

(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
2018年12月27日(27.12.2018)



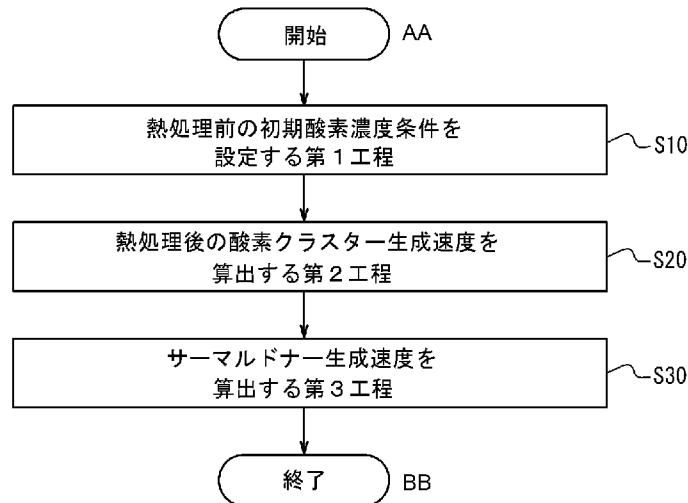
(10) 国際公開番号

WO 2018/235678 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/324 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/022454
- (22) 国際出願日: 2018年6月12日(12.06.2018)
- (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 2017-123626 2017年6月23日(23.06.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社SUMCO (SUMCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鳥越 和尚 (TORIGOE Kazuhisa); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社SUMCO内 Tokyo (JP). 梅野 繁 (UMENO Shigeru); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社SUMCO内 Tokyo (JP). 小野 敏昭 (ONO Toshiaki); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社SUMCO内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36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,

(54) Title: SILICON WAFER THERMAL DONOR GENERATION BEHAVIOR PREDICTION METHOD, SILICON WAFER EVALUATION METHOD, AND SILICON WAFER MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: シリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法、シリコンウェーハの評価方法およびシリコンウェーハの製造方法



S10 First step for defining initial oxygen concentration condition before heat treatment

S20 Second step for calculating oxygen cluster generation speed after heat treatment

S30 Third step for calculating thermal donor generation speed

AA Start

BB End

(57) Abstract: Provided are a highly accurate silicon wafer thermal donor generation behavior prediction method that is applicable to both short-time heat treatment and long-time heat treatment, a silicon wafer evaluation method that uses the prediction method, and a silicon wafer manufacturing method that uses the evaluation method. A silicon wafer thermal donor generation behavior prediction method according to the present invention includes: a first step for defining, for a



CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

reaction speed expression, an initial oxygen concentration condition before heat treatment of a silicon wafer, the reaction speed expression being based on both a bond dissociation model of oxygen clusters via diffusion of interstitial oxygen and a bonding model of oxygen clusters via diffusion of oxygen dimers; a second step for calculating the generation speed of an oxygen cluster generated when the heat treatment is performed by using the reaction speed expression; and a third step for calculating, on the basis of the generation speed of the oxygen cluster, the generation speed of a thermal donor generated when the heat treatment is performed.

(57) 要約: 短時間熱処理および長時間熱処理のいずれにも適用可能な精度のよいシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法、その予測方法を用いたシリコンウェーハの評価方法、およびその評価方法を用いたシリコンウェーハの製造方法を提供する。本発明のシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法は、格子間酸素の拡散を介した酸素クラスターの結合解離モデル、および、酸素ダイマーの拡散を介した酸素クラスターの結合モデルの双方に基づく反応速度式に、シリコンウェーハへの熱処理を行う前の初期酸素濃度条件を設定する第1工程と、前記反応速度式を用いて、前記熱処理を受けるときに生成される酸素クラスター生成速度を算出する第2工程と、前記酸素クラスター生成速度に基づき、前記熱処理を受けるときに生成されるサーマルドナー生成速度を算出する第3工程と、を含む。

明 細 書

発明の名称：

シリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法、シリコンウェーハの評価方法およびシリコンウェーハの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法、シリコンウェーハの評価方法およびシリコンウェーハの製造方法に関する。

背景技術

[0002] シリコンウェーハはRF（高周波）デバイス、MOSデバイス、DRAM、NAND型フラッシュメモリなど、種々の半導体デバイスを作製する際の半導体基板として広く用いられている。シリコンウェーハを用いて半導体デバイスを作製する、いわゆるデバイスプロセスでは、酸化処理および窒化処理、プラズマエッチング、不純物拡散処理等の様々な熱処理が行われる。

[0003] ここで、シリコンウェーハ中の酸素は通常電氣的に中性であるところ、シリコンウェーハが約600℃未満の比較的低温な熱処理（以下、「低温熱処理」と言う。）を受けると、数個～十数個の酸素原子が集合してシリコン結晶中に酸素クラスターを生成することが知られている。この酸素クラスターは電子を放出するドナーであり、サーマルドナーと呼ばれている。サーマルドナーは約650℃以上の高温熱処理を受けると電氣的に中性になり、このような高温熱処理はドナーキラー熱処理（ドナーキラーアニール）と呼ばれる。

[0004] サーマルドナー生成によってシリコンウェーハのキャリア濃度が変化するため、その結果、デバイスプロセスにおける低温熱処理の前後でシリコンウェーハの抵抗率が変化するし、場合によっては導電型が反転し得る。例えば、シリコンウェーハが低抵抗のp型ウェーハである場合、サーマルドナーの生成量に依ってはn型ウェーハに反転し得る。

[0005] こうしたシリコンウェーハの抵抗率の変化は、半導体デバイスのデバイス

特性に大きな影響を及ぼし得る。これまで、シリコン単結晶に低温熱処理を施した後のサーマルドナーの生成メカニズムの研究が行われており、また、シリコンウェーハのサーマルドナー濃度を正確に予測する方法がこれまで種々検討されてきた。

[0006] 非特許文献1では、CZシリコン単結晶に低温熱処理を施す際のサーマルドナー生成における酸素クラスターの生成モデルが検討されている。また、非特許文献2には、シリコン単結晶中にサーマルドナーが生成された後、さらに長時間の低温熱処理を続けると、サーマルドナーが消滅することが開示されている。

[0007] また、特許文献1は、シリコン単結晶に低温熱処理を施したときに生成される酸素ドナーを起因とするキャリアの発生量 $\Delta [C]$ は、シリコン単結晶中の酸素濃度 $[O_i]$ と、熱処理温度 T と、熱処理時間 t と、温度 T における酸素の拡散係数 $D(T)$ とを用いた、下記式Aを提案している。

$$\Delta [C] = \alpha [O_i]^5 \times \exp(-\beta \cdot D(T) \cdot [O_i] \cdot t) \quad \dots \text{(式A)}$$

(上記式A中、 α 、 β は定数である)

[0008] 特許文献1によれば、汎用的であり、かつ、従来に比べて高精度でシリコン単結晶のキャリアの発生量の評価を行うことが可能である、とされる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2013-119486号公報

[0010] 非特許文献1：S. A. McQuaid et al.: "Oxygen loss during thermal donor formation in Czochralski silicon: New insights into oxygen diffusion mechanisms"; Journal of Applied Physics; 1995年2月15日; Vol. 77, No. 4, pp.1427-1442

非特許文献2：Y. Kamiura et al.: "A new family of thermal donors generated around 450°C in phosphorus-doped Czochralski silicon"; Journal of Applied Physics; 1989年1月15日; Vol. 65, No. 2, pp.600-605

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本願発明者らは、特許文献 1 に記載の式 A を検討した結果、式 A をさらに改良した下記式 B をまずは着想した。

$$\Delta[C] = \alpha_1 [O_i]^5 \times \{1 - \exp(-\beta_1 \cdot D(T) \cdot [O_i] \cdot t)\} \quad \dots \text{(式 B)}$$

(上記式 B 中、 α_1 、 β_1 は定数であって、式 A の α 、 β とはそれぞれ異なる。)

この式 B を用いることで、経験則に従う式でありながらも低温熱処理により生成されたサーマルドナー濃度をより精度良く算出することができ、シリコンウェーハにおけるサーマルドナーの生成挙動を予測できると本発明者らは期待した。

[0012] そこで、前述の非特許文献 2 に開示される実験値を用いて上記式 B による予測精度を検証した。なお、熱処理温度 T は 450 [$^{\circ}\text{C}$] であり、シリコン単結晶の酸素濃度 $[O_i]$ は 1.3×10^{17} [cm^{-3}] であり、 $D(T)$ は特許文献 1 に開示される拡散係数 $D(T)$ は $D(T) = 0.13 \times \exp(-2.53[\text{eV}]/k_B T)$ [cm^2/sec] を用いた。また、 k_B はボルツマン定数である。そして、 α_1 、 β_1 については、非特許文献 2 に開示される実験値とのフィッティングにより最適化して求めた。式 B により算出されるサーマルドナー濃度の結果を、非特許文献 2 の実験値と共に図 1 のグラフに示す。

[0013] 図 1 のグラフに示されるように、数十時間以内の低温熱処理であれば、式 B を用いて比較的再現性良くサーマルドナー濃度（サーマルドナー生成量）を予測できるように考えられる。しかしながら、式 B を用いては、 100 時間を超える低温熱処理となった場合に、非特許文献 2 において報告される長時間熱処理時のサーマルドナーの消滅を予測することはできない。

[0014] さらに、本発明者らは、式 B による数十時間以内の短時間での低温熱処理の予測精度についても検証した。短時間でのサーマルドナー生成挙動を評価するため、まず、以下の実験を行い、サーマルドナー生成速度を実験的に確認した。

[0015] まず、CZ 法を用いて直径 300 mm、面方位 (100) の p 型シリコン

単結晶インゴットを育成した。育成したインゴットをスライスして、酸素濃度が $1.1 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ の条件を満足するシリコンウェーハのサンプルを用意した。各サンプルに窒素雰囲気下で 700°C 、15分の熱処理を施してドナーキラ熱処理を行った。その後、各サンプルに対して窒素雰囲気下で 450°C の低温熱処理を随時行い、サーマルドナーを生成した。

[0016] 各サンプルに対して JIS H 0602:1995 に規定される 4 探針法を用いて低温熱処理後の比抵抗を測定し、測定した比抵抗の値に基づき、アービンカーブ (Irvin curve) からキャリア濃度を求めた。次いで、このキャリア濃度を用いてサーマルドナー生成量を求めた。さらに、求めたサーマルドナー生成量と、低温熱処理を施した熱処理時間とに基づき、サーマルドナー生成速度を求めた。式 B に従い算出されるサーマルドナー生成速度と、上述した実験値との関係を図 2 のグラフに示す。

[0017] 図 1 のグラフに基づけば、短時間であれば式 B に従いサーマルドナー生成挙動を比較的精度良く再現できると一旦は考えられた。しかしながら、実際には図 2 に示されるように、低温熱処理開始後、約 10 時間後にサーマルドナーはその生成速度のピークを迎えるため、式 B を用いてもさらに短時間の低温熱処理におけるサーマルドナー生成速度を正確に再現することはできない。

[0018] このように、経験則に基づく予測式であれば、50 時間未満、特に数十時間以内の短時間でのサーマルドナー生成挙動と、数 100 時間を超える長時間でのサーマルドナー生成挙動との両方を精度良く予測することはできない。

[0019] 近年、デバイスメーカーでは 3D NAND 型フラッシュや DRAM の積層プロセスにおいて低温熱処理が繰り返し行なわれる。そのため、長時間の低温熱処理を受けた場合のシリコンウェーハにおけるサーマルドナー生成挙動を正確に予測する必要がある。一方、デバイスプロセスにおいて、低温熱処理の途中にドナーキラ熱処理に相当する高温熱処理が存在すれば、サーマルドナーは一旦消滅するため、短時間の低温熱処理においてもサーマルドナー生成挙動を

正確に予測する必要がある。

[0020] そこで本発明は、短時間熱処理および長時間熱処理のいずれにも適用可能な精度の良いシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法を提供することを目的とする、さらに、本発明は、当該予測方法を用いたシリコンウェーハの評価方法、および当該評価方法を用いたシリコンウェーハの製造方法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

[0021] 上記課題を解決すべく本発明者らは鋭意検討した。そこで、格子間酸素 O_i の拡散を介した酸素クラスターの結合解離モデルと、酸素ダイマー O_2 の拡散を介した酸素クラスターの結合モデルとに基づく反応速度論を検討した。そして、両モデルに基づく反応速度式を用いて酸素クラスター生成速度を算出することにより、短時間および長時間の熱処理のいずれにおいてもサーマルドナーの生成速度をより精度良く予測できることを見出した。上記知見に基づき完成した本発明の要旨構成は以下のとおりである。

[0022] <1>シリコンウェーハに熱処理を施したときに生成される酸素起因のサーマルドナー生成挙動を予測する方法であって、

格子間酸素の拡散を介した酸素クラスターの結合解離モデル、および、酸素ダイマーの拡散を介した酸素クラスターの結合モデルの双方に従う反応速度式に、前記シリコンウェーハへの前記熱処理を行う前の初期酸素濃度条件を設定する第1工程と、

前記反応速度式を用いて、前記熱処理を受けて生成される酸素クラスターの生成速度を算出する第2工程と、

前記酸素クラスター生成速度に基づき、前記熱処理を受けて生成されるサーマルドナーの生成速度を算出する第3工程と、
を含み、

前記反応速度式は、下記式(1)～(4)：

[数1]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_1]}{dt} = & -2k_{f1}[O_1]^2 - k_{f1}[O_1] \left(\sum_{n=2}^{M-1} [O_n] \right) + 2k_{b2}[O_2] - k_{f2}[O_2][O_1] \\ & + \sum_{n=3}^{M-1} k_{bn}[O_n] \quad \cdots (1) \end{aligned}$$

[数2]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2]}{dt} = & k_{f1}[O_1]^2 - k_{f1}[O_2][O_1] - k_{b2}[O_2] + k_{b3}[O_3] \\ & - k_{f2}[O_2] \left([O_1] + 2[O_2] + \sum_{n=3}^{M-2} [O_n] \right) \quad \cdots (2) \end{aligned}$$

[数3]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_n]}{dt} = & k_{f1}[O_1][O_{n-1}] - k_{f1}[O_1][O_n] + k_{f2}[O_2]([O_{n-2}] - [O_n]) \\ & - k_{bn}[O_n] + k_{bn+1}[O_{n+1}] \quad \cdots (3) \end{aligned}$$

[数4]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_M]}{dt} = & k_{f1}[O_1][O_{M-1}] - k_{f1}[O_1][O_M] + k_{f2}[O_2][O_{M-2}] \\ & - k_{bM}[O_M] \quad \cdots (4) \end{aligned}$$

(前記式(1)～(4)中、 t は時間を表し； M を酸素クラスターがドナー化する最大クラスター数とし、 $[O_1]$ 、 $[O_n]$ はそれぞれ格子間酸素 O_i 、酸素クラスター O_n の濃度を表し； k_{f1} は格子間酸素が他の格子間酸素 O_i 、または酸素クラスターと結合する際の、熱処理温度に依存する結合速度係数であり； k_{f2} は酸素ダイマーが他の格子間酸素、または酸素クラスターと結合する際の、前記熱処理温度に依存する結合速度係数であり； k_{b2} は酸素ダイマーから格子間酸素が解離して2つの格子間酸素に解離する際の解離速度定数で

あり； k_{bn} はクラスター数 n の酸素クラスターから格子間酸素が解離する際の解離速度定数であり；前記式（3）において n は $3 \leq n \leq M-1$ であり、前記式（3）は $3 \leq n \leq M-1$ の各 $[O_n]$ の時間変化を表す（ $M-3$ ）個の連立方程式を表す）

であり、

前記第3工程では、前記酸素クラスターがドナー化する最小クラスター数を m として、下記式（5）：

[数5]

$$\frac{d[TD]}{dt} = 2 \sum_{n=m}^M \frac{d[O_n]}{dt} \quad \cdots (5)$$

（前記式（5）中、 $[TD]$ はサーマルドナー TD の濃度を表す）

を用いて前記サーマルドナー生成速度を算出することを特徴とする、シリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法。

[0023] <2>前記式（1）～（4）における前記結合速度係数 k_{f1} 、 k_{f2} は下記式（6）、（7）：

[数6]

$$k_{f1} = 4\pi r_c D_{O_i} \quad \cdots (6)$$

[数7]

$$k_{f2} = 4\pi r_c D_{O_2} \quad \cdots (7)$$

（前記式（6）、（7）中、 r_c は前記格子間酸素 O_i および前記酸素ダイマー O_2 が酸素クラスター O_n に捕獲される捕獲半径であり、 D_{O_i} は前記格子間酸素 O_i の拡散係数であり、 D_{O_2} は前記酸素ダイマー O_2 の拡散係数である）により表される、上記<1>に記載のシリコンウェーハのサーマルドナー予測方法。

[0024] <3>前記式（6）における格子間酸素 O_i の前記拡散係数 D_{O_i} は、450℃を

閾値として異なる温度依存性を有する、上記＜2＞に記載のシリコンウェーハのサーマルドナー生成予測方法。

[0025] ＜4＞前記拡散係数 D_{oi} は前記熱処理温度 T が450℃以上において下記式（8）：

[数8]

$$D_{oi} = \alpha_H \cdot \exp(-\beta_H/k_B T) \quad \cdots (8)$$

（前記式（8）中、 α_H および β_H は正の定数であり、 k_B はボルツマン定数であり、 $T \geq 723$ [K] である）

により表され、

前記熱処理温度 T が450℃未満において下記式（9）：

[数9]

$$D_{oi} = \alpha_L \cdot \exp(-\beta_L/k_B T) \quad \cdots (9)$$

（前記式（9）中、 α_L および β_L は正の定数であり、 k_B はボルツマン定数であり、 $T < 723$ [K] である）

により表され、

$\alpha_H > \alpha_L$ かつ、 $\beta_H > \beta_L$ である、上記＜3＞に記載のシリコンウェーハのサーマルドナー予測方法。

[0026] ＜5＞前記式（8），（9）において、 $\alpha_H=0.13$ ， $\alpha_L=5.1 \times 10^{-12}$ ， $\beta_H=2.53$ [eV]， $\beta_L=1.0$ [eV]である、上記＜4＞に記載のシリコンウェーハのサーマルドナー予測方法。

[0027] ＜6＞上記＜1＞～＜5＞のいずれかに記載のシリコンウェーハのサーマルドナー生成予測方法を用いて、所定条件の熱処理を施した後に生成される前記シリコンウェーハのサーマルドナー濃度を求める工程と、

前記サーマルドナー濃度に基づき、前記所定条件の熱処理を施した後の前記シリコンウェーハの予測抵抗率を求める工程と、を含むことを特徴とするシリコンウェーハの評価方法。

[0028] <7>シリコンウェーハの製造方法であって、

前記シリコンウェーハに施されるデバイスプロセスにおける熱処理条件を把握する工程と、

上記<6>に記載のシリコンウェーハの評価方法を用いて、前記デバイスプロセスでの熱処理条件に従う熱処理を施した後の前記シリコンウェーハの予測抵抗率を求める工程と、

前記予測抵抗率に基づき、前記デバイスプロセスに供する前の前記シリコンウェーハの酸素濃度または抵抗率の狙い値を設計する工程と、
を含むことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、短時間熱処理および長時間熱処理のいずれにも適用可能な精度の良いシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法を提供することができる。さらに、本発明によれば、当該予測方法を用いたシリコンウェーハの評価方法、および当該評価方法を用いたシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]従来技術を改良した計算式による長時間低温熱処理時のサーマルドナー濃度の再現性を示すグラフである。

[図2]上記改良計算式による短時間低温熱処理時のサーマルドナー生成速度の再現性を示すグラフである。

[図3]本発明の一実施形態に従うシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法を説明するフローチャートである。

[図4]実施例1における短時間低温熱処理時のサーマルドナー生成速度の再現性を示すグラフである。

[図5]実施例2における長時間低温熱処理時のサーマルドナー濃度の再現性を示すグラフである。

[図6]実施例3における、熱処理温度450℃でのシリコンウェーハの酸素濃度と、サーマルドナー生成速度との関係を示すグラフである。

[図7]実施例3における、熱処理温度400℃でのシリコンウェーハの酸素濃度と、サーマルドナー生成速度との関係を示すグラフである。

[図8]実施例3における、熱処理温度350℃でのシリコンウェーハの酸素濃度と、サーマルドナー生成速度との関係を示すグラフである。

[図9]実施例3における、熱処理温度と、格子間酸素の拡散係数とのアレニウスプロットの関係を示すグラフである。

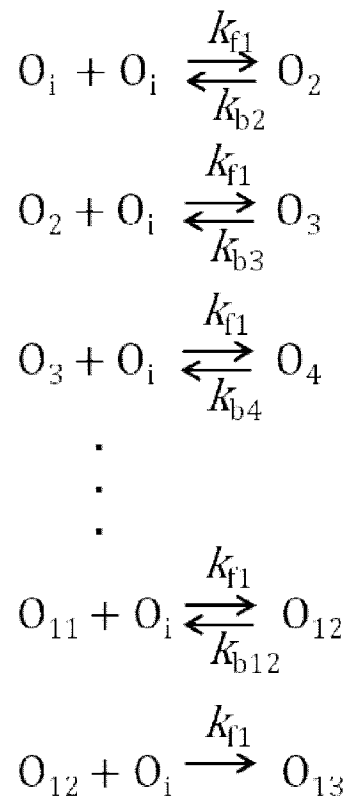
発明を実施するための形態

[0031] 本発明の一実施形態を説明するに先立ち、本発明において用いる酸素クラスターの結合解離モデルを説明する。なお、本明細書において、酸素クラスターとは、複数の格子間酸素 O_i が互いに結合した構造において、酸素原子が2以上あるものを指し、格子間酸素 O_i の酸素原子数 n を用いて酸素クラスター O_n と表すこととする。以下では、酸素クラスターにおける酸素原子数をクラスター数と呼ぶ。なお、酸素クラスターがドナー化する最大クラスター数を M (M は自然数である。)とする。したがって、酸素原子数(クラスター数) n は、 $2 \leq n \leq M$ を満たす整数である。なお、一般に、酸素クラスターのクラスター数が4以上の場合に酸素クラスターがドナー化すると考えられており、クラスター数が過剰になると電氣的に不活性になるか、酸素クラスターとして存在し得ないと考えられ、本発明でもこの知見を踏襲した。また、クラスター数が2個の場合は特に酸素ダイマー、クラスター数が3個の場合は特に酸素トリマーと呼ばれ、酸素ダイマーおよび酸素トリマーは電氣的に中性と考えられている。

[0032] まず本発明者らは、格子間酸素 O_i の拡散を介して格子間酸素 O_i の結合解離により酸素クラスターのクラスター数が増減する結合解離モデルを仮定した。ここで、格子間酸素 O_i が他の格子間酸素、酸素クラスターと結合する際の結合速度係数 k_{fi} は結合後の酸素クラスターのクラスター数に依存せず、一定であると仮定した。一方、酸素クラスター O_n から格子間酸素 O_i が解離する際の解離速度定数を k_{bn} とし、酸素ダイマー O_2 から格子間酸素 O_i が解離して2つの格子間酸素 O_i に分離する際の解離速度定数を k_{b2} とし、 k_{b2} , k_{b3} , $\dots$

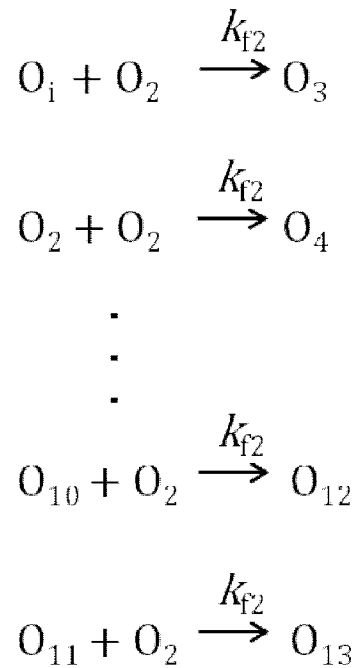
・, k_{bn} , ・ ・ ・, k_{bm} の全てが一致するわけではないと仮定した。この結合解離モデルに基づけば、格子間酸素 O_i の拡散を介して酸素クラスター O_n が結合解離するモデルを示す化学平衡式は以下のとおりとなる。なお、酸素クラスター数が13以上の酸素クラスターからの格子間酸素 O_i の解離はないか、あったとしても実質的に解離しないと仮定している。また、結合速度係数 k_{f1} は従来一般的に考えられているように、熱処理温度に依存する。

[0033] [化1]



[0034] さらに本発明者らは、酸素ダイマー O_2 の拡散を介して酸素ダイマー O_2 の結合により酸素クラスターのクラスター数が2個増加する結合モデルを併せて仮定した。ここで、酸素ダイマー O_2 が他の格子間酸素、または酸素クラスターと結合する際の結合速度係数 k_{f2} は、結合後の酸素クラスターのクラスター数に依存せず、一定であると仮定した。この結合モデルに基づけば、酸素ダイマー O_2 の拡散を介して酸素クラスター O_n が形成する化学平衡式は以下のとおりである。なお、結合速度係数 k_{f2} は従来一般的に考えられているように、熱処理温度に依存する。

[0035] [化2]



[0036] 以上の格子間酸素 O_i および酸素ダイマー O_2 の結合解離モデルに従う格子間酸素、酸素ダイマーおよび酸素クラスターの反応速度式は下記式(1)～(4)のとおりである。なお、式(1)～(4)中、 $[O_i]$ 、 $[O_n]$ はそれぞれ格子間酸素 O_i 、酸素クラスター O_n の濃度を表し、特に $[O_2]$ は酸素ダイマーの濃度を表す。

[0037] [数10]

$$\begin{aligned}
 \frac{d[O_1]}{dt} = & -2k_{f1}[O_1]^2 - k_{f1}[O_1] \left(\sum_{n=2}^{M-1} [O_n] \right) + 2k_{b2}[O_2] - k_{f2}[O_2][O_1] \\
 & + \sum_{n=3}^{M-1} k_{bn}[O_n] \quad \cdots (1)
 \end{aligned}$$

[数11]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2]}{dt} = & k_{f1}[O_1]^2 - k_{f1}[O_2][O_1] - k_{b2}[O_2] + k_{b3}[O_3] \\ & - k_{f2}[O_2] \left([O_1] + 2[O_2] + \sum_{n=3}^{M-2} [O_n] \right) \quad \cdots (2) \end{aligned}$$

[数12]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_n]}{dt} = & k_{f1}[O_1][O_{n-1}] - k_{f1}[O_1][O_n] + k_{f2}[O_2]([O_{n-2}] - [O_n]) \\ & - k_{bn}[O_n] + k_{bn+1}[O_{n+1}] \quad \cdots (3) \end{aligned}$$

[数13]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_M]}{dt} = & k_{f1}[O_1][O_{M-1}] - k_{f1}[O_1][O_M] + k_{f2}[O_2][O_{M-2}] \\ & - k_{bM}[O_M] \quad \cdots (4) \end{aligned}$$

[0038] サーマルドナーTDの濃度[TD]は酸素クラスター O_n がドナー化する最小クラスター数を m 、最大クラスター数を M とすればこれらの総和であるため、下記式(10)に従う。なお、下記式(10)の右辺係数の2は、ドナー化した一つの酸素クラスターが2個の電子を放出するとの考えに基づく。

[0039] [数14]

$$[TD] = 2 \sum_{n=m}^M [O_n] \quad \cdots (10)$$

[0040] したがって、上記式(1)～(4)を用いて、所定条件の熱処理を受けたときのシリコンウェーハに生成されたサーマルドナーTDの生成速度下記式(5)に従う。

[0041]

[数15]

$$\frac{d[\text{TD}]}{dt} = 2 \sum_{n=m}^M \frac{d[\text{O}_n]}{dt} \quad \dots (5)$$

[0042] (シリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法)

以上を踏まえて、図3のフローチャートを用いつつ、本発明の一実施形態に従うシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法を説明する。

[0043] 本発明の一実施形態に従う、シリコンウェーハに熱処理を施したときに生成される酸素起因のサーマルドナー生成挙動を予測する方法は、格子間酸素 O_i の拡散を介した酸素クラスター O_n の結合解離モデル、および、酸素ダイマー O_2 の拡散を介した酸素クラスター O_n の結合モデルの双方に基づく反応速度式に、シリコンウェーハへの熱処理を行う前の初期酸素濃度条件を設定する第1工程S10と、当該反応速度式を用いて、熱処理を受けて生成される酸素クラスターの生成速度を算出する第2工程S20と、酸素クラスター生成速度に基づき、熱処理を受けて生成されるサーマルドナーの生成速度を算出する第3工程S30と、を含む。

[0044] ここで、本実施形態に用いる反応速度式は前述の式(1)～(4)であり、再掲すれば以下のとおりである。

[数16]

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_1]}{dt} = & -2k_{f1}[\text{O}_1]^2 - k_{f1}[\text{O}_1] \left(\sum_{n=2}^{M-1} [\text{O}_n] \right) + 2k_{b2}[\text{O}_2] - k_{f2}[\text{O}_2][\text{O}_1] \\ & + \sum_{n=3}^{M-1} k_{bn}[\text{O}_n] \quad \dots (1) \end{aligned}$$

[数17]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2]}{dt} = & k_{f1}[O_1]^2 - k_{f1}[O_2][O_1] - k_{b2}[O_2] + k_{b3}[O_3] \\ & - k_{f2}[O_2] \left([O_1] + 2[O_2] + \sum_{n=3}^{M-2} [O_n] \right) \quad \cdots (2) \end{aligned}$$

[数18]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_n]}{dt} = & k_{f1}[O_1][O_{n-1}] - k_{f1}[O_1][O_n] + k_{f2}[O_2]([O_{n-2}] - [O_n]) \\ & - k_{bn}[O_n] + k_{bn+1}[O_{n+1}] \quad \cdots (3) \end{aligned}$$

[数19]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_M]}{dt} = & k_{f1}[O_1][O_{M-1}] - k_{f1}[O_1][O_M] + k_{f2}[O_2][O_{M-2}] \\ & - k_{bM}[O_M] \quad \cdots (4) \end{aligned}$$

(上記式(1)～(4)中、 t は時間を表し； M を酸素クラスターがドナー化する最大クラスター数とし、； $[O_1]$ 、 $[O_n]$ はそれぞれ格子間酸素 O_i 、酸素クラスター O_n の濃度を表し； k_{f1} は格子間酸素が他の格子間酸素 O_i 、または酸素クラスターと結合する際の、熱処理温度に依存する結合速度係数であり； k_{f2} は酸素ダイマーが他の格子間酸素、または酸素クラスターと結合する際の、上記熱処理温度に依存する結合速度係数であり； k_{b2} は酸素ダイマーから格子間酸素が解離して2つの格子間酸素に解離する際の解離速度定数であり； k_{bn} はクラスター数 n の酸素クラスターから格子間酸素が解離する際の解離速度定数であり；上記式(3)において n は $3 \leq n \leq M-1$ であり、上記式(3)は $3 \leq n \leq M-1$ の各 $[O_n]$ の時間変化を表す($M-3$)個の連立方程式を表す。)

[0045] 以下、各工程の詳細を順次説明する。

[0046] <第1工程>

第1工程S10では、上記式(1)～(4)に用いる初期酸素濃度条件を設定する。 $[O_1]$, $[O_2]$, $\dots [O_n]$, $\dots [O_M]$ の各濃度をシリコンウェーハの酸素濃度に基づき具体的に設定してもよい。また、熱処理を行う前のシリコンウェーハ中の酸素が全て格子間酸素 O_i であると仮定して、シリコンウェーハの酸素濃度を、低温熱処理前の $[O_1]$ として用いてもよい。計算の簡便化のため、ドナーキラー熱処理を行った後の条件として初期酸素濃度条件を設定することが好ましい。

[0047] <第2工程>

第2工程S20では、第1工程S10により設定した初期酸素濃度条件に従い、上記式(1)～(4)の連立微分方程式を、シリコンウェーハに施す熱処理条件(熱処理時間 t 、熱処理温度 T)に応じて数値計算し、 $[O_1]$, $[O_2]$, $\dots [O_n]$, $\dots [O_M]$ を求めればよい。

[0048] ここで、格子間酸素 O_i および酸素ダイマー O_2 のそれぞれの結合速度係数 k_{f1} , k_{f2} は実験値からの回帰分析により求めた定数として扱ってもよいが、下記式(6), (7) :

[数20]

$$k_{f1} = 4\pi r_c D_{O_i} \quad \dots (6)$$

[数21]

$$k_{f2} = 4\pi r_c D_{O_2} \quad \dots (7)$$

(上記式(6), (7)中、 r_c は格子間酸素 O_i および上記酸素ダイマー O_2 が酸素クラスター O_n に捕獲される捕獲半径であり、 D_{O_i} は格子間酸素 O_i の拡散係数であり、 D_{O_2} は上記酸素ダイマー O_2 の拡散係数である)

に従うものとするのが好ましい。捕獲半径 r_c は公知文献において報告されており、これを用いることができる。また、実験値と整合するように最適化してもよい。また、拡散係数 D_{O_i} , D_{O_2} についてはアレニウスプロットから求めることができる。

[0049] 例えば前述の非特許文献 1 では、捕獲半径 r_c は 5 [Å] と仮定されている。また、格子間酸素の拡散係数 D_{oi} については、前述の非特許文献 1 および特許文献 1 において $D_{oi}(T) = 0.13 \times \exp(-2.53[\text{eV}]/k_B T)$ [cm²/sec] が開示されている。

[0050] また、酸素ダイマーから格子間酸素が解離して 2 つの格子間酸素に解離する際の解離速度定数 k_{b2} およびクラスター数 n の酸素クラスターから格子間酸素が解離する際の解離速度定数 k_{bn} については、実験値から回帰分析して求めることができる。本発明者らの検討によると、解離速度定数 k_{bn} は温度に依存した値であるが、350℃から450℃では概ね下記の範囲にある。 $10^{-7} \leq k_{b2} \leq 10^{-2}$, $10^{-6} \leq k_{b3} \leq 10^{-2}$, $10^{-8} \leq k_{b4} \leq 10^{-4}$, $10^{-9} \leq k_{b5} \leq 10^{-5}$, $10^{-9} \leq k_{b6} \leq 10^{-5}$, $10^{-9} \leq k_{b7} \leq 10^{-4}$, $10^{-9} \leq k_{b8} \leq 10^{-4}$, $10^{-8} \leq k_{b9} \leq 10^{-4}$, $10^{-10} \leq k_{b10} \leq 10^{-5}$, $10^{-10} \leq k_{b11} \leq 10^{-5}$, $10^{-5} \leq k_{b12} \leq 10^{-6}$ [sec⁻¹]。また、この解離速度定数は上記式 (8), (9) のように温度に依存したアレニウス型の関数としても良い。なお、ここで言う解離速度定数の範囲 (傾向) は一例に過ぎず、本実施形態の適用にあたっては実際に実験結果と対応するように最適化することで種々変更可能であることは当然に理解される。

[0051] <第 3 工程>

第 3 工程 S 30 では、第 2 工程 S 20 により算出した各酸素クラスターの生成速度に基づき、酸素クラスターがドナー化する最小クラスター数を m 、最大クラスター数を M として、熱処理を受けて生成されるサーマルドナーの生成速度を下記式 (5) を用いて算出する。

[数 22]

$$\frac{d[\text{TD}]}{dt} = 2 \sum_{n=m}^M \frac{d[\text{O}_n]}{dt} \quad \dots (5)$$

[0052] 一般的に酸素クラスターがドナー化する最小クラスター数 m は 4 と言われているので、 $m = 4$ とすることが好ましい。また、フーリエ変換赤外分光分

析 (F T I R) を用いた公知文献 (W. Gotz et al.: "Thermal donor formation and annihilation at temperatures above 500 ° C in Czochralski-grown Si"; Journal of Applied Physics; 1998年7月6日 ; Vol. 84, No. 7, pp. 3561-3568) によれば9種類のサーマルドナーが同定されているので、最大クラスター数Mとしては、 $M = 12$ とすることが好ましい。なお、ここで言う $m = 4$, $M = 12$ は一例に過ぎず、本実施形態の適用にあたっては種々変更可能であることは当然に理解される。

[0053] こうして、第1工程S10、第2工程S20、第3工程S30を経ることで、サーマルドナーの生成速度を求めることができる。したがって、シリコンウェーハへ熱処理を施した際のサーマルドナー生成挙動を従来技術よりもより正確に予測することができる。さらに、本実施形態に従う予測方法では前述の酸素クラスターの結合解離モデルに基づく計算であるため、短時間熱処理および長時間熱処理のいずれにも適用可能である。なお、サーマルドナー生成速度に基づき、熱処理後のサーマルドナー濃度（すなわちサーマルドナー生成量）を求めることもできる。本実施形態による実験結果の再現性については、後述の実施例1, 2を用いてより詳細に説明する。

[0054] 本実施形態に従えば、ドナーキラー熱処理よりも低温の熱処理であれば、その熱処理温度に依らず、格子間酸素 O_i の拡散係数 D_{O_i} として公知のアレニウスプロットの直線近似式を用いることで、サーマルドナー生成挙動の傾向を予測することが可能である。なお、公知のアレニウスプロットの直線近似式として、例えば $D_{O_i}(T) = 0.13 \times \exp(-2.53[\text{eV}]/k_B T)$ [cm^2/sec]が知られている。ここで、後述の実施例3を用いてより詳細に説明するが、本発明者らの検討によると、格子間酸素 O_i の拡散係数 D_{O_i} は450℃を閾値として異なる温度依存性を示すことが確認された。この実験結果に基づけば、格子間酸素 O_i の拡散は温度450℃未満において増速する（以下、「拡散増速する」と言う。）と考えられる。

[0055] そこで、後述の実施例3の実験結果を踏まえて、サーマルドナーの生成挙動をより精度良く予測するためには、拡散係数 D_{O_i} は熱処理温度450℃を閾

値として異なる温度依存性を有するものとして扱う方が好ましい。すなわち、上記式（６）における格子間酸素 O_i の拡散係数 D_{O_i} は、 450°C を閾値として異なる温度依存性を有することが好ましい。

[0056] そこで、本実施形態では、拡散係数 D_{O_i} は熱処理温度 T が 450°C 以上において下記式（８）：

[数23]

$$D_{O_i} = \alpha_H \cdot \exp(-\beta_H/k_B T) \quad \cdots (8)$$

（上記式（８）中、 α_H および β_H は正の定数であり、 k_B はボルツマン定数であり、 $T \geq 723$ [K] である）

により表され、熱処理温度 T が 450°C 未満において下記式（９）：

[数24]

$$D_{O_i} = \alpha_L \cdot \exp(-\beta_L/k_B T) \quad \cdots (9)$$

（上記式（９）中、 α_L および β_L は正の定数であり、 k_B はボルツマン定数であり、 $T < 723$ [K] である）

により表され、 $\alpha_H > \alpha_L$ かつ、 $\beta_H > \beta_L$ であることが好ましい。特に、上記式（８），（９）において、 $\alpha_H = 0.13$ ， $\alpha_L = 5.1 \times 10^{-12}$ ， $\beta_H = 2.53[\text{eV}]$ ， $\beta_L = 1.0[\text{eV}]$ であることが好ましい。

[0057] 上述した拡散増速モデルを用いることで、サーマルドナーの生成挙動をより精度良く予測することができる。

[0058] 以下で、本実施形態における具体的態様を説明するが、これらは例示に過ぎない。

[0059] シリコンウェーハとしては、チョクラルスキ法（ＣＺ法）または浮遊帯域熔融法（ＦＺ法）により育成された単結晶シリコンインゴットをワイヤーソー等でスライスしたものを使用することができる。ＦＺ法に比べてＣＺ法により形成されたシリコンウェーハ（以下、「ＣＺウェーハ」）の酸素濃度は

大きく、サーマルドナー生成による抵抗率の変化の影響を受けやすい。そこで、本実施形態による予測方法をCZウェーハに対して用いることが好ましい。

[0060] 本実施形態による予測方法を適用するシリコンウェーハの導電型はp型およびn型のいずれであっても構わない。また、シリコンウェーハの酸素濃度も特に制限されず、一般的には $4 \times 10^{17} \sim 2.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F121-1979) である。サーマルドナーの影響が大きくなる $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM F121-1979) 以上のシリコンウェーハに本実施形態による予測方法を適用することが好ましい。

[0061] また、本実施形態における熱処理条件としては、特に制限されず、熱処理時間として数分～数時間程度の極めて短時間の熱処理によるサーマルドナー生成挙動の予測にも有効であるし、100時間を超える長時間の熱処理によるサーマルドナー生成挙動の予測にも有効である。そこで、熱処理時間が1分以上50時間以下である場合に本実施形態を適用することが好ましく、20時間以下に適用することがより好ましい。一方、熱処理時間が100時間以上である場合に本実施形態を適用することが好ましく、200時間以上に適用することがより好ましい。熱処理温度もドナーキラ熱処理とならない温度であれば特に制限されず、例えば300℃以上600℃以下の熱処理に適用して好適であり、特に450℃未満の熱処理に本実施形態を適用することが好ましい。また、本実施形態におけるサーマルドナー生成速度または熱処理後のサーマルドナー濃度の算出にあたり、熱処理温度が一定である必要はない。実際のデバイスプロセスを模擬した熱処理条件を適用可能である。

[0062] なお、前述の酸素クラスターの結合解離モデルが必ずしも理論的に真実である必要はなく、本実施形態は前述の式(1)～(5)に基づきシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動を予測するものである。

[0063] また、所定の熱処理条件下での酸素クラスターの生成速度および生成量（すなわち、熱処理後の酸素クラスター濃度）の計算は表裏一体の関係であり

、同様に、サーマルドナーの生成速度および生成量（すなわち、サーマルドナー濃度）の算出も表裏一体の関係である。これらは、いずれもサーマルドナー生成挙動を予測する際の一態様である。したがって、熱処理後の酸素クラスタまたはサーマルドナーの濃度を計算することは、これらの生成速度を計算することと同義である。

[0064] （シリコンウェーハの評価方法）

また、前述のシリコンウェーハのサーマルドナー生成予測方法の実施形態を用いて、シリコンウェーハの評価を行うこともできる。まず、前述のシリコンウェーハのサーマルドナー生成予測方法の実施形態に従い、所定条件の熱処理を施した後に生成されるシリコンウェーハのサーマルドナー濃度を求める工程を行う。上記所定条件として、デバイスプロセスにおいてシリコンウェーハが受ける熱処理履歴を用いることが好ましい。なお、ドナーキラー熱処理に相当する高温熱処理が含まれる場合は、当該高温熱処理後の熱処理履歴のみを用いればよい。そして、求めたサーマルドナー濃度に基づき、上記所定条件の熱処理を施した後のシリコンウェーハの予測抵抗率を求める工程を行う。なお、抵抗率は生成されたサーマルドナー濃度に基づき、アービンカーブを用いて求めることができる。このシリコンウェーハの評価方法により、所定条件の熱処理を受ける場合のシリコンウェーハの抵抗率が所定の規格を満足するか否かを高精度に評価することができる。

[0065] （シリコンウェーハの製造方法）

さらに、上記評価方法を用いてシリコンウェーハを製造することも好ましい。まず、シリコンウェーハに施されるデバイスプロセスにおける熱処理条件を把握する工程を行う。ドナーキラー熱処理に相当する高温熱処理が含まれる場合は、その有無と、当該高温熱処理後の熱処理条件を把握すればよいし、高温熱処理が含まれない場合には、全ての熱履歴を把握することが好ましい。そして、前述のシリコンウェーハの評価方法を用いて、デバイスプロセスでの熱処理条件に従う熱処理を施した後のシリコンウェーハの予測抵抗率を求める工程を行う。次いで、求めた予測抵抗率に基づき、デバイスプロ

セスに供する前のシリコンウェーハの酸素濃度または抵抗率の狙い値を設計する工程を行い、この設計に従いシリコンウェーハを製造する。このシリコンウェーハの製造方法により作製したシリコンウェーハを用いれば、上記デバイスプロセス後のシリコンウェーハの抵抗率の変化を考慮したシリコンウェーハとなるため、サーマルドナー生成によるデバイス特性への悪影響を抑制することができる。

実施例 1

[0066] (短時間熱処理を施した場合の予測精度)

まず、本発明によるシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法の再現性を確認するため、本発明者らは、短時間の低温熱処理を施した際のサーマルドナー生成速度を実験値と計算値とで対比した。まず、サーマルドナー生成速度の実験値を以下のとおりにして求めた。

[0067] 直径300mm、面方位(100)のp型シリコン単結晶インゴットをCZ法により育成した。単結晶シリコンインゴットをスライスしてシリコンウェーハに加工した後、フーリエ変換赤外分光分析により酸素濃度を測定した。単結晶シリコンインゴットの育成条件やスライス位置次第で、シリコンウェーハの酸素濃度は $4 \times 10^{17} \sim 22 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ (ASTM F121-1979、以下、酸素濃度について同様。)と様々であった。この中から、酸素濃度 $11 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ のシリコンウェーハを用いた。シリコンウェーハの結晶育成中に発生したサーマルドナーを消去するため、700℃の窒素雰囲気中で15分のドナーキラー処理を行った。その後、450℃の窒素雰囲気中で2時間から40時間の低温熱処理を行ってシリコンウェーハにサーマルドナーを生成させた。JIS H 0602:1995に規定された4探針法による比抵抗率測定方法に従い、各シリコンウェーハの比抵抗を測定した。そして、この比抵抗の測定結果と、低温熱処理前の比抵抗の測定結果とを基に、アービンカーブからキャリア濃度を求めた。さらに、サーマルドナーを生成させる低温熱処理前後のキャリア濃度をもとに、サーマルドナー発生量を求めた。さらに、熱処理時間とサーマルドナー生成量(サーマルドナー濃度)と

の関係から、サーマルドナー生成速度を求めた。実験値としてのサーマルドナー生成速度を図4に示す。

[0068] 次に、上記実験と同条件のシリコンウェーハに同条件の低温熱処理を施した場合のサーマルドナー生成速度を、本発明に従う式(1)～(7)を用いて計算した。ドナーキラ処理後の酸素は全て格子間酸素 O_i であると仮定し、 $[O_i] = 1.1 \times 10^{17} [cm^{-3}]$ とした。なお、格子間酸素 O_i の拡散係数としては文献公知の $D_{O_i}(T) = 0.13 \times \exp(-2.53[eV]/k_B T) [cm^2/sec]$ を用いた。また、酸素ダイマーの拡散係数 D_{O_2} については、 $D_{O_2}(T) = 1.7 \times \exp(-1.9[eV]/k_B T) [cm^2/sec]$ を用いた。また、捕獲半径 r_c を $7 [Å]$ とした。解離速度定数 $k_{b2}, k_{b3}, \dots, k_{bn}, \dots, k_{bM}$ については、上記実験値に基づき回帰分析して最適化した。さらに、酸素クラスターがドナー化する最小クラスター数を4 ($m=4$) 最大クラスター数を12 ($M=12$)とした。数値計算の結果を発明例1として図4に示す。

[0069] なお、発明例1との比較のため、既述の式Bに従うサーマルドナー生成速度の計算結果を図4に併せて示す。

[0070] 図4に示されるように、熱処理時間が約10時間までサーマルドナー発生速度は一旦上昇し、その後、減少することが実験的に確認される。この減少を発明例1では精度良く再現できていることが確認できた。一方、既述の式Bでは、このような極めて短時間の低温熱処理におけるサーマルドナーの生成挙動を再現することはできない。

実施例 2

[0071] (長時間熱処理を施した場合の予測精度)

次に、本発明によるシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法の再現性を確認するため、長時間の低温熱処理を施した際のサーマルドナー濃度を実験値と計算値とで対比した。実験値としては、非特許文献2 (Y. Kamiura et al.) に開示される低温熱処理により生成されたサーマルドナー濃度の中から、シリコンウェーハの酸素濃度が $1.3 \times 10^{17} [cm^{-3}]$ であるものを援用した。図5に実験値を示す。なお、熱処理温度は $450^\circ C$ であり

、熱処理時間は10時間～1000時間超である。

[0072] 一方、上記実験と同条件のシリコンウェーハに同条件の低温熱処理を施した場合のサーマルドナー濃度を、本発明に従う式(1)～(7)、(10)を用いて計算した。実施例2で用いた各パラメータは、シリコンウェーハの酸素濃度および熱処理時間を除き、実施例1と同じである。数値計算の結果を発明例2として図5に示す。

[0073] なお、発明例1との比較のため、既述の式Bに従うサーマルドナー生成速度の計算結果を図5に併せて示す。

[0074] 発明例2では、400時間を超える低温熱処理におけるサーマルドナー濃度の減少を再現できたことが確認できる。一方、既述の式Bでは、このような長時間の低温熱処理におけるサーマルドナーの生成挙動を再現することはできない。

実施例 3

[0075] (拡散係数の温度依存性)

サーマルドナー生成速度の酸素濃度依存性を検討するため、本発明者らは以下の実験を行った。まず、サーマルドナー生成速度の実験値を以下のとおりにして求めた。

[0076] 実施例1において作製した種々の酸素濃度($4 \times 10^{17} \sim 22 \times 10^{17}$ [cm⁻³])のシリコンウェーハに対して、700℃の窒素雰囲気中で15分のドナーキラー処理を行った。その後、450℃、400℃、350℃の窒素雰囲気中でサーマルドナー発生熱処理を行い、サーマルドナーを発生させた。なお、熱処理時間については、450℃で32時間、400℃で32時間、350℃で80時間とした。また、サーマルドナー生成速度については、実施例1と同様にして求めた。450℃、400℃、350℃のそれぞれの熱処理温度でのサーマルドナー生成速度の実験値を図6、図7、図8に示す。

[0077] まず、実施例1と同様に、本発明に従う式(1)～(7)を用いてサーマルドナー生成速度を計算した。この計算に用いた各パラメータは、シリコンウェーハの酸素濃度および熱処理時間を除き、実施例1と同じである。以下

、この計算により得られた結果を、450℃、400℃、350℃のそれぞれに対して発明例3、発明例4A、発明例5Aとし、図6、図7、図8に示す。

[0078] 発明例4A、5Aの結果を用いても、サーマルドナーの生成挙動の増減傾向については一定程度は把握可能である。しかしながら、図6、図7、図8の結果を考慮すると、450℃未満では格子間原子が増速拡散することでその拡散係数が大きくなっていると考えられる。そこで、この実験結果を基に、本発明に従う式(8)、(9)を用いて、図9に示す拡散係数の増速を仮定した。図9において、 $\alpha_H=0.13$ 、 $\alpha_L=5.1\times 10^{-12}$ 、 $\beta_H=2.53[\text{eV}]$ 、 $\beta_L=1.0[\text{eV}]$ である。再度、増速拡散を考慮して熱処理温度が400℃および350℃の場合のサーマルドナー生成速度を計算したところ（それぞれ発明例4B、発明例5Bとする。）、図7、8のグラフが得られた。

[0079] 図7、8から、450℃未満での格子間酸素の増速拡散モデルにより実験結果を良く再現できることがわかる。450℃未満では、格子間シリコンと格子間酸素が複合体を形成して増速拡散するものの、その結合は不安定であるため高温では解離するためではないかと推定される。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明によれば、短時間熱処理および長時間熱処理のいずれにも適用可能な精度のよいシリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法、その予測方法を用いたシリコンウェーハの評価方法、およびその評価方法を用いたシリコンウェーハの製造方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] シリコンウェーハに熱処理を施したときに生成される酸素起因のサーマルドナー生成挙動を予測する方法であって、

格子間酸素の拡散を介した酸素クラスターの結合解離モデル、および、酸素ダイマーの拡散を介した酸素クラスターの結合モデルの双方に基づく反応速度式に、前記シリコンウェーハへの前記熱処理を行う前の初期酸素濃度条件を設定する第1工程と、

前記反応速度式を用いて、前記熱処理を受けて生成される酸素クラスターの生成速度を算出する第2工程と、

前記酸素クラスター生成速度に基づき、前記熱処理を受けて生成されるサーマルドナーの生成速度を算出する第3工程と、
を含み、

前記反応速度式は、下記式(1)～(4)：

[数1]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_1]}{dt} = & -2k_{f1}[O_1]^2 - k_{f1}[O_1] \left(\sum_{n=2}^{M-1} [O_n] \right) + 2k_{b2}[O_2] - k_{f2}[O_2][O_1] \\ & + \sum_{n=3}^{M-1} k_{bn}[O_n] \quad \cdots (1) \end{aligned}$$

[数2]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2]}{dt} = & k_{f1}[O_1]^2 - k_{f1}[O_2][O_1] - k_{b2}[O_2] + k_{b3}[O_3] \\ & - k_{f2}[O_2] \left([O_1] + 2[O_2] + \sum_{n=3}^{M-2} [O_n] \right) \quad \cdots (2) \end{aligned}$$

[数3]

$$\begin{aligned} \frac{d[O_n]}{dt} = & k_{f1}[O_1][O_{n-1}] - k_{f1}[O_1][O_n] + k_{f2}[O_2]([O_{n-2}] - [O_n]) \\ & - k_{bn}[O_n] + k_{bn+1}[O_{n+1}] \quad \cdots (3) \end{aligned}$$

[数4]

$$\frac{d[O_M]}{dt} = k_{f1}[O_1][O_{M-1}] - k_{f1}[O_1][O_M] + k_{f2}[O_2][O_{M-2}] - k_{bM}[O_M] \quad \dots (4)$$

(前記式(1)～(4)中、 t は時間を表し； M を酸素クラスターがドナー化する最大クラスター数とし、； $[O_1]$ 、 $[O_n]$ はそれぞれ格子間酸素 O_i 、酸素クラスター O_n の濃度を表し； k_{f1} は格子間酸素が他の格子間酸素 O_i 、または酸素クラスターと結合する際の、熱処理温度に依存する結合速度係数であり； k_{f2} は酸素ダイマーが他の格子間酸素、または酸素クラスターと結合する際の、前記熱処理温度に依存する結合速度係数であり； k_{b2} は酸素ダイマーから格子間酸素が解離して2つの格子間酸素に解離する際の解離速度定数であり； k_{bn} はクラスター数 n の酸素クラスターから格子間酸素が解離する際の解離速度定数であり；前記式(3)において n は $3 \leq n \leq M-1$ であり、前記式(3)は $3 \leq n \leq M-1$ の各 $[O_n]$ の時間変化を表す($M-3$)個の連立方程式を表す)

であり、

前記第3工程では、前記酸素クラスターがドナー化する最小クラスター数を m として、下記式(5)：

[数5]

$$\frac{d[TD]}{dt} = 2 \sum_{n=m}^M \frac{d[O_n]}{dt} \quad \dots (5)$$

(前記式(5)中、 $[TD]$ はサーマルドナー TD の濃度を表す)を用いて前記サーマルドナー生成速度を算出することを特徴とする、シリコンウェーハのサーマルドナー生成挙動予測方法。

[請求項2]

前記式(1)～(4)における前記結合速度係数 k_{f1} 、 k_{f2} は下記式(6)、(7)：

[数6]

$$k_{f1} = 4\pi r_c D_{O_i} \quad \cdots (6)$$

[数7]

$$k_{f2} = 4\pi r_c D_{O_2} \quad \cdots (7)$$

(前記式(6), (7)中、 r_c は前記格子間酸素 O_i および前記酸素ダイマー O_2 が酸素クラスター O_n に捕獲される捕獲半径であり、 D_{O_i} は前記格子間酸素 O_i の拡散係数であり、 D_{O_2} は前記酸素ダイマー O_2 の拡散係数である)

により表される、請求項1に記載のシリコンウェーハのサーマルドナー予測方法。

[請求項3] 前記式(6)における格子間酸素 O_i の前記拡散係数 D_{O_i} は、450℃を閾値として異なる温度依存性を有する、請求項2に記載のシリコンウェーハのサーマルドナー生成予測方法。

[請求項4] 前記拡散係数 D_{O_i} は前記熱処理温度 T が450℃以上において下記式(8)：

[数8]

$$D_{O_i} = \alpha_H \cdot \exp(-\beta_H/k_B T) \quad \cdots (8)$$

(前記式(8)中、 α_H および β_H は正の定数であり、 k_B はボルツマン定数であり、 $T \geq 723$ [K] である)

により表され、

前記熱処理温度 T が450℃未満において下記式(9)：

[数9]

$$D_{O_i} = \alpha_L \cdot \exp(-\beta_L/k_B T) \quad \cdots (9)$$

(前記式(9)中、 α_L および β_L は正の定数であり、 k_B はボルツマ

ン定数であり、 $T < 723$ [K] である)

により表され、

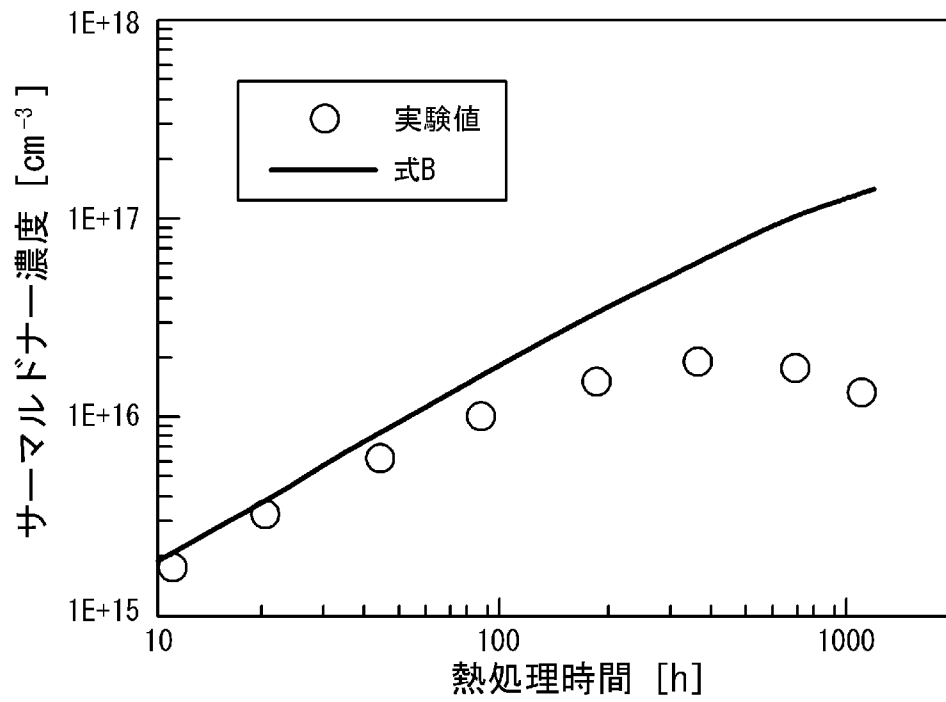
$\alpha_H > \alpha_L$ かつ、 $\beta_H > \beta_L$ である、請求項3に記載のシリコンウェーハのサーマルドナー予測方法。

[請求項5] 前記式(8)、(9)において、 $\alpha_H = 0.13$ 、 $\alpha_L = 5.1 \times 10^{-12}$ 、 $\beta_H = 2.53$ [eV]、 $\beta_L = 1.0$ [eV] である、請求項4に記載のシリコンウェーハのサーマルドナー予測方法。

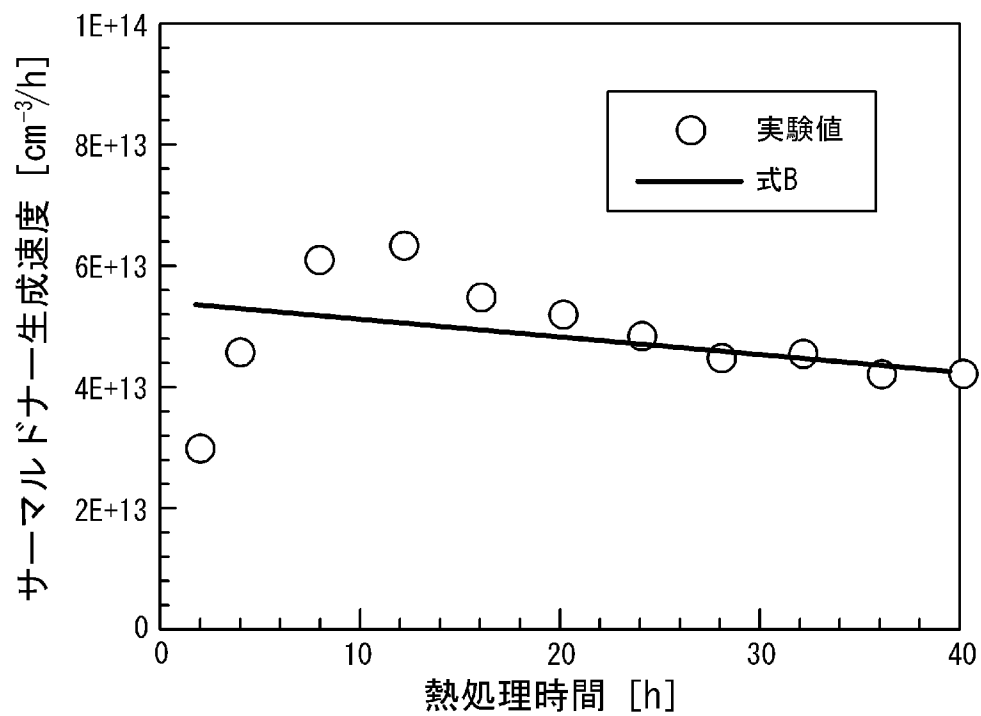
[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のシリコンウェーハのサーマルドナー生成予測方法を用いて、所定条件の熱処理を施した後に生成される前記シリコンウェーハのサーマルドナー濃度を求める工程と、
前記サーマルドナー濃度に基づき、前記所定条件の熱処理を施した後の前記シリコンウェーハの予測抵抗率を求める工程と、を含むことを特徴とするシリコンウェーハの評価方法。

[請求項7] シリコンウェーハの製造方法であって、
前記シリコンウェーハに施されるデバイスプロセスにおける熱処理条件を把握する工程と、
請求項6に記載のシリコンウェーハの評価方法を用いて、前記デバイスプロセスでの熱処理条件に従う熱処理を施した後の前記シリコンウェーハの予測抵抗率を求める工程と、
前記予測抵抗率に基づき、前記デバイスプロセスに供する前の前記シリコンウェーハの酸素濃度または抵抗率の狙い値を設計する工程と、
を含むことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

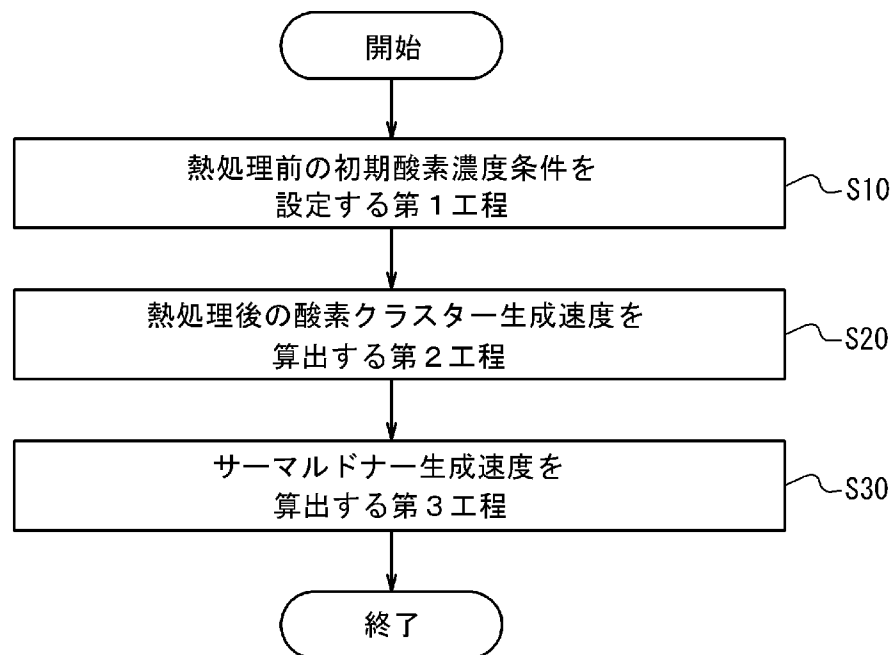
[図1]



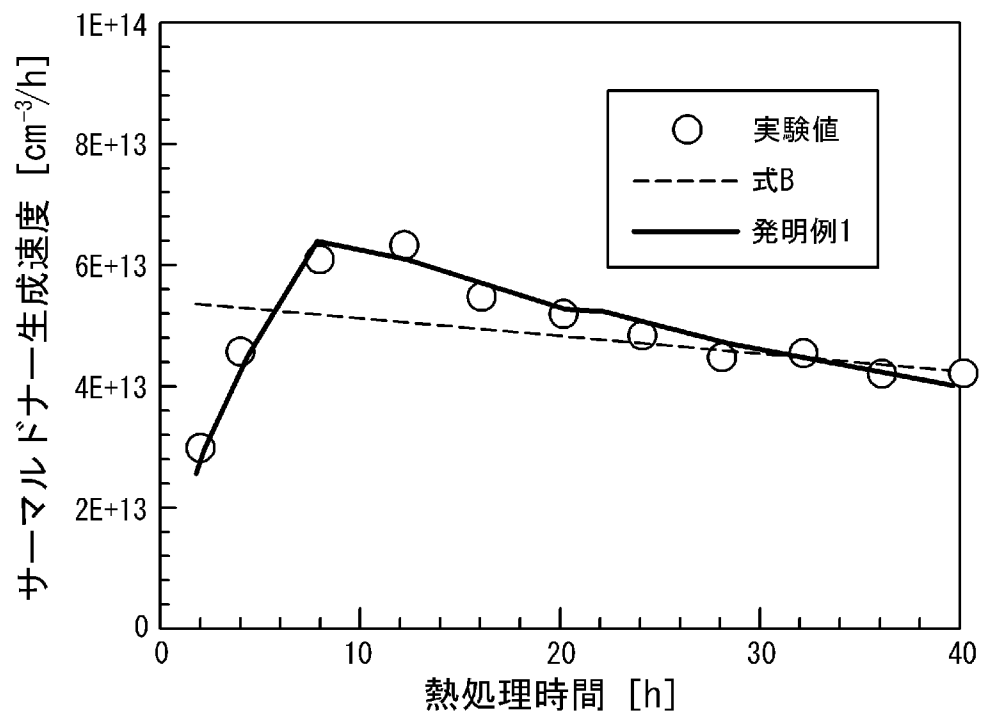
[図2]



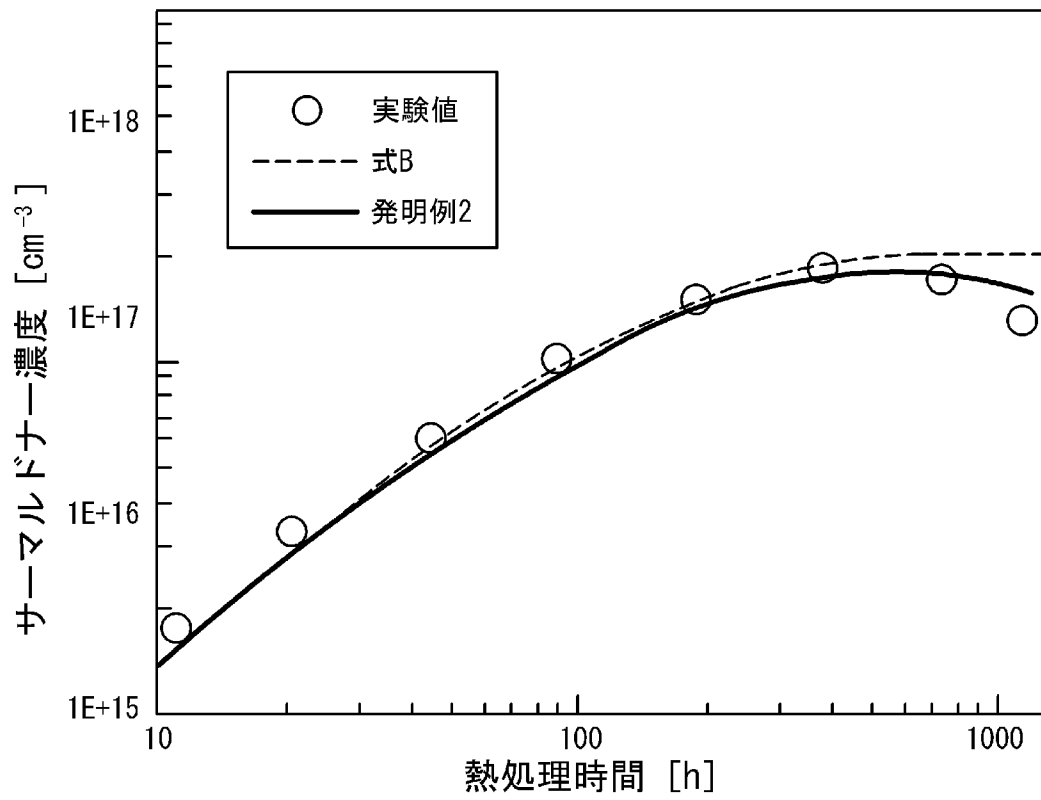
[図3]



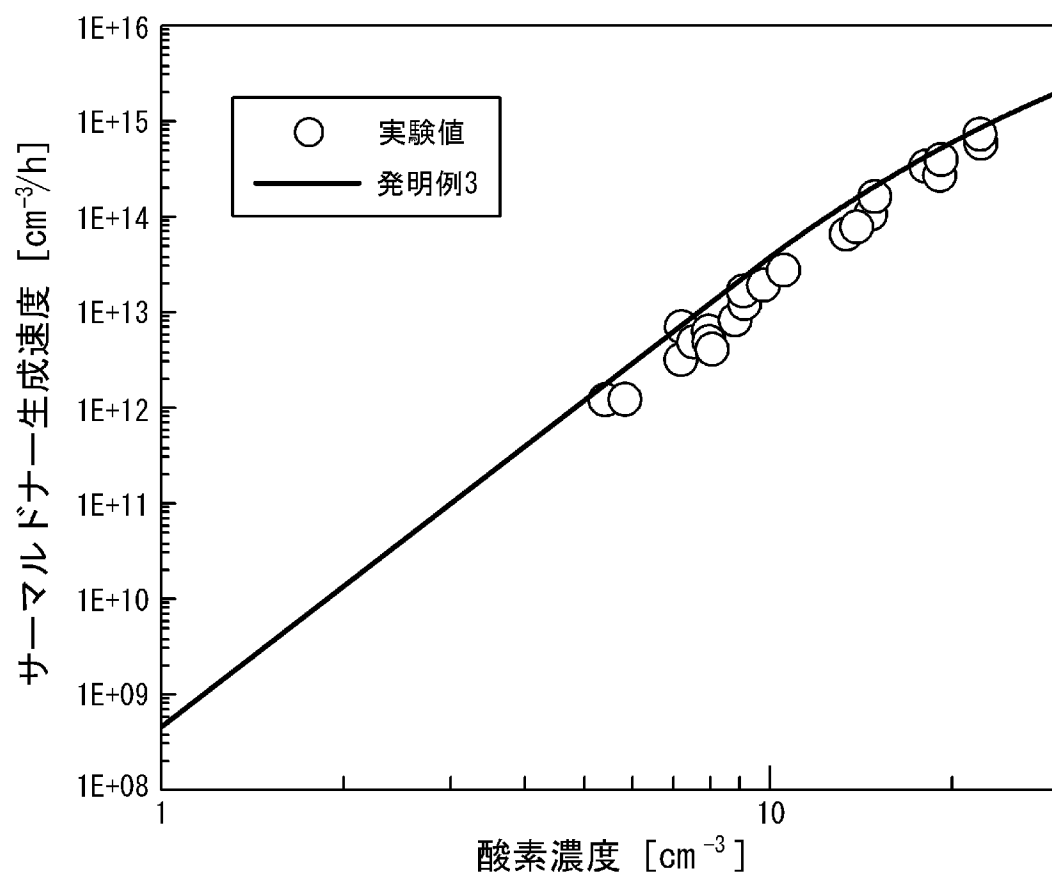
[図4]



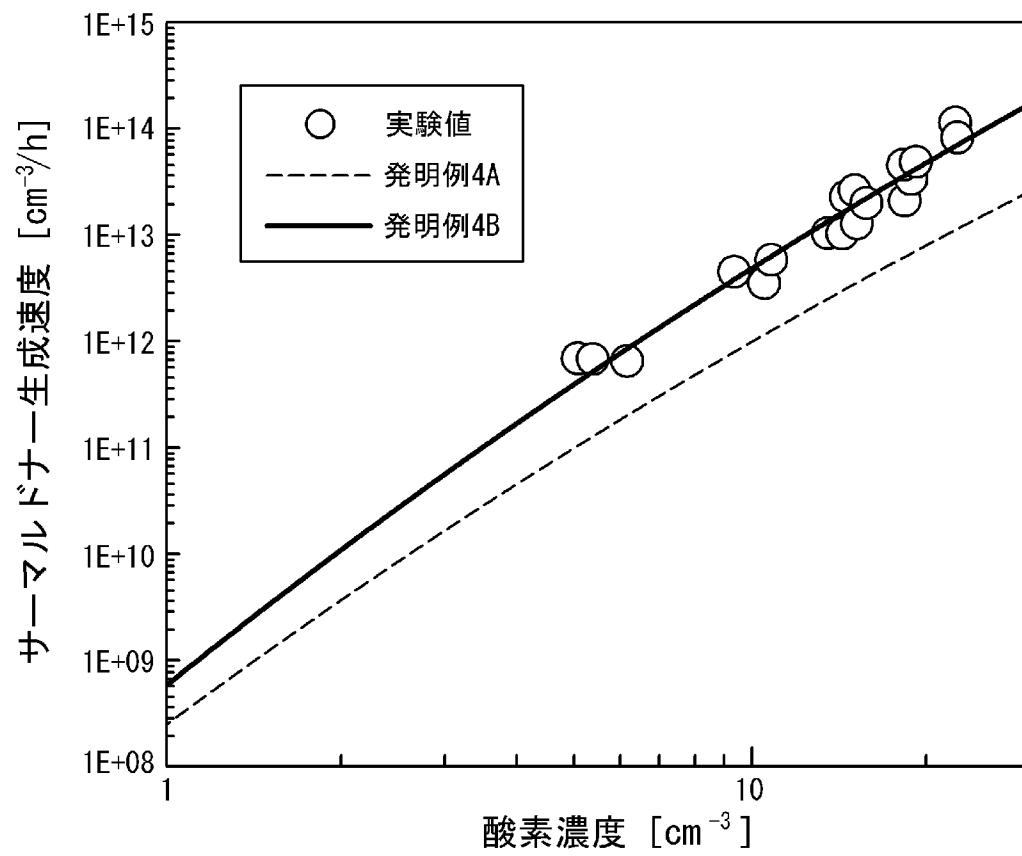
[図5]



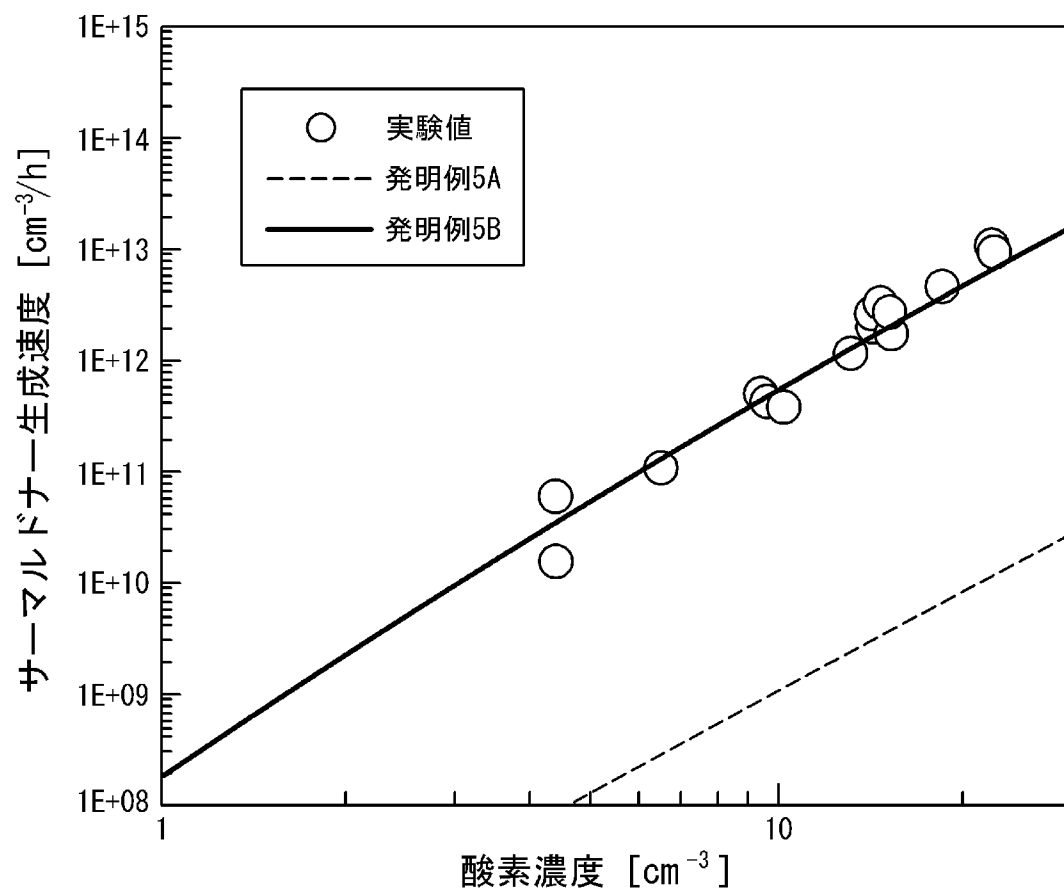
[図6]



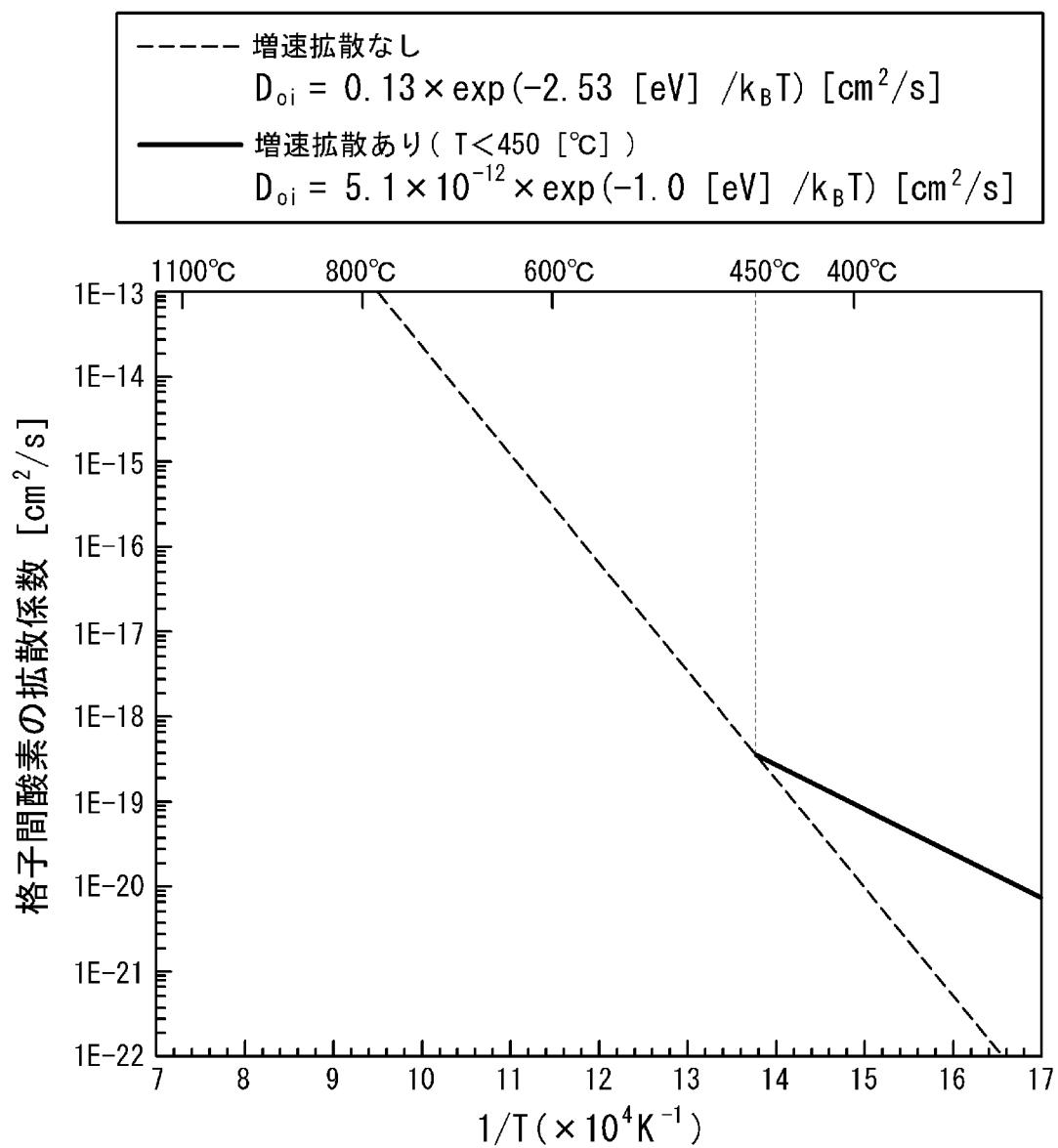
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/022454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/324 (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)

Int.Cl. H01L21/324

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
A	JP 2013-119486 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 17 June 2013 & US 2014/0363904 A1 & WO 2013/084410 A1 & DE 112012004731 T5 & KR 10-2014-0099266 A	1-7
A	JP 2013-536942 A (COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 26 September 2013 & US 2013/0158889 A1 & WO 2012/028791 A1 & FR 2964459 A1 & CN 103189740 A & KR 10-2013-0102574 A	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07.08.2018

Date of mailing of the international search report
21.08.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/022454

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-147789 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 02 June 1999 & US 6206961 B1 & EP 917192 A1	1-7
A	JP 2016-500641 A (COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 14 January 2016 & US 2015/0284875 A1 & WO 2014/064347 A1 & FR 2997096 A1 & KR 10-2015-0074048 A	1-7
A	WO 2005/071144 A1 (KOMATSU ELECTRONIC METALS CO., LTD.) 04 August 2005 & US 2009/0210166 A1 & TW 200526822 A	1-7

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

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

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 2013-119486 A（信越半導体株式会社）2013.06.17, & US 2014/0363904 A1 & WO 2013/084410 A1 & DE 112012004731 T5 & KR 10-2014-0099266 A	1-7
A	JP 2013-536942 A（コミサリア ア レネルジー アトミック エ オ ゼネルジー アルテルナティブ）2013.09.26, & US 2013/0158889 A1 & WO 2012/028791 A1 & FR 2964459 A1 & CN 103189740 A & KR 10-2013-0102574 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

07.08.2018

国際調査報告の発送日

21.08.2018

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）

宇多川 勉

50

3125

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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
A	JP 11-147789 A (信越半導体株式会社) 1999. 06. 02, & US 6206961 B1 & EP 917192 A1	1-7
A	JP 2016-500641 A (コミサリア ア レネルジー アトミック エ オ ゼネルジー アルテルナティブ) 2016. 01. 14, & US 2015/0284875 A1 & WO 2014/064347 A1 & FR 2997096 A1 & KR 10-2015-0074048 A	1-7
A	WO 2005/071144 A1 (コマツ電子金属株式会社) 2005. 08. 04, & US 2009/0210166 A1 & TW 200526822 A	1-7