(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005 年3 月3 日 (03.03.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/020306 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01L 21/265, 21/304

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/012583

(22) 国際出願日: 2004 年8 月25 日 (25.08.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-299596 2003 年8 月25 日 (25.08.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 雄一朗 (SASAKI, Yuichiro). 岡下 勝己 (OKASHITA, Katsumi). 水野 文二 (MIZUNO, Bunji). 伊藤 裕之 (ITO, Hiroyuki). 金 成国 (JIN, Cheng-Guo). 田村 秀貴 (TAMURA, Hideki). 中山 一郎 (NAKAYAMA, Ichiro). 奥村 智洋 (OKUMURA, Tomohiro). 前嶋 聡 (MAESHIMA, Satoshi).

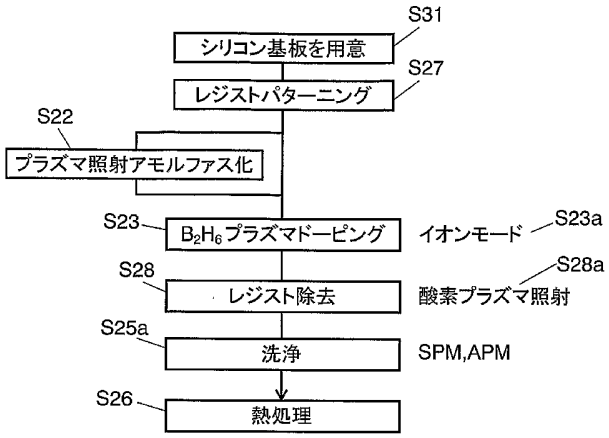
(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING IMPURITY-INTRODUCED LAYER, METHOD FOR CLEANING OBJECT TO BE PROCESSED, APPARATUS FOR INTRODUCING IMPURITY AND METHOD FOR PRODUCING DEVICE

(54) 発明の名称: 不純物導入層の形成方法及び被処理物の洗浄方法並びに不純物導入装置及びデバイスの製造方法



S31... PREPARATION OF SILICON SUBSTRATE
S27... RESIST PATTERNING
S22... TRANSFORMATION INTO AMORPHOUS STATE THROUGH PLASMA IRRADIATION
S23... B_2H_6 PLASMA DOPING
S23a...ION MODE
S28... RESIST REMOVAL
S28a... OXYGEN PLASMA IRRADIATION
S25a... CLEANING
S26... HEAT TREATMENT

(57) Abstract: A method for forming an impurity-introduced layer is disclosed which at least comprises a step for forming a resist pattern on one major surface of a solid base such as a silicon substrate (S27), a step for introducing impurities into the solid base through plasma doping in the ion mode (S23), a step for removing the resist (S28), a step for cleaning the solid base surface by removing metal contamination and particles (S25a), and a step for performing a heat treatment (S26). The resist removing step (S28) is performed by irradiating the resist with an oxygen plasma (S28a) or by bringing the resist into contact with a mixed solution of sulfuric acid and hydrogen peroxide solution or a mixed solution of NH_4OH, H_2O_2 and H_2O. The cleaning step (S25a) is performed by bringing the major surface of the solid base into contact with a mixed solution of sulfuric acid and hydrogen peroxide solution or a mixed solution of NH_4OH, H_2O_2 and H_2O.

[続葉有]

WO 2005/020306 A1

SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

The resist removing step (S28) and the cleaning step (S25a) are performed at the same time by bringing the resist and the major surface of the solid base into contact with a mixed solution of sulfuric acid and hydrogen peroxide solution or a mixed solution of NH_4OH, H_2O_2 and H_2O at onece.

(57) 要約: シリコン基板などの固体基体の一主面上にレジストパターンを形成する工程（Ｓ２７）と、固体基体にイオンモードのプラズマドーピングで不純物を導入する工程（Ｓ２３）と、レジストを除去する工程（Ｓ２８）と、固体基体表面の金属コンタミネーション、パーティクルを洗浄する工程（Ｓ２５ａ）と、熱処理する工程（Ｓ２６）を少なくとも有し、レジストを除去する工程は（Ｓ２８）レジストに酸素プラズマ照射（Ｓ２８ａ）を行うか、レジストに硫酸と過酸化水素水の混合溶液、又はNH_4OHとH_2O_2とH_2Oの混合溶液を接触させる。洗浄する工程（Ｓ２５ａ）は固体基体の一主面に硫酸と過酸化水素水の混合溶液、又はNH_4OHとH_2O_2とH_2Oの混合溶液を接触させる、また、レジストを除去する工程（Ｓ２８）と洗浄する工程（Ｓ２５ａ）はレジストと固体基体の一主面に硫酸と過酸化水素水の混合溶液、又はNH_4OHとH_2O_2とH_2Oの混合溶液を接触させることで同時に行う。

明細書

不純物導入層の形成方法及び被処理物の洗浄方法並びに不純物導入装置及びデバイスの製造方法

技術分野

本発明は、特に半導体，液晶などの製造工程においてプラズマドーピングやイオン注入，デポジションなどにより粒子をシリコン基板などの被処理物に導入して不純物導入層を形成する方法及びシリコン基板などの被処理物の洗浄方法並びにそれらの方法を提供するための不純物導入装置に関し、さらには、トランジスタ，ダイオード，抵抗，コンデンサなどのデバイスの製造方法にも関する

背景技術

半導体のシリコン基板などを洗浄する方法としては、従来、フッ酸，硫酸と過酸化水素水の混合溶液，塩酸過酸化水素水混合溶液，アンモニア水過酸化水素水混合溶液などの溶剤槽の中にシリコン基板を入れる方法が用いられている。例えば、ボロンをイオン注入した後、拡散させるためにシリコン基板に熱処理を施すが、その熱処理を施す前のシリコン基板の洗浄は、所定の濃度に薄められたフッ酸，硫酸と過酸化水素水の混合溶液，塩酸過酸化水素水混合溶液，アンモニア水過酸化水素水混合溶液などの槽と超純水の槽を並べておき、用途に応じて溶剤の種類を組み合わせたり洗浄時間を調整したりするなどしてシリコン基板を洗浄している。

また、半導体のシリコン基板への粒子の導入方法としては、イオン注入が用いられている。また、次世代の方法としては極低エネルギーで効率よく粒子を導入できる方法としてプラズマドーピングが期待されている。ここで、粒子を導入した後のシリコン基板の金属汚染は、特にプラズマドーピングを用いたときの水準に懸念があった。これは、イオン注入では分析電磁石を用いて所望以外の粒子は排除されるのに対して、プラズマドーピングでは分析電磁石を用いず、プラズマ

に直接シリコン基板を曝すことに因る。すなわち、チャンバー内壁はプラズマに曝されており、そのプラズマにシリコン基板を曝しているので、イオン注入に比べてチャンバー起因の金属汚染が発生し易いとされていた。こうした取り組みはたとえば、

「Proc. of the 1997 IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference , San Francisco, California, October 6-8, 1997, p. B-9.」及び「Proc. of the 2000 International Conference on Ion Implantation Technology, Alpbach, Austria, 17-22 September 2000, p. 500-503.」で報告されている。

これらの報告によると、研究開発段階での金属汚染の課題は解決の目処が立っている。しかし、依然としてイオン注入と同じ汚染水準には達していないのが現状である。

また、プラズマドーピングだけでなく、イオン注入の方法であっても、粒子を導入した後の被処理物であるたとえばシリコン基板は導入前と比較して不純物導入装置に由来した金属汚染などの水準が低下していることが一般的である。金属汚染は半導体デバイスの歩留まり低下の要因となる。ここで、フッ酸は硫酸と過酸化水素水の混合溶液と比べて金属汚染の洗浄能力が高い。したがって、粒子を導入した後のシリコン基板の洗浄にはフッ酸を含む溶剤が用いられることが多いのが現状である。

粒子をシリコン基板に導入した後、熱処理を施す前において、粒子の原子濃度が１Ｅ１８ｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}となる深さが１５ｎｍ以下、特に１０ｎｍ以下になるような低エネルギーでの粒子の導入をした場合に、粒子を導入した後で熱処理前のシリコン基板の洗浄は従来では現れなかった問題点が発生する。つまり、このような浅い部分に粒子を導入した場合に従来の方法でシリコン基板を洗浄すると、ドーパントとなるべく導入した粒子が洗浄する工程で洗い流されてしまうという不具合が生じる。このため、その後の熱処理で電気的に活性化する粒子が少なくなってしまい所望の特性が出ないという問題点が残る。

こうした問題点を克服し、解決するための課題は、特にプラズマドーピングで

は重要となる。プラズマドーピングは荷電粒子を加速してのドーピングだけでなく、同時に、ラジカルとガスによるシリコン基板などの被処理物の一主面への吸着，浸透によりドーパントの粒子がシリコン基板に導入される。ラジカルとガスによる粒子の導入は、非常に低エネルギーでの導入であり、荷電粒子の振る舞いとは異なり加速電圧に因らずシリコン基板表面の浅い部分に導入される。これにより、バイアスの電位などを制御して、ある程度の、例えば数百Vの加速電圧をプラズマに与えたとしても、必ずラジカルやガスに起因した低エネルギーの導入が起こる。ドーパント全体の中で、このように低エネルギーで導入された粒子は、洗浄によって洗い流されるので、上記と同様に所望のシート抵抗の特性が出ないという問題点が起こる。

ところで、シリコン基板などの半導体基板の洗浄は半導体デバイスの歩留まり維持には必須である。特にプラズマドーピングでは、製造におけるイオン注入と比較して汚染レベルが同程度の水準に達しているという報告は現状では報告されていないので、ドーピング後の洗浄方法が重要になる。

このような状況から、粒子を半導体基板（固体基体）に導入した後、熱処理前の半導体基板を半導体デバイスの歩留まり維持に必要な水準に洗浄できて、且つ、導入した粒子を洗浄工程で減らすことがない半導体基板の洗浄方法が求められていた。

またレジストをたとえばシリコン基板上にパターン形成し、シリコン基板の一主面が露出している部分に不純物を導入する方法が広く用いられている。レジストは、不純物導入前に所望のパターン形状でシリコン基板上に付けられ、不純物を導入した後、アニール工程前に除去される。レジストの除去は、酸素プラズマをレジストに照射する、いわゆるアッシングと呼ばれる方法で行われることが多い。シリコン基板の一主面の浅い部分に粒子を導入した場合には、アニール（熱処理）前に行われるレジストの除去工程でも、従来の方法でレジストを除去すると、ドーパントとなるべく導入した粒子がレジストと一緒に除去されてしまう。これにより、その後の熱処理で電気的に活性化する粒子が少なくなってしまい所望の特性が出ないという問題点が残る。

このような状況から、粒子を導入した後、熱処理前の基板に付いているレジストを除去できて、且つ、導入した粒子をレジスト除去工程で減らすことがないレジスト除去方法或いは、レジスト除去方法と不純物導入方法の適切な組合せが求められていた。

発明の開示

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、粒子をたとえばシリコン基板などの半導体基板（固体基体）に粒子などの不純物を導入した後、熱処理前の固体基体を電子デバイスの歩留まり維持に必要な水準に洗浄できて、且つ、導入した粒子を洗浄工程で減らすことがない固体基体の洗浄方法を提供することを目的とする。

また、粒子を固体基体に導入した後、熱処理前の固体基体に付いているレジストを除去できて、且つ、導入した粒子をレジスト除去工程で減らすことがないレジスト除去方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、プラズマ中から固体基体（たとえば、シリコン基板）に打ち込まれる粒子の状態をイオンが主体である場合とガス・ラジカルが主体である場合で変えたプラズマドーピングと、溶剤と洗浄時間を変えた洗浄の実験結果から、粒子を導入した後、熱処理を施す前に、粒子の原子濃度が１Ｅ１８ ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}となる深さが１５ｎｍ以下、特に１０ｎｍ以下になるような低エネルギーでのドーピングの場合には、ドーパントとなるべく導入した粒子が洗浄することで洗い流されてしまう、という従来では現れなかった問題が顕在化することを知見した。さらに、限定された加速電圧においては、硫酸と過酸化水素水の混合溶液を用いて洗浄することにより、導入した粒子を減らすことなく固体基体を洗浄できることを見出した。本発明はこの点に着目してなされたものである。

なお、プラズマドーピングにおいて、打ち込まれる粒子の状態をイオンが主体である場合とガス・ラジカルが主体である場合に変えることができるという技術も本発明者らが開発したものであり、新しい知見である。従来は、プラズマドーピングはイオン，ガス及びラジカルの状態で不純物がシリコン基板に導入される

と説明されてきた。導入されるイオン，ガス，ラジカルの割合を変化させて、洗浄，レジスト除去の実験をはじめて行ったことで新たな知見を得たものである。

さらに、本発明者らは、プラズマ中から固体基体に打ち込まれる粒子の状態をイオンが主体である場合とガス・ラジカルが主体である場合で変えたプラズマドーピングと、酸素プラズマ照射によるレジスト除去の実験結果から、粒子を固体基体に導入した後、熱処理を施す前のレジスト除去工程におけるドーズロスの再現性が、イオン主体の不純物導入方法とガス・ラジカル主体の不純物導入方法で異なることを知見した。さらに、イオン主体のプラズマドーピングを用いることで、酸素プラズマ照射によるレジスト除去工程でのドーズロスを低減できることを見出した。

さらに、本発明者らは、酸素プラズマ照射によるレジスト除去の実験結果と、硫酸と過酸化水素水の混合溶液やフッ酸を用いた洗浄の実験結果から、粒子を固体基体に導入した後、熱処理を施す前に不純物を導入した固体基体の一主面上に酸化膜を形成することで、レジスト除去と洗浄、及びアニール工程でのドーズロスを低減できることを見出した。

本発明では、あるいは、所望の粒子を含む堆積物を形成した後の固体基体において、熱処理前に硫酸と過酸化水素水の混合溶液に接触させて洗浄する。

又は、低エネルギーイオン注入で粒子を導入後、熱処理を施す前の、粒子の原子濃度が１Ｅ１８ ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}となる深さが１５ｎｍ以下、特に１０ｎｍ以下になるような低エネルギーで導入した後の固体基体において、熱処理前に硫酸と過酸化水素水の混合溶液に接触させて洗浄する。熱処理を施す前の深さが１５ｎｍ以下、特に１０ｎｍ以下になるようなエネルギーは、イオン注入の方法によるが、例えばボロンをドリフトモードで注入する場合には、３０Ｖ以上，５００Ｖ以下、特に２００Ｖ以下の加速電圧であることが望ましい。

この理由は、ドリフトモードで加速したボロンの低エネルギーイオン注入では加速電圧が５００Ｖ以下の場合に、注入後のボロンの原子濃度が１Ｅ１８ ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}となる深さが１５ｎｍ以下となり不具合が顕在化しやすいからである。さらに、加速電圧が２００Ｖ以下の場合には、深さは１０ｎｍとなるので、より

不具合が起こり易い。加速電圧が３０Ｖ以下の場合には、将来的にもイオン源からターゲットである固体基体までのビーム輸送が困難を極めるので、現実的でない。そこで、加速電圧は３０Ｖ以上が望ましい。

ところで、本発明者らは、別途、プラズマドーピング装置の汚染レベルの改善努力から、プロセスチャンバー内壁を石英、シリコン，シリコンナイトライド，所望の不純物及び所望の不純物を含む窒化物又は酸化物で覆ったプラズマドーピング装置を用いることで、粒子を導入した後の基板の汚染レベルを低減させることに成功した。そして、このように元々汚染の少ない状態にする方法と、硫酸と過酸化水素水の混合溶液を用いた洗浄或いは、プラズマドーピング後に汚染の少ない状態にする方法と酸化膜の形成を組み合わせることで上記目的を達成できることを提案する。

そこで、本発明では、プロセスチャンバー内壁を石英，シリコン，シリコンナイトライド，所望の不純物及び所望の不純物を含む窒化物又は酸化物で覆ったプラズマドーピング装置を用いて粒子を導入し、粒子を導入した後の基板の汚染レベルが１Ｅ１０ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下である固体基体において、熱処理前に洗浄溶液に接触させて洗浄する。洗浄溶液は、硫酸と過酸化水素水の混合溶液であるならばシリコン基板などの被処理物である固体基体に導入した粒子を減らすことなく固体基体を洗浄できるので望ましい。それ以外の洗浄溶液でも、酸化膜を形成するものであれば良い。

本発明によれば、粒子を３０Ｖ以上の加速電圧で導入することで、硫酸と過酸化水素水の混合溶液に洗い流されることなく導入した粒子を固体基体に維持できる。また、プロセスチャンバー内壁を石英，シリコン，シリコンナイトライド，所望の不純物及び所望の不純物を含む窒化物又は酸化物で覆ったプラズマドーピング装置を用いて粒子を導入し、粒子を導入した後の固体基体の汚染レベルが１Ｅ１０ ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下とすることで、洗浄工程で固体基体の表面を洗浄するときのドーパントへの影響を低減できる。

つまり、洗浄工程では固体基体表面ではなく、固体基体裏面の洗浄を主な目的とすれば良いので、洗浄時間などを短縮したり、溶剤の濃度を低減したりするな

どの工夫により上記目的を達成できる。

また、固体基体を硫酸と過酸化水素水の混合溶液に接触させる時間は１０分間以下であることが望ましい。これは、１０分間以下ではドーパントの粒子が洗浄によりほとんど低減しないからである。

また、固体基体の洗浄はフッ酸との接触を避けて行うことが望ましい。フッ酸は従来の洗浄方法で使用されることが多いが、フッ酸に接触することでドーパントの粒子が短時間で急速に洗い流されてしまうからである。

さらに上記固体基体の洗浄方法は半導体，液晶及びバイオチップなどの能動素子及び、抵抗，コイル及びコンデンサなどの受動素子などのデバイスの製造方法としても有効である。

図面の簡単な説明

ＦＩＧ．１は本発明の一実施例で用いた不純物導入装置を示す図、ＦＩＧ．２は、本発明の一実施例を説明するためのプロセスフローを示す図、ＦＩＧ．３は本発明に係るラジカルモードでプラズマドーピングした場合の二次イオン質量分析計（Secondary Ion Mass Spectrometer:以下、ＳＩＭＳと呼ぶ）を用いて測定したボロンの深さ方向のＳＩＭＳプロファイルを示す図、ＦＩＧ．４は本発明に係るイオンモードでプラズマドーピングした場合のＳＩＭＳプロファイルを示す図、ＦＩＧ．５は本発明に係るプラズマ照射アモルファス化後ガス・ラジカルモードでプラズマドーピングした直後のＳＩＭＳプロファイルを示す図、ＦＩＧ．６は本発明の一実施の形態に係る不純物の導入とアッシング方法がシート抵抗に与える影響を説明するための図、ＦＩＧ．７は本発明の一実施の形態に係る洗浄方法がシート抵抗に与える影響を説明するための図、ＦＩＧ．８は本発明に係る洗浄時間がシート抵抗に与える影響を説明するための図、ＦＩＧ．９Ａ，ＦＩＧ．９Ｂは本発明の実施の形態に係るプラズマドーピング方法と洗浄方法がシート抵抗に与える影響を説明するための図、ＦＩＧ．１０は本発明に係る被処理物の洗浄方法を用いてデバイスを製造するプロセスフローを示す図、ＦＩＧ．１１Ａ-ＦＩＧ．１１ＣはＦＩＧ．１０のプロセスフローによって製造されるデバイスの一

断面を模式的に示す図、ＦＩＧ．１２は本発明に係るイオンモードでプラズマドーピングする場合のプロセスフローを示す図、ＦＩＧ．１３は本発明に係るガス・ラジカルモードでプラズマドーピングする場合のプロセスフローを示す図、ＦＩＧ．１４は本発明に係るガス・ラジカルモードでプラズマドーピングを行ない、レジスト除去と洗浄液にＳＰＭ（H_2SO_4：H_2O_2＝４：１）を用いた場合のプロセスフローを示す図、ＦＩＧ．１５A-ＦＩＧ．１５Ｃは本発明に係るプラズマドーピングにおいてシリコン基板に導入した不純物層（ボロン導入層）が除去されることなく残存するメカニズムを説明するための図、ＦＩＧ．１６は本発明に係るＳＰＭを用いた洗浄液がシート抵抗に与える影響と、比較例に係るフッ酸をＳＰＭ洗浄後にシリコン基板表面に接触させた場合の影響を示す図、ＦＩＧ．１７A-ＦＩＧ．１７Ｂは本発明に係るＡＰＭを用いた洗浄液がシート抵抗に与える影響を説明するための特性図、ＦＩＧ．１８は本発明に係るジボラン（B_2H_6）のガス濃度とシリコン表面の５３０ｎｍの波長の光に対する光吸収係数の関係を示す図、ＦＩＧ．１９は本発明に係るジボラン（B_2H_6）のガス濃度を変化させたときのアモルファス層の厚さを示す図、ＦＩＧ．２０は本発明に係る洗浄工程を行う前に酸化膜形成の工程を用いたプロセスフローを示す図、ＦＩＧ．２１は本発明に係るプラズマアモルファス化工程と酸化膜工程を用いたプロセスフローを示す図、ＦＩＧ．２２A-ＦＩＧ．２２Ｂは本発明の実施の形態と比較するためにフッ酸（ＨＦ）を用いたイオンモードと、ガス・プラズマプモードで処理した場合の洗浄処理時間とシート抵抗の変化をそれぞれに示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

ＦＩＧ．１は、本発明の一実施例で用いた装置１００を示す。装置１００は、高周波電源１，マッチングボックス２，コイル及びアンテナ３，マスフローコントローラ（ＭＦＣ）４及び５，ターボ分子ポンプ６，コンダクタンスバルブ７，ドライポンプ８，サークレータ９，電源１０，マッチングボックス１１，高周波

電源１２及び下部電極１４を有する。被処理物としてのシリコン基板１３は下部電極１４上に置かれる。

電源１０は、バイアス電源を印加するものである。周波数が６００ｋＨｚの交流電源を用いた。本明細書でプラズマドーピングに関して加速電圧を数値で記述したものは、Ｖｄｃである。Ｖｄｃは、交流で印加されたバイアス電圧の平均の値である。バイアス電圧のピークとピークの差はＶｄｃの２倍程度である。

なお、以降の説明において、被処理物は半導体基板の１つであるシリコン基板を例として説明する。しかし、化合物半導体基板，歪みシリコン基板，ＳＯＩ基板など他の固体基体も本発明の被処理物に相当することを理解されたい。

ＦＩＧ．１は、シリコン基板１３をプロセスチャンバー１５内に搬送した後、下部電極１４上に設置した状態を示す。プロセスチャンバー１５にはプラズマ照射アモルファス化用ガスの導入管１６とジボランガスの導入管１７を別々に配設した。なお、プラズマ照射アモルファス化とはプラズマを固体基体であるたとえばシリコン基板の一主面に照射してシリコン基板１３の表面をアモルファス化させる工程である。なお、以降の説明又は図面において「プラズマ照射アモルファス化」なる語句を用いるが、アモルファス化を行うにはプラズマ照射に限定されない。たとえば、Ｇｅ，Ｓｉのイオン化したものをイオン注入してアモルファス化しても良い。

また、プラズマ照射アモルファス化に用いるプラズマは、ヘリウムやネオン、アルゴン，キセノンなどの希ガスプラズマや水素プラズマ、或いはそれらを混合したガスのプラズマを用いる。或いは、ゲルマニウム（Ｇｅ），シリコン（Ｓｉ）を含むプラズマを照射しても良い。ジボランガスは、プラズマ化されてB_2H_6プラズマドーピングするために用いられたり、ガスのままプロセスチャンバー１５に導入されてガスドーピングに用いられたりする。ジボランガスの代わりに、B_4H_{10}，B_5H_9，B_5H_{11}，B_6H_{10}，$B_{10}H_{14}$などのボロンを含む水素化合物のガスを用いても良い。ボロンを含む水素化合物のガスは、プラズマ照射中に削るＳｉのエッチングレートが小さいので、シリコン基板をほとんど削らずにプロセスができるのでより望ましい。或いは、BF_3，B_2F_4などのボロンを含む

フッ化物のガスを用いても良い。B_2Cl_4，BCl_3などのボロンを含む塩化物のガスを用いても良い。また、固体をプラズマ化して用いる場合には、BI_3，BBr_3，B_2O_3，B_2S_3，BNを用いても良い。

プロセスチャンバー１５に導入するガス流量はマスフローコントローラ４，５で別々に制御できる構成としている。さらに、ＦＩＧ．１には図示しないが、ジボランガスの希釈割合を変化させるために、希釈用ガスの導入管とマスフローコントローラもプロセスチャンバー１５の周囲に設置されている。なお希釈ガスとしては、ヘリウムガスを用いた。

ＦＩＧ．２は、本発明の一実施の形態を説明するためのプロセスフローの概要図である。シリコン基板１３を下部電極１４上に設置した後、ジボランガスプラズマによるB_2H_6プラズマドーピングＳ２３を行う。ジボラン（B_2H_6）ガスはヘリウム（Ｈｅ）ガスで希釈したものを用いた。なお、以降の説明において記述を簡易にするために「B_2H_6プラズマドーピングＳ２３」は単に「プラズマドーピングＳ２３」と記す。

さて、プラズマドーピング２３は、イオンモードＳ２３ａとガス・ラジカルモードＳ２３ｂの２種類のモードで行った。イオンモードＳ２３ａによるプラズマドーピングＳ２３とは、主にプラズマ中のイオンがシリコン基板１３に打ち込まれる不純物の導入方法である。

一方、ガス・ラジカルモードＳ２３ｂによるプラズマドーピングＳ２３は、主にプラズマ中のガスとラジカルをイオンと共にシリコン基板１３に導入し、或いはシリコン基板１３の一主面に付着，堆積させる不純物の導入方法である。プラズマドーピングＳ２３の条件は、ジボランをヘリウムで希釈する割合（B_2H_6／Ｈｅガス濃度）を０．０２５％／９９．９７５％から５％／９５％の範囲で、高周波電源１のソースパワーを１０００Ｗから１５００Ｗの範囲で、圧力を０．９Ｐａから２．５Ｐａの範囲で変化させた。この中で、典型的なイオンモードＳ２３ａは、B_2H_6／Ｈｅガス濃度を０．０２５％／９９．９７５％とし、ソースパワーを１５００Ｗ、圧力を０．９Ｐａとした場合である。典型的なガス・ラジカ

ルモード２３ｂは、B_2H_6／Ｈｅガス濃度を５％／９５％とし、ソースパワーを１０００Ｗ、圧力を２．５Ｐａとした場合である。

ガス・ラジカルモードＳ２３ｂは、ボロンが、ガス及びラジカルに含まれてシリコン基板１３の表面に堆積したり，付着したり，シリコン基板１３の浅い部分に留まる割合が多かったりする。ただし、相対的に少ない割合ではあるが、イオンとしてシリコン基板１３に打ち込まれるボロンも存在する。イオンとして打ち込まれたボロンは、バイアスとして印加した電界からエネルギーを得ているのでガスやラジカルとして導入されたボロンよりもシリコン基板１３の一主面の最表面から深いところまで導入される。

この結果、ガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った直後のボロンのＳＩＭＳプロファイルは、シリコン基板１３の一主面上の最表面のボロン濃度が高く、ボロン濃度が$1E18cm^{-3}$から$1E21cm^{-3}$の範囲のプロファイルはボロン濃度が低くなる方を下として下に突となる。

ＦＩＧ．３は前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂで、バイアス電圧１００Ｖ，プラズマドーピング時間７秒でプラズマドーピングＳ２３を行った場合のＳＩＭＳプロファイルを示す。その特徴は、シリコン基板１３の最表面のボロン濃度が高いこと及びプロファイルの急峻性が低いことである。プロファイルの急峻性とは、ボロン濃度が１桁低下するに要する距離であり、通常はボロン濃度が$1E19cm^{-3}$から$1E18cm^{-3}$に低下するに要する距離で表される。急峻性が低い要因は、ボロン濃度が$1E18cm^{-3}$から$1E21cm^{-3}$の範囲のプロファイルはボロン濃度が低くなる方を下として下に突となるからである。ＦＩＧ．３では、最表面のボロン濃度は$8E22cm^{-3}$程度であり、急峻性は３ｎｍ／ｄｅｃであった。

イオンモードＳ２３ａは、イオンとして打ち込まれるボロンの割合が多いため、ガス・ラジカルモードＳ２３ｂと比較して、シリコン基板１３の深くまで打ち込まれるボロンの割合が多くなる。バイアス電圧は交流で印加され、各ボロンがシリコン基板１３の一主面上に打ち込まれる不純物導入層の深さは各瞬間のバイアス電圧に応じて決まる。そして、イオンとして打ち込まれるボロンの割合が多い

ために、導入されるボロン全体に対する深く導入されるボロンの割合は、ガス・ラジカルモードＳ２３ｂと比較して多くなる。なお、上記のメカニズムは、ガスとラジカルは、バイアス電圧から電磁気的に打ち込みのエネルギーを受け取らず、低いエネルギーであることに起因している。

上記の結果、イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った直後のボロンのＳＩＭＳプロファイルは、シリコン基板１３の表面のボロン濃度がガス・ラジカルモード２３ｂと比べて低く、ボロン濃度が１Ｅ１８ｃｍ$^{-3}$から１Ｅ２１ｃｍ$^{-3}$の範囲のプロファイルはボロン濃度が低くなる方を下として上に突となる。

ＦＩＧ．４は前記典型的なイオンモードＳ２３ａで、バイアス１００Ｖ，プラズマドーピング時間３０秒でプラズマドーピングＳ２３を行った場合のＳＩＭＳプロファイルを示す。その特徴は、シリコン基板１３の最表面のボロン濃度がガス・ラジカルモード２３ｂと比べて低いこと及びプロファイルの急峻性が高いことである。ＦＩＧ．４では、シリコン基板１３の最表面のボロン濃度は８Ｅ２１ｃｍ$^{-3}$程度であり、急峻性は２ｎｍ／ｄｅｃであった。

なお、プラズマドーピングＳ２３を行う前に、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行う不純物の導入も行った。プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２は、ヘリウム，ネオン，アルゴン，キセノンなどの希ガスプラズマを照射して行った。また、水素ガスのプラズマも用いた。これらの混合プラズマを用いても良い。或いは、Ｇｅ、Ｓｉを含むプラズマを照射しても良い。

ここでは、ヘリウムプラズマを用いた場合の結果を示す。Ｈｅガス濃度を１００％とし、高周波電源１のソースパワーを１５００Ｗ，圧力を０．９Ｐａ，バイアス電圧１５０Ｖ、プラズマ照射アモルファス化時間７秒とした。プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後、前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った。プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後シリコン基板１３の一主面は、アモルファス化しており、そのためにアモルファス化していない場合と比べてガス・ラジカルのボロンがシリコン基板１３の内部に浸透し易くなる。

ＦＩＧ．５はプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２後に前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った直後のＳＩＭＳプロファイルを示す。その特徴は、シリコン基板１３の最表面のボロン濃度がイオンモードＳ２３ａとガス・ラジカルモード２３ｂの中間の値となること、且つ、プロファイルの急峻性が高いことである。ＦＩＧ．５では、最表面のボロン濃度は４Ｅ２２ｃｍ$^{-3}$程度であり、急峻性は１．７ｎｍ／ｄｅｃであった。

上記のことから、ガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合には、シリコン基板１３の最表面に付着するボロンがシリコン基板１３の内部に導入される全ボロンに占める割合が非常に多いため、急峻性が低くなる。イオンモードＳ２３ａでは、シリコン基板１３の内部に打ち込まれるボロンがシリコン基板１３の内部に導入される全ボロンに占める割合が多くなり、シリコン基板１３の最表面に付着するボロンは少なくなる、或いはほとんどないので急峻性が高くなる。

また、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後にガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合には、ガス・ラジカルのボロンがシリコン基板１３の内部に浸透するので、シリコン基板１３の一主面の最表面に付着するボロンは少なくなる、或いはほとんど存在しない。それにより、この場合も急峻性が高くなる。プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後にイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合も、シリコン基板１３の最表面に付着するボロンは少なく、急峻性が高い。

ガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合のみがシリコン基板１３の最表面にボロンを付着させることが分かった。イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合及びプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後にガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合や、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２の後にイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合には、シリコン基板１３の最表面におけるボロンの付着は少ない。

プラズマドーピングＳ２３を行った後、プロセスチャンバー１５からシリコン基板１３を取り出した。その後、アッシングＳ２４又は洗浄Ｓ２５を行った。アッシングＳ２４では、シリコン基板１３を図示しないアッシング装置のプロセスチャンバー内部に搬送した。アッシング装置は、ダウンフロー型プラズマアッシングチャンバーを備えた装置を用いた。その後、酸素プラズマを図示しない高周波電源のソースパワー１８００W，２６０℃，１３３Ｐａの条件で照射した。酸素プラズマ照射時間を１０秒，２５秒，６０秒の３水準で変えてみた。洗浄工程では、ＳＰＭ（硫酸と過酸化水素水の混合溶液，H_2SO_4とH_2O_2を６対１，４対１の割合で混合した溶液），ＨＦ（超純水で１％に希釈したＨＦ），ＡＰＭ（NH_4OHとH_2O_2とH_2Oを１対１対５の割合で混合した溶液）を用いた。

ＳＰＭとＡＰＭは８０℃で、ＨＦは室温で用いた。プラズマドーピングＳ２３を行った後のシリコン基板１３をＳＰＭ，ＨＦ，ＡＰＭでそれぞれ洗浄した。洗浄後のシリコン基板１３は、超純水ですすぎ、乾燥させた。また、比較のためにアッシングＳ２４も洗浄Ｓ２５も行わずに熱処理Ｓ２６に進む場合も実験した。

アッシングＳ２４又は洗浄Ｓ２５を行った後、シリコン基板１３に対して熱処理２６を施した。熱処理２６は、ハロゲンランプで１１００℃，３分間で行った。この熱処理（アニール）Ｓ２６はドーパントが電気的に十分活性化する条件に選んだので、Ｒｓ（０）／Ｒｓ（ｔ）は洗浄Ｓ２５によりシリコン基板３１に残ったドーパントの数をよく反映している。なお、Ｒｓ（０）は、プラズマドーピングＳ２３を行った後にアッシングＳ２４も洗浄Ｓ２５も行わずに熱処理Ｓ２６を行ったときのシート抵抗である。また、Ｒｓ（ｔ）はプラズマドーピングＳ２３を行った後にアッシングＳ２４をｔ秒間又は洗浄Ｓ２５をｔ分間行った後に熱処理Ｓ２６を行ったときのシート抵抗を示す。Ｒｓ（０）／Ｒｓ（ｔ）は、Ｒｓ（０）とＲｓ（ｔ）との比である。

また、アッシングＳ２４、又は洗浄Ｓ２５がｓｐｉｋｅＲＴＡ後のシート抵抗に及ぼす効果を確認するために、１０７５℃のｓｐｉｋｅＲＴＡで熱処理Ｓ２６を施す実験も行った。ｓｐｉｋｅＲＴＡ（spike Rapid Thermal Annealing）とは

最高温度（１０７５℃）に達した時点で加熱を止めて温度を下げる処理である。

その後、四探針法でシート抵抗を測定した（Ｓ２７）。

ＦＩＧ．６は本発明の一実施の形態に係る不純物の導入とアッシング方法がシート抵抗に与える影響を説明するための特性図であり、アッシング時間とシート抵抗の変化を示す図である。熱処理Ｓ２６は、１１００℃，３分間で行った。

ＦＩＧ．６の縦軸は、Ｒｓ（０）と、アッシングした後に熱処理したときのシート抵抗Ｒｓ（ｔ）との比である。横軸は、アッシングした時間である。不純物の導入は、前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合、前記典型的なイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合、前記ヘリウムプラズマでプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後に前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合の３種類で行った。

本発明の一実施の形態に係るイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った後にアッシングした場合は、熱処理前にアッシングすることで３０％程度シート抵抗が低減した。さらに、アッシング時間の変化に対してシート抵抗はほとんど変わらなかった。

本発明の一実施の形態に係るプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後にガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行い、その後にアッシングＳ２４を行った場合は、熱処理Ｓ２６の前にアッシングすることでシート抵抗が低減し、さらに、アッシング時間の変化に対してシート抵抗はほとんど変わらなかった。

比較例に係るガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った後にアッシングＳ２４を施した場合は、アッシング時間の変化に対してシート抵抗が大きく変化した。シリコン基板１３の一主面に付着したボロンは、アッシング工程で基板から基板外に飛ばされ易いが、飛ばされる割合は再現性が悪いので、アッシング時間の変化に対してシート抵抗がばらつくものと考えられる。さらに、後述するが、酸素プラズマ照射による酸化膜が形成されるためにボロンが飛ばされるのを防止する効果があるが、シリコン基板１３の最表面に付着、吸着

しているボロンに対しては、飛ばされないボロンの割合の再現性が悪いものと考えられる。わずかな距離でもシリコン基板の内部に導入、浸透されていれば飛ばされないボロンの割合の再現性が良い。

ＦＩＧ．７は本発明の一実施の形態に係り、洗浄時間とシート抵抗との関係を示す特性図である。すなわち、洗浄時間によるシート抵抗の変化を示す図である。縦軸は、Ｒｓ（０）と、その熱処理前にＳＰＭに接触させて洗浄した後に熱処理したときのシート抵抗Ｒｓ（ｔ）との比である。横軸は、ＳＰＭに接触させて洗浄した時間である。

以下、ＦＩＧ．２に示したプロセスフローを参照しながら説明する。

プラズマドーピングＳ２３は、前記典型的なイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピング時間を６０秒とした。バイアスによる加速電圧はプラズマポテンシャル，６０Ｖ及び１００Ｖの３つに変えてみた。硫酸と過酸化水素水の混合溶液は、硫酸と過酸化水素水の混合比が６：１のものを用いた。また、硫酸と過酸化水素水の混合溶液に接触させて洗浄する時間を３０秒から１０分の範囲で変えてみた。加速電圧が６０Ｖより大きい場合には、熱処理Ｓ２６の前に硫酸と過酸化水素水の混合溶液に接触させて洗浄Ｓ２５を行ってもシート抵抗はほとんど変わらなかった。

一方、加速電圧がプラズマポテンシャルの場合には洗浄Ｓ２５を行うことでシート抵抗が半分以下に低下した。この理由は、洗浄Ｓ２５でシリコン基板１３に導入されたボロンがシリコン基板１３から洗い流されたと考えられる。

ＦＩＧ．８は本発明の一実施の形態に係る洗浄時間の制限を説明するための特性図である。加速電圧が６０Ｖの場合について、硫酸と過酸化水素水の混合溶液による洗浄時間を３０分以下の範囲で変えて、シート抵抗の違いを調べた。シート抵抗の低下をたとえば洗浄しなかったときの９割以上に確保しようとするならば、洗浄時間は２０分以下が好ましい。さらに好ましい洗浄時間は１０分以下である。洗浄時間が１０分以下であれば、シート抵抗は洗浄をしなかったときの９割以上の値を確実に保つことができる。しかし、３０分間洗浄すると、シート抵抗は洗浄前の９割以下に低下するので好ましくない。

表１は、プロセスチャンバー内壁を石英で覆ったプラズマドーピング装置を用いてボロンをドーピングしたときのシリコン基板１３の一主面（表面）の汚染をフレームレス原子吸光法で測定したときの結果である。プロセスチャンバー内壁の面積のうち、５２％の面積を石英で覆った。ただし、石英で覆った部分は、プロセスチャンバー内壁のうち、下部電極１４がつくる平面で切ったプラズマ発生源側、つまりコイル及びアンテナ３側である。金属コンタミネーションは、プロセスチャンバー内壁のうちシリコン基板１３より排気側の部分からよりも、プラズマ発生源側の内壁からの方が、下部電極１４に載置したシリコン基板１３への金属コンタミネーションの影響が大きいからである。このため、プロセスチャンバー内壁の下部電極１４がつくる平面で切ったプラズマ発生源側の面積のうち、８４％の面積を覆ったことに相当する。

プラズマドーピング条件を２水準変えて、それぞれ２枚ずつ検査を行った。ドーピング条件を変えることでドーズ量とas dopedでボロン濃度が１Ｅ１８cm^{-3}となる深さを変えた。なお、「as doped」なる表現は、「不純物を導入後」や「粒子を導入後」という意味合いで用いている。後述の表現及び表１も同じ意味合いで用いていることを理解されたい。

加速電圧はそれぞれ６０Ｖ，１００Ｖとした。ドーズ量はそれぞれ７．５Ｅ１４cm^{-2}と５．２Ｅ１４cm^{-2}であった。また、as dopedでボロン濃度が１Ｅ１８cm^{-3}となる深さは、それぞれ７．４ｎｍと１０ｎｍであった。表１から明らかなように、これらのときのＦｅ，Ｃｒ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｎａ，Ｃａ，Ｋ，Ｍｇ，Ａｌの汚染レベルは１Ｅ１０ ａｔｏｍｓ／cm^{2}以下であった。これは、非常に良好な結果である。これにより、金属汚染などを除去するために洗浄時に基板表面に掛ける負荷を低減させることができるようになった。なお、プロセスチャンバーはアルミニウムを含む金属で作製することが一般的であり、一般的にアルミニウムのコンタミネーションは表１の他の金属のコンタミネーションと比べて許容水準が高い。そこで、Ｆｅ，Ｃｒ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｎａ，Ｃａ，Ｋ，Ｍｇ，Ａｌの元素のうち、アルミニウムのコンタミネーションは過剰スペックにならないよう

に、固有の装置やプロセス条件にあわせて石英で覆う面積などを適切に選択すれば良い。

また、本発明の一実施の形態ではプロセスチャンバー内壁を石英で覆った場合のみ記載したが、シリコン、シリコンナイトライド、所望の不純物を含む窒化物、又は酸化物で覆った場合も同様の効果を得られる。所望の不純物を含む窒化物、又は酸化物とは、ボロンを導入したい場合には、例えばＢＮ，B_2O_3でコーティングしたものであり、砒素を導入したい場合には、例えばAs_2O_3、As_2O_5でコーティングしたものであり、リンを導入したい場合には、例えばP_4O_{10}でコーティングしたものである。

表１

1E9 atoms/cm^2

	as-doped Boron 7.5E14 cm^{-2}		as-doped Boron 5.2E14 cm^{-2}	
試料	#1	#2	#1	#2
Fe	<2	<2	<2	<2
Cr	<2	<2	<2	<2
Ni	<4	<4	<4	<4
Cu	<2	<2	<2	<2
Na	<2	<2	3	<2
Ca	<2	<2	8	<2
K	6	<2	3	<2
Mg	3	2	<2	<2
Al	<6	<6	<6	<6

以上のように本発明の一実施の形態によれば、被処理物（たとえば、シリコン基板などの半導体基板）に粒子を導入した後、熱処理を施すにあたり、熱処理前

の半導体基板（シリコン基板）を半導体デバイスの歩留まり維持に必要な汚染の水準とし、且つ、導入した粒子を洗浄工程で減らすことがなく基板を洗浄できることを知見した。

ＦＩＧ．９は本発明の一実施の形態に係るプラズマドーピング方法と洗浄方法がシート抵抗に与える関係を示す特性図である。縦軸は、Ｒｓ（０）と、その熱処理前にＳＰＭに接触させて洗浄した後に熱処理したときのシート抵抗Ｒｓ（ｔ）との比である。横軸は、ＳＰＭに接触させて洗浄した時間である。

ＦＩＧ．２に示したプロセスフローを参照しながら説明する。

プラズマドーピングＳ２３は、前記典型的なイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピング時間を３０秒とした場合と、前記典型的なガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピング時間を７秒とした場合、前記ヘリウムのプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２をバイアス電圧１００Ｖで７秒間行った後に前記典型的なガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピング時間を７秒とした場合の３種類で行った。

イオンモードＳ２３ａとガス・ラジカルモード２３ｂによるプラズマドーピングＳ２３は、バイアスによる加速電圧を６０Ｖ及び１００Ｖと変えた。硫酸と過酸化水素水の混合溶液は、硫酸と過酸化水素水の混合比が４：１のものを用いた。洗浄Ｓ２５は、８０℃で５分間と１０分間でそれぞれ行った。比較のために、洗浄を行わずに熱処理したときのシート抵抗も測定した。

前記３種類のプラズマドーピングを行った場合、熱処理前に硫酸と過酸化水素水の混合溶液に接触させて洗浄してもシート抵抗は１０％以上上昇してしまうことはなかった。ガス・ラジカルモード２３ｂで、バイアス電圧１００Ｖでプラズマドーピング２３を行った以外は、洗浄Ｓ２５を行うことでシート抵抗が低下した。プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後にガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合のシート抵抗の結果は、イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合とガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合の中間の値であった。

こうしたことは、本明細書の他の実施例でも同様であった。イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合と、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２後にガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合は、洗浄によりシート抵抗が低下するという良い効果を見出した。この効果は、前述のシリコン基板１３の最表面でのボロン濃度の考察と、ボロンのシリコン基板１３への導入のメカニズムから、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２の後にイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合にも同様に発現することは明らかである。

（実施例１）

ＦＩＧ．１０は本発明の実施例１に係るプロセスフローを示す。ＦＩＧ１１Ａ－ＦＩＧ．１１Ｃはシリコン基板３１に作り込まれたデバイス、たとえばトランジスタの一部を構成する不純物導入層を模式的に示した断面図である。なお、「シリコン基板３１」はこれまでの「シリコン基板１３」と実質的に同じものである。また、ＦＩＧ１１Ａ－ＦＩＧ．１１Ｃに示した断面図は電子デバイスである、ダイオード，抵抗、コンデンサ或いはコイルなどの一部の構成要素を極めて簡単にしかも模式的に示していることを理解されたい。

以下、ＦＩＧ．１０，ＦＩＧ．１１Ａ-ＦＩＧ．１１Ｃを参照して実施例１を説明する。

まず、ＦＩＧ．１０に示すように、シリコン基板３１を用意し、その一主面上にレジストを形成し、よく知られたエッチング処理で、所望のレジストパターニングＳ２７を行った。そのときのできあがり状態をＦＩＧ．１１Ａに示す。シリコン基板３１の一主面上に所定のレジストパターン３０及び開口部３２が形成された状態を示している。その後、前記典型的なイオンモードＳ２３ａで、ジボラン（B_2H_6）のプラズマドーピングＳ２３を行った。プラズマドーピングＳ２３を行う前に希ガスや水素、或いはその混合ガスのプラズマを照射してアモルファス化Ｓ２２を行っても良い。

ＦＩＧ．１１Ａに示す開口部３２では、シリコン基板３１の表面がプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行うときに用いるプラズマやプラズマドーピング時に

用いるプラズマに曝される。そのため、シリコン基板３１の表面がアモルファス化されたり、シリコン基板３１の一主面にボロンが導入されたりしてＦＩＧ．１１Ｂに示すように不純物導入層３３が形成される。

プラズマドーピングＳ２３を行った後、レジスト除去Ｓ２８では、酸素プラズマをシリコン基板３１の一主面上に形成されたレジストに曝してアッシングを行う。開口部３２では不純物導入層３３が酸素プラズマに曝される。

しかし、イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合と、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後にイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合には、ボロンがシリコン基板３１の外部に拡散（いわゆる外方拡散）されることがない。むしろアッシングによってボロンがシリコン外部に失われる割合が低下するので、アニール後のシート抵抗を低下させて、且つ、レジストを除去することができる。

レジスト除去Ｓ２８の工程の後は、ＦＩＧ．１１Ｃに示すように、シリコン基板３１の一主面に、たとえば、トランジスタのソース，ドレインを構成する不純物層３３の表面が露出する。

その後、ＳＰＭかＡＰＭにシリコン基板３１の一主面を曝して洗浄をする。このとき、ＦＩＧ．１１Ｃの不純物導入層３３も、ＳＰＭやＡＰＭに曝される。イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行い、ＳＰＭを用いた場合、ボロンがシリコン基板３１の外部に喰われたり、外方拡散することはなく、むしろシート抵抗が低下するので、ＳＰＭを用いることがより望ましい。イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行い、ＡＰＭを用いた場合、ボロンはほとんどシリコン基板３１の外部に喰われたり、外方拡散することはないので望ましい。

本発明の一実施の形態はＦＩＧ．１０のプロセスフローを施すことで、プラズマドーピングＳ２３で導入したボロンのうち、シリコン基板３１の外部に失ってしまうボロンの量を少なくすることができた。すなわち、ＦＩＧ．１０のプロセスフローを施した後のシート抵抗と、ＦＩＧ．１０のプロセスフローのうち、レジストパターニングＳ２７とレジスト除去Ｓ２８、洗浄Ｓ２５ａを省いた場合の

シート抵抗を比較した結果、ＦＩＧ．１０のプロセスフローを施した後のシート抵抗の方が低かった。

すなわち、プラズマドーピングＳ２３をイオンモードＳ２３ａとすることで、レジスト除去や洗浄の自由度が大きなプロセスフローが可能になることを見出した。これにより、レジストをつけて所望のパターンにプラズマドーピングＳ２３で不純物を導入でき、さらに導入したボロンのドーズロスを少なくしてレジスト除去と洗浄、及び熱処理による電気的な活性化ができるという効果が得られる。

さらに、イオンモードＳ２３ａを採用した場合、レジスト除去は酸素プラズマのアッシングを用いることで、アッシングをしなかった場合よりもシート抵抗を低下できることを見出したことは、すでに説明した通りである。また、イオンモードＳ２３ａの場合、洗浄はＳＰＭを用いた方がシート抵抗を低下できることも見出した。

（実施例２）

ＦＩＧ．１２は本発明の実施例２に係るプロセスフローを示す。

実施例１の説明に用いたＦＩＧ．１０とはレジスト除去Ｓ２８ａにおいてＳＰＭ，ＡＰＭを採用することで相違する。他の工程はほぼ実施例１と同じであるので同じ符号を付与した。

以下、ＦＩＧ．１０，ＦＩＧ．１２を参照しながら実施例２を説明する。

シリコン基板３１（Ｓ３１）にレジストを形成し所望のレジストパターンニングＳ２７を行う。プロセスＳ３１及びＳ２７によってＦＩＧ．１１Ａに示すようにシリコン基板３１の一主面上にレジストパターン３０及び開口部３２が形成される。その後、前記典型的なイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行う。プラズマドーピングＳ２３を行う前に希ガスや水素或いはその混合ガスのプラズマを照射してアモルファス化Ｓ２２を行っても良い。こうしたプラズマドーピングＳ２３及びアモルファス化Ｓ２２によって、ＦＩＧ．１１Ａに示した開口部３２は、シリコン基板３１の一主面がプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２時のプラズマやプラズマドーピングＳ２３のときのプラズマに曝される。そのため、シリコン基板３１の一主面がアモルファス化されたり、シリコン基板３１上

の一主面にボロンが導入されたりしてＦＩＧ．１１Ｂに示すように不純物導入層３３が形成される。

実施例２の特徴は、前にも少し述べたが、ＦＩＧ．１２に示すように、プラズマドーピングＳ２３を行った後、レジスト除去Ｓ２８ａにおいて、ＳＰＭ又はＡＰＭをシリコン基板３１に残ったレジストに接触させてレジストを除去することにある。このとき、開口部３２は不純物導入層３３がＳＰＭやＡＰＭに曝される。しかし、イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合と、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２した後にイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合には、ボロンがシリコン基板３１の外部に除去されることが少ないことは、すでに説明した通りである。

ＳＰＭの場合は、シリコン基板３１を洗浄することでボロンがシリコン基板３１の外部に失われる割合が低下するので、アニール後のシート抵抗を低下させて、且つ、レジストを除去することができる。ＡＰＭの場合でも、イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合と、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２の後にイオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合は、ボロンがシリコン基板３１の外部に失われる割合が小さい。

レジスト除去Ｓ２８ａの後は、ＦＩＧ．１１Ｃに示すようにシリコン基板３１の一主面上には不純物導入層３３だけが残った状態に置かれる。その後、シリコン基板３１の表面をＳＰＭかＡＰＭに曝して洗浄をする。このとき、ＦＩＧ．１１Ｃの不純物導入層３３も、ＳＰＭやＡＰＭに曝される。

イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行い、ＳＰＭを用いた場合、ボロンがシリコン基板３１の外部に喰われ、失うことはなく、むしろシート抵抗が低下するので、ＳＰＭを用いることがより望ましい。イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行い、ＡＰＭを用いた場合、ボロンはほとんどシリコン基板３１の外部に失うことはないので、望ましい。

ＦＩＧ．１２のプロセスフローのうち、レジスト除去Ｓ２８ａ又は洗浄Ｓ２５ａの少なくともどちらか一方の工程でＳＰＭを用い、他方の工程ではＡＰＭを用いた場合、ＦＩＧ．１２のプロセスフローを施した後のシリコン基板３１を熱処

理Ｓ２６を行うことで、プラズマドーピングＳ２３で導入したボロンのうち、シリコン基板３１の外部に失ってしまうボロンの量を少なくすることができた。

すなわち、ＦＩＧ．１２のプロセスフローを施した後のシート抵抗と、ＦＩＧ．１２のプロセスフローのうちレジストパターニングＳ２７とレジスト除去Ｓ２８ａ、洗浄Ｓ２５ａを省いた場合のシート抵抗を比較した結果、ＦＩＧ．１２のプロセスフローを施した後のシート抵抗の方が低くなることが分かった。レジスト除去Ｓ２８ａ、又は洗浄Ｓ２５ａの工程でどちらもＡＰＭを用いた場合でも、シート抵抗は、ＦＩＧ．１２のプロセスフローのうちレジストパターニングＳ２７とレジスト除去Ｓ２８ａ、洗浄Ｓ２５ａを省いた場合の値と同等であった。なお、レジスト除去Ｓ２８ａと洗浄Ｓ２５ａを同じ溶液を用いて同時に１つの工程として行うこともできる。符号Ｓ５３ａ（点線）で符号Ｓ２８ａ及びＳ２５ａを囲んだのはそのためである。

すなわち、本発明の一実施の形態に係る不純物導入層の形成方法の１つはＦＩＧ．１２のプロセスフローを採用することで、レジストを除去して、且つ、ボロンは電子デバイスの形成面であるシリコン基板３１の一主面及びその内部に残すことができる。なお、プラズマドーピングＳ２３がイオンモードＳ２３ａの場合、レジスト除去Ｓ２８ａと洗浄Ｓ２５ａはどちらもＳＰＭを用いた方がシート抵抗をより下げられるのでより望ましい。

（実施例３）

ＦＩＧ．１３は実施例３に係るプロセスフローを示す。ＦＩＧ．１０に示した実施例１とのおもな違いはプラズマドーピングＳ２３のモードがガス・ラジカルモード２３ｂであることと洗浄工程が少し異なる。

ＦＩＧ．１３及びＦＩＧ．１１を参照しながら実施例３を説明する。

まず、実施例１又は実施例２で述べたように、シリコン基板３１にレジストを形成し、所望のレジストパターンを形成する。この状態をＦＩＧ．１１Ａに示す。その後、プラズマドーピングＳ２３を行う前に希ガスや水素或いはその混合ガスのプラズマを照射してアモルファス化Ｓ２２を行う。そして、前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行う。

ＦＩＧ．１１Ａのレジストの開口部３２では、シリコン基板３１の一主面（表面）がプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２時のプラズマやプラズマドーピングＳ２３時のプラズマに曝される。そのため、シリコンがアモルファス化された後に、シリコンにボロンが導入されたり、浸透したりしてＦＩＧ．１１Ｂのように不純物導入層３３を形成する。

レジスト除去Ｓ２８では、酸素プラズマをレジストに曝してアッシングを行う。このとき、ＦＩＧ．１１Ｂに示した開口部３２から導入された不純物導入層３３が酸素プラズマに曝される。ここで、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後にガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合には、シリコン基板３１の一主面にボロンが付着しているのではなく、ボロンが内部に浸透しやすい。よって、酸素プラズマに曝されることで、シリコン基板３１の一主面のボロンが飛ばされるなどで、ボロンがシリコン外部に喰われ、失うことが少ない。

むしろアッシングすることでボロンがシリコン基板３１の外部に失われる割合が低下するので、熱処理（アニール）Ｓ２６を行った後のシート抵抗を低下させて、且つ、レジストを除去することができる。

レジスト除去Ｓ２８の工程の後は、ＦＩＧ．１１Ｃに示すようになる。その後、シリコン基板３１の一主面をＳＰＭに曝して洗浄をする。このとき、ＦＩＧ．１１Ｃの不純物導入層３３も、ＳＰＭに曝される。ガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行い、ＳＰＭを用いた場合、ボロンがシリコン基板３１の外部に喰われ、失うことはないので、ＳＰＭを用いることがより望ましい。

ＦＩＧ．１３のプロセスフローを施した後のシート抵抗と、ＦＩＧ．１３のプロセスフローのうちレジストパターニングＳ２７とレジスト除去Ｓ２８，洗浄Ｓ２５ｂを省いた場合のシート抵抗を比較した結果、ＦＩＧ．１３のプロセスフローを施した後のシート抵抗の方が低かった。

ＦＩＧ．１３のプロセスフローを採用することで、レジストは除去して、且つ、ボロンはシリコン基板３１の一主面及びその内部に残すことができる。ガス・ラ

ジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合、ＳＰＭを用いることで、シート抵抗を上昇させずに維持できるので、望ましい。

（実施例４）

ＦＩＧ．１４は本発明の不純物導入層の形成方法に係る他のプロセスフローを示す。また、ＦＩＧ．１４のプロセスフローで製造されるデバイスの一例をＦＩＧ．１１A-ＦＩＧ．１１Ｃに示す。

以下、ＦＩＧ．１１A-ＦＩＧ.１１Ｃ及びＦＩＧ．１４を参照しながら実施例４を説明する。

まず符号Ｓ３１で示すようにシリコン基板３１を用意する。次にシリコン基板の一主面上にレジストを形成（塗布）し所定のレジストパターンニングＳ２７を施すとレジストパターン３０及び開口部３２が形成される。この状態をＦＩＧ．１１Ａに示す。

その後、前記典型的なガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った。プラズマドーピングＳ２３を行う前に希ガスや水素、或いはその混合ガスのプラズマを照射してアモルファス化Ｓ２２を行っても良い。このとき、ＦＩＧ．１１Ａのレジストの開口部３２では、シリコン基板３１の一主面がプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２時のプラズマやプラズマドーピングＳ２３時のプラズマに曝される。そのため、シリコン基板３１の一主面がアモルファス化されたり、シリコン基板３１の一主面にボロンが導入されたりしてＦＩＧ．１１Ｂに示すように開口部３２に不純物導入層３３が形成される。

プラズマドーピングＳ２３を行った後、レジスト除去Ｓ２８ｂでは、ＳＰＭをレジストに接触させてレジストを除去する。このとき、ＦＩＧ．１１Ｂの開口部３２では不純物導入層３３がＳＰＭに曝される。

しかし、ガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合と、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後にガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合には、ボロンがシリコン基板３１の外部に喰われたり或いは外方拡散などで失うことは少ない。すなわち、ＳＰＭの場合は、洗浄Ｓ２５ｂを行うことでボロンがシリコン基板３１の外部に失

われる割合が低下するので、アニール後のシート抵抗を低下させて、且つ、レジストを除去することができる。

レジスト除去Ｓ２８ｂの後は、ＦＩＧ．１１Ｃのようになる。その後、ＳＰＭにシリコン基板３１の一主面を曝して洗浄Ｓ２５ｂを行う。このとき、ＦＩＧ．１１Ｃに示す不純物導入層３３も、ＳＰＭに曝される。ガス・ラジカルモードＳ２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行い、ＳＰＭを用いた場合、ボロンがシリコン基板３１の外部に喰われたり或いは外方拡散によって失われることは少ないので、ＳＰＭを用いることがより望ましい。

ＦＩＧ．１４のプロセスフローを施した後のシート抵抗と、レジストパターニングＳ２７とレジスト除去Ｓ２８ｂ、洗浄Ｓ２５ｂを省いた場合のシート抵抗は同等であった。ＦＩＧ．１４のプロセスフローを採用することで、レジストは除去して、且つ、ボロンはシリコン基板３１の一主面及びその内部に所定の不純物量を残存させることができる。なお、レジスト除去Ｓ２８ｂと洗浄Ｓ２５ｂを同じ溶液を用いて同時に１つの工程として行うこともできる。

（実施例５）

ＦＩＧ．１５A-ＦＩＧ．１５Ｃは、プラズマドーピングＳ２３でシリコン基板３１に導入したボロンが酸素プラズマやＳＰＭ洗浄をすることで熱処理（アニール）後の工程までシリコンから除去されずに残るメカニズムについて説明するための図である。

ＦＩＧ．１５Ａはボロン３６を、デポジション，プラズマドーピング又はイオン注入などで、シリコン基板３１の一主面に導入した直後の状態を模式的に示した図である。ＦＩＧ．１５Ｂはたとえば、ＦＩＧ．１４に示した洗浄Ｓ２５ｂを行った直後、また、ＦＩＧ．１５Ｃはたとえば ＦＩＧ．１４に示した熱処理Ｓ２６を行った直後のボロン３６のふるまいを模式的に示した図である。

また、ＦＩＧ．１５A-ＦＩＧ．１５ＣでＳＰＭと酸素プラズマの段は実施例であり、ＨＦとＡＰＭの段は比較例である。ＡＰＭは、プラズマドーピングＳ２３のモードがイオンモードＳ２３ａの場合は実施例である。

プラズマドーピングＳ２３を行った後、且つ、熱処理Ｓ２６の前にＳＰＭ洗浄Ｓ２５ｂを行ったり、酸素プラズマでアッシングしたりすることで、プラズマドーピングＳ２３で導入されたボロンのドーズロスが低減することが新しい知見である。ＳＰＭ洗浄Ｓ２５ｂと酸素プラズマによるアッシングは、シリコン基板３１の一主面を酸化して、不純物導入層の表面に酸化膜２９を形成する。不純物導入層の表面に付着したり、堆積したりしているボロン３６は、ＳＰＭ洗浄Ｓ２５ｂや酸素プラズマ照射時にシリコン基板３１の外部に飛んで失われるのではなく、酸化膜２９に取り込まれる。

再度、ＦＩＧ．１５A-ＦＩＧ．１５Ｃを参照する。ＳＰＭと酸素プラズマでは、シリコン基板３１の一主面に付着した、またシリコン基板３１の内部に導入したボロン３６がＳＰＭや酸素プラズマで形成した酸化膜２９に取り込まれ、アニール時にもシリコン基板３１の外部に外方拡散で失われることを保護する。一方、ＨＦとＡＰＭでは、洗浄時にシリコン基板３１をエッチングする。そして、シリコン基板３１の一主面に付着したボロン３６を洗い流してしまう。なお、ＡＰＭでは、酸化膜２９も同時に形成するので、ボロン３６のドーズロスに果たす役割は、ＨＦとＳＰＭの中間となる。

ＦＩＧ．１６は、上記のメカニズムを説明する実験結果である。前記典型的なイオンモードＳ２３ａで、バイアス電圧１００Ｖでプラズマドーピングを行った後、１０分間のＳＰＭ（H_2SO_4：H_2O_2＝４：１、８０℃）洗浄を行った。その後、超純水で１％に希釈したＨＦで５分間洗浄した。

そして、ハロゲンランプを用いて１１００℃，３分間で熱処理Ｓ２６を行った後、シート抵抗を測定した。ＳＰＭ洗浄Ｓ２５ｂの後にＨＦ洗浄を行わずに熱処理Ｓ２６を行ったものと、ＨＦ洗浄を行ったものを比較すると、ＨＦ洗浄を行った場合の方が大幅にシート抵抗は低下した。

これは、ＳＰＭ洗浄Ｓ２５ｂの後に、ＦＩＧ．１５A-ＦＩＧ．１５Ｃに示した酸化膜２９に取り込まれたボロン３６が、ＨＦ洗浄で取り除かれた結果であると考えられる。一方、本発明例の一実施の形態であるプラズマドーピングＳ２３の後にＳＰＭ洗浄Ｓ２５ｂを行い、その後熱処理Ｓ２６を行った場合には、ボロン

３６が酸化膜２９で保護され、シリコン基板３１の外部に喰われたり、外方拡散などにより失うことはないので、ＳＰＭ洗浄Ｓ２５ｂを行わない場合よりもシート抵抗は低下した。

上記のことから、シリコン基板３１に導入したボロン３６のアッシング，洗浄，熱処理にわたる全工程でのドーズロスを最小に抑えるためには、プラズマドーピングＳ２３を行った後、熱処理Ｓ２６の前にシリコン基板３１の一主面に酸化膜２９を形成することが効果的であることを見出した。酸化膜２９の形成は、酸素プラズマを照射する方法，ＳＰＭ溶液をシリコン基板３１に接触させる方法，ＣＶＤで酸化膜をつける方法、イオンプレーティングで酸化膜をつける方法がある。

（実施例６）

ＦＩＧ．１７は実施例６に係り、洗浄処理時間に対するシート抵抗の変化を示した特性図である。

実施例６では、ＡＰＭ洗浄がボロンのドーズロスに及ぼす影響を説明する。

プラズマドーピングＳ２３を行った後、プロセスチャンバー１５からシリコン基板１３（３１）を取り出した。なお、プラズマドーピングＳ２３は、前記典型的なイオンモードＳ２３ａと、前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂの２種類で行った。バイアス電圧は、６０Ｖ，１００Ｖとした。プラズマドーピングＳ２３を行った後のシリコン基板３１を８０℃でＡＰＭ洗浄Ｓ２５ａを行った。ＡＰＭは、NH_4OHとH_2O_2とH_2Oを１対１対５の割合で混合した溶液を用いた。洗浄後のシリコン基板３１は、超純水ですすぎ、乾燥させた。また、比較のためにＡＭＰ洗浄を行わずに熱処理した場合も実験した。熱処理は、ハロゲンランプを用いて１１００℃，３分間で行った。

ＦＩＧ．１７Ａ及びＦＩＧ．１７Ｂは、ＡＰＭを用いた洗浄処理時間によるシート抵抗の変化を示す特性図である。ＦＩＧ．１７Ａは、前記典型的なイオンモードＳ２３ａのプラズマドーピングＳ２３でボロンを導入した場合である。ＦＩＧ．１７Ｂは、前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂのプラズマドーピングＳ２３でボロンを導入した場合である。縦軸は、それぞれプラズマドーピングＳ２３でボロンをドーピングしたシリコン基板を熱処理したときのシート抵抗Ｒ

ｓ（０）と、熱処理前にＡＰＭに接触させて洗浄した後に熱処理したときのシート抵抗Ｒｓ（ｔ）との比である。横軸は、それぞれＡＰＭに接触させて洗浄した時間であり、１０分以下の範囲で洗浄する時間を変えた。

イオンモードＳ２３ａでプラズマドーピングＳ２３を行った場合は、ＡＰＭ洗浄でもボロンのドーズロスは小さいことがわかった。これは、シリコン基板３１の一主面に付着するボロン３６の量がシリコン基板３１の内部に導入されるボロン３６の量と比較して少ないためであると考えられる。

一方、比較例の一形態であるガス・ラジカルモード２３ｂのプラズマドーピングＳ２３を行った後にＡＰＭ洗浄を行った場合は、ボロン３６のドーズロスが大きく、シート抵抗が大幅に低下した。

（イオンモードＳ２３ａとガス・ラジカルモード２３ｂとの違いについて）

イオンモードＳ２３ａとガス・ラジカルモード２３ｂのプラズマドーピングＳ２３の違いについて、さらに詳しく説明する。イオンモードＳ２３ａでは、B_2H_6ガスをヘリウムガスで極度に希釈したプラズマを用いる。

一方、ガス・ラジカルモード２３ｂでは、B_2H_6ガスの濃度が高いプラズマを用いる。イオンモードＳ２３ａではボロン３６のドーピングと同時にアモルファス化が起き、ガスやラジカル成分のボロンがシリコン基板３１の一主面に付着せずに、シリコン基板３１の内部に浸透する。一方、ガス・ラジカルモード２３ｂではアモルファス化が十分に進行せず、ボロン３６がシリコン基板３１の一主面に付着し易い。イオンモードＳ２３ａとガス・ラジカルモード２３ｂの違いは、プラズマドーピングＳ２３を行った後のシリコン基板３１の一主面のアモルファス層の光吸収係数を比較することで区別できることについて詳しく説明する。

ＦＩＧ．１に示した真空チャンバー１５内で、被処理物としてのシリコン基板１３（３１）にプラズマを照射した。プラズマ源は、ヘリコン波プラズマ源を用いた。用いたガスは、ヘリウムガスとジボランガスの混合ガスである。混合比は、ヘリウムガス濃度９５％でジボランガス濃度５％から、ヘリウムガス濃度９９．９７５％でジボランガス濃度０．０２５％の範囲で変化させた。

最初に、シリコン基板１３（３１）にプラズマを照射した。プラズマ照射条件は、高周波電源１のソースパワー１５００W，圧力０．９Ｐａ，プラズマ照射時間７秒とした。バイアス電圧は６０Ｖで行った。その後、プラズマ照射を止めて、真空チャンバー１５内部を真空に吸引し、窒素ガスでパージをしてシリコン基板１３（３１）を真空チャンバー１５から取り出した。

全てのサンプルについて、エリプソメトリーで測定し、アモルファス層の厚さと波長５３０ｎｍの光に対する光吸収係数を測定した。さらに、ＳＩＭＳでボロンのドーズ量を測定した。

ＦＩＧ．１８は、B_2H_6混合ガスに占めるB_2H_6ガスの割合を変化させてプラズマドーピングＳ２３を行った場合のB_2H_6ガス濃度とシリコン基板３１の表面の５３０ｎｍの波長の光に対する光吸収係数の関係である。光吸収係数は、Ｈｅガスだけのプラズマでアモルファス化した場合が最大であった。

また、B_2H_6とＨｅのガス濃度がB_2H_6／Ｈｅで０．０２５％／９９．９７５％から０．１％／９９．９％の範囲では光吸収係数は余り変化しなかった。ところが、B_2H_6ガス濃度を０．１％よりも増加させると、B_2H_6ガス濃度の増加に従って光吸収係数は低下した。例えば、B_2H_6／Ｈｅガス濃度が５％／９５％で試作したアモルファス層の光吸収係数は、B_2H_6／Ｈｅガス濃度が０．１％／９９．９％のときの５５％の水準であり、Ｈｅが１００％のときと比べると４６％の水準まで低下した。ただし、B_2H_6／Ｈｅガス濃度５％／９５％でプラズマドーピングした場合でも、ｃ-Ｓｉと比較すると６．３倍の光吸収係数を持つ。

ＦＩＧ．１９は、B_2H_6／Ｈｅガス濃度を変化させてプラズマドーピングしたときのアモルファス層の厚さの変化を示す。基本的に、Ｈｅが１００％でアモルファス化した場合と同じ水準の厚さのアモルファス層が形成されることを知見した。

ただし、より詳細には、ガス濃度が０．１％／９９．９％のときに最も厚いアモルファス層が形成され、それよりB_2H_6ガス濃度が高くなっても、低くなってもアモルファス層の厚さは低下する傾向にある。つまり、アモルファス化とプラ

ズマドーピングを同時に行いたい場合には、B_2H_6／Ｈｅガス濃度は０．０５％／９９．９５％から０．１％／９９．９％にすることが最も望ましい。

B_2H_6ガス濃度を０．１％よりも増加させたときに、アモルファス層の厚さが同じであるにも係らず、光吸収係数が低下する原因は、アモルファスの度合が低下しているためと考えられる。つまり、B_2H_6ガス濃度が低く、ヘリウムガス濃度が高い方がより結晶がばらばらになる度合が高くなる。光吸収係数の高いアモルファス層を形成するためには、B_2H_6ガス濃度は０．１％以下、ヘリウムガス濃度は９９．９％以上であることがより望ましい。

光吸収係数が高いアモルファス層は、アモルファスの度合い高く、ガス・ラジカルのボロンをアモルファス層に浸透し易い。一方、光吸収係数が低いアモルファス層は、アモルファスの度合いが十分ではなく、結晶シリコンに近い。よって、ガス・ラジカルのボロンを浸透しにくく、表面に付着する割合が高くなる。

前記典型的なイオンモードＳ２３ａのプラズマドーピングＳ２３では、B_2H_6濃度は０．０２５％であり、ＦＩＧ．１８で５３０ｎｍの光に対する光吸収係数は１．３５Ｅ５cm^{-1}を示す。B_2H_6濃度を０．０２５％よりも低くしても１．３Ｅ５cm^{-1}よりも光吸収係数が小さくなることはなかった。また、１．５Ｅ５cm^{-1}よりも高くなることもなかった。

一方、前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂのプラズマドーピングＳ２３では、B_2H_6濃度は５％であり、典型的なイオンモードＳ２３ａと比べて２００倍も濃度が高い。ＦＩＧ．１８に示すように、B_2H_6濃度を０．１％から高くしてガス・ラジカルモード２３ｂに近づけていくことで、光吸収係数は低下する。そして、B_2H_6濃度が５％では、光吸収係数は７．５Ｅ４cm^{-1}まで低下した。

なお、前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂでは、さらに高周波電源１のソースパワーを１０００Ｗに低減し、圧力も２．５Ｐａに上げている。しかし、バイアス電圧６０Ｖ，プラズマドーピング７秒とした前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂでプラズマドーピングＳ２３を行った場合の光吸収係数は８．４Ｅ４cm^{-1}であり、ＦＩＧ．１８のB_2H_6濃度が５％の場合と同水準であった。

また、B_2H_6濃度を５％よりも高くしても、光吸収係数は大幅に低下せず、６Ｅ４ｃｍ$^{-1}$でその低下が飽和した。

以上のことから、イオンモードＳ２３ａとガス・ラジカルモード２３ｂの境界は５３０ｎｍの光に対する光吸収係数が１．３Ｅ５ｃｍ$^{-1}$と６Ｅ４ｃｍ$^{-1}$の間にあることが分かった。そして、B_2H_6濃度の変化に対する光吸収係数の変化が連続的であることから、その境界は光吸収係数が１．３Ｅ５ｃｍ$^{-1}$と６Ｅ４ｃｍ$^{-1}$の中央である９．５Ｅ４ｃｍ$^{-1}$となるB_2H_6濃度であることが分かった。このB_2H_6濃度は、ＦＩＧ．１８から０．７％と読み取れる。すなわち、B_2H_6濃度が０．７％以下はイオンモードＳ２３ａであり、０．７％より高いとガス・ラジカルモード２３ｂである。

（実施例７）

ＦＩＧ．２０は本発明の実施例７に係る。プラズマドーピングＳ２３の後に酸化膜形成Ｓ２９の工程を有することで他の実施例とは相違する。他の工程は他の実施例とほぼ同じである。

本発明では、不純物導入と熱処理の間に不純物をシリコン基板３１の外部に逃げ出さないような保護膜を酸化膜２９で形成することが重要であることはすでに説明した。

ＦＩＧ．２０は、酸化膜形成Ｓ２９の工程の後に、レジスト除去，洗浄Ｓ３０から選ばれる１つ、或いは複数の工程を行うものとする。なお、酸化膜形成Ｓ２９の工程はレジスト除去、洗浄Ｓ３０から選ばれる１つ、或いは複数の工程と同時に行っても良い。ＣＶＤやイオンプレーティングなどで酸化膜をつけても良い。その後、熱処理Ｓ２６を行う。こうすることで、プラズマドーピングＳ２３で導入したボロン３６のドーズロスを低減できる。

他の工程たとえば、シリコン基板３１を用意する工程Ｓ３１，レジストパターニングを行う工程Ｓ２７，熱処理Ｓ２６などは他の実施例で用いたものと同じであるので詳細な説明は省略する。

（実施例８）

ＦＩＧ．２１は実施例８のプロセスフローを示す。実施例８では、不純物導入は低エネルギーイオン注入，ガスドーピングから選ばれる方法を用いても良い。不純物導入の前にプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行う。低エネルギーイオン注入の場合には、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行うことでチャネリング効果を低減でき、ボロンをより浅く導入できるので望ましい。

ガスドーピングの場合には、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行うことでガスに含まれるボロンがシリコン基板３１の内部に浸透しやすくなるので望ましい。なお、ガスドーピングとは、プロセスチャンバー１５内でシリコン基板１３（３１）にプラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行った後、プラズマ照射を止め、その後、ジボランなどのボロンを含むガスをプロセスチャンバー１５の内部に導入する不純物導入方法である。

アモルファス層にガスが浸透することを利用するものであり、非常に低エネルギーの不純物導入が可能となる。

ＦＩＧ．２１を参照すると、シリコン基板３１を用意した後（Ｓ３１）、レジストパターニングＳ２７を行い、その後、プラズマ照射アモルファス化Ｓ２２を行って、開口部３２から露出しているシリコン基板３１の一主面をアモルファス化する。こうした一連の処理は他の実施例とほぼ同じである。その後、低エネルギーイオン注入，ガスドーピングから選ばれる方法を用いてシリコン基板３１に不純物を導入する。

そして、不純物導入後に酸化膜２９を形成する工程を有する。酸化膜２９を形成する工程の後に、レジスト除去、洗浄Ｓ３２から選ばれる１つ、或いは複数の工程を行うものとする。なお、酸化膜形成Ｓ２９はレジスト除去、洗浄Ｓ３０から選ばれる１つ、或いは複数の工程と同時に行っても良い。その後、熱処理Ｓ２６を行う。このような一連の処理を施すことで、低エネルギーで導入したボロンのドーズロスを低減することができる。

（同様の効果を得る方法、事例）

全ての実施の形態でプラズマドーピングの前のアモルファス化Ｓ２２は、前にも述べたがプラズマを照射する代わりにイオン注入で行っても良い。例えば、Ｇ

ｅ，Ｓｉのイオンをイオン注入してアモルファス化しても良い。或いは、希ガスのイオンをイオン注入しても良い。さらには、イオンシャワーを用いても同様の効果を期待できる。イオンシャワーでは、プラズマ発生室とメッシュとシリコン基板を載置する台を有する装置を用いる。メッシュは、プラズマとシリコン基板の間に配置され、メッシュに所望の電位を印加できる。この方法によれば、所定の電位としたメッシュを介してプラズマをシリコン基板表面に照射することにより、イオンシャワーと呼ばれるいわゆる分散したイオン照射がなされ、効率よくアモルファス化を実現することができる。この方法ではイオンの質量分離を行わないので、シリコン基板表面に照射されるイオンビーム電流量は、プラズマに直接曝すプラズマドーピングに比べれば小さいが、イオン注入と比較すると桁違いに大きい。そのため、比較的原子量の小さい軽元素でも効率良くアモルファス化できる。例えばヘリウムや水素などの最も原子量の小さい元素でもアモルファス化できる可能性が期待できる。

また、ＦＩＧ．７，ＦＩＧ．８，ＦＩＧ．９Ａ，ＦＩＧ．９Ｂ，ＦＩＧ．１６，ＦＩＧ．１７Ａ，ＦＩＧ．１７Ｂ，ＦＩＧ．２２Ａ及びＦＩＧ．２２Ｂではアニール（熱処理）はハロゲンランプで１１００℃，３分間のアニールを行った結果を示したが、１０７５℃のｓｐｉｋｅＲＴＡを用いてもドーズロスの割合に関しては１１００℃，３分間のアニールと同様の結果を得た。

また、全ての実施例でイオンモードＳ２３ａのプラズマドーピングＳ２３は、イオンシャワーと置き換えても同様の効果を得る。ここでのイオンシャワーは、前記アモルファス化に用いるものと基本的に同様のもので、プラズマに所望の不純物粒子を含ませておくことが異なる。つまり、ボロンなどの所望の不純物を含むプラズマを、メッシュを介して、シリコン基板表面に導き所望の粒子を含むイオンを照射する方法である。イオンの質量分離を行わないので、固体基体に照射される所望の粒子を含むイオンビーム電流量は、プラズマに直接曝すプラズマドーピングに比べれば小さいが、イオン注入と比較すると桁違いに大きいので、効率良く不純物の導入ができる。イオンシャワーの不純物導入の原理から、主に低

エネルギーのイオンが主体として導入されるイオンモードＳ２３ａのプラズマドーピングＳ２３と同様の効果を得ることが期待できる。

低エネルギーイオン注入は、ガスクラスターイオンビーム、分子イオンビームによるイオン注入も含む。ガスクラスターイオンビームによるイオン注入とは、例えばアルゴンガスとB_2H_6ガスの混合ガスから、アルゴンとボロンが緩やかに結合した質量の大きなガスクラスターをつくり、それをイオン化して電磁場によって加速、輸送し、シリコン基板に照射するものである。ガスクラスターは、シリコン基板の表面で緩やかな結合が解けてばらばらになり、加速エネルギーはガスクラスターの各分子に配分される。

よって、実際上、１つのボロンの加速エネルギーは非常に小さくなる。例えば、アルゴンをｎ個とボロンをm個含むガスクラスターを用いて、一価にイオン化し、１０ｋＶの電圧で加速した場合、１個のボロンが有する加速エネルギーは１０／（ｎ＋ｍ）ｋｅＶとなる。例えばｎ＝１００、ｍ＝２となるようにガスクラスターをつくった場合には、１個のボロンが有する加速エネルギーは約１００ｅＶ相当の低エネルギーとなる。分子イオンビームによるイオン注入とは、例えばデカボリンのイオンである$B_{10}H_x^+$を加速する。この場合もシリコン基板表面で分子がばらばらになるので、１つのボロン当たりの加速エネルギーは小さくなる。例えば、加速電圧を５ｋＶとすると１つのボロンは約５００ｅＶの低エネルギーで注入されたことに相当する。

このように、ガスクラスターイオンビーム、分子イオンビームによるイオン注入は、クラスターイオンや分子イオンに与えるエネルギーはｋＶ以上と比較的高いが、ボロンなどの所望の粒子が有する実効的なエネルギーは小さいので、浅い注入となる。これらを用いて、粒子を導入後、熱処理を施す前の、粒子の原子濃度が１Ｅ１８ ａｔｏｍｓ／cm^3となる深さが１５ｎｍ以下、特に１０ｎｍ以下になるような低エネルギーで導入した場合には、ドリフトモードのボロンの場合と同様に本発明で記載した課題が発現し、本実施例により解決できることが容易に推測できる。

（比較例）

次に、比較例について説明する。

プラズマドーピングＳ２３を行った後、プロセスチャンバー１５からシリコン基板１３（３１）を取り出した。なお、プラズマドーピングＳ２３は、前記典型的なイオンモードＳ２３ａと、前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂの２種類で行った。プラズマドーピングＳ２３を行った後のシリコン基板１３（３１）を室温でＨＦ洗浄を行った。フッ酸は濃度が１％のものを用いた。洗浄後のシリコン基板１３（３１）は、超純水ですすぎ、乾燥させた。また、比較のためにＨＦ洗浄を行わずに熱処理した場合も実験してみた。熱処理は、ハロゲンランプを用いて１１００℃，３分間で行った。

ＦＩＧ．２２ＡとＦＩＧ．２２Ｂは、ＨＦを用いた洗浄時間とシート抵抗との関係を示す特性図である。ＦＩＧ．２２Ａは、前記典型的なイオンモードＳ２３ａのプラズマドーピングＳ２３でボロンを導入した場合である。ＦＩＧ．２２Ｂは、前記典型的なガス・ラジカルモード２３ｂのプラズマドーピングＳ２３でボロンを導入した場合である。縦軸は、プラズマドーピングＳ２３でボロンをドーピングしたシリコン基板１３（１３）を熱処理したときのシート抵抗Ｒｓ（０）と、熱処理前にＨＦに接触させて洗浄した後に熱処理したときのシート抵抗Ｒｓ（ｔ）の比である。横軸は、ＨＦに接触させて洗浄した時間であり、１０分以下の範囲で洗浄する時間を変えた。

横軸は、フッ酸に接触させて洗浄した時間であり、１０分以下の範囲で洗浄する時間を変えた。また、フッ酸は濃度が１％のものを用いた。バイアスによる加速電圧をプラズマポテンシャル，６０Ｖ，１００Ｖ，２００Ｖと変えた。

ＦＩＧ．２２Ａ，ＦＩＧ．２２Ｂから明らかなように、ドーピングの加速電圧に依存せずに、洗浄を施すことに（Ｒｓ（０）／Ｒｓ（ｔ））の値が低下すること、すなわち、洗浄後のシート抵抗が上昇するということを知見した。この理由は洗浄することによって、ドーパント（不純物）がシリコン基板３１から洗い流されたことが考えられる。また、シート抵抗の上昇は、洗浄時間が５分以内のいわゆる短時間の洗浄においても認められた。これらのことから、わずかな時間であってもフッ酸に接触させる工程を含む従来の洗浄のレシピは、シート抵抗の上

昇の原因になる。よって、プラズマドーピングや低エネルギーイオン注入、あるいはデポジションのような表面への堆積、あるいは浅い注入でドーパントを導入した基板への洗浄方法としては、量産工程では使用が困難であった。

産業上の利用可能性

以上説明してきたように、本発明によればプラズマドーピングや低エネルギーイオン注入、あるいはデポジションのような表面への堆積、あるいは浅い注入でドーパント（不純物）を導入したシリコン基板などの固体基体に対して、ドーパントの粒子を導入した後、熱処理前の基板を半導体デバイスの歩留まり維持に必要な水準に洗浄できて、且つ、導入した粒子を洗浄工程で減らすことがない基板の洗浄方法を提供することが可能となる。

さらに、レジストパターンを固体基体の一主面に形成して所望の場所に不純物を導入でき、且つ、導入した粒子をレジスト除去工程で減らすことがない不純物の導入方法を提供することができる。

本発明は、特に半導体、液晶などの製造工程においてプラズマドーピングやイオン注入、デポジションなどにより粒子を基板に導入した後の基板の洗浄、レジストの除去を含む不純物導入方法、装置に用いることができる。また、抵抗，コイル及びコンデンサなどのデバイスの製造方法にも採用することができるのでその産業上の利用価値は高い。

請求の範囲

1．固体基体の一主面に不純物を導入する第１工程と、

酸化膜を形成する第２工程と、

アニールをする第３工程を含み、

前記第２工程が少なくとも前記固体基体の不純物が導入された一主面上に酸化膜を形成する工程であり、

前記第３工程が前記不純物を活性化させる工程であることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

2．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第１工程の前に固体基体の一主面上にレジストを形成する工程とレジストパターンを形成する工程を含み、前記レジストパターンは不純物を導入する所定の場所の固体基体の一主面が剥き出しになっている開口部を有することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

3．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第１工程の前に固体基体の一主面にアモルファス層を形成する工程を含み、前記第１工程がアモルファス化された前記固体基体の一主面に不純物を導入することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

4．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第２工程の後に前記レジストを除去する工程を含むことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

5．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第２工程の後に前記固体基体の一主面上の金属コンタミネーション、パーティクルを洗浄する工程を含むことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

6．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第１工程が不純物をプラズマドーピングする工程であることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

7．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第１工程が不純物をイオン注入する工程であることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

８．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第１工程が不純物をガスドーピングする工程であることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

９．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第１工程が不純物をイオンシャワーで導入することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１０．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第２工程は前記固体基体の不純物が導入された部分に酸素プラズマを照射することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１１．請求項１又は請求項４に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第２工程とレジスト除去工程は、前記固体基体の不純物が導入された部分の前記レジストの表面に酸素プラズマを照射することで同時に行うことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１２．請求項１に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第２工程が前記固体基体の不純物が導入された部分に硫酸と過酸化水素水の混合溶液を接触させることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１３．請求項１又は請求項４に記載の不純物導入層の形成方法において、前記第２工程とレジスト除去工程は、前記固体基体の不純物が導入された部分の一主面上のレジストの表面に硫酸と過酸化水素水の混合溶液を接触させることで同時に行うことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１４．固体基体の一主面上にレジストを形成する工程と、前記レジスト上にレジストパターンを形成する工程と、前記固体基体の一主面にイオンモードのプラズマドーピングで不純物を導入する工程と、前記レジストを除去する工程と、固体基体の一主面上の金属コンタミネーション、パーティクルを洗浄する工程と、アニールする工程とを有することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１５．請求項１４に記載の不純物導入層の形成方法において、前記不純物を導入する工程の前に固体基体の一主面をアモルファス化する工程を含むことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１６．請求項１４に記載の不純物導入層の形成方法において、前記レジストを除去する工程はレジストに酸素プラズマを照射することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１７．請求項１４に記載の不純物導入層の形成方法において、前記レジストを除去する工程はレジストに硫酸と過酸化水素水の混合溶液、又はNH_4OHとH_2O_2とH_2Oの混合溶液を接触させることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１８．請求項１４に記載の不純物導入層の形成方法において、前記洗浄する工程は固体基体の一主面に硫酸と過酸化水素水の混合溶液、又はNH_4OHとH_2O_2とH_2Oの混合溶液を接触させることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

１９．請求項１４に記載の不純物導入層の形成方法において、前記レジストを除去する工程と前記洗浄する工程は前記レジストと固体基体の一主面に硫酸と過酸化水素水の混合溶液、又はNH_4OHとH_2O_2とH_2Oの混合溶液を接触させることで同時に行うことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２０．固体基体の一主面上にレジストを形成する工程と、レジストパターンを形成する工程と、前記固体基体の一主面をアモルファス化する工程と、固体基体にガス・ラジカルモードのプラズマドーピングで不純物を導入する工程と、前記レジストを除去する工程と、前記固体基体の一主面の金属コンタミネーション，パーティクルを洗浄する工程と、アニールする工程を有することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２１．請求項２０に記載の不純物導入層の形成方法において、前記レジスト除去工程はレジストに酸素プラズマを照射することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２２．請求項２０に記載の不純物導入層の形成方法において、前記洗浄する工程は固体基体表面に硫酸と過酸化水素水の混合溶液を接触させることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２３．固体基体の一主面上にレジストを形成する工程と、前記レジストにレジストパターンを形成する工程と、固体基体にガス・ラジカルモードのプラズマドーピングで不純物を導入する工程と、レジストを除去する工程と、固体基体表面

の金属コンタミネーション、パーティクルを洗浄する工程と、アニールする工程を有することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２４．請求項２３に記載の不純物導入層の形成方法において、前記不純物導入工程の前に固体基体表面をアモルファス化する工程を含むことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２５．請求項２３に記載の不純物導入層の形成方法において、前記レジストを除去する工程はレジストに硫酸と過酸化水素水の混合溶液を接触させることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２６．請求項２３に記載の不純物導入層の形成方法において、前記洗浄する工程は前記固体基体の一主面に硫酸と過酸化水素水の混合溶液を接触させることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２７．請求項２３に記載の不純物導入層の形成方法において、前記レジストを除去する工程と前記洗浄する工程は前記レジストと固体基体の一主面に硫酸と過酸化水素水の混合溶液を接触させることで同時に行うことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２８．固体基体の一主面上にレジストを形成する工程と、前記レジストにレジストパターンを形成する工程と、固体基体表面にプラズマを照射してアモルファス層を形成する工程と、固体基体にイオン注入で不純物を導入する工程と、少なくとも前記固体基体の不純物が導入された部分の表面に酸化膜を形成する工程と、レジストを除去する工程と、固体基体表面の金属コンタミネーション、パーティクルを洗浄する工程と、アニールする工程を少なくとも有することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

２９．固体基体の一主面上にレジストを形成する工程と、前記レジストにレジストパターンを形成する工程と、前記固体基体の一主面をアモルファス化する工程と、前記固体基体の一主面にガスドーピングで不純物を導入する工程と、少なくとも前記固体基体の一主面で不純物が導入された部分の表面に酸化膜を形成する工程と、前記レジストを除去する工程と、前記固体基体の一主面の金属コンタ

ミネーション、パーティクルを洗浄する工程と、アニールする工程とを有することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

３０．請求項２８又は請求項２９に記載の不純物導入層の形成方法において、前記酸化膜を形成する工程とレジストを除去する工程と洗浄する工程のうちの少なくとも２つが同時に行われることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

３１．請求項２８又は請求項２９に記載の不純物導入層の形成方法において、前記酸化膜を形成する工程と前記洗浄する工程は前記固体基体の一主面に硫酸と過酸化水素水の混合溶液を接触させることで同時に行うことを特徴とする不純物層の形成方法。

３２．請求項２８又は請求項２９に記載の不純物導入層の形成方法において、前記酸化膜を形成する工程と前記洗浄する工程は前記固体基体の一主面にNH_4OHとH_2O_2とH_2Oの混合溶液を接触させることで同時に行うことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

３３．請求項２８又は請求項２９に記載の不純物導入層の形成方法において、前記酸化膜を形成する工程とレジストを除去する工程は酸素プラズマを照射して同時に行うことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

３４．請求項１，２８又は請求項２９に記載の不純物導入層の形成方法において、酸化膜を形成する工程は、ＣＶＤ、又は、イオンプレーティングで不純物導入層のうえに酸化膜をつけることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

３５．請求項３，１５，２０，２４又は請求項２９に記載の不純物導入層の形成方法において、前記アモルファス層は前記固体基体の一表面にプラズマを照射して形成することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

３６．請求項３，１５，２０，２４又は請求項２９に記載の不純物導入層の形成方法において、前記アモルファス層は前記固体基体の一主面にイオンを注入して形成することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

３７．請求項３，１５，２０，２４又は請求項２９に記載の不純物導入層の形成方法において、前記アモルファス層は前記固体基体の一主面にプラズマからメ

ッシュを介してイオンを固体基体の一主面に導きイオンシャワーを照射して形成することを特徴とする不純物導入層の形成方法。

３８．請求項１４に記載の不純物導入層の形成方法において、前記イオンモードのプラズマドーピングは、ボロン濃度が１Ｅ１９ｃｍ$^{-3}$から１Ｅ１８ｃｍ$^{-3}$に低下する距離で定義されるＳＩＭＳプロファイルの急峻性が３．０ｎｍ／ｄｅｃよりも小さいことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

３９．請求項１４に記載の不純物導入層の形成方法において、前記イオンモードのプラズマドーピングは、プラズマドーピングした後の固体基体表面の５３０ｎｍの光に対する光吸収係数が９．５Ｅ４ｃｍ$^{-1}$以上であることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

４０．請求項１４記載に記載の不純物導入層の形成方法において、前記イオンモードのプラズマドーピングはB_2H_6とＨｅの混合ガスプラズマを用い、前記B_2H_6ガス濃度が０．７％以下であることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

４１．請求項２０又は請求項２３に記載の不純物導入層の形成方法において、前記ガス・ラジカルモードのプラズマドーピングは、ボロン濃度が１Ｅ１９ｃｍ$^{-3}$から１Ｅ１８ｃｍ$^{-3}$に低下する距離で定義されるＳＩＭＳプロファイルの急峻性が３．０ｎｍ／ｄｅｃ以上であることを特徴とする不純物導入層の形成方法。

４２．請求項２０又は請求項２３に記載の不純物導入層の形成方法において、前記ガス・ラジカルモードのプラズマドーピングは、プラズマドーピングした後の固体基体表面の５３０ｎｍの光に対する光吸収係数が９．５Ｅ４ｃｍ$^{-1}$より小さいことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

４３．請求項２０又は請求項２３に記載の不純物導入層の形成方法において、前記ガス・ラジカルモードのプラズマドーピングは、B_2H_6とＨｅの混合ガスプラズマを用い前記B_2H_6ガス濃度が０．７％より高いことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

４４．請求項２０，２３，４１又は請求項４２に記載の不純物導入層の形成方法において、ガス・ラジカルモードのプラズマドーピングは、３０Ｖ以上の加速電圧で行うことを特徴とする不純物導入層の形成方法。

４５．プロセスチャンバー内壁の面積のうち、５０％以上の面積を石英，シリコン，シリコンナイトライド，所望の不純物及び所望の不純物を含む窒化物又は酸化物で覆ったプラズマドーピング装置を用いて被処理物に粒子を導入し、前記被処理物に熱処理を施すにあたり、前記熱処理を施す前に前記被処理物を洗浄溶液に接触させて洗浄することを特徴とする被処理物の洗浄方法。

４６．プロセスチャンバー内壁の固体基体を載置する電極がつくる平面で切ったプラズマ発生源側の面積のうち、８０％以上の面積を石英，シリコン，シリコンナイトライド，所望の不純物及び所望の不純物を含む窒化物又は酸化物で覆ったプラズマドーピング装置を用いて被処理物に粒子を導入し、前記被処理物に熱処理を施すにあたり、前記熱処理を施す前に前記被処理物を洗浄溶液に接触させて洗浄することを特徴とする被処理物の洗浄方法。

４７．請求項４５又は請求項４６に記載の被処理物の洗浄方法において、粒子を導入した後の被処理物のＦｅ，Ｃｒ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｎａ，Ｃａ，Ｋ，Ｍｇの汚染レベルが１Ｅ１０ａｔｏｍｓ／cm^2以下である前記被処理物に熱処理を施すにあたり、前記熱処理を施す前に前記被処理物を洗浄溶液に接触させて洗浄することを特徴とする被処理物の洗浄方法。

４８．請求項４５又は請求項４６に記載の被処理物の洗浄方法において、粒子を導入した後の被処理物のアルミニウムの汚染レベルが１Ｅ１０ａｔｏｍｓ／cm^2以下である前記被処理物に熱処理を施すにあたり、前記熱処理を施す前に前記被処理物を洗浄溶液に接触させて洗浄することを特徴とする被処理物の洗浄方法。

４９．被処理物に、粒子を導入後、熱処理を施す前の、粒子の原子濃度が１Ｅ１８ ａｔｏｍｓ／cm^3となる深さが１５ｎｍ以下になるエネルギーで導入した後に熱処理及び洗浄を施すにあたり、前記熱処理を施す前に、硫酸と過酸化水素水の混合溶液に前記被処理物を接触させて洗浄することを特徴とする被処理物の洗浄方法。

５０．請求項４９に記載の被処理物の洗浄方法において、前記、粒子の原子濃度が１Ｅ１８ ａｔｏｍｓ／cm^3となる深さが１０ｎｍ以下になるエネルギーで導入したことを特徴とする被処理物の洗浄方法。

５１．請求項４９に記載の被処理物の洗浄方法おいて、ドリフトモードで加速したボロンの低エネルギーイオン注入で、３０Ｖ以上で５００Ｖ以下の加速電圧でボロンを導入した後に熱処理及び洗浄を施すにあたり、前記熱処理を施す前に、硫酸と過酸化水素水の混合溶液に前記被処理物を接触させて洗浄することを特徴とする被処理物の洗浄方法。

５２．請求項５０に記載の被処理物の洗浄方法において、ドリフトモードで加速したボロンの低エネルギーイオン注入で、３０Ｖ以上で２００Ｖ以下の加速電圧でボロンを導入した後に熱処理及び洗浄を施すにあたり、前記熱処理を施す前に、硫酸と過酸化水素水の混合溶液に前記被処理物を接触させて洗浄することを特徴とする被処理物の洗浄方法。

５３．請求項４５又は請求項４９に記載被処理物の洗浄方法において、固体基体又は被処理物の洗浄はフッ酸に接触することなしに行うことを特徴とする被処理物の洗浄方法。

５４．請求項４５又は請求項５３に記載の被処理物の洗浄方法において、固体基体又は被処理物が半導体基板であることを特徴とする被処理物の洗浄方法。

５５．レジストのパターンが形成された固体基体の一主面にプラズマを照射してアモルファス層を形成する第１装置と、前記固体基体の一主面に所定の粒子を導入する第２装置と、前記固体基体の一主面と前記レジストに酸素プラズマを照射して前記固体基体の一主面に酸化膜を形成すると同時に前記レジストを除去する第３装置と、前記固体基体の一主面に溶液を接触させて前記固体基体の表面を洗浄する第４装置とを有することを特徴とする不純物導入装置。

５６．レジストが形成された固体基体の一表面にプラズマを照射してアモルファス層を形成する第１装置と、前記固体基体の一主面に所定の粒子を導入する第２装置と、前記固体基体の一主面と前記レジストに溶液を接触させて前記固体基体の一主面に酸化膜を形成すると同時に前記レジストを除去する第３装置と、前記固体基体の一主面に溶液を接触させて前記固体基体の一主面を洗浄する第４装置を有することを特徴とする不純物導入装置。

５７．請求項５５又は請求項５６に記載の不純物導入装置において、前記溶液は硫酸と過酸化水素水の混合溶液であることを特徴とする不純物導入装置。

５８．請求項５５又は請求項５６に記載の不純物導入装置において、前記溶液はNH_4OHとH_2O_2とH_2Oの混合溶液であることを特徴とする不純物導入装置。

５９．請求項５５又は請求項５６に記載の不純物導入装置において、前記第１装置，第２装置，第３装置及び第４装置から選ばれる２以上の装置が組合わされるか、又は一体化された装置であり、前記２以上の装置のうちの少なくとも１つは前記第３装置又は第４装置であることを特徴とする不純物導入装置。

６０．請求項１から請求項４４までのいずれか１項に記載の不純物導入層の形成方法がデバイスの製造工程に用いられていることを特徴とするデバイスの製造方法。

６１．請求項４５から請求項５４までのいずれか１項に記載の被処理物の洗浄方法がデバイスの製造工程に用いられていることを特徴とするデバイスの製造方法。

６２．請求項５５から請求項５９までのいずれか１項に記載の不純物導入装置がデバイスの製造工程に用いられていることを特徴とするデバイスの製造方法。

６３．請求項６０から請求項６２までのいずれか１項で製造されるデバイスが半導体，液晶，バイオチップ，抵抗，コイル及びコンデンサの中から選ばれていることを特徴とするデバイスの製造方法。

FIG. 1

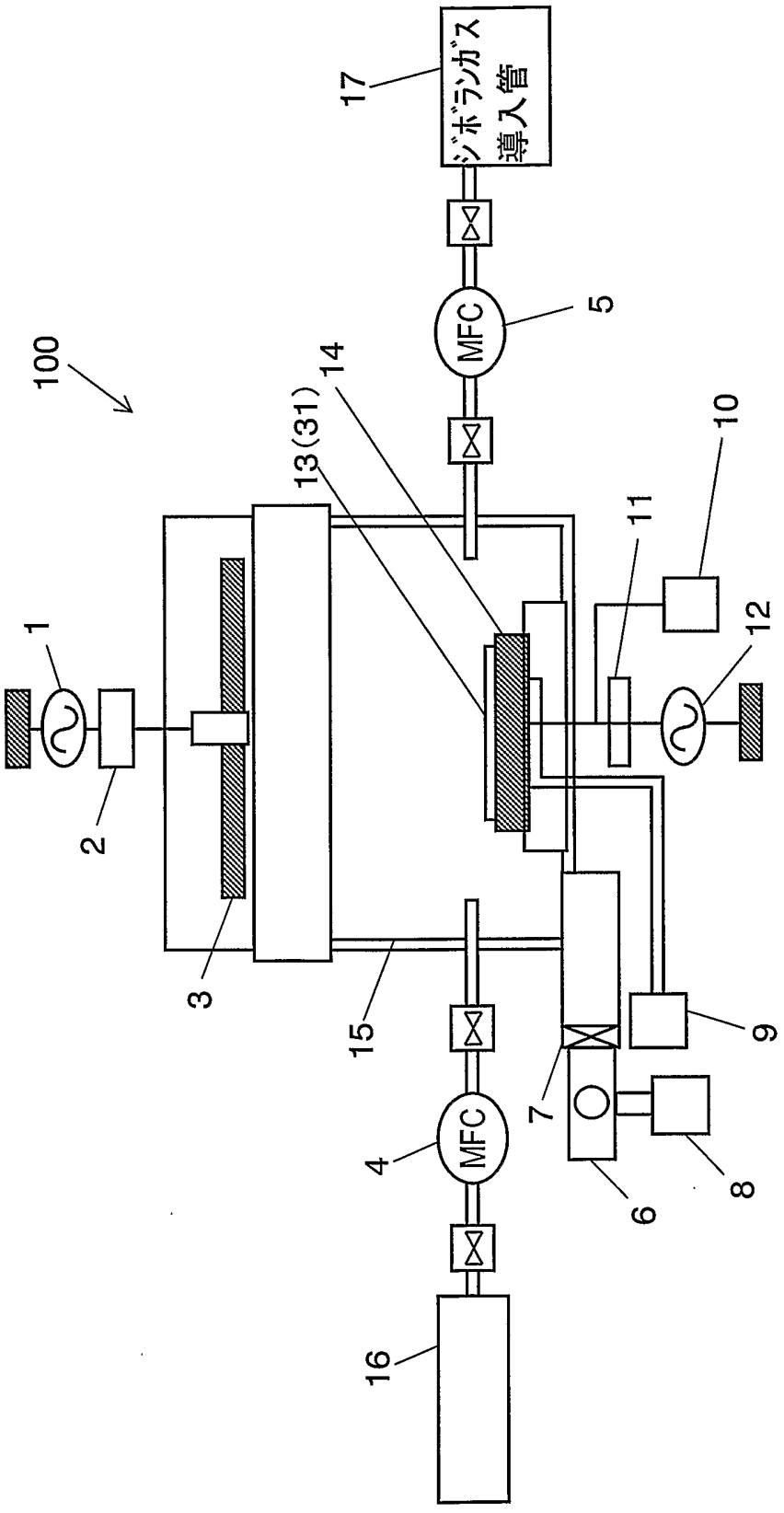


FIG. 2

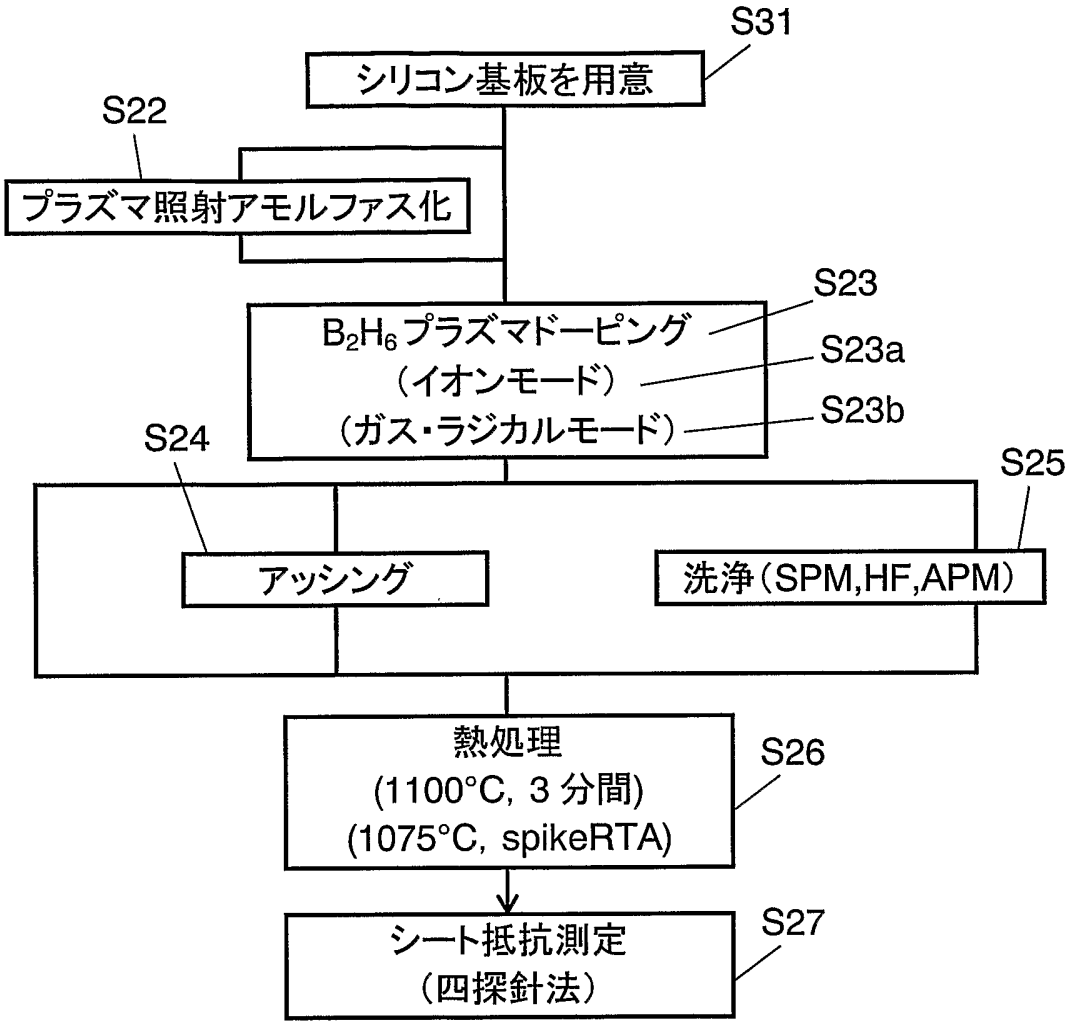

S31
シリコン基板を用意
S22
プラズマ照射アモルファス化
S23
B_2H_6 プラズマドーピング
S23a
（イオンモード）
S23b
（ガス・ラジカルモード）
S24
S25
アッシング
洗浄（SPM,HF,APM）
熱処理
(1100°C, 3 分間)
(1075°C, spikeRTA)
S26
シート抵抗測定
（四探針法）
S27

FIG. 3

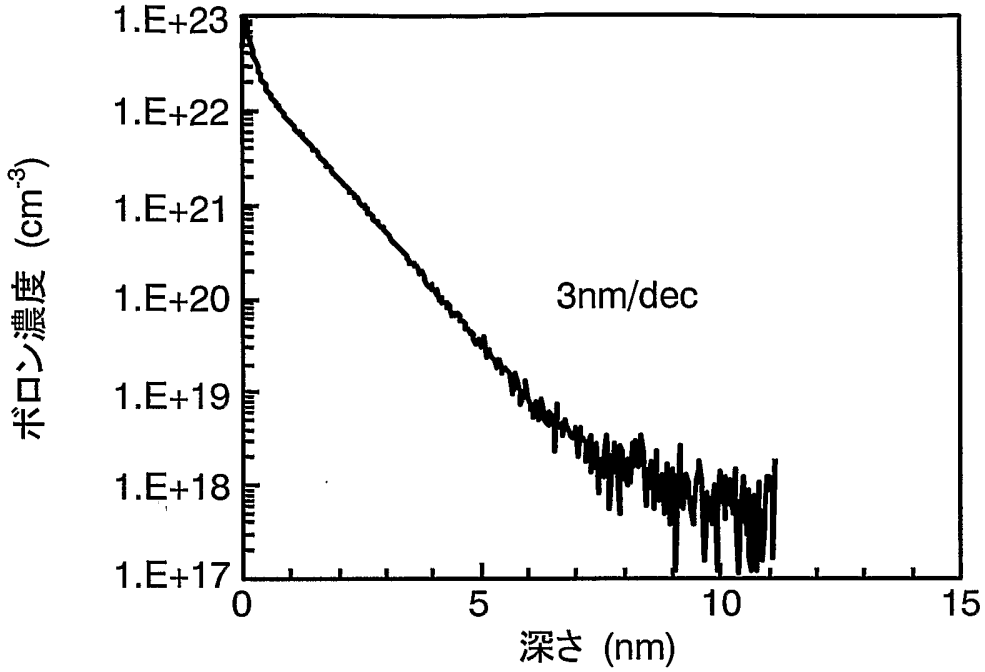

1.E+23
1.E+22
1.E+21
1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
ボロン濃度 (cm-3)
3nm/dec
0
5
10
15
深さ (nm)

FIG. 4

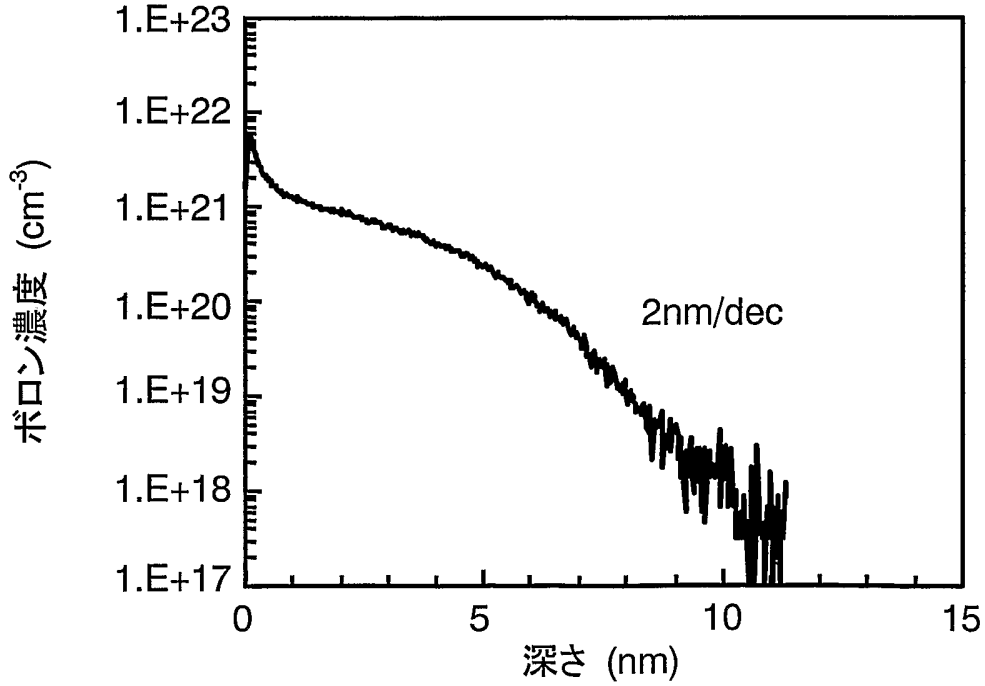

1.E+23
1.E+22
1.E+21
1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
ボロン濃度 (cm-3)
2nm/dec
0
5
10
15
深さ (nm)

FIG. 5

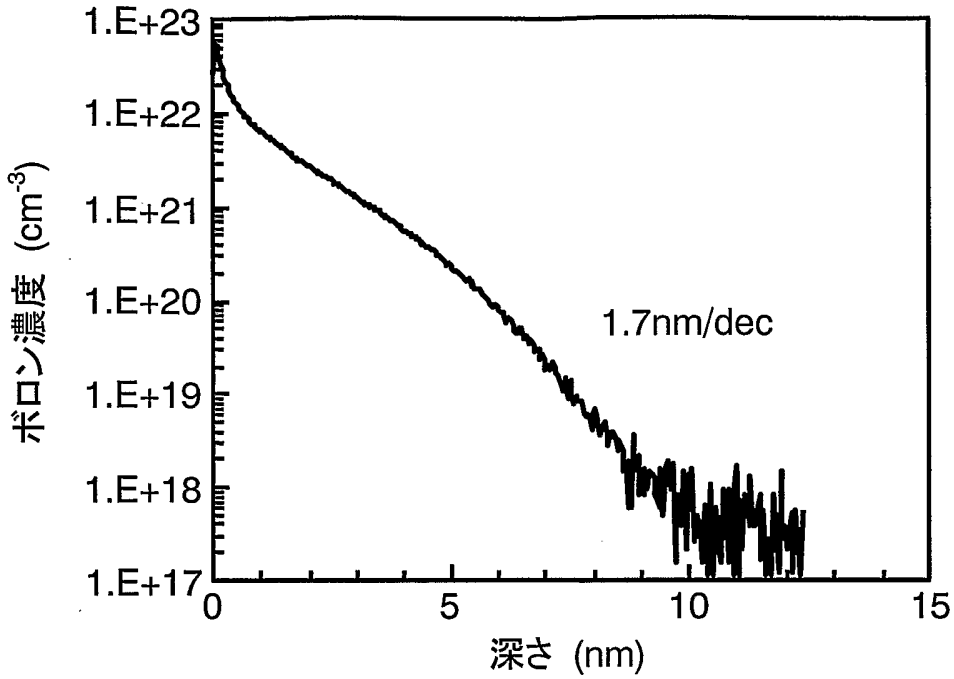

1.E+23
1.E+22
1.E+21
1.E+20
1.E+19
1.E+18
1.E+17
ボロン濃度 (cm-3)
1.7nm/dec
0
5
10
15
深さ (nm)

FIG. 6

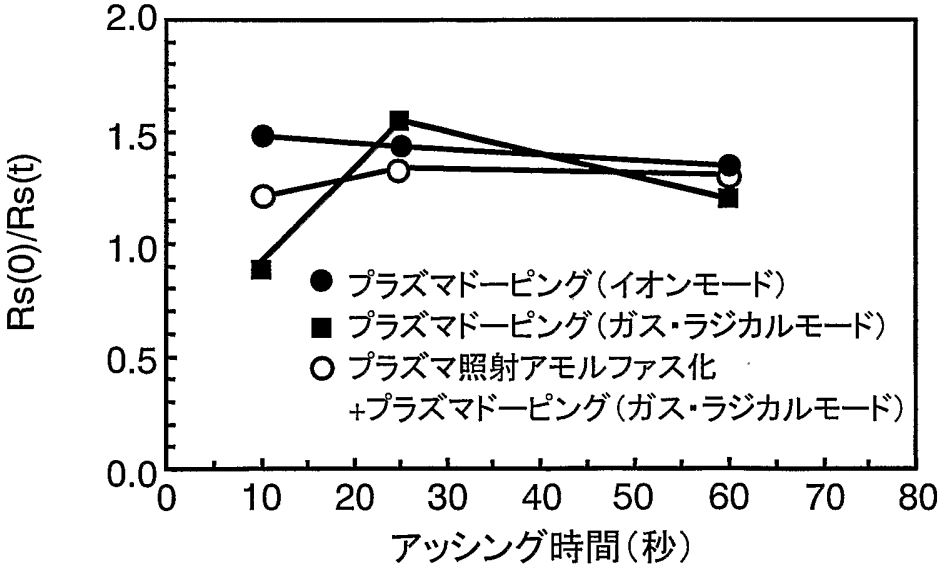

2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Rs(0)/Rs(t)
プラズマドーピング(イオンモード)
プラズマドーピング(ガス・ラジカルモード)
プラズマ照射アモルファス化
+プラズマドーピング(ガス・ラジカルモード)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
アッシング時間(秒)

FIG. 7

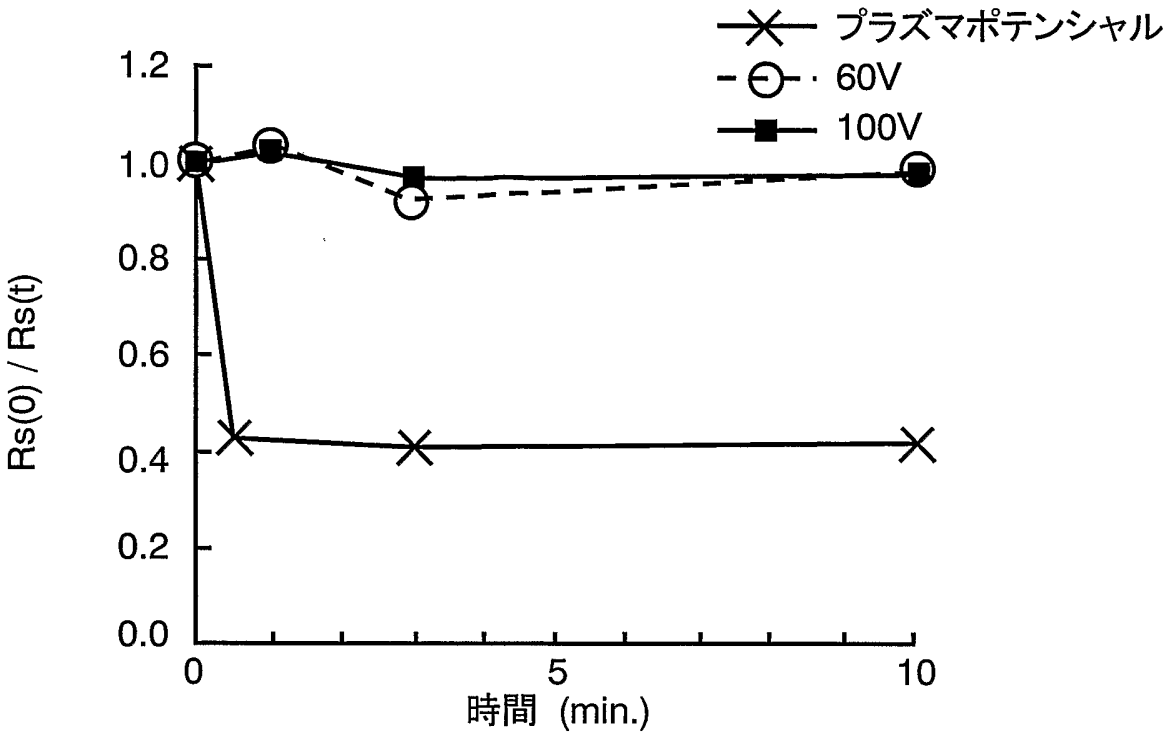

プラズマポテンシャル
60V
100V
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Rs(0) / Rs(t)
0
5
10
時間 (min.)

FIG. 8

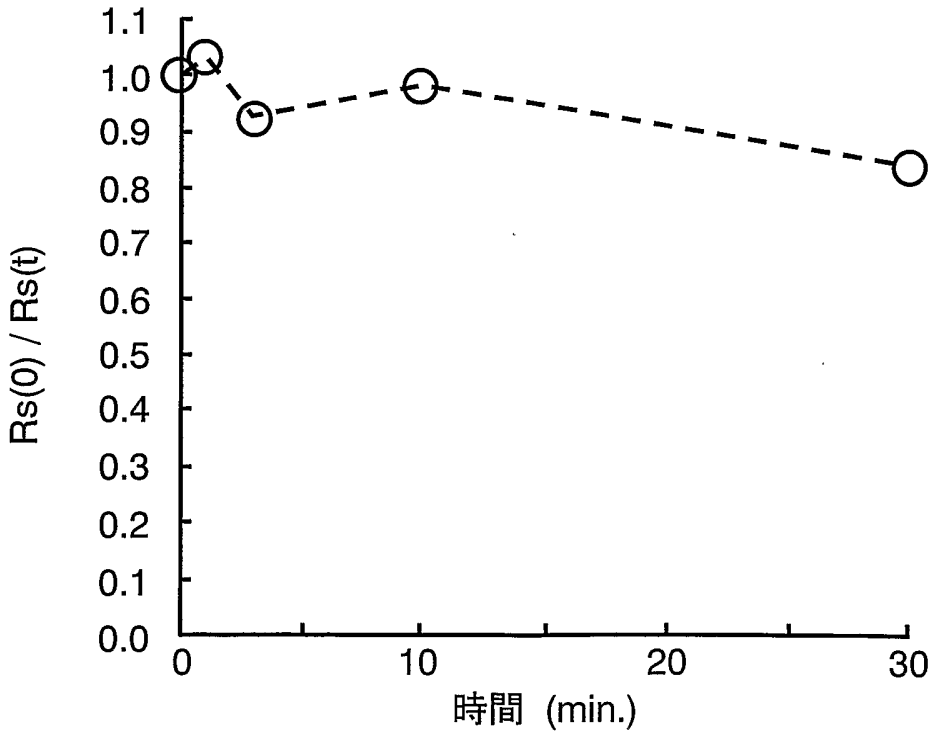

1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
Rs(0) / Rs(t)
0
10
20
30
時間 (min.)

FIG. 9A

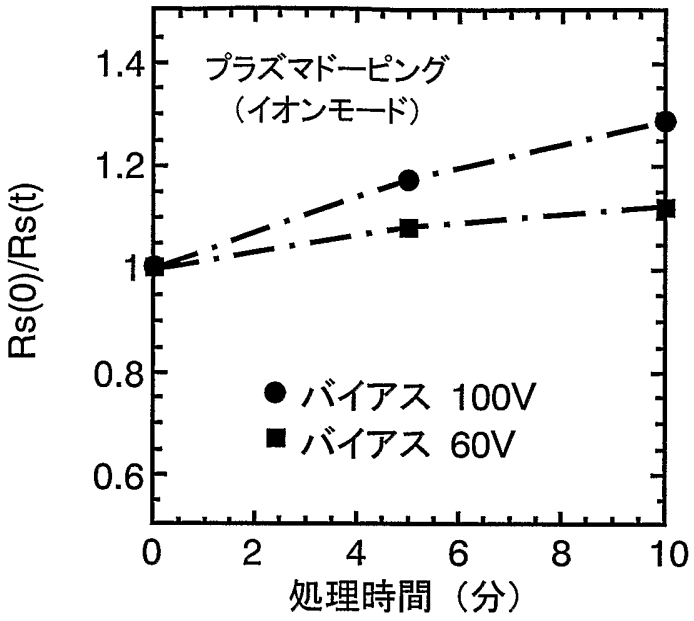

プラズマドーピング
（イオンモード）
Rs(0)/Rs(t)
1.4
1.2
1
0.8
0.6
● バイアス 100V
■ バイアス 60V
0
2
4
6
8
10
処理時間（分）

FIG. 9B

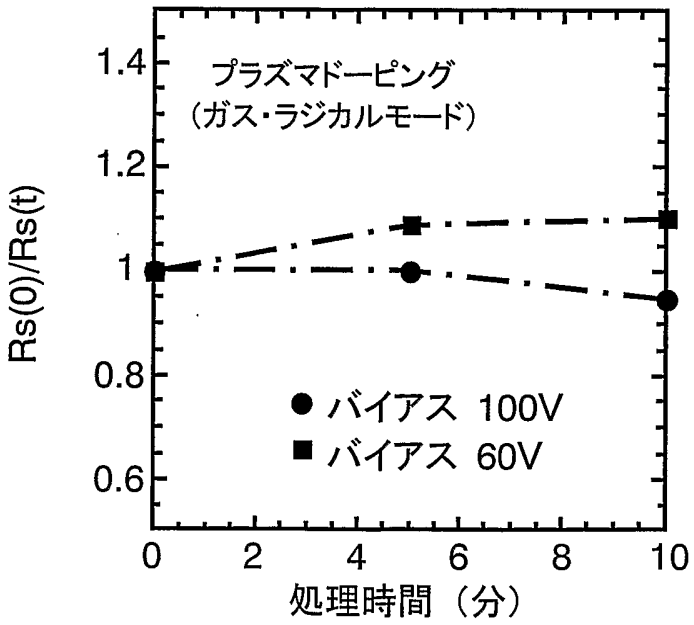

プラズマドーピング
（ガス・ラジカルモード）
Rs(0)/Rs(t)
1.4
1.2
1
0.8
0.6
● バイアス 100V
■ バイアス 60V
0
2
4
6
8
10
処理時間（分）

FIG. 10

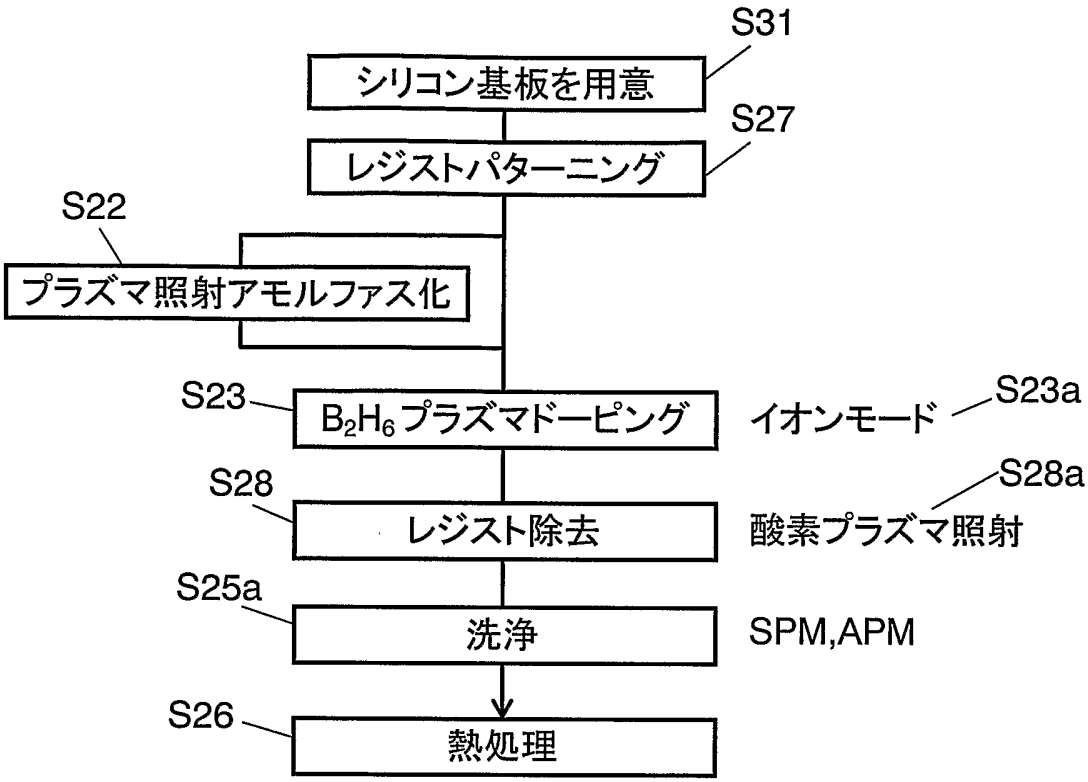

S31
シリコン基板を用意
S27
レジストパターニング
S22
プラズマ照射アモルファス化
S23
B_2H_6 プラズマドーピング
イオンモード
S23a
S28
レジスト除去
酸素プラズマ照射
S28a
S25a
洗浄
SPM,APM
S26
熱処理

FIG. 11A

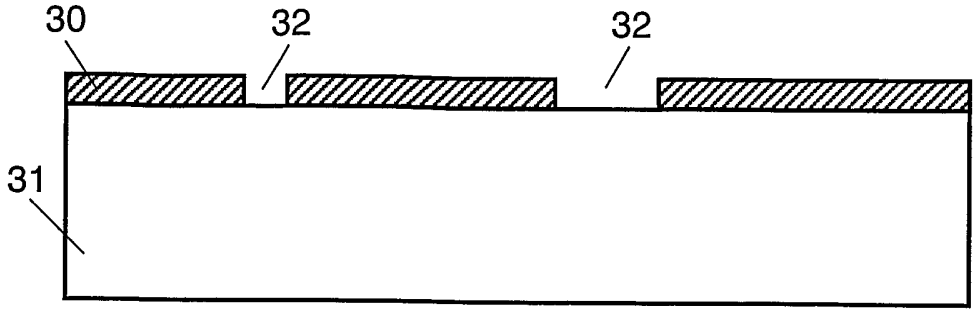


FIG. 11B

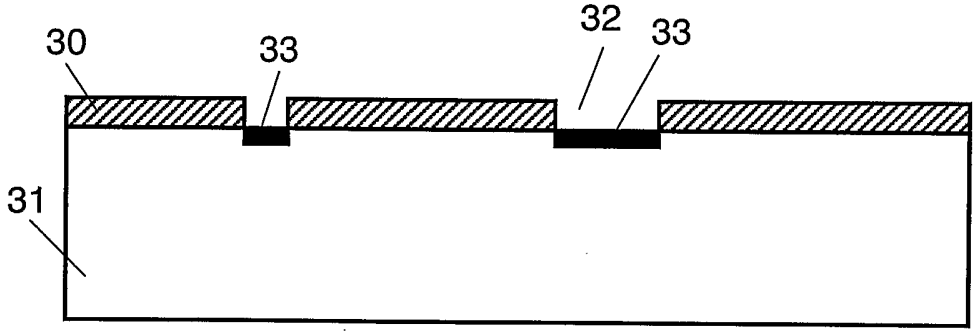


FIG. 11C

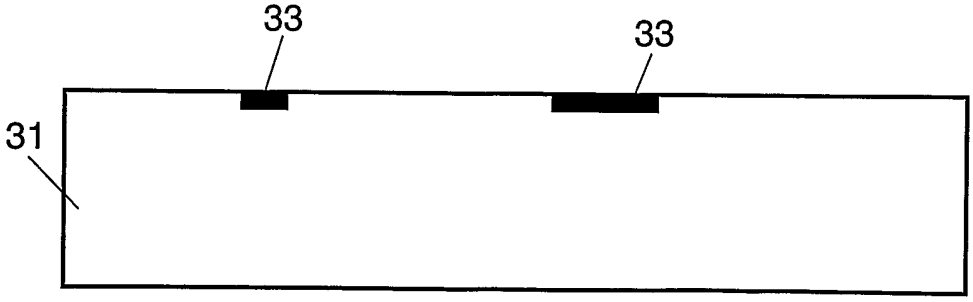


FIG. 12

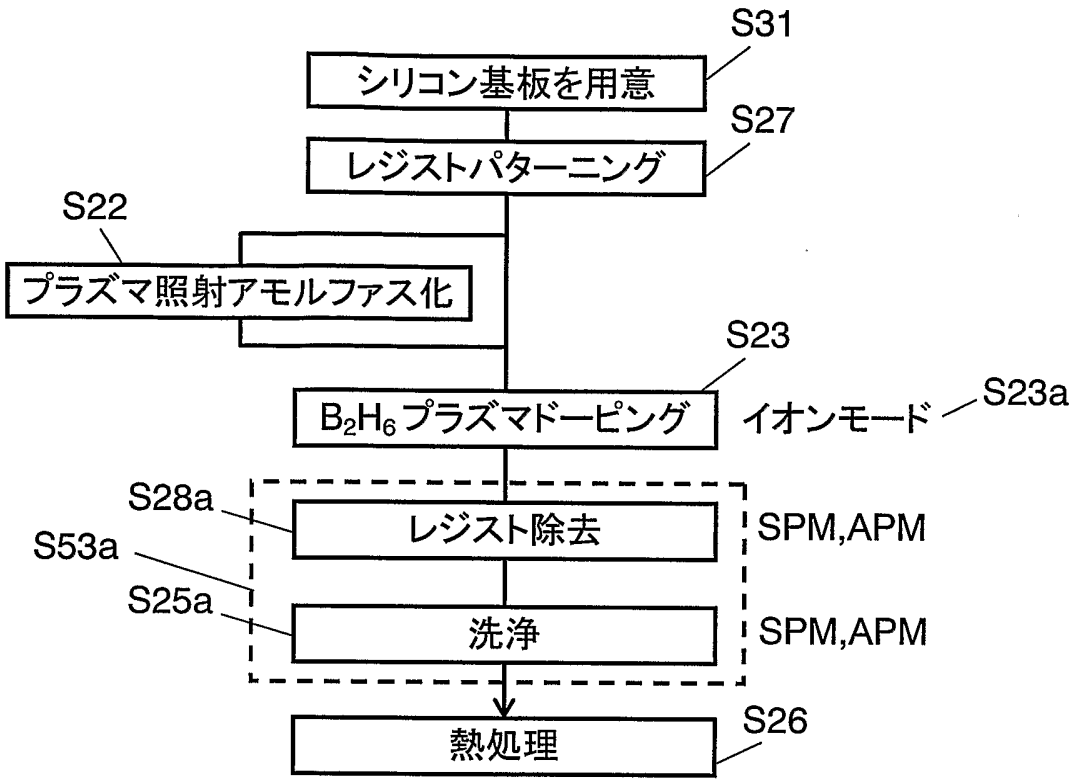

S31
シリコン基板を用意
S27
レジストパターニング
S22
プラズマ照射アモルファス化
S23
B_2H_6 プラズマドーピング
イオンモード
S23a
S28a
レジスト除去
SPM,APM
S53a
S25a
洗浄
SPM,APM
S26
熱処理

FIG. 13

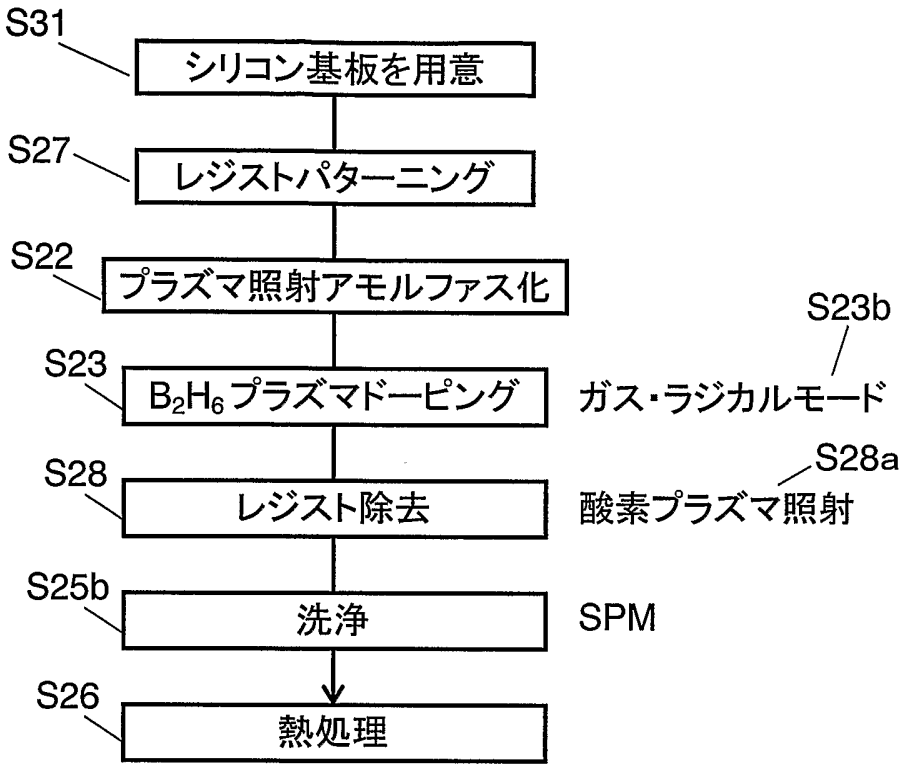
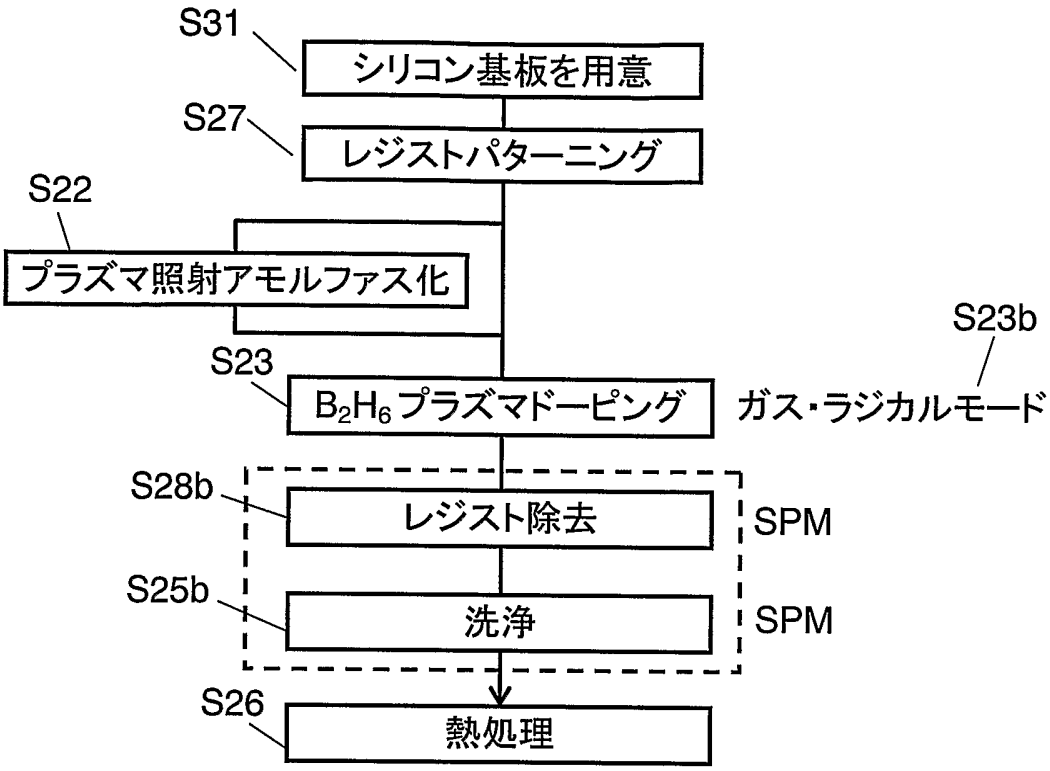

S31
シリコン基板を用意
S27
レジストパターニング
S22
プラズマ照射アモルファス化
S23b
S23
B_2H_6 プラズマドーピング
ガス・ラジカルモード
S28a
S28
レジスト除去
酸素プラズマ照射
S25b
洗浄
SPM
S26
熱処理

FIG. 14


S31
シリコン基板を用意
S27
レジストパターニング
S22
プラズマ照射アモルファス化
S23b
S23
B_2H_6 プラズマドーピング
ガス・ラジカルモード
S28b
レジスト除去
SPM
S25b
洗浄
SPM
S26
熱処理

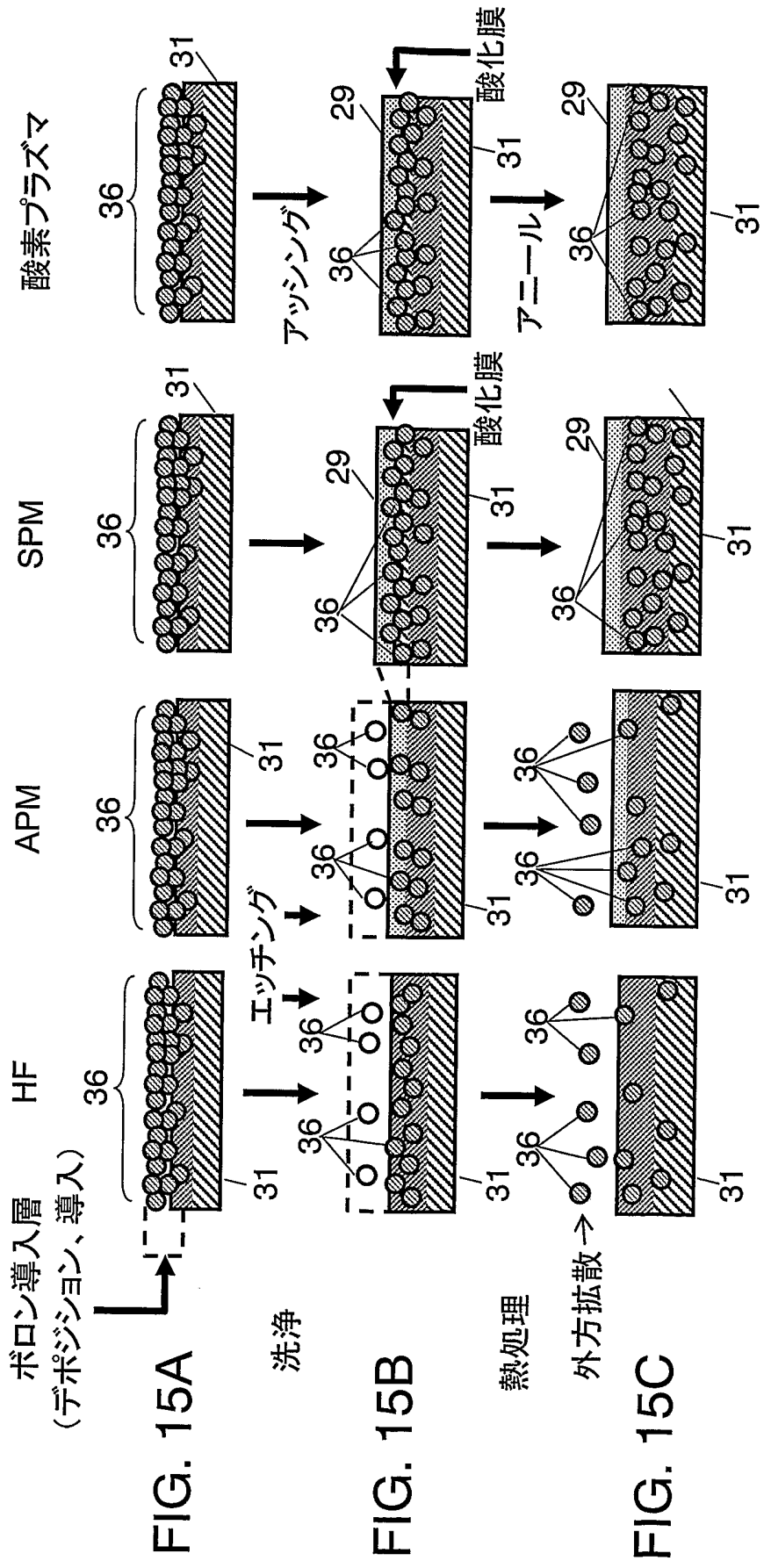


FIG. 15A

FIG. 15B

FIG. 15C

FIG. 16

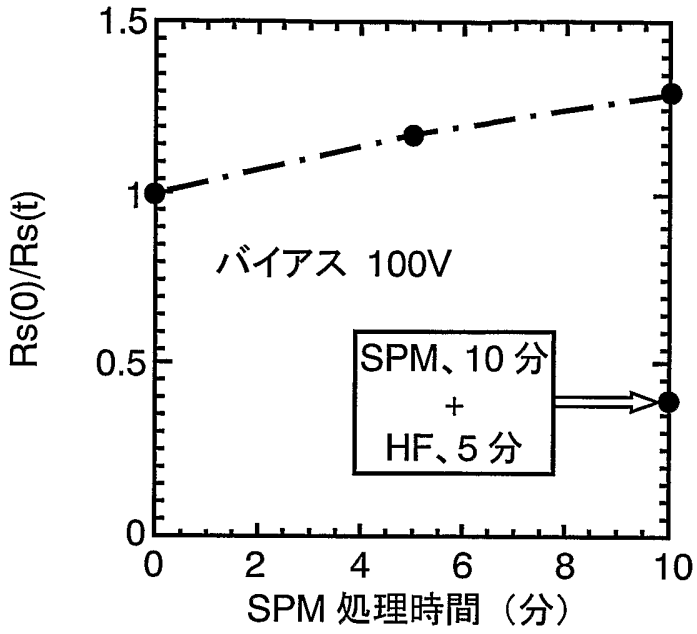


FIG. 17A

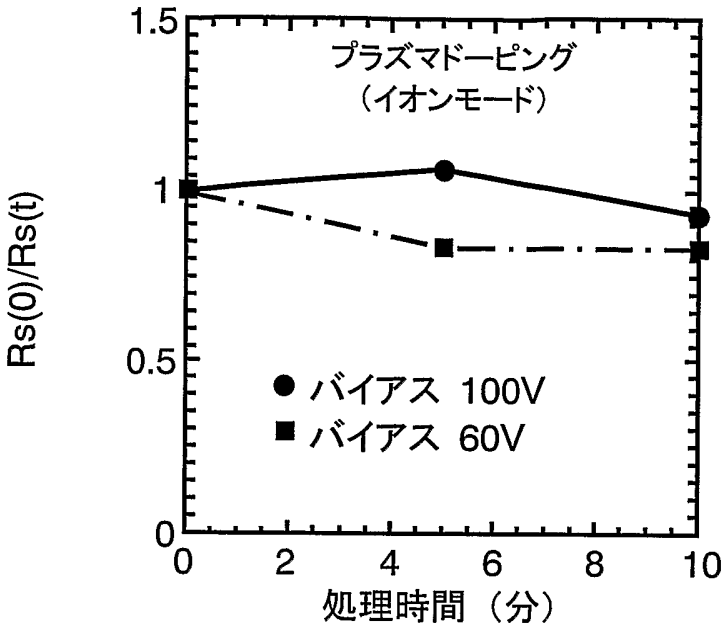


FIG. 17B

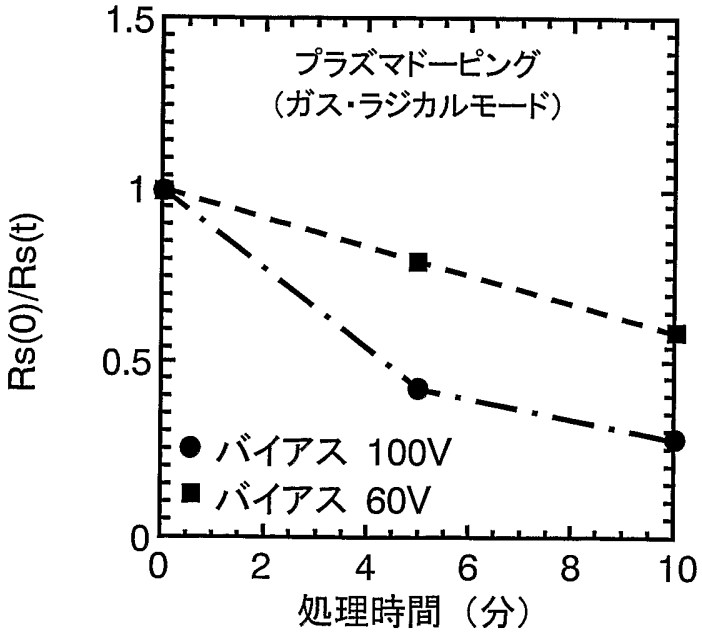


FIG. 18

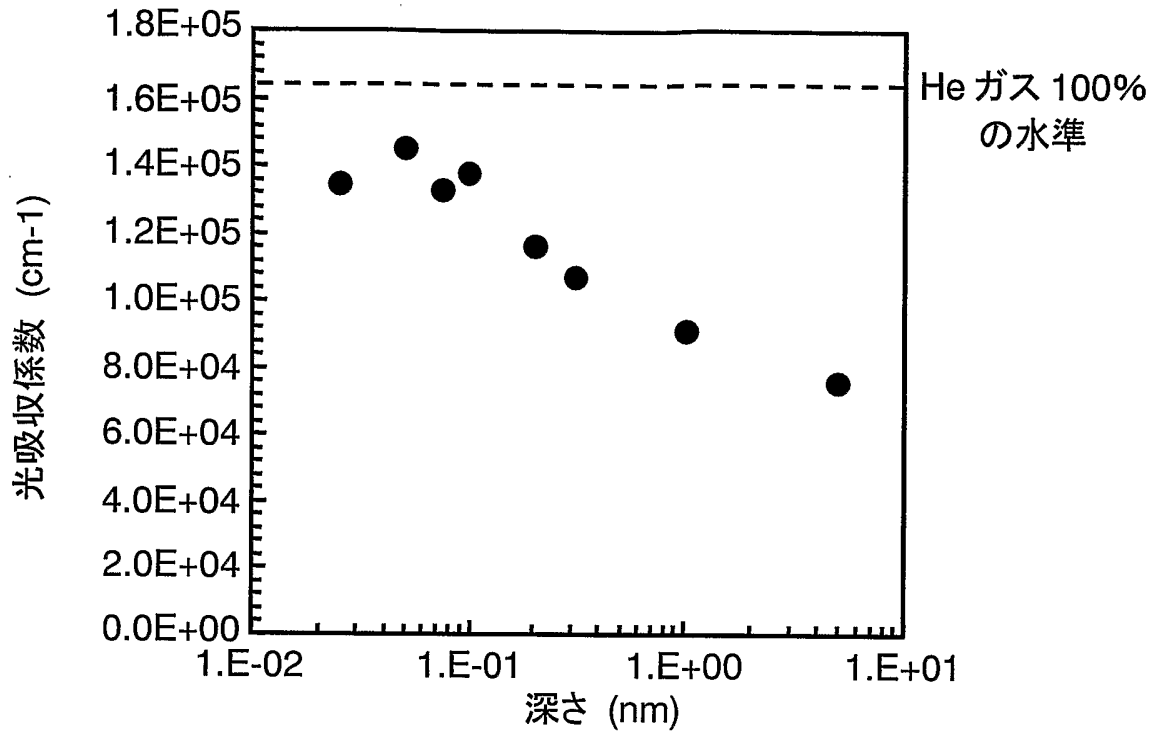

1.8E+05
1.6E+05
1.4E+05
1.2E+05
1.0E+05
8.0E+04
6.0E+04
4.0E+04
2.0E+04
0.0E+00
光吸収係数 (cm-1)
1.E-02
1.E-01
1.E+00
1.E+01
深さ (nm)
He ガス 100%
の水準

FIG. 19

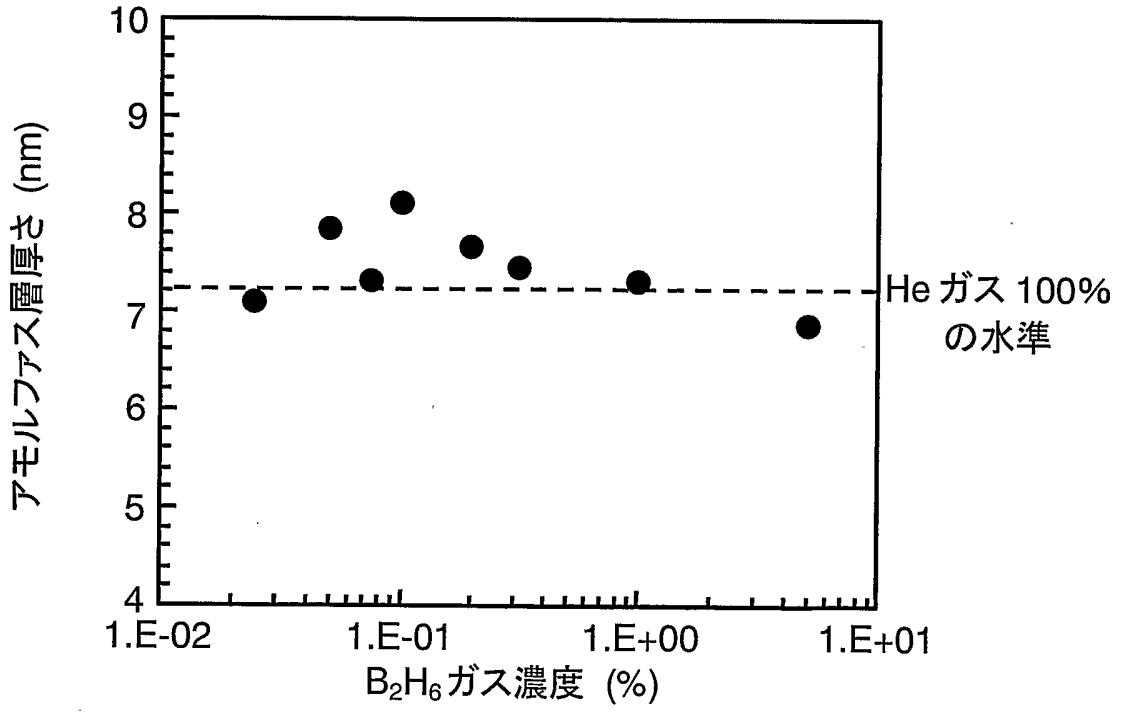

10
9
8
7
6
5
4
アモルファス層厚さ (nm)
1.E-02
1.E-01
1.E+00
1.E+01
B2H6ガス濃度 (%)
He ガス 100%
の水準

FIG. 20

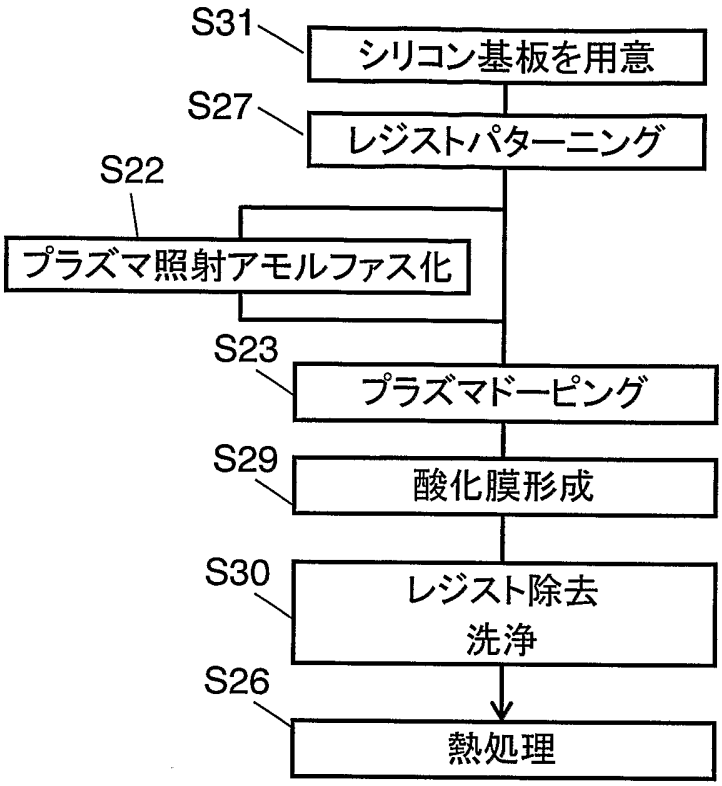

S31
シリコン基板を用意
S27
レジストパターニング
S22
プラズマ照射アモルファス化
S23
プラズマドーピング
S29
酸化膜形成
S30
レジスト除去
洗浄
S26
熱処理

FIG. 21

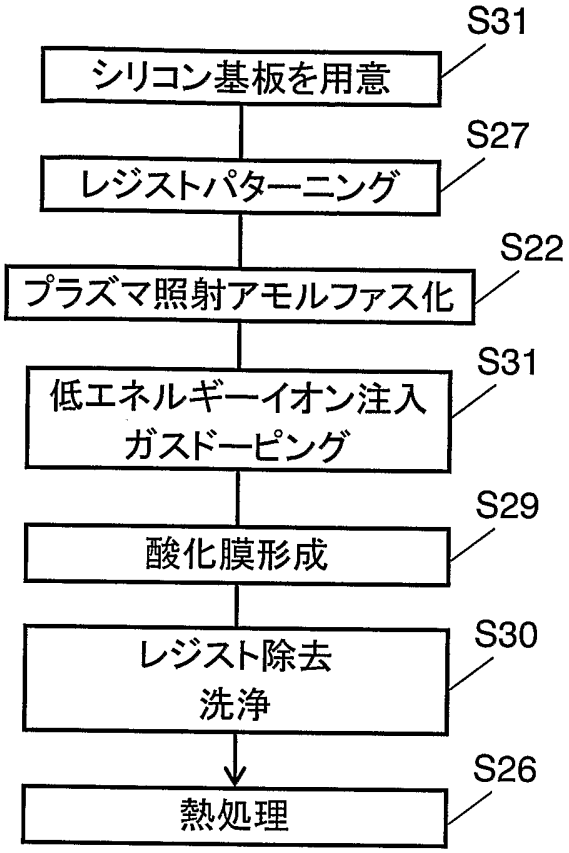

S31
シリコン基板を用意
S27
レジストパターニング
S22
プラズマ照射アモルファス化
S31
低エネルギーイオン注入
ガスドーピング
S29
酸化膜形成
S30
レジスト除去
洗浄
S26
熱処理

FIG. 22A

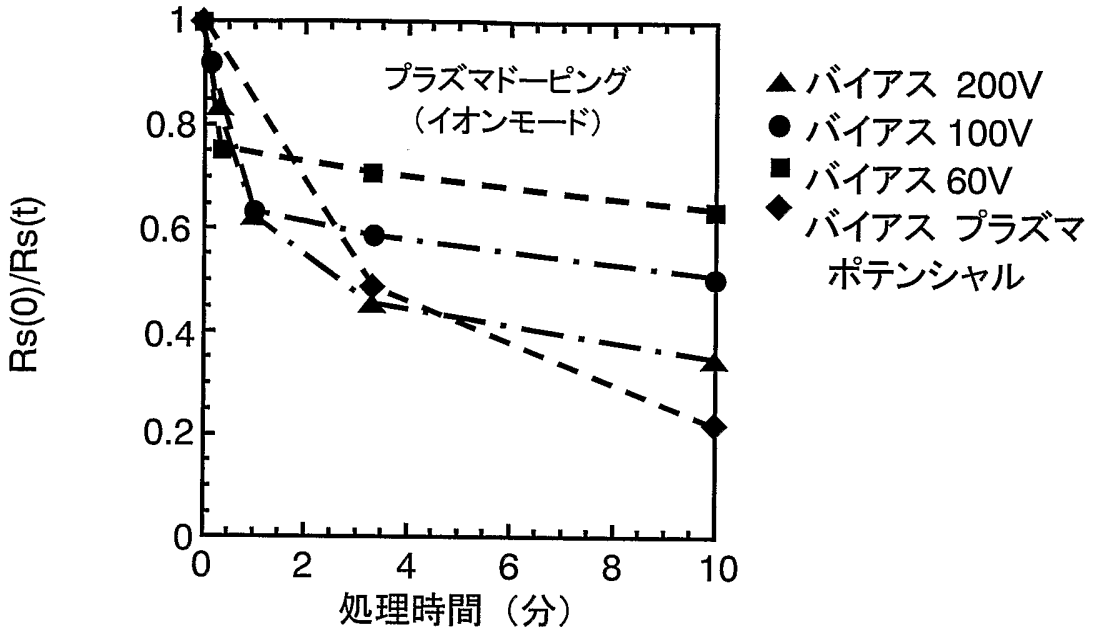
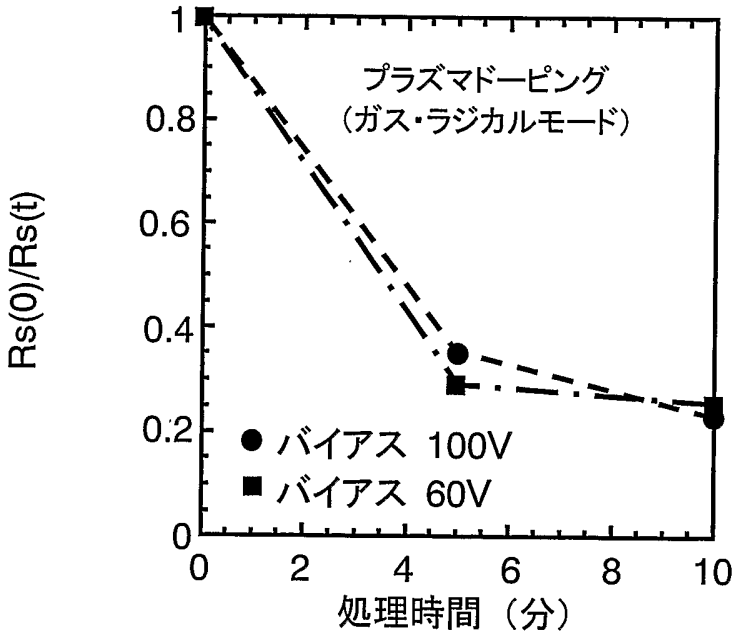


FIG. 22B



図面の参照符号の一覧表

１　高周波電源
２，１１　マッチングボックス
３　コイルおよびアンテナ
４，５　マスフローコントローラ（ＭＦＣ）
６　ターボ分子ポンプ
７　コンダクタンスバルブ
８　ドライポンプ
９　サークレータ
１０　電源
１２　高周波電源
１３，３１　シリコン基板
１４　下部電極
１５　プロセスチャンバー
１６　プラズマ照射アモルファス化用導入管
１７　ジボランガス導入管
２９　酸化膜
３０　レジストパターン
３２　開口部
３３　不純物導入層
３６　ボロン
Ｓ３１　シリコン基板の用意
Ｓ２２　プラズマ照射アモルファス化
Ｓ２３　B_2H_6プラズマドーピング（プラズマドーピング）
Ｓ２３ａ　イオンモード
Ｓ２３ｂ　ガス・ラジカルモード
Ｓ２４　アッシング
Ｓ２５　洗浄
Ｓ２６　熱処理
Ｓ２７　シート抵抗測定
Ｓ２８　レジスト除去

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/012583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01L21/265, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] H01L21/265

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-31665 A (Hitachi, Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), (Family: none)	1-13,34-37, 55-60,62-63 14-33,38-54, 61
X Y	JP 2003-77856 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 March, 2003 (14.03.03), & US 2003/0022473 A1	1-13,34-37, 55-60,62-63 14-33,38-54, 61
X Y	JP 2001-7220 A (Matsushita Electronics Corp.), 12 January, 2001 (12.01.01), & US 6436747 B1	1-13,34-37, 55-60,62-63 14-33,38-54, 61

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 November, 2004 (05.11.04)	30 November, 2004 (30.11.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/012583

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-199719 A (Toshiba Corp.), 31 July, 1997 (31.07.97), (Family: none)	1-13,34-37, 55-60,62-63 14-33,38-54, 61
X Y	WO 2002/67333 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 29 August, 2002 (29.08.02), & US 2003/0132450 A1 & EP 1363332 A1 & CN 1436372 A & KR 2093058 A	1-13,34-37, 55-60,62-63 14-33,38-54, 61
Y	JP 2000-349039 A (NEC Corp.), 15 December, 2000 (15.12.00), (Family: none)	1-63
Y	JP 11-340424 A (NEC Corp.), 10 December, 1999 (10.12.99), (Family: none)	1-63
Y	JP 2000-195814 A (Fujitsu Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.00), & US 2002/0177289 A1	1-63
Y	JP 11-274492 A (Nippon Faundori Kabushiki Kaisha), 08 October, 1999 (08.10.99), (Family: none)	1-63
Y	JP 8-213339 A (Hitachi, Ltd.), 20 August, 1996 (20.08.96), (Family: none)	1-63
Y	JP 2-295114 A (Yamaha Corp.), 06 December, 1990 (06.12.90), (Family: none)	1-63
Y	JP 3-255622 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 November, 1991 (14.11.91), (Family: none)	1-63
Y	JP 5-314944 A (Fujitsu Ltd.), 26 November, 1993 (26.11.93), (Family: none)	1-63
Y	JP 9-92804 A (NEC Corp.), 04 April, 1997 (04.04.97), & US 2002/0155679 A1 & KR 97017995 A	1-63

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/012583

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-13, 34-37, 55-60 and 63 relate to impurity introduction wherein an oxide film is formed before activation. The inventions of claims 14-33, 38-54 and 61 relate to impurity introduction having a cleaning step.

Impurity introduction wherein an oxide film is formed before activation is publicly known as disclosed in JP 11-031665 A (Document 1). Consequently, there is no technical relationship among the inventions of claims 1-13, 34-37, 55-60 and 63 involving a same or corresponding special technical feature.

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Impurity introduction having a cleaning step is publicly known as disclosed in JP 8-213339 A (Document 10). Consequently, there is no technical relationship among the inventions of claims 14-33, 38-54 and 61 involving a same or corresponding special technical feature.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／０１２５８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｌ２１／２６５，Ｈ０１Ｌ２１／３０４

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｌ２１／２６５

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ｙ	ＪＰ　１１－３１６６５　Ａ（株式会社日立製作所） １９９９．０２．０２（ファミリーなし）	1-13, 34-37, 55-60, 62-63 14-33, 38-54, 61
Ｘ Ｙ	ＪＰ　２００３－７７８５６　Ａ（松下電器産業株式会社） ２００３．０３．１４ ＆　ＵＳ　２００３／００２２４７３　Ａ１	1-13, 34-37, 55-60, 62-63 14-33, 38-54, 61

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０５．１１．２００４	国際調査報告の発送日 30.11.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｌ　９２７７ 宮崎　園子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４９６

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００４年１月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ｙ	ＪＰ　２００１－７２２０　Ａ（松下電子工業株式会社） ２００１．０１．１２ ＆　ＵＳ　６４３６７４７　Ｂ１	1-13, 34-37, 55-60, 62-63 14-33, 38-54, 61
Ｘ Ｙ	ＪＰ　９－１９９７１９　Ａ（株式会社東芝） １９９７．０７．３１（ファミリーなし）	1-13, 34-37, 55-60, 62-63 14-33, 38-54, 61
Ｘ Ｙ	ＷＯ　２００２／６７３３３　Ａ１（三菱電機株式会社） ２００２．０８．２９ ＆　ＵＳ　２００３／０１３２４５０　Ａ１ ＆　ＥＰ　１３６３３３２　Ａ１　＆　ＣＮ　１４３６３７２　Ａ ＆　ＫＲ　２０９３０５８　Ａ	1-13, 34-37, 55-60, 62-63 14-33, 38-54, 61
Ｙ	ＪＰ　２０００－３４９０３９　Ａ（日本電気株式会社） ２０００．１２．１５（ファミリーなし）	1-63
Ｙ	ＪＰ　１１－３４０４２４　Ａ（日本電気株式会社） １９９９．１２．１０（ファミリーなし）	1-63
Ｙ	ＪＰ　２０００－１９５８１４　Ａ（富士通株式会社） ２０００．０７．１４ ＆　ＵＳ　２００２／０１７７２８９　Ａ１	1-63
Ｙ	ＪＰ　１１－２７４４９２　Ａ（日本ファウンドリー株式会社） １９９９．１０．０８（ファミリーなし）	1-63
Ｙ	ＪＰ　８－２１３３３９　Ａ（株式会社日立製作所） １９９６．０８．２０（ファミリーなし）	1-63
Ｙ	ＪＰ　２－２９５１１４　Ａ（ヤマハ株式会社） １９９０．１２．０６（ファミリーなし）	1-63
Ｙ	ＪＰ　３－２５５６２２　Ａ（松下電器産業株式会社） １９９１．１１．１４（ファミリーなし）	1-63
Ｙ	ＪＰ　５－３１４９４４　Ａ（富士通株式会社） １９９３．１１．２６（ファミリーなし）	1-63
Ｙ	ＪＰ　９－９２８０４　Ａ（日本電気株式会社） １９９７．０４．０４ ＆　ＵＳ　２００２／０１５５６７９　Ａ１ ＆　ＫＲ　９７０１７９９５　Ａ	1-63

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／０１２５８３

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第８条第３項（ＰＣＴ１７条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第３文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲１－１３，３４－３７，５５－６０，６３に係る発明は、活性化前に酸化膜を形成する不純物導入に関するものである。請求の範囲１４－３３，３８－５４，６１に係る発明は、洗浄工程を有する不純物導入に関するものである。

活性化前に酸化膜を形成する不純物導入は、ＪＰ　１１－０３１６６５　Ａ（文献１）に記載されているように公知である。したがって、請求の範囲１－１３，３４－３７，５５－６０，６３の各請求の範囲に係る発明は相互に同一の又は対応する特別の技術的特徴によって表現された技術的相互関連性を有しているとは認められない。また、洗浄工程を有する不純物導入は、ＪＰ　８－２１３３３９　Ａ（文献１０）に記載されているように公知である。したがって、請求の範囲１４－３３，３８－５４，６１の各請求の範囲に係る発明は相互に同一の又は対応する特別の技術的特徴によって表現された技術的相互関連性を有しているとは認められない。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。