

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-54350

(P2006-54350A)

(43) 公開日 平成18年2月23日(2006.2.23)

(51) Int.C1.

H01L 21/322 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)

F 1

H01L 21/322
C30B 29/06

テーマコード(参考)

4 G 0 7 7
A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-235645 (P2004-235645)	(71) 出願人	000184713 コマツ電子金属株式会社 神奈川県平塚市四之宮3丁目25番1号
(22) 出願日	平成16年8月12日 (2004.8.12)	(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
		(74) 代理人	100116872 弁理士 藤田 和子
		(74) 代理人	100111707 弁理士 相川 俊彦
		(72) 発明者	中村 浩三 神奈川県平塚市四之宮3丁目25-1 コ マツ電子金属株式会社内
		(72) 発明者	前田 進 神奈川県平塚市四之宮3丁目25-1 コ マツ電子金属株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒素ドープシリコンウェーハとその製造方法

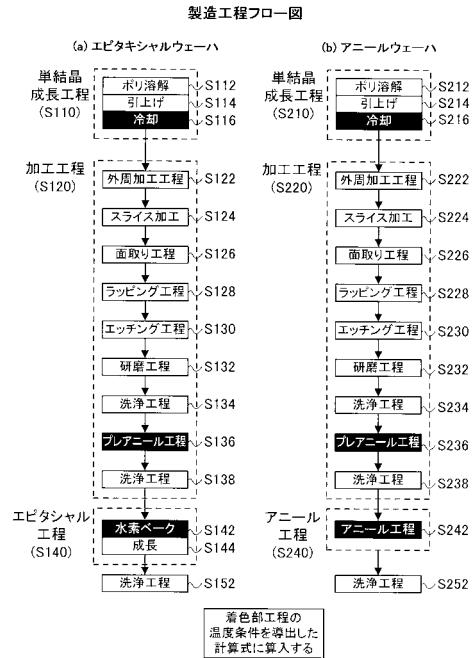
(57) 【要約】

【課題】 エピタキシャル成長または高温熱処理を行うことにより、高いゲッタリング能を有するエピタキシャルウェーハおよび高温熱処理ウェーハを得る。

【解決手段】 窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の1100近傍での冷却速度から導出し、導出された酸素析出物の半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度およびウェーハ熱処理プロセスを与えることにより、熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測できる。また、その方法を用いて予測される条件を用いて適正な酸素析出物密度に制御されたエピタキシャル成長ウェーハおよび高温アニールウェーハを得る。

【選択図】

図17



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

窒素を添加したシリコン単結晶において、
結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の酸素析出物の密度が増加する温度領域での冷却速度から導出し、
導出された酸素析出物の半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度及び熱処理の温度プロセスを与えることにより、熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測する方法。

【請求項 2】

前記結晶成長中の酸素析出物の密度が増加する温度領域は、1100近傍であることを特徴とする請求項1記載の方法。 10

【請求項 3】

シリコンウェーハ中の酸素析出物密度を予測するプログラムにおいて、
該シリコンウェーハの原材料のシリコン単結晶の結晶成長時に導入された酸素析出物の密度が増加する温度領域での冷却速度、該シリコン単結晶中における窒素濃度及び/又は窒素濃度の入力を促し、

結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す所定の関係式により、該シリコンウェーハが被る温度プロセスデータを用いて、熱処理後に得られる酸素析出物密度を計算し、

前記計算結果を出力するプログラム及びそのプログラムを記録した記録媒体。 20

【請求項 4】

CZ法又はMCZ法によりシリコンインゴットを引き上げ、該インゴットからシリコンウェーハを切り出し、該シリコンウェーハをプレアニールして、製造されるエピタキシャル成長ウェーハ又は高温アニールシリコンウェーハであって、

製造されたエピタキシャル成長ウェーハ又は高温アニールシリコンウェーハの用途に適した酸素析出物密度を決定し、

酸素及び窒素濃度に基づいて、所定の関係式により、決定された酸素析出物密度となるように、前記シリコンインゴットの引き上げ時の冷却速度、プレアニールの温度及び保持時間、及び、エピタキシャル成長ウェーハの水素ベークの温度及び保持時間又は高温アニールウェーハの高温アニールの所定温度範囲での昇温速度を決定し、 30

決定された条件により製造されたウェーハ。

【請求項 5】

請求項1又は2記載の方法を用いて予測される条件に基づいて適正な酸素析出物密度に制御されたシリコンウェーハ。 40

【請求項 6】

結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76/分以上とし、請求項1又は2記載の方法を用いて予測される条件とすることで、酸素析出物密度を 5×10^8 個/cm³以上としたことを特徴とするシリコンウェーハ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、シリコン単結晶インゴットを窒素を添加したシリコン融液から育成し切り出したウェーハから得られる結晶欠陥がコントロールされたシリコンウェーハの製造方法又はその方法で得られたシリコンウェーハに関する。

【背景技術】**【0002】**

半導体回路の高集積化・微細化の進展にともない、結晶成長時に形成される結晶欠陥がシリコンウェーハの表層近くに存在するとデバイスの性能に大きな影響を及ぼす。一般にデバイスの特性を劣化させる結晶欠陥は、以下の3種である。

【0003】

10

20

30

40

50

1. 空孔が凝集して生じるボイド欠陥(空洞)。
2. OSF(酸化誘起積層欠陥, Oxidation Induced Stacking Fault)
3. 格子間シリコンが凝集して生じる転位クラスタ。

【0004】

デバイス回路が作製される表層付近において、結晶成長時に形成された上記の結晶欠陥を含まないシリコンウェーハを得るために次のような方法が考案されている。

【0005】

- 1) 結晶の成長条件を制御して、無欠陥単結晶インゴットを製造する。
- 2) 高温アニールにより、ウェーハ表層付近のボイド欠陥を消滅させる。
- 3) エピタキシャル成長によりウェーハ表面に無欠陥層を成長させる。

10

【0006】

上記1～3)の方法により、結晶欠陥の問題を回避することはできるが、いずれの方法も酸素析出物の制御について必ずしも好ましいものではなかった。酸素析出物(Bulk Micro defect: BMD)は、デバイス回路作製過程において偶発的に発生する有害な重金属汚染に対するゲッタリングサイトとして重要な役割を果たすため、デバイス回路作製の熱プロセスにおいて適切な密度で発生させることが好ましい。しかしながら、上記の1)～3)において、結晶欠陥を抑制するために選択される条件は、BMDの発生に対して不利な条件となることが多い。まず、1)、2)、そして3)におけるBMD制御について述べる。

【0007】

1)の無欠陥単結晶インゴットを作製しようとした場合、OSFの発生を避けるために酸素濃度を低くすることが必要である。しかし、低酸素濃度では、通常の熱処理では十分なBMD密度が得られ難い。さらに、無欠陥単結晶インゴットは、空孔優勢な無欠陥部と格子間シリコン優勢な無欠陥部とが半径方向に共存した結晶となっており、両者の酸素析出特性は著しく異なる。そのため、シリコンウェーハ面内での酸素析出特性を揃えるための後処理が必要となる場合がある。酸素析出特性を揃えるための後処理として、as grown状態での係る析出特性を急速高温加熱処理により消去する方法が提案されている(例えば、特許文献1及び2)。また、優勢点欠陥種に影響されない低温側での核発生を強く作用させる熱処理によりBMD密度の均一化を計っているものもある(例えば特許文献3及び4)。しかしながら、前者の方法では急速高温加熱処理というコストの高いプロセスを要し、また後者の方法は長時間の熱処理プロセスとなり、またBMDを高密度化して均一することはできるが、任意の密度に制御することは大変困難である。そのため、無欠陥単結晶インゴットは、BMDによるゲッタリングを必要としない限られた用途にのみ使用されるのが実情である。

20

【0008】

次に、2)の高温アニールウェーハについて述べる。水素およびアルゴンのような非酸化性雰囲気において、典型的には1200で1時間の熱処理を加えることにより、表面付近のボイド欠陥は消滅する。しかしながら、通常の結晶ではアニールによって消滅するボイドはウェーハの極最表層のボイドのみであり、デバイス作製領域の深さよりも深くまでボイド欠陥フリー領域を発達させるためには、ボイドのサイズを微小にして消滅しやすくなるように制御することが大変重要である(例えば、特許文献5)。しかし、十分な深さを持ったボイド欠陥フリー領域を作成するためには、ボイド欠陥を小さくするのみでは不十分であり、酸素濃度を低くすることが強く望まれる(非特許文献1)。それは、ボイドはas grownの状態において内壁が酸化膜に覆われており、ボイド欠陥の収縮はその内壁酸化膜が溶解・除去されてから始まるに起因する。つまり、酸素の外方拡散効果によって内壁酸化膜が溶解・除去される深さは、結晶の酸素濃度に依存するため、高酸素濃度の結晶ではその深さは浅くなる。そのため、十分なボイド欠陥フリー層深さを得るためには、結晶の酸素濃度が低いことが大変重要である。ところが、一般に低酸素濃度結晶では十分なBMD密度が得られ難い。

30

【0009】

40

50

次に、3)のエピタキシャル成長ウェーハについて述べる。エピタキシャル成長させたウェーハにおいては、基板ウェーハにボイドが存在してもエピタキシャル層には転写されず、表層に無欠陥のシリコン層が得られるという利点がある。しかしながら、生産性の観点からウェーハはエピタキシャル成長を行う高温へ短時間の内に昇温されるため、BMDの核となるas grownの微小核が消滅してしまい、その後に熱処理を加えても十分なBMD密度が得られないおそれが高い。

【0010】

以上のような高温アニールウェーハおよびエピタキシャルウェーハの実情に鑑み、窒素ドープという手法が提案された。まず、高温アニールへの窒素ドープの効果について説明する。高温アニール用の結晶として、窒素を添加することによりボイド欠陥のサイズを小さくした結晶を適用することが提案された(例えば、特許文献6)。一方、窒素ドープのCZシリコン結晶におけるBMDについては、古くから、異常な酸素析出が生じることが知られていたが、窒素濃度を制御することにより、適当な密度のBMDが得られ得ることが示された(例えば、特許文献7)。この場合は、低酸素濃度の結晶においても窒素濃度を 1×10^{13} atoms/cm³以上とすることにより、 1×10^9 個/cm³以上のBMDが得られることが示されている。これに類似する発明も多数存在するが、これらの発明には、高温アニールウェーハのBMD密度を制御するための因子としては、窒素濃度のみしか記載されていない(例えば、特許文献7、8、9、10)。しかし、BMD密度は窒素濃度のみによって決まるものではなく、窒素濃度と高温アニールにおける各温度領域の昇温速度により規定することができる(例えば、特許文献11)。しかしながら、そこに規定された範囲は一般的に選択される条件範囲を全て包含するものであって、個別的なBMD制御の方法を開示したものではない。また、高温アニール前の熱処理として700以上900以下の温度で、60分以上のアニールを施すか、又は高温アニールの昇温過程において700以上900以下の温度領域の昇温速度を3/分以下とすることにより、適当なBMD密度を得るという方法が提案されている(例えば、特許文献12)。しかしながら、この規定のみでBMDが制御されるものではなく、包括的なBMD制御の方法は開示されてない。

【0011】

次に、エピタキシャル成長ウェーハについて提案された窒素ドープ技術について説明する。エピタキシャル成長ウェーハにおいては、エピタキシャル成長プロセスにおいて酸素析出核が消滅してしまうおそれが高い。それに対して、窒素を 1×10^{13} atoms/cm³以上添加した場合、エピタキシャル成長後も 5×10^3 個/cm³以上のBMDが観察されている(例えば、特許文献13)。それは、窒素ドープ結晶においては、結晶成長中に通常の結晶より高温においてas grown核の発生が始まり、それらが高温で成長するため大型の核を形成するためであると考えられている。それらの大型の核はエピタキシャル成長のプロセスにおいても消滅しないと考えられている。しかしながら、このBMD密度は必ずしも好ましいものではない。エピタキシャル成長後のBMD密度は窒素濃度の影響を強く受けるが、エピタキシャル成長処理前における高温でのアニール処理時間により影響されることが示されている(例えば、特許文献14)。エピタキシャル成長前のアニール処理は、通常自然酸化膜の除去などの目的で行われ、エピタキシャル成長温度と同じかそれ以上の温度でのH₂またはHClベーク処理を意味する。一方、エピタキシャル成長後に観察されるBMD密度が、結晶成長過程での二つの温度領域の冷却速度、つまり1150から1020までの冷却速度と、1000から900までの冷却速度の影響を受けることが示されている(例えば、特許文献15)。二つの温度領域での冷却速度の作用は、次のようである。1150から1020の温度領域はボイド欠陥の発生・成長温度領域であり、この温度を急冷することはボイドへの空孔の吸収が抑制されるため、残留空孔濃度が高くなり、引き続き起こるBMDの核発生を促進する。1000から900の温度領域は窒素ドープ結晶でのBMDの発生温度とされ、発生温度領域を徐冷することによりBMDの密度は増加するとして説明された。そこでは、十分な密度のBMDを得るために、1150

10

20

30

40

50

から 1020 までの冷却速度を 2.7 / 分以上とし、1000 から 900 までの冷却速度を 1.2 / 分以下とすることが推奨された。しかしながら、1000 から 900 の温度領域での冷却速度の効果は僅かであり、1150 から 1020 の冷却速度としての効果が大きいことが示されている。しかし、これらの関係の窒素濃度および他の要因との関係は明確にされていない（特許文献 15）。エピタキシャル成長処理前に 700 以上 900 以下の温度で、15 分以上、4 時間以下のプレアニールを加えることにより、さらに、エピタキシャル成長後の BMD 密度を調整することが提案されている（例えば、特許文献 16）。

【0012】

以上述べてきたように、窒素ドープしたシリコンウェーハのエピタキシャル処理後の BMD 密度は、1) 窒素濃度、2) 結晶の熱履歴、3) エピタキシャル処理プロセスでの自然酸化膜除去のために行われる高温熱処理の温度と時間、4) エピタキシャル前に行われるプレアニールの温度と時間、そして当然のことながら 5) 酸素濃度に依存することが分かる。

【0013】

窒素ドープしたシリコンウェーハの高温アニール処理後の BMD 密度は、1) 窒素濃度、2) 結晶の熱履歴、3) 高温アニールプロセス中の昇温速度、4) 高温アニール処理前に行われるプレアニールの温度と時間、そして、5) 酸素濃度に依存する。BMD 密度は、これらの多くの要因に同時に依存することが分かっているが、前述してきたようにこれらの要因の及ぼす効果は部分的にしか明らかにされていない。窒素ドープした結晶では、窒素の偏析係数が小さいため、窒素濃度は結晶の軸方向に大きな変化を示す。また、窒素ドープ結晶における BMD は、結晶成長中の冷却過程において発生した大型の as grown 酸素析出核に依存しているため、結晶成長中の熱履歴の影響を強く受ける。窒素濃度と熱履歴の影響を受けた as grown 核の熱処理プロセスにより顕在化する過程は明確にされておらず、そのため従来は結晶の成長条件毎にまたプロセス毎に適当な BMD 密度の得られる窒素の添加量、熱処理プロセスの調整が必要であった。

【特許文献 1】特表 2001-503009 号公報

【特許文献 2】特開 2002-299344 号公報

【特許文献 3】特開 2000-264779 号公報

【特許文献 4】特開 2002-134517 号公報

【特許文献 5】特開平 10-208987 号公報

【特許文献 6】特開平 10-98047 号公報

【特許文献 7】特開 2000-211995 号公報

【特許文献 8】特開平 11-322491 号公報

【特許文献 9】特開 2001-270796 号公報

【特許文献 10】特開 2001-284362 号公報

【特許文献 11】特開 2002-118114 号公報

【特許文献 12】特開 2002-353225 号公報

【特許文献 13】特開平 11-189493 号公報

【特許文献 14】特開 2000-044389 号公報

【特許文献 15】特開 2002-012497 号公報

【特許文献 16】特開 2003-73191 号公報

【非特許文献 1】中村浩三、最勝寺俊明、富岡純輔、第 63 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 2002 年秋季 381 ページ、No.1 24p-YK-4

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、半導体シリコン単結晶の育成過程において窒素をドープして育成された単結晶インゴットからシリコンウェーハを切り出して作成したウェーハに、適切な熱処理を施した後に、エピタキシャル成長または高温熱処理を行うことにより、高いゲッタリング能

10

20

30

40

50

を有するエピタキシャルウェーハおよび高温熱処理ウェーハを得るウェーハ製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

窒素ドープしたシリコンウェーハのエピタキシャル処理後のBMD密度は、1)窒素濃度、2)結晶の熱履歴、3)エピタキシャル処理プロセスでの自然酸化膜除去のために行われる高温熱処理の温度と時間、4)エピタキシャル前に行われるプレアニールの温度と時間、そして、5)酸素濃度に依存する。また、窒素ドープしたシリコンウェーハの高温アニール処理後のBMD密度は、1)窒素濃度、2)結晶の熱履歴、3)高温アニールプロセス中の昇温速度、4)高温アニール処理前に行われるプレアニールの温度と時間、そして、5)酸素濃度に依存する。BMD密度は、これらの多くの要因に同時に依存することが分かっているが、前述してきたようにこれらの要因の及ぼす効果は部分的にしか明らかにされていない。そのため、十分にゲッタリング能のあるBMD密度(例えば、 5×10^8 個/cm³)を歩留まり良く得る条件を決定することが極めて困難である。本発明では、窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物のサイズに対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の1100近傍での冷却速度から導出する方法を提案し、導出されたBMDの半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度およびウェーハ熱処理プロセスを与えることにより、熱処理後に得られるBMD密度を予測する方法、および、その方法を用いて十分なゲッタリング能力のあるBMD密度に制御されたエピタキシャル成長ウェーハおよび高温アニールウェーハの製造方法を提案する。

10

20

30

40

【課題を解決するための手段】

【0016】

窒素ドープ結晶においてはサイズの大きなas grown酸素析出核が存在すると考えられ、それらが高温で安定であるためエピタキシャル成長ウェーハおよび高温アニールウェーハのBMDの核として作用する。本発明では、窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の1100近傍での冷却速度から導出する方法を提案し、導出された酸素析出物の半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度およびウェーハ熱処理プロセスを与えることにより、熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測する方法、および、その方法を用いて予測される条件を用いて適正な酸素析出物密度に制御されたエピタキシャル成長ウェーハおよび高温アニールウェーハの製造方法を提案する。

【0017】

まず、窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物のサイズに対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の1100近傍での冷却速度から導出する方法を説明する。その関係を見いだすために次のような実験を行った。

【0018】

まず、種々の熱履歴で育成された種々の窒素濃度の結晶を用意した。それらを急速昇温装置にて所定の温度に昇温し、その温度で存在しうる臨界核半径以下の析出物を消滅させた後、900で4時間の熱処理に引き続き、1000で16時間の熱処理を加え、その熱処理により急速昇温処理において残存した核を観察可能な大きさにまで成長させた。CZシリコン結晶では900以上の熱処理では、核発生はしないことは良く知られており、900で4時間、1000で16時間の処理により顕在化したBMD密度は、急速昇温装置にて昇温された温度において残存したBMD密度であり、言い換えればas grown核の内、加熱温度での臨界核半径以上の核の密度を意味する。そこで、急速昇温の加熱温度とこのプロセス後に観察される密度との関係を評価することにより、as grown核のサイズ分布を推定することができる。図1に酸素濃度を 1.2×10^{17} atoms/cm³として同一成長条件にて窒素濃度を変えた場合の加熱温度とBMD密度との関係を示す。窒素濃度が高いほど、BMD密度が高く、またBMDがより高温まで安定となることが分かる。次に図1のデータからas grown核のサイズ分布を導出する方法を説明する。

【0019】

一般に加熱温度と臨界核半径との関係は、1)式により表される。

50

【 0 0 2 0 】

【 数 1 】

$$R_{cri} = 2\sigma\Omega/k_B T \ln(Co/Co^{eq}) \quad 1)$$

【 0 0 2 1 】

R_{cri} は臨界核半径であり、 σ は SiO_2 とシリコンとの間の表面エネルギー、 Ω は酸素原子1個当たりの SiO_2 の体積、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 Co は酸素濃度、 Co^{eq} は酸素の熱平衡濃度である。図1の横軸の温度を、1)式により臨界核半径に換算すれば、図1はas grown核のサイズ分布を表す図を意味することになる。しかしながら、図1の横軸の温度を直接臨界核の半径に換算することは必ずしも妥当ではない。つまり、窒素ドープ結晶のas grown核は非常に大きく、臨界核半径以下の核であっても消滅に時間を要するために残存してしまう場合があり、残存した核が全て臨界核半径以上のas grown核であるとは言えないからである。そこで、図1の加熱実験のプロセスミュレーションを行い、各設定温度の実験により残存可能な核の半径を数値計算により求めた。数値計算の方法を以下に示す。任意の初期半径の析出物を加熱実験での温度パターンで加熱した場合の析出物半径のプロセス中の変化を2、3)式を用いて数値計算した。

10

【 0 0 2 2 】

【 数 2 】

$$\frac{dR}{dt} = D \Omega (Co - Co^i)/R \quad 2)$$

20

【 0 0 2 3 】

【 数 3 】

$$Co^i = Co^{eq} \exp(2\sigma\Omega/Rk_B T) \quad 3)$$

30

【 0 0 2 4 】

2)式は半径の変化速度を表し、 R は析出物の半径、 D は酸素の拡散係数であり、 Co^i は析出物の界面での酸素濃度であり、それは3)式により表される。ここで、酸素濃度と温度パターンを設定し、種々の初期半径を与えてこの式を用いて計算した時に、プロセス中に核が消滅しない最小初期半径をプロセス臨界核として定義した。そのようにして求めたプロセス臨界核とBMD密度との関係を図2に示す。図2の意味はas grown核の半径とその半径以上のサイズのas grown核の密度との関係を示すことになる。図2から窒素濃度によってas grown核のサイズ分布が平行にシフトしていることが分かる。また、半径が小さい核ほど密度が高くなるが、一定の値で飽和し、飽和する密度は窒素濃度によらないことが分かる。これは、次のように説明される。図2はas grown核の半径とその半径以上の核の総密度との関係を示したものであるが、通常のサイズ分布に書き直すと図3のような関係であることが分かる。つまり、窒素ドープ結晶におけるas grown核のサイズ分布は、窒素濃度が高いほどサイズの大きい側にシフトするが、総密度の変化は観察されないということである。これは、窒素濃度が高いほどas grown核の発生温度が高くなるためサイズが大きくなるが、発生する総密度自体はほとんど変わらないということを意味する。次に、図2のデータの内、密度が飽和していないものを選び、BMD密度と窒素濃度および臨界核半径との関係を多変量解析を用いて調べた。その結果、次式のように表されることが分かった。

40

50

【 0 0 2 5 】

【 数 4 】

$$BMD = 6.4 \times 10^{-19} N^{1.39} R^{-1.163} \quad 4)$$

【 0 0 2 6 】

ここで、BMDはas grown析出物の密度（個 / cm^3 ）、Nは窒素濃度（atoms / cm^3 ）、Rはas grown析出物の半径である。図4に4)式による計算値と実測値との対比を示す。図4から、as grown核のサイズ分布が4)式により予測されるサイズ分布と良く一致していることが分かる。

【 0 0 2 7 】

次に、結晶成長中の熱履歴との関係について示す。ポイド欠陥の発生温度領域での冷却速度の異なる結晶を用いて図2と同様な実験を行った。図2の結晶の1100付近での冷却速度は4 / 分であるが、図5、図6は結晶の1100付近での冷却速度をそれぞれ1.5 / 分および2.0 / 分とし、種々の窒素濃度のウェーハにおける臨界核半径とBMD密度との関係を示す。図中に示した各ラインは該当する窒素濃度を4)式に適用して求めた計算ラインであり、比較のために示している。計算ラインとの比較により4)式が結晶の冷却速度によらずに適用可能であることが分かる。一方、飽和BMD密度は結晶の冷却速度が小さいほど低くなっている。本発明者はさらに詳細に飽和密度と結晶の冷却速度との関係を調べ、図7に示した。図7から5)式のような関係にあることが明らかになった。

【 0 0 2 8 】

【 数 5 】

$$\text{飽和 BMD 密度} = 7.5 \times 10^8 CR^{1.5} \quad 5)$$

10

20

30

【 0 0 2 9 】

ここで、CRは、結晶成長中における1100付近の冷却速度（/分）である。ポイド欠陥、格子間シリコン型転位クラスターそしてOSFといった点欠陥の凝集反応と関係するいずれの欠陥の密度も冷却速度の1.5乗に比例することが報告されている。冷却速度に対しての1.5乗則は、核発生が高速拡散する点欠陥の消耗によって律速される反応である場合の特徴であると考えられる。ここでまた、5)式から明らかなことは、飽和BMD密度が十分なゲッタリング効果を示すBMD密度と考えられる 5×10^8 個 / cm^3 を上回るためには、冷却速度を0.76 / 分以上としなければならないということが分かる。特許文献15では十分な密度のBMDを得るために、1150から1020までの冷却速度を2.7 / 分以上とする必要があることを示しているが、それはある特定の窒素濃度およびエピタキシャル成長プロセスにおいて、そのような冷却速度が必要であったということを示したにすぎない。

【 0 0 3 0 】

以上のようにして、窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物のサイズに対する密度を表す関係を、窒素濃度と結晶成長中の1100近傍での冷却速度から4)および5)式により導出することができる事が明らかとなった。

【 0 0 3 1 】

次にこれらの関係からエピタキシャル成長ウェーハおよび高温アニールウェーハの熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測する方法を説明する。前述したように窒素ドープし

40

50

たシリコンウェーハのエピタキシャル処理後のBMD密度は、1)窒素濃度、2)結晶の熱履歴、3)エピタキシャル処理プロセスでの自然酸化膜除去のために行われる高温熱処理の温度と時間、4)エピタキシャル前に行われるプレアニールの温度と時間、そして、5)酸素濃度に依存する。一方、高温アニールは表層付近のボイド欠陥を消滅させることをねらった処理であり、1100以上の中温で行われているが、窒素ドープしたシリコンウェーハの高温アニール処理後のBMD密度は、1)窒素濃度、2)結晶の熱履歴、3)高温アニールプロセス中の昇温速度、4)高温アニール処理前に行われるプレアニールの温度と時間、そして、5)酸素濃度に依存する。

【0032】

そこで、4)および5)式により、窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入される酸素析出物のサイズと密度を初期値として与え、それらのas grown核の上記のような各熱処理プロセスでの成長・消滅を2)式によりプロセスシミュレーションすることにより、プロセス後に残存する核の密度を求めることができる。それは、図1から、図2を導出した時の操作と同様の処理である。その計算により、任意の熱処理プロセスに対する、プロセス後に残存するas grown核の密度求めることができる。

【0033】

そのような手順により、BMD密度を十分なゲッタリング効果を示す密度である 5×10^8 個/cm³を上回ることができる条件を容易に選定することができる。前述したように、その時の結晶の冷却速度が0.76/分以上とすることは重要な条件で、時に必須条件となる。

【0034】

ここで、計算に用いた物理パラメーターDおよびCo^{e-q}は一般的なJ.C.Mikkelesn Jr.の値(J.C.Mikkelesn Jr., Proceeding of Material Research Society Symposium, Vol.59 (1986) p19)を用いた。または 2.21×10^{-23} cm³である。

は、本発明での計算においては、過去に行った種々のプロセスシミュレーションの結果から、BMDの消滅・成長を表すのに最も適当なの温度依存性を与えていた。それは、800以下では $= 575 \text{ erg/cm}^2$ とし、800以上、950以下では $= 575 + 325(T - 800) / 150 \text{ erg/cm}^2$ 、950以上1020以下では $= 900 \text{ erg/cm}^2$ 、1020以上1100以下では $= 900 - 170(T - 1020) / 80 \text{ erg/cm}^2$ 、1100以上では $= 730 \text{ erg/cm}^2$ とした。の値については、 310 erg/cm^2 という値が使われることが多いが定説はなく、非常に大きな値であるという推定もある。しかし、as grown核サイズ分布の導出に用いたと、そのas grown核の熱処理プロセスにおける成長・消滅に関するシミュレーションを行う時に用いると同じ値を用いれば、熱処理プロセス後のBMDの推定結果に大きな変化はない。

【発明の効果】

【0035】

本発明では、窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物のサイズに対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の1100近傍での冷却速度から導出する方法を提案し、導出されたBMDの半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度およびウェーハ熱処理プロセスを与えることにより、熱処理後に得られるBMD密度を予測する方法、および、その方法を用いて十分なゲッタリング能力のあるBMD密度である 5×10^8 個/cm³以上に制御されたエピタキシャル成長ウェーハおよび高温アニールウェーハの製造方法を提案する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

本発明では、窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の1100近傍での冷却速度から導出し、導出された酸素析出物の半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度およびウェーハ熱処理プロセスから、熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測し、またその方法を

10

20

30

40

50

用いて予測される条件を用いて適正な酸素析出物密度に制御されたエピタキシャル成長ウェーハおよび高温アニールウェーハを製造する方法を提案する。ここで、適正な酸素析出物密度とは、製造されるシリコンウェーハの用途に基づき好ましい若しくはより好ましい酸素析出物密度のことを意味してよい。例えば、イントリンジックゲッタリング用シリコンウェーハには、酸素析出物密度は、 5×10^8 個 / cm^3 以上であることが好ましく、より好ましくは、 8×10^8 個 / cm^3 以上であり、更に好ましくは、 1×10^9 個 / cm^3 以上である。

【0037】

計算の方法は、まず初期値として as grown の酸素析出物のサイズ分布を 4) 式により与える。

10

【0038】

そして、エピタキシャルプロセスおよび高温アニールプロセスでの温度プロセスにおける、それぞれの半径を持つ核の成長と消滅を 2) 、 3) 式により数値計算する。

【0039】

その結果、消滅せずに残留する BMD 核の密度を求めるという手順である。

【0040】

より具体的に本発明の適用の形態を説明すると次の様になる。窒素ドープしたシリコンウェーハのエピタキシャル処理後の BMD 密度は、1) 窒素濃度、2) 結晶の熱履歴、3) エピタキシャル処理プロセスでの自然酸化膜除去のために行われる高温熱処理の温度と時間、4) エピタキシャル前に行われるプレアニールの温度と時間、そして、5) 酸素濃度に依存する。また、窒素ドープしたシリコンウェーハの高温アニール処理後の BMD 密度は、1) 窒素濃度、2) 結晶の熱履歴、3) 高温アニールプロセス中の昇温速度、4) 高温アニール処理前に行われるプレアニールの温度と時間、そして、5) 酸素濃度に依存する。本発明では上記の全ての要因の BMD 密度への影響を評価する方法を与えるため、最適な BMD 密度を得る条件を選定することができる。

20

【0041】

本発明では、例えば、以下のものを提供する。

【0042】

1) 窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の 1100 近傍での冷却速度から導出し、導出された酸素析出物の半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度およびエピタキシャル成長における温度プロセスを与えることにより、熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測する方法、および、その方法を用いて予測される条件を用いて適正な酸素析出物密度に制御されたエピタキシャル成長ウェーハを得る方法。

30

【0043】

2) 窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の 1100 近傍での冷却速度から導出し、導出された酸素析出物の半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度および 1100 以上の温度でのアニールにおける温度プロセスを与えることにより、熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測する方法、および、その方法を用いて予測される条件を用いて適正な酸素析出物密度に制御された 1100 以上の温度でアニールされたウェーハを得る方法。

40

【0044】

3) 結晶成長中の 1100 近傍での冷却速度を 0.76 / 分以上とし、上記 1) の方法を用いて予測される条件を用いて酸素析出物密度を 5×10^8 個 / cm^3 以上とすることを特徴としたエピタキシャル成長ウェーハを得る方法。

【0045】

4) 結晶成長中の 1100 近傍での冷却速度を 0.76 / 分以上とし、エピタキシャル成長過程における最高温度とその時間を上記 1) の方法を用いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個 / cm^3 以上としたことを特徴としたエピタ

50

キシャル成長ウェーハを得る方法。

【0046】

5) 結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76 /分以上とし、エピタキシャル成長過程の前に施す熱処理の温度と時間を上記1)の方法を用いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個/cm³以上としたことを特徴としたエピタキシャル成長ウェーハを得る方法。

【0047】

6) 結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76 /分以上とし、上記2)の方法を用いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個/cm³以上とすることを特徴とした1100以上の温度でアニールされたウェーハを得る方法。 10

【0048】

7) 結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76 /分以上とし、1100以上の温度でのアニールの前に施す熱処理の温度と時間を上記2)の方法を用いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個/cm³以上としたことを特徴とした1100以上の温度でアニールされたウェーハを得る方法。

【0049】

8) 結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76 /分以上とし、1100以上の温度へのアニールの過程において700以上900以下の昇温過程における昇温速度を上記2)の方法を用いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個/cm³以上としたことを特徴とした1100以上の温度でアニールされたウェーハを得る方法。 20

【実施例】

【0050】

以下実施例に基づいてさらに詳しく説明する。

【0051】

[実施例1]

結晶成長中の1100付近の冷却速度が3.5 /分であった結晶から作製されたウェーハにエピタキシャル成長プロセスを施した場合に得られるBMD密度を予測した例を示す。ここでは、窒素濃度とエピタキシャル成長前に自然酸化膜を除去するために施す高温前処理（以後「水素ベーク処理」と称することがある）の温度とその時間の効果を本発明の方法により予測する。 30

【0052】

結晶成長中の1100付近の冷却速度を3.5 /分とし、このときの酸素濃度を 1.2×10^{17} atoms/cm³とし、500から前処理温度までの昇温時間を1分とし、図8、9、10に前処理温度を1150、1200および1230とした場合の前処理温度での保持時間と窒素濃度に対するBMD密度との関係を示す。計算の方法は、まず初期値としてas grownの酸素析出物のサイズ分布を4)式により与えた。

【0053】

そして、エピタキシャルプロセスでの温度プロセスにおける、それぞれの半径を持つ核の成長と消滅を2)、3)式により数値計算する。 40

【0054】

その結果、消滅せずに残留するBMD核の密度を求めるという手順である。図中等高線状に引かれている線は、BMDの密度を表すもので、幾つかの線には、BMD密度の具体的な値を示している。これらの図からBMD密度を 5×10^8 個/cm³以上とする条件を選定することができる。前処理温度とエピタキシャル成長温度が同じ場合は、両方の処理の時間の合計時間が図8、9、10の時間に対応する。温度が異なる場合は、上記の計算に用いる温度プロセスを前処理にエピタキシャル成長プロセスを加えて計算すればよい。しかし、エピタキシャル成長温度より前処理温度の方が高い場合には、プロセス後のBMD密度は前処理の段階で決まるため、図8、9、10をそのまま適用することができる。

【0055】

[実施例2]

エピタキシャル成長プロセス前に施すプレアニールでの熱処理温度と時間と窒素濃度のBMD密度への効果を本発明の方法により予測した例を示す。計算の方法は実施例1で示したものと同様である。

【0056】

結晶成長中の1100付近の冷却速度を3.5/分とし、酸素濃度を 12.0×10^{17} atoms/cm³とし、エピタキシャルプロセスにおける500からの昇温時間を1分とし、エピタキシャル温度を1200とし、エピタキシャル処理時間を1分とし、図11、12、13にプレアニール温度を750、800および850とした場合のアニール時間と窒素濃度に対するBMD密度との関係を示す。図中等高線状に引かれている線は、BMDの密度を表すもので、幾つかの線には、BMD密度の具体的な値を示している。これらの図からBMD密度を 5×10^8 個/cm³以上とする条件を選定することができる。

【0057】

[実施例3]

高温アニールプロセス前に施すプレアニールでの熱処理温度と時間と窒素濃度のBMD密度への効果を本発明の方法により予測した例を示す。

【0058】

結晶成長中の1100付近の冷却速度を3.5/分とし、酸素濃度を 12.0×10^{17} atoms/cm³とした。高温アニールプロセスでは、800から1000までの昇温速度を10/分、1000から1100までの昇温速度を2/分とし、1100から1200までの昇温速度を1/分とし、1200での保持時間を1時間として、図14、15にプレアニール温度を750及び800とした場合のアニール時間と窒素濃度に対するBMD密度との関係を示す。図中等高線状に引かれている線は、BMDの密度を表すもので、幾つかの線には、BMD密度の具体的な値を示している。これらの図からBMD密度を 5×10^8 個/cm³以上とする条件を選定することができる。

【0059】

[実施例4]

高温アニールプロセス中の昇温速度と窒素濃度のBMD密度への効果を本発明の方法により予測した例を示す。結果を図16に示す。計算の方法は実施例1で示したものと同様である。

【0060】

結晶成長中の1100付近の冷却速度を3.5/分とし、酸素濃度を 12.0×10^{17} atoms/cm³とした。高温アニールプロセスでは、800から1000までの昇温速度は図に示す通りで、1000から1100までの昇温速度は2/分とし、1100から1200までの昇温時間は、1/分とし、1200での保持時間を1時間とした。図中等高線状に引かれている線は、BMDの密度を表すもので、幾つかの線には、BMD密度の具体的な値を示している。これらの図からBMD密度を 5×10^8 個/cm³以上とする条件を選定することができる。

【0061】

次に、実際に処理を行ったシリコンウェーハについてそのBMD密度を調べ、それらの本発明による予測値と比較した(実施例5、6、7、8)。実験は、図17に示すような(a)エピタキシャルウェーハの製造工程と、(b)アニールウェーハの製造工程に従って行った。尚、参考のため、一般的な鏡面ウェーハの製造工程と、エピウェーハの製造工程を図18(a)及び(b)にそれぞれ示す。鏡面ウェーハは、選定された多結晶シリコン(S312)から、単結晶を製造し(S314)、この単結晶から切り出したウェーハを加工し(S316)、洗浄及び出荷検査をして(S318)梱包・出荷する(S320)。この工程のうち、単結晶製造時の所定温度領域での冷却工程が大変重要である。ここ

10

20

30

40

50

で生じている現象は必ずしも明らかではないが、結果として得られるBMD密度に影響を及ぼすと考えられており、この所定温度領域を酸素析出物の密度が増加する温度領域と考えることもできる。このような酸素析出物の密度が増加する温度領域は、酸素濃度、窒素濃度、温度勾配等の諸条件により決定されると考えられるが、通常CZ法又はMCZ法等で単結晶製造が行われる条件では、1100付近であると考えられる。このような温度領域での冷却速度が、上述のように特に小さいとBMD密度が十分得られないおそれがある。また、加工工程(S316)にて熱処理を行う場合は、この熱処理がBMD密度に影響を及ぼす。

【0062】

エピウェーハの製造工程では、同様に選定された多結晶シリコン(S412)から、単結晶を製造し(S414)、この単結晶から切り出したウェーハを加工し(S416)、エピ層を成長させ(S418)洗浄及び出荷検査をして(S420)梱包・出荷する(S422)。上述のように、上記酸素析出物の密度が増加する温度領域での冷却速度、ウェーハ加工工程(S416)での熱処理、及びエピ層成長工程(S418)での温度条件等は、結果としてのBMD密度に影響を及ぼすと考えられる。

【0063】

[実施例5]

エピ工程前に施すプレアニールでの熱処理温度と時間がBMD密度へ与える効果を実測した例と本発明の方法により予測した例と比較する。図19に結果を示す。エピタキシャルウェーハの製造工程では、まず、単結晶成長工程(S110)を行い、次に加工工程(S120)を行い、エピタキシャル工程(S140)を行い、最後に洗浄工程(S152)を行ってエピタキシャルウェーハが製造される。より詳しくは、単結晶成長工程(S110)では、多結晶性のシリコンが溶解され(S112)、単結晶インゴットが引き上げられつつ(S114)、インゴットが冷却される(S116)。次に、加工工程(S120)では、外周加工を行い(S122)、インゴットのスライス加工を行い(S124)、スライスウェーハの面取りを行い(S126)、ラッピング(S128)、エッチング(S130)、研磨(S132)によって表面を磨き、洗浄して(S134)、プレアニールを行い(S136)、洗浄して(S138)、次のエピタキシャル工程(S140)へと移行する。エピタキシャル工程では、水素ベークを行い(S142)、エピタキシャル成長させる(S144)。仕上げに上述の洗浄を行う(S152)。これらの工程のうち、BMDの密度に特に影響を与えるものは、インゴットの冷却工程(S116)であり、プレアニール工程(S136)であり、水素ベーク工程(S142)である。ここで、プレアニール工程(S136)は、研磨工程(S132)の前にあってもよい。この例ではインゴットの冷却工程(S116)として、1100付近の範囲の冷却速度を3.5 / minとし、プレアニールの条件は図19中に示した。エピタキシャル工程での水素ベーク条件及びその他の条件も、図19に示した。

【0064】

図19には、BMD密度の計算予測値及び実測値を記している。両者はそれによく合致しており、上述の計算が正しいことを示している。また、BMD密度が 5×10^8 個/cm³以上で、未満で×とする判定を記載している。

【0065】

[実施例6]

エピ工程における水素ベークの温度と時間がBMD密度へ与える効果を実測した例と本発明の方法により予測した例と比較する。図20に結果を示す。エピタキシャル製造工程のうち、BMDの密度に特に影響を与えるものは、インゴットの冷却工程(S116)であり、プレアニール工程(S136)であり、水素ベーク工程(S142)である。この例ではプレアニールを行わなかった。又、1100付近の範囲の冷却速度を3.5 / minとした。水素ベーク条件は、図20に示した。このエピタキシャル工程のその他の条件も、図20中に示した。

【0066】

10

20

30

40

50

図20には、BMD密度の計算予測値及び実測値を記している。両者はそれによく合致しており、上述の計算が正しいことを示している。また、BMD密度が 5×10^8 個/ cm^3 以上で、未満で×とする判定を記載している。

【0067】

[実施例7]

高温アニール工程前に施すプレアニールでの熱処理温度と時間がBMD密度へ与える効果を実測した例と本発明の方法により予測した例を比較する。図21に結果を示す。上述の工程(図17)によりアニールウェーハの製造を行った。アニールウェーハの製造工程は、単結晶成長工程(S210)、加工工程(S220)、アニール工程(S240)、及び洗浄工程(S252)からなる。より詳しくは、単結晶成長工程(S210)では、多結晶性のシリコンが溶解され(S212)、単結晶インゴットが引き上げられつつ(S214)、インゴットが冷却される(S216)。次に、加工工程(S220)では、外周加工を行い(S222)、インゴットのスライス加工を行い(S224)、スライスウェーハの面取りを行い(S226)、ラッピング(S228)、エッティング(S230)、研磨(S232)によって表面を磨き、洗浄して(S234)、プレアニールを行い(S236)、洗浄して(S238)、次のアニール工程(S242)へと移行する。仕上げに上述の洗浄を行う(S252)。これらの工程のうち、BMDの密度に特に影響を与えるものは、インゴットの冷却工程(S216)であり、プレアニール工程(S236)であり、アニール工程(S242)である。

【0068】

1100付近の範囲の冷却速度を $3.5/\text{min}$ とし、アニール工程では高温アニールを1200で1時間、800から1000までの昇温速度を $10/\text{min}$ として行った。アニールウェーハの製造工程でのプレアニール条件及びその他の条件は、図21に示す。

【0069】

図21には、BMD密度の計算予測値及び実測値を記している。両者はそれによく合致しており、上述の計算が正しいことを示している。また、BMD密度が 5×10^8 個/ cm^3 以上で、未満で×とする判定を記載している。

【0070】

[実施例8]

高温アニール工程における昇温速度がBMD密度へ与える効果を実測した例と本発明の方法により予測した例を比較する。図22に結果を示す。アニールウェーハの製造工程のうち、BMDの密度に特に影響を与えるものは、インゴットの冷却工程(S216)であり、プレアニール工程(S236)であり、アニール工程(S242)である。そのため、1100付近の範囲の冷却速度を $3.5/\text{min}$ とし、アニール工程では高温アニールを1200で1時間行った。アニールウェーハの製造工程での高温アニールの800から1000までの昇温速度及びその他の条件は、図22に示す。

【0071】

図22には、BMD密度の計算予測値及び実測値を記している。両者はそれによく合致しており、上述の計算が正しいことを示している。また、BMD密度が 5×10^8 個/ cm^3 以上で、未満で×とする判定を記載している。

【0072】

以上のように本発明では、以下のようなものを提供する。

【0073】

(1)窒素を添加したシリコン単結晶において、結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の酸素析出物の密度が増加する温度領域での冷却速度とから導出し、導出された酸素析出物の半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度及び熱処理の温度プロセスを与えることにより、熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測する方法。

【0074】

10

20

30

40

50

ここで、シリコン単結晶への窒素添加は、シリコン融液に窒素又は窒素を含む化合物等を添加することにより行うことができるが、得られるシリコン単結晶中の窒素濃度は、この添加条件及び結晶成長条件等から得ることができる。結晶成長時に導入された酸素析出物とは、該融液から生成している結晶中に析出する酸化物であり、計測可能な大きさまで成長したものを含むことができる。この大きさは、析出物を球形のものと仮定して、その半径で表現することができる。また、酸素析出物の密度とは、結晶の単位体積当たりの数を意味してよく、ここでいう窒素濃度は、結晶の単位体積当たりの窒素の量を意味してよい。結晶成長中の酸素析出物の密度が増加する温度領域は、例えば、結晶成長に伴い温度が下がる過程において、特に酸素析出物の密度が増加する温度領域であってよく、種々の条件により、その最低及び最高温度、温度幅等が変化し得るものであってもよい。

10

【0075】

(2) 前記酸素析出物の密度が増加する温度領域は、1100 近傍であることを特徴とする上記(1)記載の方法。

【0076】

ここで、1100 近傍とは、1100 付近の温度領域を意味してよい。

【0077】

(3) 前記熱処理の温度プロセスが、エピタキシャル成長における温度プロセス、又は1100 以上の温度でのアニールにおける温度プロセスであることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の方法。

20

【0078】

(4) 窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の1100 近傍での冷却速度から導出し、導出された酸素析出物の半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度及びエピタキシャル成長における温度プロセスを与えることにより、熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測する方法。

【0079】

(5) 窒素を添加したシリコン結晶における結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を、窒素濃度と結晶成長中の1100 近傍での冷却速度から導出し、導出された酸素析出物の半径毎の密度を表す関係式と酸素濃度及び1100 以上の温度でのアニールにおける温度プロセスを与えることにより、熱処理後に得られる酸素析出物密度を予測する方法。

30

【0080】

(6) CZ 法又はMCZ 法によりシリコンインゴットを引き上げ、該インゴットからシリコンウェーハを切り出し、該シリコンウェーハをプレアニールして、水素ベークして、該シリコンウェーハ上にエピタキシャル成長させて、エピタキシャル成長ウェーハを製造する方法であって、エピタキシャル成長ウェーハの用途に適した酸素析出物密度を決定する工程と、得られた酸素及び窒素濃度に基づいて、所定の関係式により、前記シリコンインゴットの引き上げ時の冷却速度、プレアニールの温度及び保持時間、水素ベークの温度及び保持時間を決定する工程と、を含む方法。

40

【0081】

ここで、所定の関係式は、結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す関係式を含んでよい。また、窒素濃度と結晶成長中の酸素析出物の密度が増加する温度領域での冷却速度とを変数として用いることができる関係式を含んでよい。

【0082】

(7) CZ 法又はMCZ 法によりシリコンインゴットを引き上げ、該インゴットからシリコンウェーハを切り出し、該シリコンウェーハをプレアニールして、高温アニールして製品シリコンウェーハを製造する方法であって、該製品シリコンウェーハの用途に適した酸素析出物密度を決定する工程と、得られた酸素及び窒素濃度に基づいて、所定の関係式により、前記シリコンインゴットの引き上げ時の冷却速度、プレアニールの温度及び保持時間、高温アニールの所定温度範囲での昇温速度を決定する工程と、を含む方法。

50

【0083】

ここで、高温アニールの所定温度範囲とは、酸素析出物の密度の増加に影響を及ぼし得る温度範囲を含んでよい。具体的な温度範囲は、種々の条件により決定される。

【0084】

(9) シリコンウェーハ中の酸素析出物密度を予測するプログラムにおいて、該シリコンウェーハの原材料のシリコン単結晶の結晶成長時に導入された酸素析出物の密度が増加する温度領域での冷却速度、該シリコン単結晶中における窒素濃度及び/又は窒素濃度の入力を促し、結晶成長時に導入された酸素析出物の半径に対する密度を表す所定の関係式により、該シリコンウェーハが被る温度プロセスデータを用いて、熱処理後に得られる酸素析出物密度を計算し、前記計算結果を出力するプログラム。

10

【0085】

(10) 上記(9)記載のプログラムを記録した記録媒体。

【0086】

(11) 上記(6)又は(7)記載の製造方法により製造したウェーハ。

【0087】

(12) 上記(1)から(3)いずれか記載の予測する方法を用いて、所定の酸素析出物密度になるように、諸条件を制御した工程を含むエピタキシャル成長ウェーハの製造方法によって製造したエピタキシャル成長ウェーハ。

【0088】

ここで、制御する諸条件は、酸素析出物の密度の増加に影響を及ぼし得るものと含んでよい。例えば、シリコンウェーハの製造における1又はそれ以上の工程での昇温速度、冷却速度、保持温度、保持時間等の温度条件、原料成分やその他の成分条件、引き上げ速度、供給速度、雰囲気等の製造条件を含むことができる。

20

【0089】

(13) 上記(4)記載の方法を用いて予測される条件に基づいて適正な酸素析出物密度に制御されたエピタキシャル成長ウェーハ。

【0090】

(14) 上記(5)記載の方法を用いて予測される条件に基づいて適正な酸素析出物密度に制御された1100以上 の温度でアニールされたウェーハ。

30

【0091】

(15) 結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76 /分以上とし、請求項4記載の方法を用いて予測される条件に基づいて酸素析出物密度を 5×10^8 個/cm³以上とすることを特徴としたエピタキシャル成長ウェーハ。

【0092】

(16) 結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76 /分以上とし、エピタキシャル成長過程における最高温度とその時間を請求項4記載の方法を用いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個/cm³以上としたことを特徴としたエピタキシャル成長ウェーハ。

【0093】

(17) 結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76 /分以上とし、エピタキシャル成長過程の前に施す熱処理の温度と時間を請求項4記載の方法を用いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個/cm³以上としたことを特徴としたエピタキシャル成長ウェーハ。

40

【0094】

(18) 結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76 /分以上とし、上記(5)記載の方法を用いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個/cm³以上とすることを特徴とした1100以上 の温度でアニールされたウェーハ。

【0095】

(19) 結晶成長中の1100近傍での冷却速度を0.76 /分以上とし、1100以上的温度でのアニールの前に施す熱処理の温度と時間を上記(5)記載の方法を用

50

いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個 / cm^3 以上としたことを特徴とした 1100 以上の温度でアニールされたウェーハ。

【0096】

(20) 結晶成長中の 1100 近傍での冷却速度を 0.76 / 分以上とし、1100 以上の温度へのアニールの過程において 700 度以上 900 以下の昇温過程における昇温速度を請求項 5 記載の方法を用いて予測される条件とすることにより酸素析出物密度を 5×10^8 個 / cm^3 以上としたことを特徴とした 1100 以上の温度でアニールされたウェーハ。

【0097】

本発明がここに記載された実施例により制約される訳ではないことは、言うまでもない。

【0098】

また CZ シリコン結晶には酸素と窒素以外に、その抵抗を調整するために B、P、As、Sb などが添加される。その添加濃度が高濃度になると酸素析出に影響を与えることは良く知られている。本発明はこれらの添加濃度が低く、言い換えると抵抗率が 0.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の p 及び n 型結晶に適用することができる。それより低抵抗率の結晶についての酸素析出物の予測も、それぞれの抵抗率つまり添加濃度による as grown 核分布を本発明の手順により評価することにより、本発明に示したように、精度良く予測することができる。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図 1】種々の窒素濃度のウェーハにおける加熱温度と BMD 密度との関係を示す図である。

【図 2】as grown 核の半径とその半径以上の核の総密度との関係を示す図である。

【図 3】as grown 核のサイズ分布の窒素濃度依存性をあらわす模式図である。

【図 4】予測式による as grown 核の密度と実験値との対比を示す図である。

【図 5】結晶の 1100 付近での冷却速度が 1.5 / 分の場合の as grown 核の半径とその半径以上の核の総密度との関係を示す図である。

【図 6】結晶の 1100 付近での冷却速度が 2.0 / 分の場合の as grown 核の半径とその半径以上の核の総密度との関係を示す図である。

【図 7】結晶の 1100 付近での冷却速度と飽和 BMD 密度との関係を示す図である。

【図 8】エピタキシャル成長処理でのベーク温度を 1150 とした場合の窒素濃度と時間に対する BMD 密度の関係を示す図である。

【図 9】エピタキシャル成長処理でのベーク温度を 1200 とした場合の窒素濃度と時間に対する BMD 密度の関係を示す図である。

【図 10】エピタキシャル成長処理でのベーク温度を 1230 とした場合の窒素濃度と時間に対する BMD 密度の関係を示す図である。

【図 11】エピタキシャル成長処理前のプレアニール温度を 750 とした場合の窒素濃度と時間に対する BMD 密度の関係を示す図である。

【図 12】エピタキシャル成長処理前のプレアニール温度を 800 とした場合の窒素濃度と時間に対する BMD 密度の関係を示す図である。

【図 13】エピタキシャル成長処理前のプレアニール温度を 850 とした場合の窒素濃度と時間に対する BMD 密度の関係を示す図である。

【図 14】高温アニール処理前のプレアニール温度を 750 とした場合の窒素濃度と時間に対する BMD 密度の関係を示す図である。

【図 15】高温アニール処理前のプレアニール温度を 800 とした場合の窒素濃度と時間に対する BMD 密度の関係を示す図である。

【図 16】高温アニール処理における 800 から 1000 の昇温速度と窒素濃度に対する BMD 密度の関係図を示す図である。

【図 17】実施例で用いた (a) エピタキシャルウェーハの製工程と、(b) アニールウ

10

20

30

40

50

エーハの製造工程を示す図である。

【図18】一般的な鏡面ウェーハの製造工程及びエピウェーハの製造工程を示す図である。

【図19】実施例5の条件及び結果を示す図である。

【図20】実施例6の条件及び結果を示す図である。

【図21】実施例7の条件及び結果を示す図である。

【図22】実施例8の条件及び結果を示す図である。

【符号の説明】

【0100】

S 1 1 0 単結晶成長工程

10

S 1 2 0 加工工程

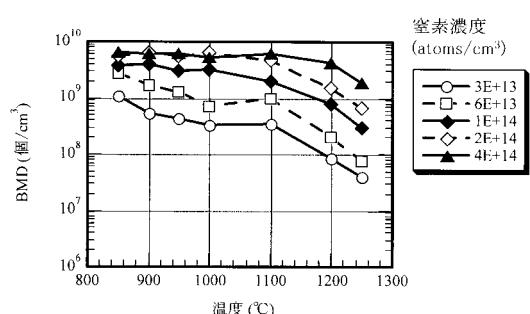
S 1 4 0 エピタキシャル工程

S 2 1 0 単結晶成長工程

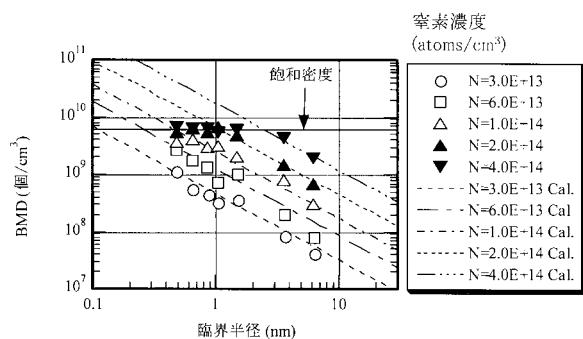
S 2 2 0 加工工程

S 2 4 0 アニール工程

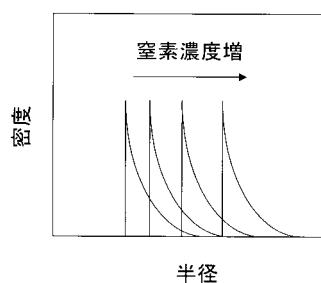
【図1】



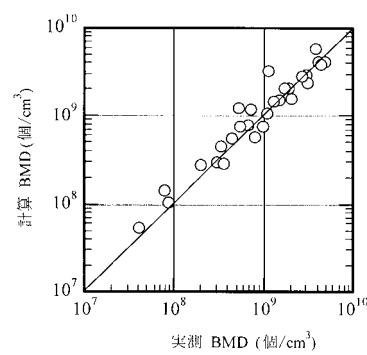
【図2】



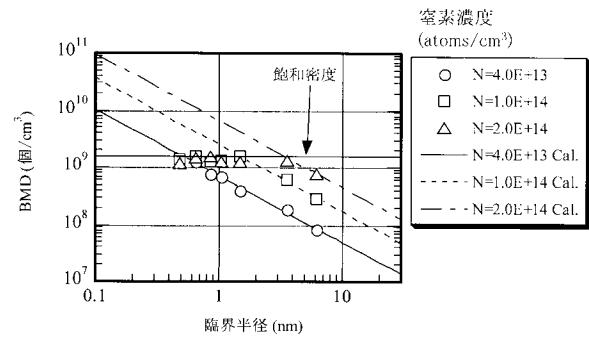
【図3】



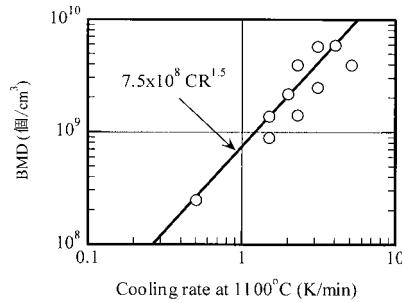
【図4】



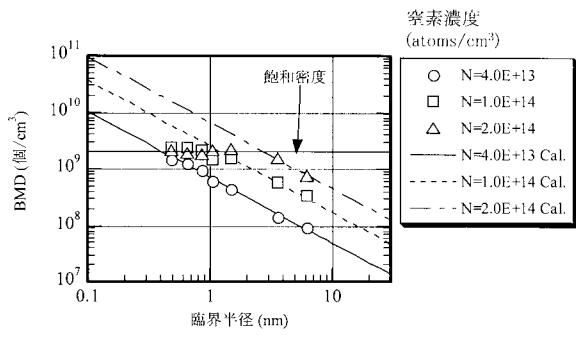
【図5】



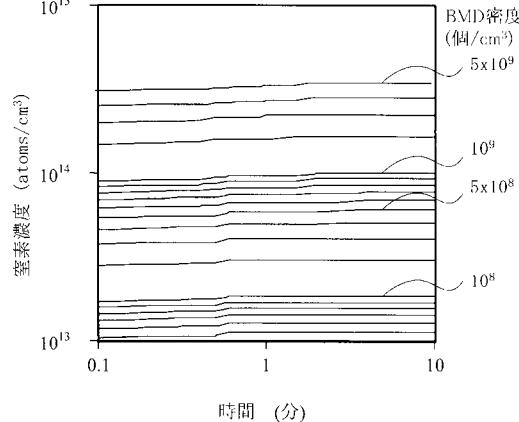
【図7】



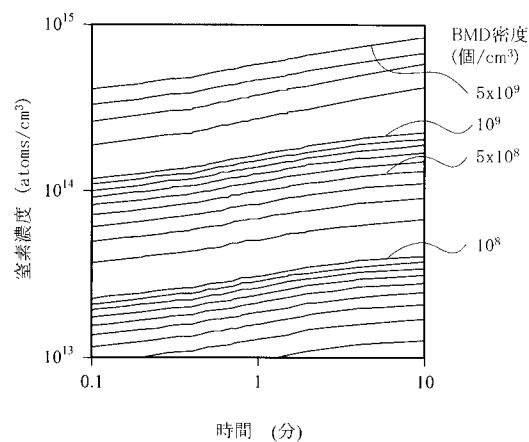
【図6】



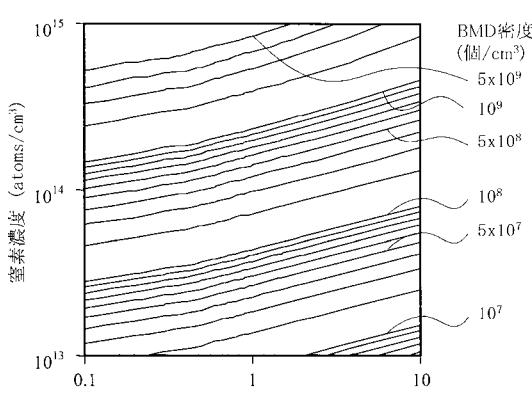
【図8】



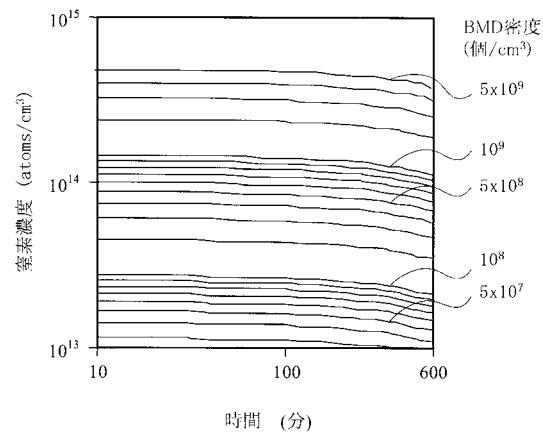
【図9】



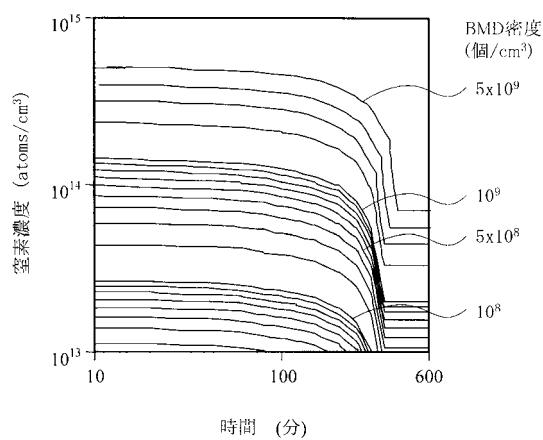
【図10】



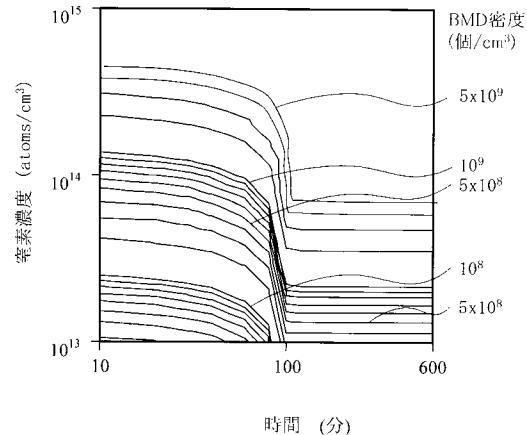
【図11】



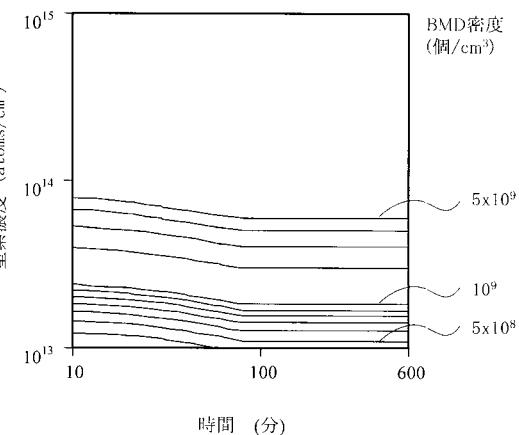
【図12】



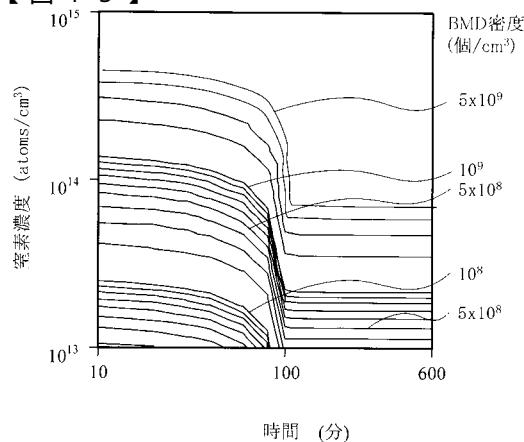
【図13】



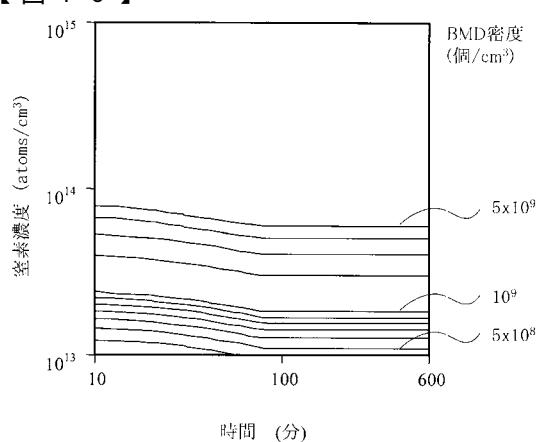
【図14】



【図15】

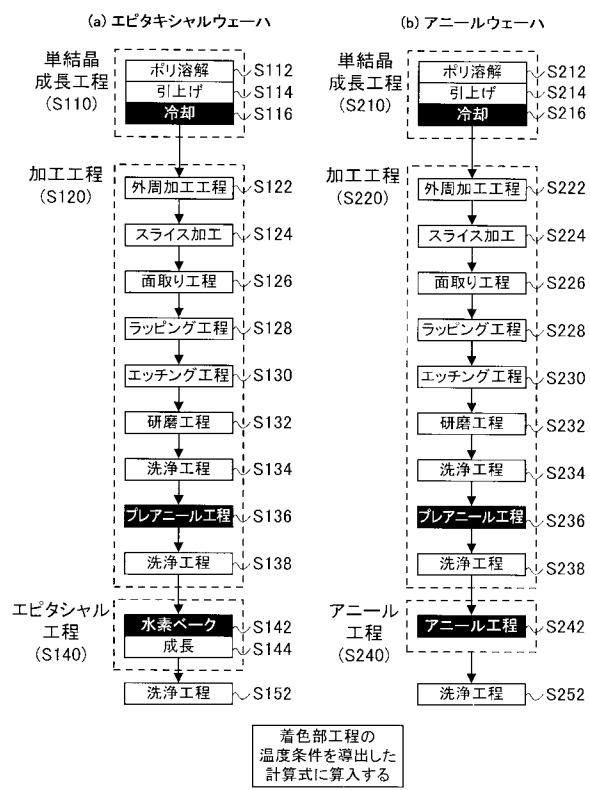


【図16】

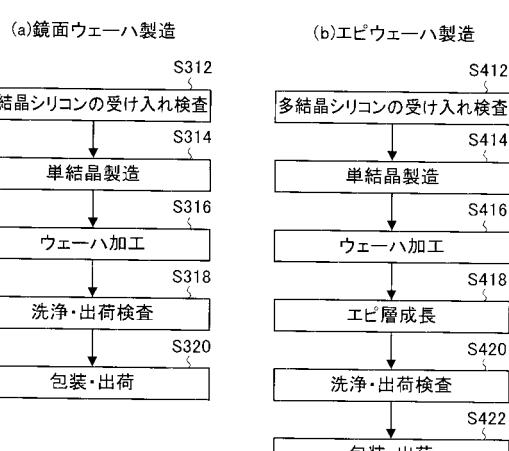


【図17】

製造工程フロー図



【図18】



【図 19】

プレアニール+高温アニール		窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³				プレアニール温度°C、 時間min				実測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³				予測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³				判定			
区分	No.	酸素濃度 ×10 ¹⁷ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	酸素濃度 ×10 ¹⁷ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	温度°C	時間min	酸素濃度 ×10 ¹⁷ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	酸素濃度 ×10 ¹⁷ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	温度°C	時間min	酸素濃度 ×10 ¹⁷ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	酸素濃度 ×10 ¹⁷ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	予測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³	予測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³	判定	
対比	1	0.1	0.1	650, 30	0.39	0.34	x	1	11	0.3	850	1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.5	1.6	x
実験例	2	0.1	0.1	700, 30	0.41	0.39	x	2	11	0.3	850	2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.6	o
実験例	3	0.1	0.1	750, 10	0.4	0.43	x	3	13	0.3	850	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	o
実験例	4	0.3	0.3	750, 60	3.5	2.73	o	4	13	0.3	850	2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	o
実験例	5	0.3	0.3	800, 60	2.0	1.77	o	5	11	0.3	750	2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	x
実験例	6	0.3	0.3	850, 60	2.0	1.5	o	6	11	0.3	750	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	x
実験例	7	1.0	1.0	850, 60	5.0	4.9	o	7	13	0.3	750	2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	o
	12	1.3	1.3	750	1.0	0.7		8	13	0.3	750	10	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	o

その他

その他の条件	3.5°C/min
使用した結晶の1100°C付近の冷却速度	3.5°C/min
導電型、抵抗率	p型、10Ωcm
高温アニール温度	1200°C
高温アニール時間	1H
H2ベーキ条件	1180°C×45秒

【図 21】

アツプレート+高温アニール		窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³				800°Cから1000°Cまでの昇温速度°C/min				実測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³				予測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³				判定			
区分	No.	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	温度°C	時間min	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	温度°C	時間min	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	予測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³	予測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³	判定	
対比	1	0.2	30	0.48	0.46	x	1	0.5	1150, 2.0	0.4	0.35	x									
実験例	2	0.1	20	0.31	0.21	x	2	1	1200, 1.0	0.4	0.48	x									
実験例	3	0.1	10	0.3	0.28	x	3	0.5	1200, 1.0	0.24	0.19	x									
実験例	4	0.3	10	2	1.3	o	4	1	1230, 1.0	0.33	0.3	x									
実験例	5	1	10	4.8	4.9	o	5	0.7	1150, 2.0	0.78	0.65	o									
実験例	6	1.5	30	4.5	4.9	o	6	1.5	1200, 1.0	0.77	0.86	o									
	7	2			1230, 1.0	0.89	7	2	1230, 1.0	0.89	0.77	o									

その他

その他の条件	3.5°C/min
使用した結晶の1100°C付近の冷却速度	3.5°C/min
導電型、抵抗率	p型、10Ωcm
高温アニール温度	1200°C
高温アニール時間	1H
昇温速度	2°C/min
	1°C/min

【図 20】

水素ベーカ+エビタキシャル		窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³				水素ベーカ温度°C、 時間min				実測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³				予測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³				判定			
区分	No.	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	温度°C	時間min	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	温度°C	時間min	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	酸素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	窒素濃度 ×10 ¹⁴ atoms/cm ³	予測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³	予測BMD密度 ×10 ³ コ/cm ³	判定	
対比	1	0.5	1150, 2.0	0.4	0.35	x															
実験例	2	1	1200, 1.0	0.4	0.48	x															
実験例	3	0.5	1200, 1.0	0.24	0.19	x															
実験例	4	1	1230, 1.0	0.33	0.3	x															
実験例	5	0.7	1150, 2.0	0.78	0.65	o															
実験例	6	1.5	1200, 1.0	0.77	0.86	o															
	7	2	1230, 1.0	0.89	0.77	o															

その他

その他の条件	3.5°C/min
使用した結晶の1100°C付近の冷却速度	3.5°C/min
導電型、抵抗率	p型、10Ωcm
高温アニール温度	1200°C
高温アニール時間	1H
昇温速度	2°C/min
	1°C/min

その他

その他の条件	3.5°C/min
使用した結晶の1100°C付近の冷却速度	3.5°C/min
導電型、抵抗率	p型、10Ωcm
高温アニール温度	1200°C
高温アニール時間	1H
昇温速度	2°C/min
	1°C/min

フロントページの続き

(72)発明者 林田 広一郎
神奈川県平塚市四之宮三丁目 25 - 1 コマツ電子金属株式会社内

(72)発明者 杉万 貴久
神奈川県平塚市四之宮三丁目 25 - 1 コマツ電子金属株式会社内

(72)発明者 杉澤 克彦
神奈川県平塚市四之宮三丁目 25 - 1 コマツ電子金属株式会社内

F ターム(参考) 4G077 AA02 AB01 BA04 CF10 EB01 FE11 FE13 FE18 GA01 HA12
PA10 PF55