



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101160420 B

(45) 授权公告日 2013.05.29

(21) 申请号 200580049416.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.09.14

C30B 29/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

112836/2005 2005.04.08 JP

WO 2004/083496 A1, 2004.09.30, 第17页第14行到第24页第12行.

204102/2005 2005.07.13 JP

JP 1999302099 A, 1999.11.02, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

JP 2001226195 A, 2001.08.21, 全文.

2007.10.08

JP 2001199794 A, 2001.07.24, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

JP 2002187794 A, 2002.07.05, 全文.

PCT/JP2005/016962 2005.09.14

JP 200560153 A, 2005.03.10, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

审查员 刘冰

W02006/112054 JA 2006.10.26

(73) 专利权人 株式会社 SUMCO

地址 日本东京都

(72) 发明人 小野敏昭 杉村涉 宝来正隆

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 庞立志 李平英

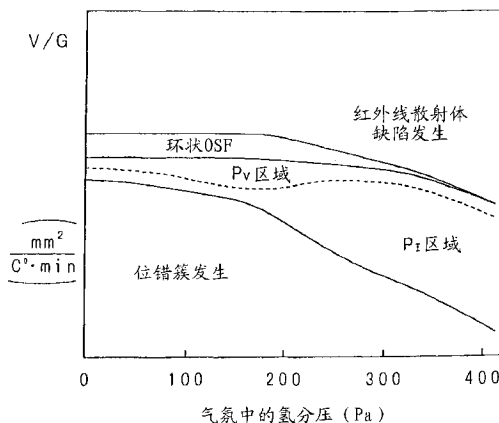
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

硅单晶的制造方法和硅晶片

(57) 摘要

按照本发明的硅单晶的制造方法,由于通过用CZ法培育由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶,将含氢原子的物质的气体添加于培育装置内的气氛气体中,以及向结晶内掺氮或/和碳,以此制造硅单晶,故可截取整个面不存在原生缺陷,系由无缺陷区域构成,且BMD足够且均匀地形成的晶片。这样的晶片可大幅度减少在其上所形成的集成电路的特性不合格品的发生,作为应对电路的微细化和高密度化的衬底,可对制造成品率的提高作出贡献,从而可广泛应用。



CN 101160420 B

1. 硅单晶的制造方法,其特征在于,在采用切克劳斯基法的由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的培育中,使单晶中的氮为 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$,并且使培育装置内的气氛气体中的氢分压为 $40 \text{Pa} \sim 400 \text{Pa}$,在不发生原生缺陷的速度范围内、且在成为空位优势无缺陷区域的速度范围内提拉单晶直立本体部。

2. 硅单晶的制造方法,其特征在于,在采用切克劳斯基法的由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的培育中,使单晶中的碳根据 ASTM F123-1981 为 $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3 \sim 2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$,并且使培育装置内的气氛气体中的氢分压为 $40 \text{Pa} \sim 160 \text{Pa}$,在不发生原生缺陷的速度范围内、且在 OSF 区域和空位优势无缺陷区域相加的速度范围内提拉单晶直立本体部。

3. 权利要求 1 或 2 所述的硅单晶的制造方法,其特征在于,在采用切克劳斯基法的由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的培育中,使单晶中的氮为 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ 、进一步使碳根据 ASTM F123-1981 为 $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3 \sim 2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$,在不发生原生缺陷的速度范围内提拉单晶直立本体部。

4. 硅晶片,其特征在于,从用权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法所培育的硅单晶切出。

5. 如权利要求 4 所述的硅晶片,其特征在于,氧浓度根据 ASTM F121-1979 为 $1.2 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3 \sim 1.6 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 。

6. 硅晶片,其特征在于,从用权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法所培育的硅单晶切出,并实施快速升降温热处理。

硅单晶的制造方法和硅晶片

技术领域

[0001] 本发明涉及用作半导体集成电路的衬底的硅晶片的坯材 - 硅单晶的制造方法以及用该单晶所制造的硅晶片。

背景技术

[0002] 用于半导体集成电路（器件）的衬底的硅晶片是从硅的单晶切取的，而在该单晶的制造中最广泛采用的是切克劳斯基法（以下称为“CZ法”）的培育方法。CZ法是将晶种浸渍于石英坩锅内的熔融硅中，一边提拉一边使单晶生长的方法，而随着该培育方法的进步，已经可以制造缺陷少、无位错的大型单晶。

[0003] 半导体器件是将由单晶得到的晶片作为衬底，经过用于形成电路的多个工艺而制成产品的。在该工艺中，要实施多种物理处理、化学处理、甚至热学处理，其中，还包括超过1000℃的苛刻处理。因此，在培养单晶时其原因形成、在器件制造过程中变得明显、对其性能产生很大影响的微细缺陷，即原生缺陷成为问题。

[0004] 作为制造无该原生缺陷的晶片的方法，有在晶片加工后对其实施热处理的方法，但得到的无缺陷部局限在表层部，为使从表面到深处位置充分形成无缺陷区域，必须在单晶培育阶段形成无缺陷部。在得到这样的无缺陷单晶的方法中，有改进作为坯材的单晶提拉的刚凝固后的冷却部分，即热区（ホットゾーン）的结构培育方法，以及向培育中的装置内的气氛中添加氢的方法。

[0005] 图1是说明用CZ法得到的硅单晶所存在的代表性原生缺陷的分布状况的图。用CZ法得到的硅单晶的原生缺陷是由被称为缺陷红外线散射体或COP(Crystal Originated Partical)等的大小为0.1~0.2μm左右的空位缺陷、以及被称为位错簇的大小为10μm左右的微小位错构成的缺陷。这些缺陷的分布在进行了通常的提拉培育的情况下如图1那样被观察到。这是示意性地示出了从刚培育后的单晶切取与提拉轴垂直的面的晶片，浸渍于硝酸铜水溶液中，使之附着Cu，在热处理后用X射线形貌法进行了微小缺陷的分布观察的结果的图。

[0006] 该晶片的呈环状分布的氧感生堆垛层错（以下，称为“OSF”-Oxygen induced Stacking Fault）出现在外径的约2/3的位置，而在该环的内侧部分有红外线散射体缺陷被检测出 $10^5 \sim 10^6$ 个/cm³左右的区域，在外侧部分有位错簇缺陷存在 $10^3 \sim 10^4$ 个/cm³左右的区域。

[0007] OSF是起因于氧化热处理时所产生的氧析出的堆垛层错，在作为器件的有源区（活性领域）的晶片表面上进行了生成生长的情况下，成为漏泄电流的原因，使器件特性变差。另外，红外线散射体是使初始的氧化膜耐压特性降低的原因，位错簇也是在其上所形成的器件的特性不佳的原因。

[0008] 图2是用缓慢降低提拉速度培育的单晶的截面的缺陷分布状态示意性地说明单晶提拉时的提拉速度与结晶缺陷的发生位置的一般关系的图。上述缺陷的发生状态通常受单晶培育时的提拉速度和刚凝固后的单晶内温度分布的很大影响。例如，如沿结晶中心的

提拉轴对一边缓慢降低提拉速度一边培育后的单晶进行切割,在其截面上采用与上述图 1 同样的方法研究缺陷的分布,则可得到图 2。

[0009] 如在与提拉轴垂直的面看该缺陷分布,则首先,在形成肩部得到所需单晶直径后的胴部的提拉速度快的阶段,在结晶周边部有环状 OSF,其内部为发生多个红外线散射体缺陷的区域。然后,随着提拉速度的降低,环状 OSF 的直径逐渐减小,与此同时,在环状 OSF 的外侧部分,出现位错簇的发生区域,最终环状 OSF 消失,整个面成为位错簇缺陷发生区域。

[0010] 上述图 1 示出了以该图 2 中的 A 的位置,或相当于该 A 的位置的提拉速度培育的单晶的晶片。

[0011] 进一步详细地研究这些缺陷的分布,则可知在环状 OSF 的发生区域附近,红外线散射体缺陷和位错簇缺陷均极少。而且,与环状 OSF 发生区域相接的外侧,有因处理条件而出现氧析出的氧析出促进区域,进而在与外侧的位错簇发生区域之间,有不产生氧析出的氧析出抑制区域。这些氧析出促进区域和氧析出抑制区域与环状 OSF 发生区域相同,均为原生缺陷极少的无缺陷区域。

[0012] 这些缺陷的成因还清楚,但可作如下考虑。在从液相的熔液培育固相的单晶时,在固液界面附近的固相的晶格内大量地进入欠缺原子的空位和过剩地进入了晶格间的原子。所进入的空位或晶格间原子在进行凝固而温度下降的过程中,通过扩散相互结合在一起,或抵达表面而消失。而且,空位相对比晶格间原子进入更多,并且扩散速度快,因此如果提拉速度大,冷却加快,空位就会残留,它们结合在一起,生成红外线散射体缺陷;如果放慢提拉速度,空位就会消失,残留的晶格间原子形成位错簇缺陷。

[0013] 在该空位的数目和晶格间原子的数目恰好达到平衡并结合在一起而消失的区域,成为红外线散射体缺陷和位错簇缺陷均极少的无缺陷区域。但是,即使在无缺陷区域,在与发生多个红外线散射体缺陷的区域邻接的位置,也容易发生环状 OSF。进而,在其外侧,或低速侧,有氧析出促进区域,该区域被认为是空位占优势的无缺陷区域,以下称为 P_V 区域。另外,在该 P_V 区域外侧,或低速侧,有氧析出抑制区域,此处被认为是晶格间元素占优势的无缺陷区域,称为 P_I 区域。

[0014] 由于红外线散射体缺陷不像位错簇那样产生恶劣影响,还有生产率提高的效果,故以往是加快提拉速度,使环状 OSF 的发生区域位于结晶的外周部,以此进行单晶培育。在红外线散射体缺陷的发生区域,通过进行用于除去形成晶片表面的集成电路的层的体缺陷的热处理,即 DZ (Denuded Zone) 形成处理,在该晶片内部容易形成有内部吸气 (IG-Intrinsic Gettering) 作用的氧析出物 (“BMD” Bulk Micro Defect: 体内微缺陷)。

[0015] 但是,集成电路因近年来要求小型化、高密度化而更加微细化,红外线散射体缺陷也成为合格品成品率降低的重大原因,降低其发生密度就成为重要课题。为此提出了改进热区结构的单晶培育方法,以便扩大上述的无缺陷区域,使晶片整个面成为无缺陷区域。

[0016] 例如,在特开平 8-330316 号公报所公开的发明中,将单晶培育时的提拉速度定为 V (mm/min),将从熔点到 1300°C 的温度范围的提拉轴方向的温度梯度定为 G ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) 时,在从结晶中心到距外周 30mm 的内部位置处,将 V/G 定为 $0.20 \sim 0.22\text{mm}^2/(\text{C} \cdot \text{min})$,控制温度梯度,使其朝向结晶外周逐渐增加。

[0017] 作为这样的积极地控制刚凝固后的结晶内的温度分布的方法的例子,在特开 2001-220289 号公报、特开 2002-187794 号公报中,提出了通过包围单晶周围的热屏蔽体的

尺寸、位置的选定,进而通过冷却用部件的使用等,使提拉轴方向的结晶内温度梯度在中心部大在外周部小的技术。

[0018] 提拉轴方向的结晶内温度梯度通常由于刚凝固后的提拉中的单晶通过从表面散热而冷却,故外周部大中心部小。即,如假定提拉轴方向温度梯度在中心部为 G_c ,在外周部为 G_e ,则 $G_c < G_e$ 。

[0019] 与此相对,在上述特开 2001-220289 号公报、特开 2002-187794 号公报的发明中,通过包围刚凝固后的单晶的周围的热屏蔽体的尺寸、位置,进而冷却用部件的使用等热区的结构的改进,在从熔点到 1250°C 附近的温度区,使 $G_c > G_e$ 。

[0020] 在提拉中的单晶中,在从熔液升起的部分附近,表面部通过来自坩锅壁面、熔液面的热辐射而保温,通过用热屏蔽体、冷却构件等更强烈地冷却单晶的上部,使中心部借热传递冷却,中心部的温度梯度相对增大。

[0021] 图 3 是以利用具有结晶周边部 (G_e) 比结晶中心部 (G_c) 小 ($G_c > G_e$) 的热区结构的培育装置所提拉的单晶的截面的缺陷分布状态示意性地说明刚凝固后的单晶的提拉方向温度梯度的图。其结果是,与上述图 2 所示的情况同样地,如改变提拉速度培育单晶,则单晶内的各缺陷的发生分布变成如图 3 那样。因此,如果利用如此改进了热区结构的培育装置,以图 3 的 B 至 C 的速度范围进行提拉培育,则可得到胴部(胴部)的大半为无缺陷区域的单晶,可制造原生缺陷极少的晶片。

[0022] 另一方面,向培育中的装置内气氛添加氢的方法例如在特开 2000-281491 号公报、特开 2001-335396 号公报等中公开,在添加氢的气氛中进行单晶的提拉培育。这是因为如果向气氛中添加氢,则氢根据其量溶入硅熔液中,该氢一部分进入凝固的单晶中,其结果是,原生缺陷的数目减少,其大小也变小。

[0023] 据推测,以掺杂的形式进入结晶中的氢与空位结合抑制空位的扩散行为,具有与晶格间原子同样的作用,减少了晶格间原子的进入,但由于在冷却过程的高温时氢容易扩散而散逸,结果使缺陷减少。但是,只在气氛中添加氢做不到完全没有缺陷,利用从如此得到的单晶所切取的晶片,并进一步在含氢的气氛中进行高温下的热处理,形成无缺陷晶片。

[0024] 在国际公开 W02004/083496 号小册子中公开了利用这样的氢的效果,采用改进了热区的结构使 $G_e < G_c$ 的培育装置,一边向装置内供给含氢的惰性气体一边进行提拉的无原生缺陷的单晶的培育方法的发明。

[0025] 如使刚凝固后的单晶内部温度分布为 $G_e < G_c$,则得到如图 3 的 B~C 间那样的晶片整个截面为无原生缺陷的区域的提拉速度范围,如果以该提拉速度培育,即可使单晶整体无缺陷。然而,该速度范围窄,如果单晶的直径增大,则得不到使晶片整个面为无缺陷区域的速度范围,或不容易使单晶的直立本体部(直胴部)全长稳定而无缺陷。与此相对,在国际公开 W02004/083496 号的发明方法中,由于图 3 的 B~C 的间隔扩大,使晶片整个面为无缺陷区域的提拉速度范围扩大,故无原生缺陷的单晶能够容易、且以比现有速度高的速度培育。

发明内容

[0026] 本发明涉及由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的制造方法以及使用其的晶片。作为这样的无缺陷单晶的培育技术,有采用使刚凝固后的提拉轴方向温度梯

度在中心部比在外周部大的热区结构的装置,将提拉速度限定在特定范围的方法。

[0027] 按照该制造方法,得到无原生缺陷的无缺陷区域扩大到晶片面整个面的单晶。然而,虽说是这种无缺陷,但得到具有内部吸气作用的 BMD 的发生却足够多、而且其在晶片面方向在整个面上均匀分布的单晶是不容易的。

[0028] 本发明的目的在于,提供一种容易得到由该无缺陷区域构成、BMD 均匀且充分地发生的晶片的单晶的制造方法以及利用其的硅晶片。

[0029] 本发明以下面 (1) ~ (6) 的硅单晶的制造方法,以及 (7) ~ (9) 的硅晶片为要旨。

[0030] (1) 硅单晶的制造方法,其特征不在于,在采用 CZ 法的由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的培育中,在培育装置内的气氛气体中添加含氢原子的物质的气体,进一步在结晶内掺杂氮或 / 和碳。

[0031] (2) 硅单晶的制造方法,其特征不在于,在采用 CZ 法的由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的培育中,使单晶中的氮为 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$,并且使培育装置内的气氛气体中的氢分压为 40Pa ~ 400Pa,在不发生原生缺陷的速度范围内提拉单晶直立本体部。

[0032] (3) 硅单晶的制造方法,其特征不在于,在采用 CZ 法的由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的培育中,使单晶中的氮为 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$,并且使培育装置内的气氛气体中的氢分压为 40Pa ~ 400Pa,在成为空位优势无缺陷区域的速度范围内提拉单晶直立本体部。

[0033] (4) 硅单晶的制造方法,其特征不在于,在采用 CZ 法的由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的培育中,使单晶中的碳为 $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3 \sim 2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F123-1981),并且使培育装置内的气氛气体中的氢分压为 40Pa ~ 160Pa,在不发生原生缺陷的速度范围内提拉单晶直立本体部。

[0034] (5) 硅单晶的制造方法,其特征不在于,在采用 CZ 法的由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的培育中,使单晶中的碳为 $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3 \sim 2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F123-1981),并且使培育装置内的气氛气体中的氢分压为 40Pa ~ 160Pa,在 OSF 区域和空位优势无缺陷区域相加的速度范围内提拉单晶直立本体部。

[0035] (6) 硅单晶的制造方法,其特征不在于,在采用 CZ 法的由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶的培育中,使单晶中的氮为 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ 、进一步使碳为 $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3 \sim 2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F123-1981),并且使培育装置内的气氛气体中的氢分压为 40Pa ~ 400Pa,在不发生原生缺陷的速度范围内提拉单晶直立本体部。

[0036] (7) 硅晶片,其特征不在于,从用上述 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 的方法培育的硅单晶切出。

[0037] (8) 上述 (7) 的硅晶片,其特征不在于,氧浓度为 $1.2 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以上 (ASTM F121-1979)。

[0038] (9) 硅晶片,其特征不在于,从用上述 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 或 (6) 的方法培育的硅单晶切出,并实施快速升降温热处理 (RTA 处理)。

附图说明

[0039] 图 1 是示意性地示出在硅晶片内观察到的典型的缺陷分布的例子的图。

[0040] 图 2 是用缓慢降低提拉速度培育的单晶的截面的缺陷分布状态示意性地说明单晶提拉时的提拉速度与结晶缺陷的发生位置的一般关系的图。

[0041] 图 3 是以与图 2 相同的方法说明利用具有刚凝固后的单晶的提拉方向的温度梯度在结晶周边部 (G_e) 比结晶中心部 (G_c) 小 ($G_c > G_e$) 的热区结构的培育装置进行提拉的单晶的图。

[0042] 图 4 是在用与上述图 3 相同的培育装置提拉时进一步向装置内的惰性气氛中添加氢的情况的图。

[0043] 图 5 是说明向具有 $G_c > G_e$ 的热区结构的培育装置内的惰性气氛中添加氢的情况的氢分压与发生无缺陷区域的提拉速度宽度的关系的图。

[0044] 图 6 是示意性地示出了用于实施例的硅单晶的培养装置的结构例的图。

[0045] 图 7 是说明即使氧浓度高、在晶片中心的 OSF 区域发生 OSF 的情况下通过添加碳而抑制了 OSF 发生的图。

具体实施方式

[0046] 为了得到晶片面整个面均匀的、无原生缺陷的晶片, 本发明人对于提拉中的结晶内温度分布为 $G_e < G_c$ 、并进一步向该装置内气氛中添加氢的效果进行了各种研究。

[0047] 在国际公开 W02004/083496 号小册子所公开的发明的方法中, 通过用这样的改进了热区结构的培育装置, 使装置内的气氛为在惰性气体中添加氢的气氛, 扩大了可得到无原生缺陷的区域的提拉速度范围, 能够以比现有方法高的提拉速度培育无缺陷单晶。

[0048] 然而, 在尝试用该国际公开 W02004/083496 号小册子中所述的方法培育单晶时, 氢分压的限定范围是极宽的范围, 其效果也往往不一定明确。因此, 更详细地研究了氢分压的大小的影响, 结果发现如果限定于特定范围, 可出现新的效果。

[0049] 据推测, 向培育中的装置内的气氛气体中混入氢所得到的效果源于, 通常由于气氛气体采用氩等化学上完全惰性的气体, 故与其中所含的氢的分压成比例的氢溶入硅的熔液中, 从而将其分配到凝固的硅结晶中。

[0050] 由于混入气氛中的氢量少, 而且装置内处于比大气压低的减压下, 故溶入熔液中的氢甚微。因此, 在处于平衡状态时, 与气相中元素的稀薄溶液有关的亨利法则, 即所溶入的氢的浓度 L_H 与气氛中的氢分压 P_H 成比例的下式的关系应该成立。

$$[0051] \quad L_H = kP_H \quad (k \text{ 为系数}) \quad (1)$$

[0052] 因此, 用改进了热区结构的培育装置, 对气氛中的氢分压和提拉速度进行各种改变, 研究了缺陷的发生状况。以装置内的气氛气体压力为 P_0 , 所导入的气氛气体中含有的氢的体积比率为 $X(\%)$, 则气氛中的氢分压为

$$[0053] \quad P_H = P_0 X / 100 \quad (2)$$

[0054] 因此, 在装置内的气氛气体压力不同的情况下, 为使氢分压一定, 即, 使熔液中的氢浓度一定, 必须遵循 (2) 式改变所混入的氢的体积比率。

[0055] 就这样, 用改进了热区结构的培育装置, 对装置内的氢分压进行各种选定, 连续地改变提拉速度培育单晶, 采用与上述图 2 或图 3 的情况同样的方法来研究缺陷分布的形态。

[0056] 作为一例, 用与上述图 3 的情况相同的热区培育装置, 将气氛的氢分压定为

300Pa, 将同样地连续改变提拉速度所培育的单晶的缺陷分布示于图 4。

[0057] 将图 4 与图 3 进行比较后可知, 图 3 中 B ~ C 间的无缺陷区域的速度范围被扩大到图 4 中 D ~ F 间, 可制造相同特性的区域的提拉速度的容许范围增大。这表示, 通过将适量的氢添加到气氛中, 可更容易地制造面内的性能变动少的晶片。

[0058] 因此, 关于对气氛中的氢分压进行各种改变的情况下的培育单晶的中心部的与提拉速度有关的原生缺陷的出现方式, 整理经各种研究得到的结果, 则发现图 5 所示的倾向。

[0059] 如果热区结构相同, 即使提拉速度发生变化, 提拉中的单晶内部的温度分布也几乎不变, 从而可将该图 5 的纵轴看作提拉速度。在此, 环状 OSF 的区域、 P_V 的区域 (氧析出促进区域或空位优势无缺陷区域) 和 P_I 的区域 (氧析出抑制区域或晶格间硅优势无缺陷区域), 即图 3 的 B ~ C 间或图 4 的 D ~ F 间, 均为不存在原生缺陷的无缺陷区域, 如果以其间的提拉速度培育单晶, 则可培育得到由无缺陷区域构成的晶片的单晶。

[0060] 从图 5 可知, 如气氛中的氢分压增加, 则得到无缺陷区域的提拉速度降低, 氢分压越是增加, 该速度的宽度就变得越宽。观察 OSF 区域、 P_V 区域和 P_I 区域的各自的提拉速度宽度, 则首先对于 OSF 区域, 如果氢分压增加则宽度变窄, 虽然与氧量有关, 但最终消失。通过向培育装置内的气氛添加氢, P_V 区域起初扩大, 但也不是扩得那么大, 如进一步提高氢分压, 则反而会变窄。与此相对, P_I 区域在氢分压低的情况下窄, 但如果氢分压增高则大幅度扩大。

[0061] 如上所述, 在以通常的发生红外线散射体缺陷的区域为主体的晶片中, 在使表面形成 DZ 的热处理的过程中, 通过氧析出在晶片内部生成具有 IG 作用的 BMD。作为用于集成电路的衬底的晶片, 必须具有形成表面的电路的 DZ, 同时在电路形成工序的过程中防止由重金属造成的污染措施中, 大多必须有 IG 效果。

[0062] 由于利用 P_I 区域的晶片没有氧析出, 故适合用于 SIMOX (Separation-by-implanted-oxygen: 通过注入的氧而分离) 或贴合等的 SOI (Silicon-on-insulator: 绝缘体上的硅) 衬底, 但由于形不成 BMD, 故对要求 IG 效果的用途是不适当的。

[0063] 与此相对, 由于 P_V 区域在 DZ 形成处理的过程中在内部形成 BMD, 并且在 DZ 形成处理中无法除去的原生缺陷极少, 故可作为具有 IG 作用的优异的衬底用晶片。

[0064] 然而, 从图 4 的 D ~ E 间或图 5 可知, 通过培育装置内的氢分压的控制, 得到 P_V 区域的提拉速度宽度不一定能扩得足够大, 不容易实现使整个面为 P_V 区域的晶片的条件。

[0065] 成为本发明的对象的含氢原子的物质是在溶入硅熔液中时发生热分解、向硅熔液中供给氢原子的物质。通过将该含氢原子的物质导入惰性气体气氛中, 可提高硅熔液中的氢浓度。

[0066] 作为含氢原子的物质的具体例子, 可例示出氢气、 H_2O 、 HCl 等含氢原子的无机化合物; 硅烷气、 CH_4 、 C_2H_2 等烃; 醇、羧酸等含氢原子的各种物质, 但特别优选氢气。另外, 作为惰性气体, 优选廉价的 Ar 气, 除此以外, 也可用 He、Ne、Kr、Xe 等各种稀有气体单体, 或者它们的混合气体。

[0067] 要说明的是, 在惰性气氛中存在氧气 (O_2) 的情况下, 能够以气体的以氢分子计的浓度与氧气的浓度的 2 倍之浓度差为 3 体积% 以上的浓度存在。如果含氢原子气体的以氢分子计的浓度与氧气的浓度的 2 倍之浓度差不到 3 体积%, 则得不到进入硅结晶中的氢原子产生的抑制 COP 和位错簇等原生缺陷的生成的效果。

[0068] 另外,如惰性气氛中的氮浓度为高浓度,则由于硅结晶有形成位错的可能性,故在通常的炉内压位于 1.3 ~ 13.3kPa(10 ~ 100Torr) 的范围时,优选使氮浓度为 20%以下。

[0069] 在添加氢气作为含氢原子的物质的气体的情况下,可从市售的氢气瓶、氢气贮罐、吸留氢的合金的罐等,通过专用的配管向装置内的惰性气氛中供给。

[0070] 以往,作为对原生缺陷的发生、形态变化或其分布产生影响的物质,已知为添加氮、碳等原子量小的元素。例如,在特开平 11-349394 号公报公开的发明中揭示,通过掺杂氮,硅原子多余存在的无缺陷区域、即本发明所述的 P_1 区域扩大,在特开 2001-199794 号公报中提示,添加氮和碳的发明有减小红外线散射体缺陷的尺寸的效果。此时,碳产生与氮同样的效果。

[0071] 另外,在特开 2003-59932 号公报中公开了 BMD 多的无缺陷晶片的发明,其中,OSF 环外侧的 BMD 多发的无缺陷区域,即 P_V 区域通过掺杂氮而得到扩大,据此可发挥 IG 效果。

[0072] 这样,据推测,由于氮、碳等轻元素的掺杂对原生缺陷的发生、BMD 的形成产生影响,故对于采用改进了热区的培育装置在含氢的气氛中进行提拉时,它们有怎样的影响,能否成为扩大该 P_V 区域的措施,进行了研究。

[0073] 在采用具有 $G_e < G_c$ 的热区的培育装置,改变熔液的氮量、碳量来培育掺杂了氮或碳的单晶时,向装置内气氛中添加氢,研究其影响。连续地改变提拉速度培育单晶,对于所得到的单晶,采用与上述图 2 和图 3 同样的方法,研究单晶的纵截面的缺陷分布,发现,首先将环状 OSF、 P_V 区域和 P_1 区域合在一起的原生缺陷整体的无缺陷区域的生成状况与改变氢分压的情况下比并没有大的变化,生成速度范围通过掺杂氮而增大若干,但掺杂碳则几乎不变,可知氢的影响大。

[0074] 但是,在掺杂氮的情况下,观察各区域的发生速度范围,发现如果向气氛中添加氢,直至氢分压为 160Pa, P_V 区域的发生速度范围大幅度扩大。通过掺杂适量的氮,得到原生缺陷的无缺陷区域的提拉速度范围宽度的超过 60%的部分为 P_V 区域。如果这样扩大范围,则能够得到整个面为 P_V 区域的晶片的单晶的培育极其容易。

[0075] 但是,即使使氢分压超过 160Pa 地增加,得到 P_V 区域的速度范围宽度并没有进一步发生大的改变, P_1 区域的比率增加。

[0076] 另一方面,在掺杂碳的情况下,各区域的速度范围宽度与改变气氛中的氢分压的情况下并没有大的变化。可是,如掺杂量增大,则可抑制 OSF 的发生区域的 OSF 的发生。因此,OSF 区域与无原生缺陷并且 BMD 容易产生的 P_V 区域有同样的特性。因此,在掺杂碳的情况下,将 OSF 区域与 P_V 区域加在一起的区域的速度范围可看作 P_V 区域,其结果是 P_V 区域扩大。

[0077] 然而,如果增大提拉时的气氛中的氢分压,则由于 P_1 区域扩大而 OSF 区域的宽度减少,故因掺杂碳而得到的 OSF 发生抑制的效果就变得无意义。

[0078] 对于这样的因掺杂氮、碳而造成的缺陷的发生状况变化及其原因有各种说明,推测是由于与刚凝固后的空位或氧的相互作用所致,在其中加入氢的情况下,据认为对该相互作用产生影响,从而得到上述效果。

[0079] 根据以上所述的研究结果,进而使效果的界限变得明确,使本发明得以完成。在本发明中限定该范围的原因如下。

[0080] 在本发明中,在改进热区结构使得提拉的刚凝固后的单晶内的温度分布

为 $G_e < G_c$, 使无缺陷区域扩大了采用 CZ 法进行的硅单晶培育中, 使单晶中的氮为 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$, 并且使培育装置内的惰性气氛中的氢分压为 $40 \text{Pa} \sim 400 \text{Pa}$, 在不发生原生缺陷的速度范围提拉单晶直立本体部。

[0081] 如果使刚凝固后的单晶内的温度分布为 $G_e < G_c$, 并且选定提拉速度, 则可扩大单晶的晶片面方向的无缺陷区域, 但只要能得到这样的结晶内温度分布, 对热区的结构并无特别限定。

[0082] 用于得到无缺陷单晶的提拉速度范围因单晶的口径和热区的结构而异。但是, 由于如果装置和单晶直径相同, 则速度范围大致相同, 故开始使提拉速度连续改变培育单晶, 由此研究速度范围, 选定提拉速度即可。

[0083] 添加氮有大幅度扩大得到 P_V 区域的速度范围的效果。但是, 之所以将氮的量定为 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$, 是因为在不到 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3$ 时, 添加氮的效果不充分, 无法充分地扩大 P_V 区域, 如超过 $5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$, 则过剩, 容易生成位错, 有 OSF 发生区域扩大的可能性。

[0084] 另外, 之所以将氢分压定为 $40 \text{Pa} \sim 400 \text{Pa}$, 是因为在不到 40Pa 时, 向气氛中添加氢的效果未充分显现, 在超过 400Pa 的分压下, 很容易发生被称为氢缺陷的巨大空位缺陷。要说明的是, 培育中的装置内气氛气体的压力若氢分压被控制在上述范围则无需特别限定, 只要是适用于通常的培育的压力即可。

[0085] 如上所述, 采用无缺陷区域扩大的可实现刚凝固后的单晶内温度分布的热区结构的培育装置, 通过管理装置内气氛的氢分压, 无缺陷区域的进一步扩大成为可能。此时, 由于 P_I 区域 (晶格间硅优势无缺陷区域) 扩大, 故只要选定提拉速度, 得到 P_I 区域的晶片的单晶的培育就变得容易。但是, 如进一步添加氮, 则 P_V 区域 (空位优势无缺陷区域) 扩大, 从而这可应用于选定提拉速度培育得到 P_V 区域的晶片的单晶的目的。

[0086] 另外, 在本发明中, 在改进热区结构使得提拉的刚凝固后的单晶内的温度分布为 $G_e < G_c$, 使无缺陷区域扩大了采用 CZ 法进行的硅单晶培育中, 使单晶中的碳为 $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3 \sim 2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTMF123-1981), 并且使培育装置内气氛气体中的氢分压为 $40 \text{Pa} \sim 160 \text{Pa}$, 在不发生原生缺陷的速度范围提拉单晶直立本体部。

[0087] 添加碳有抑制 OSF 区域中的 OSF 的发生的效果。如上所述, 由于 OSF 的发生被抑制了的 OSF 区域无缺陷并且在内部生成足够的 BMD, 故与 P_V 区域相同。因此, 作为晶片, P_V 区域扩大, 能够以“OSF 区域 + 原来的 P_V 区域”的形式处理该速度范围。

[0088] 之所以将碳的量定为 $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3 \sim 2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$, 是因为在不到 $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 时, 添加碳的效果未充分显现, 如超过 $2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$, 则体缺陷的发生增大, 因而不优选。

[0089] 之所以将培育中的装置内气氛气体中的氢分压定为 $40 \text{Pa} \sim 160 \text{Pa}$, 是因为在不到 40Pa 时, 添加氢气的效果未充分显现, 而如增加氢分压, 使之超过 160Pa , 则 OSF 区域的范围缩小, 即使抑制了该区域的 OSF 发生, 生成 BMD 的“OSF 区域 + 原来的 P_V 区域”的范围也变窄。

[0090] 如上所述, 采用无缺陷区域扩大的可实现刚凝固后的单晶内温度分布的热区结构的培育装置, 通过添加碳并控制其量, 管理装置内气氛的氢分压, 可抑制 OSF 区域中的 OSF 发生, 示出了与 P_V 区域 (空位优势无缺陷区域) 相同的性质。这样, 由于可扩大在无缺陷条

件下生成 BMD 的区域,故可应用于选定提拉速度以培育得到由该“OSF 区域 + 原来的 P_V 区域”构成的晶片的单晶的目的。

[0091] 进一步,在本发明中,在改进热区结构使得提拉的刚凝固后的单晶内的温度分布为 $G_e < G_c$,使无缺陷区域扩大了的用 CZ 法进行的硅单晶培育中,使单晶中的氮为 $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^3 \sim 5 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$,碳为 $5 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3 \sim 2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ (ASTM F123-1981),并且使培育装置内的惰性气氛中的氢分压为 40Pa \sim 400Pa,在不发生原生缺陷的速度范围提拉单晶直立本体部。

[0092] 如上所述,采用无缺陷区域扩大的可实现刚凝固后的单晶内温度分布的热区结构的培育装置,通过管理装置内气氛的氢分压,无缺陷区域的进一步扩大成为可能。此时,由于添加氮有大幅度扩大得到 P_V 区域的速度范围的效果,同时添加碳有抑制 OSF 区域中的 OSF 发生的效果,故得到整个面由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成,并且充分且均匀地形成 BMD 的晶片的单晶的培育变得更容易。

[0093] 从以上那样得到的硅单晶所得到的晶片例如可在惰性气体气氛,或者氮和惰性气体的混合气氛中,在加热温度为 800 \sim 1200 $^{\circ}\text{C}$ 和加热时间为 1 \sim 600min 的条件下实施快速升降温热处理 (RTA 处理:RapidThermal Annealing)。通过在惰性气体气氛,或者氮和惰性气体的混合气氛中进行 RTA 处理,向晶片内部注入空位。

[0094] 由于本发明的对象的晶片由无缺陷区域构成,是不存在点缺陷的凝聚体的硅晶片,故几乎没有使所注入的空位配对消失的晶格间硅型点缺陷,可有效地注入氧析出所需的空位。另外,由于空位型点缺陷也几乎不存在,故通过 RTA 处理可确保足够的空位密度。

[0095] 在其后的器件的低温工艺中,通过实施热处理,促进氧向空位的析出,通过热处理实现氧析出核的稳定化,进行析出物的成长。即,通过该 RTA 处理,在充分地实现晶片面内的氧析出的均匀性的同时,可提高形成器件结构的晶片最表面层附近的表层部的吸气能力。

[0096] 用本发明的方法,可制造氧浓度为 $1.2 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以上 (ASTMF121,1979) 的无缺陷的硅晶片。

[0097] 如果晶片中的氧浓度增高,则 BMD 的发生量增多,并且可使晶片的强度提高。但是,如变得过高,则由于在器件有源区容易产生氧析出物及其二次缺陷,使电路的特性变差,故通常单晶的氧浓度被限制在 $1.2 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以下。

[0098] 与此相对,在本发明的制造方法中,由于通过添加碳,可抑制结晶中出现的环状 OSF 的形成,其结果是,伴随 OSF 核的显著化,可提高所规定的氧浓度的容许上限 (浓度容限),因此即使氧浓度为 $1.2 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以上的浓度水平,也不使器件特性降低,可培育由无缺陷区域构成的晶片。另外,据预测,这是由于通过氢与空位的相互作用,氧析出物的析出部位减少。

[0099] 但是,如氧浓度变得过高,则由于该析出抑制效果消失,故优选氧浓度至多为 $1.6 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 。

[0100] 实施例

[0101] [实施例 1]

[0102] 采用图 6 中示意性示出的截面结构的装置,进行培育实验。在该图中,热屏蔽体 7 具有以石墨制作外壳、在内部充填了石墨毡的结构,进入坩锅的部分的外径为 480mm,最下

端的最小内径 S 为 270mm, 半径方向的宽度 W 为 105mm, 内面形成为从下端部开始的倒圆锥台面, 相对于垂直方向的倾角为 21° 。坩锅 1 的内径采用 550mm 者, 热屏蔽体 7 的下端距熔液面的高度 H 为 60mm。

[0103] 该培育装置以下述方式设定: 增厚热屏蔽体 7 的下端部厚度, 增高从热屏蔽体 7 的下端的熔液面起算的高度 H, 使得从熔液中提拉的单晶在从熔点到 1250°C 的温度范围, 结晶内的温度分布满足 $G_c < G_e$ 。

[0104] 在坩锅内装入高纯度硅的多晶, 在装置内形成减压气氛, 用加热器 2 加热, 使硅熔融, 形成熔液 3。将安装在籽晶夹头 5 上的晶种浸渍在熔液 3 中, 一边使坩锅 1 和提拉轴 4 旋转, 一边进行提拉, 在进行了用于结晶无位错化的接种缩颈 (シード絞り) 后, 使之形成肩部, 并使肩部发生变化, 形成直立本体部。

[0105] 采用具有图 6 所示的热区结构的培育装置, 将直立本体部的目标直径定为 200mm, 在从熔点到 1370°C 的范围, 使培育中单晶内部的轴方向温度梯度在中心部为 $3.0 \sim 3.2^\circ\text{C}/\text{mm}$, 在周边部为 $2.3 \sim 2.5^\circ\text{C}/\text{mm}$ 。另外, 使装置内的气氛的压力为 4000Pa, 使提拉速度以 $0.6\text{mm}/\text{min} \rightarrow 0.3\text{mm}/\text{min} \rightarrow 0.6\text{mm}/\text{min}$ 变化来培育单晶。在此, 使装置内气氛的氢分压依据不添加氢、或通过添加氢气而以 20Pa、40Pa、160Pa、240Pa 和 400Pa 这 6 个水平变化, 进行培育。

[0106] 沿提拉轴纵向切割所得到的单晶, 制作提拉中心轴附近包含于面内的板状试验片, 观察原生缺陷的分布。该观察, 在浸渍于硫酸铜水溶液后进行干燥, 在氮气氛中在 900°C 下加热 20 分钟, 冷却后浸渍于氢氟酸-硝酸混合液中除去表层的 Cu-硅化物层并刻蚀除去之后, 用 X 射线形貌法研究了 OSF 环的位置、各缺陷区域的分布。培育条件和单晶的研究结果示于表 1。

[0107] [表 1]

结晶 No.	氮浓度 (atoms/cm ³)	气氛中 氢分压 (Pa)	提拉速度宽度 (mm/min)		备注
			无缺陷区域	P _v 区域	
1	* -	* -	0.0384	0.0054	比较例
2	5.2×10^{10}	40	0.0442	0.0341	本发明例
3	5.8×10^{10}	160	0.0510	0.0398	本发明例
4	6.2×10^{10}	400	0.0767	0.0461	本发明例
5	* -	160	0.0502	0.0217	比较例
6	* 8.9×10^{11}	160	0.0498	0.0180	比较例
7	1.2×10^{12}	160	0.0511	0.0318	本发明例
8	4.7×10^{14}	160	0.0563	0.0485	本发明例

[0108]

[0109] * 号表示在本发明规定的范围外, 「-」未添加

[0110] 在该表 1 中, 将 OSF 区域、P_v 区域和 P₁ 区域加在一起的区域作为无缺陷区域。提拉速度宽度表示使提拉速度连续变化时的速度的宽度, 是在单晶的中心部测得的。只要在

该速度宽度的范围进行提拉,就能得到晶片面的 80%以上为该区域的单晶,在速度宽度越大的情况,晶片面内的性能的不均匀就越小,并且越容易制造。

[0111] 对表 1 的各结晶的提拉速度宽度进行比较后可知,通过向气氛中添加氢气,无缺陷区域扩大,而从 No. 1 与 No. 2 ~ No. 4 的对比中可知,通过添加氮, P_V 区域的速度宽度大幅度扩大。另外,从 No. 5 与 No. 6 ~ No. 8 的对比中可知,如果使氮添加量为 1×10^{12} (atoms/cm³) 以上,则 P_V 区域的速度宽度大幅度扩大。

[0112] [实施例 2]

[0113] 采用与实施例 1 相同的培育装置,使装置内的气氛的压力为 4000Pa,使提拉速度以 0.6mm/min → 0.3mm/min → 0.6mm/min 变化,此时,改变装置内气氛的氢分压和掺杂入结晶的碳量,培育单晶。

[0114] 对所得到的单晶,与实施例 1 同样地研究了各缺陷区域的分布。对于 OSF 密度,在干燥氧气氛中在 1100℃ 下进行了 16 小时的加热处理后,在截面进行 3 μm 的轻刻蚀,用光学显微镜观察进行了研究。培育条件和研究结果示于表 2。

[0115] [表 2]

结晶 No.	碳浓度 (atoms/cm ³)	气氛中 氢分压 (Pa)	提拉速度宽度 (mm/min)		OSF 区域 发生的 OSF 密度 (个/cm ²)	备注
			无缺陷区域	P_V +OSF 区域		
1	* -	* -	0.0384	0.0275	5.2×10^4	比较例
9	2.3×10^{16}	40	0.0438	0.0353	$< 1 \times 10^2$	本发明例
10	2.1×10^{16}	160	0.0501	0.0431	$< 1 \times 10^2$	本发明例
11	3.0×10^{16}	* 240	0.0759	0.0267	$< 1 \times 10^2$	比较例
12	* 2.3×10^{15}	160	0.0511	0.0429	4.8×10^4	比较例
13	5.5×10^{15}	160	0.0502	0.0437	$< 1 \times 10^2$	本发明例
14	1.7×10^{17}	160	0.0499	0.0428	$< 1 \times 10^2$	本发明例

[0116]

[0117] * 号表示在本发明规定的范围外。[-] 未添加

[0118] 从表 2 的 No. 1 与 No. 9 ~ No. 11 的对比中可知,通过增加装置内的氢分压,无缺陷区域扩大;通过添加碳,OSF 的发生大大降低。然而,如果氢分压超过 160Pa,则 OSF 区域减少,因此 OSF 区域 + P_V 区域的速度宽度减少,得到无缺陷并且足够的 BMD 的提拉速度宽度变窄。

[0119] 另外,由 No. 12 ~ No. 13 的相互对比可知,在碳添加量低于 5×10^{15} (atoms/cm³) 的情况下,对 OSF 发生的抑制是不充分的。

[0120] [实施例 3]

[0121] 采用与实施例 1 相同的培育装置,使装置内气氛气体压力为 4000Pa,氢分压为 160Pa,以晶片的中央部为 OSF 发生区域的 0.397mm/min 的提拉速度,按照氧浓度为 1.0×10^{18} (atoms/cm³)、 1.3×10^{18} (atoms/cm³) 的 2 个水平,对各氧浓度的水平培育了各自添加碳和未添加碳的情况的合计 4 种单晶。

[0122] 从所得到的单晶的中央部采取晶片,在干燥氧气氛中在 1100°C 下进行 16 小时加热的 OSF 发生的热处理,在截面上研究了 OSF 密度。研究结果示于图 7。

[0123] 在氧足够低的 No. 15 的情况下,实质上不发生 OSF,但在氧超过 1.2×10^{18} (atoms/cm³) 的 No. 17 中,在 OSF 区域发生多个 OSF。与此相对,即使是相同的高氧,在掺杂了 C 的 No. 18 中,在 OSF 区域也可抑制 OSF 的发生。

[0124] 产业实用性

[0125] 按照本发明的硅单晶的制造方法,由于通过用 CZ 法培育由不存在原生缺陷的无缺陷区域构成的硅单晶,将含氢原子的物质的气体添加于培育装置内的气氛气体中,以及向结晶内掺杂氮或 / 和碳,以此制造硅单晶,故可截取整个面不存在原生缺陷,由无缺陷区域构成、且 BMD 足够且均匀地形成的晶片。这样的晶片可大幅度减少在其上所形成的集成电路的特性不合格品的发生,作为应对电路的微细化和高密度化的衬底,可对制造成品率的提高作出贡献,因此可广泛应用。

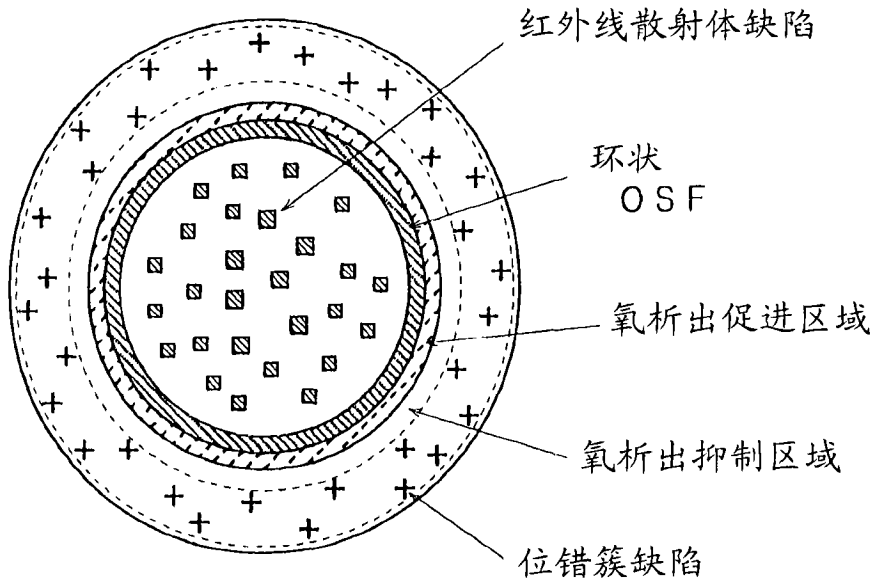


图 1

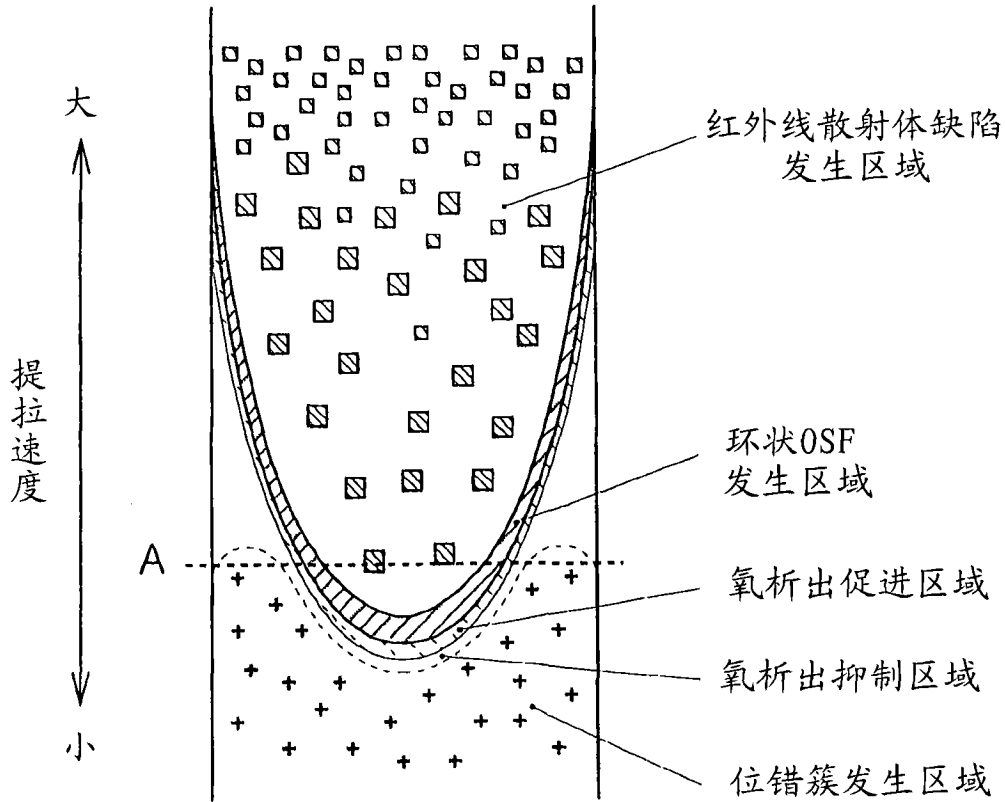


图 2

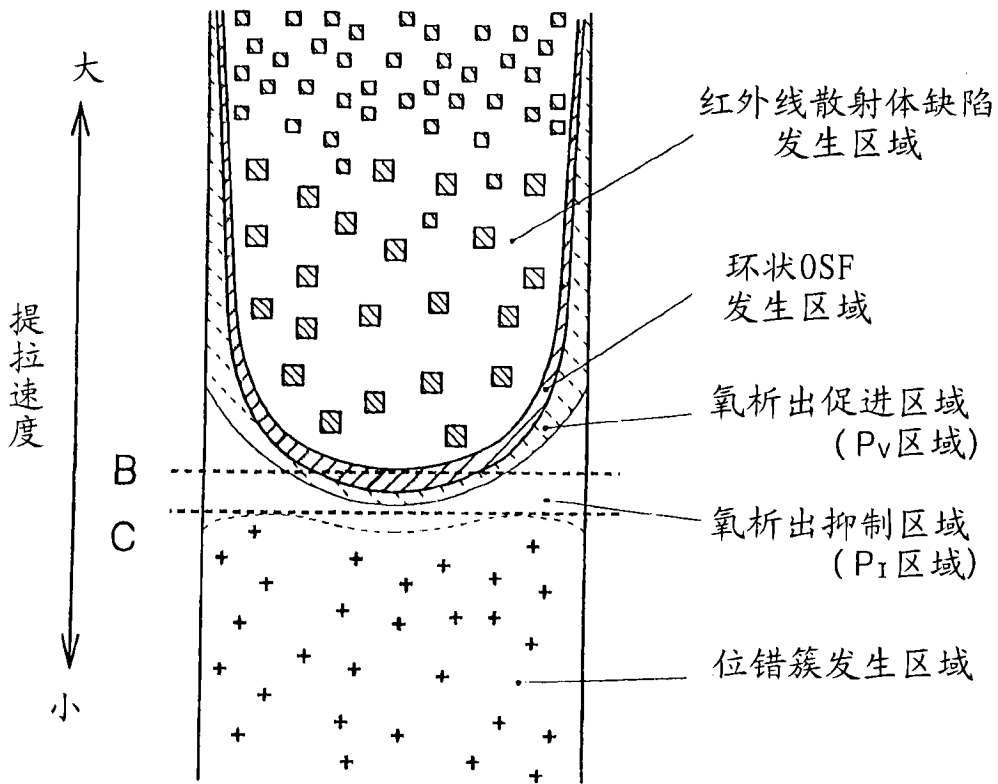


图 3

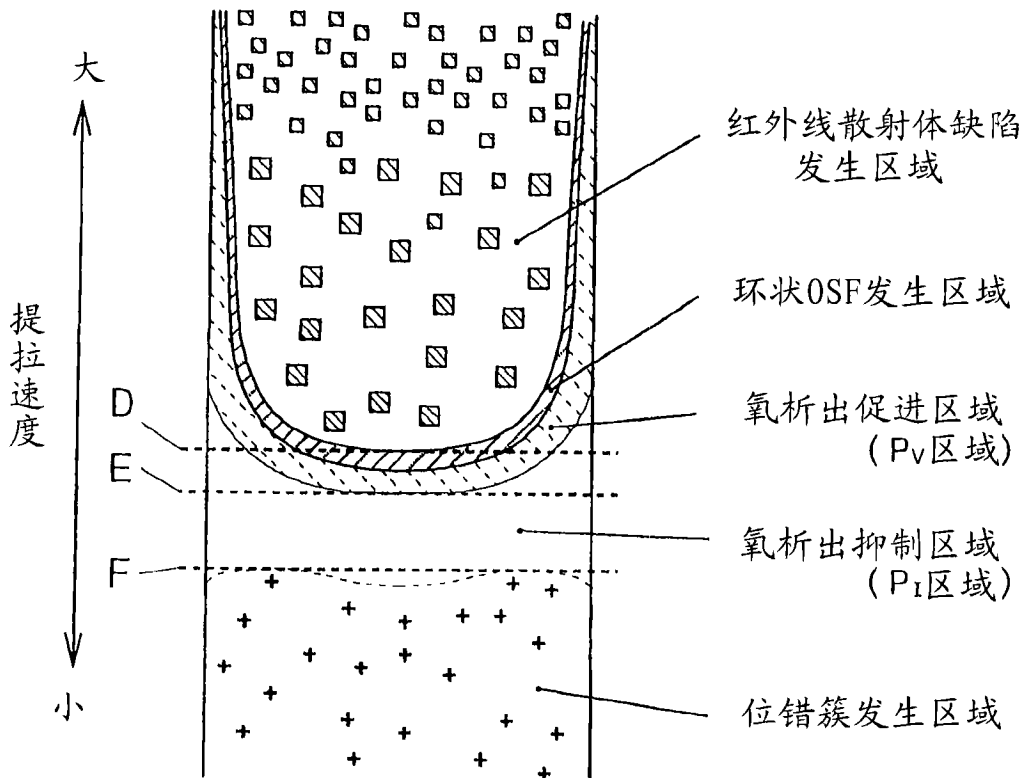


图 4

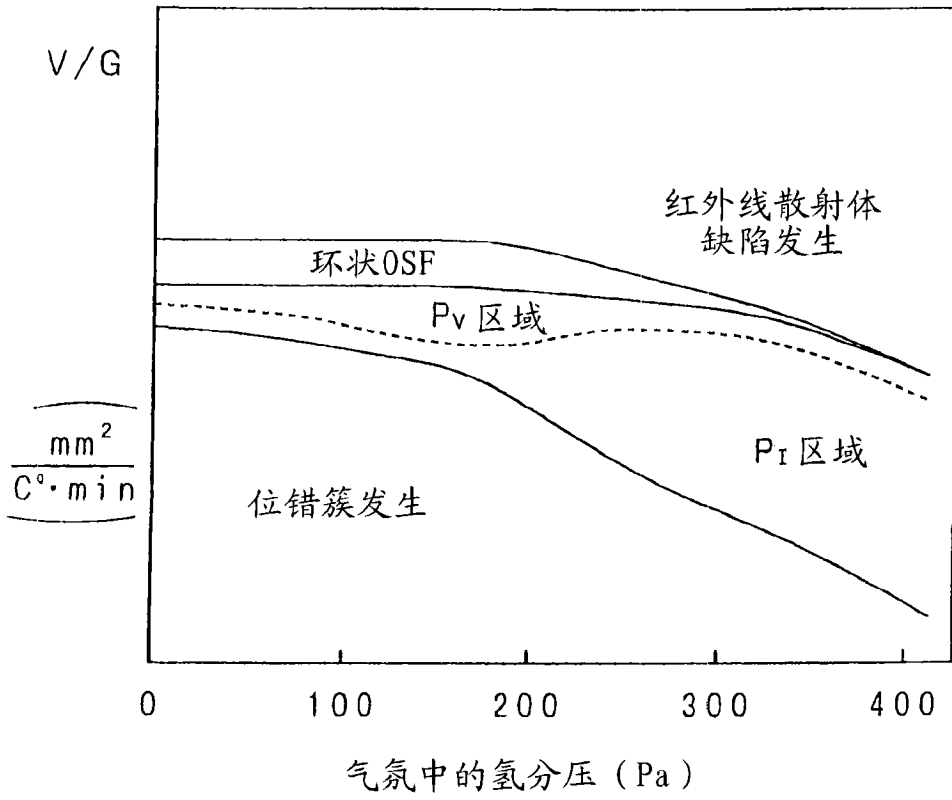


图 5

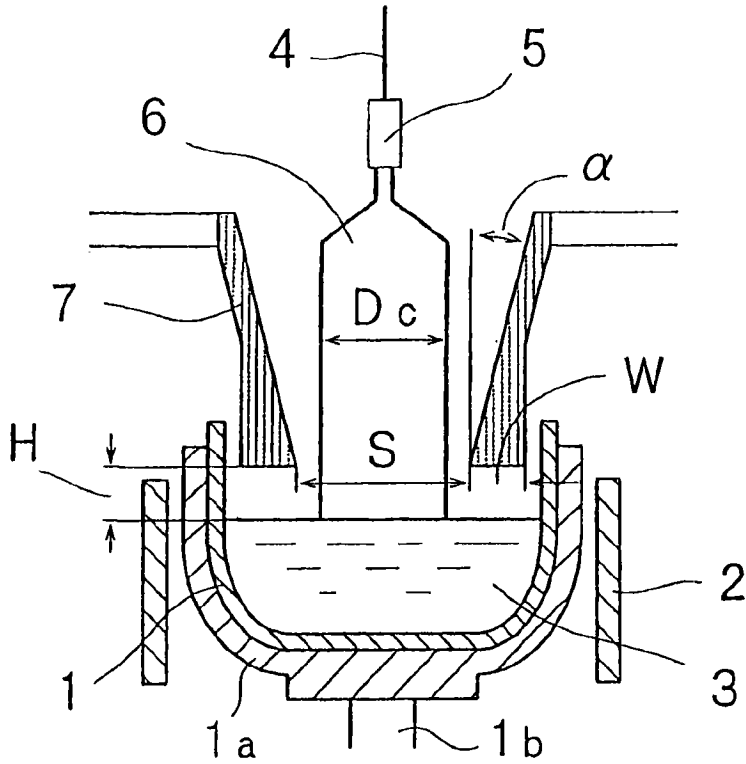


图 6

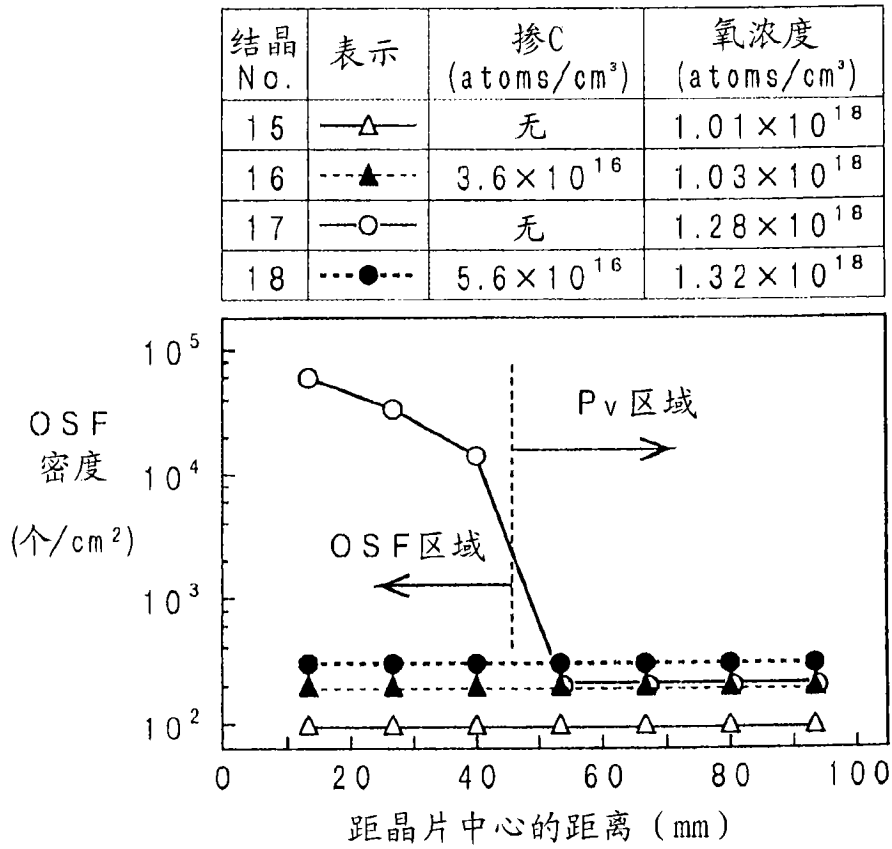


图 7