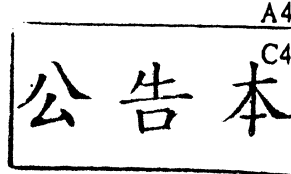


申請日期	91 年 6 月 12 日
案 號	91112809
類 別	C30B ²⁹ /06

(以上各欄由本局填註)



發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	表層部具有無孔洞缺陷層的直徑 300 mm 及 300 mm 以上的單晶矽晶圓及其製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 飯田誠
	國 籍	(1) 日本國群馬縣安中市磯部二丁目一三番一號
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越半導體股份有限公司 信越半導体株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區丸之內一丁目四番二號
	代 表 人 姓 名	(1) 小柳俊一

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

日本 2001年 6月 15日 2001-181587 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有直徑300mm及300mm以上的高功能、無缺陷層的單晶矽晶圓及其製造方法。

【習知技術】

在晶圓上加工以切克勞斯基法(CZ法)製造的摻雜氮氣之單晶矽之後，在氬等惰性氣體環境中，進行高溫長時間的熱處理(稱為回火)之矽晶圓，提高晶圓表面的元件活性層的完全性，在製作元件時，至少表面到3 μ m左右深度之區域需要無缺陷化，且，藉由增加稱為表體中的BMD(Bulk Micro Defect)之吸氣(gettering)側的氧析出物密度，提高對於金屬雜質等的吸氣能力的製品近來備受矚目。

應用該技術的產品雖然現在以直徑200mm以下的晶圓為主流，惟現在也嘗試應用於現正開發中直徑為300mm的晶圓，判斷今後需求將擴大到直徑300mm及300mm以上的晶圓。

然而，直徑300mm及300mm以上的結晶因該製造使用的拉晶機之容積相當大，因熱容量大與比熱的影響，使得拉晶結晶之冷卻無法進行。因此，單晶矽中的空隙缺陷(亦稱為COP)的尺寸變大，即使為摻雜氮的單晶圓，在之後的標準回火條件(1200 $^{\circ}$ C、1小時、氬氣環境)下，可清楚得知僅能消除晶圓最表面處之空隙缺陷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(2)

結晶之冷卻無法進行的現象，在以往的晶圓直徑的世代交替之際（例如直徑150mm到直徑200mm的轉換期）雖然引發相同的現象，但是當直徑從200mm放大到300mm時，與拉晶機的容積或結晶體積的大幅增加相比，其影響較少，結果，以現在標準的回火條件（1200℃、1小時、氬氣環境）可消除空隙缺陷至相當的深度（至少3μm）。

又，原本從數年前開始，盛行所謂在結晶拉晶時導入對於生長缺陷的研究，當時直徑300mm的晶圓尚未達到量產的階段，由於可能成為形狀樣本的時期，因此不是對直徑300mm的晶圓進行回火以消滅生長缺陷的想法，而是，雖然可藉由回火消除直徑300mm晶圓的生長缺陷，惟與直徑200mm的晶圓相比成為格外困難的現象，至今完全無法預測。

【發明的揭示】

因此，本發明係有鑑於上述問題而研創者，目的在於確立引拉直徑300mm及300mm以上的單晶矽對晶圓進行加工，熱處理晶圓，在表層的相當深度中獲得具有無COP的無缺陷層之單晶矽晶圓的單晶矽引拉條件以及晶圓的熱處理條件。

為解決上述課題，本發明之單晶矽晶圓，係直徑300mm及300mm以上的單晶矽晶圓，其特徵在於從表面到3微米以上之深度存在無COP的無缺陷層。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

裝

五、發明說明(3)

如此，在本發明中提供一種實際上直徑 300 mm 及 300 mm 以上的單晶矽晶圓，係從表面到 3 微米以上之深度存在無 COP 的無缺陷層之結晶性優良的高品質的熱處理單晶矽晶圓。

又，本發明係一種單晶矽的製造方法，其特徵在於藉由切克勞斯基法摻雜氮，引拉直徑 300 mm 及 300 mm 以上的單晶矽之際，將拉晶速度設為 V [mm / min]，以 G [K / mm] 表示從矽的熔點至 1400 °C 間的拉晶軸向的結晶內溫度梯度平均值，將 V / G [$\text{mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$] 的值設為低於 0.17 以培育結晶。

如此，在引拉直徑 300 mm 及 300 mm 以上的單晶矽之際摻雜氮，以將參數 V / G [$\text{mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$] 的值設為低於 0.17 的方式，調整 V 與 G 以培育結晶，則可縮小 COP 尺寸，然後進行熱處理，可獲得確實加深表層的無缺陷層的深度之單晶矽。此外，為了避免因引拉速度降低，導致生產性明顯降低， V / G 值必須設為 0.1 以上，若高於 0.13，則引拉結晶中即使有微小轉位，亦可以之後的回火予以除去。又，若為 0.146 以上，則由於引拉結晶中之轉位以完全設為無為佳。

此時，以摻雜上述氮時的氮濃度設為 $1 \times 10^{13} / \text{cm}^3$ 以上以培育結晶為佳。

如此，若高濃度化氮濃度，則可使晶圓表面無 COP 的無缺陷層的深度更深，使表體中的 BMD 增加，製造具有充分的 IG 能力之晶圓。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（4）

再者，有關本發明之單晶矽晶圓製造方法，係對摻雜氮之直徑300mm及300mm以上的單晶矽晶圓進行熱處理者，其特徵在於，在惰性氣體或氫或其之混合氣體的環境下，實施1230℃以上、1小時以上的熱處理。

如此，在直徑300mm及300mm以上的單晶矽晶圓中，在惰性氣體或氫或者上述的混合氣體環境下之熱處理，若實施1230℃、1小時以上，則從晶圓表面至3μm以上的深度可形成無COP之無缺陷層，可製造高功能、高品質的熱處理單晶矽晶圓。

尤其是，有關本發明之單晶矽晶圓製造方法，係如上述摻雜氮，於將V/G值設定在規定值以下而育成之方法製造的單晶矽切割而獲得之單晶矽晶圓上實施上述規定的熱處理，根據上述製造方法，對於直徑300mm及300mm以上的晶圓，從晶圓表面至3μm以上的深度可形成無COP之無缺陷層，可製造高功能、高品質的熱處理單晶矽晶圓。

如上所說明，根據本發明，藉由採用熱處理直徑300mm及300mm以上的單晶矽晶圓，以獲得於表層具有無COP的無缺陷層之單晶矽晶圓之單晶拉晶條件，並採用高溫回火，可以低成本獲得無COP的無缺陷層的深度為3μm以上之高功能、高品質熱處理晶圓。

【發明之實施形態】

五、發明說明(5)

以下，雖詳細說明本發明，惟本發明並不限定於此者。

本發明者等爲了確立對直徑 300 mm 及 300 mm 以上的單晶矽晶圓進行熱處理，在表層製造具有相當深度之不具 COP 的無缺陷層之單晶矽晶圓的方法，就單晶矽拉晶條件以及晶圓的熱處理條件進行精密的調查及實驗，在種種條件下完成本發明。

COP (Crystal Originated Particle) 係凝集點缺陷即空孔而形成的缺陷(空隙)，是晶圓的氧化膜耐壓劣化的原因。選擇性蝕刻經 SC-1 清洗(以 NH_4OH : H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$ 的混合液進行清洗)的晶圓，使凹坑(Pit)明顯化。該凹坑的直徑在 $1 \mu\text{m}$ 以下，可以光散射法予以調整。

又，若使用最近的高感度光散射法之檢查裝置，不需進行 SC-1 清洗等明顯化處理亦可進行檢測。

如上所述，在培育直徑 300 mm 及 300 mm 以上的單晶矽時，因結晶的冷卻速度慢且空孔的持續凝集，導致 COP 的尺寸變大而難以利用回火消除。

從而，在直徑 300 mm 及 300 mm 以上的矽晶圓中，爲了在回火後的晶圓表面獲得無 COP 的無缺陷層的充分深度，可考慮以下兩種方案：(1) 縮小 COP 的尺寸、(2) 高溫・長時間化熱處理溫度・時間。

因此，首先就直徑 300 mm (直徑 12 英吋)的結晶而言，檢討因急速冷卻抑制空孔的凝集使 COP 尺寸縮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (6)

小的可能性，改造單晶拉晶機的 H Z (Hot Zone : 爐內構造) ，嘗試缺陷凝集溫度帶 1 1 0 0 ° C 附近的急速冷卻。

然而，由於原本拉晶機的熱容量大，因此 1 . 5 至 1 . 7 ° C / m i n 的冷卻速度有限，無法達成急速冷卻 (可獲得滿足的 C O P 尺寸之急速冷卻) 。

繼而，藉由使拉晶速度 V (m m / m i n) 變化，且改善拉晶軸向的結晶內溫度梯度的平均值 G [K / m m] 之面內分布，控制作為參數的 V / G [m m ² / K · m i n] 值，嘗試藉由控制點缺陷的導入，以縮小 C O P 尺寸。

V / G 的計算可使用 F E M A G 並且考慮 H Z 而進行。

在此，F E M A G 係揭示於文獻 (F □ Dupret, P. Nicodeme, Y. Ryckmans, P. Wouters, and M. J. Crochet, Int. J. Heat Mass Transfer, 33, 1849 (1990)) 之綜合傳熱解析軟體。

結果，當 V / G 值低於 0 . 1 7 m m ² / K · m i n ，成為可滿足 C O P 尺寸之平均約 8 0 n m ，在標準回火條件 (1 2 0 0 ° C 、 1 小時、氬氣環境) 下，可達成無 C O P 之無缺陷層的深度 3 μ m 。此時，氮濃度為 3 × 1 0 ^{1 3} / c m ³ 至 1 0 × 1 0 ^{1 3} / c m ³ 。

如此，藉由降低 V / G 值，可縮小 C O P 的尺寸及密度之原因，推測如下所述。亦即，藉由低 V / G 值化，減少點缺陷之空孔與晶格間矽的濃度差。因而，減少對凝集形成空隙有幫助的空孔量，而引起凝集溫度的低溫化。藉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (7)

由低溫化，難以凝集少密度的空孔，使空隙尺寸縮小。因為若尺寸縮小則空隙小，所以無法檢測出來，缺陷密度也減少。

此外，無COP的無缺陷層的深度之測定，係從表面至規定深度為止，在研磨加工經製作的上述晶圓之後的表面上，形成熱氧化膜，藉由測定各自的深度之熱氧化膜的耐壓特性〔TZDB (Time Zero Dielectric Breakdown)〕良品率進行。TZDB良品率與空隙缺陷(COP)有密切關聯，當空隙缺陷多時，判斷良品率亦降低。

在測定TZDB良品率時，在晶圓表面形成25nm的熱氧化膜，再於其上製作摻雜磷(P)的多晶矽電極(電極面積 8mm^2)，判斷電流值 $1\text{Ma}/\text{cm}^2$ ，絕緣破壞電場8MV以上者為良品，藉由測定晶圓面內100點，計算良品率，當良品率高於95%時，判斷無空隙。

又，當結晶的拉晶條件為標準條件時($V = 1.1\text{mm}/\text{min}$ 、 $V/G = 0.37\text{mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$)，利用高濃度化氮濃度，縮小COP的尺寸，藉由標準回火條件將無空隙缺陷的無缺陷層深度設為 $3\mu\text{m}$ 以上，氮濃度必須設為 $8 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以上的濃度。

然而，因為偏析係數與氮的固溶界限的關係，在這種高濃度中拉晶結晶的單晶化變為困難，使單晶製造的產率明顯降低。

繼而，結晶的拉晶條件依舊為標準條件，COP尺寸在平均130nm左右的氮濃度($8 \times 10^{13}/\text{cm}^3$)中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

，嘗試以回火條件改良無空隙缺陷的無缺陷層的深度。

結果，在回火溫度 1 2 0 0 °C 時，進行 4 小時的回火而成爲 3 μ m 的深度。但是，在這種長時間熱處理的方法中，由於成本高，因此嘗試進行 1 小時的回火時，藉由高溫化至 1 2 3 0 °C，進行 1 小時的回火，可達成 3 μ m 的無空隙缺陷之無缺陷層的深度。

再者，因上述 V / G 值的降低 (0 . 1 7 m m ² / K . m i n 以下)，在處理 C O P 尺寸的縮小化與熱處理的高溫化 (1 2 5 0 °C、1 小時) 時，可達成 6 μ m 以上無 C O P 的無缺陷層的深度。

此外，熱處理條件若爲 1 2 3 0 °C 以上的溫度，雖然設爲更高溫度可在更短時間內除去表層的 C O P，惟物理上必須設在低於矽的熔點，若考慮晶圓的污染、爐的耐久性時，以設在低於 1 3 5 0 °C 的溫度爲佳。

若熱處理時間設爲 1 小時以上時，雖然可使無缺陷層更深，但是因爲長時間的熱處理過於浪費，因此以低於 3 小時爲佳。

本發明的熱處理係使用一般用於晶圓熱處理的電阻加熱式的熱處理爐。該電阻加熱式的熱處理爐爲所謂可一次處理複數片晶圓的分批爐，一般有縱型爐與橫型爐。橫型的分批爐可列舉如東京電子公司製的

U L - 2 6 0 - 1 0 H 之裝置。

該熱處理爐的熱處理係切割以摻雜氮培育的單晶而得的晶圓，在氬等惰性氣體或氫或上述混合氣體的環境下，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(9)

進行溫度 1 2 3 0 °C 以上、1 小時以上的熱處理。藉由該熱處理從晶圓的表面到 3 μ m 以上的深度，可形成無 C O P 的無缺陷層。

以下，雖舉本發明的實施例具體說明，但是本發明並不限定於此。

(實施例)

[單晶的引拉]

在原料多晶中投入規定量付氮化膜之晶圓，以下述的條件引拉直徑 3 0 0 m m 的單晶。

共同條件：固體介面溫度梯度 G : 2 . 9 4 K / m m

實驗 1 :

$V=1.1\text{mm/min}$ 、 $V/G=0.37\text{mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ 、

實驗 2 :

$V=0.7\text{mm/min}$ 、 $V/G=0.24\text{mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ 、

實驗 3 :

$V=0.5\text{mm/min}$ 、 $V/G=0.17\text{mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (10)

實驗 4 :

 $V=0.38\text{mm}/\text{min}$ 、 $V/G=0.13\text{mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ 、

實驗 5 :

 $V=0.8\text{mm}/\text{min}$ 、 $V/G=0.27\text{mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ 、

考慮所投入的付氮化膜之晶圓的氮化膜的量與原料多晶的量以及氮偏析係數的計算，實驗 1 至 4 係從氮濃度 3×10^{13} 的結晶位置切開晶圓，實驗 5 係從 3×10^{15} 的位置切開晶圓。然後，對於上述晶圓組合以下的熱處理條件，以進行熱處理。繼而，從上述 T Z D B 良品率求出晶圓表面無缺陷層的深度（無 C O P 深度）。

熱處理條件（溫度 / 時間）： $1200^\circ\text{C} / 1\text{Hr}$ 、 $1200^\circ\text{C} / 4\text{Hr}$ 、 $1230^\circ\text{C} / 1\text{Hr}$ 、 $1250^\circ\text{C} / 1\text{Hr}$ 的 4 水準（皆為 100% 的氬氣環境）。

以上的單晶拉晶條件、熱處理條件以及晶圓表面的無缺陷層的深度關係綜合顯示於表 1。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

終

五、發明說明 (11)

(表 1)

實驗 No.	熱處理條件 單晶拉晶條件	溫度=1200°C	溫度=1200°C	溫度=1230°C	溫度=1250°C
		時間=1Hr	時間=4Hr	時間=1Hr	時間=1Hr
實驗 1	NC=3× 10 ¹³ , V=1.10, V/G=0.37,	D	C	C	B
實驗 2	NC=3× 10 ¹³ , V=0.70, V/G=0.24,	D	C	C	B
實驗 3	NC=3× 10 ¹³ , V=0.50, V/G=0.17,	C	B	B	A
實驗 4	NC=3× 10 ¹³ , V=0.38, V/G=0.13,	B	A	A	A
實驗 5	NC=1× 10 ¹⁵ , V=0.80, V/G=0.27,	B	A	A	A

[註] ① 固液界面溫度梯度 $G = 2 \cdot 94 \text{ K} / \text{mm}$ 一定、

② NC : 氮濃度 [/ cm^3]

③ V : 拉晶速度 [mm / min]、

④ V / G : 參數 [$\text{mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$]

⑤

無 COP 的深度 $d(\mu\text{m})$	記號
$d < 1$	D
$d \doteq 3$	C
$3 < d < 6$	B
$d \geq 6$	A

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

從表 1 判斷，在氮濃度 3×10^{-3} 左右的較低濃度之直徑 300 mm 以上的單晶矽晶圓上，進行 1200 °C、1 小時的熱處理，在表層製造具有相當深度（至少 3 μm）的無 COP 之無缺陷層的單晶矽晶圓，首先，在單晶矽的拉晶時， V/G 值以成爲 $0.17 \text{ mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$ 以下的方式控制拉晶速度 V 與固液介面溫度梯度 G 以培育單晶，使 COP 尺寸縮小。又，熱處理溫度若設爲 1250 °C 以上，則 V/G 值大於 0.17，即使氮爲較低濃度（ 3×10^{-3} ），亦可在 1 小時內使無缺陷層的深度超過 3 μm 的深度，若以 1230 °C 進行熱處理，可判斷在 1 小時內無缺陷層的深度約爲 3 μm。然後，當該 V/G 值設爲 $0.17 \text{ mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$ 以下，對從培育的單晶切開的晶圓施加 1230 °C 以上、1 小時以上、在惰性氣體環境下的熱處理，可以製造出具有從晶圓表面至 6 微米以上的範圍內存在無 COP 的無缺陷層之高品質、高功能的熱處理晶圓。

再者，即使熱處理環境在氫氣 100%、或氫與氬的混合氣體環境下進行熱處理，確定可獲得與表 1 相同的結果。

此外，本發明並不限定於上述實施形態。上述實施形態係爲例示，與本發明請專利範圍所記載的技術思想實質上具有相同構成，可達到相同的作用功效者，皆包含在本發明的技術範圍。

例如，可應用本發明方法的矽晶圓直徑並不限於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

終

五、發明說明 (13)

300 mm 者。因根據本發明，藉由將 V / G 值設為 0.17 以下，使 COP 尺寸縮小，在之後的熱處理可加深無缺陷層的深度之原因與晶圓直徑無關，皆可應用之緣故。亦即， V / G 值係不論單晶矽直徑，為可應用的參數，本發明之方法對於今後的大直徑化，例如 400 mm、500 mm 或大於上述直徑者具有皆適用之優點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

終

四、中文發明摘要(發明之名稱:

表層部具有無孔洞缺陷層的直徑
300mm及300mm以上的單晶
矽晶圓及其製造方法

本發明係一種直徑300mm及300mm以上的單晶矽晶圓，其特徵在於從表面到3微米以上之深度存在無COP的無缺陷層，及一種單晶矽的製造方法，係藉由切克勞斯基法摻雜氮，引拉直徑300mm及300mm以上的單晶矽之際，將拉晶速度設為 V [mm/min]，以 G [K/mm]表示從矽的熔點至1400℃間的拉晶軸向的結晶內溫度梯度平均值，將 V/G [mm²/K·min]的值設為低於0.17以培育結晶，以及對摻雜氮之直徑300mm及300mm以上的矽單晶矽晶圓進行熱處理之單晶矽晶圓的製造方法中，在惰性氣體或氫或其之混合氣體的環境下，進行1230℃以上、1小時以上的熱處理。藉此，可確立引拉直徑300mm及300mm以上的單晶矽對晶圓進行加工，熱處理晶圓，在表層的相當深度中獲得具有無COP的無缺陷層之單晶矽晶圓的單晶矽引拉條件以及晶圓的熱處理條件。

英文發明摘要(發明之名稱:

六、申請專利範圍

第 91112809 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 93 年 4 月 28 日修正

1. 一種單晶矽晶圓，係直徑 300 mm 及 300 mm 以上的單晶矽晶圓，其特徵在於從表面到 3 微米以上之深度存在無 COP 的無缺陷層。

2. 一種單晶矽的製造方法，其特徵在於藉由切克勞斯基法摻雜氮，引拉直徑 300 mm 及 300 mm 以上的單晶矽之際，將拉晶速度設為 V [mm / min]，以 G [K / mm] 表示從矽的熔點至 1400 °C 間的拉晶軸向的結晶內溫度梯度平均值，將 V / G [mm² / K · min] 的值設為低於 0.17 以培育結晶。

3. 如申請專利範圍第 2 項之單晶矽的製造方法，其中

前記培育之結晶，係 COP 尺寸平均為 80 nm 以下。

4. 如申請專利範圍第 2 項或第 3 項之單晶矽的製造方法，其中摻雜上述氮時的氮濃度設為 1×10^{13} / cm³ 以上以培育結晶。

5. 一種單晶矽晶圓的製造方法，係對摻雜氮之直徑 300 mm 及 300 mm 以上的矽單晶矽晶圓實施熱處理者，其特徵在於，在惰性氣體或氫或其之混合氣體的環境下，實施 1230 °C 以上、1 小時以上的熱處理。

6. 一種單晶矽晶圓的製造方法，其特徵在於對申請專利範圍第 2 項至第 4 項之任一項所記載之方法所製造的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

單晶矽進行切割而獲得之單晶矽晶圓，實施申請專利範圍第5項規定的熱處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線