

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-64341

(P2005-64341A)

(43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/322F I  
H01L 21/322

テーマコード (参考)

Q

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-294647 (P2003-294647)	(71) 出願人	000190149 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号
(22) 出願日	平成15年8月18日 (2003.8.18)	(74) 代理人	100080230 弁理士 石原 詔二
		(72) 発明者	戸部 敏視 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半導 体磯部研究所内

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウェーハ及びその製造方法

(57) 【要約】

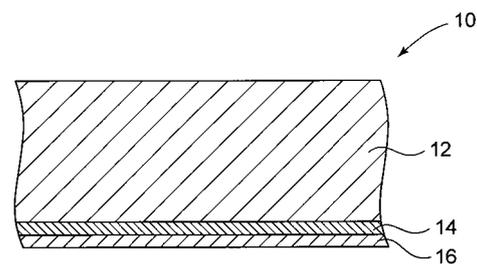
【課題】

微量汚染においてもゲッタリング能力を持たせ、デバイス製造プロセスに適用可能なシリコン単結晶ウェーハ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】

シリコン単結晶基板の裏面に中間層とシリコン酸化膜が順次積層された構造を有するシリコン単結晶ウェーハであって、該中間層の重金属不純物の溶解度が、シリコン酸化膜より大きくするようにした。上記中間層としてはチタン酸化膜またはチタン膜が用いられる。シリコン単結晶基板の裏面に、重金属不純物の溶解度がシリコン酸化膜より大きい中間層を形成し、該中間層の表面にCVD法によりシリコン酸化膜を形成するようにした。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シリコン単結晶基板の裏面に中間層とシリコン酸化膜が順次積層された構造を有するシリコン単結晶ウェーハであって、該中間層の重金属不純物の溶解度が、シリコン酸化膜より大きいことを特徴とするシリコン単結晶ウェーハ。

## 【請求項 2】

前記中間層が、チタン酸化膜またはチタン膜であることを特徴とする請求項 1 に記載されたシリコン単結晶ウェーハ。

## 【請求項 3】

前記重金属が Fe であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載されたシリコン単結晶ウェーハ。 10

## 【請求項 4】

シリコン単結晶基板の裏面に、重金属不純物の溶解度がシリコン酸化膜より大きい中間層を形成し、該中間層の表面に CVD 法によりシリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン単結晶ウェーハの製造方法。

## 【請求項 5】

前記中間層として、チタン酸化膜またはチタン膜をスパッタリング法により形成することを特徴とする請求項 4 に記載されたシリコン単結晶ウェーハの製造方法。

## 【請求項 6】

前記重金属が Fe であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載されたシリコン単結晶ウェーハの製造方法。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、デバイス動作に悪影響を及ぼす重金属不純物を除去する技術であるゲッタリング方法の改良に関し、特に高いゲッタリング能力をもったデバイス製造用シリコン単結晶ウェーハ及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体集積回路等のデバイスの高密度化、高集積化に伴い、デバイス動作の安定化が頼に望まれてきている。特にリーク電流や酸化膜耐圧等の特性値改善は重要な課題である。 30

## 【0003】

しかるに半導体集積回路の製造工程において、望まれざる重金属、例えば Cu、Fe、Ni といった不純物に汚染される可能性が現在においても否定できていない。これらの重金属不純物はシリコン単結晶中に固溶した状態で、前述のリーク電流や酸化膜耐圧特性を著しく劣化させることが広く知られている。

## 【0004】

そのため、これら重金属不純物をデバイス動作領域外へ取り除く方法として、種々のゲッタリング技術が開発されてきている。例えば、CZ 法で製造されたシリコン単結晶中に含まれる酸素原子を析出させ、その析出物周囲の歪みに重金属を捕獲する IG (Internal Gettering) 法や、シリコンウェーハの裏面に多結晶シリコン膜を形成し、その多結晶粒界の歪みに不純物を捕獲する方法などである。後者は EG (External Gettering) 法の代表例である。この 2 種は不純物捕獲機構が異なるため、用途によって使い分けている。簡単には、前者は大量汚染の場合に有効だが微量汚染では効果を発揮しないことがあり、対して後者は微量汚染の場合でも有効である (非特許文献 1)。 40

## 【0005】

しかるに、デバイスの高集積化に従い、デバイス動作に影響する不純物の濃度は従来よりかなり下がってきている。従って、これ以上の不純物の低濃度化に対応するためには、 50

微量汚染の場合でも有効な従来技術である裏面多結晶シリコン膜によっても不可能である可能性がある。

#### 【0006】

微量汚染に対応するためには、その捕獲機構上、シリコン単結晶とは別層で、かつ不純物に対する溶解度の大きいものを用いればよい。その代表例が前述の多結晶シリコン膜である。また、最近では、ボロンを高濃度に含有する高濃度ボロン添加シリコン単結晶基板（ $p^+$ 基板）の表面に、ボロン濃度が低いエピタキシャル層を形成した $p/p^+$ エピウェーハもその目的にて考えられている場合がある。これらの例ではともに、ゲッタリング層としての別層に、種々の工夫を凝らしたシリコンを用いている。これらの工夫はいずれも重金属不純物の溶解度を向上させる効果をもっている。しかし、これらの方法では不純物の溶解度を劇的に上昇させることはできない。

10

#### 【0007】

その点、全くの別物質による別層を考えれば、不純物の溶解度の高い物質が存在する。例えば、アルミニウム膜を用いる方法が知られている（非特許文献2）。このアルミニウム膜は不純物に対する溶解度が極めて高く、ゲッタリング能力としては裏面多結晶シリコンとは比較にならないほど強い。具体的には裏面多結晶シリコンがppmオーダーなのに対し、アルミニウムでは数10%の溶解度がある。しかし、アルミニウム膜は融点が660と低く、デバイス製造プロセス熱処理中に溶解してしまうため、実用にはならない。

【非特許文献1】「シリコンの科学」UCS半導体基盤技術研究会編集、リアライズ社発行、p.585-621

20

【非特許文献2】“Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon” A. McHugo, H. Hieslmaier, E. R. Weber; Appl. Phys. A 64 (1997) 127-137

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は、このような問題点に鑑みてなされたもので、微量汚染においてもゲッタリング能力を持たせ、デバイス製造プロセスに適用可能なシリコン単結晶ウェーハ及びその製造方法を提供することを目的とする。

30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明のシリコン単結晶ウェーハは、シリコン単結晶基板の裏面に中間層とシリコン酸化膜が順次積層された構造を有するシリコン単結晶ウェーハであって、該中間層の重金属不純物の溶解度が、シリコン酸化膜より大きいことを特徴とする。

#### 【0010】

本発明のシリコン単結晶ウェーハの製造方法は、シリコン単結晶基板の裏面に、重金属不純物の溶解度がシリコン酸化膜より大きい中間層を形成し、該中間層の表面にCVD法によりシリコン酸化膜を形成することを特徴とする。

#### 【0011】

前記中間層としては、チタン酸化膜またはチタン膜を用いるのが好適であり、これらの膜はスパッタリング法により形成することができる。前記重金属の代表的なものとしては、Feをあげることができる。

40

#### 【0012】

尚、本明細書においては、シリコン酸化膜や中間層を形成するための材料基板を『シリコン単結晶基板』と記載し、そのシリコン単結晶基板にシリコン酸化膜や中間層を形成したものを『シリコン単結晶ウェーハ』と記載する。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明のシリコン単結晶ウェーハは、微量汚染においてもゲッタリング能力を有し、デ

50

バイス製造プロセスに適用可能であるという大きな効果を奏する。本発明方法によれば、本発明のシリコン単結晶ウェーハを効率よく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に本発明を実施するための最良の形態を添付図面に基づいて説明するが、図示例は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【0015】

前記のように、微量汚染に対応するためには、その捕獲機構上、シリコン単結晶とは別層で、かつ不純物に対する溶解度の大きいものを用いればよい。しかしながら、アルミニウム膜のように融点が1000に満たない膜の場合は、デバイスプロセスに適用できない場合が多く有効ではない。

【0016】

そこで、本発明者は、融点が1000を大きく上回るシリコン酸化膜を用いることができれば、デバイス製造プロセス中に溶解するようなことはなく、デバイス製造のいかなる段階においても、そのゲッタリング能力が保たれることを発想し、本発明を完成させた。

【0017】

すなわち、シリコン酸化膜は通常の半導体デバイス作製用シリコン単結晶ウェーハの構成元素であることから、シリコン単結晶ウェーハ内で害とはならない。また、シリコン酸化膜中の重金属の拡散係数はシリコン単結晶中におけるそれよりも数桁低い場合が多く、いったん酸化膜中にゲッタリングされた重金属は再放出しにくい。このようにシリコン酸化膜は裏面ゲッタリング層としての性質として、好ましい性質を数多く持っている。

【0018】

また、その酸化膜形成法で最も一般的な熱酸化法では、シリコン単結晶との界面での反応がその酸化膜成長の駆動力であるため、酸化膜はシリコン単結晶基板の元の表面の外部に成長すると同時に、シリコン単結晶基板の内部にも成長する特徴がある。そのため、シリコン単結晶基板中に既に重金属不純物が固溶している場合、その重金属を酸化膜中に取り込むように、酸化膜が内側に成長することになり、有利である。言い換えれば、酸化膜成長と重金属不純物のゲッタリング反応が同時に進行していることになる。この現象を利用して重金属不純物を除去する技術が、いわゆる犠牲酸化処理（熱酸化膜形成後にその熱酸化膜を除去する処理）として一般的に知られている。犠牲酸化によれば、半ば恒久的にシリコン単結晶基板の系外に重金属不純物を除去できることになる。

【0019】

しかし、犠牲酸化処理の酸化工程中に不純物ゲッタリングを同時に行なうということは、予めシリコン単結晶基板中に不純物が存在していることが前提であり、酸化工程後の酸化膜付きシリコン単結晶ウェーハへの重金属汚染に対してのゲッタリング能力を必ずしも保証するものではない。それは、ゲッタリング層として酸化膜が高い能力を持っていることとも矛盾せず、シリコン単結晶ウェーハ中の重金属不純物が酸化膜中に移動できるか否かにかかっているからである。一般に、隣り合った別層へ不純物が移動する際には、両層におけるおのおのの拡散挙動に加えて、何らかの界面反応を経る必要がある。その界面反応を促進させれば、不純物は固溶状態で安定な層（すなわち、溶解度（固溶度）が高い層）へ容易に移ることになる。

【0020】

本発明のシリコン単結晶ウェーハ10はその点を考慮してなされたもので、図1に示すように、シリコン酸化膜16とシリコン単結晶基板12との界面に、重金属不純物の溶解度がシリコン酸化膜より大きい別層（中間層）14を挿入することにより、シリコン単結晶ウェーハ10の表面や裏面を汚染した不純物が酸化膜層16中へ容易に移動することができるようにした所に特徴がある。上記重金属としてはFeを例示することができる。

【0021】

10

20

30

40

50

これにより、酸化膜 16 が形成された後のデバイス作製熱処理中において、形成された酸化膜 16 中への不純物ゲッタリング効果を得ることが可能となる。

【0022】

重金属不純物の溶解度がシリコン酸化膜より大きい別層（中間層）14としては、例えば、チタン酸化膜（ $TiO_2$ ）やチタン膜（ $Ti$ ）を好適に用いることができる。これらは、シリコン単結晶ウェーハが通常用いられる熱処理温度（数百～1400）よりも高い融点を有しており、前記したアルミニウムのようにデバイス製造プロセス熱処理中に溶解する心配はない。また、 $Cu$ 、 $Fe$ 、 $Ni$ などの重金属不純物に対する $TiO_2$ や $Ti$ の溶解度は、シリコン酸化膜の溶解度（ $Fe$ の場合、1000で $3.2 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ ）よりも大きいため、 $TiO_2$ や $Ti$ はこれらの重金属不純物をシリコン酸化膜中にゲッタリングさせるためのバッファ層として有効に機能する。

10

【0023】

図2は、本発明のシリコン単結晶ウェーハ10（シリコン単結晶基板12、中間層14及びシリコン酸化膜16）の断面構造と各層における重金属不純物の溶解度との関係を模式的に示したものである。

【0024】

本発明方法は、上記した本発明のシリコン単結晶ウェーハを製造する方法であって、図3に示すように、シリコン単結晶基板を準備する工程（ステップ100）、このシリコン単結晶基板の裏面に重金属不純物の溶解度がシリコン酸化膜より大きい中間層を形成する工程（ステップ102）、この中間層の表面にCVD法によりシリコン酸化膜を形成する工程（ステップ104）から構成されている。上記した重金属としては $Fe$ を例示することが出来る。

20

【0025】

前記中間層として、チタン酸化膜またはチタン膜をスパッタリング法により形成するのが好適である。

【実施例】

【0026】

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

（実施例1）

30

【0027】

CZ法により、直径6インチ、初期酸素濃度14ppma（JEIDAスケール）、方位<100>の結晶棒を、通常の引き上げ速度（1.2mm/min）で引き上げた。この結晶棒をスライス、ラップ、エッチング、鏡面研磨等の加工を行い、一方の面（表面）が鏡面のシリコン単結晶基板を作製し、その裏面（化学エッチング面）にチタン酸化膜をスパッタリング法により堆積し、その後、チタン酸化膜上にCVD法を用いて膜厚0.1 $\mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を堆積することにより、裏面に中間層（チタン酸化膜）とシリコン酸化膜が順次積層された構造を有するシリコン単結晶ウェーハを作製した。なお、JEIDAは日本電子工業振興協会（現在は、JEITA：日本電子情報技術協会に改称された。）の略称である。

40

【0028】

このようにして作製したシリコン単結晶ウェーハの裏面の酸化膜上に $Fe$ を $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の濃度で塗布したものと、鏡面側表面から同一濃度で汚染したウェーハとを作製し、それぞれ1000の温度で、30分から8時間と熱処理時間を変えて $Fe$ 原子をウェーハ深さ方向に拡散させた。

【0029】

その後、シリコン単結晶基板の $Fe$ 濃度の深さ分布をDLTS（Deep Level Transient Spectroscopy）法で測定したところ、鏡面側から汚染したウェーハでは、30分の熱処理後において、鏡面側から $Fe$ が検出されたが、裏面に向かって深くなるにつれ、 $Fe$ は検出されなくなった。また1時間以上の熱処理を施す

50

と、深さ方向においてどの位置であっても Fe は検出されなかった。これは鏡面側から汚染された Fe が高濃度固溶層たるシリコン酸化膜とチタン酸化膜層に速やかに移行したからであり、単結晶シリコン側にはほとんど Fe が残留しなかったことを示す。

【0030】

他方、裏面酸化膜側から汚染したウェーハでも、どの熱処理時間であっても、また深さのどの位置においても、単結晶シリコン中において Fe は検出されなかった。これは汚染面側に高濃度固溶層たるシリコン酸化膜とチタン酸化膜が存在していることにより、単結晶シリコン側へ Fe がほとんど拡散しなかったことを示している。

(比較例1)

【0031】

CZ法により、直径6インチ、初期酸素濃度14ppma (JEIDAスケール)、方位<100>の結晶棒を、通常の引き上げ速度(1.2mm/min)で引き上げた。この結晶棒をスライス、ラップ、エッチング、鏡面研磨等の加工を行い、一方の面(表面)が鏡面のシリコン単結晶基板を作製し、その裏面(化学エッチング面)にCVD法を用いて膜厚0.1μmのシリコン酸化膜を堆積することにより、裏面にシリコン酸化膜のみが形成されたシリコン単結晶ウェーハを作製した。

【0032】

このウェーハを実施例1と同様に、両面のどちらかを汚染したウェーハをそれぞれ熱処理し、Fe原子をウェーハ深さ方向に拡散させた。その後、シリコン単結晶基板側のFe濃度の深さ分布を測定したところ、4時間以上の熱処理を施したものでは、汚染面にかかわらずシリコン単結晶中のFe濃度は深さ方向に均一な分布で飽和した。しかし、その飽和した平均濃度は、酸化膜側から汚染した場合が $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で均一だったのに対し、鏡面側から汚染したウェーハでは、表面濃度は $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以上と高く、酸化膜が必ずしもゲッタリング層として有効に作用していなかった。従って、酸化膜がゲッタリング層として有効に機能するのは、酸化膜側からの汚染に限定されてしまった。これは単結晶シリコン側から酸化膜へFeが速やかに移行できなかったことを示す。

【0033】

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。上記形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、かつ同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0034】

例えば、上記実施例1において、シリコン単結晶とシリコン酸化膜の間の層にチタン酸化膜層を用いているが、それに限定されるものではなく、チタン膜層やタングステン酸化膜層などを用いても同様の効果が得られれば本発明の範囲に含まれる。加えて単結晶Siと酸化膜の間の層に用いた中間層の形成法は限定されておらず、スパッタ法、蒸着法、CVD(化学気相堆積法)などを用いても、同様の効果が得られれば本発明の範囲に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明のシリコン単結晶ウェーハの拡大部分断面図である。

【図2】本発明のシリコン単結晶ウェーハの断面構造と重金属不純物の溶解度との関係を示す模式図である。

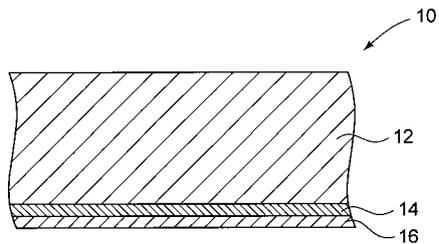
【図3】本発明方法の工程順を示すフローチャートである。

【符号の説明】

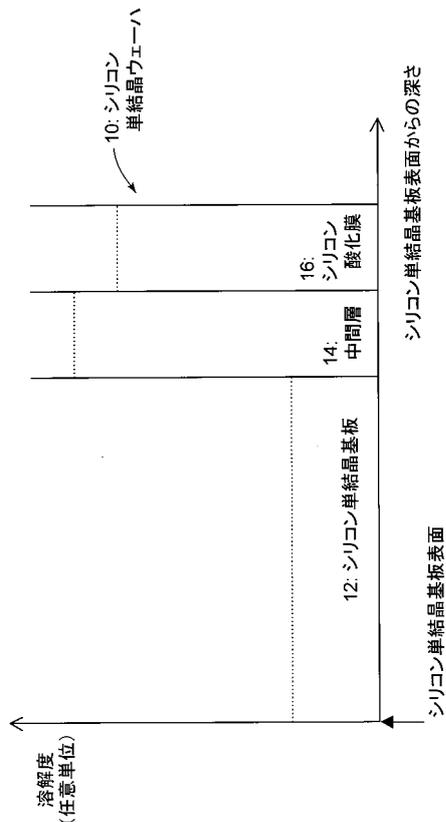
【0036】

10：シリコン単結晶ウェーハ、12：シリコン単結晶基板、14：中間層、16：シリコン酸化膜。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

