

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4272796号  
(P4272796)

(45) 発行日 平成21年6月3日(2009.6.3)

(24) 登録日 平成21年3月6日(2009.3.6)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 D 11/32 (2006.01)

C 2 5 D 11/32

C 2 5 D 17/00 (2006.01)

C 2 5 D 17/00

H

C 2 5 D 21/12 (2006.01)

C 2 5 D 21/12

A

C 2 5 F 3/12 (2006.01)

C 2 5 F 3/12

H O 1 L 21/3063 (2006.01)

H O 1 L 21/306

L

請求項の数 3 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-87263 (P2000-87263)  
 (22) 出願日 平成12年3月27日(2000.3.27)  
 (65) 公開番号 特開2000-336499 (P2000-336499A)  
 (43) 公開日 平成12年12月5日(2000.12.5)  
 審査請求日 平成18年4月25日(2006.4.25)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-82349  
 (32) 優先日 平成11年3月25日(1999.3.25)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100076428  
 弁理士 大塚 康德  
 (74) 代理人 100112508  
 弁理士 高柳 司郎  
 (74) 代理人 100115071  
 弁理士 大塚 康弘  
 (74) 代理人 100116894  
 弁理士 木村 秀二  
 (72) 発明者 坂口 清文  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陰電極と陽電極との間に前記陽電極と電氣的に接続された導電性隔壁が配置された陽極化成装置を利用し、前記陰電極と前記導電性隔壁との間に処理対象の基板を配置して、陽極化成反応によって前記基板に多孔質層を形成するための処理方法であって、

前記陰電極と前記基板とを第1の電解質溶液を介して電氣的に接触させると共に前記導電性隔壁と該基板とを第2の電解質溶液を介して電氣的に接触させる準備工程と、

前記陰電極と前記陽電極との間に電流を流すことにより前記基板の前記陰電極側の面に多孔質層を形成する陽極化成工程とを含み、

前記第1の電解質溶液として、前記基板を多孔質化する能力を有する電解質溶液を使用し、前記第2の電解質溶液として、実質的に前記導電性隔壁を多孔質化する能力を有しない電解質溶液を使用し、前記第1の電解質溶液及び前記第2の電解質溶液は共に弗化水素を含有する溶液であり、前記第1の電解質溶液は前記第2の電解質溶液よりも弗化水素の濃度が高く、

前記導電性隔壁は、前記基板と同質の材料で構成されている、  
 ことを特徴とする処理方法。

【請求項 2】

前記導電性隔壁は、S i 材料で構成されていることを特徴とする請求項1に記載の処理方法。

【請求項 3】

10

20

前記陽極化成工程では、前記基板に、互いに多孔度が異なる２以上の層からなる多層構造の多孔質層を形成することを特徴とする請求項１又は２に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板の処理方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

絶縁層上に単結晶Ｓｉ層を有する基板として、ＳＯＩ（silicon on insulator）構造を有する基板（ＳＯＩ基板）が知られている。このＳＯＩ基板を採用したデバイスは、通常のＳｉ基板では到達し得ない数々の優位点を有する。この優位点としては、例えば、以下のものが挙げられる。

10

（１）誘電体分離が容易で高集積化に適している。

（２）放射線耐性に優れている。

（３）浮遊容量が小さく、素子の動作速度の高速化が可能である。

（４）ウェル工程が不要である。

（５）ラッチアップを防止できる。

（６）薄膜化による完全な空乏型電界効果トランジスタの形成が可能である。

【０００３】

ＳＯＩ構造は、上記のような様々な優位点を有するため、ここ数十年、その形成方法に関する研究が進められている。

20

【０００４】

ＳＯＩ技術としては、古くは、単結晶サファイア基板上にＳｉをＣＶＤ（化学気相成長）法でヘテロエピタキシャル成長させて形成するＳＯＳ（silicon on sapphire）技術が知られている。このＳＯＳ技術は、最も成熟したＳＯＩ技術として一応の評価を得たものの、Ｓｉ層と下地のサファイア基板との界面における格子不整合による大量の結晶欠陥の発生、サファイア基板を構成するアルミニウムのＳｉ層への混入、基板の価格、大面積化への遅れ等により実用化が進んでいない。

【０００５】

比較的近年には、サファイア基板を使用せずにＳＯＩ構造を実現しようという試みがなされている。この試みは、次の２つに方法に大別される。

30

【０００６】

第１の方法は、Ｓｉ単結晶基板の表面を酸化した後に、その酸化膜（ＳｉＯ<sub>2</sub>層）に窓を形成することによりＳｉ基板を部分的に表出させ、その部分をシードとして横方向へ単結晶Ｓｉをエピタキシャル成長させて、これによりＳｉＯ<sub>2</sub>上にＳｉ単結晶層を形成する方法である（この方法では、ＳｉＯ<sub>2</sub>層上にＳｉ層を堆積させる）。

【０００７】

第２の方法は、Ｓｉ単結晶基板そのものを活性層として使用し、その下部にＳｉＯ<sub>2</sub>層を形成する方法である（この方法では、Ｓｉ層を堆積させない）。

【０００８】

40

上記の第１の方法を実現する手段として、ＣＶＤ法により直接的に単結晶Ｓｉ層から横方向に単結晶Ｓｉをエピタキシャル成長させる方法（ＣＶＤ法）、非晶質Ｓｉを堆積して熱処理により固相横方向エピタキシャル成長させる方法（固相成長法）、非晶質或いは多結晶Ｓｉ層に電子線やレーザー光等のエネルギービームを収束させて照射して熔融再結晶によりＳｉＯ<sub>2</sub>層上に単結晶Ｓｉ層を成長させる方法（ビームアニール法）、棒状ヒータにより帯状に熔融領域を走査する方法（Zone Melting Recrystallization法）が知られている。

【０００９】

これらの方法にはそれぞれ一長一短があるが、その制御性、生産性、均一性、品質に多大の問題を残しており、未だに、工業的に実用化されたものはない。例えば、ＣＶＤ法では

50

、平坦化・薄膜化するために犠牲酸化が必要となり、固相成長法では結晶性が悪い。また、ビームアニール法では、収束ビームを走査するのに要する処理時間、ビームの重なり具合や焦点調整などの制御性に問題がある。このうち、Zone Melting Recrystallization法が最も成熟しており、比較的大規模な集積回路が試作されてはいるが、亜粒界等の結晶欠陥が多数残留するという問題があり、少数キャリアデバイスを作成するまでに至っていない。

#### 【0010】

上記の第2の方法、すなわち、Si基板をエピタキシャル成長のシードとして用いない方法としては、次の4つの方法が挙げられる。

#### 【0011】

第1に、異方性エッチングによりV型の溝が表面に形成された単結晶Si基板に酸化膜を形成し、該酸化膜上に単結晶Si基板の厚さと同程度の厚さの多結晶Si層を堆積させた後に、単結晶Si基板の裏面から単結晶Siを研磨することによって、厚い多結晶Si層上にV溝に囲まれて誘電分離されたSi単結晶領域を有する基板を形成する方法がある。この方法では、結晶性が良好な基板を形成することができるが、多結晶Siを数百ミクロンも厚く堆積する工程や、単結晶Si基板を裏面から研磨して分離されたSi活性層を残す工程に関して、制御性や生産性の問題がある。

#### 【0012】

第2に、SIMOX (Separation by Ion Implanted Oxygen) 法がある。この方法は、単結晶Si基板中に酸素イオンを注入することによりSiO<sub>2</sub>層を形成する方法である。この方法では、基板の内部にSiO<sub>2</sub>層を形成するために、 $10^{18}$  (ions/cm<sup>2</sup>) 以上の酸素イオンを注入する必要があり、その注入時間が長大であるため生産性が低い。また、製造コストが高い。更に、多数の結晶欠陥が生じるため、少数キャリアデバイスを作製するための十分な品質に至っていない。

#### 【0013】

第3に、多孔質Siの酸化による誘電体分離によりSOI構造を形成する方法がある。この方法は、プロトンイオン注入 (イマイ他, J. Crystal Growth, vol. 63, 547 (1983)) により、若しくは、エピタキシャル成長工程及びパターニング工程により、P型単結晶Si基板の表面にN型Si層を島状に形成し、この基板をHF溶液中で陽極化成することにより、このN型Si島を囲むようにP型Si基板のみを多孔質化した後に、増速酸化によりN型Si島を誘電体分離する方法である。この方法では、分離すべきSi領域をデバイス工程の前に決定する必要があるため、デバイス設計の自由度を制限する点において問題がある。

#### 【0014】

第4に、単結晶Si基板を、熱酸化した別の単結晶Si基板に、熱処理又は接着剤により貼り合わせて、SOI構造を形成する方法がある。この方法では、デバイスを形成するための活性層を均一に薄膜化する必要がある。すなわち、数百ミクロンもの厚さを有する単結晶Si基板をミクロンオーダー或いはそれ以下に薄膜化する必要がある。

#### 【0015】

薄膜化の方法としては、研磨による方法と、選択エッチングによる方法とがある。

#### 【0016】

研磨による方法では、単結晶Siを均一に薄膜化することが困難である。特にサブミクロンオーダーへの薄膜化では、ばらつきが数十%になる。ウェハの大口径化が進めば、その困難性は増す一方である。

#### 【0017】

選択エッチングによる方法は、均一な薄膜化という点では有効であるが、選択比が $10^2$ 程度しか得られない点、エッチング後の表面性が悪い点、SOI層の結晶性が悪い点で問題がある。

#### 【0018】

ところで、ガラスに代表される光透過性基板は、受光素子であるコンタクトセンサや投影

10

20

30

40

50

型液晶表示装置を構成する上で重要である。そして、センサや表示装置の画素（絵素）をより一層、高密度化、高解像度化、高精細化するには、高性能の駆動素子が必要となる。そこで、光透過性基板上に優れた結晶性を有する単結晶Si層を形成する技術が求められている。

#### 【0019】

しかしながら、ガラスに代表される光透過性基板上にSi層を堆積した場合、そのSi層は、非晶質若しくは多結晶にしかない。これは、光透過性基板の結晶構造が非晶質であり、その上に形成されるSi層が、光透過性基板の結晶構造の無秩序性を反映するためである。

#### 【0020】

本出願人は、特開平5-21338号において、新たなSOI技術を開示した。この技術は、単結晶Si基板に多孔質層を形成し、その上に非多孔質層単結晶層を形成した第1の基板を、絶縁層を介して第2の基板に貼り合わせ、その後、貼り合わせ基板を多孔質層で2枚に分離することにより、第2の基板に非多孔質単結晶層を移し取るものである。この技術は、SOI層の膜厚均一性が優れていること、SOI層の結晶欠陥密度を低減し得ること、SOI層の表面平坦性が良好であること、高価な特殊仕様の製造装置が不要であること、数100～10μm程度の範囲のSOI膜を有するSOI基板を同一の製造装置で製造可能なこと等の点で優れている。

#### 【0021】

更に、本出願人は、特開平7-302889号において、第1の基板と第2の基板とを貼り合わせた後に、第1の基板を破壊することなく第2の基板から分離し、その後、分離した第1の基板の表面を平滑化して再度多孔質層を形成し、これを再利用する技術を開示した。この技術は、第1の基板を無駄なく使用できるため、製造コストを大幅に低減することができ、製造工程も単純であるという優れた利点を有する。

#### 【0022】

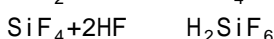
貼り合わせた基板を第1及び第2の基板の双方を破壊することなく2枚に分離する方法としては、例えば、貼り合わせ面に対して垂直な方向に力が加わるようにして両基板を互いに反対方向に引っ張る方法、貼り合わせ面に対して平行に剪断応力を加える方法（例えば、貼り合わせ面に平行な面内で両基板を互いに反対方向に移動させる方法や、円周方向に力が加わるようにして両基板を反対方向に回転させる方法など）、貼り合わせ面に対して垂直な方向に加圧する方法、分離領域に超音波などの波動エネルギーを印加する方法、分離領域に対して貼り合わせ基板の側面側から貼り合わせ面に平行に剥離用部材（例えばナイフのような鋭利なブレード）を挿入する方法、分離領域として機能する多孔質層に染み込ませた物質の膨張エネルギーを利用する方法、分離領域として機能する多孔質層を貼り合わせ基板の側面から熱酸化させることにより、該多孔質層を体積膨張させて分離する方法、分離領域として機能する多孔質層を貼り合わせ基板の側面から選択的にエッチングして分離する方法などがある。

#### 【0023】

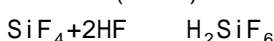
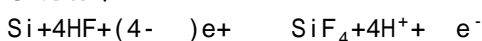
多孔質Siは、Uhlir等によって1956年に半導体の電解研磨の研究過程において発見された（A.Uhlir, Bell Syst.Tech.J., vol.35, 333(1956)）。多孔質Siは、Si基板をHF溶液中で陽極化成（Anodization）することにより形成することができる。

#### 【0024】

ウナガミ等は、陽極化成におけるSiの溶解反応を研究し、HF溶液中のSiの陽極反応には正孔が必要であり、その反応は、次の通りであると報告している（T.ウナガミ、J.Electrochem.Soc., vol.127, 476(1980)）。 $\text{Si} + 2\text{HF} + (2-n)\text{e}^+ \rightarrow \text{SiF}_2 + 2\text{H}^+ + n\text{e}^-$



または、



10

20

30

40

50

ここで、 $e^+$ および $e^-$ は、それぞれ正孔と電子を表している。また、 $n$ および  $p$  は、それぞれSiの1原子が溶解するために必要な正孔の数であり、 $n > 2$ 又は  $p > 4$ なる条件が満たされた場合に多孔質Siが形成されるとしている。

【0025】

以上のことから、正孔の存在するP型Siは多孔質化されるが、N型Siは多孔質化されないと考えることができる。この多孔質化における選択性は長野等及び今井によって報告されている(長野、中島、安野、大中、梶原、電子通信学会技術研究報告、vol.79, SSD79-9549(1979))、(K. Imai, Solid-State Electronics, vol.24, 159(1981))。

【0026】

しかしながら、高濃度のN型Siであれば多孔質化されるとの報告もある(R. P. Holmstrom and J. Y. Chi, Appl. Phys. Lett., vol. 42, 386(1983))。したがって、P型、N型の別にこだわらず、多孔質化が可能な基板を選択することが重要である。

【0027】

Si基板に多孔質層を形成するには、HF溶液を満たした処理槽内に一对の電極を支持すると共に該電極間にSi基板を保持して、該電極間に電流を流せばよい。この場合、問題になるのは、陽電極を構成する金属元素がHF溶液中に溶け出すことによりSi基板が汚染されることである。

【0028】

本出願人は、特開平6-275598号において、この問題を解決するための陽極化成装置を開示している。特開平6-275598号に開示された陽極化成装置では、Si基板と陽電極との間にSi材料からなる導電性隔壁を配置し、陽電極を構成する金属元素によるSi基板の汚染を該導電性電極により遮断する。

【0029】

【発明が解決しようとする課題】

特開平6-275598号に係る陽極化成装置のように、処理対象のSi基板と陽電極との間にSi材料からなる導電性隔壁を配置して該Si基板に陽極化成処理を施すと、陽極化成の条件によっては、処理対象のSi基板の表面のみならず、導電性隔壁の表面も多孔質化されることがある。

【0030】

製造を効率的に行うためには、導電性隔壁は、多数回の陽極化成処理に耐えられることが好ましい。しかしながら、導電性隔壁が多孔質化される条件の下で、導電性隔壁を多数回の陽極化成処理において使用すると、導電性隔壁の表面の多孔質化が進み、最終的には、導電性隔壁の表面付近が崩壊し、Siのパーティクルが導電性隔壁から脱落する。このパーティクルにより、処理対象のSi基板や陽極化成槽が汚染される。

【0031】

本発明は、上記の背景に鑑みてなされたものであり、例えば、導電性隔壁からのパーティクルの発生を防止することを目的とする。

【0032】

【課題を解決するための手段】

本発明の1つの側面に係る基板の処理方法は、陰電極と陽電極との間に前記陽電極と電氣的に接続された導電性隔壁が配置された陽極化成装置を利用し、前記陰電極と前記導電性隔壁との間に処理対象の基板を配置して、陽極化成反応によって前記基板に多孔質層を形成するための処理方法であって、前記陰電極と前記基板とを第1の電解質溶液を介して電氣的に接触させると共に前記導電性隔壁と該基板とを第2の電解質溶液を介して電氣的に接触させる準備工程と、前記陰電極と前記陽電極との間に電流を流すことにより前記基板の前記陰電極側の面に多孔質層を形成する陽極化成工程とを含み、前記第1の電解質溶液として、前記基板を多孔質化する能力を有する電解質溶液を使用し、前記第2の電解質溶液として、実質的に前記導電性隔壁を多孔質化する能力を有しない電解質溶液を使用し、前記第1の電解質溶液及び前記第2の電解質溶液は共に弗化水素を含有する溶液であり、前記第1の電解質溶液は前記第2の電解質溶液よりも弗化水素の濃度が高く、前記導電

10

20

30

40

50

性隔壁が前記基板と同質の材料で構成されていることを特徴とする。

【 0 0 3 3 】

前記処理方法において、例えば、前記第 2 の電解質溶液として、前記導電性隔壁を電解エッチングする能力を有する電解質溶液を使用することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

前記処理方法において、例えば、前記導電性隔壁は、S i 材料で構成されていることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

前記処理方法において、例えば、前記第 1 の電解質溶液は、弗化水素の濃度が 1 0 ~ 5 0 % であることが好ましい。

10

【 0 0 4 0 】

前記処理方法において、例えば、前記第 2 の電解質溶液は、弗化水素の濃度が 1 0 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

前記処理方法において、例えば、前記第 2 の電解質溶液は、弗化水素の濃度が 2 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

前記処理方法において、例えば、前記陽電極から前記基板に供給される電流は、全て前記導電性隔壁を介して供給されることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

20

前記処理方法において、例えば、前記陽極化成工程では、前記基板に、互いに多孔度が異なる 2 以上の層からなる多層構造の多孔質層を形成することが好ましい。

【 0 0 4 4 】

前記処理方法において、例えば、前記陽極化成工程では、前記陰電極と前記陽電極との間に流す電流の大きさを変更することにより多層構造の多孔質層を形成することが好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記処理方法において、例えば、前記陽極化成工程は、前記第 1 の電解質溶液を他の電解質溶液に交換することにより多層構造の多孔質層を形成することが好ましい。

【 0 0 4 6 】

30

前記処理方法において、例えば、前記準備工程は、前記陰電極と前記陽電極との間に処理対象の基板を基板ホルダによって保持する工程と、前記陰電極と前記基板との間に前記第 1 の電解質溶液を満たすと共に前記導電性隔壁と前記基板との間に前記第 2 の電解質溶液を満たす工程とを含むことが好ましい。

【 0 0 4 7 】

前記処理方法において、例えば、処理対象の基板に多孔質層が形成された後に、前記第 1 及び第 2 の電解質溶液を排出する工程と、前記基板を前記基板ホルダから取り外す工程とを更に含むことが好ましい。

【 0 0 4 8 】

前記処理方法において、例えば、前記陽極化成工程では、基板の表面から数えて 2 番目以降の層の全部又は一部の層の多孔度が基板の表面から数えて 1 番目の層の多孔度よりも高くなるように多層構造の多孔質層を形成することが好ましい。

40

【 0 0 4 9 】

前記処理方法において、例えば、前記陽極化成工程では、前記 1 番目の層の多孔度を 3 0 % 以下とし、前記 2 番目以降の層の全部又は一部の層の多孔度を 3 0 % 以上とすることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

前記処理方法において、例えば、前記陽極化成工程では、前記 2 番目の層の厚さを 5  $\mu$  m 以下とすることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

50

前記処理方法において、例えば、処理対象の基板に多孔質層が形成された後に、該基板を洗浄する洗浄工程を更に含むことが好ましい。

【0052】

前記処理方法において、例えば、前記洗浄工程において洗浄された基板を乾燥させる乾燥工程を更に含むことが好ましい。

【0053】

その他、明細書に記載された発明の第2の側面に係る基板の処理方法は、陰電極と陽電極とを有し、処理対象の基板によって前記陰電極側と前記陽電極側とに分離される陽極化成槽の前記陰電極と前記陽電極との間に基板を配置し、陽極化成反応によって該基板に多孔質層を形成するための処理方法であって、前記陽極化成槽の前記陰電極側に第1の電解質溶液を満たすと共に前記陽電極側に第2の電解質溶液を満たす工程と、前記陰電極と前記陽電極との間に電流を流すことにより前記基板の前記陰電極側の面に多孔質層を形成する陽極化成工程とを含み、前記第1の電解質溶液と前記第2の電解質溶液とは、陽極化成反応の観点において、異なる性質を有する電解質溶液であることを特徴とする。

10

【0054】

前記第2の側面に係る基板の処理方法において、例えば、前記陽極化成槽は、前記陽電極と処理対象の基板とを隔離するための導電性隔壁を有することが好ましい。

【0055】

その他、明細書に記載された発明の第3の側面に係る陽極化成装置は、陽極化成反応により基板に多孔質層を形成するための陽極化成装置であって、陰電極と、陽電極と、前記陰電極と前記陽電極との間で処理対象の基板を保持する基板ホルダと、前記陽電極と前記基板とを隔離すると共に前記陽電極と電気的に接続される導電性隔壁と、前記陰電極と前記基板との間に第1の電解質溶液を供給する第1の供給手段と、前記導電性隔壁と前記基板との間に第2の電解質溶液を供給する第2の供給手段と、前記陰電極と前記基板との間の前記第1の電解質溶液を排出する第1の排出手段と、前記導電性隔壁と前記基板との間の前記第2の電解質溶液を排出する第2の排出手段と、前記第1の電解質溶液と前記第2の電解質溶液とが混合しないような手順に従って前記第1及び第2の供給手段並びに前記第1及び第2の排出手段を制御する制御手段とを備えることを特徴とする。

20

【0056】

その他、明細書に記載された発明の第4の側面に係る基板の製造方法は、上記のいずれかの基板の処理方法に従って基板の表面に多孔質層を形成する第1の形成工程と、前記多孔質層上に非多孔質層を形成する第2の形成工程と、前記第2の形成工程によって得られる基板を第1の基板として、該第1の基板と別途用意した第2の基板とを前記非多孔質層を挟むようにして貼り合わせて貼り合わせ基板を作成する貼り合わせ工程と、前記貼り合わせ基板より、前記第1の基板の裏面から前記多孔質層までの部分を除去する除去工程とを含むことを特徴とする。

30

【0057】

その他、明細書に記載された発明の第5の側面に係る基板の製造方法は、上記のいずれかの基板の処理方法に従って基板の表面に多孔質層を形成する第1の形成工程と、前記多孔質層上に非多孔質層を形成する第2の形成工程と、前記第2の形成工程によって得られる基板を第1の基板として、該第1の基板と別途用意した第2の基板とを前記非多孔質層を挟むようにして貼り合わせて貼り合わせ基板を作成する貼り合わせ工程と、前記貼り合わせ基板を前記多孔質層の部分で分離する分離工程と、分離後の第2の基板上に残留する多孔質層を除去する除去工程とを含むことを特徴とする。

40

【0058】

その他、明細書に記載された発明の第5の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記分離工程では、前記多孔質層に向けて流体を打ち込むことにより前記貼り合わせ基板を2枚の基板に分離することが好ましい。

【0059】

その他、明細書に記載された発明の第5の側面に係る基板の製造方法において、例えば

50

、前記分離工程では、前記貼り合わせ基板に対して、該貼り合わせ基板の面に実質的に垂直な方向に、力を印加することにより、該貼り合わせ基板を２枚の基板に分離することが好ましい。

【００６０】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記分離工程では、前記貼り合わせ基板に対して、面方向にせん断応力を印加することにより、該貼り合わせ基板を２枚の基板に分離することが好ましい。

【００６１】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記分離工程では、前記貼り合わせ基板の前記多孔質層の周辺部分を酸化させて体積膨張させることにより、該貼り合わせ基板を２枚の基板に分離することが好ましい。

10

【００６２】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記流体として液体を利用することが好ましい。

【００６３】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記流体として気体を利用することが好ましい。

【００６４】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、分離後の第１の基板の表面に残留する多孔質層を除去して該基板を再利用可能にする工程を更に含むことが好ましい。

20

【００６５】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記第１の形成工程では、互いに多孔度が異なる多層構造の多孔質層を形成することが好ましい。

【００６６】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記分離工程では、前記多層構造の多孔質層のうち内側の層を分離用の層として利用することが好ましい。

【００６７】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記第１の形成工程では、Ｓｉ基板の表面に多孔質層を形成することが好ましい。

30

【００６８】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記非多孔質層は、半導体層を含むことが好ましい。

【００６９】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記非多孔質層は、単結晶Ｓｉ層を含むことが好ましい。

【００７０】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記非多孔質層は、内側から順に、単結晶Ｓｉ層及び絶縁層を含むことが好ましい。

40

【００７１】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記絶縁層は、ＳｉＯ<sub>2</sub>層であることが好ましい。

【００７２】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記非多孔質層は、化合物半導体層を含むことが好ましい。

【００７３】

その他、明細書に記載された発明の第５の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記第２の基板は、Ｓｉ基板であることが好ましい。

50



## 【 0 0 7 4 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記第 2 の基板は、表面に酸化膜を有する S i 基板であることが好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記第 2 の基板は、光透過性の基板であることが好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記第 2 の基板は、絶縁性の基板であることが好ましい。

## 【 0 0 7 7 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記第 2 の基板は、石英基板であることが好ましい。

## 【 0 0 7 8 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記除去工程に次いで、分離後の第 2 の基板を平坦化する平坦化工程を更に含むことが好ましい。

## 【 0 0 7 9 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記平坦化工程は、水素を含む雰囲気中での熱処理を含むことが好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記除去工程では、a) 弗酸、b) 弗酸にアルコール及び過酸化水素水の少なくとも一方を添加した混合液、c) パフアード弗酸、d) パフアード弗酸に弗酸にアルコール及び過酸化水素水の少なくとも一方を添加した混合液、のいずれかをエッチング液として多孔質層を選択的にエッチングすることが好ましい。

## 【 0 0 8 1 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記除去工程では、化合物半導体をエッチングする速度よりも多孔質層をエッチングする速度が速いエッチング液により多孔質層を選択的にエッチングすることが好ましい。

## 【 0 0 8 2 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記除去工程では、前記非多孔質層をストッパとして多孔質層を選択的に研磨することが好ましい。

## 【 0 0 8 3 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記貼り合わせ工程は、前記非多孔質層が形成された第 1 の基板を前記第 2 の基板に密着させる工程であることが好ましい。

## 【 0 0 8 4 】

その他、明細書に記載された発明の第 5 の側面に係る基板の製造方法において、例えば、前記貼り合わせ工程は、前記非多孔質層が形成された第 1 の基板を前記第 2 の基板に密着させた後に、陽極接合、加圧若しくは熱処理又はこれらの組み合わせの中から選ばれる処理を施す工程であることが好ましい。

## 【 0 0 8 5 】

その他、明細書に記載された発明の第 6 の側面に係る半導体薄膜の製造方法は、上記のいずれかの基板の処理方法に従って基板の表面に多孔質層を形成する第 1 の形成工程と、前記多孔質層上に半導体薄膜を形成する第 2 の形成工程と、前記第 2 の形成工程によって得られる基板を前記多孔質層の部分で分離する分離工程とを含むことを特徴とする。

## 【 0 0 8 6 】

その他、明細書に記載された発明の第 6 の側面に係る半導体薄膜の製造方法において、例えば、前記分離工程では、前記第 2 の形成工程によって得られる基板の前記半導体薄膜

10

20

30

40

50

にフィルムを貼り付けて該フィルムを引き剥がすことにより、該基板を前記多孔質層の部分で分離することが好ましい。

【 0 0 8 7 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施の形態を説明する。

【 0 0 8 8 】

まず、本発明の第 1 の実施の形態に係る半導体基板の製造工程を説明する。図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態に係る半導体基板の製造工程を示す図である。

【 0 0 8 9 】

まず、図 1 ( a ) に示す工程では、単結晶 S i 基板 1 1 を用意して、その表面側に 1 層の多孔質層 1 2 を形成する。

10

【 0 0 9 0 】

次いで、図 1 ( b ) に示す工程では、多孔質層 1 2 上に少なくとも 1 層の非多孔質層を形成し、これを第 1 の基板 1 0 とする。図示の例では、2 層の非多孔質層 1 3 , 1 4 を形成したものである。下側の非多孔質層 1 3 としては、例えば単結晶 S i 層が好適である。この単結晶 S i 層は、例えば S O I 基板における活性層として使用され得る。また、表面側の非多孔質層 1 4 としては、例えば S i O <sub>2</sub> ( 絶縁層 ) 層が好適である。この S i O <sub>2</sub> 層は、活性層を貼り合わせ界面から離すために好適である。

【 0 0 9 1 】

なお、非多孔質層としては、上記の他、多結晶 S i 層、非晶質 S i 層、金属層、化合物半導体層、超伝導層等も好適である。また、非多孔質層に、この時点で MOSFET 等の素子を形成してもよい。

20

【 0 0 9 2 】

図 1 ( c ) に示す工程では、第 1 の基板 1 0 と別途用意した第 2 の基板 2 0 とを非多孔質層 1 3 , 1 4 を挟むようにして室温で密着させる。その後、陽極接合、加圧若しくは熱処理又はこれらを組み合わせた処理により第 1 の基板 1 0 と第 2 の基板 2 0 とを貼り合せて貼り合わせ基板 3 0 を作成する。

【 0 0 9 3 】

ここで、非多孔質層 1 3 として単結晶 S i 層を形成した場合には、該単結晶 S i 層の表面に、前述のように、熱酸化等の方法で S i O <sub>2</sub> 層を形成した後に、第 1 の基板 1 0 と第 2

30

【 0 0 9 4 】

また、第 2 の基板 2 0 としては、S i 基板の他、例えば、S i 基板上に S i O <sub>2</sub> 層を形成した基板、石英等の光透過性基板や絶縁性基板、サファイア基板等が好適である。ただし、第 2 の基板の材料は、これらに限定されず、貼り合わせ面が十分に平坦な基板である限り、他の種類の基板を採用することもできる。更に、第 2 の基板 2 0 の代わりに、例えばフレキシブルなフィルム等を採用することもできる。

【 0 0 9 5 】

なお、非多孔質層 1 3 を S i で構成しない場合、或いは、第 2 の基板 2 0 として S i 基板を採用しない場合には、絶縁層としての非多孔質層 1 4 を形成する必要はない。

40

【 0 0 9 6 】

また、貼り合わせに際して、第 1 の基板 1 0 と第 2 の基板 2 0 との間に別途絶縁性の薄板を挟んで 3 枚重ねにすることも可能である。

【 0 0 9 7 】

図 1 ( d ) に示す工程では、貼り合わせ基板 3 0 を多孔質層 1 2 の部分で 2 枚に分離する。分離の方法としては、例えば、流体を多孔質層 1 2 に打ち込む方法、貼り合わせ基板 3 0 に対して、その面に垂直な方向に力 ( 例えば、押圧力、引張り力 ) を印加する方法、貼り合わせ基板 3 0 に対して面方向にせん断力等の外圧を印加する方法、多孔質 S i 層 1 2 を周辺部から酸化させて膨張させ、多孔質 S i 層 1 2 内に内圧を発生させる方法、貼り合わせ基板 3 0 にパルス状に変化する熱を印加して多孔質層 1 2 に熱応力を加える方法、多

50

孔質層 12 を軟化させる方法、或いは、貼り合わせ基板 30 を構成する 2 枚の基板間に楔を挿入する方法等があるが、他の方法を採用することもできる。ここで、多孔質層 12 に流体を打ち込む方法において、流体としては、例えば純水等の液体、窒素ガス、空気ガス、酸素ガス、水素ガス、炭酸ガス、不活性ガス等の気体等が好適である。

【0098】

なお、貼り合わせ基板 30 を 2 枚の基板に分離する代わりに、貼り合わせ基板 30 における第 1 の基板 10 の裏面から多孔質層 12 までを研削、研磨等により除去してもよい。

【0099】

この分離工程により、貼り合わせ基板 30 は、単結晶 Si 基板 11 上に多孔質層 12' を有する基板 10' と、第 2 の基板 20 上に非多孔質層（例えば、絶縁層）14、非多孔質層（例えば、単結晶 Si 層）13、多孔質層 12'' を順に有する基板（20 + 10''）とに分離される。

10

【0100】

図 1 (e) に示す工程では、第 2 の基板 20 上の多孔質層 12'' を除去する。非多孔質層 13 が単結晶 Si 層である場合には、例えば、Si をエッチングするための通常のエッチング液、或いは、多孔質 Si を選択的にエッチングするためのエッチング液である弗酸若しくは弗酸にアルコール及び過酸化水素水の少なくとも一方を添加した混合液、或いは、バッファード弗酸若しくはバッファード弗酸にアルコール及び過酸化水素水の少なくとも一方を添加した混合液の中から選択される少なくとも 1 種類のエッチング液を使用して多孔質 Si 層 12'' のみは無電解湿式化学エッチングすることにより、第 2 の基板 20 上に非多孔質層 14、13 を残すことができる。多孔質 Si は膨大な表面積を有するため、上記のように、通常のエッチング液を用いても選択的に多孔質 Si のみをエッチングすることが可能である。

20

【0101】

非多孔質層 13 を研磨ストッパーとして、多孔質 Si 層 12'' を研磨により選択的に除去する方法もある。

【0102】

非多孔質層 13 として化合物半導体層を形成した場合は、例えば、化合物半導体をエッチングする速度よりも Si をエッチングする速度が速いエッチング液を用いることにより、多孔質 Si 層 12'' のみを選択的に化学エッチングして第 2 の基板 20 上に薄膜化した単結晶化合物半導体層（非多孔質層 13）を残すことができる。また、単結晶化合物半導体層（非多孔質層 13）を研磨ストッパーとして多孔質 Si 層 12'' を研磨により選択的に除去する方法もある。

30

【0103】

図 1 (e) は、上記の工程で製造される半導体基板を示している。上記の工程によれば、第 2 の基板 20 上の全域に、平坦かつ均一な膜厚を有する非多孔質薄膜（例えば、単結晶 Si 薄膜）を形成することができる。

【0104】

例えば、表面側の非多孔質層 13 として単結晶 Si 層、内部の非多孔質層 14 として SiO<sub>2</sub> 層を形成した半導体基板は、SOI 基板として使用され得る。また、第 2 の基板 20 として絶縁性基板を採用すると、絶縁分離された電子素子を作製する上で好適な半導体基板を作成することができる。

40

【0105】

図 1 (f) に示す工程では、単結晶 Si 基板 11 上に残った多孔質層 12' を除去する。そして、表面平坦性が許容できないほど荒れている場合には単結晶 Si 基板 11 の表面を平坦化することにより、この基板を第 1 の基板 10 の形成するための単結晶 Si 基板 11、或いは、第 2 の基体 20 として利用することができる。

【0106】

次いで、本発明の第 2 の実施の形態に係る半導体基板の製造工程を説明する。図 2 は、本発明の第 2 の実施の形態に係る半導体基板の製造工程を示す図である。

50

## 【 0 1 0 7 】

まず、図 2 ( a ) に示す工程では、単結晶 S i 基板 1 1 を用意して、その表面側に、多孔度の異なる 2 層の多孔質層 1 2 a , 1 2 b を形成する。なお、3 層以上の多孔質層を形成してもよい。

## 【 0 1 0 8 】

最表面層の多孔質層 1 2 a は、その上に高品質のエピタキシャル層を形成するために、例えば 3 0 % 以下の多孔度にすることが好ましい。一方、2 層目の多孔質層 1 2 b は、分離を容易にするために、例えば 3 0 % 以上の多孔度にすることが好ましい。

## 【 0 1 0 9 】

図 2 ( b ) に示す工程では、最表面層の多孔質層 1 2 a 上に少なくとも 1 層の非多孔質層を形成し、これを第 1 の基板 1 0 とする。図示の例では、2 層の非多孔質層 1 3 , 1 4 を形成したものである。下側の非多孔質層 1 3 としては、例えば単結晶 S i 層が好適である。この単結晶 S i 層は、例えば S O I 基板における活性層として使用され得る。また、表面側の非多孔質層 1 4 としては、例えば S i O<sub>2</sub> ( 絶縁層 ) 層が好適である。この S i O<sub>2</sub> 層は、活性層を貼り合わせ界面から離すために好適である。

10

## 【 0 1 1 0 】

なお、非多孔質層としては、上記の他、多結晶 S i 層、非晶質 S i 層、金属層、化合物半導体層、超伝導層等も好適である。また、非多孔質層に、この時点で MOSFET 等の素子を形成してもよい。

## 【 0 1 1 1 】

20

図 2 ( c ) に示す工程では、第 1 の基板 1 0 と別途用意した第 2 の基板 2 0 と非多孔質層を挟むようにしてを室温で密着させる。その後、陽極接合、加圧若しくは熱処理又はこれらを組み合わせた処理により第 1 の基板 1 0 を第 2 の基板 2 0 とを貼り合せて貼り合わせ基板 3 0 を作成する。

## 【 0 1 1 2 】

ここで、非多孔質層 1 3 として単結晶 S i 層を形成した場合には、該単結晶 S i の表面に、前述のように、熱酸化等の方法で S i O<sub>2</sub> 層を形成した後に、第 1 の基板 1 0 と第 2 の基板 2 0 とを貼り合せることが好ましい。

## 【 0 1 1 3 】

また、第 2 の基板 2 0 としては、S i 基板の他、例えば、S i 基板上に S i O<sub>2</sub> 層を形成した基板、石英等の光透過性基板や絶縁性基板、サファイア基板等が好適である。ただし、第 2 の基板の材料は、これらに限定されず、貼り合わせ面が十分に平坦な基板である限り、他の種類の基板を採用することもできる。更に、第 2 の基板 2 0 の代わりに、例えばフレキシブルなフィルム等を採用することもできる。

30

## 【 0 1 1 4 】

なお、非多孔質層 1 3 を S i で構成しない場合、或いは、第 2 の基板 2 0 として S i 基板を採用しない場合には、絶縁層としての非多孔質層 1 4 を形成する必要はない。

## 【 0 1 1 5 】

また、貼り合わせに際して、第 1 の基板 1 0 と第 2 の基板 2 0 との間に別途絶縁性の薄板を挟んで 3 枚重ねにすることも可能である。

40

## 【 0 1 1 6 】

図 2 ( d ) に示す工程では、貼り合わせ基板 3 0 を多孔質層 1 2 a 及び 1 2 b の部分、特に下層の多孔質層 1 2 b の部分で 2 枚に分離する。分離の方法としては、例えば、流体を多孔質層 1 2 a 及び 1 2 b に打ち込む方法、貼り合わせ基板 3 0 に対して、その面に垂直な方向に力 ( 例えば、押圧力、引張り力 ) を印加する方法、貼り合わせ基板 3 0 に対して面方向にせん断力等の外圧を印加する方法、多孔質 S i 層 1 2 a 及び 1 2 b を周辺部から酸化させて膨張させ、多孔質 S i 層 1 2 a 及び 1 2 b 内に内圧を発生させる方法、貼り合わせ基板 3 0 にパルス状に変化する熱を印加して多孔質層 1 2 a 及び 1 2 b に熱応力を加える方法、多孔質層 1 2 a 及び 1 2 b を軟化させる方法、或いは、貼り合わせ基板 3 0 を構成する 2 枚の基板間に楔を挿入する方法等があるが、他の方法を採用することもできる

50

。ここで、多孔質層 12 a 及び 12 b に流体を打ち込む方法において、流体としては、例えば純水等の液体、窒素ガス、空気ガス、酸素ガス、水素ガス、炭酸ガス、不活性ガス等の気体等が好適である。

#### 【0117】

なお、貼り合わせ基板 30 を 2 枚の基板に分離する代わりに、貼り合わせ基板 30 における第 1 の基板 10 の裏面から多孔質層 12 a 及び 12 b までを研削、研磨等により除去してもよい。

#### 【0118】

この分離工程により、貼り合わせ基板 30 は、単結晶 Si 基板 11 上に多孔質層 12 b ' を有する基板 10 ' と、第 2 の基板 20 上に非多孔質層（例えば、絶縁層）14、非多孔質層（例えば、単結晶 Si 層）13、多孔質層 12 a、多孔質層 12 b " を順に有する基板（20 + 10 "）とに分離される。

10

#### 【0119】

図 2 (e) に示す工程では、第 2 の基板 20 上の多孔質層 12 a 及び 12 b " を除去する。非多孔質層 13 が単結晶 Si 層である場合には、例えば、Si をエッチングするための通常のエッチング液、或いは、多孔質 Si を選択的にエッチングするためのエッチング液である弗酸若しくは弗酸にアルコール及び過酸化水素水の少なくとも一方を添加した混合液、或いは、バッファード弗酸若しくはバッファード弗酸にアルコール及び過酸化水素水の少なくとも一方を添加した混合液の中から選択される少なくとも 1 種類のエッチング液を使用して多孔質 Si 層 12 a 及び 12 b " のみを無電解湿式化学エッチングすることにより、第 2 の基板 20 上に非多孔質層 14、13 を残すことができる。多孔質 Si は膨大な表面積を有するため、上記のように、通常のエッチング液を用いても選択的に多孔質 Si のみをエッチングすることが可能である。

20

#### 【0120】

非多孔質層 13 を研磨ストッパーとして、多孔質 Si 層 12 a 及び 12 b " を研磨により選択的に除去する方法もある。

#### 【0121】

非多孔質層 13 として化合物半導体層を形成した場合は、例えば、化合物半導体をエッチングする速度よりも Si をエッチングする速度が速いエッチング液を用いることにより、多孔質 Si 層 12 a 及び 12 b " のみを選択的に化学エッチングして第 2 の基板 20 上に薄膜化した単結晶化合物半導体層（非多孔質層 13）を残すことができる。また、単結晶化合物半導体層（非多孔質層 13）を研磨ストッパーとして多孔質 Si 層 12 a 及び 12 b " を研磨により選択的に除去する方法もある。

30

#### 【0122】

図 2 (e) は、上記の工程で製造される半導体基板を示している。上記の工程によれば、第 2 の基板 20 上の全域に、平坦かつ均一な膜厚を有する非多孔質薄膜（例えば、単結晶 Si 薄膜）を形成することができる。

#### 【0123】

例えば、表面側の非多孔質層 13 として単結晶 Si 層、内部の非多孔質層 14 として SiO<sub>2</sub> 層を形成した半導体基板は、SOI 基板として使用され得る。また、第 2 の基板 20 として絶縁性基板を採用すると、絶縁分離された電子素子を作製する上で好適な半導体基板を作成することができる。

40

#### 【0124】

図 2 (f) に示す工程では、単結晶 Si 基板 11 上に残った多孔質層 12 b ' を除去する。そして、表面平坦性が許容できないほど荒れている場合には単結晶 Si 基板 11 の表面を平坦化することにより、この基板を第 1 の基板 10 の形成するための単結晶 Si 基板 11、或いは、第 2 の基体 20 として利用することができる。

#### 【0125】

以下、図 1 (a) 又は図 2 (a) に示す工程、即ち、単結晶 Si 基板の表面に多孔質 Si 層を形成するための本発明の好適な実施の形態に係る陽極化成装置について説明する。。

50

## 【 0 1 2 6 】

図 3 は、本発明の好適な実施の形態に係る陽極化成装置の概略構成を示す図である。

## 【 0 1 2 7 】

この陽極化成装置 1 0 0 は、陰電極 1 0 4 と陽電極 1 0 6 との間に、該陽電極 1 0 6 による処理対象の S i 基板 1 0 1 や電解質溶液の汚染を防止するための導電性隔壁 1 0 8 を有する。この導電性隔壁 1 0 8 は、例えば S i 基板、特に、処理対象の S i 基板 1 0 1 と同程度の比抵抗を有する S i 基板で構成することが好ましい。このように、導電性隔壁 1 0 8 を処理対象の S i 基板 1 0 1 と同質の材料で構成することにより、処理対象の S i 基板 1 0 1 が汚染されることを防止することができる。

## 【 0 1 2 8 】

この導電性隔壁 1 0 8 は、着脱可能であることが好ましい。図 3 に示す例では、例えば、導電性隔壁 1 0 8 を着脱するための機構として、陽電極 1 0 6 の表面或いは陽電極ホルダ 1 0 7 に真空吸着機構を設けることが好ましい。なお、導電性隔壁 1 0 8 と陽電極 1 0 6 とは、電氣的に接続する必要がある。したがって、導電性隔壁 1 0 8 と陽電極 1 0 6 との間に隙間がある場合には、その隙間に導電性の溶液や導電性の材料等を満たすことが必要である。

## 【 0 1 2 9 】

陰電極 1 0 4 は、陰電極ホルダ 1 0 5 によって保持されている。

## 【 0 1 3 0 】

この陽極化成装置 1 0 0 では、陽極化成槽 1 0 2 は、処理対象の S i 基板 1 0 1 によって、陰電極 1 0 4 側の槽と導電性隔壁 1 0 8 ( 陽電極 1 0 6 ) 側の槽との 2 槽に分離される。従って、処理対象の S i 基板 1 0 1 の表面側に供給する第 1 の電解質溶液 1 3 1 と、該 S i 基板 1 0 1 の裏面側に供給する第 2 の電解質溶液 1 4 1 とを互いに異なる性質を有する電解質溶液とすることができる。

## 【 0 1 3 1 】

ここで、互いに異なる性質を有する電解質溶液とは、例えば、含有するイオンの種類が互いに異なる電解質溶液や、含有するイオンの濃度が互いに異なる電解質溶液等をいう。

## 【 0 1 3 2 】

この陽極化成装置 1 0 0 では、陽極化成槽 1 0 2 の陰電極 1 0 4 側、即ち、陰電極 1 0 4 と処理対象の S i 基板 1 0 1 の表面側 ( 多孔質 S i 層を形成すべき面 ) との間には、第 1 の電解質溶液 1 3 1 として、該 S i 基板 1 0 1 を多孔質化する能力を有する電解質溶液を満たす。

## 【 0 1 3 3 】

一方、陽極化成槽 1 0 2 の陽電極 1 0 6 側、即ち、導電性隔壁 1 0 8 と処理対象の S i 基板 1 0 1 の裏面側 ( 多孔質 S i 層を形成しない面 ) との間には、第 2 の電解質溶液 1 4 1 として、例えば、実質的に導電性隔壁 1 0 8 を多孔質化する能力を有しない電解質溶液を満たすことが好ましい。ここで、実質的に導電性隔壁 1 0 8 と多孔質化する能力を有しない電解質溶液には、導電性隔壁 1 0 8 を多孔質化する能力が低く、実用上、導電性隔壁 1 0 8 を多孔質化する能力がないと看做することができる電解質溶液も含まれる。

## 【 0 1 3 4 】

このような第 2 の電解質溶液 1 4 1 の一例として、例えば、導電性隔壁 1 0 8 を電解エッチング ( 或いは電解研磨 ) し得る電解質溶液が挙げられる。導電性隔壁 1 0 8 を電解エッチングし得る電解質溶液を用いた場合、導電性隔壁 1 0 8 は、その表面が多孔質化されることなく、その表面が全体的にエッチングされる。また、このような第 2 の電解質溶液 1 4 1 の他の例として、例えば、導電性隔壁 1 0 8 の構成材料と反応しないイオンのみを含む電解質溶液が挙げられる。

## 【 0 1 3 5 】

具体的には、第 1 の電解質溶液 1 3 1 としては、例えば、濃度が 1 0 ~ 5 0 % の H F 溶液が好適である。また、第 2 の電解質溶液 1 4 1 としては、例えば、濃度が 1 0 % 以下の H F 溶液が好適であり、濃度が 2 % 以下の H F 溶液が更に好適である。

10

20

30

40

50

## 【0136】

以上のように、導電性隔壁108とSi基板101との間には、第2の電解質溶液141として、実質的に導電性隔壁108を多孔質化する能力を有しない電解質溶液を満たすことにより、Si基板101の多孔質化（陽極化成）の際に導電性隔壁108が多孔質化されることを防止し、更に導電性隔壁108からパーティクルが発生する可能性を低減することができる。

## 【0137】

これに対して、従来のように、Si材料からなる導電性隔壁（108）と処理対象のSi基板（101）との間に、陰電極（104）とSi基板（101）との間に満たす電解質溶液と同一の電解質溶液、或いは、導電性隔壁（108）が処理対象のSi基板（101）と同様に多孔質化され得る電解質溶液を満たす場合は、当然に、導電性隔壁（108）がその表面から多孔質化される。従って、1つの導電性隔壁（108）を陽極化成槽（102）に取り付けて、多数枚のSi基板（101）について陽極化成処理を実施すると、その処理枚数に応じて分厚い多孔質層が導電性隔壁に形成される。

10

## 【0138】

分厚い多孔質層が形成された導電性隔壁を使用し続けると、最終的には、多孔質層が物理的に崩壊し、導電性隔壁の構成材料又はその反応物からなるパーティクルが発生する。このパーティクルは、処理対象のSi基板や陽極化成槽を汚染すると共に電解質溶液を汚染する。

## 【0139】

導電性隔壁（108）が多孔質化される条件の下では、特に、処理対象のSi基板（101）に多孔度の異なる多層構造の多孔質層を形成する場合において、導電性隔壁の崩壊（パーティクルの発生）が顕著に起こる。この原因は、次の2点にあると考えられる。

20

## 【0140】

1）導電性隔壁に多孔度が異なる多孔質層が層状に形成されるために、孔壁が応力に耐えられなくなる。

## 【0141】

2）多孔度が低い多孔質層の下に多孔度が高い多孔質層が形成される際に、該多孔度の高い多孔質層の多孔度は、導電性隔壁の表面から当該層までの深さ（多孔質層の全体の厚さ）の深さが深いほど高くなる。したがって、Si基板の処理枚数が多くなると、導電性隔壁の最深部に形成される多孔質層の多孔度が限界値まで達して、孔壁の崩壊が起こる。

30

## 【0142】

以下、本発明の好適な実施の形態に係る陽極化成装置100を使用してSi基板に多孔質Si層を形成する場合の好適な処理手順を説明する。

## 【0143】

まず、陽極化成槽102内の電解質溶液が空の状態で、搬送ロボット等により、処理対象のSi基板101を基板ホルダ103の吸着部（例えば、吸着パッド）に当接させ、基板ホルダ103に吸着させる。この基板ホルダ103は、Si基板101を保持するための吸着部として、真空吸着機構を有する。

## 【0144】

次いで、ポンプ112により第1のタンク114から第1の電解質溶液131を汲み上げ、フィルタ111を通して陽極化成槽102の陰電極104とSi基板101との間に供給する。また、これと並行して、ポンプ122により第2のタンク124から第2の電解質溶液141を汲み上げ、フィルタ121を通して陽極化成槽102の導電性隔壁108とSi基板101との間に供給する。

40

## 【0145】

なお、前述のように、第1の電解質溶液131は、処理対象のSi基板101の表面を多孔質化する能力を有する電解質溶液であり、第2の電解質溶液141は、実質的に導電性隔壁108を多孔質化する能力を有しない電解質溶液である。

## 【0146】

50

第1の電解質溶液131、第2の電解質溶液141が夫々陽極化成槽102の陰電極104側、陽電極106側に満たされたら、陰電極104と陽電極106との間に所定の大きさの電流を流して、処理対象のSi基板101の表面に所定の多孔度を有する多孔質層を形成する。この時、導電性隔壁108は、その表面が多孔質化されることなく、その表面が全体的に電解エッチングされる。

【0147】

次いで、ポンプ113により、陽極化成槽102の陰電極104側の下部から第1の電解質溶液131を引き抜いて第1のタンク114に排出する。また、これと並行してポンプ123により、陽極化成槽101の陽電極106側の下部から第2の電解質溶液141を引き抜いて第2のタンク124に排出する。

10

【0148】

次いで、搬送ロボット等により処理済みのSi基板101を基板ホルダ103から取り外し所定の位置（例えば、キャリア）に搬送する。

【0149】

以上の処理は、図1に示すように、Si基板11（101）の表面に1層の多孔質層12を形成する処理である。

【0150】

次いで、図2に示すように、Si基板11（101）に2層の多孔質層12a及び12bを形成するための方法、或いは、3層以上の多孔質層を形成するための方法として、好適な2つの方法を挙げる。

20

【0151】

第1の方法は、陰電極105と陽電極106との間に第1の電流値の電流を流して第1層（上層）の多孔質層12aを形成した後に、陰電極105と陽電極106との間に第2の電流値の電流を流して第2層（下層）の多孔質層12bを形成する方法である。3層以上の多孔質層を形成する場合には、陰電極105と陽電極106との間に流す電流の大きさを更に変更して処理を繰り返せばよい。

【0152】

第2の方法は、Si基板101に第1層（上層）の多孔質層12aを形成した後に、陰電極104側の第1の電解質溶液131を第3の電解質溶液に交換し、該第3の電解質溶液によってSi基板101に第2層（下層）の多孔質層12bを形成する方法である。3層以上の多孔質層を形成する場合には、該第3の電解質溶液を更に他の電解質溶液に変更して処理を繰り返せばよい。

30

【0153】

図4は、図3に示す陽極化成装置100の変形例に係る陽極化成装置の概略構成を示す図である。なお、図3に示す陽極化成装置100と実質的に同一の構成要素には同一の符号を付している。

【0154】

この陽極化成装置200の陽極化成槽201には、導電性隔壁108を固定するための専用のホルダである導電性隔壁ホルダ103aが設けられている。この陽極化成槽201は、導電性隔壁108と陽電極106との間に導電性溶液151を満たした状態で使用される。なお、この導電性溶液151は、単に導電性隔壁108と陽電極106とを電氣的に接続するために使用される。

40

【0155】

この陽極化成装置200によるSi基板101の処理は、図3に示す陽極化成装置100による処理と同様である。

【0156】

図5は、図4に示す陽極化成装置100の変形例に係る陽極化成装置の概略構成を示す図である。この陽極化成装置300は、多数枚のSi基板を一括して処理する能力を有する。具体的には、この陽極化成装置300では、陽極化成槽301に、多数の基板ホルダ103が取り付けられている。

50



## 【 0 1 5 7 】

この陽極化成装置 3 0 0 による S i 基板 1 0 1 の処理は、図 4 に示す陽極化成装置 1 0 0 による処理と同様である。

## 【 0 1 5 8 】

更に、図 3 に示す陽極化成装置を、多数の基板ホルダ 1 0 3 を備えることにより多数枚の基板を一括して処理し得るように変更した変形例も好適である。

## 【 0 1 5 9 】

図 6 は、図 3 に示す陽極化成装置 1 0 0 を組み込んだ自動処理ラインの概略構成を示す図である。なお、図 6 では、陽極化成層 1 0 2 の外部の構成要素である第 1 タンク 1 3 1 や第 2 のタンク 1 4 1 等は省略されている。

10

## 【 0 1 6 0 】

図 3 に示す陽極化成装置 1 0 0 に代えて、図 4 に示す陽極化成装置 2 0 0 又は図 5 に示す陽極化成装置 3 0 0 を採用してもよい。

## 【 0 1 6 1 】

以下、この自動製造ライン 7 0 0 における処理手順を説明する。この自動製造ライン 7 0 0 は、操作パネル等の入力部を有するコンピュータ 7 5 0 によって制御される。

## 【 0 1 6 2 】

この自動製造ライン 7 0 0 では、処理対象の S i 基板 1 0 1 を収容したウェハキャリア 7 0 2 がローダ 7 0 1 上に載置され、コンピュータ 7 5 0 の操作パネルを介してオペレータから処理の開始が指示されることにより、以下の一連の処理を開始する。なお、処理の開始前の状態においては、陽極化成槽 1 0 2 内には、電解質溶液が満たされてない。

20

## 【 0 1 6 3 】

まず、第 1 搬送口ボット 7 2 1 が、コンピュータ 7 5 0 の制御の下、その吸着部によりウェハキャリア 7 0 2 内の S i 基板 1 0 1 の裏面を吸着して取り出して、陽極化成槽 1 0 2 内の陰電極 1 0 4 側に移動させる。そして、コンピュータ 7 5 0 の制御の下、第 2 搬送口ボット 7 2 2 が、基板ホルダ 1 0 3 の開口部を通して吸着部を S i 基板 1 0 1 の裏面に当接させ、該吸着部により S i 基板 1 0 1 を吸着して第 1 搬送口ボット 7 2 1 から受け取り、S i 基板 1 0 1 を基板ホルダ 1 0 3 の吸着部に接触する位置まで移動させる。この状態で、コンピュータ 7 5 0 の制御の下、基板ホルダ 1 0 3 の真空吸着機構により、その吸着部に S i 基板 1 0 2 が吸着される。

30

## 【 0 1 6 4 】

次いで、コンピュータ 7 5 0 の制御の下、陽極化成槽 1 0 2 の陰電極 1 0 4 と S i 基板 1 0 1 との間に第 1 の電解質溶液 1 3 1 が満たされる共に導電性隔壁 1 0 8 と S i 基板 1 0 1 との間に第 2 の電解質溶液 1 4 1 が満たされる。

## 【 0 1 6 5 】

次いで、コンピュータ 7 5 0 の制御の下、陽極化成装置 1 0 0 の陰電極 1 0 4 と陽電極 1 0 6 との間に所定の大きさの電流が流され、S i 基板 1 0 1 の表面に多孔質層が形成される。ここで、前述のように、S i 基板 1 0 1 の表面に多層構造の多孔質層を形成してもよい。

## 【 0 1 6 6 】

次いで、コンピュータ 7 5 0 の制御の下、陰電極 1 0 4 と S i 基板 1 0 1 との間の第 1 の電解質溶液 1 3 1 が排出されると共に導電性隔壁 1 0 8 と S i 基板 1 0 1 との間の第 2 の電解質溶液 1 4 1 が排出される。

40

## 【 0 1 6 7 】

次いで、コンピュータ 7 5 0 の制御の下、第 2 搬送口ボット 7 2 2 が陽極化成槽 1 0 2 内の S i 基板 1 0 1 の裏面を吸着し、基板ホルダ 1 0 3 による真空吸着が解除された後に、第 2 搬送口ボット 7 2 2 が基板ホルダ 1 0 3 から S i 基板 1 0 1 を引き離す。そして、コンピュータ 7 5 0 の制御の下、第 2 搬送口ボット 7 2 2 が第 1 搬送口ボット 7 2 1 に S i 基板 1 0 1 を引き渡す。

## 【 0 1 6 8 】

50

次いで、コンピュータ 750 の制御の下、第 1 搬送ロボット 721 が、Si 基板 101 を水洗槽 703 内に予め浸漬されたウェハキャリア 702 に収容する。

【0169】

以上の処理を繰り返して、ローダー 701 上のウェハキャリア 702 内の全ての Si 基板 101 が処理され、水洗槽 703 内のウェハキャリア 702 内に収容されると、コンピュータ 750 の制御の下、Si 基板 101 が洗浄される。

【0170】

次いで、コンピュータ 750 の制御の下、第 3 搬送ロボット 731 が、水洗槽 703 内の Si 基板 101 をウェハキャリア 702 に収容したまま取り出して、スピンドライヤ 704 に搬送する。そして、コンピュータ 750 の制御の下、スピンドライヤ 704 により Si 基板 101 を乾燥させる。

10

【0171】

次いで、コンピュータ 750 の制御の下、Si 基板をウェハキャリア 702 に収容したまま、第 3 搬送ロボット 731 が、アンローダ 705 上に搬送する。

【0172】

次に、上記の陽極化成装置による陽極化成処理の実施例を挙げる。

【0173】

[実施例 1]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶 Si 基板をセットし、1 層の多孔質 Si 層を形成した。この時の陽極化成条件等は、次の通りである。なお、電流密度は、陰電極 104 と陽電極 106 との間に流す電流の電流密度、第 1 の電解質溶液は、陰電極 104 と処理対象の単結晶 Si 基板との間に満たす電解質溶液 131、第 2 の電解質溶液は、導電性隔壁 108 と処理対象の単結晶 Si 基板との間に満たす電解質溶液 141 を意味する（他の実施例において同じ）。

20

【0174】

電流密度 :  $7 (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$   
 第 1 の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第 2 の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $11 (\text{min})$   
 多孔質 Si 厚 (目標) :  $12 (\mu\text{m})$   
 導電性隔壁の材料 : Si

30

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁 108 を交換することなく、100 枚の Si 基板を処理した。導電性隔壁 108 には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング（電解研磨）された。従って、導電性隔壁からのパティクルの発生はなかった。100 枚の Si 基板を処理することにより、導電性隔壁 108 は、電解エッチングによって、厚さが  $145 \mu\text{m}$  程度減少した。

【0175】

[実施例 2]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶 Si 基板をセットし、電流密度を変更することにより 3 層構造の多孔質層を形成した。第 1 ～ 3 層の各多孔質層を形成する際の陽極化成条件等は、次の通りである。

40

【0176】

< 第 1 層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 :  $7 (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$   
 第 1 の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第 2 の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $11 (\text{min})$   
 多孔質 Si 厚 (目標) :  $12 (\mu\text{m})$   
 導電性隔壁の材料 : Si

< 第 2 層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

50

電流密度 : 20 (mA・cm<sup>-2</sup>)  
 第1の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1:1  
 第2の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5:67:33  
 処理時間 : 3 (min)  
 多孔質Si厚 (目標) : 3 (μm)  
 導電性隔壁の材料 : Si

< 第3層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 : 7 (mA・cm<sup>-2</sup>)  
 第1の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1:1  
 第2の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5:67:33  
 処理時間 : 1 (min)  
 多孔質Si厚 (目標) : 1.1 μm  
 導電性隔壁の材料 : Si

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁108を交換することなく、100枚のSi基板を処理した。導電性隔壁108には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング (電解研磨) された。従って、導電性隔壁からのパティクルの発生はなかった。100枚のSi基板を処理することにより、導電性隔壁108は、電解エッチングによって、厚さが271 μm程度減少した。

【0177】

なお、以上の結果は、各Si基板に第1層～第3層の多孔質層を連続的に形成しながら100枚のSi基板に多孔質層を形成した場合においても、100枚のSi基板に第1層の多孔質層を形成し、次いで、その100枚のSi基板に第2層の多孔質層を形成し、次いで、そのSi基板に第3層の多孔質層を形成した場合においても同様であった。

【0178】

[実施例3]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶Si基板をセットし、電流密度を変更することにより2層構造の多孔質層を形成した。第1層及び第2層の多孔質層を形成する際の陽極化成条件等は、次の通りである。

【0179】

< 第1層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 : 7 (mA・cm<sup>-2</sup>)  
 第1の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1:1  
 第2の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5:67:33  
 処理時間 : 5 (min)  
 多孔質Si厚 (目標) : 6 (μm)  
 導電性隔壁の材料 : Si

< 第2層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 : 30 (mA・cm<sup>-2</sup>)  
 第1の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1:1  
 第2の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5:67:33  
 処理時間 : 110 (sec)  
 多孔質Si厚 (目標) : 3 (μm)  
 導電性隔壁の材料 : Si

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁108を交換することなく、100枚のSi基板を処理した。導電性隔壁108には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング (電解研磨) された。従って、導電性隔壁からのパティクルの発生はなかった。100枚のSi基板を処理することにより、導電性隔壁108は、電解エッチングによって、厚さが169 μm程度減少した。

【0180】

なお、以上の結果は、各Si基板に第1層、第2層の多孔質層を連続的に形成しながら1

10

20

30

40

50

00枚のSi基板に多孔質層を形成した場合においても、100枚のSi基板に第1層の多孔質層を形成し、次いで、その100枚のSi基板に第2層の多孔質層を形成した場合においても同様であった。

#### 【0181】

##### [実施例4]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶Si基板をセットし、電流密度を変更することにより2層構造の多孔質層12a及び12bを形成した(図2(a))。第1層及び第2層の多孔質層を形成する際の陽極化成条件等は、次の通りである。

#### 【0182】

<第1層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等>

電流密度 :  $7 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $11 \text{ (min)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $12 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

<第2層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等>

電流密度 :  $20 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $3 \text{ (min)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $3 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁108を交換することなく、100枚のSi基板を処理した。導電性隔壁108には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング(電解研磨)された。従って、導電性隔壁からのパーティクルの発生はなかった。100枚のSi基板を処理することにより、導電性隔壁108は、電解エッチングによって、厚さが $145 \mu\text{m}$ 程度減少した。

#### 【0183】

なお、以上の結果は、各Si基板に第1層、第2層の多孔質層を連続的に形成しながら100枚のSi基板に多孔質層を形成した場合においても、100枚のSi基板に第1層の多孔質層を形成し、次いで、その100枚のSi基板に第2層の多孔質層を形成した場合においても同様であった。

#### 【0184】

次いで、このようにして多孔質化された基板を酸素雰囲気中において400℃で1時間酸化した。この酸化により多孔質Si層12a及び12bの孔の内壁は熱酸化膜で覆われた。

#### 【0185】

次いで、多孔質Si層上にCVD(Chemical Vapor Deposition)法により $0.3 \mu\text{m}$ 厚の単結晶Si層13をエピタキシャル成長させた(図2(b))。この成長条件は以下の通りである。なお、エピタキシャル成長の前段では、 $\text{H}_2$ 中に多孔質Si層の表面が晒されるため、表面の孔が埋まり、表面が平坦になる。

#### 【0186】

<エピタキシャル成長条件>

ソ-スガス :  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$   
 ガス流量 :  $0.5/180 \text{ (l/min)}$   
 ガス圧力 :  $80 \text{ (Torr)}$   
 温度 :  $950 \text{ (}^\circ\text{C)}$   
 成長速度 :  $0.3 \text{ (}\mu\text{m/min)}$

次いで、エピタキシャル成長させた単結晶Si層13の表面に熱酸化により200nm厚の $\text{SiO}_2$ 層14を形成した(図2(b))。

## 【0187】

次いで、このSiO<sub>2</sub>層の表面と別に用意したSi基板（第2の基板）20の表面とを密着させた後に、1000℃で1時間の熱処理を行って貼り合わせて、貼り合わせ基板30を作成した（図2（c））。この熱処理は、N<sub>2</sub>或いは不活性ガス中で行ってもよいし、酸化雰囲気中に行ってもよいし、或いは、それらを組み合わせて行ってもよい。

## 【0188】

次いで、貼り合わせ基板30を第1の基板10の裏面側から多孔質Si層12bが表出するまで、研削、研磨又はエッチングによって除去した（図2（d））。

## 【0189】

次いで、貼り合わせ基板30に残った多孔質Si層12a及び12b''を49%弗酸と30%過酸化水素水と水との混合液でエッチングした（図2（e））。この際、単結晶Si層13はエッチストップとして機能し、多孔質Si層が選択的にエッチングされる。

10

## 【0190】

該エッチング液による非多孔質の単結晶Siのエッチング速度は極めて低いため、多孔質の単結晶Siと非多孔質の単結晶Siとのエッチングの選択比は10<sup>5</sup>以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量（数十オングストローム程度）は、実用上無視することができる。

## 【0191】

以上の工程により、Si酸化膜14上に0.2μmの厚みを持った単結晶Si層13を有するSOI基板（図2（e））が得られる。このSOI基板の単結晶Si層の膜厚を面内全面にわたって100点について測定したところ、膜厚の均一性は201nm±4nmであった。

20

## 【0192】

さらに水素中で1100℃で熱処理を1時間施した。表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、50μm角の領域での平均2乗粗さは、およそ0.2nmであり、通常市販されているSiウエハと同等であった。

## 【0193】

透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

## 【0194】

なお、エピタキシャル成長させた単結晶Si層の表面に酸化膜を形成しない場合においても同様の結果が得られた。

30

## 【0195】

## [実施例5]

この実施例は、上記の実施例4の変形例である。具体的には、実施例4における製造条件を以下のように変更した。

1) エピタキシャルSi層の厚さ：2μm

2) エピタキシャルSi層の表面の熱酸化膜の厚さ：0.1μm

3) 第2の基板：1.9μmのSiO<sub>2</sub>層を形成したSi基板

4) 貼り合わせ工程：第1及び第2の基板の表面を窒素プラズマに曝した後に両基板を密着させ、400℃で10時間アニールする。

40

## 【0196】

## [実施例6]

この実施例は、上記の実施例4の変形例である。具体的には、実施例4における製造条件を以下のように変更した。

1) 第2の基板：石英基板

2) 貼り合わせ工程：第1及び第2の基板の表面を窒素プラズマに曝した後に両基板を密着させ、200℃で24時間アニールする。

3) 水素中の熱処理：さらに水素中で970℃で熱処理を2時間施す（表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、50μm角の領域での平均2乗粗さはおよそ0.2nmであり、通常市販されているSiウエハと同等であった）。

50

## 【 0 1 9 7 】

## [ 実施例 6 ]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶 Si 基板 1 1 をセットし、1 層の多孔質層 1 2 を形成した ( 図 1 ( a ) )。この時の陽極化成条件等は、次の通りである。

## 【 0 1 9 8 】

電流密度 :  $7 (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$   
 第 1 の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第 2 の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $5 (\text{min})$   
 多孔質 Si 厚 ( 目標 ) :  $6 (\mu\text{m})$   
 導電性隔壁の材料 : Si

10

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁 1 0 8 を交換することなく、1 0 0 枚の Si 基板を処理した。導電性隔壁 1 0 8 には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング ( 電解研磨 ) された。従って、導電性隔壁からのパーティクルの発生はなかった。1 0 0 枚の Si 基板を処理することにより、導電性隔壁 1 0 8 は、電解エッチングによって、 $66 \mu\text{m}$  程度減少した。

## 【 0 1 9 9 】

次いで、このようにして多孔質化された基板を酸素雰囲気中において  $400^\circ\text{C}$  で 1 時間酸化した。この酸化により多孔質 Si 層 1 2 の孔の内壁は熱酸化膜で覆われた。

20

## 【 0 2 0 0 】

次いで、多孔質 Si 層 1 2 上に MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法により  $1 \mu\text{m}$  厚の単結晶 GaAs 層 1 3 をエピタキシャル成長させた ( 図 1 ( b ) )。この成長条件は以下の通りである。

## 【 0 2 0 1 】

< エピタキシャル成長条件 >  
 ソ - スガス :  $\text{TMG}/\text{AsH}_3/\text{H}_2$   
 ガス圧力 :  $80 (\text{Torr})$   
 温度 :  $700 (^\circ\text{C})$

次いで、GaAs 層 1 3 の表面と別に用意した Si 基板 ( 第 2 の基板 ) 2 0 の表面とを密着させて、貼り合わせ基板 3 0 を作成した ( 図 1 ( c ) )。

30

## 【 0 2 0 2 】

次いで、貼り合わせ基板 3 0 を第 1 の基板 1 0 の裏面側から多孔質 Si 層 1 2 が表出するまで、研削、研磨又はエッチングによって除去した ( 図 1 ( d ) )。

## 【 0 2 0 3 】

次いで、貼り合わせ基板 3 0 に残った多孔質 Si 層 1 2 を、エチレンジアミン / ピロカテコール / 水 (  $17\text{ml}:3\text{g}:8\text{ml}$  の比率 ) の混合液 ( エッチング液 ) により  $110^\circ\text{C}$  でエッチングした。単結晶 GaAs 層 1 3 はエッチ・ストップとして機能し、多孔質 Si が選択的にエッチングされた。

## 【 0 2 0 4 】

該エッチング液による GaAs 単結晶のエッチング速度は、極めて低く、GaAs 単結晶におけるエッチング量 ( 数十オングストローム程度 ) は、実用上無視することができる。

40

## 【 0 2 0 5 】

以上の工程により、単結晶 Si 基板 2 0 上に  $1 \mu\text{m}$  の厚みを持った単結晶 GaAs 層 1 3 を有する基板が得られる。この基板の単結晶 GaAs 層の膜厚を面内全面にわたって 100 点について測定したところ、膜厚の均一性は  $1 \mu\text{m} \pm 29.8\text{nm}$  であった。

## 【 0 2 0 6 】

透過電子顕微鏡による断面観察の結果、GaAs 層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

## 【 0 2 0 7 】

支持基板として酸化膜付きの Si 基板を用いることにより、絶縁膜上に GaAs 層を有する基板

50

を形成することもできた。

【0208】

[実施例8]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶Si基板をセットし、1層の多孔質層12を形成した(図1(a))。この時の陽極化成条件等は、次の通りである。

【0209】

電流密度 :  $7 (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$   
第1の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
第2の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
処理時間 : 11 (min)  
多孔質Si厚(目標) : 12 ( $\mu\text{m}$ )  
導電性隔壁の材料 : Si

10

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁108を交換することなく、100枚のSi基板を処理した。導電性隔壁108には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング(電解研磨)された。従って、導電性隔壁からのパティクルの発生はなかった。100枚のSi基板を処理することにより、導電性隔壁108は、電解エッチングによって、145  $\mu\text{m}$ 程度減少した。

【0210】

次いで、このようにして多孔質化された基板を酸素雰囲気中において400℃で1時間酸化した。この酸化により多孔質Si層12の孔の内壁は熱酸化膜で覆われた。

20

【0211】

次いで、多孔質Si層12上にMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法により1  $\mu\text{m}$ 厚の単結晶InP層13をエピタキシャル成長させた(図1(b))。

【0212】

次いで、このInP層13の表面と別に用意した石英基板(第2の基板)20の表面とを夫々窒素プラズマに曝した後に密着させ、200℃で10時間アニールすることにより貼り合わせ基板30を作成した(図1(c))。

【0213】

次いで、貼り合わせ基板30のベベリングの隙間に向けて0.2mm径のウォータージェットを噴射して、これにより貼り合わせ基板30を多孔質Si層12の部分で2枚に分離した(図1(d))。

30

【0214】

次いで、第2の基板側に残った多孔質Si層12''を49%弗酸と30%過酸化水素水と水との混合液で攪拌しながら選択的にエッチングした(図1(e))。この際、単結晶InP層13はエッチ・ストップとして機能し、多孔質Si層12''が選択エッチングされる。

【0215】

該エッチング液によるInP単結晶のエッチング速度は、極めて低く、単結晶InP層13におけるエッチング量(数十オングストローム程度)は、実用上無視することができる。

【0216】

以上の工程により、石英基板20上に1  $\mu\text{m}$ の厚みを持った単結晶InP層13を有する基板(図1(e))が得られる。この基板の単結晶InP層の膜厚を面内全面にわたって100点について測定したところ、膜厚の均一性は $1 \mu\text{m} \pm 29.0\text{nm}$ であった。

40

【0217】

透過電子顕微鏡による断面観察の結果、InP層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

【0218】

[実施例9]

この実施例は、実施例4乃至実施例8において、第1の基板を構成する単結晶Si基板の両面に対して、夫々の実施例に記載した処理を施す。

【0219】

50

## [ 実施例 10 ]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶 Si 基板 11 をセットし、電流密度を変更することにより 2 層構造の多孔質層 12 a 及び 12 b を形成した ( 図 2 ( a ) )。第 1 層及び第 2 層の各多孔質層を形成する際の陽極化成条件等は、次の通りである。

## 【 0220 】

< 第 1 層の多孔質層を形成するための陽極化成条件等 >

電流密度 :  $7 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第 1 の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第 2 の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $11 \text{ (min)}$   
 多孔質 Si 厚 ( 目標 ) :  $12 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

10

< 第 2 層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 :  $20 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第 1 の陽極化成溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第 2 の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $3 \text{ (min)}$   
 多孔質 Si 厚 ( 目標 ) :  $3 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁 108 を交換することなく、100 枚の Si 基板を処理した。導電性隔壁 108 には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング ( 電解研磨 ) された。従って、導電性隔壁からのパティクルの発生はなかった。100 枚の Si 基板を処理することにより、導電性隔壁 108 は、電解エッチングによって、厚さが  $258 \mu\text{m}$  程度減少した。

20

## 【 0221 】

なお、以上の結果は、各 Si 基板に第 1 層、第 2 層の多孔質層を連続的に形成しながら 100 枚の Si 基板に多孔質層を形成した場合においても、100 枚の Si 基板に第 1 層の多孔質層を形成し、次いで、その 100 枚の Si 基板に第 2 層の多孔質層を形成した場合においても同様であった。

## 【 0222 】

30

次いで、このようにして多孔質化された基板を酸素雰囲気中において 400 で 1 時間酸化した。この酸化により多孔質 Si 層 12 a 及び 12 b の孔の内壁は熱酸化膜で覆われた。

## 【 0223 】

次いで、多孔質 Si 層 12 a 上に CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により  $0.3 \mu\text{m}$  厚の単結晶 Si 層 13 をエピタキシャル成長させた ( 図 2 ( b ) )。この成長条件は以下の通りである。なお、エピタキシャル成長の前段では、 $\text{H}_2$  中に多孔質 Si 層の表面が晒されるため、表面の孔が埋まり、表面が平坦になる。

## 【 0224 】

< エピタキシャル成長条件 >

ソ - スガス :  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$   
 ガス流量 :  $0.5/180 \text{ ( l/min)}$   
 ガス圧力 :  $80 \text{ (Torr)}$   
 温度 :  $950 \text{ ( )}$   
 成長速度 :  $0.3 \text{ (}\mu\text{m/min)}$

40

次いで、エピタキシャル成長させた単結晶 Si 層 13 の表面に熱酸化により 200nm 厚の  $\text{SiO}_2$  層 14 を形成した ( 図 2 ( b ) )。

## 【 0225 】

次いで、この  $\text{SiO}_2$  層 14 の表面と別に用意した Si 基板 ( 第 2 の基板 ) 20 の表面とを密着させた後に、1000 で 1 時間の熱処理を行って貼り合わせて、貼り合わせ基板 30 を作成した ( 図 2 ( c ) )。

50



## 【0226】

次いで、貼り合わせ基板30のベベリングの隙間に向けて0.2mm径のウォータージェットを噴射して、これにより貼り合わせ基板30を第2層のの多孔質Si層12bの部分で2枚の基板に分離した(図2(d))。

## 【0227】

次いで、第2の基板側に残った多孔質Si層12a及び12b''を49%弗酸と30%過酸化水素水と水との混合液でエッチングした(図2(e))。この際、単結晶Si層13はエッチストップとして機能し、多孔質Si層12a及び12b''が選択的にエッチングされる。

## 【0228】

該エッチング液による非多孔質の単結晶Siのエッチング速度は極めて低いため、多孔質の単結晶Siと非多孔質の単結晶Siとのエッチングの選択比は $10^5$ 以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム程度)は、実用上無視することができる。

10

## 【0229】

以上の工程により、Si酸化膜14上に0.2 $\mu\text{m}$ の厚みを持った単結晶Si層13を有するSOI基板(図2(e))が得られる。このSOI基板の単結晶Si層の膜厚を面内全面にわたって100点について測定したところ、膜厚の均一性は $201\text{nm} \pm 4\text{nm}$ であった。

## 【0230】

さらに水素中で1100℃で熱処理を1時間施した。表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、50 $\mu\text{m}$ 角の領域での平均2乗粗さは、およそ0.2nmであり、通常市販されているSiウエハと同等であった。

20

## 【0231】

透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

## 【0232】

なお、エピタキシャル成長させた単結晶Si層の表面に酸化膜を形成しない場合においても同様の結果が得られた。

## 【0233】

更に、第1の基板側に残った多孔質Siに関しても、49%弗酸と30%過酸化水素水と水との混合液で選択的にエッチングした。この際、単結晶Siはエッチ・ストップとして機能し、多孔質Siが選択的にエッチングされる。この基板は、再び第1の基板を形成するための基板として陽極化成工程に投入、或いは第2の基板として貼り合わせ工程に投入することができる。

30

## 【0234】

第1の基板の形成用として上記基板を再利用する前に、水素中において1100℃で熱処理を1時間施して微小孔に起因する表面荒れ(マイクロラフネス)を回復してもよい。ただし、第1の基板の形成用として上記の基板を再利用する場合には、エピタキシャル成長工程の前段における水素中でのプリベーク中に多孔質Si層の表面の孔のシールと同時に表面平坦化が行われるため、マイクロラフネスの平坦化は必ずしも必要ではない。

## 【0235】

ここで、水素中での熱処理の代わりに、表面タッチポリッシュで微小孔に起因するマイクロラフネスを平坦化してもよい。

40

## 【0236】

## [実施例11]

この実施例は、上記の実施例10の変形例である。具体的には、第1層及び第2層の各多孔質層を形成する際の陽極化成条件等を次のように変更した。

## 【0237】

<第1層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等>

電流密度 : 7 (mA  $\cdot$  cm $^{-2}$ )

第1の電解質溶液 : HF:H $_2$ O:C $_2$ H $_5$ OH=1:1:1

50

第2の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5:67:33  
 処理時間 : 11 (min)  
 多孔質Si厚 (目標) : 12 (μm)  
 導電性隔壁の材料 : Si

< 第2層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 : 30 (mA・cm<sup>-2</sup>)  
 第1の陽極化成溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1:1  
 第2の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5:67:33  
 処理時間 : 3 (min)  
 多孔質Si厚 (目標) : 3 (μm)  
 導電性隔壁の材料 : Si

10

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁108を交換することなく、100枚のSi基板を処理した。導電性隔壁108には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング (電解研磨) された。従って、導電性隔壁からのパティクルの発生はなかった。100枚のSi基板を処理することにより、導電性隔壁108は、電解エッチングによって、厚さが169 μm程度減少した。

【0238】

[実施例12]

この実施例は、上記の実施例10の変形例である。具体的には、実施例4における製造条件を以下のように変更した。

20

- 1) エピタキシャルSi層の厚さ : 2 μm
- 2) エピタキシャルSi層の表面の熱酸化膜の厚さ : 0.1 μm
- 3) 第2の基板 : 1.9 μmのSiO<sub>2</sub>層を形成したSi基板
- 4) 貼り合わせ工程 : 第1及び第2の基板の表面を窒素プラズマに曝した後に両基板を密着させ、400 で10時間アニールする。

【0239】

[実施例13]

この実施例は、上記の実施例10の変形例である。具体的には、実施例4における製造条件を以下のように変更した。

30

- 1) 第2の基板 : 石英基板
- 2) 貼り合わせ工程 : 第1及び第2の基板の表面を窒素プラズマに曝した後に両基板を密着させ、200 で24時間アニールする。
- 3) 水素中の熱処理 : さらに水素中で970 で熱処理を2時間施す (表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、50 μm角の領域での平均2乗粗さはおおよそ0.2nmであり、通常市販されているSiウエハと同等であった)。
- 4) 再利用 : 分離した後の第1基板側を、第1の基板の形成用として陽極化成工程に投入する。

【0240】

[実施例14]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶Si基板11をセットし、電流密度を変更することにより2層構造の多孔質層12a及び12bを形成した。第1層及び第2層の各多孔質層を形成する際の陽極化成条件等は、次の通りである。

40

【0241】

< 第1層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 : 7 (mA・cm<sup>-2</sup>)  
 第1の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1:1  
 第2の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5:67:33  
 処理時間 : 5 (min)  
 多孔質Si厚 (目標) : 6 (μm)  
 導電性隔壁の材料 : Si

50

< 第2層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 : 30 (mA · cm<sup>-2</sup>)  
第1の陽極化成溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1:1  
第2の電解質溶液 : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5:67:33  
処理時間 : 110 (sec)  
多孔質Si厚(目標) : 3 (μm)  
導電性隔壁の材料 : Si

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁108を交換することなく、100枚のSi基板を処理した。導電性隔壁108には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング(電解研磨)された。従って、導電性隔壁からのパティクルの発生はなかった。100枚のSi基板を処理することにより、導電性隔壁108は、電解エッチングによって、厚さが169 μm程度減少した。

10

【0242】

次いで、このようにして多孔質化された基板を酸素雰囲気中において400 °Cで1時間酸化した。この酸化により多孔質Siの孔の内壁は熱酸化膜で覆われた。

【0243】

次いで、多孔質Si層12a上にMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法により1 μm厚の単結晶GaAs層13をエピタキシャル成長させた(図2(b))。この成長条件は以下の通りである。

【0244】

20

< エピタキシャル成長条件 >

ソースガス : TMG/AsH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>  
ガス圧力 : 80 (Torr)  
温度 : 700 (°C)

次いで、GaAs層13の表面と別に用意したSi基板(第2の基板)20の表面とを密着させて貼り合わせ基板30を作成した(図2(c))。

【0245】

次いで、貼り合わせ基板30のベベリングの隙間に向けて0.2mm径のウォータージェットを噴射して、これにより貼り合わせ基板20を第2層の多孔質層12bの部分で2枚に分離した(図2(d))。

30

【0246】

次いで、第2の基板側に残った多孔質Si層12b''を、エチレンジアミン/ピロカテコール/水(17ml:3g:8mlの比率)の混合液(エッチング液)により110 °Cでエッチングした。単結晶GaAs層13はエッチストップとして機能し、多孔質Si層12a及び12b''が選択的にエッチングされた。

【0247】

該エッチング液によるGaAs単結晶のエッチング速度は、極めて低く、GaAs単結晶13におけるエッチング量(数十オングストローム程度)は、実用上無視することができる。

【0248】

以上の工程により、単結晶Si基板20上に1 μmの厚みを持った単結晶GaAs層13を有する基板が得られる。この基板の単結晶GaAs層の膜厚を面内全面にわたって100点について測定したところ、膜厚の均一性は1 μm ± 29.8nmであった。

40

【0249】

透過電子顕微鏡による断面観察の結果、GaAs層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

【0250】

支持基板20として酸化膜付きのSi基板を用いることにより、絶縁膜上にGaAs層を有する基板を形成することもできた。

【0251】

更に、第1の基板側に残った多孔質Siに関しても、49%弗酸と30%過酸化水素水と水との混

50

合液で攪拌しながら選択的にエッチングした。この際、単結晶Siはエッチ・ストップとして機能し、多孔質Siが選択的にエッチングされる。この基板は、再び第1の基板を形成するための基板として陽極化成工程に投入、或いは第2の基板として貼り合わせ工程に投入することができる。

#### 【0252】

第1の基板の形成用として上記基板を再利用する前に、水素中において1100 で熱処理を1時間施して微小孔に起因する表面荒れ（マイクロラフネス）を回復してもよい。ただし、第1の基板の形成用として上記の基板を再利用する場合には、エピタキシャル成長工程の前段における水素中でのプリベーク中に多孔質Si層の表面の孔のシールと同時に表面平坦化が行われるため、マイクロラフネスの平坦化は必ずしも必要ではない。

10

#### 【0253】

ここで、水素中での熱処理の代わりに、表面タッチポリッシュで微小孔に起因するマイクロラフネスを平坦化してもよい。

#### 【0254】

#### [実施例15]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶Si基板11をセットし、電流密度を変更することにより2層構造の多孔質層12a及び12bを形成した（図2（a））。第1層及び第2層の各多孔質層を形成する際の陽極化成条件等は、次の通りである。

#### 【0255】

<第1層の多孔質層を形成するための陽極化成条件等>

20

電流密度 :  $7 (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $11 (\text{min})$   
 多孔質Si厚（目標） :  $12 (\mu\text{m})$   
 導電性隔壁の材料 : Si

<第2層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等>

電流密度 :  $20 (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $3 (\text{min})$   
 多孔質Si厚（目標） :  $3 (\mu\text{m})$   
 導電性隔壁の材料 : Si

30

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁108を交換することなく、100枚のSi基板を処理した。導電性隔壁108には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング（電解研磨）された。従って、導電性隔壁からのパティクルの発生はなかった。100枚のSi基板を処理することにより、導電性隔壁108は、電解エッチングによって、厚さが258  $\mu\text{m}$ 程度減少した。

#### 【0256】

なお、以上の結果は、各Si基板に第1層、第2層の多孔質層を連続的に形成しながら100枚のSi基板に多孔質層を形成した場合においても、100枚のSi基板に第1層の多孔質層を形成し、次いで、その100枚のSi基板に第2層の多孔質層を形成した場合においても同様であった。

40

#### 【0257】

次いで、このようにして多孔質化された基板を酸素雰囲気中において400 で1時間酸化した。この酸化により多孔質Si層の孔の内壁は熱酸化膜で覆われた。

#### 【0258】

次いで、多孔質Si層上にMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法により1  $\mu\text{m}$ 厚の単結晶InP層13をエピタキシャル成長させた（図2（b））。

#### 【0259】

50

次いで、このInP層13の表面と別に用意した石英基板（第2の基板）20の表面とを夫々窒素プラズマに曝した後に密着させ、200℃で10時間アニールすることにより貼り合わせ基板30を作成した（図2（c））。

【0260】

次いで、貼り合わせ基板30のベベリングの隙間に向けて0.2mm径のウォータージェットを噴射して、これにより貼り合わせ基板20を第2層の多孔質層12bの部分で2枚に分離した（図2（d））。

【0261】

次いで、第2の基板側に残った多孔質Si層を49%弗酸と30%過酸化水素水と水との混合液で攪拌しながら選択的にエッチングした（図2（e））。この際、単結晶InP層13はエッチ・ストップとして機能し、多孔質Si層12a及び12bが選択エッチングされる。

10

【0262】

該エッチング液による単結晶InPのエッチング速度は、極めて低く、単結晶InP層13におけるエッチング量（数十オングストローム程度）は、実用上無視することができる。

【0263】

以上の工程により、石英基板20上に1μmの厚みを持った単結晶InP層13を有する基板が得られる。この基板の単結晶InP層の膜厚を面内全面にわたって100点について測定したところ、膜厚の均一性は $1\mu\text{m} \pm 29.0\text{nm}$ であった。

【0264】

透過電子顕微鏡による断面観察の結果、InP層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

20

【0265】

更に、第1の基板側に残った多孔質Siに関しても、49%弗酸と30%過酸化水素水と水との混合液で攪拌しながら選択的にエッチングした。この際、単結晶Siはエッチ・ストップとして機能し、多孔質Siは選択的にエッチングされる。この基板は、再び第1の基板を形成するための基板として陽極化成工程に投入することができる。

【0266】

第1基板の形成用として上記基板を再利用する前に、水素中において1100℃で熱処理を1時間施して微小孔に起因する表面荒れ（マイクロラフネス）を回復してもよい。ただし、第1の基板の形成用として上記の基板を再利用する場合には、エピタキシャル成長工程の第一段における水素中でのプリベーク中に多孔質Si層の表面の孔のシールと同時に表面平坦化が行われるため、マイクロラフネスの平坦化は必ずしも必要ではない。

30

【0267】

ここで、水素中での熱処理の代わりに、表面タッチポリッシュで微小孔に起因するマイクロラフネスを平坦化してもよい。

【0268】

[実施例16]

この実施例では、実施例10乃至実施例15における貼り合わせ基板の分離方法を変更するものである。具体的には、ウォータージェット法を用いる代わりに、この実施例では、貼り合わせ基板のベベリングの隙間へ樹脂性の薄い楔を挿入することにより、貼り合わせ基板30を第2層（下層）の多孔質Si層12bで2枚に分離する。

40

【0269】

[実施例17]

この実施例は、実施例10乃至実施例15において、第1の基板を構成する単結晶Si基板の両面に対して、夫々の実施例に記載した処理を施す。

【0270】

[実施例18]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶Si基板をセットし、第1の電解質溶液及び電流密度を変更することにより4層構造の多孔質層を形成した。第1層～第4層の各多孔質層を形成する際の陽極化成条件等は、次の通りである。

50

## 【0271】

< 第1層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 :  $7 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $5 \text{ (min)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $6 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

< 第2層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 :  $10 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の陽極化成溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:2:2$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $3 \text{ (min)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $3 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

< 第3層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 :  $7 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $5 \text{ (min)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $6 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

< 第4層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等 >

電流密度 :  $20 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の陽極化成溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:2:2$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $80 \text{ (sec)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $1 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

この陽極化成条件の下で、導電性隔壁108を交換することなく、100枚のSi基板を処理した。導電性隔壁108には、多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング(電解研磨)された。従って、導電性隔壁からのパティクルの発生はなかった。100枚のSi基板を処理することにより、導電性隔壁108は、電解エッチングによって、208  $\mu\text{m}$ 程度減少した。

## 【0272】

なお、以上の結果は、各Si基板に第1層～第4層の多孔質層を連続的に形成しながら100枚のSi基板に多孔質層を形成した場合においても、100枚のSi基板に第1層の多孔質層を形成し、次いで、その100枚のSi基板に第2層の多孔質層を形成し、次いで、そのSi基板に第3層の多孔質層を形成し、次いで、そのSi基板に第4層の多孔質層を形成した場合においても同様であった。

## 【0273】

第1の電解質溶液131を変更しながら単結晶Si基板に対する多層構造の多孔質層の形成する方法としては、例えば、1つの陽極化成装置を使用し、陰電極104と処理対象の単結晶Siとの間に満たす第1の電解質溶液131を必要に応じて交換する方法や、複数の陽極化成装置を使用し、処理対象のSi基板を該当する陽極化成槽に移す方法等がある。

## 【0274】

## [実施例19]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶Si基板をセットし、電流密度を変更しながら3段階の陽極化成処理を実施することにより4層構造の多孔質層を形成した。第1段階～第

10

20

30

40

50

3段階の各多孔質層を形成する際の陽極化成条件等は、次の通りである。

【0275】

<第1段階の陽極化成条件等>

電流密度 :  $1 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:2$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $8 \text{ (min)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $10 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

<第2段階の陽極化成条件等>

電流密度 :  $7 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の陽極化成溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:2$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $8 \text{ (min)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $10 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

<第3段階の陽極化成条件等>

電流密度 :  $100 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:2$   
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.5:67:33$   
 処理時間 :  $4 \text{ (sec)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si

以上の処理によれば、第1及び第2段階の陽極化成処理によって共に約 $10 \mu\text{m}$ 厚の第1層(上層)及び第2層(下層)からなる2層構造の多孔質層が形成され、第3段階の陽極化成処理により第2層中に $1 \mu\text{m}$ 以下の厚さの新たな層が形成され、全体で4層構造の多孔質層が単結晶Si基板に形成される。

[実施例20]

上記のいずれかの陽極化成装置に単結晶Si基板をセットし、電流密度を変更することにより2層構造の多孔質層12a及び12bを形成した(図2A)。第1層及び第2層の多孔質層を形成する際の陽極化成条件等は、次の通りである。

【0276】

<第1層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等>

電流密度 :  $8.15 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=17:21:13$   
 ( $\text{HF}=35.6\text{wt}\%, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=18.6\text{wt}\%$ )  
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF}(1\text{wt}\%, 1.5\text{wt}\% \text{ 又は } 2.0\text{wt}\%)$   
 処理時間 :  $5 \text{ (min)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $6 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si(比抵抗 =  $0.01 \sim 0.02$ )

<第2層の多孔質層の形成のための陽極化成条件等>

電流密度 :  $30.6 \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{)}$   
 第1の電解質溶液 :  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}=17:21:13$   
 ( $\text{HF}=35.6\text{wt}\%, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=18.6\text{wt}\%$ )  
 第2の電解質溶液 :  $\text{HF}(1\text{wt}\%, 1.5\text{wt}\% \text{ 又は } 2.0\text{wt}\%)$   
 処理時間 :  $80 \text{ (sec)}$   
 多孔質Si厚(目標) :  $3 \text{ (}\mu\text{m)}$   
 導電性隔壁の材料 : Si(比抵抗 =  $0.01 \sim 0.02$ )

この3つの陽極化成条件( $\text{HF}=1\text{wt}\%, 1.5\text{wt}\% \text{ 又は } 2.0\text{wt}\%$ )の下で、導電性隔壁108を交換することなくSi基板を処理した。

【0277】

第2の電解質溶液のHF濃度を1wt%及び1.5wt%とした場合には、導電性隔壁108には多孔質層は形成されず、その表面が電解エッチング（電解研磨）されていることが電子顕微鏡を用いて観察することによって確認された。従って、導電性隔壁からのパーティクルの発生はなかった。5枚のSi基板を処理することにより、導電性隔壁108は、電解エッチングによって、厚さが1μm程度減少した。これらの陽極化成条件を採用することにより、導電性隔壁108の崩壊を防止しつつ、処理時間を短縮することによりスループットを向上させることができる。

#### 【0278】

一方、第2の電解質溶液のHF濃度を2wt%とした場合には、Si基板に第1層の多孔質層を形成する際に導電性隔壁108に多孔質層が形成され、Si基板に第2層の多孔質層を形成する際に導電性隔壁108が崩壊する現象が観察された。

10

#### 【0279】

なお、以上の結果は、各Si基板に第1層、第2層の多孔質層を連続的に形成しながら5枚のSi基板に多孔質層を形成した場合においても、5枚のSi基板に第1層の多孔質層を形成し、次いで、その5枚のSi基板に第2層の多孔質層を形成した場合においても同様であった。

#### 【0280】

次いで、このようにして多孔質化された基板を酸素雰囲気中において400℃で1時間酸化した。この酸化により多孔質Si層12a及び12bの孔の内壁は熱酸化膜で覆われた。

#### 【0281】

20

次いで、多孔質Si層上にCVD(Chemical Vapor Deposition)法により0.3μm厚の単結晶Si層13をエピタキシャル成長させた(図2B)。この成長条件は以下の通りである。なお、エピタキシャル成長の前段では、H<sub>2</sub>中に多孔質Si層の表面が晒されるため、表面の孔が埋まり、表面が平坦になる。

#### 【0282】

<エピタキシャル成長条件>

ソ - スガス : SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

ガス流量 : 0.5/180 ( l/min )

ガス圧力 : 80 ( Torr )

温度 : 950 ( °C )

成長速度 : 0.3 ( μm/min )

30

次いで、エピタキシャル成長させた単結晶Si層13の表面に熱酸化により200nm厚のSiO<sub>2</sub>層14を形成した(図2B)。

#### 【0283】

次いで、このSiO<sub>2</sub>層の表面と別に用意したSi基板(第2の基板)20の表面とを密着させた後に、1100℃で1時間の熱処理を行って貼り合わせて、貼り合わせ基板30を作成した(図2C)。この熱処理は、N<sub>2</sub>或いは不活性ガス中で行ってもよいし、酸化雰囲気中に行ってもよいし、或いは、それらを組み合わせて行ってもよい。

#### 【0284】

次いで、貼り合わせ基板30を第1の基板10の裏面側から多孔質Si層12bが表出するまで、研削、研磨又はエッチングによって除去した(図2D)。

40

#### 【0285】

次いで、貼り合わせ基板30に残った多孔質Si層12a及び12b''を49%弗化水素酸と30%過酸化水素水と水との混合液でエッチングした(図2E)。この際、単結晶Si層13はエッチストップとして機能し、多孔質Si層が選択的にエッチングされる。

#### 【0286】

該エッチング液による非多孔質の単結晶Siのエッチング速度は極めて低いため、多孔質の単結晶Siと非多孔質の単結晶Siとのエッチングの選択比は10<sup>5</sup>以上にも達し、非多孔質層におけるエッチング量(数十オングストローム程度)は、実用上無視することができる。

50



## 【0287】

以上の工程により、Si酸化膜14上に0.2 $\mu$ mの厚みを持った単結晶Si層13を有するSOI基板(図2E)が得られる。このSOI基板の単結晶Si層の膜厚を面内全面にわたって100点について測定したところ、膜厚の均一性は201nm $\pm$ 4nmであった。

## 【0288】

さらに水素中で1100 で熱処理を1時間施した。表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、50 $\mu$ m角の領域での平均2乗粗さは、およそ0.2nmであり、通常市販されているSiウエハと同等であった。

## 【0289】

透過電子顕微鏡による断面観察の結果、Si層には新たな結晶欠陥は導入されておらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。

10

## 【0290】

なお、エピタキシャル成長させた単結晶Si層の表面に酸化膜を形成しない場合においても同様の結果が得られた。

## 【0291】

## [その他]

上記の実施例において、多孔質Si層上に単結晶Si層等の非多孔質層をエピタキシャル成長させる工程では、CVD法その他、例えば、MBE法、スパッタ法、液相成長法等を採用することもできる。

## 【0292】

20

また、多孔質Si層を選択的にエッチングするためのエッチング液は、49%弗酸と30%過酸化水素水と水との混合液に限らず、例えば、

- 1) 弗酸と水との混合液、
- 2) 弗酸と水との混合液に、アルコール若しくは過酸化水素水の少なくとも一方を添加した混合液、
- 3) バッファード弗酸、
- 4) バッファード弗酸にアルコール若しくは過酸化水素水の少なくとも一方を添加した混合液、
- 5) 弗酸、硝酸及び酢酸の混合液、

等を採用することができる。多孔質Siは、膨大な表面積を有するため、上記のように、種々のエッチング液により選択的にエッチングすることができる。

30

## 【0293】

また、貼り合わせ基板の分離工程には、ウォータージェット法を適用した流体による分離方法その他、種々の方法を採用することができる。例えば、貼り合わせ基板の面に垂直な方向に該貼り合わせ基板に対して力(例えば、押圧力、引張り力)を印加する方法、貼り合わせ基板に対して面方向にせん断力等の外圧を印加する方法、多孔質Si層を周辺部から酸化させて膨張させ、多孔質Si層内に内圧を発生させる方法、貼り合わせ基板にパルス状に変化する熱を印加して多孔質層に熱応力を加える方法、多孔質層を軟化させる方法、或いは、貼り合わせ基板を構成する2枚の基板間に楔を挿入する方法等があるが、他の方法を採用することもできる。

40

## 【0294】

また、陰電極104と処理対象の基板との間に満たす第1の電解質溶液としては、上記の各実施例に限定されず、含有するイオンやその濃度が異なる他の電解質溶液を採用することもできる。また、導電性隔壁108と処理対象の基板との間に満たす第2の電解質溶液141として、上記の各実施例では、HF、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHを0.5:67:33の比率で混合した電解質溶液を利用しているが、この比率は、例えば、1:67:33、0.3:67:33、1:100:0、0.5:50:50等に変更することもできる。また、第2の電解質溶液141としては、例えば、KOH溶液も好適である。

## 【0295】

他の工程に関しても、上記の実施例に限定されず、種々の方法を採用することができる。

50

## 【 0 2 9 6 】

上記のような思想、即ち、第 1 の電解質溶液と第 2 の電解質溶液として、陽極化成反応の観点において、互いに性質の異なる電解質溶液を使用するという思想は、導電性隔壁を備えない陽極化成装置を利用する場合にも適用され得る。例えば、第 1 の溶液として、処理対象の基板の表面を多孔質化し得る電解質溶液を使用し、第 2 の電解質溶液として、陽電極から汚染物質を溶出させない電解質溶液或いは陽電極からパーティクルを発生させない電解質溶液等を使用することができる。

## 【 0 2 9 7 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、例えば、導電性隔壁からのパーティクルの発生を防止することができる 10

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態に係る半導体基板の製造工程を示す図である。

【図 2】本発明の第 2 の実施の形態に係る半導体基板の製造工程を示す図である。

【図 3】本発明の好適な実施の形態に係る陽極化成装置の概略構成を示す図である。

【図 4】図 3 に示す陽極化成装置の変形例に係る陽極化成装置の概略構成を示す図である。

【図 5】図 3 に示す陽極化成装置の他の変形例に係る陽極化成装置の概略構成を示す図である。

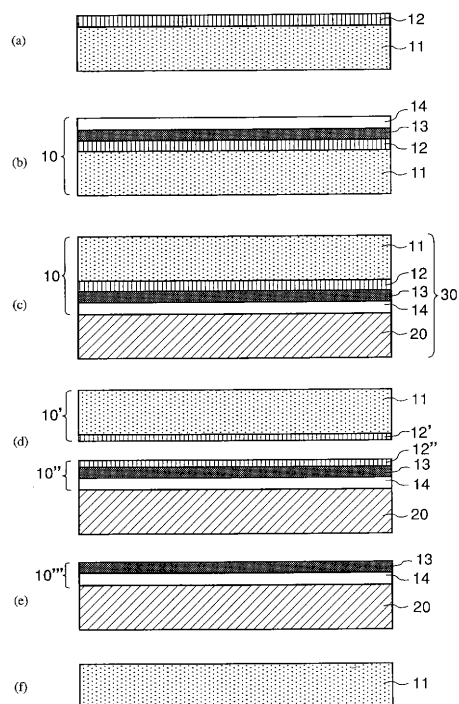
【図 6】図 3 に示す陽極化成装置 1 0 0 を組み込んだ自動処理ラインの概略構成を示す図 20

## 【符号の説明】

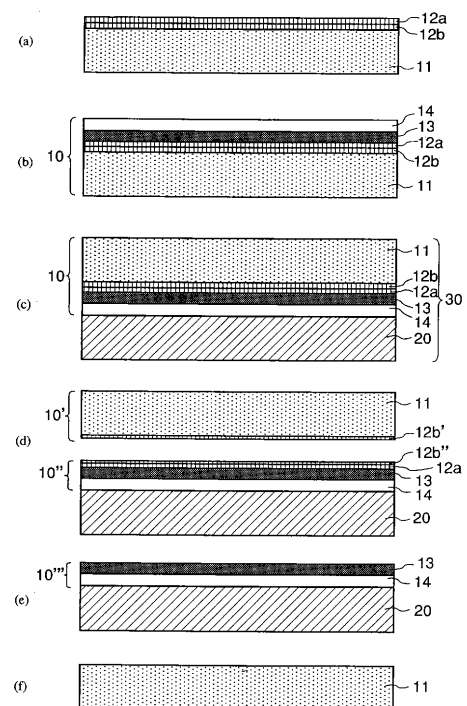
- 1 0 第 1 の基板
- 1 1 単結晶 S i 基板
- 1 2 , 1 2 a , 1 2 b 多孔質層
- 1 4 , 1 5 非多孔質層
- 2 0 第 2 の基板
- 3 0 貼り合わせ基板
- 1 0 0 , 2 0 0 , 3 0 0 陽極化成装置
- 1 0 1 S i 基板 30
- 1 0 2 陽極化成槽
- 1 0 3 基板ホルダ
- 1 0 3 a 導電性隔壁ホルダ
- 1 0 4 陰電極
- 1 0 5 陰電極ホルダ
- 1 0 6 陽電極
- 1 0 7 陽電極ホルダ
- 1 0 8 導電性隔壁
- 1 1 1 , 1 2 1 フィルタ
- 1 1 2 , 1 2 2 ポンプ 40
- 1 1 3 , 1 2 3 ポンプ
- 1 1 4 第 1 のタンク
- 1 2 4 第 2 のタンク
- 1 3 1 第 1 の電解質溶液
- 1 4 1 第 2 の電解質溶液
- 2 0 1 , 3 0 1 陽極化成槽
- 7 0 1 ローダー
- 7 0 2 ウェハキャリア
- 7 0 3 水洗槽
- 7 0 4 スピンドライヤ 50

- 7 0 5 アンローダー
- 7 1 0 駆動軸
- 7 2 1 第 1 搬送口ボット
- 7 2 2 第 2 搬送口ボット
- 7 3 1 第 3 搬送口ボット

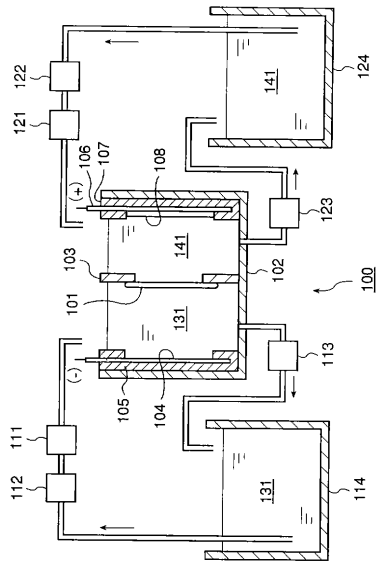
【図 1】



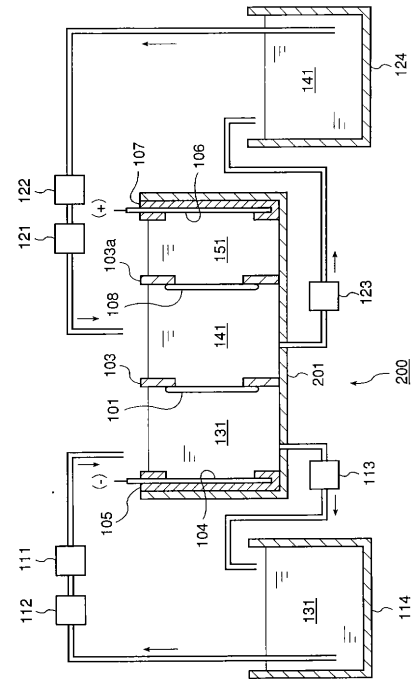
【図 2】



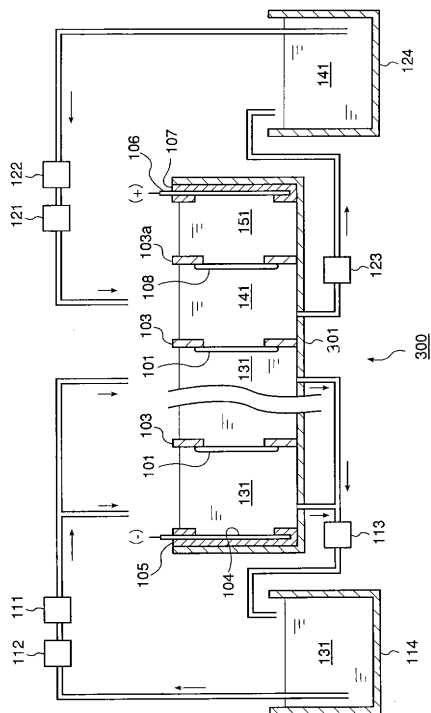
【図 3】



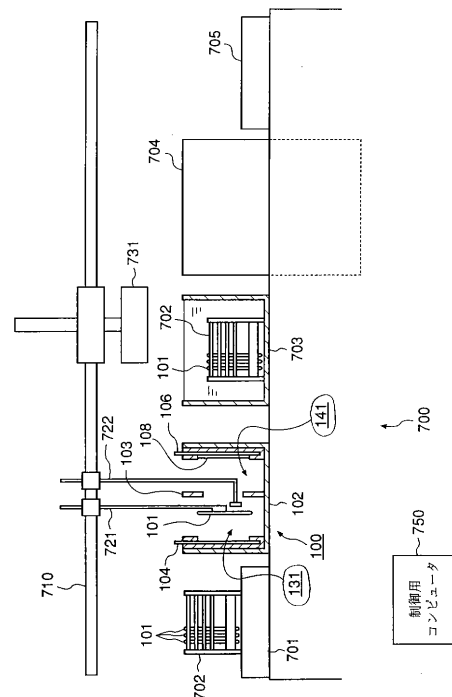
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/02 (2006.01) H 0 1 L 27/12 B  
H 0 1 L 27/12 (2006.01)

(72)発明者 山方 憲二  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
(72)発明者 松村 聡  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 日比野 隆治

(56)参考文献 特開平06-275598(JP,A)  
特開平11-243076(JP,A)  
特開平10-312990(JP,A)  
特開昭51-145570(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 11/32  
C25D 17/00  
C25D 21/12  
C25F 3/12  
H01L 21/02  
H01L 21/3063  
H01L 27/12