

(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
2022年6月9日(09.06.2022)



(10) 国際公開番号

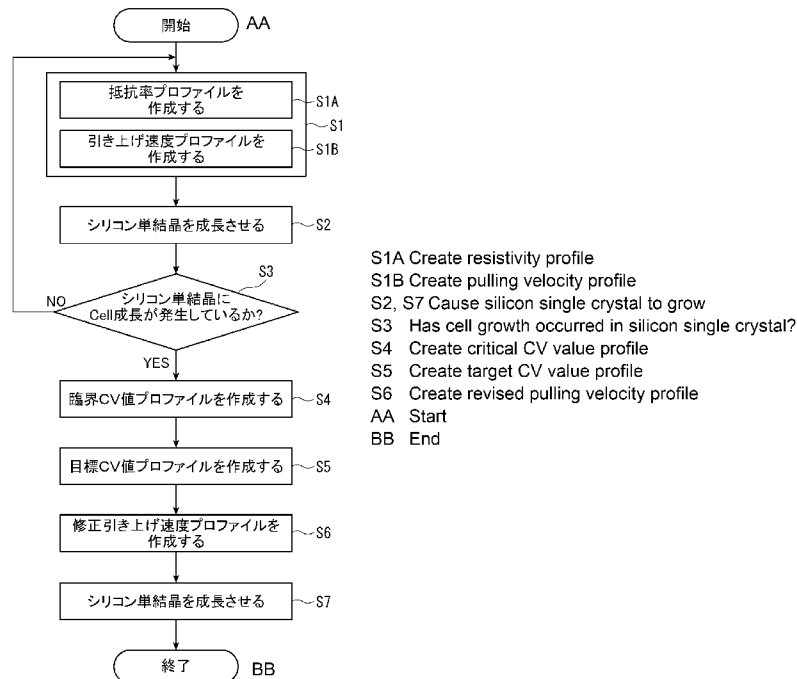
WO 2022/118922 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/06 (2006.01) C30B 15/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044306
- (22) 国際出願日: 2021年12月2日(02.12.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-201978 2020年12月4日(04.12.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社SUMCO (SUMCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊関 崇志 (IZEKI Takashi); 〒8568555 長崎県大村市雄ヶ原町1324番地2 SUMCO TECHXIV株式会社内 Nagasaki (JP). 鳴嶋 康人 (NARUSHIMA Yasuhito); 〒8568555 長崎県大村市雄ヶ原町1324番地2 SUMCO TECHXIV株式会社内 Nagasaki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人樹之下知的財産事務所 (KINOSHITA & ASSOCIATES); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目26番13号3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: SILICON SINGLE CRYSTAL GROWING METHOD

(54) 発明の名称: シリコン単結晶の育成方法

[図2]



(57) Abstract: Provided is a silicon single crystal growing method in which a silicon single crystal is pulled and made to grow by the Czochralski method from a dopant-added molted liquid in which a dopant has been added to a silicon molten liquid. A critical CV value, which is the product of the dopant concentration C and the pulling velocity V at a time when abnormal growth has occurred in the silicon single crystal, is calculated, and the silicon single crystal is grown with at least one of the dopant concentration C and the pulling velocity V being controlled such that the CV value, which is the

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

product of the dopant concentration C and the pulling velocity V , is less than the critical CV value.

(57) 要約: シリコン融液にドーパントが添加されたドーパント添加融液から、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引き上げて成長させるシリコン単結晶の育成方法であって、シリコン単結晶に異常成長が発生した時点のドーパント濃度 C と引き上げ速度 V の積である臨界 CV 値を算出し、ドーパント濃度 C と引き上げ速度 V の積である CV 値が臨界 CV 値を下回るように、ドーパント濃度 C と引き上げ速度 V の少なくとも一方を制御してシリコン単結晶を育成するシリコン単結晶の育成方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：シリコン単結晶の育成方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコン単結晶の育成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、チョクラルスキー法 (Czochralski method、以下「CZ法」と略す。) を用いてシリコン単結晶を育成する際、シリコン融液に赤リン (P)、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb) などの揮発性のドーパントを高濃度に添加することにより、低い電気抵抗率のシリコン単結晶を育成する方法が知られている (例えば、特許文献1 参照。)。

[0003] しかし、このような方法でシリコン単結晶を製造する場合、ドーパントを大量にシリコン融液内に投入することにより、シリコン融液の凝固点と、シリコン融液にドーパントが添加されたドーパント添加融液の凝固点との差である凝固点降下度が非常に大きくなり、組成的過冷却 (constitutional undercooling) が生ずることがある。

[0004] 組成的過冷却の発生条件は、以下の数式 (1) のように定式化されている。

[0005] [数1]

$$\frac{G}{V} \leq \frac{mC}{D} \cdot \frac{(1-k_0)}{k_0} \quad \dots (1)$$

[0006] G : 固液界面化下の融液の温度勾配 (K/mm) V : 引き上げ速度 (mm/分) m : 凝固点降下度 (K · cm³/atoms) C : ドーパント濃度 D : 拡散係数 (cm²/秒) k₀ : 偏析係数

[0007] すなわち、数式 (1) において、右辺の値が左辺の値以上になると、組成的過冷却が発生する。

[0008] 組成的過冷却が生じると、固液界面よりも固液界面から離れた領域の方がより過冷されていることになり、凝固速度もこの領域の方が速い。そのよう

な状態で固液界面にわずかの凹凸ができた場合、凸の部分の方が速く結晶成長することになり、わずかな凹凸が増幅されてC e l l 成長などの異常成長が発生してしまう。異常成長が発生すると、単結晶が有転位化してウェーハ製品を得ることが出来なくなる。

[0009] 従来、C e l l 成長の発生を抑制するために、数式（１）の左辺である G/V （固液界面化下の融液の温度勾配 G を引き上げ速度 V で除した値）を算出することによって、C e l l 成長発生の臨界点を議論している。すなわち、C e l l 成長が発生した場合、 G/V を大きくする対策を行っている。具体的には、異常成長の発生を抑制するために、固液界面化下の融液の温度勾配 G を算出するとともに、引き上げ速度 V を小さくする引き上げ条件を再設定していた。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2012-1408号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、固液界面化下の融液の温度勾配 G の算出には固液界面形状の実測データが必要であり、改善条件の検討に時間を要する。

[0012] また、特許文献1には、有転位化を抑制するために、引き上げ速度 V を遅くするように、臨界引き上げ速度を決定する技術が開示されているが、引き上げ速度 V を下げ過ぎるとシリコン単結晶の電気抵抗率が上昇してしまうという課題があった。

[0013] 本発明は、異常成長の発生を抑制する引き上げ条件を設定する際に、より迅速に、かつ、シリコン単結晶の電気抵抗率（以下、単に抵抗率と称す）を上昇させることなく、引き上げ条件を設定することができるシリコン単結晶の育成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明では、異常成長の発生を抑制する引き上げ条件を設定する際に、ドーパント濃度Cと引き上げ速度Vの積であるCV値を成長条件を決定する際の指標とした。当該CV値を成長条件を決定する際の指標とした理由（メカニズム）について説明する。

[0015] 上述したように、組成的過冷却の発生条件式は、数式（１）のように定式化されている。数式（１）の両辺に引き上げ速度Vを乗ずることによって、以下の数式（２）となる。

[0016] [数2]

$$G \leq \frac{mC}{D} \cdot \frac{(1-k_0)}{k_0} \cdot V \quad \dots (2)$$

[0017] 数式（２）の右辺のドーパント濃度Cと引き上げ速度V以外の項（m，D，k₀）は定数であるため、組成的過冷却の発生が引き上げ速度Vとドーパント濃度Cの積（CV値）のみで検討することが可能となる。

[0018] 従来は、数式（１）の左辺であるG／Vを算出することによって、C e l l成長発生の臨界点について検討されていた。固液界面化下の融液の温度勾配であるGの算出には固液界面形状の実測データが必要であったが、CV値を指標とすることによって、より迅速かつ簡便に定量的なC e l l成長発生臨界点の議論が可能となる。

[0019] 本発明のシリコン単結晶の育成方法は、シリコン融液にドーパントが添加されたドーパント添加融液から、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引き上げて成長させるシリコン単結晶の育成方法であって、前記シリコン単結晶に異常成長が発生した時点のドーパント濃度Cと引き上げ速度Vの積である臨界CV値を算出し、前記時点におけるドーパント濃度Cと引き上げ速度Vの積であるCV値が前記臨界CV値を下回るように、ドーパント濃度Cと引き上げ速度Vの少なくとも一方を制御してシリコン単結晶を育成する。

[0020] 上記シリコン単結晶の育成方法において、前記臨界CV値を算出する臨界CV値算出工程と、前記臨界CV値算出工程にて算出された前記臨界CV値

を下回るように、引き上げ速度プロファイルと結晶軸方向の抵抗率プロファイルの少なくとも一方を再設定する引き上げ条件再設定工程と、を有してよい。

[0021] 上記シリコン単結晶の育成方法において、前記臨界C V値算出工程の後、かつ、前記引き上げ条件再設定工程の前に、前記臨界C V値算出工程にて算出され、前記時点において臨界C V値を超えない目標C V値を用いて、目標C V値プロファイルを作成する目標C V値プロファイル作成工程を有してよい。

[0022] 上記シリコン単結晶の育成方法において、前記引き上げ条件再設定工程では、前記目標C V値プロファイルに対応する引き上げ速度により構成された修正引き上げ速度プロファイルを作成してよい。

[0023] 上記シリコン単結晶の育成方法において、前記引き上げ条件再設定工程では、前記目標C V値プロファイルに対応する抵抗率により構成された修正抵抗率プロファイルを作成してよい。

[0024] 上記シリコン単結晶の育成方法において、前記ドーパント濃度Cは前記シリコン単結晶中のドーパント濃度であり、前記シリコン単結晶中のドーパント濃度は、前記シリコン単結晶中のドーパント濃度と前記シリコン単結晶の抵抗率との関係式を用いて前記シリコン単結晶の抵抗値から算出されてよい。

前記関係式は、アービンカーブであってよい。

[0025] 本発明によれば、C V値を引き上げ条件を設定する際の指標とすることによって、より迅速に、かつ、シリコン単結晶の抵抗率を上昇させることなく、引き上げ条件を設定することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の実施形態の半導体結晶製造装置の構成の一例を示す概念図である。

[図2]本発明の実施形態のシリコン単結晶の育成方法を説明するフローチャートである。

[図3]本発明の実施形態に係るシリコン単結晶の育成方法によりシリコン単結晶を製造する際に作成される抵抗率プロファイルの一例である。

[図4]本発明の実施形態に係るシリコン単結晶の育成方法によりシリコン単結晶を製造する際に作成される引き上げ速度プロファイルの一例である。

[図5]C V値をプロットしたグラフの一例である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0028] 本発明のシリコン単結晶の育成方法は、シリコン単結晶の引き上げ中における異常成長の発生を抑制するべく、異常成長が発生した際の実績に基づいて、引き上げ条件を再設定することを特徴としている。

[0029] 具体的には、上記数式(1)のドーパント濃度Cと引き上げ速度Vのパラメータに着目し、ドーパント濃度Cと引き上げ速度Vの積であるC V値を、引き上げ条件を設定する際の指標にすることを特徴としている。

[0030] また、本発明は、ドーパントが赤リンである場合は、抵抗率 $1.3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、ドーパントがヒ素である場合は、抵抗率 $2.6\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、ドーパントがアンチモンである場合は、抵抗率 $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、ドーパントがボロンである場合は、抵抗率 $1.3\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の、非常に低抵抗のシリコン単結晶育成に好適である。

[0031] [単結晶育成装置]

図1は、本発明の実施形態に係るシリコン単結晶の育成方法を適用した半導体結晶製造装置10の構成の一例を示す概念図である。半導体結晶製造装置10は、CZ法を用いてシリコン単結晶1を製造する。

[0032] 半導体結晶製造装置10は、装置本体11と、メモリ12と、制御部13とを備えている。装置本体11は、チャンバ21と、坩堝22と、ヒータ23と、引き上げ部24と、熱遮蔽体25と、断熱材26と、坩堝駆動部27と、とを備えている。坩堝22には、シリコン融液にドーパントが添加されたドーパント添加融液MDが投入される。

[0033] チャンバ21は、メインチャンバ31と、このメインチャンバ31の上部に接続されたプルチャンバ32とを備えている。プルチャンバ32の上部には、アルゴン（Ar）ガスなどの不活性ガスをチャンバ21内に導入するガス導入口33Aが設けられている。メインチャンバ31の下部には、図示しない真空ポンプの駆動により、チャンバ21内の気体を排出するガス排気口33Bが設けられている。

[0034] ガス導入口33Aからチャンバ21内に導入された不活性ガスは、育成中のシリコン単結晶1と熱遮蔽体25との間を下降し、熱遮蔽体25の下端とドーパント添加融液MDの液面との隙間を経た後、熱遮蔽体25と坩堝22の内壁との間、さらに坩堝22の外側に向けて流れ、その後に坩堝22の外側を下降し、ガス排気口33Bから排出される。

[0035] 坩堝22は、メインチャンバ31内に配置され、ドーパント添加融液MDを貯留する。坩堝22は、支持坩堝41と、支持坩堝41に収容された石英坩堝42と、支持坩堝41と石英坩堝42との間に挿入された黒鉛シート43とを備えている。なお、黒鉛シート43は設けなくても良い。

[0036] 支持坩堝41は、例えば、黒鉛又は炭素繊維強化型炭素から構成されている。支持坩堝41は、例えば、炭化シリコン（SiC）化表面処理又は熱分解炭素被覆処理が施されていても良い。石英坩堝42は、二酸化シリコン（SiO₂）を主成分とする。黒鉛シート43は、例えば、膨張黒鉛から構成されている。

[0037] ヒータ23は、坩堝22の外側に所定間隔を隔てて配置され、坩堝22内のドーパント添加融液MDを加熱する。引き上げ部24は、一端に種結晶2が取り付けられるケーブル51と、このケーブル51を昇降及び回転させる引き上げ駆動部52とを備えている。

[0038] 熱遮蔽体25は、少なくとも表面がカーボン材で構成されている。熱遮蔽体25は、シリコン単結晶1を製造する際にシリコン単結晶1を囲むように設けられる。熱遮蔽体25は、育成中のシリコン単結晶1に対して、坩堝22内のドーパント添加融液MDやヒータ23、坩堝22の側壁からの輻射熱

を遮断するとともに、結晶成長界面である固液界面の近傍に対しては、外部への熱拡散を抑制し、シリコン単結晶 1 の中心部及び外周部の引き上げ軸方向の温度勾配を制御する役割を担う。

[0039] 断熱材 26 は、ほぼ円筒状を呈し、カーボン部材（例えば、グラファイト）から構成されている。断熱材 26 は、ヒータ 23 の外側に所定間隔を隔てて配置されている。坩堝駆動部 27 は、坩堝 22 を下方から支持する支持軸 53 を備え、坩堝 22 を所定の速度で回転及び昇降させる。

[0040] メモリ 12 は、チャンバ 21 内の Ar ガスのガス流量や炉内圧、ヒータ 23 に供給する電力、坩堝 22 やシリコン単結晶 1 の回転数、坩堝 22 の位置など、シリコン単結晶 1 の製造に必要な各種情報を記憶している。また、メモリ 12 は、例えば、抵抗率プロファイル、引き上げ速度プロファイルを記憶する。

[0041] 制御部 13 は、メモリ 12 に記憶された各種情報や、作業者の操作に基づいて、各部を制御してシリコン単結晶 1 を製造する。

[0042] [シリコン単結晶の育成方法]

次に、本発明の実施形態のシリコン単結晶の育成方法の一例について、図 2 に示すフローチャートを参照して説明する。本実施形態では、製品直径が 200 mm であるシリコン単結晶 1 を製造する場合について例示するが、製品直径はこれに限ることはない。

また、添加する揮発性のドーパントとしては、例えば、赤リン（P）、ヒ素（As）およびアンチモン（Sb）が挙げられるが、これに限ることはない。

[0043] 図 2 のフローチャートに示すように、シリコン単結晶の育成方法は、引き上げ条件設定工程 S1 と、単結晶育成工程 S2 と、異常成長判定工程 S3 と、臨界 CV 値算出工程 S4 と、目標 CV 値プロファイル作成工程 S5 と、引き上げ条件再設定工程 S6 と、修正単結晶育成工程 S7 と、を有し、上記順番で工程を実行する。

[0044] 引き上げ条件設定工程 S1 は、抵抗率プロファイル作成工程 S1A と、引

引き上げ速度プロファイル作成工程 S 1 B と、を有する。引き上げ条件は、引き上げ速度の計画値である引き上げ速度プロファイルと、結晶軸方向の抵抗率の計画値である抵抗率プロファイルのうち、少なくとも一方を含む。

[0045] また、炉内圧、あるいは炉内に流す不活性ガス流量の変更によって結晶軸方向の抵抗率分布が変化する場合は、炉内圧あるいは不活性ガス流量の変更は抵抗率プロファイルの変更に含まれる。

[0046] 抵抗率プロファイル作成工程 S 1 A は、狙い抵抗値に基づいて抵抗率プロファイルを作成する工程である。

[0047] 図 3 は、本実施形態に係るシリコン単結晶の育成方法によりシリコン単結晶を製造する際に作成される抵抗率プロファイルの一例である。図 3 の横軸は固化率 (%) であり、縦軸は抵抗率である。固化率とは、坩堝へ投入されたシリコン原料の量に対するシリコン単結晶の引き上げ重量の割合をいう。

[0048] 抵抗率プロファイルは、シリコン単結晶 1 の直胴部における狙いの抵抗値に基づいて作成される。シリコン単結晶 1 の直胴部における狙いの抵抗率は、ドーパントを赤リンとした場合、 $0.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とすることができる。このような、抵抗率のシリコン単結晶を超低抵抗率シリコン単結晶と呼ぶ。

[0049] 抵抗率プロファイルは、例えば、シリコン単結晶 1 の引き上げを開始する際のドーパント添加融液 MD 内のドーパント濃度、ドーパント添加融液 MD からドーパントが蒸発することによるドーパント添加融液 MD 内のドーパント濃度の低下、シリコン単結晶 1 の引き上げ進行に伴う偏析現象によるドーパント添加融液 MD 内のドーパント濃度の上昇を考慮して、シリコン単結晶 1 の引き上げに先立って、計算により求めることができる。

[0050] また、前記計算によって求められた抵抗率プロファイルに基づいて引き上げられたシリコン単結晶 1 の長手方向の抵抗率分布を測定し、その測定結果を抵抗率プロファイルの計算にフィードバックさせて、抵抗率プロファイルの計算精度を向上させることができる。

[0051] 引き上げ速度プロファイル作成工程 S 1 B は、抵抗率プロファイル作成工

程 S 1 A で作成された抵抗率プロファイルに基づいて引き上げ速度プロファイルを作成する工程である。

[0052] 引き上げ速度プロファイルは、シリコン単結晶 1 の直胴部において得られるべき目標引き上げ速度の情報を含む。図 4 は、本実施形態に係るシリコン単結晶の育成方法によりシリコン単結晶を製造する際に作成される引き上げ速度プロファイルの一例である。図 4 の横軸は固化率（％）であり、縦軸は引き上げ速度である。

[0053] 引き上げ速度プロファイルは、直胴部の長さに対して、例えば、8 点の引き上げ速度を設定して作成することができる。図 4 に示す例では、固化率 40％までは、引き上げ速度を比較的速く設定し、直胴部が長くなるにしたがって（固化率が大きくなるにしたがって）引き上げ速度が徐々に遅くなるように設定されている。

[0054] 引き上げ条件設定工程 S 1 では、抵抗率プロファイル、引き上げ速度プロファイルの作成とともに、シリコン単結晶 1 の製造条件、例えば、シリコン単結晶 1 内の酸素濃度、A r ガスのガス流量、炉内圧、坩堝 2 2 やシリコン単結晶 1 の回転数、坩堝 2 2 の位置などの製造条件を設定する。

[0055] 制御部 1 3 は、設定した引き上げ条件などをメモリ 1 2 に記憶する。制御部 1 3 は、メモリ 1 2 から、引き上げ速度プロファイルなどを読み出し、それらに基づいて各工程を実行する。

[0056] 単結晶育成工程 S 2 では、制御部 1 3 は、まず、ヒータ 2 3 に電力を供給する図示しない電源装置を制御し、坩堝 2 2 を加熱することにより、当該坩堝 2 2 内のシリコン原料及びドーパントを融解させ、ドーパント添加融液 M D を生成する。

[0057] 次に、制御部 1 3 は、ガス導入口 3 3 A からチャンバ 2 1 内に A r ガスを所定の流量で導入するとともに、図示しない真空ポンプを制御し、ガス排気口 3 3 B からチャンバ 2 1 内の気体を排出することにより、チャンバ 2 1 内の圧力を減圧して、チャンバ 2 1 内を減圧下の不活性雰囲気に維持する。

[0058] 次に、制御部 1 3 は、引き上げ駆動部 5 2 を制御し、ケーブル 5 1 を下降

させることにより、種結晶２をドーパント添加融液MDに着液させる。

[0059] 次に、制御部１３は、坩堝駆動部２７を制御し、坩堝２２を所定の方向に回転させるとともに、引き上げ駆動部５２を制御し、ケーブル５１を所定の方向に回転させつつ、ケーブル５１を引き上げることにより、シリコン単結晶１を育成する。具体的には、ネック部３、肩部、直胴部、テール部の順で、シリコン単結晶１を育成する。

[0060] 次に、制御部１３は、引き上げ駆動部５２を制御し、シリコン単結晶１のテール部をドーパント添加融液MDから切り離す。次いで、制御部１３は、引き上げ駆動部５２を制御し、ケーブル５１をさらに引き上げつつ、ドーパント添加融液MDから切り離されたシリコン単結晶１を冷却する。

[0061] 次に、冷却されたシリコン単結晶１がプルチャンバ３２に収容されたことを確認した後、プルチャンバ３２からシリコン単結晶１を取り出す。

[0062] 異常成長判定工程Ｓ３は、取り出されたシリコン単結晶１にＣｅⅠⅠ成長が発生しているか否かを判定する工程である。ＣｅⅠⅠ成長が生じた箇所では、シリコン単結晶の成長面、すなわち坩堝内のシリコン融液が凝固して結晶化する固液界面において局所的にシリコン融液が樹状に凝固する現象が生じて、シリコン単結晶が容易に多結晶化する。

従って、シリコン単結晶１にＣｅⅠⅠ成長が発生しているか否かは、例えば、有転位化発生付近の結晶を縦割りして、縦割りした面に選択エッチングを施した後、光学顕微鏡により５０倍の倍率で観察することによって判定することができる。ＣｅⅠⅠ成長が生じた箇所では、略成長方向にやや広がる線状の多結晶領域が観察される。

[0063] ＣｅⅠⅠ成長が発生していない場合（Ｎｏ）、引き上げ条件設定工程Ｓ１に戻って、シリコン単結晶１の製造を続行する。この際、引き上げ条件設定工程Ｓ１において、抵抗率プロファイルなどを作成し直してもよいし、同じプロファイルで引き続きシリコン単結晶１を製造し続けてもよい。また、坩堝２２は交換することが好ましいが、坩堝２２を交換することなくシリコン単結晶１の製造を続行してもよい。

[0064] C e l l 成長が発生した場合（Y e s）、以下に説明する臨界C V 値算出工程 S 4 を実行する。

[0065] 臨界C V 値算出工程 S 4 は、C e l l 成長が発生した時点のドーパント濃度Cと引き上げ速度Vの積であるC V 値（臨界C V 値）を算出し、複数の臨界C V 値を線で結ぶことにより臨界C V 値プロファイルを作成する工程である。なお、ここで言う「時点」とは、「その時」という文字通りの意味である。また、「時点」を固化率で表すこともできる。例えば、固化率X%でC e l l 成長が発生した場合、算出される臨界C V 値は固化率X%時点における臨界C V 値である。

ここで、C e l l 成長が発生した時点とは、C e l l 成長が発生した結晶部位が、結晶育成時に坩堝内融液が凝固して結晶化する固液界面であった時点の意味し、臨界C V 値とは、C e l l 成長が発生した結晶部位が、結晶育成時に坩堝内融液が凝固して結晶化する固液界面であった時点におけるドーパント濃度Cおよび引き上げ速度Vの積である。

臨界C V 値は、シリコン単結晶1の長さ方向で複数算出する。算出する臨界C V 値の数は、直胴部の長さやC e l l 成長が発生した位置に応じて適宜変更することができる。また、臨界C V 値算出工程 S 4 では、C e l l 成長が発生した位置についても記録を行う。

[0066] ドーパント濃度Cはシリコン単結晶中のドーパント濃度である。シリコン単結晶1中のドーパント濃度は、シリコン単結晶中のドーパント濃度とシリコン単結晶の抵抗率との関係式を用いてシリコン単結晶の抵抗値から算出することができる。上記関係式としては、アービンカーブ（Irvin curve）や、ASTM規格のF 7 2 3などを採用することができる。

[0067] シリコン単結晶1中の抵抗率は、取り出されたシリコン単結晶1の外周研削を実施し、ブロック分断を行う前に、インゴットの状態で測定する。あるいは、シリコン単結晶1中の抵抗率は、インゴットのブロック分断を行った後にブロックの状態で測定しても良いし、サンプルを切り出して測定しても良い。抵抗率の測定方法としては、例えば、4 探針法を用いることができる。

。

例えば、ドーパントが赤リンであり、抵抗率が $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である場合、ドーパント濃度 C は $7.4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ と算出することができる。

具体的に、臨界 CV 値を構成するドーパント濃度 C を求める一例を説明する。臨界 CV 値を構成するドーパント濃度 C を求めるには、先ず結晶からサンプルを切り出して CeI 成長が発生した箇所を 4 探針法で抵抗率測定し、結晶中の不純物濃度と結晶の抵抗率との関係式を用いて、測定された抵抗率から算出する。

[0068] シリコン単結晶中のドーパント濃度 C の取得方法はこれに限ることはなく、例えば、直接的にシリコン単結晶 1 から測定できれば、直接的に測定してもよい。また、ドーパント濃度 C は、シリコン単結晶 1 中のドーパント濃度に限らず、ドーパント添加融液 MD 中のドーパント濃度を参照してもよい。

[0069] 引き上げ速度 V は、引き上げ速度プロファイルから算出することができる。

[0070] 引き上げ速度 V は、引き上げ速度プロファイルからの算出に限ることはなく、実測した引き上げ速度を用いてもよい。実測する場合、引き上げ速度は、瞬間的な速度であってもよいし、前後の時間も含めた平均値であってもよい。従って、臨界 CV 値を構成する引き上げ速度 V については、引き上げ速度プロファイルあるいは結晶の育成時に記録された引き上げ速度のデータから CeI 成長が発生した時点の引き上げ速度を把握することにより求めることができる。

[0071] 図 5 は、横軸を固化率（％）、縦軸を CV 値として、 CV 値をプロットしたグラフの一例である。臨界 CV 値プロファイルは実線で示す。実線で示された臨界 CV 値は、 CeI 成長が発生した際の CV 値である。

図 5 に示される例では、臨界 CV 値は、 6.5×10^{19} から徐々に減少していることがわかる。

[0072] 目標 CV 値プロファイル作成工程 $S5$ は、臨界 CV 値算出工程 $S4$ にて算

出された複数の臨界C V値を超えない複数の目標C V値（目標とするC V値）を用いて、目標C V値プロファイルを作成する工程である。具体的には、C e I I 成長が発生した臨界C V値の実績に対して、C V値がより小さくなるような目標C V値プロファイルを計画する。図5に一点鎖線で目標C V値プロファイルを示す。

[0073] より具体的には、目標C V値プロファイルは、例えば、目標C V値がC e I I 成長が発生した臨界C V値の90%よりも小さくなるようなC V値となるように作成することができる。

[0074] 目標C V値を臨界C V値の90%以上とすると、結晶と融液との界面付近におけるドーパント濃度の変動や、結晶成長速度の変動があった場合に、一時的にC V値が臨界C V値に達して単結晶のC e I I 成長が生じて有転位化が生じる恐れがある。逆に、結晶と融液との界面付近におけるドーパント濃度の変動がなく結晶成長速度の変動もない場合は、目標C V値を臨界C V値の90%以上とすることができる。

[0075] 目標C V値プロファイルは、目標C V値プロファイルを構成する目標C V値を、臨界C V値の50%以上となるようなC V値とすることが好ましい。目標C V値が臨界C V値の50%を下回ると、例えば引き上げ速度Vを調整した場合に生産性が著しく低くなり、好ましくない。目標C V値プロファイルは、目標C V値を、臨界C V値の80%以上となるようなC V値とすることがより好ましい。

[0076] 例えば、C e I I 成長が発生した位置が固化率57%であり、当該位置におけるC V値が 6×10^{19} であった場合、当該位置のC V値が 5.4×10^{19} 以下となるように、目標C V値プロファイルを検討する。なお、図5に示す例では、固化率57%以降は、参照すべきC V値が記録されていないが、作業者は、固化率57%までの傾向に基づいて目標C V値を設定すればよい。

上記した目標C V値プロファイルは一例であり、C e I I 成長の発生の抑制を重視して、更に小さなC V値からなる目標C V値プロファイルとしてもよい。

[0077] 発明者らは、シリコン単結晶1の引き上げの際に、CeII成長の発生を抑制するために、CeII成長発生の臨界点を予測する方法について検討した。そして、CeII成長発生の臨界点を予測する手法として、CeII成長が発生した際の臨界CV値を指標とする方法を見出した。すなわち、臨界CV値が、CeII成長の発生を抑制する引き上げ条件を設定する際の指標になると考え、複数の臨界CV値を用いて引き上げ速度プロファイルと抵抗率プロファイルの少なくとも一方を再設定すればよいと考えた。

[0078] 具体的には、CeII成長が発生した際の臨界CV値よりも高くないようなCV値（目標CV値）を検討し、この目標CV値を満たすような引き上げ条件を設定することによって、CeII成長の発生を抑制することができると考えた。本発明のシリコン単結晶の育成方法において、臨界CV値を引き上げ条件を決定する際の指標とした理由は、上述した通りである。

[0079] 引き上げ条件再設定工程S6では、目標CV値プロファイル作成工程S5で作成された目標CV値プロファイルに対応する引き上げ速度Vにより構成された、修正引き上げ速度プロファイルを作成する。具体的には、抵抗率プロファイルは抵抗率プロファイル作成工程S1Aで作成した抵抗率プロファイルと同様にする一方で、臨界CV値より小さい目標CV値に対応させるために、引き上げ速度Vを小さくした修正引き上げ速度プロファイルを作成する。

[0080] 例えば、固化率20%の位置における目標CV値が 5×10^{19} であり、当該位置における抵抗率（抵抗率プロファイルを参照することにより得られる抵抗率）に基づくドーパント濃度Cが $7.4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であった場合、引き上げ速度は 0.68 mm/分 と算出することができる。図4に一点鎖線で目標CV値プロファイルに基づいて修正された修正引き上げ速度プロファイルの一例を示す。

[0081] なお、抵抗率プロファイルは、必ずしも抵抗率プロファイル作成工程S1Aで作成した抵抗率プロファイルと同じにする必要はなく、CeII成長の発生を抑制すべく、発生した実績に基いて修正を行ってもよい。すなわち、

引き上げ条件再設定工程 S 6 では、目標 C V 値プロファイルに対応する抵抗率により構成された修正抵抗率プロファイルを作成してもよい。

換言すれば、この実施形態では、引き上げ条件再設定工程 S 6 にて、目標 C V 値プロファイルに基づいて修正引き上げ速度プロファイルを作成したが、これに限らず、引き上げ条件再設定工程 S 6 にて、目標 C V 値プロファイルに基づいて抵抗率プロファイルを修正してもよい。ドーパント濃度 C と電気抵抗率とは 1 対 1 の関係であるので、目標 C V 値プロファイルを修正することによりドーパント濃度 C が修正される。

すなわち、C V 値が臨界 C V 値を下回るように、ドーパント濃度 C と引き上げ速度 V の少なくとも一方を制御すればよい。

[0082] 修正単結晶育成工程 S 7 では、単結晶育成工程 S 2 と同様の方法で、シリコン単結晶の引き上げを行う。

[0083] 上記実施形態によれば、C V 値を引き上げ条件を設定する際の指標とすることによって、固液界面下の融液の温度勾配 G を参照する必要がある従来の方法と比較してより迅速に引き上げ条件を設定することができる。

[0084] また、目標 C V 値を算出し、当該目標 C V 値を満たすような引き上げ条件を設定することによって、シリコン単結晶 1 の抵抗率を上昇させることなく、引き上げ条件を設定することができる。

[0085] また、C V 値を構成するドーパント濃度 C はシリコン単結晶 1 の抵抗値およびアービンカーブなどにより算出できるため、C V 値からより正確な引き上げ速度 V の算出が可能となり、引き上げ速度 V を下げ過ぎることがない。これにより、引き上げ速度 V が下がりすぎることによる、シリコン単結晶の抵抗率の上昇を抑制することができる。

[0086] なお、上記実施形態では、抵抗率プロファイルなどをシリコン単結晶の固化率に対応させて作成したが、これに限ることはない。例えば、シリコン単結晶の長手方向の位置に対応させたり、直胴部の開始位置を 0 %、直胴部の終端位置を 1 0 0 % として対応させたりしてよい。

[0087] また、ドーパント濃度 C と電気抵抗率とは 1 対 1 の関係であるので、ドー

パント濃度 C と引き上げ速度 V の積である CV 値の代わりに、電気抵抗率と引き上げ速度の積を用いた場合も本発明に含まれる。

符号の説明

[0088] 1…シリコン単結晶、10…半導体結晶製造装置、11…装置本体、12…メモリ、13…制御部、21…チャンバ、22…坩堝、23…ヒータ、24…引き上げ部、25…熱遮蔽体、26…断熱材、27…坩堝駆動部、33A…ガス導入口、33B…ガス排気口、 C …ドーパント濃度、 V …引き上げ速度、MDドーパント添加融液、S1…引き上げ条件設定工程、S2…単結晶育成工程、S3…異常成長判定工程、S4…臨界 CV 値算出工程、S5…目標 CV 値プロファイル作成工程、S6…引き上げ条件再設定工程、S7…修正単結晶育成工程。

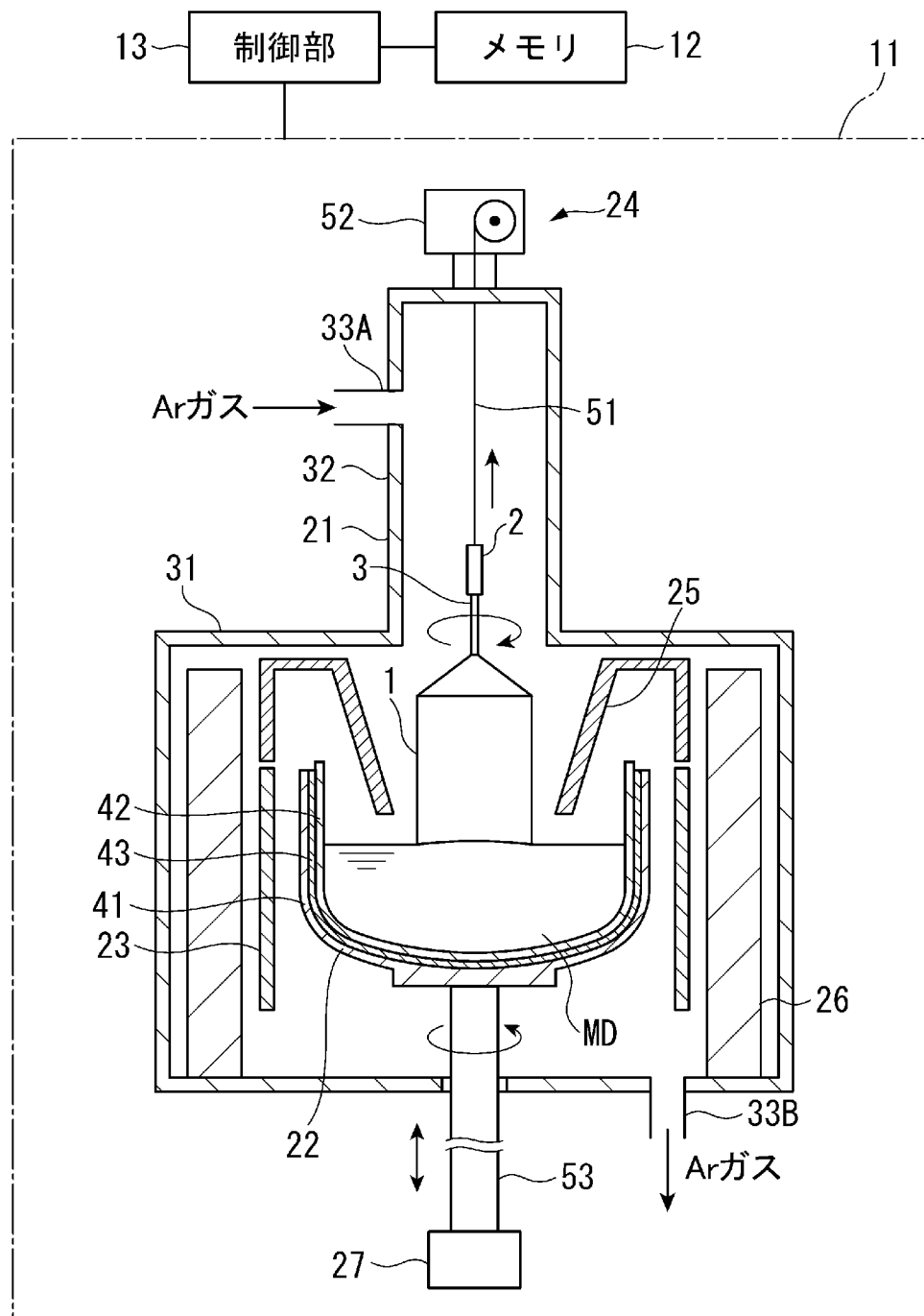
請求の範囲

- [請求項1] シリコン融液にドーパントが添加されたドーパント添加融液から、
チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引き上げて成長させるシリコン単結晶の育成方法であって、
前記シリコン単結晶に異常成長が発生した時点のドーパント濃度 C と引き上げ速度 V の積である臨界 CV 値を算出し、前記時点におけるドーパント濃度 C と引き上げ速度 V の積である CV 値が前記臨界 CV 値を下回るように、ドーパント濃度 C と引き上げ速度 V の少なくとも一方を制御してシリコン単結晶を育成するシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項2] 前記臨界 CV 値を算出する臨界 CV 値算出工程と、
前記臨界 CV 値算出工程にて算出された前記臨界 CV 値を下回るように、引き上げ速度プロファイルと結晶軸方向の抵抗率プロファイルの少なくとも一方を再設定する引き上げ条件再設定工程と、を有する請求項1に記載のシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項3] 前記臨界 CV 値算出工程の後、かつ、前記引き上げ条件再設定工程の前に、前記臨界 CV 値算出工程にて算出され、前記時点において臨界 CV 値を超えない目標 CV 値を用いて、目標 CV 値プロファイルを作成する目標 CV 値プロファイル作成工程を有する請求項2に記載のシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項4] 前記引き上げ条件再設定工程では、前記目標 CV 値プロファイルに対応する引き上げ速度により構成された修正引き上げ速度プロファイルを作成する請求項3に記載のシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項5] 前記引き上げ条件再設定工程では、前記目標 CV 値プロファイルに対応する抵抗率により構成された修正抵抗率プロファイルを作成する請求項3または請求項4に記載のシリコン単結晶の育成方法。
- [請求項6] 前記ドーパント濃度 C は前記シリコン単結晶中のドーパント濃度であり、前記シリコン単結晶中のドーパント濃度は、前記シリコン単結

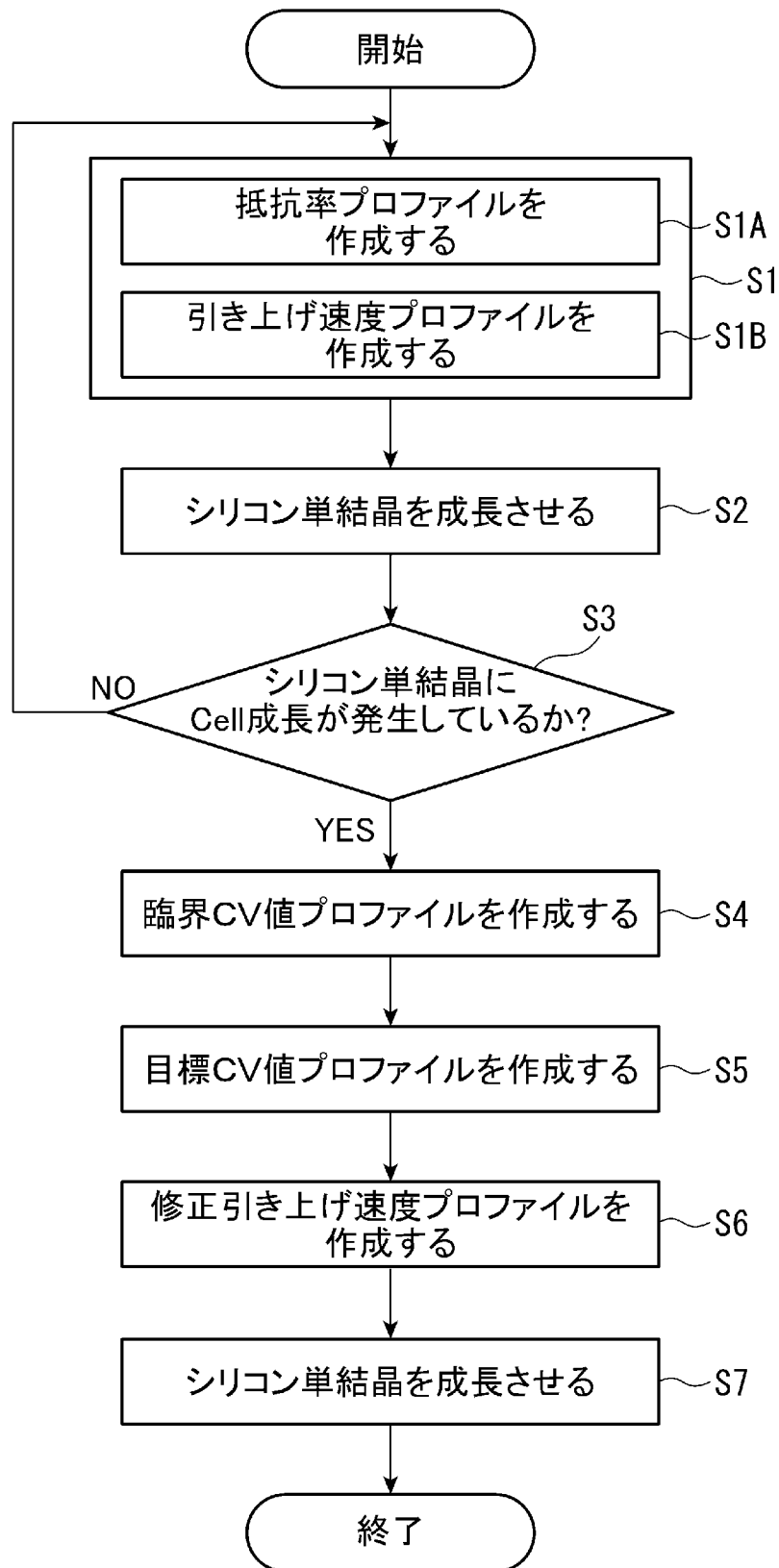
晶中のドーパント濃度と前記シリコン単結晶の抵抗率との関係式を用いて前記シリコン単結晶の抵抗値から算出される請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載のシリコン単結晶の育成方法。

[図1]

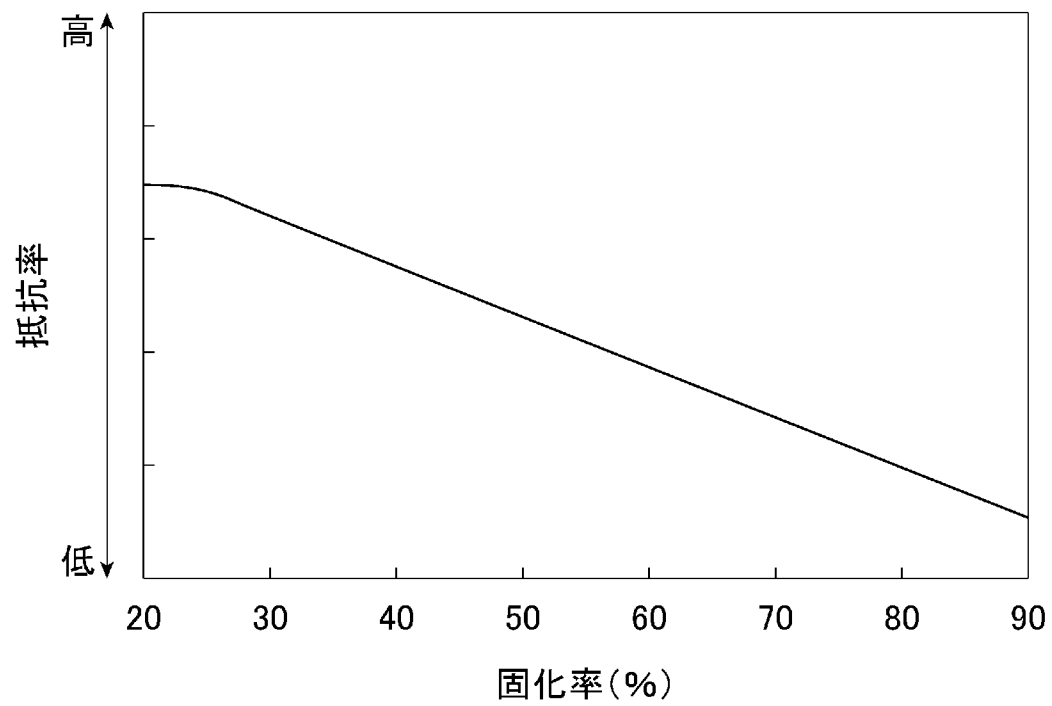
10



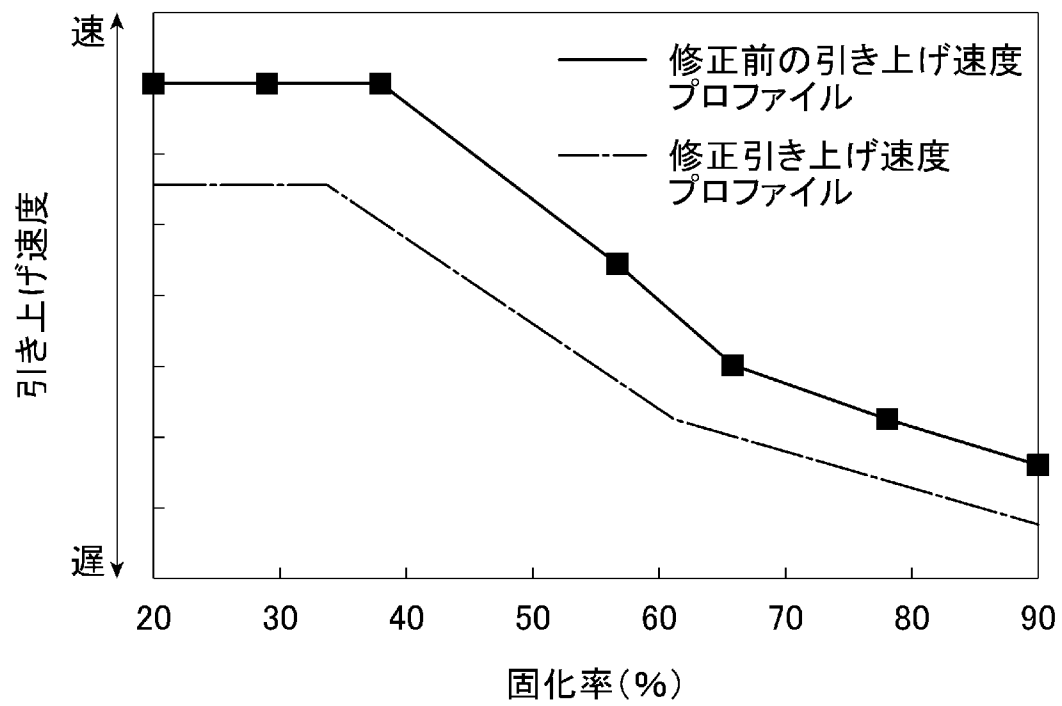
[図2]



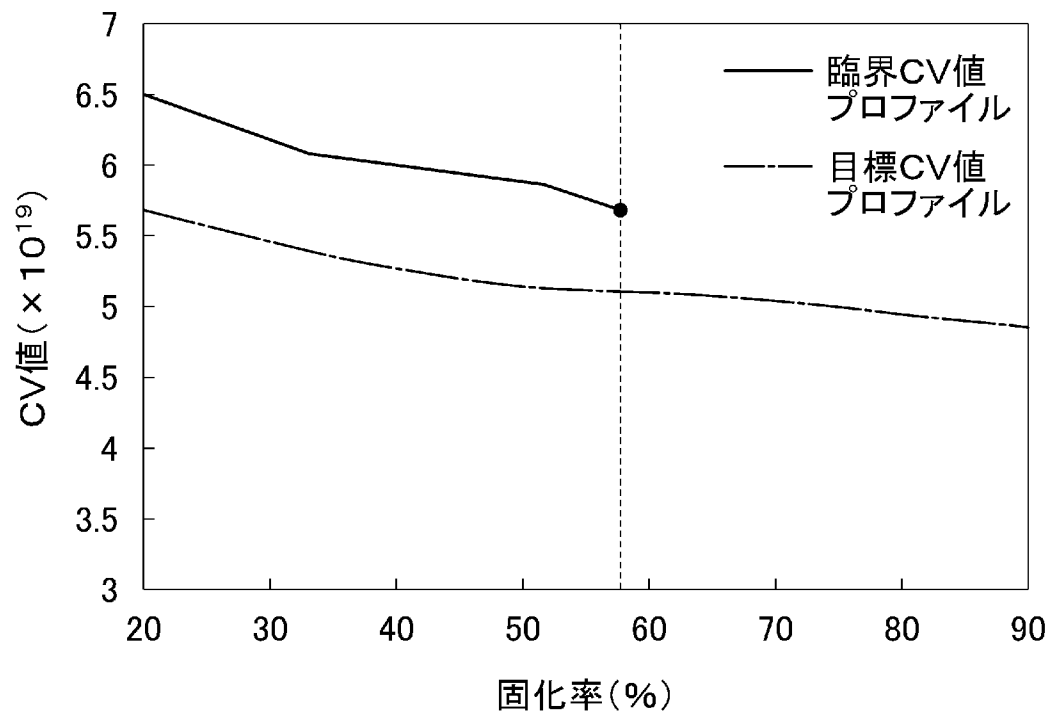
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C30B 29/06**(2006.01)i; **C30B 15/20**(2006.01)i

FI: C30B29/06 502H; C30B15/20; C30B29/06 502J

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)

C30B29/06; C30B15/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-297167 A (SUMCO TECHXIV CORP) 11 December 2008 (2008-12-11)	1, 6
A	paragraphs [0007]-[0045]	2-5
Y	JP 2012-1408 A (SUMCO CORP) 05 January 2012 (2012-01-05)	1, 6
A	paragraphs [0019]-[0051]	2-5
Y	JP 2018-008832 A (SUMCO CORP) 18 January 2018 (2018-01-18)	6
	paragraphs [0021]-[0067]	

☐ 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 application or patent 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

01 February 2022

Date of mailing of the international search report

15 February 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/044306

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-297167	A	11 December 2008	US 2010/0133485 A1 paragraphs [0011]-[0057] WO 2008/146724 A1	
JP	2012-1408	A	05 January 2012	(Family: none)	
JP	2018-008832	A	18 January 2018	CN 109477241 A paragraphs [0021]-[0067] TW 201809375 A KR 10-2019-0009354 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C30B 29/06(2006.01)i; C30B 15/20(2006.01)i FI: C30B29/06 502H; C30B15/20; C30B29/06 502J														
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）） C30B29/06; C30B15/20														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022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）														
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 請求項の番号												
Y	JP 2008-297167 A (SUMCO TECHXIV株式会社) 11.12.2008 (2008-12-11)	1, 6												
A	[0007]-[0045]	2-5												
Y	JP 2012-1408 A (株式会社SUMCO) 05.01.2012 (2012-01-05)	1, 6												
A	[0019]-[0051]	2-5												
Y	JP 2018-008832 A (株式会社SUMCO) 18.01.2018 (2018-01-18)	6												
	[0021]-[0067]													
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 01.02.2022	国際調査報告の発送日 15.02.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 今井 淳一 4G 9055 電話番号 03-3581-1101 内線 3416													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/044306

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2008-297167	A	11.12.2008	US	2010/0133485	A1	
					[0011]-[0057]		
				WO	2008/146724	A1	
JP	2012-1408	A	05.01.2012	(ファミリーなし)			
JP	2018-008832	A	18.01.2018	CN	109477241	A	
					[0021]-[0067]		
				TW	201809375	A	
				KR	10-2019-0009354	A	