(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3573045号
(P3573045)
(45)発行日　平成16年10月6日(2004.10.6)　(24)登録日　平成16年7月9日(2004.7.9)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C30B 29/06　C30B 29/06　502C
C30B 15/22　C30B 15/22

請求項の数 1　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2000-30558(P2000-30558)
(22)出願日　平成12年2月8日(2000.2.8)
(65)公開番号　特開2001-220289(P2001-220289A)
(43)公開日　平成13年8月14日(2001.8.14)
審査請求日　平成13年2月6日(2001.2.6)

(73)特許権者　302006854
三菱住友シリコン株式会社
東京都港区芝浦一丁目２番１号
(74)代理人　100103481
弁理士　森　道雄
(74)代理人　100083585
弁理士　穂上　照忠
(72)発明者　奥井　正彦
大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号　住友金属工業株式会社内
(72)発明者　西元　学
佐賀県杵島郡江北町大字上小田２２０１番地　住友金属工業株式会社シチックス事業本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高品質シリコン単結晶の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
融液からの引き上げによるシリコン単結晶の製造において、単結晶の周囲をとり囲んで、その内周面が引き上げ軸と同軸であり、引き上げる単結晶の直径をＤとするとき、その内周面の径が１．２０Ｄ～２．５０Ｄ、長さが０．２５Ｄ以上であり、融液表面からその下端面までの距離が０．３０Ｄ～０．８５Ｄである冷却用部材と、
この冷却用部材の外面の外側および下端面の下側に設けられ、下端面下側の内径が前記冷却用部材の下端部の内径より小さい内径である熱遮蔽材とを用いて、
凝固点から１２５０℃までの温度範囲にて、中心部よりも周辺部の方が温度が高く、垂直方向の温度勾配が中心部より周辺部の方が小さい状態で引き上げることを特徴とする高品質シリコン単結晶の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明が属する技術分野】
本発明は、半導体材料として使用されるシリコンウェーハ用単結晶の、より詳しくはチョクラルスキー法（以下ＣＺ法という）により育成するウェーハ用高品質シリコン単結晶の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
半導体材料のシリコンウェーハに用いるシリコン単結晶の製造に、最も広く採用されてい

る方法がＣＺ法による単結晶の引き上げ育成方法である。ＣＺ法は、石英るつぼ内の溶融したシリコンに種結晶を浸けて引き上げ、単結晶を成長させるものであるが、このシリコン単結晶の引き上げ育成技術の進歩により、欠陥の少ない、無転位の大型単結晶が製造されるようになってきている。

【０００３】

半導体デバイスは、単結晶から得られたウェーハを基板とし、数百のプロセスを経過して製品化される。その過程で基板には数多くの物理的処理、化学的処理、さらには熱的処理が施され、中には１０００℃以上での高温処理など、過酷な熱的環境での処理も含まれる。このため、単結晶の成長過程にてその原因が導入されており、デバイスの製造過程で顕在化してその性能を低下させる結果となる微小欠陥、とくにＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥が問題になる。

【０００４】

これら微少欠陥の代表的なものの分布は、例えば図１のように観察される。これは、成長直後の単結晶からウェーハを切り出し、硝酸銅水溶液に浸けてＣｕを付着させ、熱処理後、Ｘ線トポグラフ法により微小欠陥分布の観察をおこなった結果を模式的に示した図である。すなわち、このウェーハは、外径の約２／３の位置に、リング状に分布した酸化誘起積層欠陥－以下ＯＳＦ（Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ ｉｎｄｕｃｅｄ Ｓｔａｃｋｉｎｇ Ｆａｕｌｔ）という－が現れたものであるが、そのリングの内側部分には赤外線散乱体欠陥（ＣＯＰあるいはＦＰＤともいわれるがいずれも同じＳｉが欠損した状態の欠陥）が見出される。また、リング状ＯＳＦに接してすぐ外側には酸素析出促進領域があり、ここでは酸素析出物が現れやすい。そしてウェーハの周辺部は転位クラスター欠陥の発生しやすい部分となっている。この赤外線散乱体欠陥および転位クラスター欠陥がＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥といわれるものである。

【０００５】

上記の欠陥の発生位置は、通常単結晶引き上げの際の引き上げ速度に大きく影響される。健全な単結晶を得る引き上げ速度の範囲内にて、引き上げ速度を変え成長させた単結晶について、結晶中心の引き上げ軸に沿って縦方向に切断された面での各種の欠陥の分布を調べると、図２のような結果がえられる。

【０００６】

単結晶引き上げ軸に対し垂直に切り出した円盤状のウェーハ面で見る場合、ショルダー部を形成させ所要の単結晶径とした後、引き上げ速度を下げていくと、結晶周辺部からリング状ＯＳＦが現れる。周辺部に現れたこのリング状ＯＳＦは、引き上げ速度の低下にともない、その径が次第に小さくなり、やがては無くなって、ウェーハ全面がリング状ＯＳＦの外側部分に相当するものになってしまう。すなわち図１は、図２における単結晶のＡの引き上げ軸に垂直な断面、またはその引き上げ速度で育成した単結晶のウェーハを示したもので、リング状ＯＳＦ発生の位置を基準にすれば、引き上げ速度の速い場合はリング状ＯＳＦの内側領域に相当する高速育成単結晶となり、遅い場合は外側領域の低速育成単結晶となる。

【０００７】

シリコン単結晶の転位は、その上に形成されるデバイスの特性を劣化させる原因になることはよく知られている。また、ＯＳＦはリーク電流増大など電気特性を劣化させるが、リング状ＯＳＦにはこれが高密度に存在する。そこで、現在通常のＬＳＩ用には、リング状ＯＳＦが単結晶の最外周に分布するような、比較的高速の引き上げ速度で単結晶が育成されている。それによって、ウェーハの大部分をリング状ＯＳＦの内側部分、すなわち高速育成単結晶として、転位クラスターを回避する。これは、リング状ＯＳＦの内側部分は、デバイスの製造過程にて発生する重金属汚染に対するゲッタリング作用が、外側部分よりも大きいことにもよっている。

【０００８】

近年ＬＳＩの集積度増大にともない、ゲート酸化膜が薄膜化されて、デバイス製造工程での温度が低温化してきている。このため、高温処理で発生しやすいＯＳＦが低減され、結

晶の低酸素化もあってリング状ＯＳＦなどのＯＳＦは、デバイス特性を劣化させる因子としての問題が少なくなってきた。しかし、高速育成単結晶中に主として存在する赤外線散乱体欠陥の存在は、薄膜化したゲート酸化膜の耐圧特性を大きく劣化させることが明らかになっており、とくにデバイスのパターンが微細化してくると、その影響が大きくなって高集積度化への対応が困難になるとされている。

【０００９】

図１に示した欠陥分布において、リング状ＯＳＦのすぐ外側には酸素析出が生じやすい領域、すなわち酸素析出促進領域があり、その外側の最も外周に近い部分には、転位クラスターなどの欠陥の発生しやすい領域がある。そして酸素析出促進領域のすぐ外側に、転位クラスター欠陥が検出されない無欠陥領域が存在する。また、リング状ＯＳＦの内側にも、リングに接して赤外線散乱体の検出できない無欠陥領域がわずかに存在している。

【００１０】

この無欠陥領域を拡大できれば、欠陥のきわめて少ないウエーハ、ないしは単結晶の得られる可能性がある。たとえば、特開平８－３３０３１６号公報では、単結晶育成時の引き上げ速度をＶ（ｍｍ／ｍｉｎ）、融点から１３００℃までの温度範囲における引き上げ軸方向の結晶内温度勾配をＧ（℃／ｍｍ）とするとき、結晶中心部より外周から３０ｍｍまでの内部位置ではＶ／Ｇを０．２０～０．２２とし、結晶外周に向かってはこれを漸次増加させるよう温度勾配を制御して、転位クラスターを生成させることなく、リング状ＯＳＦの外側部分の無欠陥領域のみをウェーハ全面さらには単結晶全体に広げる方法の発明が提示されている。この場合、るつぼとヒーターの位置、育成単結晶の周囲に設置されたカーボンからなる半円錐形状の熱輻射体の位置、ヒーター周囲の断熱体構造等の種々条件を総合伝熱計算によって検討し、上記条件の温度条件になるように設定し育成をおこなうとしている。

【００１１】

また、特開平１１－７９８８９号公報には、単結晶育成中の固液界面の形状が単結晶の周辺５ｍｍを除き、固液界面の平均位置に対し±５ｍｍ以内となるようにして引き上げること、そして１４２０℃から１３５０℃まで、または融点から１４００℃までの引き上げ軸方向の結晶内温度勾配を結晶中心部分ではＧｃ、結晶周辺部分ではＧｅとしたとき、この二つの温度勾配の差ΔＧ（＝Ｇｅ－Ｇｃ）が５℃／ｃｍ以内であるように炉内温度を制御することによる製造方法の発明が開示されている。要するに、育成中の固液界面をできるだけ平坦に保ち、かつ単結晶内部の固液界面からの温度勾配をできるだけ均一な状態に保つという製造方法である。このような条件下で単結晶育成をおこなえば、上記無欠陥領域を拡大でき、さらに２０００Ｇ以上の水平磁場を融液に印加すれば、Ｇｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥の少ない単結晶をより容易に得ることができるとしている。しかしながら、固液界面を±５ｍｍ以内になるようにする手段、およびΔＧを５℃／ｃｍ以内であるようにする手段など、この発明の効果を得るために不可欠な、凝固直後の結晶周辺において上記の状態を実現するための具体的手段は、シリコン溶融液の液面直上にシリコン単結晶を囲繞するように固液界面断熱材を、液面から３～５ｃｍ離して設置することだけのように思われる。

【００１２】

上記の発明は、単結晶育成中の温度分布の状態を、総合伝熱解析ソフトにより推測調査している。しかし、このようなソフトは、与えられた条件下での温度分布は推測できるが、単結晶周辺における特定の温度分布状態を実現するための、具体的な制御条件を提供するものではない。

【００１３】

赤外線散乱体欠陥を低減するために、単結晶引き上げ直後の冷却過程を種々変える製造方法が幾つか提案されている。たとえば、特開平８－２９９３号公報には、融点から１２００℃までの高温域を通過する時間を２００分以上とし、かつ、１２００℃から１０００℃までの低温域を通過する時間を１５０分以下とする方法の発明が開示されている。また、特開平１１－４３３９６号公報には、融液面近くに単結晶シリコン単結晶を取り囲むように冷却部を配置して、引き上げ直後の単結晶を冷却勾配２℃／ｍｍ以上で一旦冷却し、１

１５０℃以下になる前に加熱して１２００℃以上の温度にて数時間以上保持する方法およびその装置の発明が提示されている。しかしながら、引き上げ直後の融点から１２００℃程度までの温度域で、単結晶を急冷したり加熱したりあるいは高温保持するだけでは、単結晶の引き上げ軸に垂直な断面に対応するウェーハの全面において、この赤外線散乱体欠陥を大幅に低減することは容易でないと思われる。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ＣＺ法にて転位クラスターや赤外線散乱体のようなＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥をできるだけ少なくしたウェーハを採取できる、大径長尺の高品質シリコン単結晶を安定して製造することができる製造方法を提供することにある。

【００１５】

【課題を解決するための手段】

図１に示したリング状ＯＳＦと酸素析出促進領域には、赤外線散乱体や転位クラスター欠陥は見出されない。そして前述のように、デバイス製造工程が低温化し結晶が低酸素化することによって、ＯＳＦおよび酸素析出の悪影響の問題は低減されてきており、リング状ＯＳＦの存在は以前ほど重要ではなくなっている。したがって、この無欠陥領域と、リング状ＯＳＦおよび酸素析出促進領域を加えた部分の拡大が可能なら、赤外線散乱体および転位クラスター欠陥の両Ｇｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥を低減させた単結晶ないしはウェーハが得られる。すなわち図２において引き上げ速度にともなうリング状ＯＳＦの、Ｖ字形分布状況の上開きの角度をできるだけ拡大させ、可能なら水平状態にすれば、引き上げ速度の選定により、無欠陥領域を拡大させた、欠陥のない単結晶が得られるのではないかと推測された。

【００１６】

そこでまず、この図２に示されるような、リング状ＯＳＦのＶ字形分布が発生する理由を考えてみる。単結晶育成の引き上げ時の融液が凝固して固体結晶に変化していく際には、ランダムな原子配列の液相から原子が規則正しく整列する固相に移行するため、固液界面近傍の固相には、有るべき原子の欠けた空孔や、余分のＳｉ原子が原子の結晶格子配列の間に入り込んだ格子間原子が大量に存在する。この凝固直後には、格子間原子よりも原子が欠けた状態の空孔の方が多い。そして、引き上げにより凝固して単結晶になった部分が固液界面から離れるにつれ、空孔や格子間原子は移動や拡散、あるいは合体などによって消失し、整然とした原子配列となっていくが、さらに引き上げられて温度が低下してくると移動や拡散の速度が減退し、多少は残存することになる。

【００１７】

凝固の過程で取り込まれた空孔と格子間原子とは、高温の間かなり自由に結晶内を動き回ることができ、その移動速度または拡散速度は、一般的に空孔の方が格子間原子より速い。そして、上述のように凝固直後では空孔の数の方が格子間原子の数より多い。ここで、高温の結晶中に存在し得る空孔や格子間原子の飽和限界濃度は、いずれも温度が低いほど低下するので、同じ量存在していたとしても、温度の低い方が実質的な濃度すなわち化学ポテンシャルは高く、温度の高い方が濃度は低いことになる。

【００１８】

育成中の単結晶には垂直方向に温度勾配があり、通常は表面から熱が放散されるので、図３（ａ）に模式的に示すように、結晶中心部より周辺部の方が温度が低い温度分布になっている。これを垂直方向の一定距離を隔てた２つの位置での温度差、すなわち垂直方向温度勾配としてみれば、中心部の温度勾配（Ｇｃ）の方が周辺部の温度勾配（Ｇｓ）より小さい。この垂直引き上げ軸方向の温度勾配の状態は、ホットゾーンすなわち引き上げ中の単結晶の冷却部分周辺の構造が同じであれば、引き上げ速度が多少変わってもほとんど変化しない。

【００１９】

結晶内における温度差ないしは温度勾配は、上述のように空孔や格子間原子に対して実質的濃度差をもたらすため、低温側から高温側への、育成されつつある単結晶の上方から固

液界面方向への、温度の低下に逆行する空孔や格子間原子の拡散が起きていると考えられる。この温度勾配による拡散を以下坂道拡散と言うことにする。

【００２０】

また、空孔や格子間原子は結晶表面に到達すると消失するので、周辺部分の濃度が低く、坂道拡散に加えて表面方向への拡散も起きている。したがって、引き上げ軸に垂直なウェーハ相当面でみると、空孔や格子間原子の濃度は単結晶の中心部が高く、周辺部は低い分布を示す。さらに、空孔は結晶格子を構成する原子が欠けた状態であり、格子間原子は原子が余分に存在する状態なので、この二つがぶつかれば、お互いに相補い合体して消失し、完全な結晶格子となることも同時に起きている。このような空孔および格子間原子の拡散、あるいは合体消失は、凝固点（１４１２℃）から１２５０℃前後までの温度範囲にてとくに活発に進行し、それ以下の温度では速度が遅くなる。

【００２１】

以上のように、単結晶引き上げ中の高温条件下における空孔および格子間原子のウェーハ相当面での濃度分布は、図４（ａ）に示す模式図のようになっていると推測される。通常の育成条件の場合、上述のように坂道拡散と結晶表面への拡散とにより、空孔および格子間原子の濃度は表面に近づくほど低くなる分布をする。しかし、空孔の方が拡散速度は速いので、その濃度分布は格子間原子のそれよりも大きく湾曲している。凝固直後は空孔の方が格子間原子よりも多いため、育成速度が比較的早い場合、引き上げ軸に垂直なウェーハ相当面でのこれらの濃度分布は、図４（ａ）－（１）のように全面にわたって空孔の多い状態になっている。このままの状態で冷却が進むと、格子間原子に比して過剰の空孔が取り残されたまま温度が低下していき、表面への拡散や合体による消失がさらに多少進んだとしても、これが結晶内に痕跡を残す結果となり、赤外線散乱体が発生する原因となる。すなわちこれは図２に示した高速育成単結晶部分に相当する。

【００２２】

一方、育成速度が比較的遅い場合、坂道拡散や表面への拡散が活発に進行する状態に長く置かれるため、空孔は格子間原子と結合するよりも早く拡散消失していき、図４（ａ）－（３）のように全面にわたって空孔が少なくなっていて、拡散が不活発になる温度に達したときは、格子間原子が過剰な状態となって残り、ウェーハ相当面全面が転位クラスターの発生しやすい、図２の低速育成単結晶部分となってしまう。

【００２３】

しかし、その中間の引き上げ速度の場合、空孔の濃度と格子間原子の濃度が接近した状態で温度が低下するが、それぞれの濃度分布の形が異なるので、図４（ａ）－（２）に示すように、単結晶中心部では格子間原子に対して空孔が過剰となり、単結晶表面に近い部分では空孔が不足する状態となる。この状態で冷却が進むと、図１に示した中心部には赤外線散乱体欠陥、外周の表面近くには転位クラスター欠陥が主として分布した結果になる。そして周辺部と中心部との中間の、空孔と格子間原子の数がバランスする部分では、冷却が進むにつれてこの二つが合体し消失してしまうため、高速育成単結晶部分、または低速育成単結晶部分に発生するＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥の、いずれも存在しない無欠陥領域ができる。

【００２４】

この無欠陥領域とほぼ同じ場所にリング状ＯＳＦが現れる。ＯＳＦ生成の原因は、酸素析出物が核になるためとされており、リング状ＯＳＦや酸素析出促進領域には、赤外線散乱体や転位クラスターなどのＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥は存在しない。酸素析出物がこの位置に析出する理由については明らかではないが、空孔と格子間原子との相互作用により、丁度両者がバランスする位置よりやや空孔が過剰になる位置に、酸素原子が析出しやすくなっており、ＯＳＦができやすくなっているものと思われる。リング状ＯＳＦないしはそれに隣接した無欠陥領域は、引き上げ速度が速ければウェーハの外周に近づき、遅ければ中心に向かうことからも、この空孔と格子間原子の濃度がバランスする部位が存在することを示していると考えられる。

【００２５】

以上のように、無欠陥領域が空孔と格子間原子との濃度のバランスによって生じるとするなら、単結晶のウェーハ相当面におけるこれら２つの濃度の分布を全面でほぼ等しくすれば、赤外線散乱体欠陥も転位クラスター欠陥もない単結晶が得られる筈である。そのためには、図４（ｂ）に示すように、相対的に拡散速度が速い空孔の濃度分布を、拡散速度の遅い格子間原子の濃度分布に近づけ、その上で引き上げ速度を選定すればよい。すなわち、図４（ｂ）のように空孔濃度分布の湾曲を小さくするには、中心部に対し周辺部の空孔の濃度低下が抑止できればよい。

【００２６】

空孔や格子間原子の、結晶表面への拡散は避けがたいが、坂道拡散は温度差を小さくすれば低減できる。これは図３（ｂ）のように、凝固直後の拡散や移動が活発に進行する温度域にて、中心部より周辺部の温度が高い状態、ないしは周辺部が垂直方向温度勾配の小さい状態とすればよいと考えられた。

具体的には、前述の通り、空孔および格子間原子の拡散、あるいは合体消失は、凝固点（１４１２℃）から１２５０℃前後までの温度範囲にてとくに活発に進行することから、凝固点から１２５０℃までの温度範囲にて、中心部よりも周辺部の方が温度が高く、垂直方向の温度勾配が中心部より周辺部の方が小さい状態で引き上げればよい。

【００２７】

そこでこのような温度分布を実現させるべく、引き上げ直後の冷却方法を種々検討した。その結果、単結晶外周面の融液から立ち上がる部分には、るつぼ壁面や融液面からの輻射を受けるようにし、それより上の部分では冷却用部材を接近させて冷却することにより、実現できることを見出した。

【００２８】

図５（ｂ）にこの方法と単結晶の垂直方向の温度変化とを模式的に示す。図５（ａ）には通常の引き上げ方法、あるいは単結晶に近づけて冷却円筒を設置して、引き上げ速度を増す方法での温度変化を示す。この図５（ａ）に示した場合は、いずれも単結晶の中心部や内部に比して周辺部の温度が低くなっている。これに対して、冷却用部材を融液面から少し離して置き、しかもその下端面および外側を熱遮蔽材で覆うことにより、引き上げ直後の単結晶の周辺部の温度が中心部より高い図５（ｂ）に示したような温度分布が実現できたのである。これは、引き上げ中単結晶の冷却用部材の下端から融液までの間が、融液面やるつぼ壁からの輻射により温められる一方、すぐその上の部分では、接近させた冷却用部材による表面からの冷却の熱伝導によって、中心部は相対的に温度が低下して得られたものと思われる。ここで熱遮蔽材は、冷却用部材を挿入することにより、融液表面やるつぼ内壁面などから不必要に熱を奪うことを抑止するために重要であった。この状態にて単結晶引き上げをおこなった結果、引き上げ速度を選ぶことにより、単結晶全体にわたって無欠陥状態を得ることができたのである。

【００２９】

しかし、上述の図５（ｂ）に示したような温度分布は、冷却用部材と熱遮蔽材との組み合わせにより実現できることはわかったが、このような温度分布を出現させる温度域にも十分配慮する必要がある。もし冷却用部材を融液面に近づけすぎると、上述の温度分布が得られたとしても、単結晶の中心部と周辺部との温度差が小さくなりすぎ、ウェーハ相当面全面を無欠陥領域にする引き上げ速度の許容幅が狭くなってしまい、無欠陥単結晶を育成できなくなる。また、冷却用部材が融液面や単結晶からが離れすぎたりすると、引き上げ速度を遅くしなければ無欠陥領域が十分な大きさにならず、生産性の低下を来す。

【００３０】

以上のような、単結晶引き上げの際の凝固直後の融液に近い位置では、中心部よりも周辺部の方が温度が高く、垂直方向の温度勾配が中心部より周辺部の方が小さいと言う状態を容易に実現させ、しかも十分大きい速度にて引き上げができるための装置の構造をさらに検討した。その結果、育成する単結晶の直径が変わると、それに応じて単結晶表面から冷却剤表面までの距離、冷却用部材の長さ、融液面から冷却用部材の下端部までの距離を変える必要があることがわかった。これらの知見に基づき、さらに装置各部の諸元の限界を

確認して本発明を完成させた。本発明の要旨は次のとおりである。

【００３１】

融液からの引き上げによるシリコン単結晶の製造において、単結晶の周囲をとり囲んで、その内周面が引き上げ軸と同軸であり、引き上げる単結晶の直径をＤとするとき、その内周面の径が１．２０Ｄ～２．５０Ｄ、長さが０．２５Ｄ以上であり、融液表面からその下端面までの距離が０．３０Ｄ～０．８５Ｄである冷却用部材と、この冷却用部材の外面の外側および下端面の下側に設けられ、下端面下側の内径が前記冷却用部材の下端部の内径より小さい内径である熱遮蔽材とを用いて、凝固点から１２５０℃までの温度範囲にて、中心部よりも周辺部の方が温度が高く、垂直方向の温度勾配が中心部より周辺部の方が小さい状態で引き上げることを特徴とする高品質シリコン単結晶の製造方法。

【００３２】

【発明の実施の形態】

本発明が採用する装置構成を、図６に示す模式図による例で説明する。この図は、単結晶引き上げ装置の中心部に配置されるシリコン融液２、それを保持するつぼ１および引き上げる単結晶５の周辺のみを示したものである。単結晶５を引き上げ成長させる場合、るつぼ１の内部にヒータにより加熱溶融した原料シリコンの溶融液２を充填し、引き上げ軸のシードチャック４に装着された種結晶を、始めに溶融液２の表面に接触させ、種結晶を引き上げつつ、その先端に融液を凝固させ、これを成長させて単結晶５を育成する。るつぼまたは引き上げる単結晶は、必要に応じ引き上げ軸を中心に回転させる。また、単結晶を育成する際、融液の対流を制御し、結晶全体にわたる安定成長、ドーパントや不純物元素の均一化などのために、水平方向の磁場や、カスプ磁場を印加してもよい。以上は通常実施されるＣＺ法による単結晶引き上げの装置の場合と同様の構成である。

【００３３】

図６内に示したように、単結晶５の直径をＤ、冷却用部材６の内径をＣｄ、長さをＣｈ、シリコン溶融液２の表面から冷却用部材６の下端までの距離をＣｓ、冷却用部材下端の熱遮蔽材７ｂの内径をＨｄとするとき、本発明では、これらそれぞれの大きさを次のように規制する。

（ａ）　Ｃｄ：１．２Ｄ～２．５Ｄ

（ｂ）　Ｃｈ：≧０．２５Ｄ

（ｃ）　Ｃｓ：０．３０Ｄ～０．８５Ｄ

（ｄ）　Ｈｄ：＜Ｃｄ

これらの寸法の限定理由を以下に説明する。

【００３４】

本発明が採用する装置構成では、引き上げる単結晶５の周囲に冷却用部材６を設置する。冷却用部材６は熱伝導のよい、たとえば銅、鉄、ステンレス鋼、モリブデンなどの金属製とし、その内部に冷却用水などを通流させ、表面温度を常温から２００℃程度までに維持できることが望ましい。

【００３５】

冷却用部材６の単結晶５外周面に向いた面の内径Ｃｄは、育成する単結晶の直径をＤとすると、１．２０Ｄ～２．５０Ｄの範囲内にあることとする。このように単結晶５の直径に比例させて、冷却用部材６の内径や後述の設置位置を規制するのは、単結晶径が大きくなった場合、単結晶表面と冷却用部材面との間隔が同じであれば、表面の冷却が大きくなりすぎ、それによる収縮のため単結晶に転位などの欠陥が生じてしまうからである。同様に冷却用部材６の内径が１．２０Ｄを下回って近づきすぎると、これも表面の冷却が大きくなりすぎてしまう。また２．５Ｄを超えて離れすぎると、冷却の効果が不十分になる。

【００３６】

冷却用部材６の単結晶５に面する側の内面の形状は、単結晶引き上げ軸と同軸の回転対称面とし、図６に例示したように、単結晶５の外面にほぼ平行な円筒状でもよいが、単結晶５に面した内径が１．２０Ｄ～２．５０Ｄの範囲内にある限り、異型形状であってもよい。たとえば下の方の部分の内径を上方より小さくした段付きの形状としたり、上の方に行

くほど径の大きくなる円錐台を逆転させたような形状とすることができる。このような異型形状にする場合、最小内径となる部分は融液表面に近い下端部にあることが好ましく、それによって、図３（ｂ）あるいは図５（ｂ）に示した単結晶内の温度分布が、より容易に実現できるようになる。また冷却の有効径が１．２０Ｄ～２．５０Ｄの範囲内であれば、管をソレノイドコイル状に巻いたものとしてもよい。

【００３７】

冷却用部材６の長さＣｈは、０．２５Ｄ以上あることとする。これは長さＣｈが０．２５Ｄ未満では、育成中の単結晶表面を冷却し、必要とする温度分布を実現するという効果が得られなくなるからである。しかし長くしすぎても、必要とする単結晶内の引き上げ直後の高温部温度分布には影響を及ぼさなくなるので、冷却用部材６の長さＣｈは、Ｄ以下とするのがよい。

【００３８】

冷却用部材６の設置位置は、引き上げ軸と同軸にて、その下端と融液面との距離Ｃｓが０．３０Ｄ～０．８５Ｄであることとする。これはＣｓが０．３０Ｄを下回るようになると、凝固直後の単結晶表面への融液面やるつぼ内壁からの熱輻射が減少し、表面部分の温度勾配が中心部のそれよりも小さい、という温度分布が得られなくなるからである。一方、Ｃｓが０．８５Ｄを超えると、凝固直後の単結晶中心部に対する冷却が不十分になり、やはり上記の表面部分の温度勾配を中心部分のそれより小さくするという効果が減退してしまう。

【００３９】

冷却用部材６には、外側側面にるつぼ内壁に面して熱遮蔽材７ａ、下端部下側の融液面に面して熱遮蔽材７ｂを配置する。これは、冷却用部材の冷却効果が、装置内の不必要な部分にまで及ぶのを抑止し、必要とする温度分布を得やすくするため、および冷却用部材の加熱を防止するためである。熱遮蔽材７ａおよび７ｂには、黒鉛、カーボンフェルト、セラミック製耐火材、あるいはこれらの複合材、等を用いる。その厚さは、冷却用部材の形状にもよるが、５～４０ｍｍ程度とするとよく、冷却用部材６に直接付けても多少離して配置してもよい。なお、冷却用部材がるつぼ内に挿入される部分では、冷却用部材６の外側の熱遮蔽材７ａの外径が、るつぼの内径よりも小さくなければならない。

【００４０】

冷却用部材６の下端の融液面に面した位置の熱遮蔽材７ｂは、その内径Ｈｄを冷却用部材の内径Ｃｄよりも小さくする。冷却用部材６の内面形状が異型の場合は、その最小径よりも小さいものとする。これは凝固直後の単結晶表面の部分にまで冷却用部材による冷却効果が過剰に及んでしまい、前述の図３（ｂ）あるいは図５（ｂ）に示した単結晶内の温度分布が十分に得られなくなることを抑止するためである。熱遮蔽材７ｂの内径Ｈｄは、Ｃｄよりも小さければその大きさはとくに限定はしないが、引き上げ育成中に単結晶が変形した場合に接触するおそれがないように、単結晶５の目標外周面から少なくとも１０ｍｍの間隔を空けた寸法とすることが望ましい。

【００４１】

上述の冷却用部材および熱遮蔽材を設置した単結晶製造装置を用いて、単結晶を製造する場合、単結晶全体をＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥のきわめて少ない状態とするには、無欠陥領域を拡大できる最適速度で引き上げなければならない。この最適速度に対しては、これらの冷却用部材および熱遮蔽材の材質、形状、あるいは構造だけではなく、装置全体としての熱的状態も強く影響する。したがって、たとえば単結晶の引き上げ速度を育成中に徐々に変えていき、得られた単結晶を引き上げ軸に沿った面で縦断し、その縦断面における欠陥の分布を調査することによって、最適引き上げ速度を選定して、その速度にて引き上げることが好ましい。

【００４２】

【実施例】

〔実施例１〕

図６に模式的に示した構造の装置にて、直径２００ｍｍ（Ｄ＝２００ｍｍ）のシリコン単

結晶５の引き上げをおこなった。冷却用部材６は、垂直方向の長さＣｈが１５０ｍｍ（０．７５Ｄ）、内面の直径が３５０ｍｍ（１．７５Ｄ）である円筒形状のものとした。冷却用部材６はステンレス鋼製の厚さが２０ｍｍのもので内部に水を通して冷却している。冷却用部材６下端の融液面からの距離Ｈｃは１２０ｍｍ（０．６０Ｄ）とした。るつぼに面した外側に配置した熱遮蔽材７ａおよび冷却用部材下端に設置した熱遮蔽材７ｂは、いずれも厚さが２０ｍｍの断熱性カーボンフェルトを厚さ７ｍｍの高純度黒鉛で覆ったものとした。この熱遮蔽材７ｂの内径Ｈｄは２６０ｍｍとし、製造しようとする単結晶の外周面から３０ｍｍ空けた。

【００４３】

るつぼ内に高純度多結晶シリコンを１２０ｋｇ装入し、単結晶の電気抵抗が約１０Ωｃｍになるようｐ型ドーパントのＢを添加した。装置内を減圧アルゴン雰囲気とし、加熱してシリコンを溶融後加熱電力を調整し、種結晶を融液に浸漬してるつぼおよび引き上げ軸を回転させながら引き上げをおこなった。はじめにネック部、ついでショルダー部と移行し、直径を２００ｍｍとしてから、さらに定常状態となるよう調整し、単結晶長さが２００ｍｍに達したときの引き上げ速度を１．０ｍｍ／ｍｉｎとした。次いで、引き上げ速度を連続的に徐々に低下させていき、単結晶長さが８００ｍｍに達したとき０．４ｍｍ／ｍｉｎになるようにした。その後１０００ｍｍになるまで引き上げ速度は０．４ｍｍ／ｍｉｎのままとし、それからテイル絞りに移行して結晶引き上げを終了した。伝熱解析シュミレーション計算をおこなった結果では、融点から１２５０℃までの間の垂直方向温度勾配は、単結晶中心部で３．９～４．１℃／ｍｍ、周辺部で３．１～３．３℃／ｍｍであって、引き上げ速度を変えてもほぼ一定であった。

【００４４】

得られた単結晶は縦割り加工し、中心部の引き上げ中心軸を含む断面に平行に厚さ約１．４ｍｍのスライス片を採取し、１６重量％の硝酸銅水溶液に浸漬してＣｕを付着させ、９００℃にて２０分間加熱し冷却後、Ｘ線トポグラフ法によりＯＳＦリングの位置や各欠陥領域の分布を観察した。また、このスライス片について赤外線散乱体欠陥の密度を赤外線トモグラフ法、転位クラスター欠陥の密度をＳｅｃｃｏエッチング法にてそれぞれ調査した。

【００４５】

欠陥分布の調査結果を、引き上げ速度に対応させて模式的に示すと、図７のようになった。通常の単結晶の引き上げ方法にて、同様に引き上げ速度を変えて、中心軸を含む縦方向断面での欠陥分布を調査した図２の結果と比較すると、Ｖ字形状に分布していたリング状ＯＳＦやその周辺の無欠陥領域などが、水平に近い状態になっていることがわかる。この場合、引き上げ速度が０．７４ｍｍ／ｍｉｎになったとき、リング状ＯＳＦが消滅しており、０．７０ｍｍ／ｍｉｎを下回るようになると転位クラスター欠陥が現れている。したがって０．７０～０．７４ｍｍ／ｍｉｎに引き上げ速度を選定すれば、単結晶全体をＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥の無い状態にできると推測された。

【００４６】

〔実施例２〕

実施例１と同じ装置を用い、同様にシリコンを溶融し、単結晶引き上げをおこなった。その場合、引き上げ速度を単結晶長さが２００ｍｍに達したとき、０．７５ｍｍ／ｍｉｎとなるようにしてから、徐々に引き上げ速度を低下させていき、８００ｍｍに達したときに、０．６９ｍｍ／ｍｉｎとなるようにした。この０．６９ｍｍ／ｍｉｎの引き上げ速度にてさらに１０００ｍｍまで引き上げをおこない、それからテイル絞りをおこなって引き上げを終了した。

【００４７】

実施例１と同様に、得られた単結晶を縦割りし、欠陥分布を調査した結果、図８に示すような単結晶を得ることができた。このように、引き上げ直後の単結晶内部において、周辺部の垂直方向温度勾配を中心部の垂直方向温度勾配より小さくしておくことにより、引き上げ速度を適度の範囲に制御すれば、単結晶全体をＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥のほとんどない

無い状態にすることができる。このＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥の無い領域から採取したウェーハについて、２５ｎｍの酸化膜厚における初期酸化膜耐圧特性（ＴＺＤＢ）を調べた結果、ウェーハ当たりの良品率は９７％を超えるものであった。

【００４８】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、シリコン単結晶の引き上げの際、単結晶内の垂直方向の温度勾配について中心部より周辺部の方を小さくすることができる。本発明が採用する装置構成を用い、引き上げ速度を適宜選ぶことにより、デバイスの高集積度化ないしは微細化に対応できる、Ｇｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥のきわめて少ない単結晶を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】シリコンウェーハで観察される典型的な欠陥分布の例を模式的に示した図である。

【図２】単結晶引き上げ時の、引き上げ速度と結晶欠陥の発生位置との一般的な関係を、模式的に説明した図である。

【図３】単結晶引き上げ時の、単結晶内の直径方向の温度分布を模式的に示した図である。

【図４】単結晶内の、引き上げ軸方向温度勾配の中心部と表面部との相違による、空孔または格子間原子の濃度分布差を説明する概念図である。

【図５】単結晶引き上げ時の、融液面からの距離による中心部と周辺部の温度の変化を説明する図である。

【図６】本発明のシリコン単結晶製造装置における、るつぼおよび引き上げる単結晶周辺の具体例を模式的に示した図である。

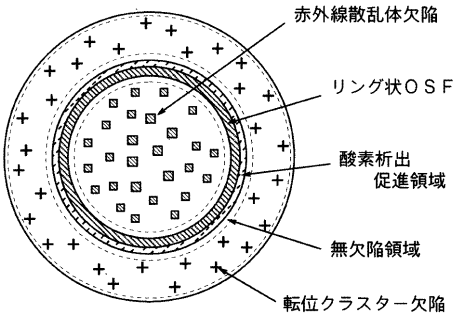
【図７】本発明の装置を用い、引き上げ速度を広い範囲で連続的に変えて製造した単結晶の、縦方向断面における欠陥の分布を模式的に示した図である。

【図８】本発明の装置を用い、引き上げ速度を比較的狭い範囲で連続的に変えて製造した単結晶の、縦方向断面における欠陥の分布を模式的に示した図である。

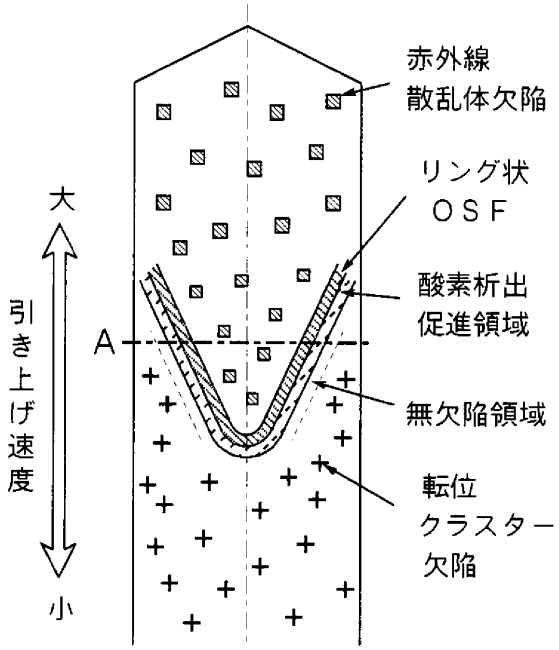
【符号の説明】

１．ルツボ
２．シリコン溶融液
３．引き上げ軸
４．シードチャック
５．単結晶
６．冷却用部材
７ａ．側面熱遮蔽材
７ｂ．下端面熱遮蔽材

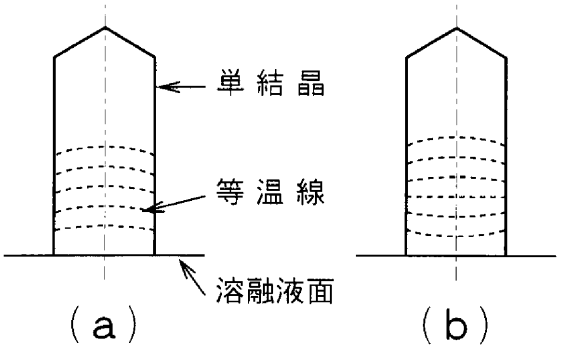
【図１】


赤外線散乱体欠陥
リング状ＯＳＦ
酸素析出
促進領域
無欠陥領域
転位クラスター欠陥

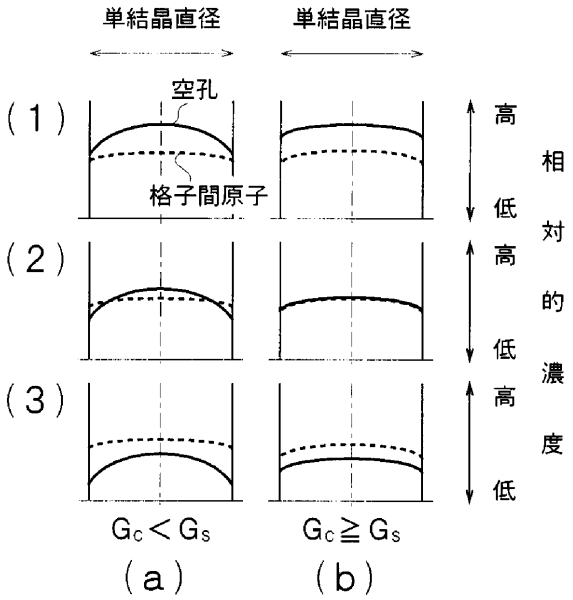
【図２】


赤外線
散乱体欠陥
リング状
ＯＳＦ
酸素析出
促進領域
無欠陥領域
転位
クラスター
欠陥
大
引き上げ速度
小
A

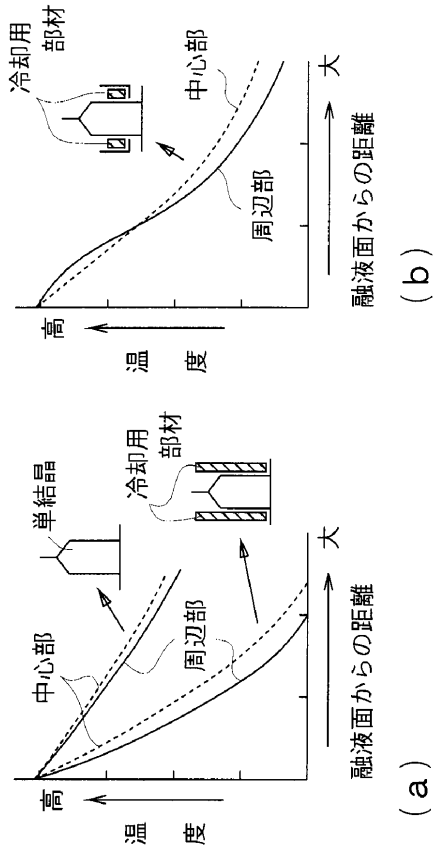
【図３】


単結晶
等温線
溶融液面
(a)
(b)

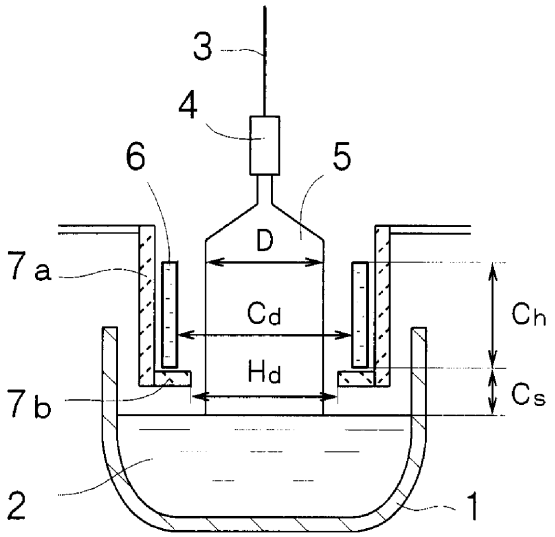
【図４】


単結晶直径
単結晶直径
空孔
格子間原子
(1)
(2)
(3)
高
低
相対的濃度
Gc＜Gs
Gc≧Gs
(a)
(b)

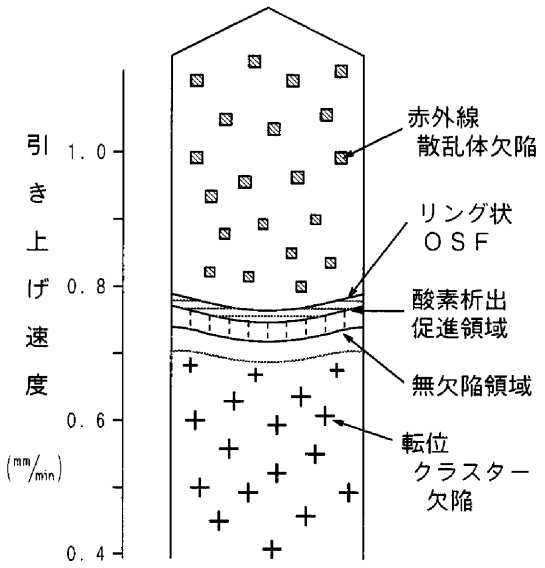
【図５】


冷却用部材
中心部
周辺部
融液面からの距離
大
高
温度
(b)
単結晶
冷却用部材
中心部
周辺部
融液面からの距離
大
高
温度
(a)

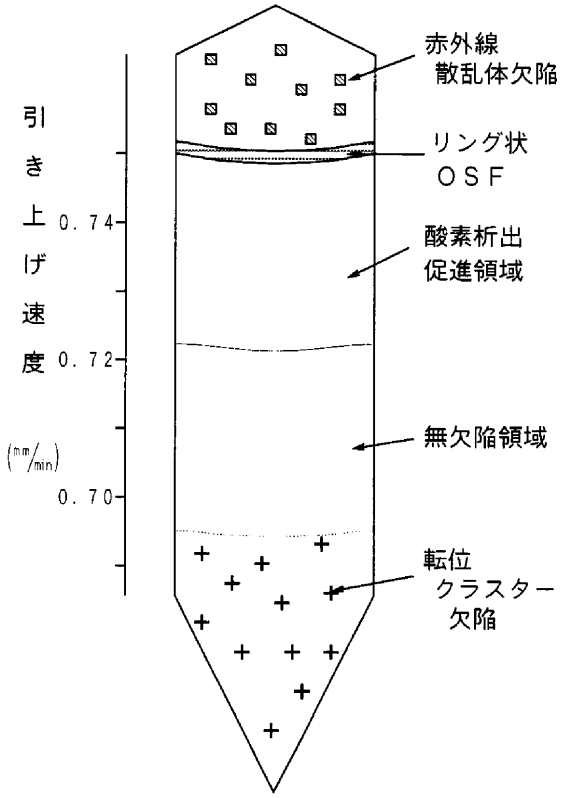
【図６】


3
4
5
6
7a
7b
2
1
D
Cd
Hd
Ch
Cs

【図７】


引き上げ速度
(mm/min)
1.0
0.8
0.6
0.4
赤外線散乱体欠陥
リング状OSF
酸素析出促進領域
無欠陥領域
転位クラスター欠陥

【図８】


引き上げ速度
(mm/min)
0.74
0.72
0.70
赤外線散乱体欠陥
リング状OSF
酸素析出促進領域
無欠陥領域
転位クラスター欠陥

フロントページの続き

(72)発明者　久保　高行
佐賀県杵島郡江北町大字上小田２２０１番地　住友金属工業株式会社シチックス事業本部内
(72)発明者　川東　文雄
佐賀県杵島郡江北町大字上小田２２０１番地　住友金属工業株式会社シチックス事業本部内
(72)発明者　浅野　浩
佐賀県杵島郡江北町大字上小田２２０１番地　住友金属工業株式会社シチックス事業本部内

審査官　横山　敏志

(56)参考文献　国際公開第９３／０００４６２（WO，Ａ１）
特開平０５－２９４７７９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０９２２７２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３１３６９１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３４４５９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２３９２９１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３３０３１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C30B1/00-35/00
H01L21/208