

(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  
2011年3月10日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/027670 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/66 (2006.01) G01N 29/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063967
- (22) 国際出願日: 2010年8月19日(19.08.2010)
- (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 2009-206397 2009年9月7日(07.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人 新潟大学(NIIGATA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050番地 Niigata (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 輝孝 (GOTO, Terutaka) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050番地 国立大学法人新潟大学大学院 自然科学研究科内 Niigata (JP). 金田 寛 (KANETA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒

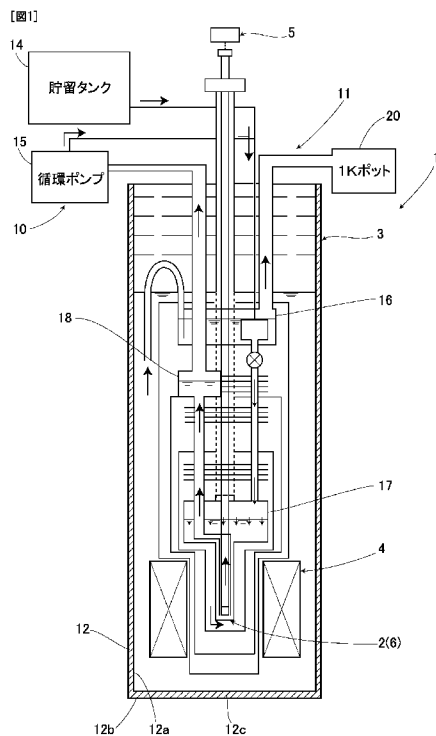
9502181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050番地 国立大学法人新潟大学物質量子科学研究センター内 Niigata (JP). 根本 祐一(NEMOTO, Yuichi) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050番地 国立大学法人新潟大学大学院 自然科学研究科内 Niigata (JP). 赤津 光洋 (AKATSU, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市西区五十嵐二の町8050番地 国立大学法人新潟大学大学院 自然科学研究科内 Niigata (JP).

- (74) 代理人: 牛木 護 (USHIKI, Mamoru); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目14番1号 郵政福祉琴平ビル3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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR QUANTITATIVELY EVALUATING CONCENTRATION OF ATOMIC VACANCIES EXISTING IN SILICON WAFER, METHOD FOR MANUFACTURING SILICON WAFER, AND SILICON WAFER MANUFACTURED BY THE METHOD FOR MANUFACTURING SILICON WAFER

(54) 発明の名称: シリコンウェーハ中に存在する原子空孔濃度の定量評価方法、シリコンウェーハの製造方法、および当該製造方法により製造したシリコンウェーハ



14 STORAGE TANK  
15 CIRCULATION PUMP  
20 1K POT

(57) Abstract: Disclosed are a quantitative evaluation method, by which concentration of atomic vacancies existing in a silicon wafer can be more efficiently evaluated, a method for manufacturing a silicon wafer, and the silicon wafer manufactured by such manufacturing method. The quantitative evaluation method is provided with: a detection step, wherein ultrasonic pulses are oscillated in a state wherein an external magnetic field is applied to the silicon wafer (26), while the silicon wafer (26) is held at a predetermined temperature, measurement wave pulses formed by propagating the ultrasonic pulses in the silicon wafer (26) are received, and a phase difference between the ultrasonic wave pulses and the measurement wave pulses is detected; and a calculating step wherein an elastic constant is calculated on the basis of the phase difference. The concentration of the atomic vacancies in the silicon wafer (26) is evaluated by changing the external magnetic field and calculating the elastic constant that corresponds to the change of the external magnetic field.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/027670 A1



PL, PT, RO, RS, RU, 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.

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

より効率的にシリコンウェーハ中に存在する原子空孔濃度を評価することができる定量評価方法、シリコンウェーハの製造方法、および当該製造方法により製造したシリコンウェーハを提供する。シリコンウェーハ 26 を一定の温度に保持したまま、前記シリコンウェーハ 26 に外部磁場を印加した状態で、超音波パルスを発振すると共に、前記超音波パルスを前記シリコンウェーハ 26 中に伝搬させた測定波パルスを受信し、前記超音波パルスと前記測定波パルスとの位相差を検出する検出工程と、前記位相差から弾性定数を算出する算出工程とを備える。前記外部磁場を変化させて、当該外部磁場の変化に対応した前記弾性定数を算出することにより、前記シリコンウェーハ 26 中の原子空孔濃度を評価する。

## 明 細 書

発明の名称：

シリコンウェーハ中に存在する原子空孔濃度の定量評価方法、シリコンウェーハの製造方法、および当該製造方法により製造したシリコンウェーハ

### 技術分野

[0001] 本発明は、半導体産業で用いられるチョクラルスキー法（CZ法）やフローティングゾーン法（FZ法）で製造されるシリコン結晶のウェーハ中の原子空孔濃度を定量的に評価することができる、定量評価方法、シリコンウェーハの製造方法、および当該製造方法により製造したシリコンウェーハに関するものである。

### 背景技術

[0002] 近年、DRAMやフラッシュメモリに代表される半導体素子（LSI：Large Scale Integration）は、通信機器等の高度化に伴い、多機能化、高品質化が進むと共に、携帯電話や携帯音楽プレイヤーなどの普及によって、需要が急速に増加（2年で2倍）している。これに対応して、半導体素子の材料であるシリコンウェーハの需要も急速に増加しており、今後も増加すると予想される需要に対応するべく、高品質のシリコンウェーハを効率的に生産することができる技術が求められている。

[0003] 因みに、半導体産業において、シリコンウェーハは、一般的にチョクラルスキー法（CZ法）やフローティングゾーン法（FZ法）で製造される。これらの方法で形成されたシリコンウェーハには、一定の割合で格子欠陥が含まれる。この格子欠陥は、主に格子中の原子1個程度で存在する原子空孔と格子間原子からなる点欠陥である。これらの点欠陥が集合体を形成すると、シリコンウェーハの性質に影響を及ぼすことになる。従って、上記したような通信機器等に用いられるいわゆるハイエンド・デバイスには、アニールウェーハ、エピタキシャルウェーハ、及び、完全結晶シリコンウェーハが使われている。

- [0004] ところが、アニールウェーハは、表面層の欠陥を除去するために、シリコンウェーハにアニール処理を施すものである。また、エピタキシャルウェーハは、シリコンウェーハ上に不純物濃度と厚みを精密に制御したエピタキシャル層を形成するものである。すなわち、アニールウェーハ、及び、エピタキシャルウェーハでは、いずれもシリコンインゴットから切り出したシリコンウェーハに対し二次加工をする必要があるので、生産工数が増加することとなり、効率的にシリコンウェーハを生産することは困難である。また、アニールウェーハ、及び、エピタキシャルウェーハでは、大口径のシリコンウェーハ上へ、上記した二次加工を施すことが困難であるという問題もある。
- [0005] このような理由から、近年では、格子間原子を除去し原子空孔のみとした完全結晶シリコンウェーハが有望視されている。但し、この完全結晶シリコンウェーハにおいても、歩留りを向上するためには、結晶インゴット内における原子空孔リッチの部分の領域と、格子間原子リッチの部分の領域を判定する必要がある。さらに、一つの原子空孔リッチの部分の領域の中においても、原子空孔濃度の分布を事前に評価することが必要である。
- [0006] 従って、点欠陥を制御したCZシリコン結晶インゴットの成長技術の開発には超音波測定による原子空孔濃度の定量評価が必要となっている。上記CZシリコン結晶インゴットをスライスして製造される完全結晶シリコンウェーハ中の原子空孔濃度を超音波測定によって予め評価することで、完全結晶シリコンウェーハを用いたデバイスの製造における特性制御が可能であり、歩留り向上に大きな寄与があると期待されている。
- [0007] 本発明者は、これまでに超音波測定を用いた原子空孔分析装置を提案している（特許文献1）。この原子空孔分析装置では、シリコン試料を冷却しながら結晶試料に超音波を通過させて、シリコン試料での超音波音速変化又は超音波吸収変化とシリコン試料の冷却温度との関係を示す曲線の急峻な落ち込み量に基づいて、原子空孔濃度を求めるものである。シリコン試料は、供試材料としてのシリコンウェーハの表面に、接着剤を介して、例えばLiNbO<sub>3</sub>からなる振動子が貼り付けられている。この振動子に交流電圧をかける

ことにより、超音波パルスの発振と受信を行っている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開平7-174742号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記特許文献1においても、原子空孔分析装置では、シリコン試料の冷却温度を種々変化させるために、測定に長時間を要するという問題があった。すなわち、シリコン試料の比熱や熱伝導の関係から、温度が変化した場合に分子・原子の状態が安定するのに時間を要するので、緩やかに温度を変化させて測定する必要があり、効率的に評価を行うことが困難であるという問題があった。

[0010] そこで、本発明は、より効率的にシリコンウェーハ中に存在する原子空孔濃度を評価することができる定量評価方法、シリコンウェーハの製造方法、および当該製造方法により製造したシリコンウェーハ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

[0011] 本発明の請求項1に係る発明は、シリコンウェーハを一定の温度に保持したまま、前記シリコンウェーハに外部磁場を印加した状態で、超音波パルスを発振すると共に、前記超音波パルスを前記シリコンウェーハ中に伝搬させた測定波パルスを受信し、前記超音波パルスと前記測定波パルスとの位相差を検出する検出工程と、前記位相差から弾性定数を算出する算出工程とを備え、前記外部磁場を変化させて、当該外部磁場の変化に対応した前記弾性定数を算出することにより、前記シリコンウェーハ中の原子空孔濃度を評価することを特徴とする。

[0012] 本発明の請求項2に係る発明は、請求項1において、前記超音波パルスが横波であることを特徴とする。

- [0013] 本発明の請求項 3 に係る発明は、請求項 2 において、前記超音波パルスの伝搬方向が前記シリコンウェーハの [001] 方向であることを特徴とする。
- [0014] 本発明の請求項 4 に係る発明は、シリコンウェーハを一定の温度に保持したまま、前記シリコンウェーハに外部磁場を印加した状態で、超音波パルスを発振すると共に、前記超音波パルスを前記シリコンウェーハ中に伝搬させた測定波パルスを受信し、前記超音波パルスと前記測定波パルスとの位相差を検出する検出工程と、前記位相差から弾性定数を算出する算出工程とを備え、前記外部磁場を変化させて、当該外部磁場の変化に対応した前記弾性定数を算出することにより、前記シリコンウェーハ中の原子空孔濃度を評価する評価工程を備えたことを特徴とする。
- [0015] 本発明の請求項 5 に係る発明は、請求項 4 において、前記超音波パルスが横波であることを特徴とする。
- [0016] 本発明の請求項 6 に係る発明は、請求項 5 において、前記超音波パルスの伝搬方向が前記シリコンウェーハの [001] 方向であることを特徴とする。
- [0017] 本発明の請求項 7 に係る発明は、シリコンウェーハを一定の温度に保持したまま、前記シリコンウェーハに外部磁場を印加した状態で、超音波パルスを発振すると共に、前記超音波パルスを前記シリコンウェーハ中に伝搬させた測定波パルスを受信し、前記超音波パルスと前記測定波パルスとの位相差を検出する検出工程と、前記位相差から弾性定数を算出する算出工程とを備え、前記外部磁場を変化させて、当該外部磁場の変化に対応した弾性定数を算出することにより、前記シリコンウェーハ中の原子空孔濃度を評価する評価工程を備えた製造方法により製造したことを特徴とする。
- [0018] 本発明の請求項 8 に係る発明は、請求項 7 において、前記超音波パルスが横波であることを特徴とする。
- [0019] 本発明の請求項 9 に係る発明は、請求項 8 において、前記超音波パルスの伝搬方向が前記シリコンウェーハの [001] 方向であることを特徴とする。

### 発明の効果

- [0020] 本発明によれば、温度一定の状態に印加する外部磁場を変化させて弾性定

数の変化量を測定することとしたことにより、測定時間を短縮することができるので、より効率的にシリコンウェーハ中に存在する原子空孔濃度を評価することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0021] [図1] 定量評価装置の全体構成を示す概略図である。
- [図2] シリコン試料をセッティングした試料ホルダ一部の拡大図である。
- [図3] シリコン試料の構成を模式的に示す断面図である。
- [図4] 超音波パルスを用いて位相差を検出する方法を説明するための全体構成図である。
- [図5] 定量評価方法におけるシミュレーション結果を示すグラフである。
- [図6] 定量評価方法における実施例を示すグラフである。
- [図7] 変形例に係る定量評価方法におけるシミュレーション結果を示すグラフである。
- [図8] 変形例に係る定量評価方法における結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

- [0022] (1) 定量評価装置

本発明に係るシリコンウェーハ中に存在する原子空孔濃度の定量評価装置1について、図面を参照して説明する。

- [0023] 図1に示す定量評価装置1は、試料ホルダ一部2、冷却手段としての希釈冷凍機3、磁力発生手段4、及び検出手段5を備える。この定量評価装置1は、全体として、試料ホルダ一部2に設置したシリコン試料6を一定温度に冷却した状態で、外部磁場を変化させ、後述するシリコンウェーハ中を伝搬した超音波パルスの音速を検出し得るように構成されている。

- [0024] 磁力発生手段4は、シリコン試料6に対し外部磁場を印加するため、シリコン試料6がセッティングされた位置を取り囲んで配置される。磁力発生手段4としては、例えば超伝導磁石を用いることができる。本実施形態の場合、外部磁場を変化させた場合の超音波パルスの音速の変化を検出できれば足りるので、磁力発生手段4は、0～10テスラ(T)の範囲で制御可能であ

ればよい。

- [0025] 希釈冷凍機 3 は、試料ホルダー一部 2 に設置したシリコン試料 6 を 50 K 以下の温度域に冷却・制御し得るように構成されている。本実施形態の場合、希釈冷凍機 3 は、 $^3\text{He}$  系 10 と、 $^4\text{He}$  系 11 の 2 系統からなり、デューワ 12 内を所定温度に冷却し得るように構成されている。デューワ 12 は、内層 12a と外層 12b の二重構造を有し、この内層 12a と外層 12b との間に真空の空間 12c が形成されている。このデューワ 12 内には、液体の  $^4\text{He}$  が貯留されている。
- [0026]  $^3\text{He}$  系 10 は、希釈冷凍機 3 としての冷却能力を得るように構成されている。この  $^3\text{He}$  系 10 は、貯留タンク 14、循環ポンプ 15、コンデンサ 16、混合器 17、及び分離器 18 を備える。循環ポンプ 15 は、通常のポンプとは異なり、 $^3\text{He}$  が外気へ逃げないような構造がとられている。コンデンサ 16 は、循環ポンプ 15 から送り出された  $^3\text{He}$  ガスを冷却して  $^3\text{He}$  液を得る。
- [0027] 混合器 17 は、希釈冷凍機 3 において最も温度が低い部分である。この混合器 17 内には、相分離した  $^3\text{He}$  -  $^4\text{He}$  混合液の界面が存在する。混合器 17 内の上半分は、 $^3\text{He}$  濃厚相であり、上記コンデンサ 16 から絶えず供給されている。また、混合器 17 内の下半分は  $^3\text{He}$  希薄相（濃度約 6% で、残りが超流動  $^4\text{He}$ ）であり、分離器 18 へとつながっている。この混合器 17 において、 $^3\text{He}$  は、エントロピーが大きい濃厚相から、エントロピーが殆どない希薄相に強制的に移動させられる。このときに生ずるエントロピー差によって、希釈冷凍機 3 は、冷却能力を生じさせている。
- [0028] 分離器 18 は、希薄相にある  $^3\text{He}$  のみを選択的に蒸発させ得るように構成されている。この分離器 18 は、所定温度（例えば、0.8 K 以下）に保持される。これにより、分離器 18 は、 $^4\text{He}$  の蒸気圧は 0 であるのに対し、 $^3\text{He}$  の蒸気圧は有限に保たれる現象を利用して、 $^3\text{He}$  のみを蒸発させる。
- [0029]  $^4\text{He}$  系 11 は、 $^3\text{He}$  ガスを液化し得るように構成されている。この  $^4\text{He}$  系は、排気ポンプを有する 1 K ポット 20 を備える。この  $^4\text{He}$  系 11 では、1 K ポット 20 内の  $^4\text{He}$  を排気ポンプで排気することにより、冷却能力を得る。本実施形態では、コンデンサ 16 を介してデューワ 12 内から直接 4.2 K の  $^4\text{He}$  液を



取り込むことにより、連続的な運転が可能に構成され、コンデンサ16において $^3\text{He}$ ガスを液化している。

[0030] なお、図1では、シリコン試料6をセッティングした試料ホルダ一部2が、混合器17内の $^3\text{He}$ と $^4\text{He}$ の混合液中に浸漬して直接冷却する構成を示しているがこの構成だけには限定されない。例えば、冷却した混合器17を形成する部材を熱伝導率の高い材質で構成し、混合器17を形成する部材からの熱伝導を利用してシリコン試料6を間接的に冷却することができる。かかる構成の場合には、特に冷却する温度域を高温側に広げられる点で有利である。

[0031] 図2に示すように、試料ホルダ一部2は、コイルバネ24によって軸方向に付勢された一对のピン25によって構成されている。このように構成された試料ホルダ一部2は、一对のピン25の間にシリコン試料6を挟んで、シリコン試料6を保持している。

[0032] 本発明では、シリコン試料6は、シリコンウェーハ26と、該シリコンウェーハ26の一面に設けられた超音波発振部27と、他面に設けられた超音波受信部28とからなる。この超音波発振部27と超音波受信部28とは後述するトランスデューサを備える。

[0033] シリコンウェーハ26は、CZ法およびFZ法のいずれの方法で製造されたものでもよい。また、シリコンウェーハ26は、ドーパントを混ぜた不純物半導体で構成されるのが好ましい。ドーパントとしては、種々のものが考えられるが、例えば、B（ボロン）、P（リン）やAs（ヒ素）などを用いることができる。

[0034] 図3に示すように、前記トランスデューサ30は、膜状に形成された薄膜振動子31と、該薄膜振動子31に電場を印加する電極としての内部電極32及び外部電極33からなる。

[0035] 薄膜振動子31は、ZnO（酸化亜鉛）またはAlN（窒化アルミニウム）で形成することができる。この薄膜振動子31は、例えばスパッタリングのような物理蒸着法により形成することができる。

[0036] 図4に示す検出手段5は、シリコンウェーハの表面に対し超音波パルス

発振し、発振させた超音波パルスシリコンウェーハ中に伝搬させた測定波パルスを受信し、前記超音波パルスと前記測定波パルスとの位相差を検出し得るように構成されている。

[0037] 本実施形態の場合、検出手段5は、標準信号発生器35、周波数カウンタ36、パーソナルコンピュータ37、ダイオードスイッチ38、パルス発生器39、位相移行器40、及び、位相検出器41を備える。

[0038] 標準信号発生器35は、超音波パルスの基となる基本信号を発生する。この基本信号は、参照信号系5aと測定信号系5bとに分岐される。尚、周波数カウンタ36は、基本信号を測定し、その結果をパーソナルコンピュータ37に出力する。

[0039] 参照信号系5aは、位相移行器40を介して、位相検出器41に接続されている。一方、測定信号系5bは、パルス発生器39が接続されたダイオードスイッチ38、シリコン試料6が順に配置され、位相検出器41に接続されている。ダイオードスイッチ38は、基本信号を所定の幅に分割する。

[0040] 位相検出器41は、参照信号と、シリコン試料6から出力された測定信号とを比較して、位相差を検出する。

[0041] このように構成された検出手段5は、 $10\mu\text{s}$ 以下のパルス幅の超音波パルスを用いることにより、厚さが $10\text{mm}$ 以下のシリコンウェーハ26中の音速を測定し、かつ隣り合うパルス同士を確実に区別することができる。また、検出手段5は、外部磁場で音速が変化することで生じる位相差が一定になるように発振周波数を変化させ零検出を行う手段を有することがより好適である。

[0042] また、本発明の定量評価装置1は、多数個のシリコン試料6および一つのシリコン試料6の複数点について、同時に位相差を測定できるように構成するのが好ましい。

[0043] (2) 定量評価方法

次に、本発明に係るシリコンウェーハ26中に存在する原子空孔濃度の定量評価方法の一例について、以下で説明する。

- [0044] 本発明の定量評価方法は、まず、シリコンインゴットから所定の部位を切り出したシリコンウェーハ26の表面に、超音波発振部27と超音波受信部28とをそれぞれ形成したシリコン試料6に対し、外部磁場を必要に応じて印加した状態で、所定の温度に冷却する。
- [0045] 次いで、標準信号発生器35により、基本信号を発振する。この基本信号は、参照信号系5aと測定信号系5bとに分岐される。参照信号系5aにおいて、基本信号は、位相移行器40を経て参照信号として位相検出器41へ入力される。測定信号系5bにおいて、基本信号は、ダイオードスイッチ38によって0.5  $\mu$ sの幅に分割される。
- [0046] トランスデューサ30では、ダイオードスイッチ38によって分割された基本信号によって、外部電極33と内部電極32間に電場としての交流電場が印加される。この交流電場によって、薄膜振動子31の分子軸が電場方向に配向される。そうすると、薄膜振動子31が分極して圧電性が現れ、これにより超音波発振部27は、基本信号に基づいて超音波パルスが発生する。このようにして、基本信号は、超音波発振部27のトランスデューサ30によって、機械信号、すなわち、超音波パルスに変換される。
- [0047] 超音波パルスは、シリコンウェーハ26の一端から他端へ伝搬する。シリコンウェーハ26の内部を伝搬する超音波パルスは、シリコンウェーハ26の一端及び他端で反射を繰り返し、超音波受信部28のトランスデューサ30において測定波パルスとして受信され、再び電気信号に変換され測定信号として出力される。
- [0048] この測定信号と参照信号とを位相検出器41において比較し、超音波パルスと測定波パルスとの位相差 $\phi_n$ を測定する。この位相差 $\phi_n$ を用いて、音速 $v$ を下記の式1より算出した。
- 式1： $\phi_n = 2\pi(2n-1)lf/v$
- ここで、 $(2n-1)l$ は $n$ 番目のエコーの伝搬長であり、 $f$ は超音波周波数である。
- [0049] このようにして算出された音速 $v$ から、弾性定数 $C$ を下記の式2より算出

した。

$$\text{式 2 : } C = \rho v^2$$

ここで、 $\rho$  : 密度である。

[0050] 上記のようにして、超音波パルスの位相差  $\phi_n$  より逐次音速  $v$  を検出する。そして、音速  $v$  から弾性定数  $C$  を算出する。

[0051] このような測定をシリコンウェーハ26に対し、温度一定の状態、印加する外部磁場を変化（増加）させながら逐次弾性定数  $C$  を算出する。このようにして算出された弾性定数  $C$  の変化量（増加量）からシリコンウェーハ26中に存在する原子空孔濃度を定量的に評価することができる。弾性定数の変化量と原子空孔濃度とが比例するからである。

[0052] また、結晶方位  $\langle 100 \rangle$  方向に示す弾性定数は、数 1 に示すとおりである。ここで体積弾性率  $C_B$  は、数 2 に示すとおりである。この式から明らかなように、 $\langle 100 \rangle$  方向には、弾性定数  $C_{44}$  は含まれていない。

[0053] [数1]

$$C_L^{[100]} = C_B + \frac{4}{3} \left( \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right)$$

[0054] [数2]

$$C_B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

[0055] 同様に、結晶方位  $\langle 110 \rangle$  方向、及び  $\langle 111 \rangle$  方向における各弾性定数は、数 3 及び数 4 に示すとおりである。

[0056] [数3]

$$C_L^{[110]} = C_B + \frac{1}{3} \left( \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \right) + C_{44}$$

[0057] [数4]

$$C_L^{[111]} = C_B + \frac{4}{3} C_{44}$$

[0058] ここで、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{44}$ とは、立方晶系結晶が持つ独立の弾性定数である。この式から明らかなように、結晶方位 $\langle 110 \rangle$ 方向、及び $\langle 111 \rangle$ 方向では、低温ソフト化を起こす $C_{44}$ が含まれる。この $C_{44}$ の比率が高い結晶方位の方向に前記超音波パルスを伝搬させ、前記超音波受信部において測定波パルスを受信し、前記超音波パルスと前記測定波パルスの位相差を検出して定量評価を行うことにより、より確実にウェーハ中の原子空孔濃度を定量的に評価することができる。

[0059] 上記のように、本発明に係る定量評価方法では、温度一定の状態を印加する外部磁場を変化させて弾性定数の変化量を測定することとした。これにより、定量評価方法は、分子・原子の状態を一定に保ちながら測定を行うことができるので、分子・原子の状態を安定させるための時間を省略することができ、その分従来に比べ測定時間を短縮することができる。したがって、定量評価方法は、より効率的にシリコンウェーハ26中に存在する原子空孔濃度を評価することができる。

[0060] また、定量評価方法では、温度を変化させていた従来に比べ、外部磁場の安定性、および均一性が高いので、データの再現性および精度をより向上することができる。

[0061] さらに、定量評価方法では、温度一定の状態を測定することにより、温度範囲の狭い（数10mKから800mK）希釈冷凍機のみでも測定することができる。従って、温度範囲の広い（300mKから100K）ヘリウム3冷凍機を使用する必要のある従来に比べ、その分設備を簡略化でき、低コスト化を実現することができる。

[0062] （3）実施例

図5に、空孔濃度が異なる試料において、温度一定の状態を外部磁場を変化させた場合の弾性定数の変化をシミュレーションした結果を示す。本図の横軸は外部磁場、縦軸は弾性定数の相対変化である。試料は、ボロンを添加したシリコンを想定した。また、シミュレーションには、数5を用いた。

[0063]

[数5]

$$C(T, H) = C_T^0 - \frac{Ng^2\chi(T, H)}{1 - g'\chi(T, H)}$$

$$\chi(T, H) = \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_i O_{ii}(H)\exp(-E_i(H)/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i(H)/k_B T)} - 2 \frac{\sum_i \sum_{i \neq j} \frac{O_{ij}(H)}{E_i - E_j} \exp(-E_i(H)/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i(H)/k_B T)}$$

[0064] なお、Nは原子空孔濃度、 $C_T^0$ はバックグラウンド、gは四極子歪み相互作用の結合定数、 $g'$ は四極子間相互作用の結合定数、Tは温度、Hは外部磁場、 $k_B$ はボルツマン定数、 $E(H)$ は、ある量子状態のエネルギー準位、 $O(H)$ は、ある量子状態の四極子である。また、 $E(H)$ および $O(H)$ は、いずれも外部磁場に依存する。このシミュレーション結果から、弾性定数は、原子空孔濃度によって系統的に変化することがわかった。

[0065] 実際に図1に示す定量評価装置1に試料を設置し、当該試料に対し印加する外部磁場を変化させた場合の測定結果を図6に示す。本図の横軸は外部磁場、縦軸は弾性定数の相対変化である。試料は、ボロンを添加したFZシリコンを用い、インゴットからの切り出し位置の異なる試料1、試料2、試料3を用意した。冷却温度は、0.3K（一定）とした。また、外部磁場は、試料に対し<111>の方向に印加した。薄膜振動子は、スパッタリングでZnOを堆積させて形成した。

[0066] この結果から、試料1は、試料2、試料3に比べ約2倍の原子空孔濃度を有することが確認できた。すなわち、試料の温度を一定に保持した状態で、当該試料に印加する外部磁場を変化させて測定した弾性手数の変化量から、原子空孔濃度を評価できることが確認できた。

[0067] (4) 変形例

上述したところは、この発明の実施形態の一例を示したにすぎず、請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

[0068] また、薄膜振動子31は、ZnOまたはAlNで形成した場合について説明したが、本発明はこれに限らず、分子鎖中に大きな電気双極子能率をもち、

電場を加えると双極子が電場方向に配向する（ポーリング）高分子材料で構成することもできる。この薄膜振動子31は、前記温度域で温度降下に伴うシリコンウェーハの膨張に追従できる物性をもち、電場を印加して分子軸を電場方向に配向させた状態のまま温度降下させることにより、固体化すると同時に電場除去後も前記分子軸の配向（電気分極）が維持される性質を有する液状高分子材料を固体化させて形成されている。ここで分子軸とは、微小距離を隔てて置かれた正負のわき出しの一对をいう。また、配向は50°C以上500°C以下の高温加熱状態において行われる。さらに、シリコンウェーハ26の膨張に追従できる物性とは、シリコンウェーハ26を低温にした場合の体積膨張により発生する応力を、薄膜振動子31が吸収することにより、剥離を防止することができることをいう。

- [0069] 薄膜振動子31を高分子材料で構成したことにより、例えば、スピコート法で薄膜振動子31を形成することができる。これにより、スパッタリングのような物理蒸着法によりZnO薄膜を形成する場合に比べ、短時間で、均一な薄膜を形成することができる。
- [0070] 薄膜振動子31を形成する材料としては、フッ化ビニリデン $\text{CH}_2\text{CF}_2$ （VDF）の重合体（PVDF）、VDFと三フッ化エチレン $\text{CHF}_2\text{CF}_2$ （TrFE）の共重合体（P（VDF/TrFE））、VDFと四フッ化エチレン $\text{CF}_2\text{CF}_2$ （TeFE）の共重合体（P（VDF/TeFE））、シアン化ビニリデン $\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2$ （VDCN）と酢酸ビニル $\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3$ （VAc）の交互共重合体（P（VDCN/VAc））、ジアミンとジイソシアネートとの縮合重合体（ $\text{NHCONH-R-NHCONH-R}'$ ）<sub>n</sub>（R, R'は芳香族、PU（ポリ尿素））、フッ素樹脂を適用することができる。
- [0071] また、上記した実施形態では、薄膜振動子31がZnO（酸化亜鉛）またはAlN（窒化アルミニウム）である場合について説明したが、本発明はこれに限られない。薄膜振動子は、圧電性を有する単結晶を所定の方位で切断した結晶片と、当該結晶片に設けた電極とで構成することができる。圧電性を有する単結晶は、例えば、水晶、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ などがある。例え

ば、 $\text{LiNbO}_3$ を用いる場合は、36度YカットやXカットの結晶片を用いる。このように構成された薄膜振動子は、シリコンウェーハに接着剤、例えば、エポキシ系、シリコン系、アクリル系、ポリサルファイド系等の接着剤により接着することができる。本発明では、シリコンウェーハを一定の温度に保持したまま磁場変化によってシリコンウェーハ中の原子空孔濃度を評価するので、従来のように温度変化によって接着剤がシリコンウェーハから剥がれることがないからである。また、薄膜振動子は、金やインジウムなどの金属膜による圧着や接合により、シリコンウェーハに接着することもできる。このように構成された薄膜振動子は、横波の超音波パルスを発生させることができる。横波とは、伝搬方向に対し変位方向が垂直な超音波をいう。因みに縦波とは、伝搬方向に対し変位方向が平行な超音波をいう。立方晶に属するシリコン結晶に対しては、例えば伝搬方向が $[001]$ で変位方向が $[100]$ の横波超音波から弾性定数 $C_{44}$ を測定でき、伝搬方向が $[110]$ で変位方向が $[1-10]$ の横波超音波から $(C_{11}-C_{12})/2$ を測定できる。 $\text{LiNbO}_3$ の薄膜振動子を用い、超音波パルスを横波とし、当該パルスの伝搬方向を $[001]$ とすることにより、直接弾性定数 $C_{44}$ を計測することができる。横波の超音波パルスを用いることにより、弾性定数 $C_{44}$ を計測することができるので、原子空孔濃度に比例する低温ソフト化の大きさをより精度よく測定することができる。原子空孔軌道による低温ソフト化は、横波の超音波パルスで得られる $C_{44}$ に現れるため、低温で一定値を示す $C_B$ を含む $C_{L[111]}$ よりも純粋な $C_{44}$ の方が大きな低温ソフト化が現れるからである。例えば $[111]$ 方向に伝搬する縦波超音波により得られる弾性定数 $C_{L[111]}$ には、 $C_B$ と $C_{44}$ が成分として含まれる。合わせて、超音波パルスを横波とし、超音波パルスの伝搬方向を、シリコンウェーハの $[001]$ 方向とすることで、直接弾性定数 $C_{44}$ を測定できるので、現在、半導体製造プロセスで一般的に用いられている $[100]$ のシリコンウェーハに特別な加工をすることなく、薄膜振動子を接着するだけで、容易に測定することができる。

[0072] 図7は、温度一定の状態外部磁場を変化させた場合の弾性定数の変化を



シミュレーションした結果を示す。本図の横軸は外部磁場、縦軸は弾性定数の相対変化である。試料は、ボロンを添加したシリコンを想定した。このシミュレーション結果から、弾性定数は、 $C_{44}$ の方が $C_{L[111]}$ よりも弾性定数の変化が大きいことがわかった。

[0073] 実際に図 1 に示す定量評価装置 1 に本変形例に係る試料を設置し、当該試料に対し印加する外部磁場を変化させた場合の測定結果を図 8 に示す。本図の横軸は外部磁場、縦軸は弾性定数の相対変化である。試料は、ボロンを添加した F Z シリコンを用いた。試料 1 は、 $LiNbO_3$  の結晶片に電極を設けた薄膜振動子を接着剤で接着した場合の測定結果である。この場合、超音波パルスは横波であり伝播方向は  $[001]$  である。試料 2 は、薄膜振動子をスパッタリングで  $ZnO$  を堆積させて形成した場合の測定結果である。この場合、超音波パルスは縦波であり、伝播方向は  $[111]$  である。冷却温度は、 $0.3\text{ K}$  ( $300\text{ mK}$  一定) とした。また、外部磁場は、試料 1 に対し  $\langle 001 \rangle$  の方向に印加し、試料 2 に対し  $\langle 111 \rangle$  の方向に印加した。

[0074] この結果から、試料 1 は、試料 2 に比べ弾性定数の変化が大きく、原紙空孔濃度に比例する低温ソフト化の大きさをより精度よく測定できることが確認できた。

### 符号の説明

- [0075] 1 定量評価装置  
3 希釈冷凍機 (冷却手段)  
4 磁力発生手段  
5 検出手段  
6 シリコン試料  
26 シリコンウェーハ  
27 超音波発振部  
28 超音波発振部  
30 トランスデューサ  
31 薄膜振動子

32 内部電極（電極）

33 外部電極（電極）

## 請求の範囲

- [請求項1] シリコンウェーハを一定の温度に保持したまま、前記シリコンウェーハに外部磁場を印加した状態で、超音波パルスを発振すると共に、前記超音波パルスを前記シリコンウェーハ中に伝搬させた測定波パルスを受信し、前記超音波パルスと前記測定波パルスとの位相差を検出する検出工程と、
- 前記位相差から弾性定数を算出する算出工程とを備え、
- 前記外部磁場を変化させて、当該外部磁場の変化に対応した前記弾性定数を算出することにより、前記シリコンウェーハ中の原子空孔濃度を評価することを特徴とする定量評価方法。
- [請求項2] 前記超音波パルスが横波であることを特徴とする請求項1記載の定量評価方法。
- [請求項3] 前記超音波パルスの伝搬方向が前記シリコンウェーハの [001] 方向であることを特徴とする請求項2記載の定量評価方法。
- [請求項4] シリコンウェーハを一定の温度に保持したまま、前記シリコンウェーハに外部磁場を印加した状態で、超音波パルスを発振すると共に、前記超音波パルスを前記シリコンウェーハ中に伝搬させた測定波パルスを受信し、前記超音波パルスと前記測定波パルスとの位相差を検出する検出工程と、
- 前記位相差から弾性定数を算出する算出工程とを備え、
- 前記外部磁場を変化させて、当該外部磁場の変化に対応した前記弾性定数を算出することにより、前記シリコンウェーハ中の原子空孔濃度を評価する評価工程を備えたことを特徴とするシリコンウェーハの製造方法。
- [請求項5] 前記超音波パルスが横波であることを特徴とする請求項4記載のシ

リコンウェーハの製造方法。

[請求項6]

前記超音波パルスの伝搬方向が前記シリコンウェーハの [001] 方向であることを特徴とする請求項5記載のシリコンウェーハの製造方法。

[請求項7]

シリコンウェーハを一定の温度に保持したまま、前記シリコンウェーハに外部磁場を印加した状態で、超音波パルスを発振すると共に、前記超音波パルスを前記シリコンウェーハ中に伝搬させた測定波パルスを受信し、前記超音波パルスと前記測定波パルスとの位相差を検出する検出工程と、

前記位相差から弾性定数を算出する算出工程とを備え、

前記外部磁場を変化させて、当該外部磁場の変化に対応した弾性定数を算出することにより、前記シリコンウェーハ中の原子空孔濃度を評価する評価工程を備えた製造方法により製造したことを特徴とするシリコンウェーハ。

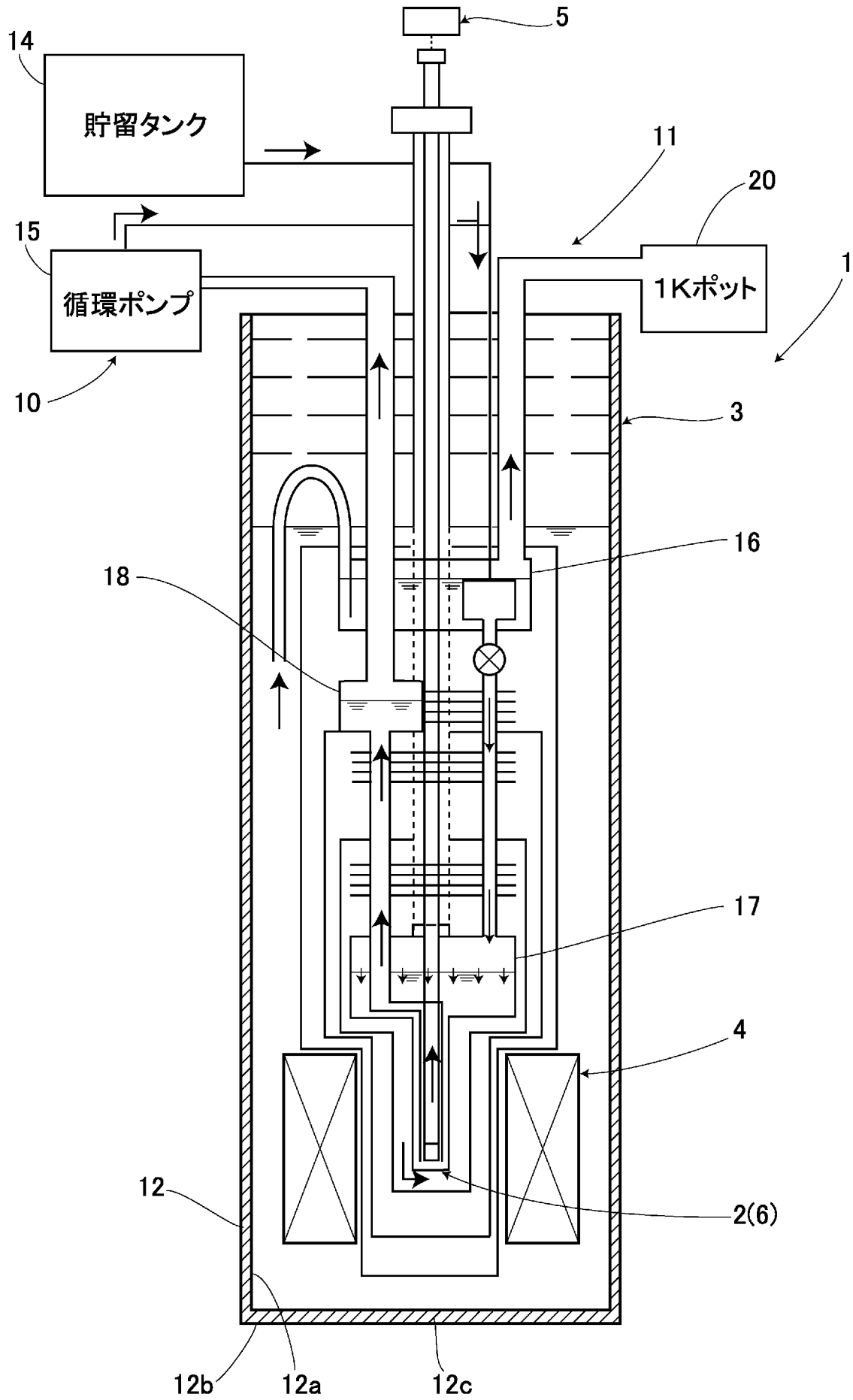
[請求項8]

前記超音波パルスが横波であることを特徴とする請求項7記載のシリコンウェーハ。

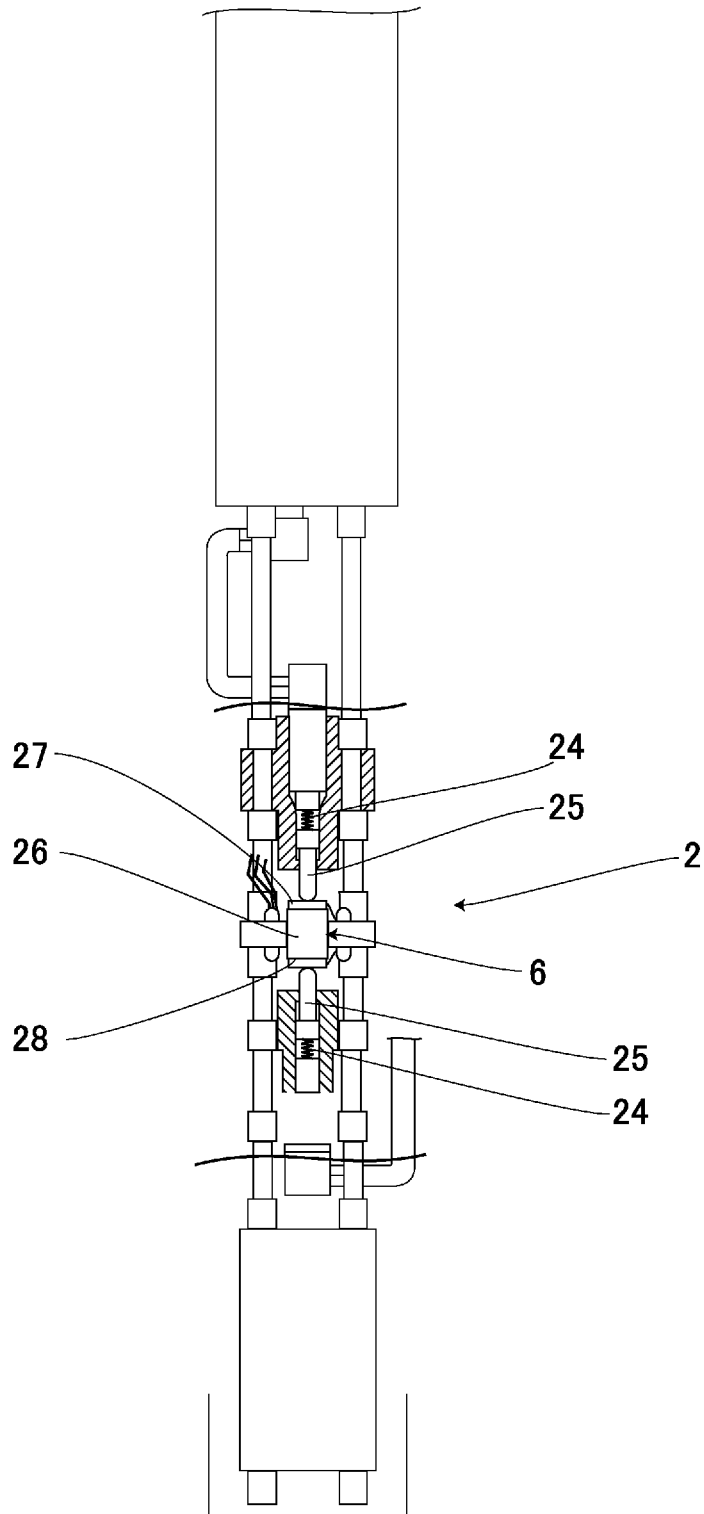
[請求項9]

前記超音波パルスの伝搬方向が前記シリコンウェーハの [001] 方向であることを特徴とする請求項8記載のシリコンウェーハ。

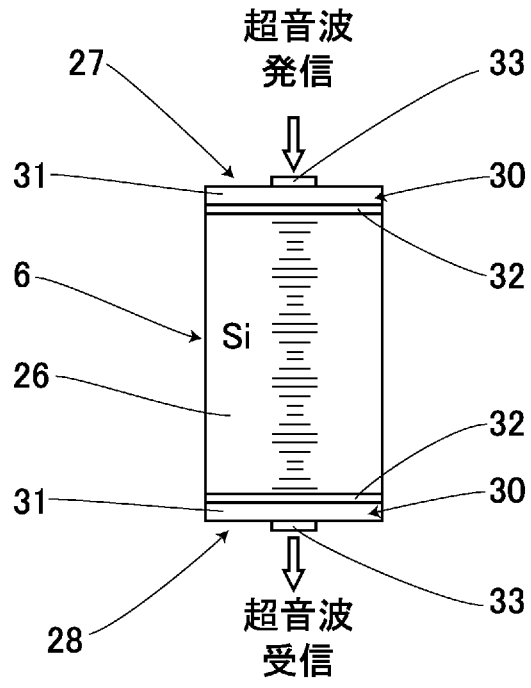
[図1]



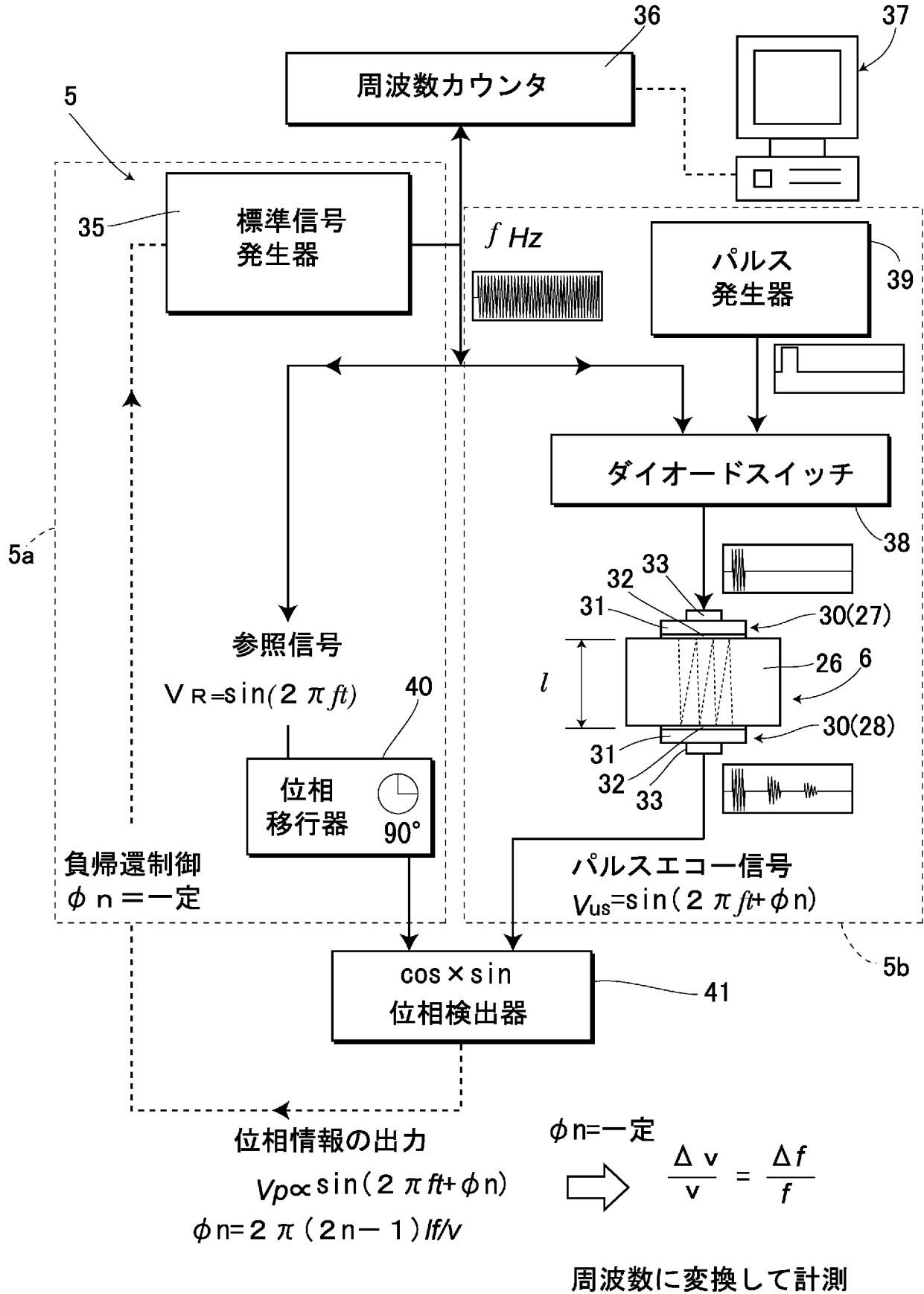
[図2]



[図3]

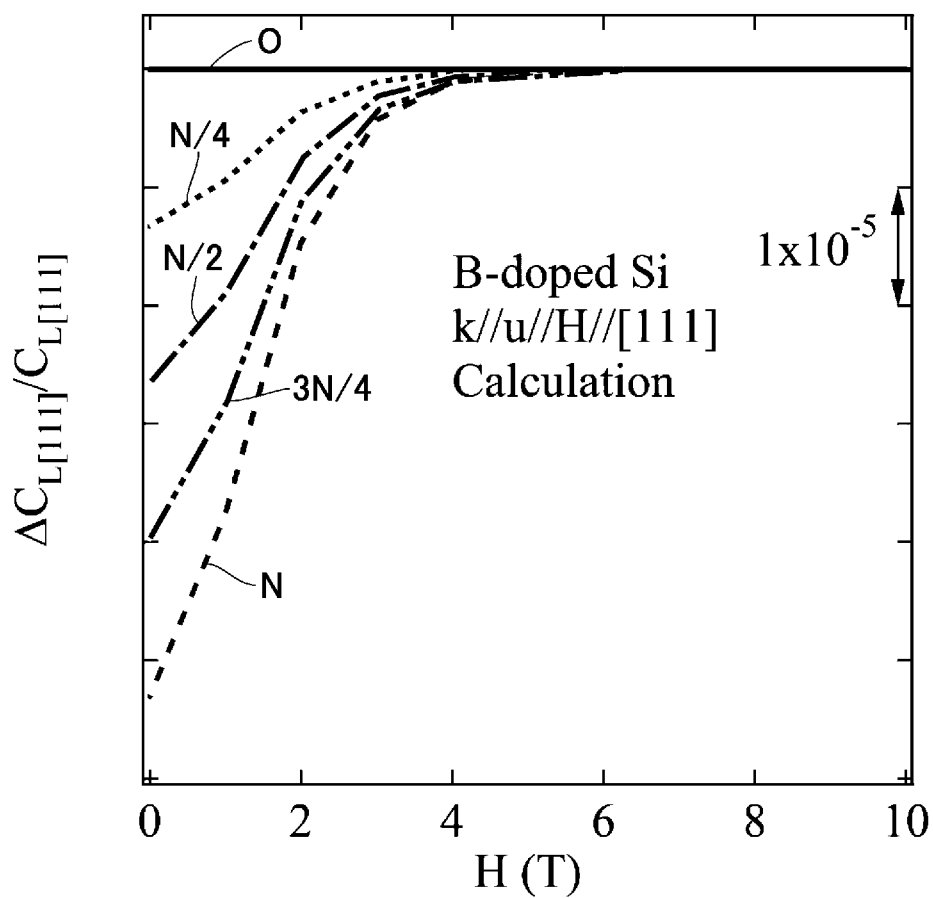


[図4]

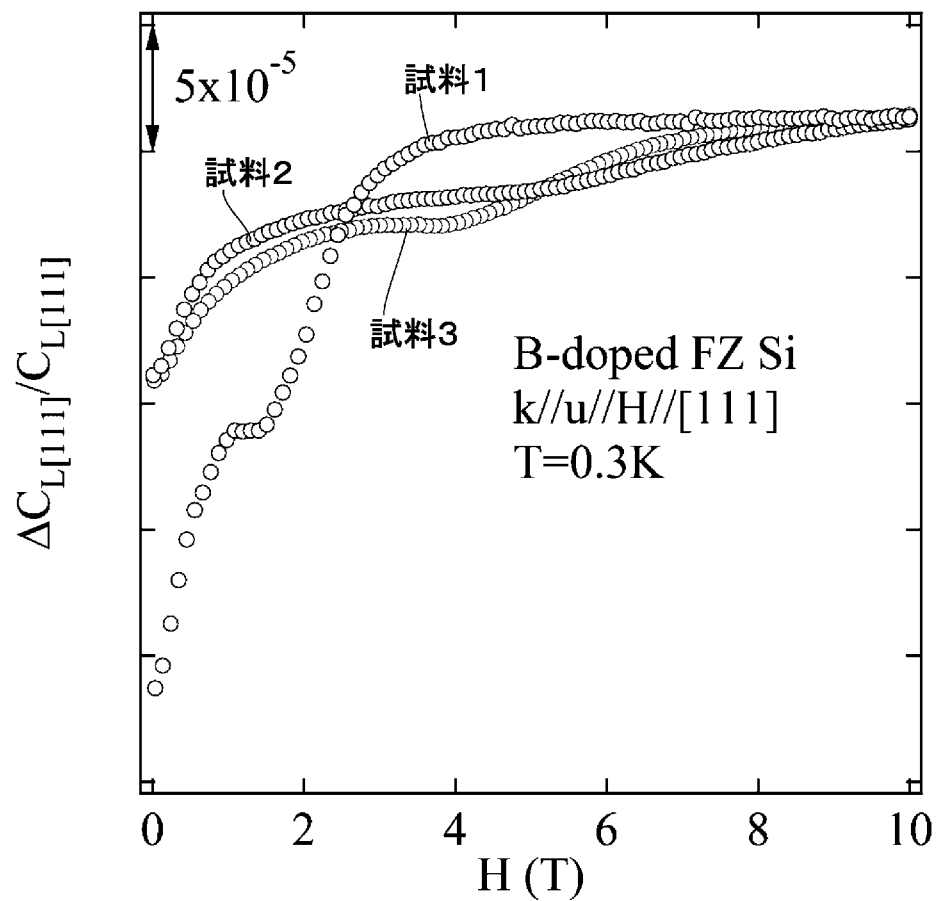




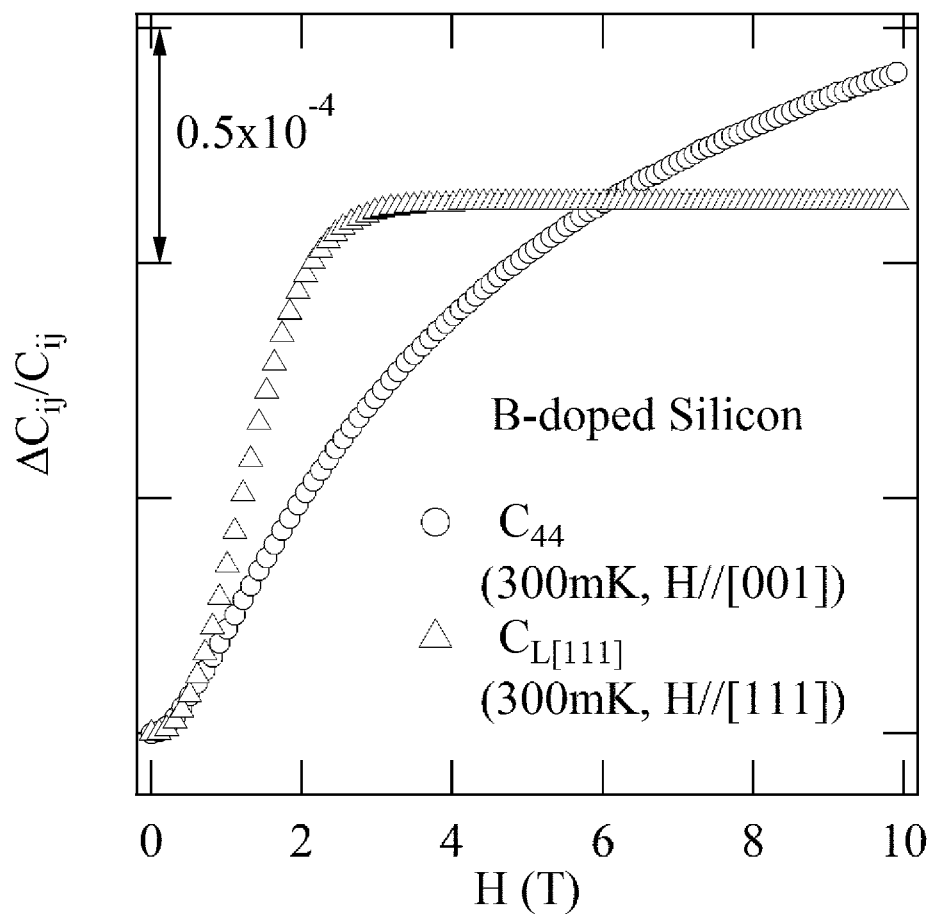
[図5]



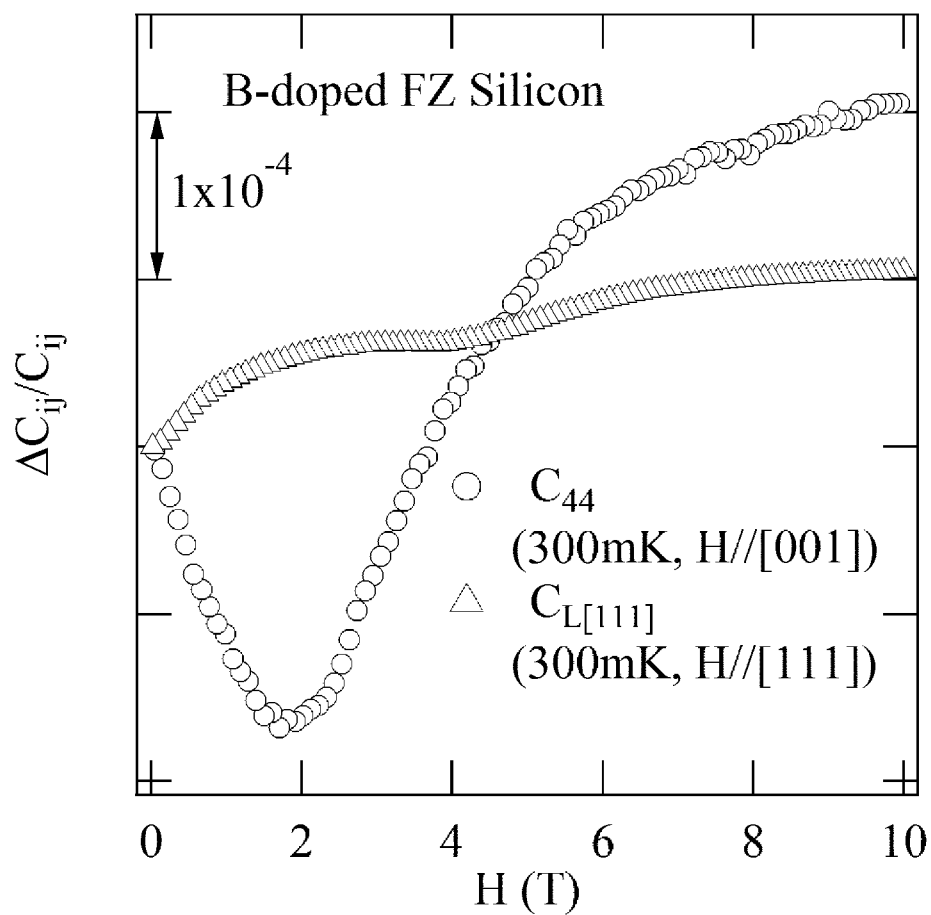
[図6]



[図7]



[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/063967

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01L21/66(2006.01) i, G01N29/00(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)

H01L21/66, G01N29/00-29/52

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X	WO 2007/100155 A1 (Niigata University), 07 September 2007 (07.09.2007), claims 1 to 6; page 7, line 1 to page 12, line 4; fig. 9 & JP 2007-263960 A                      & US 2009/0064786 A1 & EP 1992942 A1                              & KR 10-2008-0109746 A & CN 101432622 A	1-9
X	JP 2009-33102 A (Niigata University), 12 February 2009 (12.02.2009), paragraphs [0040] to [0095]; fig. 4 & EP 2169712 A1                              & WO 2009/005087 A1 & KR 10-2010-0040891 A	7-9

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  
15 September, 2010 (15.09.10)

Date of mailing of the international search report  
28 September, 2010 (28.09.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/063967

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hajime WATANABE et al., "The Observation of Vacancy in Silicon Crystal by Using Ultrasonic Measurements at Low Temperature", Abstracts of the Meeting of the Physical Society of Japan, 2008, vol.63, no.2, page 867	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01L21/66(2006.01)i, G01N29/00(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. H01L21/66, G01N29/00 - 29/52

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
X	WO 2007/100155 A1 (国立大学法人新潟大学) 2007. 09. 07, 請求の範囲 1-6, 第 7 頁第 1 行-第 12 頁第 4 行, FIG. 9 & JP 2007-263960 A & US 2009/0064786 A1 & EP 1992942 A1 & KR 10-2008-0109746 A & CN 101432622 A	1-9
X	JP 2009-33102 A (国立大学法人新潟大学) 2009. 02. 12, 【0040】 - 【0095】 , 【図 4】 & EP 2169712 A1 & WO 2009/005087 A1 & KR 10-2010-0040891 A	7-9

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	の日の後に公表された文献
「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 15. 09. 2010	国際調査報告の発送日 28. 09. 2010
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) 今井 拓也 電話番号 03-3581-1101 内線 3471

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	渡邊肇 外9名, 超音波計測によるデバイス用シリコン結晶中の原子空孔観測, 日本物理学会講演概要集, 2008, Vol. 63, No. 2, p. 867	1-9