(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-136397
(P2012-136397A)
(43)公開日　平成24年7月19日(2012.7.19)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C30B 29/06	(2006.01)	C30B 29/06	502B	4G014
C03B 20/00	(2006.01)	C03B 20/00	H	4G077
C30B 15/10	(2006.01)	C30B 15/10		

審査請求 未請求　請求項の数２　ＯＬ　（全９頁）

(21)出願番号　特願2010-290378(P2010-290378)
(22)出願日　平成22年12月27日(2010.12.27)

(71)出願人　507182807
コバレントマテリアル株式会社
東京都品川区大崎一丁目６番３号
(74)代理人　100101878
弁理士　木下　茂
(74)代理人　100113561
弁理士　石村　理恵
(72)発明者　一ノ倉　正人
神奈川県秦野市曽屋３０番地　コバレントマテリアル株式会社技術開発センター内
(72)発明者　南　俊郎
神奈川県秦野市曽屋３０番地　コバレントマテリアル株式会社秦野事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコン単結晶引上げ用シリカガラスルツボ

(57)【要約】
【課題】ブラウンモールドの発生が抑制され、かつ、シリコン単結晶におけるエアポケットの発生も抑制し、シリコン単結晶引上げの歩留向上を図ることができるシリコン単結晶引上げ用シリカガラスルツボを提供する。
【解決手段】直胴部及び底部を有するシリカガラスルツボにおいて、塩素又はフッ素濃度が５０～１００００ｐｐｍ、厚さ０．０５～０．２ｍｍの透明シリカガラスからなる最内層と、ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満、厚さ３～５ｍｍの前記最内層に接する領域を有する透明シリカガラスからなる内層と、不透明シリカガラスからなる外層とを備えた構成とする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項１】

直胴部及び底部を有するシリカガラスルツボであって、

塩素又はフッ素濃度が５０～１００００ｐｐｍ、厚さ０．０５～０．２ｍｍの透明シリカガラスからなる最内層と、

ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満、厚さ３～５ｍｍの前記最内層に接する領域を有する透明シリカガラスからなる内層と、

不透明シリカガラスからなる外層と

を備えていることを特徴とするシリコン単結晶引上げ用シリカガラスルツボ。

【請求項２】

前記最内層は、前記ルツボ最内層表面にシリコン融液が接触した状態において、２時間以内で溶解可能であることを特徴とする請求項１記載のシリコン単結晶引上げ用シリカガラスルツボ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、チョクラルスキー法（以下、ＣＺ法と言う。）によりシリコン単結晶を引上げる際に用いられる、原料シリコン融液を収容するためのシリカガラスルツボに関する。

【背景技術】

【０００２】

シリコン単結晶の製造においては、ＣＺ法が広く用いられている。この方法は、ルツボ内に収容された原料シリコン融液の表面に種結晶を接触させ、ルツボを回転させるとともに、前記種結晶を反対方向に回転させながら上方へ引上げることにより、種結晶の下端に単結晶インゴットを育成していくものである。

上記方法において、シリコン融液を収容するためのルツボには、一般に、内層が透明シリカガラス、外層が多数の気泡を含む不透明シリカガラスからなるシリカガラスルツボが用いられている。

【０００３】

前記シリカガラスルツボは、その中にポリシリコンを収容し、シリコンの融点（約１４００℃）以上の温度に加熱されると、通常、該ルツボ内表面に、シリカガラスの結晶化により、褐色のリング状のクリストバライト、いわゆるブラウンモールド（ブラウンリング又はブラウンマークとも言う。）が生成する。

このブラウンモールドは、生成したクリストバライトの結晶核が加熱により徐々に成長して拡大したものであり、ルツボ内表面の荒れや剥離を引き起こす。その結果、シリコン融液中に剥離した結晶片等が混入してシリコン単結晶に転位が発生し、シリコン単結晶の歩留の低下を招くこととなる。

【０００４】

前記ブラウンモールドの発生は、一般的には、シリカガラスルツボの内表面における不純物が原因であると考えられており、ルツボの内層を高純度の合成シリカガラスで構成したり、クリストバライトの核形成要因となるＮａやＫ等の不純物を洗浄等により除去したりする方法が採用されている（例えば、特許文献１参照）。

【０００５】

一方で、シリカガラスルツボに起因するシリコン単結晶引上げの歩留低下の原因として、エアポケット（ピンホールとも言う。）がある。これは、主に、ルツボ中に含まれるＡｒが、加熱によりルツボ内表面に付着又は浮き出て、ルツボ内のシリコン融液中に気泡として発生し、引上げるシリコン単結晶との固液界面からシリコン単結晶に取り込まれることにより生じるものである。

このようなエアポケットは、前記シリコン単結晶をスライスして作製されるシリコンウェーハのデバイス特性を低下させることとなる。特に、近年の半導体ウェーハの薄肉化や高集積化に伴って問題視されるようになり、ウェーハの歩留低下の原因の一つになってい

る。

【０００６】

　これに対しては、例えば、特許文献２に、シリコン内表面のシリコン融液に対する濡れ性を高めて、ルツボ内表面にＡｒを付着させ難くすることを目的として、ルツボ底部の内表面から深さ１ｍｍまでの領域に含まれるＯＨ基濃度を３０ｐｐｍ以上５００ｐｐｍ以下としたシリカガラスルツボが開示されている。

【０００７】

　また、特許文献３には、ブラウンマークの個数を減少させることを目的として、ルツボ表面より１５０μｍ以内にシリコン融液との反応性が高い層を形成し、前記反応性が高い層を合成石英ガラス層、あるいは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の１種以上を１００ｐｐｍ以下含む天然石英ガラス層とした石英ルツボが開示されている。すなわち、不純物金属含有量の上限値を規定して、シリコン融液との反応性が高い層とすることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開平１１－４３３９２号公報

【特許文献２】特開２０１０－１６８２４０号公報

【特許文献３】特開２００５－３０６７０８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

　上記のように、ルツボ内表面におけるブラウンモールドの発生の抑制、あるいはまた、Ａｒ気泡によるエアポケットの低減の個々の課題解決のための提案はあるものの、従来のルツボでは、これらの両方の課題を同時に解決することは困難であった。

【００１０】

　また、上記特許文献３に記載されているように、単に不純物金属含有量の上限値を規定しただけでシリコン融液との反応性を高くすることには限界があり、石英ルツボ表面に発生したクリストバライト結晶核は、成長速度よりも溶解速度が大きくならず、シリコン融液との反応性が高い層がすべて溶解した後においても、ブラウンマークが残る場合があった。

【００１１】

　したがって、ルツボに起因するシリコン単結晶の歩留低下の要因であるブラウンモールド及びエアポケットの発生を、ともに抑制することができる構成を備えたシリカガラスルツボが求められている。

【００１２】

　本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、ブラウンモールドの発生が抑制され、かつ、シリコン単結晶におけるエアポケットの発生も抑制し、シリコン単結晶引上げの歩留向上を図ることができるシリコン単結晶引上げ用シリカガラスルツボを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

　本発明に係るシリコン単結晶引上げ用シリカガラスルツボは、直胴部及び底部を有するシリカガラスルツボであって、塩素又はフッ素濃度が５０～１００００ｐｐｍ、厚さ０．０５～０．２ｍｍの透明シリカガラスからなる最内層と、ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満、厚さ３～５ｍｍの前記最内層に接する領域を有する透明シリカガラスからなる内層と、不透明シリカガラスからなる外層とを備えていることを特徴とする。

　このような最内層及び内層を備えたシリカガラスルツボによれば、ブラウンモールドの発生が抑制されるとともに、シリコン単結晶におけるエアポケットの発生も抑制することができる。

【００１４】
前記最内層は、前記ルツボ最内表面にシリコン融液が接触した状態において、２時間以内で溶解可能であることが好ましい。
前記最内層は、ルツボ内のポリシリコンがすべて融解するまでの間、ルツボ内表面を被覆していればよく、このように最内層の溶解速度が大きいことにより、ブラウンモールドの発生を効果的に抑制することができ、内層によるエアポケットの抑制効果も好適に発揮し得る。
【発明の効果】
【００１５】
本発明に係るシリコン単結晶引上げ用シリカガラスルツボによれば、シリコン融液に対する溶解速度が大きい最内層により、内表面におけるブラウンモールドの発生を抑制することができる。また、最内層の直下に高粘性の内層を設けることにより、エアポケットの発生原因となる大きなキャビティの発生が抑止され、引上げられるシリコン単結晶におけるエアポケットの発生を抑制することができる。
したがって、本発明に係るシリカガラスルツボは、シリコン単結晶引上げの歩留向上に寄与し得るものである。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
以下、本発明をより詳細に説明する。
本発明に係るシリカガラスルツボは、直胴部及び底部を有するＣＺ法によるシリコン単結晶引上げにおいて用いられるシリカガラスルツボであり、最内層及び内層が透明シリカガラス、外層が不透明シリカガラスである複層構造からなるものである。そして、前記最内層は、塩素又はフッ素濃度が５０～１００００ｐｐｍ、厚さ０．０５～０．２ｍｍであり、前記内層は、ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満、厚さ３～５ｍｍの前記最内層に接する領域を有している。
【００１７】
ブラウンモールドは、上述したように、ルツボ内表面においてシリカガラスがクリストバライトに結晶化することによって生じる。ルツボ内表面におけるクリストバライトの結晶核は、ルツボ内に収容された固体のポリシリコンが融解し、このシリコン融液と接触する前に形成される。その後、この結晶核の数はほとんど増加せず、単結晶引上げの経過につれて、すなわち、シリコン融液との接触時間の経過に伴って、当初形成された結晶核が成長していく。
その一方で、前記結晶核は、接触しているシリコン融液との反応によりエッチングされていくが、通常、そのエッチレートは、シリカガラスのエッチレートよりも小さい。このため、クリストバライトの結晶核のエッチングされなかったものが、ブラウンモールドとして生じ、その後、結晶片が剥離してシリコン融液中に混入し、シリコン単結晶中に取り込まれることとなる。
【００１８】
このような知見から、ルツボ内面に予め、犠牲層となる最内層をコーティングすることによって、ポリシリコンがすべて融解する前に最内層表面にクリストバライトの結晶核が形成されたとしても、その近傍で結晶化が進行する速度よりも速く、最内層がシリコン融液に溶解すれば、最内層の溶解後に露出する内層表面でのクリストバライトの結晶核の生成が抑制され、シリコン単結晶引上げの歩留低下の原因となるブラウンモールドの発生及び成長を抑制することができると考えられる。
すなわち、本発明は、シリコン単結晶引上げ時にシリコン融液に露出しているルツボ内表面にクリストバライトの結晶核が形成される前に、クリストバライトの結晶核が形成してしまったルツボ最内表面を溶損させれば、ブラウンモールドの発生起点がなくなるという見解に基づいてなされたものである。
【００１９】
したがって、本発明に係るシリカガラスルツボにおいては、シリコン単結晶引上げ前に

シリコン融液に接触しているルツボ内表面の溶解速度を大きくする観点から、最内層は、塩素又はフッ素濃度を５０～１００００ｐｐｍとし、厚さを０．０５～０．２ｍｍとする。

シリカガラス中に塩素又はフッ素を導入することにより、シリカガラスのネットワークにおけるＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合が切断されやすくなり、前記溶解速度を大きくすることができる。

塩素又はフッ素濃度が５０ｐｐｍ未満では、前記溶解速度の増大効果が不十分であり、ルツボ内表面におけるクリストバライトの結晶核形成を十分に阻害することが困難である。

一方、塩素又はフッ素濃度が１００００ｐｐｍを超える場合は、シリコン単結晶引上げ過程において発生するハロゲン化物ガスの影響により炉内析出物が発生する。また、炉内の構成材料等、特に金属部品に、不具合を生じるおそれがある。

メルトライン形成期に速やかに最内層を溶解させるためには、塩素又はフッ素濃度は、５００～２０００ｐｐｍであることがより好ましい。

【００２０】

前記透明シリカガラスからなる最内層の厚さは０．０５～０．２ｍｍとする。

前記厚さが０．０５ｍｍ未満の場合、薄すぎて、ルツボ内に収容したポリシリコンが完全に融解する前に最内層が溶解し、最内層によるクリストバライトの結晶核形成の阻害効果が得られないこととなる。

一方、前記厚さが０．２ｍｍを超える場合、ポリシリコンがすべて融解した後も、最内層が残存するため、その融解が継続することにより、シリコン単結晶の酸素濃度に影響を及ぼすおそれがある。また、最内層は粘性が低いため、ルツボ内表面にポリシリコンが当たって形成されたキャビティ（圧痕）内にＡｒが入り込み、シリコン融液との接触初期に溶けきれずに残った最内層に残存し、このキャビティを起点としてルツボ内表面から気泡が生じ、シリコン単結晶におけるエアポケットの発生を招くおそれがある。

【００２１】

エアポケットの発生原因としては、上述したＡｒ気泡以外に、シリカガラスルツボとシリコン融液との反応により発生したＳｉＯガスの気泡もある。これらの気泡は、ルツボ製造時、ルツボ内へのポリシリコンの収容時又はポリシリコン融解の際等に生じたルツボ内表面の傷やキャビティを起点として発生しやすい。

このため、前記最内層の厚さは、エアポケットの発生を抑制する観点から、シリコン融液との接触初期において溶けきれる程度であることが好ましく、０．２ｍｍ以下とする。

前記最内層の厚さは、０．０５～０．１ｍｍであることがより好ましい。

【００２２】

また、前記最内層は、ポリシリコンがすべて融解するまで前記ルツボ内層の表面を被覆していればよく、前記ルツボ内表面にシリコン融液が接触した状態において、２時間以内で溶解可能であることが好ましい。すなわち、上記のシリコン融液との接触初期とは、２時間以内であることが好ましく、より好ましくは０．５時間以内である。

このように、最内層の溶解速度が大きいことにより、シリコン単結晶引上げ時にシリコン融液に露出しているルツボ内表面へのクリストバライトの結晶核形成を阻害することによるブラウンモールドの発生の抑制効果とともに、エアポケット発生の抑制効果も奏することが可能となる。

【００２３】

一方、本発明に係るシリカガラスルツボの内層は、ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満、厚さ３～５ｍｍの前記最内層に接する領域を有している構成とする。

前記最内層はシリコン融液との接触初期に溶損するため、内層のうち、最内層に接している領域、すなわち、最内層直下の領域は、シリコン単結晶引上げ中、シリコン融液と接触する。

上述したように、最内層は、シリコン融液への溶解速度が大きいため、シリコン融解温度付近での粘性が低く、ポリシリコンがすべて溶解する前に、ポリシリコンの荷重によっ

て、ルツボ内表面、特にルツボ底部に、キャビティが形成されやすい。

このため、最内層の直下に高粘性の内層を設けることにより、ポリシリコンがすべて融解する前においても、粘性変形が抑制され、エアポケットの発生原因となる大きなキャビティの発生を抑止することができる。

【００２４】

このため、ＯＨ基濃度を３０ｐｐｍ未満とする。

前記ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍを超える場合、ポリシリコンによって形成されるルツボ内表面からのキャビティの容積が大きくなり、エアポケットを引き起こす気泡の発生を十分に抑制することが困難となる。

前記ＯＨ基濃度は、１ｐｐｍ以下であることがより好ましい。

なお、前記最内層は、ＯＨ基濃度が高いほどシリコン融液との接触により溶解しやくなるため、内層のＯＨ基濃度よりも高くしておくことが好ましい。

【００２５】

また、ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満である領域の厚さは３～５ｍｍとする。

前記厚さが３ｍｍ未満である場合、ポリシリコンによって形成されるルツボ内表面からのキャビティの容積が大きくなり、エアポケットを引き起こす気泡の発生を十分に抑制することが困難となる。

一方、前記厚さが５ｍｍを超えても、厚さに見合ったエアポケット抑制効果の向上は図られないため、前記領域の厚さは５ｍｍ以下で十分である。

【００２６】

前記内層のうち、ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満である領域の外側は、ルツボ内のシリコン融液と接触しない部分であるため、シリコン単結晶引上げ用ルツボとしての形状及び強度を保持することができる透明シリカガラスであれば、特に、ＯＨ濃度は限定されない。もちろん、内層全体が、ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満である領域であってもよい。

【００２７】

前記内層及び外層を含むルツボ全体の厚さは、上述したＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満である領域の厚さ及びルツボの強度や重量等を考慮して、７～２５ｍｍ程度であることが好ましい。通常は１５ｍｍ程度とする。

【００２８】

上記のような本発明に係るシリカガラスルツボは、回転モールド法により製造することができるが、製造方法は特に限定されるものではない。

一般に、外層の不透明シリカガラスは、純度は低いものの、耐熱性に優れた、水晶等の天然シリカ原料により形成され、また、最内層及び内層の透明シリカガラスは、シリコンアルコキシドの加水分解等により得られる高純度の合成シリカ原料により形成される。

また、塩素又はフッ素濃度が５０～１００００ｐｐｍであるシリカガラス原料はＶＡＤ法や火炎溶融法において、塩素又はフッ素をドープすることにより得ることができる。

【００２９】

以下に、製造方法の一例を示す。

まず、回転するルツボ成形用型内に、外層を構成するための天然シリカ原料粉、その内側に内層を構成するための合成シリカ原料粉末、次に、ＯＨ基濃度が３０ｐｐｍ未満の合成シリカ原料粉、さらにその内側に、最内層を構成するための塩素又はフッ素濃度が５０～１００００ｐｐｍである合成シリカ原料粉を、それぞれ所定厚さで装填し、成形する。

そして、この中にアーク電極を挿入し、減圧アーク溶融にてガラス化することにより、本発明に係るシリカガラスルツボが得られる。

なお、前記最内層は、外層形成後、火炎溶融法により直接堆積させて形成することもできる。

【実施例】

【００３０】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

［実施例１］
回転モールド法により、外径６１０ｍｍ、高さ３８０ｍｍであり、塩素濃度５００ｐｐｍ、厚さ０．１ｍｍの透明シリカガラスからなる最内層と、前記最内層に接する領域がＯＨ基濃度２０ｐｐｍ、厚さ３ｍｍである透明シリカガラスからなる内層と、前記内層に接する不透明シリカガラスからなる外層とを備え、全体の厚さが１５ｍｍのシリカガラスルツボを作製した。
【００３１】
［比較例１］
実施例１において、最内層を形成せず、それ以外については実施例１と同様にして、シリカガラスルツボを作製した。
【００３２】
［比較例２］
実施例１において、最内層を形成せず、かつ、内表面から３ｍｍの領域のＯＨ基濃度を７０ｐｐｍとし、それ以外については実施例１と同様にして、シリカガラスルツボを作製した。
【００３３】
［実施例２～４、比較例３～７］
実施例１において、最内層の塩素濃度及び厚さ、前記最内層に接する領域のＯＨ基濃度及び厚さを表１に示す数値となるように設定し、それ以外については実施例１と同様にして、シリカガラスルツボを作製した。
【００３４】
［実施例５］
実施例１において、最内層に添加した塩素をフッ素に代え、それ以外については実施例１と同様にして、シリカガラスルツボを作製した。
【００３５】
［実施例６～８、比較例８～１２］
実施例５において、最内層のフッ素濃度及び厚さ、前記最内層に接する領域のＯＨ基濃度及び厚さを表２に示す数値となるように設定し、それ以外については実施例５と同様にして、シリカガラスルツボを作製した。
【００３６】
上記実施例及び比較例において作製したシリカガラスルツボ各２０個を、カーボンルツボに嵌め込んでセットし、ルツボ外周からヒータ加熱して、ルツボ内で約１５０ｋｇの原料シリコンを融解させ、ＣＺ法により、直径８インチのシリコン単結晶の引上げを行った。
そして、シリコン単結晶引上げ後のルツボ内表面を観察し、最内層の残存の有無を確認し、実体顕微鏡によりブラウンモールドの発生個数を測定した。
また、シリコン単結晶引上げにおける無転位化率（ＤＦ率）を求めた。無転位化率は、引上げた本数に対して転位が発生しなかったシリコン単結晶の本数の割合である。
また、引上げたシリコン単結晶をスライスしたウェーハについて、エアポケット発生率を測定した。エアポケット発生率は、引上げたシリコン単結晶の直胴部から得られたウェーハに生じたエアポケットの総数を前記ウェーハ枚数で割った値とした。なお、エアポケットの個数は、ウェーハポリッシュ後のウェーハ表面のエアポケット数をパーティクル測定器により測定した。
これらの評価及び測定結果を表１，２にまとめて示す。表１には最内層に塩素添加した場合、表２には最内層にフッ素添加した場合の各実施例及び比較例を示した。
【００３７】

【表１】

	最内層		内層		最内層残存	ブラウンモールド (個/cm^2)	DF率 (%)	エアポケット発生率 (%)
	Cl濃度 (ppm)	厚さ (mm)	OH濃度 (ppm)	厚さ (mm)				
実施例1	50	0.1	20	3	無	0.01	100	0
実施例2	200	0.1	25	5	無	0.01	100	0
実施例3	200	0.2	25	4	無	0.01	100	0
実施例4	500	0.2	20	3	無	0.01	100	0
比較例1	—	—	20	3	—	0.6	95	0
比較例2	—	—	70	3	—	0.7	90	0.05
比較例3	40	0.1	20	3	有	0.05	90	0.01
比較例4	200	0.3	20	4	有	0.08	90	0.03
比較例5	200	0.1	40	3	無	0.02	95	0.3
比較例6	200	0.1	25	2	無	0.02	95	0.6
比較例7	12000	0.2	25	3	無	0.01	95	0

【００３８】

【表２】

	最内層		内層		最内層残存	ブラウンモールド (個/cm^2)	DF率 (%)	エアポケット発生率 (%)
	F濃度 (ppm)	厚さ (mm)	OH濃度 (ppm)	厚さ (mm)				
実施例5	50	0.1	20	3	無	0.01	100	0
実施例6	200	0.1	25	5	無	0.01	100	0
実施例7	200	0.2	25	4	無	0.01	100	0
実施例8	500	0.2	20	3	無	0.01	100	0
比較例1	—	—	20	3	—	0.6	95	0
比較例2	—	—	70	3	—	0.7	90	0.05
比較例8	40	0.1	20	3	有	0.04	95	0.01
比較例9	200	0.3	20	4	有	0.08	90	0.02
比較例10	200	0.1	40	3	無	0.02	90	0.3
比較例11	200	0.1	25	2	無	0.02	95	0.4
比較例12	12000	0.2	25	3	無	0.01	95	0

【００３９】

表１，２に示した結果から分かるように、本発明に係るシリカガラスルツボ（実施例１～８）によれば、ブラウンモールドの発生が抑制され、無転位のシリコン単結晶を確実に引き上げることができ、かつ、シリコン単結晶におけるエアポケットの発生を抑制することができることが認められた。

なお、比較例７，１２においては、炉内に析出物が見られた。これは、最内層の塩素又はフッ素濃度が高すぎて、ハロゲン化物ガスが発生したことが影響したものと考えられる。

フロントページの続き

(72)発明者　深沢　祐司
神奈川県秦野市曽屋３０番地　コバレントマテリアル株式会社技術開発センター内
(72)発明者　菅野　晃
神奈川県秦野市曽屋３０番地　コバレントマテリアル株式会社技術開発センター内

Ｆターム(参考) 4G014 AH00
4G077 AA02 BA04 EG02 HA12 PD05