

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2004/003265 A1**

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:

**C30B 29/06**

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2002/006654

(22) 国際出願日:

2002 年 7 月 1 日 (01.07.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友チタニウム株式会社 (SUMITOMO TITANIUM CORPORATION) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県尼崎市東浜町1番地 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 木崎 信吾 (KIZAKI, Shingo) [JP/JP]; 〒572-0021 大阪府寝屋川市田井町33-47 Osaka (JP). 吉野 雅樹 (YOSHINO, Masaki) [JP/JP]; 〒657-0053 兵庫県神戸市灘区六甲町3丁目3-4 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 池条 重信 (IKEJYO, Shigenobu); 〒541-0044 大阪府大阪市中央区伏見町3丁目3-3 芝川ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



A1

(54) Title: SILICON SINGLE CRYSTAL MATERIAL AND ITS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: シリコン単結晶材料とその製造方法

(57) Abstract: A method for producing a thick sheet or block of a silicon single crystal material having a desired thickness by the CZ method. The resistivity of the material is within  $\pm 10\%$  of the determined resistivity of a sample after the CZ growth and is above  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ . The thermal donors in the material are made to disappear and cracking does not occur. The method for producing a silicon single crystal having a resistivity of above  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  and containing oxygen at a concentration of above  $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  comprises a heat-treatment step of maintaining the material at a temperature from  $550^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  for about 15 minutes, a rapid-cooling step of cooling the material at  $2^\circ\text{C/sec}$  during at least the period in which the temperature decreases from  $550^\circ\text{C}$  to  $400^\circ\text{C}$  within the cooling range from the heat-treatment end temperature to  $350^\circ\text{C}$ , and a cooling step of cooling the material from the rapid-cooling end temperature to the room temperature at below  $1^\circ\text{C/sec}$ .

WO 2004/003265

[続葉有]



## (57) 要約:

この発明は、厚板やブロック材などの所要厚みを有したCZ法によるシリコン単結晶材料を、CZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の±10%以内でかつ $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以上を有し、サーマルドナーが消去されかつクラックなどが生じないで得る製造方法の提供を目的とする。この発明は、比抵抗が $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ 以上のシリコン単結晶材料を得るに際し、550°C以上、800°C以下の温度で15分以上保持する熱処理工程と、前記熱処理完了温度から350°Cの範囲のうち少なくとも550°Cから400°Cまでの範囲を $2^\circ\text{C/sec}$ 以上とする急冷工程と、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度を $1^\circ\text{C/sec}$ 以下とする冷却工程とを有するシリコン単結晶材料の製造方法である。これにより、クラックなどが発生せず、前記目的が達成できる。

## 明 細 書

### シリコン単結晶材料とその製造方法

#### 技術分野

この発明は、半導体シリコンウェーハとは異なり、厚板やブロック材などの所要厚みを有して半導体製造装置等の電極や部品等に用いられる、CZ法によるシリコン単結晶材料に係り、CZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の±10%以内でかつ $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を有する単結晶材料であって、サーマルドナーが消去されかつクラックなどが生じない特徴を有するシリコン単結晶材料とその製造方法に関する。

#### 背景技術

シリコン単結晶は、半導体ウェーハとしてばかりでなく、各種の半導体製造装置に使用される電極サポート材等として多く利用されている。シリコン単結晶は、CZ法による引上げ中に溶融した石英からの汚染のために酸素が混入し、結晶中の酸素濃度は概ね $1 \times 10^{18} \text{atoms/cc}$ 程度となる。

この酸素濃度は、半導体ウェーハ等に使用される際にプロセスの金属汚染物質をゲッタリングする目的や、ウェーハの強度保持のために必要であって、デバイスプロセスに合わせて種々の濃度範囲に制御されている。

しかしながら、シリコン単結晶中の酸素は引き上げプロセスの $500^{\circ}\text{C}$ 近傍の冷却中に空孔結合しサーマルドナーとなり、比抵抗値の異常を引き起こすことが知られている。そのため、ウェーハの場合は、いわゆるサーマルドナーが $650^{\circ}\text{C}$ 以上になると消去される性質を利用して、 $650^{\circ}\text{C}$ の加熱処理後に急冷する、いわゆるサーマルドナーキラーアニールと呼ばれる熱処理を施すことで抵抗値を正常に戻すことが可能となる。

サーマルドナーの比抵抗値への影響は、サーマルドナーの発生により見掛けのドーパント濃度が変化するために起ることが知られている。よってP型の場合は、サーマルドナーとP型ドープ材(ボロン等)の対消滅によりドーパントが減少し比抵抗値は高くなる。これとは逆にN型の場合は比抵抗値は減少する。またP型において、ドーパント濃度よりサーマルドナーの方が多い場合には、N型に反転して、場合によっては比抵抗が低下することがある。実行キャリヤー濃度CはP型、N型そして、サーマルドナーの濃度を $C_p, C_n, C_{td}$ とすると、次式で表すことができる。

$$C = C_p - C_n - C_{td}$$

P型半導体、N型半導体の場合は各々、 $C_p \ll C_n$  P型、 $C_n \ll C_p$  N型であるから、実質的には、下記式のとおりとなる。

$$C = C_p - C_{td}$$

$$C = -C_n - C_{td}$$

さて、発生しているサーマルドナー濃度 $C_{td}$ に対してドーパント濃度が十分に大きい場合、すなわち比抵抗が低い場合はサーマルドナーが無視でき、サーマルドナーキラー処理する必要がない。

また、 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の比抵抗であれば、サーマルドナーキラー処理時の残濃度あるいは再発生ドナーが無視できる。しかしながら、 $10\Omega\cdot\text{cm}$ を越える比抵抗の場合は、ドーパント濃度は数ppba以下となり、再発生するドナーを無視できなくなる。このため、 $10\Omega\cdot\text{cm}$ を超える比抵抗を有する場合はサーマルドナーキラー処理が難しくなる。

前述のようにCZ法によるシリコン単結晶は、含有酸素により比抵抗値が変動する問題があり、比抵抗値が製品の品質に影響を及ぼす場合、必ずサーマルドナーキラーアニールを必要とする。

いわゆるウェーハのようにその厚みが1mm以下である場合、従来の急冷方法を施すことで何ら問題がない。しかしながら、例えばプラズマエッチャーの

電極やその他の部品等に使用されるシリコン単結晶材料の場合は、ウェーハと異なり厚みや形状で様々な形態を取り得る。

代表的な例を示すと、部品材料の大きさは外径250mm×厚み10mmである。このような形状の場合、例えば650°Cからの急冷を実施しても、内部と外部に温度差が生じて特に内部での冷却速度の低下からサーマルドナーが発生してしまい比抵抗のずれが生じる。

このようなシリコン単結晶材料は、半導体配線用のスパッタリング用ターゲットやプラズマエッチング用電極等に用いられるが、かかる用途では目標の比抵抗から外れていると所要のスパッタリングやエッチングが実施できないため、比抵抗値は目標値の±10%以内であることが求められている。

また、単結晶シリコンは700°C近傍まで温度が低下するとともに破断応力が低下するという性質がある。このために冷却時に発生する応力によるクラックなどの問題が生じ、歩留まりの低下や品質の劣化の原因となっている。

特に比抵抗値が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の場合、ドーパント濃度が極めて少なくドナーキラーアニールの急冷の変動による比抵抗の影響が大きいため、従来、可能な限り急冷をする必要があると考えられてきたが、逆に急冷によるクラック等が発生し易く、歩留りの低下だけでなく急冷時の残留応力により半導体製造装置などへの加工中に割れるという問題を生じる。

このように比抵抗値が $10\Omega\cdot\text{cm}$ を越える場合、厚みがある塊状の単結晶シリコンのサーマル・ドナー処理は極めて難しく、現状では添加したボロン濃度から算出される比抵抗値の真値を得ることは困難であると言える。

### 発明の開示

この発明は、厚板やブロック材などの所要厚みを有したCZ法によるシリコン単結晶材料を目的とし、CZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の

±10%以内でかつ $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上を有する単結晶材料を、サーマルドナーが消去されかつクラックなどが生じないを得る製造方法の提供を目的としている。

発明者らは、サーマル・ドナーの発生温度領域と破断強度及び熱応力の関係を詳細に調査し、その発生領域は約400°C～550°Cであり、この温度領域の冷却速度が100°C/min以下の場合にサーマル・ドナーが発生することを知見した。

発明者らは、厚板やブロック材などのシリコン単結晶材料において、サーマルドナーを消去できかつクラックなどが生じない熱処理について鋭意検討した結果、サーマルドナーを消去する熱処理後の冷却時、少なくとも550°Cから400°Cまでの範囲、最も広くは前熱処理完了温度から350°Cの範囲を急冷し、急冷完了後の例えば400°Cから室温までの冷却は前記急冷速度より遅くすることで、熱処理後の比抵抗測定値がCZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の±10%以内となり、またクラックなどが発生せず、前記目的が達成できることを知見し、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、  
比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1\times 10^{17}\text{atoms/cm}^3$ 以上のSi単結晶材料を得るに際し、550°C以上、800°C以下の温度で15分以上保持する熱処理工程と、前記熱処理完了温度から350°Cの範囲のうち少なくとも550°Cから400°Cまでの範囲を $2^\circ\text{C/sec}$ 以上とする急冷工程と、  
前記急冷工程完了温度から室温までの範囲の冷却速度を $1^\circ\text{C/sec}$ 以下とする冷却工程とを有することを特徴とするシリコン単結晶材料の製造方法である。

また、この発明は、前記熱処理工程と、  
前記熱処理完了温度から350°Cの範囲のうち、550°Cから400°Cまでの範囲を含む複数の温度範囲の冷却速度を $2^\circ\text{C/sec}$ 以上の多段階とする急冷工程と、  
前記急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度を $1^\circ\text{C/sec}$ 以下とする冷却工程とを有することを特徴とするシリコン単結晶材料の製造方法である。

さらにこの発明は、比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1\times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上、厚みが5mm~50mmのシリコン単結晶材料であり、熱処理後の比抵抗測定値がCZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の±10%以内であることを特徴とするシリコン単結晶材料である。

#### 図面の説明

図1は、シリコン(Si)の熱膨張係数の温度依存性を示すグラフであり、横軸は温度(°C)、左縦軸はSi線形熱膨張係数( $\alpha \times 10^{-6}$ )、右縦軸は $d\alpha/dT(\times 10^{-9})$ を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

発明者らは、前述のごとく、サーマル・ドナーの発生温度領域と破断強度及び熱応力の関係を詳細に調査してサーマル・ドナーの発生領域は約400°C~550°Cであることを知見した。これは、図1に示すシリコンの熱膨張係数の温度依存性を示すグラフからも明かなように、上記のサーマルドナー発生領域における熱膨張係数の変化率はそれ以下に比べ小さいことが分かる。

また、発明者らは、破断応力はサーマルドナー発生領域の方が大きく、強度が強い、すなわちサーマルドナーキラー熱処理でクラックが発生するのはサーマルドナー発生領域ではなく、それ以下の温度領域であると考えた。

その結果、発明者らは、熱処理をサーマルドナー発生領域とそれ以下の温度領域に分け、冷却速度を変動させて最適化を図ることに着目し、サーマルドナーキラー処理後の冷却時、550°Cから400°Cまでの範囲を急冷する第1次冷却工程、400°Cから室温までを比較的ゆっくり冷却する第2次冷却工程を発明した。

この発明において、目的とするシリコン単結晶材料は、比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1\times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上の特性を有する材料であり、また、い

わゆる薄いシリコンウェーハではなく、材料の厚みが5mm～50mm程度のものを対象とする。材料の直径は、特に限定はなく、現在100mm以上あるいは300mm以上が得られることから、いずれのサイズのものも採用することができる。

この発明において、550°C以上、800°C以下の温度で15分以上保持する熱処理工程は、サーマルドナーを消去する熱処理であり、保持する温度域は550°C未満では長時間保持してもサーマルドナーを消去することができず、800°Cを超えると、新たな酸素折出物の生成などが懸念され比抵抗が変動する恐れがあるため、熱処理温度域は550°C～800°Cの範囲であり、好ましくは600°C～700°Cの範囲である。

保持時間は、サーマルドナーを消去するためには15分以上保持する必要があり、好ましくは30分以上であるが、60分を超えると当該効果が飽和する傾向にあることから60分以下が好ましい。

前記の処理温度までの昇温方法、昇温速度は、特段限定されず、例えば600°Cに保持する炉に当該材料を投入することもできるが、好ましくは炉に投入後、暫時昇温するとよい。熱処理雰囲気も特に限定されず、通常の大気中で処理することも可能である。

この発明において、前記のサーマルドナーを消去する熱処理後の冷却時、少なくとも550°Cから400°Cまでの範囲、最も広くはサーマルドナーキラー熱処理温度から350°Cまでの範囲を急冷することを特徴とし、その冷却速度は2°C/sec未満では、冷却中に再発生するサーマルドナーの濃度が増加するため、2°C/sec以上、好ましくは5°C/sec以上、さらには10°C/sec以上とするが、あまり速すぎると一気に350°C以下となり、クラック等を招来するため、冷却速度は当該シリコン単結晶材料の大きさや冷却方法などに応じて適宜選定するとよい。

この発明において、急冷温度範囲を550°Cから400°C、サーマルドナーキラー熱処理温度から350°Cとするのは、サーマルドナーを消去することと、クラックやスリップを発生させないためには少なくとも550°Cから400°Cの範囲を急冷する必要があり、さらに400°Cを過ぎても350°Cまで急冷することで同様効果を得ることが可能であるが、350°Cを超える範囲まで急冷すると、かかる効果を喪失するために前記範囲とする。なお、前熱処理保持温度が550°C以上であり、550°Cから400°Cのコア範囲を急冷する場合、例えば700°Cや650°Cの保持温度から550°Cまではコア範囲の急冷速度より遅い速度であっても、この発明の効果を得ることができる。

急冷方法としては、加熱炉外に取り出した後に圧空を吹きつける等の手段を採用することができ、他には、真空中でランプアニールによる加熱を行い、ランプ出力を急激に減少させることで実現できる。

また、先の熱処理温度は550°C～800°Cの範囲で選定され、所定時間保持後に冷却を開始するが、熱処理工程完了後の保持温度は、急冷工程の冷却開始温度となるが、保持温度が550°Cの場合は、550°C～400°C、あるいは550°C～350°Cの範囲を急冷するとよく、また保持温度が550°Cを超える場合、実施例に示すごとく650°Cで保持された後、650°C～400°C、または650°C～350°Cの範囲を例えば冷却速度10°C/sec以上で急冷することができる。前述のごとく保持温度が800°C高温の場合は、その保持温度から所要の温度まで降温させた後、少なくとも550°C～400°Cの範囲を2°C/sec以上で急冷することができれば、該保持温度から400°C又は350°Cまでを多段に冷却することも可能である。

例えば、熱処理炉で所定時間保持後、被処理材料を炉外に取り出し、炉外でそのまま保持あるいは別の降温炉などで所定温度まで降温させた後に、圧空を吹きつけたり、熱処理炉外に取り出して直ちに圧空を吹きつけるなど、種々の冷却、急冷方法を採用することができる。

この発明において、前記の少なくとも550°Cから400°Cまでの範囲を2°C/sec以上で急冷する工程が最も重要であり、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度は、急冷工程より遅い1°C/sec以下とする冷却工程によって、10Ω·cm以上のシリコン単結晶材料の真値を得ることができ、かつスリップやクラックの発生を防ぐことが可能となる。

従って、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度は、1°C/sec(60°C/min)以下であれば、0.5/sec(30°C/min)はもちろん、1°C/minや0.5°C/minのごとくかなり遅い冷却速度等も採用できる。

急冷完了温度から室温までの冷却方法としては、圧空を吹きつけた急冷処理後、単に放置して冷却したり、350°C程度に保持した炉に戻して炉冷したり、あるいは保温炉で炉冷した後、炉外で放冷するなど、種々採用可能で、冷却速度も1°C/sec(60°C/min)以下であれば、多段階の冷却速度を採用することも可能である。

この発明において、前述の急冷工程と急冷より遅い冷却工程の大きく2段階の冷却工程を採用するが、これらの冷却雰囲気は、大気中で行うなど特に限定されるものでないが、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気が好ましく、ランプアニールによる場合は真空中とする必要がある。

## 実 施 例

### 実施例1

CZ法で育成された外径350mmのシリコン単結晶インゴットより切り出し、厚みが5mm、10mm、20mm、35mm、50mmの5種からなる外径350mmの円板部材(P型、面方位[100])を用意した。なお、上記シリコン単結晶インゴットからスライスした1mm厚みのウェーハにサーマルドナー消去の熱処理を施した後の比抵抗値は32.1Ω·cmであった。

サーマルドナーを消去する熱処理として、650°Cで30分保持する条件を採用し、通常の抵抗加熱炉を用い、室温で炉に挿入後に650°Cまで昇温してこれを保持した。なお、雰囲気は、アルゴンガス雰囲気であった。

かかる熱処理を施した後、650°Cからそれぞれ、600°C、550°C、500°C、450°C、400°C、350°C、300°C、200°C、100°C、50°Cまでの10種の各範囲を、冷却速度が10°C/sec、5°C/sec、2°C/sec、1°C/secで冷却する4種の第1冷却工程と、前記冷却完了温度から室温の25°Cまでの各範囲を、冷却速度が2°C/sec、1°C/sec、0.5°C/sec、1°C/min、0.5°C/minで冷却する5種の第2冷却工程を施した。

第1冷却工程の2°C/sec以上の冷却速度の場合は加熱炉より取り出した円板部材に圧空量を調整して噴射し冷却を行い、また、第2冷却工程の2°C/secの場合も同様で、冷却速度が1°C/sec、0.5°C/secの場合は雰囲気調整を行う放冷により、1°C/min、0.5°C/minは炉を使用して実施した。

熱処理と2段階の冷却処理を行った後、各円板部材の比抵抗値を測定し、またクラック等の発生状況を観察した。

第1次と第2次冷却で共に2°C/sec又は1°C/secの冷却速度を採用した場合は、室温まで同じ速度で連続的に冷却を行つたことになるが、これらはいずれも材料にクラックが発生していた。また、第1次冷却速度が1°C/secの場合は、第2次冷却速度にかかわらず、全て比抵抗値が大きく変動していた。

測定、観察結果を表1に示す。なお表1は、円板部材厚みが20mm、第1冷却速度が10°C/sec、第2冷却速度が0.5°C/secの場合を示す。

表1より明らかなように、650°Cから400°C、及び650°Cから350°Cの範囲を10°C/secで冷却し、その後第2冷却速度した場合のみ、比抵抗値が前記ウエーハの比抵抗値の±10%以内でほとんど変動せずかつクラックやひびが発生していないことが分かる。

第1冷却速度×第2冷却速度が $5^{\circ}\text{C/sec} \times 1^{\circ}\text{C/sec}$ 、 $5^{\circ}\text{C/sec} \times 0.5^{\circ}\text{C/sec}$ 、 $5^{\circ}\text{C/sec} \times 1^{\circ}\text{C/min}$ 、 $5^{\circ}\text{C/sec} \times 0.5^{\circ}\text{C/min}$ 、 $2^{\circ}\text{C/sec} \times 1^{\circ}\text{C/sec}$ 、 $2^{\circ}\text{C/sec} \times 0.5^{\circ}\text{C/sec}$ 、 $2^{\circ}\text{C/sec} \times 1^{\circ}\text{C/min}$ 、 $2^{\circ}\text{C/sec} \times 0.5^{\circ}\text{C/min}$ 、のいずれの場合も表1と同傾向の結果が得られた。

次に、 $650^{\circ}\text{C}$ から炉冷した後、上記の第1次冷却の開始温度を、 $600^{\circ}\text{C}$ 、 $550^{\circ}\text{C}$ 、 $500^{\circ}\text{C}$ 、 $450^{\circ}\text{C}$ とし、それぞれ $400^{\circ}\text{C}$ 又は $350^{\circ}\text{C}$ まで $10^{\circ}\text{C/sec}$ で急冷し、その後、 $400^{\circ}\text{C}$ 又は $350^{\circ}\text{C}$ から室温まで $1^{\circ}\text{C/min}$ で冷却し、得られた各円板部材の比抵抗値を測定し、またクラック等の発生状況を観察した。

その結果、急冷の開始温度が $550^{\circ}\text{C}$ 、すなわち $550^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 又は $550^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ の場合は比抵抗値がほとんど変動しないが、他の開始温度では比抵抗値が変動していた。従って、 $650^{\circ}\text{C}$ から $400^{\circ}\text{C}$ 又は $650^{\circ}\text{C}$ から $350^{\circ}\text{C}$ までの急冷のごとく、必ず急冷時に $550^{\circ}\text{C}$ を通過し $400^{\circ}\text{C}$ あるいは $350^{\circ}\text{C}$ まで実施される必要があることが分かる。

表1

	温度領域1	冷却速度1	温度領域2	冷却速度2	比抵抗	クラック
1	650~600	10°C/sec	600~	0.5°C/sec	782Ωcm	無し
2	650~550	10°C/sec	550~	0.5°C/sec	1000Ωcm	無し
3	650~500	10°C/sec	500~	0.5°C/sec	1200Ωcm	無し
4	650~450	10°C/sec	450~	0.5°C/sec	150Ωcm	無し
5	650~400	10°C/sec	400~	0.5°C/sec	32.3Ωcm	無し
6	650~350	10°C/sec	350~	0.5°C/sec	32.0Ωcm	無し
7	650~300	10°C/sec	300~	0.5°C/sec	31.8Ωcm	スリップ
8	650~200	10°C/sec	200~	0.5°C/sec	32.2Ωcm	有り
9	650~100	10°C/sec	100~	0.5°C/sec	32.3Ωcm	割れ
10	650~50	10°C/sec	50~	0.5°C/sec	32.3Ωcm	割れ

## 実施例2

実施例1において、厚みが35mm、50mmの2種の外径350mmの円板部材(P型、面方位[100])を用い、サーマルドナーを消去する熱処理として、同じ抵抗加熱炉を用い、750°Cで30分保持する条件で実施した。

前記熱処理完了後、750°Cから550°Cまでを5°C/sec、550°Cから350°Cまでを10°C/secの冷却速度で急冷した。次いで、350°Cから室温までを1°C/minの冷却速度で冷却した。得られた各円板部材の比抵抗値を測定し、またクラック等の発生状況を観察した。

その結果、いずれの材料も比抵抗値がほとんど変動せず、かつクラックやひびなどの発生は認められない健全なものであった。

### 産業上の利用可能性

この発明によると、プラズマエッチャーハーの電極やその他の部品等に使用される厚板やブロック材などの所要厚みを有したCZ法によるシリコン単結晶材料を得るに際し、サマールドナーキラー処理後に、特定温度範囲の急冷とそれより早い2段階の冷却工程を実施するという、簡単な方法により、CZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の±10%以内でかつ $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の特性を有し、かつサーマルドナーが消去され、製造時や使用時にクラックなどが生じない、極めて健全なシリコン単結晶材料を容易に得ることが可能となる。

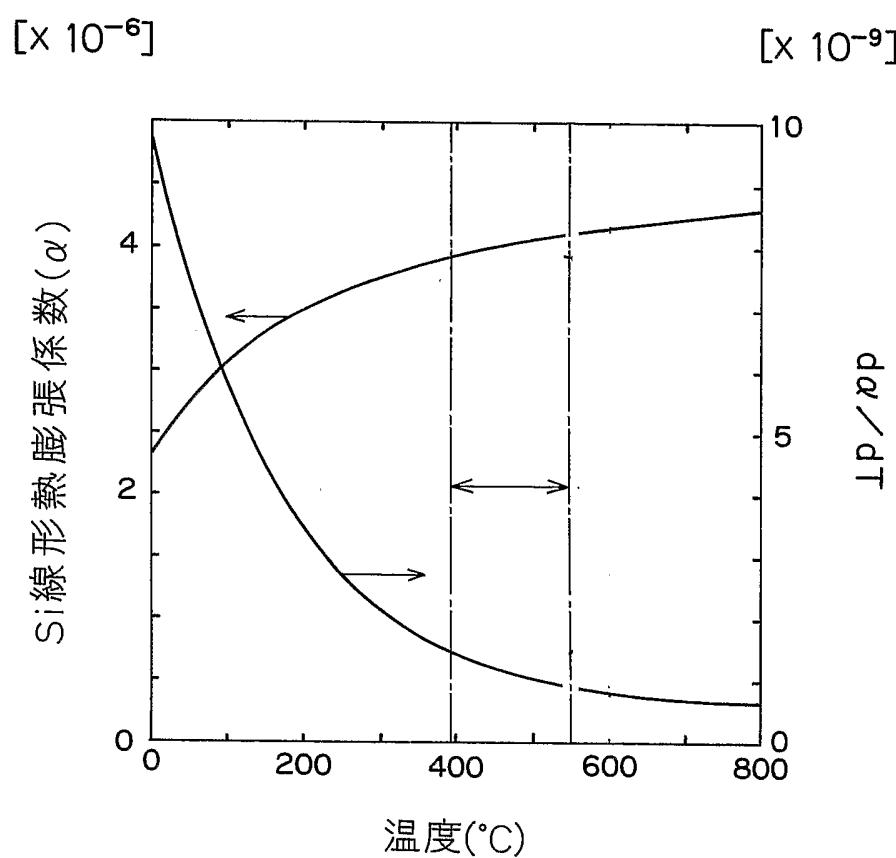
## 請求の範囲

1. 比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1\times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上のシリコン単結晶材料を得るに際し、550°C以上、800°C以下の温度で15分以上保持する熱処理工程と、前記熱処理完了温度から350°Cの範囲のうち少なくとも550°Cから400°Cまでの範囲を $2^\circ\text{C/sec}$ 以上とする急冷工程と、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度を $1^\circ\text{C/sec}$ 以下とする冷却工程とを有するシリコン単結晶材料の製造方法。
2. 比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1\times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上のシリコン単結晶材料を得るに際し、550°C以上、800°C以下の温度で15分以上保持する熱処理工程と、前記熱処理完了温度から350°Cの範囲のうち、550°Cから400°Cまでの範囲を含む複数の温度範囲の冷却速度を $2^\circ\text{C/sec}$ 以上の多段階とする急冷工程と、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度を $1^\circ\text{C/sec}$ 以下とする冷却工程とを有するシリコン単結晶材料の製造方法。
3. 热処理工程の温度が、600°C以上、700°C以下である請求項1又は請求項2に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。
4. 热処理工程の保持時間が、60分以下である請求項1又は請求項2に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。
5. 急冷工程の冷却速度が、 $10^\circ\text{C/sec}$ 以上である請求項1又は請求項2に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。
6. 急冷工程が、650°Cから350°Cの範囲を冷却速度 $10^\circ\text{C/sec}$ 以上で急冷する工程である請求項1に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。

7. 冷却工程が、急冷完了温度から室温までの範囲を冷却速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下で冷却する工程である請求項1に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。
8. 材料の厚みが、5mm~50mmである請求項1に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。
9. 比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1\times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上、厚みが5mm~50mmのSi単結晶材料であり、熱処理後の比抵抗測定値がCZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の±10%以内であるシリコン単結晶材料。

1 / 1

図1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06654

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C30B1/00-35/00, H01L21/322

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 391709 A2 (Nippon Steel Corp. et al.), 10 October, 1990 (10.10.90), Claims 1 to 10; table 3 & JP 2-263793 A & US 5373804 A	9
A	JP 59-190300 A (Hitachi, Ltd.), 29 October, 1984 (29.10.84), (Family: none)	1-8
A	US 5449883 A (Mitsubishi Materials Corp. et al.), 12 September, 1995 (12.09.95), & JP 6-104269 A & EP 582039 A1	1-8
A	JP 9-283495 A (Sony Corp.), 31 October, 1997 (31.10.97), (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 July, 2002 (26.07.02)

Date of mailing of the international search report  
06 August, 2002 (06.08.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06654

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6086670 A (Sumitomo Sitix Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), & JP 11-186121 A	9
A	JP 5-208892 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 20 August, 1993 (20.08.93), (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl. 7 C30B 29/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl. 7 C30B 1/00-35/00, H01L 21/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）  
CAS ONLINE, WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 391709 A2 (NIPPON STEEL CORPORATION 外1名) 1990.10.10 請求項1-10, 表3 & JP 2-263793 A & US 5373804 A	9
A		1-8
A	JP 59-190300 A (株式会社日立製作所) 1984.10.29 (ファミリーなし)	1-8
A	US 5449883 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION 外1名) 1995.09.12 & JP 6-104269 A & EP 582039 A1	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.07.02

国際調査報告の発送日

06.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

平塚 政宏

4G 2927



電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 9-283495 A (ソニー株式会社) 1997.10.31 (ファミリーなし)	1-8
A	US 6086670 A (SUMITOMO SITIX CORPORATION) 2000.07.11 & JP 11-186121 A	9
A	JP 5-208892 A (信越半導体株式会社) 1993.08.20 (ファミリーなし)	9