(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3994665号
(P3994665)
(45)発行日　平成19年10月24日(2007.10.24)　(24)登録日　平成19年8月10日(2007.8.10)

(51)Int.Cl.　　F I
C30B 29/06 (2006.01)　　C30B 29/06 502J
H01L 21/66 (2006.01)　　H01L 21/66 N

請求項の数 3　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2000-403127(P2000-403127)
(22)出願日　平成12年12月28日(2000.12.28)
(65)公開番号　特開2002-201093(P2002-201093A)
(43)公開日　平成14年7月16日(2002.7.16)
審査請求日　平成15年4月25日(2003.4.25)

(73)特許権者　000190149
信越半導体株式会社
東京都千代田区丸の内１丁目４番２号
(74)代理人　100102532
弁理士　好宮　幹夫
(72)発明者　桜田　昌弘
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平１５０番地　信越半導体株式会社　半導体白河研究所内
(72)発明者　小林　武史
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平１５０番地　信越半導体株式会社　半導体白河研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコン単結晶ウエーハおよびシリコン単結晶の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、酸素析出が生じやすいＮｖ領域のうちのＣｕデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいＮｉ領域がウエーハ全面内に存在しない、Ｎｖ領域からなるものであることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項２】

チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、ＯＳＦリング消滅後に残存するＣｕデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に酸素析出が生じにくいＮｉ領域が発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して、全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、酸素析出が生じやすいＮｖ領域のうちのＣｕデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいＮｉ領域が全面内に存在しない、Ｎｖ領域からなる結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項３】

前記結晶成長時の引上げ速度を０．５ｍｍ／ｍｉｎ以上とすることを特徴とする請求項２に記載したシリコン単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、後述するようなＶ領域、ＯＳＦ領域およびＩ領域のいずれの欠陥領域でもなく、さらに銅デポジション処理により検出される酸化膜欠陥も形成されない、高耐圧で優れた電気特性をもつシリコン単結晶ウエーハ及びシリコン単結晶の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年は、半導体回路の高集積化に伴う素子の微細化に伴い、その基板となるチョクラルスキー法（以下、ＣＺ法と略記する）で作製されたシリコン単結晶に対する品質要求が高まってきている。特に、ＦＰＤ、ＬＳＴＤ、ＣＯＰ等のグローンイン（Ｇｒｏｗｎ－ｉｎ）欠陥と呼ばれる酸化膜耐圧特性やデバイスの特性を悪化させる、単結晶成長起因の欠陥が存在しその密度とサイズの低減が重要視されている。
【０００３】
これらの欠陥を説明するに当たって、先ず、シリコン単結晶に取り込まれるベイカンシイ（Ｖａｃａｎｃｙ、以下Ｖと略記することがある）と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インタースティシアル－シリコン（Ｉｎｔｅｒｓｔｉｔｉａｌ－Ｓｉ、以下Ｉと略記することがある）と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていることを説明する。
【０００４】
シリコン単結晶において、Ｖ領域とは、Ｖａｃａｎｃｙ、つまりシリコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、Ｉ領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことであり、そしてＶ領域とＩ領域の間には、原子の不足や余分が無い（少ない）ニュートラル（Ｎｅｕｔｒａｌ、以下Ｎと略記することがある）領域が存在していることになる。そして、前記グローンイン欠陥（ＦＰＤ、ＬＳＴＤ、ＣＯＰ等）というのは、あくまでもＶやＩが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。
【０００５】
この両点欠陥の濃度は、ＣＺ法における結晶の引上げ速度（成長速度）と結晶中の固液界面近傍の温度勾配Ｇとの関係から決まり、Ｖ領域とＩ領域との境界近辺にはＯＳＦ（酸化誘起積層欠陥、Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ Ｉｎｄｕｓｅｄ Ｓｔａｃｋｉｎｇ Ｆａｕｌｔ）と呼ばれる欠陥が、結晶成長軸に対する垂直方向の断面で見た時に、リング状に分布（以下、ＯＳＦリングということがある）していることが確認されている。
【０００６】
これら結晶成長起因の欠陥は、通常の結晶中固液界面近傍の温度勾配Ｇが大きい炉内構造（ホットゾーン：ＨＺということがある）を使用したＣＺ引上げ機で結晶軸方向に成長速度を高速から低速に変化させた場合、図７に示したような欠陥分布図として得られる。
【０００７】
そしてこれら結晶成長起因の欠陥を分類すると、例えば成長速度が０．６ｍｍ／ｍｉｎ前後以上と比較的高速の場合には、空孔タイプの点欠陥が集合したボイド起因とされているＦＰＤ、ＬＳＴＤ、ＣＯＰ等のグローンイン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はＶ領域と呼ばれている（図７のライン（Ａ））。また、成長速度が０．６ｍｍ／ｍｉｎ以下の場合は、成長速度の低下に伴い、ＯＳＦリングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側に転位ループ起因と考えられているＬ／Ｄ（Ｌａｒｇｅ Ｄｉｓｌｏｃａｔｉｏｎ：格子間転位ループの略号、ＬＳＥＰＤ、ＬＦＰＤ等）の欠陥が低密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はＩ領域（Ｌ／Ｄ領域ということがある）と呼ばれている。さらに、成長速度を０．４ｍｍ／ｍｉｎ前後以下と低速にすると、ＯＳＦリングがウエーハの中心に凝集して消滅し、全面がＩ領域となる（図７のライン（ｃ））。

【０００８】
また、近年Ｖ領域とＩ領域の中間でＯＳＦリングの外側に、Ｎ領域と呼ばれる、空孔起因のＦＰＤ、ＬＳＴＤ、ＣＯＰも、転位ループ起因のＬＳＥＰＤ、ＬＦＰＤも存在しない領域の存在が発見されている。この領域はＯＳＦリングの外側にあり、そして、酸素析出熱処理を施し、Ｘ－ｒａｙ観察等で析出のコントラストを確認した場合に、酸素析出がほとんどなく、かつ、ＬＳＥＰＤ、ＬＦＰＤが形成されるほどリッチではないＩ領域側であると報告されている（図７のライン（Ｂ））。
【０００９】
これらのＮ領域は、通常の方法では、成長速度を下げた時に成長軸方向に対して斜めに存在するため、ウエーハ面内では一部分にしか存在しなかった。
このＮ領域について、ボロンコフ理論（Ｖ．Ｖ．Ｖｏｒｏｎｋｏｖ；Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｇｒｏｗｔｈ，５９（１９８２）６２５～６４３）では、引上げ速度（Ｖ）と結晶固液界面軸方向温度勾配（Ｇ）の比であるＶ／Ｇというパラメータが点欠陥のトータルな濃度を決定すると唱えている。このことから考えると、面内で引上げ速度は一定のはずであるから、面内でＧが分布を持つために、例えば、ある引上げ速度では中心がＶ領域でＮ領域を挟んで周辺でＩ領域となるような結晶しか得られなかった。
【００１０】
そこで最近、面内のＧの分布を改良して、この斜めでしか存在しなかったＮ－領域を、例えば、引上げ速度Ｖを徐々に下げながら引上げた時に、ある引上げ速度でＮ領域が横全面に広がった結晶が製造できるようになった。また、この全面Ｎ領域の結晶を長さ方向へ拡大するには、このＮ領域が横に広がった時の引上げ速度を維持して引上げればある程度達成できる。また、結晶が成長するに従ってＧが変化することを考慮し、それを補正して、あくまでもＶ／Ｇが一定になるように、引上げ速度を調節すれば、それなりに成長方向にも、全面Ｎ領域となる結晶が拡大できるようになった。
【００１１】
このＮ領域をさらに分類すると、ＯＳＦリングの外側に隣接するＮｖ領域（空孔の多い領域）とＩ領域に隣接するＮｉ領域（格子間シリコンが多い領域）とがあり、Ｎｖ領域では、熱酸化処理した際に酸素析出量が多く、Ｎｉ領域では酸素析出が殆ど無いことがわかっている。
【００１２】
ところが上記のように、全面Ｎ領域であり、熱酸化処理した際にＯＳＦリングを発生せず、かつ全面にＦＰＤ、Ｌ／Ｄが存在しない単結晶であるにもかかわらず酸化膜欠陥が著しく発生する場合があることがわかった。そして、これが酸化膜耐圧特性のような電気特性を劣化させる原因となっており、従来の全面がＮ領域であるというだけでは不十分であり、さらなる改善が望まれていた。
【００１３】
【発明が解決しようとする課題】
そこで本発明は、このような問題点に鑑みてなされたもので、空孔リッチのＶ領域、ＯＳＦ領域、そして格子間シリコンリッチのＩ領域のいずれにも属さず、かつ確実に酸化膜耐圧等の電気特性を向上させることができるＣＺ法によるシリコン単結晶ウエーハを安定した製造条件下に得ることを目的とする。
【００１４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、前記目的を達成するために為されたもので、本発明に係るシリコン単結晶ウエーハは、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域が存在しないものであることを特徴としている。
【００１５】
このように、本発明のシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際に

リング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、特にＣｕデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥ウエーハであり、デバイスを作製しても酸化膜耐圧特性等の電気特性を劣化させることのない高品質のシリコンウエーハとなる。

【００１６】

そして、本発明の第２の態様であるシリコン単結晶ウエーハは、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶ウエーハにおいて、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいＮｉ領域がウエーハ全面内に存在しないものであることを特徴としている。

【００１７】

このように、本発明のシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、特にＣｕデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいＮｉ領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥ウエーハであり、デバイスを作製しても酸化膜耐圧特性等の電気特性を劣化させないとともに、ゲッタリング能力も高いものである。

【００１８】

次に本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

【００１９】

そして本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、ＯＳＦリング消滅後に残存するＣｕデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転位ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴としている。

【００２０】

これらの製造方法によれば、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、特にＣｕデポジションにより検出される酸化膜耐圧等の電気特性を劣化させる欠陥領域が存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【００２１】

さらに本発明に係るシリコン単結晶の製造方法の第２の態様は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいＮｉ領域が存在しない領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

【００２２】

加えて、本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を育成する場合において、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、ＯＳＦリング消滅後に残存するＣｕデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に酸素析出が生じにくいＮｉ領域が発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することを特徴としている。

【００２３】

これらの製造方法によれば、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいＮｉ領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することができる。従って、酸化膜耐圧およびゲッタリング能力ともに良好な結晶を得ることができる。

【００２４】
これらの製造方法において、結晶成長時の引上げ速度を０．５ｍｍ／ｍｉｎ以上とすることが好ましい。
このように、結晶成長時の引上げ速度を０．５ｍｍ／ｍｉｎ以上とすれば、本発明の無欠陥領域、特に酸素析出物層が形成される領域の製造マージンが拡大し、安定供給が可能になる。
【００２５】
以下、本発明につき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。説明に先立ち各用語につき予め解説しておく。
１）ＦＰＤ（Ｆｌｏｗ　Ｐａｔｔｅｒｎ　Ｄｅｆｅｃｔ）とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、$K_2Cr_2O_7$と弗酸と水の混合液で表面をエッチング（Ｓｅｃｃｏエッチング）することによりピットおよびさざ波模様が生じる。このさざ波模様をＦＰＤと称し、ウエーハ面内のＦＰＤ密度が高いほど酸化膜耐圧の不良が増える（特開平４－１９２３４５号公報参照）。
【００２６】
２）ＳＥＰＤ（Ｓｅｃｃｏ　Ｅｔｃｈ　Ｐｉｔ　Ｄｅｆｅｃｔ）とは、ＦＰＤと同一のＳｅｃｃｏエッチングを施した時に、流れ模様（ｆｌｏｗ　ｐａｔｔｅｒｎ）を伴うものをＦＰＤと呼び、流れ模様を伴わないものをＳＥＰＤと呼ぶ。この中で１０μｍ以上の大きいＳＥＰＤ（ＬＳＥＰＤ）は転位クラスターに起因すると考えられ、デバイスに転位クラスターが存在する場合、この転位を通じて電流がリークし、Ｐ－Ｎジャンクションとしての機能を果たさなくなる。
【００２７】
３）ＬＳＴＤ（Ｌａｓｅｒ　Ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ　Ｔｏｍｏｇｒａｐｈｙ　Ｄｅｆｅｃｔ）とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、ウエーハを劈開する。この劈開面より赤外光を入射し、ウエーハ表面から出た光を検出することでウエーハ内に存在する欠陥による散乱光を検出することができる。ここで観察される散乱体については学会等ですでに報告があり、酸素析出物とみなされている（Ｊｐｎ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．　Ｖｏｌ．３２，Ｐ３６７９，１９９３参照）。また、最近の研究では、八面体のボイド（穴）であるという結果も報告されている。
【００２８】
４）ＣＯＰ（Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｏｒｉｇｉｎａｔｅｄ　Ｐａｒｔｉｃｌｅ）とは、ウエーハの中心部の酸化膜耐圧を劣化させる原因となる欠陥で、Ｓｅｃｃｏ　エッチではＦＰＤになる欠陥が、ＳＣ－１洗浄（NH_4OH：H_2O_2：H_2O＝１：１：１０の混合液による洗浄）では選択エッチング液として働き、ＣＯＰになる。このピットの直径は１μｍ以下で光散乱法で調べる。
【００２９】
５）Ｌ／Ｄ（Ｌａｒｇｅ　Ｄｉｓｌｏｃａｔｉｏｎ：格子間転位ループの略号）には、ＬＳＥＰＤ、ＬＦＰＤ等があり、転位ループ起因と考えられている欠陥である。ＬＳＥＰＤは、上記したようにＳＥＰＤの中でも１０μｍ以上の大きいものをいう。また、ＬＦＰＤは、上記したＦＰＤの中でも先端ピットの大きさが１０μｍ以上の大きいものをいい、こちらも転位ループ起因と考えられている。
【００３０】
６）Ｃｕデポジション法は、半導体ウエーハの欠陥の位置を正確に測定し、半導体ウエーハの欠陥に対する検出限度を向上させ、より微細な欠陥に対しても正確に測定し、分析できるウエーハの評価法である。
【００３１】
具体的なウエーハの評価方法は、ウエーハ表面上に所定の厚さの絶縁膜を形成させ、前記ウエーハの表面近くに形成された欠陥部位上の絶縁膜を破壊して欠陥部位にＣｕ等の電解

物質を析出（デポジション）するものである。つまり、Ｃｕデポジション法は、Ｃｕイオンが溶存する液体の中で、ウエーハ表面に形成した酸化膜に電位を印加すると、酸化膜が劣化している部位に電流が流れ、ＣｕイオンがＣｕとなって析出することを利用した評価法である。酸化膜が劣化し易い部分にはＣＯＰ等の欠陥が存在していることが知られている。

【００３２】

Ｃｕデポジションされたウエーハの欠陥部位は、集光灯下や直接的に肉眼で分析してその分布や密度を評価することができ、さらに顕微鏡観察、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）または走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）等でも確認することができる。

【００３３】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、ＣＺ法によるシリコン単結晶成長に関し、Ｖ領域とＩ領域の境界近辺について、詳細に調査したところ、Ｖ領域とＩ領域の中間でＯＳＦリングの外側に、ＦＰＤ、ＬＳＴＤ、ＣＯＰの数が著しく少なく、Ｌ／Ｄも存在しないニュートラルなＮ領域を見出した。

そして、このＮ領域をさらに分類すると、ＯＳＦリングの外側に隣接するＮｖ領域（空孔の多い領域）とＩ領域に隣接するＮｉ領域（格子間シリコンが多い領域）とがあり、Ｎｖ領域では、熱酸化処理した際に酸素析出量が多く、Ｎｉ領域では酸素析出が無いことがわかってきた。

【００３４】

ところが、上記Ｎ領域で結晶を育成しても、酸化膜耐圧が悪いものがあり、その原因がよく判っていなかった。そこで本発明者等は、ＣｕデポジションによりＮ領域についてさらに詳細に調査したところ、ＯＳＦ領域の外側のＮ領域であって、析出熱処理後酸素析出が発生し易いＮｖ領域の一部にＣｕデポジション処理で検出される欠陥が著しく発生する領域があることを発見した。そして、これが酸化膜耐圧特性のような電気特性を劣化させる原因となっていることをつきとめた。

【００３５】

そこで、このＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域のない領域をウエーハ全面に広げることができれば、前記種々のグローンイン欠陥がないとともに、確実に酸化膜耐圧特性等を向上することができるウエーハが得られることになる。

【００３６】

本発明者等は、以下の実験を行って成長速度と欠陥分布の関係を求め、その結果に基づいて単結晶棒を育成し、ウエーハの酸化膜耐圧特性を評価した。

（実験１）

図２（ａ）の装置Ａおよび図２（ｂ）の装置Ｂに示したＭＣＺ法単結晶引上げ装置（横磁場印加）の内、装置Ａは２４インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを１５０ｋｇチャージし、装置Ｂは２６インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを１６０ｋｇチャージし、各装置にて直径８インチ（直径２００ｍｍ）、方位＜１００＞のシリコン単結晶を引上げた。単結晶を引上げる際、成長速度を０．７ｍｍ／ｍｉｎから０．３ｍｍ／ｍｉｎの範囲で結晶頭部から尾部にかけて漸減させるよう制御した。またウエーハの酸素濃度が２２～２３ｐｐｍａ（ＡＳＴＭ’７９値）となるように単結晶を作製した。

【００３７】

そして図３（ａ）、（ｂ）に示したように、引上げた結晶の頭部から尾部にかけて結晶軸方向に縦割り切断し、４枚のウエーハサンプルを作製した。４枚中３枚はＷＬＴ（ウエーハライフタイム）測定（測定器：ＳＥＭＩＬＡＢ　ＷＴ－８５）およびセコエッチングによりＶ領域、ＯＳＦ領域、Ｉ領域の各領域の分布状況とＦＰＤ、ＬＥＰの分布状況、そしてＯＳＦ熱処理によるＯＳＦ発生状況を調査し、各領域境界の成長速度を確認した。さらに結晶軸方向に縦割り切断したサンプルの内１枚は、図３（ｃ）に示したように、直径６インチのウエーハ形状にくり抜き加工し、１ 枚は鏡面加工仕上げの上、ウエーハ表面に熱

酸化膜を形成した後、Ｃｕデポジション処理を施し、酸化膜欠陥の分布状況を確認した。

【００３８】

本実験におけるウエーハの評価手順および評価結果の詳細を以下に述べる。

（１）引上げた単結晶棒を結晶軸方向１０ｃｍ毎の長さにブロック切断後、縦結晶軸方向に縦割り切断し、約２ｍｍ厚さのサンプルを４枚作製した。

（２）上記サンプルのうち１枚目は、ウェーハ熱処理炉内６２０℃、２時間、窒素雰囲気下において熱処理後、８００℃、４時間（窒素雰囲気下）熱処理を施し、その後１０００℃、１６時間（ドライ酸素雰囲気下）熱処理後冷却し、ＳＥＭＩＬＡＢ－８５によりウエーハライフタイム（ＷＬＴ）のマップを作成した（図４（ａ）、（ｂ）参照）。また２枚目はミラーエッチング後セコエッチングを施し、ＦＰＤおよびＬＥＰの分布を観察した。そして３枚目はＯＳＦ熱処理後セコエッチングして酸化膜を除去し、ＯＳＦの分布状況を確認した。これらの結果からＶ領域、ＯＳＦ領域、Ｉ領域の各領域を特定し、各境界の成長速度を調査した。

【００３９】

装置Ａ（図２（ａ））で引上げた単結晶の各境界の成長速度（図４（ａ）参照）は、次のようになった。

Ｖ領域／ＯＳＦ領域境界：　０．４８４ｍｍ／ｍｉｎ、
ＯＳＦ消滅境界：　０．４７２ｍｍ／ｍｉｎ、
Ｃｕデポジション欠陥消滅境界：　０．４６７ｍｍ／ｍｉｎ、
非析出Ｎ（Ｎｉ）領域／Ｉ領域境界：　０．４５４ｍｍ／ｍｉｎ、

【００４０】

装置Ｂ（図２（ｂ））で引上げた単結晶の各境界の成長速度（図４（ｂ）参照）は、次の通りである。

Ｖ領域／ＯＳＦ領域境界：　０．５９６ｍｍ／ｍｉｎ、
ＯＳＦ消滅境界：　０．５８７ｍｍ／ｍｉｎ、
Ｃｕデポジション欠陥消滅境界：　０．５６６ｍｍ／ｍｉｎ、
析出Ｎ（Ｎｖ）領域／Ｎｉ領域境界：　０．５２６ｍｍ／ｍｉｎ、
Ｎｉ領域／Ｉ領域境界　：　０．５１０ｍｍ／ｍｉｎ、

【００４１】

（３）上記（１）の単結晶棒の結晶軸方向に縦割り切断したサンプルの内残り１枚を直径６インチのウェーハ形状にくり抜き加工（図３（ｃ）参照）し、鏡面加工仕上げの上、ウエーハ表面に熱酸化膜形成後Ｃｕデポジション処理を施し、酸化膜欠陥の分布状況を確認した。

評価条件は次のとおりである。

１）酸化膜：２５ｎｍ、　２）電界強度：６ＭＶ／ｃｍ、
３）電圧印加時間：５分間。

【００４２】

図５にＣｕデポジションによりＮｖ領域を評価した結果図を示す。

図５（ａ）はＣｕデポジションにより発生した欠陥領域の欠陥分布を、（ｂ）はＣｕデポジションによる欠陥のないＮｖ領域の欠陥分布を示す。

図６（ａ）は、Ｃｕデポジションで欠陥が発生したＮｖ領域の評価結果であり、（ｂ）は、Ｃｕデポジションにより欠陥が発生しなかったＮｖ領域の評価結果である。

【００４３】

以上の結果から、ＯＳＦ外側に存在するＮ領域の内、酸素析出が生じ易いＮｖ領域中に、酸化膜欠陥の生じ易いＣｕデポジションにより検出される欠陥領域が存在することが判る。この領域では、Ｎｖ領域であるにもかかわらず、酸化膜耐圧が必ずしも良くない。一方、同じＮｖ領域でも、このＣｕデポジションにより検出される欠陥領域のないＮｖ領域では酸化膜耐圧が満足できる結果となることが判る。

【００４４】

（実験２）

次に上記結果を踏まえて装置Ｂ（図２（ｂ））を用いてＯＳＦ外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジション欠陥領域（Ｄｎ領域）でない領域およびさらに酸素析出が生じにくいＮｉ領域も含まない領域が狙えるように成長速度を制御し、引上げた結晶から鏡面仕上げのウエーハに加工し、酸化膜耐圧特性の評価を行った。
なお、Ｃ－モード測定条件は次のとおりである。
１）酸化膜：２５ｎｍ、　２）測定電極：リン・ドープ・ポリシリコン、
３）電極面積：８mm^2、　４）判定電流：１ｍＡ／cm^2。
その結果、酸化膜耐圧レベルは１００％の良品率であった。

【００４５】
本発明者等は、以上の実験で得られた知見を踏まえた上で鋭意検討を重ね、本発明に想到したものである。
本発明の第１のシリコン単結晶の製造方法は、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

【００４６】
この方法を図１に基づいて説明すると、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、ＯＳＦリング消滅後に残存するＣｕデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転位ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することになる。

【００４７】
以上述べた方法により育成された単結晶棒から切り出されたウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域が全く存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハとなる。

【００４８】
次に、第２の製造方法は、育成されたシリコン単結晶ウエーハに熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいＮｉ領域が存在しない領域内で結晶を成長させることを特徴としている。

【００４９】
この方法を図１に基づいて説明すると、引上げ中のシリコン単結晶の成長速度を漸減した場合、ＯＳＦリング消滅後に残存するＣｕデポジションにより検出される欠陥領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に酸素析出が生じにくいＮｉ領域が発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して結晶を育成することになる。

【００５０】
この製造方法により育成された単結晶棒から作製されたウエーハは、ウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいＮｉ領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥シリコン単結晶ウエーハとすることができる。

【００５１】
このウエーハは、酸素析出が生じにくいＮｉ領域を含まず、全てＮｖ領域であるので、無欠陥領域中に窒素およびドライ酸素雰囲気下に熱処理した際、酸素析出物層がバルク中に形成される。従って、この領域から作製したシリコン単結晶ウエーハは、酸化膜耐圧等が良好であるのみならず、優れたゲッタリング能力を持つ。

【００５２】
さらに本発明品を作製する際、原料となるシリコン単結晶を０．５ｍｍ／ｍｉｎ以上の成長速度で引上げ可能な急冷構造のＣＺ引上げ装置を使用すれば、本発明の無欠陥領域、特に酸素析出物層が形成される領域（Ｎｖ－Ｄｎ）の方がより拡大し、製造上安定性を維持することができた。

【００５３】

そして結晶中心部での結晶固液界面の軸方向温度勾配Ｇｃが小さく、本発明の無欠陥領域製造の際、０．５ｍｍ／ｍｉｎの成長速度が超えられないＣＺ法引上げ装置の場合、本発明品の成長速度マージンは０．０２ｍｍ／ｍｉｎを下回るため、容易に量産できなかったが、Ｇｃが大きく、本発明の無欠陥領域製造の際、０．５ｍｍ／ｍｉｎ以上の成長速度が達成できるＣＺ法引上げ装置の場合、本発明品の成長速度マージンは０．０２ｍｍ／ｍｉｎ以上であり、最大約０．０５ｍｍ／ｍｉｎを達成することができた。特に上記のように０．５ｍｍ／ｍｉｎ以上の成長速度で本発明品を製造した場合、窒素およびドライ酸素雰囲気中の熱処理後に酸素析出物層がバルグ中に形成される領域の成長速度マージンの方が容易に拡大できることがわかった。

【００５４】

最後に本発明で使用したＣＺ法による単結晶引上げ装置の構成例を図２（ａ）（ｂ）により説明する。図２（ａ）に示すように、この単結晶引上げ装置３０は、引上げ室３１と、引上げ室３１中に設けられたルツボ３２と、ルツボ３２の周囲に配置されたヒータ３４と、ルツボ３２を回転させるルツボ保持軸３３及びその回転機構（図示せず）と、シリコンの種結晶を保持するシードチャック６と、シードチャック６を引上げるワイヤ７と、ワイヤ７を回転又は巻き取る巻取機構（図示せず）を備えて構成されている。ルツボ３２は、その内側のシリコン融液（湯）２を収容する側には石英ルツボが設けられ、その外側には黒鉛ルツボが設けられている。また、ヒータ３４の外側周囲には断熱材３５が配置されている。

【００５５】

また、本発明の製造方法に関わる製造条件を設定するために、環状の黒鉛筒（遮熱板）９を設けている。また、図２（ｂ）に示したものは、結晶の固液界面４の外周に環状の外側断熱材１０を設けている。この外側断熱材１０は、その下端とシリコン融液２の湯面３との間に２～２０ｃｍの間隔を設けて設置されている。さらに、冷却ガスを吹き付けたり、輻射熱を遮って単結晶を冷却する筒状の冷却装置を設けることもある。

別に、最近では引上げ室３１の水平方向の外側に、図示しない磁石を設置し、シリコン融液２に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加することによって、融液の対流を抑制し、単結晶の安定成長をはかる、いわゆるＭＣＺ法が用いられることも多い。

【００５６】

次に、上記の単結晶引上げ装置３０による単結晶育成方法について説明する。まず、ルツボ３２内でシリコンの高純度多結晶原料を融点（約１４２０°Ｃ）以上に加熱して融解する。次に、ワイヤ７を巻き出すことにより融液２の表面略中心部に種結晶の先端を接触又は浸漬させる。その後、ルツボ保持軸３３を適宜の方向に回転させるとともに、ワイヤ７を回転させながら巻き取り種結晶を引上げることにより、単結晶育成が開始される。以後、引上げ速度と温度を適切に調節することにより略円柱形状の単結晶棒１を得ることができる。

【００５７】

この場合、本発明では、本発明の目的を達成するために特に重要であるのは、図２（ａ）または図２（ｂ）に示したように、引上げ室３１の湯面上の単結晶棒１中の液状部分の外周空間において、湯面近傍の結晶の融点から１４００℃までの温度域が制御できるように環状の黒鉛筒（遮熱板）９や外側断熱材１０を設けたことである。

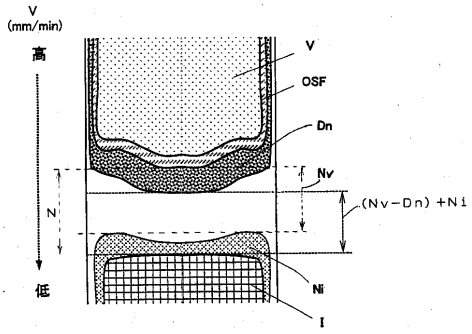
【００５８】

すなわち、この炉内温度を制御するために、例えば図２（ｂ）に示したように、引上げ室３１内に外側断熱材１０を設け、この下端と融液表面との間隔を２～２０ｃｍに設定すればよい。こうすれば、結晶中心部分の温度勾配Ｇｃ［℃／ｃｍ］と結晶周辺部分の温度勾配Ｇｅとの差が小さくなり、例えば結晶周辺の温度勾配の方が結晶中心より低くなるように炉内温度を制御することもできる。

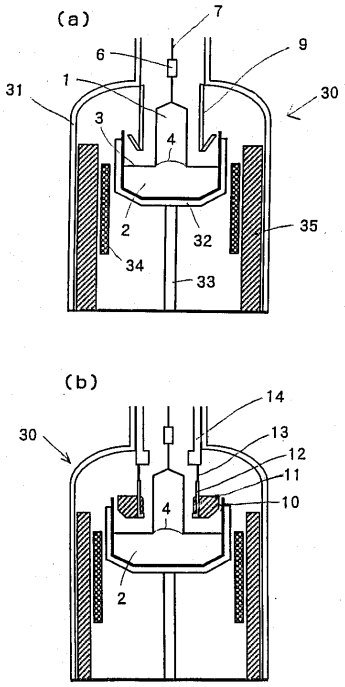
この外側断熱材１０は黒鉛筒１２の外側にあり、黒鉛筒１２の内側にも断熱筒１１を設けている。また、黒鉛筒１２の上は金属筒１３につながり、その上には冷却筒１４があって冷却媒体を流して強制冷却している。

【００５９】
以上述べたシリコン単結晶の製造方法で製造されたシリコン単結晶をスライスして得られるシリコン単結晶ウエーハは、ウエーハに熱酸化処理をした際に、リング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域が存在しない無欠陥ウエーハである。あるいはウエーハ全面が熱酸化処理をした際にリング状に発生するＯＳＦの外側のＮ領域であって、Ｃｕデポジションにより検出される欠陥領域および酸素析出が生じにくいＮｉ領域がウエーハ全面内に存在しない無欠陥ウエーハである。
【００６０】
なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。
【００６１】
例えば、上記実施形態においては、直径８インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径１０～１６インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用できる。また、本発明は、シリコン融液に水平磁場、縦磁場、カスプ磁場等を印加するいわゆるＭＣＺ法にも適用できることは言うまでもない。
【００６２】
【発明の効果】
以上説明したように、本発明によれば、Ｖ領域、ＯＳＦ領域およびＩ領域のいずれの欠陥領域でもなく、さらにＣｕデポジション処理により検出される酸化膜欠陥も形成されない、高耐圧で優れた電気特性をもつシリコン単結晶ウエーハを安定的に供給することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の成長速度と結晶欠陥分布の関係を表す説明図である。
【図２】本発明で使用した単結晶引上げ装置の概略図である。
（ａ）装置Ａ、　（ｂ）装置Ｂ。
【図３】（ａ）単結晶成長速度と結晶切断位置の関係を示す関係図である。
（ｂ）各引上げ装置のＯＳＦシュリンク速度を示す説明図である。
（ｃ）Ｃｕデポジション評価試料の作製方法を示す説明図である。
【図４】本発明で使用した単結晶引上げ装置で育成した単結晶の結晶軸方向のＷＬＴマップである。
（ａ）装置Ａ、　（ｂ）装置Ｂ。
【図５】ＣｕデポジションによりＮｖ領域における欠陥分布を観察した結果図である。
（ａ）Ｃｕデポジション領域、　（ｂ）欠陥のないＮｖ領域。
【図６】Ｎｖ領域内の酸化膜耐圧レベルを測定した結果図である。
（ａ）Ｃｕデポジションにより欠陥発生領域、　（ｂ）欠陥が発生しなかったＮｖ領域。
【図７】従来の技術による成長速度と結晶の欠陥分布を示す説明図である。
【符号の説明】
１…成長単結晶棒、２…シリコン融液、３…湯面、４…固液界面、
６…シードチャック、７…ワイヤ、
９…黒鉛筒、１０…外側断熱材、１１…内側断熱筒、
１２…黒鉛筒、１３…金属筒、１４…冷却筒、
３０…単結晶引上げ装置、３１…引上げ室、３２…ルツボ、
３３…ルツボ保持軸、３４…ヒータ、３５…断熱材。
Ｖ…Ｖ領域、Ｎ…Ｎ領域、ＯＳＦ…ＯＳＦリング及びＯＳＦ領域、
Ｉ…Ｉ領域、Ｎｖ…Ｎｖ領域、Ｎｉ…Ｎｉ領域、
Ｄｎ…Ｃｕデポジション欠陥領域。

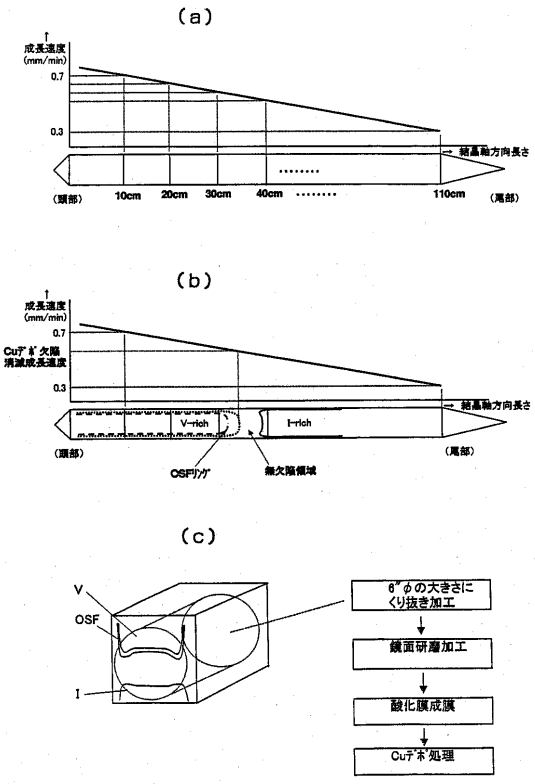
【図１】


V
(mm/min)
高
低
V
OSF
Dn
Nv
(Nv−Dn)+N1
N
Ni
I

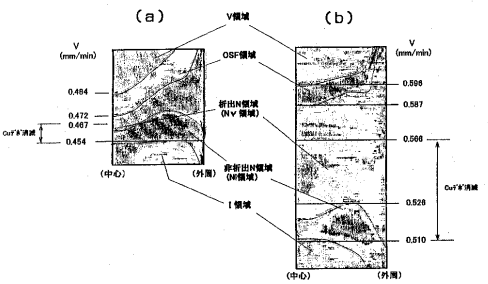
【図２】


(a)
7
6
9
1
31
30
3
4
2
32
35
34
33
(b)
14
30
13
12
11
10
4
2

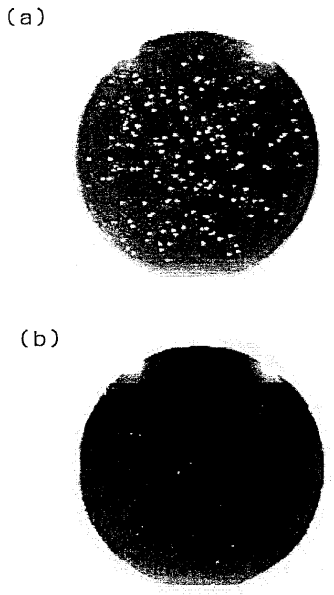
【図３】


(a)
成長速度
(mm/min)
0.7
0.3
結晶軸方向長さ
(頭部)
10cm
20cm
30cm
40cm
110cm
(尾部)
(b)
成長速度
(mm/min)
0.7
Cuﾃﾞﾎﾟ欠陥
消滅成長速度
0.3
結晶軸方向長さ
V-rich
I-rich
(頭部)
(尾部)
OSFﾘﾝｸﾞ
微欠陥領域
(c)
V
OSF
I
6"φの大きさに
くり抜き加工
鏡面研磨加工
酸化膜成膜
Cuﾃﾞﾎﾟ処理

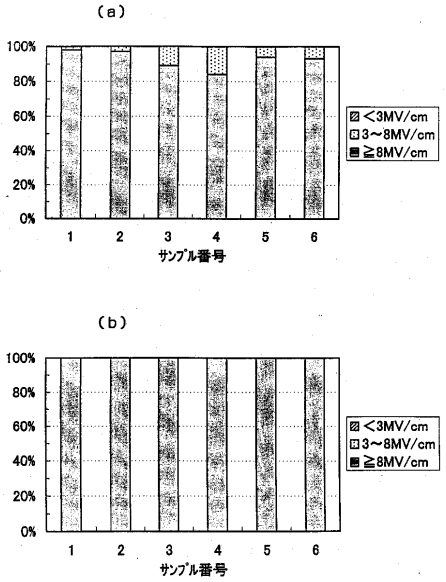
【図４】


(a)
V領域
(b)
V
(mm/min)
OSF領域
0.484
析出N領域
(Nv領域)
0.472
0.467
0.454
Cuﾃﾞﾎﾟ消滅
(中心)
(外周)
微析出N領域
(Ni領域)
I領域
0.598
0.587
0.566
0.526
0.510
Cuﾃﾞﾎﾟ消滅

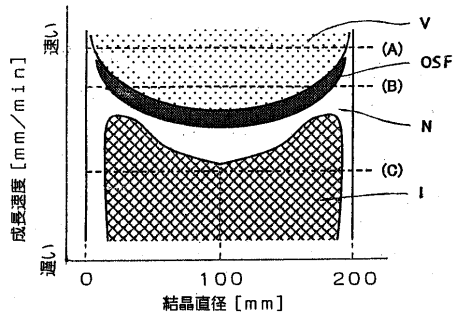
【図５】


(a)
(b)

【図６】


(a)
100%
80%
60%
40%
20%
0%
1
2
3
4
5
6
サンプル番号
<3MV/cm
3～8MV/cm
≧8MV/cm
(b)
100%
80%
60%
40%
20%
0%
1
2
3
4
5
6
サンプル番号
<3MV/cm
3～8MV/cm
≧8MV/cm

【図７】


速い
成長速度［mm／min］
遅い
(A)
(B)
(C)
V
OSF
N
I
0
100
200
結晶直径［mm］

フロントページの続き

(72)発明者　森　　達生
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平１５０番地　信越半導体株式会社　半導体白河研究所内
(72)発明者　布施川　泉
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平１５０番地　信越半導体株式会社　半導体白河研究所内
(72)発明者　太田　友彦
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平１５０番地　信越半導体株式会社　半導体白河研究所内

審査官　横山　敏志

(56)参考文献　特開２００１－１５１５９７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３３０３１６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１３０５９３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２１７２９６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－００１３９１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２７７４０４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３０６９１６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３２７４８５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３５１６９０（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２３６２９３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１５７９９６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－００１３９３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８０８００（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C30B1/00-35/00
H01L21/208
H01L21/66