

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C30B 29/06 (2006.01)

H01L 21/322 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810538.1

[45] 授权公告日 2007年3月14日

[11] 授权公告号 CN 1304647C

[22] 申请日 2003.5.7 [21] 申请号 03810538.1

[30] 优先权

[32] 2002.5.9 [33] JP [31] 134675/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/005720 2003.5.7

[87] 国际公布 WO2003/095716 日 2003.11.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.9

[73] 专利权人 信越半导体株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 樱田昌弘 三田村伸晃 布施川泉

太田友彦

[56] 参考文献

CN1261928A 2000.8.2

JP200044388A 2000.2.15

US6190631B1 2001.2.20

US6048395A 2000.4.11

审查员 贾连锁

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 黄剑锋

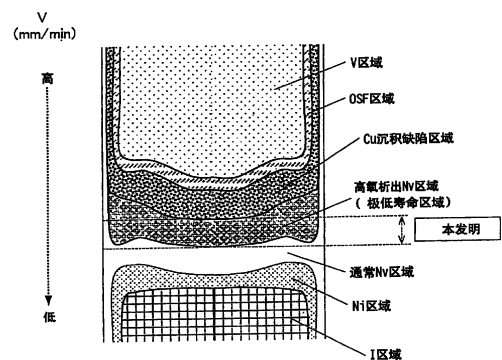
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 7 页

[54] 发明名称

单晶硅晶片及外延片以及单晶硅的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种由柴可拉斯基法进行的单晶硅的制造方法，将生长速度控制在：在逐渐降低拉晶中的单晶硅的生长速度的情况下，通过 OSF 环衰减后残留的 Cu 沉积所检测出的缺陷区域衰减的边界生长速度，及在进一步逐渐降低生长速度的情况下，在进行氧析出处理时，BMD 密度表示为 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命表示为 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域衰减的边界生长速度之间，以育成单晶体。由此，提供一种在由柴可拉斯基法制造单晶硅时，不属于空位多的 V 区域、OSF 区域、及晶格间硅多的 I 区域的任意其一，并且具有优异的电特性及吸气能力，可以确实提升器件成品率的单晶硅及外延片。



1. 一种单晶硅晶片，其是由柴可拉斯基法育成的，其特征在于：
其是在进行热氧化处理时产生为环状的 OSF 的外侧的 N 区域中，不存在由 Cu 沉积所检测出的缺陷区域，并且至少晶片中心在氧析出处理后的 BMD 密度表示为 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命表示为 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域内的。
2. 如权利要求 1 所述的单晶硅晶片，其特征在于，上述高氧析出 Nv 区域存在于晶片面内的 80%以上的区域。
3. 一种外延片，其特征在于：
其是在如权利要求 1 或 2 所述的单晶硅晶片上形成外延层的。
4. 一种单晶硅的制造方法，其是由柴可拉斯基法进行的，其特征在于：
其是在进行热氧化处理时产生为环状的 OSF 的外侧的 N 区域内，在作为不存在由 Cu 沉积所检测出的缺陷区域，而且至少单结晶的中心在氧析出处理时的 BMD 密度表示为 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命表示为 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域的区域内育成单晶体。
5. 如权利要求 4 所述的单晶硅的制造方法，其特征在于，上述高氧析出 Nv 区域存在于晶片面内的 80%以上的区域内以育成单晶体。
6. 一种单晶硅的制造方法，其是由柴可拉斯基法进行的，其特征在于：
将生长速度控制在：在逐渐降低拉晶中的单晶硅的生长速度的情况下，在通过 OSF 环消失后残留的 Cu 沉积所检测出的缺陷区域消失的边界生长速度，及在进一步逐渐降低生长速度的情况下，在进行氧析出处理时，BMD 密度表示为 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命表示为 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域消失的边界生长速度之间，以育成单晶体。
7. 如权利要求 4 至 6 中任一项所述的单晶硅的制造方法，其特征在于，上述氧析出处理是，在 400-700℃的氮气环境中，施以 20 分钟-5 小时的前处理，接着，以 700-900℃，施以 3-5 小时的干氧化后，以 900-1100℃，进行 10-20 小时的干氧化处理。

8. 如权利要求 4 至 6 中任一项所述的单晶硅的制造方法，其特征在于，控制上述单晶硅的初期氧浓度在 20ppma 以上以育成单晶体。

9. 如权利要求 7 所述的单晶硅的制造方法，其特征在于，控制上述单晶硅的初期氧气浓度在 20ppma 以上以育成单晶体。

单晶硅晶片及外延片以及单晶硅的制造方法

技术领域

本发明涉及没有后述的 V 区域、I 区域、及 OSF 区域中任何一种缺陷，也不存在由 Cu 沉积所检测出的缺陷区域，具有优异电特性及吸气能力的 N 区域的单晶硅。

背景技术

近年来，随着伴随半导体电路的高集成化的元件的微细化，对于成为其衬底的以柴可拉斯基法(Czochralski Method: CZ 法)所制作的单晶硅的品质要求提高。特别是存在被称为 FPD、LSTD、COP 等的生长(Grown-in)缺陷的、使氧化膜耐压特性或器件的特性恶化的单晶体生长所引起的缺陷，其密度和尺寸的降低受到重视。

在说明这些缺陷时，首先，就决定被取入单晶硅并被称为空位(Vacancy，以下有时略记为“V”)的空位型的点缺陷，及称为晶格间硅(interstitial-Si，以下有时略记为“I”)的晶格间(格子間)型硅点缺陷的各自的取入浓度的因素，对一般公知的进行说明。

在单晶硅中，所谓 V 区域是 Vacancy，即由硅原子的不足所产生的凹部、孔之类很多的区域，所谓 I 区域是由于硅原子多余存在所产生的位错或多余的硅原子块多的区域。另外，在 V 区域和 I 区域之间，存在没有(很少)原子不足或多余的中性(Neutral，以下，有时略记为“N”)区域。而且，上述所谓生长缺陷(FPD、LSTD、COP 等)，总之是作为 V 或 I 在过饱和的状态时点缺陷凝集的结果而产生的，即使存在少许的原子的偏置，如在饱和以下，点缺陷不会凝集，可以判断为不存在上述生长缺陷。

图 7 是表示单晶体的生长速度和缺陷分布的图。上述的两种点缺陷的浓度是由 CZ 法的结晶的拉晶速度(生长速度)和结晶中的固液界面附近的温度梯度 G 的关系所决定，在 V 区域和 I 区域的边界附近，被称为 OSF(氧

化诱生层错, Oxidation Induced Stacking Fault)的缺陷在垂直于结晶生长轴的方向的剖面来看时, 可以确认是环状分布的(以下, 有时称为 OSF 环)。

而且, 这些起因于结晶生长的缺陷, 在使用通常的结晶中固液界面附近的温度梯度 G 较大的炉内构造(热区: HZ)的 CZ 拉晶机中, 在结晶生长轴方向将生长速度由高速变为低速时, 可以获得如图 7 所示的缺陷分布图。

如分类由结晶生长引起的缺陷时, 例如, 在生长速度为 0.6mm/min 左右以上的较高速时, 空位型的点缺陷集合的空位所引起的 FPD、LSTD、COP 等生长缺陷高密度存在于结晶直径方向上, 这些缺陷存在的区域成为 V 区域(图 7 的线(A))。

另外, 生长速度在 0.6mm/min 以下时, 伴随生长速度的降低, OSF 环从结晶的周围产生, 在该环的外侧, 被认为是晶格间硅集合的位错环所引起的 L/D(Large Dislocation: 晶格错位环的略称, LSEPD、LFPD 等)的缺陷(巨大位错团)低密度存在, 这些缺陷存在的区域便成为 I 区域(也有称为 L/D 区域)。另外, 生长速度低于 0.4mm/min 左右以下时, OSF 环收缩于晶片中心而衰减, 整个表面成为 I 区域(图 7 的线(C))。

另外, 如图 7 所示, 近年来在 V 区域和 I 区域的中间, 在 OSF 环的外侧也发现称为上述的 N 区域的、不但不存在由空位引起的 FPD、LSTD、COP, 也不存在由晶格间硅引起的 LSEPD、LFPD 的区域的存在。该区域处在 OSF 环的外侧, 而且, 在施以氧析出热处理, 并通过 X-ray 观察等确认析出的对比时, 其被报告为几乎没有氧析出, 并且, 越形成 LSEPD、LFPD 则越不丰富的 I 区域侧(图 7 的线(B))。

这种 N 区域, 在通常的方法中, 降低生长速度时, 相对于生长轴方向倾斜存在, 所以在晶片面内只存在于一部分上。

关于该 N 区域, 在伯龙科夫理论(V. V. Voronkov; Journal of Crystal Growth, 59(1982(625-643)中, 倡议所谓作为拉晶速度(V)和结晶固液界面轴方向温度梯度(G)的比的 V/G 的参数决定点缺陷的整体浓度。由此进行考虑时, 由于在面内拉晶速度(生长速度)应该几乎一定, 所以在面内, G 具有分布特性, 因此, 例如, 通过某拉晶速度, 只能获得中心以 V 区域夹住

N 区域而周边成为 I 区域的结晶。

因此，最近改良面内的 G 分布，将只存在于该倾斜的 N 区域，例如一面将拉晶速度(生长速度)逐渐降低一面进行拉晶时，可以以某种拉晶速度制作使 N 区域扩展于横向整面(晶片整面)上的结晶。另外，为了使该整面 N 区域的结晶向长度方向扩大，如维持该区域横向扩大时的拉晶速度而拉晶时，则可在某种程度上达成。另外，考虑到 G 随着结晶生长而变化，为了予以补正，总之使 V/G 成为一定，如果调节拉晶速度，即使在生长方向上也可以扩大成为整面 N 区域的结晶结晶。

另外，最近，如对 N 区域进一步分类，则有临接 OSF 环的外侧的 N_v 区域(空位多的区域)和临接 I 区域的 N_i 区域(晶格间硅多的区域)，可知在 N_v 区域中，在热氧化处理时，氧析出量多，而在 N_i 区域中，几乎没有氧析出。

因此，如图 8 所示，在以往的 N 区域中的结晶生长中，其在使氧析出量多的 N_v 区域和几乎没有氧析出层的 N_i 区域不加区别地混合的 N 区域内生长，或者在 N_v 区域或者 N_i 区域中的任意一种区域内进行单晶硅的育成，以获得整面 N 区域的硅晶片。

可是，如上所述，可知不单整面 N 区域，就算在热氧化处理时不产生 OSF 环，并且整面上不存在 FPD、L/D 的单晶体，也有显著发生氧化膜缺陷的情况。这是使氧化膜耐压特性之类的电特性劣化的原因，只是以往的整面为 N 区域是不充分的，期望进一步提高电特性。并且，即使在上述氧析出多的 N_v 区域中育成结晶，吸气能力也会产生偏差，会有不一定能提升器件成品率的情况，期望品质的进一步改善。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供：在通过柴可拉斯基法制造单晶硅时，不属于空位多的 V 区域、OSF 区域、及晶格间硅多的 I 区域的任意其一，并且具有优异的电特性及吸气能力，可以确实提升器件成品率的单晶硅及外延片。

为了达成上述目的，本发明是提供一种单晶硅晶片，其是由柴可拉斯

基法育成的，其特征在于：

其是在进行热氧化处理时产生为环状的 OSF 的外侧的 N 区域中，不存在由 Cu 沉积所检测出的缺陷区域，并且至少晶片中心在氧析出处理后的 BMD 密度表示为 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命表示为 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域内的。

这种单晶硅晶片，是没有形成 V 区域的 FPD 等缺陷、I 区域的巨大位错团(LSEPD、LFPD)、及 OSF 缺陷的 N 区域，且不存在由 Cu 沉积所检测出的缺陷(Cu 沉积缺陷)，通过使晶片寿命变低的程度的高氧析出，具有极高的吸气能力，而且，具有高氧化膜耐压并具有优异的电特性，能够确实提升器件成品率。

在该情况下，优选上述高氧析出 Nv 区域存在于晶片面内的 80%以上的区域。

如上所述的高氧析出 Nv 区域优选占有晶片面内的更广的区域，但是只要是晶片面内的 80%以上的区域为高氧析出 Nv 区域的晶片，则几乎整个晶片都具有足够高的吸气能力，可以充分提升器件成品率。

另外，提供一种外延片，其特征在于：在上述的单晶硅晶片上形成外延层。

根据上述的外延片，可以形成无缺陷的外延层，会成为电特性及吸气能力优异的外延片。

另外，本发明提供一种由柴可拉斯基法进行的单晶硅的制造方法，，其特征在于：其是在进行热氧化处理时产生为环状的 OSF 的外侧的 N 区域内，在作为不存在由 Cu 沉积所检测出的缺陷区域，而且至少单晶体的中心在氧析出处理后的 BMD 密度表示为 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命表示为 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域的区域内育成单晶体。

根据这种制造方法，可以获得一种在将育成的结晶作成晶片时，在没有形成 V 区域的 FPD 等缺陷、I 区域的巨大位错团、及 OSF 缺陷的 N 区域内，不存在 Cu 沉积缺陷，并能充分产生使晶片寿命降低的程度的氧析出，从而具有吸气能力，并且还具有优异的电特性的单晶硅晶片。

在这种情况下，优选上述高氧析出 Nv 区域存在于晶片面内的 80%以上的区域内而育成单晶体。

这样，如果高氧析出 Nv 区域占有面内的 80%以上的区域而育成单晶硅，则可以确实获得几乎涵盖整面且具有极高的吸气能力的单晶硅晶片。

另外，提供其他由柴可拉斯基法进行的单晶硅的制造方法，其特征在于：将生长速度控制在：在逐渐降低拉晶中的单晶硅的生长速度的情况下，在通过 OSF 环衰减后残留的 Cu 沉积所检测出的缺陷区域衰减的边界生长速度，及在进一步逐渐降低生长速度的情况下，在进行氧析出处理时，BMD 密度表示为 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命表示为 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域衰减的边界生长速度之间，以育成单晶体。

即使通过种方法，也可以获得不会形成 FPD 等 V 区域缺陷、巨大位错团等 I 区域缺陷、及 OSF 缺陷，也不存在 Cu 沉积缺陷，并具有优异电特性及吸气能力的单晶硅晶片。

在这种情况下，氧析出处理优选在 400-700℃的氮气环境中，施以 20 分钟-5 小时的前处理，接着，以 700-900℃，施以 3-5 小时的干氧化后，以 900-1100℃，进行 10-20 小时的干氧化处理。

如果以进行这种氧析出处理而测量出的 BMD 密度及/或者晶片寿命为基准，如上所述育成单晶硅，可以获得确实具有所期望的吸气能力的单晶硅晶片。

另外，优选将单晶硅的初期氧浓度控制在 20ppma(ASTM'79)以上而育成单晶体。

如果控制在如上所述的初期氧浓度从而育成单晶硅，在氧析出热处理后，可以获得具有特别优异的吸气能力的单晶硅晶片。

如上所述，根据本发明，在由柴可拉斯基法制造单晶硅时，可以提供不属于空位多的 V 区域、OSF 区域、Cu 沉积缺陷区域、及晶格间硅多的 I 区域的任意其一，并通过高耐压及高析出，而具有优异电特性和吸气能力的单晶硅。并且，通过使用该硅晶片，可以提供在外延层不会形成缺陷，还具备优异吸气能力的外延片。如果使用这些硅晶片或者外延片，可以大

幅提升器件工序的成品率。

附图说明

图 1 是表示本发明的高氧析出 Nv 区域的生长速度和结晶缺陷分布的关系的说明图。

图 2 是本发明可以使用的 CZ 单晶硅制造装置的一例。

图 3(a)是表示单晶体生长速度和结晶切断位置的关系的关系图。

图 3(b)是表示生长速度和各区域的说明图。

图 4 是表示 Cu 沉积评估试料的制造方法的说明图。

图 5 是测量 Nv 区域内的氧化膜耐压等级的结果图。

(a) 是由 Cu 沉积产生的缺陷发生区域，

(b) 是没有产生缺陷的 Nv 区域。

图 6 是表示初期氧浓度和氧析出处理后的 BMD 密度的关系图。

图 7 是表示由以往技术进行的生长速度和结晶的缺陷分布的说明图。

图 8 是表示以往方法的 N 区域生长中的生长速度和结晶缺陷分布的关系的说明图。

具体实施方式

以下，就本发明而做详细说明，但是本发明并不限于此。另外，在说明之前，预先就各术语加以解说。

1) 所谓 FPD(Flow Pattern Defect: 流动样式缺陷)，是由生长后的单晶硅棒切出晶片，以氟酸和硝酸的混合液蚀刻而去除表面的变形层后，以 $K_2Cr_2O_7$ 和氟酸及水的混合液蚀刻(Secco 蚀刻)表面，从而产生坑及微波图案。将该微波图案称为 FPD，晶片面内的 FPD 密度越高，则氧化膜耐压的不合格增加(参考日本专利特开平 4-192345 号公报)。

2) 所谓 SEPD(Secco Etch Pit Defect: Secco 蚀刻坑缺陷)，是在施以和 FPD 相同的 Secco 蚀刻时，将伴随流动图案(flow pattern)的称为 FPD，而将不伴随流动图案的称为 SEPD。其中， $10\mu m$ 以上的大的 SEPD(LSEPD)被认为是由位错团引起的，在器件存在位错团时，通过该位错，电流泄漏，无法达成作为 P-N 接面的功能。

3) 所谓 LSTD(Laser Scattering Tomography Defect: 激光散射断层摄影法), 是由生长后的单晶硅棒切出晶片, 以氟酸和硝酸的混合液蚀刻而去除表面的变形层后, 劈开晶片。由该劈开面射入红外光, 通过检测由晶片表面射出的光, 可以检测出由于存在于晶片内的缺陷所导致的散射光。关于这里所观察到的散射体, 在学会等已有相关报告, 被视为氧析出物(参考 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, P3679, 1993)。另外, 在最近的研究中, 也有报告是八面体的空隙(孔)的结果。

4) 所谓 COP(Crystal Originated Particle: 结晶引发颗粒), 是在作为使晶片的中心部的氧化膜耐压劣化原因的缺陷中, 在 Secco 蚀刻中成为 FPD 的缺陷, 在 SC-1 清洗(借由 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:10$ 的混合液的清洗)中, 用作选择蚀刻液, 而成为 COP。该坑的直径在 $1\mu\text{m}$ 以下, 并以光散射法进行研究。

5) L/D(Large Dislocation: 晶格错位环的简称)有 LSEPD、LFPD 等, 是被认为由晶格间硅凝集的位错环引起的缺陷。LSEPD, 如上所述, 是指在 SEPD 中 $10\mu\text{m}$ 以上的较大的。另外, LFPD 是指上述的 FPD 中, 前端坑的大小在 $10\mu\text{m}$ 以上的, 这些也被认为是由位错环引起的。

6) Cu 沉积法, 是可以准确测量半导体晶片的缺陷位置, 提升对于半导体晶片的缺陷的检测限度, 即使对于更微细的缺陷, 也可以准确测量、分析的晶片的评估法。

具体的晶片的评估方法, 是在晶片表面上形成规定厚度的氧化膜, 破坏形成在上述晶片的表面附近的缺陷部位上的氧化膜, 并在缺陷部位析出 Cu 等电解质(沉积)。即, Cu 沉积法是利用: 在 Cu 离子溶解的液体中, 对形成在晶片表面的氧化膜施加电势时, 在氧化膜劣化的部位流过电流, Cu 离子变成 Cu 而析出的评估法。由此可知, 在氧化膜容易劣化的部分, 存在有 COP 等缺陷。

Cu 沉积的晶片的缺陷部位, 可以在聚光灯下或直接以肉眼进行分析, 从而评估其分布或密度, 并且, 也可以通过显微镜观察、透过型电子显微镜(TEM)或者扫描型电子显微镜(SEM)等进行确认。

7) 所谓 BMD(Bulk Micro Defect: 体微缺陷), 是将过饱和固融在 CZ 结晶硅中的晶格间氧通过热处理而以 SiO_2 等形式析出的氧化析出物, BMD 存在于晶片内部时, 可以有助于本征吸气(IG)。

本发明的发明人们为了调查即使在没有生长缺陷的 N 区域中生长结晶, 也有氧化膜耐压特性差的原因, 通过 Cu 沉积法, 就 N 区域进行更详细的调查, 发现在 OSF 区域的外侧的 N 区域(N_v 区域), 在析出热处理后, 在氧析出容易发生的区域的一部分上, 存在通过 Cu 沉积处理所检测出的缺陷显著发生的区域。然后, 查明这是使氧化膜耐压特性之类的电特性劣化的原因。

因此, 在该 OSF 的外侧的 N 区域, 如果可以将没有通过 Cu 沉积检测出的缺陷区域(Cu 沉积缺陷区域)的区域扩展于晶片整面, 可以获得没有上述各种生长缺陷, 并且氧化膜耐压特性提升的晶片。

可是, 在不含上述 Cu 沉积缺陷区域的 N_v 区域内育成单晶硅以制作晶片时, 虽然氧化膜耐压特性提升, 但是, 吸气能力偏差很大, 有无法获得足够的吸气效果的情况。这样, 吸气能力不足时, 会降低器件工序的成品率。

因此, 本发明的发明人们为了查明吸气能力降低的原因, 就 N_v 区域所育成的单晶硅的氧析出量进行详细调查。其结果为, N_v 区域的氧析出量的分布是, 在 OSF 附近最高, 越接近 Ni 区域越是减少, 可知有很大偏差。即, 即使在 N_v 区域中育成单晶硅, 在接近 Ni 区域的 N_v 区域中, 氧析出量不足, 因此, 可知无法充分获得吸气能力。

另外本发明的发明人们就在 N_v 区域中所育成的硅晶片进行详细调查的结果是, 发现在不含 V 区域、OSF 区域、I 区域、及 Cu 沉积缺陷区域的 N_v 区域内, 如果是表示为氧析出处理后的 BMD 密度在 1×10^7 个/ cm^3 以上及/或者晶片寿命(WLT)在 $30 \mu \text{sec}$ 以下的数值的 N_v 区域(高氧析出 N_v 区域)内的单晶硅晶片, 由于高耐压而且高析出, 会变成不单电特性, 吸气能力也极为优异的 N 区域的单晶硅晶片, 从而完成本发明。

下面, 参照附图进行详细说明, 但是, 本发明并不限于此。

图2是表示可以在制造本发明的单晶硅晶片时使用的单晶体拉晶装置的一例。该单晶体拉晶装置30具备：拉晶室31、设置在拉晶室31中的坩锅32、配置在坩锅32周围的加热器34、使坩锅32旋转的坩锅支承轴33及其旋转机构(未图示)、保持硅的籽晶的籽晶夹头6、上拉籽晶夹头6的缆线7、及旋转或者卷取缆线7的卷取机构(未图示)。另外，在加热器34的外侧周围设置绝热材35。

坩锅32，在其内侧的收容硅融液2一侧设置石英坩锅，在其外侧设置石墨坩锅。

另外，最近，于拉晶室31的水平方向的外侧设置未图示的磁铁，通过在硅融液2中施加水平方向或者垂直方向等的磁场，以抑制融液的对流，以实现单晶体的稳定生长的所谓MCZ法被广为使用。

另外，为了设定本发明的制造方法相关的制造条件，设置有环状的石墨筒(隔热板)12，另外，在结晶的固液界面4附近的外侧设置环状的外侧绝热材10。此外侧绝热材10被设置为在其下端和硅融液2的液面3之间留有2~20cm的间隔。如此一来，结晶中心部分的温度梯度 G_c [$^{\circ}\text{C}/\text{cm}$]和结晶周围部分的温度梯度 G_e 的差变小，例如，也可以控制炉内温度以使结晶周围的温度梯度比结晶中心还低。

外侧绝热材10位于石墨筒12的外侧，在石墨筒12的内侧也设置内侧绝热材11。另外，在石墨筒12上有冷却筒14并流通冷却介质以进行强制冷却。另外，也可以设置吹以冷却气体，或者遮蔽辐射热以冷却单晶体的筒状的冷却装置。

在利用该种单晶拉晶装置30制造单晶硅时，首先，在坩锅32内将硅的高纯度多晶原料加热至熔点(约 1420°C)以上使之熔解。接着，通过卷出缆线7，使籽晶的前端接触或浸渍于硅融液2的表面大致中心部。然后，使坩锅支承轴33旋转的同时，一面使缆线7旋转一面进行卷取。由此，籽晶也一面旋转一面被上拉，开始单晶体的育成，以后，通过适当地调节拉晶速度和温度，可以获得大致圆柱状的单晶棒1。

这时，在以往的无缺陷结晶育成中，是在N区域全体或者 N_v 区域或

者 Ni 区域的其中一个区域内, 进行单晶硅的育成。但是, 在本发明中, 是在进行热氧化处理时, 产生为环状的 OSF 的外侧的 N 区域, 且不存在由 Cu 沉积所检测出的缺陷区域, 而且至少单晶体的中心在进行氧析出处理时, 在作为表示为 BMD 密度在 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命在 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域的区域内育成单晶体。这样育成单晶体并加工为晶片时, 由晶片中心至周围的广大区域为无缺陷区域, 另外通过氧析出处理, 可以具有极高的吸气能力和优异的电特性, 可确实提升器件成品率。

图 1 是表示在上述的本发明的高氧析出 Nv 区域内的生长速度图。如该图所示, 在使拉晶中的单晶硅的生长速度由结晶肩部向直筒尾部是由高速逐渐降低为低速时, 对应生长速度, 以 V 区域、OSF 环区域、Cu 沉积缺陷区域、Nv 区域、Ni 区域、I 区域(巨大位错团产生区域)的顺序而形成各相, 而在本发明中, 也可以将生长速度控制在, Nv 区域区域中通过 OSF 环衰减后残存的 Cu 沉积所检测出的缺陷区域衰减的边界的生长速度, 和进一步逐渐降低生长速度的情况下, 在进行氧析出处理时, 表示为 BMD 密度在 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命在 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域衰减的边界的生长速度之间的生长速度, 以育成整个单晶体。如果这样育成单晶硅, 如图 1 所示, 至少在单晶体的中心成为高氧析出 Nv 区域(极低寿命区域), 例如, 可以容易育成由中心向周围在 50%以上、或者面内在 80%以上的区域中存在高氧析出 Nv 区域的单晶体。

通过控制这种高氧析出 Nv 区域(极低寿命区域)的生长速度以育成单晶体并加工为晶片, 可以成为不含 FPD 等 V 区域缺陷、巨大位错团(LSEPF、LFPD)等 I 区域缺陷、OSF 缺陷, 没有由 Cu 沉积所检测出的缺陷, 而且, 在氮气以及干氧环境下进行氧析出处理时, 氧析出物与 V 区域同等, 或者在其以上地形成在体内, 不单氧化膜耐压良好, 还具有非常优异的吸气能力的硅晶片。

另外, 虽然 BMD 密度根据氧析出处理的温度或时间而不同, 但是本发明的氧析出处理优选以在 400-700℃的氮气环境内, 施以 20 分钟-5 小时

的前处理,接着,以 700-900℃,施以 3-5 小时的干氧化后,以 900-1100℃,进行 10-20 小时的干氧化处理的为基准。即,在施以上述的氧析出处理后,在测量体内的 BMD 密度或者晶片寿命时,以分别表示为 1×10^7 个/cm³ 以上,或者在 30 μ sec 以下的数值的 Nv 区域为判断基准,如制成成为这种高氧析出 Nv 区域的单晶硅晶片,则具有极为优异的吸气能力,并可以提升器件工序的成品率。

另外,本发明的高氧析出 Nv 区域虽期望整个(100%)晶片为这种区域,但是实际上,如图 1 所示,在结晶周围由于外方扩散,所以必然产生无缺陷、无氧析出区域。因此,如晶片面内的 80%以上为高氧析出 Nv 区域,通过氧析出处理,晶片的大部分都高氧析出,可以充分提升器件工序的成品率。

另外,本发明的高氧析出 Nv 区域,例如,通过初期氧浓度的控制,或使育成中的单晶硅在 900℃以下的低温区域的通过时间变长等,也可以大幅度(通常的 Nv 区域的 2 倍以上)提高氧析出量。另外,如果初期氧浓度过低,即使对晶片施以氧析出处理,也有可能无法获得发挥高吸气能力的程度的充分的氧析出量,所以优选将初期氧浓度控制在 20ppma(ASTM'79)以上以育成单晶体。

另外,在育成单晶硅时,如通过结晶中固液界面附近的温度梯度 G 大的 HZ 构造,以 0.5mm/min 以上的生长速度进行单晶体的育成,制造余地扩大,可以容易量产化。

另外,通过使用如上所述的单晶硅晶片,也可以获得无缺陷,电特性即吸气能力优异的外延片。即,本发明的单晶硅晶片没有 V 区域、I 区域、以及 OSF 区域中任一种缺陷,所以如在其表面形成外延层,可成为无缺陷的单晶硅的外延层,另外,也可以做成衬底的吸气能力优异的外延片。

以下,列举实施例以说明本发明,但是本发明并不限于此。

(实验 1): 高氧析出 Nv 区域的确认

利用图 2 的单晶体拉晶装置 30,如下所述进行结晶生长速度逐渐降低的实验,调查各区域的边界的生长速度。

首先，在直径 24 英寸(600mm)的石英坩埚（ルツボ）中放入 120kg 的作为原料的多晶硅，育成直径 8 英寸(200mm)、方位<100>的单晶硅。晶片的氧浓度为 24-27ppma(ASTM'97 值)而育成单晶体。另外，在育成单晶体时，由直筒部 10cm 朝向尾部，以逐渐线性降低的方式控制生长速度，使其由 0.70mm/min 降低为 0.30mm/min。

如图 3(a)所示，将如上述般所育成的各单晶硅棒的直筒部，在结晶轴方向以每 10cm 的长度切断成块后，将各块进一步在结晶轴方向纵向切断，制作多片约 2mm 厚的样本。

对上述样本，通过 WLT 测量器(SEMILAB WT-85)及 Secco 蚀刻，调查 V 区域、OSF 区域、I 区域的各区域的分布状况，FPD、LEP 等的分布状况，及由 OSF 热处理引起的 OSF 的产生状况，另外，还调查 Cu 沉积缺陷区域、BMD 密度等，从而确认各区域的边界的生长速度。结果如图 3(b)所示。

具体为，在平面研磨各样本后，施以镜面蚀刻、Secco 蚀刻(30 分钟)，在无搅拌状态下放置，在规定的处理后，进行各缺陷的密度测量。关于 OSF 的评估，是在 1150℃、100 分钟(湿氧环境下)的热处理后予以冷却(在 800℃下取出放入)，以药液去除氧化膜后，进行 OSF 环图案的确认和密度测量。

如图 4 所示，对 Cu 沉积缺陷区域，加工为直径 6 英寸(150mm)的晶片形状，在镜面精加工的基础上，在晶片表面形成热氧化膜后，施以 Cu 沉积处理，确认氧化膜缺陷的分布状况。评估条件如下：

氧化膜：25nm

电场强度：6MV/cm

施加电压时间：5 分钟

图 5(a)是对以 Cu 沉积而产生缺陷的 Nv 区域的评估结果，图(b)是对没有通过 Cu 沉积而发生缺陷的 Nv 区域的评估结果。

另外，加工为镜面精加工晶片，并进行氧化膜耐压特性的评估。另外，C-模式测量条件如下：

- 1) 氧化膜: 25nm
- 2) 测量电极: 掺磷多晶硅
- 3) 电极面积: 8mm^2
- 4) 判定电流: $1\text{mA}/\text{cm}^2$

进行氧析出处理后的 BMD 密度和晶片寿命测量评估时的氧析出处理如下:

第 1 阶段: 650°C 氮气环境中, 2 小时

第 2 阶段: 800°C 、4 小时干氧化

第 3 阶段: 1000°C 、16 小时干氧化处理后冷却

由以上调查、测量, 可以确认各区域的边界的生长速度。其如表 1 所示。

<表 1>

边界	生长速度(mm/min)
OSF 衰减边界	0.571
Cu 沉积缺陷区域/高氧化析出 N_v 区域边界	0.562
高氧化析出 N_v 区域衰减边界	0.540
N_v 衰减边界	0.529
Ni 区域/I 区域边界	0.520

(实验 2): 高氧析出 N_v 区域的单晶硅的育成

由表 1 所示的结果, 控制 $0.562\text{--}0.540\text{mm}/\text{min}$ 的生长速度并上拉单晶体可在本发明的高氧析出 N_v 区域内育成单晶体, 由育成的单晶体加工为镜面精加工的硅晶片, 评估晶片的各品质。其结果如表 2 所示。

<表 2>

项目	评估
FPD	不产生
LFPD、LSEP	不产生
OSF	不产生
Cu 沉积缺陷	不产生

氧化膜耐压(C-模式)	100%
BMD 密度	面内 80%以上, 5×10^8 个/cm ³ 以上
WLT	面内 80%以上, 20 μ sec 以下

由表 2 的结果可知, 通过在高氧析出 Nv 区域内育成单晶硅, 可以获得不含 FPD 等 V 区域缺陷、巨大位错团(LSEPD、LFPD)等 I 区域缺陷、OSF 缺陷, 也没有由 Cu 沉积所检测出的缺陷, 具有优异的氧化膜耐压, 并且 BMD 密度极高, 晶片寿命极短, 并具有优异的吸气能力的硅晶片。

(实验 3): 初期氧浓度和 BMD 密度的关系

在本发明的高氧析出 Nv 区域内育成单晶硅, 将其加工为晶片并测量初期氧浓度, 然后, 与上述相同, 施以氧析出处理, 并测量 BMD 密度。

另外, 通过以往方法, 在 V 区域内育成单晶硅, 将其加工为晶片, 测量初期氧浓度, 然后, 与上述相同, 施以氧析出处理并测量 BMD 密度。

并且, 通过以往方法, 在 Nv 区域内育成单晶硅, 进行与上述相同的初期氧浓度测量和 BMD 密度测量。

图 6 是对各晶片进行其 BMD 密度和初期氧浓度的关系的描绘的图。

由该图可知, 在高氧析出 Nv 区域内所育成的硅晶片, 整体上 BMD 密度高, 可获得与 V 区域的结晶同等以上的 BMD 密度。特别是, 即使是初期氧浓度为 20-24ppma 的范围内的比较低的, 也可以达成 1×10^7 个/cm³ 以上的高 BMD 密度, 吸气能力高。

另一方面, 可知在以往的 Nv 区域内所育成的硅晶片, 尽管初期氧浓度比较高, 达到 24ppma 以上, 但是整体上 BMD 密度比本发明小, 偏差较大。

另外, 本发明并不限定于上述实施方式。上述实施方式不过为举例表示而已, 具有与本发明的权利要求所记载的技术思想实质上相同的构造, 并达成同样的作用效果的, 无论如何, 都含于本发明的技术范围内。

例如, 根据本发明, 进行单晶硅的制造时所使用的装置并不限定于图 2 的装置, 只要是可以在进行热氧化处理时, 在产生于环状的 OSF 的外侧的 N 区域, 且不存在通过 Cu 沉积所检测出的缺陷区域, 而且至少晶片中的

心在氧析出处理后的 BMD 密度表示为 1×10^7 个/cm³ 以上及/或者晶片寿命表示为 30 μ sec 以下的数值的高氧析出 Nv 区域的区域内育成单晶体的装置，便可以无限定地予以使用。

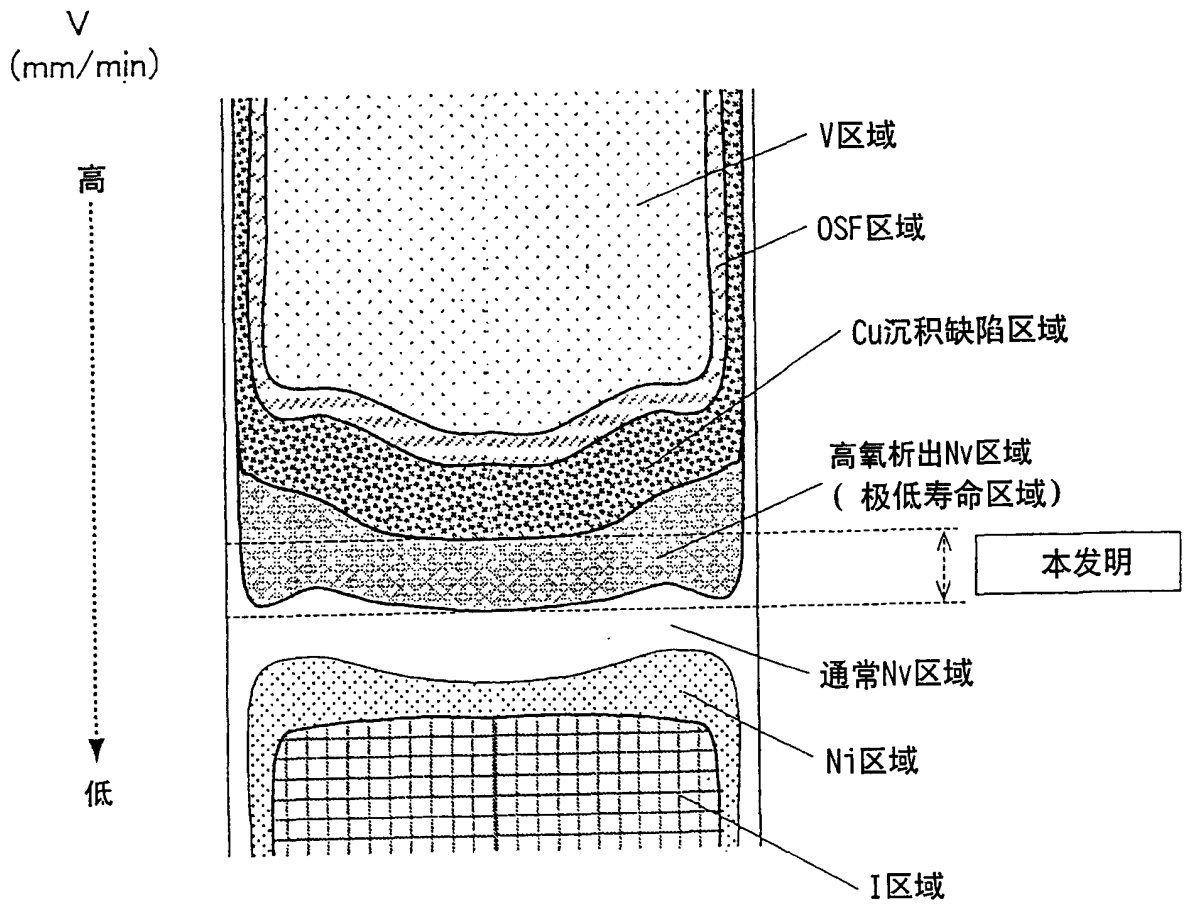


图1

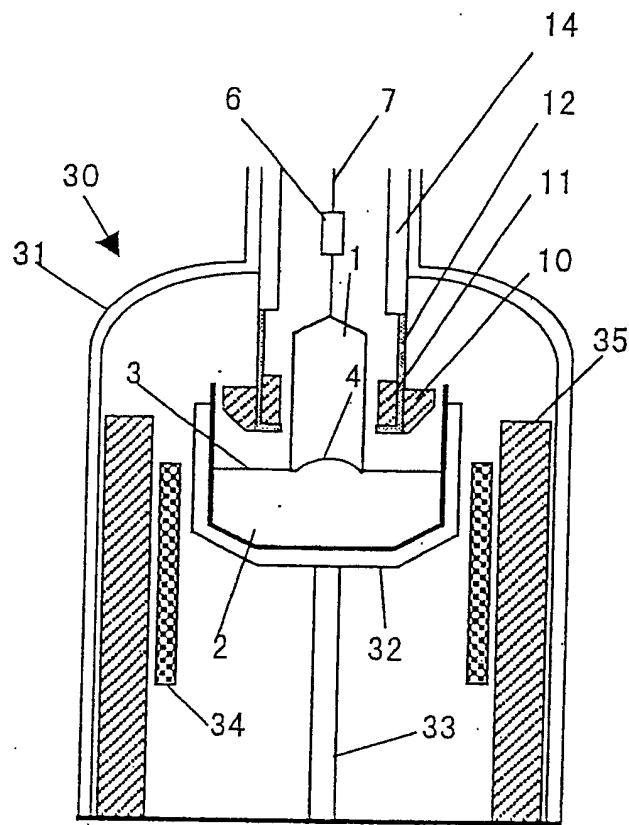


图2

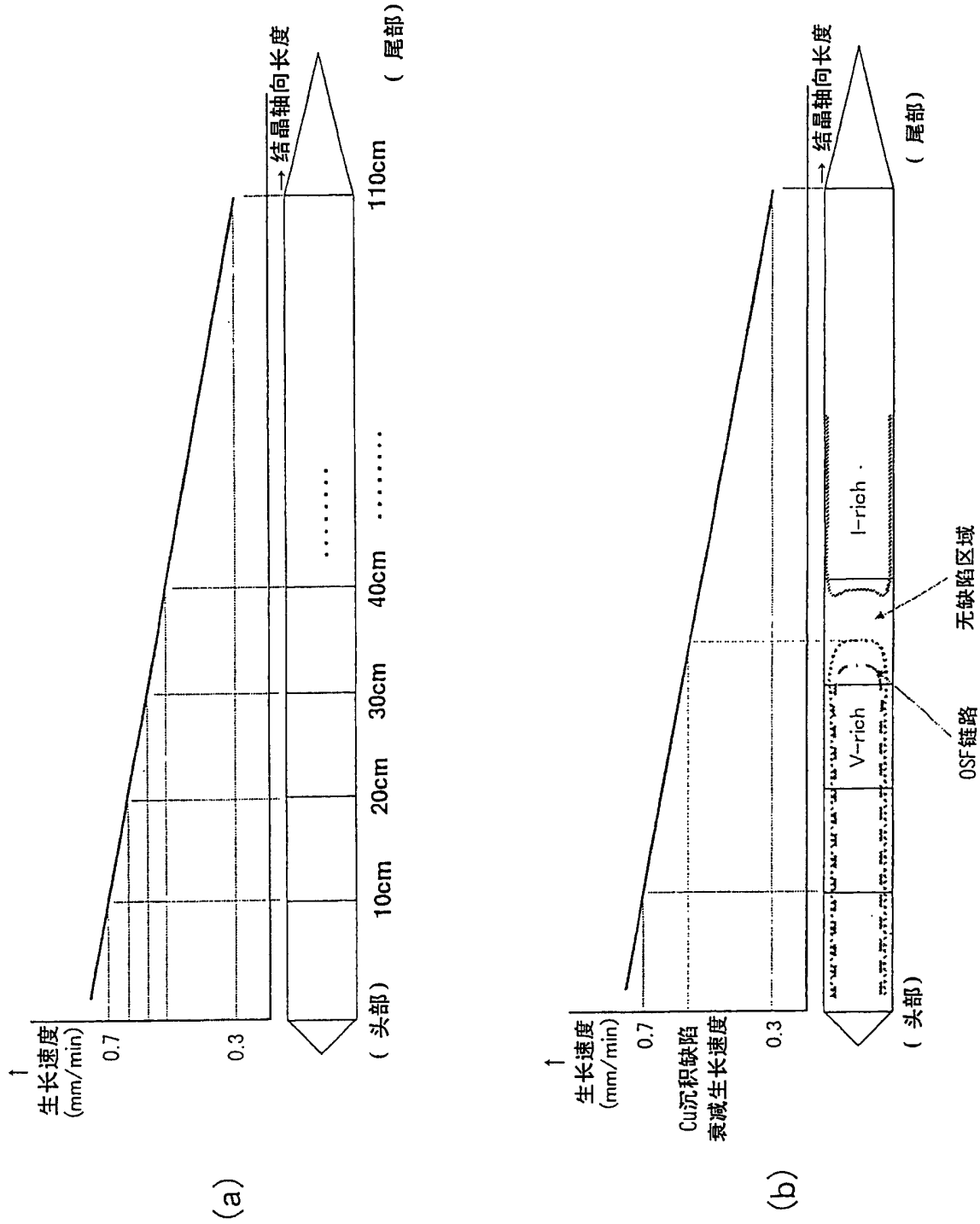


图3

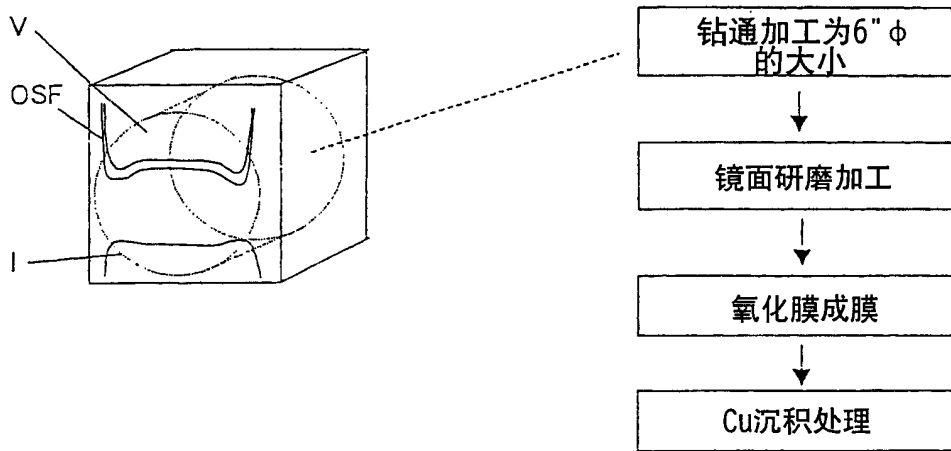


图4

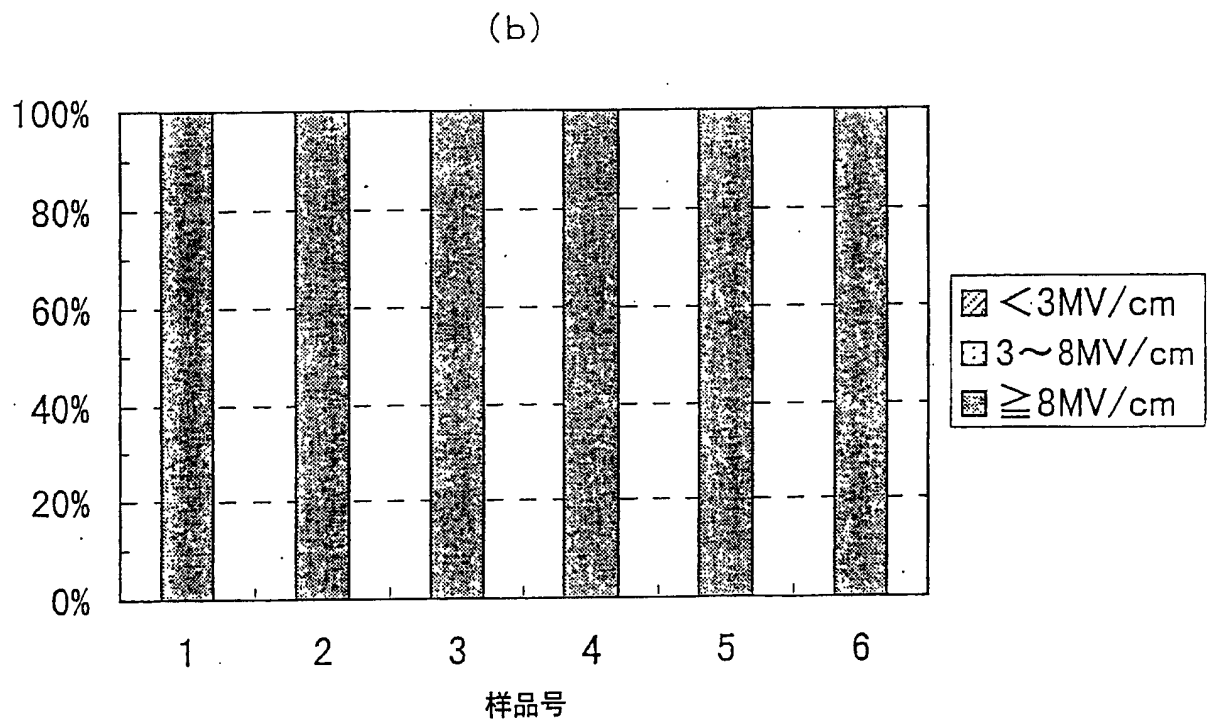
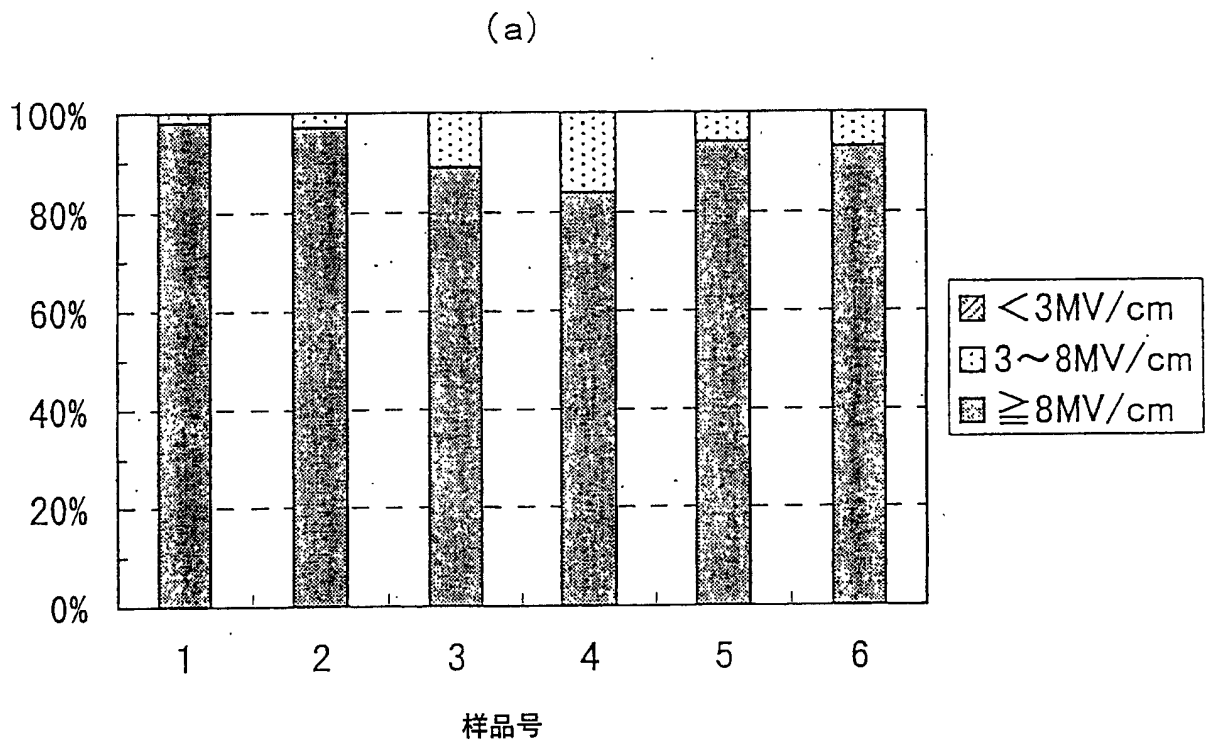


图5

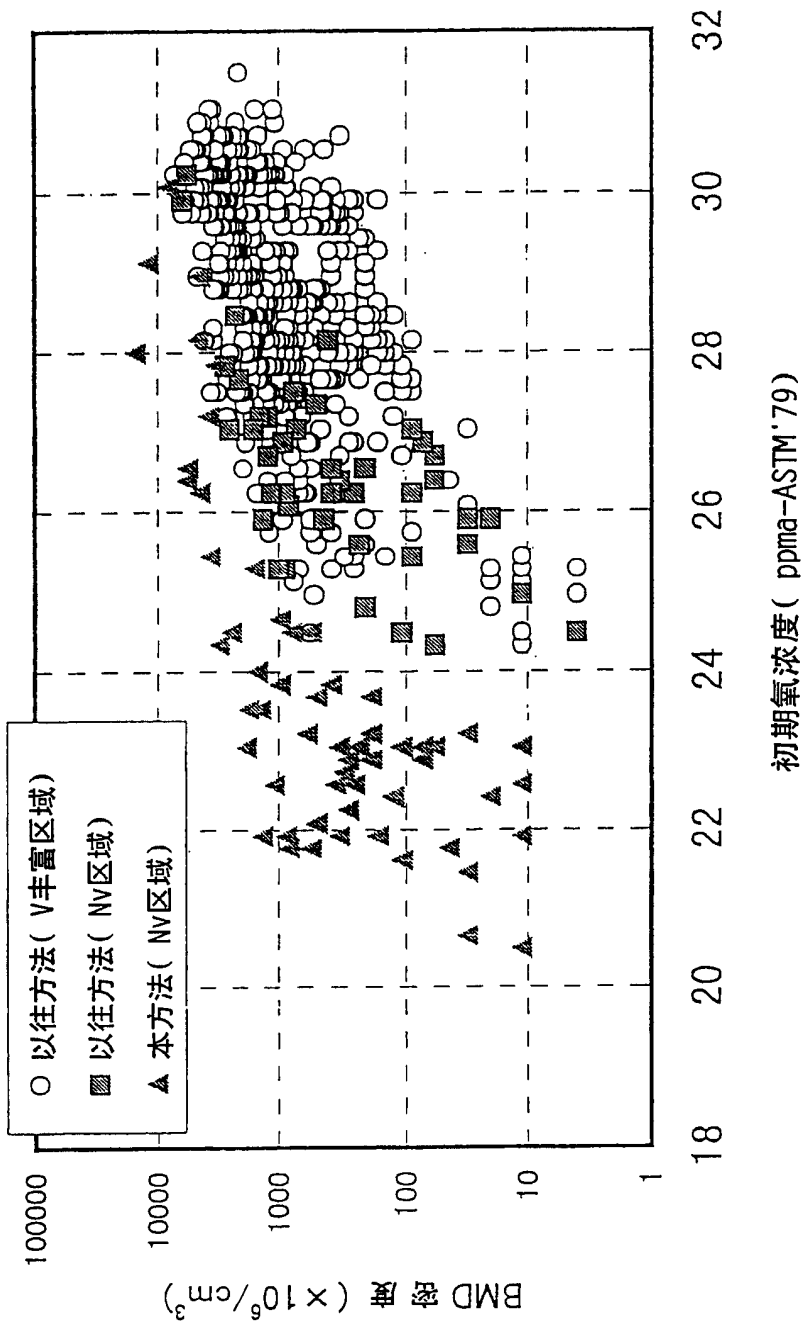


图6

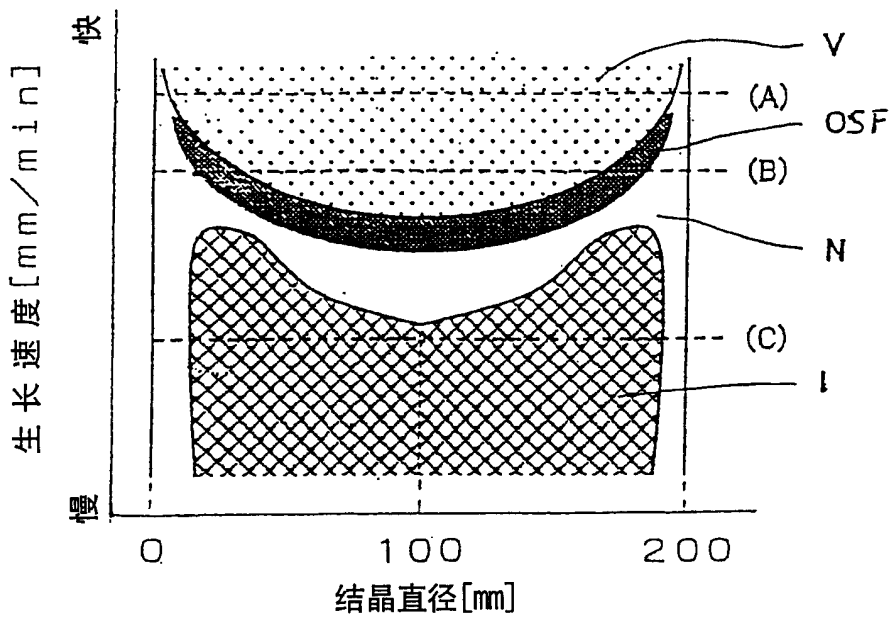


图7

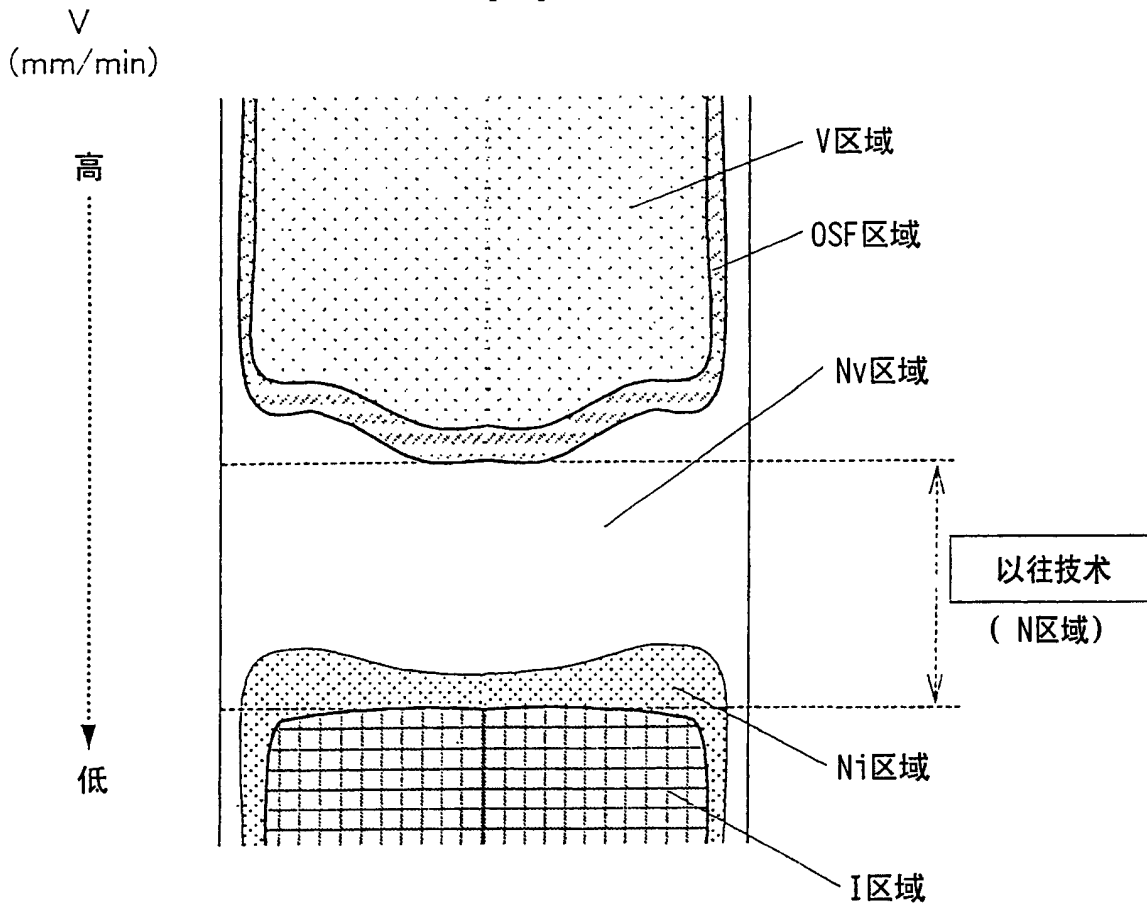


图8