

# 公告本

申請日期	88年6月8日
案號	88109554
類別	C20B15/00.25/06

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用以製造摻合有氮之低瑕疵之矽單晶的方法
	英 文	Method for producing low defect silicon single crystal doped with nitrogen
二、發明 創作人	姓 名	(1) 飯田誠 (2) 玉塚正郎 (3) 草木涉
	國 籍	(1) 日本                      (2) 日本                      (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國群馬縣安中市磯部二一三一一 信越半導体(株)磯部研究所 (2) 日本國群馬縣安中市磯部二一三一一 信越半導体株式会社磯部研究所 (3) 日本國群馬縣安中市磯部二一三一一 信越半導体株式会社磯部研究所
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越半導體股份有限公司 信越半導体株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區丸の内一丁目四番二號
	代 表 人 姓 名	(1) 和田正

申請日期	88 年 6 月 8 日
案 號	88109554
類 別	

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

### 發 新 型

一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 木村雅規 (5) 村岡正三
	國 籍	(4) 日本                      (5) 日本
三、申請人	住、居所	(4) 日本國群馬縣安中市磯部二一一三一一 信越半導體(株)磯部研究所  (5) 日本國群馬縣安中市磯部二一一三一一 信越半導體(株)磯部研究所
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本 1998年6月18日 10-188227 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 2 )

域，而可瞭解的是先前述及之長成的缺陷（F P D，L S T D，C O P等）僅嚴格地受限於由過度飽和的V或I區域所產生的缺陷，而即使是在原子之低的非均勻性及V或I為不飽和的情形下，將不會以缺陷形式存在。

於C Z方法中，上述二種缺陷的密度係由晶體拉伸速率（生長速率）V與在該固態—液態界面附近溫度梯度間的關係而決定，已確知在稱為O S F之環狀瑕疵（氧化誘導堆集的瑕疵）的缺陷分佈會存在於V—區域及I—區域間的邊緣之周圍。

而在晶體生長期間所產生的缺陷包括以下所敘述之內容，例如，當生長速率相當高時，即在 $0.6 \text{ mm} / \text{min}$ 左右或較高時，需考慮源於孔隙所生長的缺陷，即孔隙形式缺陷的聚集，例如F P D、L S T D及C O P在高密度時沿著徑向的方向分佈於整個晶體的橫切面，諸如含有這種缺陷的區域稱為含有V多的區域；當生長速率為 $0.6 \text{ mm} / \text{min}$ 或更低時，最初前述的O S F環在晶體周圍部分隨著生長速率遞減而產生，及L / D（大的位錯，其包括L S E P D、L F P D及其類似形式，亦可稱為間隙式位錯環或位錯晶簇），其在低密度時，先考慮出現在環外圍之源自位錯環的缺陷，諸如含有這種缺陷的區域稱為含有I多的區域；另當生長速率低於約 $0.4 \text{ mm} / \text{min}$ 或更低時，在晶圓中心的O S F環會縮小及消失，因此整個平面變成含有I多的區域。

近來，已發現未含有衍生自孔隙的F P D、L S T D

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

## 五、發明說明(4)

另，此種分佈於整個橫切面的 N - 區域可沿著晶體的縱向擴大至某些範圍，在 N - 區域橫向分佈中，維持固定的拉伸速率拉伸晶體；又更進一步地，藉控制拉伸速率和隨著晶體生長變化校正 G 值，於沿著生長方向儘可能地使 N - 區域分佈於比整個橫切面稍較大的區域，以使 V / G 嚴格地維持常數，而該分佈於整個橫切面的 N - 區域完全不含有的長成的缺陷，且具有優異的氧化物電介質擊穿電壓。

除了以上述及的技巧，逐漸地冷卻方式可被說明視為一種目前減少該缺陷的常用方法，該方法中，遍佈整個橫切面之具有含有過量的孔隙之區域的晶體（稱為含有 V 多的區域），可在相當高的拉伸速率下被拉伸，且在晶體拉伸期間及於 1150 - 1080 °C 溫度範圍之用以拉伸晶體的所需時間會被延長，以使缺陷密度減少，該方法可改善氧化物電介質擊穿電壓之性質。

亦有一種用以拉伸晶體之方法，其中該晶體在低的拉伸速率下被拉伸，以使該晶體具有含有過量之間隙式矽之區域，該區域稱為含有 I 多的區域，而該方法實質上可消除 COP 及其類似缺陷，並可提供較好的的氧化物電介質擊穿電壓性質。

另，傳統上含有 V 多的區域可摻有氮，以提供具有極低的 FPD 及 COP 之晶體。

當如預期地使用較高的拉伸速率製作具有極低的缺陷之區域的晶體時（例如含有 N - 區域遍佈整個橫切面），沿著生長軸方向的晶體之固態 - 液態界面溫度梯度 G 基於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明(6)

Voronkov's 理論會變的較大，然而，在論及晶體的橫向，亦必須使梯度  $G$  均一，因此於提高拉伸速率方面，嚴格地受限於提供生長晶體的相關裝置中的爐之內部結構（熱區域， $HZ$ ），除此之外，爲了獲得該  $N$  - 區域，拉伸速率必須在窄範圍內受控制，此將難以使沿著晶體生長方向的  $N$  - 區域變較大，因此，此方法並不適用於晶體的大量製造。

又，進行上述方法中的逐漸冷卻步驟，對於含有  $V$  - 多的區域形式，已證明即使在缺陷密度減少之情形下，仍會使缺陷大小變得較大。因此，此步驟並不是最終的解決方式。

更且，亦知含有  $I$  多的晶體會包含大的位錯環（位錯晶簇），及在裝置中經過該位錯缺陷的電流會洩漏，此將導致  $P - N$  接合的功能障礙，又，於相同的氧濃度下比較，氧沈澱較不易在含有  $I$  多的晶體中產生（與含有  $V$  多的晶體比較），因此其獲得的性能無法令人滿意。

對於藉傳統  $CZ$  方法製得的摻有氮的晶體（大部分由含有  $V$  多的晶體組成）而言，長成的缺陷無法明顯地觀察到，然而，精確地檢查這種具有顯露的氮之晶體時，其具有抑制缺陷聚集之效果，但在高密度時，該晶體含有許多小的缺陷（以下有些時候可視爲小凹槽），又，測得這種晶體的氧化物電介質擊穿電壓並不理想。

發明概要

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂

線

## 五、發明說明(6)

本發明已可解決上述述及的問題，且本發明的目的係為獲得在遍佈整個晶體平面上能具有極低的缺陷密度之矽單晶晶圓，詳而言之，該晶圓僅有小的凹槽，及具有優異的氧化物電介質擊穿電壓，且其可以CZ方法在廣泛及易於控制的製造條件下，以高的製造速率及高產率被製得。

為了達到上述的目的，本發明揭示之技術已完成及提供一種用以製造矽單晶的方法，其係藉丘克拉基法生長矽單晶，其特徵為在生長過程中，當該晶體摻合有氮時，於 $V_1$ 至 $V_1 + 0.062 \times G$ 之範圍的拉伸速率〔mm/min〕下拉伸該晶體，其中 $G$ 〔K/mm〕表示沿著晶體生長方向的平均溫度梯度，其溫度範圍為矽的熔點至 $1400^\circ\text{C}$ ，其在裝置內可提供用以生長晶體之條件； $V_1$ 〔mm/min〕表示當晶體於拉伸速率遞減之情形下，於該晶體中心OSF環消失時的拉伸速率。

當晶體中心OSF環消失時，拉伸速率 $V_1$ 初步地係由如圖式1所示未摻有氮之晶體中的缺陷分佈圖決定，其係經由分析實驗及研究結果所獲得的圖式；另當摻有氮的晶體中的小凹槽消失時，拉伸速率 $V_2$ 係由獲自摻有氮的晶體之缺陷分佈圖決定；當摻有氮時，於拉伸速率 $V_1$ 至 $V_2$ 範圍內拉伸晶體，矽單晶的小凹槽可自整個橫切面上消失，及在廣泛的及易於控制的條件下，並在相當高的拉伸速率下被拉伸，依此可得到高產率的矽單晶，又，此時，係數 $0.062 \text{ mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$ 係由 $V_1$ 及 $V_2$ 的差決定，即 $\Delta V$ ，依據方程式 $\Delta V = 0.062 \times G$ ，相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

對地，參數  $V_1 / G$  及  $V_2 / G$  的差，其可由所使用的生長裝置中的爐之內部結構決定，並由考慮點狀缺陷之密度而決定。因此，從這些值及  $G$  可計算拉伸速率的範圍，而上述方法亦可被施用於具有任何一種內部結構的爐 ( $G$ )。

於上述述及的方法，氮的摻合濃度以  $1 \times 10^{14}$  原子 /  $\text{cm}^3$  或以上為較佳。

上述所定義的特徵，因為氮的摻合濃度較佳為  $1 \times 10^{14}$  原子 /  $\text{cm}^3$  或以上，乃是為了抑制在晶體平面上小凹槽的形成並除去它們。

另，本發明亦提供一種用以製造矽單晶晶圓之方法，其特徵為該方法包含將利用上述方法製得的矽單晶製造晶圓，並對含有向外擴散的氮之晶圓表面層施以熱處理。

依據上述述及之方法，氮可自晶圓表面層被除去，因此在表面層上可避免由於含於其中的氮所引起之罕見的氧沈澱現象，另，因為晶圓總體部分含有氮，亦將促進氧沈澱的發生，因此可製得具有足夠的內在積聚效應 ( $I G$  效應) 的晶圓。

於上述方法中，熱處理以藉快速熱退火裝置進行為較佳，(以下必要時稱為  $R T A$  裝置)，該裝置為一種用於單晶圓加工之自動的連續性熱處理裝置，其可在數秒至數百秒間，又可在熱處理之前或之後進行加熱及冷卻處理，因此，在短時間內(例如數秒至數百秒)將表面層的氮以熱處理方式有效地向外擴散，而不會因為晶圓長時間的熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

線

## 五、發明說明(6)

圖 3 為簡要解釋用於本發明方法中模擬的快速熱退火裝置的俯視圖。

### 主要元件對照表

- 1 單晶錠
- 2 矽熔融體
- 5 矽晶種
- 6 晶種夾盤
- 7 纜線
- 3 0 拉伸裝置
- 3 1 拉伸室
- 3 2 坩堝
- 3 3 坩堝支持架
- 3 4 加熱器
- 3 5 絕緣材料
- 2 0 熱處理裝置
- 2 1 鐘罩
- 2 2 , 2 2 ' 加熱器
- 2 3 室
- 2 4 水冷的室
- 2 5 基板
- 2 6 支撐架
- 2 7 平台
- 2 8 矽晶圓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(10)

### 29 馬達

#### 發明說明及實施例

以下將詳細地說明本發明之技術內容，但並不以該項說明限制本發明，在說明之前，首先定義在此所使用的技術術語。

#### 1) F P D (流動型式的缺陷)

將由長成的矽單晶錠切下製得晶圓，利用氫氟酸及硝酸的混合物施以蝕刻，以除去表面破壞層，將表面以  $K_2Cr_2O_7$ 、氫氟酸及水之混合物進行蝕刻 (Secco 蝕刻)，在該晶圓的表面會形成凹槽及波紋型式，該波紋型式稱為 F P D，而在晶圓表面上較高的 F P D 密度將會導致更頻繁的氧化物電介質擊穿電壓之失敗 (見日本專利申請案已公開 (公開) No. 4-192345)。

#### 2) S E P D (Secco 蝕刻凹槽缺陷)

對於在前述 Secco 蝕刻所產生的 F P D，藉由流動型式所完成者稱為 F P D，而無法藉由 Secco 蝕刻完成者稱為 S E P D，大的 S E P D 具有  $10 \mu m$  或以上的大小 (L S E P D)，其被視為起源於位錯晶簇之缺陷，而在經過該些位錯晶簇時，在裝置中會有電流洩漏之情形發生，因而引起 P - N 接合功能障礙。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明(11)

### 3) L S T D ( 激光散射層析攝影缺陷 )

在自長成的矽單晶錠切下所製得晶圓，將該晶圓以氫氟酸及硝酸混合物蝕刻以除去表面破壞層之後，該晶圓為裂開的，當該裂開的表面以紅外光照射時，由在晶圓中的缺陷引起的散射光可藉檢測自晶圓表面發射出的光而觀察到，該光散射物質所引起的現象已經記載於學術史及其類似的刊物，而考慮其產生的氧化物沈澱（見 Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32, p3679,1993），更近的研究亦記載其八面體孔隙（孔）之型態的缺陷。

### 4) C O P ( 源自晶體的顆粒 )

C O P 係指在晶圓中心會使氧化物電介質擊穿電壓降解的缺陷，其於 S C - 1 清潔（以  $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 10$  之混合物清潔，其係作為選擇性的蝕刻溶液）缺陷（除了在 Secco 蝕刻後的 F D P）之後形成，這種凹槽具有  $1 \mu m$  或以下的直徑，其可藉光散射方法檢測。

### 5) L / D ( 大的位錯，亦稱為間隙位錯環 )

包括 L S E P D、L F P D 及其類似缺陷的這類缺陷，其係源自位錯環，亦稱為位錯晶簇或大的位錯環，在這些缺陷當中，L S E P D 與具有如上所述之  $10 \mu m$  或以上之大的缺陷有關，及 L F P D 與具有  $10 \mu m$  或以上之大的缺陷之末端凹槽大小有關，其在前述 F P D 中，視為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(12)

源自位錯環之位錯晶簇。

在此所使用的術語"小凹槽"相關於長成的缺陷，其包括 F P D、L S T D、C O P 及其類似缺陷，其可在 Secco 蝕刻後，藉觀察晶圓而檢測得。

以下將以所附相關的圖式更詳細地解釋本發明之實施情形。

關於藉 C Z 方法生長的矽單晶，本發明之發明人先前已發現含有極低的 F P D、L S T D 與 C O P，而在該 V - 區域與 I - 區域之邊界周圍的極窄區域中有關不含有 L S E P D 的中和區域 ( N - 區域 )，已在日本專利申請案 N o . 9 - 1 9 9 4 1 5 揭示內容中詳細地研究該邊界區域。

基於以上之敘述，本發明之發明人考慮該區域，若該 N - 區域可在整個晶圓平面上被延伸時，該點狀缺陷可顯著地被減少，在區域之生長 ( 拉伸 ) 速率及溫度梯度中，決定該點狀缺陷密度分佈之因素為它的溫度梯度，因為其拉伸速率在晶體中的晶圓平面內實質上為常數，因此本發明之發明人發現沿著生長軸表現在晶圓平面內的溫度梯度差將構成點狀缺陷，若該差值減少時，在晶圓平面上之該點狀缺陷的密度差亦會降低，因此，他們建議使用一種方法，其包含控制在晶體中心之溫度梯度  $G_c$  與在晶體外圍之溫度梯度  $G_e$  間的溫度梯度差  $\Delta G$  為  $5^\circ\text{C} / \text{cm}$  以下 (  $\Delta G = ( G_e - G_c ) \leq 5^\circ\text{C} / \text{cm}$  )，如此有可能獲得無缺陷 ( 其整個平面由 N - 區域組成 ) 之晶圓，然而，此方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (13 )

法中，因為 H Z 之結構限制，受限於使用較高的生長速率且其可控制的範圍將變得非常窄。

另一方面，於生長的缺陷分佈中摻有少量如氮等之元素雜質影響為使位錯環更不易產生，（已知技術曾記載摻有硼者會使 O S F 環之大小減少速率變得稍快）；另，亦指出摻有氮者將會抑制矽中的空缺聚集，及減少晶體缺陷密度（ T. Abe and H. Takeno, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 262, 3, 1992）。

因此，本發明之發明人致力於研究在晶體拉伸裝置中，藉摻有氮及控制不同的拉伸速率獲得晶體之平面，並提供傳統爐之內部結構，在晶體的固態－液態界面周圍具有大的  $\Delta G$ ，以解釋以下新穎發現，本發明之發明人另研究在不同的條件下進行晶體生長並完成本發明之技術內容。

亦即，已發現當晶體摻有氮時，相關於缺陷分佈之拉伸速率的臨界值會位移至較高的拉伸速率端，而若該晶體係在固定的拉伸速率範圍下拉伸時不會形成小凹槽，在其它方面之一般的未摻有氮的晶體中潛在地存在著高密度缺陷。

又，發現在生長期間摻有氮時，藉不同的拉伸速率生長晶體，將最終完成的單晶錠切片可獲得晶圓，檢查它們的生長缺陷，並將該晶圓施以熱處理及檢查是否有 O S F 環形成。

首先，一般具有直徑為 6 英吋的矽單晶在未摻有氮及拉伸速率減低之情形下被拉伸，由此獲得的結果如圖 1 所

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (14)

示之缺陷分佈圖，其中該橫軸表示晶體中相對於徑向的位置，及縱軸表示拉伸速率。

所使用的裝置結構如圖 2 所示，該拉伸裝置 30 為具有直徑 20 英吋的石英爐缸，其裝有 60 kg 的多晶性矽材料於平均拉伸速率為減為 1.20 mm/min 至 0.40 mm/min 之平均拉伸速率時，拉伸一種具有直徑為 6 英吋及方向  $\langle 100 \rangle$  的矽單晶錠，（該單晶錠具有直體長度為約 60 cm）。

具有傳統內部結構（HZ）的裝置，其在矽的熔點至 1400 °C 間，可提供沿著晶體生長軸之平均溫度梯度 G（K/mm）為 3.551 K/mm，該平均溫度梯度 G 係由所使用的裝置中的爐之內部結構決定的。

由圖 1 所示的結果，在拉伸速率  $V_1$  為 0.54 mm/min 時，可看出在晶體中心的 OSF 環會消失。

接著，由上述具有相同爐內部結構的拉伸裝置（ $G = 3.551 \text{ K/mm}$ ）拉伸其它晶體，在相同的條件下，其平均拉伸速率會降低，而當該晶體摻有氮時，在晶體的肩部區域中，其氮的摻合濃度為控制於  $1 \times 10^{14}$  原子/cm<sup>3</sup>。

於摻有氮之晶體中，在拉伸速率  $V_2$  為 0.75 mm/min 或以下時，晶體中心完全看不到小凹槽（如圖 1），而若拉伸晶體時為摻有氮時，該晶體由含有  $V$  多的區域與含有高密度之小凹槽組成，基於此種結果，摻有氮的晶體在  $V_1$  至  $V_2$  範圍之拉伸速率下被拉伸，該晶體

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (16)

凹槽的  $V / G$  值上限為  $V_2 / G = 0.75 / 3.551 = 0.214 \text{ mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$ ，這些  $V / G$  值的差為  $0.062 \text{ mm}^2 / \text{K} \cdot \text{min}$ ，及藉將  $G (0.062 \times 3.551 = 0.21 \text{ mm} / \text{min})$  乘以該差可獲得拉伸速率的差，因此使用  $V_1$  至  $V_1 + 0.62 \times G$  之範圍的拉伸速率，在由爐之內部構造 (HZ) 所提供的任何一個溫度梯度值下，皆可獲得本發明之優異的性質結果。

根據本發明，因為在未摻有氮時，不需像在僅含有 N 一區域之晶體拉伸晶體之情形下使具有較小的  $\Delta G$  值，其拉伸速率可進一步地藉儘可能快速地冷卻晶體而加速，及使用具有大 G 值的 HZ，因此，當該晶體摻有氮時，以在  $V_1$  至  $V_1 + 0.62 \times G$  之拉伸速率範圍下拉伸晶體，可製得極低的缺陷之晶圓，詳而言之，在高速下可輕易地製得在整個晶圓平面上不含有小凹槽的晶圓，因而可改善產率與產力，據瞭解亦可降低成本。

依本發明之目的，摻有氮的矽單晶錠可藉依據已知之 CZ 方法生長 (例如揭示於日本專利申請公開 (公開) No. 60-251190)。

即，該 CZ 方法包含接觸晶種，該晶種為含於石英坩堝之多晶性矽原料的熔融體，以轉動方式慢慢拉伸以生長含有特定直徑的矽單晶錠，在此方法中，於石英坩堝中先放置氮化物的拉伸期間，將氮摻入矽單晶中，例如將氮化物加入矽熔融體中或使用含有氮氣的大氣壓氣體，在晶體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(17)

中氮的摻入量可藉控制氮化物的含量、濃度、或氮氣引入的時間來調整。

如上所述，在晶體生長期間所產生的晶體缺陷可藉在生長單晶錠（以CZ方法製得）時摻入氮。

依據本發明方法中氮的摻入量以  $1 \times 10^{14}$  原子 /  $\text{cm}^3$  或以上為較佳，已發現摻入少量的氮會使缺陷分佈移向較高的拉伸速率端，氮在摻合含量的運用上有非常大的影響，依據本發明方法中未含有小凹槽的區域， $1 \times 10^{14}$  原子 /  $\text{cm}^3$  或以上的摻入量可提供避免晶體缺陷形成及除去小凹槽之有利的效果。

因此，在整個平面覆蓋的區域中，摻有氮及未含有小凹槽的矽單晶晶圓可在具有高產力之情況下穩定地製造。

至於過量的氮存在於晶體中，獲自摻有氮之矽單晶的晶圓可被施以熱處理，以使含於該晶圓表面層上的氮向外擴散，其可提供在晶圓表面層上具有極低的晶體缺陷之晶圓，另一方面，因為含有氮的晶圓整體部分，在其中的氧沈澱會增加，因此可獲得令人滿意的IG效果（內在聚集效應）。

至於使晶圓表面層的氮向外擴散之特定的熱處理條件，較佳為例如在  $900^\circ\text{C}$  至矽的熔點之溫度範圍下進行。

在上述溫度範圍內進行熱處理足以使晶圓表面層上的氮向外擴散，同時氧亦會向外擴散，因此，基本上可避免由於在晶體表面層之氧沈澱產生的晶體缺陷。

另一方面，因為藉上述熱處理在晶圓整體部分會生長

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (8)

氧沈澱，晶圓將可得到 I G 效果，詳而言之，依據本發明之方法，在整體部分中氮的存在下會加速氧沈澱的產生，而可獲得高的 I G 效果，且即使在具有低的氧濃度時亦可獲得令人滿意的 I G 效果。

熱處理以在用以快速加熱及快速冷卻之裝置中進行為較佳，該裝置為用於單晶圓加工之自動地及連續的熱處理裝置，即所謂的 R T A 裝置，其在數秒鐘至數百秒內可在熱處理之前及之後進行加熱及冷卻處理，因此在短時間之內，能有效地進行熱處理，即在未偏離晶圓之長的加熱期之數秒至數百秒鐘時間內不會伴隨著各種瑕疵產生。

用以使晶圓表面層上之氮向外擴散的熱處理，較佳為在氧、氫、氫或其混合物之氣氛下進行。

在上述氣體氛團下進行熱處理，氮可有效地向外擴散而不會形成有害於晶圓之表面膜，詳而言之，以在高溫之氫、氫或其混合物之減壓條件下進行熱處理為更佳，其乃因晶圓表面層上的晶體缺陷更易於被除去。

因此藉 C Z 方法製造可獲得具有極低的缺陷之矽單晶晶圓，其中含於矽單晶晶圓表面層上的氮藉熱處理向外擴散。

以下將說明本發明所使用之拉伸單晶的裝置及 R T A 裝置。

首先，以 C Z 方法拉伸單晶之裝置的模擬實例構造以相關之圖 2 說明，如圖 2 所示，用以拉伸單晶的裝置 30 由拉伸室 31 構成，拉伸室 31 中設置坩堝 32，在坩堝

## 五、發明說明 (19)

3 2 周圍設置加熱器 3 4，及用以轉動坩堝 3 2 的坩堝支持架 3 3，及其轉動機制（未標示），用以支撐矽晶種 5 的晶種夾盤 6，用以拉伸晶種夾盤的纜線 7 及捲繞機制（未標示），其中該坩堝 3 2 由用以調節矽熔融體（熔融的金屬）2 之內部石英坩堝及外部石墨坩堝組成，另，在加熱器 3 4 之外面環繞著絕緣材料。

藉注入冷卻氣體，用以冷卻矽單晶之圓柱體冷卻裝置（未標示），或遮蔽輻射熱。

近來，所謂 M C Z 方法通常用以獲得穩定成長的單晶，該方法中的磁鐵（未標示）依水平方向安裝在拉伸室 3 1 的外面，以將水平或垂直磁性區域應用於矽熔融體 2 上，避免矽熔融體 2 發生對流。

現在，以下將說明以上述用以拉伸單晶之裝置 3 0 生長單晶的方法。

首先，藉加熱至高於熔點（約 1 4 2 0 °C）之溫度，將高純度的矽多晶性材料熔於坩堝 3 2 中，例如此時將具有氮化物膜的矽晶圓引進摻有氮的坩堝中，然後，晶種 5 之尖端與其接觸，或是在近於中心部分，藉捲繞纜線 7，插入該熔融體 2 的表面，再選擇方向使坩堝支持架 3 3 轉動，及該晶種藉轉動纜線捲繞纜線 7，同時向上拉伸以開始生長單晶，其後在適當的控制拉伸速率及溫度，於圓柱形狀體中可獲得摻有適量氮的單晶錠。

然後將製得的含有氮的矽單晶錠切成晶圓，再將預先設定的晶圓進行加工，將含有向外擴散的氮之晶圓表面層

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂

線

## 五、發明說明(20)

施以熱處理，依據本發明方法，能快速加熱及快速冷卻的裝置（如 R T A 裝置）可用以進行熱處理，就如該 R T A 裝置，這些裝置可使用如熱輻射（例如燈加熱器）之裝置，傳統上所利用的裝置可使用例如：S H S - 2 8 0 0，A S T C o .，L t d，這些裝置基本上並不很複雜或昂貴。

本發明使用之類似的 R T A 裝置如圖 3 所示。

圖 3 中的熱處理裝置 2 0 包含由一個鐘罩 2 1 組成，而例如碳化矽或石英及矽單晶可在鐘罩 2 1 中進行熱處理，其係藉被配置於鐘罩 2 1 之周圍的加熱器 2 2 及 2 2' 進行加熱，該些加熱器組成頂部及側邊部分，其電力供應個別受控制，當然，該加熱機制並不限於此，其可使用所謂的輻射加熱、高頻率加熱及其他類似之加熱方式，用以遮蔽熱的室 2 3 設置於加熱器 2 2 及 2 2' 之外面。

在爐的下面設置水冷的室 2 4 及基板 2 5，其可遮斷內部鐘罩與外部的空氣，矽晶圓被支撐於平台 2 7 上，而該平台 2 7 固定於支撐架 2 6 的頂端，其可藉馬達 2 9 自由的上下移動，該水冷的室 2 4 有一個晶圓插入門（圖中未標示），其可由門閥開關，因此沿著橫向可將晶圓置入爐中或自爐中取出，該基板 2 5 有氣體入口及排出口，以控制爐內的氣壓。

使用上述之熱處理裝置，用以快速加熱及快速冷卻矽晶圓之熱處理可依以下步驟進行。

首先，鐘罩 2 1 藉加熱器 2 2 及 2 2' 加熱至預定的溫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (21)

度，例如 900 °C 至矽的熔點，並保持該溫度，分別地控制各個分開的加熱器之電力供給，沿著高度的方向於鐘罩中獲得溫度梯度，並藉平台 27 之位置改變而選擇熱處理溫度，即，插入爐之支撐架 26 的長度，另熱處理的氛圍可使用氧、氫、氫、或其混合物。

在鐘罩 21 的內部達到及保持在預定的溫度之後，矽晶圓藉晶圓控制裝置（圖中未標示）自該水冷的室 24 之插入門插入，其被設置在熱處理裝置 20 之鄰近位置，並置於平台 27 上待經過最低的位置，例如 SiC 舟皿，此時因為水冷的室 24 及基板 25 以水冷卻，在該位置的晶圓將無法加熱至高溫。

將該晶圓放置於平台 27 上之後，該平台立刻被升至 900 °C 至矽熔點之預定的溫度位置，其係藉插入支撐架 26 至爐內部（利用馬達 29），以使在平台上的晶圓能被施以高溫度熱處理，在這操作步驟中，因為平台在水冷的室 24 中自最低的位置移動至預定的溫度範圍內，例如以僅 20 秒鐘之時間，使該晶圓快速地被加熱。

接著將平台 27 的溫度維持於預定的溫度位置一段時間（數秒鐘或數百秒鐘），在該晶圓維持於加熱位置的時間內，可將該晶圓施以高溫度熱處理，經過了預設的時間，高溫熱處理即完成，該平台 27 立刻藉從爐中將該支撐架 26 拉出（利用馬達 29）及下降定位於水冷的室 24 之底部，此下降的操作亦可在例如約 20 秒鐘內進行，因為水冷的室 24 及該基板 25 係以水冷卻，在平台 27 上

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (2)

的矽晶圓可快速地被冷卻，最後從該晶圓控制裝置中取出該矽晶圓，以完成熱處理，當另一個矽晶圓被熱處理時，那些晶圓可順利地被引進裝置中並施以熱處理，一般在熱處理裝置 20 的溫度不可太低。

本發明並不受限於上述實施情形，上述實施情形僅是一個實例，其基本上與隨後之申請專利範圍所述之內容具有相同的構成，並提供包括於本發明之領域相似的功能及優點。

例如，上述實施情形可說明用以生長具有 6 英吋直徑之矽單晶（本發明並不受限於此），其可用於直徑為 8 至 16 英吋或以上之矽單晶，且可藉在  $V_1$  至  $V_1 + 0.062 \times G$  之範圍的拉伸速率下拉伸晶體，（當摻有氮時），當然，本發明可使用所謂的 C Z 方法，其中該矽熔融體可使用水平的磁性區域、垂直的磁性區域、尖端的磁性區域或其類似區域等。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：用以製造摻合有氮之低瑕疵之矽單晶的方法)

本發明揭示一種用以製造矽單晶的方法，其係藉丘克拉基法生長矽單晶，其特徵為在生長過程中，當該晶體摻合有氮時，於  $V_1$  至  $V_1 + 0.062 \times G$  之範圍的拉伸速率 [mm/min] 下拉伸該晶體，其中  $G$  [K/mm] 表示沿著晶體生長方向的平均溫度梯度，其溫度範圍為矽的熔點至  $1400^\circ\text{C}$ ，其在裝置內並可提供用以生長晶體之溫度條件； $V_1$  [mm/min] 表示當晶體於拉伸速率遞減之情形下，該晶體中心的 OSF 環消失時之拉伸速率。又，本發明方法可製得一種在整個晶體平面上存在有極低的缺陷密度的矽單晶晶圓，詳而言之，在高製造速率及高產率之廣泛地且易於控制的製造條件下，依據 CZ 方法在無小凹槽存在下，該晶圓可具有優異的氧化物電介質擊穿電壓。

英文發明摘要(發明之名稱：Method for producing low defect silicon) single crystal doped with nitrogen

There is disclosed a method for producing a silicon single crystal by growing the silicon single crystal by the Czochralski method, characterized in that the crystal is pulled at a pulling rate [mm/min] within a range of from  $V_1$  to  $V_1 + 0.062 \times G$  while the crystal is doped with nitrogen during the growing, where  $G$  [K/mm] represents an average temperature gradient along the crystal growing direction, which is for a temperature range of from the melting point of silicon to  $1400^\circ\text{C}$ , and provided in an apparatus used for the crystal growing, and  $V_1$  [mm/min] represents a pulling rate at which an OSF ring disappears at the center of the crystal when the crystal is pulled by gradually decreasing the pulling rate. The method of the present invention can produce silicon single crystal wafers exhibiting an extremely low defect density over the entire plane of the crystal, in particular, with no small pits, and having an excellent oxide dielectric breakdown voltage, based on the CZ method under widely and easily controllable production conditions at a high production rate and high productivity.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

圖 1

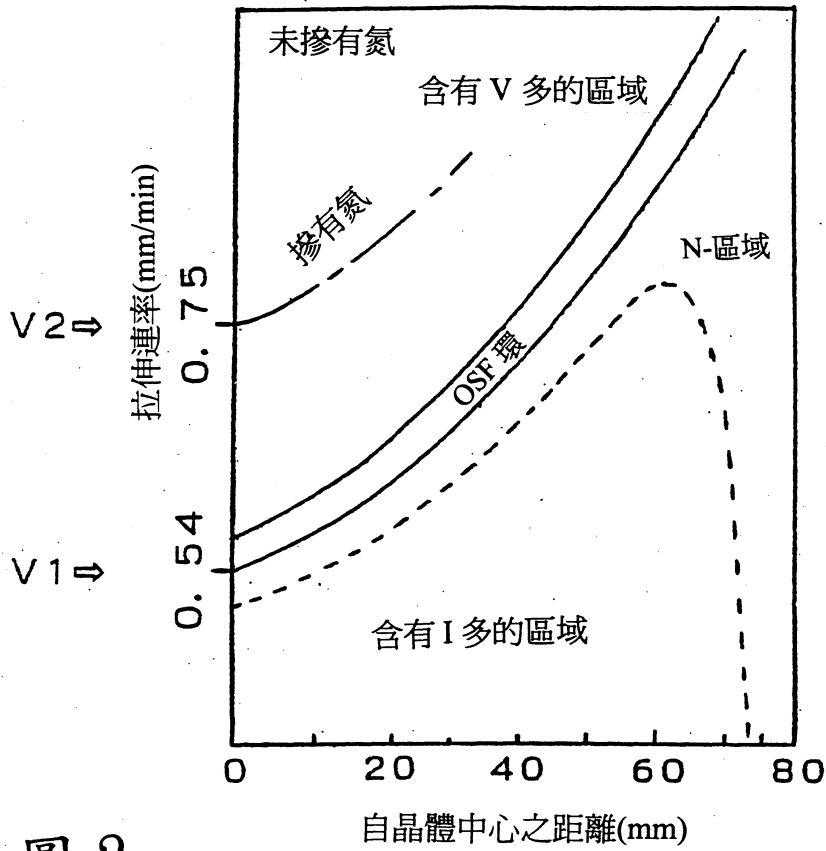


圖 2

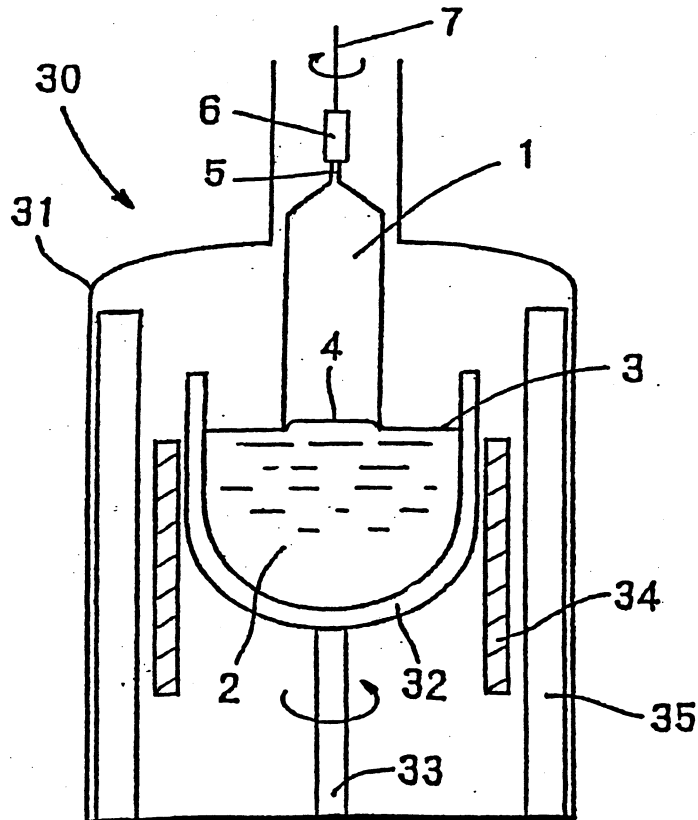
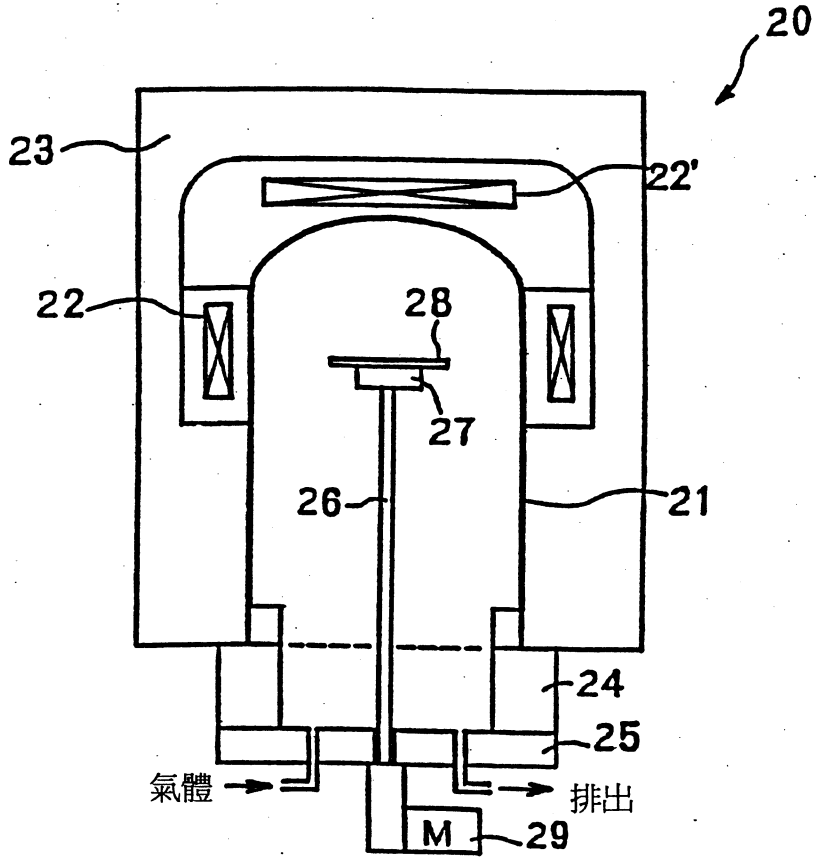


圖 3



## 五、發明說明(1)

發明背景



發明領域：

本發明係有關一種具有極低的晶體缺陷之矽單晶晶圓，及用以製造該晶圓的方法。

相關技術說明：

近幾年來在精密的半導體裝置應用方面，如 D R A M 等往往要求為一種具有較高的積分度之半導體裝置，其常藉丘克拉基法（以下簡稱為 C Z 方法）製造矽單晶及使用預定的裝置基材以逐漸提高該矽單晶的品質，詳而言之，該晶體可能含有缺陷，其係在晶體生長期間被造成（該缺陷如 F P D、L S T D、及 C O P 等所謂成長中的缺陷），及使其氧化物電介質擊穿電壓及其他的裝置之特性降低，如何使該缺陷的密度及大小降低被認為是重要的。

對於該些缺陷的相關解釋，首先決定一般引入矽單晶之缺陷密度之因素為孔隙形式的點狀缺陷，稱為空缺（以下必要時簡稱為 V），及為間隙型式的矽點缺陷，稱為間隙式矽（以下必要時簡稱為 I）。

在矽單晶中的 V - 區域係指含有許多空缺的區域，即，凹陷、凹槽、微孔及由矽原子失去所產生的類似區域；又 I - 區域係指含有許多由於過量的矽原子所產生的過量矽原子的位錯及聚集之區域。在 V - 區域及 I - 區域間，會有中和性的區域（以下必要時簡稱為 N），該區域為具有無（或微少的）瑕疵或無（或微少的）剩餘的原子之區

## 五、發明說明(3)

、及 C O P，或未含有衍生自位錯環的 L S E P D 及 L F P D 之區域稱為 N - 區域，該區域出現在含有 V 多的區域及含有 I 多的區域、及 O S F 環外圍間的區域。該區域存在於 O S F 環的外圍，且當該區域爲了產生氧沈澱而被施以熱處理，及以 X - 射線分析儀或其類似儀器用以檢測沈澱對比性，顯出實質上沒有氧沈澱發生，該區域會出現在一些含有 I 多的面，及該缺陷並未多到足以形成如 L S E P D 及 L F P D 之類的位錯晶簇。

傳統上使用的生長方法中，當生長速率較低時，因爲在生長軸上會歪針分佈 N - 區域，其將僅以一部分的晶圓平面形式存在。

談到以上述及的缺陷，根據 Voronkov's 理論 ( V.V. Voronkov, 晶體生長期刊, 59 ( 1982 ) 625 - 643 )，其主張的  $V / G$  參數決定該點缺陷的形式及總密度，其中  $V / G$  爲拉伸速率 ( V ) 與沿著生長軸方向之晶體的固態 - 液態界面溫度梯度 ( G ) 的比例，而由此觀點可知，因爲在平面上的拉伸速率需爲常數，例如：由於在平面上梯度 G 之非均勻性，在固定的拉伸速率下必定會產生在中心之具有含有 V 多的區域、在周圍之含有 I 多的區域、及含有二者間的 N - 區域之晶體。

因此，近來研究方向致力於改善梯度 G 的非均勻性，且儘可能地產生具有 N - 區域的晶體，該區域係分佈於晶體的整個橫切面 ( 該區域先僅以間接的形式形成 )，例如，當該晶體在拉伸速率 V 遞減的情形下慢慢地被拉伸時；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(8)

處理，而伴隨著不良的結果發生。

本發明亦可提供一種矽單晶晶圓，其特徵為該晶圓係由上述用以製造矽單晶之方法製得的矽單晶製造，本發明製得的矽晶圓為一種具有極低的缺陷之矽單晶晶圓，其摻有預定量的氮，且其在整個晶體平面上的小凹槽可被除去，但若使用傳統方式生長晶體，該晶圓會變成一種含有V多的區域之晶圓。

依據本發明之技術內容，在 $V_1$ 至 $V_1 + 0.062 \times G$ 之範圍的拉伸速率下拉伸矽單晶時，當該晶體在生長期間摻有氮時，可生長成不含有小凹槽的晶體（其由含有V多區域組成的晶體除外），因此，含有極低的缺陷晶體具有優異的氧化物電介質擊穿電壓，可在高產力及高產率下穩定地被製得，另，藉將自該晶體製得的晶圓施以熱處理，在晶圓表面層的氮會向外擴散，及由晶圓的總體部分中的氮會產生氧沈澱聚集。因此，在高產力下可易於製得具有優異的氧化物電介質擊穿電壓的矽單晶晶圓。

### 圖式簡要說明

圖1為缺陷分佈圖，其表示以傳統拉伸方法及依據本發明方法之拉伸速率範圍所製得的晶體中之不同缺陷分佈的情形，其中橫軸表示晶體位置中所論及的放射方向設置，縱軸表示拉伸速率。

圖2為簡要解釋本發明方法中藉CZ方法用以拉伸單晶裝置的俯視圖。

## 五、發明說明 (15)

可加工至鏡面晶圓，及檢測其氧化物電介質擊穿電壓，結果顯示具有非常優異的氧化物電介質擊穿電壓，及100% C 模式之優異的切片產率。

由上述實驗及研究的結果，已發現在未摻有氮時 O S F 環消失的拉伸速率  $V_1$  ( $0.54 \text{ mm/min}$ )，藉摻有氮之方式使其移至拉伸速率  $V_2$  ( $0.75 \text{ mm/min}$ ) 之較高的拉伸速率端，除此之外，在拉伸速率  $V_1$  至  $V_2$  ( $V_1 + 0.21 \text{ mm/min}$ ) 之範圍內所獲得的拉伸速率區域，依據本發明可提供一種極低的缺陷區域，其不含有小凹槽，該區域若以傳統方式拉伸晶體時可獲得含有  $V$  多的區域，又當該晶體被加工至鏡面晶圓時，將顯現非常優異的氧化物電介質擊穿電壓及100% C - 模式之優異的晶片產率。

於前述述及的拉伸速率範圍  $0.54$  至  $0.75 \text{ mm/min}$ ，可僅使用具有特定內部結構的爐，即，可提供平均溫度梯度  $G$  [ $\text{K/mm}$ ] 為  $3.551 \text{ K/mm}$  的爐，（而若忽略  $G$  值將無法使用），因此，傾向於控制在可獲得能使缺陷除去之拉伸速率的範圍，又其係藉考慮參數  $V/G$  以決定點狀缺陷的密度。

亦即，基於前述實驗及研究的結果，可藉  $V/G$  定義拉伸速率的範圍，又因為前述的  $HZ$  之  $G$  值為  $3.551 \text{ K/mm}$ ， $V/G$  值為在未摻有氮時 O S F 環消失之值，其以  $V_1/G = 0.54/3.551 = 0.152 \text{ mm}^2/\text{K} \cdot \text{min}$  計算而得，即，在摻有氮時用以除去小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

13.5 修正

## 六、申請專利範圍

附件

第 88109554 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 93 年 5 月 7 日修正

1、一種用以製造矽單晶的方法，其係藉丘克拉基法生長矽單晶，其特徵為在晶體生長過程中，將原始無摻合氮之晶體摻合入氮之同時，於  $V_1$  至  $V_1 + 0.062 \times G$  之範圍的拉伸速率  $\{mm/min\}$  下拉伸該晶體，其中  $G \{K/mm\}$  表示沿著晶體生長方向的平均溫度梯度，其溫度範圍為矽的熔點至  $1400^\circ C$ ，且該晶體被提供於用以生長晶體之裝置中； $V_1 \{mm/min\}$  表示當未摻合氮之晶體於拉伸速率遞減之情形下被拉伸時，OSF 環在晶體中心處消失時的拉伸速率。

2、如申請專利範圍第 1 項之用以製造矽單晶的方法，其中，氮的摻合濃度為  $1 \times 10^{14}$  原子  $/cm^3$  或更高。

3、一種用以製造矽單晶晶圓的方法，其包含將該晶圓施以熱處理，使在該晶圓表面層的氮向外擴散，其中該晶圓為依據申請專利範圍第 1 項之用以製造矽單晶的方法製得的晶圓。

4、一種用以製造矽單晶晶圓的方法，其包含將該晶圓施以熱處理，使在該晶圓表面層的氮向外擴散，其中該晶圓為依據申請專利範圍第 2 項之用以製造矽單晶的方法製得的晶圓。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

5、如申請專利範圍第3項之用以製造矽單晶晶圓的方法，其中，該熱處理係以快速熱退火裝置進行的。

6、如申請專利範圍第4項之用以製造矽單晶晶圓的方法，其中，該熱處理係以快速熱退火裝置進行的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂