

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179284 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) *C30B 29/06* (2006.01)
H01L 21/324 (2006.01) *G01N 27/04* (2006.01)
H01L 21/66 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/002800

(22) 国際出願日: 2020年1月27日(27.01.2020)

(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 2019-040643 2019年3月6日(06.03.2019) JP

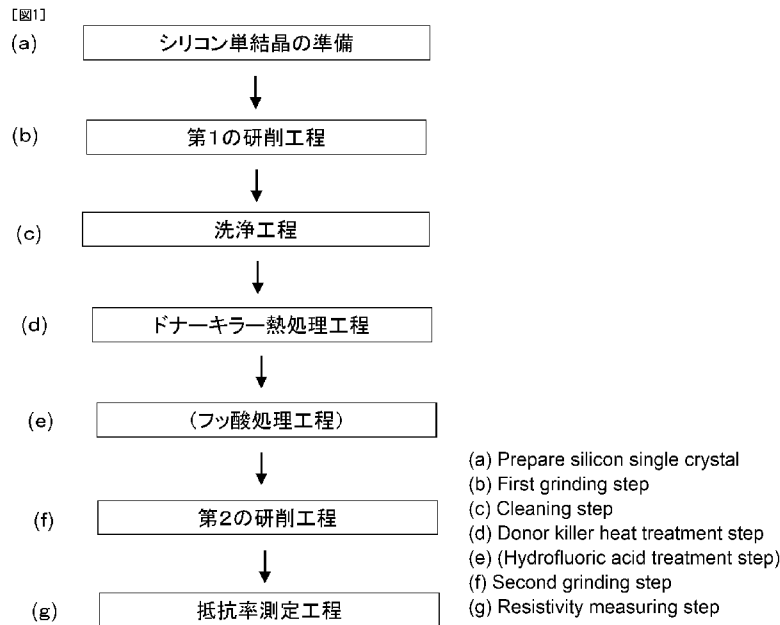
(71) 出願人: 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU
HANDOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東

京 都 千 代 田 区 大 手 町 二 丁 目 2 番
1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 久米 史高(KUME Fumitaka); 〒3790196
群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越
半導体株式会社 磯部工場内 Gunma (JP). 鈴
木 由佳里(SUZUKI Yukari); 〒3790196 群馬県
安中市磯部二丁目13番1号 信越半導体株
式会社 半導体磯部研究所内 Gunma (JP). 北
村 浩一(KITAMURA Koichi); 〒9158525 福井
県越前市北府二丁目13番50号 信越半導
体株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 吉田 昌弘
(YOSHIDA Masahiro); 〒9618061 福島県西白
河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信
越半導体株式会社 白河工場内 Fukushima (JP).
横田 修二(YOKOTA Shuji); 〒9618061 福島県

(54) Title: RESISTIVITY MEASURING METHOD FOR SILICON SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: シリコン単結晶の抵抗率測定方法



(57) Abstract: This resistivity measuring method for a silicon single crystal for measuring the resistivity of a silicon single crystal using the four-point probe method, wherein said method includes: a first grinding step for grinding at least a surface of the silicon single crystal where the resistivity is to be measured; a cleaning step for cleaning the silicon single crystal that has been subjected to the first grinding step; a donor killer heat treatment step for heat-treating the silicon single crystal that has been subjected to the cleaning step; and a second grinding step for grinding at least the surface of

西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番
地 信越半導体株式会社 白河工場内 Fukushima
(JP). 江原 幸治(**EBARA Koji**); 〒1000004 東京
都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 信越半
導体株式会社 本社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (**YOSHIMIYA Mikio et al.**); 〒1100005 東京都台東区上野 7 丁目 6 番
1 1 号 第一下谷ビル 8 F Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

the silicon single crystal that has been subjected to the donor killer heat treatment step where the resistivity measurement is to be performed. After the second grinding step is performed, the resistivity of the silicon single crystal is measured using the four-point probe method. The foregoing provides a resistivity measuring method for a silicon single crystal by which measurement can be performed stably over an extended period of time after donor killer heat treatment.

(57) 要約: 本発明は、四探針法でシリコン単結晶の抵抗率を測定するシリコン単結晶の抵抗率測定方法において、前記シリコン単結晶の少なくとも前記抵抗率の測定を行う面を研削する第1の研削工程と、前記第1の研削工程を行ったシリコン単結晶を洗浄する洗浄工程と、前記洗浄工程を行ったシリコン単結晶を熱処理するドナーキラー熱処理工程と、前記ドナーキラー熱処理工程を行ったシリコン単結晶の少なくとも前記抵抗率の測定を行う面を研削する第2の研削工程を有し、前記第2の研削工程を行った後に四探針法で前記シリコン単結晶の抵抗率を測定するシリコン単結晶の抵抗率測定方法である。これにより、ドナーキラー熱処理後、長期間安定して測定可能なシリコン単結晶の抵抗率測定方法が提供される。

明 細 書

発明の名称：シリコン単結晶の抵抗率測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコン単結晶の抵抗率測定方法に関する。

背景技術

[0002] 四探針法を用いてシリコン単結晶の抵抗率を測定する方法は、非特許文献1 (SEMI MF84-0312 “Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafers with an In-line Four-point Probe”) および非特許文献2 (JIS H 0602 「シリコン単結晶及びシリコンウェーハの4探針法による抵抗率測定方法」) に規定されている。

[0003] また、四探針法の測定に用いられる装置は、非特許文献3 (NIST Special Publication 260-131, 2006 Ed. “The Certification of 100mm Diameter Silicon Resistivity SRMs 2541 Through 2547 Using Dual-Configuration Four-Point Probe Measurements, 2006 Edition”) に記載されるNISTサンプルを用いて定期的に校正される。

[0004] また、四探針法によるシリコン単結晶抵抗率測定の前処理方法として、複数の方法が提案されている。

[0005] 特許文献1は、基板の被測定面の酸化膜を除去するか又は0.5nm以下の膜厚とする処理を行った後、4時間以内に抵抗率を測定することを提案している。

[0006] また、特許文献2は、抵抗率が2000Ω・cm以上のシリコンウェーハの抵抗率の測定方法において、シリコンウェーハをドナーキラー処理した後

、少なくとも2時間経過してから、非水処理により前記シリコンウェーハの被測定面の表層を厚さ10nm以上除去し、前記表層を除去した被測定面に電極針を接触させて抵抗率を測定することを提案している。

[0007] 特許文献2の非水処理は例えばバフ研磨であり、そのような処理を行う理由は、ドナーキラーク処理によりウェーハ表面に形成される上限膜厚が10nmの酸化膜を除去するためである。ウェーハ表層を厚さ10nm以上除去すれば、酸化膜が完全に除去され、抵抗率測定時に、測定に用いる電極とウェーハの被測定面との良好な電氣的接触が得られる。

[0008] 特許文献3は、接触式による物性評価および、又は非接触式による物性評価を行うための検査用ウェーハであって、前記ウェーハの検査表面が高輝度平面研削面であることを提案している。

[0009] 特許文献3に開示される接触式の物性評価が四探針法による抵抗率の測定である場合、高輝度平面研削の後にドナーキラーク処理を行う。

[0010] また、特許文献4は、サンプルウェーハ片に、 $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 5$ エッチング液によりエッチング処理を行い、 $650^\circ\text{C} \times 45\text{min}$ または $1100^\circ\text{C} \times 60\text{min}$ の雰囲気中でドナーキラーク熱処理を行った後、表面研磨を行い、抵抗率の測定を行うことを開示している。

[0011] ドナーキラーク熱処理とは、抵抗率測定の前処理として行う周知技術である。例えば特許文献3では、次のように記載されている。「抵抗率測定ではドナーキラークと呼ばれる熱処理を行う。CZ法で製造されたシリコン単結晶を 450°C 付近の低温でアニールすると、数個の酸素原子が集まって1個の電子（サーマルドナー）を放出する。このサーマルドナーの生成量はアニール時間に比例し増加するが、アニール温度が 600°C 以上になると消滅することが知られている。シリコン中でこのようなサーマルドナーが存在すると、例えばn型のシリコンでは抵抗率が見かけ上減少する。他方、p型のシリコンでは抵抗率が見かけ上増大する。」

[0012] 従って、正確な抵抗率（ドーパントによる抵抗率）を評価するためには、このサーマルドナーを消滅させる必要があり、ドナーキラーク熱処理を行う必

要がある。熱処理では検査用ウェーハ表面に不純物が付着しているなど汚れていると熱処理炉の汚染問題が生じ、また検査用ウェーハを切り出した後に直接熱処理炉に入れると検査用ウェーハ割れの発生につながることから、熱処理の前処理としてエッチングを行う。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2002-76080号公報

特許文献2：特開2015-26755号公報

特許文献3：特開2001-118902号公報

特許文献4：特開2018-93086号公報

非特許文献

[0014] 非特許文献1：SEMI MF84-0312

非特許文献2：JIS H 0602

非特許文献3：NIST Special Publication 260-131, 2006 Ed.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 特許文献1は、上記のように、基板の被測定面の酸化膜を除去するか又は0.5nm以下の膜厚とする処理を行った後、4時間以内に抵抗率を測定することを提案している。特許文献1によると、放置時間が4時間程度までは抵抗率測定値が略安定するが、4時間を超えると測定値が高くなり、不安定化する。

[0016] 特許文献2は、酸素原子とドーパント原子との複合体がドナーキラー処理後乖離してドーパントが再活性化するので、ドナーキラー処理後少なくとも2時間経過してからウェーハ表面を10nm以上除去して酸化膜を除去することにより、ドナーキラー処理直後の抵抗率変動を抑制することを目的としている。そのため、その実施例において、ドナーキラー処理から70時間ま

での抵抗率しか開示されていない。

[0017] 一方、特許文献3に記載の高輝度平面研削はサンプルの表面状態を調整するためであり、ドナーキラーク処理の前に行われる。

[0018] 特許文献4には、ウェーハ製造工程用のインゴットブロックの径寸法よりも大きな径寸法に研削したインゴットブロックから切り出したサンプルウェーハ片にエッチング処理を行い、ドナーキラーク熱処理を行った後、表面研磨を行い、抵抗率の測定を行うことが記載されている。しかし、どんな目的で、どのような表面処理が施されたのか、何ら記載がない。上記従来技術によると、ドナーキラーク処理時に形成される酸化膜除去が目的であると推測される。

[0019] このように、シリコン単結晶、特に高抵抗率のシリコン単結晶で生じる、ドナーキラーク熱処理直後から数日間の抵抗率変動については上記の提案があるが、ドナーキラーク熱処理後一週間以上の期間に発生する抵抗率の変動に対しては何ら提案されていない。しかし、シリコン単結晶の抵抗率を保証するため、また、他のシリコン単結晶の値付けを行うため、さらにまた、シリコン単結晶の抵抗率の測定を行う測定器管理のため、抵抗率が長期間安定して測定可能な方法が必要である。

[0020] 本発明は上記課題を解決するために為されたものであり、ドナーキラーク熱処理後、長期間安定して測定可能なシリコン単結晶の抵抗率測定方法を提案することを目的とする。なお、本発明のシリコン単結晶は、ウェーハ形状のみならず、1/4ウェーハ等の破片形状、短冊形状、チップ形状、ブロック形状などのシリコン単結晶を含む。

課題を解決するための手段

[0021] 上記目的を達成するために、本発明は、四探針法でシリコン単結晶の抵抗率を測定するシリコン単結晶の抵抗率測定方法において、前記シリコン単結晶の表面を研削する第1の研削工程と、前記第1の研削工程を行ったシリコン単結晶を洗浄する洗浄工程と、前記洗浄工程を行ったシリコン単結晶を熱処理するドナーキラーク熱処理工程と、前記ドナーキラーク熱処理工程を行った

シリコン単結晶の表面を研削する第2の研削工程を有し、前記第2の研削工程を行った後に四探針法で前記シリコン単結晶の抵抗率を測定することを特徴とするシリコン単結晶の抵抗率測定方法を提供する。

[0022] このようなシリコン単結晶の抵抗率測定方法は、ドナーキラーク熱処理工程の前に第1の研削工程を有することにより、ドナーキラーク熱処理工程での加熱と冷却をシリコン単結晶内で均一にすることができる。そのため、安定したドナーキラーク熱処理を行うことができる。また、ドナーキラーク熱処理の後に第2の研削工程を行うことにより、四探針法による抵抗率測定において探針端とシリコン単結晶の測定面における接触状態を良好にすることができる。そして、ドナーキラーク熱処理後でも、シリコン単結晶の表面を研削面として保持できるので、長期間安定した測定が可能となる。このように、ドナーキラーク熱処理工程の前後で第1及び第2の研削工程を有することにより、ドナーキラーク熱処理後、長期間安定して測定可能なシリコン単結晶の抵抗率測定方法となる。

[0023] 本発明のシリコン単結晶の抵抗率測定方法では、前記ドナーキラーク熱処理工程の後に、前記シリコン単結晶をフッ酸処理するフッ酸処理工程を行い、その後に前記第2の研削工程を行うことができる。

[0024] このように、本発明では、シリコン単結晶の表面に形成された酸化膜を除去するためのフッ酸処理工程をドナーキラーク熱処理工程の後、かつ第2の研削工程の前に行うことができる。

[0025] 本発明のシリコン単結晶の抵抗率測定方法は、特に、前記シリコン単結晶の抵抗率が $5000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であるときに好適に適用することができる。

[0026] 本発明のシリコン単結晶の抵抗率測定方法は、前記第2の研削工程を行った後の前記シリコン単結晶を標準サンプルとし、前記四探針法で抵抗率を測定した測定値を標準値として、他のシリコン単結晶の値付け、又は、抵抗率測定器の管理を行うことができる。

[0027] 前記標準サンプルの前記標準値を再測定する際に、前記標準サンプルの表

面を研削した後に四探針法で抵抗率を再測定し、該再測定値を、前記標準サンプルの新たな標準値として用いることが好ましい。

[0028] このようにすることで、より長期にわたって標準サンプルとして用いることができる。

[0029] さらに、前記第 1 の研削工程及び／又は前記第 2 の研削工程において、高輝度平面研削を行うことが好ましい。

[0030] 前記第 1 の高輝度平面研削によりシリコン単結晶をいっそう均一な厚さに研削することができるので、ドナーキラ熱処理工程の加熱と冷却もいっそう均一になり、シリコン単結晶内のドナーキラ効果を均一にすることができる。また、前記第 2 の高輝度平面研削によりシリコン単結晶表面を均質に研削することができるので、抵抗率測定時に、シリコン単結晶表面状態の影響を低減することができる。

[0031] そこで、前記第 1 の研削工程及び前記第 2 の研削工程において前記高輝度平面研削を行い、前記第 1 の研削工程で行う高輝度平面研削において前記シリコン単結晶の両方の面を研削し、前記第 2 の研削工程で行う高輝度平面研削において前記シリコン単結晶の前記抵抗率の測定を行う面を研削することが望ましい。

[0032] このような方法であれば、ドナーキラ熱処理の前に第 1 の研削工程においてシリコン単結晶の厚さをより精度よく調整することができる。また、第 2 の研削工程においては、少なくとも、シリコン単結晶の抵抗率の測定を行う面を均質な高輝度研削面に調整することができる。

発明の効果

[0033] 本発明のシリコン単結晶の抵抗測定方法によると、安定したドナーキラ熱処理を行うことができるとともに、ドナーキラ熱処理後でも、シリコン単結晶の表面を研削面として保持できるので、長期間安定した測定が可能となる。特に、高抵抗率のシリコン単結晶の抵抗率を長期間保証することができ、また、他のシリコン単結晶の値付けや、高抵抗率の測定を行う測定器管理のために使用されるサンプルの抵抗率が長期間安定して測定可能な方法と

なる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の抵抗率測定方法の一例を示す概略工程図である。

[図2]比較例 1、2、3 の抵抗率日間変動を示すグラフである。

[図3]実施例 1 の抵抗率日間変動を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0035] 以下に、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

[0036] 本発明は、四探針法でシリコン単結晶の抵抗率を測定するシリコン単結晶の抵抗率測定方法において、シリコン単結晶の表面を研削する第 1 の研削工程と、第 1 の研削工程を行ったシリコン単結晶を洗浄する洗浄工程と、洗浄工程を行ったシリコン単結晶を熱処理するドナーキラー熱処理工程と、ドナーキラー熱処理工程を行ったシリコン単結晶の表面を研削する第 2 の研削工程を有し、第 2 の研削工程を行った後に四探針法でシリコン単結晶の抵抗率を測定することを特徴とするシリコン単結晶の抵抗率測定方法である。

[0037] 図 1 は、本発明の抵抗率測定方法の一例を示す概略工程図である。まず、シリコン単結晶を準備する（図 1（a）シリコン単結晶の準備）。ここでは、CZ法（チョクラルスキー法）で引き上げられたインゴットの任意の位置より薄板状のウェーハをスライスし、抵抗率測定に用いるシリコン単結晶とすることができる。

[0038] 次に、図 1（a）で準備したシリコン単結晶の少なくとも抵抗率の測定を行う面を研削する（図 1（b）第 1 の研削工程）。例えば、スライスされたシリコン単結晶の表面を # 2 4 0 ～ # 2 0 0 0 番手で研削し、研削面にすることができる。特に、第 1 の研削工程において、高輝度平面研削（第 1 の高輝度平面研削工程）を行う場合は、初めに # 3 2 5 程度の粗い砥石を用い、シリコン単結晶の両面（主表面および裏面）を粗研削して厚さを調整した後、# 1 5 0 0 以上の砥石を用いてさらに研削し、最終的に両面で 5 0 μ m 程度の高輝度平面研削を施して所望の光沢度にする。鏡面研磨の場合、片面研磨代は約 1 0 μ m である。

- [0039] なお、高輝度平面研削とは、当該シリコン単結晶を鏡面研磨ウェーハとした場合の光沢度を100%としたときに、70%以上の光沢度を有する高輝度面が得られるようにシリコン単結晶を研削することをいう。高輝度平面研削によって形成される研削面の光沢度は、鏡面研磨ウェーハの光沢度を100%としたときに、より好ましくは90%以上であり、98%以上とすることが特に好ましい。なお、光沢度については、試料面に対し入射角60度で評価する鏡面光沢度測定方法により測定することができる。
- [0040] ドナーキラ熱処理工程よりも前に第1の研削工程を行うことにより、ドナーキラ熱処理工程での加熱と冷却をシリコン単結晶内で均一にすることができる。特に、第1の研削工程で高輝度平面研削を行うと、エッチングやラッピングに比べてシリコン単結晶の厚さをより精度よく調整することができる。そのため、ドナーキラ熱処理工程での加熱と冷却がシリコン単結晶内でより均一になり、サーマルドナーの消滅レベルも均一になるため、シリコン単結晶の抵抗率をより正確に測定することができる。
- [0041] 続いて、第1の研削工程を行ったシリコン単結晶を洗浄する（図1（c）洗浄工程）。例えば、アンモニア（ NH_3 ）水・過酸化水素（ H_2O_2 ）水、フッ酸（ HF ）水・過酸化水素（ H_2O_2 ）水などを用いてシリコン単結晶を洗浄することができる。この洗浄工程により、次工程のドナーキラ熱処理で用いられる熱処理炉が汚染されることを防止する。
- [0042] 続いて、洗浄工程を行ったシリコン単結晶を熱処理するドナーキラ熱処理工程を行う（図1（d））。このドナーキラ熱処理工程では、例えば、横型炉、縦型炉、あるいはRTP炉を用い、窒素ガス雰囲気中、650℃または1100℃でシリコン単結晶を熱処理し、酸素ドナーを消去する。
- [0043] 前記ドナーキラ熱処理工程で、シリコン単結晶の表面に酸化膜が形成されるので、フッ酸（ HF ）水溶液を用いて酸化膜を除去することができる（図1（e）フッ酸処理工程）。ただし、この酸化膜は次の第2の研削工程で除去することができるので、省略することもできる。フッ酸（ HF ）水溶液で処理することにより、確実に酸化膜を除去することができる。

- [0044] 前記ドナーキラー熱処理工程、あるいは前記フッ酸処理工程で、シリコン単結晶の表面が変質する。ドナーキラー熱処理では絶縁膜（酸化膜あるいは窒化膜）が形成され、フッ酸処理では水素イオンによりドーパントが不活性化する。そこで、ドナーキラー熱処理工程を行ったシリコン単結晶の少なくとも抵抗率の測定を行う面を研削する（図1（f）第2の研削工程）。この第2の研削工程（図1（f））を施し、変質したシリコン単結晶の表面を数 μm ～数十 μm 削り取ると共に研削面に戻す。
- [0045] 第2の研削工程において、高輝度平面研削（第2の高輝度平面研削工程）を行う場合は、抵抗率測定対象のシリコン単結晶の主表面（抵抗率の測定を行おうとする面）を＃325程度の粗い砥石を用いた粗研削により前記シリコン単結晶の厚さを調整した後、さらに＃1500以上の砥石を用いて研削し、最終的に片面20～30 μm の高輝度平面研削を施して、シリコン単結晶の主表面を所望の光沢度にする。シリコン単結晶の裏面（主表面とは反対の表面）の研削は抵抗率測定に影響が無いので、不要であるが、行ってもよい。ここで、鏡面研磨面の表面粗さが約0.1nmに対し、高輝度平面研削面の表面粗さは約400nmであり、測定面に適度な凹凸があるので探針端と接触し易く、四探針法による抵抗率測定面として好適である。
- [0046] 第2の研削工程を高輝度平面研削にすることにより、シリコン単結晶の厚さをより均一に調整できるので、四探針法で抵抗率測定をする際、正確に厚さ補正をすることができる。
- [0047] 本発明では、上記のように、第1の研削工程及び第2の研削工程において高輝度平面研削を行うことが好ましい。その際、第1の研削工程で行う高輝度平面研削においてシリコン単結晶の両方の面を研削し、第2の研削工程で行う高輝度平面研削においてシリコン単結晶の抵抗率の測定を行う面を研削することが好ましい。
- [0048] また、主表面が研削面のシリコン単結晶を四探針法で測定すると（図1（g）抵抗率測定工程）、探針端とシリコン単結晶の接触状態が良好なので、抵抗率の日間変動を殆ど無くすることができる。特に、シリコン単結晶の抵抗

率が $5000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であっても抵抗率の日間変動が殆ど無く、シリコン単結晶の抵抗率保証や抵抗率測定器の管理に好適である。また、第2の研削工程まで行ったシリコン単結晶を標準サンプルとし、四探針法で抵抗率測定した測定値を標準値とすることにより、この標準サンプルの標準値を用いて、他のシリコン単結晶の抵抗率の値付けを行うことができる。

[0049] 抵抗率測定器の管理としては、毎日行う日常管理と、例えば半年毎あるいは毎年行う校正があるが、どちらの管理方法でも同一のシリコン単結晶が標準サンプルとして繰り返し測定される。日常管理または校正の際に、標準サンプルに与えられた管理幅からその測定値が外れた場合、当該抵抗率測定器が異常と判断されるので、抵抗率の日間変動が殆ど無い本発明のシリコン単結晶が好適に用いられる。

[0050] ただし、標準サンプルとして同じシリコン単結晶の同じ箇所を繰り返し測定していくと、シリコン単結晶の表面への自然酸化膜形成あるいは、探針による測定箇所のダメージ等により、しだいに測定バラツキや日間変動が顕在化ようになる。そのような場合、シリコン単結晶の表面を研削し直すといよい。研削手段として、例えば高輝度平面研削を用いることができる。すなわち、標準サンプルの標準値を値付けし直す際に、標準サンプルの表面を研削した後に四探針法で抵抗率を再測定し、該再測定値を、標準サンプルの新たな標準値として用いることができる。

[0051] 高輝度平面研削を行うとシリコン単結晶が薄くなるので、サンプル厚さと抵抗率を測定し直して、標準値をつけ直すことが必要である。このようにして新たに付け直した標準値は、測定バラツキや日間変動が顕在化する前の値付け近くに戻る。

実施例

[0052] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0053] [比較例1]

CZ法で引き上げられた直径 200mm 、結晶軸方位 $\langle 100 \rangle$ のP型シ

リコン単結晶インゴットをスライスしたアズカットウェーハ（シリコン単結晶、以下「サンプル」）の両面を＃３２５で粗研削した後、＃１７００で高輝度研削し、サンプル厚さを１２００μmに調整した。

[0054] 上記のようにして準備したサンプルをエタノールで脱脂した後、さらにアンモニア（ NH_3 ）水・過酸化水素（ H_2O_2 ）水、フッ酸（ HF ）水・過酸化水素（ H_2O_2 ）水を用いてサンプルを洗浄し、サンプル表面を清浄化した。

[0055] 次に、サンプルを窒素雰囲気下、６５０℃、２０分間加熱し、ドナーキラー熱処理を行った。さらに、５％フッ酸水溶液に２分間浸漬して酸化膜を除去した直後に四探針法を用いて抵抗率を測定したところ、６，０００Ω・cmであった。

[0056] その後１６日間の日間変動を測定した結果を図２に示した。抵抗率は１６日間で２４倍に上昇し、１４６，７０２Ω・cmになった。

[0057] [比較例２]

比較例１と同じ方法で準備したＰ型サンプルをドナーキラー熱処理し、５％フッ酸水溶液で処理した直後に四探針法を用いて抵抗率を測定したところ、５，０００Ω・cmであった。

[0058] その後１６日間の日間変動を測定した結果を図２に示した。抵抗率は１６日間で１３倍に上昇し、６６，７３２Ω・cmになった。

[0059] [比較例３]

比較例１、比較例２と同じ方法で準備したＰ型サンプルをドナーキラー熱処理し、５％フッ酸水溶液で処理した直後に四探針法を用いて抵抗率を測定したところ、１０Ω・cmであった。

[0060] その後１６日間の日間変動を測定した結果を図２に示した。１６日後の抵抗率は８Ω・cmであり、１６日間で０．８倍に低下した。

[0061] [実施例１]

比較例１～３と同じ方法で準備したＰ型サンプルをドナーキラー熱処理し、５％フッ酸水溶液で処理した。続いて、シリコン単結晶の両面を＃３２５で粗研削した後、＃１７００で高輝度平面研削した。高輝度平面研削した直

後に四探針法を用いて抵抗率を測定したところ、 $6,889\Omega\cdot\text{cm}$ であった。高輝度平面研削した後16日間の日間変動を測定した結果を図3に示した。16日後の抵抗率は $6,876\Omega\cdot\text{cm}$ であり、16日間での変動は0.2%であった。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明の抵抗率測定方法によると、ドナーキラーク熱処理工程での加熱と冷却をシリコン単結晶内で均一にできると同時に、ドナーキラーク熱処理後でも、フッ酸処理後でも、変質したシリコン単結晶の表面を研削除去するとともに、研削面として保持できるので、長期間安定した抵抗率測定が可能となる。

[0063] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] 四探針法でシリコン単結晶の抵抗率を測定するシリコン単結晶の抵抗率測定方法において、
- 前記シリコン単結晶の表面を研削する第1の研削工程と、
- 前記第1の研削工程を行ったシリコン単結晶を洗浄する洗浄工程と、
- 、
- 前記洗浄工程を行ったシリコン単結晶を熱処理するドナーキラ熱処理工程と、
- 前記ドナーキラ熱処理工程を行ったシリコン単結晶の表面を研削する第2の研削工程を有し、
- 前記第2の研削工程を行った後に四探針法で前記シリコン単結晶の抵抗率を測定することを特徴とするシリコン単結晶の抵抗率測定方法。
- [請求項2] 前記ドナーキラ熱処理工程の後に、前記シリコン単結晶をフッ酸処理するフッ酸処理工程を行い、
- その後に前記第2の研削工程を行うことを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の抵抗率測定方法。
- [請求項3] 前記シリコン単結晶の抵抗率が $5000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のシリコン単結晶の抵抗率測定方法。
- [請求項4] 前記第2の研削工程を行った前記シリコン単結晶を標準サンプルとし、前記四探針法で抵抗率を測定した測定値を標準値として、他のシリコン単結晶の抵抗率の値付けを行い、又は、抵抗率測定器の管理を行うことを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のシリコン単結晶の抵抗率測定方法。
- [請求項5] 前記標準サンプルの前記標準値を再測定する際に、前記標準サンプルの表面を研削した後に四探針法で抵抗率を再測定し、該再測定値を、前記標準サンプルの新たな標準値として用いることを特徴とする請

求項 4 に記載のシリコン単結晶の抵抗率測定方法。

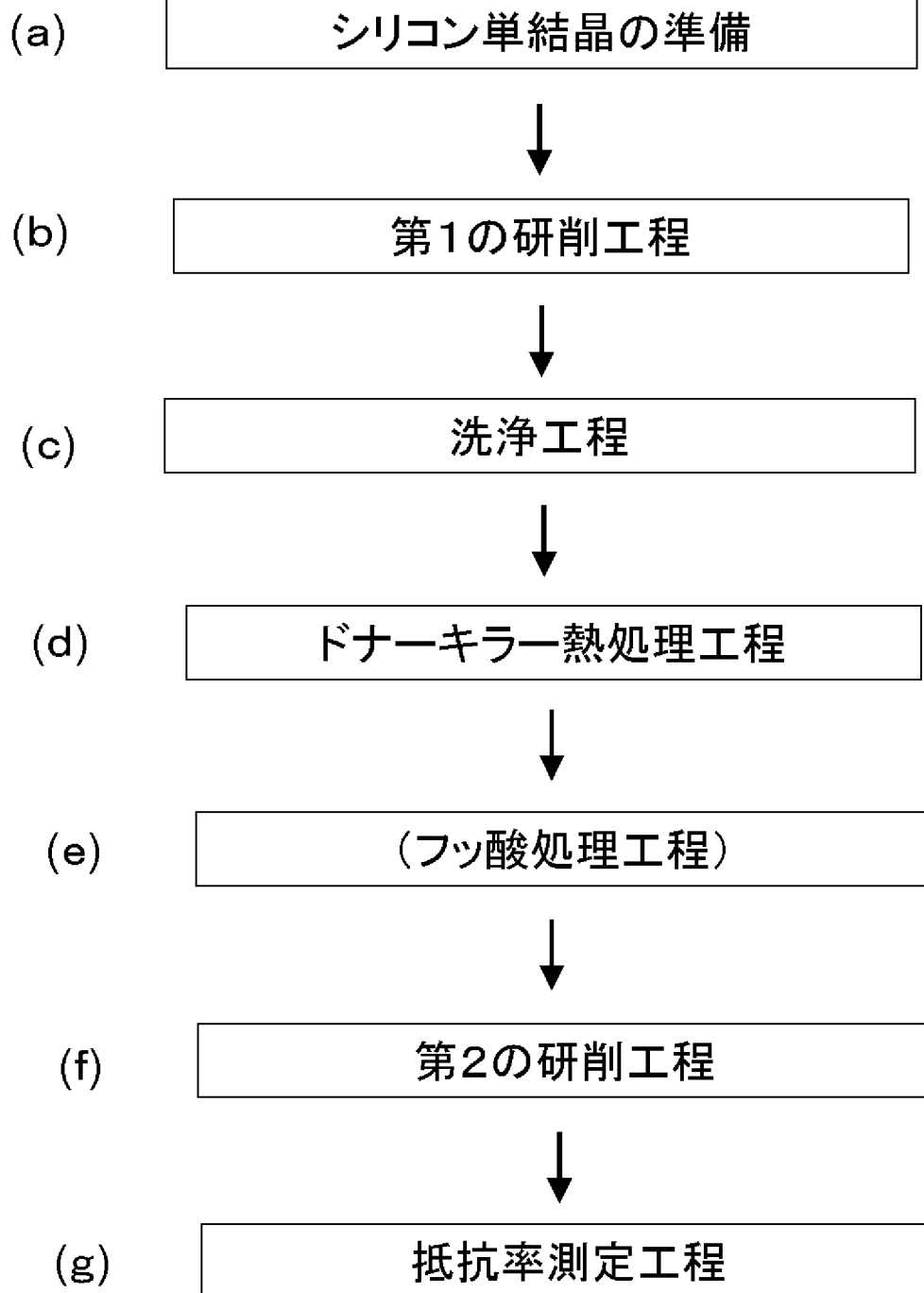
[請求項 6] 前記第 1 の研削工程及び／又は前記第 2 の研削工程において、高輝度平面研削を行うことを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれか 1 項に記載のシリコン単結晶の抵抗率測定方法。

[請求項 7] 前記第 1 の研削工程及び前記第 2 の研削工程において前記高輝度平面研削を行い、

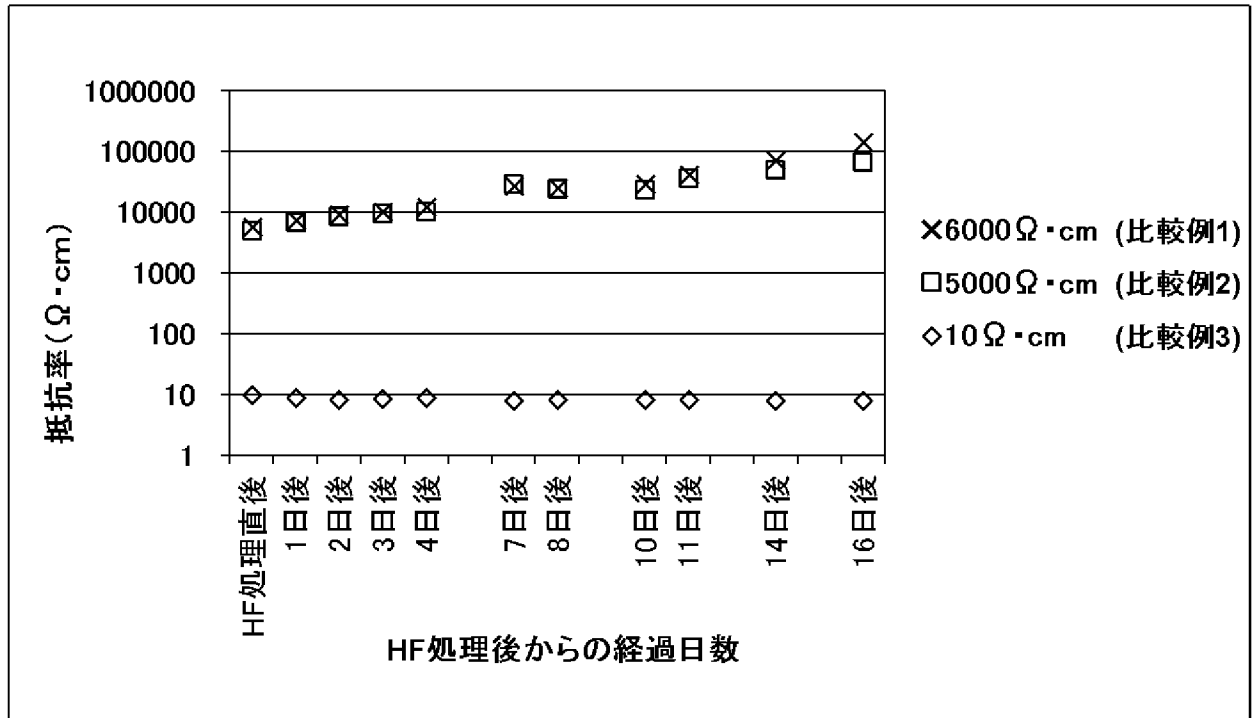
前記第 1 の研削工程で行う高輝度平面研削において前記シリコン単結晶の両方の面を研削し、

前記第 2 の研削工程で行う高輝度平面研削において前記シリコン単結晶の前記抵抗率の測定を行う面を研削することを特徴とする請求項 6 に記載のシリコン単結晶の抵抗率測定方法。

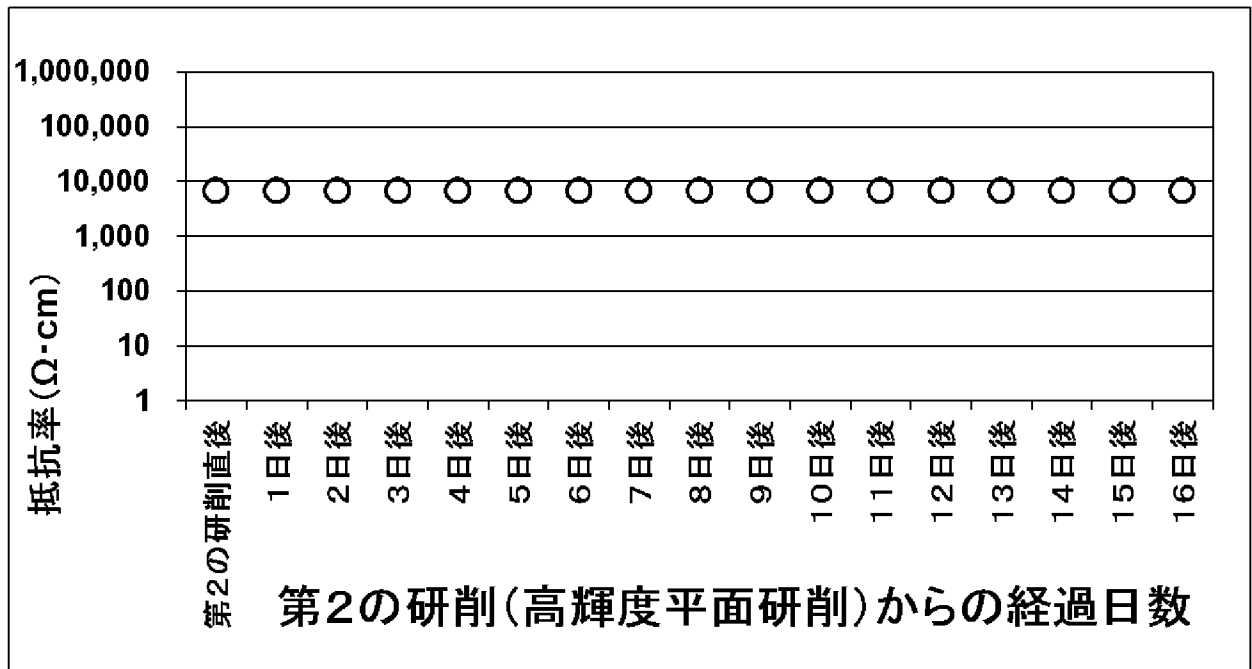
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/002800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L21/304 (2006.01) i, H01L21/324 (2006.01) i, H01L21/66 (2006.01) i,
C30B29/06 (2006.01) i, G01N27/04 (2006.01) i

FI: H01L21/66 L, H01L21/304 631, H01L21/324, C30B29/06 Z, G01N27/04 Z

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. H01L21/304, H01L21/324, H01L21/66, C30B29/06, G01N27/04

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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 A	JP 2015-26755 A (GLOBALWAFERS JAPAN CO., LTD.) 05 February 2015, claims 1-2, paragraphs [0003]- [0010], [0015]-[0024]	1, 3, 6-7 2, 4-5
Y A	JP 2001-118902 A (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) 27 April 2001, paragraphs [0023]-[0025], [0036]- [0041]	1, 3, 6-7 2, 4-5
A	JP 2002-76080 A (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) 15 March 2002	1-7
A	JP 2000-243731 A (MITSUBISHI MATERIALS SILICON CORP.) 08 September 2000	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
11.03.2020

Date of mailing of the international search report
24.03.2020

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/JP2020/002800

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 2001-15459 A (MITSUBISHI MATERIALS SILICON CORP.) 19 January 2001	1-7
A	JP 2018-32771 A (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) 01 March 2018	4-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/002800

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-26755 A	05.02.2015	(Family: none)	
JP 2001-118902 A	27.04.2001	(Family: none)	
JP 2002-76080 A	15.03.2002	(Family: none)	
JP 2000-243731 A	08.09.2000	(Family: none)	
JP 2001-15459 A	19.01.2001	(Family: none)	
JP 2018-32771 A	01.03.2018	US 2019/0326184 A1	
		WO 2018/037831 A1	
		TW 201840973 A	
		CN 109643669 A	
		KR 10-2019-0042581 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/304(2006.01)i; H01L 21/324(2006.01)i; H01L 21/66(2006.01)i; C30B 29/06(2006.01)i; G01N 27/04(2006.01)i FI: H01L21/66 L; H01L21/304 631; H01L21/324; C30B29/06 Z; G01N27/04 Z																													
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）） H01L21/304; H01L21/324; H01L21/66; C30B29/06; G01N27/04 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																			
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																												
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-26755 A（グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社）05.02.2015（2015 - 02 - 05） 請求項1-2、段落[0003]-[0010], [0015]-[0024]</td> <td>1, 3, 6-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2, 4-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2001-118902 A（信越半導体株式会社）27.04.2001（2001 - 04 - 27） 段落[0023]-[0025], [0036]-[0041]</td> <td>1, 3, 6-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2, 4-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-76080 A（信越半導体株式会社）15.03.2002（2002 - 03 - 15）</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-243731 A（三菱マテリアルシリコン株式会社）08.09.2000（2000 - 09 - 08）</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-15459 A（三菱マテリアルシリコン株式会社）19.01.2001（2001 - 01 - 19）</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-32771 A（信越半導体株式会社）01.03.2018（2018 - 03 - 01）</td> <td>4-7</td> </tr> </tbody> </table>			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 2015-26755 A（グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社）05.02.2015（2015 - 02 - 05） 請求項1-2、段落[0003]-[0010], [0015]-[0024]	1, 3, 6-7	A		2, 4-5	Y	JP 2001-118902 A（信越半導体株式会社）27.04.2001（2001 - 04 - 27） 段落[0023]-[0025], [0036]-[0041]	1, 3, 6-7	A		2, 4-5	A	JP 2002-76080 A（信越半導体株式会社）15.03.2002（2002 - 03 - 15）	1-7	A	JP 2000-243731 A（三菱マテリアルシリコン株式会社）08.09.2000（2000 - 09 - 08）	1-7	A	JP 2001-15459 A（三菱マテリアルシリコン株式会社）19.01.2001（2001 - 01 - 19）	1-7	A	JP 2018-32771 A（信越半導体株式会社）01.03.2018（2018 - 03 - 01）	4-7
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 2015-26755 A（グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社）05.02.2015（2015 - 02 - 05） 請求項1-2、段落[0003]-[0010], [0015]-[0024]	1, 3, 6-7																											
A		2, 4-5																											
Y	JP 2001-118902 A（信越半導体株式会社）27.04.2001（2001 - 04 - 27） 段落[0023]-[0025], [0036]-[0041]	1, 3, 6-7																											
A		2, 4-5																											
A	JP 2002-76080 A（信越半導体株式会社）15.03.2002（2002 - 03 - 15）	1-7																											
A	JP 2000-243731 A（三菱マテリアルシリコン株式会社）08.09.2000（2000 - 09 - 08）	1-7																											
A	JP 2001-15459 A（三菱マテリアルシリコン株式会社）19.01.2001（2001 - 01 - 19）	1-7																											
A	JP 2018-32771 A（信越半導体株式会社）01.03.2018（2018 - 03 - 01）	4-7																											
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																													
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																													
国際調査を完了した日 11.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020																											
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 安田 雅彦 5F 9447 電話番号 03-3581-1101 内線 3516																											

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/002800

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-26755	A	05.02.2015	(ファミリーなし)			
JP	2001-118902	A	27.04.2001	(ファミリーなし)			
JP	2002-76080	A	15.03.2002	(ファミリーなし)			
JP	2000-243731	A	08.09.2000	(ファミリーなし)			
JP	2001-15459	A	19.01.2001	(ファミリーなし)			
JP	2018-32771	A	01.03.2018	US	2019/0326184	A1	
				WO	2018/037831	A1	
				TW	201840973	A	
				CN	109643669	A	
				KR	10-2019-0042581	A	