

(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
2014年1月30日(30.01.2014)



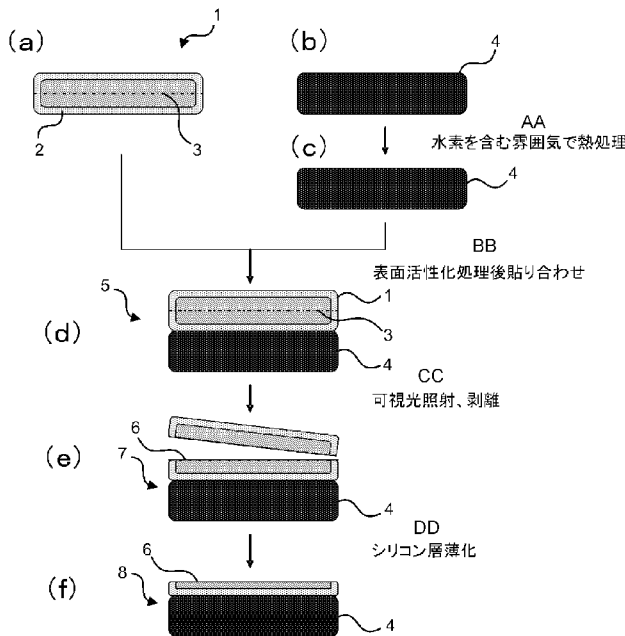
(10) 国際公開番号
WO 2014/017369 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/12 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069487
- (22) 国際出願日: 2013年7月18日(18.07.2013)
- (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 2012-164656 2012年7月25日(25.07.2012) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小西 繁 (KONISHI Shigeru); 〒3790127 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 久保田 芳宏 (KUBOTA Yoshihiro); 〒3790127 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司, 外 (KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYBRID SUBSTRATES, AND HYBRID SUBSTRATE

(54) 発明の名称: ハイブリッド基板の製造方法及びハイブリッド基板



AA Heat treatment in atmosphere containing hydrogen
 BB Adhering after surface-activation treatment
 CC Visible-light irradiation, detachment
 DD Silicon-layer thinning

(57) Abstract: A method for producing hybrid substrates which can be incorporated into a semiconductor production line involves: forming an ion-injection region (3) by injecting ions from the surface of a silicon substrate (1); adhering the ion-injection surface of the silicon substrate and the surface of a sapphire substrate (4) to one another directly or with an insulating film (2) interposed therebetween; and then obtaining a hybrid substrate (8) having a silicon thin-film (semiconductor layer; 6) on the sapphire substrate (4), by detaching the silicon substrate (1) in the ion-injection region (3). This method is characterized in that the adhering to the silicon substrate (1) occurs after the sapphire substrate (4) is heat-treated in advance in a reducing atmosphere.

(57) 要約: 半導体製造ラインに投入可能なハイブリッド基板の製造方法、すなわち、シリコン基板1の表面からイオンを注入してイオン注入領域3を形成し、上記シリコン基板のイオン注入した表面とサファイア基板4の表面とを直接又は絶縁膜2を介して貼り合わせた後、上記イオン注入領域3でシリコン基板1を剥離させてサファイア基板4上にシリコン薄膜(半導体層)6を有するハイブリッド基板8を得るハイブリッド基板の製造方法であって、上記サファイア基板4を予め還元性雰囲気中で熱処理した後にシリコン基板1と貼り合わせることを特徴とする。

WO 2014/017369 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：ハイブリッド基板の製造方法及びハイブリッド基板
技術分野

[0001] 本発明は、支持基板上に半導体層を有するハイブリッド基板の製造方法及び該製造方法で製造されるハイブリッド基板に関する。

背景技術

[0002] 従来、高絶縁性で熱伝導率も高く、且つ高周波領域での損失が小さい特性を持つサファイアを支持基板として、Silicon-On-Sapphire (SOS) 基板等のハイブリッド基板が高周波領域のデバイスとして用いられている。

[0003] SOSの製法として、サファイア基板にシリコンをヘテロエピ成長させることがよく知られているが、この方法はサファイアとシリコンとの格子定数差に起因した欠陥が多数発生する欠点を有している（例えば、非特許文献1）。

[0004] 上記問題に鑑み、水素イオンを注入したシリコン基板をサファイア基板と貼り合わせ、水素イオン注入層を脆化し、剥離することによって、単結晶シリコン薄膜をサファイア基板上に転写する方法が提案されている（例えば、特開2010-278337号公報（特許文献1））。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-278337号公報
特許文献2：特開2004-111848号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Yoshii et al., Japanese Journal of Applied Physics Vol. 21 Supplement 21-1, pp. 175-179 (1982)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記SOSにおいては、支持基板として使用するサファイア基板自身の金属濃度、特に基板表面におけるFeの濃度が高いという問題があった。典型的なサファイア基板におけるFeの濃度は、 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ であるが、シリコンウェハ等を用いた半導体ラインで要求される値 $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ に比べて1～2桁高い値となっている。そのため、上記金属濃度を持つSOSは、半導体製造ラインを汚染するため、該半導体製造ラインに投入できない問題があった。また、金属濃度を下げするために、例えばシリコンウェハの洗浄で用いられているSC-2 ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 洗浄を行うことが考えられるが、この洗浄を施してもサファイア基板における金属濃度はあまり減少せず、 $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ レベルに届かないという問題があった。

また、貼り合わせ法で作製したSOSにおいては、シリコン膜のボイドやOSF (Oxidation induced Stacking Fault; 酸化誘起積層欠陥) 状の欠陥等の、貼り合わせ法に起因する欠陥が多いという問題があった。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、半導体製造ラインに投入可能なハイブリッド基板の製造方法及び該製造方法で製造されたハイブリッド基板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] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、サファイア基板を還元性雰囲気、特に好適には水素を含む雰囲気下で熱処理をすることにより、サファイア表面の金属不純物を大幅に除去できることを見出した。また、貼り合わせ法によるSOS基板の作製について、上記熱処理をしたサファイア基板を用いると、シリコン薄膜転写後のシリコン薄膜上の欠陥数が熱処理をしていない基板を使用した時に比べ、著しく少なくなることも見出し本発明に至った。

なお、サファイア基板を、水素を含む雰囲気下で熱処理する手法は、例えば

サファイア基板上に直接窒化物半導体層をエピタキシャル成長する前に処理することが知られており、例えば特開2004-111848号公報（特許文献2）に記載されている。しかしながら、水素熱処理が金属不純物濃度の減少に効果があることについては言及されていない。更に、上記熱処理を施したサファイア基板を支持基板に用いてSOS基板を製造することについては記載されておらず、このときに支持基板上に形成したシリコン層の欠陥数低減に効果があることについて記載も示唆も認められない。

また、ハイブリッド化した後、つまり貼り合わせ基板を水素雰囲気中で熱処理する技術は、例えばSOI（Silicon On Insulator）等においては、シリコン層の平坦化等で用いられているが、本発明者らが検討したところ、ハイブリッド化したSOSを水素を含む雰囲気中で熱処理を施しても、シリコン層の欠陥数低減の効果は認められなかった。

即ち、貼り合わせを行う前にサファイア基板を水素を含む雰囲気中で熱処理することが重要であり、このことにより初めて、サファイア基板の金属不純物を除去でき、かつ必要に応じて貼り合わせ後のシリコン薄膜の欠陥数を低減することができるものである。これらの効果は、本発明により初めて見出されたものである。

[0010] 従って、本発明は、上記目的を達成するため、下記のハイブリッド基板の製造方法及びハイブリッド基板を提供する。

〔1〕 半導体基板の表面からイオンを注入してイオン注入領域を形成し、上記半導体基板のイオン注入した表面と支持基板の表面とを直接又は絶縁膜を介して貼り合わせた後、上記イオン注入領域で半導体基板を剥離させて支持基板上に半導体層を有するハイブリッド基板を得るハイブリッド基板の製造方法であって、

上記支持基板を予め還元性雰囲気中で熱処理した後に上記半導体基板と貼り合わせることを特徴とするハイブリッド基板の製造方法。

〔2〕 上記支持基板の熱処理温度は、900℃以上であることを特徴とする〔1〕に記載のハイブリッド基板の製造方法。

〔3〕 上記支持基板の熱処理温度は、1100℃以下であることを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載のハイブリッド基板の製造方法。

〔4〕 上記還元性雰囲気は、水素又は水素を含む不活性ガス雰囲気であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のハイブリッド基板の製造方法。

〔5〕 上記半導体基板は、シリコン、シリコン-ゲルマニウム、炭化ケイ素、ゲルマニウム、窒化ガリウム、酸化亜鉛、ガリウム砒素からなる群から選ばれるいずれかの材料からなることを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のハイブリッド基板の製造方法。

〔6〕 上記支持基板は、シリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サファイア、ダイヤモンド、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、酸化亜鉛、石英及びホウ珪酸ガラスからなる群から選ばれるいずれかの材料からなることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のハイブリッド基板の製造方法。

〔7〕 〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のハイブリッド基板の製造方法により得られたハイブリッド基板。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、支持基板を予め還元性雰囲気中で熱処理した後に半導体基板と貼り合わせるので、支持基板の金属不純物が除去されて半導体製造ラインに投入可能なハイブリッド基板を製造することができる。また、半導体層表面の欠陥数を低減可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に係るハイブリッド基板の製造方法における製造工程の一例を示す概略図であり、(a)はイオン注入されたシリコン基板の断面図、(b)はサファイア基板の断面図、(c)は水素雰囲気下での熱処理後のサファイア基板の断面図、(d)はシリコン基板とサファイア基板を貼り合わせた状態を示す断面図、(e)はイオン注入領域でシリコン基板を剥離させた状態を示す断面図、(f)はハイブリッド基板の断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明に係るハイブリッド基板の製造方法を図1に基づき、SOS基板の製造を例に取り、説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明に係るハイブリッド基板の製造方法は、図1に示すように、シリコン基板への水素イオン（希ガスイオン）注入工程（工程1）、サファイア基板の水素雰囲気下の熱処理工程（工程2）、シリコン基板及び／又はサファイア基板の表面活性化処理工程（工程3）、シリコン基板とサファイア基板の貼り合わせ工程（工程4）、可視光照射、剥離処理工程（工程5）、シリコン層薄化工程（工程6）の順に処理を行うものである。

[0014] （工程1：シリコン基板への水素イオン（希ガスイオン）注入工程）

まず、単結晶シリコン基板（ドナー基板）1の表面から水素イオン又は希ガス（即ち、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン）イオンを注入し、基板中に層状のイオン注入領域（イオン注入層ともいう）3を形成する（図1（a））。

[0015] なお、ここでは転写により半導体層を形成するための基板（半導体基板）としてシリコン基板を用いた例を示すが、本発明はこれに限定されず、半導体基板として、シリコン-ゲルマニウム、炭化ケイ素、ゲルマニウム、窒化ガリウム、酸化亜鉛、ガリウム砒素からなる群から選ばれるいずれかの材料からなるものを用いることができる。

[0016] ここで、半導体基板である単結晶シリコン基板（以下、シリコン基板ともいう）1としては、特に限定されないが、例えばチョクラスキー（CZ）法により育成された単結晶をスライスして得られたもので、例えば直径が100～300mm、導電型がP型又はN型、抵抗率が10Ω・cm程度のものが挙げられる。

[0017] また、シリコン基板1の表面は、あらかじめ薄い絶縁膜2を形成しておくことが好ましい。絶縁膜2を通してイオン注入を行えば、注入イオンのチャネリングを抑制する効果が得られるからである。絶縁膜2としては、例えばシリコン酸化膜、アルミニウム酸化膜、シリコン窒化膜等が挙げられるが、

50～500 nmの厚さを有するシリコン酸化膜が好ましい。シリコン酸化膜は、一般的な熱酸化法により形成することができる。

[0018] イオン注入領域3の形成方法は、特に限定されず、例えば、シリコン基板1の表面から所望の深さにイオン注入領域3を形成できるような注入エネルギーで、所定の線量の水素イオン又は希ガスイオンを注入する。このときの条件として、例えば注入エネルギーは50～100 keV、注入線量は $2 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ とできる。注入される水素イオンとしては、 $2 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17} (\text{atoms} / \text{cm}^2)$ のドーズ量の水素イオン(H^+)、又は $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{16} (\text{atoms} / \text{cm}^2)$ のドーズ量の水素分子イオン(H_2^+)が好ましい。特に好ましくは、 $8.0 \times 10^{16} (\text{atoms} / \text{cm}^2)$ のドーズ量の水素イオン(H^+)、又は $4.0 \times 10^{16} (\text{atoms} / \text{cm}^2)$ のドーズ量の水素分子イオン(H_2^+)である。

[0019] イオン注入された基板表面からイオン注入領域3までの深さ(即ち、イオン打ち込み深さ)は、支持基板であるサファイア基板上に設けるシリコン薄膜の所望の厚さに対応するものであるが、好ましくは300～500 nm、更に好ましくは400 nm程度である。また、イオン注入領域3の厚さ(即ち、イオン分布厚さ)は、機械衝撃等によって容易に剥離できる厚さが良く、好ましくは200～400 nm、更に好ましくは300 nm程度である。

[0020] (工程2: サファイア基板の水素雰囲気下の熱処理工程)

次に、サファイア基板4を予め還元性雰囲気中で熱処理する(図1(b)、(c))。

なお、ここでは支持基板としてサファイア基板を用いた例を示すが、本発明はこれに限定されず、支持基板として、シリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ダイヤモンド、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、酸化亜鉛、石英及びホウ珪酸ガラスからなる群から選ばれるいずれかの材料からなるものを用いることができる。

[0021] ここで、サファイア基板4は、ハイブリッド基板の支持基板(ハンドル基板)となる絶縁性の透明基板であり、可視光領域(波長400～700 nm

)の光が貼り合わせたシリコン基板1のイオン注入領域3に到達するまでにエネルギー損失が少ないものであることが望ましく、上記可視光領域の透過率が70%以上であることが好ましい(図1(b))。例えば、結晶方位がR面(1102)のサファイア基板を用いるとよい。

[0022] 還元性雰囲気としては、例えば一酸化炭素、硫化水素、二酸化硫黄、水素、ホルムアルデヒドから選ばれるガス種又はそれらの組み合わせからなる還元性ガス、あるいは該還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスからなる雰囲気が挙げられ、それらの中で、好ましくは少なくとも水素を含む雰囲気、即ち水素のみ又は水素を含む不活性ガスからなる雰囲気、より好ましくは水素のみからなる雰囲気である。

[0023] 熱処理温度の下限は、好ましくは700℃以上、より好ましくは900℃以上、特に好ましくは1000℃以上である。熱処理温度が700℃未満ではサファイア基板4表面の金属除去の効果が不十分となる場合がある。

[0024] 熱処理温度の上限は、好ましくは1250℃未満、より好ましくは1100℃以下である。熱処理温度が1250℃以上ではハイブリッド基板のシリコン薄膜表面の欠陥数が逆に増加し、ハイブリッド基板として不適となるおそれがある。

[0025] 熱処理時間は、好ましくは10秒~12時間、より好ましくは1分~1時間である。熱処理時間が10秒より短いと、サファイア基板4表面の金属除去が不十分となったり、ハイブリッド基板のシリコン薄膜表面の欠陥数の低減が不十分となるおそれがあり、12時間より長いと熱処理コストの増加となる場合がある。

[0026] 本熱処理を行う炉としては、還元性雰囲気とするために水素を導入できる炉であれば、チューブ炉やエピ成長炉、RTA(Rapid Thermal Annealing)炉など使用することができ、特に限定はされない。

[0027] 以上の熱処理を施すことにより、サファイア基板4表面の金属濃度を当初より低減させることができる(図1(c))。また、このときのサファイア

基板4の表面粗さはほとんど変わらず、シリコン基板1との貼り合わせが困難になることはない。また、熱処理温度が700~1100℃の場合に、後述するハイブリッド基板のシリコン薄膜表面における欠陥数を従来よりも低減することができる。本熱処理により、サファイア基板4表面の微視的な形状変化が生じ、貼り合わせの密着力の増加及び／又は均一化、更にはパーティクルやその他の付着物が除去されたためと推測されるが、その理由はよく分かっていない。

[0028] (工程3:シリコン基板及び／又はサファイア基板の表面活性化処理工程)
熱処理後で貼り合わせの前に、シリコン基板1のイオン注入された表面と、熱処理後のサファイア基板4の表面との双方もしくは片方に表面活性化処理を施す。

[0029] 表面活性化処理は、基板表面に反応性の高い未結合手(ダングリングボンド)を露出させること、又はその未結合手にOH基が付与されることで活性化を図るものであり、例えばプラズマ処理又はイオンビーム照射による処理により行われる。

[0030] プラズマで処理をする場合、例えば、真空チャンバ中にシリコン基板1及び／又はサファイア基板4を載置し、プラズマ用ガスを導入した後、100W程度の高周波プラズマに5~10秒程度さらし、表面をプラズマ処理する。プラズマ用ガスとしては、シリコン基板1を処理する場合、表面を酸化する場合には酸素ガスのプラズマ、酸化しない場合には水素ガス、アルゴンガス、又はこれらの混合ガスあるいは水素ガスとヘリウムガスの混合ガス等を挙げることができる。サファイア基板4を処理する場合は、水素ガス、アルゴンガス、又はこれらの混合ガスあるいは水素ガスとヘリウムガスの混合ガス等を用いる。この処理により、シリコン基板1及び／又はサファイア基板4の表面の有機物が酸化して除去され、更に表面のOH基が増加し、活性化される。

[0031] また、イオンビーム照射による処理は、プラズマ処理で使用するガスを用いたイオンビームをシリコン基板1及び／又はサファイア基板4に照射して

表面をスパッタする処理であり、表面の未結合手を露出させ、結合力を増すことが可能である。

[0032] (工程4：シリコン基板とサファイア基板の貼り合わせ工程)

次に、シリコン基板1のイオン注入された表面と熱処理後のサファイア基板4の表面とを貼り合わせる(図1(d))。このとき、150~200℃程度に加熱しながら貼り合わせるとよい。以下、この接合体を貼り合わせ基板5という。シリコン基板1のイオン注入面とサファイア基板の表面の少なくとも一方が活性化処理されていると、より強く接合できる。なお、シリコン基板1の絶縁膜(シリコン酸化膜)2を、サファイア基板4と貼り合わせる前に、エッチングや研磨等により、薄くあるいは除去してもよい。

[0033] 貼り合わせ後に、貼り合わせ基板5に熱を加えて熱処理(第2の熱処理)を行う。この熱処理により、シリコン基板1とサファイア基板4の結合が強化される。このときの熱処理は、貼り合わせ基板5がシリコン基板1とサファイア基板4の熱膨率の差の影響(熱応力)で破損しない温度を選択する。その熱処理温度は、好ましくは300℃以下、より好ましくは150~250℃、さらに好ましくは150~200℃である。また、熱処理の時間は、例えば1~24時間である。

[0034] (工程5：可視光照射、剥離処理工程)

次に、貼り合わせ基板5におけるシリコン基板1のイオン注入領域3に向けて可視光を照射し、アニールを施す。このとき、透明なサファイア基板4側から照射するとよい。また、可視光は、400~700nmの範囲に極大波長を有する光であり、コヒーレント、インコヒーレントのいずれの光でもよく、波長領域が好ましく400~700nm、より好ましくは500~600nmのレーザー光がよい。

[0035] 可視光としてレーザー光を照射した場合、レーザー光はサファイア基板4を透過し、ほとんど吸収されないので、サファイア基板4を熱することなくシリコン基板1に到達する。到達したレーザー光はシリコン基板1のサファイア基板4との貼り合わせ界面の近傍のみ、特に例えば水素イオン注入によ

リアモルファス化した部分であるイオン注入領域3を選択的に加熱し、イオン注入領域3の脆化を促す。

[0036] 次いで、可視光照射後、貼り合わせ基板5のイオン注入領域3に外部から機械的衝撃等の衝撃を付与して脆化したイオン注入領域3に沿って剥離し、シリコン基板1の一部を半導体層となるシリコン薄膜6（シリコン酸化膜が使用され、除去されていない場合はシリコン酸化膜を有する）としてサファイア基板4に転写してウェハ7とする。即ち、サファイア基板4に結合したシリコン薄膜6をシリコン基板1から剥離させてSOI層（半導体層）とする。なお、剥離は、イオン注入領域3に沿って貼り合わせ基板5の一端から他端に向かうへき開によるものが好ましい。

[0037] ここで、シリコン薄膜の剥離のための外部からの衝撃付与の手法としては種々のものがあり、例えば、熱衝撃により剥離を行う方法、機械的衝撃により剥離を行う方法、振動衝撃により剥離を行う方法等が挙げられるが、本方法によりシリコン薄膜6とサファイア基板4界面で剥がれが生じないこと、本方法のプロセス温度がハイブリッド基板に過剰な温度とならないことが必要条件である。

[0038] なお、熱衝撃により剥離を行う方法としては、貼り合わせ基板5のいずれかの一方の面、例えばシリコン基板1側の面を加熱し、サファイア基板4との間に温度差を生じさせることにより、シリコン基板1側の急激な膨張によって両基板間で大きな応力を発生させ、この応力によってイオン注入領域3における剥離を生じさせる方法が挙げられる。

[0039] また、機械的衝撃により剥離を行う方法としては、ジェット状に噴出させたガスや液体などの流体をシリコン基板1の側面から吹き付けることで衝撃を与える方法や、ブレードの先端部をイオン注入領域3の近傍領域に押し当てるなどして衝撃を付与する方法等が挙げられる。

[0040] なお、剥離処理の際、貼り合わせ基板5のシリコン基板1側に補強材を配置して機械的衝撃を加えることが好ましい。上記補強材としては、好ましくは、保護テープ、静電チャック及び真空チャックからなる群から選択される

。シリコン基板 1 側に割れ防止のために保護テープをシリコン基板 1 側に貼り付けて剥離を行う方法や、又は静電チャック又は真空チャックにシリコン基板 1 側を密着させて剥離を行うことでより確実に剥離を行うことができる。保護テープは、特に材質、厚さ等に限定されず、半導体製造工程で用いられるダイシングテープやBGテープ等が使用できる。静電チャックは、特に限定されず、炭化ケイ素や窒化アルミニウム等のセラミックス静電チャック等が挙げられる。真空チャックは、特に限定されず、多孔質ポリエチレン、アルミナ等の真空チャックが挙げられる。

[0041] また、振動衝撃により剥離を行う方法としては、超音波発振器の振動板から発振される超音波で振動衝撃を付与してイオン注入領域 3 における剥離を生じさせる方法が挙げられる。

[0042] (工程 6 : シリコン層薄化 (イオン注入ダメージ層除去) 工程)

次に、ウェハ 7 のサファイア基板 4 上のシリコン薄膜 6 表層において、上記イオン注入によりダメージを受けて結晶欠陥を生じている層を除去する。

[0043] ここで、イオン注入ダメージ層の除去は、ウェットエッチング又はドライエッチングにより行うことが好ましい。ウェットエッチングとしては、例えば KOH 溶液、NH₄OH 溶液、NaOH 溶液、CsOH 溶液、アンモニア水 (28 質量%)、過酸化水素水 (30~35 質量%)、水 (残部) からなる SC-1 溶液、EDP (エチレンジアミンピロカテコール) 溶液、TMAH (4メチル水酸化アンモニウム) 溶液、ヒドラジン溶液のうち、少なくとも 1 つのエッチング溶液を用いて行うとよい。また、ドライエッチングとしては、例えばフッ素系ガス中にサファイア基板 4 上のシリコン薄膜 6 を曝してエッチングする反応性ガスエッチングやプラズマによりフッ素系ガスをイオン化、ラジカル化してシリコン薄膜 6 をエッチングする反応性イオンエッチング等が挙げられる。

[0044] また、本工程において除去対象となる領域は、少なくとも結晶欠陥に拘るシリコン薄膜 6 のイオン注入ダメージ層全てであり、シリコン薄膜 6 表層の好ましくは 120 nm 以上の厚み分、より好ましくは 150 nm 以上の厚み

分である。サファイア基板4上のシリコン薄膜6の厚さは、100～400 nmとなる。

[0045] 最後に、サファイア基板4上のシリコン薄膜6表面を鏡面仕上げする。具体的には、シリコン薄膜6に化学機械研磨（CMP研磨）を施して鏡面に仕上げる。ここではシリコンウェハの平坦化等に用いられる従来公知のCMP研磨でよい。なお、このCMP研磨で上記イオン注入ダメージ層の除去を兼ねてもよい。

[0046] 以上の工程を経て、サファイア基板4（支持基板）の金属不純物が除去されて半導体製造ラインに投入可能なハイブリッド基板8を製造することができる。また、シリコン薄膜6表面の欠陥数を低減できる。

実施例

[0047] 以下に、本発明の実施例及び比較例を挙げて、更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0048] [実施例1]

図1に示す製造工程に従って、ハイブリッド基板を作製した。なお、シリコン基板1と熱処理を施したサファイア基板4の貼り合わせ及びシリコン薄膜6の転写（シリコン薄膜形成）は、特開2010-278337号公報（特許文献1）記載の方法に従った。具体的には次の通りである。

[0049] （工程1）予め絶縁膜2としてシリコン酸化膜を厚さ200 nm成長させた外径150 mmφ、厚さ625 μmのシリコン基板1に、57 keV、ドーズ量 $6.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ で水素イオンを注入した。

（工程2）支持基板として、外径150 mmφ、厚さ0.6 mmのR面サファイア基板4を用いた。このサファイア基板4をパンケーキ型の炉内に配置し、水素のみの雰囲気とした後、1000℃で10分保持することで熱処理を行った。熱処理後のサファイア基板4表面の金属濃度はTRXF（Total Reflection X-ray Fluorescence）法で検出される代表的な金属元素Fe、Niについて測定した（その検出下限濃度は $0.6 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ である）。その結果、対象元素Fe、

Niのいずれも検出限界 ($0.6 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$) 以下 (DL (Detection Limit)) であった。

また、サファイア基板4の表面粗さとして、原子間力顕微鏡 (AFM (Atomic Force Microscope)) によって縦横 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の領域の表面粗さ Rms (Root Mean Square) を測定したところ、 0.13 nm であった。

(工程3) 上記シリコン基板1及び熱処理を施したサファイア基板4について、それぞれの貼り合せ面にイオンビーム活性化処理を行った。

(工程4) 次いで、上記シリコン基板1のイオン注入側の面とサファイア基板4とを 150°C に加熱して貼り合わせるにより接合体である貼り合わせ基板5を得た。次いで、貼り合わせ基板5を 225°C で24時間熱処理を行った。

(工程5) 次に、貼り合わせ基板5を 200°C に加熱しながらサファイア基板4側から波長 532 nm のグリーンレーザー光を照射した。貼り合わせ基板5全面に該レーザー光を照射した後、貼り合せ界面近傍のイオン注入領域3に機械的衝撃を加え、剥離することで、シリコン薄膜6をサファイア基板4に転写したウェハ7を作製した。

(工程6) 最後に、ウェハ7上のシリコン薄膜6をCMP研磨で厚さ 200 nm まで薄化することによりSOS基板であるハイブリッド基板8を得た。得られたハイブリッド基板8を50質量%フッ化水素に10分間浸漬し、純水でリンスした後に、シリコン薄膜6表面の欠陥数を欠陥検査装置 (KURABO社製) によってカウントしたところ、1ウェハで323個であった。

[0050] [比較例1]

比較のため、実施例1で用いた同じ仕様のサファイア基板4を熱処理せずに (工程2を行わずに)、SC-1 ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) + SC-2 ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) で洗浄して用い、それ以外は実施例1と同様にしてハイブリッド基板8を作製した。

なお、上記洗浄後のサファイア基板4の表面金属濃度及び表面粗さの評価

を行ったところ、金属濃度に関し、Feは $1.3 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ 、Niは $6.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ であった。実施例1では、Fe及びNi共に本測定の検出下限値 ($0.6 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$) 以下となっており、実施例1ではサファイア基板4の熱処理（水素雰囲気下 1000°C で10minの熱処理）によって金属不純物が大幅に除去されたことが分かった。また、比較例1の表面粗さRmsは、0.12nmであり、実施例1と比較すると、サファイア基板4の熱処理有り無しで顕著な違いは無く、本熱処理がシリコン基板1とサファイア基板4との貼り合わせに影響を及ぼさないことが分かった。

また、得られたハイブリッド基板におけるシリコン薄膜6表面の欠陥数は、1ウェハで525個であった。実施例1では1ウェハで323個であり、実施例1におけるサファイア基板4の熱処理（水素雰囲気下 1000°C で10minの熱処理）によってシリコン薄膜6表面の欠陥数が大きく減少することが分かった。

[0051] [実施例2]

実施例1において、工程2として、サファイア基板4について水素50vol%+Ar50vol%の雰囲気下で 1000°C で20分の熱処理を行い、それ以外は実施例1と同様にしてハイブリッド基板8を作製した。

なお、上記洗浄後のサファイア基板4の表面金属濃度及び表面粗さの評価を行ったところ、金属濃度に関し、実施例1と同様に、Fe及びNi共に本測定の検出下限値 ($0.6 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$) 以下となった。また、実施例2の表面粗さRmsは、0.12nmであり、熱処理なしの比較例1と同程度であった。

また、得られたハイブリッド基板8におけるシリコン薄膜6表面の欠陥数は、1ウェハで82個であった。実施例1よりも欠陥数は大きく減少しており、処理時間によって欠陥数低下の効果があることが分かった。

[0052] [実施例3]

実施例1において、工程2として、サファイア基板4について水素のみの

雰囲気下で1000℃で60分の熱処理を行い、それ以外は実施例1と同様にしてハイブリッド基板8を作製した。

なお、上記洗浄後のサファイア基板4の表面金属濃度及び表面粗さの評価を行ったところ、金属濃度に関し、実施例1と同様に、Fe及びNi共に本測定の検出下限値($0.6 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$)以下となった。また、実施例3の表面粗さRmsは、0.12nmであり、熱処理なしの比較例1と同程度であった。

また、得られたハイブリッド基板8におけるシリコン薄膜6表面の欠陥数は、1ウェハで54個であった。実施例2よりも欠陥数は更に減少しており、処理時間によって欠陥数低下の効果があることが分かった。

[0053] [実施例4]

実施例1において、工程2として、サファイア基板4について水素のみの雰囲気下で700℃で10分の熱処理を行い、それ以外は実施例1と同様にしてハイブリッド基板8を作製した。

なお、上記洗浄後のサファイア基板4の表面金属濃度及び表面粗さの評価を行ったところ、金属濃度に関し、Feは $0.3 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ 、Niは $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ であった。金属不純物は完全に除去されていなかったが、比較例1よりも減少しており、金属不純物除去の効果が認められた。また、実施例4の表面粗さRmsは、0.12nmであり、熱処理なしの比較例1と同程度であった。

また、得られたハイブリッド基板8におけるシリコン薄膜6表面の欠陥数は、1ウェハで487個であった。欠陥数は比較例1よりも若干減少していた。即ち、金属濃度減少の効果は見られたものの、欠陥数減少には大きな効果は見られなかった。

[0054] [実施例5]

実施例1において、工程2として、サファイア基板4について水素のみの雰囲気下で900℃で60分の熱処理を行い、それ以外は実施例1と同様にしてハイブリッド基板8を作製した。

なお、上記洗浄後のサファイア基板4の表面金属濃度及び表面粗さの評価を行ったところ、金属濃度に関し、実施例1と同様に、Fe及びNi共に本測定の検出下限値 ($0.6 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$) 以下となった。また、実施例5の表面粗さRmsは、0.13nmであり、熱処理なしの比較例1と同程度であった。

また、得られたハイブリッド基板8におけるシリコン薄膜6表面の欠陥数は、1ウェハで279個であり、比較例1の欠陥数の半分程度まで減少していた。

[0055] [実施例6]

実施例1において、工程2として、サファイア基板4について水素のみの雰囲気下で1100℃で10分の熱処理を行い、それ以外は実施例1と同様にしてハイブリッド基板8を作製した。

なお、上記洗浄後のサファイア基板4の表面金属濃度及び表面粗さの評価を行ったところ、金属濃度に関し、実施例1と同様に、Fe及びNi共に本測定の検出下限値 ($0.6 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$) 以下となった。また、実施例6の表面粗さRmsは、0.11nmであり、熱処理なしの比較例1と同程度であった。

また、得られたハイブリッド基板8におけるシリコン薄膜6表面の欠陥数は、1ウェハで305個であり、実施例1と同程度であった。

[0056] [実施例7]

実施例1において、工程2として、サファイア基板4について水素のみの雰囲気下で1250℃で10分の熱処理を行い、それ以外は実施例1と同様にしてハイブリッド基板8を作製した。

なお、上記洗浄後のサファイア基板4の表面金属濃度及び表面粗さの評価を行ったところ、金属濃度に関し、実施例1と同様に、Fe及びNi共に本測定の検出下限値 ($0.6 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$) 以下となった。また、実施例7の表面粗さRmsは、0.11nmであり、熱処理なしの比較例1と同程度であった。

また、得られたハイブリッド基板 8 におけるシリコン薄膜 6 表面の欠陥数は、1 ウェハで 3400 個であり、比較例 1 よりも著しく増加していた。工程 2 の熱処理温度としてある温度を超えるとそれ以上温度が増加しても金属不純物除去の効果は変わらないが、シリコン薄膜 6 表面の欠陥数を減らす効果については熱処理温度に上限値があることが分かった。

以上の結果を表 1 に示す。

[0057] [表1]

	水素熱処理条件		サファイア表面金属濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)		サファイア表面 粗さ Rms (nm)	シリコン膜 表面欠陥数 (個/Wf)
	温度(°C)	処理時間(分)	Fe	Ni		
実施例 1	1000	10	DL	DL	0.13	323
実施例 2	1000	20	DL	DL	0.12	82
実施例 3	1000	60	DL	DL	0.12	54
実施例 4	700	10	3	1	0.12	487
実施例 5	900	60	DL	DL	0.13	279
実施例 6	1100	10	DL	DL	0.11	305
実施例 7	1250	10	DL	DL	0.11	3400
比較例 1	—	—	13	6	0.12	525

[0058] [比較例 2]

水素雰囲気での熱処理を、貼り合わせ前のサファイア基板 4 単体で行った場合と、貼り合せ後のハイブリッド基板について行った場合とで、シリコン薄膜 6 の欠陥数低減効果の差異を確認するため、比較例 1 で作製したハイブリッド基板を水素のみの雰囲気下 1000°C で 10 分の熱処理を行った。この熱処理後のハイブリッド基板におけるシリコン薄膜表面の欠陥数を実施例 1 と同じ方法で評価したところ、1 ウェハで 10000 個を超える欠陥数であった。即ち、貼り合せを行った後の熱処理では欠陥数低減の効果はなく、金属不純物除去の効果と共にハイブリッド基板のシリコン薄膜表面の欠陥数低減の効果を得るためには、サファイア基板 4 を貼り合わせる前に予め水素を含む雰囲気での熱処理することが必要であることが分かった。

[0059] なお、これまで本発明を図面に示した実施形態をもって説明してきたが、本発明は図面に示した実施形態に限定されるものではなく、他の実施形態、追加、変更、削除など、当業者が想到することができる範囲内で変更するこ

とができ、いずれの態様においても本発明の作用効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれるものである。

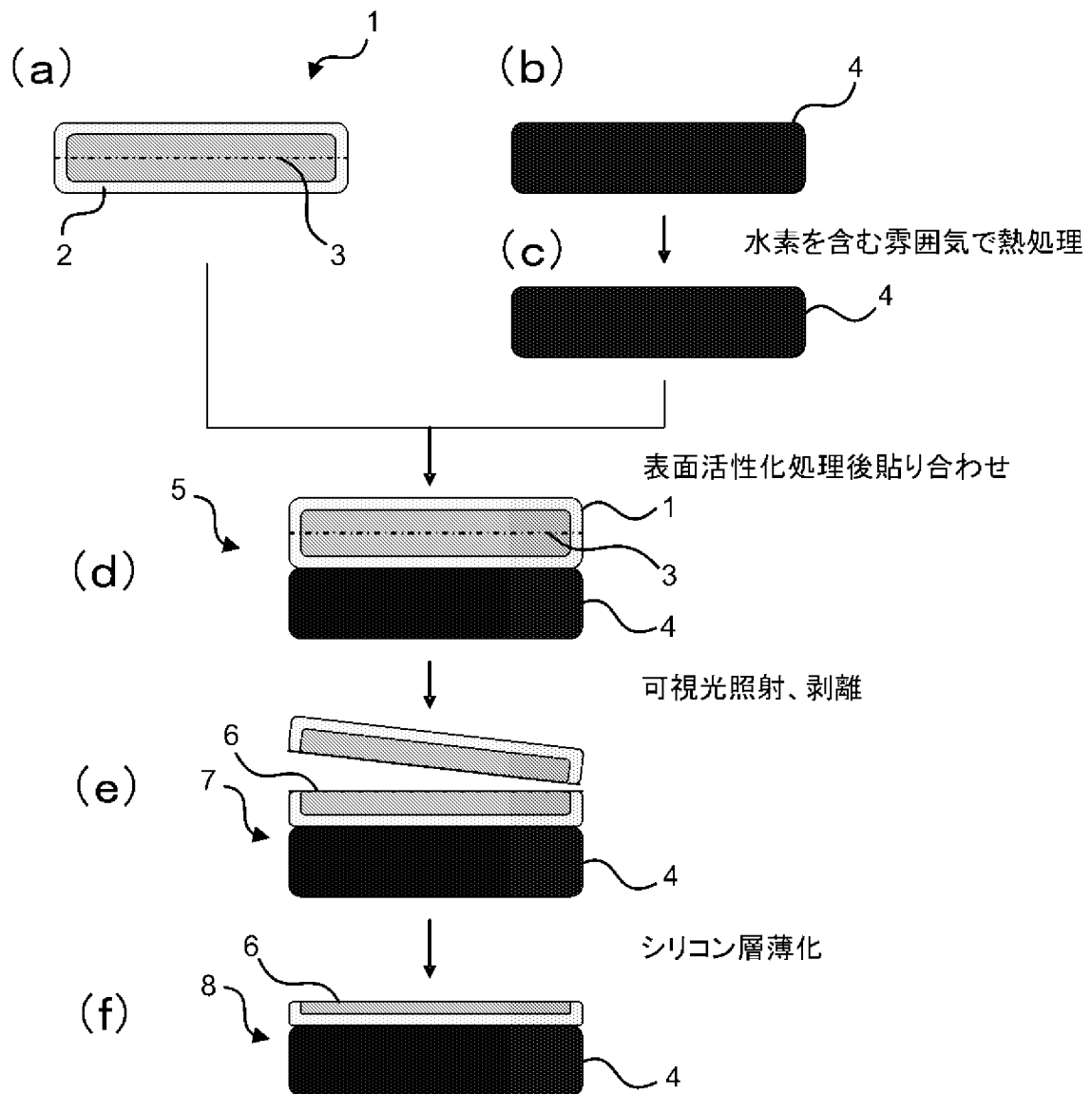
符号の説明

- [0060]
- 1 シリコン基板
 - 2 絶縁膜（シリコン酸化膜）
 - 3 イオン注入領域
 - 4 サファイア基板
 - 5 貼り合わせ基板（接合体）
 - 6 シリコン薄膜
 - 7 ウェハ
 - 8 ハイブリッド基板（SOS基板）

請求の範囲

- [請求項1] 半導体基板の表面からイオンを注入してイオン注入領域を形成し、上記半導体基板のイオン注入した表面と支持基板の表面とを直接又は絶縁膜を介して貼り合わせた後、上記イオン注入領域で半導体基板を剥離させて支持基板上に半導体層を有するハイブリッド基板を得るハイブリッド基板の製造方法であって、
上記支持基板を予め還元性雰囲気中で熱処理した後に上記半導体基板と貼り合わせることを特徴とするハイブリッド基板の製造方法。
- [請求項2] 上記支持基板の熱処理温度は、900℃以上であることを特徴とする請求項1に記載のハイブリッド基板の製造方法。
- [請求項3] 上記支持基板の熱処理温度は、1100℃以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のハイブリッド基板の製造方法。
- [請求項4] 上記還元性雰囲気は、水素又は水素を含む不活性ガス雰囲気であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハイブリッド基板の製造方法。
- [請求項5] 上記半導体基板は、シリコン、シリコン-ゲルマニウム、炭化ケイ素、ゲルマニウム、窒化ガリウム、酸化亜鉛、ガリウム砒素からなる群から選ばれるいずれかの材料からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のハイブリッド基板の製造方法。
- [請求項6] 上記支持基板は、シリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サファイア、ダイヤモンド、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、酸化亜鉛、石英及びホウ珪酸ガラスからなる群から選ばれるいずれかの材料からなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のハイブリッド基板の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のハイブリッド基板の製造方法により得られたハイブリッド基板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/069487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L27/12(2006.01) i, H01L21/02(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)
H01L27/12, H01L21/02

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	WO 2010/137587 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 December 2010 (02.12.2010), entire text; all drawings & JP 2010-278337 A & US 2012/0119323 A1 & EP 2437281 A1 & KR 10-2012-0041164 A	1-7
Y	JP 2005-019872 A (Hitachi Cable, Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), paragraphs [0046] to [0047] & US 2005/0042789 A1	1-7
A	WO 2011/077608 A1 (Panasonic Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), entire text; all drawings & JP 2011-138818 A & TW 201133805 A	1-7

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 October, 2013 (11.10.13)	Date of mailing of the international search report 22 October, 2013 (22.10.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L27/12(2006.01)i, H01L21/02(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 (IPC))
 Int.Cl. H01L27/12, H01L21/02

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
Y	WO 2010/137587 A1 (信越化学工業株式会社) 2010.12.02, 全文、全 図 & JP 2010-278337 A & US 2012/0119323 A1 & EP 2437281 A1 & KR 10-2012-0041164 A	1-7
Y	JP 2005-019872 A (日立電線株式会社) 2005.01.20, 段落【004 6】-【0047】 & US 2005/0042789 A1	1-7
A	WO 2011/077608 A1 (パナソニック株式会社) 2011.06.30, 全文、全 図 & JP 2011-138818 A & TW 201133805 A	1-7

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 11.10.2013	国際調査報告の発送日 22.10.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 右田 勝則 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50	9173
---	--	----	------