

(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  
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)

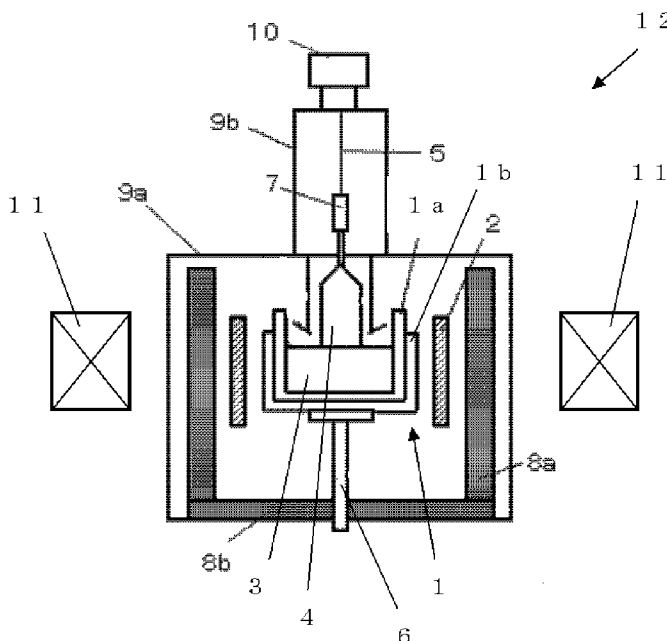


(10) 国際公開番号  
WO 2014/174752 A1

- (51) 国際特許分類:  
C30B 29/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001402
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 12 日(12.03.2014)
- (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 2013-094623 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013) JP
- (71) 出願人: 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HAN-DOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮原 祐一 (MIYAHARA, Yuuichi); 〒9158525 福井県越前市北府 2 丁目 1 3 番 5 0 号 信越半導体株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 岩崎 淳 (IWASAKI, Atsushi); 〒9158525 福井県越前市北府 2 丁目 1 3 番 5 0 号 信越半導体株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 今井 崇希 (IMAI, Takaki); 〒9158525 福井県越前市北府 2 丁目 1 3 番 5 0 号 信越半導体株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 三田村 伸晃 (MITAMURA, Nobuaki); 〒9618061 福島県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).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICON SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: シリコン単結晶の製造方法



(57) Abstract: The present invention is a method for producing a silicon single crystal, said method being characterized in that the pulling up of a silicon single crystal is carried out while controlling both the thickness ( $\delta$  (cm)) of a diffusion boundary layer at a solid-liquid interface between the silicon single crystal and a raw material melt and the pulling-up velocity ( $V$  (cm/s)) of the silicon single crystal in such a manner that the formula:  $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$ , which is a relational formula involving a diffusion constant ( $D$ ) of impurities in the raw material melt, can be fulfilled. Thus, provided is a method for producing a silicon single crystal, whereby it becomes possible to reduce the amount of impurities, which are incorporated from the raw material melt into the silicon single crystal, along the direction of the growth of the crystal.

(57) 要約: 本発明は、シリコン単結晶と原料融液の固液界面における拡散境界層の厚さ  $\delta$  (cm) とシリコン単結晶の引上げ速度  $V$  (cm/s) を、不純物の原料融液中での拡散定数  $D$  を含む関係式  $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$  を満たすように制御しつつ、シリコン単結晶の引上げを行うことを特徴とするシリコン単結晶の製造方法である。これにより、原料融

液からシリコン単結晶に取り込まれる不純物量を結晶の成長方向に沿って抑制できるシリコン単結晶の製造方法が提供される。

## 明 細 書

発明の名称：シリコン単結晶の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、チョクラルスキー法（Czochralski Method、以下CZ法と略する）によるシリコン単結晶の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 半導体基板に用いられるシリコン単結晶を製造する方法には種々の方法があるが、その中でも回転引き上げ法として広く採用されているものにCZ法がある。さらに、シリコン単結晶の低酸素濃度化や大口径結晶を容易に製造することなどを目的に、磁場を印加しながらCZ法でシリコン単結晶を引き上げるMCZ法が広く知られている。

[0003] CZ法による引き上げ装置の外観は、メインチャンバーとそれに連通するプルチャンバーで構成されている。メインチャンバー内の中心部には、ルツボが設置されている。このルツボは二重構造であり、有底円筒状をなす石英製の内層保持容器（以下、単に「石英ルツボ」と呼ぶ）と、その石英ルツボの外側を保持すべく適合された有底円筒状の黒鉛製の外層保持容器（以下、単に「黒鉛ルツボ」とよぶ）とから構成されている。これらのルツボは、回転及び昇降が可能になるように支持軸の上端部に固定されている。そして、ルツボの外側には抵抗加熱式ヒーターが概ね同心円状に設置されており、この抵抗加熱式ヒーターによって、ルツボ内に投入された所定重量のシリコン多結晶原料を溶融し、原料融液が形成される。

[0004] 原料融液を充填した前記ルツボの中心軸上には、支持軸と同一軸上で逆方向または同方向に所定の速度で回転する引き上げワイヤー（または引き上げシャフト、以下両者を合わせて「引き上げ軸」という）が配設されており、引き上げ軸の下端には種結晶が保持されている。

[0005] 種結晶を原料融液に着液させ、その後ダッシュネッキング法等により種結晶を引き上げてシリコン融液から種絞りを作製し、所定の直径を有する直胴

部（定径部）の直径にまで拡径するためのコーンを育成し、所定の直径でシリコン単結晶を育成させ、単結晶が目標の長さに達すると終端部のテール絞りを行い、単結晶の育成を終了する。

[0006] シリコン多結晶原料には、Fe、Ni、Cuなどの重金属や炭素などの不純物元素がバルクおよび表面に含まれており、この原料を溶解したシリコン溶融液にはこれらの不純物元素が含まれることになり、そこから引き上げられる単結晶にもこれらの不純物元素が取り込まれる。

[0007] 前記単結晶に取り込まれる不純物は、各元素に固有の偏析係数 $k$ に従い単結晶に取り込まれる。一般的にこれらの不純物元素の偏析係数 $k$ は1より小さいため、結晶の成長が進むにつれて融液中の不純物濃度は高くなる。そのため、これらの単結晶中の不純物濃度 $C_g$ は結晶の成長方向に上昇する。（特許文献1参照）

[0008] なお、実際の単結晶引き上げでは、引き上げ条件により偏析係数は変化することが知られている。この変化した偏析係数は実効偏析係数 $k_e$ と呼ばれ、実際の単結晶の引き上げでは、この実効偏析係数 $k_e$ に従い不純物が単結晶に取り込まれる（特許文献2参照）。

[0009] また、単結晶中の不純物濃度 $C_g$ は、原料融液中の初期不純物濃度 $C_0$ と実効偏析係数 $k_e$ と固化率 $g$ により決まり、以下の式で表される。

$$C_g = C_0 \times k_e \times (1 - g)^{k_e - 1}$$

[0010] 不純物濃度が高い単結晶から切り出されて作製されたシリコンウェーハは、結晶欠陥の発生や、電気特性の劣化などの問題を引き起こすことがあり、デバイス作製後の歩留まりを著しく損なうことがある。そのため、一般的に単結晶中の不純物濃度 $C_g$ には、各元素に上限基準が設けられている。

[0011] しかし、単結晶中の不純物濃度 $C_g$ は前述した式により、実効偏析係数 $k_e$ に従い固化率の増加、つまり結晶の成長に伴い上昇するので、単結晶の直胴部トップ側に比べてテール側は不純物濃度 $C_g$ が高くなる。そのため、単結晶の直胴部全域に渡って不純物濃度 $C_g$ をある基準内に抑えるには、最も不純物濃度が高くなる直胴部テール側の不純物濃度をその基準内に入るようにする

必要がある。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0012] 特許文献1：特開2008-100904

特許文献2：特開平10-279392

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0013] 従来では、直胴部テール側の不純物濃度を基準内に入るようにするために、原料融液中の初期不純物濃度を低くする方法が一般的であったが、そのためには不純物含有量の少ない高純度のシリコン多結晶原料を使う必要があった。この高純度のシリコン多結晶原料は、不純物含有量が多い低純度のものに比べて一般的に価格が高いため、それを原料として製造された単結晶は高コストになるという問題がある。

[0014] 高純度の原料に比べて価格の低い低純度の原料を使った場合は、原料融液中の初期不純物濃度が高くなるため、固化率が低い段階で不純物濃度が基準を超えてしまう。そのため、結晶を長く引き上げることができない、若しくは結晶を長く引き上げても不純物濃度が基準を外れ不良となる部分が多くなるなど、歩留まりの低下を招き、その結果、単結晶が高コストになってしまうという問題がある。

[0015] 本発明は前述のような問題に鑑みてなされたもので、生産性を低下させることなく、低コストで結晶の成長に伴う不純物濃度の増加を抑制でき、これにより歩留まりを向上させることが可能なシリコン単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0016] 上記目的を達成するために、本発明によれば、チョクラルスキー法によって、ルツボに収容した原料融液からシリコン単結晶を回転させながら引上げるシリコン単結晶の製造方法であって、前記シリコン単結晶と前記原料融液

の固液界面における拡散境界層の厚さ  $\delta$  (cm) と前記シリコン単結晶の引上げ速度  $V$  (cm/s) を、不純物の前記原料融液中での拡散定数  $D$  を含む関係式  $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$  を満たすように制御しつつ、前記シリコン単結晶の引上げを行うことを特徴とするシリコン単結晶の製造方法が提供される。

[0017] このように、拡散境界層の厚さ  $\delta$  とシリコン単結晶の引上げ速度  $V$  を制御することにより、生産性を低下させることなく、シリコン単結晶の直胴部のテール側の不純物濃度の上昇を抑制でき、結晶部位によらず不純物の少ない高品質なシリコン単結晶を製造することができる。従って、単結晶の直胴部のテール側の不純物濃度を低くするために、不純物含有量の少ない高価な高純度のシリコン多結晶を使用しなくても、高い固化率まで単結晶を引き上げることができるようになり、不純物濃度の低い単結晶を得られるようになる。その結果、歩留まりが向上し、単結晶のコストを低くすることができる。

[0018] このとき、前記拡散境界層の厚さ  $\delta$  (cm) と前記引上げ速度  $V$  (cm/s) の値を、少なくとも、前記引き上げを行うシリコン単結晶の固化率 35% 以降において制御することが好ましい。

このようにすれば、特に、不純物濃度の上昇しやすい部位の引上げを行う際に、より確実に、不純物濃度の上昇を抑制することができる。その結果、より確実に歩留まりを向上させることができる。

[0019] またこのとき、拡散境界層の厚さ  $\delta$  を、前記シリコン単結晶の結晶直径  $d$  (in) を含む関係式  $\omega \leq -2 \times d + 34$  を満たすような単結晶の回転数  $\omega$  で制御することができる。

このようにすれば、過度の回転応力によって育成中のシリコン単結晶が変形することなく、より確実に上記した目的のシリコン単結晶を製造できる。

## 発明の効果

[0020] 本発明では、チョクラルスキー法において、シリコン単結晶と原料融液の固液界面における拡散境界層の厚さ  $\delta$  (cm) とシリコン単結晶の引上げ速度  $V$  (cm/s) を、不純物の原料融液中での拡散定数  $D$  を含む関係式 9.

$1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2, 1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$ を満たすように制御しつつ、シリコン単結晶の引上げを行うので、たとえ、安価な低純度の原料を用いたとしても、生産性を低下させることなく、シリコン単結晶のテール側における不純物濃度の上昇を抑制でき、結晶部位によらず不純物の少ない高品質なシリコン単結晶を製造でき、低コストでシリコン単結晶のプライム長さを増加させることができる。その結果、シリコン単結晶の製造における歩留まりを向上できる。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]C Z法による引上げ装置の一例及び本発明のシリコン単結晶の製造方法を説明する概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明について実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

上記したように、シリコン単結晶の製造において、結晶成長方向に向かって結晶中の不純物濃度が高くなってしまい、歩留まりを低下させてしまうという問題があった。

そこで、本発明者等は、この問題を解決するため検討を重ねた。その結果、単結晶の生産性の低下を抑制しつつ、単結晶中の不純物濃度が上昇するのを抑制するためには、拡散境界層厚さ $\delta$ と結晶引上げ速度 $V$ を制御することが必要であることに想到した。

具体的には、拡散境界層の厚さ $\delta$ と単結晶の結晶成長速度 $V$ の積を、単結晶の歩留まり及び生産性を低下させない範囲で、小さくすれば良いことを見出した。この積の値の適正範囲について詳細な検討を行った結果、拡散境界層の厚さ $\delta$ と単結晶の結晶成長速度 $V$ の積が $9, 1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2, 1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$ を満たす条件とすることで、単結晶の歩留まりおよび生産性を大きく低下させることなく、かつ単結晶の直胴部テール側の不純物濃度を低くできることを発見し、本発明を完成させた。

[0023] 図1に、本発明のシリコン単結晶の製造方法を実施する際に用いることが

できる、C Z法による単結晶引上げ装置の一例を示す。ここで、本発明で言うC Z法には、結晶成長中に原料融液に磁場を印加しながら引上げを行うM C Z法を含む。

[0024] 図1に示すように、引上げ装置12は、中空円筒状のチャンバーで外観を構成し、そのチャンバーは下部円筒をなすメインチャンバー9aとメインチャンバー9aに連設固定された、上部円筒をなすプルチャンバー9bとから構成されている。

メインチャンバー9a内には、シリコン多結晶原料を溶融しシリコン単結晶4を育成するホットゾーンを有しており、その中心部には、昇降及び回転可能な支持軸6の上にルツボ1が配設されている。このルツボ1は、内層保持容器である石英ルツボ1aと外層保持容器である黒鉛ルツボ1bで構成されている。ルツボ1の外側には、ヒーター2が同心円状に配設されている。そして、ヒーター2の外側には保温筒8aが同心円状に配設され、またその下方で装置底部では保温板8bが設置されている。

[0025] さらに、プルチャンバー9b内の上部には、シリコン単結晶4を引き上げるための、昇降及び回転可能な引上軸5が設置されている。引上軸5にはプルチャンバー9bと連通する回転可能な引上軸昇降装置10が配設されている。さらに、引上軸5の下端には種結晶7が保持されている。

[0026] このような引上げ装置12を用いた場合の、本発明のシリコン単結晶の製造方法について説明する。

まず、ルツボ1内に投入したシリコン多結晶原料をヒーター2で加熱し、溶融した後、形成された原料融液3の表面に引上軸5の下端に保持された種結晶7を浸漬し、ルツボ1及び引上軸5を回転させつつ、引上軸5を上方に引き上げて種結晶7の下端面にシリコン単結晶4を成長させる。

[0027] シリコン単結晶4の成長では、種結晶7に元から含まれる転位や、種結晶7が原料融液3に着液した時の熱ショックで導入される転位を除去するため、種結晶7の下端面に成長するシリコン単結晶4を直径3～8mm程度まで細く絞るネック工程を経て、所定の直径を有する直胴部にするためのコーン

部を形成した後、所定の直径でシリコン単結晶4を成長させる。そして、シリコン単結晶4が目標長さに達すると終端部のテール絞りをを行い、育成を終了する。このとき、結晶育成中に磁場印加装置11によって磁場を印加しながらシリコン単結晶を成長させることができる。

[0028] 上述したような単結晶の製造工程を行う際、シリコン単結晶4と原料融液3の界面における拡散境界層の厚さ $\delta$  (cm)は以下の式(1)の関係で変化する。

$$\delta = 1.6 \times D^{1/3} \times \omega^{-1/2} \times \nu^{1/6} \quad \dots \text{式(1)}$$

$D$  : 原料融液中の不純物拡散定数 (cm<sup>2</sup>/s)、 $\omega$  : 単結晶の回転数 (rad/s)

$\nu$  : 原料融液の動粘性係数 (cm<sup>2</sup>/s)

[0029] そして、拡散境界層の厚さ $\delta$ は、原料融液3中の不純物の実効偏析係数 $k_e$ を以下の式(2)に従い変化させる。

$$k_e = k / [k + (1 - k) \exp(-\delta \times V / D)] \quad \dots \text{式(2)}$$

$k$  : 偏析係数、 $V$  : 単結晶の引上げ速度 (cm/s)

[0030] 上記した式(2)により、拡散境界層の厚さ $\delta$ とシリコン単結晶4の引上げ速度 $V$ の積を小さくすることで、原料融液3中の実効偏析係数 $k_e$ を小さくでき、さらに、以下の式(3)により、実効偏析係数 $k_e$ を小さくすることで、シリコン単結晶4中の不純物濃度を小さくできることがわかる。

$$C_g = C_0 \times k_e \times (1 - g)^{k_e - 1} \quad \dots \text{式(3)}$$

[0031] そこで、本発明のシリコン単結晶の製造方法では、この積の値を小さくするように拡散境界層厚さ $\delta$ と引上げ速度 $V$ を制御する。具体的には、拡散境界層の厚さ $\delta$ とシリコン単結晶4の引上げ速度 $V$ を、不純物の原料融液3中の拡散定数 $D$ を含む関係式 $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$ を満たすように制御しつつ、シリコン単結晶4の引上げを行う。

[0032] このように、結晶成長時に拡散境界層の厚さ $\delta$ とシリコン単結晶4の引上

げ速度  $V$  を制御しつつ、シリコン単結晶の引上げを行えば、たとえ、安価な低純度の原料を用いたとしても、シリコン単結晶 4 のテール側における不純物濃度の上昇を抑制でき、結晶部位によらず不純物の少ない高品質なシリコン単結晶を製造することができ、低コストでシリコン単結晶のプライム長さを増加させることができる。すなわち、不純物の結晶成長方向の実効偏析を一定にすることができる。これにより、シリコン単結晶の製造における歩留まりを向上できる。また、引上げ速度  $V$  が低下しすぎることによる、生産性の低下を抑制できる。

[0033] さらに、不純物含有量の少ない高価な高純度のシリコン多結晶を原料として使用した場合には、直胴全域でさらに不純物濃度のより低い高品質な単結晶を得ることができるようになる。あるいは、さらに高い固化率まで単結晶を引き上げることができるようになり、さらに歩留まりを向上させることができる。

このように、本発明では原料として、高純度のシリコン多結晶だけでなく低純度のシリコン多結晶も用いることができる。

[0034] このとき、拡散境界層の厚さ  $\delta$  (cm) と引上げ速度  $V$  (cm/s) の値を、少なくとも、引き上げを行うシリコン単結晶 4 の固化率 35% 以降において制御することが好ましい。もちろん、直胴部の全範囲で制御するようにしてもよい。

このようにすることで、特に、不純物濃度の上昇しやすい部位（直胴部後半）の引上げを行う際に、より確実に、不純物濃度の上昇を抑制することができる。その結果、より確実に歩留まりを向上させることができる。

[0035] またこのとき、拡散境界層の厚さ  $\delta$  を、シリコン単結晶 4 の結晶直径  $d$  (mm) を含む関係式  $\omega \leq -2 \times d + 34$  を満たすようなシリコン単結晶 4 の回転数  $\omega$  で制御することが好ましい。また、 $d = a / 25.4$  (mm)、 $a$  : シリコン単結晶 4 の結晶直径 (mm) とすると、前述した関係式は  $\omega \leq -0.0787 \times a + 34$  となる。

このようにすれば、過度の回転応力によって育成中のシリコン単結晶が変

形することなく、より確実に目的のシリコン単結晶を製造できる。

## 実施例

[0036] 以下、本発明の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、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0037] (実施例)

図1に示す引上げ装置を用いて、本発明のシリコン単結晶の製造方法に従って、直径200mmのシリコン単結晶を製造した。

内径800mmの石英ルツボ1aに炭素濃度1ppmaのシリコン多結晶原料を200kg充填し、原料融液を形成した後に、炭素濃度規格が0.2ppma以下である単結晶を固化率50%まで引き上げた。

[0038] このとき、水平磁場強度（コイル中心を結ぶ線の中心の磁場強度）を4000ガウス、ルツボの回転数を0.1rpmとした。また、単結晶の引上げ開始から、結晶回転数 $\omega$ と引上げ速度Vを表1に示す組み合わせとして、拡散境界層厚さ $\delta$ と引上げ速度Vを制御しながら単結晶の引上げを行った。

そして、シリコン単結晶の固化率35%部位の炭素濃度、固化率50%部位の炭素濃度及び固化率50%引上時の良品率（炭素濃度が0.2ppma以下の部位の割合）と製造コスト（比較例1を1.0とした場合の比率）を評価した。尚、炭素の原料融液中の拡散定数Dは $2 \times 10^{-4}$  (cm<sup>2</sup>/s)である。

[0039] その結果、表1に示すように、固化率35%部位の炭素濃度、固化率50%部位の炭素濃度、固化率50%結晶引上時の良品率が後述する比較例1と比較例2よりも良好な値であった。また、製造コストは比較例1、比較例2、比較例3よりも向上させることができた。

このように、拡散境界層厚さ $\delta$ と引上げ速度Vを、その積 $\delta \times V$ が $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$ の範囲を満たすように制御することで、より高い固化率まで炭素濃度の低いシリコン単結晶を成長させることができる。その結果、歩留まり及び生産性が向上し、製造コストを抑えられることが確認できた。

## [0040] (比較例 1)

結晶回転数 $\omega$ と引上げ速度 $V$ を表 1 の各値とした以外、すなわち、 $\delta \times V$  が  $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$  の範囲を満たさないようにした以外、実施例と同様な条件で、シリコン単結晶を製造し、同様に評価した。

その結果、固化率 35% 部位の炭素濃度、固化率 50% 部位の炭素濃度が実施例よりも高くなってしまった。また、固化率 50% 結晶引上時の良品率が 81% となり、実施例よりも悪化してしまった。また、製造コストも実施例よりも悪化してしまった。

## [0041] (比較例 2)

結晶回転数 $\omega$ と引上げ速度 $V$ を表 1 の各値とした以外、すなわち、 $\delta \times V$  が  $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$  の範囲を満たさないようにした以外、実施例と同様な条件で、シリコン単結晶を製造し、同様に評価した。

その結果、固化率 35% 部位の炭素濃度、固化率 50% 部位の炭素濃度が実施例よりも高くなってしまった。また、固化率 50% 結晶引上時の良品率も 57% となり実施例よりも大幅に悪化してしまった。その結果、歩留まりが低下し実施例よりも製造コストが悪化してしまった。

## [0042] (比較例 3)

結晶回転数 $\omega$ と引上げ速度 $V$ を表 1 の各値とした以外、すなわち、 $\delta \times V$  が  $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$  の範囲を満たさないようにした以外、実施例と同様な条件で、シリコン単結晶を製造し、同様に評価した。

その結果、固化率 35% 部位の炭素濃度、固化率 50% 部位の炭素濃度、固化率 50% 結晶引上時の良品率は実施例と同等若しくはより良好な値にすることができたが、結晶引上げ速度 $V$ が低速であったため製造コストは実施例よりも悪化してしまった。

[0043] 以上の結果から、高い生産性と良品率を両立するためには、拡散境界層厚

さ $\delta$ と引上げ速度 $V$ を、その積 $\delta \times V$ が $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$ の範囲を満たすように制御する必要があることが確認された。

[0044] [表1]

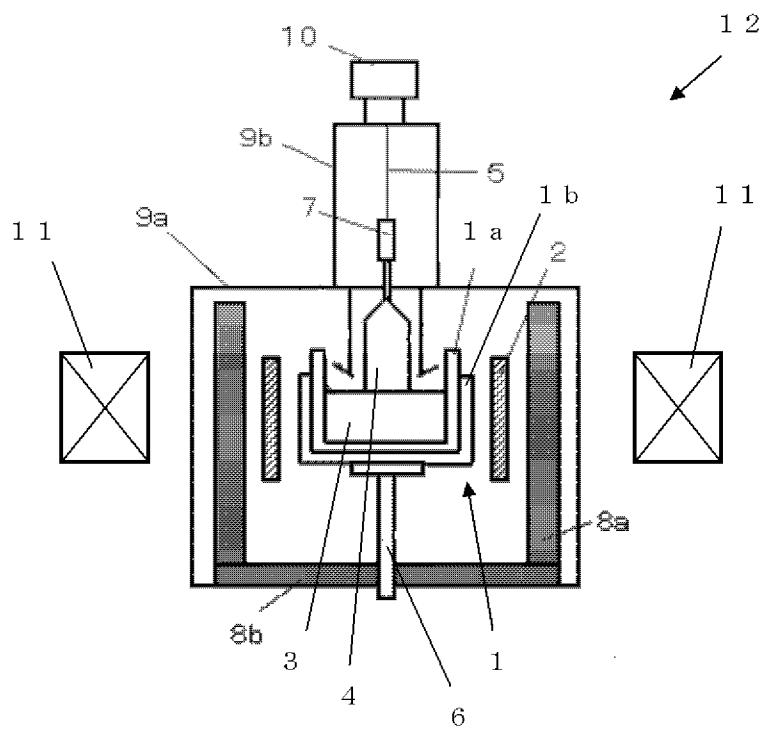
|      | 結晶回転数 $\omega$<br>(rpm) | 引上速度 $V$<br>(mm/min) | $\delta \times V$<br>( $\times D^{1/3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) | 固化率35%<br>部位の炭素濃度<br>(ppma) | 固化率50%<br>部位の炭素濃度<br>(ppma) | 固化率50%結晶<br>引上時の良品率<br>(%) | 製造コスト<br>(倍) |
|------|-------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|
| 実施例  | 5                       | 1.0                  | $1.7 \times 10^{-3}$                                            | 0.16                        | 0.21                        | 97                         | 0.9          |
|      | 10                      | 1.5                  | $1.8 \times 10^{-3}$                                            | 0.17                        | 0.21                        | 94                         | 0.8          |
|      | 10                      | 1.7                  | $2.1 \times 10^{-3}$                                            | 0.18                        | 0.22                        | 87                         | 0.9          |
|      | 18                      | 1.0                  | $9.1 \times 10^{-4}$                                            | 0.13                        | 0.17                        | 100                        | 0.9          |
|      | 18                      | 1.7                  | $1.6 \times 10^{-3}$                                            | 0.15                        | 0.19                        | 100                        | 0.7          |
| 比較例1 | 5                       | 1.3                  | $2.2 \times 10^{-3}$                                            | 0.19                        | 0.23                        | 81                         | 1.0          |
| 比較例2 | 5                       | 1.7                  | $2.9 \times 10^{-3}$                                            | 0.22                        | 0.27                        | 57                         | 1.2          |
| 比較例3 | 10                      | 0.6                  | $7.3 \times 10^{-4}$                                            | 0.13                        | 0.16                        | 100                        | 1.1          |
|      | 10                      | 0.7                  | $8.6 \times 10^{-4}$                                            | 0.15                        | 0.19                        | 100                        | 1.0          |

[0045] 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]        チョクラルスキー法によって、ルツボに収容した原料融液からシリコン単結晶を回転させながら引上げるシリコン単結晶の製造方法であって、
- 前記シリコン単結晶と前記原料融液の固液界面における拡散境界層の厚さ  $\delta$  (cm) と前記シリコン単結晶の引上げ速度  $V$  (cm/s) を、不純物の前記原料融液中での拡散定数  $D$  を含む関係式  $9.1 \times 10^{-4} \times D^{1/3} \leq \delta \times V \leq 2.1 \times 10^{-3} \times D^{1/3}$  を満たすように制御しつつ、前記シリコン単結晶の引上げを行うことを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。
- [請求項2]        前記拡散境界層の厚さ  $\delta$  (cm) と前記引上げ速度  $V$  (cm/s) の値を、少なくとも、前記引き上げを行うシリコン単結晶の固化率35%以降において制御することを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の製造方法。
- [請求項3]        前記拡散境界層の厚さ  $\delta$  を、前記シリコン単結晶の結晶直径  $d$  (in) を含む関係式  $\omega \leq -2 \times d + 34$  を満たすような単結晶の回転数  $\omega$  で制御することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のシリコン単結晶の製造方法。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001402

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/06(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)

C30B1/00-35/00

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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         | JP 2012-076982 A (SUMCO Corp.),<br>19 April 2012 (19.04.2012),<br>paragraph [0042]<br>(Family: none)            | 1-3                   |
| X         | JP 2010-222241 A (SUMCO Corp.),<br>07 October 2010 (07.10.2010),<br>paragraph [0109]; table 5<br>(Family: none) | 1-3                   |
| X         | JP 2010-037114 A (SUMCO Corp.),<br>18 February 2010 (18.02.2010),<br>paragraph [0045]<br>(Family: none)         | 1-3                   |

☒ 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  
03 June, 2014 (03.06.14)

Date of mailing of the international search report  
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001402

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2009-018984 A (Covalent Materials Corp.),<br>29 January 2009 (29.01.2009),<br>paragraphs [0027] to [0028]<br>& DE 102008062049 A                                                                                                                                                                                          | 1-3                   |
| X         | JP 2007-022901 A (Siltronic AG.),<br>01 February 2007 (01.02.2007),<br>paragraphs [0032] to [0033]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                         | 1-3                   |
| X         | JP 2002-093814 A (MEMC Japan Ltd.),<br>29 March 2002 (29.03.2002),<br>paragraph [0022]<br>& US 2004/0009111 A1 & US 2007/0169683 A1<br>& EP 1325178 A & EP 1669478 A2<br>& WO 2002/024986 A2 & DE 60115078 D<br>& DE 60115078 T & DE 60141611 D<br>& TW 593799 B & KR 10-0917087 B1<br>& CN 1461360 A & KR 10-2007-0047376 A | 1-3                   |
| X         | WO 2001/027362 A1 (Shin-Etsu Handotai Co.,<br>Ltd.),<br>19 April 2001 (19.04.2001),<br>example 1<br>& US 6548035 B1 & EP 1143045 A1<br>& WO 2001/027362 A1 & TW 265984 B                                                                                                                                                     | 1-3                   |
| X         | JP 10-279391 A (Sumitomo Sitix Corp.),<br>20 October 1998 (20.10.1998),<br>paragraph [0031]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                | 1-3                   |
| X         | JP 2007-137756 A (SUMCO Solar Corp.),<br>07 June 2007 (07.06.2007),<br>paragraph [0032]<br>& JP 2007-142370 A & US 2007/0089781 A1<br>& EP 1777753 A1                                                                                                                                                                        | 1,2                   |
| X         | WO 2001/092610 A1 (Shin-Etsu Handotai Co.,<br>Ltd.),<br>06 December 2001 (06.12.2001),<br>example 1<br>& JP 4082213 B                                                                                                                                                                                                        | 1,2                   |
| A         | JP 11-092286 A (Nippon Steel Corp.),<br>06 April 1999 (06.04.1999),<br>paragraph [0048]<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                    | 1-3                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/001402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2010/143417 A1 (Nippon Steel Materials Co., Ltd.),<br>16 December 2010 (16.12.2010),<br>paragraph [0019]<br>& WO 2010/143417 A1 & CN 102459076 A<br>& TW 201115093 A & KR 10-2012-0027430 A | 1-3                   |
| A         | JP 2011-157239 A (Toyota Motor Corp.),<br>18 August 2011 (18.08.2011),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                        | 1-3                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B29/06 (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. C30B1/00-35/00

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 | 1971-2014年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2014年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2014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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2012-076982 A (株式会社 SUMCO) 2012.04.19,<br>段落[0042] (ファミリーなし)      | 1-3            |
| X               | JP 2010-222241 A (株式会社 SUMCO) 2010.10.07,<br>段落[0109], 表 5 (ファミリーなし) | 1-3            |
| X               | JP 2010-037114 A (株式会社 SUMCO) 2010.02.18,<br>段落[0045] (ファミリーなし)      | 1-3            |

☒ 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。

## \* 参考文献のカテゴリー

「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

03.06.2014

国際調査報告の発送日

17.06.2014

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)

若土 雅之

4G

3774

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X                     | JP 2009-018984 A (コバレントマテリアル株式会社) 2009.01.29,<br>段落[0027]-[0028]<br>& DE 102008062049 A                                                                                                                                                                                                    | 1-3            |
| X                     | JP 2007-022901 A (ジルトロニック アクチエンゲゼルシャフト)<br>2007.02.01,<br>段落[0032]-[0033] (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                        | 1-3            |
| X                     | JP 2002-093814 A (エム・イー・エム・シー株式会社) 2002.03.29,<br>段落[0022]<br>& US 2004/0009111 A1 & US 2007/0169683 A1 & EP 1325178 A<br>& EP 1669478 A2 & WO 2002/024986 A2 & DE 60115078 D<br>& DE 60115078 T & DE 60141611 D & TW 593799 B<br>& KR 10-0917087 B1 & CN 1461360 A & KR 10-2007-0047376 A | 1-3            |
| X                     | WO 2001/027362 A1 (信越半導体株式会社) 2001.04.19,<br>実施例 1<br>& US 6548035 B1 & EP 1143045 A1 & WO 2001/027362 A1<br>& TW 265984 B                                                                                                                                                                 | 1-3            |
| X                     | JP 10-279391 A (住友シチックス株式会社) 1998.10.20,<br>段落[0031] (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                             | 1-3            |
| X                     | JP 2007-137756 A (SUMCO ソーラー株式会社) 2007.06.07,<br>段落[0032]<br>& JP 2007-142370 A & US 2007/0089781 A1 & EP 1777753 A1                                                                                                                                                                       | 1,2            |
| X                     | WO 2001/092610 A1 (信越半導体株式会社) 2001.12.06,<br>実施例 1<br>& JP 4082213 B                                                                                                                                                                                                                       | 1,2            |
| A                     | JP 11-092286 A (新日本製鐵株式会社) 1999.04.06,<br>段落[0048] (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                               | 1-3            |
| A                     | WO 2010/143417 A1 (新日鉄マテリアルズ株式会社) 2010.12.16,<br>段落[0019]<br>& WO 2010/143417 A1 & CN 102459076 A & TW 201115093 A<br>& KR 10-2012-0027430 A                                                                                                                                               | 1-3            |
| A                     | JP 2011-157239 A (トヨタ自動車株式会社) 2011.08.18,<br>全文 (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                  | 1-3            |