

(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
2014 年 4 月 24 日(24.04.2014)



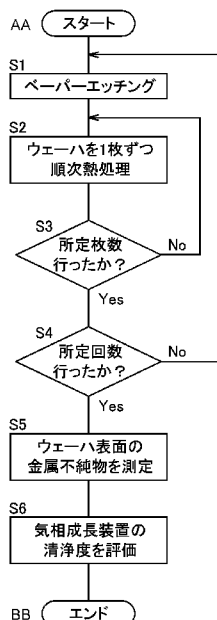
(10) 国際公開番号
WO 2014/061413 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/205 (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) *H01L 21/66* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076030
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)
- (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 2012-229198 2012 年 10 月 16 日(16.10.2012) JP
- (71) 出願人: 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HAN-
DOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田
区大手町二丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒井 剛 (ARAI, Takeshi); 〒9618061 福島
県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地
信越半導体株式会社 白河工場内 Fukushima (JP).
稲田 聡史 (INADA, Satoshi); 〒9618061 福島県西
白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信
越半導体株式会社 白河工場内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 張川 隆司 (HARIKAWA, Takashi); 〒
4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目 9 番 3 0
号 栄山吉ビル 菅原国際特許事務所 Aichi (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,
IS, KE, KG, 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, 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.

[続葉有]

(54) Title: CONTAMINATION AMOUNT MEASURING METHOD FOR VAPOR PHASE EPITAXY DEVICE, AND MANUFACTURING METHOD FOR EPITAXIAL WAFER

(54) 発明の名称: 気相成長装置の汚染量測定方法及びエピタキシャルウェーハの製造方法



(57) Abstract: Carry out a vapor etching step in which the inside of the chamber of a vapor phase epitaxy device is cleaned as a result of vapor etching by means of HCl gas (S1). Next, carry out a heat treatment step in which a prescribed number of silicon wafers are heat treated, in order and one at a time, in a hydrogen atmosphere (S2, S3). Repeat the vapor etching step and the heat treatment step a prescribed number of times. In other words, whilst the prescribed number of times is yet to be reached (S4: No), carry out the vapor etching step and heat treatment step (S1, S2) again. Carry out the heat treatment step such that each time the same wafer is used and each time the heat treatment order is unchanged. After having carried out the vapor etching step and the heat treatment step the prescribed number of times (S4: Yes), collect contaminants on the surface of each of the wafers, and measure the Mo concentration using ICP-MS (S5). Evaluate the cleanliness of the vapor phase epitaxy device on the basis of each Mo concentration value and the relationship between the Mo concentrations (S6). Thus, provided is a method with which it is possible to measure, with high sensitivity, the contamination amount of a vapor phase epitaxy device.

(57) 要約:

[続葉有]

S1 VAPOR ETCHING
S2 HEAT TREATMENT, IN ORDER, OF EACH WAFER AT A TIME
S3 HAS PRESCRIBED NUMBER OF WAFERS BEEN TREATED?
S4 HAVE STEPS BEEN CARRIED OUT PRESCRIBED NUMBER OF TIMES?
S5 MEASURE METAL IMPURITIES ON SURFACE OF WAFERS
S6 EVALUATE CLEANLINESS OF VAPOR PHASE EPITAXY DEVICE
AA START
BB END

WO 2014/061413 A1



(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, 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))

気相成長装置のチャンバー内を H C I ガスによるベーパーエッチングによりクリーニングするベーパーエッチング工程を行う (S 1)。次に、所定の枚数のシリコンウェーハを 1 枚ずつ順次水素雰囲気中で熱処理する熱処理工程を行う (S 2、S 3)。これらのベーパーエッチング工程及び熱処理工程を所定回数繰り返し行う。つまり、所定回数に未だ達しない場合には (S 4 : N o)、再びベーパーエッチング工程及び熱処理工程を行う (S 1、S 2)。熱処理工程では、毎回同じウェーハを用いて各回で熱処理する順番を変えないようにする。ベーパーエッチング工程及び熱処理工程を所定回数行った後に (S 4 : Y e s)、各ウェーハ表面の汚染を回収して I C P - M S により M o 濃度を測定する (S 5)。各々の M o 濃度の値や M o 濃度間の関係に基づいて気相成長装置の清浄度を評価する (S 6)。これにより、気相成長装置の汚染量を高感度に測定できる方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

気相成長装置の汚染量測定方法及びエピタキシャルウェーハの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、気相成長装置の汚染量を測定する方法及びその方法を利用することによりエピタキシャルウェーハを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ＣＣＤやＣＩＳなどの撮像素子用基板として、シリコンウェーハ上にシリコン膜を気相成長させたシリコンエピタキシャルウェーハが使用されるようになってきている。このような撮像素子用のエピタキシャルウェーハでは、ウェーハ中の重金属不純物のレベルを低くすることが重要である。ウェーハ内に重金属不純物が存在すると白キズ（白点）と呼ばれる不良が発生してしまうからである。

[0003] 一般に、エピタキシャルウェーハを製造するためには、高温でエピタキシャル膜を気相成長させる。そのため、エピタキシャル膜を成膜する時、気相成長装置のチャンバー内に金属不純物が存在すると、製造されたエピタキシャルウェーハが金属不純物による汚染を受けてしまう。これらの金属の汚染源としては、例えば、原料として用いるシリコン結晶やシリコン含有化合物の他に、気相成長装置のメンテナンス（洗浄）時に付着した金属不純物、チャンバーを構成する素材に含まれる金属不純物、装置及び配管系に通常用いられるステンレス成分等が考えられる。

[0004] 従来では、エピタキシャルウェーハ内の金属不純物を測定し、その測定結果に基づいて該エピタキシャルウェーハを製造した気相成長装置の清浄度（汚染の程度）を評価する方法が知られている（例えば特許文献１参照）。特許文献１の方法では、ウェーハライフタイム（以下略してＷＬＴと呼ぶことがある）法により、シリコンウェーハ中の金属不純物を測定している。このＷＬＴ法の代表的な方法として、マイクロ波光導電減衰法少数キャリアライ

フタイム法（以下略して μ PCD法）がある。この方法は、例えば試料（基板）に対して光を当てて、発生する少数キャリアの寿命をマイクロ波の反射率の変化で検出することで、試料中の金属不純物を評価するものである。

[0005] ウェーハ内に金属が取り込まれると、このWLT値が小さくなるため、熱処理や気相成長させたウェーハのWLT値を測定して評価することで、熱処理炉内や気相成長装置内の金属汚染の管理を行うことができる。つまり、汚染管理用のウェーハを準備して実工程で用いる熱処理炉や気相成長装置で熱処理を行い、熱処理後のウェーハのWLT値を測定することで、熱処理炉や気相成長装置が金属不純物に汚染されているかいないかを判定することができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-40813号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、CCD、CISなどの撮像素子用のエピタキシャルウェーハにあっては、白キズの発生を防止するためにウェーハの高純度化が課題であり、そのためには気相成長装置の汚染量を高感度に測定する必要がある。しかしながら、近年の高感度化に伴いこれまでの測定手法では白キズとの明確な対応が取れなくなっている。つまり、複数のエピタキシャルウェーハ間で、WLT法等で測定した金属不純物の汚染量の差が少ないにもかかわらず、一方のウェーハでは白キズが発生し、他方のウェーハでは白キズが発生しないという事態が生じている。このことから、従来の手法では、金属不純物による汚染量を高感度に測定できていないことが考えられる。

[0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、気相成長装置の汚染量を高感度に測定できる方法及び高純度のエピタキシャルウェーハを製造できる方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決するための、本発明の気相成長装置の汚染量測定方法は、
気相成長装置のチャンバー内をHClガスによるペーパーエッチングによりクリーニングするペーパーエッチング工程と、
前記ペーパーエッチング後の前記チャンバー内にて所定の枚数のウェーハを1枚ずつ順次非酸化性雰囲気中で熱処理する熱処理工程と、
前記熱処理工程で熱処理された各々のウェーハ表面上の金属不純物の濃度を前記気相成長装置の汚染量として測定する測定工程とを含み、
前記ペーパーエッチング工程及び前記熱処理工程を所定の回数繰り返し行い、前記熱処理工程では各回同じウェーハを用いて各回で熱処理するウェーハの順番を変えないようにし、前記ペーパーエッチング工程及び前記熱処理工程を前記所定の回数繰り返し行った後に前記測定工程を行うことを特徴とする。
- [0010] 本発明によれば、ペーパーエッチング工程でチャンバー内をHClガスによるペーパーエッチングを行うので、HClガスと、気相成長装置に存在する金属不純物との反応生成物が発生し、その反応生成物の一部はチャンバー内に残留する。ペーパーエッチングを行った後、所定の枚数の半導体ウェーハを1枚ずつチャンバーに導入し、1枚ずつ順次非酸化性雰囲気中で熱処理を行う（熱処理工程）ので、各ウェーハの表面はペーパーエッチング工程で発生しチャンバー内に残留した金属不純物で汚染される。これらペーパーエッチング工程及び熱処理工程を所定の回数繰り返し行うので、ウェーハの表層に金属不純物による汚染を濃縮させることができる。測定工程では、ペーパーエッチング工程及び熱処理工程を所定の回数繰り返し行った後のウェーハ表面上の金属不純物の濃度を測定するので、気相成長装置の汚染を定量化できるとともに、高感度にその測定を行うことができる。
- [0011] また、熱処理工程で熱処理するウェーハの枚数が複数の場合には、熱処理工程では各回同じウェーハを用いて各回で熱処理するウェーハの順番を変えないようにしているので、各々のウェーハ表面の金属汚染に、熱処理する順

番を反映させることができる。よって、複数のウェーハから測定された金属不純物の濃度間の関係を見ることで、例えば気相成長装置の汚染の原因（ベーパーエッチングによるクリーニングに汚染原因があるのか、それともクリーニング以外の汚染原因があるのかなど）を判断しやすくなる。

[0012] また、熱処理工程における非酸化性雰囲気としては水素雰囲気が好適である。これによって、非酸化性雰囲気での熱処理を実現できるので、熱処理時にウェーハの表面に酸化膜が形成されるのを防止でき、表面を金属汚染しやすくなる。

[0013] また、熱処理工程で熱処理するウェーハの枚数としては3枚以上の枚数とするのが好ましい。これによれば、ウェーハが1枚、2枚だけの場合に比べて、多くの情報（金属不純物濃度の減衰）を得ることができるので、気相成長装置の清浄度（汚染の程度）の良し悪しや、汚染原因を判断しやすくなる。

[0014] また、ベーパーエッチング工程及び熱処理工程の繰り返し回数は4回以上とするのが好ましい。4回以上とすることで、金属不純物の測定感度が特に良好になり、複数のウェーハ間で金属不純物の濃度の違いが顕著になるという実験結果を得ている。よって、繰り返し回数を4回以上とすることで、気相成長装置の清浄度の良し悪しや、汚染原因を判断しやすくなる。

[0015] また、熱処理工程における熱処理の条件としては1000℃～1200℃で30秒以上とするのが好ましい。これによって、ウェーハの表面の金属汚染を良好に行うことができる。

[0016] また、測定工程では、ウェーハ表面上の汚染を回収しICP-MSによって金属不純物の濃度を測定するのが好ましい。これによって、金属不純物の濃度を得ることができるので、気相成長装置の汚染を定量化できる（汚染量を測定できる）。このとき、汚染を回収する範囲をウェーハ表面の全範囲とすることで、全範囲の金属不純物の濃度を得ることができる。他方、汚染を回収する範囲をウェーハ表面の一部範囲とすることで、その一部範囲の金属不純物の濃度を得ることができる。よって、例えば同一のウェーハで異なる

複数の一部範囲の濃度を測定することで、金属不純物の濃度の面内分布を得ることができる。

[0017] また、測定工程では金属不純物の濃度としてM○濃度を測定するのが好ましい。M○は、ウェーハとしてのシリコンウェーハに対する拡散速度が遅い。そのため、ベーパーエッチング工程及び熱処理工程の繰り返しによって、半導体ウェーハの表層にM○を濃縮させることができ、測定工程にてM○濃度を高感度に測定できる。また、熱処理するウェーハとしてシリコンウェーハを用いるのが好ましい。

[0018] 本発明のエピタキシャルウェーハの製造方法は、本発明の気相成長装置の汚染量測定方法を適用し、その汚染量測定方法の測定結果に基づいて金属不純物による汚染を一定レベル以下に低減した気相成長装置を用いて、ウェーハ上にエピタキシャル膜を気相成長させることを特徴とする。これによれば、気相成長装置の汚染量を高感度に測定できる本発明の汚染量測定方法を適用して一定レベル以下に金属汚染を低減した気相成長装置を用いているので、高純度のエピタキシャルウェーハを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]気相成長装置10の側面断面図である。

[図2]気相成長装置の清浄度評価方法のフローチャートである。

[図3]実施例1の測定結果であり、M○濃度のウェーハ枚数依存性と、VE及び熱処理回数依存性を示した図である。

[図4]実施例1の比較例の測定結果であり、VE及び熱処理を4回行ったときの3枚のウェーハのWLTを示した図である。

[図5]直径300mmのウェーハにおける内周部及び外周部を模式的に示した図である。

[図6]実施例2の測定結果であり、WSAの液滴走査範囲を内周部、外周部としたときのそれぞれのM○濃度を示した図である。

[図7]実施例3の測定結果であり、気相成長装置のメンテナンス後のエピタキシャルウェーハの生産枚数をいくつか変えたときのM○濃度及びWLTを示

した図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明に係る気相成長装置の汚染量測定方法及びエピタキシャルウェーハの製造方法の実施形態を図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の汚染量測定方法の適用対象となる気相成長装置の好適な一例として、枚葉式の気相成長装置10の側面断面図を示している。その気相成長装置10は、シリコンウェーハWの表面上にシリコン単結晶膜を気相成長させる装置（シリコンエピタキシャルウェーハを製造する装置）である。気相成長装置10は、SUSからなるチャンバーベース11とそれを上下から挟み、チャンバー12（反応容器）を形成する透明石英部材13、14と、チャンバー12の内部に設けられてチャンバーベース11を内側からカバーする不透明石英部材15、16と、シリコンウェーハWを水平に支持するサセプタ17とを備えている。

[0021] チャンバー12には、チャンバー12内に原料ガス（例えばトリクロロシラン）及びキャリアガス（例えば、水素）を含む気相成長ガスGを、サセプタ17の上側の領域に導入してサセプタ17上のシリコンウェーハWの主表面上に供給するガス導入管20、21が設けられている。また、チャンバー12には、ガス導入管20、21が設けられた側と反対側にガス排出管22、23が設けられている。

[0022] また、チャンバー12の上下には、エピタキシャル成長時にシリコンウェーハWをエピタキシャル成長温度（例えば900～1200℃）に加熱するヒーター24、25が設けられている。ヒーター24、25は、水平方向に複数設けられている。ヒーター24、25としては例えばハロゲンランプが採用される。

[0023] 気相成長装置10では、例えばCCDやCISなどの撮像素子用基板に使用されるエピタキシャルウェーハが製造される。上述したように、近年の金属不純物測定の高感度化に伴いこれまでの測定手法（WLT法など）では白キズとの明確な対応が取れなくなっている。これは、従来手法では、エ

ピタキシャル層中で拡散が遅い金属（Mo、Sn、W、Ta、Ti、Al、Vなど）をうまく検出できていないことが考えられる。撮像素子などのデバイスは、エピタキシャル層中の金属不純物に非常に強い影響を受けるので、エピタキシャル層中で拡散が遅い金属不純物を高感度に検出する必要がある。

[0024] また、エピタキシャルウェーハの製造を繰り返すうちにチャンバー12に反応生成物（Si）が堆積するので、定期的にチャンバー12内をHClガスによるベーパーエッチングを行って堆積したSiを除去する（クリーニングをする）必要がある。そのクリーニングの際に、気相成長装置10の素材として用いられるステンレス等から金属不純物が発生することがある。本発明の汚染量測定方法では、そのベーパーエッチングによるクリーニングを利用して、気相成長装置の汚染量を測定している。以下、本発明の汚染量測定方法を含む、気相成長装置10の清浄度を評価する方法を説明する。

[0025] 図2は、気相成長装置10の清浄度を評価する方法の手順を示したフローチャートである。まず、気相成長装置10のメンテナンス後、シリコンエピタキシャルウェーハの製造を繰り返した段階で、チャンバー12に堆積したSiをベーパーエッチングにより除去するクリーニングを行う（S1）。具体的には、HClガスをガス導入管20、21からチャンバー12内に導入して、そのHClガスによりチャンバー12内に堆積したSiを除去する。ベーパーエッチングの時間は堆積したSiの量に応じて設定する。このとき、HClガスにより気相成長装置10の汚染原因箇所（例えばステンレス部材の腐食箇所など）から金属不純物が発生したり、気相成長装置10の内部（ガス導入管20、21や、チャンバー12の内壁等）に付着していた金属不純物とHClガスとの反応生成物が発生したりする。発生した金属不純物やHClガスと金属不純物との反応生成物（以下、単に金属不純物という）の一部はガス排出管22、23から気相成長装置10外に排出されるが、一部はチャンバー12内に残留する。ベーパーエッチングの際には、シリコンウェーハはチャンバー12から取り出しておく。なお、S1の工程が本発明

の「ベーパーエッチング工程」に相当する。

[0026] なお、S 1 の工程と次のS 2 の工程の間に、ガス導入管 2 0、2 1 からチャンバー 1 2 内にトリクロロシラン等のS i系のガスを導入して、チャンバー 1 2 内（チャンバー 1 2 の内壁やサセプタ 1 7 など）を薄いS i膜でコーティングしても良い。このようにすることで、次のS 2 の工程でチャンバー 1 2 内が金属不純物で汚染されるのを防止できる。

[0027] 次に、所定の枚数のシリコンウェーハを用意して、用意したシリコンウェーハを1枚ずつ順次チャンバー 1 2 内（サセプタ 1 7 上）にて熱処理を行う（S 2）。つまり、先ず1枚目のシリコンウェーハをサセプタ 1 7 に載置して熱処理を行い、熱処理が終わったらそのシリコンウェーハをチャンバー 1 2 から取り出す。そして、熱処理を行ったシリコンウェーハの枚数が所定枚数に達するまでは（S 3 : N o）、2枚目～所定枚数目のシリコンウェーハに対しても1枚目と同様に順次熱処理を行う（S 2）。このとき、ガス導入管 2 0、2 1 から水素をチャンバー 1 2 内に導入してチャンバー 1 2 内を水素雰囲気にして熱処理を行う。これにより、シリコンウェーハの表面に酸化膜が形成するのを防止でき、シリコンウェーハの表面を金属不純物で汚染させることができる。また、熱処理時のチャンバー 1 2 内の温度は1 0 0 0℃～1 2 0 0℃、熱処理時間は3 0秒以上とするのが好ましい。

[0028] 熱処理するシリコンウェーハの枚数は何枚でも良い（1枚でも良い）が、3枚以上とするのが好ましい。3枚以上とすることで、後述のS 5で測定する各シリコンウェーハのM o濃度間の規則性を把握しやすくなり、気相成長装置 1 0の清浄度の良し悪しや汚染原因を判断しやすくなる。なお、S 2の工程が本発明の「熱処理工程」に相当する。

[0029] これらS 1の工程（ベーパーエッチング工程）、S 2の工程（熱処理工程）を所定回数繰り返し行う。つまり、所定枚数熱処理を行った場合には（S 3 : Y e s）、次に、S 1の工程、S 2の工程の繰り返し回数が所定回数に達したか否かを判断する（S 4）。繰り返し回数が所定回数に未だ達していない場合には（S 4 : N o）、S 1の工程に戻って、再度、チャンバー 1 2

内をHClガスによりベーパーエッチングする。1回目のベーパーエッチングによってチャンバー12内に堆積したSiは除去されているので、2回目以降のベーパーエッチングは、堆積したSiの除去というよりも、1回目のベーパーエッチングで捉えきれなかった金属不純物を捉えるために行う。

[0030] S2の熱処理工程も所定回数繰り返し行うが、各回同じシリコンウェーハを用い、各回で熱処理する順番を変えないようにする。つまり、例えば、1回目の熱処理工程で、3枚のシリコンウェーハW1、W2、W3をこの順番で熱処理を行った場合には、2回目以降もそれらシリコンウェーハW1、W2、W3を用いるとともに、1番目にシリコンウェーハW1を熱処理し、2番目にシリコンウェーハW2を熱処理し、3番目にシリコンウェーハW3を熱処理する。

[0031] このように、S1の工程及びS2の工程を所定回数繰り返し行うことで、シリコンウェーハの表層に、シリコンウェーハに対して拡散速度が遅い金属不純物を濃縮することができる。また、熱処理するシリコンウェーハが複数の場合には、各回で熱処理する順番を変えないようにすることで、各シリコンウェーハの金属汚染量に熱処理の順番を反映させることができる。例えば、S1の工程（クリーニング）の影響でチャンバー12内に多くの金属不純物が発生した場合には、1番目に熱処理するシリコンウェーハの金属汚染量が最も大きくなると考えられる。

[0032] S1の工程及びS2の工程の繰り返し回数は、後述のS5の工程で高感度に金属汚染量を測定できるのであれば何回でも良いが、4回以上とするのが好ましい。繰り返し回数を4回とすることで、複数のシリコンウェーハ間で金属汚染量の違いが顕著になるという実験結果を得ている。なお、その実験結果は後述する。

[0033] S1の工程及びS2の工程を所定回数行った場合には（S4：Yes）、熱処理後の各シリコンウェーハWの表面上の金属不純物の濃度を測定する（S5）。このS5の工程では、金属不純物の濃度として例えばMo濃度を測定する。MoはSi中の拡散速度が遅く、また、気相成長装置10の素材に

Moが含まれていることが多い。そのため、Moは、他の金属不純物に比べて熱処理後のシリコンウェーハの表層に多く含まれ、Mo濃度は気相成長装置10の実際の清浄度（金属汚染量）を反映すると考えられる。

[0034] S5の工程では、具体的に、例えばWSA（Wafer Surface Analysis）法でウェーハ表面にHF等の薬液を滴下しウェーハ表面を走査しながら（ころがしながら）、表面の汚染を液滴とともに回収する。回収した液滴をICP-MS（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry、ICP質量分析法）にかけて、液滴に含まれたMo濃度を測定する。なお、薬液の走査範囲をウェーハ表面の全範囲（全面）とした場合にはウェーハ全面のMo濃度（各部のMo濃度の平均値）が得られる。また、薬液の走査範囲をウェーハの一部範囲とした場合には、その一部範囲のMo濃度が得られる。なお、S5の工程が本発明の「測定工程」に相当する。

[0035] S5の工程で測定した各ウェーハのMo濃度は気相成長装置10の汚染量に対応するので、次に、Mo濃度に基づいて気相成長装置10の清浄度を評価する（S6）。S2の工程で熱処理したシリコンウェーハの枚数が1枚だけの場合には、例えばMo濃度が所定の閾値を超えているか否かに基づいて、気相成長装置10の清浄度の良し悪しを評価する。また、3枚以上のシリコンウェーハを熱処理した場合には、例えば、各シリコンウェーハのMo濃度の中で最大のMo濃度が所定の閾値を超えていた場合には清浄度が悪いと評価し、全てのMo濃度が閾値を下回っていた場合には清浄度が良いと評価する。さらに、その清浄度の良し悪しの評価とともに、各Mo濃度の大小関係に基づきS1の工程（クリーニング）の影響で金属汚染が生じたか否かを判断する。具体的には、例えば熱処理した順番が高いシリコンウェーハほどMo濃度が高くなる傾向が見られた場合には、今回のシリコンウェーハの金属汚染はクリーニング（S1の工程）による影響が大きいと判断する。この場合、気相成長装置10の中でクリーニングが及ぶ範囲（HClガスに曝される範囲）に汚染原因があるとして、その範囲を洗浄、交換等することで、

気相成長装置 10 の清浄度を向上できる。また、例えば各シリコンウェーハ間で Mo 濃度に差異が見られなかった場合には、今回のシリコンウェーハの金属汚染はクリーニング以外の影響が大きいと判断する。この場合には、気相成長装置 10 の中でクリーニングが及ばない範囲（HC1 ガスに曝されない範囲）に汚染原因があるとして、その範囲を洗浄、交換等することで、気相成長装置 10 の清浄度を向上できる。

[0036] 以上が、本実施形態の気相成長装置の評価方法である。このように、本実施形態の評価方法によれば、ベーパーエッチング及び熱処理を所定回数繰り返し行うので、シリコンウェーハの表層に金属不純物としての Mo を濃縮できる。よって、Si 中の拡散速度が遅い Mo を高感度に測定できる。また、複数枚のシリコンウェーハの Mo 濃度間の関係を見ることで、汚染原因を特定しやすくなる。例えば S5 の工程で測定される Mo 濃度が一定レベル以下となるように管理した気相成長装置 10 を用いることで、金属不純物の少ない高純度のシリコンエピタキシャルウェーハを得ることができる。

[0037] 気相成長をさせるときの手順としては、投入温度（例えば 650℃）に調整したチャンバー 12 内にシリコンウェーハ W を投入し、その表面が上を向くように、サセプタ 17 に載置する。ここでチャンバー 12 にはシリコンウェーハ W が投入される前段階から、ガス導入管 20、21 及びパージガス導入管をそれぞれ介して水素ガスが導入されている。

[0038] 次にサセプタ 17 上のシリコンウェーハ W をヒーター 24、25 により水素熱処理温度（例えば 1050～1200℃）まで加熱する。次に、シリコンウェーハ W の表面に形成されている自然酸化膜を除去する為の気相エッチングを行う。なお、この気相エッチングは、具体的には、次工程である気相成長の直前まで行われる。

[0039] 次に、シリコンウェーハ W を所望の成長温度（例えば 1050～1180℃）まで降温し、ガス導入管 20、21 を介してシリコンウェーハ W の表面上に原料ガス（例えばトリクロロシラン）を、パージガス導入管を介してパージガス（例えば水素）をそれぞれ略水平に供給することによってシリコン

ウェーハWの表面上にシリコン単結晶膜を気相成長させシリコンエピタキシャルウェーハとする。最後に、シリコンエピタキシャルウェーハを取り出し温度（例えば、650℃）まで降温し、チャンバー12外へと搬出する。

実施例

[0040] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

[0041] （実施例1）

気相成長装置のメンテナンス後、直径300mmのシリコンエピタキシャルウェーハを約1000枚生産したところで、チャンバーをHClガスによりベーパーエッチング（VE）し、その後ただちにシリコンウェーハを投入して、1130℃、60秒、H₂雰囲気で行った熱処理を行った。そのウェーハを取り出した後2枚目のウェーハを投入し、同様の熱処理を施し取り出した。さらに3枚目のウェーハを投入し同様に熱処理し取り出した。そして、各々のウェーハ表面汚染を回収しICP-MSでMo濃度を測定した。つづけて、同様のVEを行った後、同じ3枚のウェーハを同じ順番でチャンバーに順次投入し、同様の熱処理を行った。このベーパーエッチング工程及び熱処理工程を合計4回まで繰り返した。このうち2回目と4回目終了後にも初回と同様にICP-MSでMo濃度を測定した。

[0042] この測定結果を図3に示す。図3の左のグループ101はVE及び熱処理を1回だけ行ったときの測定結果を示し、真ん中のグループ102はVE及び熱処理を2回繰り返したときの測定結果を示し、右のグループ103はVE及び熱処理を4回繰り返したときの測定結果を示している。横軸の数字「1」は1枚目のウェーハ（1番目に熱処理が施されたウェーハ）、「2」は2枚目のウェーハ（2番目に熱処理が施されたウェーハ）「3」は3枚目のウェーハ（3番目に熱処理が施されたウェーハ）の結果であることを示している。図3に示すように、グループ101は全て検出下限以下であったが、グループ102では1枚目のウェーハのMo濃度が測定できる大きさになっている。さらに、グループ103の1枚目のウェーハのMo濃度はグループ

102に比べても顕著に大きくなっており、2枚目も検出下限より大きくなっている。つまり、VE及び熱処理を4回繰り返すことで、高感度にMo濃度を測定できたことを示している。

[0043] また、グループ103では、1枚目のウェーハのMo濃度>2枚目のウェーハのMo濃度>3枚目のウェーハのMo濃度の関係になっている。つまり、VEの影響が最も大きい1枚目のウェーハのMo濃度が最も高くなっている。このことから、今回使用した気相成長装置では、VEによるクリーニングの影響で金属汚染が受けやすくなっていると考えられる。

[0044] 比較例として、3枚のウェーハに対してVE及び熱処理を4回繰り返し施し各ウェーハのウェーハライフタイム(WLT)を測定した。このときのVE、熱処理の条件は上記実施例1の条件と同じである。その測定結果を図4に示す。なお、図4の横軸の数字「1」は1枚目のウェーハ、「2」は2枚目のウェーハ、「3」は3枚目のウェーハの結果であることを示している。また、図4のプロット点の上の数値はWLTの値である。図4に示すように、3枚目、2枚目、1枚目の順にWLTは若干小さくなっているがそれほど大きな差はなく、汚染原因が分かりにくくなっている。

[0045] (実施例2)

実施例1と同様の実験を行った。ただし、今回は直径300mmのシリコンエピタキシャルウェーハにおける半径85mm以内を内周部(図5参照)とし、半径85mmから150mm(最外周)までの65mmを外周部(図5参照)とし、VE及び熱処理回数は4回として、内周部と外周部とを1~3枚目でMo濃度において比較した。図6はその測定結果である。図6に示すように、1枚目、2枚目、3枚目いずれも、内周部のMo濃度に比べて外周部のMo濃度が高くなっている。通常外周部がより強く汚染されるが、同様の結果となっている。

[0046] (実施例3)

気相成長装置のメンテナンス後、直径300mmのシリコンエピタキシャルウェーハを133枚生産したところ、1401枚生産したところ、及び2

266枚生産したところのそれぞれで、実施例1と同様のVE及び熱処理を4回行い、Mo濃度の比較を行った。その測定結果を図7に示す。また、WLTの結果も合わせて示す。図7に示すように、メンテナンス後の生産枚数が少ないほど3、2、1枚目の順でMo濃度が高いことが分かる。これらは、WLTに比較してより顕著である。しかし、2266枚生産後のものはすでにメンテナンスによる汚染は、排気等により除去された模様で、1～3枚目全て検出下限以下であることを示している。このように、本発明では、メンテナンス後の汚染の回復を判断しやすい。

[0047] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲の記載を逸脱しない限度で種々の変更が可能である。例えば、汚染量の測定対象とする気相成長装置は枚葉式のそれにかぎられず、縦型（パンケーキ型）、バレル型（シリンダー型）など各種気相成長装置の汚染量の測定に本発明を適用できる。また、図2のS5の工程では、Mo濃度の他に、Sn、W、Ta、Ti、Al、Vなど拡散速度が遅い他の金属不純物の濃度を測定しても良い。また、S5の工程では、ICP-MS以外のウェーハ表面分析法、例えば全反射蛍光X線分析法（TXRF：Total Reflection X-Ray Fluorescence）でMo濃度を測定しても良い。また、S3の工程では、シリコンウェーハ以外の半導体ウェーハに熱処理を施しても良い。

符号の説明

[0048] 10 気相成長装置
12 チャンバー

請求の範囲

- [請求項1] 気相成長装置の汚染量を測定する方法であって、
気相成長装置のチャンバー内をH C I ガスによるベーパーエッチングによりクリーニングするベーパーエッチング工程と、
前記ベーパーエッチング後の前記チャンバー内にて所定の枚数のウェーハを1枚ずつ順次非酸化性雰囲気中で熱処理する熱処理工程と、
前記熱処理工程で熱処理された各々のウェーハ表面上の金属不純物の濃度を前記気相成長装置の汚染量として測定する測定工程とを含み、
前記ベーパーエッチング工程及び前記熱処理工程を所定の回数繰り返し行い、前記熱処理工程では各回同じウェーハを用いて各回で熱処理するウェーハの順番を変えないようにし、前記ベーパーエッチング工程及び前記熱処理工程を前記所定の回数繰り返した後に前記測定工程を行うことを特徴とする気相成長装置の汚染量測定方法。
- [請求項2] 前記非酸化性雰囲気が水素雰囲気であることを特徴とする請求項1に記載の気相成長装置の汚染量測定方法。
- [請求項3] 前記所定の枚数が3枚以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の気相成長装置の汚染量測定方法。
- [請求項4] 前記所定の回数が4回以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の気相成長装置の汚染量測定方法。
- [請求項5] 前記熱処理は1000℃～1200℃で30秒以上行うことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の気相成長装置の汚染量測定方法。
- [請求項6] 前記測定工程では、ウェーハ表面上の汚染を回収しI C P - M S によって前記汚染に含まれた金属不純物の濃度を測定することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の気相成長装置の汚染量測定方法。
- [請求項7] 前記汚染の回収範囲はウェーハ表面の全範囲であることを特徴とす

る請求項 6 に記載の気相成長装置の汚染量測定方法。

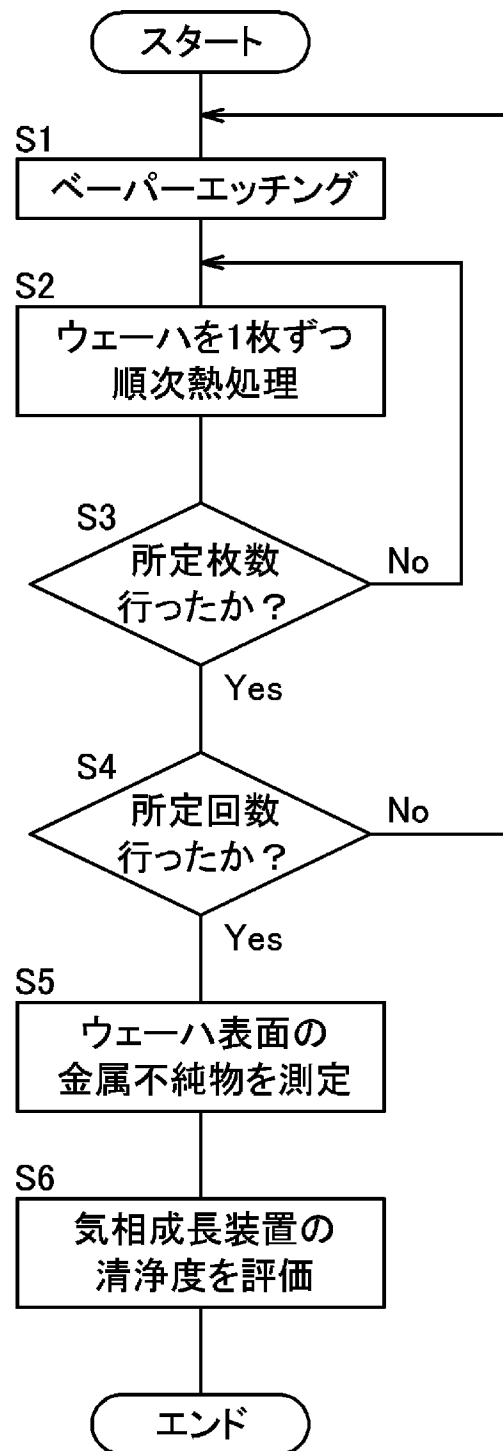
[請求項 8] 前記汚染の回収範囲はウェーハ表面の一部範囲であることを特徴と
請求項 6 に記載の気相成長装置の汚染量測定方法。

[請求項 9] 前記測定工程では前記金属不純物の濃度として $M \circ$ 濃度を測定する
ことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の気相成長装
置の汚染量測定方法。

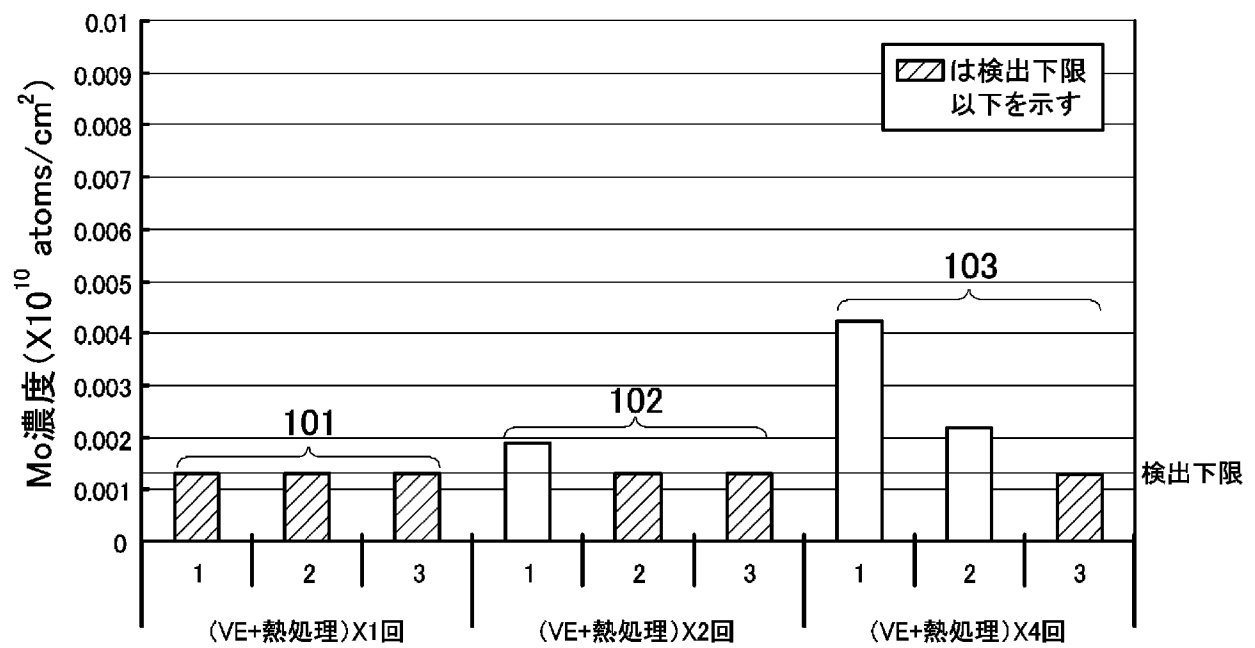
[請求項 10] 前記ウェーハとしてシリコンウェーハを用いることを特徴とする請
求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の気相成長装置の汚染量測定方法
。

[請求項 11] 請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の半導体処理装置の汚染量
測定方法を適用し、その汚染量測定方法の測定結果に基づいて金属不
純物による汚染を一定レベル以下に低減した気相成長装置を用いて、
ウェーハ上にエピタキシャル膜を気相成長させることを特徴とするエ
ピタキシャルウェーハの製造方法。

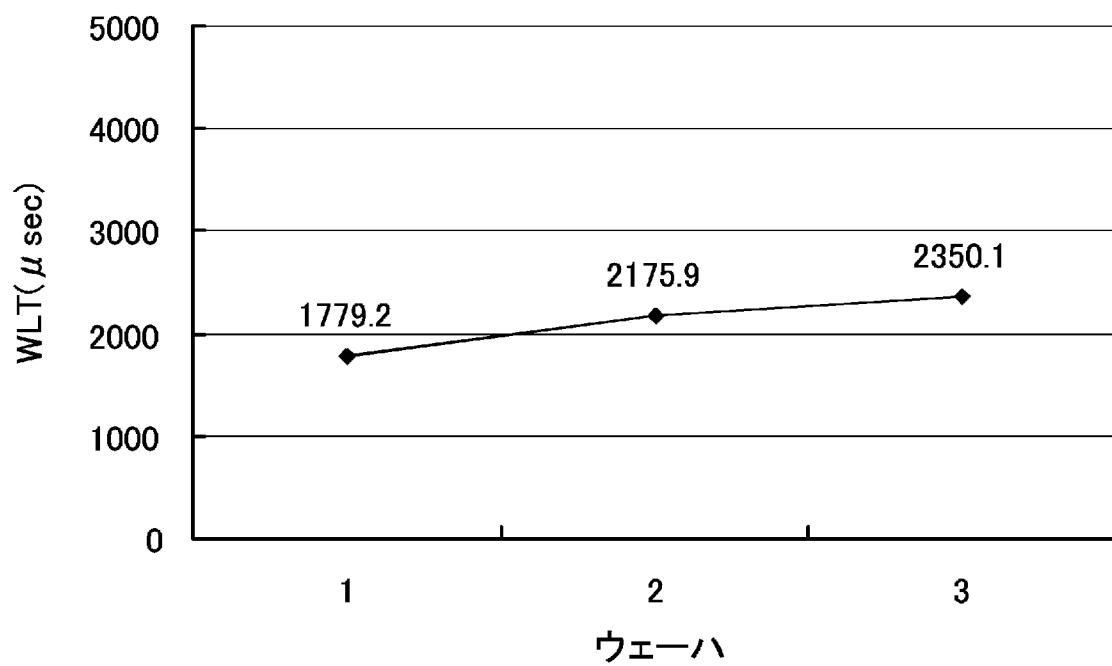
[図2]



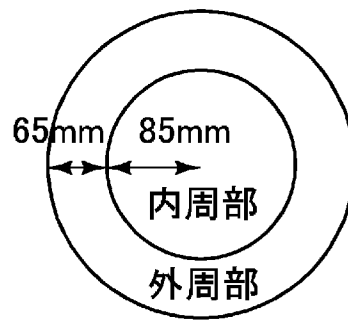
[図3]



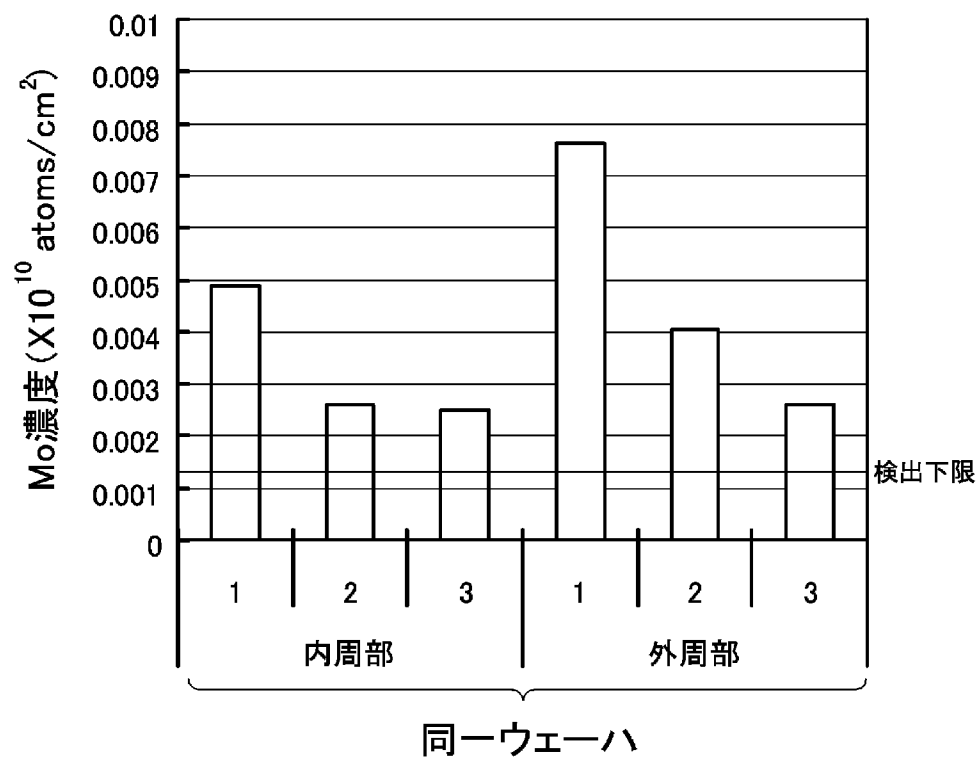
[図4]



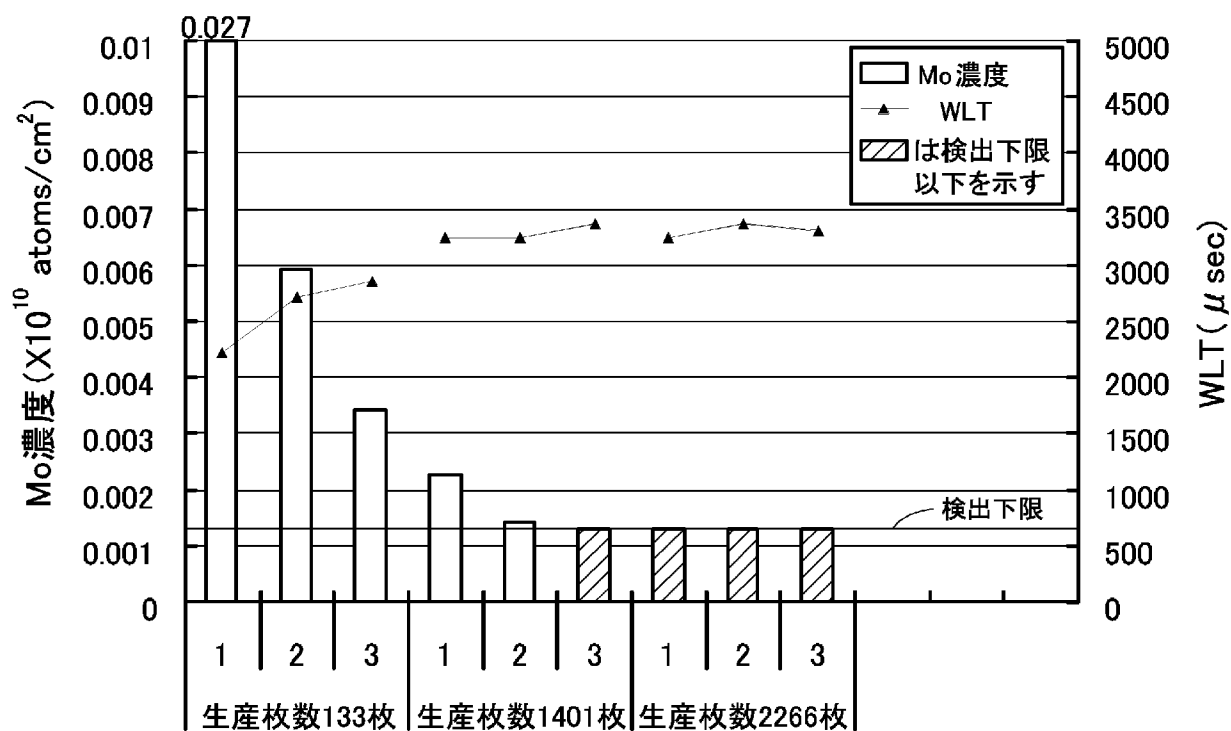
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/205(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i, H01L21/66(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)

H01L21/205, C23C16/44, H01L21/31, H01L21/66

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2006-228782 A (SUMCO Corp.), 31 August 2006 (31.08.2006), paragraphs [0020] to [0024] (Family: none)	1-11
A	JP 8-148552 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 07 June 1996 (07.06.1996), paragraphs [0017] to [0020] & US 5759426 A & EP 713245 A2	1-11
A	JP 3-101246 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 26 April 1991 (26.04.1991), page 4, lower left column, line 5 to page 5, lower right column, line 20 (Family: none)	1-11

☐ 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
05 December, 2013 (05.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/205(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i, H01L21/66(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（I P C））

Int.Cl. H01L21/205, C23C16/44, H01L21/31, H01L21/66

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2006-228782 A（株式会社SUMCO）2006.08.31, 段落【0020】－【0024】（ファミリーなし）	1-11
A	JP 8-148552 A（信越半導体株式会社）1996.06.07, 段落【0017】－【0020】 & US 5759426 A & EP 713245 A2	1-11
A	JP 3-101246 A（信越半導体株式会社）1991.04.26, 第4頁左下欄第5行－第5頁右下欄第20行（ファミリーなし）	1-11

☐ 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

0 5 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

田代 吉成

4 R

4 8 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1