

(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
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

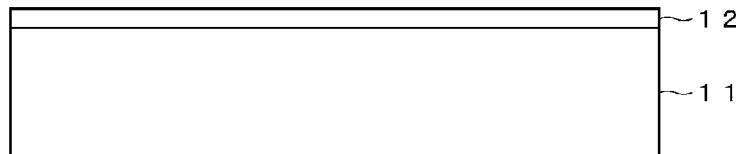
WO 2017/018141 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/06 (2006.01) H01L 21/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069980
- (22) 国際出願日: 2016年7月6日(06.07.2016)
- (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 2015-148558 2015年7月28日(28.07.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社 S U M C O (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: 鳥越 和尚 (TORIGOE Kazuhisa); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 小野 敏昭 (ONO Toshiaki); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鷲頭 光宏, 外 (WASHIZU Mitsuhiro et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目5番1号 第三太陽ビル7F 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EPITAXIAL SILICON WAFER

(54) 発明の名称: エピタキシャルシリコンウェーハ

10



(57) Abstract: [Problem] To provide an epitaxial silicon wafer in which enhanced diffusion of boron in a silicon substrate can be suppressed even when oxygen precipitates grow due to a discretionary heat treatment in a device process. [Solution] This epitaxial silicon wafer 10 comprises a silicon substrate 11 doped with boron, and an epitaxial layer 13 formed on a surface of the silicon substrate 11, wherein: the boron concentration in the silicon substrate is from 2.7×10^{17} atoms/cm³ to 1.3×10^{19} atoms/cm³ inclusive; and the initial oxygen concentration in the silicon substrate is less than or equal to 11×10^{17} atoms/cm³. When this epitaxial silicon wafer 10 is subjected to, for example, an oxygen precipitate evaluation heat treatment in which a heat treatment at 700°C for 3 hours and a heat treatment at 1000°C for 16 hours are performed in order, the oxygen precipitate density in the silicon substrate 11 is less than or equal to 1×10^{10} /cm³.

(57) 要約: 【課題】デバイス工程における任意の熱処理によって酸素析出物が成長する場合でもシリコン基板中のボロンの増速拡散を抑制することが可能なエピタキシャルシリコンウェーハを提供する。【解決手段】エピタキシャルシリコンウェーハ10は、ボロンがドーブされたシリコン基板11と、シリコン基板11の表面に形成されたエピタキシャル層13とを備え、シリコン基板中のボロン濃度が 2.7×10^{17} atoms/cm³以上かつ 1.3×10^{19} atoms/cm³以下であり、シリコン基板中の初期酸素濃度が 1.1×10^{17} atoms/cm³以下である。このエピタキシャルシリコンウェーハ10は、例えば700°Cで3時間の熱処理と1000°Cで16時間の熱処理とを順に行う酸素析出物評価熱処理を施した場合に、シリコン基板11中の酸素析出物密度が 1×10^{10} 個/cm³以下である。

WO 2017/018141 A1

明 細 書

発明の名称：エピタキシャルシリコンウェーハ

技術分野

[0001] 本発明は、エピタキシャルシリコンウェーハに関し、特に、ボロンがドーピングされたp型シリコン基板の表面に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に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの基板材料としてエピタキシャルシリコンウェーハが広く使用されている。エピタキシャルシリコンウェーハは、バルクシリコン基板の表面にエピタキシャル層が形成されたものであり、結晶の完全性が高いため、高品質で信頼性が高い半導体デバイスを製造することが可能である。

[0003] 固体撮像素子やパワー半導体デバイスなどの用途に用いられるエピタキシャルシリコンウェーハにはp型またはn型の不純物を高濃度に含むシリコン基板が用いられる。例えば特許文献1には、窒素濃度が $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、または、ボロンドープによって比抵抗が $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下に設定されたウェーハと、ウェーハ表面に設けられたエピタキシャル層とを備え、ウェーハの初期酸素濃度が $1.4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるエピタキシャルシリコンウェーハが記載されている。

[0004] 窒素やボロンは酸素析出核の安定性を増大させるため、それらが高濃度にドーピングされたシリコンウェーハは、通常のウェーハと比べるとデバイス工程において酸素析出物が形成されやすく、板状の酸素析出物が大きく成長した状態でLSA (Laser Spike Anneal) を行った場合にはこの酸素析出物を起点として転位が発生しやすい。しかし上記エピタキシャルシリコンウェーハによれば、デバイス工程においてLSAを行った場合であっても酸素析出物を起点とした転位の発生を防止することが可能である。

[0005] また、特許文献2には、炭素および窒素が添加され、抵抗率が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であるp型シリコン基板と、p型シリコン基板上のp型第1エピタ

キシャル層と、p型第1エピタキシャル層上のp型またはn型第2エピタキシャル層とを有し、p型シリコン基板中の格子間酸素濃度が $10 \times 10^{17} \sim 20 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であり、p型シリコン基板の深さ方向中心部における析出物密度が $5 \times 10^5/\text{cm}^2$ 以上 $5 \times 10^7/\text{cm}^2$ 以下である裏面照射型固体撮像素子用エピタキシャルウェーハが記載されている。このエピタキシャルウェーハによれば、裏面照射型固体撮像素子をより高い歩留りで製造することが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-228459号公報

特許文献2：特開2012-138576号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 固体撮像素子などの用途に用いられるエピタキシャルウェーハにおいて、シリコン基板中のボロンはゲッタリング能力の確保や基板の低抵抗化のためになくなくてはならないものである。しかし、シリコン基板からエピタキシャル層側に多量のボロンが拡散すると、エピタキシャル層の不純物プロファイルが変化し、ウェーハ面内における抵抗率の均一性が悪化するという問題がある。またシリコン基板との境界付近におけるエピタキシャル層中のボロン濃度の遷移領域（抵抗変動層）の幅が広がり、エピタキシャル層の実効的な厚さが薄くなり、半導体デバイスの特性が悪化するおそれがある。そのため、シリコン基板中のボロンの拡散をできるだけ抑制する必要がある。

[0008] シリコン基板中のボロンは、酸化性雰囲気での熱処理によって増速拡散することが知られている。シリコン基板の表面に熱酸化膜が形成されるとき、 SiO_2 に空間を占有されて居場所を失ったSi原子が結晶格子の外に押し出され、格子間シリコンが増加する。一方、ボロンは格子間シリコンと入れ替わりながらキックアウト拡散するので、格子間シリコンの増加によってボロ

ンは増速拡散することになる。そのため、ボロンの増速拡散を抑える一つの方法は、酸化性雰囲気での熱処理工程をできるだけ行わないことである。

[0009] しかしながら、デバイス工程に酸化性雰囲気での熱処理が含まれない場合でもボロンの拡散によってデバイス特性が悪化する事態が発生しており、ボロンの増速拡散を抑制するためのさらなる改善が望まれている。

[0010] 本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、シリコン基板中のボロンの増速拡散が抑制されたエピタキシャルシリコンウェーハ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

[0011] 本願発明者らは、シリコンウェーハ中のボロンが拡散するメカニズムについて鋭意研究を重ねた結果、酸化性雰囲気での熱処理に限らず、任意の熱処理によってシリコン基板中の酸素析出物が成長する際にも格子間シリコンが放出され、この格子間シリコンを介してボロンのキックアウト拡散が促進されることが明らかとなった。特に、酸素析出物に起因するボロンの拡散は、シリコン基板中の酸素析出物密度がある閾値レベルを超えたときから急激に進展することに着目して本発明をなし得たものである。

[0012] 本発明はこのような技術的知見に基づくものであり、本発明によるエピタキシャルシリコンウェーハは、ボロンがドーパされたシリコン基板の表面に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って、前記シリコン基板中のボロン濃度が $2.7 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上かつ $1.3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、前記シリコン基板中の初期酸素濃度が $1.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、前記エピタキシャルシリコンウェーハに対して酸素析出物評価熱処理を施した場合に、前記シリコン基板中の酸素析出物密度が $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

[0013] 本発明によれば、デバイス工程における任意の熱処理によってシリコン基板中の酸素析出物が成長した場合でも、シリコン基板中の酸素析出物密度が $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 以下であるので、酸素析出物密度の増加に伴って格子間

シリコンが増加し、格子間シリコンを介してシリコン基板中のボロンがエピタキシャル層側へキックアウト拡散することを抑制することができ、酸素析出物密度が実質的にゼロである場合と同等の拡散レベルに抑えることができる。

[0014] 本発明において、前記シリコン基板中のボロン濃度は $2.7 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上かつ $1.3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましく、前記シリコン基板中の初期酸素濃度は $11 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。シリコン基板中の初期酸素濃度が $11 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、デバイス工程における任意の熱処理によってシリコン基板中の酸素析出物が成長した場合でもシリコン基板中の酸素析出物密度を $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 以下に抑えることができる。

[0015] 本発明において、前記ボロン濃度 $Y \text{ (atoms/cm}^3\text{)}$ および前記初期酸素濃度 $X \text{ (} \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3\text{)}$ は、 $X \leq -4.3 \times 10^{-19} Y + 16.3$ の関係式を満たすことが好ましい。シリコン基板中のボロン濃度および初期酸素濃度がこの条件を満たす場合には、シリコン基板中のボロン濃度によらず酸素析出物密度を $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 以下に抑えることができる。したがって、酸素析出物に起因するボロンの増速拡散を抑制することができる。

発明の効果

[0016] このように、本発明によれば、デバイス工程における任意の熱処理によって酸素析出物が成長した場合でもシリコン基板中のボロンの増速拡散を抑制することが可能なエピタキシャルシリコンウェーハを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施の形態によるエピタキシャルシリコンウェーハの構造を示す略断面図である。

[図2]エピタキシャルシリコンウェーハの製造方法を説明するためのフローチャートである。

[図3]酸素析出物評価熱処理前後のエピタキシャルシリコンウェーハのサンプル# 1～# 4のボロン濃度の深さ分布を示すグラフである。

[図4]酸素析出物密度と初期酸素濃度およびボロン濃度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、添付図面を参照しながら、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。

[0019] 図1は、本発明の実施の形態によるエピタキシャルシリコンウェーハの構造を示す略断面図である。

[0020] 図1に示すように、本実施形態によるエピタキシャルシリコンウェーハ10は、シリコン基板11と、シリコン基板11の表面に形成されたエピタキシャル層12によって構成されている。シリコン基板11は、チョクラスキー法(CZ法)によって育成されたシリコン単結晶インゴットから切り出され、表面が鏡面研磨されたポリッシュトウェーハである。シリコン基板11はエピタキシャルシリコンウェーハ10の機械的強度を確保すると共に、重金属を捕獲するゲッタリングシンクとしての役割を果たす。シリコン基板11の厚さは機械的強度を確保できる限り特に限定されないが、例えば725mmとすることができる。

[0021] シリコン基板11はボロンがドーピングされたp型シリコン基板である。シリコン基板11中のボロン濃度は $2.7 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上かつ $1.3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましく、シリコン基板11の比抵抗は $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。このようにボロンが高濃度にドーピングされたシリコン基板11を用いることによりシリコン基板11の低抵抗化を図ることができ、また十分なゲッタリング能力を確保することができる。

[0022] シリコン基板11の表面にはエピタキシャル層12が形成されており、MOSトランジスタなどの半導体デバイスはエピタキシャル層12に形成される。エピタキシャル層12の厚さは1～10 μm であることが好ましい。エ

ピタキシャル層 12 は特性が異なる複数のエピタキシャル層が積層された多層構造であってもよい。通常、エピタキシャル層 12 の比抵抗はシリコン基板 11 よりも高く設定され、p 型ドーパント（ボロン）あるいは n 型ドーパント（リン、砒素、アンチモン）が添加されたものである。

[0023] エピタキシャルシリコンウェーハ 10 に酸素析出物評価熱処理を施した場合、シリコン基板 11 中の酸素析出物密度は 1×10^{10} 個 / cm^3 以下である。詳細は後述するが、酸素析出物密度が 1×10^{10} 個 / cm^3 以下であればシリコン基板 11 中の酸素析出物がボロンの拡散に与える影響は非常に小さく、酸素析出物密度が実質的にゼロである場合と同等の拡散レベルに抑えることができる。

[0024] 酸素析出物評価熱処理は、例えば 700°C で 3 時間の熱処理（核形成工程）と 1000°C で 16 時間の熱処理（核成長工程）とを順に行う 2 段階の熱処理であり、デバイス工程を模擬した熱処理である。これらの熱処理はいずれも酸化性雰囲気ではなく窒素雰囲気で行われるので、熱酸化膜が形成されることはなく、熱酸化膜の発生によるボロンの増速拡散の問題はない。しかし、シリコン基板 11 中の酸素析出核が成長することにより酸素析出物密度が高くなり、これがボロン拡散の新たな原因となる。またシリコン基板 11 中のボロンには酸素析出を促進させる作用があり、ボロン濃度が高くなるほどシリコン基板中の酸素析出物密度が高くなることが知られている。酸素析出物はゲッタリング能力の確保のためにある程度必要であるが、酸素析出量の増加によりボロンは増速拡散する。

[0025] シリコン基板 11 中の酸素析出物密度を 1×10^{10} 個 / cm^3 以下とするためには、シリコン基板 11 の格子間の初期酸素濃度を 11×10^{17} atoms / cm^3 以下とする必要がある。初期酸素濃度が 11×10^{17} atoms / cm^3 よりも高い場合には、酸素析出物密度の増加と共に格子間シリコンが増加し、格子間シリコンを介してボロンが増速拡散してしまう。また、初期酸素濃度は低くければ低いほどよく、特に下限値は限定されないが、現状、CZ 法により初期酸素濃度が 1×10^{17} atoms / cm^3 よりも低いシリコン

単結晶を育成することは製造上困難である。なお本明細書で記載する酸素濃度はすべてASTM F-121 (1979) に規格されたフーリエ変換赤外分光光度法 (FT-IR) による測定値である。

[0026] シリコン基板 11 中の初期酸素濃度の好ましい範囲はボロン濃度に応じて変化する。シリコン基板 11 中のボロン濃度が低い場合には初期酸素濃度が多少高くても問題はないが、ボロン濃度が高い場合には酸素析出核が成長しやすいので初期酸素濃度を低くしなければ発生する酸素析出物が過多になり、酸素析出物密度を 1×10^{10} 個 / cm^3 以下に抑えることができないからである。シリコン基板 11 中の初期酸素濃度 X ($\times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$) とし、ボロン濃度 Y ($\text{atoms} / \text{cm}^3$) とするとき、それらは、 $X \leq -4.3 \times 10^{-19} Y + 16.3$ の関係式を満たすことが好ましい。この関係式を満たす場合には、ボロン濃度によらずシリコン基板 11 中の酸素析出物密度を 1×10^{10} 個 / cm^3 以下に抑えることができる。

[0027] 図 2 は、エピタキシャルシリコンウェーハ 10 の製造方法を説明するためのフローチャートである。

[0028] 図 2 に示すように、エピタキシャルシリコンウェーハ 10 の製造ではまずボロンがドーピングされたシリコン単結晶インゴットを CZ 法により育成する (ステップ S1)。このときシリコン単結晶には $2.7 \times 10^{17} \sim 1.3 \times 10^{19} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ のボロンがドーピングされる。またシリコン単結晶には石英ルツボより溶出した酸素が過飽和に含まれているが、引き上げ条件を制御することでシリコン単結晶中の酸素濃度が制御される。すなわち上記のように、シリコン単結晶中の酸素濃度 X ($\times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$) およびボロン濃度 Y ($\text{atoms} / \text{cm}^3$) が、 $X \leq -4.3 \times 10^{-19} Y + 16.3$ の関係式を満たすように引き上げ条件が制御される。

[0029] 単結晶中のボロンは、石英ルツボ内にシリコン原料を仕込む際に、シリコン原料と共に所定量のボロンを充填ことにより添加される。ボロンは単結晶のトップの位置にて狙いの抵抗率となる量が充填され、シリコン原料と一緒にボロンを融解することにより、ボロンを含むシリコン融液が生成される。

このシリコン融液から引き上げられる単結晶にはボロンが一定の割合で含まれるが、ボロン濃度は偏析により結晶成長が進むにつれてインゴット引き上げ長さ方向に高くなるため、上記関係式を満足させるように、単結晶中の酸素濃度をインゴット引き上げ長さ方向に低下させる必要がある。

[0030] 単結晶中の酸素濃度は、石英ルツボの回転速度やヒータパワーを調整することにより制御することができる。単結晶中の酸素濃度を低くする場合、石英ルツボを低速回転させるか、あるいはヒータパワーを低出力に設定すればよい。このように引き上げ条件を制御することで単結晶中の酸素濃度を低く抑えることができる。

[0031] 単結晶中の酸素濃度を低くする方法としては、シリコン融液に磁場を印加しながら単結晶を引き上げるMCZ法も非常に有効である。MCZ方法によれば磁場の影響で融液対流が抑えられるので、石英ルツボからシリコン融液への酸素の溶出を抑えることができ、シリコン融液から引き上げられる単結晶中の酸素濃度を低く抑えることができる。

[0032] 次に、シリコン単結晶インゴットを加工してシリコン基板11を作製する（ステップS2）。上記のように、シリコン基板11はシリコン単結晶インゴットから切り出され、表面が鏡面研磨されたポリッシュドウェーハである。このシリコン基板11のボロン濃度は $2.7 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上かつ $1.3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、シリコン基板11中の初期酸素濃度は $11 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。

[0033] 次に、このシリコン基板11の表面にエピタキシャル層12を周知の方法により形成する（ステップS3）。以上により、エピタキシャルシリコンウェーハ10が完成する。

[0034] こうして製造されたエピタキシャルシリコンウェーハ10は半導体デバイスの基板材料として用いられ、様々な加工工程を経て種々の半導体デバイスとなる。加工工程には様々な熱処理工程が含まれ、これによりシリコン基板中に酸素析出核が形成され、酸素析出核が成長し、シリコン基板中の酸素析出物密度が増加する。しかし、シリコン基板中の酸素析出物密度は 1×10^1

10^9 個/ cm^3 以下となるので、酸素析出物に起因するボロンの増速拡散を防止することができる。

- [0035] シリコン基板中のボロン濃度および初期酸素濃度が分かり、さらにデバイス工程における熱処理条件（熱履歴）が分かれば、そのようなエピタキシャルシリコンウェーハがデバイス工程で熱処理されたときの、シリコン基板中の酸素析出物密度およびボロンの増速拡散量をシミュレーションで予測することができる。そしてシミュレーションの結果、ボロンの増速拡散によって広がった遷移領域の幅が許容範囲内に収まらない場合には、許容範囲内に収まるように初期酸素濃度を調整すればよい。このように、任意の酸素析出物密度を得るために必要なシリコン基板中の初期酸素濃度をデバイス工程における熱処理条件から予測することができ、これによりボロンの増速拡散を許容範囲内に収めることができる。
- [0036] 以上説明したように、本実施形態によるエピタキシャルシリコンウェーハ 10 は、ボロンがドーピングされたシリコン基板 11 と、シリコン基板 11 の表面に形成されたエピタキシャル層 12 とを備え、酸素析出物評価熱処理を施した場合に、シリコン基板 11 中の酸素析出物密度が 1×10^{10} 個/ cm^3 以下であるので、酸素析出物密度の増加に伴ってシリコン基板 11 中のボロンがエピタキシャル層 12 側へ増速拡散することを抑制することができる。
- [0037] 本実施形態によるエピタキシャルシリコンウェーハ 10 は、裏面照射型固体撮像素子の基板材料として好ましく用いることができる。裏面照射型固体撮像素子を製造する際、シリコン基板中の金属不純物はセンサー部の暗電流を増加させ、白傷欠陥と呼ばれる欠陥を生じさせる要因となる。しかし、ボロンが高濃度にドーピングされた p 型シリコン基板を用いた場合、シリコン基板がゲッターリングシンクとなるため、金属不純物の問題を解決することができる。
- [0038] また裏面照射型固体撮像素子は配線層などがセンサー部よりも下層に配置されているので、外からの光をセンサー部に直接取り組むことができ、これにより鮮明な画像や動画を撮影できるが、配線層などをセンサー部よりも下

層に配置するためにシリコン基板 11 を研削によって除去し、エピタキシャル層 12 のみを残す加工が必要となる。ここで、ボロンの増速拡散によってエピタキシャル層 12 中の遷移領域の幅が広がり、ウェーハ面内における抵抗率の均一性も悪化した場合、シリコン基板 11 の適切な研削量の決定が困難となり、またエピタキシャル層 12 の実効的な厚さが薄くなることにより固体撮像素子の特性が悪化するおそれがある。しかし、遷移領域の幅が狭くエピタキシャル層 12 の実効的な厚さが十分に厚い場合にはそのような問題を解決することができ、高品質な裏面照射型固体撮像素子を製造することが可能である。

[0039] 以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明は、上記の実施形態に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

実施例

[0040] CZ 法により育成したシリコン単結晶インゴットから面方位 (100) のシリコン基板を切り出し、シリコン基板の表面を鏡面研磨した。このシリコン基板は $1.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ のボロンが添加されたものであった。またシリコン基板の初期酸素濃度は $6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であった。このシリコン基板の表面に $5 \mu\text{m}$ のエピタキシャル層を 1150°C の温度で気相成長させて、エピタキシャルシリコンウェーハのサンプル #1 を得た。さらに、サンプル #1 とは初期酸素濃度が異なるエピタキシャルシリコンウェーハのサンプル #2 ~ #4 をサンプル #1 と同様に準備した。サンプル #2 の初期酸素濃度は $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、サンプル #3 の初期酸素濃度は $1.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、サンプル #4 の初期酸素濃度は $1.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

[0041] 次に、エピタキシャルシリコンウェーハのサンプル #1 ~ #4 に対して酸素析出物評価熱処理を行った。酸素析出物評価熱処理では、 700°C の窒素雰囲気中で 3 時間の熱処理を行った後、 1000°C の窒素雰囲気中で 16 時間の

熱処理を行った。さらに、酸素析出物評価熱処理前と処理後におけるサンプル # 1 ~ # 4 のボロン濃度の深さ分布を SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy : 二次イオン質量分析法) によって測定した。

[0042] 図 3 は、酸素析出物評価熱処理前後のエピタキシャルシリコンウェーハのサンプル # 1 ~ # 4 のボロン濃度の深さ分布を示すグラフであり、横軸はウェーハの最表面からの深さ (相対値)、縦軸はボロン濃度 (相対値) をそれぞれ示している。

[0043] 図 3 に示すように、酸素析出物評価熱処理前のウェーハのサンプル # 1 ~ # 4 はほぼ同じボロン濃度プロファイルとなり、シリコン基板とエピタキシャル層との境界付近で急峻に変化し、エピタキシャル層へのボロン拡散量はいずれも非常に少なかった。図中の長い破線 X は、酸素析出物評価熱処理前のサンプル # 1 ~ # 4 のボロン濃度プロファイルを共通の線で示したものである。

[0044] 一方、酸素析出物評価熱処理後のサンプル # 1 ~ # 4 は、評価熱処理前に比べて濃度プロファイルが大きく変化し、エピタキシャル層へのボロン拡散量は大幅に増加した。このようにボロン濃度プロファイルが大きく変化したのは評価熱処理によるボロンの熱拡散が主な原因であると考えられる。

[0045] このうち、“サンプル # 1” のボロン濃度分布 (実線) は、エピタキシャル層の表層付近にボロンが実質的に存在せず、良好な結果となった。ボロン濃度は深さ 0.7 くらいから急に増加し始め、深さ 0.8 のときのボロン濃度は 0.015 となり、深さ 0.9 のときのボロン濃度は 0.2 となり、深さ 1 のときのボロン濃度は 0.5 となった。また、“サンプル # 2” (短い破線) および“サンプル # 3” (点線) のボロン濃度分布もサンプル # 1 のボロン濃度分布とほぼ同じ濃度分布であった。

[0046] “サンプル # 4” のボロン濃度分布 (一点鎖線) は、サンプル # 1 ~ # 3 と大きく異なり、エピタキシャル層の表層付近までボロンの拡散が進展した結果となった。すなわち、ボロン濃度は深さ 0.6 くらいから増加し始め、深さ 0.7 のときのボロン濃度は 0.004、深さ 0.8 のときのボロン濃度

は0.07、深さ0.9のときのボロン濃度は0.25となった。深さ1のときのボロン濃度はサンプル#1～#3と同じく0.5となった。

[0047] 以上の結果から、サンプル#1～#3ではボロンの拡散がほとんど見られないが、サンプル#4ではボロンが非常に拡散することが明らかとなった。サンプル#4のボロン濃度プロファイルが特に大きく変化した理由はボロンの増速拡散によるものと考えられる。

[0048] 次に、酸素析出物評価熱処理後のエピタキシャルシリコンウェーハのサンプル#1～#4を厚み方向に劈開して、劈開断面をライトエッチング（Wright Etching）液を用いて深さ2 μm エッチングする選択エッチング処理を行った後、シリコンウェーハの厚み中心部における劈開断面を光学顕微鏡で観察し、100 μm $\times$ 100 μm 角エリア内のエッチピットを酸素析出物密度として測定した。その結果を表1に示す。

[0049] [表1]

ウェーハサンプル	初期酸素濃度 (atoms/cm ³)	ボロン濃度 (atoms/cm ³)	酸素析出物密度 (個/cm ³)
#1	6×10^{17}	1.0×10^{19}	$< 1 \times 10^7$
#2	10×10^{17}	1.0×10^{19}	1×10^9
#3	11×10^{17}	1.0×10^{19}	1×10^{10}
#4	13×10^{17}	1.0×10^{19}	3×10^{10}

[0050] 表1に示すように、サンプル#1の酸素析出物密度は測定限界以下（ 1×10^7 個/cm³ 未満）となった。またサンプル#2の酸素析出物密度は 1×10^9 個/cm³ となり、サンプル#3の酸素析出物密度は 1×10^{10} 個/cm³ となり、サンプル#4の酸素析出物密度は 3×10^{10} 個/cm³ となった。そして表1の結果および図3のグラフから、酸素析出物密度が 1×10^{10} 個/cm³ 以下であるサンプル#1～#3ではボロンの増速拡散がほとんど見られないことが分かった。

[0051] 次に、初期酸素濃度とボロン濃度と酸素析出物密度との関係について考察するため、シリコン基板中の初期酸素濃度とボロン濃度をパラメータとした様々なエピタキシャルシリコンウェーハのサンプル28枚を用意し、それら

に対して酸素析出物評価熱処理を行った後、酸素析出物の密度を測定した。

[0052] 図4は、酸素析出物密度と初期酸素濃度およびボロン濃度との関係を示すグラフであり、横軸は酸素濃度 ($\times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$)、縦軸はボロン濃度 (atoms/cm^3) を示している。そして、酸素析出物密度が $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 以下であったサンプルのプロットマークを「○」とし、 $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 超であったサンプルのプロットマークを「×」とした。

[0053] 図4から明らかなように、ボロン濃度が高いほど初期酸素濃度を低くしなければ、 $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 以下の酸素析出物密度を満たすことができないことが分かった。例えば、ボロン濃度が $4.8 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ と低いとき、 $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 以下の酸素析出物密度を満たすことができる初期酸素濃度の最大値は約 $14 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であった。また、ボロン濃度が $1.6 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ と高いとき、 $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 以下の酸素析出物密度を満たすことができる初期酸素濃度の最大値は約 $9 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

[0054] そしてプロットマーク「○」と「×」との境界線を酸素濃度とボロン濃度の一次関数で表し、プロットマーク「○」の領域を定義した。以上の結果から、酸素濃度 X ($\times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$) およびボロン濃度 Y (atoms/cm^3) が、 $X \leq -4.3 \times 10^{-19} Y + 16.3$ の条件を満たすときに、酸素析出物密度を $1 \times 10^{10} \text{ 個/cm}^3$ 以下にすることができることが明らかとなった。

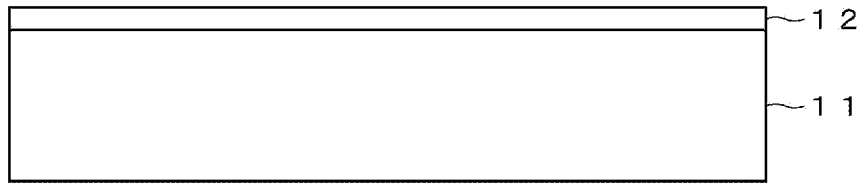
符号の説明

[0055] 10 エピタキシャルシリコンウェーハ
 11 シリコン基板
 12 エピタキシャル層

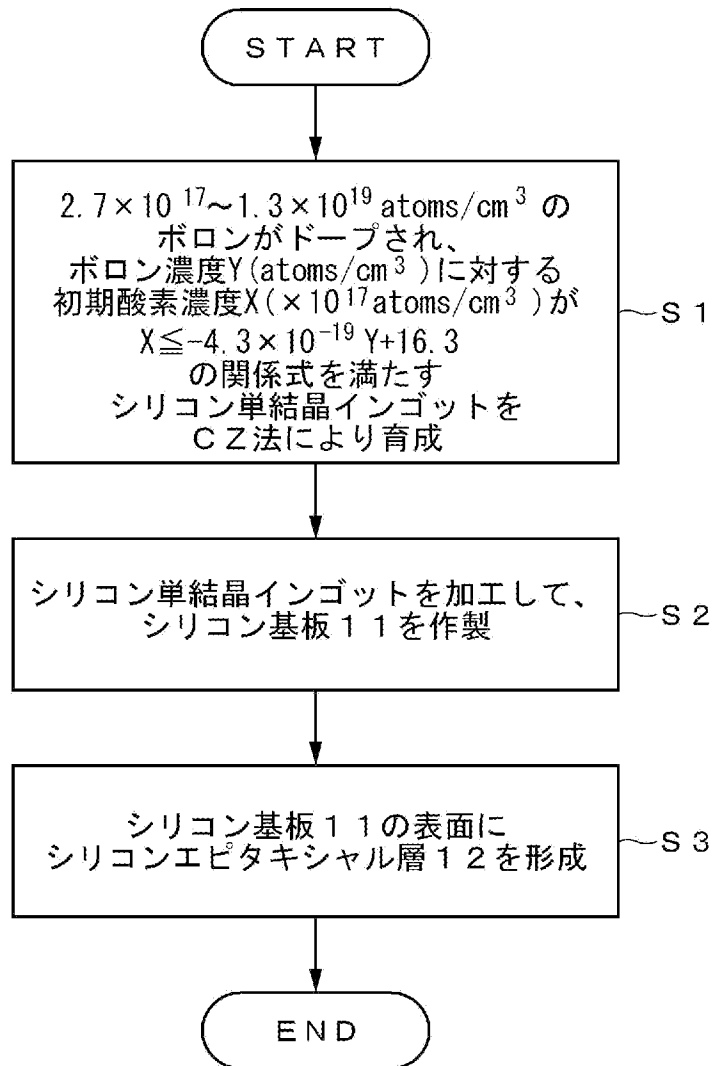
請求の範囲

- [請求項1] ボロンがドーピングされたシリコン基板の表面に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って、
- 前記シリコン基板中のボロン濃度が $2.7 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上かつ $1.3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、
- 前記シリコン基板中の初期酸素濃度が $1.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、
- 前記エピタキシャルシリコンウェーハに対して酸素析出物評価熱処理を施した場合に、前記シリコン基板中の酸素析出物密度が 1×10^{10} 個/cm³ 以下であることを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。
- [請求項2] 前記ボロン濃度 $Y \text{ (atoms/cm}^3\text{)}$ および前記初期酸素濃度 $X \text{ (} \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3\text{)}$ が、 $X \leq -4.3 \times 10^{-19} Y + 16.3$ の関係式を満たす、請求項1に記載のエピタキシャルシリコンウェーハ。

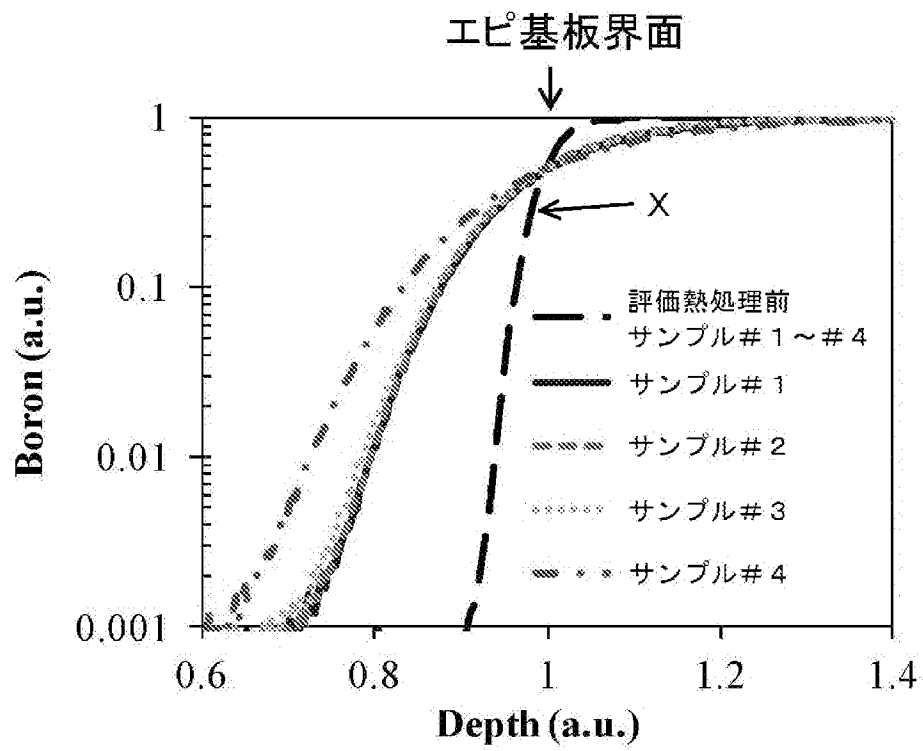
[図1]

1 0

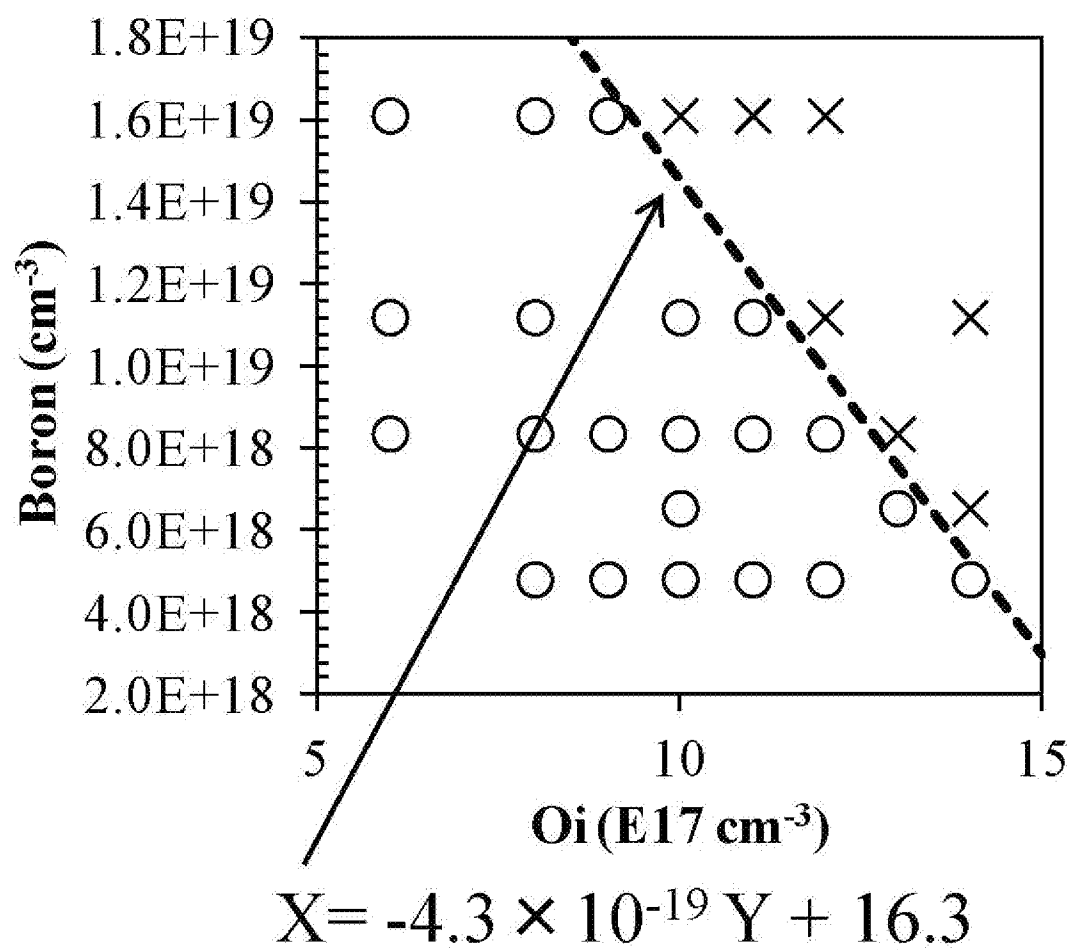
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/06(2006.01) i, H01L21/20(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)

C30B29/06, H01L21/20

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	JP 2006-040972 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), paragraphs [0023] to [0027]; fig. 3 to 6 & US 2008/0038526 A1 paragraphs [0032] to [0037]; fig. 3 to 6 & WO 2006/008957 A1	1, 2
X	JP 2010-083712 A (SUMCO Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraphs [0015] to [0038]; fig. 3 (Family: none)	1, 2

☐ 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
21 September 2016 (21.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

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. C30B29/06(2006.01)i, H01L21/20(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. C30B29/06, H01L21/20

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2006-040972 A（信越半導体株式会社）2006.02.09, 段落 0023-0027, 図 3-6 & US 2008/0038526 A1（[0032]-[0037], FIG. 3-6）& WO 2006/008957 A1	1, 2
X	JP 2010-083712 A（株式会社SUMCO）2010.04.15, 段落 0015-0038, 図 3（ファミリーなし）	1, 2

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

21.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

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）

塩谷 領大

4 G

4665

電話番号 03-3581-1101 内線 3416