(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/017893 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/JP2016/003091

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 28 日(28.06.2016)

(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 2015-149885 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 HANDOTAI 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).

(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.

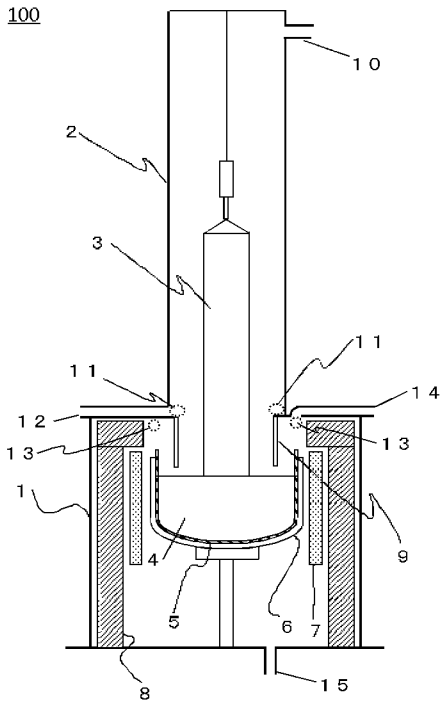
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: SILICON SINGLE CRYSTAL GROWING DEVICE

(54) 発明の名称 : シリコン単結晶育成装置

［図1］



(57) **Abstract**: The present invention is a silicon single crystal growing device by means of the Czochralski (CZ) method having: a main chamber in which a crucible for accommodating a raw material melt and a heater for heating and keeping warm the raw material melt are stored; and a pulling chamber that is continuously provided to the upper section of the main chamber and in which a silicon single crystal is pulled up and accommodated. The silicon single crystal growing device has a first gas inlet for introducing a first gas into the pulling chamber while pulling up the silicon single crystal so as to set the atmosphere on the pulling chamber side to be of the first gas; and a first gas outlet provided below the first gas inlet. The silicon single crystal device further has a second gas inlet for introducing a second gas into the main chamber so as to set the atmosphere on the main chamber side to be of a second gas that is different from the first gas; and a second gas outlet provided below the second gas inlet. The silicon single crystal growing device by means of the CZ method, which can control defects in silicon single crystals that are grown, is thereby provided.

(57) 要約:　本発明は、原料融液を収容するルツボ及び原料融液を加熱保温するヒータを格納するメインチャンバと、メインチャンバの上部に連設され、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とを有したチョクラルスキー（ＣＺ）法によるシリコン単結晶育成装置であって、シリコン単結晶育成装置は、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ガスとするように、第１ガスを引上げチャンバ内に導入する第１ガス導入口と、第１ガス導入口の下方に設けられた第１ガス排出口とを有し、かつ、メインチャンバ側の雰囲気を第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内に導入する第２ガス導入口と、第２ガス導入口の下方に設けられた第２ガス排出口とを有するシリコン単結晶育成装置である。これにより、ＣＺ法によるシリコン単結晶育成装置において、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育成装置が提供される。

WO 2017/017893 A1

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 ： シリコン単結晶育成装置

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育成装置に関する。

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、比較的低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、コストは高いものとなってしまう。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に暴露する」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：ＷＯ２０００／１２７８６号公報

特許文献3：ＷＯ２００４／０７３０５７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、高温で酸化雰囲気に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法による単結晶育成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育成装置において、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中の欠陥を制御することができるシリコン単結晶育成装置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、原料融液を収容するルツボ及び前記原料融液を加熱保温するヒータを格納するメインチャンバと、該メインチャンバの上部に連設され、成長した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とを有したチョクラルスキー法によるシリコン単結晶育成装置であって、

前記シリコン単結晶育成装置は、前記シリコン単結晶の引上げ中に、前記引上げチャンバ側の雰囲気を第１ガスとするように、前記第１ガスを前記引上げチャンバ内に導入する第１ガス導入口と、前記第１ガス導入口の下方に設けられた第１ガス排出口とを有するものであり、かつ、

前記シリコン単結晶育成装置は、前記シリコン単結晶の引上げ中に、前記メインチャンバ側の雰囲気を前記第１ガスとは異なる第２ガスとするように、前記第２ガスを前記メインチャンバ内に導入する第２ガス導入口と、前記第２ガス導入口の下方に設けられた第２ガス排出口とを有するものであることを特徴とするシリコン単結晶育成装置を提供する。

[0018] このように、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ガスとすることができるシリコン単結晶育成装置であれば、シリコン単結晶育成装置のＨＺ領域の部品を劣化させずに、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、前記シリコン単結晶育成装置は、さらに、

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を有するものであることが好ましい。

[0020] このような整流筒を設けることにより、育成されるシリコン単結晶の周囲のガスの流れを制御し、原料融液から蒸発する酸化性シリコンガスを効果的に排出することができるとともに、第１ガスと第２ガスとの雰囲気を分離し易くなる。

[0021] このとき、前記シリコン単結晶育成装置は、さらに、

前記第１ガス排出口と前記第２ガス導入口の間に、ガス分離板、又はガス分離ブラシが設けられたものであり、

前記ガス分離板及び前記ガス分離ブラシは、石英材、炭素材、炭化珪素、高融点金属、及びセラミックスのいずれか一つ以上からなることが好ましい。

[0022] このようにガス分離板又はガス分離ブラシを設けることにより、第１ガスの雰囲気と第２ガスの雰囲気をさらに効果的に分離することができ、第２ガス導入口から導入された第２ガスが第１ガス排出口に吸い込まれるのを防ぎ、メインチャンバ側の雰囲気を確実に第２ガスとすることができる。また、ガス分離板及びガス分離ブラシが上記のような材料であれば、高温に晒されても安定であり、劣化が起こりにくくすることができる。

[0023] このとき、前記シリコン単結晶育成装置は、さらに、

前記第１ガス排出口と前記第２ガス導入口の間に、不活性ガスによるエアカーテンを形成する機構を有するものであることが好ましい。

[0024] このように、エアカーテンを形成する機構を設ければ、第１ガス排出口と第２ガス導入口の間をより確実に分離し、第２ガスが第１ガス排出口に吸い込まれるのを防ぐことができ、メインチャンバ側の雰囲気を確実に第２ガスとすることができる。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] このとき、前記第１ガス排出口と同じ高さの前記シリコン単結晶の中心部の温度が、９００℃以上１３００℃以下となるものであることが好ましい。

[0030] 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。

[0031] このとき、前記第１ガスは、酸素含有量が流量比で０．１％以上１００％以下であり、酸素以外の成分は不活性ガスであることが好ましい。

[0032] 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欠陥を制御することができる。

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育成装置の一例（実施例１）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]ガス分離板を備えた本発明のシリコン単結晶育成装置（実施例２）を示す概略図である。

[図4]ガス分離ブラシを備えた本発明のシリコン単結晶育成装置を示す概略図である。

[図5]エアカーテン形成機構を備えた本発明のシリコン単結晶育成装置を示す概略図である。

[図6]従来のシリコン単結晶育成装置の一例（比較例１）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育成装置において、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育成装置が求められている。

[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育成装置であって、

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ガスとするように、第１ガスを引上げチャンバ内に導入する第１ガス導入口と、第１ガス導入口の下方に設けられた第１ガス排出口とを有するものであり、かつ、

メインチャンバ側の雰囲気を第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内に導入する第２ガス導入口と、第２ガス導入口の下方に設けられた第２ガス排出口とを有するものであることを特徴とするシリコン単結晶育成装置が、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育成装置について説明する。図１は、本発明のＣＺ法によるシリコン単結晶育成装置の一例を示す概略図である。図１では、ＣＺ法によるシリコン単結晶育成装置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）によるシリコン単結晶育成装置にも適用することができる。

[0040] 図１に示したシリコン単結晶育成装置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、シリコン単結晶育成装置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、シリコン単結晶育成装置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、一般的なシリコン単結晶育成装置内のガスの流れを、図６を参照して説明する。

[0044] 図６は、従来のＣＺ法によるシリコン単結晶育成装置５００の概略図である。シリコン単結晶育成装置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内にシリコンの溶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５１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５５内の原料融液５４の表面上を流れ、ルツボ壁に沿って上昇し、加熱ヒータ５７の脇を通過して、真空ポンプにつながれたガス排出口５２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５８は、原料融液５４からの輻射をカットするとともに、原料融液５４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育成装置１００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１４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

１５に導かれると共に、一部は第１ガス排出口１２にも導かれる。その一方で、引上げチャンバ２の上部の第１ガス導入口１０から供給された第１ガスは、第１ガス排出口１２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１２は、図２（ａ）に示すような、リング状の管２１に複数の孔２２を均等間隔に設けた第１ガス収拾管１１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１４も、図２（ｂ）に示すような、リング状の管２５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、本発明の他のシリコン単結晶育成装置について、図３を参照して説明する。

[0049] 図１に例示したシリコン単結晶育成装置１００では、第１ガス排出口１２（及び第１ガス収拾管１１）と第２ガス導入口１４（及び第２ガス供給管１３）との間を離してあるが、設計によっては、図３に示したシリコン単結晶育成装置１３０の様に、第１ガス排出口３２と第２ガス導入口３４とが接近している場合もある。このような場合、両者の間を分離することによって、第２ガス導入口３４から導入された第２ガスが、第１ガス排出口３２に吸い込まれてしまうことを防ぐことができ、原料融液４から蒸発する酸化性シリコンガスの排気を問題なく行うことができる。具体的な分離手段としては、第１ガス排出口３２と第２ガス導入口３４との間に、図３に示したようなガス分離板３６を設けることができる。尚、図３においては、第１ガス排出口３２には第１ガス収拾管３１が、第２ガス導入口３４には第２ガス供給管３３が接続されている。第１ガス収拾管３１及び第２ガス供給管３３は、図２

（ａ）及び（ｂ）に示したのと同様な構造を有している。

[0050] また、図３に示したガス分離板３６の代わりに、図４に示す本発明のさらに他のシリコン単結晶育成装置１５０のように、第１ガス排出口３２と第２ガス導入口３４の間に、ガス分離ブラシ３７を設けた構造とすることもできる。ガス分離ブラシ３７は、リング状部材の内側に繊維状の部材を配置してブラシのような構造としたものとすることができる。

[0051] このとき、これらの部材（ガス分離板３６及びガス分離ブラシ３７）は高温に晒されるので、高温で安定な石英材、炭素材、炭化珪素、及び、モリブデン、タングステン、チタンなどの高融点金属、さらには、窒化ボロン、アルミナなどの高温で安定なセラミックスなどを用いることが好ましい。さらに、酸化性の雰囲気に晒される部材については、使用温度と各材質の耐酸化特性を考慮して、酸化に強い材質を選別して用いることが好ましい。

[0052] また、さらに他の分離手段として、第１ガス排出口３２と第２ガス導入口３４との間に、Ａｒ等の不活性ガスによるエアカーテンを形成する機構を設けることもできる。具体的には、図５に示す、本発明のさらに他のシリコン単結晶育成装置１７０のように、リング状の管の内側に複数の孔を設け、シリコン単結晶３に向って不活性ガスを噴出するエアカーテン形成機構３８を用いることができる。エアカーテン形成機構３８は、図２に示したガス収拾管やガス供給管と同様に、リング状の管の内側に多数の孔を設けた構造とすることができるが、孔の間隔を小さくすると雰囲気の分離効果をより高めることができる。また、エアカーテン形成機構３８は、ガス分離板３６やガス分離ブラシ３７と併用することもできる。

[0053] 次に、本発明のシリコン単結晶育成装置を稼働させるうえでの特徴について説明する。本発明のシリコン単結晶育成装置（１００、１３０、１５０、１７０）では、単結晶引き上げ中に、加熱ヒータ７及び石英ルツボ５を格納するメインチャンバ１側のガス雰囲気を不活性ガスとすることが好ましい。このため、第２ガス導入口（１４、３４）からメインチャンバ１内に導入される第２ガスは、不活性ガスであることが好ましい。従来のＣＺ法による単

結晶育成装置で用いられることの多いＡｒガスのような不活性ガスであれば、加熱ヒータ７や石英ルツボ５、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。

[0054] また、引上げチャンバ２側の雰囲気を第１ガスとするように、第１ガス導入口１０から引上げチャンバ２内に導入される第１ガスを、酸化性ガスとすることが好ましい。引上げチャンバ２側の雰囲気を酸化性ガス雰囲気とすることで、先に述べたようなＩ－Ｓｉの注入などによりＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥の制御を行なうことができる。

[0055] 引上げチャンバ２側の第１ガスの雰囲気による欠陥の制御としては、酸化性ガスによるＩ－Ｓｉの注入の他に、窒素ガスやアンモニアガスなどの窒化性の雰囲気として、Ｖａｃａｎｃｙを注入することも可能である。

[0056] また、第１ガス排出口（１２、３２）と同じ高さのシリコン単結晶の中心部の温度が、９００℃以上１３００℃以下であることが好ましい。

[0057] 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ので、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したい。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ガス排出口と第２ガス導入口の間での雰囲気の変更は１３００℃程度より低温側が好ましい。

[0058] 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ガス排出口と同じ高さ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１

２と同じ高さのシリコン単結晶の中心部の温度を９００℃以上にすることができる。

[0059] 上述のように、Ｇｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥に関しては、第１ガス排出口（１２、３２）と同じ高さのシリコン単結晶の中心部の温度が、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ガス排出口（１２、３２）と同じ高さのシリコン単結晶の中心部の温度は４００℃以上９００℃以下の比較的低い温度とすることができる。

[0060] また、第１ガスは、酸素含有量が流量比で０．１％以上１００％以下であり、酸素以外の成分は不活性ガスであることが好ましい。

[0061] 酸化する目的は、シリコン単結晶３の表面を酸化して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。しかし、引上げチャンバ２側とメインチャンバ１側で雰囲気の切り替えを行っても、若干の酸化性ガスの漏れが生じる可能性があるので、炭素部材の劣化の面からは酸素濃度が薄いほうが好ましい。実際には、酸素濃度が低くてもシリコン単結晶３の表面の酸化は十分に起こった。従って、０．１％でも酸素が混ざっていれば、Ｉ－Ｓｉの注入による欠陥制御の効果が十分に発揮される。

[0062] また、Ｉ－Ｓｉを注入して、Ｖｏｉｄ欠陥を発生させない、又は、消滅させるためには、Ｖｏｉｄ欠陥が大きくならない条件でシリコン単結晶３を育成した方が、効果が現れやすい。シリコン単結晶３に窒素をドープすることで、Ｖｏｉｄ欠陥を小さくする効果があるので、窒素をドープすることがより好ましい。窒素によるＶｏｉｄ欠陥縮小の効果がでる濃度としては、1×10^{11}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上が好ましいが、5×10^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}を超えると固溶限に近づきシリコン単結晶３が有転位化してしまう。従って、シリコン単結晶３中の窒素濃度は、1×10^{11}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以上5×10^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}以下とすることが好ましい。

実施例

[0063] 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。

[0064] （実施例１）

図１に示した本発明のシリコン単結晶育成装置１００を用いて、シリコン単結晶３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、シリコン単結晶育成装置１００の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。

[0065] このシリコン単結晶育成装置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直胴部の長さ約１００ｃｍで育成した。操業後に確認したところ、炉内の炭素材部品が酸化されることはなかった。育成されたシリコン単結晶の酸素濃度は、約４×10^{17}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±３μｍになるまで揺動せずに放置し、選択エッチングを行った。

[0066] 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。

[0067] （実施例２）

実施例１で用いた単結晶育成装置に図３に示したような、石英製のガス分離板３６を装着した本発明のシリコン単結晶育成装置１３０を用い、また、単結晶中の窒素濃度が３×１０^{13}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}から６×１０^{13}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{3}の範囲となるように、窒素をドープ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。単結晶育成後にガス分離板３６を確認したところ、酸化性ガスに起因するような劣化は見られなかった。育成されたシリコン単結晶の直径、直胴部の長さ、酸素濃度の実績値も実施例１とほぼ同等であった。

[0068] 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。これは窒素ドープにより、Ｖｏｉｄ欠陥成長が抑制された効果と酸化により、Ｉ－Ｓｉの注入効果の両方の効果が寄与したと考えられる。

[0069] （比較例１）

図６に示した従来のシリコン単結晶育成装置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に示したシリコン単結晶育成装置１００と比較して、シリコン単結晶育成装置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の結晶を直胴部の長さ約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。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。

[0070] このように、本発明のシリコン単結晶育成装置を用いて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、又は、中心部のごく限られた領域のみに欠陥が発生していた。これに対し、従来のシリコン単結晶育成装置を用いて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。

[0071] 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] 原料融液を収容するルツボ及び前記原料融液を加熱保温するヒータを格納するメインチャンバと、該メインチャンバの上部に連設され、成長した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とを有したチョクラルスキー法によるシリコン単結晶育成装置であって、

前記シリコン単結晶育成装置は、前記シリコン単結晶の引上げ中に、前記引上げチャンバ側の雰囲気を第１ガスとするように、前記第１ガスを前記引上げチャンバ内に導入する第１ガス導入口と、前記第１ガス導入口の下方に設けられた第１ガス排出口とを有するものであり、かつ、

前記シリコン単結晶育成装置は、前記シリコン単結晶の引上げ中に、前記メインチャンバ側の雰囲気を前記第１ガスとは異なる第２ガスとするように、前記第２ガスを前記メインチャンバ内に導入する第２ガス導入口と、前記第２ガス導入口の下方に設けられた第２ガス排出口とを有するものであることを特徴とするシリコン単結晶育成装置。

[請求項2] 前記シリコン単結晶育成装置は、さらに、

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を有するもの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育成装置。

[請求項3] 前記シリコン単結晶育成装置は、さらに、

前記第１ガス排出口と前記第２ガス導入口の間に、ガス分離板、又はガス分離ブラシが設けられたものであり、

前記ガス分離板及び前記ガス分離ブラシは、石英材、炭素材、炭化珪素、高融点金属、及びセラミックスのいずれか一つ以上からなることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載のシリコン単結晶育成装置。

[請求項4] 前記シリコン単結晶育成装置は、さらに、

前記第１ガス排出口と前記第２ガス導入口の間に、不活性ガスによるエアカーテンを形成する機構を有するもの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育成装置。

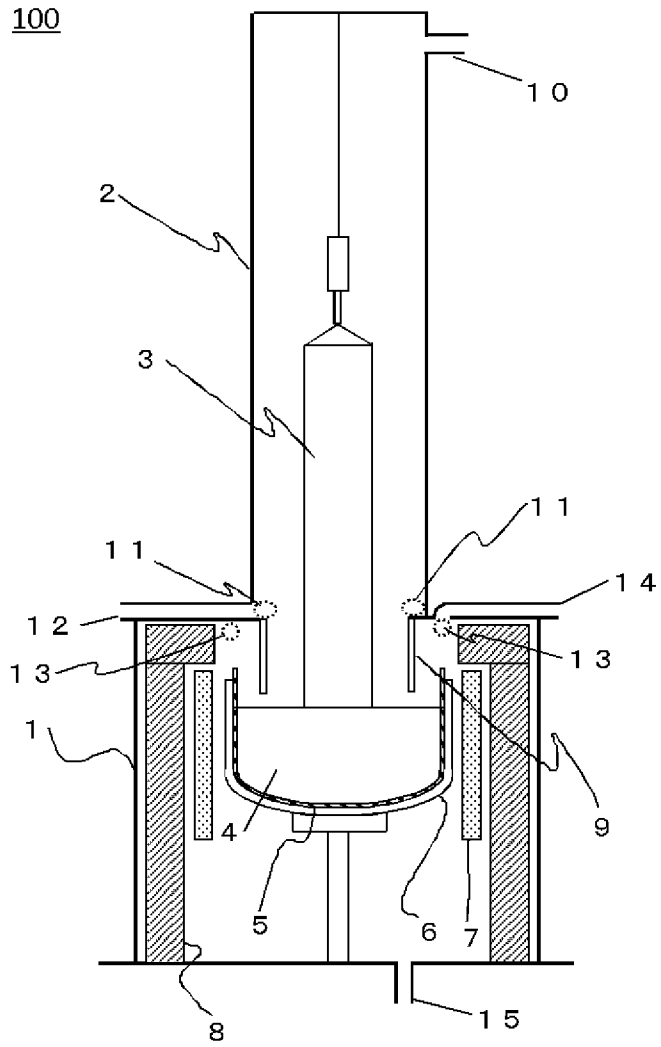
[請求項5] 前記第２ガスが不活性ガスであることを特徴とする請求項１から請求項４のいずれか一項に記載のシリコン単結晶育成装置。

[請求項6] 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から請求項５のいずれか一項に記載のシリコン単結晶育成装置。

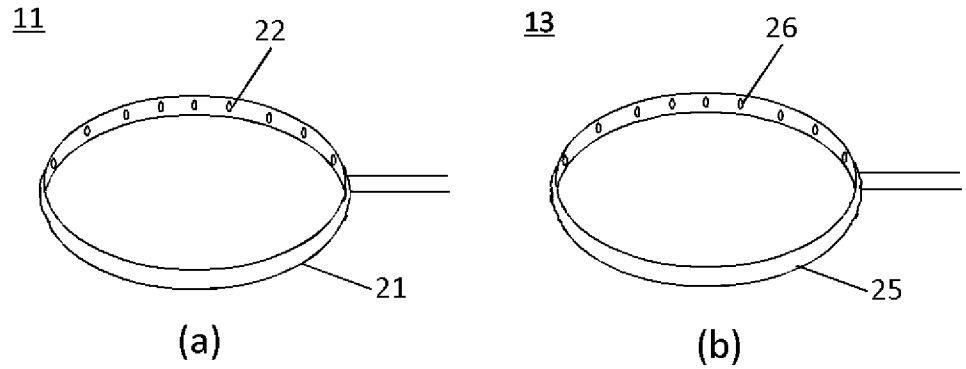
[請求項7] 前記第１ガス排出口と同じ高さの前記シリコン単結晶の中心部の温度が、９００℃以上１３００℃以下となるものであることを特徴とする請求項１から請求項６のいずれか一項に記載のシリコン単結晶育成装置。

[請求項8] 前記第１ガスは、酸素含有量が流量比で０．１％以上１００％以下であり、酸素以外の成分は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７のいずれか一項に記載のシリコン単結晶育成装置。

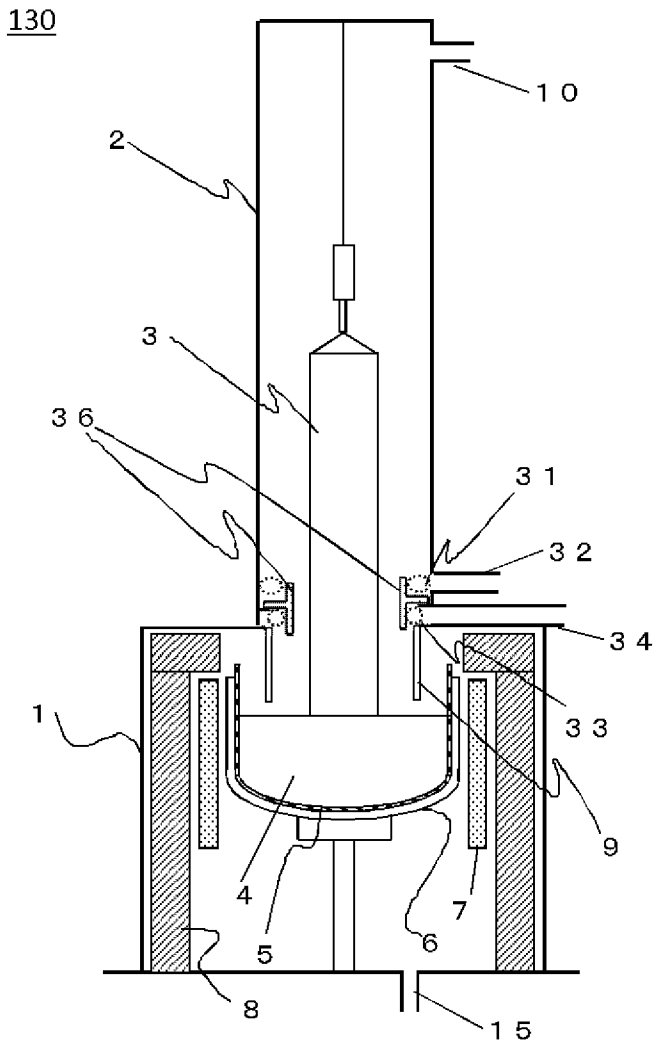
[図1]



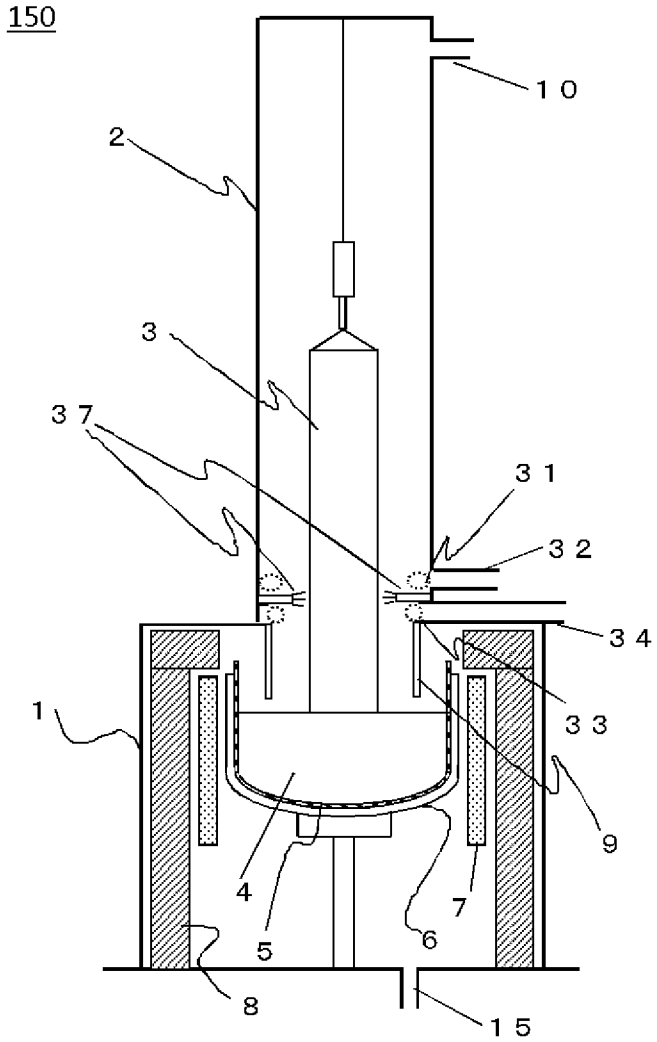
[図2]



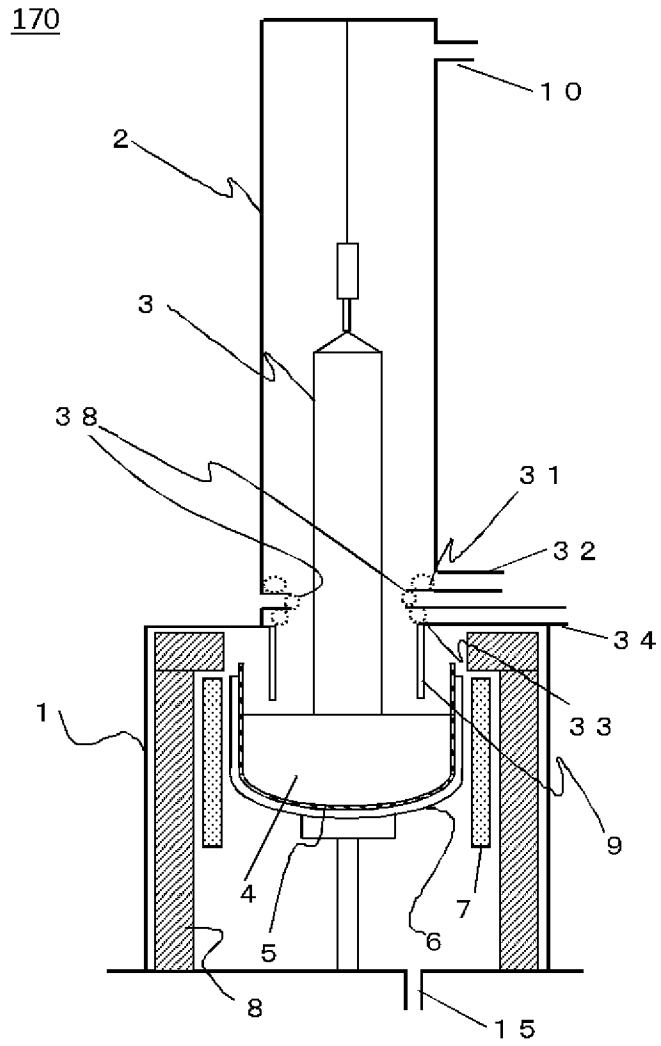
[図3]



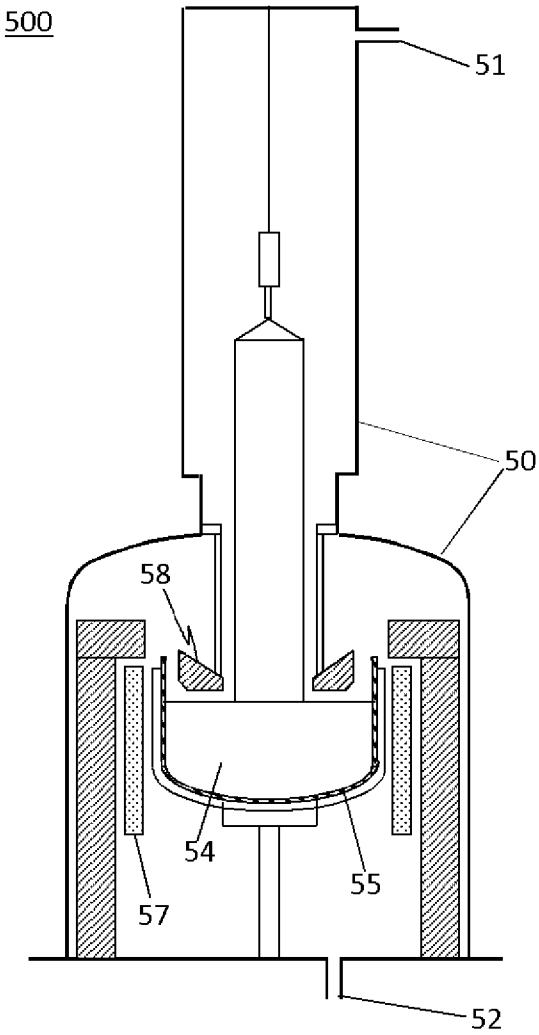
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/003091

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)
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-142990 A (Mitsubishi Materials Corp.), 03 June 1997 (03.06.1997), claim 2; fig. 4 (Family: none)	1-8
A	JP 2004-217460 A (Sumitomo Mitsubishi Silicon Corp.), 05 August 2004 (05.08.2004), claim 1; fig. 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2007-254165 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), claim 1; fig. 1 (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	Date of mailing of the international search report
29 August 2016 (29.08.16)	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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/003091

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 2003-517412 A (MEMC Electronic Materials, Inc.), 27 May 2003 (27.05.2003), claim 16 & US 2001/0008114 A1 claim 16 & WO 2000/000674 A2 & CN 1326518 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／００３０９１

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）

JSTPlus/JST7580 /JSTChina (JDreamIII)

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 09-142990 A (三菱マテリアル株式会社) 1997.06.03, 請求項2、図4 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-217460 A (三菱住友シリコン株式会社) 2004.08.05, 請求項1、図1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-254165 A (東芝セラミックス株式会社) 2007.10.04, 請求項1、図1 (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	国際調査報告の発送日
２９．０８．２０１６	０６．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　６１０９
今井　淳一
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 2003-517412 A (エムイーエムシー・エレクトロニック・マテリアルズ・インコーポレイテッド) 2003.05.27, 請求項16 & US 2001/0008114 A1, claim 16 & WO 2000/000674 A2 & CN 1326518 A	1-8