(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C30B 15/14

(45) 공고일자 2004년04월17일
(11) 등록번호 10-0411963
(24) 등록일자 2003년12월09일

(21) 출원번호 10-1996-0028850
(22) 출원일자 1996년07월16일

(65) 공개번호 10-1997-0006553
(43) 공개일자 1997년02월21일

(30) 우선권주장 08/507,055 1995년07월25일 미국(US)

(73) 특허권자 엠이엠씨 일렉트로닉 머티리얼즈 인코포레이티드
미국 미주리주 63376 세인트 피터즈 피 오 박스 8 펄 드라이브 501

(72) 발명자 홀더 존 디
미국 미조리주 63376 세인트 피터즈 피.오.박스 8 펄 드라이브 501

(74) 대리인 윤여범
특허법인코리아나

심사관 : 김성식

# (54) 다결정실리콘장입물로부터실리콘용융물을제조하는방법

## 요약

본 발명에서는 초크랄스키법에 의한 단결정 실리콘 제조시에 사용되는 다결정 실리콘으로부터 실리콘 용융물을 제조하는 방법을 개시한다. 다결정 실리콘을 초크랄스키노에 초기 장입시키고, 용융 실리콘과 비용융 다결정 실리콘을 포함하는 부분 용융된 장입물을 형성시키기 위해 용융시킨다. 용융 실리콘은 상부면을 가지며, 이 상부면 바로 위에는 비용융 다결정 실리콘이 부분적으로 노출되어 있다. 비용융 다결정 실리콘이 용융 실리콘에 잠겨지기 전에, 입상 다결정 실리콘이 비용융 다결정 실리콘상에 상주하는 동안 입상 다결정 실리콘이 탈수소화시키기에 충분하도록, 입상 다결정 실리콘을 노출된 비용융 다결정 실리콘상에 공급한다. 그 후, 실리콘 용융물을 형성시키기 위해, 입상 다결정 실리콘과 비용융 다결정 실리콘을 완전히 용융시킨다. 이러한 방법에 의하면, 무결함율, 수율, 및 단결정 실리콘을 제조시 요구되는 평균 고온 주기 시간이 개선된다 .

## 대표도

도 3

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1은 천크 다결정 실리콘의 초기 장입을 나타낸 초크랄스키 도가니의 단면도.
도 2는 입상 다결정 실리콘의 공급의 개시를 도시한 단면도.
도 3은 입상 다결정 실리콘의 연속적인 공급과 응고된 실리콘 매스(mass)의 형성을 나타내는 단면도.
도 4는 입상 다결정 실리콘의 공급의 종료를 도시한 단면도.
도 5는 용융 실리콘 매스를 도시한 단면도이다.
※ 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 ※

10 : 다결정 실리콘 11 : 비용융 다결정 실리콘
13 : 비용융 다결정 실리콘의 표면
16 : 용융 실리콘 20 : 도가니
30 : 측부 히터 34 : 바닥 히터
40 : 다결정 실리콘 42 : 공급관
46 : 응고된 실리콘 매스

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일반적으로 단결정 실리콘 제조에 관한 것이며, 보다 상세하게는 다결정 실리콘으로 부터 실리콘 용융물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 바람직한 실시예에 있어서, 본 발명은, 특히 천크와 입상 다결정 실리콘(chunk and granular polycrystalline silicon)의 혼합 장입물로부터 실리콘 용융물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
초소형전자회로 제조에 사용되는 대부분의 단결정 실리콘은 초크랄스키 (CZ)법에 의해 제조된다. 이 방법에 있어서, 단결정 실리콘 인고트는, 도가니안에서 다결정 실리콘을 용융시키고, 용융 실리콘에 시드(seed) 결정을 담그고, 인고트가 소망하는 직경이 되도록 시드 결정을 인상하고, 이 직경에서 단결정을 성장시킴으로서 제조된다. 용융 실리콘을 형성시키기 위해 용융되는 다결정 실리콘은 전형적으로 지멘스법(Siemens process)에 의해 제조된 불규칙한 형상의 천크 다결정 실리콘이거나, 또는 유동층 반응법(fluidized-bed reaction process)에 의해 일반적으로 제조된 구형의 입상 다결정 실리콘이다. 천크와 입상 다결정 실리콘의 제조 및 특성은 F. Shimura 가 쓴 Academic 출판사 (샌디에고 CA, 1989), 'Semicondutor Silicon Crystal Technology' 의 페이지 116-121 및 이를 인용한 참조문헌에 상세하게 설명되어 있다.
천크형 다결정 실리콘의 도가니로의 초기 장입과 그의 용융은 단결정 실리콘 인고크 내에 원하지 않는 불순물과 결함을 유발시킬 수 있다. 예컨대, 도가니에서 천크의 에지가 도가니벽에 흠집을 낼 수 있으며, 이는 도가니를 손상시켜 도가니의 입자가 떠다니거나 실리콘 용융물내에 부유되는 결과를 가져온다. 이들 불순물들은 단결정내에서 전위(dislocation)와 유사한 결함을 현저하게 증가시키고, 무전위 단결정의 수율을 감소시킨다. 초기 장입을 행하는 동안 천크 다결정 실리콘을 주의깊게 배열함으로써, 열응력을 최소화할 수 있다. 그러나, 용융이 진행됨에 따라, 장입물은 유동할 수 있으며, 천크 다결정 실리콘의 하부는 용융되고 비용융 재료의 '걸이(hanger)'가 용융물상의 도가니벽에 고착되게 하거나 또는 비용융 재료의 '브리지(bridge)'가 용융물상의 도가니벽의 반대측 사이를 연결하게 할 수 있다. 장입물이 유동하거나 걸이 또는 브리지가 붕괴하는 경우, 용융 실리콘이 될 수도 있으며, 도가니를 손상시키는 기계적 응력을 유발시킬 수도 있다. 또한, 100 % 천크 다결정 실리콘의 초기 장입물은 천크 재료의 낮은 적층 밀도 때문에 장입될 재료의 부피를 제한한다. 이러한 부피의 제한은 단결정의 수율에 직접 영향을 미친다.
초크랄스키 도가니를 초기에 입상 다결정 실리콘으로 완전히 장입하는 경우, 유사한 문제점이 발생한다. 다결정 실리콘의 낮은 열전도도 때문에, 입상 다결정을 용융시키는 데 많은 전력을 필요로 한다. 이러한 높은 용융 전력에 노출시킴으로써, 도가니내에서 유발된 열응력은 도가니를 뒤틀리게 하고 도가니의 입자가 해방되어 용융물내에 부유되게 한다. 기계적 응력과 같이, 이들 열응력은 무결함 결정의 생산량과 수율을 감소시킨다. 100 % 입상 다결정 실리콘으로 구성된 초기 장입물과 관련된 다른 문제점들은 본 발명과 관련하여 하기에 개시한다. 결국, 비록 입상 다결정 실리콘의 초기 장입물이 100 % 천크 다결정 실리콘의 초기 장입물 보다 비록 부피적으로 크더라도, 도가니상의 열응력의 정도가 초기 장입물의 양에 비례하여 증가하기 때문에, 이들은 일반적으로 높은 수율을 산출하지 못한다.
도가니를 천크 다결정 실리콘으로 초기 장입하던지, 또는 입상 다결정 실리콘으로 장입하던지간에, 많은 공정에서 용융 실리콘의 양을 증가시키기 위해 공급/계량 시스템을 구비한 용융물에 다결정 실리콘을 첨가하는 것이 바람직하다. 다결정 실리콘의 장입을 상승시키는 이러한 추가 장입물의 사용은 배치(batch), 반연속 또는 연속 공정시스템으로 알려져 있다. 배치 시스템에서, 예컨대, 초기 다결정 실리콘 장입물이 용융된 후에 부피가 감소되는 것을 고려하여, 도가니의 용량을 최대로 하기 위해 존재하는 용융물내에 실리콘을 추가로 장입할 수도 있다. 일본 실용신안 출원번호 50-11788 (1975)가 그 예이다. 반연속 및 연속 CZ 시스템에서, 단결정이 인상됨에 따라 실리콘을 보충하기 위해 실리콘 용융물에 다결정 실리콘이 추가로 장입된다. 이는 F. Shimura 가 쓴 Academic 출판사 (샌디에고 CA, 1989) , 'Semicondutor Silicon Crystal Technology' 의 페이지 175-183에 설명되어 있다.
비록 입상 다결정 실리콘이 그의 자유유동 형성 때문에 배치, 반연속, 연속 CZ 시스템에서 보충되기 위해 일반적으로 선택되는 재료이지만, 단점이 없는 것은 아니다. Kajimoto 등이 미합중국 특허 제 5,037,503 호에서 개시한 바와 같이, 실레인 공정(silane process)에 의해 제조된 입상 다결정 실리콘은, 많은 양의 수소를 함유하여, 이들이 용융 실리콘에 잠겨질 때, 실리콘 과립(granule)이 터지거나 폭발하게 한다. 다결정 실리콘 과립의 폭발 또는 터짐은 도가니 표면 및 용융 실리콘에 침잠할 수 있는 결정 인상기(puller)내의 다른 요소에 흩어진 실리콘 비말(droplet)이 축적되도록 하고 결정성장을 방해한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, Kajimoto 등은, 수소의 농도가 중량으로 7.5 ppm (210 ppma) 이하가 될 때까지 개별 가열장치에서 비활성 가스 분위기로 입상 다결정을 예열시킴으로서, 입상 다결정 실리콘의 수소 함유량을 감소시키는 것을 제안한다. 이러한 방법은 과립이 폭발하는 힘을 감소시키는 경향은 있지만, 이

러한 현상을 제거하지는 못한다. 반대로, 폭발현상은 중량으로 1 ppm (28 ppma) 미만의 수소농도를 갖는 입상 다결정에서도 여전히 나타난다. 현재까지, 입상 다결정 실리콘은 중량으로 약 0.4 내지 약 0.7 ppm (11 내지 20 ppma) 의 수소농도를 갖는 것을 상업적으로 구입할 수 있다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 도가니에 대한 기계적 응력 및 열응력을 감소시키고, 용융물에서 수소의 농도를 최소화시키고, 초기 장입시 다결정 실리콘의 부피를 최대로 하고, 재료의 추가 장입을 용이하게 하고, 다결정 실리콘을 추가하는 동안 수소 폭발을 피하면서, 개량된 무전위 성장 및 수율을 갖는 단결정 실리콘 인고트를 제조하는 데 적합한 실리콘 용융물을 제조하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 충분한 추가 공정비용, 장치 또는 시간없이, 개량된 무전위성장 및 수율을 갖는 단결정 실리콘 인고트를 제조하는데 적합한 실리콘 용융물을 제조하는 것이다.

## 발명의 구성 및 작용

본 발명은 초크랄스키법에 의해 단결정 실리콘을 제조하는데 사용되는 다결정 실리콘으로부터 실리콘 용융물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 도가니내에 다결정 실리콘을 장입하고, 부분 용융된 장입물이 형성될 때까지 다결정 실 리콘을 용융시키는 단계를 포함한다. 부분 용융된 장입물은 상부면을 갖는 용융 실리콘과 실리콘의 상부면 위에 노출된 비용융 다결정 실리콘을 포함한다. 상기 방법은, 용융 실리콘에 잠겨지기 전에 다결정 실리콘을 탈수소화시키기에 충분하도록 노출된 비용융 다결정 실리콘 위에 다결정 실리콘을 공급하는 단계와, 그 후, 실리콘 용융물이 형성될 때까지, 비용융 다결정 실리콘과 노출된 비용융 다결정 실리콘 위에 공급된 다결정 실리콘을 용융시키는 단계를 더 포함한다.

본 발명에 있어서, 다결정 실리콘을 초크랄스키(CZ) 도가니내에 초기에 장입시키고, 용융 실리콘과 비용융 다결정 실리콘 모두를 포함하는 부분 용융된 장입물을 형성하기 위해 용융시킨다. 용융 실리콘은 상부면을 포함하며, 이 상부면 위에는 비용융 다결정 실리콘이 적어도 부분적으로 노출되어 있다. 입상 다결정 실리콘이 용융 실리콘에 잠겨지기 전에 비용융 다결정 실리콘의 표면상에 체재하는 동안에 입상 다결정 실리콘을 탈수소화시키기에 충분하도록 노출된 비용융 다결정 실리콘상에 입상 다결정 실리콘을 공급한다. 이때, 입상 실리콘과 초기 장입된 비용융 다결정 실리콘을 완전히 용융시켜 실리콘 용융물을 형성시킨다.

첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 동일한 부분은 여러 도면을 통해 동일한 참조부호를 갖는다.

도 1을 참조하면, 다결정 실리콘(10)을 표준 초크랄스키 도가니(20)에 장입한다. 비록 입상 다결정 실리콘이나 천크 다결정 실리콘 모두를 초기 장입물로 사용할 수 있지만, 천크 다결정 실리콘을 통상적으로 선호한다. 초기 장입물로서 입상 다결정 실리콘을 사용하면 상대적으로 낮은 수율을 얻게 되고, 단결정 실리콘 안고트에 공극(void)의 발생율이 높아지게 된다. 입상 다결정 실리콘은 도가니(20)의 바닥(24)에서 아르곤 또는 수소와 같은 가스를 포획하며, 이들 가스는 후에 결정 성장시 실리콘 용융물안으로 거품(bubble)으로 방출된다고 믿어진다. 일부의 거품은 결정성장계면에서 결정에 부착되어, 공극 결함을 유발한다. 초기 장입물로서 천크 다결정 실리콘을 사용하면, 이들 공극 결함의 유발을 피할 수 있고, 통상 높은 수율을 얻을 수 있다.

도가니내에 초기 장입된 다결정 실리콘의 양은 단결정 실리콘 인고트의 질과 수율과 관련하여 최적화되는 것이 바람직하다. 만일, 도가니내에 과도한 양의 천크 다결정 실리콘을 장입하면, 높은 기계적 응력이 발생하며, 장입물이 유동하거나, 또한 브리지 또는 걸이를 형성시킬 가능성을 증가시킨다. 입상 다결정 실리콘의 유리한 경제성, 유용성 또는 다른 특성이 초기 장입에서 천크 다결정 실리콘의 양을 최소화하도록 장려할 수도 있다. 그러나, 만일, 도가니내에 너무 적은 양의 천크 다결정 실리콘을 장입하면, 장입물을 용융시키는데 현저하게 많은 양의 전력이 요구된다. 이러한 높은 전력의 사용과 관련한 높은 벽의 온도는 조기에 도가니의 질을 저하시킨다. 이러한 특성외에, 초기 장입물의 크기는 또한 도가니의 형상, 고온 영역(zone)의 설계 및 제조될 결정 제품의 유형에 따라 달라질 것이다. 예컨대, 22 인치의 도가니를 사용하여 총 100 kg 을 장비하는 경우, 천크 다결정 실리콘을 40 내지 65 kg 초기 장입하는 것이 바람직하며, 50 내지 60 kg 을 장입하는 것이 보다 바람직하다.

바람직한 실시예에서, 천크 다결정 실리콘의 초기 장입물은, 에지(14) 보다 약 23.5 내지 31 mm 더 높은 다결정 실리콘(10)의 중앙부(12)를 구비하는 도가니내에 배열된다. 도가니(20)의 상부 에지(22)는 측부 히터(30)의 상부 에지(32)보다 약 10 내지 80 mm 높게 위치하도록, 바람직하게는 약 50 mm 높게 위치하도록 도가니를 설치한다. 이러한 도가니의 위치는 용융이 계속되는 동안 일정하게 유지된다.

부분 용융된 장입물이 도가니(20)내에서 형성될 때까지 다결정 실리콘(10)을 용융시킨다. 도 2 에 도시된 바와 같이, 부분 용융된 장입물은 용융 실리콘(16)과 비용융 다결정 실리콘(11)을 포함한다. 용융 실리콘(16)은 상부면(18)을 가지며, 이 상부면 위에는 비용융 다결정 실리콘(11)이 노출되어 있다. 비용융 다결정 실리콘(11)은 용융 실리콘(16)에 의해 둘러 싸여진 실질적인 섬(island) 이다.

측부 히터(30)와 바닥 히터(34)로 도가니(20)를 가열함으로써, 부분 용융된 장입물을 형성시킨다. 22 인치 도가니에서 천크 다결정 실리콘 55 kg의 초기 장입물을 용융시키기 위해, 예컨대 측부 및 바닥 히터(30, 34)는 각각 161 kW 및 30 kW 의 전력수준을 유지한다.

다결정 실리콘 섬을 형성하기 위해 용융되는 다결정 실리콘의 초기 장입물의 양은 부분 용융된 장입물의 총 표면적에 대한 용융 실리콘(16)의 상부면(18)의 표면적의 양으로 규정될 수도 있다. 여기서, 총 표면적은 용융 실리콘(16)의 상부면(18)과 비용융 다결정 실리콘(11)의 표면(13)의 표면적 모두를 말한다. 이러한 측정에 의해, 용융 실리콘(16)의 상부면(18)이 총 표면적의 약 25 내지 50% 가 될 때까지 다결정 실리콘의 초기 장입물을 용융시키며, 가장 바람직하

게는 약 30 % 가 될 때까지 용융시킨다. 또한, 용융물의 양은 용융 실리콘(16)과 비용융 다결정 실리콘(11)의 상대적인 양으로 정의될 수도 있다. 바람직한 실시예에서, 부분 용융된 장입물에서 용융 실리콘(16)과 비용융 천크 다결정 실리콘(11)의 비가 중량으로 약 3:2 내지 4:1 이 될 때까지 다결정 실리콘(10)의 초기 장입물을 용융시킨다. 상기한 히터 전력값을 사용한 바람직한 실시예에서는, 부분 용융된 장입물을 형성하는 데 약 5시간이 걸린다.

도 2 에 도시된 바와 같이, 도가니(20)내에서 부분 용융된 장입물을 형성시킨 후, 다결정 실리콘(40)을 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)상에 공급한다. 다결정 실리콘은 용융 실리콘(16)보다는 비용융 다결정 실리콘(11)의 섬에 공급해야 한다.

초기 장입된 다결정 실리콘과 비용융 실리콘의 섬에 공급된 다결정 실리콘의 중량비는 약 2:3 및 약 2:1 사이가 바람직하며, 보다 바람직하게는 약 1:1 및 3:2 사이이다. 22 인치 도가니에 총 장입물 100 kg 에 대해서, 예컨대 가장 바람직한 55 kg 의 천크 다결정 실리콘의 장입이 섬의 노출된 부분에 공급된 총 장입물과 균형을 맞추어 상기 상세하게 설명한 인자에 기초하여 가장 바람직하다.

다결정 실리콘을 공급하는 방법은, 다결정 실리콘(40)이 비용융 다결정 실리콘(11)의 표면에 체재하는 동안 및 용융 실리콘(16)에 잠기기 전에, 다결정 실리콘(40)을 탈수소화시킬 수 있도록 제어되는 것이 바람직하다. 탈수소화는 포획된 수소분자($H_2$) 또는 원자(H)가 다결정 실리콘의 결정구조를 통해 확산하는 것을 말한다. 따라서, 탈수소화에 영향을 주는 요소는 수소의 온도의존 확산계수, 수소 가 결정구조를 빠져나가기 위해 확산해야만 하는 거리, 및 시간이다. 통상, 특정 크기의 천크 또는 입상 다결정 실리콘에 있어서, 온도가 증가할 때, 확산 계수는 증가하고, 수소가 확산하는데 요구되는 시간은 감소한다. 반대로, 수소가 확산하는데 요구되는 시간이 감소함에 따라, 확산의 효과를 높이기 위해 보다 높은 온도가 요구된다.

다결정 실리콘(40)의 공급율(feea rate)은 다결정 실리콘이 용융 실리콘(16)에 잠겨지기 전에 가열되는 시간의 길이에 영향을 주기 때문에, 다결정 실리콘(40)의 체재 시간 및 체재 온도를 허용할 수 있을 만큼의 충분한 공급율로 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)상에 다결정 실리콘(40)을 공급해야 하며, 이와 함께 다결정 실리콘(40)이 용융 실리콘(16)에 잠겨지기 전에 수소가 다결정 실리콘으로 부터 확산하기에 충분한 공급율로 다결정 실리콘을 공급해야 한다.

본 발명의 목적에 있어서, 체재 시간은 다결정 실리콘(40)이 용융 실리콘(16)에 잠기기 전에 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)상에 체재하는(물리적 접촉상태에 있는) 시간으로 정의된다. 유사하게, 체재 온도는 다결정 실리콘이 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)상에 체재하는 동안 달성되고 유지된 시간-평균 온도로서 정의된다. 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)에 공급된 일부 다결정 실리콘이 상대적으로 짧은 체재 시간을 가질지라도, 그들의 대부분이 탈수소화를 효과적으로 수행할 수 있는 체재 시간을 가지도록 공급을 제어할 수 있다.

노출된 비용융 다결정 실리콘에 공급된 다결정 실리콘은 입상 다결정 실리콘인 것이 바람직하다. 입상 다결정 실리콘은, 천크 다결정 실리콘과 비교하였을 때, 통상적으로 공급이 용이하고, 보다 균일한 체재 시간을 가져온다. 입상 다결정 실리콘은 분말(dust)이 없는 것이 바람직하고, (중량으로) 90% 의 입자는 약 400 ㎛ 내지 1400 ㎛ 의 범위내의 크기 분포를 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 실시예에 있어서, 입상 다결정 실리콘(40)이 용융 실리콘(16)에 잠겨지지 전에, 입상 다결정 실리콘(40)의 온도가 약 30 초 동안 약 1200 ℃ 로 상승할 수 있도록 충분한 공급율로 입상 다결정 실리콘(40)을 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)에 공급한다. 비록 30 초의 체재 시간이 바람직하지만, 10 초 만큼 짧은 체재 시간이 적절한 탈수소화를 보장하기에 충분할 수도 있다. 보다 상세하게는, 특별한 도가니의 형상, 바람직한 공정에 사용되는 천크 다결정 실리콘의 초기 장입 배열 및 크기에 있어서, 입상 다결정 실리콘은 약 5 kg/hr 내지 약 15 kg/hr의 공급율로 노출된 비용융 다결정 실리콘에 공급되며, 가장 바람직하게는 약 10 kg/hr 의 공급율로 공급된다. 이러한 낮은 공급율은 또한 도가니에 대한 열응력을 최소화하고, 이에 의해 도가니의 질저하를 최소화한다.

본 발명의 바람직한 실시예에서 사용된 입상 다결정 실리콘의 유형과 수소농도는 공급율과 다른 공정인자가 적절한 탈수소화를 보장하도록 제어되는 한 중요하지 않다. 본 발명은, 최대 약 500 ppma의 농도를 포함하고, 광범위한 수소농도를 갖는 입상 다결정 실리콘을 사용하는 능력에 있어서 종래 방법에 비하여 효과적이다. 바람직하게는, 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)에 공급된 입상 다결정 실리콘(40)의 수소농도는 약 400 ppma 미만이며, 보다 바람직하게는 50 ppma 미만이며, 가장 바람직하게는 약 20 ppma 미만이다.

도 2 및 도 3 을 참조하면, 한 실시예에 있어서, 입상 다결정 실리콘(40)은 쿼츠(quartz) 유리 공급관(42)을 통해 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)에 공급된다. 입상 다결정 실리콘을 장입하기 전 및 장입하는 동안, 공급관(42)은 도가니(20)의 중앙에 이동가능하게 위치하며, 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)의 중앙(12) 바로 위에 위치한다. 상기한 바와 같이, 부분 용융된 장입물이 형성될 때 공급을 개시한다. 입상 다결정 실리콘(40)은 노출된 비용융 다결정 실리콘(11)의 표면(13) 위에서 입상 다결정 실리콘(40)에 대한 휴지각과 동일한 기울기를 갖는 섬(44)을 형성한다. 알베말르(Albemarle) 사로부터 구입가능한 입상 다결정 실리콘의 경우, 휴지각은 대략 31 도(degree) 이다. 입상 다결정 실리콘(40)의 입자가 섬(44)상에 체재하는 동안, 입자가 용융 실리콘(16)에 잠겨지기 전에 입자의 온도가 급상승하기 때문에 빠르게 탈수소화된다. 입상 다결정 실리콘의 탈수소화는 동일한 유형의 분위기 조건, 전형적으로 비활성 가스하에서 영향을 받을 수도 있는데, 이것은 CZ 도가니에서 실리콘 용융물을 제조하는 종래기술에 알려진 것이다. 탈수소화 처리 후에, 과립의 수소농도는 실리콘의 용융점에서 실리콘의 포화농도보다 작다. 즉, 탈수소화 처리후의 수소농도는 1 ppma (중량으로 0.036 ppm) 미만이다.

노출된 비용융 다결정 실리콘(11) 위에 입상 다결정 실리콘(40)을 공급하는 동안, 측부 및 바닥 히터(30, 34)는 여전히 가동된다. 바람직한 실시예에서, 측부 히터(30)의 전력은, 공급이 개시된지 대략 1 시간 후, 161 kW 에서 160 kW 로 감소되고, 공급이 개시된지 대략 2 시간 후, 155 kW 로 감소된다. 바닥 히터(34)의 전 력은 30 kW 를 일정하게 유지한다. 도 3 에 도시된 바와 같이, 입상 다결정 실리콘을 공급하는 동안 연속 가열의 결합효과로 인해, 섬(44) 하부에 응고된 실리콘 매스(mass)(46)가 형성된다. 바람직한 실시예에서, 응고된 실리콘 매스(46)는 초기 장입물인 천크 다결정 실리콘과 후에 공급되는 입상 다결정 실리콘을 포함한다. 최종 실리콘 용융물내에 소망하는 실리콘 매스의 총량

이 도가니(20)내에 장입될 때까지, 최적의 공급율로 공급을 계속한다. 100 kg 의 총 용융물 매스에 있어서, 55 kg 의 천크 다결정 실리콘이 초기 장입용으로 사용되었고, 45 kg 의 입상 다결정 실리콘(40)이 공급관(42)을 통해 장입되어야 한다. 그러나, 도가니(20)가 추가 실리콘 용융물을 수용할 수 있는 경우, 총 장입물을 보다 많게 할 수 있다. 총 용융물 매스 120 kg 에 대해, 입상 다결정 실리콘 65 kg 이 상기와 동일한 방법으로 장입된다. 바람직한 실시예에서, 총 용융물 100 kg 및 120 kg 을 최적의 공급율로 공급하는데 약 4.5 시간 및 6.5 시간이 요구된다. 입상 다결정 실리콘의 공급이 완료된 후, 공급관(42)은 결정 인상이 가능하도록 도가니(20)의 중앙으로부터 벗어나 위치할 수 있다. 이러한 관점에서, 제 4 도에 도시된 바와 같이, 도가니(20)내의 실리콘 벌크(bulk)는, 상대적으로 작은 양의 응고된 실리콘 매스(46)가 잔류하는, 용융 실리콘(16) 이다.

실리콘 용융물을 형성시키기 위해, 응고된 실리콘 매스(46)를 접합적으로 포함하는 입상 다결정 실리콘 및 비용융 다결정 실리콘을 더 용융시킨다. 도 5에 도시된 바와 같이, 실리콘 용융물은 100 % 용융 실리콘(16)을 포함한다. 바람직한 실시예에서, 대략 반시간내에 최종 용융물을 형성시키기 위해, 측부 및 바닥 히터(30, 34)를 155 kW 및 30 kW 로 유지시킨다. 따라서, 실리콘 용융물 100 kg 을 형성시키는데 요구되는 총시간은 대략 10 시간이다. 실리콘 용융물 120 kg에 대해서는, 대략 12 시간이 요구된다.

본 발명의 원리와 장점을 다음의 예를 통해 설명한다.

실시예

종래의 방법 및 본 발명의 방법에 의해 제조된 실리콘 용융물은 초크랄스키법에 의해 단결정 실리콘 인고트를 제조하는데 사용된다. 다양한 방법에 의해 제조된 실리콘 용융물의 상대적 성능을 평가하기 위해 데이터를 수집한다.

아래에 설명할 각 실시예에 있어서, 실리콘 용융물은 세가지의 다른 유형의 장입물과 방법을 사용하여 제조된다. 첫째로, 종래기술에서 알려진 방법으로 100 % 천크 다결정 실리콘을 포함하는 다결정 실리콘 장입물로부터 실리콘 용융물을 제조한다. 두번째로, 본 발명의 바람직하지 않은 실시예(즉, 대략 50 kg 의 입상 다결정 실리콘의 초기 장입과 후속 공정에서 입상 다결정 실리콘을 공급하여 균형을 맞추는 방법)에 따른 100 % 입상 다결정 실리콘을 포함하는 허즈 다결정 실리콘 장입물로부터 실리콘 용융물을 제조한다. 마지막으로, 실리콘 용융물은 대략 55 kg 의 천크 다결정 실리콘과 본 발명의 바람직한 실시방법에 따른 잔여 입상 다결정 실리콘을 포함하는 혼합 다결정 실리콘 장입물로부터 제조된다. 이들 세가지 다른 유형의 장입물과 이들에 따른 실리콘 용융물을 이하에는 '순천크', '순입상', '혼합물' 장입물 또는 용융물로 각각 지칭한다.

입상 다결정 실리콘내의 수소농도는 결과에 검출가능한 영향을 주지 않고 일 반적으로 약 11 ppma 에서 28 ppma 로 변한다. 또한, 혼합 장입물을 시험중 하나에서, 약 400 ppma 의 수소농도를 갖는 입상 다결정 실리콘을 사용하여 전신 결정(full-lenth crystal)을 제조한다. 이 결정은 낮은 수소농도를 갖는 입상 다결정 실리콘을 사용하여 제조된 결정과 비교해 볼 때 중요한 특성의 관점에서 검출가능한 차이를 갖지 않는다. 비록 높은 수소함유량을 갖는 입상 다결정 실리콘이 도가니벽에 최종 용융물 위치 위에 매우 작은 실리콘 알갱이(droplet)의 밀도를 증가시킬지라도, 무결함 결정성장에 영향을 주지 않는다.

각 실시예에서, 무결함(ZD) 산출(zero defect yield), 수율(throughput), 및 평균 고온 싸이클 시간(mean hot cycle time) 등과 같은 다음의 성능 파라미터의 계산을 보조하기 위해 데이터를 수집한다. 종래기술에서, 무결함 산출은 소모된 다결정 실리콘 출발재료의 kg 당 산출된 무전위 단결정 실리콘 인고트의 인치(inch)의 수(in/kg)의 관점에서 생산 효율을 평가한다. 수율은 총 주기 시간을 평가한다. 마지막으로, 평균 고온 주기 시간은 결정 인상기 히터가 주기(hr)당 가동되는 평균 총시간이다. 따라서, 높은 무결함 산출, 높은 수율, 및 낮은 평균 고온 주기 시간 값이 바람직하다.

실시예 1

제 1 실험에 있어서, 순천크 장입물 47 개, 순입상 장입물 12 개, 혼합 장입물 10 개를 포함하는 100 kg 실리콘 용융물 69 개를 준비한다. 이들 실리콘 용융물은 단결정 실리콘 인고트를 제조하는 데 사용된다. 제조된 각 실리콘 용융물에 대해 무결함 산출, 수율, 및 평균 고온 주기 시간 파라미터를 결정하기 위해 데이터 를 수집한다.

표 1 은 순천크, 순입상, 및 혼합 장입물로부터 제조된 실리콘 용융물에 대해 이들 각 파라미터의 표준화된 평균값을 나타낸다. 표 1 에 나타난 값은 순천크 장입물로 실시하여 얻은 평균값을 표준으로 한다.

[표 1]

100 kg 실리콘 용융물*

| 인 자 | 장 입 물 형 태 | | |
|---|---|---|---|
| | 순천크 | 순입상 | 혼합물 |
| 무결함 산출 (in/kg / in/kg) | 1.0 | 0.971 | 1.203 |
| 수 율 (in/hr / in/hr) | 1.0 | 0.783 | 1.290 |
| 평균 고온 주기 시간 (hr/hr) | 1.0 | 1.351 | 0.923 |

* 100 kg 용융물에 대해 순천크 장입물을 사용하여 얻은 평균값을 표준으로 한 값.

실시예 1은 명백하게 본 발명의 상대적인 장점을 나타낸다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 바람직한 방법에 따라 혼합 장입물을 사용하여 제조된 실리콘 용융물로부터 단결정 실리콘 인고트를 제조함으로써, 순천크 장입물로부터 종래 방법에 의해 제조된 용융물에 비해, 무결함 산출이 20 % 증가하고, 수율이 30 % 증가함을 알 수 있다. 마찬가지로, 순천크 장입물로부터 종래 방법에 의해 제조된 용융물과 비교해 볼 때, 평균 고온 주기 시간이 거의 8 % 감소된다. 또한, 본 실시예는 본 발명에 따라 실리콘 용융물을 형성하기 위해 순입상 장입물을 사용하는 것은 바람직하지 못한 실시예임을 알 수 있다.

실시예 2

제 2 실험에 있어서, 100 kg 순천크 장입물 26 개, 120 kg 순입상 장입물 4개, 120 kg 혼합 장입물 5 개를 포함하는 실리콘 용융물 35 개를 준비한다. 이들 실리콘 용융물은 단결정 실리콘 인고트를 제조하는 데 사용된다. 제조된 각 실리콘 용융물에 대해 무결함 산출, 수율, 및 평균 고온 주기 시간 파라미터를 결정하기 위해 데이터를 수집한다.

표 2 는 순천크, 순입상, 및 혼합 장입물로부터 제조된 실리콘 용융물에 대해 이들 각 파라미터의 표준 평균값을 나타낸다. 표 2 에 나타난 값은 순천크 장입물로 실시하여 얻은 평균값을 표준으로 한다.

[표 2]

120kg 실리콘 용융물*

| 인 자 | 장 입 물 형 태 | | |
|---|---|---|---|
| | 순천크 (100 kg) | 순입상 (120 kg) | 혼합물 (120 kg) |
| 무결함 산출 (in/kg / in/kg) | 1.0 | 0.736 | 1.250 |
| 수 율 (in/hr / in/hr) | 1.0 | 0.612 | 1.142 |
| 평균 고온 주기 시간 (hr/hr) | 1.0 | 1.538 | 1.167 |

* 100 kg 용융물에 대해 순천크 장입물을 사용하여 얻은 평균값을 표준으로 한 값.

실시예 2 는 무결함 산출(25 % 증가), 수율(14 % 증가)의 측면에서 종래방법에 대해 실질적인 장점을 나타낸다. 또한, 이들 개량된 무결함 산출과 수율은 순천크 장입물 보다 20 % 많은 수득한 용융물로도 실현된다.

상기한 본 발명의 상세한 설명과 실시예의 관점에서, 본 발명의 여러 목적이 달성된다고 평가할 수 있다.

여기에 표현된 본 발명의 주요 개념과 실제 적용은 당 기술에 숙련된 자에게는 익숙할 것이다. 당 기술에 익숙한 자는 여러 가지 형태로 본 발명을 응용하고 적용할 수도 있으며, 특별한 사용의 요구에 가장 적절하게 적용될 수도 있다. 따라서, 본 발명의 특정 실시예는 본 발명을 제한하지 않는다.

## 발명의 효과

본 발명의 실리콘 용융물 제조방법에 따르면, 도가니에 대한 기계적 응력 및 열응력이 감소되고, 용융물에서의 수소의 농도가 최소화되며, 초기 장입물의 부피를 크게 할 수 있으며, 재료의 추가 공급이 용이하며, 개선된 무전위성장 및 수율을 갖는 단결정 실리콘 인고트를 제조하는데 적합한 실리콘 용융물을 제조할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.
초크랄스키법에 의해 단결정 실리콘 인고트의 성장에 사용되는 도가니 내에서 실리콘 용융물 풀(pool)을 제조하는 방법으로서,
(a) 상부면을 갖는 용융 실리콘과 상기 용융 실리콘의 상부면 위로 노출된 비용융 다결정 실리콘을 포함하는 부분 용융된 장입물을 도가니내에 형성시키는 단계와,
(b) 상기 노출된 비용융 다결정 실리콘 위에 입상 다결정 실리콘을 공급하는 단계와,
(c) 상기 비용융 다결정 실리콘 및 상기 노출된 비용융 다결정 실리콘 위에 공급된 상기 입상 다결정 실리콘을 용융시켜 실리콘 용융물을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 용융물 풀 제조방법.

### 청구항 2.
제 1 항에 있어서, 상기 도가니내에 천크 다결정 실리콘을 장입하고, 천크 다결정 실리콘의 일부를 용융시켜 상기 부분 용융된 장입물을 형성시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 용융물 풀 제조방법.

### 청구항 3.
제 2 항에 있어서, 상기 부분 용융된 장입물내에서 용융 실리콘과 비용융 천크 다결정 실리콘의 비가 중량으로 약 3:2 내지 약 4:1 범위에 있는 것을 특징으로 하는 실리콘 용융물 풀 제조방법.

### 청구항 4.
제 2 항에 있어서, 상기 도가니내에 장입된 상기 천크 다결정 실리콘과 상기 노출된 비용융 다결정 실리콘상에 공급된 상기 입상 다결정 실리콘의 중량비가 약 2:3 내지 약 2:1 의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 실리콘 용융물 풀 제조방법.

### 청구항 5.
초크랄스키법에 의해 단결정 실리콘 인고트의 성장에 사용되는 도가니 내에서 실리콘 용융물 풀을 제조하는 방법으로서,
(a) 상부면을 갖는 용융 실리콘과 상기 용융 실리콘의 상부면 위로 노출된 비용융 다결정 실리콘을 포함하는 부분 용융된 장입물을 도가니내에 형성시키는 단계와,
(b) 상기 노출된 비용융 다결정 실리콘 위에 입상 다결정 실리콘을 공급하는 단계와,
(c) 수소가 입상 다결정 실리콘으로부터 확산하기에 충분한 온도와 시간동안, 상기 입상 다결정 실리콘을 상기 노출된 다결정 실리콘 위에 체재하도록 하는 단계와,
(d) 상기 비용융 다결정 실리콘 및 상기 노출된 비용융 다결정 실리콘 위에 공급된 상기 입상 다결정 실리콘을 용융시켜 상기 실리콘 용융물 풀을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 용융물 풀 제조방법.

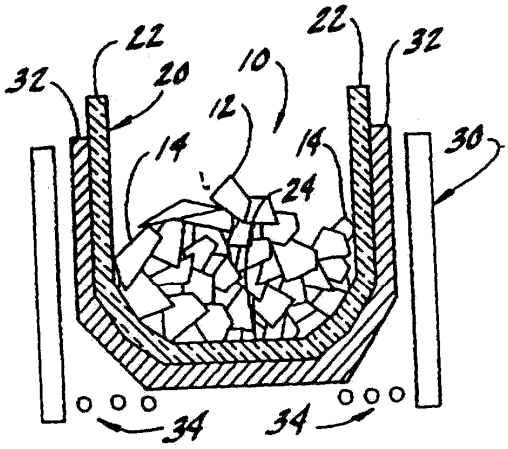
### 청구항 6.
제 5 항에 있어서, 상기 입상 다결정 실리콘은, 상기 노출된 비용융 다결정 실리콘 위에 체재하는 동안, 1 ppma 미만으로 감소된 수소농도를 갖는 것을 특징으로 하는 실리콘 용융물 풀 제조방법.

### 청구항 7.
제 1 항에 있어서, 상기 노출된 비용융 다결정 실리콘 위에 공급되는 90 중량 % 의 입상 다결정 실리콘은 약 400 ㎛ 내지 약 1400 ㎛ 범위의 크기 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 실리콘 용융물 풀 제조방법.

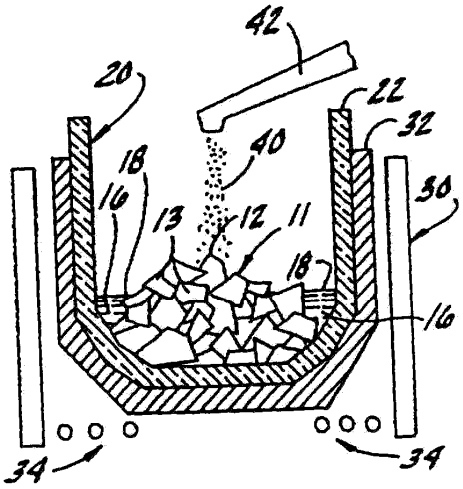
### 청구항 8.
제 1 항에 있어서, 상기 도가니는 바닥을 구비하고, 상기 부분 용융된 장입물을 상기 용융 실리콘의 상부 표면의 하부로부터 상기 도가니의 바닥까지 아래로 연장하는 비용융 다결정 실리콘을 더 포함하고, 상기 노출된 비용융 다결정 실리콘 위에 상기 입상 다결정 실리콘이 공급되는 동안 상기 도가니는 가열되는 것을 특징으로 하는 실리콘 용융물 풀 제조방법.

## 도면

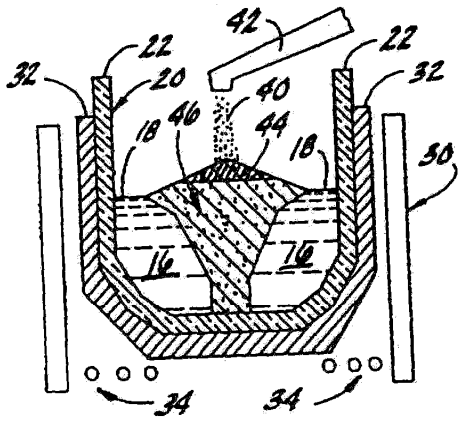
도면1


22
22
32
32
20
10
12
14
14
30
24
34
34

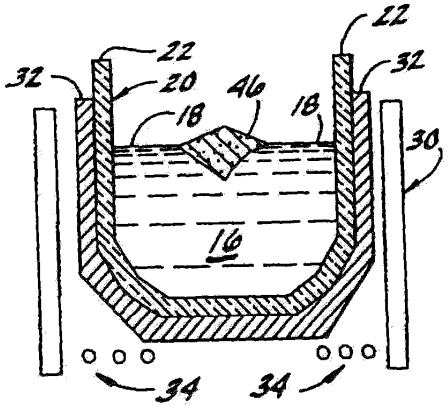
도면2


42
20
22
32
40
18
16
13
12
11
18
30
16
34
34

도면3


42
22
22
32
32
20
40
18
46
44
18
30
16
16
34
34

도면4




도면5

