

申請日期	90.2.27
案號	90103244
類別	C30B15/14, 29/06

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	矽熔融物之製法
	英文	PROCESS FOR PRODUCING A SILICON MELT
二、發明人	姓名	約翰 D. 豪德 JOHN D. HOLDER
	國籍	美國
三、申請人	住、居所	美國米蘇里州聖彼得斯市珍珠大道501號
	姓名 (名稱)	美商MEMC電子材料公司 MEMC ELECTRONIC MATERIALS, INC.
三、申請人	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國米蘇里州聖彼得斯市珍珠大道501號
三、申請人	代表姓名	大衛 I. 葛蘭 DAVID I. GOLLAND

裝

訂

線

(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

美國 2000年02月14日 09/503,566 有 無主張優先權

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 ( 1 )

### 發明背景

本發明係關於用以製備晶體缺陷較少之單晶矽的方法。更特別地，本發明係關於用以製備用以生長單晶矽之矽熔融物的方法，其中，矽熔融物所含之不溶解於矽中的氣體量非常少。

藉傳統 Czochralski 法生長而製備矽單晶時，多矽粒、多矽塊形式的多晶矽或多矽塊和粒之混合物先溶解於石英坩鍋中並於約 1500°C 溫度平衡。多矽塊因為是藉由將多晶矽棒粉碎成較小尺寸，所以通常是形狀不規則的多晶矽，其具有尖銳、鋸齒狀邊緣；多矽塊基本上長約 2 公分至約 10 公分，寬約 4 公分至約 6 公分。多矽粒因為基本上是在流化床反應器中藉矽顆粒上的矽之化學蒸鍍而製得，所以通常比多矽塊來得小、均勻和平坦；多矽粒基本上直徑約 1-5 毫米，通常，填充密度比多矽塊高出約 20%。

多矽受熱和溶解時，惰性滌氣氣體(如：氫)連續引至坩鍋和矽上，以自在多矽溶解階段內在熔融物中和周圍形成的熔融區域移出所不欲的雜質。矽完全溶解並達到約 1500°C 之後，晶種摻入熔融物中，之後於坩鍋旋轉時萃出而形成矽單晶錠。溶解程序的早期階段中(此時，多矽物料完全或部分處於固態)，滌氣氣體會陷於多晶物料中。氣體陷於各個多晶物料片本身之間，或者陷於物料片和坩鍋的側邊或底邊之間，並自然地成為在之後會生長成生長晶體的熔融物中之不溶解的氣泡。雖然存在於熔融物中之大部分的不溶解氣泡(如：氫氣泡)在溶解和溫度平衡期間內會釋放

(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)

到附近的環境中，但仍有一些留在矽熔融物中且會在矽晶中生長，因而在晶體內形成空洞。

所有類型的物料(包括矽塊、多晶矽及它們的混合物)都有氣體陷住的問題，在物料完全由顆粒狀的多晶矽構成時更是如此；溶解階段內，填充密度高的多矽粒隔絕坩鍋底部和側壁，使得不溶氣體(如：氫)更難離開。滌氣氣體(通常是氫，因其價格低且具非反應性本質)極難溶於矽中。因為氫極難溶於矽中，陷於熔融物中的氫氣於溶解期間內會在液態矽中形成小氣泡。含於液態熔融物中的許多不溶氣泡升至表面上或者因對流而被帶至表面並釋放到晶體生長氣體環境中，並因此不會損及生長的錠。拉伸期間內，有較少量氣泡留在液態熔融物中，於生長期間內長在晶體中。這些氣泡通常由不溶解的氫氣滌氣氣體構成，陷於液/固生長界面並在晶體表面形成大的晶體空洞。一般可於切片的矽晶片上定出這樣的缺陷特徵並偵測得到直徑通常超過約1微米的凹點。以雷射掃瞄自生長的晶體上切下之經研磨的晶片，能夠辨認出這些凹點。自生長的晶體上切下的晶片的這樣的缺陷可能是4%或以上並使得這些切片不適用於一級晶片產品。

因此，半導體工業對於製備不溶解於矽中的氣體量非常少之用以生長矽單晶的矽熔融物有需求存在。

### 發明概述

因此，本發明的目的是要提出一種用以製備不溶解於矽中之氣體含量非常低之矽熔融物的方法；提出一種用以製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 3 )

備大晶體空洞非常少之矽單晶的方法；提出一種用以製備可用以製備高百分比一級晶片之矽熔融物的方法；提出一種簡單、有效利用成本的方法，此方法降低生長的矽單晶中之缺陷數；及提出一種用以製備矽熔融物的方法，其中，實質上所有在熔解程序中陷於矽物料中的氣泡溶解於矽中。

因此，本發明係針對用以調整陷於矽熔融物中之不溶氣泡量的方法。此方法包含先將多晶矽引至坩鍋中，加熱此坩鍋以使物料熔解。多晶物料熔解階段內，使滌氣氣體流入多晶物料中。此滌氣氣體中之至少0.1莫耳分率氣體於矽中的溶解度至少約 $1 \times 10^{13}$ 個原子 / 立方公分。

本發明另係針對用以調整被矽熔融物陷住的不溶氣體量之方法，其中，坩鍋中先引入多晶矽，坩鍋加熱以熔解此物料。多晶熔解程序中的加熱和熔解階段內，流入物料中的滌氣氣體中，至少0.1莫耳分率的氣體於矽中的溶解度至少約 $1 \times 10^{13}$ 個原子 / 立方公分。加熱階段包含形成熔融矽之前之使矽熔解的期間，熔解階段包含形成熔融矽直到多晶矽完全熔解的期間。

由下文會更明瞭或指出本發明的其他目的和特徵。

#### 附圖簡述

附圖1是多晶矽物料在晶體拉伸設備中熔解的期間內，滌氣氣體的流動模式圖。

相關參考元件指出附圖中的相關部件。

#### 較佳實施例之詳細描述

## 五、發明說明( 4 )

根據本發明，發現到：因為藉由在物料溶解階段內，使得於熔融矽中之溶解度高的滌氣氣體流入多晶矽物料中，大幅減少或者甚至消除陷在晶體中的氣體，而使得會於Czochralski生長程序期間內在矽單晶中形成許多大的晶體空洞大幅減少。較佳情況中，本發明之方法可用以在坩鍋中自包含多矽塊、多矽粒或多矽塊和粒之混合物的多矽物料形成熔融矽物質(即，矽熔融物)。

本發明之方法中，在坩鍋中裝載多矽，之後加熱形成熔融矽。物料溶解階段中，多矽物料受熱和溶解，滌氣氣體引至坩鍋中。附圖1顯示在加熱和溶解多晶矽的期間內，滌氣氣體在晶體拉伸設備2中的流動模式。滌氣氣體6通過滌氣氣體入口4進入晶體拉伸設備2並通過滌氣氣體管12向下流入含有多矽物料10的坩鍋8中。坩鍋8以載體結構22承載並以加熱器24、26、28和30加熱。滌氣管12將滌氣氣體直接導入坩鍋8和多晶物料10中。滌氣氣體6以流線流動模式通過晶體拉伸設備2和坩鍋8並將多晶物料於溶解階段內製造出的雜質帶離坩鍋區域。滌氣氣體6自開口18和20離開含有多晶物料10的坩鍋8，經由滌氣氣體出口14和16離開拉伸設備2。滌氣氣體流率通常設定於使得坩鍋上方的壓力介於約1和約40托耳之間，以介於約10和約30托耳之間為佳，約25托耳最佳。

根據本發明，此滌氣氣體包含在熔融矽中之溶解度相當高的氣體。較佳情況中，此滌氣氣體在熔融矽中的溶解度至少約 $1 \times 10^{13}$ 個原子/立方公分，以至少約 $1 \times 10^{14}$ 個原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明( 5 )

/ 立方公分為佳，至少約  $1 \times 10^{15}$  個原子 / 立方公分較佳，至少約  $1 \times 10^{16}$  個原子 / 立方公分更佳，至少約  $1 \times 10^{17}$  個原子 / 立方公分又更佳，至少約  $6 \times 10^{18}$  個原子 / 立方公分最佳，以確保氣體在矽熔融物中有足夠的溶解度。這樣的氣體包括，如，氮、氯、氫、氫和氬，特別佳者是氮。具所需溶解度的化合物氣體(如： $\text{NH}_3$ 或 $\text{HCl}$ )亦屬本發明範圍內。此滌氣氣體可包含單一氣體或可溶氣體之混合物或氫和可溶氣體之混合物；使用氫和可溶氣體之混合物時，滌氣氣體混合物中的可溶氣體莫耳分率通常以至少0.2、0.4、0.5或甚至0.6為佳。更佳情況中，滌氣氣體混合物中的可溶氣體莫耳分率至少0.7、0.8、0.9或甚至1.0。因此，例如，此滌氣氣體可以包含氫和氮(和 / 或在矽中之溶解度高的其他氣體)之混合物。無論所選用的氣體為何，氣體來源純度以至少約99%為佳，至少約99.9%更佳，至少約99.99%最佳。

就本發明之目的，晶體生長法中的多晶物料溶解步驟可以視為包含兩個階段：加熱階段和溶解階段。溶解法的加熱階段包含在坩鍋中形成熔融矽之前的期間，包括任何熱施於坩鍋之前的期間，而物料溶解法的溶解階段包含形成第一個熔融矽直到多晶矽物料完全溶解的期間。

根據本發明，滌氣氣體以包含於在晶體生長法之溶解步驟的至少部分加熱階段內，在熔融矽中之溶解度高的氣體為佳。物料溶解步驟的加熱階段內(即，在坩鍋中形成任何熔融矽之前)是氣體陷於多矽顆粒間或側壁或底部處的階段

## 五、發明說明 ( 6 )

，此情況最為棘手；此階段期間內，滌氣氣體可能陷於多矽顆粒中或順著坩鍋的側壁或底部形成。如前述者，陷於這些位置之不溶解的滌氣氣體可能會摻入生長的晶體中；但不溶解的氣體會溶入熔融物中，藉此在摻入生長的晶體之前就消除氣泡。因此，使用於加熱階段內在矽中之溶解度高的滌氣氣體，大幅降低或消除不溶解的氣體存在於熔融矽中之可能性，並因此能夠使自熔融矽生長的矽單晶沒有晶體空洞缺陷。因此，至少一部分加熱階段中，滌氣氣體中之在熔融矽中的溶解度高的氣體莫耳分率至少0.2、0.4、0.5或甚至0.6。較佳情況中，至少20%、40%、80%或甚至100%加熱階段內(換言之，在坩鍋中形成熔融矽之前)，滌氣氣體中之在熔融矽中的溶解度高的氣體莫耳分率至少0.7、0.8、0.9或甚至約1。

物料溶解程序持續進行時，溶解階段開始，在坩鍋中形成熔融矽並開始延著坩鍋底部和側壁形成和生長熔融矽層。隨著更多的矽持續溶解，坩鍋中央處的熔融矽量增多。此期間內，因為不溶解的氣體比較不會陷於坩鍋側壁或底部和固態多矽顆粒之間，所以氣體陷住的問題較小。同樣地，陷於多矽顆粒本身之間的不溶氣體因為多矽物料完全溶解，留在熔融物中固態多矽顆粒被液態矽所潤濕，使得不溶氣體難滲入顆粒之間及被陷住，所以問題也較少。因此，滌氣氣體含括在熔融矽中之溶解度高的氣體的優勢降低。雖然如此，仍可獲致滌氣氣體中含括在溶解階段期間內(即，在坩鍋中形成一些熔融矽的階段及多矽物料完全溶

(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)

解之時)於熔融矽中的溶解度高的氣體所提供的一些優點。就至少一部分溶解階段而言(以直到至少坩鍋底部被一層熔融矽所覆蓋為佳)，滌氣氣體中，在熔融矽中的溶解度高的氣體莫耳分率至少0.2、0.4、0.5或甚至0.6。較佳情況中，至少5%、10%、20%、40%、80%或甚至100%物料溶解程序的加熱階段內，滌氣氣體中之在熔融矽中的溶解度高的氣體莫耳分率至少0.7、0.8、0.9或甚至約1。

晶體生長法中之物料溶解步驟的溶解階段完成且多矽物料完全溶解時，不會有進一步的滌氣氣體陷於多矽物料和坩鍋側壁或底部之間或者介於多矽物料顆粒本身之間。此處，滌氣氣體可以切換成傳統氫滌氣氣體或其他滌氣氣體，不需考慮滌氣氣體於矽中之溶解度。物料溶解程序的加熱和/或溶解階段使用較佳的氮氣滌氣氣體時，多晶物料完全溶解且熔融之後，通常以將滌氣氣體切換成氫或其他滌氣氣體為佳，以調整溶解於熔融物中的氮量。本發明的一個實施例中，溶解期間內，以不超過約 $5 \times 10^{12}$ 個氮原子/立方公分溶解於液態熔融物中為佳。在熔融矽中摻入過多的氮會形成固態氮化物顆粒，其會造成不定位自由晶體生長困難。

本發明的另一實施例中，晶體生長法之物料溶解步驟中的加熱和溶解期間內及晶體生長期間內，可以使用可溶性滌氣氣體(如：氮)，在生長中的晶體中摻雜至少 $1 \times 10^{10}$ 個原子/立方公分，以至少 $5 \times 10^{13}$ 個原子/立方公分或以上為佳。摻有氮的晶體之後切成矽晶片，之後藉去角、重疊、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明( 9 )

的石英坩鍋係藉由使坩鍋於含非常少量氫的合成氣體環境中熔合而製得。因此，在溶解多晶矽的期間內，熔合的坩鍋不會使得大量不溶氣體進入矽熔融物中。本發明之矽熔融物和Holder於美國專利案第5,913,975號中所提出的石英坩鍋之組合能夠進一步降低摻入生長的矽錠中之不溶解於矽中的氣體量，並因此使得每個生長的晶體得以產製更多的一級晶片。

以下列實例說明本發明，其僅作為說明之用，不欲對本發明之範圍或實施方式造成任何限制。

### 實例

此實例中，兩份32公斤含100%多矽粒的矽物料分別於直徑14英吋的坩鍋中於Kayex-Hamco 3000爐中溶解，以其生長矽單晶錠。為提高因不溶性氣體而形成氣泡的可能性，各個坩鍋內部側壁和底部經碳酸鋇無光澤促進劑加以塗覆。之後將矽錠切成矽晶片，其經單面研磨並觀察其大的凹點。

第一個32公斤多矽粒物料於流率約32 slm的傳統氫滌氣氣體中於約25托耳壓力下溶解。此多矽溶解並於約1500°C平衡。溶解和平衡費時約3.5小時。多矽平衡之後，先試圖使120毫米直徑晶體生長至約1200毫米長。之後將此晶體切片並研磨成100毫米晶片，其經單面研磨並以Model CR 80 Laser Scanner (A.D. Optical)施以雷射掃描以觀察是否有直徑超過10微米的表面大凹點。雷射掃描定出3.2%經研磨表面有一或多個直徑等於或大於10毫米的凹點位於經研磨表面

(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 )

上。

第二個32公斤多矽粒物料於流率約52 slm的傳統氫滌氣氣體中於約25托耳壓力下溶解約1小時，直到液態多矽的連續層與坩鍋側壁和底部接觸為止。約1小時之後，將滌氣氣體切換成流率約32 slm的傳統氫滌氣氣體，壓力約25托耳。此多矽完全溶解並於約1500°C平衡。溶解和平衡費時約3.5小時。多矽平衡之後，先試圖使120毫米直徑晶體生長至約1200毫米長。之後將此晶體切片並研磨成100毫米晶片，其經單面研磨並以 Model CR 80 Laser Scanner (A.D. Optical) 施以雷射掃描以觀察是否有直徑超過10微米的表面大凹點。雷射掃描定出0.7%經研磨表面有一或多個直徑等於或大於10毫米的凹點位於經研磨表面上。

此實驗結果顯示自使用在矽中之溶解度高的滌氣氣體製得的熔融物製得之單晶切片得到的矽晶片在經研磨表面上的大凹點少了約80%。

由前述者，可看出達到本發明的數個目的。

能夠在不違背本發明之範圍的情況下對前述熔融物製法作多種改變，希望前述描述所包括的所有物項屬本發明範圍且不對本發明造成限制。

(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： 矽熔融物之製法 )

提出一種用以調整陷於矽熔融物中之不溶氣體量的方法。在坩鍋中裝載多晶矽之後，包含至少10%於矽中之溶解度高的氣體之氣體被用來作為溶解階段內的滌氣氣體。引入的多晶矽完全溶解之後，滌氣氣體可以切換成傳統氬滌氣氣體。在熔融程序期間內，使用於矽中之溶解度高的滌氣氣體，降低陷於物料中的不溶氣體量並因此，降低會在切片的晶片形成缺陷之長入晶體中的不溶氣體量。

## 英文發明摘要 (發明之名稱： PROCESS FOR PRODUCING A SILICON MELT )

A process for controlling the amount of insoluble gas trapped by a silicon melt is disclosed. After a crucible is charged with polycrystalline silicon, a gas comprising at least about 10% of a gas having a high solubility in silicon is used as the purging gas for a period of time during melting. After the polycrystalline silicon charge has completely melted, the purge gas may be switched to a conventional argon purge. Utilizing a purge gas highly soluble in silicon for a period of time during the melting process reduces the amount of insoluble gases trapped in the charge and, hence, the amount of insoluble gases grown into the crystal that form defects on sliced wafers.

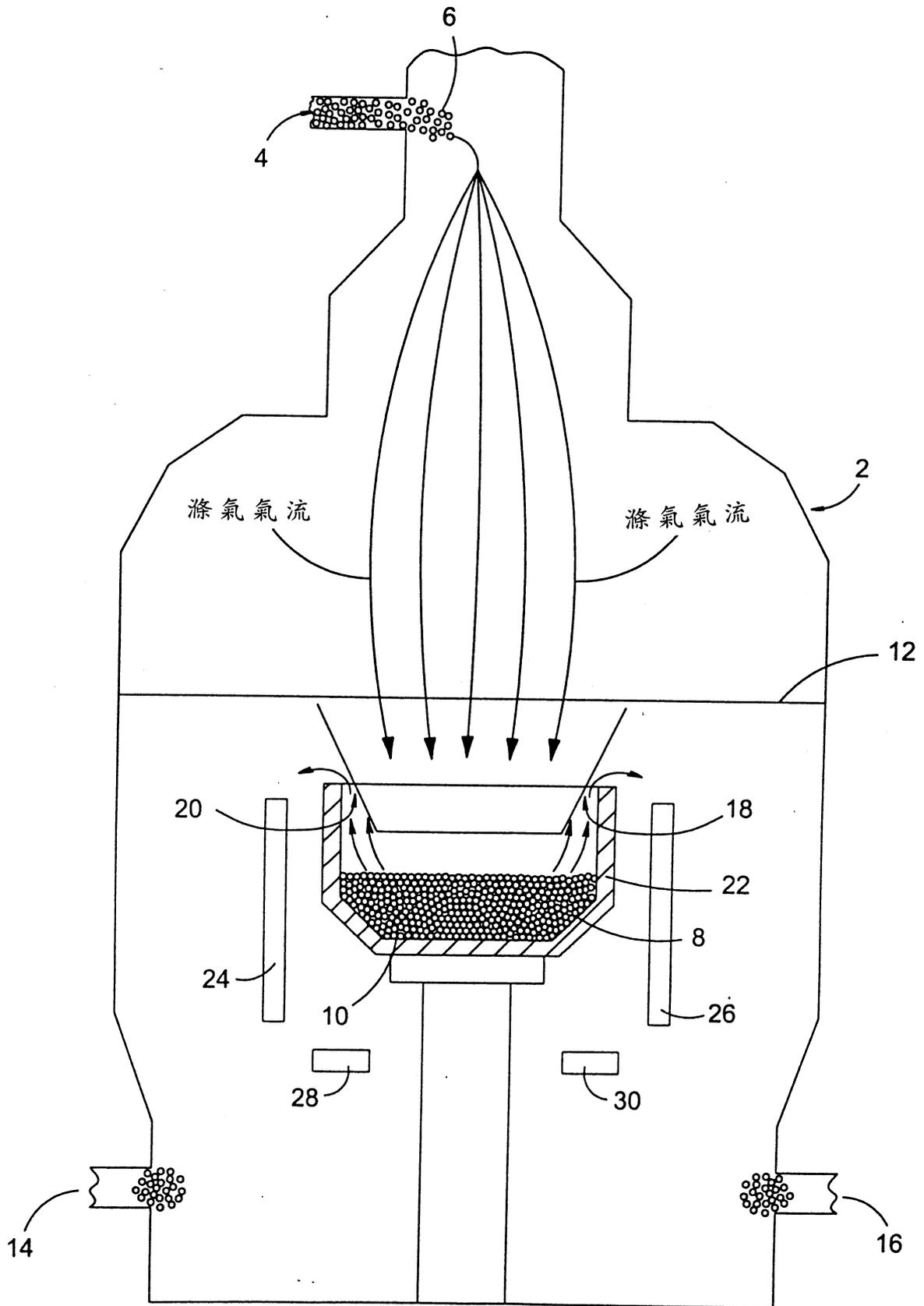


圖 1

## 五、發明說明 ( 8 )

腐蝕、磨光或類似的傳統方式製得經修整的矽晶片。加工之後，使用迅速加熱 / 迅速冷卻設備對晶片施以熱處理，以使表層中的氧和氮擴散出來，以消除晶片的缺陷。此技術中已經知道此方法並完全述於EPO Patent No.0942077中。

根據本發明，在物料熔解期間內，利用在矽中之溶解度高的滌氣氣體，製得的矽熔融物之不容氣體量比以傳統氫滌氣氣體製得者低得多。自以傳統方式製得之熔融物生長的矽單晶切下之約4%的矽晶片有至少一個大的凹點，使得它們不適用於一級產品。亦即，自傳統製得的熔融物製得的每1000個矽晶片中約有40個無法作為一級產品。自根據本發明之熔融物生長的矽單晶切下的矽晶片實質上沒有大的凹點。此處所謂"實質上沒有大的凹點"是指所得之有缺陷的晶片數比整個熔解法中使用傳統氫滌氣氣體的矽熔融物製得的晶片缺陷減少至少50%，以至少90%為佳，100%更佳。亦即，由本發明之矽熔融物生長的錠切下的每1000片矽晶片，至少20個以上的晶片(以至少36個以上的晶片為佳，至少40個以上的晶片更佳)可以作為一級產品。使用本發明之熔融物，因為陷於熔融物中及轉移進入生長中的錠中的不容氣體量明顯減少或者被消除，所以，所得晶片實質上沒有大的凹點。因此，自單晶切下之較大百分比的晶片適用於一級材料。

根據本發明，在多矽熔解期間內使用可溶性滌氣氣體製得的矽熔融物可以與Holder於美國專利案第5,913,975號中所提出的石英坩鍋併用。美國專利案第5,913,975號中所提出

## 六、申請專利範圍

1. 一種用以調整陷於矽熔融物中之不溶氣體量的方法，包含：  
將多晶矽引至坩鍋中；  
加熱此坩鍋以使多晶矽物料溶解；及  
多晶矽物料溶解時，使滌氣氣體流入多晶矽物料中，此滌氣氣體中之至少0.1莫耳分率氣體於矽中的溶解度至少 $1 \times 10^{13}$ 個原子/立方公分。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，多晶矽溶解的至少20%加熱階段期間內，滌氣氣體中，至少0.1莫耳分率的氣體於矽中之溶解度至少 $1 \times 10^{13}$ 個原子/立方公分，加熱階段包含形成熔融矽之前的多晶矽溶解期間。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，滌氣氣體是氮氣。
4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中，滌氣氣體中，至少0.5莫耳分率的氣體於矽中之溶解度至少 $1 \times 10^{13}$ 個原子/立方公分。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，多晶矽溶解的至少20%溶解階段期間內，滌氣氣體中，至少0.1莫耳分率的氣體於矽中之溶解度至少 $1 \times 10^{13}$ 個原子/立方公分，溶解階段包含形成熔融矽直到多晶矽物料完全溶解的期間。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，多晶矽溶解的至少20%加熱階段期間內和多晶矽溶解的至少5%溶解階段期間內，至少0.1莫耳分率的氣體於矽中之溶解度

## 六、申請專利範圍

至少 $1 \times 10^{13}$ 個原子 / 立方公分，加熱階段包含形成熔融矽之前的多晶矽溶解期間，溶解階段包含形成熔融矽直到多晶矽物料完全溶解的時間。

7. 一種用以調整陷於矽熔融物中之不溶氣體量的方法，包含：

將多晶矽引至坩鍋中；

加熱此坩鍋以使多晶矽物料溶解；及

在多晶矽物料的加熱和溶解階段內，使滌氣氣體流入多晶矽物料中，滌氣氣體中，至少0.1莫耳分率的氣體於矽中的溶解度至少 $1 \times 10^{13}$ 個原子 / 立方公分，加熱階段包含形成熔融矽之前之使矽溶解的期間，溶解階段包含形成熔融矽至多晶矽完全溶解的期間。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中，滌氣氣體中，至少0.5莫耳分率的氣體於矽中之溶解度至少 $1 \times 10^{13}$ 個原子 / 立方公分。
9. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中，滌氣氣體中，約1莫耳分率的氣體於矽中之溶解度至少 $1 \times 10^{13}$ 個原子 / 立方公分。
10. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中，滌氣氣體是氮氣。