明 細 書

シリコン単結晶ウェーハの熱処理方法とその熱処理装置並びにシリコン単結晶ウェーハとその製造方法

技術分野

この発明は、大量のシリコン単結晶ウェーハを同時にかつ均等に熱処理する熱処理方法並びに製造方法に係り、例えば10枚程度のウェーハを積層して1群となして、これを複数群、各々水平より僅かに傾斜させて垂直方向にスタック配置し、同一炉で所要の熱処理を行うことにより、種々の熱処理、例えば、DZ(Denuded Zone)層形成のための酸素外方拡散熱処理、IG(Intrinsic gettering)能を付与するための酸素析出物によるBMD(Bulk Micro Defect)を生成制御する熱処理、表面COP(Crystal Originated Particle)や基板内部のCOP源となるGrown-in欠陥を消失させてデバイス特性の向上を図る熱処理等、いずれの熱処理においても同時に処理する多数のウェーハに均等にかつ効果的に熱処理を施すことが可能なシリコン単結晶ウェーハの熱処理方法並びにこの熱処理方法を用いた製造方法に関する。

背景技術

半導体デバイスに用いられるシリコンウェーハは、ほとんどが引上げ法(チョクラルスキー法、CZ法)で育成されたものである。このCZ法で育成されるシリコン単結晶には、通常、10^{18}個/cm^3程度の酸素不純物が含まれており、そのままの状態でデバイス製造工程に使用すると、工程中に過飽和な酸素が析出する。

また、この酸素析出物の体積膨張による歪みで二次的に転位、積層欠陥等が発生する。これらの酸素析出物(BMD)及びその二次欠陥は半導体デバイスの特性に大きな影響を及ぼすもので、ウェーハ表面及びデバイス活性層に欠陥がある場合、リーク電流の増大、酸化膜耐圧不良等を引き起す。

また、MOS LSIデバイスの高集積化、微細化に伴い16M DRAMまでは問題視されなかったCZ法シリコン単結晶引上げ時に導入されたGrown-in欠陥が、MOSキャパシタの酸化膜耐圧特性を著しく劣化させることから、64M DRAM以降ではシリコン単結晶基板の表面近傍における結晶性の適否がデバイスの信頼性及び歩留りを大きく左右することになる。

そこで、CZ法による単結晶育成時に酸化膜耐圧特性を改善する方法として、結晶成長速度が0.8mm/min以下の低速で結晶育成することにより、シリコン単結晶基板の酸化膜耐圧特性を大幅に改善できることが提案(特開平2-267195号)されている。

また、シリコン単結晶中のGrown-in欠陥の低減方法として、1150℃～1000℃までの温度範囲における冷却速度を2.0℃/min以下として結晶成長を行わせることが提案(特開平8-12493号)されている。

別手法として、CZ法によって引上げられたシリコン単結晶インゴットに直接、1150℃以上1400℃以下の温度で熱処理をして結晶育成時に導入されたGrown-in欠陥を縮小･消滅させ、ゲート酸化膜の信頼性を向上させることができると特開平5-319988号及び特開平5-319987号公報に開示されている。

また、ウェーハ熱処理としては、特開昭60-231365号公報、特開昭61-193456号公報、特開昭61-193458号公報等に開示されるものがあり、シリコン基板を水素雰囲気下、又は水素含有雰囲気中で950℃から1200℃の温度で5分間以上加熱してシリコンウェーハ表層部に酸素外方拡散促進によるDZ層を形成する方法がある。

一方、ULSIデバイス工程では、高温での熱処理プロセス等で、Fe,Ni,Cuに代表される重金属汚染があり、これら重金属汚染により、ウェーハ表面近傍に欠陥や電気的な準位が形成されると、デバイスの特性が劣化するため、この重金属汚染をウェーハ表面近傍から取り除く必要から、IGや各種のEG(Extrinsic gettering)のゲッタリング手法が従来から用いられている。

今後のデバイスプロセスは、更なる高集積化と高エネルギー·イオン注入を用いたプロセスの低温化が進むことが明らかで、その場合、プロセスにおけるBMDの形成が、プロセス低温化のために困難になることが予測される。従って、低温プロセスでは、高温プロセスに比べ十分なIG効果を得ることが困難である。また、プロセスが低温化しても、高エネルギー·イオン注入等での重金属汚染は避け難く、ゲッタリング技術は必須と考えられる。

通常のCZ法によるシリコンウェーハの高品質化については、これまでDZ-IG処理が広く用いられており、この方法は前述のごとく、ウェーハを1100℃から1200℃程度の温度で高温処理をすることにより、ウェーハ表面近傍の酸素を外方に拡散させて微小欠陥の核となる格子間酸素を減少させ、デバイス活性領域に欠陥の無いDZ(Denuded Zone)層を形成させる。その後、600℃から900℃の低温熱処理で、ウェーハバルク(Bulk)中に酸素析出核を形成するという高温＋低温の二段の熱処理が行われている。

しかしながら、CZ法による単結晶育成時に酸化膜耐圧特性を改善する方法として、前述した結晶成長速度が0.8mm/min以下の低速で結晶育成する方法は、引上げ速度を遅くすることにより生産性を大幅に低下させることになる。また、この方法では格子間シリコン原子リッチの結晶となり過剰の格子間シリコン原子に起因した転位ループ発生の問題もある。一方、シリコン単結晶引上げ時に1150~1000℃までの温度範囲における冷却速度を2.0℃/min以下とする手法もgrown-in欠陥を完全に無くすことは不可能である。

シリコンインゴットに直接1150℃以上1400℃以下の温度で熱処理する方法は、インゴット全体に転位やスリップが発生し製品として利用できない。一方、シリコン基板を水素雰囲気下又は水素含有雰囲気中で900℃から1200℃の温度で熱処理する方法は、確かに表面もしくは表面近傍2μm深さ程度まではgrown-in欠陥は消滅しているものの、熱処理過程でウェーハ表面上に付着し

たパーティクルや、ウェーハ移載に起因する表面キズの除去のため、再度ウェーハ表面を鏡面研磨するとその効果が著しく低減する。

また、トレンチキャパシタのようにウェーハ表面下に8~10μm程度の穴を掘る構造ではgrown-in欠陥は消滅していないので、grown-in欠陥の存在によるリーク電流が生じ、デバイス特性の向上は望めない。

さらに、ウェーハの熱処理の場合、一般的に横型もしくは縦型炉を使用しており、熱処理を受けるウェーハはSiCもしくは石英材質等のボートにより1つのボート支持溝に対してウェーハを1枚搭載する構造になっており、大量のウェーハを同時に処理することは容易でなかった。

そこで、シリコン単結晶ウェーハを大量に熱処理する方法及びその装置として、特開昭57-97622号公報及び特開昭53-25351号公報に開示されるものがあり、これを図18に示す。

これは、シリコン単結晶ウェーハ1を垂直に立てた状態で横方向に複数枚重ね合わせてシリコンボート2上に載置し、この重ね合わされたシリコン単結晶ウェーハ1の両側に押え板3を押圧して支持し、このシリコンボート2上で押圧支持されたシリコン単結晶ウェーハ1を熱処理炉4内で加熱処理する構成である。このように横方向に複数枚重ね合わせたシリコン単結晶ウェーハ1を押え板3で両側から全面に亘って均等に加圧保持しているので、高濃度の深い不純物拡散において反りが小さく且つ拡散深さ、表面濃度等のバラツキを少なくすることができる。

一般に、シリコンウェーハにスリップ転位が発生すると、このシリコン基板で作成したデバイスはスリップ転位部よりリーク電流の増加等の悪影響があり実用に耐えられない。図18に示す熱処理装置においては、シリコンボート2上に横方向に重ね合わされたシリコン単結晶ウェーハ1が載置され、シリコン単結晶ウェーハ1の側端部分がシリコンボート2に接触していることから、重ね

合わされた全てのシリコン単結晶ウェーハ1の各接触部位に熱処理中に転位、及びスリップが生じる問題があり、現在まで、実生産に適用されていない。

上述したように、CZ引上げ時に育成したgrown-in欠陥を完全に消滅させる手法はなく、その対策としてCZシリコン基板表面にシリコンエピタキシャル成長を施す動きが活発になっている。エピタキシャル成長膜は酸化膜耐圧特性は非常に良好であるが、シリコンソース源として$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、さらにウェーハクリーニングのためにHClガスを使用しており、この塩素原子が配管等の腐食を促進し、重金属汚染の問題が生じ易く、また、その製造コストも高くデメリット部分も大きい。

また、酸化膜耐圧特性に影響を及ぼすas grown欠陥の形状は結晶内部に存在する場合には、図17Bに示すごとく、内部が空洞で八面体を基本構造とした多面体であること、及びウェーハの状態に加工した後に表面に露出した場合には、図17Aに示すごとく、四角錐形状の凹形状のピットであり、直径が0.1~0.2μmであること、ウェーハへ切り出した後、鏡面研磨、ウェーハ洗浄を施して表面に現れる欠陥ピット(COP(Crystal Originated Particle))が酸化膜耐圧特性に影響を及ぼしていたことが報告されている。しかし、従来のいずれの熱処理にてもウェーハの表層のCOP 並びに内部のCOPの元となるGrown-in欠陥を低減することはできなかった。

発明の開示

この発明は、DZ層形成のための酸素外方拡散熱処理、IG能を付与するためのBMDを生成制御する熱処理、表面COPやウェーハ内部のgrown-in欠陥を消失させてデバイス特性の改善向上を図る熱処理等、シリコン単結晶ウェーハに施される多様な熱処理に際して、単一の熱処理工程でシリコン単結晶ウェーハの処理枚数を増大させるとともに、高温熱処理雰囲気内で転位及びスリップを

抑制することができるシリコン単結晶ウェーハの熱処理方法の提供を目的としている。

発明者は、シリコン単結晶ウェーハの熱処理に際して、例えば、同一炉内に10枚程度を同時に装入、あるいは100枚を越える大量枚数のウェーハを同時に装入して、いずれのウェーハにも高温熱処理雰囲気内での転位及びスリップを防止して、均一に同じ熱処理効果を及ぼすことが可能な熱処理方法を目的に種々検討した結果、ウェーハを10枚程度積層してこの一群を単位として、水平にあるいは0.5~5°程度、僅かに傾斜させてウェーハの外周の複数箇所を接触支持するボートに載置し、例えば、酸素外方拡散を促進させるための1100℃以上の熱処理を行うと、ボートに載置する一番下のウェーハに転位又はスリップが生じたとしても、これに隣接するウェーハへの伝搬を阻止でき、同時にいずれのウェーハにもDZ層を形成することが可能であることを知見した。

また、発明者は、積層した多数枚を一群としてウェーハを垂直方向に多段に複数群を、装填した熱処理炉の均熱域の範囲内でスタック配置して熱処理すると、転位及びスリップを防止して各ウェーハに均一に同じ熱処理効果を及ぼすことが可能であり、大量のウェーハの熱処理が可能であることを知見した。

すなわち、従来の熱処理炉を用いて従来の3倍以上の数量のウェーハを同時に同一の熱処理を施すことが可能であり、従来の所謂インゴットアニールの熱処理工程で生じるような全体的な転位やスリップの拡大がなく、高生産性、高歩留を達成できることを知見した。

発明者は、さらに種々検討を加えた結果、

1) 前記の傾斜付きボートの奥支柱部にバッファー板(層)及び多数枚を一群とするウェーハ最下層に高温強度に優れた材質、例えばSi、SiC、セラミックス、アルミナ等の円板もしくはリングを設置することにより、転位又はスリップを発生させることがないこと、

2) 酸素単独、もしくは酸素含有雰囲気で熱処理するとウェーハ同士の接着が防止されること、

3) 必要に応じて熱処理するウェーハが研磨処理されていない、あるいは仕上げ研磨処理されていないものを用いた場合は、特にウェーハ同士の接着が防止されることを知見した。

さらに、発明者は、上述のこの発明による熱処理において、1100℃以上に加熱処理する、例えば、昇温時または降温時に1100℃～1350℃で5分～6時間処理することにより、大量のウェーハの表層に各々無欠陥領域(DZ層)を形成させることが可能であることを知見した。

発明者は、無欠陥領域(DZ層)を形成させる熱処理条件の最適化を目的に検討を加えたところ、

1) 1100℃以上までの昇温過程で500℃～900℃の範囲で10分以上4時間以内の定温保持または複数の定温保持等の熱処理を行うとBMDを形成させてIG能を付与できること、

2) 500℃～900℃の範囲の昇温速度を0.5℃/min～5℃/minとして昇温するとBMDを形成させてIG能を付与できること、

3) 1100℃以上に加熱保持した後の降温過程で、500℃～900℃の範囲で10分以上16時間以内の定温保持または複数の定温保持等の熱処理を行うとBMDを形成させてIG能を付与できること、

4) 1100℃以上に加熱保持した後の降温過程で、500℃～900℃の範囲の降温速度を0.5℃/min～5℃/minとして降温するとBMDを形成させてIG能を付与できること、を知見した。

さらに、発明者は、上述のこの発明による熱処理において、1250℃以上、例えば、1280℃～1380℃で5分～6時間、加熱処理することにより、大量のウェーハを同時に処理でき、各々のウェーハの表層COP並びに内部のCOP源となるgrown-in欠陥を低減または消滅できること、また、上記の1250℃以上

の熱処理を施す際に、上述の無欠陥領域(DZ層)を形成させる熱処理、あるいはさらにIG能を付与するための熱処理を併用して、高品質のシリコン単結晶ウェーハを製造できることを知見し、この発明を完成した。

図面の説明

図1Aはこの発明による熱処理方法に使用する熱処理ボートの上面説明図、図1BはAの矢印線における縦断説明図である。

図2は、この発明の熱処理方法によるウェーハの酸化膜耐圧特性の評価を行った結果を示す熱処理温度と良品率との関係を示すグラフである。

図3は、この発明による熱処理方法に使用する熱処理ボートの他の実施例を示す斜視説明図である。

図4は、図3に示す熱処理ボートの縦断説明図である。

図5は、この発明による熱処理方法に使用する熱処理ボートの他の実施例を示す斜視説明図である。

図6は、従来のウェーハの枚葉式ウェーハ移載用のロボットの構成を示す説明図であり、Aは吸着式、Bはすくい上げ方式の構成を示す。

図7は、この発明に使用するウェーハ移載用のロボットの構成を示す上面説明図である。

図8Aは、この発明に使用するウェーハ移載用のロボットの他の構成を示す正面説明図であり、Bはその上面説明図であり、Cは他の実施例を示す上面説明図である。

図9Aは、この発明に使用する熱処理ボートの使用状況の一例を示す説明図であり、Bはその上面説明図である。

図10Aは、この発明に使用する熱処理ボートの構成の一例を示す説明図であり、Bはその上面説明図である。

図11は、ウェーハの表面深さと酸素濃度との関係を示すグラフである。

図12は、ウェーハの表面深さと酸素濃度との関係を示すグラフである。

図13AとBは熱処理条件の一例を示すヒートパターン図である。

図14は、この発明による熱処理方法を施したウェーハの酸素濃度の違いとBMD密度との関係を示すグラフである。図中、Aは初期酸素濃度12.5~13×10^{17}atoms/cm^3の低酸素濃度ウェーハ、Bは初期酸素濃度13.5~14×10^{17}atoms/cm^3の中酸素濃度ウェーハ、Cは初期酸素濃度14.5~15×10^{17}atoms/cm^3の高酸素濃度ウェーハを示す。

図15は、この発明による熱処理方法を施したウェーハの酸素濃度の違いとDZ層幅との関係を示すグラフである。

図16は、繰り返し洗浄回数とLPD数との関係を示すグラフである。

図17Aは、ウェーハ表面のCOP欠陥のAFM像より図示した斜視図であり、図17BはA図より推定した内部が空洞で八面体を基本構造とした多面体形状からなる欠陥の斜視図である。

図18は、従来のシリコン単結晶ウェーハの熱処理装置の概略構成を示す一部破断斜視説明図である。

発明を実施するための最良の形態

図1にこの発明による熱処理方法に使用する熱処理装置の一例を示す。この熱処理装置は図示しないが、円筒状の熱処理炉であって、図では10枚のシリコン単結晶ウェーハ1を積層してこれを一群となし、シリコン単結晶ウェーハ1の複数群を各々支持可能にした多孔質SiC、Si含侵SiC等の高温強度に優れた材質からなる熱処理ボート10を備え、この熱処理ボート10で支持された各シリコン単結晶ウェーハ1群を、例えば、DZ-IG処理のために、1000℃までの昇温速度1℃/min、1280℃で2時間保持後、1000℃からの降温速度1℃/minで冷却する熱処理、また、DZ処理のために、1150℃以上1380℃以下の温度範囲内

で5分以上6時間以下の範囲内で熱処理するなど、種々の熱処理を行なう構成である。

この熱処理ボート10は、円盤状の下板11及び上板12と3本の支柱板13,14,15とで構成され、下板11及び上板12の間に円筒状の空間を形成するための3本の支柱板が円盤の略直径方向の両端に一対とこれに直行する直径方向の一方端に、それぞれ下板11及び上板12の間に両端を固着して前側支柱板13,14と後側支柱板15とが配置され、この後側支柱板15の所定の高さの複数箇所に突設する後側支持ホルダー15a,15b…と、前側支柱板13,14にも前記後側支持ホルダー15aより僅かに高い位置に突設する前側支持ホルダー13a,13b…,14a,14b…とを備え、前記一対の前側支持13a,13b…,14a,14b…間で開口部16を形成し、この開口部16から積層したシリコン単結晶ウェーハ1群を挿入する構成である。

前記後側支持ホルダー15a,15b…は、その上面が前記開口部16側に向かって前上がりとなるように後側支柱板13面から突出して形成され、前記前側支持ホルダー13a,13b…,14a,14b…は、その上面が前記後側支持ホルダー13a,13b…の上面に延長線上に一致する傾斜面として形成されている。

このように前側及び後側の各支持ホルダー13a,14a,15a、13b,14b,15b上に、それぞれ積層したシリコン単結晶ウェーハ1群を載置するようにしているため、各ウェーハ1群の最下層のシリコン単結晶ウェーハ1のみにスリップが発生するが、その上に積層されるシリコン単結晶ウェーハ1はウェーハ相互が接触するのみで他には一切接触することがなく、スリップフリーを実現できる構成である。

上述のごとく、各支持ホルダーに積層したシリコン単結晶ウェーハ1を直接載置することもできるが、さらに、各支持ホルダーの上に高温強度の優れた材質、例えばSiC、セラミックス等で円板もしくはリングを設置してその上に積層したシリコン単結晶ウェーハ1群を搭載するか、あるいは前記円板もしくは

リングの上にシリコン単結晶ウェーハを積層してこれを一群として各支持ホルダーの上に載置する構成が採用できる。

すなわち、各ウェーハ1群の最下層のシリコン単結晶ウェーハ1のみが設置された円板もしくはリング精度の影響でスリップが発生するが、その上に積層されるシリコン単結晶ウェーハ1はウェーハ相互が接触するのみで他には一切接触することがなく、スリップフリーを実現できる構成である。ここで、シリコン単結晶ウェーハ1群の下に設置する円板もしくはリング厚みは、2mm~7mm程度の厚みをもったものが好ましい。また熱処理ボート10の支持ホルダーの厚み17は4mm~6mm程度が好ましい。

図3、図4に示すこの発明による熱処理方法に使用する熱処理装置は、積層したシリコン単結晶ウェーハ1群を水平に載置する熱処理ボート20を備えた一例であり、熱処理ボート20は円筒体からなり、内周面に所定間隔でリング状の支持ホルダー21,22,23…を周設配置し、外周面の一方面側には所要の複数枚を積層したシリコン単結晶ウェーハ1群を載置した治具(図示せず)ごと円筒体内に挿入するための開口部24と垂直方向の挿入溝25が形成してあり、ウェーハ1群は前記のリング状の支持ホルダー21,22,23上にそれぞれ載置される構成からなる。

また、最上段の支持ホルダー23にはボート20の上面開口部と挿入溝25を使用してウェーハ1群を挿入載置する。なお、上記熱処理ボート20においても、各支持ホルダーの上に高温強度の優れた材質、例えばSiC、セラミックス等で円板もしくはリングを設置してその上に積層したシリコン単結晶ウェーハ1群を搭載するか、あるいは前記円板もしくはリングの上にシリコン単結晶ウェーハを積層してこれを一群として各支持ホルダーの上に載置する構成が採用できる。

図5に示すこの発明による熱処理方法に使用する熱処理ボート30は、高さの低い円筒体のボートユニット31からなり、ボートユニット31には内周面にリ

ング状の支持ホルダー32を周設配置し、外周面の一方面側に垂直方向の挿入溝33を形成してあり、所要の複数枚を積層したシリコン単結晶ウェーハ1群を載置した治具(図示せず)ごと、ボートユニット31の上面開口部と挿入溝33を使用して挿入載置可能に構成してあり、このシリコン単結晶ウェーハ1群を収納載置したボートユニット31を垂直方向に複数段、段積みすることよって、図3、図4の熱処理ボート20と同様に複数のシリコン単結晶ウェーハ1群を収納載置して、同時に大量のウェーハに熱処理を施すことができる。

図5の熱処理ボート30においても、支持ホルダー32を円板で形成してもよく、さらに各支持ホルダーの上に高温強度の優れた材質、例えばSiC、セラミックス等で円板もしくはリングを設置してその上に積層したシリコン単結晶ウェーハ1群を搭載するか、あるいは前記円板もしくはリングの上にシリコン単結晶ウェーハを積層してこれを一群として各支持ホルダーの上に載置する構成が採用できる。

上述した各熱処理ボート10,20,30における支持ホルダーにおいて、そのシリコン単結晶ウェーハ1の載置面にウェーハ1の外周辺に周接する程度の内径寸法とする段差部を形成することもできる。この段差部により支持ホルダー上に載置するシリコン単結晶ウェーハ1の位置決めが容易に実施でき、また、最下層より二枚目以降のシリコン単結晶ウェーハ1の外周辺部分が熱処理ボート本体部分に接触するのを防止することができる。

この発明は、例えば、従来のDZ層形成熱処理では、ボート1溝に対してウェーハ1枚を設置していたのに対して、多数枚のウェーハを積層して、1100℃以上の熱処理を施すことで、隣接するウェーハ間同士でも表面近傍は格子間酸素のアウトディフュージョンが形成でき、ウェーハ面内のアウトディフュージョン分布も良好であることを知見して、提案するものである。従って、ウェーハを多数枚積層してこれを1群として一度に移載することが必要となる。

従来のシリコンウエーハの移載方法は、図6Aに示すごとく、アーム40に吸引プレート41を設けた吸着式移載ロボット、同Bに示すごとく、アーム40に載置プレート42を設けたすくい上げ方式のいずれのウェーハ移載用のロボットも枚葉式であるが、従来の枚葉式ウェーハ移載用のロボットで熱処理ボートの1つの溝上にウェーハを積重ねることは、装置自体が複雑化し非常に高価となる。

そこで、複数枚の積重ねウェーハを一度に移載する装置として、図7に示す構成例は、図1に示す熱処理ボート10、すなわち、3点支持ボートに対するすくい上げ方式のウェーハ移載用のロボットであり、湾曲した短冊状の底板部の両端に小円弧状支持壁を設けて、一対の小円弧状支持壁間にウェーハ1を水平に積層収納可能にした治具43にアーム40を設け、一方の小円弧状支持壁には装填時に支持ボート(想像線で図示)をクリアするための切欠部44を設けた構成からなる。この治具43上に複数枚のウェーハを積層してから(図7A参照)、熱処理ボートに多数枚を積層したウェーハ群として移載することができる。

次に、複数枚の積重ねウェーハを一度に移載する装置として、図8A,Bに示す構成例は、4点支持ボートに対するすくい上げ方式のウェーハ移載用のロボットであり、湾曲した短冊状の底板部の両端に小円弧状支持壁を設けて、一対の小円弧状支持壁間にウェーハ1を水平に積層収納可能にした治具45にアーム40を設けた構成からなる。この治具43上に複数枚のウェーハを積層してから、熱処理ボートに多数枚を積層したウェーハ群として移載することができる。また、図8Cに示すように先の一対の小円弧状支持壁に換えて小径の支持柱を2本1組、一対を設けた治具46を用いた構成とすることもできる。さらに、ウェーハの移載を簡略化するために、前記円板もしくはリングの上にシリコン単結晶ウェーハを積層してこれを一群としてすくい上げ方式のウェーハ移載用のロボットにて移載することができる。

図9に示すこの発明による熱処理方法に使用する熱処理ボート50は、図1に示す熱処理ボート10と同様構成の3本の前後支柱板13,14,15を有した構成を示し、図では積層した複数のウェーハの図示を省略して1枚のシリコン単結晶ウェーハ1のみを図示している。この熱処理ボート50へすくい上げ方式のウェーハ移載用のロボットを用いて、ウェーハの移載を行う際に、上述の前側及び後側の各支持ホルダー13a,14a,15a、13b,14b,15b、13c,14c,15c……上に多数枚を積層したウェーハ群を載置するが、例えば、支持ホルダー上で滑りが生じて後側支柱板15に接触すると、接触部分は高温熱処理時にウェーハ端面とボート間で局所的温度差が生じ、スリップが発生する。

そこで、図10に示すごとく、例えば、SiCまたはSi、アルミナ等の高温強度に優れた材質からなる熱処理ボート50の傾斜始端側の後側支柱板15に短冊状のバッファー材51を設置することにより、ウェーハ滑りが生じても、ウェーハ端面がバッファー材51に接触することになり、バッファー材51が存在することにより、熱伝導、熱伝達が変化し、局所的温度差が低減してスリップ発生が抑制される。

この発明において、多数枚を積層したウェーハ群を熱処理ボートに傾斜させて載置するが、この傾斜角度としては、水平より45°以下、好ましくは0.5~5°程度が良い。0.5°以上であれば熱処理中、もしくはウェーハ移載時にウェーハ間滑りによるボートからの落下を防止することが可能である。また、45°より傾斜角度が大きくなるとウェーハ移載が困難になる。

この発明において、熱処理を施すシリコン単結晶ウェーハは、エッチング処理を行ったウェーハ、種々の鏡面研磨や仕上げ鏡面研磨を行ったウェーハの他、未研磨のウェーハのいずれをもその対象とするが、未研磨のウェーハの場合は、ウェーハ相互間の接着を未然に防止できるため好都合である。また、ウェーハ熱処理での金属汚染などを考慮すると、熱処理前のウェーハに一般的

なRCA洗浄、例えばSC-1+SC-2洗浄などの投入前洗浄を行うことが好ましい。

熱処理後のウェーハ表面研磨の加工代は少ないほうが好ましく、0.1μmから20μm程度とすることが望ましい。前記加工代が0.1μm未満では、表面精度を向上させることが困難であり、また、加工代が20μmを越えると、加工ロスが大きく、鏡面研磨の時間等の問題により生産性が低下する。従って、加工代は0.1μmから20μm程度とする。さらに好ましくは1μmから5μm程度である。

また、この発明方法はウェーハ同士を積層して熱処理するため、例えば、非酸化性ガス雰囲気下(Ar、H_2ガス等)での熱処理は、ウェーハ表面上に成長した自然酸化膜が950℃~1000℃の範囲でエッチオフ(昇華)されて、隣接するエッチオフされたウェーハと強固に接着しやすくなる。このウェーハ間の接着は強固なため、熱処理後に剥離が困難となる。従って、この発明において、熱処理雰囲気は、酸素ガスあるいは希釈酸素雰囲気下、例えばO_2/ArまたはO_2/N_2での熱処理であれば、熱処理後にウェーハ同士の離反が容易でかつ割れが生じないため好都合である。

また、水素やアルゴンガス雰囲気下であっても、予め熱酸化膜を生成させたウェーハと熱酸化なしのウェーハを交互に10枚程度重ね合わせておくことにより、熱処理後のウェーハ同士の離反が容易になり、もちろん、積層する全数のウェーハに、前工程で酸化膜が生成しているウェーハを用いるか、あるいは予め酸化膜を形成したウェーハを用いることができる。

この発明において、無欠陥領域(DZ層)を形成させるための好ましい熱処理条件は、1100℃以上までの昇温過程で500℃~900℃の範囲で10分以上4時間以内の熱処理を行うと、BMDを形成させてIG能を付与できる。また、500℃~900℃の範囲の昇温速度を0.5℃/min~5℃/minとして昇温するとBMDを形成させてIG能を付与できる。特に好ましい条件は、600~800℃程度で30

分以上1時間以内の熱処理、あるいは600～800℃の範囲の昇温速度を2～3℃/minとして昇温することである。

上述の条件は、昇温時であるが、発明者らは1100℃以上に加熱保持した後の降温過程で、500℃～900℃の範囲で10分以上4時間以内の定温保持を行うことにより、BMDを形成させてIG能を付与できること、同様に500℃～900℃の範囲の降温速度を0.5℃/min～5℃/minとして降温するとBMDを形成させてIG能を付与できることを確認した。特に好ましい条件は、降温過程で600～700℃で4～8時間定温保持を行うものである。

この発明による積層·段積みの熱処理は、1250℃以上、例えば、1280℃～1380℃で5分～6時間、熱処理することにより、大量のウェーハを同時に処理でき、各々のウェーハの表層のCOP並びに内部のCOPの元となるGrown-in欠陥を低減あるいは消滅させることができる。例えば、実施例に明らかなように1280℃で2時間の熱処理でCOPは大幅に消滅し、特に1280℃×4時間並びに1300℃×2時間の条件の如く、1300℃程度の高温保持の熱処理においてCOPは完全消滅していることを確認した。特に好ましい条件は、1300～1350℃で2～3時間程度である。

この発明による積層·段積みの熱処理において、上記のウェーハの表層のCOPを消滅させるための熱処理に際して、前述の無欠陥領域(DZ層)を形成させるための種々の熱処理条件、あるいはさらにBMDを形成させてIG能を付与するための種々の熱処理条件を、1250℃以上への昇温時または降温過程で併用することにより、ウェーハの表層のCOPを低減消滅させるほか、DZ-IG能を具備した高品質のシリコン単結晶ウェーハを容易に量産することができる。熱処理条件の併用は、上述の範囲で任意に組み合せられることを確認した。

実施例

実施例1

CZ法により育成された直径200mm、酸素濃度13~15×10^{17}atoms/cm^3[old ASTM]のシリコンインゴットを丸目加工し、その後スライス加工を施し、さらに沸酸·硝酸混合水溶液もしくはKOH水溶液にて表面をエッチングしたシリコン単結晶ウェーハを対象に、前述した図1の熱処理ボートを用いて、10枚のシリコン単結晶ウェーハを一群として30群を順次縦方向に段積みすることにより搭載枚数を300枚とした。

この熱処理ボートの円筒状の熱処理炉への投入温度は700℃とし、1000℃までを8℃/分、1300℃までを1℃/分の速度で昇温させ、1300℃で2時間保持しその後1000℃までを1℃/分、700℃までを2.5℃/分で降温させて熱処理ボートを熱処理炉外に取り出した。炉内雰囲気は、20%O_2-80%N_2雰囲気であった。

このようにして熱処理が実行されたシリコン単結晶ウェーハに対してスリップ、転位の発生状況をX線トモグラフィー(XRT)により確認した。このXRTにより重ね合わせた10枚のシリコン単結晶ウェーハのうち、各支持ホルダー上の最下部のシリコン単結晶ウェーハのみが支持ホルダーからのスリップの発生が観察された。最下層より2枚目以降の積層されたシリコン単結晶ウェーハにはスリップ、転位の発生は観察されなかった。この状況は、いずれの各ウェーハ群においても同じ状況であった。

次に、このウェーハをHF水溶液で熱処理中に成長した酸化膜をエッチングし、その後表面に10μm程度の鏡面加工研磨を行い、その後乾燥酸素ガス雰囲気下でゲート酸化膜形成(厚み25nm)を行い、多結晶シリコン膜を堆積させ、この多結晶シリコンにリンドープを行い電極とし、リソグラフィーにより電極面積8mm^{2}のMOS Cap構造デバイスを作製した。このMOS Cap構造デバイスが作製されたシリコン単結晶ウェーハに対して酸化膜耐圧特性の評価試験を行なった。なお、評価条件は電界強度8MV/cm以上のチップを良品とした。

また、上記と同じ試料(ウェーハ)を用い1150℃、1250℃、1300℃、1350℃各々の条件で2時間熱処理を施した。また比較のために熱処理を施していない

同試料(ウェーハ)も含めシリコン単結晶ウェーハ1の表面に鏡面加工を行い上述のMOS Cap構造デバイスを作製した。

前記評価試験における評価結果を図2に示す。熱処理を施していない試料は60%の良品率、1150℃熱処理の試料は70%の良品率、1200℃以上の熱処理では良品率90%以上であった。

実施例2

実施例1と同様に外径8インチのシリコン単結晶ウェーハを10枚積層して熱処理ボートに載置して、1000℃から1280℃までの昇温速度1℃/min、1280℃で2時間保持後、1000℃までの降温速度1℃/minで冷却する熱処理を施した。なお、シリコン単結晶ウェーハには初期酸素濃度15×10^{17}atoms/cc(old ASTM)を使用した。

熱処理後、ある1つのウェーハ群全数、他のウェーハ群の4枚目と8枚目をSIMSによりウェーハ表層から深さ方向の酸素濃度を測定した結果、どの位置のウェーハもDZ層が確保できていた。あるウェーハ群の上から4枚目、及び8枚目のウェーハにおける酸素濃度の測定結果を表面深さと酸素濃度との関係を示すグラフの図11及び図12に表す。

複数のウェーハを積層して熱処理ボートに載置して複数群の段積みを行うこの発明による熱処理は、同時に処理した全てのウェーハにそれぞれ均等に酸素外方拡散を発生させることが可能であることが分かる、また、この酸素外方拡散の進行は熱処理温度と時間に依存する。

実施例3

酸素濃度$14\sim15.5\times10^{17}$atoms/cm^3(old ASTM)の外径8インチのボロンドープしたウェーハを10枚ずつ重ねて、実施例1と同様の熱処理炉にて図13Aに示すヒートパターンの熱処理を施した。また、併せて図13Bに示すヒートパターンの熱処理を実施した。

図13Aに示すヒートパターンは、700℃まで昇温速度50℃/min昇温し、700℃で30分保持後に昇温速度10℃/minで1000℃まで昇温し、さらに1280℃まで昇温速度1℃/minで昇温し、1280℃で2時間保持後、1000℃まで降温速度1℃/minで降温し、さらに降温速度2.5℃/minで700℃まで降温する熱処理を示す。

図13Bに示すヒートパターンは、室温から昇温速度10℃/minで1000℃まで昇温し、さらに1280℃まで昇温速度1℃/minで昇温し、1280℃で2時間保持後、1000℃まで降温速度1℃/minで降温し、さらに降温速度2.5℃/minで700℃まで降温する熱処理を示す。

2種の熱処理後、どちらも1000℃×16時間の評価熱処理を行った。その後、ウェーハを劈開して選択エッチングを施した。この際のエッチング代は約2μmであった。次に、光学顕微鏡によりウェーハ断面の酸素析出物密度を測定した。

光学顕微鏡によるウェーハ断面観察の結果、図13Bに示す熱処理を施したサンプルウェーハは酸素析出物は観察されず、図13Aに示す熱処理を施したサンプルウェーハはウェーハ表面から30μm深さまでDZ層が形成され、かつそれより深い領域では酸素析出物が10^5~10^6/cm^{2}程度成長していた。また、図13Bに示すヒートパターンで得られたウェーハはIG効果が期待できないため、その後Poly Si膜堆積によるEG効果を付与させてもよい。

実施例4

実施例1と同様にエッチング後の外径8インチのシリコン単結晶ウェーハを10枚ずつ積層して熱処理ボートに複数段を載置して、1280℃×1時間の熱処理を施すに際して、雰囲気がアルゴンガス雰囲気、100%dryO_2雰囲気、100%N_2雰囲気及び3%O_2/N_2雰囲気の各雰囲気条件で実施した。また、鏡面研磨を施したシリコン単結晶ウェーハを用いて同様に上記の各雰囲気条件で熱処理を行った。

アルゴンガス雰囲気下ではウェーハ外周部が局所的に接着していたが、他の雰囲気では積層したウェーハの接着は全く見られなかった。

実施例5

CZ法により育成された酸素濃度12.5~15×10^{17}atoms/cm^3[old ASTM]のシリコンインゴットを丸目加工し、その後スライス加工を施し、さらに沸酸·硝酸混合水溶液またはKOH水溶液にて表面をエッチングし、その後SC-1及びSC-2洗浄を行ったシリコン単結晶ウェーハを対象に、前述した図1の熱処理ボートを用いて、10枚のシリコン単結晶ウェーハを一群として30群を順次縦方向に段積みすることにより搭載枚数を300枚とした。

この熱処理ボートの円筒状の熱処理炉への投入温度は700℃とし、1000℃までを8℃/分、1280℃まで1℃/分の速度で昇温させ、1280℃で2時間保持しその後1000℃までを1℃/分で降温させ、さらに700℃まで2.5℃/分で降温させて、熱処理ボートを熱処理炉外に取り出した。炉内雰囲気は、5%O_2-95%Ar雰囲気であった。

上記の熱処理を施したサンプルウェーハを横型炉を用い、600℃×4時間または700℃×4時間の析出熱処理を実施した後、1000℃×16時間の評価熱処理を行った。その後、ウェーハを劈開して選択エッチングを施した。この際のエッチング代は約2μmであった。次に、光学顕微鏡によりウェーハ断面の酸素析出物密度(BMD密度)を測定した。

図14、図15において、初期酸素濃度12.5~13×10^{17}atoms/cm^3の低酸素濃度ウェーハをAグループ、初期酸素濃度13.5~14×10^{17}atoms/cm^3の中酸素濃度ウェーハをBグループ、初期酸素濃度14.5~15×10^{17}atoms/cm^3の高酸素濃度ウェーハをCグループとし、積層·段積みの熱処理後のものを○印、析出熱処理が600℃×4時間のものを△印、析出熱処理が700℃×4時間のものを□印で示す。図15に示すごとく、いずれのサンプルウェーハもDZ層が30μm以上存在

しており、図14に示すごとく、バルク中には初期酸素濃度と後熱処理温度との組合せで$1\times10^5cm^2$以上のBMD密度を確保することが可能である。

また、低酸素濃度のサンプルウエーハでは、700℃熱処理より600℃熱処理の方が析出物密度は多いことが分かった。従って、酸素析出処理温度はウエーハの初期酸素濃度に依存するが、500℃~900℃の範囲で適用可能と判断できる。

実施例6

CZ法により育成された酸素濃度$12.5\sim15\times10^{17}atoms/cm^3$[old ASTM]のシリコンインゴットを丸目加工し、その後スライス加工を施し、さらに沸酸·硝酸混合水溶液にて表面をエッチングしたシリコン単結晶ウエーハを対象に、前述した図1の熱処理ボートを用いて、10枚のシリコン単結晶ウエーハを一群として30群を順次縦方向に段積みすることにより搭載枚数を300枚とした。

この熱処理ボートの円筒状の熱処理炉への投入温度は700℃とし、1000℃までを10℃/分、1280℃まで1℃/分の速度で昇温させ、1280℃で2時間保持しその後1000℃までを1℃/分、700℃まで2.5℃/分の速度で降温させて熱処理ボートを熱処理炉外に取り出した。炉内雰囲気は、5%O_2-95%N_2雰囲気であった。

熱処理後、各ウエーハ表面に研磨代が約10μm程度の鏡面研磨を施し、RCA洗浄のSC-1洗浄を繰り返した後の粒径0.12μm以上のLPD(Light point deffect)測定をレーザー面検機(テンコール製サーフスキャン6200使用)にて行った。また、一部のウエーハに対してLPDのAFM観察も実施した。上述のこの発明による熱処理を施さないウエーハに対しても洗浄並びに測定を行った。

SC-1洗浄を繰り返した後のLPD観察結果を図16に示すが、初期酸素濃度$12.5\times10^{17}atoms/cm^3$の低酸素濃度ウエーハが○印、初期酸素濃度$13.5\times10^{17}atoms/cm^3$の中酸素濃度ウエーハが△印、初期酸素濃度

14.5×10^{17}atoms/cm^{3}の高酸素濃度ウェーハが□印であり、特にこの発明による熱処理を施さないウェーハは、それぞれ黒○印、黒△印、黒□印で示す。

この発明による熱処理を施さないウェーハは、洗浄回数1回でもウェーハ面内に300個程度のLPDが存在、繰り返しSC-1洗浄で大幅なLPD数の増加が確認された。ところがこの発明による熱処理を施したウェーハは、大幅なLPD数の減少を確認し、かつ繰り返しSC-1洗浄後でもLPDの増加数が少ないことが分かった。

このLPDの正体を解明するためにAFMにより形状観察を行ったが、この発明による熱処理を施したウェーハでは、LPDの全てがパーティクルであり、COPフリーを確認した。

実施例7

実施例6において、1280℃で2時間の熱処理を1280℃×4時間並びに1300℃×2時間の条件に変更して、同様に熱処理を施したサンプルウェーハを実施例6と同様方法でCOP存在確率を調査した結果、上記2種のいずれの熱処理においてもCOPは完全消滅していることを確認した。従って、この発明による積層·段積みの熱処理において、1280℃で2時間以上の高温保持を行うことにより、大幅なCOPの低減効果のあることが確認できた。

産業上の利用可能性

この発明による熱処理方法は、ウェーハを10枚程度積層してこの一群を単位として、水平にあるいは0.5~5°程度、僅かに傾斜させてウェーハの外周の複数箇所を接触支持するボートに載置し、さらに多段に複数群をスタック配置して熱処理するもので、実施例に示すごとく、シリコン単結晶ウェーハに施される多様な熱処理の適用が可能で、転位及びスリップを防止して各ウェーハに均一に同じ熱処理効果を及ぼすことができる。

この発明は、多数のウェーハを積層して熱処理するが、積層したウェーハの最下層のウェーハをダミーウェーハとすることにより、転位及びスリップの発生が完全に防止できるとともに、対象ウェーハとして、仕上げ鏡面研磨を施していないものを熱処理するか、表面に保護膜が形成される雰囲気で行い、熱処理後に鏡面研磨を施すように製造工程を工夫できるため、積層したウェーハが接着して歩留りが低下することがない。

特に、この発明による熱処理方法は、同一のシリコン単結晶インゴットよりウェーハ化された全てのウェーハに同時に同一の熱処理を施すことが可能であり、従来の所謂インゴットアニールの熱処理工程で生じるような全体的な転位やスリップの拡大がなく、シリコン単結晶ウェーハの歩留まりを向上させることができる。

また、この発明による熱処理方法は、1100℃以上に加熱保持する熱処理で、昇温過程で500℃~900℃の範囲で定温保持を行うか、所定の昇温速度で昇温する、あるいは1100℃以上に加熱保持した後の降温過程で前記の定温保持を行うか、降温処理することにより、大量のウェーハを同時にBMDを形成させてIG能を付与できるとともに無欠陥領域(DZ層)を形成させることが可能になり、大量のウェーハの熱処理が効率よくかつ短時間で完了する。

さらに、この発明による熱処理方法は、例えば、大量のウェーハを同時に1280℃~1380℃で保持することが可能で、この熱処理にてウェーハの表層並びに内部のCOPを低減又は消滅できるため、高品質のウェーハを安定的に供給できる利点がある。

請求の範囲

1. シリコン単結晶ウエーハを少なくとも2枚以上積層して一群となし、一群以上のシリコン単結晶ウエーハを垂直方向にスタック配置し、前記一群のウエーハを水平もしくは一方側を水平より上方へ傾斜させて、熱処理するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。
2. 請求項1において、傾斜角度が0.5~5°であるシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。
3. 請求項1において、仕上げ研磨前のウエーハを対象とするシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。
4. 請求項1において、酸素ガス、酸素含有雰囲気または不活性あるいは還元性ガス雰囲気で熱処理するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。
5. 請求項1において、高温強度にすぐれた材質からなる円板またはリング材を介して一群のウエーハを熱処理ボートに載置して熱処理するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。
6. 請求項1において、1100℃以上に加熱して、ウエーハの表層に無欠陥領域(DZ層)を形成させるシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。
7. 請求項6において、昇温時または降温時に1100℃~1380℃で5分~6時間熱処理するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。
8. 請求項7において、昇温過程で500℃~900℃の範囲で10分以上4時間以内の熱処理を行い、酸素析出物を形成させてIG能を付与し、その後1100℃以上に加熱処理するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。
9. 請求項7において、500℃~900℃の範囲の昇温速度を0.5℃/min~5℃/minとして昇温し、酸素析出物を形成させてIG能を付与し、その後1100℃以上に加熱処理するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

* C L M S *

10. 請求項7において、1100℃以上に加熱処理した後の降温過程で、500℃～900℃の範囲で10分以上16時間以内の熱処理を行い、酸素析出物を形成させてIG能を付与するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

11. 請求項7において、1100℃以上に加熱処理した後の降温過程で、500℃～900℃の範囲の降温速度を0.5℃/min～5℃/minとし、酸素析出物を形成させてIG能を付与するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

12. 請求項1において、1250℃以上に加熱処理して、ウエーハの表層のCOP並びに内部のCOPの元となるGrown-in欠陥を低減するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

13. 請求項12において、1280℃～1380℃で5分～6時間熱処理するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

14. 請求項13において、昇温時または降温時に1100℃～1380℃で5分～6時間熱処理してウエーハの表層に無欠陥領域(DZ層)を形成させるシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

15. 請求項14において、昇温過程で500℃～900℃の範囲で10分以上4時間以内の熱処理、あるいは500℃～900℃の範囲の昇温速度を0.5℃/min～5℃/minとして昇温して、酸素析出物を形成させてIG能を付与するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

16. 請求項14において、降温過程で、500℃～900℃の範囲で10分以上16時間以内の熱処理、あるいは500℃～900℃の範囲の降温速度を0.5℃/min～5℃/minとし、酸素析出物を形成させてIG能を付与するシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

17. 垂直方向の支柱にウエーハの周縁部と接触可能な突起又は凹部からなる支持ホルダーを所定間隔で複数配置した少なくとも3本の支柱を有し、

所要の水平または傾斜平面上に位置するよう配置された各支柱の支持ホルダーに、積層した複数のウェーハを一群として載置し、複数群を載置可能にした熱処理ボートを収納しこれを加熱可能にした請求項1の熱処理方法で使用するシリコン単結晶ウェーハの熱処理装置。

18. 請求項17において、傾斜の始端側に当たる支柱に高温強度に優れた材質からなるバッファー層を配置したシリコン単結晶ウェーハの熱処理装置。

19. 円筒体の内周面に水平にウェーハの周縁部と接触可能なリング状もしくは円板状からなる支持ホルダーを円筒体の軸方向に所定間隔で複数配置し、各支持ホルダーに、積層した複数のウェーハを一群として載置し、複数群を載置可能にした熱処理ボートを収納しこれを加熱可能にした請求項1の熱処理方法で使用するシリコン単結晶ウェーハの熱処理装置。

20. 円筒体の内周面に水平にウェーハの周縁部と接触可能なリング状もしくは円板状の支持ホルダーを周設配置し、外周面の一方面側の垂直方向に積層した複数のウェーハを一群として載置した治具の挿入溝を有した円筒体のボートユニットからなり、ウェーハ群を収納載置したボートユニットを垂直方向に複数段、段積みして円筒体を構成した熱処理ボートを収納し加熱可能にした請求項1の熱処理方法で使用するシリコン単結晶ウェーハの熱処理装置。

21. 請求項1の熱処理方法において、1280℃～1380℃で5分～6時間の熱処理をして、ウェーハにスリップの発生がなく、ウェーハの表層のCOP並びに内部のCOPの元となるGrown-in欠陥のないウェーハを得るシリコン単結晶ウェーハの製造方法。

22. X線トモグラフィー(XRT)法によりスリップが観察されず、ウェーハの表層のCOPがないシリコン単結晶ウェーハ。