



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I399465B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：099117061

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl. : C30B29/06 (2006.01) C30B15/30 (2006.01)
C30B15/20 (2006.01) C30B15/10 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/27 日本 2009-128291

(71)申請人：日本超精石英股份有限公司 (日本) JAPAN SUPER QUARTZ CORPORATION (JP)

日本

勝高股份有限公司 (日本) SUMCO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：福井正德 FUKUI, MASANORI (JP)；渡邊英樹 WATANABE, HIDEKI (JP)；高瀨伸光 TAKASE, NOBUMITSU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 11-180794A

JP 2006-36568A

US 2001/007240A1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 0 頁

(54)名稱

矽單晶之製造方法、矽單晶拉引裝置及石英玻璃坩堝

METHOD OF MANUFACTURING SILICON SINGLE CRYSTAL, APPARATUS FOR PULLING SILICON SINGLE CRYSTAL AND VITREOUS SILICA CRUCIBLE

(57)摘要

本發明在進行矽熔融液之滲出監視及種晶之觸液檢測之同時，得以實現可耐長時間拉引之石英玻璃坩堝之強化及矽單晶之雜質濃度的降低。本發明之矽單晶之製造方法包括如下步驟：使安裝於導線 18 之前端之種晶與石英玻璃坩堝 14 內之矽熔融液 21 接觸，並且一邊施加使坩堝側為負極、使導線側為正極之電壓 V1，一邊監視該電壓之變化，藉此檢測種晶之觸液狀態；於其後之溫度調整期間內，施加使坩堝側為正極、使導線側為負極之電壓 V2，藉此使石英玻璃坩堝 14 之內表面失去透明(devitrified)；及於溫度調整期間結束後，一邊施加使坩堝側為負極、使導線 18 側為正極之電壓 V3，一邊緩慢拉引種晶，藉此使矽單晶成長。

Leakage of silicon melt is monitored and arrival of a seed crystal at the silicon melt is detected, and in addition, reinforcement of a vitreous silica crucible to be endurable during pulling for a long time and decrease of impurity concentration of a silicon single crystal can be expected.

A method for manufacturing a silicon single crystal is provided. The method includes: detecting arrival status of a seed crystal at silicon melt by supplying voltage V1 using a crucible side as a negative electrode and a wire side as a positive electrode and by monitoring change of the voltage, when the seed crystal provided at a front end of the wire arrives at the silicon melt inside a vitreous silica crucible; getting an inner

surface of the vitreous silica crucible to lose its transparency as supplying voltage V2 using the crucible side as a positive electrode and the wire side as a negative electrode during a temperature control period; and growing a silicon single crystal by slowly pulling the seed crystal as supplying voltage V3 using the crucible side as a negative electrode and the wire side as a positive electrode after the temperature control period.

S11~S22 步驟

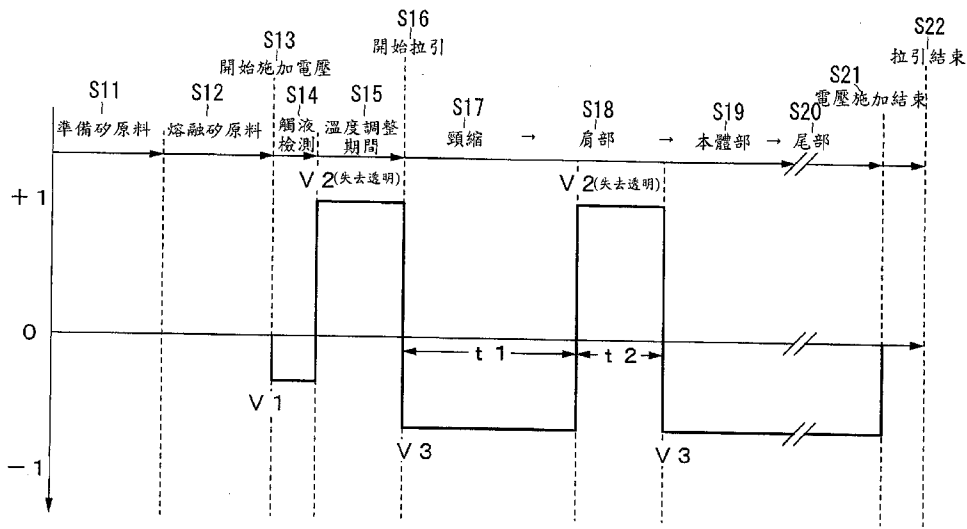


圖5

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99117061

(30B) 29% (2006.01)

※申請日：99.5.27

※IPC 分類：

(30B) 15% (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

矽單晶之製造方法、矽單晶拉引裝置及石英玻璃坩堝

(30B) 15% (2006.01)

METHOD OF MANUFACTURING SILICON SINGLE CRYSTAL,
APPARATUS FOR PULLING SILICON SINGLE CRYSTAL AND
VITREOUS SILICA CRUCIBLE

(30B) 15% (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明在進行矽熔融液之滲出監視及種晶之觸液檢測之同時，得以實現可耐長時間拉引之石英玻璃坩堝之強化及矽單晶之雜質濃度的降低。本發明之矽單晶之製造方法包括如下步驟：使安裝於導線18之前端之種晶與石英玻璃坩堝14內之矽熔融液21接觸，並且一邊施加使坩堝側為負極、使導線側為正極之電壓V1，一邊監視該電壓之變化，藉此檢測種晶之觸液狀態；於其後之溫度調整期間內，施加使坩堝側為正極、使導線側為負極之電壓V2，藉此使石英玻璃坩堝14之內表面失去透明(devitrified)；及於溫度調整期間結束後，一邊施加使坩堝側為負極、使導線18側為正極之電壓V3，一邊緩慢拉引種晶，藉此使矽單晶成長。

三、英文發明摘要：

Leakage of silicon melt is monitored and arrival of a seed crystal at the silicon melt is detected, and in addition, reinforcement of a vitreous silica crucible to be endurable during pulling for a long time and decrease of impurity concentration of a silicon single crystal can be expected.

A method for manufacturing a silicon single crystal is provided. The method includes: detecting arrival status of a seed crystal at silicon melt by supplying voltage V1 using a crucible side as a negative electrode and a wire side as a positive electrode and by monitoring change of the voltage, when the seed crystal provided at a front end of the wire arrives at the silicon melt inside a vitreous silica crucible; getting an inner surface of the vitreous silica crucible to lose its transparency as supplying voltage V2 using the crucible side as a positive electrode and the wire side as a negative electrode during a temperature control period; and growing a silicon single crystal by slowly pulling the seed crystal as supplying voltage V3 using the crucible side as a negative electrode and the wire side as a positive electrode after the temperature control period.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(5)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

S11~S22 步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種矽單晶之製造方法及矽單晶拉引裝置，特別是關於一種用以檢測矽熔融液之滲出及種晶之觸液之電壓施加方法。另外，本發明關於一種採用上述電壓施加方法之矽單晶拉引所使用之石英玻璃坩堝。

【先前技術】

作為半導體元件用矽單晶之製造方法之一，眾所周知有柴氏長晶法(Czochralski method, CZ法)。CZ法係於石英玻璃坩堝內熔融矽原料，將種晶浸漬於所獲得之矽熔融液中，一邊使坩堝及種晶相對旋轉，一邊緩慢拉引種晶而使單晶成長。為製造半導體元件用之高純度之矽單晶，要求不會由於石英玻璃坩堝中所包含之雜質之溶出等而污染矽單晶，且石英玻璃坩堝亦需要可耐長時間拉引之充分之耐熱性。

又，矽單晶之製造中，於長時間之操作中確保安全性成為重要之課題。例如，專利文獻1中揭示有檢測矽單晶拉引裝置中之矽熔融液之滲出之方法。該技術係於包括支持石英玻璃坩堝之導電性之支持體、及保持種晶之導電性之吊持件之裝置中，對支持體與吊持件之間施加額定電壓，獲取支持體與吊持件之間所流通之電流或電阻之變化，藉此檢測矽熔融液之漏出。又，專利文獻2中揭示有如下技術：藉由間歇性地施加用以偵測滲出之電壓，而抑制坩堝內之雜質之移動，防止坩堝之變形或來自坩堝內之雜質之

溶出。

又，專利文獻3中揭示有如下技術：於至少自種晶與矽熔融液接觸至結晶直體部之形成結束為止之期間內，將對種晶之拉引軸側施加之電壓設為-50~+50 V (0 V除外)。

又，於專利文獻4中揭示有如下方法：為減少或防止石英坩堝之內表面之劣化，而對以矽熔融液填滿之石英坩堝施加電場，並且作為上述電場，施加恆定之電場或週期性之脈衝波形。

又，專利文獻5中揭示有如下方法：使石英坩堝中含有鹼金屬離子，對坩堝之內壁與外壁之間以外壁側為正極、內壁側為負極之方式施加直流電壓，藉此使鹼金屬離子集聚於坩堝之內壁表面附近，而使坩堝之內壁表面高效率地失去透明。進而，專利文獻6中揭示有如下方法：藉由貫穿單晶拉引之過程中將矽單晶中所流通之電流設為固定，而使取入至矽單晶中之鹼金屬離子之量均一。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開昭62-275087號公報

[專利文獻2]日本專利特開平11-180794號公報

[專利文獻3]日本專利特開2003-12393號公報

[專利文獻4]日本專利特表2003-505335號公報

[專利文獻5]日本專利特開2006-36568號公報

[專利文獻6]日本專利特開2008-254949號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

如上所述，於施加使坩堝之外壁側為正極、使內壁側為負極之電壓之情形時，將石英玻璃中之鹼金屬離子吸引至坩堝之內表面側，因此可使鹼金屬離子集聚於坩堝之內表面附近，而可使坩堝之內表面高效率地失去透明。

然而，於為施加使坩堝之外壁側為正極、使內壁側為負極之電壓，而施加使坩堝之支持軸側為正極、使拉引軸側為負極之電壓之情形時，因將矽熔融液中之鹼金屬離子吸引至矽單晶側，故存在矽單晶容易受到污染，無法製造高品質之矽單晶之問題。因此，期待一種施加用以監視滲出及偵測種晶之觸液之電壓，並且實現矽單晶之污染之抑制與坩堝之內表面之失去透明化的方法。

因此，本發明之目的在於提供一種矽單晶之製造方法，其可進行矽熔融液之滲出監視及種晶之觸液檢測，且能夠實現可耐長時間拉引之石英玻璃坩堝之強化及矽單晶之雜質濃度之降低。又，本發明之目的在於提供一種用以實現上述製造方法之矽單晶拉引裝置。進而，本發明之目的在於提供一種在一邊對坩堝施加電壓一邊拉引矽單晶之矽單晶之製造方法中較佳使用的石英玻璃坩堝。

[解決問題之技術手段]

為解決上述問題，本發明之矽單晶之製造方法之特徵在於包括如下步驟：使安裝於拉引軸之前端之種晶與石英玻璃坩堝內之矽熔融液接觸，並且一邊施加使上述石英玻璃坩堝側為負極、使上述拉引軸側為正極之第1電壓，一邊

監視該電壓之變化，藉此檢測上述種晶之觸液狀態；自上述種晶觸液後於一定期間即上述矽熔融液之溫度調整期間內，施加使上述石英玻璃坩堝側為正極、使上述拉引軸側為負極且大於上述第1電壓之第2電壓，藉此使上述石英玻璃坩堝之內表面失去透明；及於上述溫度調整期間結束後，一邊施加使上述石英玻璃坩堝側為負極、使上述拉引軸側為正極且小於上述第2電壓之第3電壓，一邊緩慢拉引上述種晶，藉此使矽單晶成長。

又，本發明之矽單晶拉引裝置之特徵在於包括：拉引軸；上述拉引軸之升降機構；種晶，其安裝於上述拉引軸之前端；石英玻璃坩堝，其填充有矽熔融液；加熱器，其對上述石英玻璃坩堝內之上述矽熔融液進行加熱；電源裝置，其對上述石英玻璃坩堝與上述拉引軸之間施加電壓；及控制裝置，其控制上述升降機構、上述加熱器及上述電源裝置；上述控制裝置包含：觸液控制部，其將上述拉引軸降下，使上述種晶與上述矽熔融液接觸，並且一邊施加使上述石英玻璃坩堝側為負極、使上述拉引軸側為正極之第1電壓，一邊監視該電壓之變化，藉此檢測上述種晶之觸液狀態；失去透明控制部，其自上述種晶觸液後於一定期間即上述矽熔融液之溫度調整期間內，施加使上述石英玻璃坩堝側為正極、使上述拉引軸側為負極且大於上述第1電壓之第2電壓，藉此使至少上述石英玻璃坩堝之內表面失去透明；及單晶控制部，其於上述溫度調整期間結束後，一邊施加使上述石英玻璃坩堝側為負極、使上述拉引

軸側為正極且小於上述第2電壓之第3電壓，一邊緩慢拉引上述種晶，藉此使矽單晶成長。

根據本發明，於矽原料熔融後，以石英玻璃坩堝側為正極、以拉引軸側為負極而施加直流電壓一定時間，藉此可使鹼金屬離子移動至坩堝之內表面附近。上述「一定時間」係矽熔融液之溫度調整及種晶之加熱所需之時間，為3~6小時左右。矽單晶之拉引並非於坩堝內之矽原料完全熔解後立即實施，而是於經過如上所述之一定之溫度調整期間後進行，因此藉由利用該時間進行使坩堝內表面失去透明，可高效率地提高坩堝之耐久性。進而，經過溫度調整期間後使電壓之極性反轉，故而將矽熔融液中之鹼金屬離子吸引至坩堝側，而拉離拉引中之矽單晶。因此，可降低矽單晶之雜質濃度。

即，可提供一種可同時實現因失去透明化所致之坩堝之耐久性與矽單晶之純度之提高，且與先前相比於多個方面優異的矽單晶之製造方法。

本發明中，上述使矽單晶成長之步驟較好進而包括如下步驟：於上述石英玻璃坩堝之內表面所形成之失去透明消失之前，施加使上述石英玻璃坩堝側為正極、使拉引軸側為負極且大於第3電壓之第4電壓一定期間，而使上述石英玻璃坩堝之內表面之失去透明性再生，尤佳為交替重複進行施加上述第3電壓之步驟與施加上述第4電壓之步驟。

根據本發明，根據向坩堝深度方向之熔損速度大於失去透明速度之現狀，於坩堝內表面之均一失去透明性消失之

前，返回至使坩堝側為負極之電壓施加(負施加)而再促進失去透明化，故而於長時間之拉引步驟中可一直確保失去透明面。因此，可飛躍性地提高坩堝之耐久性，藉此可實現單晶化率之進一步提高。

本發明中，較佳為藉由監視上述第1至第3電壓之變化而檢測上述矽熔融液之滲出。根據本發明，雖然所施加之電壓之極性或位準變化，但一直持續施加電壓，因此可藉由監視電壓之變化而確實地檢測出滲出。

本發明中，較佳為上述石英玻璃坩堝包含Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬離子，上述鹼金屬離子之濃度之合計為0.05 ppm以上5 ppm以下。根據本發明，石英玻璃坩堝中包含較多之鹼金屬離子，因此於使坩堝內表面失去透明時可高效率地形成均一之失去透明面。

又，本發明之石英玻璃坩堝之特徵在於：其係包括圓筒狀之側壁部、設置於側壁部下方之底部、及設置於側壁部與底部之間之彎曲部，且於對坩堝之厚度方向施加特定電壓之狀態下使用的矽單晶拉引用石英玻璃坩堝，其包括：透明石英玻璃層，其設置於坩堝之內表面側；及不透明石英玻璃層，其設置於坩堝之外表面側且包含多個微小氣泡；不透明石英玻璃層包含Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬，鹼金屬之濃度之合計為0.05 ppm以上。此時，不透明石英玻璃層中所包含之鹼金屬之濃度之合計宜為0.2 ppm以上。進而，較佳為透明石英玻璃層包含Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬，鹼金屬之濃度之合計

為 0.05 ppm 以上 5 ppm 以下。

本發明之矽單晶拉引用石英玻璃坩堝包含較多之鹼金屬，藉由施加電壓而鹼金屬作為失去透明化促進劑有效地發揮作用，使石英玻璃坩堝之內表面或外表面有效地失去透明。因此，可抑制鹼金屬雜質向矽熔融液中溶出，並且可提高坩堝之強度。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種矽單晶之製造方法，其不僅可進行矽熔融液之滲出監視及種晶之觸液檢測，而且能夠實現可耐長時間拉引之石英玻璃坩堝之強化及矽單晶之雜質濃度之降低。又，根據本發明，可提供一種用以實現上述製造方法之矽單晶拉引裝置。進而，根據本發明，於一邊對坩堝施加電壓一邊拉引矽單晶之矽單晶之製造方法中，可抑制單晶之雜質污染，並且可強化坩堝。

【實施方式】

以下，參照隨附圖式，對本發明之較佳實施形態加以詳細說明。

圖1係模式地表示本發明之較佳實施形態之矽單晶拉引裝置之構成的剖面圖。

如圖1所示，矽單晶拉引裝置10包括：腔室11；導電性之支持軸12，其貫通腔室11之底部中央且設置於鉛直方向上；石墨承受器13，其固定於支持軸12之上端部；石英玻璃坩堝14，其收容於石墨承受器13內；加熱器15，其設置於石墨承受器13之周圍；支持軸驅動機構16，其用以使支

持軸12升降及旋轉；種晶夾頭17，其保持種晶；拉引導線(拉引軸)18，其吊設種晶夾頭17；導線捲取機構19，其用以捲取導線18；隔熱構件22，其用以防止藉由來自加熱器15及石英玻璃坩堝14之輻射熱而將矽單晶20加熱，並且抑制矽熔融液21之溫度變動；及控制裝置23，其控制各部。

又，矽單晶拉引裝置10包括用以對支持軸12與導線18之間施加直流電壓之電源裝置24。因此，電源裝置24之一端子24a連接於支持軸12，另一端子24b連接於導線18。藉由自電源裝置24對支持軸12與導線18之間施加電壓而進行矽熔融液之滲出監視及種晶之觸液偵測等。電壓之極性及位準係藉由來自控制裝置23之指示而決定。支持軸12與導線18之間之電壓經由比較器25而供給至控制裝置23，利用控制裝置23監視該電壓。

圖2係控制裝置23之功能方塊圖。

如圖2所示，控制裝置23包括：觸液控制部23a，其控制種晶之觸液；失去透明控制部23b，其控制形成於坩堝內表面之失去透明性；單晶控制部23c，其控制矽單晶20之拉引；及滲出監視部23d，其用以監視矽熔融液21之滲出。該等各功能方塊係藉由構成控制裝置23之CPU (Central Processing Unit，中央處理單元)、記憶體等硬體與儲存於記憶體中之控制程式之協動而實現。

此處，觸液控制部23a係控制導線捲取機構19及電源裝置24，以將導線18降下，使種晶與矽熔融液21接觸，並且一邊對支持軸12與導線18之間施加特定電壓V1，一邊監視

該電壓之變化，檢測種晶有無觸液。失去透明控制部23b係自種晶觸液後於一定期間即矽熔融液21之溫度調整期間內，控制加熱器15及電源裝置24以對支持軸12與導線18之間施加特定電壓V2，使石英玻璃坩堝14之內表面失去透明。單晶控制部23c係於溫度調整期間結束後，控制加熱器15、導線捲取機構19及電源裝置24，以便一邊施加特定電壓V3，一邊緩慢拉引種晶而使矽單晶成長。滲出監視部23d係用以監視自觸液檢測時至矽單晶之拉引結束為止之期間中所施加之電壓V1~V3，並根據該電壓之變化來檢測滲出。

作為石英玻璃坩堝14，可使用自僅以天然石英為原料者至於內表面形成有合成二氧化矽玻璃層之高純度石英玻璃坩堝之各種類型者，但於本實施形態中，較佳為含有Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬離子者，尤佳為僅以天然石英為原料者。此種坩堝中，藉由施加使坩堝之內表面側為負極、使外表面側為正極之電壓，而石英玻璃中之鹼金屬離子集聚於坩堝之內表面附近，因此能夠以鹼金屬為基點而使坩堝之內表面高效率地失去透明(結晶化)。又，亦可藉由施加使坩堝之外表面側為負極、使內表面側為正極之電壓，而使坩堝之外表面高效率地失透。

石英玻璃坩堝14中所包含之Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬離子之濃度之合計較佳為0.05 ppm以上5 ppm以下，尤佳為0.2 ppm以上2 ppm以下。若鹼金屬離子之含量過少，則無法使鹼金屬離子集聚於石英玻璃坩堝之

內表面附近，而無法使內表面或外表面均一地失去透明化。另一方面，若鹼金屬離子之含量過多，則石英玻璃中之鹼金屬離子大量溶出至矽熔融液中，可能會對矽單晶之品質造成不良影響。尤其於鹼金屬離子之濃度之合計為0.2 ppm以上2 ppm以下之情形時，可進一步提高由施加直流電壓所引起之鹼金屬離子之移動效果，藉此可減小石英玻璃坩堝內外之電位差，並且可使石英玻璃坩堝中所含有之鹼金屬離子對矽單晶之品質造成之影響成為最小。

本實施形態之矽單晶之製造方法於使用直徑32英吋(約800 mm)以上之大型坩堝之情形時有效。於使用此種大型石英玻璃坩堝時因熔融大量之多晶矽，故熔融花費時間，而且需要可耐長時間拉引之耐熱性高之坩堝，因而本發明之效果變得顯著。

一邊參照圖3，一邊對石英玻璃坩堝14之構造進行更詳細地說明。

本實施形態之石英玻璃坩堝14具有側壁部14A及底部14B，且具有作為支持矽熔融液之容器之基本形狀。側壁部14A係與坩堝之中心軸(Z軸)平行之圓筒狀之部分，坩堝之底部14B係包含與坩堝之中心軸之交點之相對平坦的部分。於底部14B與側壁部14A之間，設置有側壁部14A之直徑緩慢變小之部分即彎曲部14C。坩堝之厚度根據部位而有所不同，較佳為10 mm以上，更佳為13 mm以上。通常，口徑32英吋(約800 mm)以上之大型坩堝之厚度為10 mm以上，40英吋(約1000 mm)以上之大型坩堝之厚度為13

mm以上，將此種大型坩堝用於長時間之單晶拉引，則本發明之效果顯著。

石英玻璃坩堝14包括：設置於坩堝之外表面側之不透明石英玻璃層31、及設置於坩堝之內表面側之透明石英玻璃層32。

不透明石英玻璃層31係內含多個微小氣泡之非晶質二氧化矽玻璃層。本說明書中所謂「不透明」，係指石英玻璃中存在多個氣泡，看上去白濁之狀態。不透明石英玻璃層31發揮將來自配置於坩堝外周之加熱器之熱均一地傳遞給石英玻璃坩堝中之矽熔融液的作用。與透明石英玻璃層32相比，不透明石英玻璃層31之熱容較大，因此可容易地控制矽熔融液之溫度。

不透明石英玻璃層31之氣泡含有率高於透明石英玻璃層32，且只要可發揮其功能，則並無特別限定，但較佳為0.7%以上。其原因在於，若不透明石英玻璃層31之氣泡含有率未達0.7%，則無法發揮不透明石英玻璃層31之功能。再者，不透明石英玻璃層31之氣泡含有率可根據比重而求出。自坩堝中切出單位體積(1 cm^3)之不透明石英玻璃片，該玻璃片之質量為A時，若未內含氣泡之石英玻璃之比重 $B=2.21\text{ g/cm}^3$ ，則氣泡含有率 $P(\%)=(A/B)\times 100$ 。

透明石英玻璃層32係實質上不包含氣泡之非晶質二氧化矽玻璃層。藉由透明石英玻璃層32，可防止自坩堝內表面剝離之石英片增加，且可提高矽單晶化率。此處，所謂「實質上不包含氣泡」，係指單晶化率不會因氣泡而降低

之程度之氣泡含有率及氣泡尺寸，且並無特別限定，但較佳為氣泡含有率為0.1%以下，氣泡之平均直徑為100 μm 以下。自不透明石英玻璃層31向透明石英玻璃層32之氣泡含有率之變化比較急遽，自透明石英玻璃層32之氣泡含有率開始增加之位置向坩堝之外表面側行進30 μm 左右，大致達到不透明石英玻璃層31之氣泡含有率。因此，不透明石英玻璃層31與透明石英玻璃層32之邊界明確，可藉由目視容易地區別。

不透明石英玻璃層31包含Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬，鹼金屬之濃度之合計較佳為0.05 ppm以上，更佳為0.2 ppm以上。另一方面，透明石英玻璃層32包含Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬，鹼金屬之濃度之合計較佳為0.05 ppm以上5 ppm以下，尤佳為0.2 ppm以上2 ppm以下。如後所述，本發明之石英玻璃坩堝14係於對坩堝之厚度方向(或上下方向)施加特定電壓之狀態下使用，於上述使用狀態下較多之鹼金屬離子作為使坩堝表面均一地結晶化之結晶化促進劑而有效發揮作用，因此即便不透明石英玻璃層31或透明石英玻璃層32之鹼金屬與先前相比為高濃度，亦不會使矽熔融液中之鹼金屬雜質濃度增加，從而可強化石英玻璃坩堝。又，若為上述石英玻璃坩堝，則其原料之選擇範圍廣泛，因此可低成本地製造石英玻璃坩堝。

其次，對使用矽單晶拉引裝置10之矽單晶之製造方法加以詳細說明。

圖4係表示矽單晶之製造步驟之流程圖。又，圖5係表示對支持軸12與導線18之間施加之電壓之變化的順序圖。再者，圖5表示以最大電壓值為基準而公稱化之電壓位準。

如圖4所示，當製造矽單晶時，首先準備成為矽單晶之原料之多晶矽(步驟S11)。詳細而言，於腔室11內之石墨承受器13內所收容之石英玻璃坩堝14內填充適量之多晶矽碎片。

其次，於使腔室11內成為減壓下之Ar氣體環境後，利用加熱器15對腔室11內之石英玻璃坩堝14進行加熱，將石英玻璃坩堝14內之多晶矽熔融(步驟S12)。此時，安裝於導線18之前端之種晶位於較石英玻璃坩堝14充分高之位置，且自熔融中之多晶矽拉離。又，支持軸12與導線18之間為未施加電壓之狀態。

其次，為了檢測種晶之觸液，開始對支持軸12－導線18間施加電壓V1(步驟S13)。此時之電壓V1較佳為將支持軸12側設為負極、將導線18側設為正極、將電壓位準設為5~30 V。其原因在於，於電壓極性與此相反之情形時，即便不使種晶觸液，亦可能會因熱電子放出而流通電流，從而無法正確地檢測出觸液時點。一邊監視該電壓，一邊將種晶夾頭17降下，使種晶與矽熔融液21接觸，藉此正確地偵測種晶有無觸液(步驟S14)。

石英玻璃坩堝14於常溫下為絕緣體，若成為1000℃以上之高溫，則變成帶有導電性。因此，利用該性質，對石英玻璃坩堝14之支持軸12與導線18之間施加電壓時，若種晶

與矽熔融液21接觸，則石英玻璃坩堝14與導線18之間成為導通狀態，若種晶離開矽熔融液21，則成為非導通狀態。進而，藉由檢測出使種晶與矽熔融液21接觸而成為導電狀態之時間點，可求出現在之液面位置，並將現在之液面位置設定為初始液面位置。

其次，一邊進行溫度調整直至矽熔融液21穩定為1500℃左右為止，一邊使種晶熔於矽熔融液21中(步驟S15)。此時之溫度調整期間為3~6小時左右。於溫度調整期間中，施加使支持軸12側為正極、使導線18側為負極且較觸液檢測時稍高之電壓V2，藉此促進坩堝內表面失去透明。坩堝內之鹼金屬離子被吸引至內表面側而集聚於坩堝之內表面附近，因此可促進坩堝內表面失去透明，且可形成均一之失去透明面。此時之電壓位準較佳為30~50 V。其原因在於，若電壓位準過低，則鹼金屬離子無法移動而無法獲得均一之失去透明性，若電壓位準過高，則移動之金屬離子可能會自坩堝飛出而溶出至矽熔融液21中。

藉此，矽熔融液21之溫度調整結束，則開始矽單晶20之拉引(步驟S16)。於採用CZ法拉引矽單晶20時，一邊使支持軸12及導線18朝彼此相反之方向旋轉，一邊緩慢拉引種晶，藉此使矽單晶20於種晶之下端成長。詳細而言，首先為了使單晶無位錯化而進行利用Dash法之頸縮(necking)(步驟S17)。其次，為了獲得所需直徑之矽單晶而培養肩部(步驟S18)，當矽單晶成為所期直徑時使直徑固定而培養本體部(步驟S19)。於將本體部培養至特定長度

為止後，為了於無位錯之狀態下將單晶自矽熔融液21中切離而進行尾縮(尾部之形成)(步驟S20)。

頸縮時，為了消除種晶中原來包含之位錯、或由於觸液時之熱衝擊而於種晶中產生之滑移位錯，而一邊使種晶相對旋轉，一邊向上方緩慢拉引而使其最小直徑縮小至3~5 mm左右為止。於頸部之長度成為10~20 mm且將滑移位錯完全除去時，調整種晶之拉引速度與矽熔融液21之溫度來擴大頸部之直徑，移行至肩部之培養。

若肩部達到特定直徑，則此次移行至本體部之培養。為了提高晶圓產率，本體部之直徑必需固定，而於單晶培養中，以本體部維持大致固定之直徑進行培養之方式控制加熱器之輸出、拉引速度、坩堝之上升速度等。特別是隨著矽單晶之成長而矽熔融液21減少，液面下降，因此藉由配合液面之下降來使坩堝上升，而調整為保持矽單晶培養中之液面水平固定，培養中之單晶之直徑成為固定。

為了防止於使矽單晶成長直至本體部成為特定長度為止之後，存在於結晶成長界面之矽熔融液與矽單晶之間之熱均衡崩潰，對結晶施加急遽之熱衝擊，發生滑移位錯或異常氧析出等品質異常，而緩慢縮小直徑形成圓錐狀之尾部，切離來自矽熔融液21之矽單晶。

於矽單晶之拉引中，與上述溫度調整期間(步驟S15)不同，使對支持軸12與導線18之間施加之電壓之極性反轉，施加使支持軸12側為負極、使導線18側為正極之電壓V3。藉此，將矽熔融液21中之鹼金屬離子吸引至坩堝側，而自

拉引中之矽單晶拉離，因此可防止矽單晶中取入鹼金屬雜質。又，石英玻璃坩堝14中之鹼金屬離子被吸引至外側而集聚於坩堝之外表面，因此可促進坩堝外表面失去透明，亦可於坩堝外表面形成均一之失去透明面。此時之電壓位準稍低更好，較佳為5~30 V左右。

然而，若坩堝內表面之熔損惡化，則失去透明層會緩慢消失，因此較佳為於坩堝內表面之失去透明層消失之前，返回至使支持軸12側為正極、使導線18側為負極之電壓V2之施加而再促進失去透明化。例如，若坩堝內表面之熔損速度為5 $\mu\text{m/hr}$ ，相對於此，失去透明初始厚度為100 μm ，失去透明成長速度為1 $\mu\text{m/hr}$ ，則24 hr左右失去透明層會消失，因此每20小時變更為使坩堝側為正極之電壓極性。藉此，可再生失去透明面，而可使失去透明層之厚度恢復至500 μm 。因此，可飛躍性地提高坩堝之耐久性，且可實現單晶化率之進一步之提高。尤其於如下方法中極其有利：為了自同一坩堝中製造多個矽單晶，而於坩堝內追加填充矽原料之多段拉晶(multi-pulling)法或一邊對坩堝內連續供給矽原料一邊拉引矽單晶之連續CZ法(continuous Czochralski method, CCZ法)。

其後，結束電壓之施加(步驟S21)，矽單晶之拉引步驟結束(步驟S22)。於特定條件下對自矽熔融液21中切離之矽單晶錠進行冷卻，將自矽單晶錠中切出之矽晶圓用作各種半導體元件之基板材料。

如以上所說明，根據本實施形態之矽單晶之製造方法，

一邊施加使坩堝側為負極、使拉引軸側為正極之電壓一邊使種晶觸液，因此可確實地偵測有無觸液。又，於觸液後使電壓極性反轉，施加使坩堝側為正極、使拉引軸側為負極之電壓，藉此於矽熔融液之溫度調整期間可實施坩堝內表面之失去透明化。進而，於經過溫度調整期間後使電壓極性反轉，施加使坩堝側為負極、使拉引軸側為正極之直流電壓，藉此可使矽熔融液中之鹼金屬離子遠離拉引中之矽單晶，並且可使石英玻璃中之鹼金屬離子集聚於坩堝之外表面附近，藉此可促進坩堝外表面之失去透明化。

進而，根據本實施形態，雖然所施加之電壓之極性或位準針對每個步驟而變化，但一直持續施加電壓，因此藉由監視該電壓之變化可確實地檢測出滲出。

另外，根據本實施形態，於由於坩堝內表面之熔損而坩堝內表面之失去透明完全消失之前，再施加使坩堝側為正極、使拉引軸側為負極之電壓而修復坩堝內表面之失去透明面，且於矽單晶之拉引中定期性地進行上述電壓之施加，因此可維持失去透明面，且可提高坩堝之耐久性。

當然本發明並不限定於以上之實施形態，於不脫離本發明之主旨之範圍內可加以各種變更，其等亦包含於本發明中。

例如，於上述實施形態中，將電源裝置24之一端子24a連接於支持軸12，將另一端子24b連接於導線18，但本發明並不限定於此種構成，只要為可對石英玻璃坩堝14與導線18之間施加電壓之構成，則可為任意構成。又，種晶夾

頭17之拉引軸並不限定於導線18，亦可使用棒狀之拉引軸。

又，於上述實施形態中，施加電壓直至尾部之培養結束為止，但亦可於本體部之培養結束之時間點結束電壓之施加。

【圖式簡單說明】

圖1係模式地表示本發明之較佳實施形態之矽單晶拉引裝置10之構成的剖面圖；

圖2係控制裝置23之功能方塊圖；

圖3係用以說明石英玻璃坩堝14之構造之側面剖面圖；

圖4係表示矽單晶之製造步驟之流程圖；及

圖5係表示對支持軸12與導線18之間施加之電壓之變化的順序圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|-----|---------|
| 10 | 矽單晶拉引裝置 |
| 11 | 腔室 |
| 12 | 支持軸 |
| 13 | 石墨承受器 |
| 14 | 石英玻璃坩堝 |
| 14A | 坩堝側壁部 |
| 14B | 坩堝底部 |
| 14C | 坩堝彎曲部 |
| 15 | 加熱器 |
| 16 | 支持軸驅動機構 |

- 17 種晶夾頭
- 18 導線
- 19 導線捲取機構
- 20 矽單晶
- 21 矽熔融液
- 22 隔熱構件
- 23 控制裝置
- 23a 觸液控制部
- 23b 失去透明控制部
- 23c 單晶控制部
- 23d 滲出監視部
- 24 電源裝置
- 24a 電源裝置之一端子
- 24b 電源裝置之另一端子
- 25 比較器
- 31 不透明石英玻璃層
- 32 透明石英玻璃層

七、申請專利範圍：

1. 一種矽單晶之製造方法，其特徵在於包括如下步驟：

使安裝於拉引軸之前端之種晶與石英玻璃坩堝內之矽熔融液接觸，並且一邊施加使上述石英玻璃坩堝側為負極、使上述拉引軸側為正極之第1電壓，一邊監視該電壓之變化，藉此檢測上述種晶之觸液狀態；

自上述種晶觸液後於一定期間即上述矽熔融液之溫度調整期間內，施加使上述石英玻璃坩堝側為正極、使上述拉引軸側為負極且絕對值大於上述第1電壓之第2電壓，藉此使上述石英玻璃坩堝之內表面失去透明；及

於上述溫度調整期間結束後，一邊施加使上述石英玻璃坩堝側為負極、使上述拉引軸側為正極且絕對值小於上述第2電壓之第3電壓，一邊緩慢拉引上述種晶，藉此使矽單晶成長。

2. 如請求項1之矽單晶之製造方法，其中上述使矽單晶成長之步驟進而包括如下步驟：於上述石英玻璃坩堝之內表面所形成之失去透明消失之前，施加使上述石英玻璃坩堝側為正極、使上述拉引軸側為負極且絕對值大於上述第3電壓之第4電壓一定期間，使上述石英玻璃坩堝之內表面之失去透明再生。
3. 如請求項2之矽單晶之製造方法，其中於上述使矽單晶成長之步驟中，交替重複進行施加上述第3電壓之步驟與施加上述第4電壓之步驟。
4. 如請求項1至3中任一項之矽單晶之製造方法，其中藉由

監視上述第1至第3電壓之變化而檢測上述矽熔融液之滲出。

5. 如請求項1至3中任一項之矽單晶之製造方法，其中上述石英玻璃坩堝包含Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬離子，上述鹼金屬離子之濃度之合計為0.05 ppm以上5 ppm以下。
6. 一種矽單晶拉引裝置，其特徵在於包括：拉引軸；上述拉引軸之升降機構；種晶，其安裝於上述拉引軸之前端；石英玻璃坩堝，其填充有矽熔融液；加熱器，其對上述石英玻璃坩堝內之上述矽熔融液進行加熱；電源裝置，其對上述石英玻璃坩堝與上述拉引軸之間施加電壓；及控制裝置，其控制上述升降機構、上述加熱器及上述電源裝置；

上述控制裝置包含：

觸液控制部，其將上述拉引軸降下，使上述種晶與上述矽熔融液接觸，並且一邊施加使上述石英玻璃坩堝側為負極、使上述拉引軸側為正極之第1電壓，一邊監視該電壓之變化，藉此檢測上述種晶之觸液狀態；

失去透明控制部，其自上述種晶觸液後於一定期間即上述矽熔融液之溫度調整期間內，施加使上述石英玻璃坩堝側為正極、使上述拉引軸側為負極且大於上述第1電壓之第2電壓，藉此使至少上述石英玻璃坩堝之內表面失去透明；及

單晶控制部，其於上述溫度調整期間結束後，一邊

施加使上述石英玻璃坩堝側為負極、使上述拉引軸側為正極且小於上述第2電壓之第3電壓，一邊緩慢拉引上述種晶，藉此使矽單晶成長。

7. 一種石英玻璃坩堝，其特徵在於：其係包括圓筒狀之側壁部、設置於上述側壁部下方之底部、以及設置於上述側壁部與底部之間之彎曲部，且於對坩堝之厚度方向施加特定電壓之狀態下使用的矽單晶拉引用石英玻璃坩堝，

其包括：透明石英玻璃層，其設置於上述坩堝之內表面側；及不透明石英玻璃層，其設置於上述坩堝之外表面側且包含多個微小氣泡；

上述不透明石英玻璃層包含Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬，上述鹼金屬之濃度之合計為0.05 ppm以上。

8. 如請求項7之石英玻璃坩堝，其中上述不透明石英玻璃層中所包含之上述鹼金屬之濃度之合計為0.2 ppm以上。
9. 如請求項7或8之石英玻璃坩堝，其中上述透明石英玻璃層包含Na、K以及Li中之1種或2種以上之鹼金屬，上述鹼金屬之濃度之合計為0.05 ppm以上5 ppm以下。

八、圖式：

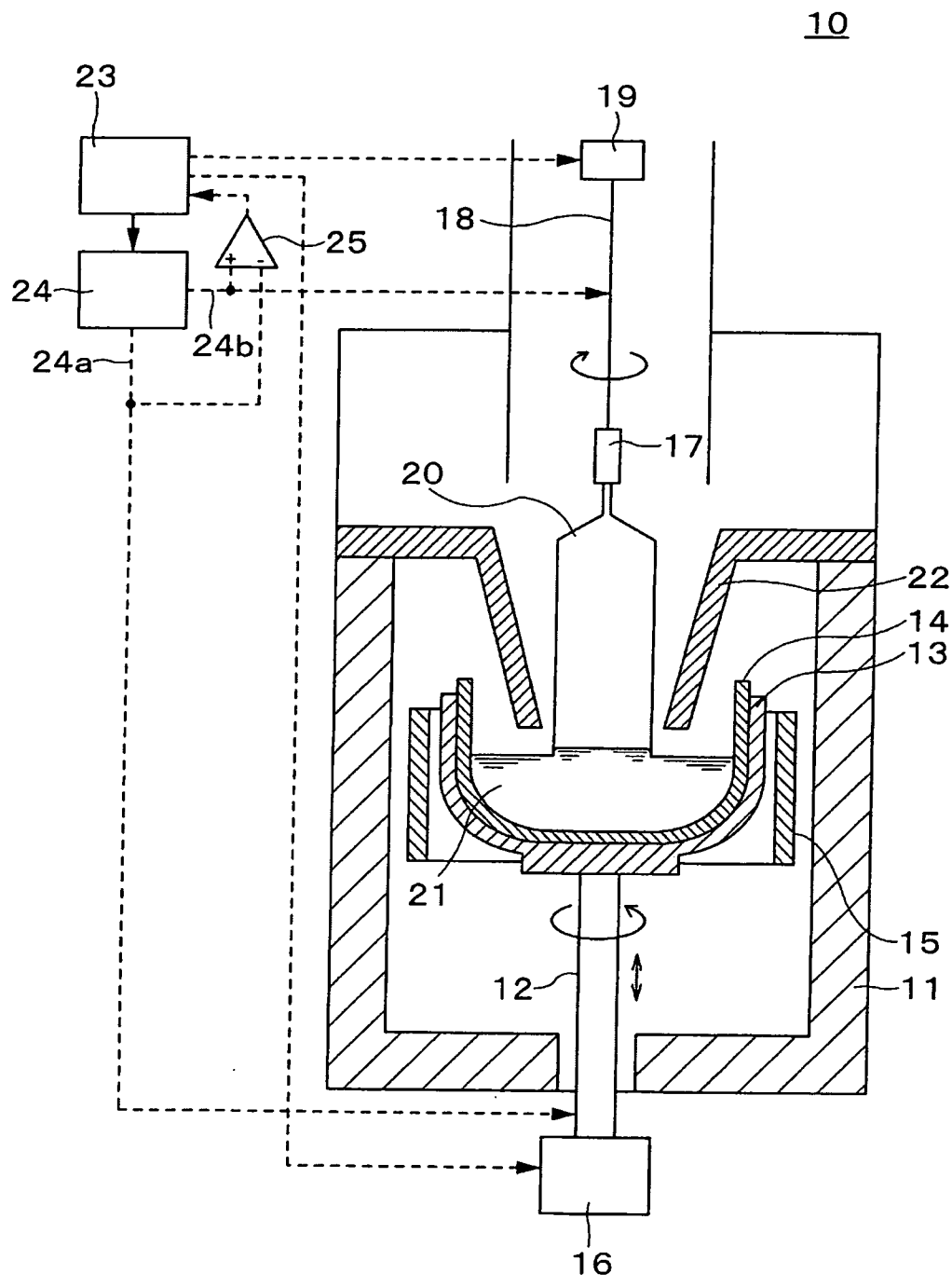


圖1

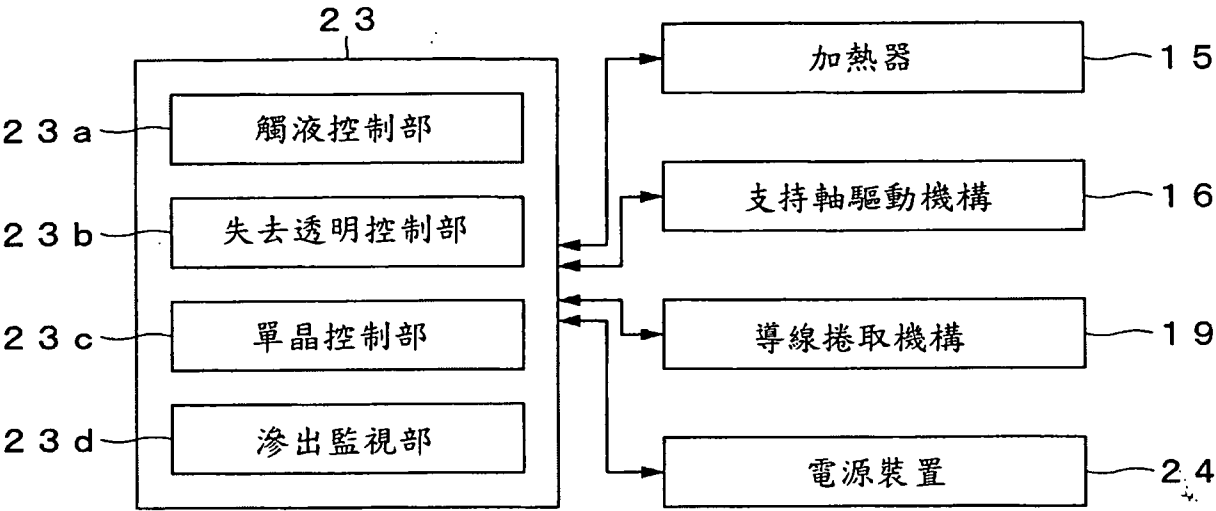


圖2

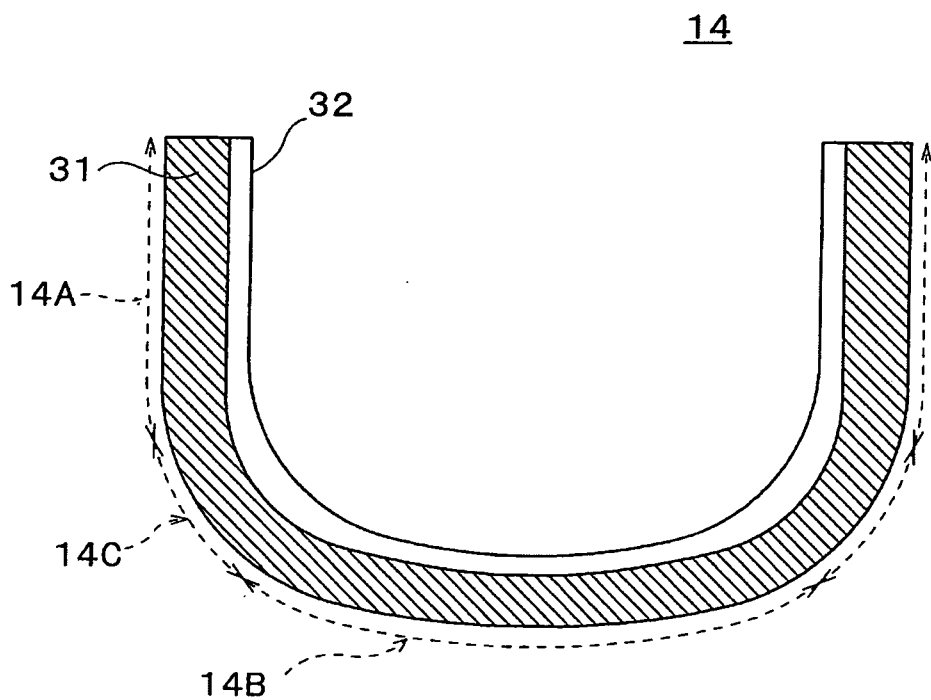


圖3

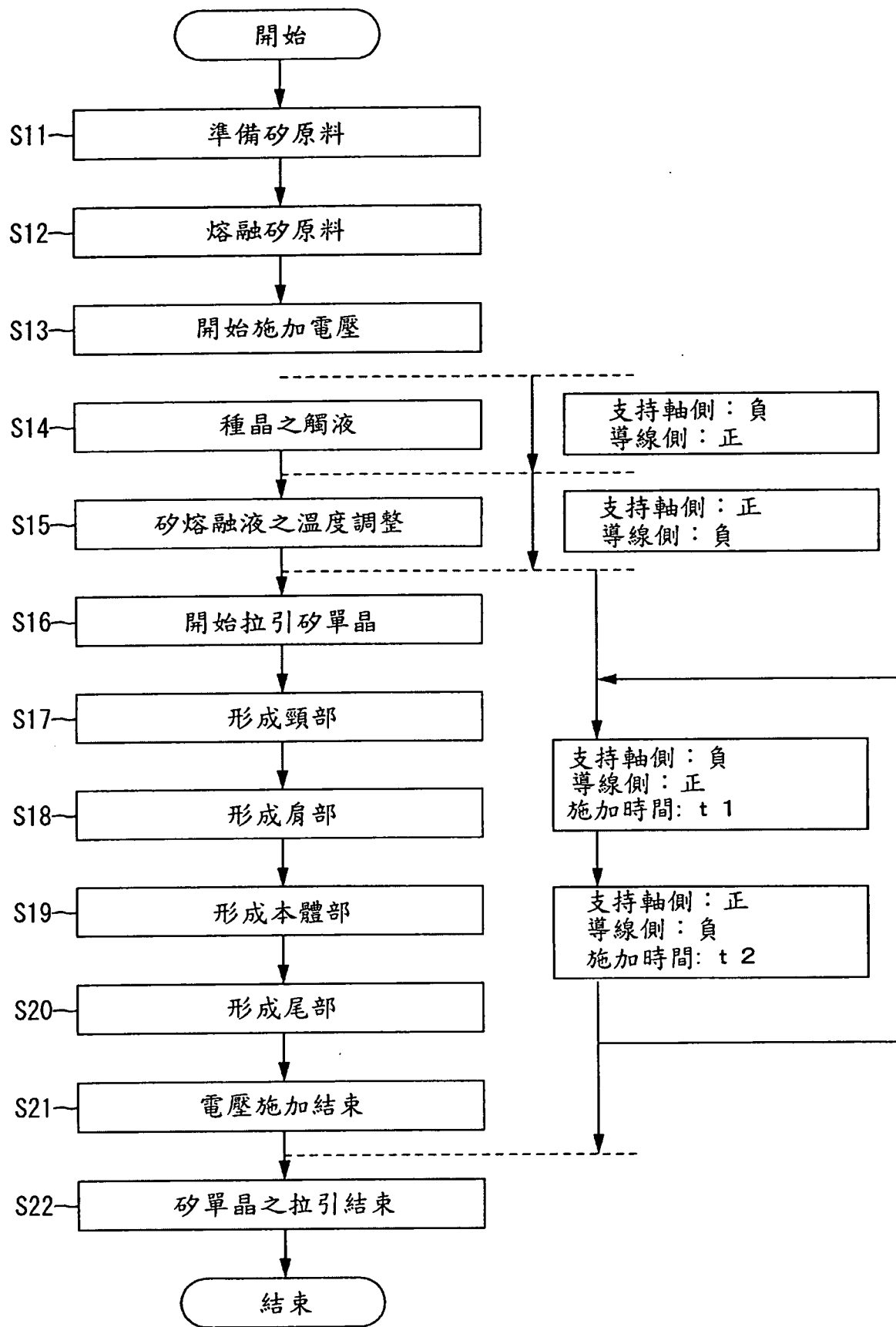


圖4

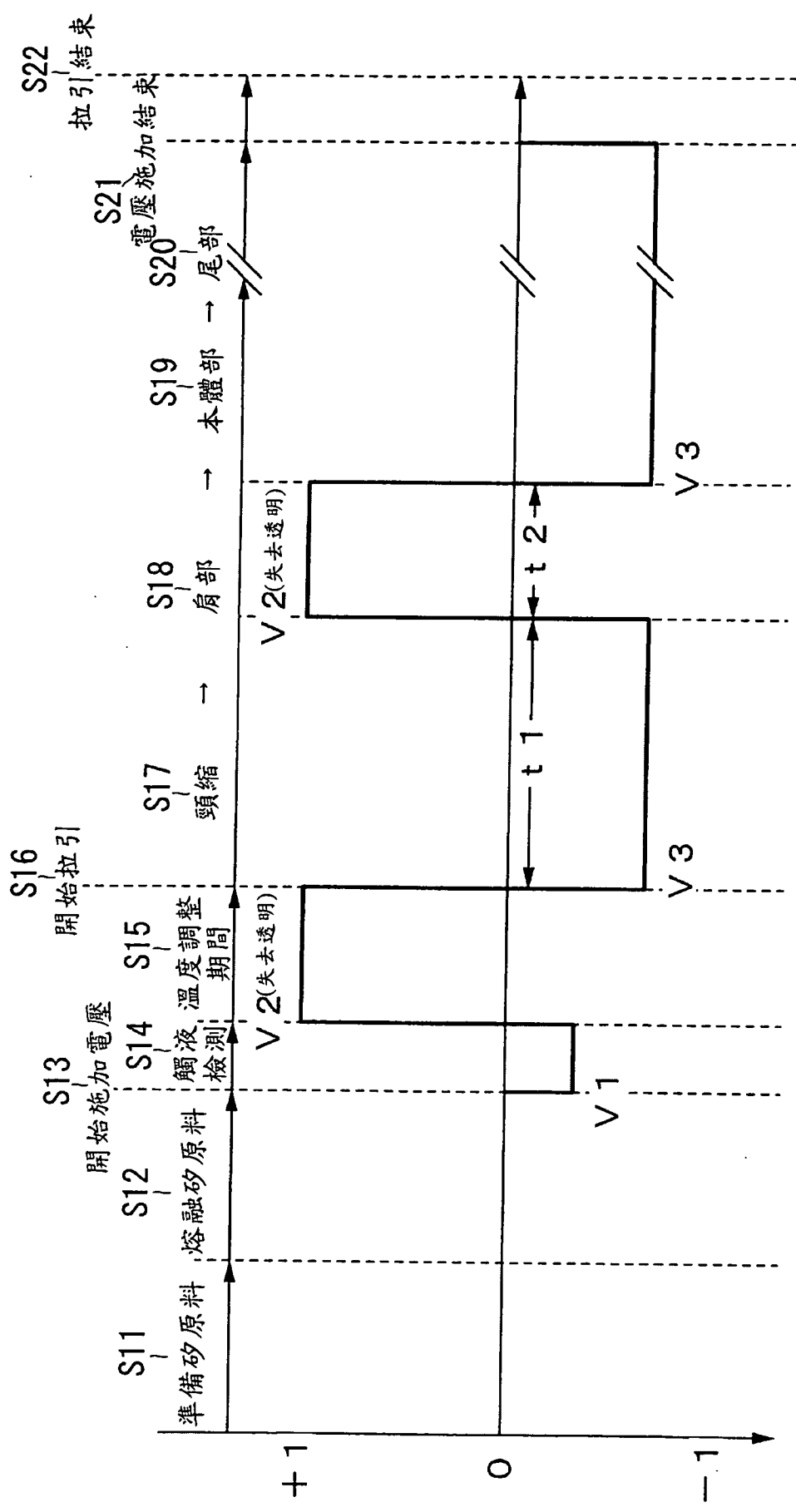


圖5