

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4233453号
(P4233453)

(45) 発行日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 O B 29/06 (2006.01)

C 3 O B 29/06 5 O 2 A

C 3 O B 15/02 (2006.01)

C 3 O B 15/02

請求項の数 55 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2003-545864 (P2003-545864)	(73) 特許権者	392026316
(86) (22) 出願日	平成14年11月12日 (2002.11.12)		エムイーエムシー・エレクトロニック・マ
(65) 公表番号	特表2005-515951 (P2005-515951A)		テリアルズ・インコーポレイテッド
(43) 公表日	平成17年6月2日 (2005.6.2)		MEMC ELECTRONIC MAT
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/036169		ERIALS, INCORPORATED
(87) 国際公開番号	W02003/044249		アメリカ合衆国63376ミズーリ州 セ
(87) 国際公開日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		ント・ピーターズ、パール・ドライブ50
審査請求日	平成17年2月24日 (2005.2.24)		1 番
(31) 優先権主張番号	10/002, 862	(74) 代理人	100100158
(32) 優先日	平成13年11月15日 (2001.11.15)		弁理士 鮫島 睦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100107180
			弁理士 玄番 佐奈恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶シリコンの溶融速度を向上させるための間欠的供給技術

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チョクラルスキー法による単結晶シリコンインゴットの成長に用いるルツボ内においてシリコン溶融物を調製する方法であって、

< a > ルツボ内で、溶融シリコン及び未溶融の多結晶シリコンからなる部分的に溶融した装入物を形成する工程であって、溶融シリコンは上側表面を有しており、未溶融の多結晶シリコンは溶融シリコンの上側表面の上方に露出する部分を有している工程；

< b > ルツボを回転させる工程；

< c > 追加の多結晶シリコンを露出する未溶融の多結晶シリコンの上へ間欠的に分配することによって、回転するルツボの中へ追加の多結晶シリコンを供給する工程であって、間欠的な分配はオン時間とオフ時間との入れ替わりを複数回行うことを含んでなり、各オン時間には、オン時間の継続中に、追加の多結晶シリコンの流れをルツボ内で部分的に溶融した未溶融の多結晶シリコン上に導くフィードデバイスを通して、追加の多結晶シリコンの流れさせることが含まれ、各オフ時間には、オフ時間の継続中に、追加の多結晶シリコンの流れを遮ることが含まれる工程；並びに

< d > ルツボ内で未溶融の多結晶シリコンと追加の多結晶シリコンとを溶融させてシリコン溶融物を形成し、そこから単結晶シリコンインゴットを成長させる工程を含んでなる方法。

【請求項 2】

チョクラルスキー法による単結晶シリコンインゴットの成長に用いるルツボ内において

シリコン溶融物を調製する方法であって、

< a > ルツボに多結晶シリコンを装入する工程；

< b > 装入したルツボを回転させる工程；

< c > 装入した多結晶シリコンを加熱して、上側表面を有する溶融シリコンと、その溶融シリコンの上側表面の上方に露出する部分を有する未溶融の多結晶シリコンを生じさせる工程；

< d > 追加の多結晶シリコンを露出する未溶融の多結晶シリコン上に間欠的に分配することによって、回転するルツボの中へ追加の多結晶シリコンを供給する工程であって、前記間欠的な分配はオン時間とオフ時間との入れ替わりを複数回行うことを含んでなり、各オン時間には、オン時間の継続中に、追加の多結晶シリコンの流れを未溶融の多結晶シリコン上に導くフィードデバイスを通して、追加の多結晶シリコンを流れさせることが含まれ、各オフ時間には、オフ時間の継続中に、追加の多結晶シリコンの流れを遮ることが含まれる工程；並びに

< e > ルツボ内で装入した多結晶シリコンと供給した多結晶シリコンとを溶融させてシリコン溶融物を形成し、そこから単結晶シリコンインゴットを成長させる工程を含んでなる方法。

【請求項 3】

チョクラルスキー法による単結晶シリコンインゴットの成長に用いるルツボ内においてシリコン溶融物を調製する方法であって、

< a > 内側壁部及び内側直径 (D) を有するルツボに多結晶シリコンを装入する工程；

< b > 装入したルツボを速度 (r) にて回転させる工程；

< c > 装入した多結晶シリコンを加熱して、上側表面を有する溶融シリコンと、その溶融シリコンの上側表面の上方に露出する部分を有する未溶融の多結晶シリコンとを生じさせる工程であって、露出する未溶融の多結晶シリコンは中心部及び幅 (d) を有しており、前記幅 (d) は溶融シリコンの上側表面と露出する未溶融の多結晶シリコンとの間の境界に沿った 2 つの点の間の最も長い距離に対応している工程；

< d > 露出する未溶融の多結晶シリコン上に、供給速度 (F) で追加の多結晶シリコンを間欠的に分配することによって、回転するルツボの中に追加の多結晶シリコンを供給し、それによって露出する未溶融の多結晶シリコンの幅 (d) を維持する工程であって、前記間欠的な分配はオン時間とオフ時間との入れ替わりを複数回行うことを含んでなり、各オン時間には、露出する未溶融の多結晶シリコン上に追加の多結晶シリコンを導くフィードデバイスを通して、時間 (t_{on}) の間に流量 (f) にて追加の多結晶シリコンを流れさせることが含まれ、各オフ時間には、フィードデバイスによる追加の多結晶シリコンの流れを、時間 (t_{off}) の間、遮ることが含まれる工程；並びに

< e > ルツボ内で装入した多結晶シリコンと追加の多結晶シリコンとを溶融させてシリコン溶融物を形成し、そこから単結晶シリコンインゴットを成長させる工程を含んでなる方法。

【請求項 4】

溶融シリコンの上側表面と未溶融の多結晶シリコンとの間の境界は、未溶融の多結晶シリコンの中心部からほぼ等しい距離にある請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

溶融シリコンの上側表面と未溶融の多結晶シリコンとの間の境界は、ルツボの内側壁部からほぼ等しい距離にある請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記ルツボの中に装入する多結晶シリコンは塊状多結晶シリコンであり、並びに、前記ルツボの中に供給される追加の多結晶シリコンは粒状多結晶シリコンである請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

装入した塊状多結晶シリコンは、シリコン溶融物の 40 重量% ~ 65 重量% を含む請求項 6 記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

多結晶シリコンの幅 (d) の範囲は、ルツボの内側直径 (D) の 65% ~ 85% である請求項 6 又は 7 記載の方法。

【請求項 9】

速度 (r) は、少なくとも 1 rpm である請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

速度 (r) の範囲は、2 rpm ~ 3 rpm である請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

供給速度 (F) は、少なくとも 1 kg / 時間 である請求項 6 ~ 10 のいずれかに記載の方法。 10

【請求項 12】

供給速度 (F) の範囲は、10 kg / 時間 ~ 20 kg / 時間 である請求項 6 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

流量 (f) は、少なくとも 1 g / 秒 である請求項 6 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

流量 (f) の範囲は、10 g / 秒 ~ 25 g / 秒 である請求項 6 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

オン時間 (t_{on}) は、少なくとも 1 秒 である請求項 6 ~ 14 のいずれかに記載の方法。 20

【請求項 16】

オン時間 (t_{on}) の範囲は、2 秒 ~ 10 秒 である請求項 6 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

オフ時間 (t_{off}) は、少なくとも 1 秒 である請求項 6 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

オフ時間 (t_{off}) は、少なくとも 5 秒 である請求項 6 ~ 17 のいずれかに記載の方法。 30

【請求項 19】

オフ時間 (t_{off}) の範囲は、10 秒 ~ 30 秒 である請求項 6 ~ 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】

オフ時間の間、安息角バルブを用いて粒状多結晶シリコンの流れを遮る請求項 6 ~ 19 のいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

フィードデバイスは、粒状多結晶シリコンを、露出する未溶融の多結晶シリコンの部分の上へ導く請求項 6 ~ 20 のいずれかに記載の方法。 40

【請求項 22】

粒状多結晶シリコンを流れさせるフィードデバイスはヴァーチカル・タイプの供給チューブであって、露出する未溶融の多結晶シリコンの中心部の直ぐ上方とはならないように配置される請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

粒状多結晶シリコンを流れさせるフィードデバイスは、スプレー・タイプの供給チューブである請求項 21 記載の方法。

【請求項 24】

粒状多結晶シリコンが分配される露出する未溶融の多結晶シリコンの部分は、ほぼ中心部から半径方向外側に、未溶融の多結晶シリコンと溶融したシリコンの上側表面との間の 50

境界へ延びるウェッジである請求項 2 1 記載の方法。

【請求項 2 5】

ウェッジは、 180° のくさび角を有する請求項 2 4 記載の方法。

【請求項 2 6】

ウェッジは、 180° 以下のくさび角を有する請求項 2 4 記載の方法。

【請求項 2 7】

ウェッジは、 $40^\circ \sim 72^\circ$ の範囲のくさび角を有する請求項 2 4 記載の方法。

【請求項 2 8】

露出する未熔融の多結晶シリコン上の各ウェッジは、直前のウェッジと実質的に重ならない請求項 2 4 ~ 2 7 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 2 9】

いずれかのウェッジの上に粒状多結晶シリコンを再堆積させる前に、露出する未熔融の多結晶シリコンの全体に粒状多結晶シリコンを堆積させる請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 0】

直前のウェッジに隣接させて、該直前のウェッジの堆積の後でのルツボの 1 つの回転の間に、後続の各ウェッジの堆積を行う請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 1】

直前のウェッジに隣接させて、該直前のウェッジの堆積の後で、ルツボの少なくとも 1 つの回転に続いて、後続の各ウェッジの堆積を行う請求項 2 9 記載の方法。

20

【請求項 3 2】

直前のウェッジにほぼ対向させ、かつ、更にもう 1 つ前回のウェッジに隣接させて、前記更にもう 1 つ前回のウェッジの堆積の後でのルツボの 1 つの回転の間に、後続の各ウェッジの堆積を行う請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 3】

直前のウェッジにほぼ対向させ、かつ、更にもう 1 つ前回のウェッジに隣接させて、前記更にもう 1 つ前回のウェッジの堆積の後でのルツボの少なくとも 1 つの回転に続いて、後続の各ウェッジの堆積を行う請求項 2 9 記載の方法。

【請求項 3 4】

露出する未熔融の多結晶シリコンの全体の上に粒状多結晶シリコンを堆積させる前に、粒状多結晶シリコンをウェッジに再堆積させる請求項 2 8 記載の方法。

30

【請求項 3 5】

チョクラルスキー法による単結晶シリコンインゴットの成長に用いるルツボ内においてシリコン溶融物を調製する方法であって、

< a > ルツボを速度 (r) にて回転させる工程；

< b > 前記回転するルツボ内で重量 w を有する消耗した溶融シリコン装入物を形成する工程であって、前記ルツボは内側壁部及び内側直径 D を有してなる工程；

< c > 消耗した溶融シリコン装入物上に多結晶シリコンを分配することによって回転するルツボの中に多結晶シリコンを供給して、溶融シリコンと未熔融の多結晶シリコンとを有する部分的装入物を形成する工程であって、溶融シリコンは上側表面を有してなり、未熔融の多結晶シリコンは溶融シリコンの前記上側表面の上方に露出する部分を有しており、露出する未熔融の多結晶シリコンは中心部及び幅 (d) を有しており、前記幅 (d) は溶融シリコンの上側表面と露出する未熔融の多結晶シリコンとの間の境界に沿った 2 つの点の間の最も長い距離に対応してなる工程；

40

< d > 露出する未熔融の多結晶シリコンの上へ追加の多結晶シリコンを間欠的に分配することによって回転するルツボの中に追加の多結晶シリコンを供給して、露出する未熔融の多結晶シリコンの幅 (d) を維持する工程であって、前記間欠的な分配はオン時間とオフ時間との入れ替わりを複数回行うことを含んでなり、各オン時間には、オン時間 (t_{on}) の継続中に、露出する未熔融の多結晶シリコン上に追加の多結晶シリコンを導くフィードデバイスによって、追加の多結晶シリコンを流量 (f) で流れさせることが含まれ、各オフ時間には、オフ時間 (t_{off}) の継続中に、フィードデバイスによる追加の多結

50

晶シリコンの流れを遮ることが含まれる工程；並びに

< e > ルツボ内で未溶融の多結晶シリコンと追加の多結晶シリコンとを溶融させて、シリコン溶融物を形成し、そこから単結晶シリコンインゴットを成長させる工程を含んでなる方法。

【請求項 3 6】

重量 w は、シリコン溶融物 の 1 5 重量 % ～ 4 0 重量 % である請求項 3 5 記載の方法。

【請求項 3 7】

未溶融の多結晶シリコンと溶融シリコンの上側表面との間の境界は、未溶融の多結晶シリコンの中心部からほぼ等しい距離にあり、かつ、ルツボの内側壁部からほぼ等しい距離にある請求項 3 5 又は 3 6 記載の方法。

10

【請求項 3 8】

ルツボに供給する多結晶シリコン及び追加の多結晶シリコンは粒状多結晶シリコンである請求項 3 5 ～ 3 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 9】

多結晶シリコンの幅 (d) は、ルツボの内側直径 (D) の 6 5 % ～ 8 5 % である請求項 3 5 ～ 3 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4 0】

速度 (r) の範囲は、1 r p m ～ 5 r p m である請求項 3 5 ～ 3 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4 1】

流量 (f) の範囲は、5 g / 秒 ～ 3 5 g / 秒である請求項 3 5 ～ 4 0 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 4 2】

オン時間 (t_{on}) の範囲は、2 秒 ～ 1 0 秒である請求項 3 5 ～ 4 1 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4 3】

オフ時間 (t_{off}) は、少なくとも 5 秒である請求項 3 5 ～ 4 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4 4】

フィードデバイスは、露出する未溶融の多結晶シリコンの部分の上へ粒状多結晶シリコンを導く請求項 3 5 ～ 4 3 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 4 5】

粒状多結晶シリコンが分配される前記露出する未溶融の多結晶シリコンの部分は、ほぼ中心部から半径方向外側に、未溶融の多結晶シリコンと溶融したシリコンの上側表面との間の境界へ延びるウェッジである請求項 3 5 ～ 4 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4 6】

ウェッジは、1 8 0 ° 以下のくさび角を有する請求項 4 5 記載の方法。

【請求項 4 7】

ウェッジは、4 0 ° ～ 7 2 ° の範囲のくさび角を有する請求項 4 5 記載の方法。

【請求項 4 8】

露出する未溶融の多結晶シリコン上の各ウェッジは、直前のウェッジと実質的に重ならない請求項 3 5 ～ 4 5 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 4 9】

いずれかのウェッジの上に粒状多結晶シリコンを再堆積させる前に、露出する未溶融の多結晶シリコンの全体に粒状多結晶シリコンを堆積させる請求項 4 8 記載の方法。

【請求項 5 0】

直前のウェッジに隣接させて、該直前のウェッジの堆積の後でのルツボの 1 つの回転の間に、後続の各ウェッジの堆積を行う請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 1】

直前のウェッジに隣接させて、該直前のウェッジの堆積の後で、ルツボの少なくとも 1

50

つの回転に続いて、後続の各ウェッジの堆積を行う請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 2】

直前のウェッジにほぼ対向させ、かつ、更にもう 1 つ前回のウェッジに隣接させて、前記更にもう 1 つ前回のウェッジの堆積の後でのルツボの 1 つの回転の間に、後続の各ウェッジの堆積を行う請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 3】

直前のウェッジにほぼ対向させ、かつ、更にもう 1 つ前回のウェッジに隣接させて、前記更にもう 1 つ前回のウェッジの堆積の後でのルツボの少なくとも 1 つの回転に続いて、後続の各ウェッジの堆積を行う請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 4】

露出する未溶融の多結晶シリコンの全体の上に粒状多結晶シリコンを堆積させる前に、粒状多結晶シリコンをウェッジに再堆積させる請求項 4 8 記載の方法。

【請求項 5 5】

チョクラスキー法によってルツボ内でシリコン溶融物から単結晶シリコンインゴットを成長させる工程を更に含んでなる請求項 1、2、3 及び 3 5 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

本発明は、一般に、単結晶シリコンの製造、特に、シリコン溶融物(silicon melt)を調製しながら粒状多結晶シリコンを供給する方法に関する。

【0002】

超小型回路(microelectronic circuit)を製造するための大部分の単結晶シリコンは、チョクラスキー(Cz)法によって製造されている。この方法では、ルツボ内で多結晶シリコン(ポリシリコン)溶融させ、そのシリコン溶融物の中に種結晶を浸し、種結晶の引き上げを、インゴットに所望される直径を達成して、その直径で単結晶を成長させるのに十分な方法で行う。シリコン溶融物を形成するために溶融させる多結晶シリコンは、一般に、Siemens法によって調製された不規則な形状の多結晶シリコン塊(polysilicon chunk)であるか又は、流動床反応プロセスによって典型的に調製され、全体として球形形状とされた流動性の粒状多結晶シリコンである。塊状及び粒状多結晶シリコンの製造及び特徴は、F.Shimuraの「Semiconductor Silicon Crystal Technology」第 1 1 6 ~ 1 2 1 頁、Academic press (サンディエゴ、カリフォルニア、1 9 8 9 年) 及びその中に引用されている各文献に詳細に説明されている。

【0003】

ルツボの中への塊状多結晶シリコンの最初の装入及びその溶融は、単結晶シリコンインゴットに望ましくない不純物や欠陥を導入する可能性がある。例えば、ルツボに最初に塊状多結晶シリコンの全量を装入する場合には、全量が装入された塊状多結晶シリコンの縁部がルツボの壁部を削ったり若しくは抉ったりして、ルツボに損傷を与えたり、又はシリコン溶融物内に懸濁若しくは浮遊するルツボ(材料)の粒状物を生じたりし得る。これらの不純物は、単結晶内に転位(dislocation)を生じる可能性を著しく増大させたり、転位のない単結晶(dislocation-free single crystal)の製造の歩留り及び処理量を低下せたりする。最初の装入の間に塊状多結晶シリコンを注意深く配置すると、熱的ストレスを最小にすることができる。しかしながら、溶融が進行すると、装入物は位置ずれを生じたり又は塊状多結晶シリコンの下側部分が溶融したりして、溶融物の上方のルツボ壁に未溶融の材料の固着物(stuck)の「ハンガー(hanger)」や、溶融物上のルツボ壁の対向する側壁の間に未溶融の材料の橋かけの「ブリッジ(bridge)」が形成されたりし得る。装入材料が位置ずれを生じたり、「ハンガー」や「ブリッジ」が潰れたりすると、溶融シリコンを飛散させたり、及び/又は、ルツボに対して機械的ストレス(mechanical stress)による損傷を生じたりし得る。更に、1 0 0 % 塊状多結晶シリコンを最初に装入することは、そのような塊状材料の充填密度が低いことによって、装入し得る材料の体積を制限すること

10

20

30

40

50

にもなる。体積の制限は、単結晶の処理量に直接的な影響を及ぼす。

【 0 0 0 4 】

チョクラルスキー法ルツボに、粒状多結晶シリコンの全量を最初に装入する場合にも、問題は存在する。粒状多結晶シリコンは熱伝導率が低いので、粒状多結晶シリコンを熔融するためには大量の電力を必要とする。そのような大量の熔融電力(meltdown-power)にさらすことによってルツボ内にもたらされる熱的ストレス(thermal stress)は、ルツボに歪みを生じさせたり、ルツボ材料の粒状物を遊離させたり又は熔融物中に浮遊させたりし得る。これらの熱的ストレスは、機械的ストレスと同様に、欠陥のない結晶の製造(zero-defect crystal production)の歩留り及び処理量を低下させ得る。従って、熱的ストレスを避けるため、100%粒状多結晶シリコンの装入物は一般により小さい寸法のものであつて、それによって全体の処理量が低下し得る。

10

【 0 0 0 5 】

ルツボに最初に装入する多結晶シリコンが塊状のものであっても粒状のものであっても、多くの方法において、熔融シリコンの量を増加させるために、供給/計量システム(feeding/metering system)を用いて熔融物に多結晶シリコンを加えることが望ましい。そのような追加の補給多結晶シリコンの装入物を用いることは、バッチ式、半連続式又は連続式のプロセスシステムについて知られている。例えば、バッチ式のシステムにおいて、最初の多結晶シリコン装入物が熔融した後の体積の減少分に関して、存在している熔融物に追加のシリコンを装入して、ルツボの最大能力での運転を達成することができる。日本国実願昭50-11788号(1975年)を参考にすることができる。半連続式及び連続式

20

【 0 0 0 6 】

粒状多結晶シリコンは、一般に、その流動性の形態のために、バッチ式、半連続式及び連続式チョクラルスキー法システムに補給するために選択される材料であるが、それには問題点がない訳ではない。米国特許第5,037,503号においてKajimotoらによって開示されているように、シランプロセスによって製造された粒状多結晶シリコンは、その粒状多結晶シリコンを熔融シリコンの中に入れると、そのシリコン粒状物が炸裂(burst)又は爆発(explode)を生じるのに十分な程度の水素を含有している。多結晶シリコン粒状物が炸裂又は爆発すると、まき散らされたシリコン小滴はルツボや結晶引き上げ装置のその他の部品の表面に堆積し、それらは熔融シリコンの中に落下して、結晶の成長を中断させたりし得る。この問題点の解決手段として、Kajimotoらは、粒状多結晶シリコンを、独立した加熱装置内で、 H_2 の濃度が7.5重量ppm(210ppma)又はそれ以下となるまで、不活性ガス雰囲気内で予熱(preheat)することによって、粒状多結晶シリコンの水素含量を低下させることを提案している。このアプローチは粒状物が爆発しようとする力を低下させるのであるが、その現象を無くするものではない。炸裂現象は、1重量ppm(28ppma)以下の水素濃度を有する粒状多結晶シリコンであっても起こり得る。今日、約0.4~約0.7重量ppm(11~20ppma)の範囲の水素濃度を有する粒状多結晶シリコンが商業的な量で利用可能となっている。

30

40

【 0 0 0 7 】

この問題点のもう1つの解決手段は、Holderによって米国特許第5,588,993号に開示されている。その手段は、塊状多結晶シリコンを部分的に熔融させた後、塊状多結晶シリコンの露出する未熔融の部分に、粒状多結晶シリコンを連続的に供給するというものである(第4欄、第66行~第5欄、第4行)。粒状多結晶シリコンの供給は、粒状多結晶シリコンが約1200より高い温度に達し、熔融する前にその温度で約30秒間留まることができるような速度で行われる。この方法で粒状多結晶シリコンを加熱すると、シリコン熔融物中に加える前に、粒状多結晶シリコンを脱水素化することができる。そのようなアプローチの特徴よりも好ましさの程度は劣るが、粒状多結晶シリコンの連続的供給

50

を比較的遅い速度（例えば、約 8 ~ 12 kg / 時間）に制限するアプローチもある。そのようなアプローチは、供給の時間を長くし、従ってシリコン溶融物を調製するために必要な時間を増大させる。例えば、80 kg のシリコン溶融物を調製するために必要な時間は約 7 ~ 8 時間であって、特に粒状多結晶シリコンフィードの平均水素含量は約 10 ppm を超えるので、結晶引き上げ装置の処理量を低減させることになる。100 kg 及び 120 kg のシリコン溶融物については、典型的な溶融時間はそれぞれ 10 時間及び 12 時間である。この比較的遅い供給速度は、大部分は上述したルツボの制約によるものである。特に、粒状多結晶シリコンの溶融時間を増加させるのに必要な電力によって、ルツボに歪みが生じたり、又は、溶融物内にルツボ材料の粒状物を浮遊させる結果が生じ得る。

【0008】

10

その結果、多結晶シリコンをより迅速に溶融させてシリコン溶融物を調製しながら、その溶融物から製造される転位のない単結晶シリコンインゴットの歩留りを維持することができる方法に対する必要性が存在し続けている。

【0009】

発明の概要

この発明の目的には、多結晶シリコンをより迅速に溶融させてシリコン溶融物を調製する方法を提供すること；その溶融物から製造される転位のない単結晶シリコンインゴットの歩留りを維持する単結晶の供給及び溶融方法を提供すること；供給される粒状多結晶シリコンを、シリコン溶融物の中に入れる前に、脱水素化させる供給方法を提供すること；並びに、多結晶シリコンが供給される部位を制御する方法を提供することが含まれる。

20

【0010】

従って、簡単には、この発明は、チョクラスキー法によって単結晶シリコンインゴットを成長させるのに用いるルツボ内でシリコン溶融物を調製する方法に関する。この方法は、ルツボ内で部分的に溶融した装入物を形成することを含む。部分的に溶融した装入物は、溶融したシリコンの部分と未溶融の多結晶シリコンの部分とを有している。溶融したシリコンは上側表面を有しており、未溶融の多結晶シリコンは溶融したシリコンの上側表面の上方の露出する部分を有している。この方法は、更に、ルツボを回転させること、並びに、供給される多結晶シリコンを露出する未溶融の多結晶シリコンの上へ間欠的に分配することによって、回転するルツボの中へ多結晶シリコンを供給することを含む。間欠的な分配には、オン時間(on-period)とオフ時間(off-period)との入れ替わりを複数回行うことが含まれる。各オン時間には、オン時間の継続中に、供給される多結晶シリコンの流れを未溶融の多結晶シリコン上に導くフィードデバイスによって、供給される多結晶シリコンを流れさせることが含まれる。各オフ時間には、オフ時間の継続中に、供給される多結晶シリコンの流れを遮ることが含まれる。この方法には、更に、未溶融の多結晶シリコンと供給した多結晶シリコンとを溶融させて、シリコン溶融物を形成することが含まれる。

30

【0011】

この発明は、ルツボ内でシリコン溶融物を調製する方法にも関する。この方法には、ルツボに多結晶シリコンを装入すること、及び、装入したルツボを回転させることが含まれる。装入した多結晶シリコンに熱を適用して、上側表面を有する溶融シリコンと、その溶融シリコンの上側表面の上方に露出する部分を有する未溶融の多結晶シリコンを生じさせる。その後、露出する未溶融の多結晶シリコン上に、供給される多結晶シリコンを間欠的に分配することによって、回転するルツボの中へ多結晶シリコンを供給する。間欠的な分配には、オン時間とオフ時間との入れ替わりを複数回行うことが含まれており、各オン時間には、オン時間の継続中に、供給される多結晶シリコンの流れを未溶融の多結晶シリコン上に導くフィードデバイスを通して、供給される多結晶シリコンを流れさせることが含まれ、各オフ時間には、オフ時間の継続中に、供給される多結晶シリコンの流れを遮ることが含まれる。装入した多結晶シリコンと供給した多結晶シリコンとを溶融させて、シリコン溶融物を形成する。

40

【0012】

50

この発明は、チョコラルスキー法によって単結晶シリコンインゴットを成長させるために用いるルツボの中でシリコン溶融物を調製する方法にも関する。この方法は、内側壁部及び内側直径（ D ）を有するルツボに多結晶シリコンを装入すること、並びに、装入したルツボを速度（ r ）にて回転させることを含む。装入した多結晶シリコンに熱を適用して、上側表面を有する溶融シリコンの部分と、その溶融シリコンの上側表面の上方に露出する部分を有する未溶融の多結晶シリコンの部分とを生じさせる。露出する未溶融の多結晶シリコンは中心部及び幅（ d ）を有しており、前記幅（ d ）は溶融シリコンの上側表面と露出する未溶融の多結晶シリコンとの間の境界に沿った2つの点の間の最も長い距離に対応する。この方法は、露出する未溶融の多結晶シリコン上に、供給速度（ F ）で多結晶シリコン塊の一部を間欠的に分配することによって、回転するルツボの中に多結晶シリコン塊を供給し、それによって、露出する未溶融の多結晶シリコンの幅（ d ）を維持することを更に含む。間欠的な分配には、オン時間とオフ時間との入れ替わりを複数回行うことが含まれている。各オン時間には、露出する未溶融の多結晶シリコン上に多結晶シリコンを導くフィードデバイスを通して、時間（ t_{on} ）の間に流量（ f ）で多結晶シリコンを流れさせることが含まれる。各オフ時間には、フィードデバイスによる多結晶シリコンの流れを、時間（ t_{off} ）の間、遮ることが含まれる。同様に、装入した多結晶シリコンと供給した多結晶シリコンとを溶融させて、シリコン溶融物を形成する。

【0013】

この発明は、ルツボ内でシリコン溶融物を調製する方法にも関する。この方法には、内側壁部及び内側直径（ D ）を有するルツボを速度（ r ）にて回転させて、その回転するルツボ内で消耗した溶融シリコンチャージ（装入物）を形成し、その消耗した溶融シリコンチャージは重量 w を有することが含まれる。この方法は、消耗した溶融シリコンチャージ上に多結晶シリコンを分配して、溶融シリコンと未溶融の多結晶シリコンとを有する部分的チャージ（部分的装入物）を形成することによって、回転するルツボの中に多結晶シリコンを供給することを更に含む。溶融シリコンは上側表面を有している。未溶融の多結晶シリコンは、溶融シリコンの上側表面の上方に露出する部分を有しており、露出する未溶融の多結晶シリコンは中心部及び幅（ d ）を有しており、前記幅（ d ）は溶融シリコンの上側表面と露出する未溶融の多結晶シリコンとの間の境界に沿った2つの点の間の最も長い距離に対応する。この方法は、更に、露出する未溶融の多結晶シリコンの上へ多結晶シリコンを間欠的に分配して、回転するルツボの中に多結晶シリコンを供給し、それによって、露出する未溶融の多結晶シリコンの幅（ d ）を維持することを含む。間欠的な分配には、オン時間とオフ時間との入れ替わりを複数回行うことが含まれている。各オン時間には、露出する未溶融の多結晶シリコン上に多結晶シリコンを導くフィードデバイスを通して、時間（ t_{on} ）の間に流量（ f ）にて多結晶シリコンを流れさせることが含まれる。各オフ時間には、フィードデバイスによる多結晶シリコンの流れを、時間（ t_{off} ）の間、遮ることが含まれる。この方法は、未溶融の多結晶シリコンと間欠的に分配した多結晶シリコンとを溶融させて、シリコン溶融物を形成することを更に含む。

【0014】

この発明のその他の目的及び特徴は、一部は明らかであり、また一部は以下の説明によって指摘する。

【0015】

発明についての説明

この発明では、チョコラルスキー法（CZ）ルツボの中で部分的に溶融した装入物(charge)を形成し、その部分的に溶融した装入物は溶融シリコンと未溶融の多結晶シリコンとを含んでなり、溶融シリコンは上側表面を有しており、並びに、未溶融の多結晶シリコンは前記溶融シリコンの上側表面の上方に露出する部分を有している。一般に、部分的に溶融した装入物は、以下の方法：< a > 最初に、ルツボに多結晶シリコンを装入し、装入した多結晶シリコンを加熱して溶融シリコンと未溶融の多結晶シリコンとを形成すること；並びに/又は、< b > 消耗した溶融シリコン上に多結晶シリコンを供給して、溶融シリコンと未溶融の多結晶シリコンとを有する部分的装入物を形成すること、の1つ又は組合せ

によって形成される。本発明によれば、十分に溶融したシリコンを調製するために必要な時間の総和を、連続的供給方法と比べて好ましくは短縮する方法にて、露出する未溶融の多結晶シリコン上に多結晶シリコンを間欠的に分配することによって、ルツボの中へ追加の多結晶シリコンが供給される。以下、図面を参照しながら本発明について説明するが、複数の図面にわたって、同様の部材には同じ符号を付している。

【0016】

図1を参照すると、標準的なチョクラルスキー法ルツボ20の中へ多結晶シリコン10が装入されている。最初の装入には、粒状多結晶シリコン又は塊状多結晶シリコンのいずれであっても用いることができるが、塊状多結晶シリコンが好ましい。最初の装入に粒状多結晶シリコンを用いると、単結晶シリコンインゴット内に生成する大きな空洞欠陥(void defects)の発生率が比較的高くなり、製造の歩留りが比較的低くなる結果を生じ得る。ルツボ20の底部24にて、粒状多結晶シリコンがガス、例えばアルゴン又は水素をトラップし、これらのガスが結晶の成長の間の比較的後の段階で、シリコン溶融物の中に気泡として遊離すると考えられている。気泡の一部が結晶成長境界において結晶に付着し、従って空洞欠陥が生成する。最初の装入に塊状多結晶シリコンを用いると、これらの空洞欠陥の生成が避けられ、一般により高い歩留まりが得られる。

【0017】

ルツボ内に最初に装入する多結晶シリコンの量は、単結晶シリコンインゴットの品質及び製造歩留まりに関して最適化することが好ましい。ルツボ内に装入する塊状多結晶シリコンの量が多すぎると、より高い機械的ストレスが発生して、装入物が位置ずれしたり、ブリッジを形成したり、又はハンガーを形成したりする可能性が高くなる。粒状多結晶シリコンが好ましいとする経済的有用性又は他のファクターによっても、最初の装入における塊状多結晶シリコンの量を最小にすることが勧められる。しかしながら、装入する塊状多結晶シリコンの量が少なすぎる場合には、装入物の溶融に必要な電力量が著しく大きくなる。そのように高い出力を用いることに伴うより高い壁部温度は、早すぎるルツボの劣化をまねくことになり得る。これらのファクターに加えて、ルツボの構成、ホットゾーンの構成、及び製造する結晶生成物の種類によって、最初の装入量は変動し得る。塊状多結晶シリコンの最初の装入物の重量は、溶融物全体の重量の約40%～約65%であることが好ましく、溶融物全体の重量の約50%～約60%であることがより好ましい。

【0018】

塊状多結晶シリコンの最初の装入物は、多結晶シリコン10の中心部12を縁部14よりも高くして、ルツボ内に配することが好ましい。例えば、全体で80kgの装入物の内の初期装入物40kgを調製する場合、中心部は縁部よりも約23.5～約31mm高くすることが好ましい。塊状多結晶シリコンを好ましい量で最初に装入することと共に、この好ましい配置を行うことによって、縁部14における塊状多結晶シリコンの高さが、できあがったシリコン溶融物の高さよりも低くなることが確保され、これによってシリコン溶融物の上方にハンガー及び/又はブリッジが生成することが防止される。溶融の間、ルツボ20の配置を、ルツボの頂部側縁部22が側方ヒータ32の頂部側縁部32よりも約10～80mm、好ましくは約50mm高くなるようにする。このようなルツボの配置は、溶融持続時間の間、一定に維持することが好ましい。

【0019】

図2に示すように、(ルツボを回転速度(r)で回転させながら、)装入した多結晶シリコン10を加熱して、溶融したシリコン16及び未溶融の多結晶シリコン11を生じさせる。溶融したシリコン16は上側表面18を有しており、その上方に未溶融の多結晶シリコン11が露出している。露出する未溶融の多結晶シリコン11は中心部12を有しており、また、溶融したシリコンの上側表面と露出する未溶融の多結晶シリコンとの間の境界53に沿った2つの点の間の最も長い距離に対応する幅52を有している。境界53は実質的に円形であることが好ましい。別の表現をすると、境界53は露出する未溶融の多結晶シリコンの中心部12からほぼ等しい距離にあって、変動範囲は約20%以下、好ましくは約10%以下であることが好ましい。露出する未溶融の多結晶シリコン11は、本

質的には溶融シリコン 16 に包囲されているアイランド（島、island）であって、これは側方ヒータ 30 を用いてルツボ 20 を加熱することによって形成される。例えば、20 インチ（約 51 cm）の直径のルツボ内で、最初の装入物 40 kg の塊状多結晶シリコンを部分的に溶融させるためには、側方ヒータ 30 は 118 kW の出力レベルに維持される。露出する未溶融の多結晶シリコンの状態はルツボの中で変動し得る（即ち、アイランドは浮遊しているため動き得る）のであるが、ルツボの中央軸 50 は、露出する未溶融の多結晶シリコンの中心部 12 を通る（例えば、約 5 cm の範囲内を通る）ことが好ましい。従って、境界 53 は、ルツボの内側壁部 21 から好ましくはほぼ等しい距離にとどまる（変動範囲は約 20 % 以下、好ましくは約 10 % 以下である）ことが好ましい。

【0020】

多結晶シリコンのアイランドを形成するために最初に装入した多結晶シリコンを溶融させる程度は、溶融シリコン 16 と未溶融の多結晶シリコン 11 との相対的な量に関連して特に決められる。この尺度によれば、部分的に溶融させた装入物中における溶融シリコン 16 の未溶融の多結晶シリコン 11 に対する割合は、約 3 : 2 ~ 約 4 : 1 の重量比の範囲である。別法として、ルツボの直径に関連して溶融の程度を決めることもできる。露出する未溶融の多結晶シリコンの幅（d）52 は、ルツボの直径（D）の約 65 % ~ 約 85 % の範囲であることが好ましく、ルツボの直径の約 75 % であることがより好ましい。40 kg の装入物は、上述のヒータ出力値を用いて約 4 時間で部分的に溶融される。

【0021】

本発明によれば、ルツボの中で最初の装入物を部分的に溶融させた後、露出する未溶融の多結晶シリコンの上に多結晶シリコンを間欠的に分配することによって、ルツボの中に追加の多結晶シリコンを供給し、露出する未溶融の多結晶シリコンの幅（d）が上述した値の範囲内に維持される。間欠的な分配には、複数回のオン時間とオフ時間との交替（入れ替わり）を行うことが含まれる。各オン時間には、露出する未溶融の多結晶シリコン上に多結晶シリコンを導くフィードデバイスを通して、時間（ t_{on} ）の間に流量（f）にて多結晶シリコンを流れさせることが含まれており、各オフ時間には、多結晶シリコンの流れを、時間（ t_{off} ）の間、遮ることが含まれる。間欠的な分配の流量（f）、オン時間（ t_{on} ）の長さ及びオフ時間（ t_{off} ）の長さによって、ルツボの中への多結晶シリコンの供給を供給速度（F）で行われる。

【0022】

既に説明したように、ルツボを過熱(over heating)することによってルツボに損傷を与えることを伴わない最も効率的な溶融のために、ルツボ直径の約 65 % ~ 約 85 % の範囲のアイランドの直径、より好ましくはルツボ直径の約 75 % のアイランドの直径を維持して、露出する未溶融の多結晶シリコン上に多結晶シリコンを供給するように、上述したフィードパラメータを制御することが好ましい。特に、アイランドが大きくなり過ぎた場合（例えば、ルツボ直径の約 85 % より大きい場合）には、アイランドがルツボの壁部に接触して、ヒートシンク作用（即ち、固体シリコンの放射率は液体シリコンの放射率に比べてより高いという作用）のために、「フリーズ・オーバー(freeze over)」を生じ得る。他方で、アイランドが小さすぎる場合（例えば、ルツボ直径の約 65 % 以下である場合）には、必要な温度以上に過熱されて、ルツボが損傷を受け得る。

【0023】

今日までの実験的結果は、ルツボの回転速度（r）は少なくとも約 1 rpm であり、粒状多結晶シリコンの流量（f）は少なくとも約 1 g / 秒であり、各オン時間の長さ（ t_{on} ）は少なくとも約 1 秒であり、各オフ時間の長さ（ t_{off} ）は少なくとも約 1 秒であり、間欠的に分配される粒状多結晶シリコンの供給速度（F）は少なくとも約 1 kg / 時間であることを示唆している。回転速度（r）は、好ましくは約 1 rpm ~ 約 5 rpm であり、より好ましくは約 2 rpm ~ 約 3 rpm の範囲である。粒状多結晶シリコンの流量（f）は、約 5 g / 秒 ~ 約 35 g / 秒であることが好ましく、約 10 g / 秒 ~ 約 25 g / 秒であることがより好ましい。各オン時間の長さ（ t_{on} ）は、約 2 秒 ~ 約 10 秒の範囲であることが好ましく、約 4 秒 ~ 約 10 秒であることがより好ましい。各オフ時間の長さ

10

20

30

40

50

(t_{off}) は、少なくとも約 5 秒であることが好ましく、約 10 秒～約 30 秒であることがより好ましく、約 10 秒～約 20 秒であることが更により好ましく、約 10 秒～約 15 秒であることが更により好ましい。間欠的に分配する粒状多結晶シリコンの流量 (F) は、1.5 kg/時～約 65 kg/時の範囲であることが好ましく、5 kg/時～約 30 kg/時の範囲であることがより好ましく、10 kg/時～約 20 kg/時の範囲であることが更により好ましい。

【0024】

露出する未溶融の多結晶シリコン上に供給される多結晶シリコンは、粒状多結晶シリコンであることが好ましい。その粒状多結晶シリコンは、ダスト分を含まないことが好ましく、粒状物の 90% (重量%) は約 400 μm ～約 1400 μm の範囲の寸法分布を有することが好ましい。本発明の好ましい態様において用いる粒状多結晶シリコンの種類及び水素濃度は、供給速度及びその他のパラメーターを制御して適切な脱水素化が確保される限り、あまり重要ではない。本発明では、約 500 ppm a までの濃度を含めて、広い範囲の水素濃度を有する粒状多結晶シリコンを用いることができる。未溶融の多結晶シリコン上に供給される粒状多結晶シリコンの水素濃度は、約 400 ppm a 以下であることが好ましく、50 ppm a 以下であることがより好ましく、約 20 ppm a 以下であることが最も好ましい。

【0025】

本発明の方法に従ってシリコン溶融物を形成する場合、一般に安息角バルブ (angle of repose valve) と称されるバルブを有する分配デバイスを用いて、粒状多結晶シリコンの流れ又は計量を制御することが好ましい。クリスタル・グロウス・システムズ社 (Crystal Growth Systems) (ハナウ (Hanau)、ドイツ) から市販されており、Boone らの米国特許第 5,059,410 号により詳細に説明されているデバイスを用いて本発明を実施することが好ましい。安息角バルブを有するデバイスを用いることの利点には、磨り減らす作用を有する (abrasive) 粒状多結晶シリコンによる摩耗を減らすことによって、より長い装置寿命と、成長させたシリコンインゴットのより高い純度とがもたらされることがある。

【0026】

露出する未溶融の多結晶シリコン上に粒状多結晶シリコンを供給する方法を制御することによっても、溶融は更に影響を受け得るということが見出されている。特に、本発明の方法に関して、露出する未溶融の多結晶シリコンの離れた部分に多結晶シリコンの流れを導く方法で、多結晶シリコンを供給することが好ましい。対照的に、例えば、Holder によって米国特許第 5,588,993 号に開示されているような連続的供給方法によれば、露出する未溶融の多結晶シリコンの中心部に多結晶シリコンを分配して、安息角に対応する傾斜を有する未溶融の多結晶シリコンの円錐形状の塊が形成される。粒状多結晶シリコンを円錐の中心部 (頂部) に供給すると、粒状多結晶シリコンはランダムな経路に沿って、円錐の側面の斜面を移動する。

【0027】

本発明の 1 つの態様では、図 2 及び 3 に示すように、露出する未溶融の多結晶シリコン上に多結晶シリコンが供給される。特に、粒状多結晶シリコン 40 は、ヴァーチカル・タイプの石英ガラス供給チューブ (例えば、クォーツ・サイエンティフィック社 (Quartz Scientific、クリーブランド、オハイオ州) から市販されている装置によって、露出する未溶融の多結晶シリコン上に供給されている。粒状多結晶シリコンを供給する前及び供給する間、供給チューブ 42 は、ルツボ 20 の中央線 50 からわずかに位置ずれ (例えば、約 10 mm～約 20 mm) させて、及び/又は露出する未溶融の多結晶シリコン 11 の中心部 12 の直ぐ上方からわずかに離して、動くように配置してある。上述したように、部分的に溶融した装入物が形成された場合に、供給を開始する。ヴァーチカル・タイプの供給チューブ 42 を中心部から位置ずれ (off-center) させて配置することによって、粒状多結晶シリコン 40 は、露出する未溶融の多結晶シリコン全体の上にランダムに堆積するのではなく、むしろ露出する未溶融の多結晶シリコンの一部の上に堆積することになる。その位置は、未溶融の多結晶シリコンの中心部 12 付近から、未溶融の多結晶シリコンと溶

10

20

30

40

50

融したシリコンの上側表面との間の境界 6 1 へ延びるウェッジ 6 3 であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

中心部から位置ずれさせた供給チューブ 4 2 と組み合わせて、溶融パラメーター（例えば、ヒータ出力、回転速度、オン時間の長さ、オフ時間の長さ、流量等）を制御することによって、粒状多結晶シリコンは、露出する未溶融の多結晶シリコン 1 1 の表面 1 3 上に、粒状多結晶シリコン 4 0 の安息角に等しいアイランド 4 4 の傾斜にて、アイランド 4 4 を形成することが好ましい。エムイーエムシー・エレクトリック・マテリアルズ・インコーポレイテッドから入手できる粒状多結晶シリコンについては、安息角は約 3 1 度である。粒状多結晶シリコン 4 0 の粒がアイランド 4 4 の上にある間に、粒の温度は素早く上昇して、粒が溶融シリコン 1 6 の中に浸るようになる前に、急速な脱水素化が行われる。粒状多結晶シリコンの脱水素化は、チョクラルスキー法ルツボ内でシリコン溶融物を調製するためにこの技術分野において知られているものと同様の種類の雰囲気条件、一般に不活性ガス下で行うことができる。脱水素化の後では、粒状シリコンの水素濃度は、シリコンの融点におけるシリコン中の水素の飽和濃度よりも低い。即ち、脱水素化の後の水素の濃度は、1 p p m a (0 . 0 3 6 重量 p p m) 以下である。

10

【 0 0 2 9 】

本発明のもう 1 つの態様では、図 6 及び 7 に示すように、露出する未溶融の多結晶シリコンの上に、多結晶シリコンを供給する。特に、水平方向要素(horizontal component)を有しており、その向きに動いて多結晶シリコンのスプレーを形成するスプレー・タイプ石英ガラス供給チューブ 6 0 (Crystal Growth Systems社(ハナウ、ドイツ)から市販されている)を通して、露出する未溶融の多結晶シリコン 1 1 の上に粒状多結晶シリコン 4 0 が供給される。ヴァーチカル・タイプの供給チューブ 4 2 を用いて調製されるウェッジよりも一般的に大きいウェッジ 6 4 において、露出する未溶融の多結晶シリコン 1 1 上に多結晶シリコンのスプレーが堆積するように、スプレー・タイプ石英ガラス供給チューブ 6 0 をルツボ 2 0 の上方に位置させることが好ましい。

20

【 0 0 3 0 】

本発明の方法によれば、溶融プロセス(melt down process)は、露出する未溶融の多結晶シリコン上に堆積するウェッジのパターン及び粒状多結晶シリコンのウェッジの寸法を調節することによって更に変更することもできる。露出する未溶融の多結晶シリコン上に供給する多結晶シリコンのウェッジの寸法は、オン時間 (t_{on}) の長さ及び回転速度によって大部分は決められる。例えば、ルツボを約 2 r p m の速度 (r) にて回転させながら、約 7 . 5 秒のオン時間 (t_{on}) の長さで粒状多結晶シリコンを供給すると、約 9 0 ° のくさび角を有するウェッジが生成する。ウェッジは約 1 8 0 ° 以下のくさび角を有することが好ましい。特定の結晶引き上げ操作のプロセス条件に応じて、ウェッジの寸法はほぼ無限に変化させることができる。しかしながら、今日までの経験によれば、くさび角は、約 1 8 0 ° 以下であることが好ましく、約 1 2 0 ° 以下であることがより好ましく、約 9 0 ° 以下であることが更により好ましく、約 4 0 ~ 約 7 2 ° であることが更により好ましい。

30

【 0 0 3 1 】

上述したように、露出する未溶融の多結晶シリコンと溶融したシリコンとの間の境界は実質的に円形状であることが好ましい。本発明の 1 つの態様では、くさび角は、実質的に円形に露出する未溶融の多結晶シリコンを、表 A (表 1) に示すようなほぼ等しい寸法のセグメントに分割することができるように選択される。

40

【 0 0 3 2 】

【表 1】

くさび角	等しい寸法のセグメントの数
180°	2
120°	3
90°	4
72°	5
60°	6
51.4°	7
45°	8
40°	9
36°	10
32.7°	11
30°	12
27.7°	13

10

【0033】

溶融物の生成パラメーター、例えば、ルツボの回転速度（ r ）、オン時間の長さ（ t_{on} ）、及びオフ時間の長さ（ t_{off} ）は、フィードデバイスによる粒状多結晶シリコンの流れを、露出する未溶融の多結晶シリコンの部分（例えば、ウェッジ）であって、直前のオン時間で多結晶シリコンのフィードが上側に堆積している露出する未溶融の多結晶シリコンの部分とは実質的にオーバーラップしない部分に向かわせるように制御することが好ましい。「実質的なオーバーラップ(substantial overlap)」という用語は、本明細書において約30%以上と規定される。オーバーラップは約30%以下であることが好ましく、約20%以下であることがより好ましく、約10%以下であることが更により好ましく、約5%以下であることが更により好ましく、重なりがないことが最も好ましい。

20

【0034】

粒状多結晶シリコンのウェッジが堆積する時間及び/又は領域に応じて、供給される粒状多結晶シリコンの溶融速度は著しく変動する。今日までの経験によれば、いずれかのウェッジ上に粒状多結晶シリコンを再堆積させる(redepositing)前に、露出する未溶融の多結晶シリコン全体の上に多結晶シリコンを堆積させることによる連続的フィードプロセスと対比して、間欠的な供給プロセスは供給時間を著しく短縮することができるということが示唆されている。このことは、多様なフィードパターンを用いて達成することができる。その一部を以下に説明する：

30

< a > 直前のウェッジに隣接して後続の各ウェッジを堆積させ、これを直前のウェッジの堆積の後でのルツボの1つの回転の間に行うこと（例えば、図8aに示す6セグメントのフィードパターンを参照のこと（ここでは、ウェッジを堆積させる順序を各ウェッジ内の番号によって示している））；

< b > 直前のウェッジに隣接して後続の各ウェッジを堆積させ、これを直前のウェッジの堆積の後でのルツボの少なくとも1つの回転に続いて行うこと；

40

< c > 直前のウェッジにほぼ対向させて、かつ、更にもう1つ前回（2回前）のウェッジに隣接させて後続の各ウェッジを堆積させ、これを2回前のウェッジの堆積の後でのルツボの1つの回転の間に行うこと（例えば、図9a、9b及び9cに示す3、7及び13セグメントの各フィードパターンを参照のこと）；並びに

< d > 直前のウェッジにほぼ対向させて、かつ、更にもう1つ前回（2回前）のウェッジに隣接させて後続の各ウェッジを堆積させ、これを2回前のウェッジの堆積の後でのルツボの少なくとも1つの回転に続いて行うこと。

【0035】

他方で、今日までの実験的結果によれば、露出する未溶融の多結晶シリコンの特定の部分の上に、より頻繁に粒状多結晶シリコンを堆積させることは、連続的フィードプロセス

50

と対比すると、供給時間を著しく長びかせ得ることが示されている。換言すれば、露出する未熔融の多結晶シリコンの全体の上に粒状多結晶シリコンを堆積させる前に、多結晶シリコンがウェッジに再堆積される。例えば、図 8 b を参照すると、ルツボを約 108° 回転させる度毎に、36° のウェッジを堆積させており、それによって、4 つ目のオン時間ごとに同じ位置に粒状多結晶シリコンを再堆積させている。同様に、図 8 c に示すフィードパターンによれば、1 つおきのオン時間で、同じ位置に粒状多結晶シリコンを再堆積させている。フィード時間を長くするフィードパターンは、ヒータが低い供給速度（例えば、約 15 kg / 時間以下）での粒状多結晶シリコンのみを熔融させることができ、従って露出する未熔融の多結晶シリコンがルツボ直径の約 85 % を越えないような環境においては有利であり得る。

10

【 0 0 3 6 】

未熔融の多結晶シリコン 11 の上へ粒状多結晶シリコン 40 を供給する間は、一般に側方ヒータ 30 に通電している。例えば、80 kg の熔融物を形成する場合には、側方ヒータ 30 の出力レベルは約 118 kW に維持される。図 3 に示すように、粒状多結晶シリコンを供給する間に連続して加熱することの組み合わせ効果によって、アイランド 44 の下側に固化したシリコン塊 46 が生成するという結果が得られる。好ましい態様において、固化したシリコン塊 46 は、最初の装入物からの塊状多結晶シリコンと、その後の供給による粒状多結晶シリコンとの両者を含んでいる。

【 0 0 3 7 】

供給は、最終的なシリコン熔融物に望まれるシリコン塊の総量がルツボ 20 の中に装入されてしまうまで、間欠的装入方法のパラメータに従って続けられる。熔融物塊の総量が 80 kg であって、40 kg の塊状多結晶シリコンを最初の装入に用いる場合、供給チューブ 42 を通して 40 kg の粒状多結晶シリコンを装入する必要がある。尤も、より大きな総量の装入も実施することができ、その場合には、ルツボ 20 は更なるシリコン熔融物を収容することができる。粒状多結晶シリコン 40 の供給が完了した後、結晶の引き上げを行うことができるように、フィードチューブ 42 はルツボ 20 の中心部から離れた位置に移される。この時点で、図 4 に示すように、ルツボ 20 内のシリコンの大部分は熔融シリコン 16 となっており、比較的少量の固化したシリコン塊 46 が残っている。

20

【 0 0 3 8 】

粒状多結晶シリコン及び未熔融の多結晶シリコンは、一緒になって固化したシリコン塊 46 をなしているが、更に熔融してシリコン熔融物を形成する。図 5 に示すように、シリコン熔融物は 100 % 熔融したシリコン 16 を有する。80 kg の熔融物を形成する場合、側方ヒータ 30 の出力レベルを 118 kW に維持して、約 30 分で最終的熔融を実施することが好ましい。

30

【 0 0 3 9 】

間欠的供給パラメータの選択を支援するため、表 B (表 2) は、約 2 rpm でのルツボの回転を伴う、多結晶シリコンの供給速度、及び種々のオン時間 / オフ時間の組合せについて、計算された供給速度を含んでいる。

【 0 0 4 0 】

【表 2】

セグメント	3	4	5	7	6	9	8	1 3	1 0	1 2
オン時間(秒)	10.0	7.5	6.0	4.3	5.0	3.3	3.8	2.3	3.0	2.5
オフ時間(秒)	10.0	15.0	12.0	12.9	20.0	13.3	22.5	13.8	24.0	25.0
多結晶シリコンの流量 (g/秒)	算出した供給速度 (k g/時間)									
5	9.0	6.0	6.0	4.5	3.6	3.6	2.6	2.6	2.0	1.6
1 0	18.0	12.0	12.0	9.0	7.2	7.2	5.1	5.1	4.0	3.3
1 5	27.0	18.0	18.0	13.5	10.8	10.8	7.7	7.7	6.0	4.9
2 0	36.0	24.0	24.0	18.0	14.4	14.4	10.3	10.3	8.0	6.5
2 5	45.0	30.0	30.0	22.5	18.0	18.0	12.9	12.9	10.0	8.2
3 0	54.0	36.0	36.0	27.0	21.6	21.6	15.4	15.4	12.0	9.8
3 5	63.0	42.0	42.0	31.5	25.2	25.2	18.0	18.0	14.0	11.5

10

【0041】

供給速度は、以下の式によって算出される。

20

【数 1】

$$\text{供給速度(k g/時間)} = \frac{3600(\text{秒/時間}) \times \text{オン時間(秒)} \times \text{多結晶シリコン流量(g/秒)}}{[\text{オン時間(秒)} + \text{オフ時間(秒)}] \times 1000(\text{g/k g})}$$

【0042】

例えば、3セグメント、7セグメント及び13セグメントの堆積パターンをそれぞれ図9a、9b及び9cに示す。

以上の説明は（多結晶シリコンを装入及び供給する）最初の装入、及びルツボ内でシリコン溶融物を形成するその多結晶シリコンの溶融について行ったものであるが、本発明は、消耗した溶融シリコン装入物を有するルツボの再装入(recharging)についても実施することができる。消耗した溶融装入物は一般に、前に形成したシリコン溶融物から単結晶シリコンインゴットを引き上げることによって形成される。インゴットをシリコン溶融物から分離した後、シリコン溶融物の一部はルツボの中に残る。前回形成されたシリコン溶融物から引き上げられたインゴットは、再装入によって形成されるべきシリコン溶融物の約15重量%～約40重量%の重量(w)を有する消耗したシリコン装入物を残すことが好ましい。消耗したシリコン装入物の重量(w)は、再装入によって形成されるべきシリコン溶融物の約20重量%～約30重量%であることがより好ましい。本発明によれば、多結晶シリコンを消耗したシリコン装入物上に分配することにより、回転するルツボの中に多結晶シリコンを供給して、溶融シリコン及び未溶融の多結晶シリコンからなる部分的装入物が形成される。溶融シリコンは上側表面を有しており、未溶融の多結晶シリコンは溶融シリコンの上側表面の上方に露出する部分を有している。露出する未溶融の多結晶シリコンは中心部及び幅(d)を有しており、これは溶融シリコンの上側表面と露出する未溶融の多結晶シリコンとの間の境界に沿った2つの点の間の最も長い距離に対応している。

30

40

【0043】

ルツボの中に供給されて部分的装入物を形成する多結晶シリコンは、いずれか適当な方法（例えば、連続的供給及び/又は間欠的分配）によって供給することができる。しかしながら、この明細書に詳細に説明している間欠的装入方法によって部分的装入物を形成することが好ましい。例えば、露出する未溶融の多結晶シリコンを迅速に形成するためには、図8b及び8cに示すように、消耗した溶融シリコン及び/又は露出する未溶融の多結

50

晶シリコンの特定の部分に、多結晶シリコンを頻繁に堆積させることも有利であり得る。露出する未熔融の多結晶シリコン上に多結晶シリコンを間欠的に分配することにより、回転するルツボの中に多結晶シリコンを供給することによって、再装入方法を続行し、それによって、本明細書に詳細に説明するように、露出する未熔融の多結晶シリコンの幅（ d ）を維持する。未熔融の多結晶シリコン及び間欠的に分配される多結晶シリコンを熔融させて、シリコン熔融物を形成する。

【0044】

実施例 1

直径 20 インチ（約 51 cm）のルツボの中に約 40 kg の塊状多結晶シリコンを装入し、加熱して熔融シリコン及び未熔融の多結晶シリコンを形成した。ヴァーチカル・タイプの供給チューブを用いて、ルツボの中央線からわずかに（15 mm）位置ずれさせ、熔融物の上方約 10 インチ（約 25 cm）のところに位置させて、約 40 kg の粒状多結晶シリコンをルツボの中に供給して、全装入物を約 80 kg とした。ホッパーからインジェクター・チューブを通してルツボの中への粒状多結晶シリコンの供給速度（ f ）は、約 17 グラム / 秒であった。

【0045】

炉の側方ヒータ出力は約 118 kW であり、ルツボの回転速度（ r ）は約 2 RPM であった。約 3.5 時間後、塊状多結晶シリコンは部分的に熔融していた（即ち、ルツボの中央において、塊状多結晶シリコンのアイランドの直径がルツボの直径の約 75 % であった）。最初に、オン時間の長さ（ t_{on} ）を約 5 秒に設定し、オフ時間の長さ（ t_{off} ）を約 20 秒に設定すると、約 11.5 kg / 時間の供給速度（ F ）となった。最初のオン時間 / オフ時間の組合せは、連続的供給の経験に基づいて、アイランドの未熔融の多結晶シリコン（アイランド）直径の幅（ d ）が、ルツボ直径（ D ）の約 75 %（即ち、約 38 cm）に維持されるように選択した。上述の設定により、図 8 a に示す 6 セグメントの供給パターンが得られた。

【0046】

t_{on} / t_{off} の設定を 5 秒 / 20 秒とすると、熔融速度は予想したよりもはるかに早く、露出する未熔融の多結晶シリコン（アイランド）はルツボ直径の約 75 % 以下の寸法に縮小した。約 1 時間後、 t_{off} を約 15 秒に短縮すると、約 14.5 kg / 時間の供給速度が得られた。この t_{on} / t_{off} の組合せによって、アイランドはルツボ直径の約 75 % の寸法へ急速に広がった。（図 8 b に示す）5 秒 / 15 秒の設定で約 2 時間後、アイランドの直径をルツボの直径の約 75 % に維持するためには、 t_{off} を約 10 秒に短縮することが必要であった。（図 8 c に示す）5 秒 / 10 秒の組合せによれば、約 19.2 kg / 時間の供給速度が得られた。40 kg の粒状多結晶シリコンの追加は約 3 時間 15 分で完了し、更に 30 分後、アイランドの熔融が完了した。全熔融時間は約 7 時間 15 分であった。

【0047】

アイランドの幅をルツボ直径の約 75 % に維持しながら、約 8 ~ 12 kg / 時間での粒状多結晶シリコンの典型的な供給 / 熔融であり得る、塊状多結晶シリコンの最初の装入物上に粒状多結晶シリコンを連続的に供給することと比べると、5 秒 / 20 秒で供給する粒状多結晶シリコンの熔融速度は驚くほど速かった（即ち、アイランドはルツボ直径の約 75 % 以下の寸法に収縮した）。驚くべきことに、5 秒 / 15 秒及び 5 秒 / 10 秒での供給 / 熔融速度は、約 52 kg 及び約 60 kg へそれぞれ増加した熔融塊については、驚くほど低かった。

【0048】

実施例 2

実施例 1 において詳細に説明した試験に基づけば、間欠的供給方法は、適当なアイランドの幅を保つことができる供給速度（ F ）を著しく上昇させることができ、それによって連続的供給プロセスと比べて供給時間が短縮されるということが確認された。特に、連続して（相前後して）堆積させたウェッジどうしの間の回転の程度を最大にすること、及び

、多結晶シリコンアイランドの特定の部分若しくはセグメントに供給材料を再堆積させる前のオン時間の数を最大にすることによって、75%ルツボ直径アイランド寸法を維持することができる流量(flow rate)が大きく向上したということが確認された。

【0049】

上述の原理を考慮して、装入するルツボの中への粒状多結晶シリコンの供給/溶融速度を最大にするために、パラメーターの最適な組を調べ、試験した。実施例1と同様に、ルツボに最初に40kgの塊状多結晶シリコンを装入し、重力フィーダによって粒状多結晶シリコンを約17g/秒の流量(f)で供給し、側方ヒータ出力を約118kwとした。約5秒/12秒のオン/オフ時間の組合せによって、図10に示す堆積パターンを選択した。ルツボは、以下の式：

【数2】

$$\text{RPM} = 60(\text{秒}) / (1 \times \text{オン時間の秒数} + 2 \times \text{オフ時間の秒数})$$

に基づいて、約2.1rpmの速度(r)にて回転させるべきであることが確認された。

【0050】

上述のパラメーターによって、ルツボ直径の約75%にアイランドの幅を保ちながら、露出する未溶融の多結晶シリコン(アイランド)上へ約20kg/時間の速度(F)で粒状多結晶シリコンを供給した。このように、間欠的供給方法によれば供給時間は約2時間へ短縮されたが、これは連続的供給方法に必要とされる時間的間隔の約半分である。

【0051】

上述したこの発明についての詳細な説明及び実施例を考慮すると、本発明の複数の目的が達成されたことが理解できる。

【0052】

この明細書に記載した説明及び実施例は、当業者に、この発明、その原理、実際の適用について教示することを意図するものである。当業者は、特定の用途の必要性に最も適するように、この発明を種々の形態にて適用し及び適合させることができる。従って、明細書に記載する本発明の特定の態様は、本発明を網羅することを意図するものでもないし、本発明を限定することを意図するものでもない。

【0053】

本発明の要素又は好ましい態様を導入する場合、「a」(1つの)、「an」(1つの)、「the」(その)、及び「said」(前記の)という冠詞等は、1つ又は複数の要素があることを意図するものである。「comprising」(含有する)、「including」(含む)及び「having」(有する)という用語は、包含する関係であることを意図するものであって、記載した事項以外の追加的な要素が存在してもよいことを意味する。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】図1は、塊状多結晶シリコンの最初の装入物を示すチョクラルスキー法ルツボの断面図である。

【図2】図2は、中心部からずれたヴァーチカル・タイプの供給チューブを用いてルツボの中へ粒状多結晶シリコンを供給する本発明の間欠的フィード方法における開始の状態を示す断面図である。

【図3】図3は、中心部からずれたヴァーチカル・タイプの供給チューブを用いてルツボの中へ粒状多結晶シリコンを供給する本発明の間欠的フィード方法における、その後のオン時間の状態を示す断面図である。

【図4】図4は、粒状多結晶シリコンの供給が完了した状態を示す断面図である。

【図5】図5は、シリコン溶融物を示す断面図である。

【図6】図6は、散布式供給チューブを用いて粒状多結晶シリコンをルツボの中へ供給す

10

20

30

40

50

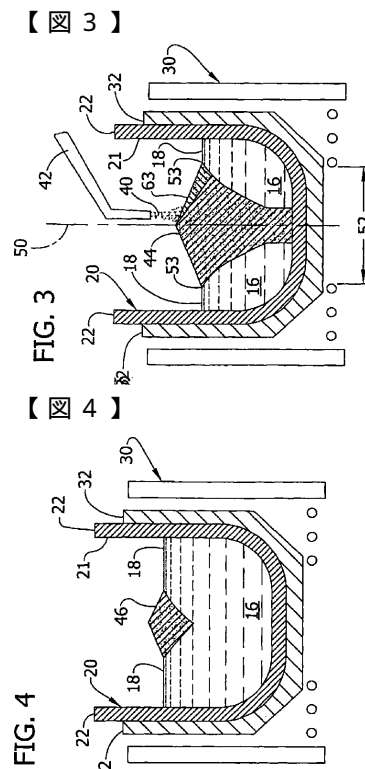
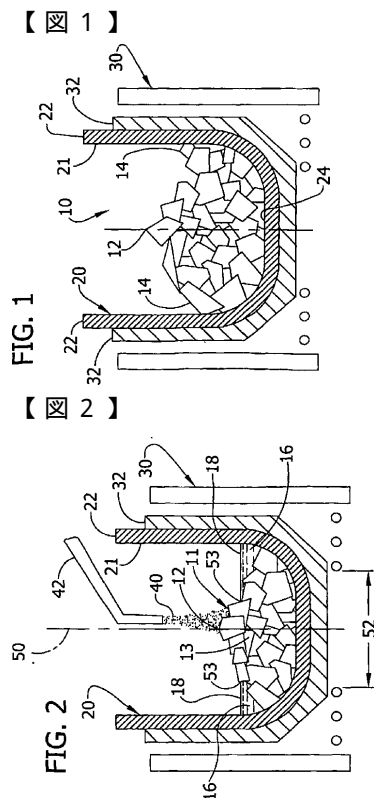
る本発明の間欠的フィード方法における開始状態を示す断面図である。

【図 7】図 7 は、散布式供給チューブを用いて粒状多結晶シリコンをルツボの中へ供給する本発明の間欠的フィード方法におけるその後のオン時間の状態を示す断面図である。

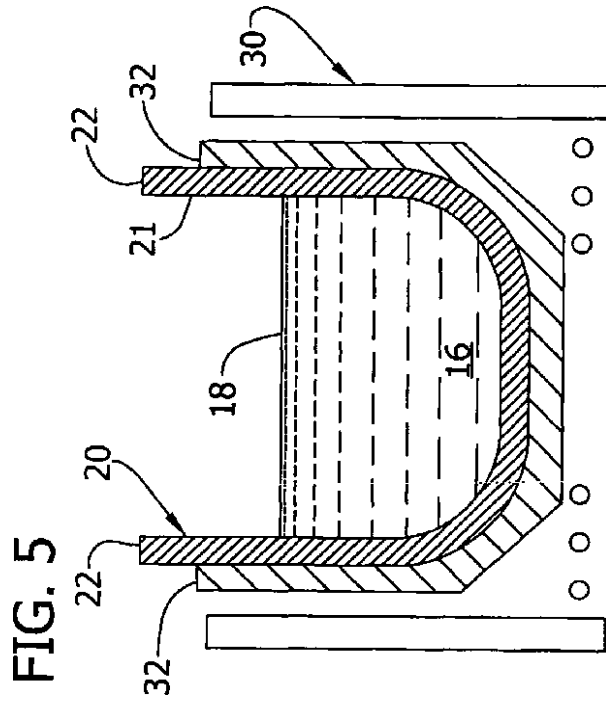
【図 8】図 8 は、本発明の間欠的フィード方法を用いて形成し得る 3 種のフィードパターンを示している。

【図 9】図 9 は、本発明の間欠的フィード方法を用いて形成し得る 3 種のフィードパターンを示している。

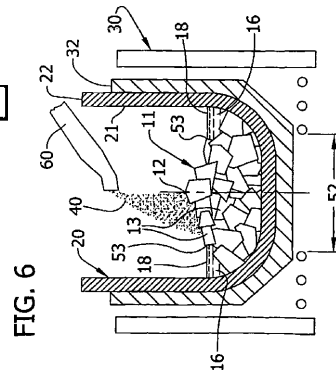
【図 10】図 10 は、本発明の間欠的フィード方法を用いて形成し得る 1 つのフィードパターンを示している。



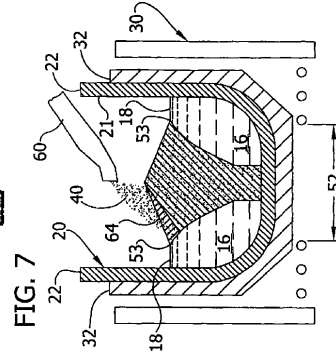
【図 5】



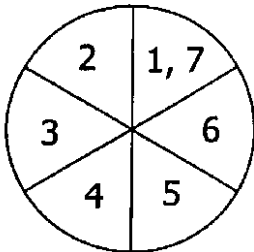
【図 6】



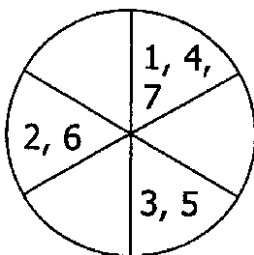
【図 7】



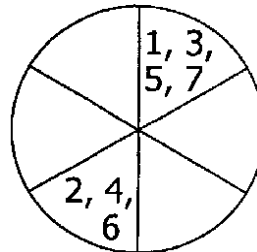
【図 8 A】
FIG. 8A



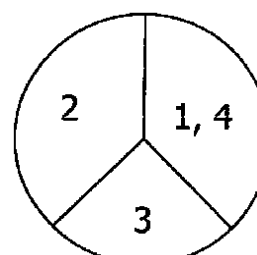
【図 8 B】
FIG. 8B



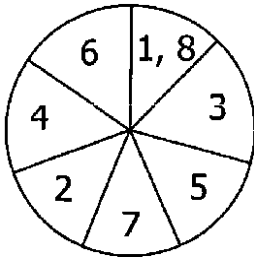
【図 8 C】
FIG. 8C



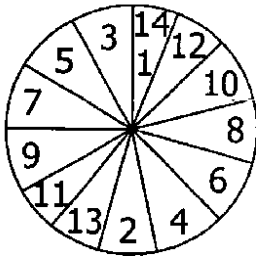
【図 9 A】
FIG. 9A



【図 9 B】
FIG. 9B

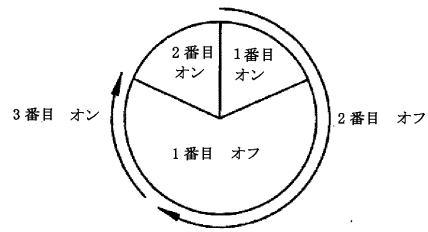


【図 9 C】
FIG. 9C



【図 1 0】

FIG. 10



フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・ディ・ホルダー

アメリカ合衆国 6 3 3 6 7 ミズーリ州レイク・セント・ルイス、スクーナー・レイン 7 3 番

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 4 0 4 9 6 (J P , A)

特開平 0 9 - 2 5 5 4 8 8 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 2 0 1 6 8 (J P , A)

特開平 0 9 - 2 0 8 3 6 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C30B 1/00-35/00

WPI(DIALOG)

JSTPlus(JDream2)

JST7580(JDream2)

Science Direct