。另一方面，在使用添加氮的矽基材的情況下，已經證實在對應於該基材的 V 區域的區域中產生了不同於 N 引起的缺陷的新磊晶層缺陷（該缺陷稱為 H 引起的缺陷）。因此，使用添加氮和氮的矽基材製備磊晶晶圓時，需要採取對策以防止產生 H 引起的缺陷。

因此，在後面說明的實施例將可證實，在根據本發明的矽晶圓及其製備方法中，藉由添加氮和氮以及藉由將氮分壓設定在合適的範圍內，可以抑制並防止因添加氮而引起的磊晶層缺陷。

在根據本發明製備的矽晶圓中，本發明人已經證實，藉由在添加氮和氮的預定條件下生長矽晶體，V 區域中的空隙形狀會改變。即，空隙的形式從八面體變成氣泡狀的空隙聚集體（參第 4 圖）。此外，據認為所述氣泡狀的空隙聚集體造成在磊晶層中產生的 H 引起的缺陷。

即，作為深入研究的結果，藉由使用穿透式電子顯微鏡（TEM，JEM-2010 JEOL Ltd.製造），本發明人能夠觀察到與本發明有關的矽晶體（矽晶圓）。觀察方向為 110 方向。繞射條件設定為 220 反射激發的雙波條件。當偏離 Bragg 條件的量 S 設定為大於 1 g 時，可發現上述氣泡狀的空隙聚集體。並且，當磊晶層在具有氣泡狀的空隙聚集體的矽晶圓上形成時，發現氣泡狀的空隙聚集體對磊晶層有影響。以下將對比傳統的空隙與氣泡狀空隙聚集體來進行解釋。

如已經明確指出的，存在於傳統矽晶體的 V 區域中的空隙形狀是如第 5 圖所示具有 {111} 表面的八面體。在藉由切克勞斯基方法製得的晶體直徑等於或大於 200 mm 的矽單晶中，八面體空隙的大小約 100 至 300 nm。磊晶層沉積時，存在這類八面體狀空隙的 V 區域中不會產生磊晶層缺陷。

另一方面，第 4 圖所示為穿透式電子顯微鏡所拍攝的照片，其顯示了本發明的矽晶體中存在的氣泡狀空隙的聚集體。術語「氣泡狀」是指多個不規則形狀的空隙的聚集體，其既沒有八面體的形狀，也沒有 {111} 表面，如第 4 圖所示。因此，在根據本發明的矽晶圓（矽晶體）中具體看見的空隙聚集體被稱作「氣泡狀空隙聚集體」。本發明人發現，當磊晶層被沉積在含許多這類氣泡狀空隙聚集體的基材上時，會在磊晶層中大量產生 H 引起的缺陷。如第 4 圖所示的氣泡狀空隙聚集體引起產生如第 1 圖所示 H 引起的缺陷的原因，現階段尚不清楚。然而，據估計有小的空隙溶解在長成的矽晶體中，從而留下了相對較大的空隙。結果出現了空位。空位團聚並形成空位型的位錯環。然後，這類位錯環轉錄到磊晶層上，因此認為在磊晶層中形成了二片位錯（H 引起的缺陷）。

至於磊晶層缺陷數量所允許的量，如果這類缺陷的數量低於具有最小數量的這類缺陷的實施態樣（ 0.04 cm^{-2} [每平方釐米的缺陷]，也即對於 300 mm 的晶圓而言為 28 個缺陷/晶圓），例如 JP 3589119 中所描述的，就裝置特性而言這就不是問題。根據本發明人的知識已經證實，藉由將氣泡狀空隙聚集體的比率保持在等於或小於 0.4，磊晶層的缺陷就可以保持在上述程度下。應當指出，根據本發明的「氣泡狀空隙聚集體的比率」是指氣泡狀空隙聚集體與設定為 1 的空隙總數的比率。「空隙總數」是指包含在氣泡狀空隙聚集體中及沒有包含在該聚集體中的其它空隙的空隙總數。

因此，對於從根據本發明的矽晶體得到的矽基材中所存在的空隙，聚集了多個不規則空隙的氣泡狀空隙聚集體的數量相對於空隙總數較佳為低於 0.4；更佳地，相對於空隙總數為低於 0.3。這樣，就可以控制氣泡狀空隙聚集體的數量，這些空隙聚集體是添加氫引起的氫缺陷的一種。因此，就可以抑制並防止氣泡狀空隙聚集體所引起的磊晶層缺陷。

此外已證實，在僅向矽熔體添加氫而生長的矽晶體中，沒有形成氣泡狀的空隙聚集體。添加氫和氫時，氣泡狀空隙聚集體的比率與添加氫的濃度成比例增加。此外已經證實，對於藉由向矽熔體添加氫和氫而生長的矽晶體來說，儘管氫的濃度增加，氣泡狀空隙聚集體的比率也增加。此外，矽晶體生長過程中冷卻速率的增加降低了氣泡狀空隙聚集體的比率。進而，人們認為藉由矽晶體中的氫與過量存在的空位或隙間矽原子的反應，可以形成空位-氫複合物或隙間矽-氫複合物。因此，空位或隙間矽原子的數量降低時，將使得能夠生長具有數量較少的 COP 或位錯環、或具有小尺寸缺陷的矽晶體。因此認為如果添

加到矽熔體中的氮濃度降低，則過量存在於矽晶體中的空位或隙間矽原子的量也會表現為同樣無害地降低。所以，將不能抑制矽晶體中的缺陷密度。

因此，舉例來說，如在上述所引的 JP 2000-281491 的第 0048 段中的實施態樣 1 或第 0055 段的實施態樣 2 中，矽單晶生長過程的氛圍中氮體積比降低到 50 ppm ($5 \times 10^{-3} \%$) 或 0.1 ppm ($1 \times 10^{-5} \%$)，而同時保持高達 10^{16} 至 10^{19} 左右的高氮濃度的氛圍，在這樣的條件下，由於上述原因，將無法抑制產生諸如 OSF 的晶體缺陷。因此，在其發生沉積之後，缺陷仍留在磊晶層中。此外應當理解，在如所述文獻第 0056 段中所描述氛圍的高氮濃度下，將矽單晶生長過程的氛圍中的氮體積比增加到高達 4 % 時，氣泡狀空隙聚集體的比率將會提高。這樣，無法抑制和防止磊晶層缺陷。

因此，我們認為藉由將諸如這類條件如矽單晶中的氮濃度、生長晶體中的氮分壓、冷卻速率和拉晶速率控制在特定的範圍內，就可以控制氣泡狀空隙聚集體的數量。

第 6 圖所示為磊晶晶圓中產生的磊晶層缺陷和氮濃度及 V/G 之間關係的示意圖，其中上述磊晶晶圓使用具有添加的氮和氮的基材，並且藉由本發明的製備方法製備。V 區域中 H 引起的缺陷和對應於只添加氮的基材的 OSF 區域的區域中 N 引起的缺陷均可得到抑制。在本發明的製備方法中，因為沒有必要藉由控制 V/G 來控制基材的缺陷區域以避免磊晶層缺陷，所以有利的是可以拓寬晶體生產條件的允許範圍。

第 7 圖所示為本發明人得到的部分實驗結果。如第 7 圖 (a) 中所示可以證實，在添加氮生長的矽晶體中形成了由於添加氮而引起的 OSF

環，如從第 3 圖 (a) 可以了解的。藉由在這類條件下摻雜氫，發生了如第 3 圖 (b) 所示的變化。可以證實，源自氮的 OSF 環沒有出現（參第 7 圖 (b)）。

因此已經證實，儘管藉由氫摻雜可以控制由於添加氮作為產生磊晶層缺陷原因之一所導致的氧沉澱物等，但是藉由添加氮和氫，會產生如第 7 圖 (b) 所示的源自氮的缺陷。然而，可以理解的是，藉由添加在預定範圍內的氮和氫，並且藉由設定預定條件（冷卻速率等），如在本發明的製備方法中，將可以控制本發明人發現的氣泡狀空隙聚集體。還有，也可以抑制並防止由氣泡狀空隙聚集體產生的磊晶層缺陷（H 引起的缺陷），如第 7 圖 (c) 所示。此外，認為本發明人發現的氣泡狀空隙聚集體並不是由氮聚集而形成的巨大空腔，而是由因添加氫產生的晶格空位聚集所形成的空隙缺陷形貌變化而成的物體。

以下，對根據本發明的磊晶晶圓的製備方法進行逐步說明。

步驟 1

根據本發明的磊晶晶圓的製備方法包括添加氮和氫到矽熔體中，然後藉由切克勞斯基方法生長氮濃度為 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的矽晶體的步驟。

根據本發明添加氮到矽熔體中的方法沒有具體限制，可以使用任何已知的方法。例如，可以在矽原料的熔融過程中引入氮氣，或在熔融矽原料之前加入藉由 CVD 方法或類似方法在其上沉積了氮化物的矽基材。

根據本發明的矽晶體中的氮濃度較佳為 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，更佳為 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。

如果晶體中的氮濃度低於 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ，BMD 密度會變成低於 $2 \times$

10^8 cm^{-3} 。結果不能實現足夠的吸除性能。另一方面，如果氫濃度超過 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，則氣泡狀空隙聚集體的比率會變成大於 0.4。結果會產生由於添加氫而引起的磊晶層缺陷。

根據本發明，在矽晶體生長方法中添加氫到矽熔體的方法較佳包括在氫分壓為 0.1 mbar 至 0.4 mbar 的氬圍下拉製矽單晶的步驟，或更佳係氫分壓為 0.2 mbar 至 0.35 mbar。

如果氫分壓低於 0.1 mbar，就不能抑制氫引起的磊晶層缺陷。如果氫分壓超過 0.4 mbar，氣泡狀空隙聚集體的比率會變成大於 0.4。結果會產生由於添加氫而引起的磊晶層缺陷。

在根據本發明的製備方法中，引入到晶體生長爐的氫的量應確定為使其體積比（待引入的氫的體積/全部混合氣體的體積）為 0.3 % 至 1.0 %，或者更佳為 0.5 % 至 0.9 %。

爐氬圍中的氫的體積比超過 1.0 % 係不佳的，因為有爆炸的危險。另一方面，體積比低於 0.3 % 時，難在矽單晶中結合氫。

待引入到根據本發明的製備方法的晶體生長爐中的氫可以是氫與惰性氣體等的混合物。對於惰性氣體，較佳為成本不高的 Ar 氣，但也可以單獨使用諸如 He、Ne、Kr 或 Xe 的各種稀有氣體，或者交替地使用其混合氣體。

根據本發明，添加硼到矽熔體中的方法沒有具體限制，可以使用任何已知的方法。例如，可以在矽原料熔融過程中引入硼，加入藉由 CVD 方法或類似方法在矽原料熔融過程中在其上沉積了含硼化合物或類似物的矽基材，或者向矽熔體注入元素的硼。

本發明方法對拉晶速率 V [mm/分鐘] 沒有具體限制。然而，考慮到生產率，拉晶速率較佳係等於或大於 0.8 [mm/分鐘]。

在根據本發明的矽晶體的生長步驟中，矽單晶在 1100 至 1200°C 時的冷卻速率較佳設定為等於或大於 3.5°C/分鐘。更佳地，矽單晶在 1100 至 1150°C 時的冷卻速率設定為等於或大於 3.5°C/分鐘。

如果晶體生長過程中 1200 至 1100°C 時的冷卻速率低於 3.5°C/分鐘，氣泡狀空隙聚集體的比率會變成超過 0.4。結果會產生由於添加氫而引起的磊晶層缺陷。因為冷卻速率的上限根據待生長的矽單晶的直徑而變化，所以對其沒有具體限制。然而，特別地，冷卻速率等於或大於 4.5°C/分鐘時，難以獲得等於或大於 300 mm 的大的晶體直徑。

此外，因為在晶體冷卻時，超過 1200°C 未發生導致空隙形成的晶格空位的聚集，因此對氣泡狀空隙聚集體的比率沒有影響，即使將冷卻速率調整到此溫度範圍內。

進而，因為空隙的形成反應已完成，因此在晶體冷卻時，對低於 1100°C 時氣泡狀空隙聚集體的比率沒有影響，即使將冷卻速率調整到此溫度範圍。

如上所述，在本發明中，為了在矽晶體生長過程中將冷卻速率設定在預定的範圍內，在使用切克勞斯基方法的晶體生長中可以使用晶體加熱設備和晶體冷卻設備。可以用於根據本發明的製備方法的製備矽晶體的設備沒有具體限制。然而，為了在 1100 至 1200°C 時提高晶體生長過程中的晶體冷卻速率，可能需要進行特別處理，如提高圍繞晶體而安裝的熱屏蔽板的冷卻能力，例如 JP 2004-224642 中所描述的。

步驟 2

根據本發明的生產磊晶晶圓方法包括藉由機械加工該矽晶體而製備矽基材的步驟。

矽基材晶圓通常由上述製備方法製備的矽晶體錠塊製得，其包括以下這類步驟：如使用線鋸或內徑鋸切片矽晶體，並使切片的晶圓經過去角（chamfering）、平面化（包括例如研磨或精研）、蝕刻、以及拋光（包括材料去除和鏡面拋光）。然而，不應具體限定為這些。

步驟 3

根據本發明的生產磊晶晶圓方法包括在此矽基材的表面形成磊晶層的步驟。

在步驟 3 中，使用 CVD 設備（例如 Applied Materials Co., Ltd. 或 ASM Co., Ltd. 製造的磊晶生長設備），使矽單晶經過磊晶生長到矽基材晶圓前表面部分的表面上。這樣，可以形成可用於所需半導體裝置的具有所欲薄膜厚度的磊晶層，以及可以獲得根據本發明的矽基材晶圓。

本發明的第二方面是提供具有形成在矽基材晶圓表面的磊晶層的磊晶晶圓，該矽基材晶圓的氮濃度為 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。還有，具有聚集的多個不規則空隙的氣泡狀空隙聚集體的數量相對於該矽基材中存在的空隙總數為低於 0.4。

據認為本發明的製備方法可將諸如矽單晶中的氮濃度、晶體生長過程中的氮分壓、冷卻速率和拉晶速率的這類條件控制在特定範圍內。因此，本製備方法得到的磊晶晶圓可產生較少的磊晶層缺陷，該缺陷由氮添加引起的氮缺陷（空隙）而產生。

此外，根據本發明的製備方法，由於發現包括矽單晶中的氮濃度、晶體生長過程中的氮分壓、冷卻速率、和拉晶速率的條件均控制在特

定範圍內時，藉由本製備方法得到的磊晶晶圓可生成數量有限的氣泡狀空隙聚集體。還有，氣泡狀空隙聚集體作為一種由於添加氫而引起的氫缺陷，其相對於空隙總數的數量保持低於 0.4。因此，就可以減少氣泡狀空隙聚集體所引起的磊晶層缺陷。

[實施例]

以下參考實施例和比較例說明本發明。應當理解，本發明不限於上述實施態樣和以下實施例。它們僅為例示的。只要任何與本發明申請專利範圍所述的技術概念具有基本上相同的結構者及具有類似的功能效果者，就被認為是在本發明的技術範圍內。

1. 矽基材晶圓的製備

在本文每個實施例和比較例中，使用藉由切克勞斯基方法用於矽單晶生產的設備。使用第一拉晶機和第二拉晶機，第一拉晶機具有一般的冷卻速率，第二拉晶機中熱屏蔽板透過一特殊方法冷卻以於 1100 至 1200°C 時提高冷卻速率。應當指出，在實施本發明時，拉晶機沒有具體限制，只要其能實施本發明的生長條件即可。

添加氫的方法包括將具有氮化物薄膜的晶圓放入矽熔體中，這樣可將矽單晶中的氮濃度設定在 $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。此外，添加氫的方法包括將含氫的混合氣體引入到每個拉晶機中。應當注意，拉晶機中的氫分壓 (mbar) 設定為下表 1 所述的條件。

第一拉晶機中晶體生長過程中 1100 至 1200°C 時的晶體冷卻速率設定為 2.5°C/分鐘，第二拉晶機中冷卻速率設定為 3.8°C/分鐘。每個實施例和每個比較例中的溫度冷卻速率在以下表 1 中說明。

利用此設備生長的矽晶體具有 p 型的導電類型，並且晶體大小（直徑）為 300 mm（12 英寸）。矽單晶的電阻率為 10 至 15 Ωcm 。在任何情況下拉晶速率均低於 1.2 mm/分鐘。

實施例和比較例中所用的氮濃度、冷卻速率、和氮分壓在以下表 1 中具體說明。

2. 矽基材晶圓中氮濃度的測量

使用二次離子質譜法（SIMS）測量藉由切片上述方法生長的晶體得到的矽基材晶圓中的氮濃度。然而，因為氮濃度等於或低於 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 的晶圓不能使用 SIMS 測量，故使用藉由以下公式得出的氮濃度。以下對該公式進行詳細說明。

藉由以下公式 1，可以計算本發明製備方法中使用的矽熔體中結合到晶體中的氮濃度：

$$\text{晶圓中的氮濃度} = k \times (1 - \text{固化率})^{(k-1)} \times (\text{熔體中的氮濃度})$$

應當指出，熔體中的氮濃度也可以稱為初始熔體的氮濃度。在此，可以藉由公式 2 得出矽晶體的固化率（g）：

$$\text{矽晶體的固化率 (g)} = (\text{結晶的矽的重量}) / (\text{初始熔體的重量})$$

此外已經知道的是，在氮的情況下偏析係數 k 為 7×10^{-4} ，該偏析係數 k 為矽熔體固化之後結合到晶體中的雜質與熔體中的濃度的比率（W. Zulehner and D. Huber, *Crystal Growth, Properties and Applications*, p. 28, Springer-Verlag, New York, 1982）。氮濃度（每立方釐米的原子數）的測量值如以下表中所示。

3. 矽基材晶圓的 OSF 評估

藉由以下方法對切片藉由上述方法生長的晶體所得到的基材進行 OSF 評估。首先，矽基材晶圓在 1100°C 下在含蒸汽的氧氣氛圍中氧

化 1 小時。然後，用氫氟酸去除氧化薄膜，然後用 Wright 蝕刻溶液蝕刻厚度為 $1.5 \mu\text{m}$ 的磊晶層。然後用光學顯微鏡觀察表面產生的橢圓狀、半月狀或棒狀的 OSF 凹陷。使用光學顯微鏡以 2.5 mm 的視區直徑，在晶圓直徑方向掃描晶圓，藉由計數 OSF 凹陷的數量，以每觀察面積的 OSF 凹陷數量確定 OSF 表面密度（每平方釐米的缺陷）。OSF 表面密度等於或大於 100 cm^{-2} 的面積被定義為 OSF 區域。以下表 1 描述了用這種方法測定的 OSF 區域的內徑和外徑 [cm]。

至於氣泡狀空隙聚集體的數量相對於基材中空隙總數的比率，藉由上述方法確定的值列於下表中。

4. 磊晶晶圓的生產及其評估

製備磊晶晶圓，藉由切片上述方法生長的矽晶體，鏡面製作該基材晶圓，以及藉由磊晶法在基材晶圓上沉積矽單晶層（磊晶層）。

5. 磊晶晶圓的 BMD 測定

磊晶晶圓的 BMD 藉由以下方法測定。首先，將藉由上述方法製備的磊晶晶圓在 1000°C 下進行 16 小時的熱處理，然後用 Raytex Corp. 製造的 BMD 分析儀 (MO-4) 測定 BMD 密度。

6. 磊晶晶圓的磊晶層缺陷的測定

磊晶晶圓的磊晶層缺陷藉由以下方法測量。首先，用 KLA-Tencor Corp. 製造的顆粒計數器 SP-1 測量磊晶晶圓，確定等於或大於 $0.09 \mu\text{m}$ 的 LPD（光點缺陷）的位置。之後，用 AFM 測量 LPD 位置，確定作為不同於附著到表面的外來物的磊晶層缺陷的 LPD。在確認的磊晶層缺陷中，對應於基材 OSF 區的位置產生的磊晶層缺陷定義為 N 引起的缺陷，而從 OSF 區內部產生的磊晶層缺陷定義為 H 引起的缺

陷。表 1 描述了用這種方法確定的 H 引起的缺陷和 N 引起的缺陷的數量。

表 1

實施例	氫濃度 [cm ⁻³]	氫分壓 [mbar]	1200 至 1100°C 時的 冷卻速率 [°C/min]	每個晶 圓中 H 引起的 缺陷	每個晶 圓中 N 引起的 缺陷	氣泡狀 空隙聚 集體的 比率	OSF 區 域的内 徑 [mm]	OSF 區 域的外 徑 [mm]
實施例 1	1.8×10 ¹⁴	0.35	3.8	12	無	0.0	無	無
實施例 2	6.7×10 ¹³	0.23	3.8	14	無	0.3	無	無
比較例 1	2.5×10 ¹⁴	0.51	2.5	35	無	0.8	無	無
比較例 2	1.0×10 ¹⁴	0.00	3.8	無	267	0.0	115	135
比較例 3	2.2×10 ¹⁴	0.35	3.8	27	170	1.0	135	137

應當指出，在表 1 所述的所有磊晶晶圓中，BMD 密度都等於或大於 2×10⁸ cm⁻³。在所有實施例中，與比較例相比，改善了 H 引起的缺陷產生，並且沒有產生 N 引起的缺陷。

【圖式簡單說明】

第 1 圖所示為添加氫引起的磊晶層缺陷外貌的照片。

第 2 圖所示為藉由切克勞斯基方法生長的矽錠塊中缺陷區域和氮濃度之間的關係圖。(a) 所示為磊晶沉積之前基材中缺陷區域和氮濃度之間的關係圖。(b) 所示為拉晶過程中矽晶體錠塊中缺陷區域和氮濃度分布的示意圖。

第 3 圖所示為缺陷區域和是否存在磊晶層缺陷的示意圖。

第 4 圖所示為穿透式電子顯微鏡所拍攝的照片，顯示了與本發明相關的矽晶圓中氣泡狀空隙聚集體。

第 5 圖所示為穿透式電子顯微鏡所拍攝的照片，顯示了與本發明相關的矽晶圓中的空隙。

第 6 圖所示為氮濃度及 V/G 和磊晶層缺陷之間的關係圖，其中該磊晶層缺陷係使用具有藉由本發明方法添加的氫和氮的基材在磊晶晶圓中引起。

第 7 圖所示為就添加的氮和氫的量而言磊晶層缺陷的產生條件圖。

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：099134053

※ 申請日：99年10月6日

※IPC分類：

C30B 15/02 (2006.01)
C30B 15/04 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

磊晶晶圓及其製備方法 /

EPITAXIAL WAFER AND PRODUCTION METHOD THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明的目的是在其中添加氫的情況下，抑制並防止由矽基材晶圓的空隙產生的磊晶層缺陷。

上述問題藉由包括以下步驟的製備磊晶晶圓的方法解決：藉由切克勞斯基方法生長矽晶體的步驟，包括添加氫和氮到矽熔體中，並且從矽熔體生長氮濃度為 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的矽晶體的步驟；機械加工該矽晶體製備矽基材的步驟；以及在矽基材表面形成磊晶層的步驟。

三、英文發明摘要：

PROBLEM

It is an object of the present invention to suppress and prevent epitaxial layer defects generated from voids of a silicon substrate wafer, in the case where hydrogen is added.

SOLUTION

The above problem is solved by a method for producing an epitaxial wafer comprising:

a step of growing a silicon crystal by the Czochralski method comprising adding hydrogen and nitrogen to a silicon melt and

growing from the silicon melt a silicon crystal having a nitrogen concentration of from $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ to $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,

a step of preparing a silicon substrate by machining said silicon crystal, and

a step of forming an epitaxial layer at the surface of the silicon substrate.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製備磊晶晶圓的方法，其包括：

藉由切克勞斯基方法 (Czochralski method) 生長矽晶體的步驟，該步驟包括添加氫和氮到矽熔體中，並從矽熔體生長氮濃度為 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 的矽晶體，

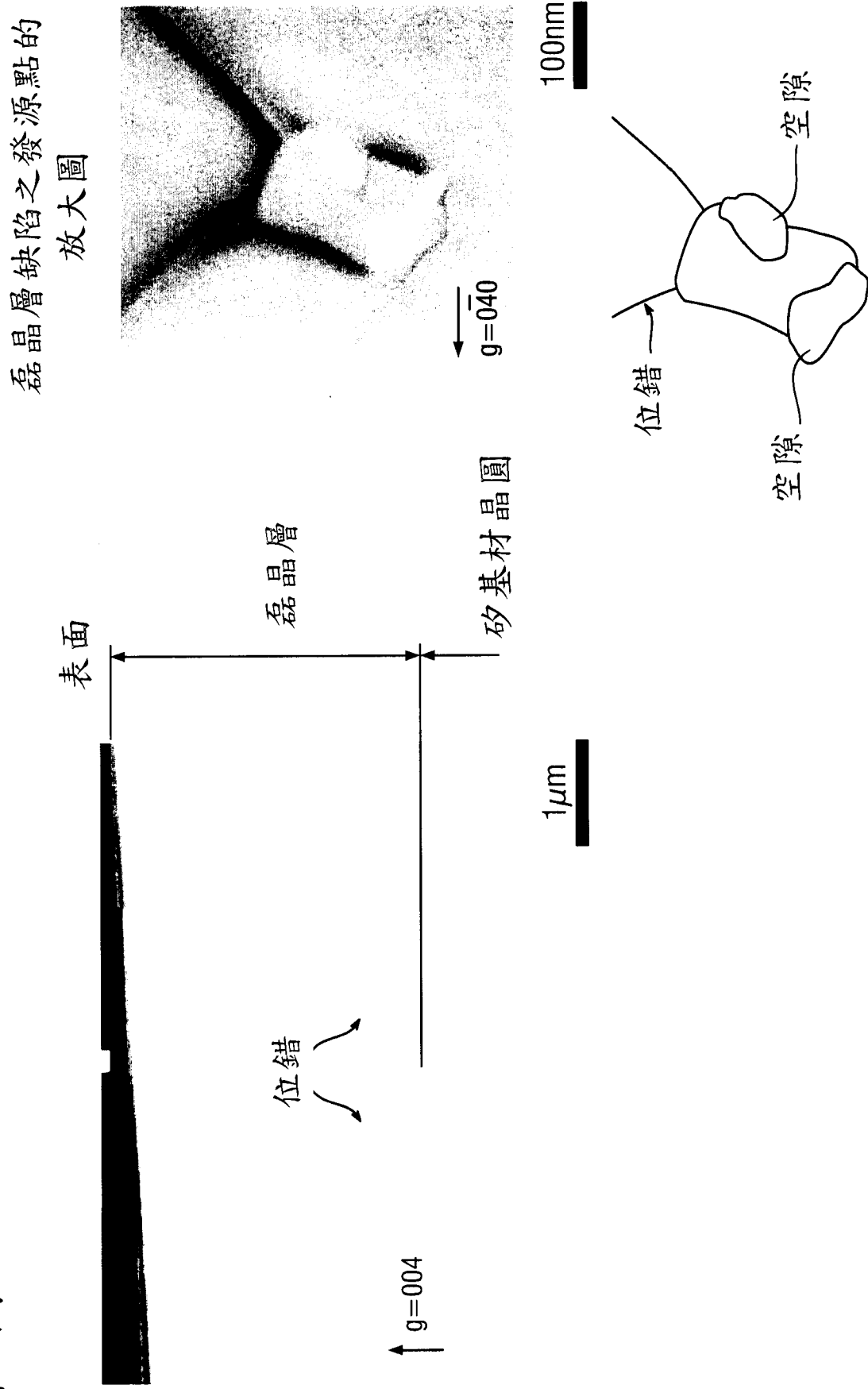
藉由機械加工該矽晶體以製備矽基材的步驟，以及

在該矽基材表面形成磊晶層的步驟。

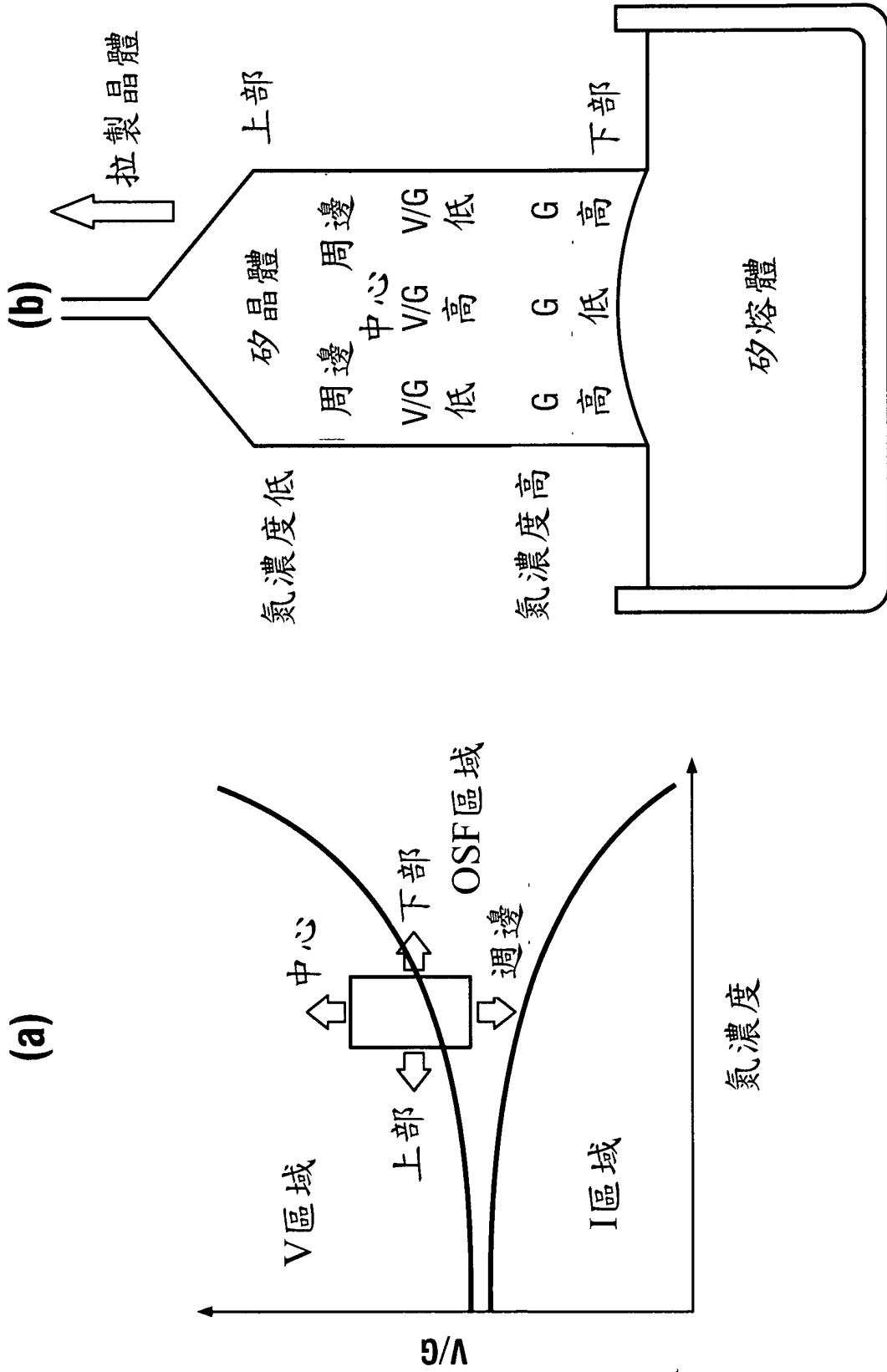
2. 如請求項 1 的方法，其中在生長該矽晶體的步驟中，添加氫到矽熔體中的步驟包括在氮分壓為 0.1 mbar 至 0.4 mbar 的氛圍下生長矽單晶。
3. 如請求項 1 或 2 的方法，其中具有聚集的多個不規則空隙的氣泡狀空隙聚集體的數量，相對於該矽基材中存在的空隙總數係低於 0.4。
4. 如請求項 1 或 2 的方法，其中在生長該矽晶體的步驟中，該矽晶體在 1100 至 1200 °C 下的冷卻速率設定為等於或高於 3.5 °C/分鐘。
5. 一種具有形成在矽基材晶圓表面的磊晶層的磊晶晶圓，該矽基材晶圓的氮濃度為 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 至 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，其中具有聚集的多個不規則空隙的氣泡狀空隙聚集體的數量，相對於該矽基材中存在的空隙總數係低於 0.4。

八、圖式：

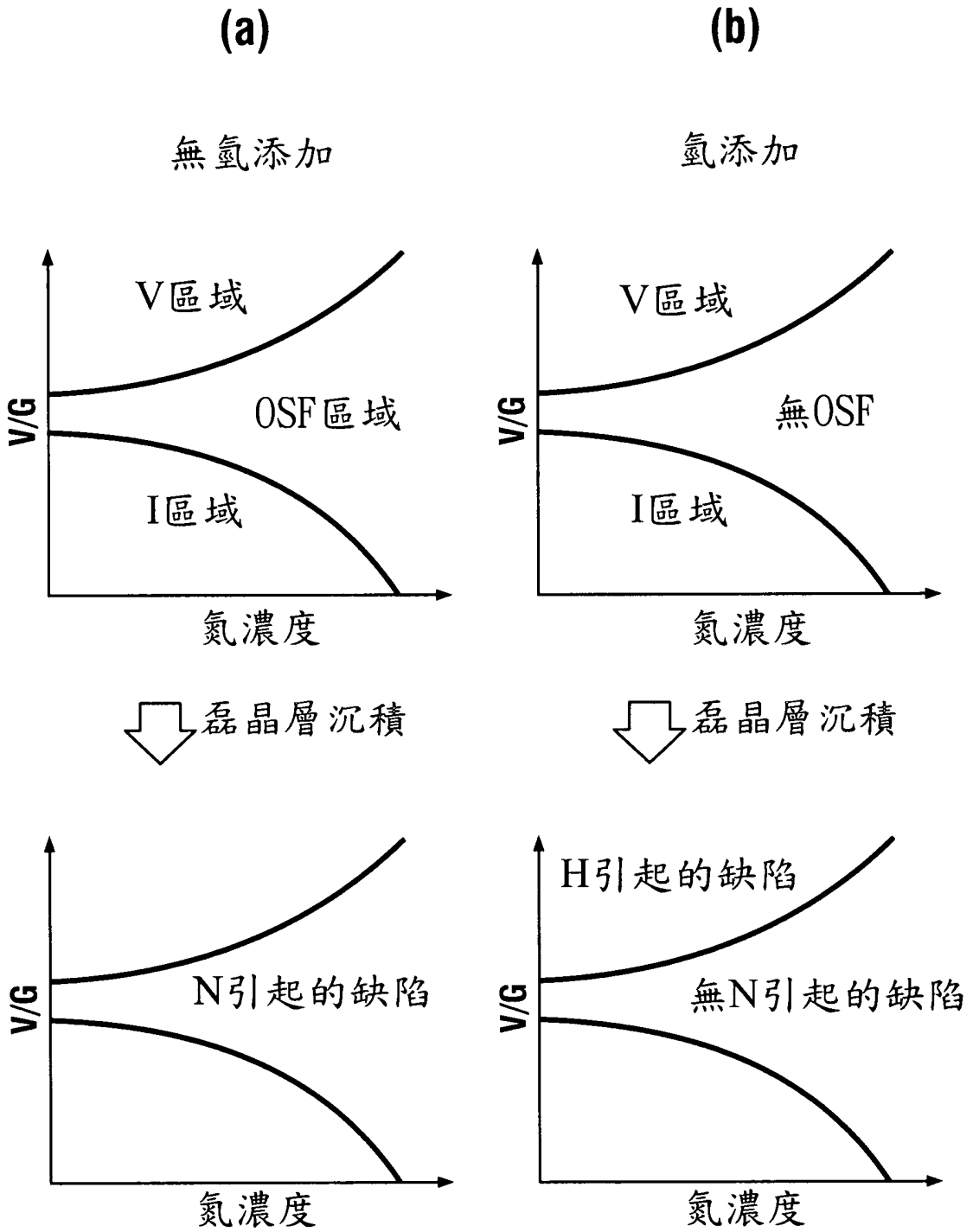
第1圖



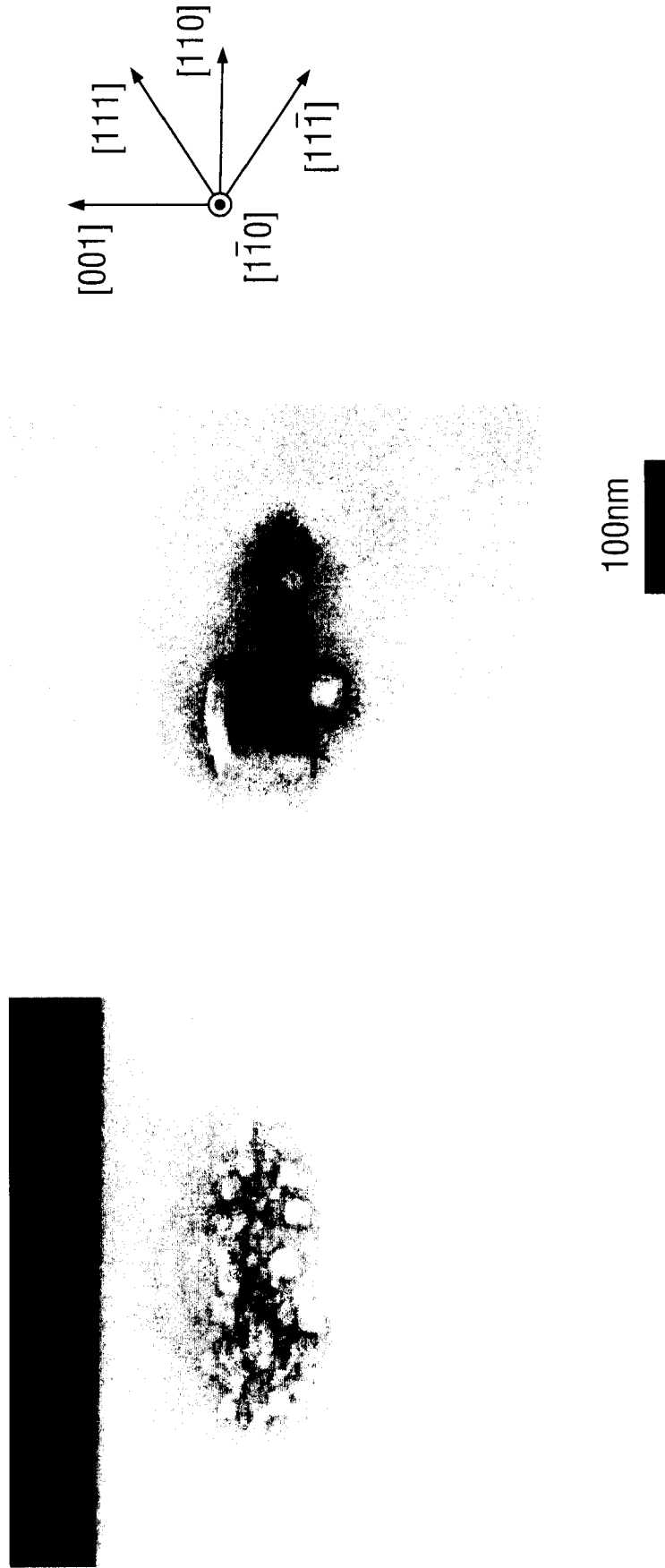
第2圖



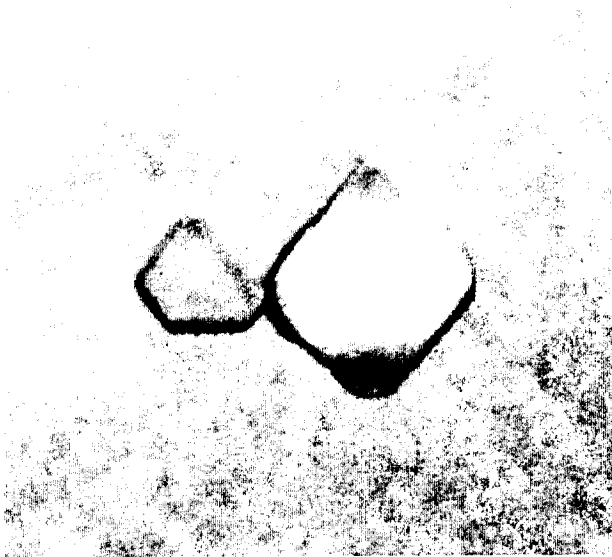
第3圖



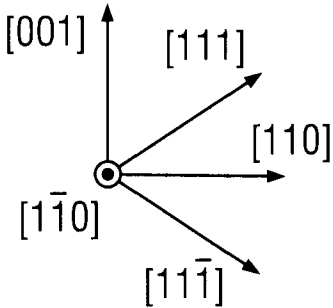
第4圖



第5圖

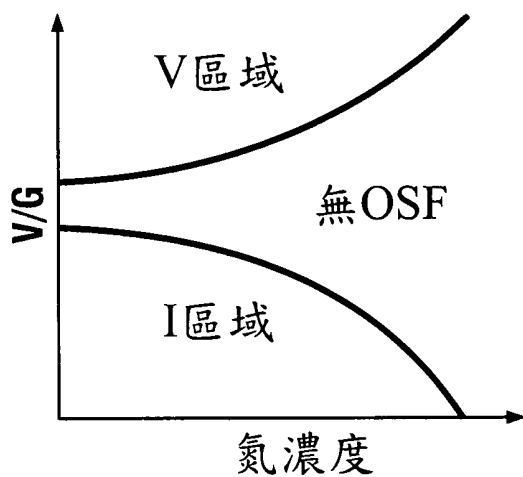


100nm

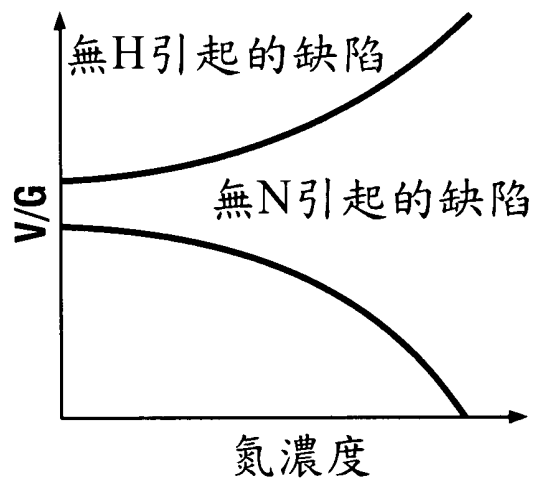


第6圖

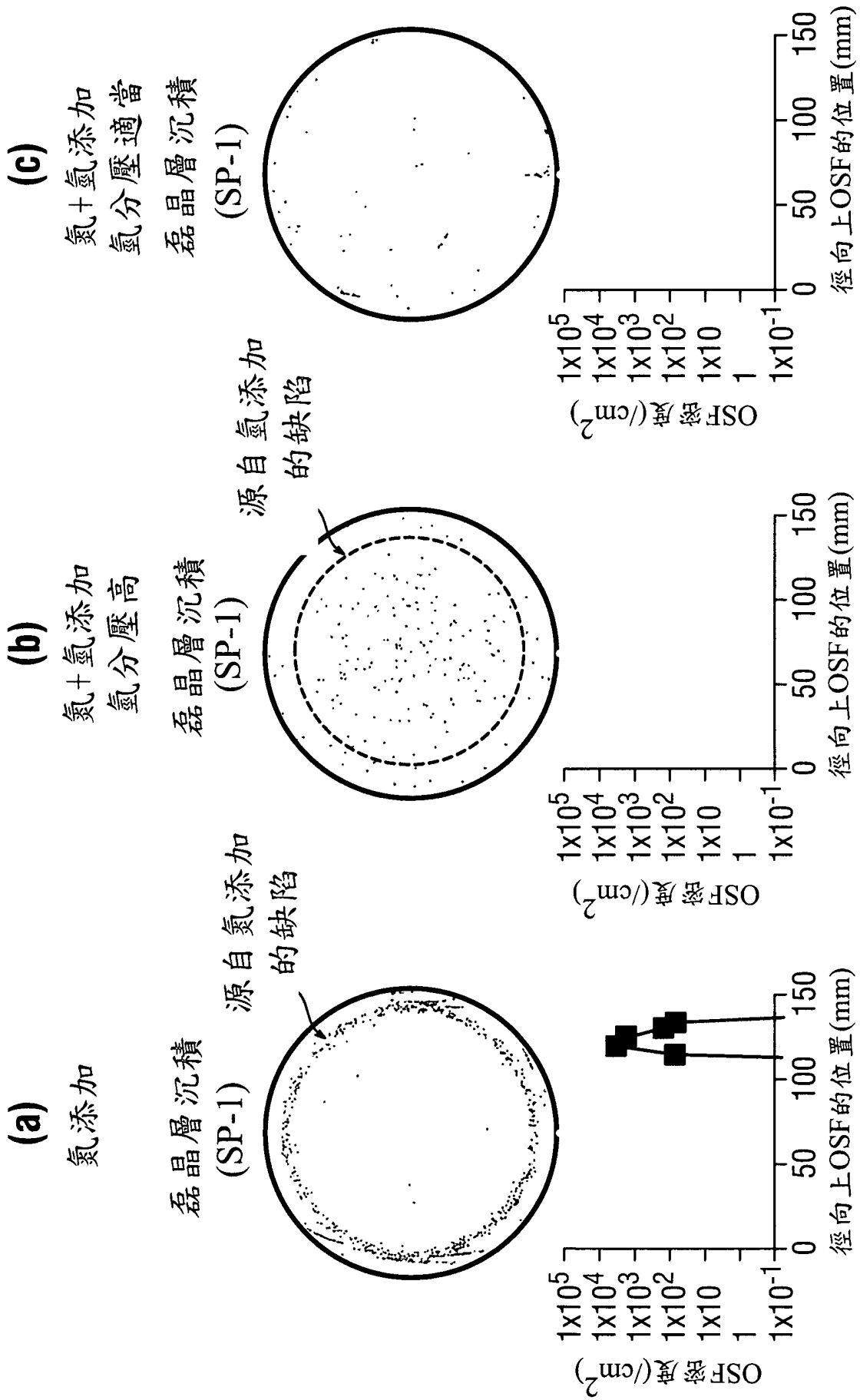
氫添加
氮、氮濃度
最佳化冷卻條件



↓ 磊晶層沉積



第7圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第7圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)