

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4346629号
(P4346629)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月24日(2009.7.24)

(51) Int.Cl.		F I			
H O 1 L 21/66	(2006.01)	H O 1 L 21/66		N	
G O 1 N 21/35	(2006.01)	G O 1 N 21/35		Z	
G O 1 N 25/72	(2006.01)	G O 1 N 25/72		K	

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-173071 (P2006-173071)	(73) 特許権者	000005223 富士通株式会社
(22) 出願日	平成18年6月22日(2006.6.22)		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(62) 分割の表示	特願2002-74870 (P2002-74870) の分割	(74) 代理人	100091340 弁理士 高橋 敬四郎
原出願日	平成14年3月18日(2002.3.18)	(74) 代理人	100105887 弁理士 来山 幹雄
(65) 公開番号	特開2006-270127 (P2006-270127A)	(72) 発明者	棚橋 克人 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
(43) 公開日	平成18年10月5日(2006.10.5)	(72) 発明者	金田 寛 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
審査請求日	平成18年6月23日(2006.6.23)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-259446 (P2001-259446)		
(32) 優先日	平成13年8月29日(2001.8.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン結晶中の窒素濃度測定方法、シリコン結晶内窒素濃度算出用の換算係数の決定方法、シリコンウエハの製造方法、及び半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

NN₂複合体に起因する欠陥に対応する吸収ピークが消滅する条件で、シリコン結晶を準熱平衡状態に至るまで加熱する第1の加熱工程と、

前記第1の加熱工程後の準熱平衡状態において、前記シリコン結晶の赤外線吸収スペクトルを測定し、該吸収スペクトルから、NNペアに起因する欠陥に対応する第1の吸収ピークの強度及びNN₂複合体に起因する欠陥に対応する第2の吸収ピークの強度を求める工程と、

前記第1及び第2の吸収ピークの強度を求めた後、前記第1の加熱工程の加熱温度より高い温度で加熱し、前記シリコン結晶を準熱平衡状態に至らしめる第2の加熱工程と、

前記第2の加熱工程後の準熱平衡状態において、前記シリコン結晶の赤外線吸収スペクトルを測定し、該吸収スペクトルから、NNペアに起因する欠陥に対応する第3の吸収ピークの強度及びNN₂複合体に起因する欠陥に対応する第4の吸収ピークの強度を求める工程と、

前記第1の吸収ピークの強度と前記第3の吸収ピークの強度との差分を第1の差分とし、前記第2の吸収ピークの強度と前記第4の吸収ピークの強度との差分を第2の差分としたとき、前記第1の差分と第2の差分との割合、及びNNペアに起因する吸収ピークの強度からNNペアの密度を計算するための第1の換算係数に基づいて、NN₂複合体に起因する吸収ピークの強度からNN₂複合体の密度を計算するための第2の換算係数を算出する工程と、

10

20

NNペアに起因する吸収ピークの強度と前記第1の換算係数とから、NNペアの密度を算出し、NNO複合体に起因する吸収ピークの強度と前記第2の換算係数とからNNO複合体の密度を算出する工程と、

前記NNペア及びNNO複合体の密度に基づき、前記シリコン結晶中の窒素濃度を求める工程と

を有することを特徴とするシリコン結晶中の窒素濃度測定方法。

【請求項2】

前記第1の加熱工程の加熱温度は、720～800の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン結晶中の窒素濃度測定方法。

【請求項3】

前記第2の加熱工程の加熱温度は、800以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコン結晶中の窒素濃度測定方法。

【請求項4】

前記NNペアの吸収ピークとして、 963 cm^{-1} 又は 763 cm^{-1} の波数に現れるものを用いることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のシリコン結晶中の窒素濃度測定方法。

【請求項5】

前記NNO複合体の吸収ピークとして、 796 cm^{-1} 、 801 cm^{-1} 、 996 cm^{-1} 、 1026 cm^{-1} のいずれかの波数に現れるものを用いることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のシリコン結晶中の窒素濃度測定方法。

【請求項6】

前記第1の換算係数は、 $1.83 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン結晶中の窒素濃度測定方法。

【請求項7】

シリコン結晶を第1の温度まで加熱して、結晶内欠陥反応を準熱平衡状態まで至らしめ、準熱平衡状態における結晶内欠陥濃度を維持した状態で赤外線吸収スペクトルを測定し、NNペアに起因する第1の吸収ピークの強度及びNNO複合体に起因する第2の吸収ピークの強度を求める工程と、

前記シリコン結晶を、前記第1の温度よりも高い第2の温度まで加熱して、結晶内欠陥反応を準熱平衡状態まで至らしめ、準熱平衡状態における結晶内欠陥濃度を維持した状態で赤外線吸収スペクトルを測定し、NNペアに起因する第3の吸収ピークの強度及びNNO複合体に起因する第4の吸収ピークの強度を求める工程と、

前記第1の吸収ピークの強度と第3の吸収ピークの強度との差、及び前記第2の吸収ピークの強度と第4の吸収ピークの強度との差を求め、両者の比を求める工程と、

NNペアに起因する吸収ピークの強度からNNペアの密度を計算するための換算係数、及び前記比を求める工程で得られた比に基づいて、NNO複合体に起因する吸収ピークの強度からNNO複合体の密度を計算するための換算係数を計算する工程と

を有するシリコン結晶内窒素濃度算出用の換算係数の決定方法。

【請求項8】

前記第1の温度は、NNO₂複合体に起因する吸収ピークが消滅する温度以上であることを特徴とする請求項7に記載のシリコン結晶内窒素濃度算出用の換算係数の決定方法。

【請求項9】

前記NNペアの密度を計算するための換算係数は、 $1.83 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ であることを特徴とする請求項7又は8に記載のシリコン結晶内窒素濃度算出用の換算係数の決定方法。

【請求項10】

請求項7乃至9のいずれか1項に記載のシリコン結晶内窒素濃度評価用係数の決定方法により決定されたNNO複合体の密度を計算するための換算係数と、前記NNペアの密度を計算するための換算係数とを用いて、シリコン結晶中の窒素濃度を算出する工程を有することを特徴とするシリコン結晶中の窒素濃度測定方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

前記窒素濃度を算出する工程は、更に、シリコン結晶を第 1 の温度まで加熱して、結晶内欠陥反応を準熱平衡状態まで至らしめ、準熱平衡状態における結晶内欠陥濃度を維持した状態で赤外線吸収スペクトルを測定し、NNペアに起因する第 1 の吸収ピークの強度及びNNO複合体に起因する第 2 の吸収ピークの強度を求める工程を有し、

前記第 1 の吸収ピークの強度及び前記第 2 の吸収ピークの強度と、前記NNO複合体の密度を計算するための換算係数及び前記NNペアの密度を計算するための換算係数とに基づいてシリコン結晶中の窒素濃度を算出することを特徴とする請求項 1 0 に記載のシリコン結晶中の窒素濃度測定方法。

【請求項 1 2】

前記シリコン結晶は、CZ法で引き上げられたシリコンインゴットから切り出された窒素の添加されたシリコンウエハであることを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載のシリコン結晶中の窒素濃度測定方法。

【請求項 1 3】

CZ法を用いて、窒素が添加されたシリコン単結晶を引き上げる工程と、引き上げられたシリコン単結晶インゴットから複数のシリコンウエハを切り出す工程と、

NNO₂複合体に起因する欠陥に対応する吸収ピークが消滅する条件で、少なくとも 1 枚のシリコンウエハを準熱平衡状態に至るまで加熱する工程と、

前記シリコンウエハの赤外線吸収スペクトルを測定し、該吸収スペクトルから、NNペアに起因する欠陥に対応する第 1 の吸収ピークの強度及びNNO複合体に起因する欠陥に対応する第 2 の吸収ピークの強度を求める工程と、

NNペアに起因する吸収ピークの強度からNNペアの密度を計算するための換算係数、及び前記第 1 の吸収ピークの強度に基づいてNNペアの密度を算出する工程と、

請求項 7 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の方法により決定されたNNO複合体の密度を計算するための換算係数、及び前記第 2 の吸収ピークの強度に基づいてNNO複合体の密度を算出する工程と、

前記NNペアの密度と前記NNO複合体の密度に基づいて、前記シリコンウエハの窒素濃度を求める工程と、

前記窒素濃度が、予め定められた範囲内かどうか判断する工程とを有することを特徴とするシリコンウエハの製造方法。

【請求項 1 4】

前記判断する工程は、前記窒素濃度が予め定められた範囲内であれば、前記複数枚のシリコンウエハについて合格とし、前記窒素濃度が予め定められた範囲外であれば、前記複数枚のシリコンウエハについて不合格とすることを特徴とする請求項 1 3 に記載のシリコンウエハの製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載のシリコンウエハの製造方法によって、合格とされたシリコンウエハ上に半導体集積回路を作製することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン結晶の窒素濃度測定方法及び窒素濃度評価用係数の決定方法に関する。さらに、本発明は、窒素濃度を求める工程を含むシリコンウエハの製造方法、製造されるシリコンウエハ、及びこのシリコンウエハを用いた半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路用基板として、ボロンが高濃度にドーブされたp⁺型シリコン基板（比抵抗0.01 cm程度）の表面上に、p型シリコン層をエピタキシャル成長させたエピタキシャルウエハが多用されている。このシリコン基板は、チョクラルスキ法で引き上げ

10

20

30

40

50

られたシリコンインゴットをスライスして得られたものであり、ボロンは、結晶引き上げ中にドーブされる。シリコン基板中にドーブされたボロンは、鉄(Fe)等のd電子系重金属汚染原子に対して大きなゲッターリング能力を有する。これにより、エピタキシャル層中に含まれているFe等の不純物原子が、シリコン基板中に吸引され捕獲される。

【0003】

複数のエピタキシャルウエハを加熱炉に装填して熱処理を行うと、高濃度にドーブされた基板中のボロンが気化し、基板のエピタキシャル層内にドーブされてしまう。この現象は、ボロンのオートドーブと呼ばれる。ボロンのオートドーブを防止するために、エピタキシャルウエハの裏面(p⁺型シリコン基板側の面)に、ボロンの気化を防止するためのシールド酸化膜が形成される。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

エピタキシャルウエハの裏面に形成されるシールド酸化膜は、エピタキシャルウエハの製造コストの上昇をもたらす。また、300mmウエハは、平坦度の観点からその両面が鏡面研磨される。このため、裏面にシールド酸化膜を形成することは現実的ではない。

【0005】

シールド酸化膜を形成することなく、オートドーブを回避するために、シリコン基板のボロン濃度を低下させる必要がある。例えば、シリコン基板の比抵抗が0.1cm乃至1cm程度まで低下させる必要がある。ところが、この程度までボロン濃度を低下させると、ボロンによるゲッターリング効果が期待できなくなる。このため、エピタキシャル層内に含まれる重金属汚染原子を、他の方法で吸引捕獲しなければならない。

20

【0006】

シリコン基板の内部に形成される酸化物析出物に、重金属汚染原子を吸引捕獲させる技術(イントリンシックゲッターリング技術)が、有力候補となる。しかし、一般に、エピタキシャルウエハのエピタキシャル層を形成するための高温処理により、酸素析出潜在核(結晶成長時に形成される微小酸素析出物)の一部が消滅してしまう。

【0007】

ウエハプロセスにおいて十分な量の酸素を析出させるために、シリコン基板に不純物として窒素をドーブする方法が考えられる。シリコン基板中の不純物窒素は、酸素の析出を著しく促進する効果を有する。さらに、窒素は、シリコン結晶の成長中に形成されるポイド欠陥(16M-DRAM世代に顕在化した欠陥であり、クリスタルオリジネイテッドパーティクル(COP)と呼ばれる)を減少させる。

30

【0008】

重金属汚染原子のゲッターリング効果を高め、かつCOPを減少させるために、シリコン基板中の不純物窒素濃度を制御することが重要である。フローティングゾーン法によって作製されたシリコン結晶中の不純物窒素の定量を、赤外線吸光度の測定によって行うことができる。シリコン結晶中に含まれるNNペアに起因して、波数963cm⁻¹の位置に吸収ピークが現れる。この吸収ピークの強度(吸光度)に、予め知られている比例換算係数を乗ずることにより、不純物窒素濃度を求めることができる。

40

【0009】

ところが、チョクラルスキ法で引き上げられたシリコン結晶の吸光度は、試料間で大きくばらつく。フローティングゾーン法によって作製されたシリコン結晶とチョクラルスキ法で引き上げられたシリコン結晶との不純物窒素濃度が等しい場合であっても、チョクラルスキ法で引き上げられたシリコン結晶の方が、小さな吸収ピーク強度を示す。なお、これらの結晶中の窒素濃度は、予め2次イオン質量分析(SIMS)法等により測定されている。窒素濃度が等しいにも関わらず、チョクラルスキ法で引き上げられたシリコン結晶の吸光度が小さいのは、NNペア以外に、赤外線を吸収しない欠陥が存在すると推測される。

【0010】

50

このように、チョクラルスキ法で引き上げられたシリコン結晶中の窒素濃度を高精度に測定する技術が未だ確立されていない。

【0011】

本発明の目的は、シリコン結晶中の不純物窒素濃度を高精度に測定することが可能な窒素濃度測定方法を提供することである。本発明の他の目的は、シリコン結晶内の窒素濃度を評価するための窒素濃度評価用係数の決定方法を提供することである。本発明のさらに他の目的は、窒素濃度が求められたシリコンウエハの製造方法を提供することである。本発明のさらに他の目的は、この製造方法で製造されるシリコンウエハを提供することである。本発明のさらに他の目的は、このシリコンウエハを用いて半導体装置を製造する方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一観点によると、

NN O_2 複合体に起因する欠陥に対応する吸収ピークが消滅する条件で、シリコン結晶を準熱平衡状態に至るまで加熱する第1の加熱工程と、

前記第1の加熱工程後の準熱平衡状態において、前記シリコン結晶の赤外線吸収スペクトルを測定し、該吸収スペクトルから、NNペアに起因する欠陥に対応する第1の吸収ピークの強度及びNN O複合体に起因する欠陥に対応する第2の吸収ピークの強度を求める工程と、

前記第1及び第2の吸収ピークの強度を求めた後、前記第1の加熱工程の加熱温度より高い温度で加熱し、前記シリコン結晶を準熱平衡状態に至らしめる第2の加熱工程と、

20

前記第2の加熱工程後の準熱平衡状態において、前記シリコン結晶の赤外線吸収スペクトルを測定し、該吸収スペクトルから、NNペアに起因する欠陥に対応する第3の吸収ピークの強度及びNN O複合体に起因する欠陥に対応する第4の吸収ピークの強度を求める工程と、

前記第1の吸収ピークの強度と前記第3の吸収ピークの強度との差分を第1の差分とし、前記第2の吸収ピークの強度と前記第4の吸収ピークの強度との差分を第2の差分としたとき、前記第1の差分と第2の差分との割合、及びNNペアに起因する吸収ピークの強度からNNペアの密度を計算するための第1の換算係数に基づいて、NN O複合体に起因する吸収ピークの強度からNN O複合体の密度を計算するための第2の換算係数を算出する工程と、

30

NNペアに起因する吸収ピークの強度と前記第1の換算係数とから、NNペアの密度を算出し、NN O複合体に起因する吸収ピークの強度と前記第2の換算係数とからNN O複合体の密度を算出する工程と、

前記NNペア及びNN O複合体の密度に基づき、前記シリコン結晶中の窒素濃度を求める工程と

を有することを特徴とするシリコン結晶中の窒素濃度測定方法が提供される。

【0014】

本発明のさらに他の観点によると、

シリコン結晶を第1の温度まで加熱して、結晶内欠陥反応を準熱平衡状態まで至らしめ、準熱平衡状態における結晶内欠陥濃度を維持した状態で赤外線吸収スペクトルを測定し、NNペアに起因する第1の吸収ピーク強度及びNN O複合体に起因する第2の吸収ピーク強度を求める工程と、

40

前記シリコン結晶を、前記第1の温度よりも高い第2の温度まで加熱して、結晶内欠陥反応を準熱平衡状態まで至らしめ、準熱平衡状態における結晶内欠陥濃度を維持した状態で赤外線吸収スペクトルを測定し、NNペアに起因する第3の吸収ピーク強度及びNN O複合体に起因する第4の吸収ピーク強度を求める工程と、

前記第1の吸収ピーク強度と第3の吸収ピーク強度との差、及び前記第2の吸収ピーク強度と第4の吸収ピーク強度との差を求め、両者の比を求める工程と、

NNペアに起因する吸収ピーク強度からNNペアの密度を計算するための換算係数、及

50

び前記比を求める工程で得られた比に基づいて、 NNO 複合体に起因する吸収ピーク強度から NNO 複合体の密度を計算するための換算係数を計算する工程とを有するシリコン結晶内窒素濃度評価用係数の決定方法が提供される。

【0015】

本発明のさらに他の観点によると、上記シリコン結晶内窒素濃度評価用係数の決定方法により決定された NNO 複合体の密度を計算するための換算係数と、前記 NN ペアの密度を計算するための換算係数とを用いて、シリコン結晶中の窒素濃度を算出する工程を有することを特徴とするシリコン結晶中の窒素濃度測定方法が提供される。

【0016】

本発明のさらに他の観点によると、

CZ法を用いて、窒素が添加されたシリコン単結晶を引き上げる工程と、

引き上げられたシリコン単結晶インゴットから複数のシリコンウエハを切り出す工程と

NNO_2 複合体に起因する欠陥に対応する吸収ピークが消滅する条件で、少なくとも1枚のシリコンウエハを準熱平衡状態に至るまで加熱する工程と、

前記シリコンウエハの赤外線吸収スペクトルを測定し、該吸収スペクトルから、 NN ペアに起因する欠陥に対応する第1の吸収ピークの強度及び NNO 複合体に起因する欠陥に対応する第2の吸収ピークの強度を求める工程と、

NN ペアに起因する吸収ピークの強度から NN ペアの密度を計算するための換算係数、及び前記第1の吸収ピークの強度に基づいて NN ペアの密度を算出する工程と、

請求項7乃至9のいずれか1項に記載の方法により決定された NNO 複合体の密度を計算するための換算係数、及び前記第2の吸収ピークの強度に基づいて NNO 複合体の密度を算出する工程と、

前記 NN ペアの密度と前記 NNO 複合体の密度に基づいて、前記シリコンウエハの窒素濃度を求める工程と、

前記窒素濃度が、予め定められた範囲内かどうか判断する工程とを有することを特徴とするシリコンウエハの製造方法が提供される。

【0018】

本発明のさらに他の観点によると、

上記シリコンウエハの製造方法によって、合格とされたシリコンウエハ上に半導体集積回路を作製することを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0019】

NNO_2 複合体に起因する欠陥に対応する吸収ピークが消滅した状態では、 NNO_2 複合体は実質的に存在しないと考えられる。このため、 NN ペアの密度と NNO 複合体の密度とを足し合わせることにより、シリコン結晶内の窒素濃度を定量することができる。

【0020】

シリコン結晶内窒素濃度評価用係数が決定されると、シリコン結晶の準熱平衡状態における赤外線吸収スペクトルを測定することにより、窒素濃度を求めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の第1の参考例によるシリコンウエハの評価方法について説明する。チョクラルスキ法を用いて、窒素がドーブされたシリコン単結晶を引き上げる。シリコン融液中に Si_3N_4 を添加する方法や、窒素雰囲気中で引き上げを行う方法等により、窒素のドーブが行われる。引き上げられたシリコン単結晶インゴットから、シリコンウエハを切り出す。

【0022】

このシリコンウエハを電気炉内に装填し、熱処理を行う。好適な熱処理温度及び時間については、後に説明する。所定時間、熱処理を行った後、シリコンウエハを電気炉外に取り出すことにより、急冷する。例えば、2～3秒で、室温雰囲気中に取り出される。室温まで冷却されたシリコンウエハの赤外線吸収スペクトルを測定する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

図 1 に、赤外線吸収スペクトルの一例を示す。横軸は波数を単位「 cm^{-1} 」で表し、縦軸は吸光度を表す。波数 963 cm^{-1} 、 996 cm^{-1} 、及び 1026 cm^{-1} の位置に、それぞれ吸収ピーク A、B、及び C が現れている。ピーク A は、NN ペアに起因する吸収であり、ピーク B 及び C は、NNO 複合体に起因する吸収である。ここで、NN ペアとは、シリコン結晶中の格子間に存在する 1 つの不純物窒素原子と、その窒素原子から第 4 近接以内にあるシリコン原子の格子間に存在する不純物窒素原子とのペアを意味する。NNO 複合体とは、NN ペアと、その NN ペアから第 4 近接以内にあるシリコン原子の格子間に存在する不純物酸素原子とからなる欠陥を意味する。

【 0 0 2 4 】

図 2 に、吸光度と、熱処理条件との関係を示す。横軸は熱処理時間を単位「時間」で表し、縦軸は吸光度を表す。なお、熱処理温度は 800 であり、測定対象シリコンウエハの厚さは 10 mm である。図中の白丸は、波数 963 cm^{-1} の位置に現れた赤外線吸収ピーク A の強度を示し、黒丸は、波数 996 cm^{-1} の位置に現れた赤外線吸収ピーク B の強度を示す。ここで、吸収ピークの強度（吸光度）とは、ベースレベルを基準としたときのピークの高さを意味する。

【 0 0 2 5 】

熱処理時間が 2 時間未満の領域では、熱処理時間によって吸光度が変動するが、熱処理時間が 2 時間以上になると、吸光度は熱処理時間の影響をほとんど受けず、ほぼ一定になる。

【 0 0 2 6 】

熱処理時間によって吸光度が変動するのは、熱処理中に結晶内欠陥反応が生じ、NN ペアや NNO 複合体の密度が変化するためと考えられる。熱処理を 2 時間以上行い、吸光度がほとんど変化しない状態は、準熱平衡状態と呼ばれる。この状態では、結晶内欠陥反応が、少なくとも数時間の時間スケールで熱平衡状態に留まる。熱処理によって、NN ペアや NNO 複合体に起因する赤外線吸光度が変動し、熱処理時間を 2 時間以上にすると準熱平衡状態に到達することは、本願発明者が初めて発見した現象である。従来、チョコラルスキ法で引き上げたシリコン単結晶の赤外線吸光度に、試料間で大きなばらつきがあったのは、準熱平衡状態に到達する前の状態で吸光度を測定していたためと考えられる。

【 0 0 2 7 】

シリコン基板を準熱平衡状態に到達するまで加熱した後、急冷することにより、準熱平衡状態における NN ペア及び NNO 複合体による欠陥の状態を固定（維持）することができる。これにより、欠陥反応の熱平衡状態における赤外線の吸光度を測定することが可能になる。第 1 の参考例では、2 乃至 3 秒で、シリコン結晶を、加熱雰囲気中から室温雰囲気中に取り出したが、10 秒以内の短時間で取り出せばよいであろう。

【 0 0 2 8 】

上記第 1 の参考例では、熱処理温度を 800 としたが、熱処理温度を変えると、準熱平衡状態に到達するまでに必要な時間が変動すると考えられる。

【 0 0 2 9 】

図 3 に、準熱平衡状態に到達するまでの時間と、熱処理温度との関係を示す。横軸は熱処理温度を単位「 $^{\circ}\text{C}$ 」で表し、縦軸は準熱平衡状態に到達するために必要な熱処理時間を単位「時間」で表す。熱処理温度が高くなるに従って、準熱平衡状態に到達するために必要な熱処理時間が短くなっていることが分かる。シリコン結晶中の欠陥反応を、準熱平衡状態に到達させるためには、図 3 に示した曲線よりも右上の温度及び時間の条件で熱処理を行えばよい。この条件を不等式で表すと、

【 0 0 3 0 】

(数 1)

$$t \geq 10.56 \times \exp(-0.0022T) \quad \dots (1)$$

となる。ここで、 T は、単位「 $^{\circ}\text{C}$ 」で表した熱処理温度であり、 t は、単位「時間」で表した熱処理時間である。

10

20

30

40

50

【0031】

次に、図1に示した各ピークの物理的意味について説明する。波数 963 cm^{-1} の位置に現れるピークAは、NNペアに起因するものであり、波数 996 cm^{-1} と波数 1026 cm^{-1} の位置に現れるピークB及びCは、NNO複合体に起因するものである。ところが、ピークBとピークCとが、同一のNNO複合体に起因するものなのか、異なる態様のNNO複合体に起因するものなのか、明白ではなかった。

【0032】

図4に、熱処理温度と、各吸収ピークに対応する吸光度との関係を示す。横軸は温度の逆数を単位「 $1000/K$ 」で表し、縦軸は吸光度を表す。図中の白丸、黒丸、及び白四角は、それぞれ波数 963 cm^{-1} 、 996 cm^{-1} 、及び 1026 cm^{-1} における吸光度を示す。波数 996 cm^{-1} 及び 1026 cm^{-1} における吸光度の傾きがほぼ等しくなっている。すなわち、波数 996 cm^{-1} 及び 1026 cm^{-1} に対応する結晶内欠陥反応の活性化エネルギーが等しい。これは、2つの吸収ピークが、同一の欠陥に属する相互に異なる局在モードによる吸収であることを表している。この欠陥の形成エネルギーは、グラフの傾きから約 0.4 eV と見積もられる。

【0033】

上記考察から、NNO複合体の濃度を決定するためには、波数 996 cm^{-1} 及び 1026 cm^{-1} の位置に現れる吸収ピークのうちいずれか一方の強度を測定すればよいことが分かる。また、NNペアの濃度を決定するためには、波数 963 cm^{-1} の位置に現れる吸光度を測定すればよい。

【0034】

次に、不純物窒素濃度を決定する方法について説明する。チョクラルスキ法で引き上げたシリコン結晶の不純物窒素濃度を、SIMS等により測定する。同一のシリコン結晶の、準熱平衡状態における赤外吸収スペクトルを測定し、波数 963 cm^{-1} 、 996 cm^{-1} 、及び 1026 cm^{-1} の少なくとも1つの位置に現れる吸光度を求める。不純物窒素濃度の異なる複数の試料について同様の測定を行うことにより、不純物窒素濃度と吸光度との対応関係を求める。例えば、吸光度から不純物窒素濃度を算出する換算表やグラフ等を作成する。

【0035】

不純物窒素濃度が未知のシリコン結晶の、準熱平衡状態における赤外線吸収スペクトルを測定し、波数 963 cm^{-1} 、 996 cm^{-1} 、及び 1026 cm^{-1} の少なくとも1つの位置に現れる吸光度を求める。予め作成されている換算表等を用いて、吸光度から不純物窒素濃度を決定することができる。

【0036】

上述の第1の参考例によると、SIMS等の大掛りな測定装置を用いることなく、容易にシリコン結晶中の不純物窒素濃度を求めることができる。これにより、エピタキシャルウエハに用いられるシリコン結晶基板の十分なゲッターリング効果を維持することが可能になる。

【0037】

上記第1の参考例では、波数 963 cm^{-1} 、 996 cm^{-1} 、及び 1026 cm^{-1} の位置に現れるピークの強度を求めたが、測定時の試料温度によって、このピークの位置がずれる。従って、測定時の試料温度に対応した波数の吸光度を測定する必要がある。

【0038】

また、他の位置に現れる吸収ピークの強度を求めてもよい。例えば、NNペアに起因する吸収ピークが、波数 763 cm^{-1} の位置にも現れ、NNO複合体に起因する吸収ピークが、波数 796 cm^{-1} 及び 801 cm^{-1} の位置にも現れる。これらの吸収ピークの強度を求めてもよい。

【0039】

なお、複数の吸収ピークのうち最も大きなものを用いることにより、不純物窒素濃度測定のス/N比を高めることができる。図4に示したように、準熱平衡状態に到達させるた

10

20

30

40

50

めの熱処理温度を800としたとき、波数963 cm^{-1} の位置に現れる吸収ピークの強度が最大になる。従って、準熱平衡状態に到達させるための熱処理温度を700乃至900とし、波数963 cm^{-1} の位置に現れる吸収ピークの強度を求めることが好ましい。

【0040】

上記第1の参考例では、赤外吸収スペクトルを測定する試料の厚さを10mmとしたが、それ以外の厚さとしてもよい。ただし、試料を薄くしすぎると吸収ピークの観測が困難になるため、試料の厚さを0.5mm以上とすることが好ましい。なお、測定分解能を8 cm^{-1} 以上とすることが好ましい。

【0041】

また、上記第1の参考例では、室温で赤外吸収スペクトルの測定を行ったが、冷却または加熱した状態で測定を行ってもよい。例えば、1.5K乃至473Kの温度範囲内の一定の温度で測定してもよい。

【0042】

次に、本発明の第1の実施例によるシリコン結晶内の窒素濃度評価用係数の決定方法について説明する。

【0043】

図1に示すように、シリコンの赤外吸収スペクトルは、1018 cm^{-1} の位置にピークDを示している。ピークDは、 NNO_2 複合体に起因する吸収である。ここで、 NNO_2 複合体とは、NNペアと、そのNNペアから第4近接以内にあるシリコン原子の格子間に存在する2つの不純物酸素原子とからなる欠陥を意味する。

【0044】

図5に、準熱平衡状態に至らしめる温度と吸光度との関係を示す。横軸は、準熱平衡状態に至らしめるためにシリコンウエハを加熱した温度を単位「」で表し、縦軸は、吸光度を表す。図中の白丸、白四角、及び白三角は、それぞれNNペア、 NNO 複合体、及び NNO_2 複合体に起因する吸収の現れる波長における吸光度を示す。すなわち、それぞれ波数963 cm^{-1} 、996 cm^{-1} 、及び1018 cm^{-1} における吸光度を示す。

【0045】

加熱温度を600から高くするに従って、 NNO 複合体及び NNO_2 複合体に起因する吸光度が低下している。これは、各複合体から酸素が解離し、これらの複合体の密度が低下したためである。温度が600から720までの範囲では、 NNO_2 複合体から酸素が解離してNNペアまたは NNO 複合体が発生する現象と、 NNO 複合体から酸素が解離してNNペアが発生する現象とが起きている。このため、NNペアに起因する吸光度が増加している。

【0046】

加熱温度を720以上にすると、 NNO_2 複合体に起因する吸収ピークが消滅する。これは、 NNO_2 複合体の酸素が解離し、すべての NNO_2 複合体がNNペア及び NNO 複合体に変化したためと考えられる。このため、720～800の温度範囲においては、 NNO_2 複合体に関わる反応は生じず、 NNO 複合体の酸素が解離し、NNペアが発生する現象のみが生じていると考えられる。温度を800以上にすると、NNペアに起因する吸光度が減少に転じる。

【0047】

準熱平衡状態の温度が720から800まで上昇したときに、 NNO 複合体の減少した数は、NNペアの増加した数と等しいと考えられる。このとき、 NNO 複合体に起因する吸光度の減少量は約 0.72×10^{-3} であり、NNペアに起因する吸光度の増加量は約 1×10^{-3} であった。これは、NNペアの振動子強度(1個のNNペアによる吸光度に相当)と NNO 複合体の振動子強度(1個の NNO 複合体による吸光度に相当)との比が1:0.72であることを表している。

【0048】

波数963 cm^{-1} におけるNNペアに起因する吸収係数を I_{963} (cm^{-1})とすると、

10

20

30

40

50

NNペアの密度 [NN] (cm^{-3}) は、

【 0 0 4 9 】

(数 2)

$$[NN] = 1.83 \times 10^{17} \times I_{963} \cdots (2)$$

で近似されることが知られている。式 (2) の右辺の NNペアに起因する吸収係数 I_{963} に乗じられる比例係数は、換算係数と呼ばれる。

【 0 0 5 0 】

NNO複合体の振動子強度はNNペアの振動子強度の0.72倍であるため、NNO複合体に起因する吸収係数 I_{996} (cm^{-1}) からNNO複合体の密度 [NNO] (cm^{-3}) を求めるための換算係数は、式 (2) の換算係数の1/0.72倍になると考えられる。すなわち、換算係数は 2.54×10^{17} になると考えられる。従って、NNO複合体の密度 [NNO] (cm^{-3}) は、

【 0 0 5 1 】

(数 3)

$$[NNO] = 2.54 \times 10^{17} \times I_{996} \cdots (3)$$

と表される。

【 0 0 5 2 】

以下、上述の第1の実施例による工程を整理する。まず、シリコン結晶を第1の温度 (例えば720) まで加熱して、結晶内欠陥反応を準熱平衡状態まで至らしめる。準熱平衡状態における結晶内欠陥濃度を維持した状態で赤外線吸収スペクトルを測定し、NNペアに起因する波数 963 cm^{-1} の位置に現れる第1の吸収ピーク強度及びNNO複合体に起因する波数 996 cm^{-1} の位置に現れる第2の吸収ピーク強度を求める。

【 0 0 5 3 】

シリコン結晶を、第1の温度よりも高い第2の温度 (例えば800) まで加熱して、結晶内欠陥反応を準熱平衡状態まで至らしめる。準熱平衡状態における結晶内欠陥濃度を維持した状態で赤外線吸収スペクトルを測定し、NNペアに起因する第3の吸収ピーク強度及びNNO複合体に起因する第4の吸収ピーク強度を求める。

【 0 0 5 4 】

第2の吸収ピーク強度から第4の吸収ピーク強度を減じ、その値をAとする。第3の吸収ピーク強度から第1の吸収ピーク強度を減じ、その値をBとする。NNペアに起因する吸収ピーク強度から求められた吸収係数からNNペアの密度を計算するための換算係数に、B/Aを乗ずる。この結果が、NNO複合体に起因する吸収ピーク強度から求められる吸収係数からNNO複合体の密度を計算するための換算係数である。

【 0 0 5 5 】

熱処理前のシリコン結晶がNNO₂複合体に起因する吸収を示す場合には、上述の第1の温度を、NNO₂複合体に起因する吸収ピークが消滅する温度以上にする必要がある。この温度まで加熱すると、NNO₂複合体は実質的に存在しないと考えられる。このため、NNペアの密度とNNO複合体の密度とを足し合わせることで、シリコン結晶内の窒素濃度を定量することができる。

【 0 0 5 6 】

また、上述の第2の温度は、NNペアに起因する吸収ピーク強度が低下し始める温度以下にすることが必要である。

【 0 0 5 7 】

次に、本発明の第2の参考例について説明する。まず、含有されている窒素の濃度の異なる複数のシリコン結晶を準備する。SIMS等の方法により、これらシリコン結晶内の窒素濃度を測定する。

【 0 0 5 8 】

シリコン結晶の各々を、第1の温度 (例えば720) まで加熱して、結晶内欠陥反応を準熱平衡状態まで至らしめる。シリコン結晶の各々について、準熱平衡状態における結晶内欠陥濃度を維持した状態で赤外線吸収スペクトルを測定する。この測定結果から、N

10

20

30

40

50

Nペアに起因する第1の吸収ピーク強度及びNNO複合体に起因する第2の吸収ピーク強度を求める。

【0059】

シリコン結晶の各々について、第1のピーク強度から求められる吸収係数に換算係数を乗ずることによって、NNペアの密度を求める。SIMS等によって測定された窒素濃度から、NNペアの密度を減ずる。この結果は、NNO複合体の密度に相当する。これにより、NNO複合体に起因する吸収ピーク強度から求められる吸収係数と、NNO複合体の密度との関係が得られる。

【0060】

図6に、NNペア及びNNO複合体の密度と吸収係数との関係を示す。横軸は密度を表し、縦軸は吸収係数を表す。吸収係数は、原点を通過する直線上に位置する。図6に示したグラフの傾きから、吸収係数と密度とを関連付ける換算係数を求めることができる。

10

【0061】

窒素濃度が未知のシリコン結晶のNNペア及びNNO複合体に起因する吸収ピーク強度を測定し、吸収係数を求める。この測定結果と、図6とから、NNペア及びNNO複合体の密度を求めることができる。この2つの密度を合計することにより、窒素濃度を求めることができる。

【0062】

次に、本発明の第2の実施例について説明する。チョクラルスキ法で引き上げられたシリコンインゴットから複数枚のシリコンウエハを切り出す。この複数のシリコンウエハから、少なくとも1枚の評価用ウエハを抽出する。評価用ウエハの赤外線吸収スペクトルを測定し、この測定結果からNNペア及びNNO複合体の密度を求める。この2つの密度を足し合わせるにより、評価用ウエハに含まれる不純物窒素濃度が求まる。

20

【0063】

定量された窒素濃度が、予め定められている窒素濃度の基準範囲内であるか否かを判断する。定量結果が範囲内であれば、そのインゴットから切り出されたシリコンウエハを合格とし、範囲外であれば不合格とする。合格と判断されたシリコンウエハ上に半導体集積回路を作製する。

【0064】

第2の実施例では、窒素濃度が基準を満たさないシリコンウエハを、ウエハプロセスに導入される前に排除することができる。

30

【0065】

以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】シリコン結晶の赤外線吸収スペクトルの一例を示すグラフである。

【図2】シリコン結晶を準熱平衡状態に到達させるための熱処理の温度と赤外線吸光度との関係を示すグラフである。

【図3】シリコン結晶を準熱平衡状態に到達させるための熱処理時間と熱処理温度との関係を示すグラフである。

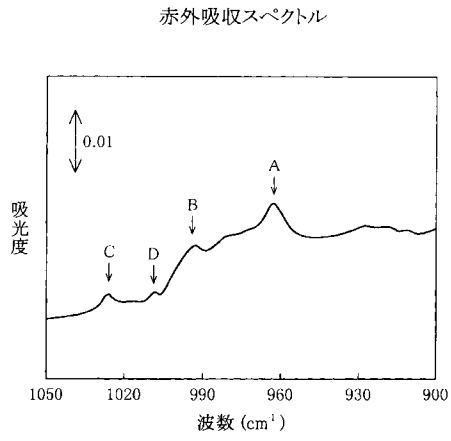
40

【図4】シリコン結晶を準熱平衡状態に到達させるための熱処理温度と、赤外線吸光度との関係を示すグラフである。

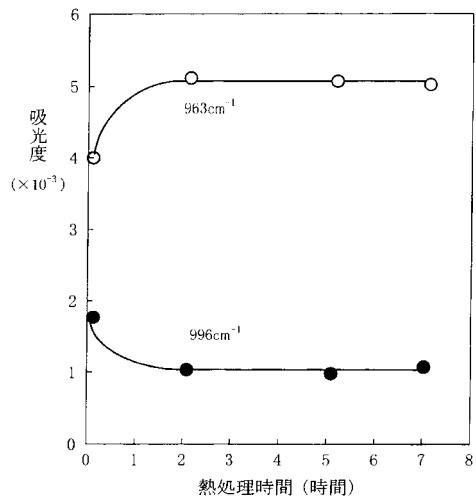
【図5】準熱平衡状態における吸光度と、準熱平衡状態に至らしめる温度との関係を示すグラフである。

【図6】吸収係数と、NNペア及びNNO複合体の密度との関係を示すグラフである。

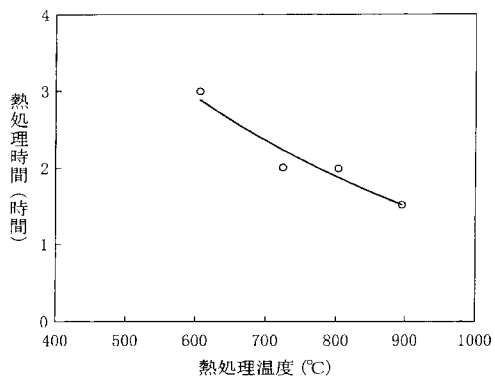
【図1】



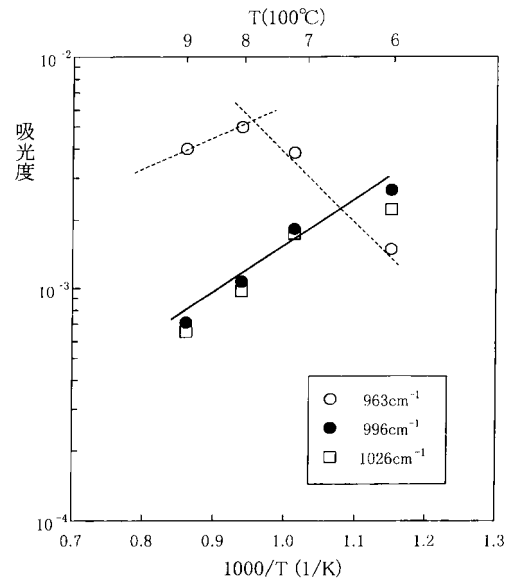
【図2】



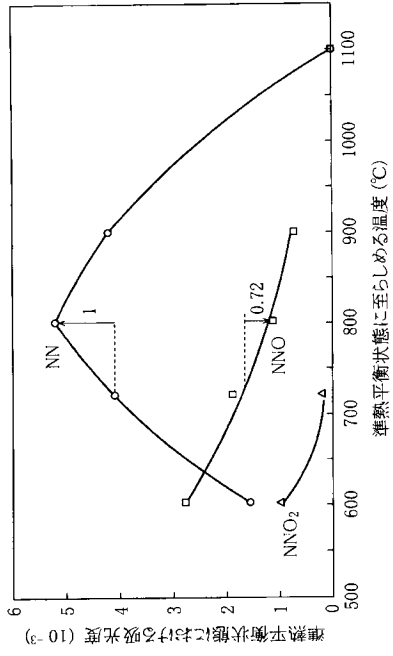
【図3】



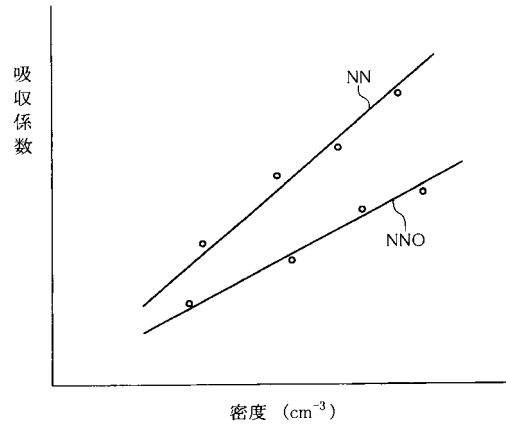
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

審査官 日比野 隆治

- (56)参考文献 特許第3876175(JP, B2)
特開2001-221777(JP, A)
特開平05-062984(JP, A)
特開平05-074783(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01L | 21/66 |
| G01N | 21/35 |
| G01N | 25/72 |