

# 公告本

I241365

申請日期	89. 3. 15
案 號	89104584
類 別	C30B15/10

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	用於晶體成長製程中之熔融矽的鋇摻雜
	英 文	BARIUM DOPING OF MOLTEN SILICON FOR USE IN CRYSTAL GROWING PROCESS
二、發明 創作人	姓 名	1. 理查 J. 菲利普 2. 史帝夫 J. 卡爾特那 3. 約漢 D. 霍爾德
	國 籍	均美國
	住、居所	均美國米蘇里州聖彼得斯市珍珠大道501號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商MEMC電子材料公司
	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
	代 表 人 姓 名	大衛 I. 葛蘭

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(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:	, <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
美國	1999年03月15日	60/124,400	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
美國	2000年03月08日	09/521,288	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 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

本發明係關於一種摻雜熔融矽以供使用於晶體成長製程之方法。更特定言之，本發明係關於一種以鋇摻雜熔融矽，以與含有極低含量不溶於矽之氣體及 / 或一或多個鎢摻雜層之矽石坩堝合併使用，以致此鋇摻雜劑會造成薄反玻化矽石層，於多晶矽溶解期間及在整個鑄錠成長製程中，於內側坩堝壁上形成，而不會有顯著鋇摻雜劑摻入成長中鑄錠內之方法。

在藉由卓克拉斯基(Czochralski)方法成長之單晶矽製造中，係首先使多晶矽在石英坩堝內溶解。在多晶矽已溶解且溫度達成平衡後，使種晶浸泡在熔融體中，及接著抽取以形成單晶矽鑄錠，同時使石英坩堝旋轉。由於在鑄錠成長期間所達成之極端高溫度，故當鑄錠成長時，石英坩堝壁會慢慢地在坩堝-熔融體界面處溶解。使用玻璃狀矽石坩堝所伴隨之一項缺點，係為以下事實，在坩堝內部表面上之污染物，於多晶矽溶解且單晶鑄錠成長時，可成核及促進白矽石島狀物在玻璃狀矽石表面上形成(此等島狀物係大致上集中在污染位置附近)。白矽石島狀物可在溶解期間鑽蝕，並以粒子釋出而進入矽熔融體中，造成位錯在矽鑄錠中形成。此等白矽石島狀物可由於例如在玻璃狀矽石與白矽石間之界面處，所形成之低熔點共熔液體之作用，而造成鑽蝕，如 Liu 等人，"液態矽與玻璃狀矽石間之反應"，J. Mater. Res., 7(2), 第 352 頁(1992)中所述者。

為減少被釋入熔融體中之污染物量，使用於晶體成長之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 2 )

矽石坩堝，通常具有兩個不同區帶。此坩堝中與支撐坩堝之石墨機制接觸之外部區帶，含有高密度氣泡，以調節輻射熱傳遞至熔融體與晶體。內部區帶含有減少之氣泡層，常被稱為透明層或不含氣泡層。此內層並非完全不含氣泡，且在曝露於晶體成長之典型溫度時，接近坩堝表面之經溶解或捕獲氣體可在坩堝表面上形成氣泡，並釋入矽熔融體中。氣泡之釋出，歷經長期時間，可造成坩堝內層降解及在成長中鑄錠內之空隙。此降解係為晶體成長之時間限制因素，並可能造成零位錯結構之損失，或物理缺陷，譬如在已成長晶體中之大光點缺陷。

此項技藝中已知各種研究途徑，經由使矽石 / 矽界面安定化，或者增加坩堝表面內之氣泡安定性，改良坩堝內層之耐久性，以減少污染物產生。一些研究途徑包括藉由控制內層之氫氧化物含量低於某一數值，以改良安定性 (Matsumura 日本專利申請案 08-169798)，經由使預成形之矽石管 (內層) 熔合至背襯層 (氣泡複合物)，形成雙層結構 (Watanabe 等人之日本專利申請案 08-333124)，及使坩堝在氫氣層中，於高壓下回火，以使氫摻入矽石中，以致在矽石曝露於熔融體及接著溶解時，氫係被摻入矽晶體中，以減少疊積缺陷。

此外，其他研究途徑已嘗試在引進多晶矽及加熱之前，利用預先塗敷至坩堝表面之反玻化促進劑塗層，以改良矽石之耐久性，以減少或排除被坩堝產生之污染物進入熔融體及 / 或晶體中 (Hansen 等人之 EP 0748885A1, EP 0753605A1)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 3 )

在多晶矽熔解時，於矽熔融體存在下，在整個晶體拉取製程中，此等塗層會造成反玻化矽石表面形成。

雖然已進行數種嘗試，以改良坩堝性能，及在鑄錠成長製程期間減少熔融體之污染，但此等嘗試，在排除所有被坩堝產生之污染物上，迄今均未完全成功。因此，此項技藝中仍然需要一種能夠產生具有低污染物與缺陷程度之鑄錠之經改良坩堝。

### 發明摘述

因此，在本發明之目的中，係準備製造鑄錠成長用之經改良矽熔融體；以矽熔融體摻雜含量為基準，準備製造具有經控制反玻化層厚度之坩堝；準備在坩堝表面上，對不同摻雜劑含量，提供反玻化矽石之連續薄膜，而不會在反玻化界面處形成橫向斷裂；及準備一種製備矽 / 鋇合金之方法。

因此，簡言之，本發明係針對一種在矽石坩堝中製備矽熔融體以供成長單一矽鑄錠之方法。此方法包括首先添加多晶矽至具有底壁與側壁構造之坩堝中。此坩堝含有低於約 0.5% 不溶於矽之氣體。使多晶矽熔解，以形成熔融團塊，然後以鋇摻雜，以在與熔融團塊接觸之坩堝內側表面上，形成一層反玻化矽石。

本發明進一步針對一種在矽石坩堝中製備矽熔融體以供成長單一矽鑄錠之方法。此方法包括首先添加多晶矽與鋇至具有底壁與側壁構造並含有低於約 0.5% 不溶於矽之氣體之坩堝中。使多晶矽熔解，以在坩堝中形成熔融矽團塊。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明(6)

開始造成與熔融體接觸之內側表面反玻化。由於坩堝之反玻化作用並非在多晶矽與鋇摻雜劑加熱時同時發生，故譬如氫之氣體，其不溶於被包含在坩堝基質中之矽，可自坩堝表面逃逸，並在摻入成長鑄錠中之前離開熔融體，成為空隙缺陷。在將鋇摻雜之矽加入矽石坩堝中，及熔解而造成反玻化層於坩堝表面上形成後，即成長出單晶矽。數種使晶體成長之方法，係為此項技藝中所習知，譬如在美國專利3,953,281及美國專利5,443,034中所述者。

根據本發明係使用鋇或含鋇組成物，在矽熔融體中作為摻雜劑，以在多晶矽熔解期間及在單一矽鑄錠成長期間，促進矽石表面之反玻化作用。可作為摻雜劑使用之適當鋇組成物，包括例如鋇之氧化物、碳酸鹽、矽酸鹽、醋酸鹽、矽化物、氫化物、氯化物、氫氧化物及草酸鹽。鋇可呈元素、離子形式，或作成與有機離子之離子對。較佳鋇化合物包括氫氧化鋇、碳酸鋇及氧化矽鋇。使用本發明之鋇摻雜劑，致使鋇大量摻入成長晶體本體中之情況不會發生，且晶體性質，譬如氧引致之疊積缺陷、點缺陷群集體、少部份載流子壽命及閘極氧化物完整性，均不受影響。較佳情況是，不超過約5 ppbw，較佳為不超過約3 ppbw，又更佳為不超過約2 ppbw，被摻入成長晶體之本體中。

在本發明之一項具體實施例中，引進鋇摻雜劑至矽熔融體中，以在坩堝中製備經摻雜之矽熔融體，係藉助於將呈固體形式而與多晶矽形成合金之摻雜劑，添加至矽石坩堝中。於本文中使用了"合金"或"形成合金"術語，係指由兩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明 ( 7 )

種或更多種金屬("金屬間"化合物)，一種金屬與一種金屬化合物，或兩種金屬化合物所組成之物質。鋇 / 矽為一種供使用於本發明中之合金實例。於鋇 / 矽合金中，在較低鋇濃度下，鋇係實質上溶於矽基質中，且於鋇與矽之間實質上無直接化學反應發生。當鋇在鋇 / 矽合金中之量增加時，即達到鋇在矽中之溶解極限，且在合金中形成鋇 / 矽化學化合物，譬如  $BaSi_2$  與  $BaSi$ 。因此，在較高鋇濃度下，鋇 / 矽合金可包含兩種成份：經溶解之鋇在矽中，及鋇 / 矽化學化合物。

於本發明中使用之合金，可使用例如感應溶解爐製備。首先將粒狀、碎塊狀或粒狀與碎塊狀混合之多晶矽，裝填至爐中，並在適當溫度下溶解。一旦熔融多晶矽之溫度達成平衡，立即將適當量之摻雜劑添加至熔融矽中。將矽 / 鋇摻雜劑混合物充分攪拌及混合。最後，移除熱，並使混合物固化，以產生根據本發明之經摻雜多晶矽合金，以供使用於成長單晶矽鑄錠。熟諳此藝者將明瞭的是，可將已形成合金之多晶矽直接添加至矽石坩堝中以進行溶解，或可與若干量之原始多晶矽混合，以適當地調整鋇摻雜劑進入熔融體中之量，以控制矽石表面之反玻化作用。

在一項替代具體實施例中，本發明鋇摻雜熔融矽之製備，可經由直接添加鋇至含有熔融多晶矽之坩堝中而達成。在此項具體實施例中，係首先使碎塊狀、粒狀或碎塊狀與粒狀混合之多晶矽，在位於晶體成長裝置中之坩堝內溶解。在坩堝中已溶解矽之溫度已達成平衡後，將鋇直接添加

(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 )

至已熔解矽中，並開始進行鑄錠成長製程。或者，可同時添加多晶矽與摻雜劑，然後一起熔解。此等具體實施例會造成矽石之反玻化層在晶體成長製程中，比上述合金型摻雜作用稍後在坩堝上形成。對相同摻雜程度而言，合金型摻雜作用會造成矽石表面之較快反玻化作用，因摻雜劑係存在於整個矽熔解製程中，允許反玻化作用較早開始。矽熔解後之摻雜作用，會造成矽石之較慢反玻化作用，因為此反應之動力學較緩慢，而這是因其花費較多時間使摻雜劑與多晶矽混合，及達到矽石表面。

欲與多晶矽形成合金，及在鑄錠成長之前，於晶體成長裝置中被熔解或直接添加至已熔融多晶矽中之鋇或含鋇組成物，其量應致使反玻化矽石之薄連續層，在與經摻雜熔融矽接觸之坩堝壁上形成。反玻化矽石之薄連續層允許層中之應力相等地分佈於整個層中，造成實質上無裂紋表面。此連續層允許空隙自坩堝表面釋出，此係由於晶體成長期間之成形動力學速率所致，且因此減少空隙缺陷併入成長鑄錠中。鋇摻雜劑在熔融矽中為產生薄連續無裂紋表面所必須之量，係依坩堝大小而改變。本發明可用於建立具所有坩堝大小之反玻化層，包括但不限於14英吋至32英吋坩堝。單一或雙重分室坩堝，亦在本發明之範圍內。達成反玻化作用所必須之鋇量，係為所使用拉取製程及熱區帶構造與型態之函數。熱區帶之一般特徵為"習用"熱區帶或"先進"熱區帶。習用熱區帶典型上係使用於比先進熱區帶較熱約50與約150°C間之溫度下。先進熱區帶通常係經更良

(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 )

矽熔融體與石墨基座存在下，此等結晶核會成長而匯合，意即連續陶瓷殼層係在坩堝上形成，增加坩堝之機械強度，及降低其與石墨載體之反應性。

適用於塗覆坩堝外部表面之反玻化促進劑，包括鹼土金屬氧化物、碳酸鹽、氫氧化物、草酸鹽、矽酸鹽、氟化物、氯化物及過氧化物，三氧化硼與五氧化二磷。亦可使用其他反玻化促進劑，譬如二氧化鈦、二氧化鋯、氧化鐵，鹼土金屬陽離子與有機陰離子之離子對，包括鹼土金屬甲酸鹽、醋酸鹽、丙酸鹽、柳酸鹽、硬脂酸鹽及酒石酸鹽，以及含有過渡金屬、耐火金屬、銅系元素或鈳系元素之促進劑，惟並非較佳，以塗覆外部表面。

反玻化促進劑較佳為鹼土金屬，選自包括鈣、鋇、鎂、鋇及鉍。此鹼土金屬可呈會黏附至坩堝表面之任何形式。此鹼土金屬可呈元素(例如Ba)、自由離子(例如Ba<sup>2+</sup>)形式，或與有機陰離子之離子對，譬如氧化物、氫氧化物、過氧化物、碳酸鹽、矽酸鹽、草酸鹽、甲酸鹽、醋酸鹽、丙酸鹽、柳酸鹽、硬脂酸鹽、酒石酸鹽、氟或氯。反玻化促進劑較佳為鹼土金屬之氧化物、氫氧化物、碳酸鹽或矽酸鹽。

此外部塗層必須含有足夠反玻化促進劑，以使已實質上反玻化之矽石層成核。每一千平方公分至少約0.10 mM 鹼土金屬之濃度，通常提供能夠促進反玻化作用之均勻塗層。經外部塗覆之坩堝，較佳係具有鹼土金屬濃度範圍為約0.10 mM/1000 平方公分至約1.2 mM/1000 平方公分，且更佳範

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 11 )

圍為約 0.30 mM/1000 平方公分至約 0.60 mM/1000 平方公分。此外部坩堝表面可藉由會沉積反玻化促進劑至表面上之任何方法塗覆，譬如濕透塗覆或噴塗製程。

在一項替代具體實施例中，可將本發明之經摻雜熔融矽，與含有極低量不溶於矽之氣體之坩堝合併使用(參閱美國專利 5,913,975，併於本文供參考)。此種坩堝有助於降低因不溶性氣體所造成之缺陷，該不溶性氣體譬如氫，其可在鑄錠成長期間，自坩堝逃逸。

此含有極低含量不溶於矽之氣體之坩堝，係經由在具有減量不溶性氣體(譬如氫)之氣層中，使坩堝熔合而製成。經由在此類型氣層中，使坩堝熔合，則在坩堝基質中形成之氣泡具有減低含量之不溶性氣體，譬如氫。因此，在晶體成長期間坩堝溶解時，當氣泡被釋入熔融體中時，會在晶體中造成晶體空隙缺陷之不溶性氣體，係被降至最低或排除。

圍繞著用以使坩堝熔合之裝置之氣層，係含有低於約 0.5%，更佳為低於約 0.1%，且最佳為低於約 0.01% 不溶於矽之氣體。於本文中使用的"不溶於矽"一詞，係意謂此氣體與液體矽為實質上非反應性，且能夠在液體矽中留存，而無顯著溶解。適當氣層可包括合成空氣、氮與氧之混合物或純氮。

在一項替代具體實施例中，本發明之經摻雜熔融矽，可與具有一或多個鎢摻雜層之坩堝合併使用。此等層表現得類似且可能就是不含氣泡。當本發明之經摻雜熔融矽與鎢

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

摻雜層合併使用於內側表面上時，反玻化層伴隨著降低氣泡層，會減少污染物在熔融體中之量。在外側坩堝表面上之鎢摻雜層，可強化坩堝及降低其反應性。令人驚訝的是，在石英基質中之鎢摻雜劑，會造成石英坩堝之經處理表面中之氣泡陷縮，且不會在後續熱使用期間再形成，而不會使鎢自坩堝表面向外擴散，或污染成長中之鑄錠，否則其可能造成零位錯成長之損失及 / 或晶體品質之降低。

現在參考圖 1，其係顯示裝置 2，用以使鎢摻雜劑回火，進入根據本發明坩堝 4 之內側表面中。再一次參考圖 1，裝置 2 包括水平承載桌 10，連接至電源 (未示出) 之電導線 12 與 14，連接至惰性氣體來源 (未示出) 之惰性氣體入口管線 16，惰性氣體出口線條 18 及鎢來源 20。此惰性氣體會移動氧離開鎢來源，以減少此來源不想要之氧化作用及固態氧化物之形成。適當惰性氣體可包括例如氫、氮、氬等。水平承載桌 10 係支撐欲被處理之坩堝，並可由例如不銹鋼、玻璃或陶瓷組成。承載桌 10 具有鑽入其表面中之孔洞 22 與 24，以允許惰性氣體入口管線 16 與惰性氣體出口線條 18 通過至環繞欲被處理坩堝之環境。承載桌 10 亦具有被鑽入其表面中之孔洞 26 與 28，以允許電線 12 與 14 通過至鎢來源 20。

在將電導線 12 與 14 供電以加熱鎢來源 20 時，鎢蒸氣即在坩堝內部產生。在加熱鎢來源 20 及產生鎢蒸氣之前，使惰性氣體經過惰性氣體入口管線 16，引進圍繞著鎢來源 20 之環境中。惰性氣體係在整個加熱該來源及產生鎢蒸氣期間，持續引進圍繞著鎢來源 20 之環境中。惰性氣體係經過惰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 13 )

性氣體出口線條 18，移離圍繞著鎢來源之環境。圍繞著鎢來源 20 環境之此種連續滌氣，會從圍繞著鎢來源 20 之環境中，實質上移除所有氧。滌氣用氣體之流量，應致使其足以實質上移除所有氧，因此實質上消除固態氧化物之形成。應注意的是，熟諳此藝者將明瞭可在坩堝與承載桌之間使用少量密封劑，譬如真空油脂、聚矽氧或另一種適當密封劑，以確保進入圍繞著鎢來源之環境中之氧量被降低。亦可使用減壓以替代或併用惰性氣體，以降低鎢來源區域中之氧濃度。

在實質上無氧環境中，藉由受熱之鎢來源產生之蒸氣態鎢，會擴散至坩堝之內側表面中。將鎢來源加熱至增加之溫度，其依次會增加內側表面上之溫度，以幫助擴散。通常係將坩堝之內側表面曝露至蒸氣態鎢，歷經約 1 小時與約 10 小時之間，更佳為約 2 小時與約 8 小時之間，又更佳為約 4 小時與約 6 小時之間，且最佳為約 5 小時之時間，以產生鎢摻雜層，其含有不低於約 100 ppba (每十億份原子之份數) 鎢，較佳為不低於約 200 ppba 鎢，且最佳為不低於約 300 ppba 鎢，在坩堝之內側表面上。此鎢係擴散至內側表面中，達約 0.1 毫米與約 4 毫米之間，以在該表面上產生鎢摻雜層，具有之深度等於所擴散鎢之深度。鎢可擴散至所有大小之坩堝中，以改良性能。熟諳此藝者應明瞭的是，鎢可經回火而更深入內側表面中，若有商業需要則回火一段較長時間。在使用於晶體成長製程中時，此鎢摻雜層表現得就像且可能就是不含氣泡層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

熟諳此藝者亦明瞭的是，經回火之鎢將不會在坩堝中產生激烈轉變，例如從 100 ppba 至 0 ppba。當鎢被回火而進入表面中時，即產生梯度，且雖然產生具有厚度為例如 4 毫米之鎢摻雜層，但一部份鎢會擴散至坩堝中超過 4 毫米範圍。

當於本文中使用时，不含氣泡層一詞可意謂此層完全不含氣泡，或其實質上不含氣泡。用以鑒定石英坩堝中氣泡之現行分析檢測方法，能夠對於數毫米之譜之大視界，檢出具有直徑約 15 微米之氣泡。當鎢經回火而進入根據本發明坩堝之內側表面中，達約 0.1 毫米與約 4 毫米間之深度時，含有此鎢之區域每立方毫米具有 0 個具直徑至少約 15 微米之氣泡。同樣地，在鑄錠成長製程典型之熱循環後，此坩堝每立方毫米含有 0 個具有直徑至少約 15 微米之氣泡。熟諳此藝者應明瞭的是，當分析檢測方法改良，且具有較小直徑之氣泡可被確認時，被回火而進入坩堝表面中之鎢量，較佳係據以作調整，以達成無可測得之氣泡在鎢摻雜區域中之程度，如上文所討論者。

在將具有鎢摻雜層之坩堝接著使用於晶體拉取製程中時，由於鑄錠成長所必須之極端條件，故坩堝被慢慢地溶入矽熔融體中。因此，位於被溶入熔融體中之石英基質內之鎢，會進入矽熔融體中。但是，已証實鎢不會以可測得之量進入成長中之鑄錠內。其理由似乎是雙重的。首先，由於需要此種低量鎢被回火進入坩堝中，以達成所要之作用，故不會有大量鎢存在於熔融體中。其次，由於鎢具有低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 16 )

來源之加熱期間，將圍繞兩個鎢來源之區域連續以惰性氣體滌氣，以使存在之氧降至最低，並減少來源氧化及固態氧化物形成之可能性。

為使鎢回火進入坩堝之外側表面中，故使第二個鎢來源供電並加熱。通常係使坩堝之外側表面曝露至蒸氣態鎢，歷經約1小時與約10小時之間，更佳為約2小時與約8小時之間，又更佳為約4小時與約6小時之間，且最佳為約5小時之時間，以產生鎢摻雜層，其含有不低於約100 ppba 鎢，較佳為不低於約200 ppba 鎢，且最佳為不低於約300 ppba 鎢，進入坩堝之外側表面中。此鎢係擴散進入外側表面中，達約0.1毫米與約6毫米之間，以在該表面上產生鎢摻雜層，其具有之深度等於經擴散鎢之深度。含有鎢之區域每立方毫米具有0個具直徑至少約15微米之氣泡。

熟諳此藝者應明白的是，可以只將坩堝之外側表面進行處理，以產生具有經回火之鎢只進入外側表面中之坩堝。此種鎢摻雜層只在外側表面上產生之情況，可利用圖3中所說明之裝置達成，其方式是僅只是使第二個來源供電，歷經所要之時間。在此具體實施例中，只外側表面經回火，因為用以處理內側表面之鎢來源並未被供電。

在本發明之一項替代具體實施例中，於製備鎢摻雜之多晶矽並裝填坩堝之前，可利用含有鎢之金屬有機化合物，使鎢回火進入石英坩堝之內側表面、外側表面或內側與外側表面兩者之中。在此具體實施例中，金屬有機化合物係為鎢化合物在有機溶劑中之溶液。將此化合物塗敷至坩堝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

之內側表面、外側表面或內側與外側表面兩者上，達約500與約2000埃間之厚度，並使其乾燥。接著，利用矽膠，塗敷一層矽石至該經處理之坩堝，其會乾燥而形成矽石層。可重複矽膠鋪層，以形成數層。然後，使坩堝在約550°C與約900°C間之溫度下回火，歷經約1與約10小時之時間，以在兩層之間互擴散，以致使矽石基質之物理結構改變，而造成氣泡陷縮，如上述此係由於增加氣體溶解度所致。在回火期間，至少約100 ppba 鎢被擴散至坩堝表面中，且有機成份被蒸發。

在上述鋪層步驟之一項替代具體實施例中，可使用矽石與鎢成份之混合，其係使用適當先質溶液，譬如異丙醇鎢與原矽酸四乙酯。接著將混合成份按上述加熱，以蒸發有機成份，並使鎢回火，以在回火後造成所要之物理作用。此外，根據本發明可使用電弧熔合鎢與石英砂之混合物，以致鎢可留在矽石基質中。供電弧熔合用之適當鎢來源，可包括鎢之氧化物。

鑒於上述，可明瞭係達成本發明之數項目的。因各種改變可在未偏離本發明之範圍下，於上述矽摻雜製程中施行，故被包含在上述說明文中之所有事項，均意欲被解釋為說明性，而非限制意義。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用於晶體成長製程中之熔融矽的鋇摻雜 )

本發明係揭示一種用於單晶矽成長製程中之經摻雜熔融矽之製備方法。將多晶矽以鋇摻雜，並在含有低於約0.5%不溶於矽之氣體之矽石坩堝中溶解。在溶解期間及在整個晶體成長製程中，鋇係充作反玻化促進劑，並在與熔融體接觸之內側坩堝表面上產生一層反玻化矽石，以在熔融體及已成長晶體中，造成較低程度之污染物。

## 英文發明摘要 (發明之名稱： BARIUM DOPING OF MOLTEN SILICON FOR USE IN CRYSTAL GROWING PROCESS )

A process for preparing doped molten silicon for use in a single silicon crystal growing process is disclosed. Polysilicon is doped with barium and melted in a silica crucible containing less than about 0.5% gases insoluble in silicon. During melting and throughout the crystal growing process the barium acts as a devitrification promoter and creates a layer of devitrified silica on the inside crucible surface in contact with the melt resulting in a lower level of contaminants in the melt and grown crystal.

## 六、申請專利範圍

1. 一種在矽石坩堝中製備矽熔融體以供成長單一矽鑄錠之方法，此方法包括：

添加多晶矽至具有底壁與側壁構造之坩堝中，此底部與側壁構造具有內側與外側表面，且此坩堝含有低於約0.5%不溶於矽之氣體；

使多晶矽溶解，以在坩堝中形成熔融矽之團塊；

以鋇摻雜此熔融團塊；及

在與熔融團塊接觸之坩堝內側表面上，形成一層反玻化矽石，此層係被熔融團塊中之鋇成核。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中鋇摻雜劑係選自包括氧化鋇、矽酸鋇、醋酸鋇、矽化鋇、氫化鋇、氯化鋇及草酸鋇。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中鋇摻雜劑係選自包括氫氧化鋇、碳酸鋇及氧化矽鋇。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中添加之鋇濃度為至少約  $1.5 \times 10^{-8}$  克鋇 / 矽進料體積(立方公分) / 矽石潤濕面積(平方公分)。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中添加之鋇濃度為至少約  $6 \times 10^{-7}$  克鋇 / 矽進料體積(立方公分) / 矽石潤濕面積(平方公分)。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括在添加多晶矽之前，以反玻化促進劑塗覆坩堝側壁構造之外側表面。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在引進多晶矽與摻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 六、申請專利範圍

雜劑之前，坩堝側壁構造之內側表面與底部之內側表面係含有鎢摻雜層。

8. 一種在矽石坩堝中製備矽熔融體以供成長單一矽鑄錠之方法，此方法包括：

添加多晶矽與鋇至具有底壁與側壁構造之坩堝中，此底部與側壁構造具有內側與外側表面，且此坩堝含有低於約0.5%不溶於矽之氣體；

使多晶矽溶解，以在坩堝中形成熔融矽之團塊；及在與熔融團塊接觸之坩堝內側表面上，形成一層反玻化矽石，此層係被熔融團塊中之鋇成核。

9. 一種在矽石坩堝中製備矽熔融體以供成長單一矽鑄錠之方法，此方法包括：

添加多晶矽至具有底壁與側壁構造之坩堝中，此底部與側壁構造具有內側與外側表面，且此坩堝具有鎢摻雜層在該內側底部與側壁構造上；

使多晶矽溶解，以在坩堝中形成熔融矽之團塊；

以鋇摻雜此熔融團塊；及

在與熔融團塊接觸之坩堝內側表面上，形成一層反玻化矽石，此層係被熔融團塊中之鋇成核。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中坩堝亦具有鎢摻雜層在外側表面之側壁構造上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

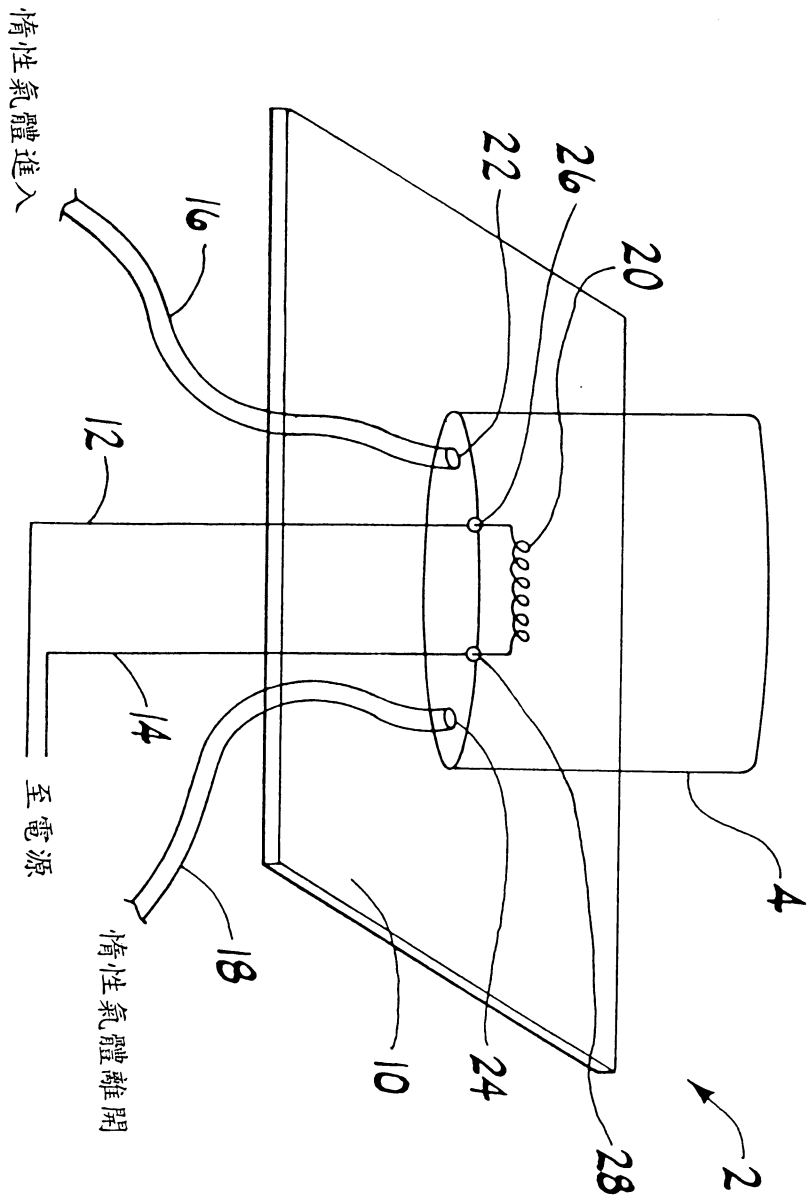
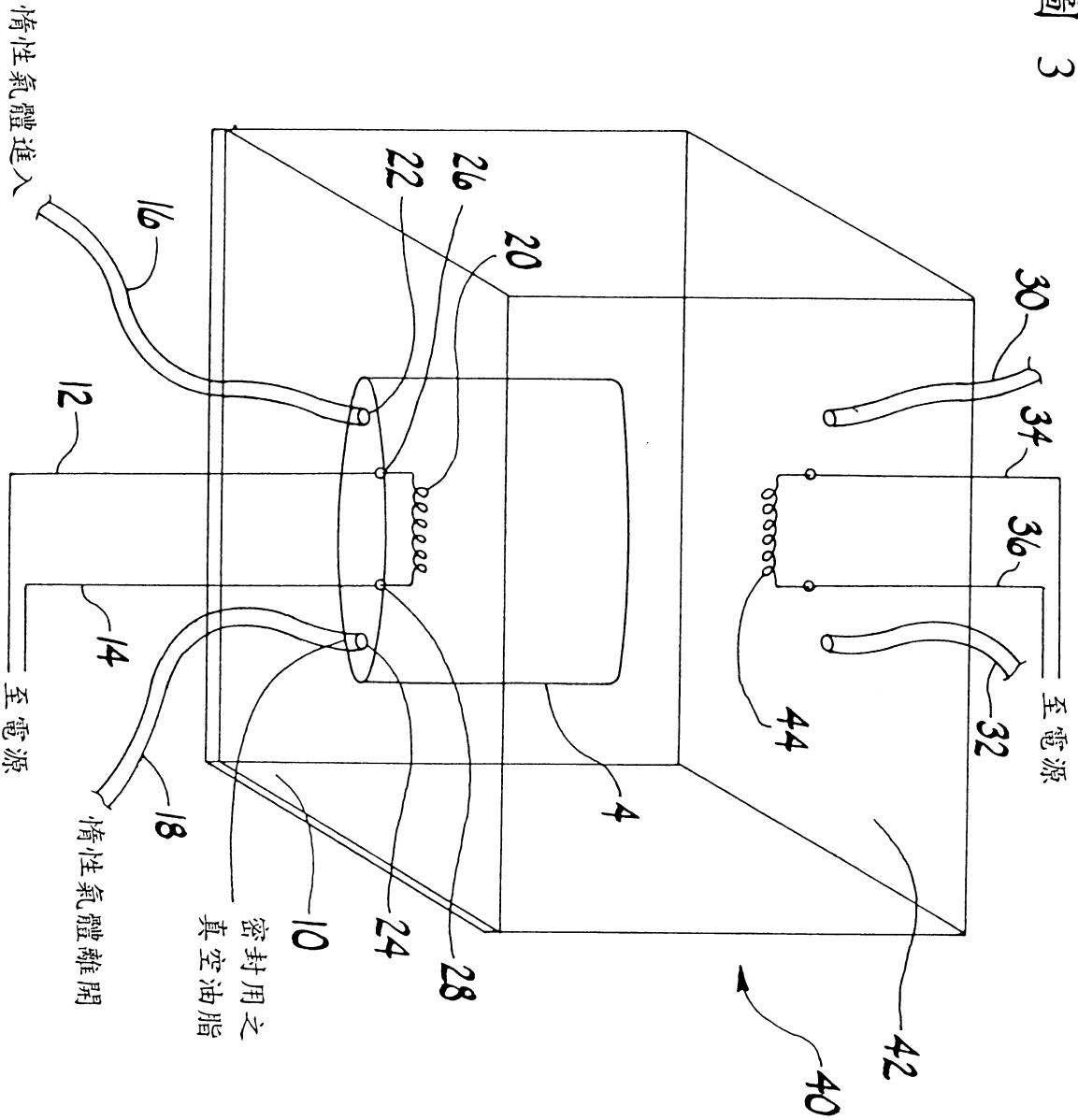


圖 1

圖 3



## 五、發明說明( 4 )

90年11月7日  
修正  
補充

最後，在與熔融團塊接觸之坩堝內側表面上，形成一層反玻化砂石。

本發明進一步針對一種在砂石坩堝中製備矽熔融體以供成長單一矽鑄錠之方法。此方法包括首先添加多晶矽至具有底壁與側壁構造並具有鎢摻雜層在該底部與側壁構造之內側表面上之坩堝中。使多晶矽溶解，以在坩堝中形成熔融矽團塊，並以鋇摻雜。最後，在與熔融團塊接觸之坩堝內側表面上，形成一層反玻化砂石。

附圖簡述

圖1為使鎢摻雜劑回火進入坩堝內側表面中之裝置圖。

圖2為石英坩堝圖。

圖3為使鎢摻雜劑回火進入坩堝之內側及 / 或外側表面中之裝置圖。

在整個附圖中，相應參考文字表示相應部份。

元件符號說明

- 2 代表一裝置；
- 4 代表一坩堝；
- 10 代表一水平承載桌；
- 10' 代表一坩堝；
- 12 代表一電導線；
- 12' 代表一底壁；
- 14 代表一電導線；
- 14' 代表一側壁構造；
- 16 代表一惰性氣體入口管線；

## 五、發明說明(補正)

- 16' 代表一內部表面；  
18 代表一惰性氣體出口管線；  
18' 代表一內部表面；  
20 代表一鎢來源；  
20' 代表一外部表面；  
22 代表一孔洞；  
22' 代表一外部表面；  
24 代表一孔洞；  
26 代表一孔洞；  
28 代表一孔洞；  
30 代表一第二個惰性氣體入口管線；  
32 代表一第二個惰性氣體出口管線；  
34 代表一第二組電源導線；  
36 代表一第二組電源導線；  
40 代表一裝置；  
42 代表一容器；且  
44 代表一第二個鎢來源。

**較佳具體實施例之詳述**

根據本發明，已發現在晶體成長製程期間，自坩堝釋入矽熔融體中之污染物量，可經由以鋇或含鋇組成物摻雜矽熔融體，並利用含有極低濃度不溶於矽之氣體及/或具有一或多個鎢摻雜層之石英坩堝，而被降低。此鋇能夠造成矽石坩堝表面之反玻化作用。令人驚訝的是，已發現矽石表面上反玻化層之形成可經控制，以致在鑄錠成長期間，其將不會顯著地裂化及/或釋出微粒子至熔融矽中。反玻化層形成之反應途徑，可避免來自分解產物所造成之多孔性與島狀物鑽蝕，否則其可能變成被捕獲在反玻化層中。

## 五、發明說明(5)

補充

再者，反玻化層相對於涉及晶體成長之不同階段之形成，係致使在鑄錠成長期間之關鍵點下，此表面將允許自坩堝壁釋出不溶性氣體，而造成較少晶體空隙及減少微粒子產生。

現在翻閱至圖2，其係顯示一種根據本發明使用之習用石英坩堝10'。坩堝10'具有底壁12'，及從底壁12'向上延伸之側壁構造14'，並界定出一個用以保持熔融態半導體材料之腔穴。側壁構造14'與底壁12'具有個別之內部表面16'、18'，及外部表面20'、22'。於矽石坩堝內，在本發明多晶矽熔解期間，及在整個鑄錠成長製程中，被包含在矽熔融體中之鋇，會與矽石坩堝交互作用，並在坩堝表面處提供成核作用位置，於此處形成安定晶種核，及在坩堝表面處造成玻璃狀矽石結晶，並在坩堝表面上形成白矽石之實質上均勻且連續之反玻化殼層。可將鋇以元素鋇或以含鋇組成物，加入矽熔融體中。實質上均勻且連續之反玻化殼層，係在坩堝之內側表面上形成，達到熔解線，並在整個鑄錠成長製程中，當熔融體溶解殼層時，連續再生。在坩堝內部表面上形成之此實質上均勻且連續之反玻化殼層，當與矽熔融體接觸時，會實質上均勻地溶解。在成長中晶體內形成之位錯，因此係被降至最低，因大量微粒子並未藉由反玻化殼層釋入熔融體中。

由於鋇與矽石表面之交互作用所形成之反玻化矽石之連續層，並未在經摻雜多晶矽之加熱與熔解時立即形成。在將鋇摻雜劑與多晶矽添加至坩堝中，並開始熔解後，此鋇

## 五、發明說明 ( 9 補充)

好地絕緣，並使用滌氣管，以致使溫度不必與習用熱區帶一樣高。

為產生足夠反玻化作用所必須之鋇量，係以矽進料體積、坩堝表面之潤濕面積及所使用熱區帶之類型為基準來決定。如方程式(1)所示，鋇之量除以多晶矽進料之體積，除以坩堝之潤濕面積，對習用熱區帶而言，應為至少約 $1.5 \times 10^{-8}$ 克 / 立方公分 / 平方公分，而對先進熱區帶而言，為至少約 $6 \times 10^{-7}$ 克 / 立方公分 / 平方公分。

$$\text{鋇(克)} / \text{Si進料體積(立方公分)} / \text{矽石潤濕面積(平方公分)} \quad (1)$$

熟諳此藝者將明瞭的是，經控制之反玻化層厚度可容易地藉由改變所添加之鋇量而達成。諸項變數，譬如進料組成、拉取技術與裝置及拉取時間，可能需要使用較厚或較薄之反玻化層，以達成本發明之利益。

在一項替代具體實施例中，可將本發明之鋇摻雜熔融矽，添加至具有反玻化促進劑於外部表面上之坩堝中。再一次參考圖2，反玻化促進劑係在側壁構造14'之外側表面20'上。坩堝之外部表面係在添加本發明經摻雜多晶矽之前製成，其方式是藉由例如濕透塗覆或噴塗，放置一塗層於坩堝之外部表面上，其會在該外部表面上形成具有高密度成核作用位置之薄層。在將坩堝加熱以溶解經摻雜之多晶矽，及成長矽鑄錠時，反玻化促進劑會與玻璃狀矽石反應，以在坩堝之外部表面上形成結晶核。當溶解製程持續時，矽熔融體與石墨基座係充作還原劑，並促進此等結晶核在該表面處，於成核位置之徑向上快速成長。於經摻雜之

## 五、發明說明( 18補頁)

分離係數，故其具有留在液體矽中之傾向，而不會變成結晶化而進入成長中之鑄錠內。

在本發明之一項替代具體實施例中，鎢可經回火而進入石英坩堝之內側及 / 或外側表面中，以在該內側與外側兩表面上產生鎢摻雜層。鎢之回火進入坩堝之外側表面中，以產生鎢摻雜層，可增加坩堝之機械強度，以減少坩堝在鑄錠成長期間變形。此外，在外側表面上之鎢摻雜層，會降低坩堝與用以支撐坩堝之石墨載體結構之反應性，且因此減少圍繞成長中鑄錠及矽熔融體之污染物量。

現在參考圖3，其係顯示用以使鎢回火進入石英坩堝之內側及 / 或外側表面中之裝置40。除了在圖1中所示用以使鎢回火進入石英坩堝內側表面中之裝置上所說明之組件以外，裝置40包括容器42，第二個鎢來源44，第二個惰性氣體入口管線30，第二個惰性氣體出口線條32，及連接至電源(未示出)之第二組電源導線34與36。容器42可由例如玻璃、不銹鋼或陶瓷組成，且應密切地搭配水平承載桌面10，以確保緊密封，以避免氧進入惰性氣體滌氣區域中。第二個鎢來源44係類似上述鎢來源，且惰性氣體入口管線與出口線條30與32，係在回火期間個別沖洗容器。

石英坩堝之內側與外側表面，可以圖3中所示之裝置處理，以致使鎢回火進入兩表面中，以產生鎢摻雜層。將坩堝之內側表面按上述進行處理，以致使鎢來源20被供電，以使鎢回火進入坩堝之內側表面中，達所要之深度。亦使鎢來源44供電，以使鎢回火進入坩堝之外側表面中。在該

90.11.7

第89104584號專利申請案  
中文圖式修正頁(90年11月)

圖 2

