

(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
2015年7月16日(16.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/104965 A1

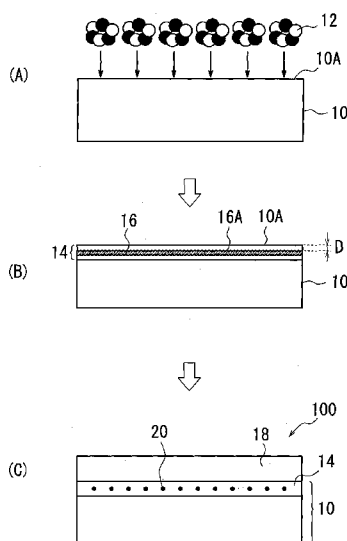
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/322 (2006.01) H01L 21/265 (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083315
- (22) 国際出願日: 2014年12月10日(10.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-001182 2014年1月7日(07.01.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 S U M C O (SUMCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 奥山 亮輔 (OKUYAMA, Ryosuke); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR EPITAXIAL WAFER, SEMICONDUCTOR EPITAXIAL WAFER, AND METHOD FOR MANUFACTURING SOLID-STATE IMAGING ELEMENT

(54) 発明の名称: 半導体エピタキシャルウェーハの製造方法、半導体エピタキシャルウェーハ、および固体撮像素子の製造方法

[図1]

FIG. 1



(57) Abstract: This method for producing a semiconductor epitaxial wafer (100) is characterized by comprising: a first step wherein a surface (10A) of a semiconductor wafer (10) is irradiated with cluster ions (12) so that a modified layer (14), in which the constituent element of the cluster ions is solid-solved, is formed in a surface portion of the semiconductor wafer; and a second step wherein an epitaxial layer (18) is formed on the modified layer (14) of the semiconductor wafer. This method for producing a semiconductor epitaxial wafer (100) is also characterized in that the first step is carried out so that a part of the modified layer (14) in the thickness direction forms an amorphous layer (16) and the average depth of the semiconductor wafer surface-side surface (16A) of the amorphous layer (16) is 20 nm or more from the semiconductor wafer surface (10A).

(57) 要約: 本発明の半導体エピタキシャルウェーハ100の製造方法は、半導体ウェーハ10の表面10Aにクラスターイオン12を照射して、該半導体ウェーハの表面部に、前記クラスターイオンの構成元素が固溶した改質層14を形成する第1工程と、前記半導体ウェーハの改質層14上にエピタキシャル層18を形成する第2工程と、を有し、前記第1工程は、前記改質層14における厚み方向の一部がアモルファス層16となり、かつ、該アモルファス層16の前記半導体ウェーハ表面側の表面16Aの平均深さが前記半導体ウェーハ表面10Aから20nm以上となるように行うことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

半導体エピタキシャルウェーハの製造方法、半導体エピタキシャルウェーハ、および固体撮像素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体エピタキシャルウェーハの製造方法、半導体エピタキシャルウェーハ、および固体撮像素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの特性を劣化させる要因として、金属汚染が挙げられる。例えば、裏面照射型固体撮像素子では、この素子の基板となる半導体エピタキシャルウェーハに混入した金属は、固体撮像素子の暗電流を増加させる要因となり、白傷欠陥と呼ばれる欠陥を生じさせる。裏面照射型固体撮像素子は、配線層などをセンサー部よりも下層に配置することで、外からの光をセンサーに直接取り込み、暗所などでもより鮮明な画像や動画を撮影することができるため、近年、デジタルビデオカメラやスマートフォンなどの携帯電話に広く用いられている。そのため、白傷欠陥を極力減らすことが望まれている。

[0003] ウェーハへの金属の混入は、主に半導体エピタキシャルウェーハの製造工程および固体撮像素子の製造工程（デバイス製造工程）において生じる。前者の半導体エピタキシャルウェーハの製造工程における金属汚染は、エピタキシャル成長炉の構成材からの重金属パーティクルによるもの、あるいは、エピタキシャル成長時の炉内ガスとして塩素系ガスを用いるために、その配管材料が金属腐食して発生する重金属パーティクルによるものなどが考えられる。近年、これら金属汚染は、エピタキシャル成長炉の構成材を耐腐食性に優れた材料に交換するなどにより、ある程度は改善されてきているが、十分ではない。一方、後者の固体撮像素子の製造工程においては、イオン注入、拡散および酸化熱処理などの各処理中で、半導体基板の重金属汚染が懸念

される。

[0004] このような重金属汚染を抑制するために、重金属を捕獲するためのゲッタリングサイトを半導体ウェーハ中に形成する技術がある。その方法の一つとして、半導体ウェーハ中にイオンを注入し、その後エピタキシャル層を形成する方法が知られている。この方法では、イオン注入領域がゲッタリングサイトとして機能する。

[0005] 特許文献1には、半導体ウェーハの表面にクラスターイオンを照射して、該半導体ウェーハの表面部に、前記クラスターイオンの構成元素が固溶した改質層を形成する第1工程と、前記半導体ウェーハの改質層上にエピタキシャル層を形成する第2工程と、を有する半導体エピタキシャルウェーハの製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2012/157162号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1では、クラスターイオンを照射して形成した改質層は、モノマーイオン（シングルイオン）を注入して得たイオン注入領域よりも高いゲッタリング能力が得られることを示している。ここで、本発明者は以下のような新規な技術的課題を認識するに至った。すなわち、特許文献1における改質層によるゲッタリング能力をより高くするには、例えばクラスターイオンのドーズ量を多くすることが有効である。しかしながら、ドーズ量を多くしすぎると、その後に形成するエピタキシャル層にエピタキシャル欠陥が多数発生してしまうことが判明した。特許文献1では、ゲッタリング能力の向上とエピタキシャル欠陥の発生を抑制することを両立させるということは考慮されておらず、この点において改善の余地があった。

[0008] そこで本発明は、上記課題に鑑み、高いゲッタリング能力を有し、かつ、

エピタキシャル欠陥の発生を抑制した半導体エピタキシャルウェーハ、およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、更なる検討によって以下の知見を得た。

(1) 半導体ウェーハにクラスターイオンを照射した場合、照射条件によって、改質層中にアモルファス領域が形成される場合と形成されない場合とがあった。そして、改質層中にアモルファス領域がない場合よりも、改質層の厚み方向の一部にアモルファス層が形成される場合の方が、高いゲッタリング能力を得ることができた。すなわち、高いゲッタリング能力を得るためには、改質層の厚み方向の一部にアモルファス層が形成される条件で、クラスターイオンを照射する必要がある。

[0010] (2) エピタキシャル欠陥の発生は、クラスターイオン照射による半導体ウェーハ表面近傍（表面部）のダメージに起因すると考えられる。ここで、クラスターイオンの種類によって、エピタキシャル欠陥が発生し始めるドーズ量が異なることがわかった。すなわち、エピタキシャル欠陥の発生はドーズ量のみに依存するものではないことがわかった。

[0011] (3) さらに検討を進めたところ、改質層中でのアモルファス層の深さ位置とエピタキシャル欠陥の発生とに相関があることを見出した。すなわち、エピタキシャル欠陥の発生を抑制するためには、アモルファス層を半導体ウェーハ表面から所定深さ以上の位置に形成する必要がある。

[0012] (4) このように、高いゲッタリング能力とエピタキシャル欠陥の抑制とを両立させるには、クラスターイオン照射によって、改質層中にアモルファス層を形成しつつ、その深さはある程度深くする必要がある。そして、クラスターイオンの照射後にエピタキシャル層を形成すると、その際の熱により改質層中の結晶性が回復し、アモルファス層は消失する一方で、改質層に黒点状欠陥が発生することがわかった。一方で、アモルファス層の深さ位置が浅く、エピタキシャル欠陥が発生してしまう半導体エピタキシャルウェーハにおいては、上記黒点状欠陥の数が増加しすぎて、もはや「黒点状欠陥」で

はなく、黒点が繋がったライン状の欠陥層となることがわかった。すなわち、半導体エピタキシャルウェーハとしては、改質層に黒点状欠陥がある場合に、高いゲッタリング能力が得られ、かつ、エピタキシャル欠陥の発生を抑制できる。

[0013] 上記知見に基づく本発明の要旨は以下のとおりである。

すなわち、本発明の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法は、

半導体ウェーハの表面にクラスターイオンを照射して、該半導体ウェーハの表面部に、前記クラスターイオンの構成元素が固溶した改質層を形成する第1工程と、

前記半導体ウェーハの改質層上にエピタキシャル層を形成する第2工程と

を有し、

前記第1工程は、前記改質層における厚み方向の一部がアモルファス層となり、かつ、該アモルファス層の前記半導体ウェーハ表面側の表面の平均深さが前記半導体ウェーハ表面から20nm以上となるように行うことを特徴とする。

[0014] ここで、前記第1工程は、前記平均深さが前記半導体ウェーハ表面から20nm以上200nm以下となるように行うことが好ましい。

[0015] また、前記第1工程は、前記アモルファス層の平均厚さが100nm以下となるように行うことが好ましい。

[0016] 前記クラスターイオンが、構成元素として炭素を含むことが好ましく、構成元素として炭素を含む2種以上の元素を含むことがより好ましい。また、クラスターイオンの炭素数が16個以下であることが好ましい。

[0017] 本発明の半導体エピタキシャルウェーハは、半導体ウェーハと、該半導体ウェーハの表面部に形成された、該半導体ウェーハ中に所定元素が固溶した改質層と、該改質層上のエピタキシャル層と、を有し、前記改質層に黒点状欠陥が存在することを特徴とする。

[0018] 前記黒点状欠陥は、前記半導体ウェーハの表面から30nm以上の深さに

存在することが好ましい。また、前記黒点状欠陥の幅は30～100nmであり、前記黒点状欠陥の密度は 1.0×10^8 個/cm²～ 1.0×10^{10} 個/cm²であることが好ましい。

[0019] ここで、前記所定元素が炭素を含むことが好ましく、前記所定元素が炭素を含む2種以上の元素を含むことがより好ましい。

[0020] 本発明の固体撮像素子の製造方法は、上記いずれか1つの製造方法で製造された半導体エピタキシャルウェーハまたは上記いずれか1つの半導体エピタキシャルウェーハの、前記エピタキシャル層に、固体撮像素子を形成することを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法によれば、高いゲッタリング能力を有し、かつ、エピタキシャル欠陥の発生を抑制した半導体エピタキシャルウェーハを得ることができる。また、本発明の半導体エピタキシャルウェーハは、高いゲッタリング能力を有し、かつ、エピタキシャル欠陥の発生が抑制されている。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一実施形態による半導体エピタキシャルウェーハ100の製造方法を説明する模式断面図である。

[図2] (A)はクラスターイオンを照射する場合の照射メカニズムを説明する模式図、(B)はモノマーイオンを注入する場合の注入メカニズムを説明する模式図である。

[図3]クラスターイオンとしてC₃H₅を用いて、加速電圧およびビーム電流値を一定とした場合の、ドーズ量とアモルファス層表面の平均深さとの関係、および、ドーズ量とエピタキシャル欠陥密度との関係を示すグラフである。

[図4]クラスターイオンとしてC₃H₃を用いて、加速電圧およびビーム電流値を一定とした場合の、ドーズ量とアモルファス層表面の平均深さとの関係、および、ドーズ量とエピタキシャル欠陥密度との関係を示すグラフである。

[図5]図3に示した実験におけるエピタキシャルシリコンウェーハ（つまりエ

ピタキシャル層形成後)の断面のTEM画像であり、(A)はドーズ量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合(比較例)、(B)はドーズ量が $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合(発明例)、(C)はドーズ量が $3.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合(比較例)である。

[図6]図3に示した実験における、クラスターイオン照射後エピタキシャル層形成前の改質層の断面のTEM画像であり、(A)はドーズ量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合(比較例)、(B)はドーズ量が $1.7 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合(発明例)、(C)はドーズ量が $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合(発明例)、(D)はドーズ量が $3.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合(比較例)である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、図面を参照しつつ本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、図1では説明の便宜上、実際の厚さの割合とは異なり、半導体ウェーハ10に対して改質層14、アモルファス層16、およびエピタキシャル層18の厚さを誇張して示す。

[0024] (半導体エピタキシャルウェーハの製造方法)

本発明の一実施形態による半導体エピタキシャルウェーハ100の製造方法は、図1に示すように、半導体ウェーハ10の表面10Aにクラスターイオン12を照射して、半導体ウェーハ10の表面部に、このクラスターイオン12の構成元素が固溶した改質層14を形成する第1工程(図1(A)、(B))と、半導体ウェーハ10の改質層14上にエピタキシャル層18を形成する第2工程(図1(C))と、を有する。図1(C)は、この製造方法の結果得られた半導体エピタキシャルウェーハ100の模式断面図である。エピタキシャル層18は、裏面照射型固体撮像素子等の半導体素子を製造するためのデバイス層となる。

[0025] 半導体ウェーハ10としては、例えばシリコン、化合物半導体(GaAs、GaN、SiC)からなり、表面にエピタキシャル層を有しないバルクの単結晶ウェーハが挙げられるが、裏面照射型固体撮像素子を製造する場合、

一般的にはバルクの単結晶シリコンウェーハを用いる。また、半導体ウェーハ10は、チョクラルスキ法（CZ法）や浮遊帯域溶融法（FZ法）により育成された単結晶シリコンインゴットをワイヤーソー等でスライスしたものを使用することができる。また、より高いゲッタリング能力を得るために、半導体ウェーハ10に炭素および／または窒素を添加してもよい。さらに、半導体ウェーハ10に任意のドーパントを所定濃度添加して、いわゆるn+型もしくはp+型、またはn-型もしくはp-型の基板としてもよい。

[0026] また、半導体ウェーハ10としては、バルク半導体ウェーハ表面に半導体エピタキシャル層が形成されたエピタキシャル半導体ウェーハを用いてもよい。例えば、バルクの単結晶シリコンウェーハの表面にシリコンエピタキシャル層が形成されたエピタキシャルシリコンウェーハである。シリコンエピタキシャル層は、CVD法により一般的な条件で形成することができる。エピタキシャル層は、厚さが0.1～10μmの範囲内とすることが好ましく、0.2～5μmの範囲内とすることがより好ましい。

[0027] ここで、本実施形態の特徴的工程は、図1（A）に示すクラスターイオン照射工程である。この工程を採用することの技術的意義を、作用効果とともに説明する。クラスターイオン12を照射した結果形成される改質層14は、クラスターイオン12の構成元素が半導体ウェーハの表面部の結晶の格子間位置または置換位置に固溶して局所的に存在する領域であり、ゲッタリングサイトとして働く。その理由は、以下のように推測される。すなわち、クラスターイオンの形態で照射された炭素等の元素は、シリコン単結晶の置換位置・格子間位置に高密度で局在する。そして、シリコン単結晶の平衡濃度以上にまで炭素等を固溶すると、重金属の固溶度（遷移金属の飽和溶解度）が極めて増加することが実験的に確認された。つまり、平衡濃度以上にまで固溶した炭素等により重金属の固溶度が増加し、これにより重金属に対する捕獲率が顕著に増加したものと考えられる。

[0028] なお、本明細書において「クラスターイオン」とは、原子または分子が複数集合して塊となったクラスターに正電荷または負電荷を与え、イオン化し

たものを意味する。クラスターは、複数（通常2～2000個程度）の原子または分子が互いに結合した塊状の集団である。

[0029] ここで、本実施形態ではクラスターイオン12を照射するため、モノマーイオンを注入する場合に比べて、高いゲッタリング能力を得ることができる。本発明者は、このような効果が得られる作用を以下のように考えている。

[0030] シリコンウェーハに、例えば炭素のモノマーイオンを注入する場合、図2（B）に示すように、モノマーイオンは、シリコンウェーハを構成するシリコン原子を弾き飛ばし、シリコンウェーハ中の所定深さ位置に注入される。注入深さは、注入イオンの構成元素の種類およびイオンの加速電圧に依存する。この場合、シリコンウェーハの深さ方向における炭素の濃度プロファイルは、比較的ブロードになり、注入された炭素の存在領域は概ね0.5～1 μm 程度となる。複数種のイオンを同一エネルギーで同時照射した場合には、軽い元素ほど深く注入され、すなわち、それぞれの元素の質量に応じた異なる位置に注入されるため、注入元素の濃度プロファイルはよりブロードになる。

[0031] 一方、シリコンウェーハに、例えば炭素と水素からなるクラスターイオンを照射する場合、図2（A）に示すように、クラスターイオン12は、シリコンウェーハに照射されるとそのエネルギーで瞬間的に1350～1400℃程度的高温状態となり、シリコンが融解する。その後、シリコンは急速に冷却され、シリコンウェーハ中の表面近傍に炭素および水素が固溶する。すなわち、本明細書における「改質層」とは、照射するイオンの構成元素が半導体ウェーハ表面部の結晶の格子間位置または置換位置に固溶した層を意味する。シリコンウェーハの深さ方向における炭素の濃度プロファイルは、クラスターイオンの加速電圧およびクラスターサイズに依存するが、モノマーイオンの場合に比べてシャープになり、照射された炭素の局所的に存在する領域（すなわち、改質層）の厚みは、概ね500nm以下（例えば50～400nm程度）となる。なお、クラスターイオンの形態で照射された元素は、エピタキシャル層18の形成過程で多少の熱拡散は起こる。このため、エ

ピタキシャル層 18 形成後の炭素の濃度プロファイルは、これらの元素が局所的に存在するピークの両側に、ブロードな拡散領域が形成される。しかし、改質層の厚み（すなわち、ピークの幅）は大きく変化しない。その結果、炭素の析出領域を局所的にかつ高濃度にすることができる。また、改質層 14 はシリコンウェーハの表面近傍、すなわちエピタキシャル層 18 の直下に形成されるため、近接ゲッタリングが可能となる。以上の結果、高いゲッタリング能力を得ることができるものと考えられる。なお、クラスターイオンの形態であれば、複数種のイオンを同時に照射してもよい。

[0032] さらに本実施形態では、図 1 (B) に示すように、改質層 14 における厚み方向の一部がアモルファス層 16 となり、かつ、アモルファス層 16 の半導体ウェーハ表面側の表面 16 A の平均深さが半導体ウェーハ表面 10 A から 20 nm 以上となるように、クラスターイオンの照射を行うことを特徴とする。改質層 14 中にアモルファス層 16 がある場合に、上記で説明した改質層 14 のゲッタリング能力をより十分に得ることができる。よって、本実施形態により得られる半導体エピタキシャルウェーハ 100 から製造した裏面照射型固体撮像素子は、白傷欠陥発生の抑制が期待できる。また、アモルファス層 16 の表面 16 A の平均深さが半導体ウェーハ表面 10 A から 20 nm 以上であることによって、その後形成するエピタキシャル層 18 におけるエピタキシャル欠陥の発生を十分に抑制することができる。

[0033] エピタキシャル欠陥の発生をより十分に抑制する観点から、アモルファス層 16 の表面 16 A の平均深さが半導体ウェーハ表面 10 A から 20 nm 以上 200 nm 以下となるようにすることが好ましく、20 nm 以上 80 nm 以下となるようにすることがより好ましい。

[0034] アモルファス層 16 の平均厚さは 100 nm 以下であることが好ましく、60 nm 以下であることがより好ましい。100 nm 超えの場合、表面 16 A の平均深さを半導体ウェーハ表面 10 A から 20 nm 以上にするためのクラスター照射条件の選定が困難となるおそれがあるからである。

[0035] なお、図 1 (B) や後に説明する図 6 (A) ~ (D) に示すように、アモ

ルファス層の表面は、横方向の位置によって深さがばらつくが、本発明における「アモルファス層の半導体ウェーハ表面側の表面の平均深さ」は、アモルファス層の断面を透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）により観察し、得られたTEM画像中の表面の平均深さによって定義される。「平均深さ」は、アモルファス層と結晶領域との境界線の最も浅い位置と深い位置の中間の深さとする。また、「アモルファス層の平均厚さ」も、TEM画像中のアモルファス層の平均厚さ、すなわちアモルファス層の2つの表面の平均深さの差によって定義される。TEM画像の倍率は、アモルファス層が明瞭に観察できる程度であればよく、図6に示す実施例では50万倍とした。

[0036] クラスタイオンは結合様式によって多種のクラスターが存在し、例えば以下の文献に記載されるような公知の方法で生成することができる。ガスクラスターストリームの生成法として、（1）特開平9-41138号公報、（2）特開平4-354865号公報、イオンビームの生成法として、（1）荷電粒子ビーム工学：石川 順三：ISBN978-4-339-00734-3：コロナ社、（2）電子・イオンビーム工学：電気学会：ISBN4-88686-217-9：オーム社、（3）クラスタイオンビーム基礎と応用：ISBN4-526-05765-7：日刊工業新聞社。また、一般的に、正電荷のクラスタイオンの発生にはニールセン型イオン源あるいはカウフマン型イオン源が用いられ、負電荷のクラスタイオンの発生には体積生成法を用いた大電流負イオン源が用いられる。

[0037] 以下で、クラスタイオンの照射条件について説明する。

[0038] まず、照射する元素はゲッタリングに寄与する元素であれば特に限定されず、炭素、ホウ素、リン、砒素などを挙げることができる。しかし、より高いゲッタリング能力を得る観点から、クラスタイオンが、構成元素として炭素を含むことが好ましい。格子位置の炭素原子は共有結合半径がシリコン単結晶と比較して小さいため、シリコン結晶格子の収縮場が形成されるため、格子間の不純物を引き付けるゲッタリング能力が高い。

[0039] また、照射元素としては炭素を含む2種以上の元素がより好ましい。特に

、炭素に加えて、ホウ素、リン、砒素およびアンチモンからなる群より選択された1または2以上のドーパント元素を照射することが好ましい。固溶する元素の種類により効率的にゲッターリング可能な金属の種類が異なるため、2種以上の元素を固溶させることにより、より幅広い金属汚染に対応できるからである。例えば、炭素の場合、ニッケルを効率的にゲッターリングすることができ、ホウ素の場合、銅、鉄を効率的にゲッターリングすることができる。

[0040] イオン化させる化合物も特に限定されないが、イオン化が可能な炭素源化合物としては、エタン、メタン、二酸化炭素 (CO_2) などを用いることができ、イオン化が可能なホウ素源化合物としては、ジボラン、デカボラン ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) などを用いることができる。例えば、ジベンジルとデカボランを混合したガスを材料ガスとした場合、炭素、ホウ素および水素が集合した水素化合物クラスターを生成することができる。また、シクロヘキサン (C_6H_{12}) を材料ガスとすれば、炭素および水素からなるクラスターイオンを生成することができる。炭素源化合物としては特に、ピレン ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$)、ジベンジル ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}$) などより生成したクラスター C_nH_m ($3 \leq n \leq 16$, $3 \leq m \leq 10$) を用いることが好ましい。小サイズのクラスターイオンビームを制御し易いためである。

[0041] イオン化させる化合物としては、炭素および上記ドーパント元素の両方を含む化合物とすることも好ましい。このような化合物をクラスターイオンとして照射すれば、1回の照射で炭素およびドーパント元素の両方を固溶させることができるからである。

[0042] 改質層中にアモルファス層が形成されるか否か、および、形成される場合のアモルファス層16の表面16Aの平均深さは、クラスターイオンのドーズ量、クラスターサイズ、クラスターイオンの加速電圧、およびビーム電流値などにより制御され、その中でもドーズ量およびクラスターサイズに大きく依存する。本明細書において「クラスターサイズ」とは、1つのクラスターを構成する原子または分子の個数を意味する。

- [0043] クラスターサイズは2～100個、好ましくは60個以下、より好ましくは50個以下で適宜設定することができ、後述する実施例においては、クラスターサイズ8個の C_3H_5 と、クラスターサイズ6個の C_3H_3 を用いた。クラスターサイズの調整は、ノズルから噴出されるガスのガス圧力および真空容器の圧力、イオン化する際のフィラメントへ印加する電圧などを調整することにより行うことができる。なお、クラスターサイズは、四重極高周波電界による質量分析またはタイムオブフライト質量分析によりクラスター個数分布を求め、クラスター個数の平均値をとることにより求めることができる。
- [0044] クラスターイオンのドーズ量は、イオン照射時間を制御することにより調整することができる。本実施形態において、改質層14中にアモルファス層16を形成するためには、ドーズ量は概ね $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上とする必要がある。後述する実施例では、クラスターイオンとして C_3H_5 を用いる場合、炭素のドーズ量が $1.7 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上（図3参照）、 C_3H_3 を用いる場合炭素のドーズ量が $2.2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上（図4参照）で、改質層中にアモルファス層が形成された。また、アモルファス層16の半導体ウェーハ表面側の表面16Aの平均深さが半導体ウェーハ表面10Aから20nm以上となるためには、ドーズ量は概ね $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 以下とする必要がある。後述する実施例では、クラスターイオンとして C_3H_5 を用いる場合、炭素のドーズ量が $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下（図3参照）、 C_3H_3 を用いる場合炭素のドーズ量が $2.6 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下（図4参照）で、表面16Aの平均深さが半導体ウェーハ表面10Aから20nm以上となった。
- [0045] クラスターイオンの加速電圧は、クラスターサイズとともに、改質層18における構成元素の深さ方向の濃度プロファイルのピーク位置に影響を与えるので、間接的にアモルファス層の深さにも影響を与える。アモルファス層16の半導体ウェーハ表面側の表面16Aの平均深さが半導体ウェーハ表面10Aから20nm以上となるために必要な条件として、クラスターイオンとして C_nH_m ($3 \leq n \leq 16$, $3 \leq m \leq 10$)を用いる場合、炭素1原子あた

りの加速電圧は、 0 keV/atom 超え 50 keV/atom 以下とし、好ましくは、 40 keV/atom 以下とする。

[0046] なお、加速電圧の調整には、(1) 静電加速、(2) 高周波加速の2方法が一般的に用いられる。前者の方法としては、複数の電極を等間隔に並べ、それらの間に等しい電圧を印加して、軸方向に等加速電界を作る方法がある。後者の方法としては、イオンを直線状に走らせながら高周波を用いて加速する線形ライナック法がある。

[0047] 改質層14中にアモルファス層16を形成し、その表面16Aの平均深さが半導体ウェーハ表面10Aから20nm以上となるためには、ビーム電流値は概ね $100\mu\text{A}$ 以上 $1000\mu\text{A}$ 以下とする必要がある。

[0048] 次に、本実施形態における熱処理について説明する。モノマイオンは一般的に $150\sim 2000\text{ keV}$ 程度の加速電圧で注入し、各イオンがそのエネルギーをもってシリコン原子と衝突するため、モノマイオンが注入されたシリコンウェーハ表面部の結晶性が乱れ、その後にウェーハ表面上に成長させるエピタキシャル層の結晶性を乱す。一方、クラスターイオンは一般的に $10\sim 100\text{ keV/Cluster}$ 程度の加速電圧で照射するが、クラスターは複数の原子または分子の集合体であるため、1原子または1分子あたりのエネルギーを小さくして打ち込むことができ、半導体ウェーハの結晶へ与えるダメージは小さい。そのため、一実施形態では、上記第1工程の後、半導体ウェーハに対して結晶性回復のための熱処理を行うことなく、半導体ウェーハをエピタキシャル成長装置に搬送して上記第2工程を行うことができ、高いゲッタリング能力を有する半導体エピタキシャルウェーハ100を効率的に製造することができる。すなわち、RTA (Rapid Thermal Annealing) やRTO (Rapid Thermal Oxidation) などの、エピタキシャル装置とは別個の急速昇降温熱処理装置などを用いて回復熱処理を行う必要がない。

[0049] それは、以下に述べるエピタキシャル層18を形成するためのエピタキシャル装置内で、エピタキシャル成長に先立ち行われる水素ベーク処理によっ

て、半導体ウェーハ10の結晶性を十分回復させることができるからである。水素ベーク処理の一般的な条件は、エピタキシャル成長装置内を水素雰囲気とし、600℃以上900℃以下の炉内温度で半導体ウェーハ10を炉内に投入し、1℃/秒以上15℃/秒以下の昇温レートで1100℃以上1200℃以下の温度範囲にまで昇温させ、その温度で30秒以上1分以下の間保持するものである。この水素ベーク処理は、本来はエピタキシャル層成長前の洗浄処理によりウェーハ表面に形成された自然酸化膜を除去するためのものであるが、上記条件の水素ベークにより半導体ウェーハ10の結晶性を十分回復させることができる。

[0050] もちろん第1工程の後、第2工程の前に、エピタキシャル装置とは別個の熱処理装置を用いて回復熱処理を行ってもよい。この回復熱処理は、900℃以上1200℃以下で10秒以上1時間以下行えばよい。この回復熱処理は、例えば、半導体ウェーハ10をエピタキシャル成長装置内に搬送する前に、RTAやRTOなどの急速昇降温熱処理装置や、バッチ式熱処理装置（縦型熱処理装置、横型熱処理装置）を用いて行うことができる。

[0051] 改質層14上に形成するエピタキシャル層18としては、シリコンエピタキシャル層が挙げられ、一般的な条件により形成することができる。例えば、水素をキャリアガスとして、ジクロロシラン、トリクロロシランなどのソースガスをチャンバー内に導入し、使用するソースガスによっても成長温度は異なるが、概ね1000～1200℃の範囲の温度でCVD法により半導体ウェーハ10上にエピタキシャル成長させることができる。エピタキシャル層18は、厚さが1～15μmの範囲内とすることが好ましい。1μm未満の場合、半導体ウェーハ10からのドーパントの外方拡散によりエピタキシャル層18の抵抗率が変化してしまう可能性があり、また、15μm超えの場合、固体撮像素子の分光感度特性に影響が生じるおそれがあるからである。

[0052] （半導体エピタキシャルウェーハ）

次に、上記製造方法により得られる半導体エピタキシャルウェーハ100

について説明する。半導体エピタキシャルウェーハ１００は、図１（Ｃ）に示すように、半導体ウェーハ１０と、この半導体ウェーハ１０の表面部に形成された、半導体ウェーハ１０中に所定元素が固溶した改質層１４と、この改質層１４上のエピタキシャル層１８と、を有する。

[0053] 改質層１４の定義は既述のとおりであり、ＳＩＭＳ（二次イオン質量分析計）にて半導体ウェーハ１０の表面１０Ａから深さ方向に元素分析を行い、所定元素の深さ方向の濃度プロファイルにおける急峻なピーク部分として特定することができる。改質層１４は通常、半導体ウェーハ１０の表面１０Ａから、当該表面１０Ａからの深さが５０～４００ｎｍの範囲に延在する。

[0054] 図１（Ｃ）および後述する図５（Ｂ）に示すように、改質層１８には黒点状欠陥２０が存在する。本明細書において「黒点状欠陥」とは、半導体エピタキシャルウェーハ１００の劈開断面をＴＥＭにて明モードで観察した場合に、改質層１４内に黒点として観察される欠陥を意味するものである。本発明者の検討によれば、黒点状欠陥は、クラスターイオン１２の照射後に改質層１４中にアモルファス層１６が形成される場合にのみ、エピタキシャル層１８の形成後に改質層１４中に発生するものである。一方、改質層中にアモルファス層が形成されない場合は、エピタキシャル層の形成後の改質層中に黒点状欠陥は発生しない。

[0055] この黒点状欠陥の発生メカニズムは、以下のとおりと推測される。すなわち、エピタキシャル層を形成する前の改質層中に形成されたアモルファス層がエピタキシャル成長時の熱エネルギーを受けることによって結晶回復する再結晶化過程において、シリコン原子だけでなく、クラスター照射により導入されたクラスター元素（炭素原子など）や、シリコンウェーハ中の酸素原子などが再結晶化領域に取り込まれ、再結晶化領域が複合クラスター化した欠陥形態をとり、黒点状の欠陥として観察されたものと推測される。

[0056] 本発明者の検討によれば、黒点状欠陥２０が存在する半導体エピタキシャルウェーハ１００は、高いゲッターリング能力が得られた。一方、アモルファス層表面１６Ａの平均深さが半導体ウェーハの表面１０Ａから２０ｎｍ以上

であれば、エピタキシャル欠陥の発生を抑制でき、平均深さが20nm未満になるほどアモルファス層の厚みが厚くなった場合には、黒点が繋がったライン状の欠陥層が形成されてしまい、このライン状の欠陥層が起点となって、エピタキシャル欠陥が発生することを本発明者は見出した。

[0057] 本実施形態では、エピタキシャル層18の形成前において、改質層14中のアモルファス層の表面16Aの平均深さを半導体ウェーハの表面10Aから20nm以上としたので、エピタキシャル層18のエピタキシャル欠陥密度を0.04個/cm²以下とすることができる。

[0058] エピタキシャル欠陥の発生を抑制する観点から、黒点状欠陥は、半導体ウェーハの表面から30nm以上の深さに存在することが好ましい。

[0059] また、黒点状欠陥のサイズは、幅（ウェーハ径方向）が30～100nm程度、高さ（ウェーハ厚み方向）が20～60nm程度となる。また、黒点状欠陥の密度は1.0×10⁸個/cm²～1.0×10¹⁰個/cm²となることが好ましい。1.0×10⁸個/cm²以上であれば、エピタキシャル欠陥の発生を抑制する効果を十分に得ることができる。1.0×10¹⁰個/cm²以下であれば、上記のようにライン状の欠陥層とならない。

[0060] 所定元素としては、半導体ウェーハの主材料（シリコンウェーハの場合、シリコン）以外の元素であれば特に限定されないが、炭素または炭素を含む2種以上の元素とすることが好ましいのは既述のとおりである。

[0061] 本実施形態の半導体エピタキシャルウェーハ100は、高いゲッタリング能力を有し、かつ、エピタキシャル欠陥の発生が抑制されている。

[0062] （固体撮像素子の製造方法）

本発明の実施形態による固体撮像素子の製造方法は、上記の製造方法で製造された半導体エピタキシャルウェーハまたは上記の半導体エピタキシャルウェーハ、すなわち半導体エピタキシャルウェーハ100の表面に位置するエピタキシャル層18に、固体撮像素子を形成することを特徴とする。この製造方法により得られる固体撮像素子は、従来に比べ白傷欠陥の発生を十分に抑制することができる。

実施例

[0063] (実験例1)

(比較例)

CZ単結晶シリコンインゴットから得たn型シリコンウェーハ（直径：300mm、厚さ：725 μ m、ドーパント：リン、ドーパント濃度： 5.0×10^{14} atoms/cm³）を用意した。次に、クラスターイオン発生装置（日新イオン機器社製、型番：CLARIS）を用いて、シクロヘキサンよりC₃H₅クラスターを生成して、炭素のドーズ量を 1.0×10^{15} atoms/cm²として、シリコンウェーハの表面に照射し、改質層を形成した。炭素1原子当りの加速電圧は23.4 keV/atom、ビーム電流値は400 μ Aとした。

[0064] クラスターイオン照射後の改質層周辺の断面をTEMにて観察した画像を図6（A）に示す。アモルファス層は、図6（B）～（D）の白く見える部分であり、図6（A）の改質層にはアモルファス層が形成されてなかったことがわかる。

[0065] その後、シリコンウェーハを枚葉式エピタキシャル成長装置（アプライドマテリアルズ社製）内に搬送し、装置内で1120℃の温度で30秒の水素ベーク処理を施した後、水素をキャリアガス、トリクロロシランをソースガスとして1150℃でCVD法により、シリコンウェーハの改質層上にシリコンエピタキシャル層（厚さ：8 μ m、ドーパント：リン、ドーパント濃度： 1.0×10^{15} atoms/cm³）をエピタキシャル成長させ、シリコンエピタキシャルウェーハを得た。

[0066] SIMS測定により炭素および水素の濃度プロファイルを測定した。シリコンウェーハ表面から80nmの範囲において、急峻なピークが確認されたことから、改質層が特定できた。シリコンエピタキシャルウェーハの改質層周辺の断面をTEMで観察した。図5（A）に示す画像中の黒い帯状の部分が改質層であるが、黒点状欠陥は観察されなかった。

[0067] (発明例)

炭素のドーズ量を $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ とした以外は、上記比較例と同じ実験を行った。クラスターイオン照射後の改質層周辺の断面を TEM にて観察した。図 6 (C) に示すように、改質層中にアモルファス層が形成されていた。図中、白く見える部分がアモルファス層である。

[0068] エピタキシャル層形成後に、SIMS 測定により炭素および水素の濃度プロファイルを測定した。シリコンウェーハ表面から 80 nm の範囲において、急峻なピークが確認されたことから、改質層が特定できた。シリコンエピタキシャルウェーハの改質層周辺の断面を観察した。図 5 (B) に示す画像中の黒い帯状の部分が改質層であり、その中に黒点状欠陥が観察された。

[0069] <ゲッタリング能力の評価>

比較例および発明例で作製したシリコンエピタキシャルウェーハの表面を、Ni 汚染液および Fe 汚染液（ともに $1.2 \times 10^{13} \text{ /cm}^2$ ）で、それぞれスピコート汚染法を用いて故意に汚染し、引き続き 900℃、30 分の熱処理を施した。その後、SIMS 測定を行い、改質層に捕獲された Ni および Fe の濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0070] [表1]

	比較例	発明例
Ni 捕獲量 [atoms/cm ²]	5.0×10^{12}	1.1×10^{13}
Fe 捕獲量 [atoms/cm ²]	1.0×10^{12}	9.0×10^{12}

[0071] 発明例は比較例よりも高いゲッタリング能力を示した。発明例では、改質層中にアモルファス層が形成されたことにより、エピタキシャル層の形成後にアモルファス層の領域が再結晶化し、その領域もゲッタリングサイトとして寄与したことによるものと考えられる。

[0072] (実験例 2)

炭素のドーズ量を図 3 のプロットに示すように、 $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ から $1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ までの複数条件とした以外は、

実験例 1 と同じ方法で、それぞれ異なるドーズ量で複数枚のシリコンエピタキシャルウェーハを作製した。

[0073] クラスタイオン照射後の改質層周辺の断面を TEM にて観察した。改質層にアモルファス層が形成されているか否か、形成されている場合には、アモルファス層の半導体ウェーハ表面側の表面の平均深さとアモルファス層の平均厚みを測定した。TEM 画像の代表例として、ドーズ量が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合を図 6 (A) に、ドーズ量が $1.7 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合を図 6 (B) に、ドーズ量が $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合を図 6 (C) に、ドーズ量が $3.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合を図 6 (D) に示す。アモルファス層の半導体ウェーハ表面側の表面の平均深さは図 6 (B) で 55 nm、図 6 (C) で 20 nm、図 6 (D) で 5 nm であった。アモルファス層の平均厚みは図 6 (B) で 5 nm、図 6 (C) で 30 nm、図 6 (D) で 60 nm であった。ドーズ量と平均深さとの関係を図 3 に示す。ドーズ量が $1.7 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 未満では、アモルファス層は形成されなかった。ドーズ量が $1.7 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下の範囲で、平均深さが 20 nm 以上となった。

[0074] また、各エピタキシャルシリコンウェーハのシリコンエピタキシャル層の表面を Surfscan SP1 (KLA-Tencor 社製) にて Normal モードにて測定を行い、90 nm 以上の LPD としてカウントされるもののうち、LPD-N としてカウントされるものをエピタキシャル欠陥と定義した。ドーズ量とエピタキシャル欠陥密度との関係を図 3 に示す。ドーズ量が $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ を超えると、0.04 個/cm² を超えるエピタキシャル欠陥が発生した。

[0075] 以上の結果から、クラスタイオンとして C₃H₅ を用い、炭素 1 原子当りの加速電圧は 23.4 keV/atom、ビーム電流値は 400 μA で固定した場合、ドーズ量が $1.7 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上でアモルファス層は形成され、高いゲッタリング能力が得られ、一方で、ドーズ量が 2.0×1

$0^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下で、平均深さが20nm以上となり、エピタキシャル欠陥の発生を十分に抑制できることがわかった。

[0076] また、ドーズ量が $1.7 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下の範囲では、エピタキシャル層形成後に、代表して既述の図5 (B) に示すような黒点状欠陥が観察された。ドーズ量が $1.7 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 未満では、黒点状欠陥は観察されなかった。ドーズ量が $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ を超えた場合では、黒点状欠陥は観察されず、代表して図5 (C) に示すように、黒点が繋がったライン状の欠陥層が観察された。

[0077] 黒点状欠陥が観察された4つの実験条件における、黒点状欠陥のシリコンウェーハ表面からの深さと、黒点状欠陥の幅および密度を表2に示す。

[0078] [表2]

黒点状欠陥	炭素のドーズ量 [atoms/cm ²]			
	1.70E+15	1.80E+15	1.90E+15	2.00E+15
深さ [nm]	58	46	39	30
幅 [nm]	31	47	62	79
密度 [個/cm ²]	3.8×10^8	7.4×10^8	2.4×10^9	8.9×10^9

[0079] (実験例3)

クラスターイオン種を、シクロヘキサンより生成した C_3H_3 クラスターとした以外は、実験例2と同じ実験を行い、図4の結果を得た。この場合は、ドーズ量が $2.2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上でアモルファス層は形成され、高いゲッターリング能力が得られ、一方で、ドーズ量が $2.6 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下で、平均深さが20nm以上となり、エピタキシャル欠陥の発生を十分に抑制できることがわかった。

[0080] また、ドーズ量が $2.2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $2.6 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下の範囲では、エピタキシャル層形成後に、黒点状欠陥が観察された。ドーズ量が $2.2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 未満では、黒点状欠陥

は観察されなかった。ドーズ量が $2.6 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ を超えた場合では、黒点状欠陥は観察されず、黒点が繋がったライン状の欠陥層が観察された。

[0081] 黒点状欠陥が観察された5つの実験条件における、黒点状欠陥のシリコンウェーハ表面からの深さと、黒点状欠陥の幅および密度を表3に示す。

[0082] [表3]

黒点状欠陥	炭素のドーズ量 [atoms/cm ²]				
	2.20E+15	2.30E+15	2.40E+15	2.50E+15	2.60E+15
深さ [nm]	65	54	42	38	32
幅 [nm]	30	45	58	73	89
密度 [個/cm ²]	1.3×10^8	6.7×10^8	1.6×10^9	4.3×10^9	9.4×10^9

産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、高いゲッターリング能力を有し、かつ、エピタキシャル層での欠陥の発生を抑制した半導体エピタキシャルウェーハ、およびその製造方法を提供することができる。

符号の説明

[0084] 100 半導体エピタキシャルウェーハ
 10 半導体ウェーハ
 10A 半導体ウェーハの表面
 12 クラスタイオン
 14 改質層
 16 アモルファス層
 16A アモルファス層の半導体ウェーハ表面側の表面
 18 エピタキシャル層
 20 黒点状欠陥

請求の範囲

- [請求項1] 半導体ウェーハの表面にクラスターイオンを照射して、該半導体ウェーハの表面部に、前記クラスターイオンの構成元素が固溶した改質層を形成する第1工程と、
- 前記半導体ウェーハの改質層上にエピタキシャル層を形成する第2工程と、
- を有し、
- 前記第1工程は、前記改質層における厚み方向の一部がアモルファス層となり、かつ、該アモルファス層の前記半導体ウェーハ表面側の表面の平均深さが前記半導体ウェーハ表面から20nm以上となるように行うことを特徴とする半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。
- [請求項2] 前記第1工程は、前記平均深さが前記半導体ウェーハ表面から20nm以上200nm以下となるように行う請求項1に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。
- [請求項3] 前記第1工程は、前記アモルファス層の平均厚さが100nm以下となるように行う請求項1または2に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。
- [請求項4] 前記クラスターイオンが、構成元素として炭素を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。
- [請求項5] 前記クラスターイオンが、構成元素として炭素を含む2種以上の元素を含む請求項4に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。
- [請求項6] 前記クラスターイオンの炭素数が16個以下である請求項4または5に記載の半導体エピタキシャルウェーハの製造方法。
- [請求項7] 半導体ウェーハと、該半導体ウェーハの表面部に形成された、該半導体ウェーハ中に所定元素が固溶した改質層と、該改質層上のエピタキシャル層と、を有し、

前記改質層に黒点状欠陥が存在することを特徴とする半導体エピタキシャルウェーハ。

[請求項8] 前記黒点状欠陥が前記半導体ウェーハの表面から30nm以上の深さに存在する請求項7に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

[請求項9] 前記黒点状欠陥の幅が30～100nmであり、前記黒点状欠陥の密度が 1.0×10^8 個/cm²～ 1.0×10^{10} 個/cm²である請求項7または8に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

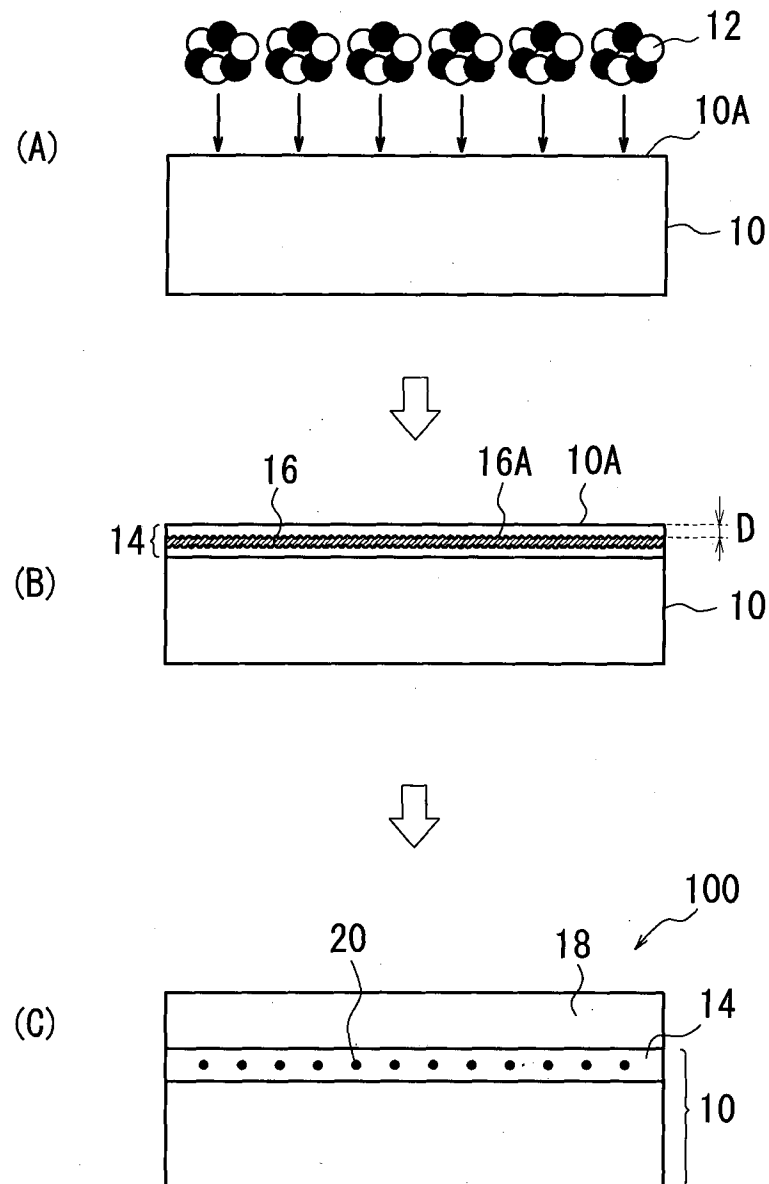
[請求項10] 前記所定元素が炭素を含む請求項7～9のいずれか1項に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

[請求項11] 前記所定元素が炭素を含む2種以上の元素を含む請求項10に記載の半導体エピタキシャルウェーハ。

[請求項12] 請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法で製造された半導体エピタキシャルウェーハまたは請求項7～11のいずれか1項に記載の半導体エピタキシャルウェーハの、前記エピタキシャル層に、固体撮像素子を形成することを特徴とする固体撮像素子の製造方法。

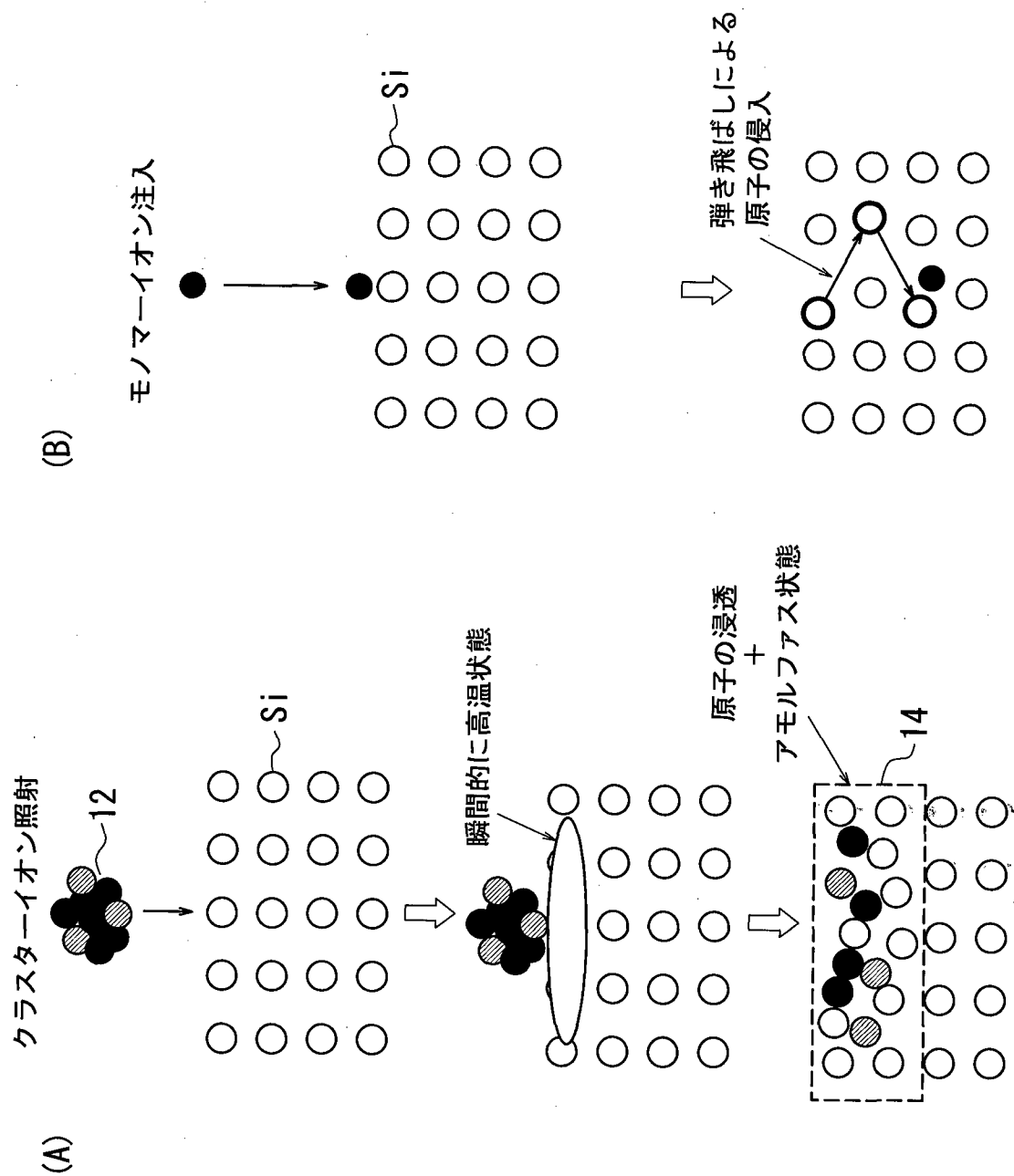
[図1]

FIG. 1



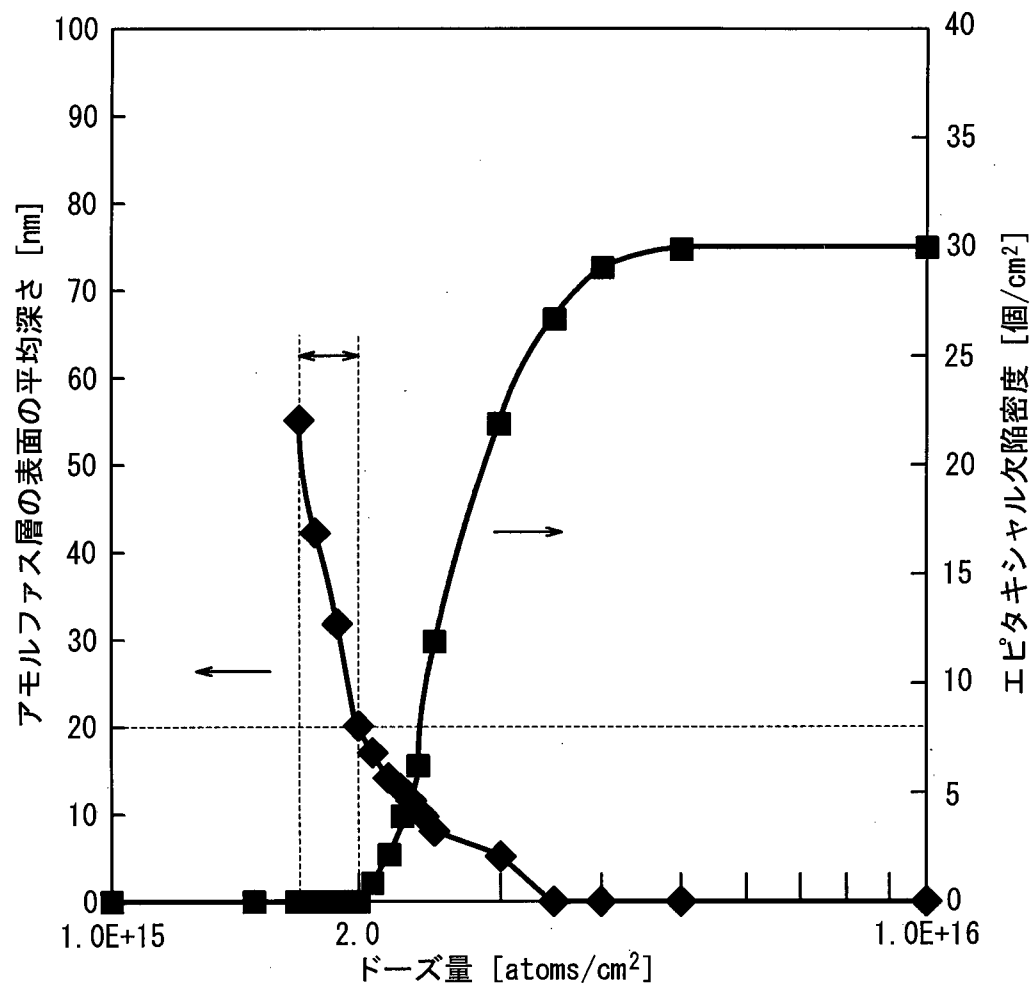
[図2]

FIG. 2



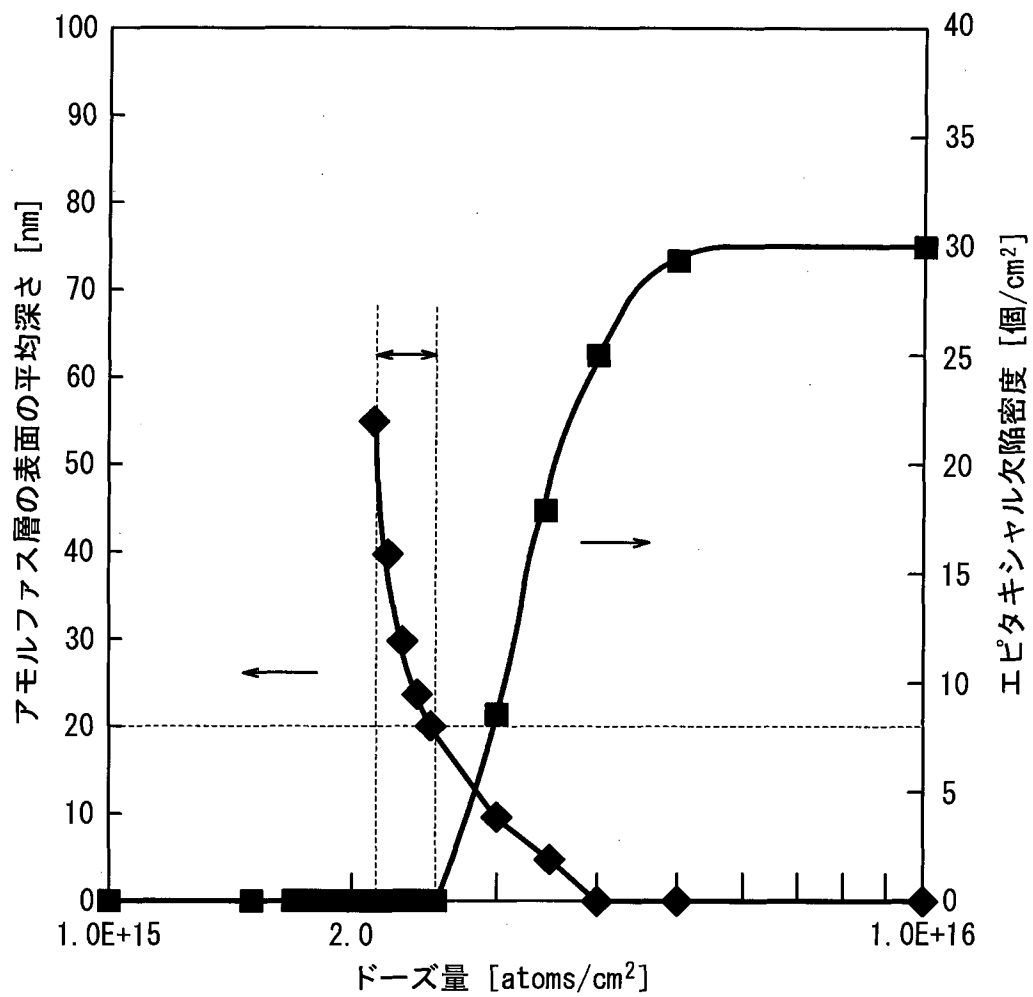
[図3]

FIG. 3



[図4]

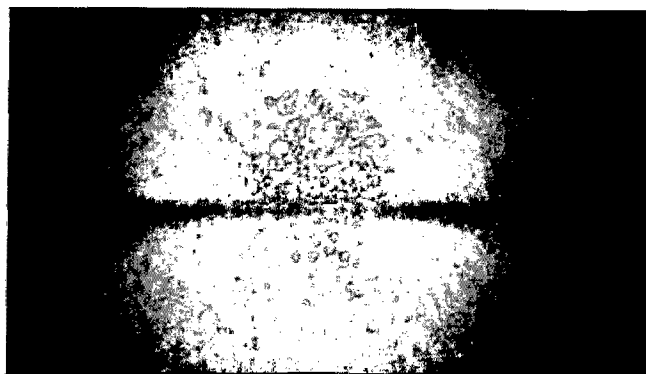
FIG. 4



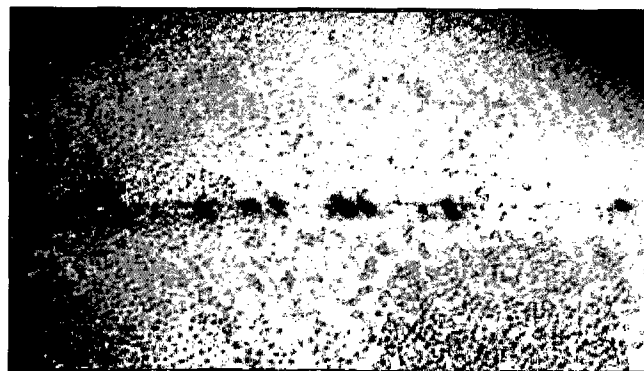
[図5]

FIG. 5

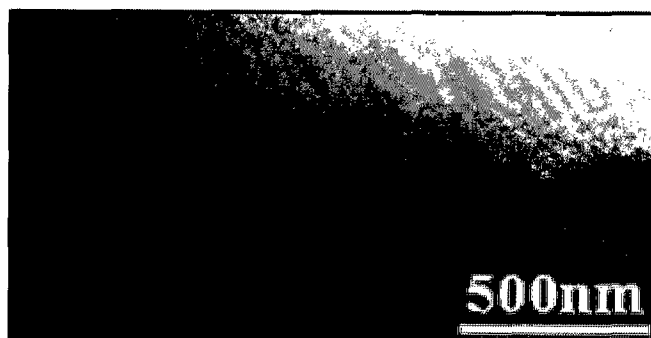
(A)
比較例

 $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

(B)
発明例

 $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

(C)
比較例

 $3.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

6/6

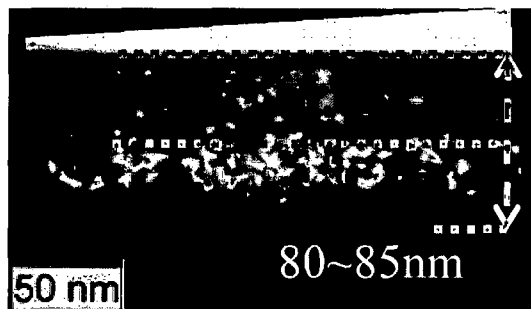
[図6]

FIG. 6

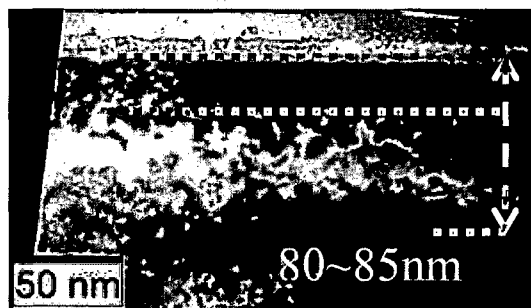
(A)
比較例

 $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

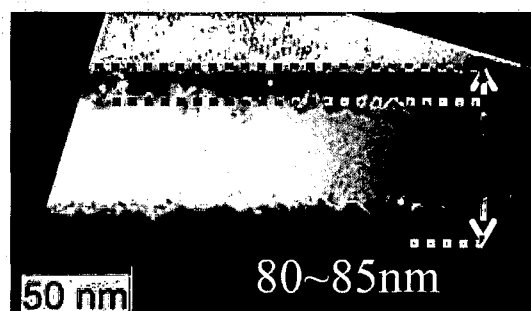
(B)
発明例

 $1.7 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

(C)
発明例

 $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

(D)
比較例

 $3.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/322(2006.01)i, H01L21/20(2006.01)i, H01L21/265(2006.01)i,
H01L27/146(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/322, H01L21/20, H01L21/265, H01L27/146

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/157162 A1 (SUMCO Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), entire text; all drawings & US 2014/0080247 A1 & DE 112012002072 T & CN 103534791 A & KR 10-2014-0009565 A & TW 201246298 A	1-12
A	JP 2007-317760 A (Sharp Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 2010-040864 A (SUMCO Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text; all drawings & WO 2010/016457 A1 & TW 201013753 A	1-12

☒ 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
10 March 2015 (10.03.15)

Date of mailing of the international search report
31 March 2015 (31.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-253983 A (Disco Inc.), 15 December 2011 (15.12.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/322(2006.01)i, H01L21/20(2006.01)i, H01L21/265(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/322, H01L21/20, H01L21/265, H01L27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/157162 A1（株式会社SUMCO）2012.11.22, 全文及び全図面 & US 2014/0080247 A1 & DE 112012002072 T & CN 103534791 A & KR 10-2014-0009565 A & TW 201246298 A	1-12
A	JP 2007-317760 A（シャープ株式会社）2007.12.06, 全文及び全図面（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2010-040864 A（株式会社SUMCO）2010.02.18, 全文及び全図面 & WO 2010/016457 A1 & TW 201013753 A	1-12

☒ 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

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

5 O

3 6 5 4

境 周一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

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 請求項の番号
A	JP 2011-253983 A (株式会社ディスコ) 2011. 12. 15, 全文及び全図面 (ファミリーなし)	1-12