

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5061728号
(P5061728)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(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 15/04 (2006.01)

C 3 O B 15/04

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-142988 (P2007-142988)
 (22) 出願日 平成19年5月30日(2007.5.30)
 (65) 公開番号 特開2008-297139 (P2008-297139A)
 (43) 公開日 平成20年12月11日(2008.12.11)
 審査請求日 平成21年6月18日(2009.6.18)

(73) 特許権者 000190149
 信越半導体株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番2号
 (74) 代理人 100102532
 弁理士 好宮 幹夫
 (72) 発明者 星 亮二
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1
 50番地 信越半導体株式会社 半導体白
 河研究所内
 (72) 発明者 園川 将
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1
 50番地 信越半導体株式会社 白河工場
 内

審査官 櫻木 伸一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶の育成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チョクラルスキー法により炭素を添加したルツボ中の原料融液からシリコン単結晶を育成する炭素ドーブシリコン単結晶の育成方法において、前記ルツボ中の原料に炭素を添加するドーブ剤として押出成形材またはモールド成形材を用いることを特徴とするシリコン単結晶育成方法。

【請求項2】

請求項1に記載の炭素ドーブしたシリコン単結晶の育成方法において、前記押出成形材またはモールド成形材からなるドーブ剤は、押出成形材またはモールド成形材を粒状に砕いたものとすることを特徴とするシリコン単結晶育成方法。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の炭素ドーブしたシリコン単結晶の育成方法において、前記ドーブ剤を、シリコン原料とともにルツボ内に入れた後、原料を熔融し単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶育成方法。

【請求項4】

請求項1又は請求項2に記載の炭素ドーブしたシリコン単結晶の育成方法において、前記ドーブ剤を、シリコン原料または融液の入ったルツボに上方から投下した後、単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶育成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明はメモリーやCPUなど半導体デバイスの基板として用いられるシリコンウェーハを切り出すシリコン単結晶の育成方法に関するものであり、特に最先端分野で用いられている炭素をドーピングして結晶欠陥及び不純物ゲッタリングのためのBMD密度を制御したシリコン単結晶の育成方法に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

メモリーやCPUなど半導体デバイスの基板として用いられるシリコンウェーハを切り出すシリコン単結晶は、主にチョクラルスキー法（Czochralski Method、以下CZ法と略称する）により製造されている。

10

【 0 0 0 3 】

CZ法により作製されたシリコン単結晶中には酸素原子が含まれており、該シリコン単結晶から切り出されるシリコンウェーハを用いデバイスを製造する際、シリコン原子と酸素原子とが結合し酸素析出物（Bulk Micro Defect；以下BMDと略称する）が形成される。このBMDは、ウェーハ内部の重金属などの汚染原子を捕獲しデバイス特性を向上させるIG（Intrinsic Gettering）能力を有することが知られ、ウェーハのバルク部でのBMD密度が高くなるほど高性能のデバイスを得ることができる。すなわち、ウェーハ中に形成される酸素析出物が多いと、デバイスの高性能化につながる。

【 0 0 0 4 】

20

また、前記シリコンウェーハ中に形成される酸素析出物の量は、シリコン単結晶中の酸素濃度、シリコン単結晶の引き上げ中または引き上げ後に受ける熱履歴およびシリコン単結晶中の炭素濃度等に依存することが知られている。

【 0 0 0 5 】

しかし、酸素濃度を高くすることで酸素析出物の量を増やすことはできるが、その一方で、デバイスに悪影響を及ぼすOSF（Oxidation induced Stacking Fault）欠陥が発生しやすくなるという問題があった。このOSFがシリコンウェーハ上のデバイス活性領域に存在すると、リーク電流増大などの不良原因となっていた。このため、IG能力に優れ、さらにはOSF密度が低減されたシリコン単結晶ウェーハが望まれている。

30

【 0 0 0 6 】

このような要望に対し、シリコン単結晶中に炭素を意図的にドーピングして、OSFを抑制することが知られている。これは炭素の結晶格子はSi結晶格子よりも小さく、発生したひずみが吸収され、ウェーハ中に酸素が存在した場合にも格子間Siの析出が抑えられるためである。また、炭素をドーピングすることによって、ウェーハ表面近傍の活性領域より内部に微小欠陥を発生させ、IG能力を向上させることもできる。このため、近年では、シリコンウェーハ中のOSF欠陥を制御しつつ十分なIG能力を付与するために、炭素を意図的にドーピングしてシリコン単結晶を製造することが行われている。

【 0 0 0 7 】

単結晶に炭素をドーピングする方法としては、ガスドーピング（特許文献1参照）、高純度炭素粉末（特許文献2参照）、炭素塊（特許文献3参照）などが提案されている。しかしながら、ガスドーピングでは結晶が乱れた場合の再溶融が不可能である、高純度炭素粉末では原料溶融時に導入ガス等によって高純度炭素粉末が飛散する、炭素塊では炭素が溶けにくい上に育成中の結晶が乱れる、という問題がそれぞれあった。

40

【 0 0 0 8 】

これらの問題を解決できる手段として、特許文献4では、炭素粉末を入れたシリコン多結晶製容器、炭素を気相成膜したシリコンウェーハ、炭素粒子を含む有機溶剤を塗布しベーキングしたシリコンウェーハ、あるいは炭素を所定量含有させた多結晶シリコンをルツボ内に投入することによりシリコン単結晶に炭素をドーピングする方法が提案されている。これらの方法を用いれば前述のような問題を解決可能である。しかしながら、これらの方法

50

はいずれも多結晶シリコンの加工やドーブ用ウェーハの熱処理などが伴い、炭素ドーブ剤の準備が容易ではない。更にはドーブ剤を調整するための加工やウェーハ熱処理において不純物の汚染を受ける可能性もあった。

【 0 0 0 9 】

また、上記の問題を解決できる手段として、特許文献 5 では、炭素粉末をウェーハに挟む方法が提案されている。しかし、この方法では、最初にドーブすることはできるものの、炭素濃度の変更ができない、また、ひとつのルツボから複数本の単結晶を引上げる場合に 2 本目以降の結晶を引上げる際にこの方法でドーパントの追加をすることができないという問題があった。

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 3 0 2 0 9 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 2 9 3 6 9 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 1 4 6 7 9 6 号公報

【特許文献 4】特開平 1 1 - 3 1 2 6 8 3 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 5 - 3 2 0 2 0 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明は、上述の問題点を鑑みてなされたものであり、シリコン単結晶中に炭素を容易且つ低コストにドーブでき、また、該シリコン単結晶を問題なく無転位化でき、さらに該シリコン単結晶中の炭素濃度を精度良く制御できる炭素ドーブのシリコン単結晶の育成方法を提供する。また、さらには従来困難であった炭素の追加ドーブを容易に行うことができる炭素ドーブのシリコン単結晶の育成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】

【 0 0 1 2 】

上記目的を達成するための本発明は、チョクラルスキー法により炭素を添加したルツボ中の原料融液からシリコン単結晶を育成する炭素ドーブシリコン単結晶の育成方法において、前記ルツボ中の原料に炭素を添加するドーブ剤として押出成形材またはモールド成形材を用いることを特徴とするシリコン単結晶育成方法である（請求項 1）。

【 0 0 1 3 】

このように、押出成形材またはモールド成形材をルツボ中の原料に炭素を添加するドーブ剤として用いて炭素ドーブシリコン単結晶を育成することで、育成する結晶の単結晶化に悪影響を及ぼすことなく、該シリコン単結晶中に炭素を容易且つ低コストにドーブすることができる。

【 0 0 1 4 】

この場合、前記押出成形材またはモールド成形材からなるドーブ剤は、押出成形材またはモールド成形材を粒状に砕いたものとするのが好ましい（請求項 2）。

【 0 0 1 5 】

押出成形材やモールド成形材は比較的もろいので容易に砕くことができ、このように押出成形材またはモールド成形材を粒状に砕いたものをドーブ剤として用いて炭素ドーブシリコン単結晶を育成することで、ドーブ量をより正確に制御してシリコン単結晶中に炭素をドーブできるとともに、より容易且つ低コストにドーブすることが可能となる。この場合、該ドーブ剤の大きさは特に限定されるものではないが、0.1 ~ 30 mm とするのが好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、前記ドーブ剤を、シリコン原料とともにルツボ内に入れた後、原料を溶融し単結晶を育成することが好ましい（請求項 3）。

【 0 0 1 7 】

このように、例えば粒状に砕いた押出成形材またはモールド成形材からなるドーブ剤をシリコン原料とともにルツボ内に入れた後、原料を溶融し単結晶を育成することで、該シ

10

20

30

40

50

リコン単結晶中に炭素を容易且つ低コストにドーブすることができ、無転位の炭素ドーブシリコン単結晶を得ることができる。また、押出成形材またはモールド成形材からなるドーブ剤が粒状であれば、所望の量を秤量することも容易となるため、原料融液中の炭素濃度を所望の濃度に制御することも容易となる。

【 0 0 1 8 】

また、前記ドーブ剤を、シリコン原料または融液の入ったルツボに上方から投下した後、単結晶を育成することができる（請求項 4）。

【 0 0 1 9 】

このように、例えば粒状に砕いた押出成形材またはモールド成形材からなるドーブ剤を、シリコン原料または融液の入ったルツボに上方から投下した後、単結晶を育成することで、ひとつのルツボから複数本の単結晶を引上げる場合に 2 本目以降の結晶を引上げる際にドーパントの追加をすることが可能となる。このような追加ドーブは従来法では非常に困難であり、本発明が有効である。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明に係る炭素ドーブのシリコン単結晶の育成方法は、チョクラルスキー法により炭素を添加したルツボ中の原料融液からシリコン単結晶を育成する場合に、シリコン単結晶中に炭素を容易且つ低コストにドーブでき、また、該シリコン単結晶を問題なく無転位化でき、さらにシリコン単結晶中の炭素濃度を精度良く制御できる炭素ドーブのシリコン単結晶の育成方法を提供することができる。また、本発明を用いればドーパントの追加を行うことも可能であり、炭素濃度の制御性に優れ、且つ安価でしかも極めて容易に実施することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 1 】

前述のように、従来の技術では、再溶融の困難性、高純度炭素粉末の飛散、育成中の結晶の乱れ、炭素ドーブ剤の準備の困難性、不純物の汚染の可能性等の問題があった。また、さらに、炭素濃度の変更が困難であり、ひとつのルツボから複数本の単結晶を引上げる場合に 2 本目以降の結晶を引上げる際にドーパントの追加をすることができないという問題があった。

【 0 0 2 2 】

ここで、ドーブ剤として用いられる炭素材としては、従来半導体産業において工業的に広く用いられている C I P（等方性）成形材が用いられ、C I P 成形材は、細かく粉碎された原料を静水圧で固めるため、緻密で均質な組織をもっており、しかし、緻密であるためにシリコン融液中で反応し難く、容易には溶解しないという問題があった。

【 0 0 2 3 】

一般に、黒鉛材は原料を粉碎後、捏合、成形、焼成、黒鉛化を経て作られるが、形成工程の違いにより前記 C I P（等方性）成形材の他、押出成形材、モールド（型込）成形材の 3 種に分けられる。この内、C I P 成形材は、上記のように、細かく粉碎された原料を静水圧で固めるため、緻密で均質な組織をもっており、半導体産業において工業的に広く用いられている。しかし、前記 C I P 成形材は緻密であるためにシリコン融液中で反応し難く、容易には溶解しないという問題があった。

【 0 0 2 4 】

一方で、C I P（等方性）成形材と同様に黒鉛材である押出成形材やモールド成形材は、構成粒子が比較的大きく、硬度も低い。また、これらの材料は C I P 成形材に比較してポラス（多孔性）である。そこで、本発明者は、押出成形材やモールド成形材はシリコンとの反応性が高いのではないかと考え、鋭意実験および検討を行った。その結果、前記押出成形材やモールド成形材はシリコン融液に非常に容易に溶解することを見出した。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明者は、前記押出成形材またはモールド成形材をドーブ剤として使用し、該ドーブ剤をシリコン原料とともにルツボ内に入れた後、原料を溶融し単結晶を育成する

10

20

30

40

50

ことで、シリコン単結晶中に炭素を容易且つ低コストにドーピングでき、また、該シリコン単結晶を問題なく無転位化でき、さらにシリコン単結晶中の炭素濃度を精度良く制御できることを見出した。また、該ドーピング剤をシリコン原料または融液の入ったルツボに上方から投下した後、単結晶を育成することで、ひとつのルツボから複数本の単結晶を引上げる場合に２本目以降の結晶を引上げる際に従来困難とされていたドーパントの追加をすることを可能とした。

【００２６】

以下、本発明の実施の形態について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。

図１は、本発明の炭素をドーピングしたシリコン単結晶を製造する方法を実施する際に用いるチョクラルスキー法（ＣＺ法）による単結晶引上げ装置の一例である。単結晶引上げ装置のメインチャンバー１内には、熔融された原料融液４を収容するための石英ルツボ５とその石英ルツボ５を支持する黒鉛ルツボ６が設けられている。

【００２７】

石英ルツボ中に、本発明の炭素ドーピングのシリコン単結晶の原料である多結晶シリコンと炭素ドーピング剤を充填する。本発明に用いられる炭素ドーピング剤は、押出成形材またはモールド成形材である。前述のように、押出成形材やモールド成形材はシリコンとの反応性がよく、極めて溶解しやすいので、投入するドーピング剤の大きさは特に限定されるものではないが、濃度制御性、作業性の面から、０．１～３０ｍｍであるのが好ましい。図１に示されるような単結晶引上げ装置の炉内に石英ルツボ５を装備して、ＣＺ法を用いて結晶を育成する。ＣＺ法では融液が充填されたルツボ５と、該ルツボを取り囲むように配置されたヒーター７を有する。このルツボ中に種結晶を浸漬した後、熔融液から棒状の単結晶３が引き上げられる。ルツボは結晶成長軸方向に昇降可能であり、結晶成長中に結晶化して減少した融液の液面下降分を補うように該ルツボを上昇させる。これにより、融液表面の高さは常に一定に保たれる。なお、単結晶の育成においては、ヒーター７の外側に断熱部材８が設けられチャンバーを保護するようにし、結晶の冷却を促進するためガス整流筒１１、遮熱部材１２を設けるようにしてもよい。

【００２８】

この場合、ルツボ内に添加される炭素ドーピング剤は、例えば図２に示すように、砕いて粒状にして純化处理した炭素粒１５を熔融前のシリコン多結晶原料１４とともに石英ルツボ５内に充填するのが好ましい。

【００２９】

そして、石英ルツボ５中に原料を充填した後、真空ポンプ（不図示）を稼働させてガス流出口９から排気しながら引上げチャンバー２に設置されたガス導入口１０からＡｒガスを流入し、内部をＡｒ雰囲気に変換する。

【００３０】

次に、黒鉛ルツボ６を囲繞するように配置されたヒーター７で加熱し、原料を熔融させて原料融液４を得る。この時、前記ドーピング剤である炭素粒１５が融液４中に溶け込み炭素が添加される。炭素粒１５は極めて融解しやすいので、すばやく融解し原料融液４中に溶け込む。粒径を例えば０．１～３０ｍｍとすることで、Ａｒガスにより飛散することなく原料融液中に融解することができる。このように、融解時に炭素が失われることが無いため、原料融液４中の炭素濃度を所望の濃度に高精度で制御することが可能となる。

【００３１】

原料およびドーピング剤を熔融後、種結晶を原料融液４に浸漬し、種結晶を回転させながら引き上げて棒状のシリコン単結晶３を育成する。こうして、所望濃度の炭素がドーピングされたシリコン単結晶を製造する。

【００３２】

また、図３に示されるように、原料を融解中あるいは融解後に投下部品１３から所望の量の前記ドーピング剤である炭素粒１５をルツボ内に投入することも可能である。この方法であれば、例えば、ひとつのルツボで複数本の単結晶インゴットを育成する場合に、１本目

10

20

30

40

50

を育成後、ルツボ内に追加原料を入れる必要がある時、追加原料とともに、あるいは、原料を追加した後に、ルツボに上方からドーブ剤を投入することができる。

【実施例】

【0033】

以下に本発明の実施例をあげてさらに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。

(実施例1)

単結晶引上げ装置の炉内に直径22インチ(550mm)の石英ルツボを装備して、CZ法を用いて直径8インチ(200mm)のシリコン単結晶を育成した。上記のようなCZ法において、シリコン多結晶原料と炭素粒を用意し、該炭素粒をシリコン原料とともに前記石英ルツボ内に入れた。この時の炭素粒重量は偏析現象の計算から、直胴0cmにて該シリコン単結晶中のカーボン濃度が0.8ppmaとなるような量とした。該炭素粒はモールド成形材を粒径310mmに砕き、純化处理したものをを用いた。該シリコン原料と該炭素粒とをともに溶解し、その後単結晶種を融液に浸けた後、直径8インチ(200mm)のシリコン単結晶を育成した。この結晶シリコンの直胴部から数箇所ウェーハ状のサンプルを切り出し、FTIR法にて炭素濃度を測定した。その結果を図4に示した。

【0034】

(比較例1)

炭素粒をルツボに入れなかったことを除いて、実施例1と同じ条件で直径8インチ(200mm)のシリコン単結晶を育成した。実施例1と同じ位置からウェーハ状のサンプルを切り出し、FTIR法にて炭素濃度を測定した。その結果、どの位置でも炭素濃度は測定下限0.03ppma以下であった。

【0035】

図4に示されたように、実施例1では計算値通りの炭素濃度が得られた。また結晶のライフタイムを調べたところ、比較例1における炭素ドーブ無し結晶のライフタイムと同程度であり、重金属等の汚染も無く、しかも、結晶が有転位化することもなく、実施例1において得られた単結晶は問題なく無転位化されていることが確認できた。このことから、炭素粒をドーブしたことで、シリコン結晶中に狙い通りに炭素が取り込まれたことが証明された。

【0036】

(実施例2)

実施例1で用いた単結晶引上げ装置よりもひとまわり小さな単結晶引上げ装置の炉内に直径18インチ(450mm)のルツボを装備して、シリコン原料を溶解し、直径5インチ(125mm)のシリコン単結晶の引き上げを行った。このときシリコン原料を溶解している途中で、図3のように、上方から炭素粒をルツボ内に投入する方法を試みた。該炭素粒はモールド成形材を粒径310mmに砕き純化处理したものをを用いた。また、ドーブ量は直胴長さ0cmのときに該シリコン単結晶中の炭素濃度が1.0ppmaになる量とした。該シリコン原料が完全に溶解した後、単結晶種を融液に浸け、直径5インチ(125mm)のシリコン単結晶を育成した。該シリコン単結晶の直胴部から数箇所ウェーハ状のサンプルを切り出し、FTIR法にて炭素濃度を測定した。その結果、図5に示したように計算値通りの炭素濃度が得られた。また、得られたシリコン単結晶は、重金属等の汚染も無く、問題なく無転位化されていることが確認できた。

【0037】

(比較例2)

炭素ドーブ剤として、CIP成形材を適度(1~3mm程度)に砕いたものをを用いたこと以外は、実施例2と同じ条件で直径5インチ(125mm)結晶を育成した。シリコン原料が溶解した後、単結晶種を融液に浸け、結晶を引き上げようとしたが、結晶が乱れてしまい全長に渡る単結晶を得ることができなかった。一部単結晶になった部分から、ウェーハ状のサンプルを切り出し、FTIR法にて炭素濃度を測定した。その結果、炭素濃度は計算値より低い値となった。これはCIP成形材が難溶性であり、シリコン融液に全

部溶解きれず、一部解けきれなかったものが異物として融液内に残存し、単結晶化を妨げたためであると考えられる。

【 0 0 3 8 】

実施例 2 の結果より、実施例 1 のように初期段階で炭素ドーブ量を決めて引上げなくとも、途中で追加することができることが判った。ひとつのルツボから複数本の結晶を引上げる場合などには、追加ドーブが必要となるが、この方法を用いて追加すれば炭素濃度の均一性を保つことが可能である。また、CIP 成形材をドーブ剤として用いた比較例 2 では、結晶が乱れてしまい全長に渡る単結晶を得ることができなかったのに対し、実施例 2 では、モールド成形材をドーブ剤として用いたことで、重金属等の汚染も無く、問題なく無転位化されたシリコン単結晶が得られた。このことから、炭素ドーブのシリコン単結晶を育成する際に、ドーブ剤として CIP 成形材ではなくモールド成形材を用いることが非常に有効であることが確認できた。

10

【 0 0 3 9 】

以上の結果より、本発明に係るシリコン単結晶の育成方法を用いることで、シリコン単結晶中に炭素を容易且つ低コストにドーブでき、また、該シリコン単結晶を問題なく無転位化でき、さらにシリコン単結晶中の炭素濃度を精度良く制御できることが明らかとなった。また、さらには、従来困難であった炭素の追加ドーブを容易に行うことが可能となる。

【 0 0 4 0 】

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、同様な効果を奏する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。

20

【 0 0 4 1 】

上記では、炭素を添加するドーブ剤としてモールド成形材を用いている場合につき例を示して説明したが、押出成形材を用いた場合も同様の結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図 1】本発明におけるシリコン単結晶引上げ装置の概略図である。

【図 2】ルツボ中に炭素粒を仕込んだ状態を模式的に表した図である。

【図 3】ルツボ中に炭素粒を投入する様子を模式的に表した図である。

30

【図 4】実施例 1 において育成されたシリコン単結晶中の炭素濃度の計算値と実績値を比較したグラフである。

【図 5】実施例 2 において育成されたシリコン単結晶中の炭素濃度の計算値と実績値を比較したグラフである。

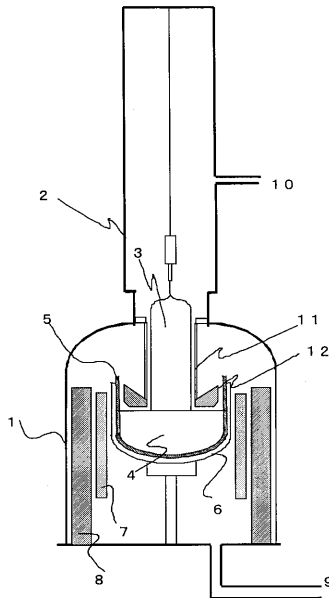
【符号の説明】

【 0 0 4 3 】

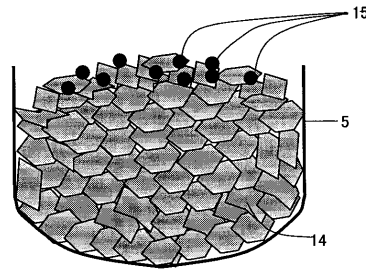
- 1 ...メインチャンバー、 2 ...引上げチャンバー、 3 ...シリコン単結晶、
4 ...原料融液、 5 ...石英ルツボ、 6 ...黒鉛ルツボ、 7 ...ヒーター、
8 ...断熱部材、 9 ...ガス流出口、 10 ...ガス導入口、 11 ...ガス整流筒、
12 ...遮熱部材、 13 ...投下部品、 14 ...シリコン原料、 15 ...炭素粒。

40

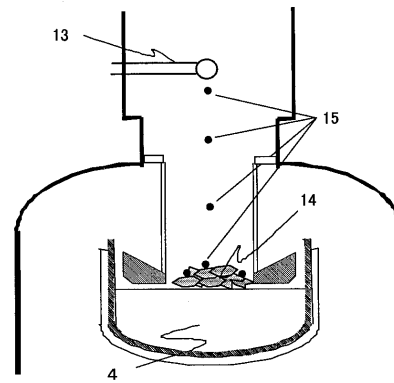
【図 1】



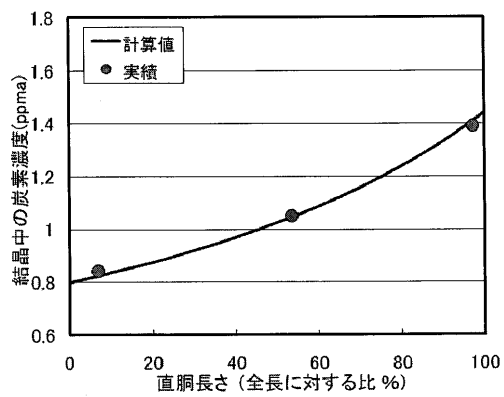
【図 2】



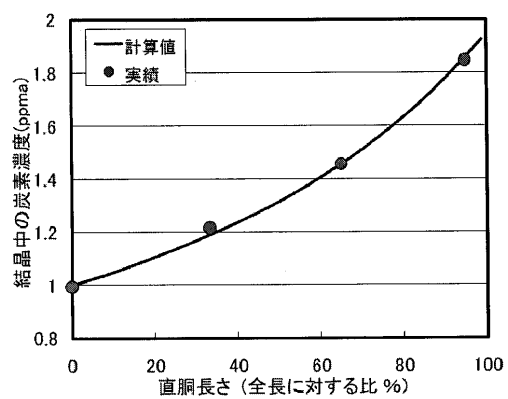
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-146796(JP,A)
特開2002-68886(JP,A)
特開2002-293691(JP,A)
特開昭58-151392(JP,A)
特開昭60-33210(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00-35/00
C01B 31/00-31/36