

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/016586 A1

(43) 国際公開日

2010年2月11日(11.02.2010)

PCT

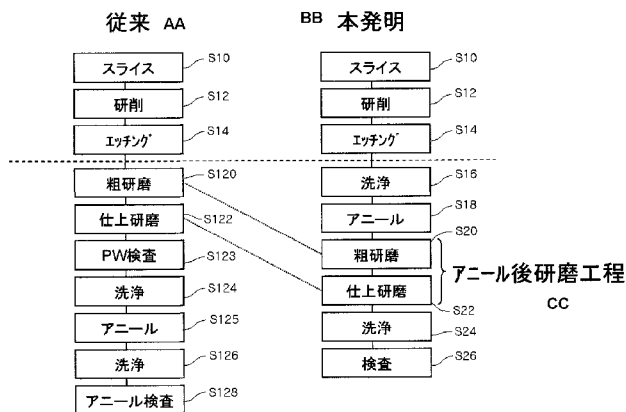
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/324 (2006.01) C30B 33/02 (2006.01)
C30B 15/04 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01) H01L 21/322 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064052
- (22) 国際出願日: 2009年8月7日(07.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-205818 2008年8月8日(08.08.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): SUMCO TECHXIV株式会社(SUMCO TECHXIV CORPORATION) [JP/JP]; 〒8568555 長崎県大村市雄ヶ原町1324番地2 Nagasaki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐土原 晋弥(SADOHARA, Shinya) [JP/JP]; 〒8568555 長崎県大村市雄ヶ原町1324番地2 SUMCO TECHXIV株式会社内 Nagasaki (JP).
- (74) 代理人: 相川 俊彦(AIKAWA, Toshihiko); 〒1710022 東京都豊島区南池袋二丁目12番5号 第3中野ビル 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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR WAFER

(54) 発明の名称: 半導体ウェーハの製造方法

[図3]



AA CONVENTIONAL METHOD	S125 ANNEALING
BB METHOD OF THIS INVENTION	S126 CLEANING
CC POLISHING STEPS AFTER ANNEALING	S128 ANNEALING INSPECTION
S10 SLICING	S16 CLEANING
S12 POLISHING	S18 ANNEALING
S14 ETCHING	S20 ROUGH POLISHING
S120 ROUGH POLISHING	S22 FINAL POLISHING
S122 FINAL POLISHING	S24 CLEANING
S123 PW INSPECTION	S26 INSPECTION
S124 CLEANING	

(57) Abstract: Provided is a silicon wafer manufacturing method by which oxygen concentration of a surface layer can be kept at a predetermined level or higher, while more effectively promoting generation of a defect-free layer. Thus, strength of the wafer surface layer can be improved compared with normal annealed products, while ensuring the COP-free zone. In the method for manufacturing a silicon wafer having nitrogen and oxygen added thereto, a silicon single crystal having nitrogen added thereto is grown by a Czochralski method, a silicon single crystal wafer is obtained by slicing the grown silicon single crystal, and heat treatment is performed to the sliced silicon single crystal wafer under atmosphere containing at least hydrogen gas or an inert gas. Then, the heat-treated silicon single crystal wafer is polished, and a surface layer which is obtained by heat treatment and has COP defects removed therefrom is polished until the topmost surface has a predetermined oxygen concentration.

(57) 要約: 欠陥層の生成をより効果的に促しつつ、表層の酸素濃度を所定以上に保てるシリコンウェーハの製造方法を提供する。これにより、COPフリーゾーンを確保しながら通常のアニール品より

もウェーハ表層の強度を高めることができる。窒素及び酸素が添加されたシリコンウェーハを製造する方法であって、チコラルスキー法により窒素を添加したシリコン単結晶を育成し、該育成されたシリコン単結晶をスライスしてシリコン単結晶ウェーハとし、該スライスされたシリコン単結晶ウェーハに、水素ガス、不活性ガスのうちいずれか1以上を含む雰囲気下で熱処理を施した後、該熱処理を施したシリコン単結晶ウェーハに研磨を施し、前記熱処理により得られたCOP欠陥が排除された表層を、最表面が所定の酸素濃度となるまで研磨することを特徴とするシリコンウェーハの製造方法を提供する。

WO 2010/016586 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：半導体ウェーハの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒素及び酸素が添加されたシリコンウェーハの製造方法に関し、特に、熱処理後のウェーハ表面の酸素濃度不足による強度低下を防止できるシリコンウェーハの製造方法に関する。

背景技術

[0002] デバイスプロセスの高集積化・微細化のため、シリコンウェーハに対して、表層のデバイス活性領域の完全性と、その強度の向上が求められている。更には、バルク中における酸素析出物等からなる内部微小欠陥（BMD：Bulk Micro Defects）による金属等の不純物を捕獲するゲッターリング能力の向上が求められている。

[0003] このため、チョクラルスキー法により窒素添加したシリコン単結晶インゴットを育成し、grown-in欠陥の成長を抑制して酸素析出が促進されている。このインゴットをスライスし、シリコン単結晶ウェーハを切り出し、これを鏡面研磨する。そして、鏡面研磨したシリコン単結晶ウェーハをアルゴンガスや水素ガスなどを用い、1100～1350℃で長時間の熱処理（高温アニール処理）や、急速加熱・急速冷却装置を用いた熱処理（RTA処理）や、これらの熱処理を組み合わせたものを施すことにより、ウェーハの表層を無欠陥層とし、かつバルク部にはBMDを高密度で形成することができる。このようにして、表層の完全性とバルク中のBMD密度増加の両方を実現させている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] ところで、上記熱処理において、熱処理炉内の雰囲気や熱処理炉等から不必要なボロンやリン等がウェーハ表面に付着したり、ウェーハ中に含有されているボロンやリン等がウェーハ表面より気化すると同時にウェーハ表面の別の位置に付着したりしてウェーハ表面から内部に拡散することにより、ウェーハ表面のキャリア濃度が変化してしまうことがある。このため、スライ

スされたシリコンウェーハに、水素ガス、不活性ガスのうちいずれか1以上を含む雰囲気下で熱処理を施した後、該熱処理後のシリコンウェーハに鏡面研磨を施すことにより、熱処理中にボロンやリン等が気化若しくは付着して表層のボロンやリン等のいわゆるドーパントが拡散した領域をシリコンウェーハ表面から除去する窒素ドーパニールウェーハの製造方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

[0005] また、CZ法によるシリコンウェーハに水素等の雰囲気下で熱処理を施し、酸化熱処理を行い、酸化膜剥離を行い、次いで最終鏡面研磨を施すシリコンウェーハの製造方法が提案されている（例えば、特許文献3参照）。また、メモリーICのホールドタイムを向上させるために、 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1280^{\circ}\text{C}$ で1時間以上熱処理を施し、表面層を $0.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 除去することが提案されている（例えば、特許文献4参照）。そして、シリコンウェーハ表面の欠陥及び汚損（Surface Particle and Defect）を低減させるために、シリコンウェーハを酸化雰囲気または不活性雰囲気中で $1000^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度で $0.5\sim 5$ 時間熱処理し、シリコンウェーハ主表面を鏡面研磨することが提案されている（例えば、特許文献5参照）。

[0006] 更に、鏡面研磨されたシリコンウェーハを熱処理し、熱処理後のウェーハの表面を再度研磨することにより、熱処理工程でウェーハ表面に生じたヘイズや異物の焼き付きやシリコンウェーハ裏面に形成された治具との接触痕を除去するシリコンウェーハの製造方法が開示されている（例えば、特許文献6参照）。また、COPフリー領域を拡大し、平坦度を向上し、キズをなくし、シリコンウェーハ表面のヘイズを小さくし、シリコンウェーハ表面に異物が残存しないようにし、Bを添加したPタイプウェーハにおいてはB濃度の低下が抑制されて基板抵抗値がシリコンウェーハ深さ方向に一定となるようにするために、表面をエッチングし、そのシリコンウェーハを $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$ で $1\sim 24$ 時間熱処理し、シリコンウェーハの片面もしくは両面を鏡面研磨する、シリコンウェーハの製造方法が開示されている（例えば、特許文献7参照）。更に、熱処理中のドーパント汚染を効果的に除去するた

めに、シリコンウェーハに、水素ガスを含む雰囲気下での熱処理後、そのシリコンウェーハに鏡面研磨を施す、シリコンウェーハの製造方法が開示されている（例えば、特許文献8参照）。

特許文献1：特開2002-43318号公報

特許文献2：特開2007-242920号公報

特許文献3：特開平11-260677号公報

特許文献4：特公平3-19687号公報

特許文献5：特開平5-144827号公報

特許文献6：特開2006-4983号公報

特許文献7：特開2003-257981号公報

特許文献8：特開2007-242920号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上述のような熱処理工程においては、主に、COPの消滅（無欠陥層の生成）やドーパントの表層拡散の問題として認識されてきた。或いは、熱処理後の表層のコンタミ、キズ、ヘイズ等をなくすために、表層を除去することが検討されてきた。更に、このような表層の欠陥除去の結果としてICのホールドタイムの向上等に寄与することができた。一方、シリコンウェーハ中の酸素については、ゲッタリングサイトとしてバルク部にある程度以上の酸素濃度を維持することは重要であると認識されているが、表層の酸素濃度については、無欠陥層の生成をより効果的に促し、無欠陥層をより深くするため、少ない方がより好ましいことであると信じられてきた。実際、熱処理工程における雰囲気は、水素及び／又は不活性ガスが好ましいことが知られており、酸素を含まない雰囲気で熱処理を行えば、表層の酸素は気相に拡散する。従って、表層の酸素濃度は著しく低下するが、このような表層近傍の酸素濃度の低下は欠陥の消滅に寄与し、シリコンウェーハに好ましい影響を及ぼすと考えられてきた。ところが、酸素濃度が及ぼすその他の影響については十分に研究されていない。

課題を解決するための手段

- [0008] 以上のような問題点に鑑み、本発明者は、酸素濃度がシリコンウェーハに及ぼす影響を鋭意研究したところ、特に表層の酸素濃度の低下に伴って、シリコンウェーハの強度（例えば、転位抑制能）が低下することを新たに見出した。例えば、表層の酸素濃度が特に低く表面の無欠陥層が十分深いシリコンウェーハであっても、強度が十分でないため、結果として転位欠陥等が表面近傍で発生してしまうシリコンウェーハもあった。そこで、無欠陥層が十分深いシリコンウェーハであって、かつ、シリコンウェーハの強度を担保可能な酸素濃度（以下、「臨界酸素濃度」という）を有するシリコンウェーハの製造方法を提供する。
- [0009] また、表面の無欠陥層の深さ（以下、「無欠陥深さ」という）は、表面酸素濃度よりも熱処理の温度条件や時間によってより大きな影響を受けることを見出し、これを利用した最適な熱処理条件の決定方法を提供する。ここで、インゴットから切り出されたシリコンウェーハの酸素濃度は、表面からバルク部においてほぼ均一と考えられる。シリコンウェーハを不活性雰囲気中で熱処理をすれば、酸素は表面から気相中に拡散するが、シリコンウェーハ内の酸素濃度は、酸素濃度分布に基づく拡散により変化すると考えられ、その濃度分布は比較的予測しやすい。不活性雰囲気での相当な条件での熱処理により、シリコンウェーハの最表面の酸素濃度は、実質0となり、上述の臨界酸素濃度を得ることは困難であるが、この表面の境界条件を用いて、所定の拡散シミュレーション等により、かかる臨界酸素濃度となる表面からの距離（深さ）（以下、「臨界深さ」という）を求めることができる。従って、その臨界深さ分だけ表面研磨して削除すれば、研磨後のシリコンウェーハの表面の酸素濃度は、上記臨界酸素濃度となる。
- [0010] 一方、欠陥がない又は欠陥が消滅した無欠陥層の深さである無欠陥深さは、種々の要素が複雑に絡み合うので、予測は容易ではない。しかし、結晶育成の際の冷却速度や窒素濃度等が一定の範囲内であれば、熱処理の雰囲気及び温度並びに熱処理時間により、この無欠陥深さは、ある程度一義的に決定

される。上記臨界深さは、上記臨界酸素濃度を表面に露出するために研磨により削除されるが、上記無欠陥層はデバイス加工のため後に使用される。従って、上記無欠陥深さは上記臨界深さよりも大きいことが望まれる。

[0011] ここで、熱処理温度及び熱処理時間が、上記臨界深さ並びに上記無欠陥深さに及ぼす影響を調べたところ、上記無欠陥深さに及ぼす影響の方が顕著であることがわかった。つまり、上記臨界深さがほぼ同じであっても、熱処理温度及び／又は熱処理時間を少し変えることにより、上記無欠陥深さを上記臨界深さよりずっと深く（大きく）することができる。従って、研磨後のシリコンウェーハの表面の酸素濃度を上記臨界酸素濃度以上としつつ、更に研磨後の表面から必要な深さの無欠陥層（例えば、デバイス加工のための層）を確保することができる。更に、望ましくは、ゲッタリングサイトとして、所定濃度の酸素析出欠陥（BMD : Bulk Micro Defects）が、この無欠陥層の奥（又は下）に存在することが望ましい。

[0012] 以上より、種々の係数や境界条件などを実験的に求め、拡散シミュレーションを行って、所定の臨界深さを得ることができる熱処理条件（主に、温度及び時間並びにこれらの組合せパターン）を得る。このとき、上記臨界酸素濃度は、転位の発生を実質的に防止できる程の濃度であってよい。また、求める熱処理条件は、上記臨界深さを得るために最低必要な条件であることが好ましい。つまり、熱処理温度は必要最低の温度であり及び熱処理時間は必要最短の時間であることが好ましい。このような熱処理条件を以下「臨界熱処理条件」という。尚、拡散シミュレーションを行うとしたが、もちろん、シミュレーションを一切行わず、試行錯誤等を繰返し、或いは、実験等により求めることもできる。

[0013] 次に、上記無欠陥深さが、上記臨界深さより大きく、かつ、その深さの差が、後工程で必要とされる無欠陥層の深さと同じ若しくはそれ以上となる熱処理条件を決定する。熱処理温度がより高温で及び／又はより長時間で、一般に上記臨界深さはより深くなる傾向がある。表面拡散及びバルク内拡散は、高温又は長時間でより大きくなるからである。一方、上記無欠陥深さも、

熱処理として適当な温度範囲及び時間範囲内において、一般に高温又は長時間でより大きくなるが、その影響の度合いは上述するように、上記臨界深さへの影響の度合いに比べて顕著に高い。そのため、上記臨界熱処理条件よりも、より高温及び／又は長時間となる所定の熱処理条件（以下、「本熱処理条件」という）で熱処理を施せば、上記無欠陥深さが、上記臨界深さより大きく、かつ、その深さの差が、後工程で必要とされる無欠陥層の深さと同じ若しくはそれ以上となることが期待される。

[0014] このようにして、本熱処理条件を決定した後、もう一度シミュレーション若しくは実験を行い、上記臨界酸素濃度となる深さ（以下、「再算出深さ」という）を求め、表面研磨により削除する取り代とする。そして、上記無欠陥深さがこの取り代よりも大きく、かつ、取り代を除去した後であっても、後工程で必要とされる無欠陥層の深さが十分確保できることを確認することが好ましい。これが十分でない場合は、上記本熱処理条件をより高温及び／又は長時間にして、再度上述の本熱処理条件の算出を繰り返す。これにより、最適の熱処理条件である本熱処理条件が決定され、この方法により、シリコンウェーハを大量に製造することができる。また、この製造方法により、望ましい欠陥密度分布を有するシリコンウェーハを製造し提供することができる。

[0015] より具体的には、以下のようなものを提供することができる。

（１）窒素及び酸素が添加されたシリコンウェーハを製造する方法であって、チョクラルスキー法により窒素を添加したシリコン単結晶を育成し、該育成されたシリコン単結晶をスライスしてシリコン単結晶ウェーハとし、該スライスされたシリコン単結晶ウェーハに、水素ガス及び／又は不活性ガスを含む雰囲気下で熱処理を施した後、該熱処理を施したシリコン単結晶ウェーハに研磨を施し、前記熱処理により得られたCOP欠陥が排除された表層を、最表面が所定の酸素濃度となるまで研磨することを特徴とするシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。

[0016] ここで、所定の酸素濃度とは、シリコンウェーハの表層が十分な強度（例

例えば、耐転位性)を有する濃度を意味することができる。酸素を含まない雰囲気中で熱処理を行った場合、所定の温度以上では酸素の表面からの外方拡散が生じ、表面の酸素濃度は実質ゼロとなる。そのため、シリコンウェーハ内部で酸素の拡散による移動が生じる。この拡散は、1方向で非定常の拡散方程式により比較的容易にシミュレーションにより求めることができる。また、必要に応じて予備実験を繰り返すことにより、シミュレーションに必要な係数、境界条件等を求めることができ、また、実際とのズレを補正することもできる。一般には、高温になると、また、長時間になると、研磨すべき深さが深くなる。一方、無欠陥層深さは、温度及び時間、更に、窒素濃度に大きく依存し、所定の酸素濃度となる深さの変化よりも、より鋭敏に温度及び時間に影響を受ける。つまり、高温になると、そして、長時間になると、無欠陥層はより深くなり、その深くなる度合いは、所定の酸素濃度となる深さの度合いよりも大きい。また、水素ガス及び／又は不活性ガスを含む雰囲気下での熱処理は、より好ましくは水素ガス及び／又は不活性ガスのみからなる雰囲気下での熱処理であり、好ましくは水素ガスのみからなる雰囲気下での熱処理である。そして、最表面が所定の酸素濃度となるまで研磨するとは、研磨した結果現れる表面の酸素濃度が実質的に所定の濃度若しくはおよそ所定の濃度となるまで研磨することを意味してよい。また、所定の濃度若しくはそれ以上の濃度となるまで研磨することを含んでよい。

- [0017] (2) 前記研磨は、前記熱処理を施したシリコン単結晶ウェーハの両面に対して行うことを特徴とする上記(1)記載のシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。
- [0018] (3) 前記所定の酸素濃度は、 1×10^{17} atoms/cm³以上であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。
- [0019] (4) 前記熱処理は、1100℃以上で行うことを特徴とする上記(1)から(3)のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。この熱処理温度は、シリコンの融点未満である。好ましくは、13

00°C以下である。

- [0020] (5) 更に、前記熱処理を施す前に、スライスしたシリコン単結晶ウェーハの表面をエッチングすることを特徴とする上記(1)から(4)のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。
- [0021] (6) 所定濃度の窒素及び酸素が添加されたシリコンウェーハを製造する方法であって、該シリコンウェーハを、非酸化性雰囲気下で熱処理を施した場合に、表面からの所定の深さDにおいて酸素濃度が臨界濃度となる熱処理条件を予め求め、この予め求めた熱処理条件以上の高温若しくは長時間の熱処理(以下「高/長熱処理」という)を行うことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。
- [0022] ここで、酸素の臨界濃度とは、シリコンウェーハの表層が十分な強度(例えば、耐転位性)を有する濃度を意味することができる。
- [0023] (7) 前記臨界濃度が、 1×10^{17} atoms/cm³以上であることを特徴とする上記(6)に記載のシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。
- [0024] (8) 前記高/長熱処理により熱処理を行った場合、無欠陥層深さが前記所定の深さDよりも深いことを特徴とする上記(6)又は(7)に記載のシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。
- [0025] (9) 前記高/長熱処理後のシリコンウェーハの表層から前記所定の深さDだけ除去することを特徴とする上記(6)から(8)のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。

発明の効果

- [0026] 以上のように、予測がより容易な表面酸素濃度及び表層酸素濃度に基づく熱処理条件での熱処理を施し、該表面酸素濃度又は表層酸素濃度に基づく取り代を研磨により取り除いて、最表面の酸素濃度を所定の範囲にすることにより、表層の十分な深さの無欠陥層を確保すると共に、転位等の抑制能が十分な強いシリコンウェーハを製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]本発明の実施例のシリコンウェーハのSIMSによる酸素濃度デプスプロ

ロファイル結果を示すグラフである。

[図2] S I R Dで測定した転位発生レベルを表層酸素濃度でプロットしたグラフである。

[図3]比較例と参照しつつ、本発明の実施例の加工工程のフローを示す図である。

[図4]本発明の実施例において、酸素濃度とウェーハの深さの関係を示すグラフである。

[図5]本発明の実施例において、欠陥密度とウェーハの深さの関係を示すグラフである。

[図6]本発明の実施例において、ウェーハの換算深さと酸素濃度との関係を実験値及びシミュレーション値において示すグラフである。

[図7]図6のグラフの換算深さが0.2までを拡大したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、図面を参照しつつ、本発明の実施例について詳しく説明するが、以下の記載は、本発明の実施例を説明するためになされたもので、本発明はこれらの実施例に限定するものではない。また、同一若しくは同種類の要素については、同一若しくは関連性のある符号を用い、重複する説明は省略する。

[0029] [酸素濃度]

一般に、CZ法で製造されたシリコンウェーハ中の酸素濃度は、結晶引上げによる単結晶インゴットの製造過程で決定され、スライスされるインゴットの部位（ショルダー部等）によりその濃度は変化するが、1枚のシリコンウェーハ中における酸素濃度は、ほぼ一定と考えられる。この酸素濃度は、例えば、サンプル検査等により求めることができる。熱処理におけるシリコンウェーハの酸素の主な拡散は、表面及び裏面からの気相拡散と、シリコンウェーハ内部の酸素濃度分布をドライビングフォースとする固体内拡散とからなる。従って、比較的初期の段階では、スライスしたときの酸素濃度を無限大位置での酸素濃度とおき、一方、所定の温度で熱処理を開始してからの

表面の酸素濃度を0（若しくは実質的に0に相当する実験値）と置いた、一次元非定常の拡散モデルを仮定することができる。例えば、バルク内（無限大位置）の酸素濃度を $C_1 : 1 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ とし、表面の酸素濃度を $C_0 : 1 \times 10^{16} \text{atoms/cm}^3$ とし、拡散係数 D が一定であると仮定する。そして、臨界酸素濃度として、 $1 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ が所定深さ（例えば、 $4 \mu\text{m}$ ）で得られる熱処理条件を求めることになる。この臨界深さは、正確な取り代とすることができるかを考慮した研磨の容易性から考えられる深さ、表面にできやすいキズ、コンタミ等の他の表面特異要因を取り除くのに好ましい深さ等を考慮して予め決定される。一般に好ましくは、 $4 \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは、 $6 \mu\text{m}$ 以上である。また、取り代が多すぎると生産性が低下するので、 $12 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $10 \mu\text{m}$ 以下である。具体的には、例えば、次の拡散方程式を上述のような境界条件で解くことができる。

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2) \quad (\text{式1})$$

ここで、 $C = (C(x) - C_0) / C_1$ であり、 $z = x / (2 \times (D \cdot t)^{0.5})$ である。ここで、 x の単位は μm である。約 1200°C の酸素の拡散係数 D は、 $3.67 \times 10^{-10} (\text{cm}^2/\text{sec})$ と見積もることができる（参照：図6.5（第247頁）「半導体シリコン結晶工学」志村史夫著 丸善株式会社発行）。従って、 $z = 2.61 \cdot x / \sqrt{t}$ とすることができる。

[0030] また、計算では必ずしも実際の濃度分布を正確に求めることはできないので、実験により、臨界熱処理条件を決定することもできる。例えば、種々の条件（例えば、 1150°C 以上、 1250°C 以下の温度で、0.5時間以上、10時間以下の範囲で数種類の組合せ条件）を用いて、表面からの酸素濃度分布を調べ、一覧表若しくはグラフにプロットすることにより、臨界酸素濃度を上記所定の臨界深さで得られる熱処理条件を選出する。

[0031] [実施例]

実験用試料として $\phi 300 \text{mm}$ 窒素ドープ結晶（窒素ドープ量： 6×10^1

$3 \sim 1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$) を準備し、スライス後、アルカリエッチングを行った。尚、窒素ドーピング結晶は、水冷パイプによる強制冷却機構付結晶引き上げ機による急冷タイプ結晶であり、本結晶に含まれるボイド欠陥サイズは約 $70 \sim 100 \text{ nm}$ に制御されたものである。

[0032] アルカリエッチング後、アルゴン雰囲気下で 1200°C で 2 時間アニール処理を行った。アニール処理後、両面で $8 \sim 12 \mu\text{m}$ (片面 $4 \sim 6 \mu\text{m}$) 取り代条件で研磨 (粗研磨及び仕上げ研磨) を行い、更に最終洗浄を行った。最終洗浄後のウェーハについて SIMS による酸素濃度デプスプロファイル測定と表面強度測定評価を行った。

[0033] SIMS による酸素濃度デプスプロファイル結果を図 1 に示す。図 1 では、片面 $4 \mu\text{m}$ 研磨したものを実施例 (1) として、片面 $7 \mu\text{m}$ 研磨したものを実施例 (2) とした。通常アニール品 (比較例) では表層酸素濃度が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 程度まで落ち込んでいるのに対して、アニール後、 4 又は $7 \mu\text{m}$ 研磨処理を行うことで、表層酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 又は $2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 程度まで上昇していることが分かる。尚、バルクの酸素濃度は、約 $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

[0034] 次に表層強度評価を行った。手順としては、試料をエピ炉に投入し、最高温度 1180°C での急速昇降温熱処理を施した。その後、SIRD (Scanning Infrared Depolarization) を用いて、エピ炉内のウェーハ保持サセプターとウェーハとの接触部に生じる微小ストレスの発生レベルを測定するという手法をとった。尚、実験用のリファレンス試料として、アニール処理を行っていないアニール用サブストレートと通常のアニール品 (研磨後にアニール処理) を使用した。実験に使用した試料水準は下記のようになる。

水準 (1) [実施例 (1)]

アニール後研磨品 (研磨取り代: 片面 $4 \mu\text{m}$ 、表層酸素濃度: $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$)

水準 (2) [実施例 (2)]

アニール後研磨品 (研磨取り代: 片面 $7 \mu\text{m}$ 、表層酸素濃度: $2 \times 10^{17} \text{ ato$

ms/cm³)

水準 (3) [比較例PW (ポリッシュド・ウェーハ)]

アニールサブストレート (リファレンス、表層酸素濃度: 1.3×10^{17} atoms/cm³)

水準 (4) [比較例AN]

通常アニール品 (リファレンス、表層酸素濃度: 0.1×10^{17} atoms/cm³)

[0035] 結果を図2に示す。図2の横軸は表層酸素濃度、縦軸はSIRDで測定した転位発生レベルである。この図より、アニール後研磨により表層酸素濃度を高めることで、通常のアニール品に比べ転位の発生量は低減しており、表層強度がPW品同等レベルにまで向上したことが確認できる。尚、水準(1)と水準(2)のCOPフリーゾーンはそれぞれ10μmと8μm確保できていることを確認した。

[0036] 更に、従来のアニール品の加工フロー (図3参照) によれば、まず、単結晶インゴットを引上げ、これをスライスしてウェーハを得て (S10)、このウェーハの表面を研削し (S12)、更にエッチングし (S14)、そして、粗研磨し (S120)、仕上げ研磨し (S122)、表面性状 (含む形状) の検査をし (S123)、表面等を洗浄した後 (S124)、アニール処理をして (S125)、再度洗浄し (S126)、検査工程 (最終品質チェック) を経て (S128)、シリコンウェーハ製品として出荷する。一方、本発明では、スライスからエッチングまで (S10~S14) は、同様であるが、その次に、アニール前の洗浄をし (S16)、アニールして (S18)、アニール後に粗研磨 (S20) 及び仕上げ研磨 (S22) を実施する。尚、取り代により、粗研磨 (S20) を割愛することもできる。このようにアニール後に研磨工程を設け、表層を削除することにより、表層 (及び表面) の酸素濃度を高めてウェーハ表層の強度を上げて転位発生を抑制し、リーク不良発生を減らすことができる。その後、洗浄し (S24)、検査をして (S26)、出荷される。本発明では、例えば、単結晶インゴットを引

上げ、これをスライスしてウェーハを得て、このウェーハの表面をエッチングした後、アニール処理をして、研磨して表面性状（含む形状）や最終品質を調べる検査工程を経てシリコンウェーハ製品を出荷するため、検査工程を減らし生産性を向上することが可能である（図3参照）。

[0037] 上述の実施例1及び2と同様な方法で試料を準備し、熱処理の条件を、1150℃×1時間、1175℃×1時間、1200℃×1時間、1200℃×2時間とした実施例3～6（表1参照）を準備した。これらの酸素濃度の深さ方向のプロファイルを図4に示す。図4から分かるように、熱処理条件が1150℃で1時間のものは、他に比べ酸素濃度が全深さで高く、酸素の気相拡散が他の条件よりも少なく、バルク内の酸素拡散による酸素濃度の減少も緩やかである。一方、1175℃、1200℃で熱処理した試料では、酸素濃度の差が比較的小さく、特に、1200℃では、1時間行ったものの方が、2時間行ったものよりも酸素濃度が低い傾向にあり、実験誤差による影響を必ずしも無視できないと考えられる。従って、臨界酸素濃度を得るための熱処理条件はばらつきも考慮して決定されることが好ましい。逆に言えば、臨界酸素濃度をばらつきを考慮し、少し高めに設定すれば、温度や時間等の熱処理条件を多少変えて、下記の無欠陥深さを変えることを行ってもあまり問題にならないことが推定される。

[0038] 図5に欠陥密度の深さ方向のプロファイルを示す。この図から、処理温度が高くなると欠陥フリーの深さが深くなり、同じ1200℃では、時間が長くなると欠陥フリーの深さが深くなることがわかる。図4の結果と合わせて考えれば、1200℃で1時間及び2時間行った熱処理では、酸素濃度は実質変化しないのに、無欠陥深さが大きく変化することが明らかとなった。これらの結果を下の表にまとめる。

[0039]

[表1]

	アニール条件	COPフリーゾーン	ウェハ表面から4 μ m深さ位置の酸素濃度
実施例3	1150°C 1hr	0.5 μ m	2×10^{17} atoms/cm ³
実施例4	1175°C 1hr	4 μ m	1.5×10^{17} atoms/cm ³
実施例5	1200°C 1hr	8 μ m	1.5×10^{17} atoms/cm ³
実施例6	1200°C 2hr	13 μ m	1.5×10^{17} atoms/cm ³

[0040] この表1、及び図4及び図5からわかるように、アニール条件を大きく変えても表面酸素濃度はあまり変わらないが、無欠陥層の深さは大きく変化することが分かる。即ち、所定の深さで所定の酸素濃度となるように、シリコンウェーハの初期条件（例えば、酸素濃度、窒素濃度等）を決定し、予備実験若しくはシミュレーションによりアニールによる酸素濃度変化を予測し、アニール条件を好ましい無欠陥深さとなるように設定することにより、無欠陥層が十分深く、機械的強度が十分高いシリコンウェーハを製造することが可能となる。

[0041] 次に、シミュレーションの例を示す。上述した式1は、解析的に求めることができ、 $C = \text{erf}(z)$ と誤差関数で表現できる。これを図1の従来のアニール品と比較して検討する（図6及び7）。アニール品においては、深さ0で測定ができなため異常値を示しているため、深さ0 μ mにおいて酸素濃度が 1×10^{16} atoms/cm³としてプロットする。図6は換算深さ z （横軸）が0.8となるまでの換算酸素濃度を縦軸にとったものである。図中菱形のものが実験値であり、白抜き三角形は、誤差関数に基づく理論値である。理論値と実験値が z の小さいところでよく一致することが分かる。ここで、臨界酸素濃度として、 1×10^{17} atoms/cm³となる酸素濃度を持つ臨界深さを求める。換算深さ z が0.2までの図7において、臨界酸素濃度となる換算酸素濃度は、 $(1 \times 10^{17} - 1 \times 10^{16}) / 1 \times 10^{18} = 0.09$ であるので、対応する臨界換算深さは、 0.08 である。すなわち、臨界深さは、 $x = (3600 \times 2)^{0.5} \times 0.08 / 2.61 = 2.60 \mu\text{m}$ である。図7からわかるように、シミュレーション値と実験値とはよく対応してお

り、何れを用いても同じ結果になる。但し、実験で求められない場合、実験が未実施の場合等では、実験値との違いを認識しつつ、シミュレーション値を用いて臨界深さを求めることができる。例えば、初期条件等を同じにして4時間熱処理を行ったとすると、シミュレーション値を用いれば換算深さはやはり0.08であるので、臨界深さは、 $x = (3600 \times 4)^{0.5} \times 0.08 / 2.61 = 3.68 \mu\text{m}$ となる。このように重要な酸素濃度となる深さを容易にシミュレーション若しくは実験値により求めることができ、安定性に優れたシリコンウェーハを製造することができる。

[0042] また、アニールウェーハをアニール処理後に両面8~20 μm （片面4~10 μm ）研磨することで、アニール処理時の酸素外方拡散により酸素濃度が低下した領域を除去し、最表層の酸素濃度を $1 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ 以上にするすることで、COPフリーゾーンを確保しながら通常のアニール品よりもウェーハ表層の強度を高めることができる。

[0043] 例えば、アニール後に表面及び裏面側をそれぞれ4~10 μm の範囲で研磨することで、COPフリーゾーンを少なくとも3 μm 以上確保しながら、ウェーハ表層の酸素濃度を $1 \sim 5 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ 以上とすることができる。従来のアニール品の10倍以上の表層酸素濃度を確保することができる。これによりウェーハ表層の機械的強度を高めることができる。更に、表層ドーパント汚染除去による表層抵抗の安定化を図ることができる。そして、裏面ボート接触部の突起及びキズ等の除去ができる。また、検査工程をアニール後のみとすることができるので、生産性が向上する。

請求の範囲

- [請求項1] 窒素及び酸素が添加されたシリコンウェーハを製造する方法であって、
- チョコラルスキー法により窒素を添加したシリコン単結晶を育成し、
- 、
- 該育成されたシリコン単結晶をスライスしてシリコン単結晶ウェーハとし、
- 該スライスされたシリコン単結晶ウェーハに、水素ガス及び／又は不活性ガスを含む雰囲気下で熱処理を施した後、
- 該熱処理を施したシリコン単結晶ウェーハに研磨を施し、前記熱処理により得られたCOP欠陥が排除された表層を、最表面が所定の酸素濃度となるまで研磨することを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。
- [請求項2] 前記研磨は、前記熱処理を施したシリコン単結晶ウェーハの両面に対して行うことを特徴とする請求項1記載のシリコンウェーハの製造方法。
- [請求項3] 前記所定の酸素濃度は、 1×10^{17} atoms/cm³以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコンウェーハの製造方法。
- [請求項4] 前記熱処理は、1100℃以上で行うことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法。
- [請求項5] 更に、前記熱処理を施す前に、スライスしたシリコン単結晶ウェーハの表面をエッチングすることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法。
- [請求項6] 所定濃度の窒素及び酸素が添加されたシリコンウェーハを製造する方法であって、
- 該シリコンウェーハを、非酸化性雰囲気下で熱処理を施した場合に、表面からの所定の深さDにおいて酸素濃度が臨界濃度となる熱処理条件を予め求め、

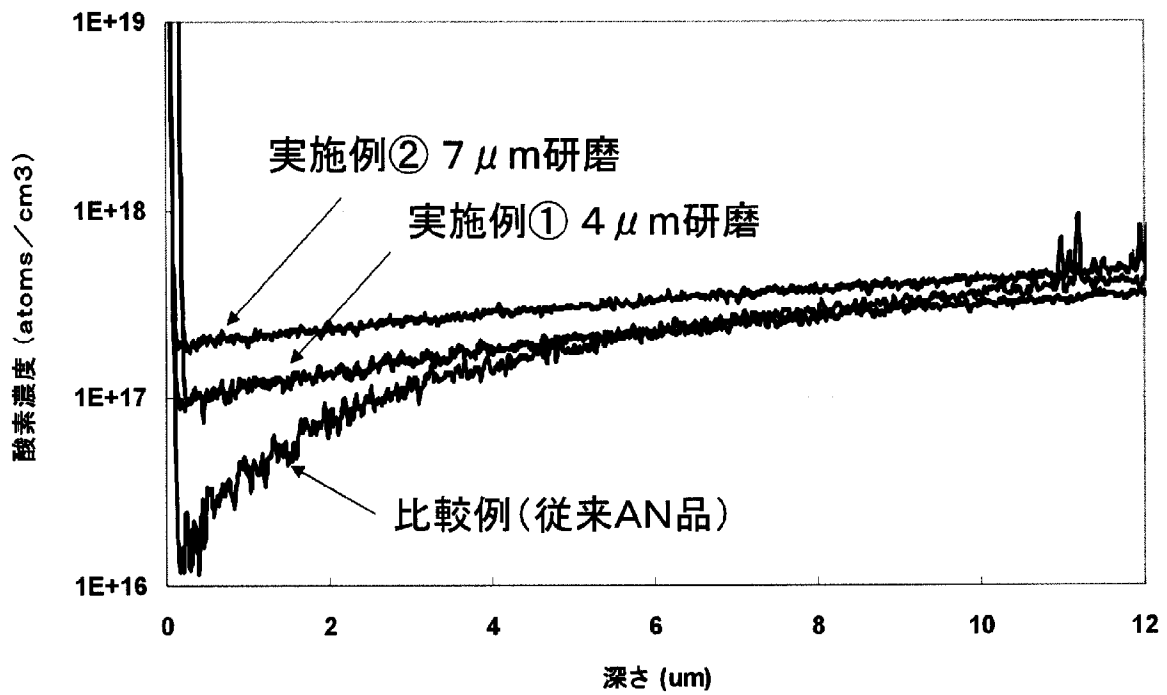
この予め求めた熱処理条件以上の高温若しくは長時間の熱処理（以下「高／長熱処理」という）を行うことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

[請求項7] 前記臨界濃度が、 1×10^{17} atoms/cm³以上であることを特徴とする請求項6に記載のシリコンウェーハの製造方法。

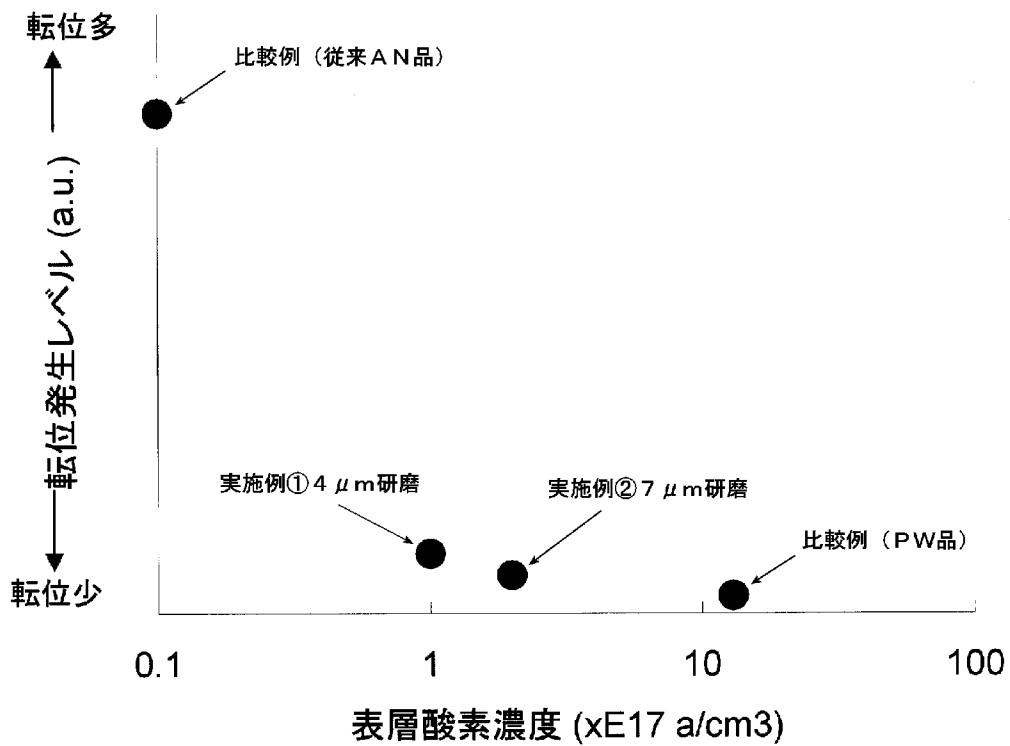
[請求項8] 前記高／長熱処理により熱処理を行った場合、無欠陥層深さが前記所定の深さDよりも深いことを特徴とする請求項6又は7に記載のシリコンウェーハの製造方法。

[請求項9] 前記高／長熱処理後のシリコンウェーハの表層から前記所定の深さDだけ除去することを特徴とする請求項6から8のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法。

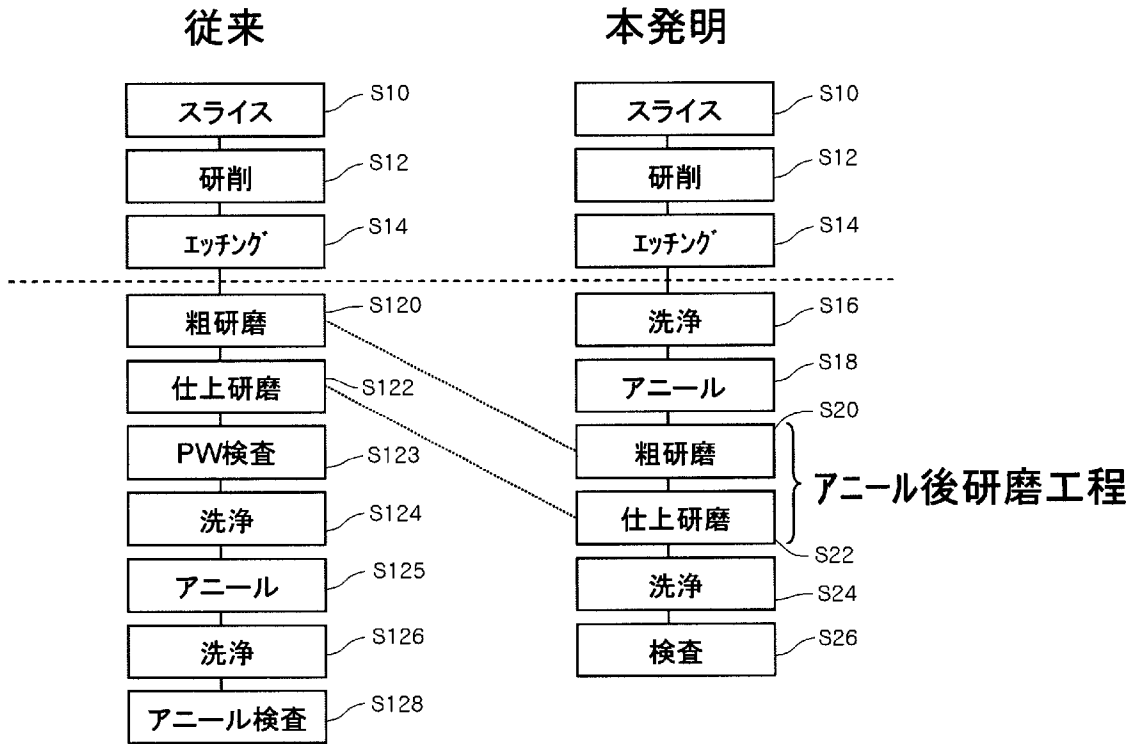
[図1]



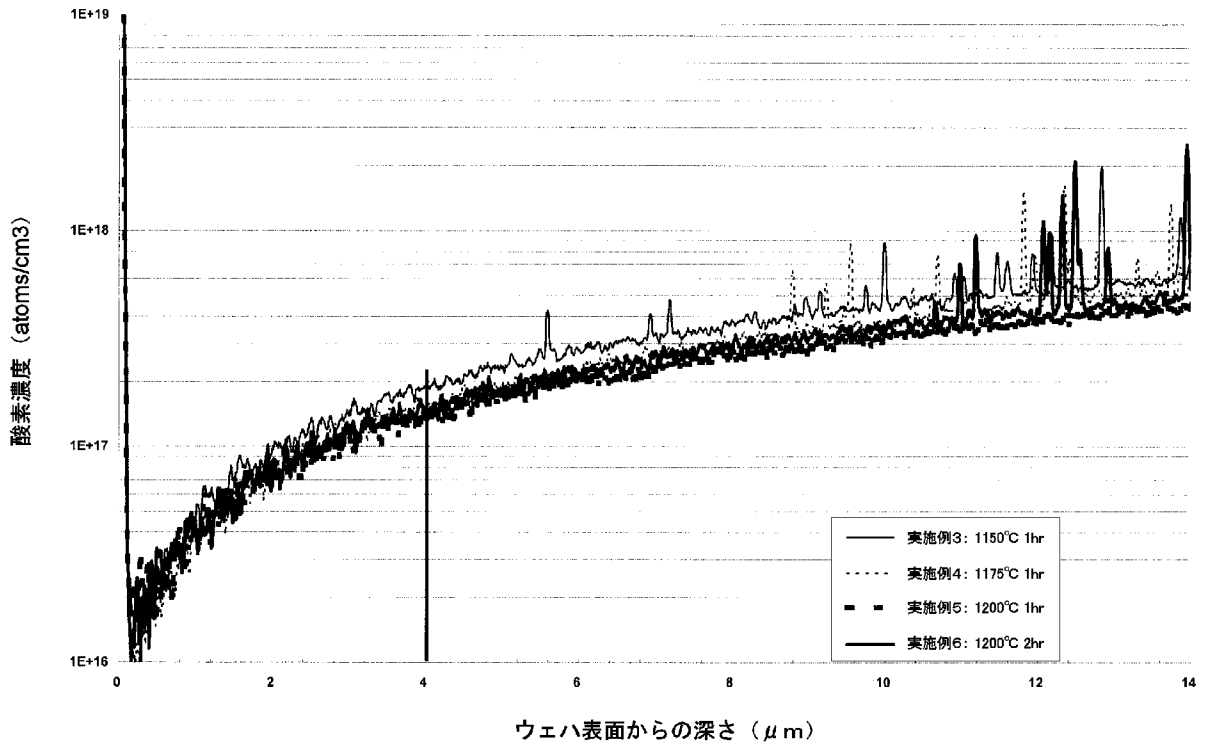
[図2]



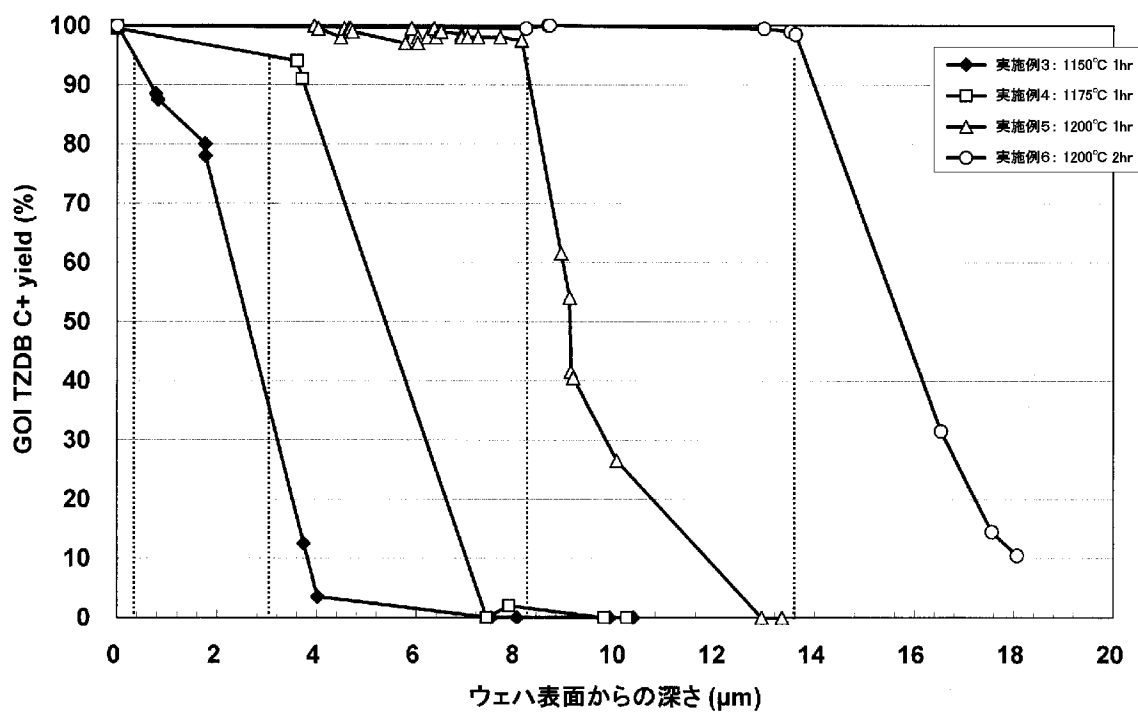
[図3]



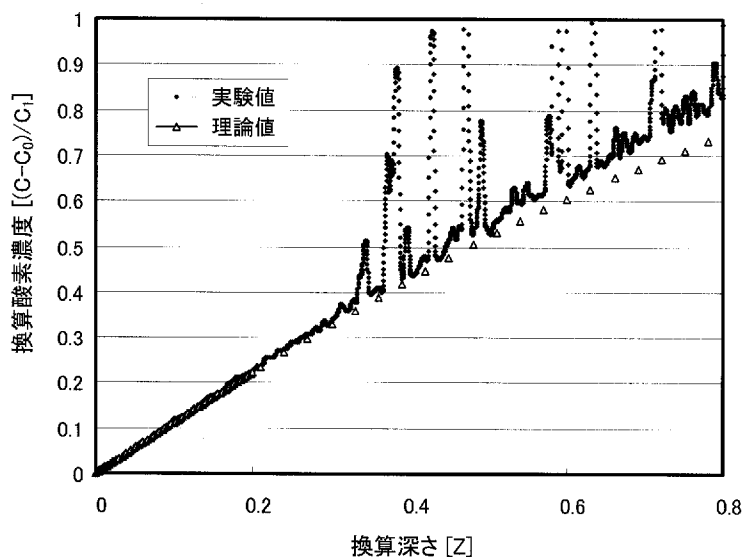
[図4]



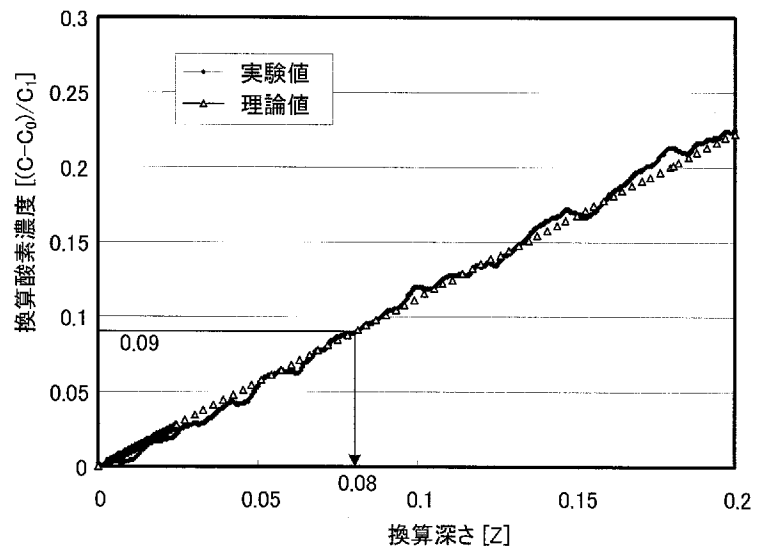
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/064052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/324(2006.01)i, C30B15/04(2006.01)i, C30B29/06(2006.01)i, C30B33/02(2006.01)i, H01L21/02(2006.01)i, H01L21/322(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)
H01L21/324, C30B15/04, C30B29/06, C30B33/02, H01L21/02, H01L21/322

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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	JP 11-168106 A (Fujitsu Ltd.), 22 June, 1999 (22.06.99), Full text; all drawings & US 6200872 B1 & TW 436934 B	1-5
X Y	JP 2008-028355 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 07 February, 2008 (07.02.08), Full text; all drawings & EP 2031647 A1 & WO 2007/148490 A1 & KR 10-2009-0029205 A	6-8 1-5,9
Y	JP 6-302594 A (Mitsubishi Materials Corp.), 28 October, 1994 (28.10.94), Par. Nos. [0001] to [0006] (Family: none)	1-5,9

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 02 September, 2009 (02.09.09)	Date of mailing of the international search report 15 September, 2009 (15.09.09)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064052

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-208940 A (NEC Corp.), 20 August, 1990 (20.08.90), Full text; all drawings (Family: none)	1-5, 9
Y	JP 7-335657 A (Komatsu Electronic Metals Co., Ltd.), 22 December, 1995 (22.12.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-5, 9
Y	JP 9-069526 A (Toshiba Corp.), 11 March, 1997 (11.03.97), Par. Nos. [0001] to [0009] (Family: none)	1-5, 9
A	JP 57-136334 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 August, 1982 (23.08.82), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 8-245294 A (Sumitomo Sitix Corp.), 24 September, 1996 (24.09.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/324(2006.01)i, C30B15/04(2006.01)i, C30B29/06(2006.01)i, C30B33/02(2006.01)i, H01L21/02(2006.01)i, H01L21/322(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. H01L21/324, C30B15/04, C30B29/06, C30B33/02, H01L21/02, H01L21/322

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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	JP 11-168106 A (富士通株式会社) 1999.06.22, 全文, 全図 & US 6200872 B1 & TW 436934 B	1-5
X	JP 2008-028355 A (信越半導体株式会社)	6-8
Y	2008.02.07, 全文, 全図 & EP 2031647 A1 & WO 2007/148490 A1 & KR 10-2009-0029205 A	1-5, 9

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、一般的な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

02.09.2009

国際調査報告の発送日

15.09.2009

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)

杵 哲次

4M

3952

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

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
Y	JP 6-302594 A (三菱マテリアル株式会社) 1994. 10. 28, 段落[0001]-[0006] (ファミリーなし)	1-5, 9
Y	JP 2-208940 A (日本電気株式会社) 1990. 08. 20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5, 9
Y	JP 7-335657 A (コマツ電子金属株式会社) 1995. 12. 22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5, 9
Y	JP 9-069526 A (株式会社東芝) 1997. 03. 11, 段落[0001]-[0009] (ファミリーなし)	1-5, 9
A	JP 57-136334 A (松下電器産業株式会社) 1982. 08. 23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-245294 A (住友シチックス株式会社) 1996. 09. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9