

(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1月23日(23.01.2020)



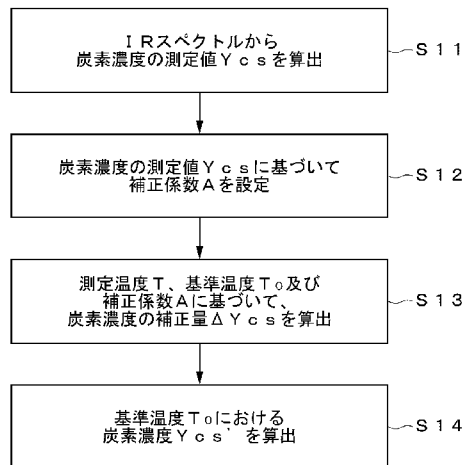
(10) 国際公開番号

WO 2020/017147 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/3563 (2014.01) H01L 21/66 (2006.01)
G01N 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/020377
- (22) 国際出願日: 2019年5月23日(23.05.2019)
- (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 2018-136376 2018年7月20日(20.07.2018) 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: 小林 省吾 (KOBAYASHI Shogo); 〒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: 鷲頭 光宏, 外(WASHIZU Mitsuhiro et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目5番1号第三太陽ビル7F 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,

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MEASURING CARBON CONCENTRATION IN SILICON SINGLE CRYSTALS

(54) 発明の名称: シリコン単結晶の炭素濃度測定方法及び装置



- S11 Calculation of measured carbon concentration Ycs from the IR spectrum
- S12 Establishment of correction coefficient A on the basis of the measured carbon concentration Ycs
- S13 Calculation of the amount of correction ΔYcs of the carbon concentration on the basis of measured temperature T, standard temperature T₀, and correction coefficient A
- S14 Calculation of carbon concentration Ycs' at standard temperature T₀

(57) Abstract: [Problem] To accurately measure the carbon concentration in silicon single crystals, even if this carbon concentration is extremely low. [Solution] This method for measuring the carbon concentration in silicon single crystals comprises: a step (S11) for measuring the carbon concentration Ycs in a sample of silicon single crystals by FT-IR; a step for measuring the temperature T of the sample during or before or after the measurement of the carbon concentration Ycs in the sample; and steps (S13, S14) for correcting the measured carbon concentration Ycs in the sample on the basis of the measured temperature T of the sample if the carbon concentration Ycs in the sample is 0.5×10^{16} atoms/cm³ or less.

(57) 要約: 【課題】シリコン単結晶中の炭素濃度が非常に低い場合でも当該炭素濃度を正確に測定する。【解決手段】本発明によるシリコン単結晶の炭素濃度測定方法は、シリコン単結晶の試料の炭素濃度 Ycs を FT-IR により測定するステップ (S11) と、試料の炭素濃度 Ycs の測定中又はその前後において試料の温度 T を測定するステップと、試料の炭素濃度 Ycs が 0.5×10^{16} atoms/cm³ 以下である場合に、試料の測定温度 T に基づいて試料の炭素濃度の測定値 Ycs を補正するステップ (S13、S14) とを備える。

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))

明 細 書

発明の名称：シリコン単結晶の炭素濃度測定方法及び装置

技術分野

- [0001] 本発明は、シリコン単結晶の炭素濃度測定方法及び装置に関し、特に、シリコン単結晶中の炭素濃度を F T - I R (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: フーリエ変換赤外分光法) により測定する方法及び装置に関するものである。
- [0002] 半導体デバイスの基板材料としてシリコン単結晶が広く用いられている。シリコン単結晶に含まれる不純物は、半導体デバイスの品質を左右する重要な要素である。近年の半導体デバイスの微細化及び高集積化により、シリコン単結晶中の置換型炭素 C s もリーク不良等の原因となることから、単結晶中の炭素濃度を極力低減することが望まれている。
- [0003] シリコン単結晶の多くはチョクラルスキー法 (C Z 法) により製造されており、単結晶中には製造工程由来の炭素が多く含まれている。しかし、最新の製造技術によれば、C Z シリコン単結晶中の炭素濃度を $1 \times 10^{16} \text{ atoms / cm}^3$ 以下にすることが可能である。このような炭素濃度が低いシリコン単結晶を評価するためには、シリコン単結晶中の非常に低い炭素濃度を正確に測定する必要がある。
- [0004] シリコン単結晶中の炭素濃度を測定する方法として F T - I R が広く用いられている。例えば、特許文献 1 には、シリコン単結晶中の置換型炭素濃度を F T - I R により測定する方法が記載されている。この測定方法では、被測定物 (サンプル) であるシリコン単結晶から得られた赤外吸光度スペクトルと、前記サンプルと同一の製造法で製造された、フリーキャリア吸収が同程度で、かつ実質的に無炭素のシリコン単結晶 (リファレンス) から得られた赤外吸光度スペクトルとから差係数を算出する。その後、この差係数を用いて前記両赤外吸光度スペクトルから差吸光度スペクトルを求めて、この差吸光度スペクトルにおける置換型炭素の局在振動吸収ピークとベースラインとの距離から、サンプル中の置換型炭素濃度を定量する。

[0005] また特許文献2には、炭素濃度が約 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下のシリコン結晶中の炭素濃度をFTIRにより測定するため、被測定シリコン結晶よりも低い酸素濃度を有するカーボンフリー標準試料を用いることが記載されている。

[0006] 特許文献3には、赤外光を照射する測定室と装置の外側にある測定試料の保管箇所との間に生じる温度差を補償して該温度差に起因する測定値のばらつきを小さくすることによりFTIRの測定精度の向上を図ることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平6－194310号公報

特許文献2：特開平9－283584号公報

特許文献3：特開平5－99844号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、シリコン単結晶中の非常に低い炭素濃度をFTIRにより測定する場合、同一の測定試料であっても測定結果に日間変動が見られ、炭素濃度の測定結果の再現性が悪いという問題がある。

[0009] したがって、本発明の目的は、シリコン単結晶中の炭素濃度が非常に低い場合でも当該炭素濃度を正確に測定することが可能なシリコン単結晶の炭素濃度測定方法及び装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本願発明者は、シリコン単結晶中の炭素濃度の測定結果がばらつく原因について鋭意研究を重ねた結果、測定試料中の炭素濃度が非常に低い場合、具体的には、シリコン単結晶中の炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である場合には、炭素濃度の温度依存性が大きくなり、同じ測定試料であっても測定温度の違いによって炭素濃度の測定値が変動することを見出し

た。

- [0011] 本発明はこのような技術的知見に基づくものであり、本発明によるシリコン単結晶の炭素濃度測定方法は、シリコン単結晶の試料の炭素濃度をF T - I Rにより測定するステップと、前記試料の炭素濃度の測定中又は測定前若しくは測定後において前記試料の温度を測定するステップと、測定された前記試料の炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である場合に、前記試料の測定温度に基づいて前記試料の炭素濃度の測定値を補正するステップとを備えることを特徴とする。
- [0012] 本発明によれば、シリコン単結晶中の炭素濃度が低い場合であっても基準温度下におけるシリコン単結晶中の炭素濃度をF T - I R法により正確に測定することができる。
- [0013] 本発明において、前記試料の炭素濃度の測定値を補正するステップは、前記試料の測定温度と基準温度との温度差及び補正係数に基づいて、前記炭素濃度の補正量を算出するステップと、前記炭素濃度の測定値に前記補正量を加算することにより、前記基準温度における前記試料の炭素濃度を算出するステップとを含むことが好ましい。特に、前記試料の炭素濃度の測定値を Y_{cs} 、前記試料の測定温度を T 、前記試料の基準温度を T_0 、前記補正係数を A 、前記基準温度 T_0 における前記試料の炭素濃度を Y_{cs}' とすると、前記試料の炭素濃度の測定値 Y_{cs} を補正するステップは、前記基準温度 T_0 における前記試料の炭素濃度 $Y_{cs}' = Y_{cs} + A \times (T_0 - T)$ を算出することが好ましい。これによれば、測定環境温度の変動によらず基準温度におけるシリコン単結晶の炭素濃度を正確に求めることができる。
- [0014] 本発明によるシリコン単結晶の炭素濃度測定方法は、前記炭素濃度の補正量(ΔY_{cs})を算出する前に、複数の測定温度における前記試料の炭素濃度の測定値(Y_{cs})に基づいて、前記補正係数 A の値を設定するステップをさらに含むことが好ましい。これによれば、シリコン単結晶中の炭素濃度の測定精度を高めることができる。
- [0015] 本発明において、前記補正係数(A)は、 $0.011 \times 10^{16} \sim 0.01$

$4 \times 10^{16} \text{ (atoms / (cm}^3 \cdot \text{°C))}$ の範囲内の値であることが好ましい。これによれば、シリコン単結晶中の炭素濃度を正確に求めることができる。

[0016] 本発明によるシリコン単結晶の炭素濃度測定方法は、前記試料を測定する測定室内の温度を測定し、当該測定室内の温度から前記試料の温度（ T ）を推定することにより、前記試料の温度（ T ）を間接的に測定することが好ましい。これによれば、簡易な構成により試料の温度を測定することができる。

[0017] また、本発明によるシリコン単結晶の炭素濃度測定装置は、シリコン単結晶の試料の炭素濃度を FT-IR により測定する炭素濃度測定部と、前記試料の炭素濃度の測定中又は測定前若しくは測定後において前記試料の温度を測定する第 1 の温度計と、測定された前記試料の炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms / cm}^3$ 以下である場合に、前記試料の測定温度に基づいて前記試料の炭素濃度の測定値を補正する炭素濃度補正部とを備えることを特徴とする。

[0018] 本発明において、前記炭素濃度補正部は、前記試料の測定温度（ T ）と基準温度（ T_0 ）との温度差及び補正係数（ A ）に基づいて、前記炭素濃度の補正量（ $\Delta Y_{cs} = A \times (T_0 - T)$ ）を算出する補正量算出部と、前記炭素濃度の測定値（ Y_{cs} ）に前記補正量（ ΔY_{cs} ）を加算することにより、前記基準温度（ T_0 ）における前記試料の炭素濃度（ $Y_{cs}' = Y_{cs} + \Delta Y_{cs}$ ）を算出する補正值算出部とを含むことが好ましい。これによれば、測定環境温度の変動によらず基準温度におけるシリコン単結晶の炭素濃度を正確に求めることができる。

[0019] 本発明による炭素濃度測定装置は、前記試料を測定する測定室内の温度を測定する第 2 の温度計をさらに備え、当該測定室内の温度から前記試料の温度（ T ）を推定することにより、前記試料の温度（ T ）を間接的に測定することが好ましい。これによれば、簡易な構成により試料の温度を測定することができる。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、シリコン単結晶中の炭素濃度が非常に低い場合でも当該炭素濃度を正確に測定することが可能なシリコン単結晶の炭素濃度測定方法及び装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明によるシリコン単結晶の炭素濃度測定方法に用いられるFTIR装置の構成の一例を概略的に示す平面図である。

[図2]図2は、FTIR装置の制御部の構成を概略的に示すブロック図である。

[図3]図3は、制御部によって実現される炭素濃度算出部の機能ブロック図である。

[図4]図4は、炭素濃度の補正方法を示すフローチャートである。

[図5]図5は、シリコン単結晶のサンプル#1～#4の測定温度が $22.5 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲内で変化したときの各サンプルの炭素濃度の変動率を示すグラフである。

[図6]図6は、炭素濃度が $0.1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 未満の場合の炭素濃度の温度依存性を示すグラフである。

[図7]図7は、炭素濃度が $0.1 \times 10^{16} \sim 0.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ の場合の炭素濃度の温度依存性を示すグラフである。

[図8]図8は、炭素濃度が $0.3 \times 10^{16} \sim 0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ の場合の炭素濃度の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、添付図面を参照しながら、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。

[0023] 図1は、本発明によるシリコン単結晶の炭素濃度測定方法に用いられるFTIR装置の構成の一例を概略的に示す平面図である。

[0024] 図1に示すように、FTIR装置1は、シリコン単結晶中の置換型炭素Csの測定に好適な装置であって、分光室10A内に設けられた光源として

の赤外線ランプ 11 と、赤外線ランプ 11 の赤外光の干渉縞を出射する干渉計 13 と、干渉計 13 からの赤外光の干渉縞を分光室 10A に連設された測定室 10B 内の試料 2 に導く平面鏡 14a 及び凹面鏡 14b と、試料 2 に照射された赤外光の干渉縞の透過光又は反射光を検出する検出器 15 と、試料 2 に照射された赤外光の干渉縞の透過光又は反射光を検出器 15 に導く凹面鏡 14c と、検出器 15 の出力（インターフェログラム）をデジタル変換する A/D 変換器 18 と、装置全体の制御及びフーリエ変換等の演算処理を行う制御部 19 と、測定した IR スペクトルを記録する記録装置 20 とを備えている。検出器 15、A/D 変換器 18、制御部 19 及び記録装置 20 は、測定室 10B に連設された制御室 10C 内に設けられている。

[0025] また本実施形態による FT-IR 装置 1 は、測定室 10B 内に設置された試料 2 の温度を非接触で測定するパイロメータ 17a（第 1 の温度計）と、測定室 10B 内の温度を測定する温度センサ 17b（第 2 の温度計）とを備えている。

[0026] 検出器 15 によって検出されたインターフェログラムは、A/D 変換器 18 によってデジタル信号に変換された後、制御部 19 に取り込まれ、参照試料からの同様の検出出力又は試料のない状態での出力をバックグラウンドにしてフーリエ変換等の演算処理をして IR スペクトルが得られる。IR スペクトルは記録装置 20 に記録される。

[0027] 図 2 は、FT-IR 装置の制御部 19 の構成を概略的に示すブロック図である。

[0028] 図 2 に示すように、FT-IR 装置 1 の制御部 19 は、装置全体の制御を行うと共に、検出器 15 の出力であるインターフェログラムに対するフーリエ変換等の演算処理を行う CPU 21 と、装置全体の制御内容を記憶した ROM 22 と、試料 2 の大きさ、測定モード、測定条件等の測定に必要な情報や検出器 15 の出力データ等を一時記憶する RAM 23 と、インターフェース 24 とを備えている。

[0029] インターフェース 24 の入力側には A/D 変換器（図示せず）を介して検

出器 15、パイロメータ 17 a、温度センサ 17 b 等が接続されている。また、またインターフェース 24 の出力側には赤外線ランプコントローラ 25、干渉計コントローラ 26、記録装置コントローラ 27 等が D/A 変換器（図示せず）を介して接続されている。なお、インターフェース 24 には、図示しないが、測定条件等を入力するための操作部が接続されている。

[0030] 試料 2 の測定では、まず赤外線ランプ 11 を点灯し、また干渉計 13 及び検出器 15 等を動作開始状態にする。また赤外線を非常に良く吸収する大気中の二酸化炭素や水蒸気等を取り除くため、分光室 10 A 及び測定室 10 B 内には窒素ガス等のパージガスが導入される。

[0031] 赤外線ランプ 11 からの発散光はコリメートミラー 11 a で平行光にされた後、干渉計 13 内のビームスプリッタ 13 c に入る。ビームスプリッタ 13 c に入射した赤外光は反射光と透過光に分割され、このうち反射光は固定鏡 13 a で反射してビームスプリッタ 13 c の方へ戻り、透過光は可動鏡 13 b で反射してビームスプリッタ 13 c の方へ戻る。そして 2 つの光はビームスプリッタ 13 c で合成されて干渉し、この干渉光は平面鏡 14 a で反射した後に凹面鏡 14 b で集光され、試料 2 を透過又は反射し、凹面鏡 14 c を経由して検出器 15 に取り込まれる。

[0032] 次いで、干渉計 13 の出射光である赤外光の干渉縞を試料 2 に照射し、該試料 2 を透過又は反射する光を検出器 15 で検出し、参照試料からの同様の検出信号又は試料のない状態での信号をバックグラウンドにしてフーリエ変換等の演算処理することにより IR スペクトルを測定する。IR スペクトルは記録装置 20 に記録される。

[0033] 図 3 は、制御部 19 によって実現される炭素濃度測定部 30 の機能ブロック図である。

[0034] 図 3 に示すように、炭素濃度測定部 30 は、測定試料及び参照試料の IR スペクトルからシリコン単結晶の測定試料に含まれる置換型炭素 C_s の濃度を定量化する炭素濃度算出部 31 と、炭素濃度算出部 31 によって求められた複数の測定温度における測定試料の炭素濃度の測定値 Y_{c_s} に基づいて補

正係数Aを設定する補正係数設定部32と、パイロメータ17a又は温度センサ17bから提供される測定試料の測定温度T、基準温度 T_0 （例えば23℃）及び補正係数Aに基づいて炭素濃度補正量 $\Delta Y_{cs} = A \times (T_0 - T)$ を算出する補正量算出部33と、基準温度 T_0 における炭素濃度 $Y_{cs}' = Y_{cs} + \Delta Y_{cs}$ を算出する補正值算出部34とを備えている。補正係数設定部32、補正量算出部33及び補正值算出部34は、測定試料の炭素濃度が所定値以下である場合に、当該測定試料の測定温度に基づいて当該測定試料の炭素濃度の測定値を補正する炭素濃度補正部を構成している。

[0035] 本実施形態において、補正係数設定部32は、試料の炭素濃度の測定値 Y_{cs} に基づいて、補正係数Aを設定することが好ましい。すなわち、炭素濃度の測定値 Y_{cs} に応じて異なる補正係数を用いることが好ましい。このように、補正係数Aを炭素濃度の測定値（ Y_{cs} ）に基づく可変値とすることにより、炭素濃度をより正確に測定することができる。

[0036] 炭素濃度の測定値 Y_{cs} が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ よりも大きい場合、補正係数 $A = 0$ とすることが好ましい。炭素濃度の測定値 Y_{cs} が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ よりも大きい場合には、炭素濃度の測定値の温度依存性が低いからである。

[0037] 補正係数Aは、上記のように段階的に変化させてもよく、炭素濃度の測定値 Y_{cs} の変化に合わせて線形的に変化させてもよい。補正係数Aは、 $0.011 \times 10^{16} \sim 0.014 \times 10^{16}$ の範囲内の値とすることができる。

[0038] 上記FT-IR測定は、試料の測定温度Tが20～26℃であるときに行う必要がある。この温度範囲外のときにはFT-IR装置1による炭素濃度の測定値の信頼性が低下するからである。

[0039] 試料の測定温度Tは、炭素濃度測定中における温度であることが好ましいが、炭素濃度を測定する直前の温度であってもよく、炭素濃度を測定した直後の温度であってもよい。また、炭素濃度の測定前後における測定温度から炭素濃度の測定中における試料の測定温度を推定することも可能である。また、試料の温度を直接測定するのではなく、測定室10B内の温度を温度セ

ンサ 17 b で測定し、測定室 10 B 内の温度から試料の測定温度 T を推定してもよい。一例として、試料の測定温度 T が測定室 10 B 内の温度と同じであると推定することが挙げられる。すなわち、試料の測定温度 T を間接的に測定してもよい。これによれば、パイロメータ 17 a を省略することができ、試料の温度を簡易な構成により測定することができる。

[0040] 図 4 は、炭素濃度の補正方法を示すフローチャートである。

[0041] 図 4 に示すように、炭素濃度の補正では、測定試料及び参照試料の IR スペクトルからシリコン単結晶の置換型炭素 C_s の濃度を定量化して測定試料の炭素濃度の測定値 Y_{cs} を算出する（ステップ S 11）。次に、測定試料の炭素濃度の測定値 Y_{cs} に基づいて補正係数 A を設定する（ステップ S 12）。補正係数 A の設定方法は上述の通りであり、炭素濃度の測定値が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上の場合には補正係数をゼロとしたので、炭素濃度の補正は行われない。

[0042] 次に、測定試料の測定温度 T 、基準温度 T_0 及び補正係数 A に基づいて炭素濃度補正量 $\Delta Y_{cs} = A \times (T_0 - T)$ を算出する（ステップ S 13）する。その後、測定試料の炭素濃度の測定値 Y_{cs} を補正して、基準温度 T_0 における炭素濃度 $Y_{cs}' = Y_{cs} + \Delta Y_{cs}$ を算出する（ステップ S 14）。炭素濃度の測定値が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上の場合、 $Y_{cs}' = Y_{cs}$ である。基準温度 T_0 としては、 $20^\circ\text{C} \sim 32^\circ\text{C}$ の範囲内の任意の温度とすることができ、例えば 23°C とすることができる。

[0043] 通常、FT-IR 測定はクリーンルーム内で行われ、クリーンルーム内の温度は概ね一定に保たれているが、外気温等の影響によって多少変動する。すなわち、測定環境温度は常に一定ではなく日間変動や季節変動が見られる。従来、炭素濃度が比較的高いシリコン単結晶に対する炭素濃度の測定では、測定環境温度が多少変動しても測定結果のばらつきは見られなかった。しかし、シリコン単結晶中の炭素濃度が低い場合、測定環境温度の変動は炭素濃度の測定値を変動させる要因となり、測定環境温度の変動によってシリコン単結晶の炭素濃度の測定値のばらつきは大きくなる。

[0044] しかし、本実施形態においては、測定環境温度の影響を受けた試料の温度変化に合わせて炭素濃度の測定値を補正するので、基準温度 T_0 におけるシリコン単結晶の炭素濃度を正確に測定することができる。また炭素濃度の測定値の大きさによって補正係数を変えるので、シリコン単結晶の炭素濃度をより正確に測定することができる。

[0045] 以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明は、上記の実施形態に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

[0046] 例えば、上記実施形態において、炭素濃度測定部 30 は FT-IR 装置 1 の制御部 19 によって実現されているが、FT-IR 装置 1 とは別のコンピュータによって実現されてもよい。

実施例

[0047] シリコン単結晶の 4 つのサンプル #1 ~ #4 を用意し、測定温度が $22.5 \pm 2^\circ\text{C}$ の範囲内で変化したときの各サンプルの炭素濃度の変動率を測定した。

[0048] 図 5 は、シリコン単結晶のサンプル #1 ~ #4 の測定温度が $22.5 \pm 2^\circ\text{C}$ の範囲内で変化したときの各サンプルの炭素濃度の変動率を示すグラフであり、横軸はサンプル #1 ~ #4 の測定温度が 22.5°C のときの炭素濃度 ($\times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$)、縦軸は $\pm 2^\circ\text{C}$ 温度変化したときのサンプルの炭素濃度の変動率 (%) をそれぞれ示している。

[0049] 図 5 に示すように、シリコン単結晶の炭素濃度の変動率は、炭素濃度が低いほど非常に大きくなり、指数関数的に増加することが分かった。逆に、炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上のときの炭素濃度の変動率は 5% 以下であり、温度依存性が非常に低いことが確認された。

[0050] 次に、シリコン単結晶の炭素濃度を FT-IR により測定する際に測定環境温度を変化させて炭素濃度の温度依存性を確認した。測定温度は $21 \sim 24^\circ\text{C}$ とし、FT-IR 測定中におけるシリコン単結晶の温度をパイロメータ

で測定した値である。シリコン単結晶のサンプルは、炭素濃度が $0.1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 未満のサンプル、 $0.1 \times 10^{16} \sim 0.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ のサンプル、 $0.3 \times 10^{16} \sim 0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ のサンプルをそれぞれ7個ずつ用意した。

[0051] 図6は、炭素濃度が $0.1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 未満の場合の炭素濃度の温度依存性を示すグラフであり、横軸は測定温度(°C)、縦軸は炭素濃度($\times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$)をそれぞれ示している。グラフ中のプロット値は、各温度における7個のサンプルの炭素濃度の平均値である。

[0052] 図6に示すように、炭素濃度は測定温度の増加と共に大きくなる傾向がみられた。測定温度 x と炭素濃度 y との関係を示す一次回帰式は、 $y = 0.0114x - 0.211$ となり、補正係数： $A \div 0.011 \times 10^{16}$ となった。また決定係数： $R^2 = 0.988$ となり、単結晶中の炭素濃度が $0.1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 未満と非常に低い場合、測定温度と炭素濃度との間には非常に強い相関があることが分かった。

[0053] 図7は、炭素濃度が $0.1 \times 10^{16} \sim 0.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ の場合の炭素濃度の温度依存性を示すグラフであり、横軸は測定温度(°C)、縦軸は炭素濃度($\times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$)をそれぞれ示している。グラフ中のプロット値は、各温度における7個のサンプルの炭素濃度の平均値である。

[0054] 図7に示すように、炭素濃度は測定温度の増加と共に大きくなる傾向がみられた。測定温度 x と炭素濃度 y との関係を示す一次回帰式は、 $y = 0.0111x - 0.0106$ となり、補正係数： $A \div 0.011 \times 10^{16}$ となった。また決定係数： $R^2 = 0.923$ となり、単結晶中の炭素濃度が $0.1 \times 10^{16} \sim 0.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ と低い場合、測定温度と炭素濃度との間には強い相関があることが分かった。

[0055] 図8は、炭素濃度が $0.3 \times 10^{16} \sim 0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ の場合の炭素濃度の温度依存性を示すグラフであり、横軸は測定温度(°C)、縦軸は炭素濃度($\times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$)をそれぞれ示している。グラ

フ中のプロット値は、各温度における7個のサンプルの炭素濃度の平均値である。

[0056] 図8に示すように、炭素濃度は測定温度の増加と共に大きくなる傾向がみられた。測定温度 x と炭素濃度 y との関係を示す一次回帰式は、 $y = 0.0139x - 0.1058$ となり、補正係数： $A \div 0.014 \times 10^{16}$ となった。また決定係数： $R^2 = 0.791$ となり、単結晶中の炭素濃度が $0.3 \times 10^{16} \sim 0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ と低い場合、測定温度と炭素濃度との間には強い相関があることが分かった。

符号の説明

[0057] 1 FT-IR装置（炭素濃度測定装置）

2 測定試料（シリコン単結晶）

10A 分光室

10B 測定室

10C 制御室

11 赤外線ランプ

11a コリメートミラー

13 干渉計

13a 固定鏡

13b 可動鏡

13c ビームスプリッタ

14a 平面鏡

14b 凹面鏡

14c 凹面鏡

15 検出器

17a パイロメータ

17b 温度センサ

18 変換器

19 制御部

- 2 0 記録装置
- 2 4 インターフェース
- 2 5 赤外線ランプコントローラ
- 2 6 干渉計コントローラ
- 2 7 記録装置コントローラ
- 3 0 炭素濃度測定部
- 3 1 炭素濃度算出部
- 3 2 補正係数設定部
- 3 3 補正量算出部
- 3 4 補正值算出部

請求の範囲

- [請求項1] シリコン単結晶の試料の炭素濃度を F T - I R により測定するステップと、
- 前記試料の炭素濃度の測定中又は測定前若しくは測定後において前記試料の温度を測定するステップと、
- 測定された前記試料の炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である場合に、前記試料の測定温度に基づいて前記試料の炭素濃度の測定値を補正するステップとを備えることを特徴とするシリコン単結晶の炭素濃度測定方法。
- [請求項2] 前記試料の炭素濃度の測定値を補正するステップは、
- 前記試料の測定温度と基準温度との温度差及び補正係数に基づいて、前記炭素濃度の補正量を算出するステップと、
- 前記炭素濃度の測定値に前記補正量を加算することにより、前記基準温度における前記試料の炭素濃度を算出するステップとを含む、請求項 1 に記載の炭素濃度測定方法。
- [請求項3] 前記試料の炭素濃度の測定値を Y_{cs} 、前記試料の測定温度を T 、前記試料の基準温度を T_0 、前記補正係数を A 、前記基準温度 T_0 における前記試料の炭素濃度を Y_{cs}' とするとき、前記試料の炭素濃度の測定値 Y_{cs} を補正するステップは、前記基準温度 T_0 における前記試料の炭素濃度 $Y_{cs}' = Y_{cs} + A \times (T_0 - T)$ を算出する、請求項 2 に記載の炭素濃度測定方法。
- [請求項4] 前記炭素濃度の補正量を算出する前に、複数の測定温度における前記試料の炭素濃度の測定値に基づいて、前記補正係数の値を設定するステップをさらに含む、請求項 2 又は 3 に記載の炭素濃度測定方法。
- [請求項5] 前記補正係数は、 $0.011 \times 10^{16} \sim 0.014 \times 10^{16} (\text{atoms}/(\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}))$ の範囲内の値である、請求項 2 乃至 4 のいずれか一項に記載の炭素濃度測定方法。
- [請求項6] 前記試料を測定する測定室内の温度を測定し、当該測定室内の温度

から前記試料の温度を推定することにより、前記試料の温度を間接的に測定する、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の炭素濃度測定方法。

[請求項7] シリコン単結晶の試料の炭素濃度を F T - I R により測定する炭素濃度測定部と、

前記試料の炭素濃度の測定中又は測定前若しくは測定後において前記試料の温度を測定する第 1 の温度計と、

測定された前記試料の炭素濃度が $0.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である場合に、前記試料の測定温度に基づいて前記試料の炭素濃度の測定値を補正する炭素濃度補正部とを備えることを特徴とするシリコン単結晶の炭素濃度測定装置。

[請求項8] 前記炭素濃度補正部は、

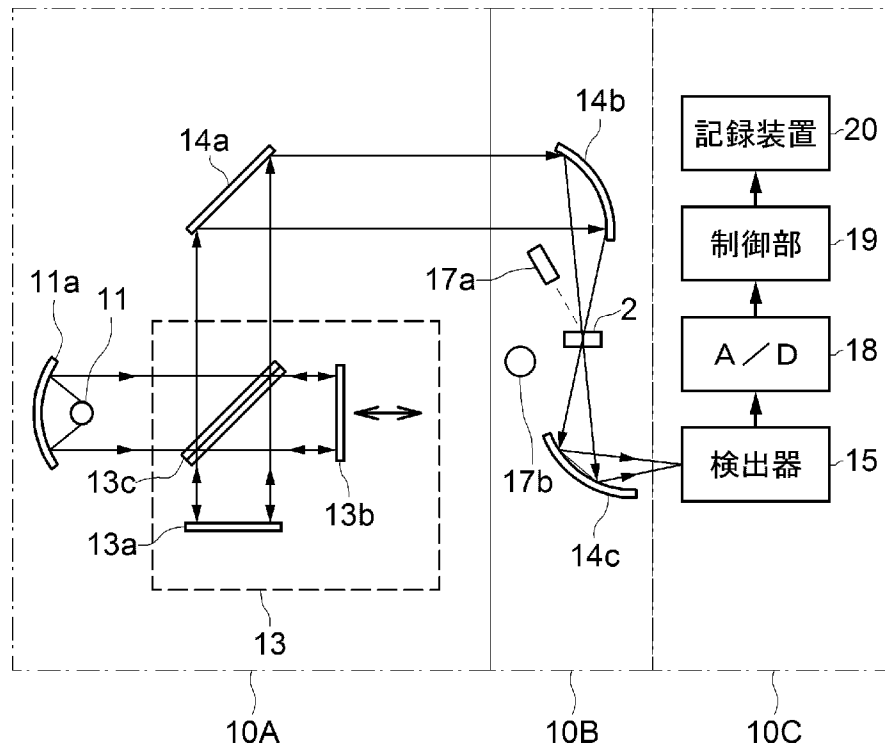
前記試料の測定温度と基準温度との温度差及び補正係数に基づいて、前記炭素濃度の補正量を算出する補正量算出部と、

前記炭素濃度の測定値に前記補正量を加算することにより、前記基準温度における前記試料の炭素濃度を算出する補正值算出部とを含む、請求項 7 に記載のシリコン単結晶の炭素濃度測定装置。

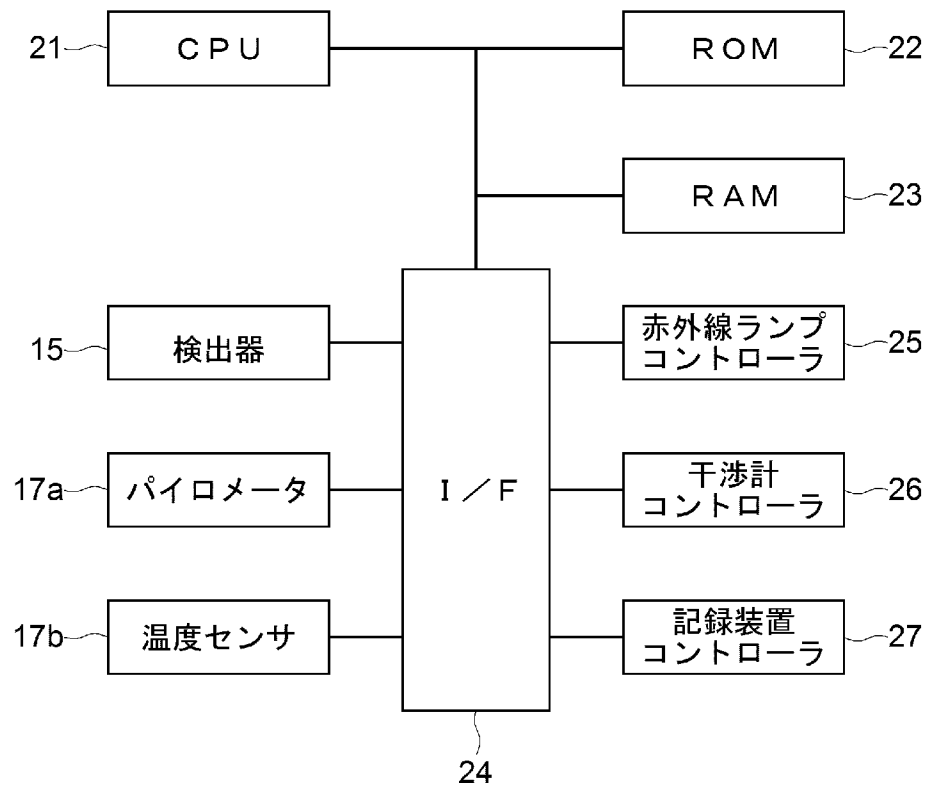
[請求項9] 前記試料を測定する測定室内の温度を測定する第 2 の温度計をさらに備え、

当該測定室内の温度から前記試料の温度を推定することにより、前記試料の温度を間接的に測定する、請求項 7 又は 8 に記載のシリコン単結晶の炭素濃度測定装置。

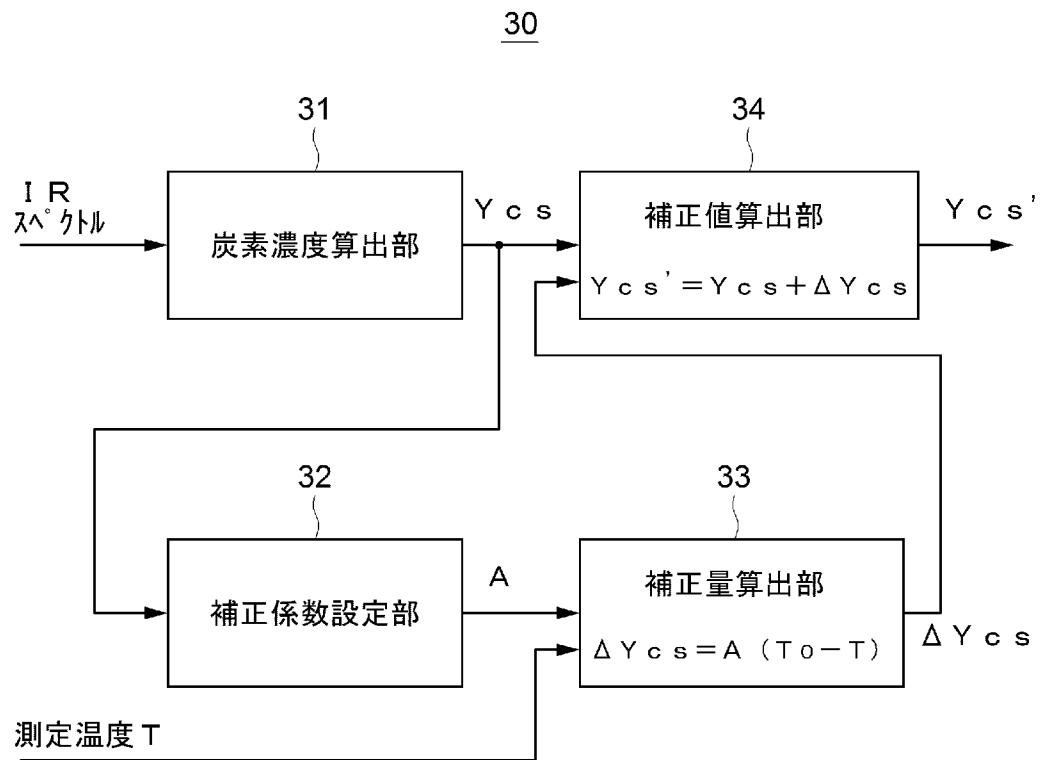
[図1]

1

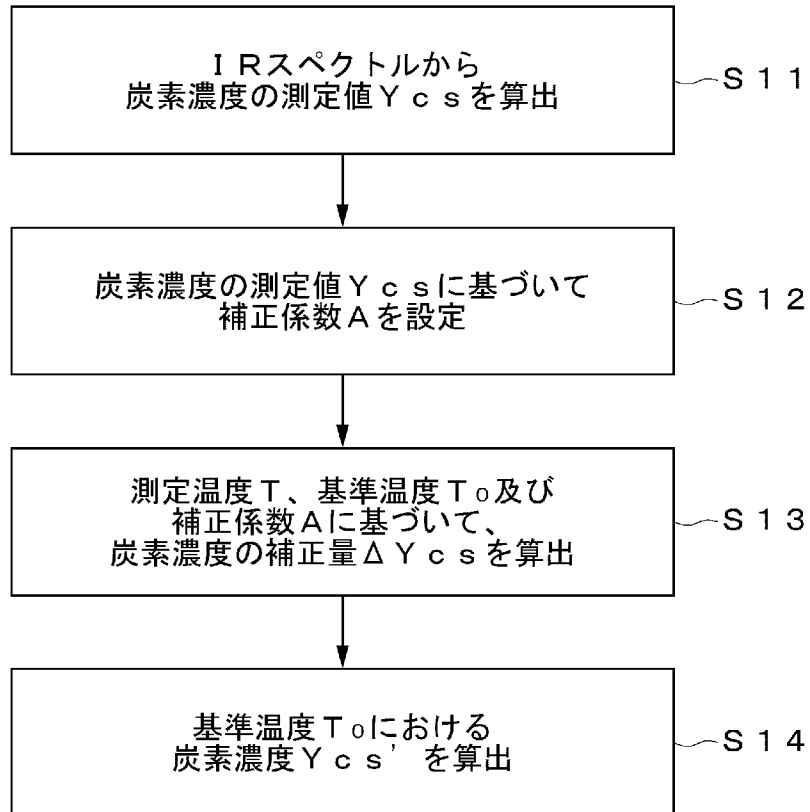
[図2]



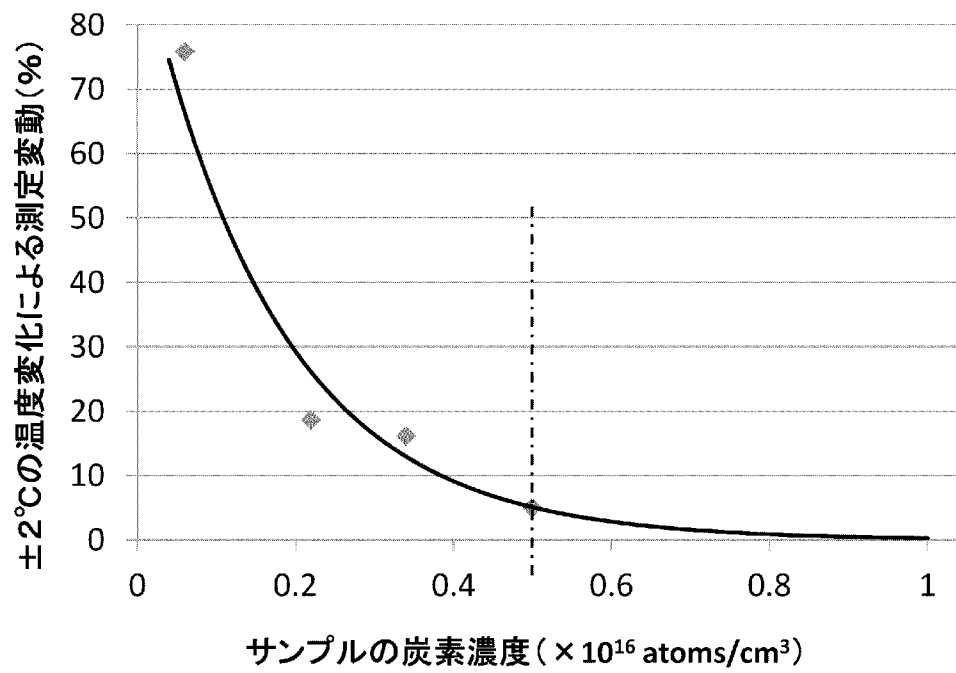
[図3]



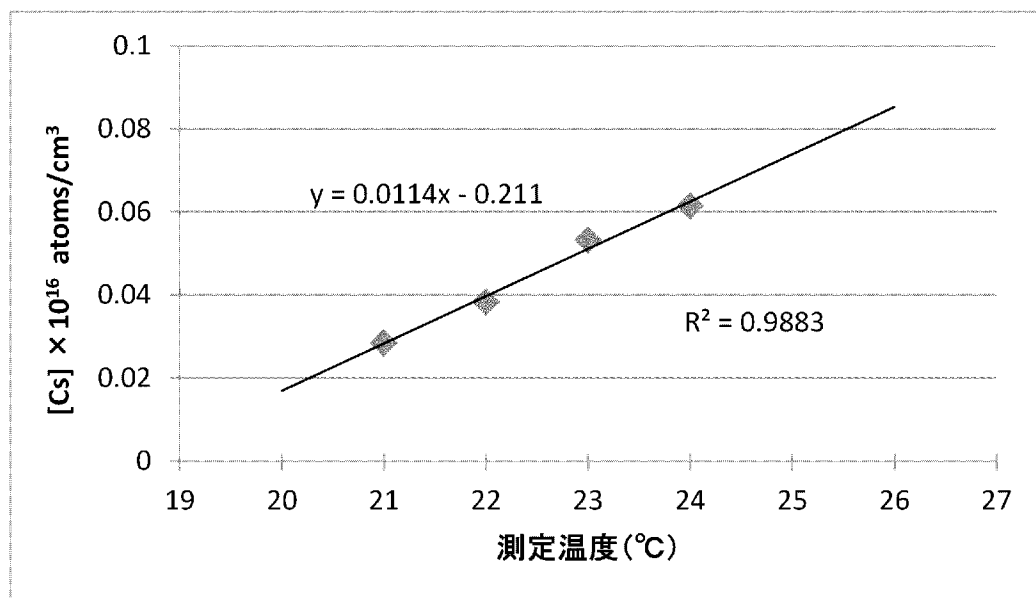
[図4]



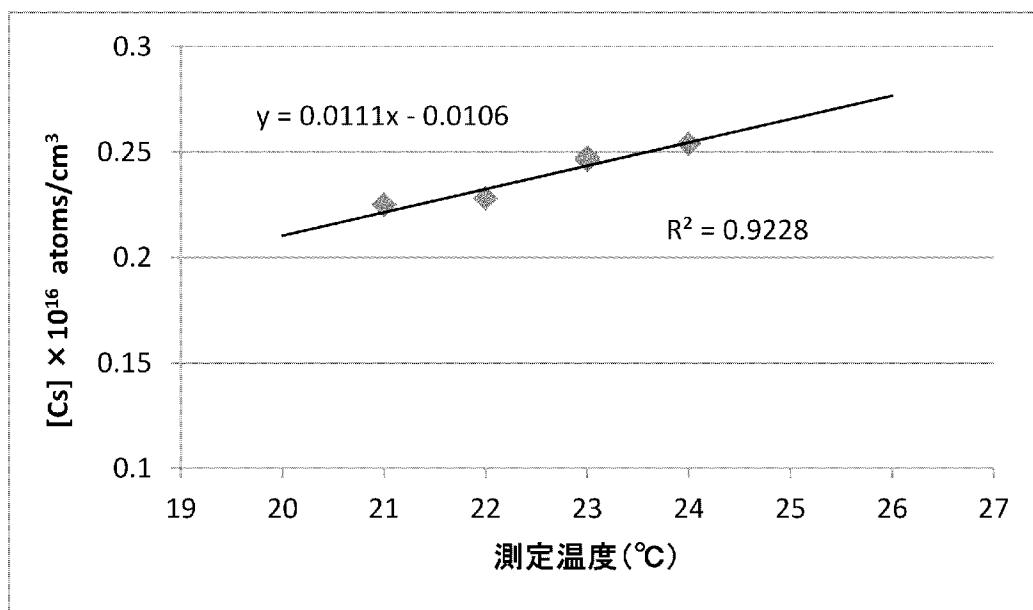
[図5]



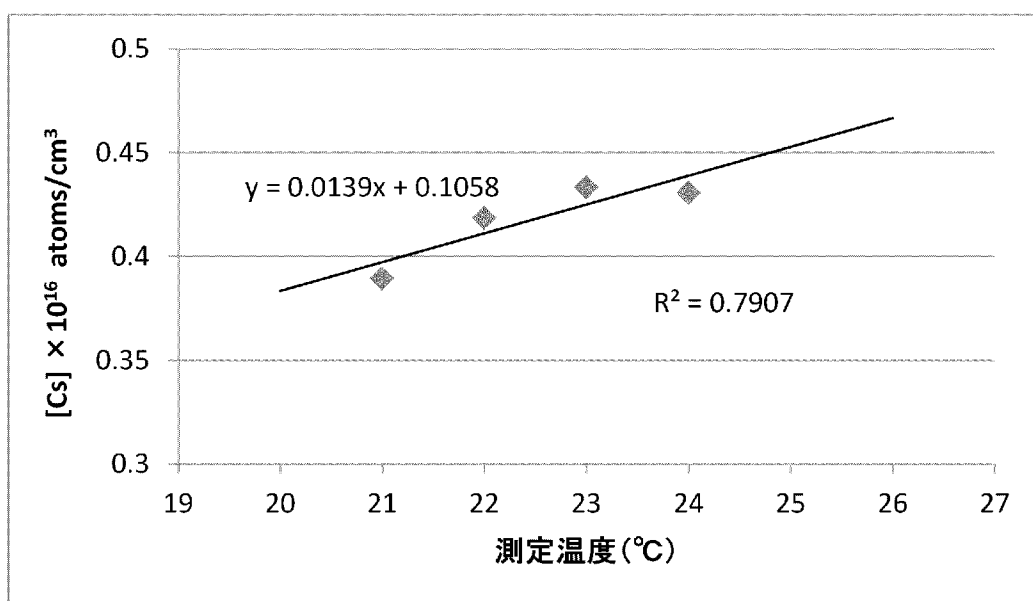
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/020377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G01N21/3563(2014.01) i, G01N21/00(2006.01) i, H01L21/66(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. G01N21/00-21/01, 21/17-21/61, H01L21/66

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-215028 A (ADVANTEST CORP.) 30 July 2003 (Family: none)	1-9
A	JP 2009-162667 A (SUMCO TECHXIV CORP.) 23 July 2009, & US 2009/0173884 A1	1-9
A	US 2002/0011852 A1 (ANDREAS MANDELIS) 31 January 2002 (Family: none)	1-9
A	US 2018/0088042 A1 (INFINEON TECHNOLOGIES AG) 29 March 2018, & DE 102016118204 A & CN 107870156 A	1-9



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
16.07.2019

Date of mailing of the international search report
30.07.2019

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/JP2019/020377

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 2015-17019 A (GLOBALWAFERS JAPAN CO., LTD,) 29 January 2015, & US 2015/0017086 A1 & EP 2824222 A1 & CN 104278321 A & KR 10-2015-0007962 A & TW 201504486 A	1-9
A	JP 2004-253726 A (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) 09 September 2004 (Family: none)	1-9
A	JP 2001-118902 A (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) 27 April 2001 (Family: none)	1-9
A	JP 6-194310 A (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) 15 July 1994, & US 5444246 A & EP 590962 A2 & DE 69328063 T	1-9
A	JP 9-283584 A (TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.) 31 October 1997 (Family: none)	1-9
A	JP 5-99844 A (NIPPON BIO RATSUDO LAB KK) 23 April 1993 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N21/3563(2014.01)i, G01N21/00(2006.01)i, H01L21/66(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. G01N21/00-21/01, 21/17-21/61,
H01L21/66

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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 2003-215028 A (株式会社アドバンテスト) 2003.07.30, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2009-162667 A (SUMCO TECHXIV株式会社) 2009.07.23, & US 2009/0173884 A1	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.07.2019

国際調査報告の発送日

30.07.2019

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)

伊藤 裕美

2W

1763

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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	US 2002/0011852 A1 (ANDREAS MANDELIS) 2002. 01. 31, (ファミリーなし)	1-9
A	US 2018/0088042 A1 (INFINEON TECHNOLOGIES AG) 2018. 03. 29, & DE 102016118204 A & CN 107870156 A	1-9
A	JP 2015-17019 A (グローバルウェーハズ・ジャパン株式会社) 2015. 01. 29, & US 2015/0017086 A1 & EP 2824222 A1 & CN 104278321 A & KR 10-2015-0007962 A & TW 201504486 A	1-9
A	JP 2004-253726 A (信越半導体株式会社) 2004. 09. 09, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-118902 A (信越半導体株式会社) 2001. 04. 27, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 6-194310 A (信越半導体株式会社) 1994. 07. 15, & US 5444246 A & EP 590962 A2 & DE 69328063 T	1-9
A	JP 9-283584 A (東芝セラミックス株式会社) 1997. 10. 31, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5-99844 A (日本バイオ・ラツドラボラトリーズ株式会社) 1993. 04. 23, (ファミリーなし)	1-9