

(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
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/017917 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/06 (2006.01) **C30B 15/00** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/003275
- (22) 国際出願日: 2016年7月11日(11.07.2016)
- (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 2015-149900 2015年7月29日(29.07.2015) 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2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星 亮二 (HOSHI, Ryoji); 〒9618061 福島
県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地
信越半導体株式会社 半導体白河研究所内
Fukushima (JP). 小内 駿英 (ONAI, Takahide); 〒
9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大
平150番地信越半導体株式会社 半導体白河
研究所内 Fukushima (JP). 玉塚 正郎 (TAMAT-

SUKA, Masaro); 〒9618061 福島県西白河郡西郷村
大字小田倉字大平150番地信越半導体株式会
社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP).

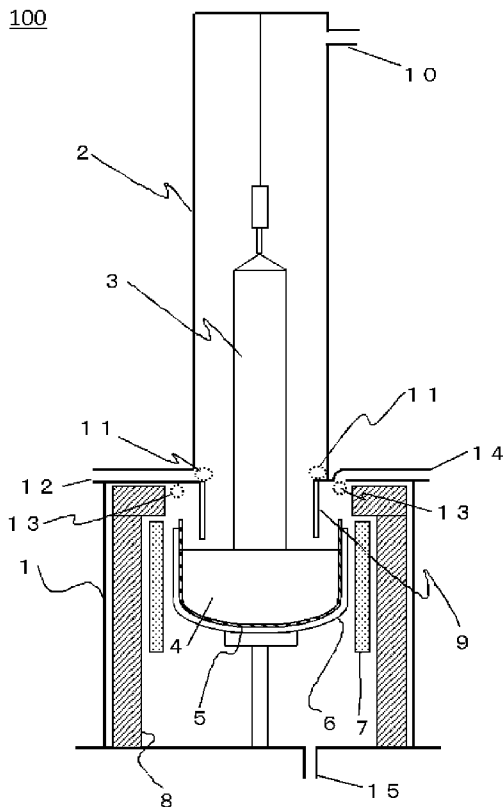
- (74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (YOSHIMIYA, Mikio et
al.); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11
号第一下谷ビル8F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: SILICON SINGLE CRYSTAL GROWING METHOD

(54) 発明の名称: シリコン単結晶の育成方法

100



(57) Abstract: The present invention is a silicon single crystal growing method in which, by using the Czochralski method, a single crystal is pulled up from a silicon melt that is accommodated in a crucible and grown, wherein while pulling up a silicon single crystal, a first gas is introduced into a pulling chamber in which the silicon single crystal is pulled up and accommodated, and the atmosphere on the pulling chamber side is set to be of the first gas. Moreover, while pulling up the silicon single crystal, a second gas different from the first gas is introduced into a main chamber that is provided continuous with the pulling chamber and in which at least the crucible is stored, the atmosphere on the main chamber side is set to be of the second gas, and the silicon single crystal is pulled up. Thus provided is a silicon single crystal growing method by the Czochralski method, said growing method making it possible to control defects in silicon single crystals that are grown without causing the deterioration of parts in a hot zone.

(57) 要約: 本発明は、チコラルスキー法により、単結晶をルツボに収容されたシリコン融液から引上げて育成するシリコン単結晶の育成方法であって、シリコン単結晶の引上げ中に、シリコン単結晶が引上げられて収容される引上げチャンバに、第1ガスを導入して、引上げチャンバ側の雰囲気第1ガスとし、かつ、シリコン単結晶の引上げ中に、引上げチャンバに連設され、少なくともルツボを格納したメインチャンバに、第1ガスとは異なる第2ガスを導入して、メインチャンバ側の雰囲気を第2ガスとして、シリコン単結晶を引上げるシリコン単結晶の育成方法である。これにより、CZ法によるシリコン単結晶の育成方法において、H₂領域の部品を劣化させることなく、育成するシリコン単結晶中の欠陥を制御することができるシリコン単結晶の育成方法が提供される。

WO 2017/017917 A1



ロシア (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))

明 細 書

発明の名称：シリコン単結晶の育成方法

技術分野

[0001] 本発明は、チョクラルスキー（CZ）法によるシリコン単結晶の育成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、デバイスの高集積化に伴い、シリコン単結晶ウェーハへの高品質要求が厳しくなっている。高品質要求とは、デバイスが動作するウェーハ表面近傍の欠陥が少ない、もしくは、無いことである。それらを達成できるウェーハとして、エピタキシャルウェーハ、アニールウェーハ、無欠陥結晶PW（ポリッシュドウェーハ）などがある。

[0003] 一方で、低コスト化の要求もある。エピタキシャルウェーハやアニールウェーハは、PWに付加工程を加えるものであり、一般に高コストである。結晶成長中に欠陥を制御しながら育成した結晶を、ポリッシュ（研磨）した低欠陥／無欠陥結晶PWは、比較的 low コストで高品質要求を満たすことが可能である。このため、Grown-in 欠陥を低減した低欠陥結晶PWや、Grown-in 欠陥を無くした無欠陥結晶PWの要求が強まっている。

[0004] Grown-in 欠陥は、点欠陥が結晶成長中に凝集して形成された欠陥である。点欠陥には、格子点のSi原子が欠落したVacancy（空孔）と、格子間にSi原子が入り込んだInterstitial-Si（格子間Si）の2種類が存在する。このGrown-in 欠陥の形成状態には、単結晶の成長速度やシリコン融液から引上げられた単結晶の冷却条件により違いが生じる。例えば、成長速度を比較的大きく設定して単結晶を育成した場合には、Vacancyが優勢になることが知られている。このVacancyが凝集して集まったものはVoid欠陥と呼ばれ、検出のされ方によって呼称は異なるが、FPD（Flow Pattern Defect）、COP（Crystal Originated Particle）、

あるいは、LSTD (Laser Scattering Tomography Defect) などとして検出される。これらの欠陥がシリコン基板上に形成される酸化膜に取り込まれると、酸化膜の耐圧不良の原因となると考えられている。

[0005] 一方で、成長速度を比較的低速に設定して単結晶を育成した場合には、Interstitial-Si (以下I-Siと表記することがある) が優勢になることが知られている。このI-Siが凝集すると、転位ループなどがクラスタリングしたと考えられるLEP (Large Etch Pit; 転位クラスタ欠陥) が検出される。この転位クラスタ欠陥が生じる領域にデバイスを形成すると、電流リークなど重大な不良を起こすと言われている。

[0006] そこで、Vacancyが優勢となる条件とI-Siが優勢となる条件との中間的な条件で結晶を育成すると、VacancyやI-Siが無い、もしくは、Void欠陥や転位クラスタ欠陥を形成しない程度の少量しか存在しない、無欠陥領域が得られる。このような無欠陥結晶の育成方法は、例えば、特許文献1に開示されている。具体的には、結晶成長界面での温度勾配Gと結晶成長速度Vとの比 (V/G) を制御することで、無欠陥結晶が得られる。 V/G が大きければVacancy濃度が優勢となり、 V/G が小さいとI-Siが優勢になるので、Vacancy過剰量とI-Si過剰量が拮抗する V/G に制御することで、点欠陥の過剰量を低減でき、Grown-in欠陥を成長させないようにしている。

[0007] しかし、一般に、Grown-in欠陥を成長させないためには精密な制御が必要である上、成長速度も低速化してしまう。このため、一般に、コストは高いものになってしまう。そこで、結晶の低コスト化が可能な高速で結晶を成長させてVoid欠陥を発生させ、これを消滅させる技術が開示されている。特許文献2には、結晶から切り出したウェーハを非酸化性処理後に酸化処理することで、ウェーハ表層近傍の酸素を外方拡散させた後、表面からI-Siを注入してVoid欠陥を埋める方法が開示されている。

[0008] Void欠陥は、Vacancyの集合体であるので、結晶の中に穴の開いたような欠陥である。この穴の内部には、内壁酸化膜と呼ばれる酸化膜が存在していることが知られている。上述の技術では、初めに非酸化性の熱処理を行い、酸素を外方拡散させて酸素濃度を低濃度とし、酸素不足の状態として内壁酸化膜を溶解している。内壁酸化膜が溶解した後に酸化処理を行い、表面に酸化膜を形成することで、I-Siを注入し、内壁酸化膜のないVoid欠陥の穴をI-Siで埋め戻すことで、Void欠陥を消滅させている。

[0009] さらに、特許文献3には、低酸素濃度の場合、1200℃以下の酸化処理のみでVoid欠陥が消滅することが開示されている。低酸素であれば、その酸素濃度が平衡濃度となる温度よりも高い温度にすることで、酸素不足の状態になりVoid欠陥の内壁酸化膜が溶解する。そこに、酸化により表面から注入されたI-Siが到達して、Void欠陥が消滅することが開示されている。

[0010] さらに、特許文献4では、この技術を応用し、低酸素品ウェーハを酸化処理し、Void欠陥を消滅させている。しかし、これらの技術はいずれも結晶からウェーハを切り出した後、熱処理炉を用いて処理を行う技術である。これらの処理は、結晶成長とは別の工程なので、その分の付加コストがかかってしまい、結局は高コストになってしまうという問題点があった。

[0011] また、特許文献5の請求項15には、「真性点欠陥の凝集が起こる温度より高い温度に維持しながらインゴットを酸素雰囲気暴露する」ことが記載されている。しかし、具体的な方法には触れられておらず、請求項12等から、引上げ後に分離して酸化するものと推定される。つまり、結晶成長後に、インゴット熱処理を別に行なうことが主旨であり、結局は付加工程分のコストがかかってしまう。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平11-147786号公報

特許文献2：WO 2000／12786号公報

特許文献3：WO 2004／073057号公報

特許文献4：特開2006－344823号公報

特許文献5：特表2003－517412号公報

特許文献6：特開平6－56572号公報

特許文献7：特開2000－335995号公報

特許文献8：特開2004－182525号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 上述してきたような酸化処理をもし仮に結晶育成時に行なうことが可能であれば、Grown-in欠陥を結晶育成と同時に消滅させる（もしくは発生させない）ことができる。
- [0014] 一般に、CZ炉内には炭素部品を多く使用している。この炭素部品を多く含むHZ（ホットゾーン）領域では、酸素が混入すると炭素材が酸化してしまい脆くなり、最終的には灰となってしまう。従って、高温で酸化雰囲気炭素部品を晒すことは出来ない。このため、一般に、CZ法で酸素雰囲気をを用いることはなく、先行技術として特許文献6－8がある程度である。
- [0015] 特許文献6に開示された技術は、結晶成長前までルツボ内に酸化性ガスを導入するものであり、特許文献7では、酸素含有雰囲気CZ法でマランゴニ対流を確認しただけであり結晶は育成していない。特許文献8では、水素ガスを導入することを主目的としている。このように、一般的に、CZ法による単結晶製造装置のチャンバ内を酸素含有雰囲気にすることは、HZ領域の部品の劣化の面で、できることではない。
- [0016] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、CZ法によるシリコン単結晶の育成方法において、HZ領域の部品の劣化させることなく、育成するシリコン単結晶中の欠陥を制御することができる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

[0017] 上記目的を達成するために、本発明は、チョクラルスキー法により、単結晶をルツボに收容されたシリコン融液から引上げて育成するシリコン単結晶の育成方法であって、

前記シリコン単結晶の引上げ中に、前記シリコン単結晶が引上げられて收容される引上げチャンバに、第1ガスを導入して、前記引上げチャンバ側の雰囲気の前記第1ガスとし、かつ、

前記シリコン単結晶の引上げ中に、前記引上げチャンバに連設され、前記ルツボを格納したメインチャンバに、前記第1ガスとは異なる第2ガスを導入して、前記メインチャンバ側の雰囲気を前記第2ガスとして、前記シリコン単結晶を引上げることを特徴とするシリコン単結晶の育成方法を提供する。

[0018] このように、シリコン単結晶の引上げ中に、引上げチャンバ側の雰囲気を第1ガスとし、メインチャンバ側の雰囲気を第2ガスとすることにより、単結晶製造装置のH₂領域の部品を劣化させることなく、所望雰囲気で育成するシリコン単結晶中の欠陥を制御することができる。

[0019] このとき、前記第1ガスが酸化性ガスであることが好ましい。

[0020] このように、第1ガスを酸化性ガスとすることにより、引上げチャンバ側の雰囲気を酸化性ガスとすることができ、育成したシリコン単結晶の表面を酸化することにより、I-Siの注入などでGrown-in欠陥の制御を行うことができる。

[0021] このとき、前記酸化性ガスの酸素含有量を、流量比で0.1%以上100%以下とし、酸素以外の成分を不活性ガスとすることが好ましい。

[0022] このような酸素含有量の範囲であれば、育成するシリコン単結晶の表面を確実に酸化することができ、シリコン単結晶中のGrown-in欠陥を制御することができる。

[0023] このとき、前記第2ガスが不活性ガスであることが好ましい。

[0024] このように第2ガスを不活性ガスとすれば、ヒータ、ルツボ、さらには、その他の炭素材部品等のH₂領域の部品が酸化等により劣化することがなく

、長時間使用することができる。

[0025] このとき、前記育成するシリコン単結晶中の酸素濃度を、 $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM' 79) 以下とすることが好ましい。

[0026] このような酸素濃度であれば、平衡濃度となる温度よりも高い温度にすることで、より容易にVoid欠陥の内壁酸化膜を溶解することができ、育成するシリコン単結晶中のVoid欠陥をより確実に制御することができる。

[0027] このとき、前記第1ガスを排気する位置での前記シリコン単結晶の中心部の温度を、 900°C 以上 1300°C 以下とすることが好ましい。

[0028] このような温度範囲であれば、効果的にGrown-in欠陥の制御を行うことができ、かつ、HZ領域の部品の劣化を抑制することができる。

[0029] このとき、前記育成するシリコン単結晶中の窒素濃度を、 $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とすることが好ましい。

[0030] このような窒素濃度の範囲であれば、Void欠陥を縮小することができ、より確実に、Void欠陥を消滅させる効果が得られる。また、窒素の導入により、育成するシリコン単結晶が有転位化することもない。

[0031] このとき、前記引上げチャンバに前記第1ガスを導入する第1ガス導入口と、該第1ガス導入口の下方に設けられた第1ガス排出口と、前記メインチャンバに前記第2ガスを導入する第2ガス導入口と、該第2ガス導入口の下方に設けられた第2ガス排出口と、前記育成するシリコン単結晶の周囲に設けられ、前記メインチャンバの天井部から下方に延設された円筒状の整流筒とを備えた単結晶製造装置を用いて、前記シリコン単結晶を育成することが好ましい。

[0032] このような単結晶製造装置であれば、本発明のシリコン単結晶の育成方法をより好適に適用することができる。

発明の効果

[0033] 以上のように、本発明によれば、シリコン単結晶育成後に追加の熱処理工程を必要とせず、かつ、HZ領域の部品の劣化も抑えつつ、育成するシリコ

ン単結晶中の欠陥を制御することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明のシリコン単結晶の育成方法で用いることができる単結晶製造装置の一例を示す概略図である。

[図2]収拾管（（a））及び供給管（（b））の概略図である。

[図3]従来の単結晶製造装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明をより詳細に説明する。

[0036] 上記のように、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の育成方法において、単結晶製造装置のHZ領域の部品を劣化させることなく、育成するシリコン単結晶の欠陥を制御することができるシリコン単結晶の育成方法が求められている。

[0037] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の育成方法であって、

シリコン単結晶の引上げ中に、シリコン単結晶が引上げられて収容される引上げチャンバに、第1ガスを導入して、引上げチャンバ側の雰囲気を実第1ガスとし、かつ、

シリコン単結晶の引上げ中に、引上げチャンバに連設され、ルツボを格納したメインチャンバに、第1ガスとは異なる第2ガスを導入して、メインチャンバ側の雰囲気を実第2ガスとして、シリコン単結晶を引上げることを特徴とするシリコン単結晶の育成方法が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0038] 以下、本発明について、実施態様の一例として、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0039] まず、図1を参照して、本発明のシリコン単結晶の育成方法で用いることができる単結晶製造装置について説明する。図1では、CZ法による単結晶製造装置100を例示したが、本発明は、磁場印加チョクラルスキー法（MCZ法）による単結晶製造装置にも同様に適用することができる。

[0040] 図1に示した単結晶製造装置100は、メインチャンバ1と引上げチャンバ2を備えている。メインチャンバ1内には、原料融液（シリコン融液）4を収容する石英ルツボ5、石英ルツボ5を支持する黒鉛ルツボ6、加熱ヒータ7、及び、断熱部材8等が格納されている。一方、引上げチャンバ2内には、成長したシリコン単結晶3が引上げられて収容される。

[0041] また、単結晶製造装置100は、育成されるシリコン単結晶3の周囲に設けられ、メインチャンバ1の天井部から下方に延設された、ガスの流れを制御する略円筒状の整流筒9を備える。さらに、シリコン単結晶3の引上げ中に、引上げチャンバ2側の雰囲気（ガスの流れ）を第1ガスとするように、引上げチャンバ2の上部に、第1ガスを導入する第1ガス導入口10と、第1ガス導入口10から導入され、シリコン単結晶3の低温部の周囲を流下する第1ガスを、整流筒9中、もしくは整流筒9より上流で排気する第1ガス排出口12を備えている。

[0042] さらに、単結晶製造装置100は、シリコン単結晶3の引上げ中に、メインチャンバ1側の雰囲気（ガスの流れ）を第1ガスとは異なる第2ガスとするように、第2ガスをメインチャンバ1内に導入する第2ガス導入口14と、第2ガス導入口14の下方で、メインチャンバ1の下部に設けられた第2ガス排出口15とを備える。

[0043] ここで、比較のために、従来の一般的な単結晶製造装置内のガスの流れを、図3を参照して説明する。

[0044] 図3は、従来のCZ法による単結晶製造装置の一例を示す概略図である。図3に示す単結晶製造装置500のチャンバ50の上部にはガス導入口51が設けられ、チャンバ50の下部にはガス排出口52が設けられている。そして、ガス導入口51からは所望のガスが供給され、ガス排出口52は真空ポンプ（不図示）により排気されている。チャンバ50内には、石英ルツボ55内に収容されたシリコンの熔融液である原料融液54があり、石英ルツボから溶出した酸素を含む原料融液54から酸化性シリコンガスが蒸発している。

[0045] この酸化性シリコンガスには炉内の炭素部材を酸化して脆くするような強い酸化力はないが、炉外に排出しないと、炉内の炭素部品等に酸化シリコンとして堆積し、炭素部品が使用できなくなってしまう。そこで、ガス導入口 5 1 から導入された不活性ガスを結晶の周囲に流下し、さらに、石英ルツボ 5 5 内の原料融液 5 4 の表面上を流れ、ルツボ壁に沿って上昇し、加熱ヒータ 5 7 の脇を通過して、真空ポンプにつながれたガス排出口 5 2 へと導くガスの流れを形成している。この流れにより、酸化性シリコンガスを炉外に排出することが可能となっている。尚、遮熱部材 5 8 は、原料融液 5 4 からの輻射をカットするとともに、原料融液 5 4 の表面を保温している。

[0046] これに対し、図 1 に概略図を示した本発明のシリコン単結晶の育成方法に用いることができる単結晶製造装置 1 0 0 では、原料融液 4 から蒸発する酸化性シリコンガスは第 2 ガス導入口 1 4 から供給された第 2 ガスと共に、メインチャンバ 1 の下部の第 2 ガス排出口 1 5 に導かれると共に、一部は第 2 ガス導入口 1 4 と比較的近い位置にある第 1 ガス排出口 1 2 からも吸引され、大量に炉内部品に堆積することはない。その一方で、引上げチャンバ 2 の上部の第 1 ガス導入口 1 0 から供給された第 1 ガスは、第 1 ガス排出口 1 2 で排出される。これにより、加熱ヒータ 7 及び石英ルツボ 5 を格納したメインチャンバ 1 側の第 2 ガスの雰囲気と、引上げチャンバ 2 側の第 1 ガスの雰囲気とを第 1 ガス排出口 1 2 と第 2 ガス導入口 1 4 の間で切り替えて、両者を異なった雰囲気とすることが可能となる。この様な構成の装置を用いて、本発明のシリコン単結晶の育成方法を実施することにより、上述してきたような結晶欠陥の制御を行なうことができる。図 1 では整流筒の先端に遮熱部材が設置されていないが、遮熱部材が設置された構成ももちろん適用可能である。

[0047] このとき、第 1 ガス排出口 1 2 は、図 2 (a) に示すような、リング状の管 2 1 に複数の孔 2 2 を均等間隔に設けた第 1 ガス収拾管 1 1 と接続され、引上げチャンバ 2 側の第 1 ガスの雰囲気を均等に収拾することを可能とする。また、第 2 ガス導入口 1 4 も、図 2 (b) に示すような、リング状の管 2

5に複数の孔26を均等間隔に設けた第2ガス供給管13と接続され、メインチャンバ1内に第2ガスを均等に供給することを可能とする。

[0048] 次に、本発明のシリコン単結晶の育成方法について、図1を参照して説明する。

[0049] 本発明のシリコン単結晶の育成方法では、図1に例示した単結晶製造装置100のような装置を用い、シリコン単結晶3の引上げ中に、引上げチャンバ2に、第1ガスを導入して、引上げチャンバ2側の雰囲気気を第1ガスとし、かつ、シリコン単結晶3の引上げ中に、引上げチャンバ2に連設されたメインチャンバ1に、第1ガスとは異なる第2ガスを導入して、メインチャンバ1側の雰囲気気を第2ガスとして、シリコン単結晶3を引上げる。

[0050] このとき、第1ガスは、第1ガス導入口10から引上げチャンバ2内に導入され、シリコン単結晶3の周囲を流下し、第1ガス収拾管11及び第1ガス排出口12を通過して炉外に排出され、引上げチャンバ側の雰囲気気を第1ガスとすることができる。

[0051] 一方、第2ガスは、第2ガス導入口14及び第2ガス供給管13を通過してメインチャンバ1内に導入される。そして、石英ルツボ5内の原料融液4の表面上を、原料融液4から蒸発した酸化性シリコンガスとともに流れ、ルツボ壁に沿って上昇し、加熱ヒータ7の脇を通過して、第2ガス排出口15から炉外に排出される。第2ガス排出口15を真空ポンプに接続すれば、第2ガス及び酸化性シリコンガスを効果的に炉外に排出することができる。

[0052] このように、本発明のシリコン単結晶の育成方法では、メインチャンバ1側の雰囲気気を第2ガスとして、石英ルツボ5等のH₂領域の部品の劣化を抑制するとともに、引上げチャンバ2側の雰囲気気を所望の第1ガスとすることにより、育成したシリコン単結晶3を所望の第1ガスの雰囲気気で熱処理することができるので、シリコン単結晶3中の欠陥を制御することができる。

[0053] 以下では、本発明のシリコン単結晶の育成方法について、図1を参照して、さらに詳細に説明する。

[0054] 本発明のシリコン単結晶の育成方法では、第1ガスが酸化性ガスであるこ

とが好ましい。第1ガス導入口10から酸化性ガスを引上げチャンバ2内に導入することにより、引上げチャンバ2側の雰囲気を酸化性ガスとして、育成したシリコン単結晶3の表面を酸化して、上述したI-Siの注入などにより、Grown-in欠陥の制御を行うことが可能になる。

[0055] このとき、この酸化性ガスの酸素含有量を、流量比で0.1%以上100%以下とし、酸素以外の成分を不活性ガスとすることが好ましい。育成したシリコン単結晶3を酸化する目的は、結晶表面を酸化してI-Siを注入することである。酸化のためには、酸素濃度が高いほど効果がある。ただし、第1ガス排出口12と第2ガス導入口14の間で雰囲気を切り替えるといっても完全に分離できるわけではなく、若干の漏れが生じるので、炭素部材の劣化の面からは酸素濃度が薄い方が好ましい場合もある。実際には酸素濃度が低くてもシリコン単結晶3の表面は酸化された。従って、酸素含有量が0.1%以上であれば、本発明の効果が十分に発揮される。尚、酸素以外の成分を不活性ガスとすれば、意図しない反応を引き起こすことがない。

[0056] 以上では、第1ガスを酸化性ガスとし、育成したシリコン単結晶3の表面を酸化して、I-Siを注入して欠陥の制御を行う方法について説明したが、第1ガスは酸化性ガスに限定されるものではない。第1ガスを窒素ガスやアンモニアガスなどの窒化性ガスとして、引上げチャンバ2側の雰囲気を窒化性ガスの雰囲気として、育成したシリコン単結晶3の熱処理を行うことで、Vacancyを注入して欠陥を制御することもできる。

[0057] また、本発明のシリコン単結晶の育成方法では、第2ガスは不活性ガスであることが好ましい。不活性ガスを第2ガス導入口14からメインチャンバ1内に導入し、原料融液4から蒸発した酸化性シリコンガスとともに、第2ガス排出口15から排出する。これにより、メインチャンバ1側の雰囲気が不活性ガスの雰囲気となり、HZ領域の部品が劣化することがない。具体的には、第2ガスとして、従来のCZ法で用いられることの多いArガスのような不活性ガスを用いれば、加熱ヒータ7や黒鉛ルツボ6、さらには、その他の炭素材部品等が酸化等により劣化することがなく、従来通り、長時間使

用可能である。

[0058] また、本発明のシリコン単結晶の育成方法では、育成するシリコン単結晶中の酸素濃度を、 $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM' 79) 以下とすることが好ましい。低酸素濃度であれば、その酸素濃度が平衡濃度となる温度よりも高い温度にすることで、酸素不足の状態になり、Void欠陥の内壁酸化膜を溶解することが可能である。酸素平衡濃度の温度依存性は報告によってばらつきがあるが、本発明をより効果的に実施可能な温度である1300℃程度で $(8 \sim 10) \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM' 79) 程度である。従って、酸素濃度を $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM' 79) 以下とすることが好ましい。また、結晶中の酸素濃度は低ければ低いほど欠陥抑制には好ましく、酸素濃度の下限は特に限定されないが、例えば、酸素濃度を $8 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM' 79) 以上とすることができる。

[0059] また、本発明のシリコン単結晶の育成方法では、第1ガスを排気する位置でのシリコン単結晶の中心部の温度を、900℃以上1300℃以下とすることが好ましい。

[0060] Grown-in欠陥は点欠陥の拡散によって形成される。このため、Void欠陥が形成されてしまう温度より高い温度でI-Siの注入を行なえば、Void欠陥そのものが形成されないで、より高温で第2ガスから第1ガスへ雰囲気を変えることが好ましい。しかしながら、炭素部材がある付近では不活性ガス雰囲気にしないとHZ領域の部品が劣化するので、結晶成長界面付近では不活性ガス雰囲気とする。このとき、1300℃以下であれば、HZ領域の部品の劣化は生じにくい。従って、第1ガスの雰囲気から第2ガスの雰囲気に切り替わる領域のシリコン単結晶の温度を、1300℃以下とすることが好ましい。

[0061] 一方で、Grown-in欠陥の制御は点欠陥の拡散により行なわれる。従って、点欠陥の拡散係数が小さいと効果が低下する。点欠陥の拡散係数も報告によってばらつきはあるが、I-Siの拡散係数であれば、1300℃

に比較して900℃では1～3桁低下してしまう。従って、第1ガスを排気する位置でのシリコン単結晶の中心部の温度は、点欠陥の拡散効果が十分に得られる900℃以上とすることが好ましい。このとき、例えば図1に示すように、整流筒9の口径を従来より大きくすることにより、第1ガス排出口12と同じ高さのシリコン単結晶の中心部の温度を900℃以上にする事ができる。

[0062] 上述のように、Grown-in欠陥の制御に関しては、第1ガスを排気する位置でのシリコン単結晶の中心部の温度を、900℃以上1300℃以下とするのが好適である。しかし、対象となる欠陥がBMD (Bulk Micro Defect) のような酸素析出物の場合には、第1ガスを排気する位置でのシリコン単結晶の中心部の温度が400℃以上900℃以下の比較的低い温度であってもよい。

[0063] また、本発明のシリコン単結晶の育成方法では、育成するシリコン単結晶中の窒素濃度を、 $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とすることが好ましい。

[0064] 本発明の目的の一つは、低酸素濃度結晶の育成を酸化性雰囲気で行なうことで、I-Siを注入してVoid欠陥を発生させない、または、消滅させることである。このためには、Void欠陥が大きくなる条件でシリコン単結晶を育成した方が、効果が顕著に現れる。育成するシリコン単結晶に窒素をドーピングすることで、Void欠陥を小さくする効果が知られているので、窒素をドーピングすることがより好ましい。

[0065] 窒素ドーピングによるVoid欠陥縮小の効果が得られる濃度としては、 $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上が好ましいが、 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ を超えると、固溶限に近づき結晶が有転位化してしまう。従って、結晶中の窒素濃度は $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下が好ましい。

[0066] さらに、本発明のシリコン単結晶の育成方法では、引上げチャンバ2に第1ガスを導入する第1ガス導入口10と、第1ガス導入口10の下方に設け

られた第1ガス排出口12と、メインチャンバ1に第2ガスを導入する第2ガス導入口14と、第2ガス導入口14の下方に設けられた第2ガス排出口15と、育成するシリコン単結晶3の周囲に設けられ、メインチャンバ1の天井部から下方に延設された円筒状の整流筒9とを備えた単結晶製造装置を用いて、シリコン単結晶3を育成することができる。このような単結晶製造装置を用いてシリコン単結晶を育成することにより、シリコン単結晶中の欠陥の制御を効果的に行うことができる。また、第1ガスと第2ガスの分離も容易となる。ただし、本発明のシリコン単結晶の育成方法は、図1に例示した単結晶製造装置を用いた場合に限定されるものではない。

実施例

[0067] 以下、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。

[0068] (実施例1)

図1に示した単結晶製造装置100を用いて、シリコン単結晶を育成した。このとき、結晶中心軸上の最大磁場強度が4000Gとなる様に水平磁場を印加した。第1ガス排出口12と第2ガス導入口14には、単結晶製造装置100の水平方向断面内のガス排出及び供給を均一化するため、図2(a)及び(b)に示したような、リング状の管(21、25)に複数の孔(22、26)を均等間隔に設けた第1ガス収拾管11及び第2ガス供給管13を設けてある。これらの第1ガス収拾管11及び第2ガス供給管13は水冷されたチャンバに密着しているので、管自体の温度は比較的低温に保たれている。そして、第1ガス供給口10からは酸素を3%含んだArガスを供給した。一方で、第2ガス導入口14からは100%Arガスを供給した。第1ガス排出口12に繋がる第1ガス収拾管11と同じ高さの結晶の中心部の温度は、総合伝熱解析ソフトFEMAGにて解析したところ、およそ1170℃であった。

[0069] この単結晶製造装置100を用いて、平均の結晶成長速度を約1.0mm/minとして、直径約10.5cmのシリコン単結晶を胴部の長さ約1

00cmで育成した。操業後に確認したところ、HZ領域を含む炉内の炭素材部品は酸化されていなかった。育成されたシリコン単結晶の酸素濃度は、約 $4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM' 79)であった。次に、この単結晶を輪切りにして、数箇所からウェーハ状のサンプルを切り出した。これらの各サンプルを平面研削した後、フッ酸、硝酸、酢酸からなる混酸でミラーエッチングした。さらに、フッ酸、硝酸、酢酸、水からなる選択性のあるエッチング液にサンプルを浸し、エッチングによる取り代が両側で $25 \pm 3 \mu\text{m}$ になるまで揺動せずに放置し、選択エッチングを行った。

[0070] その後、選択エッチングを行ったサンプルを光学顕微鏡にて観察した結果、FPDは各サンプルの中心部にのみ検出された。FPDが検出された領域の直径はサンプルによって異なるが、3～6cm程度であった。このことから、サンプルの周辺部から一定範囲のVoid欠陥が消滅したことが分かった。シリコン単結晶の引上げ工程において、点欠陥(I-Si)の拡散時間を延ばすように高温の熱履歴を工夫したり、より高温まで酸化したりといった条件のチューニングを実施すれば、全面のVoid欠陥を消滅可能と推察された。

[0071] (実施例2)

育成したシリコン単結晶中の窒素濃度が $3 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ から $6 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲となるように、窒素をドーピングしたことを除いては、実施例1と同じ条件でシリコン単結晶を育成した。シリコン単結晶の直径、直胴部の長さ、成長速度、及び、酸素濃度の実績値も実施例1とほぼ同等であった。

[0072] このシリコン単結晶からサンプルを切り出し、実施例1と同様の処理を行った後、実施例1と同条件でFPD検査を行った。その結果、どの位置から切り出したサンプルも、面内の全てでFPDは検出されなかった。これは窒素ドーピングにより、Void欠陥成長が抑制された効果と酸化による、I-Siの注入効果の両方の効果が寄与したと考えられる。

[0073] (比較例1)

図3に示した従来の単結晶製造装置500を用いて、シリコン単結晶を育成した。このとき、結晶中心軸上の最大磁場強度が4000Gとなる様に水平磁場を印加し、雰囲気ガスはArガス100%とした。図1に示した単結晶製造装置100と比較して、単結晶製造装置500では、結晶成長界面での温度勾配が大きいので、V/Gが実施例1、2と同じになるように実施例1よりも速い、平均の結晶成長速度約1.2mm/minとして、直径約10.5cmの結晶を胴部の長さ約100cmで育成した。このシリコン単結晶からサンプルを切り出し、実施例1と同様にしてFPD検査を行った。

[0074] その結果、どの位置から切り出したサンプルも、面内の全てでFPDが検出された。エッチング時の治具やムラなどに起因して、最外周のFPD観察は正確性を欠くことがあるが、少なくとも、サンプルの外周から1.5cmまでの領域ではFPDが存在していることが確認された。

[0075] このように、本発明のシリコン単結晶の育成方法でシリコン単結晶の育成を行った場合、欠陥が全く検出されないか（実施例2）、又は、中心部の限られた領域のみに欠陥が発生していた（実施例1）。これに対し、従来のシリコン単結晶の育成方法（比較例1）でシリコン単結晶の育成を行った場合は、全面に欠陥が発生していた。

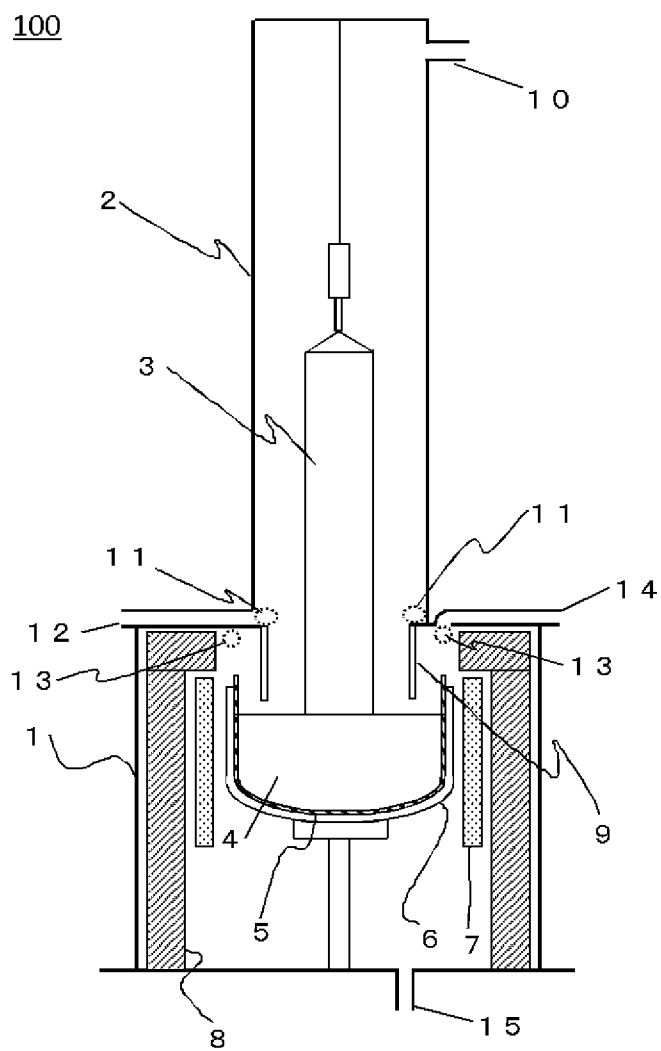
[0076] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

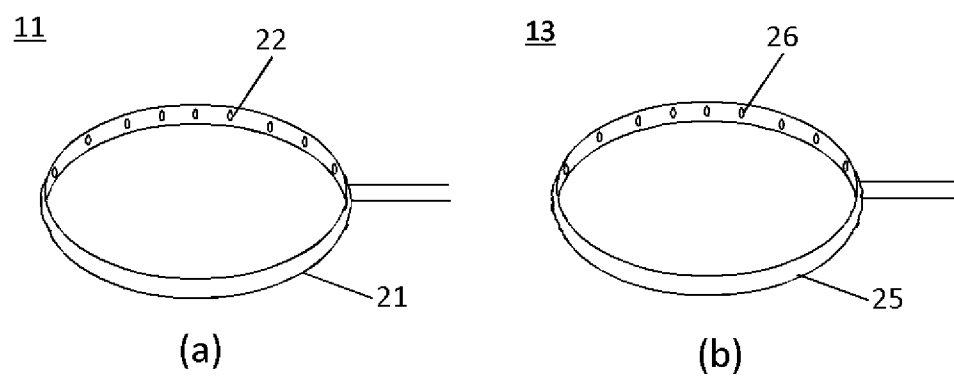
- [請求項1] チョクラルスキー法により、単結晶をルツボに収容されたシリコン融液から引上げて育成するシリコン単結晶の育成方法であって、
- 前記シリコン単結晶の引上げ中に、前記シリコン単結晶が引上げられて収容される引上げチャンバに、第1 ガスを導入して、前記引上げチャンバ側の雰囲気の前記第1 ガスとし、かつ、
- 前記シリコン単結晶の引上げ中に、前記引上げチャンバに連設され、前記ルツボを格納したメインチャンバに、前記第1 ガスとは異なる第2 ガスを導入して、前記メインチャンバ側の雰囲気の前記第2 ガスとして、前記シリコン単結晶を引上げることを特徴とするシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項2] 前記第1 ガスが酸化性ガスであ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育成方法。
- [請求項3] 前記酸化性ガスの酸素含有量を、流量比で0.1%以上100%以下とし、酸素以外の成分を不活性ガスとすることを特徴とする請求項2 に記載のシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項4] 前記第2 ガスが不活性ガスであることを特徴とする請求項1 から請求項3 のいずれか一項に記載のシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項5] 前記育成するシリコン単結晶中の酸素濃度を、 $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM' 79) 以下とすることを特徴とする請求項1 から請求項4 のいずれか一項に記載のシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項6] 前記第1 ガスを排気する位置での前記シリコン単結晶の中心部の温度を、 900°C 以上 1300°C 以下とすることを特徴とする請求項1 から請求項5 のいずれか一項に記載のシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項7] 前記育成するシリコン単結晶中の窒素濃度を、 $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とすることを特徴とする請求項1 から請求項6 のいずれか一項に記載のシリコン単結晶の育成方法。

[請求項8] 前記引上げチャンバに前記第1ガスを導入する第1ガス導入口と、該第1ガス導入口の下方に設けられた第1ガス排出口と、前記メインチャンバに前記第2ガスを導入する第2ガス導入口と、該第2ガス導入口の下方に設けられた第2ガス排出口と、前記育成するシリコン単結晶の周囲に設けられ、前記メインチャンバの天井部から下方に延設された円筒状の整流筒とを備えた単結晶製造装置を用いて、前記シリコン単結晶を育成することを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか一項に記載のシリコン単結晶の育成方法。

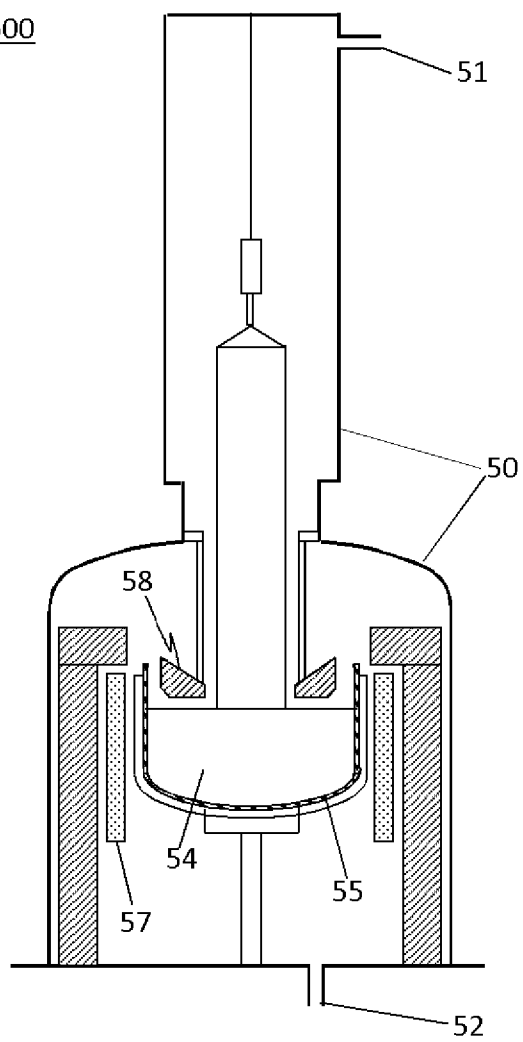
[図1]



[図2]



[図3]

500

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/003275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/06(2006.01) i, C30B15/00(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)

C30B29/06, C30B15/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2009-184863 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 20 August 2009 (20.08.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2000-159596 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 7-126094 A (Hitachi, Ltd.), 16 May 1995 (16.05.1995), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

☒ 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
23 August 2016 (23.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/003275

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-52982 A (Covalent Materials Corp.), 11 March 2010 (11.03.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 61-158891 A (International Business Machines Corp.), 18 July 1986 (18.07.1986), entire text; all drawings & US 4705591 A entire text; all drawings & EP 191111 A1 & DE 3485093 C & DE 3485093 A	1-8

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, C30B15/00(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. C30B29/06, C30B15/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 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 請求項の番号
A	JP 2009-184863 A（信越半導体株式会社）2009.08.20, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2000-159596 A（信越半導体株式会社）2000.06.13, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-8
A	JP 7-126094 A（株式会社日立製作所）1995.05.16, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-8

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。

* 引用文献のカテゴリー

「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

23.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

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）

宮崎 園子

4G

9277

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 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 請求項の番号
A	JP 2010-52982 A (コバレントマテリアル株式会社) 2010.03.11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 61-158891 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 1986.07.18, 全文, 全図 & US 4705591 A, 全文, 全図 & EP 191111 A1 & DE 3485093 C & DE 3485093 A	1-8