

(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
2014 年 11 月 27 日(27.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/188666 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/06 (2006.01) *C30B 15/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/002382
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 1 日(01.05.2014)
- (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 2013-108730 2013 年 5 月 23 日(23.05.2013) JP
- (71) 出願人: 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HAN-
DOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田
区大手町二丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 島田 聡郎 (SHIMADA, Toshiro); 〒
9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大
平 1 5 0 番地信越半導体株式会社 白河工場内
Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒
1100005 東京都台東区上野 7 丁目 6 番 1 1 号第
一下谷ビル 8 F Tokyo (JP).

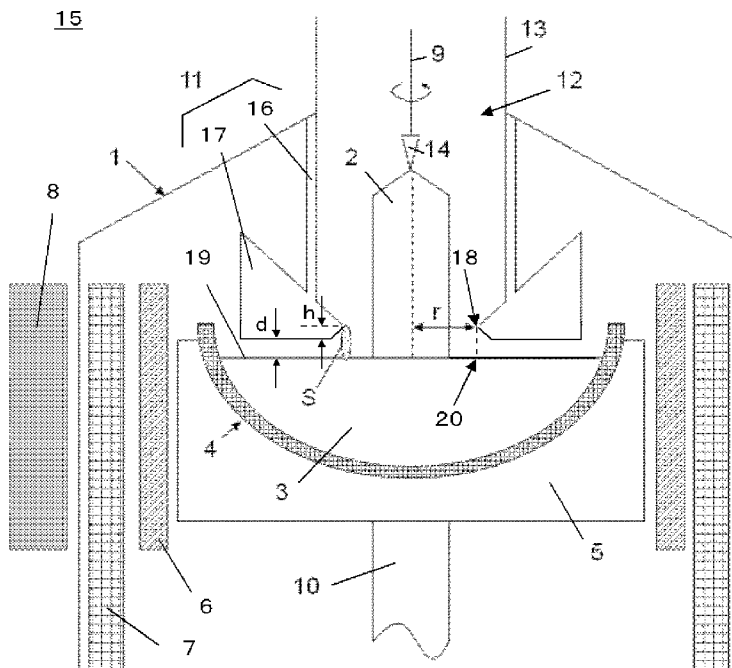
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SILICON SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: シリコン単結晶の製造方法



(57) Abstract: The present invention is a method for manufacturing a silicon single crystal by a HMCZ method, wherein a gas rectifier tube is disposed in a main chamber and a heat shielding member is disposed on a silicon melt surface side of the gas rectifier tube and wherein the silicon single crystal is manufactured while controlling a gas flow velocity v (m/s) and a crystal rotation R (rpm) such that the flow velocity v of gas that passes a cross-sectional area S and the crystal rotation R of the silicon single crystal to be pulled satisfy the relationship $v \leq -0.12R + 1.52$, the cross-sectional area S being composed of a lowermost end of an innermost diameter portion of the heat shielding member and a portion which is in a vertical position from the lowermost end in the silicon melt surface. Thus, by the HMCZ method, a method for manufacturing a silicon single crystal with a low oxygen concentration in which oxygen concentration is stable in a growth axis direction of the crystal is provided.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/188666 A1



本発明は、HMCZ法によるシリコン単結晶の製造方法であって、メインチャンバー内にガス整流筒と、該ガス整流筒のシリコン融液面側に遮熱部材を配設し、かつ、遮熱部材の最内径部分の最下端部と、シリコン融液面において前記最下端部から垂直位置にあたる部分からなる断面積 S を通過するガスの流速 v (m/s)と、引上げるシリコン単結晶の結晶回転数 R (rpm)とが、 $v \leq -0.12R + 1.52$ の関係式を満たすように、ガスの流速 v および結晶回転数 R を制御しつつシリコン単結晶を製造するシリコン単結晶の製造方法を提供する。これにより、HMCZ法によって、結晶の成長軸方向において酸素濃度が安定した低酸素濃度のシリコン単結晶を製造することができる方法が提供される。

明 細 書

発明の名称：シリコン単結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、石英ルツボ内のシリコン融液に水平磁場を印加しつつ、シリコン融液からシリコン単結晶を引き上げる水平磁場印加チョクラスキー法（Horizontal Magnetic field applied Czochralski Method：以下HMCZ法とする）によるシリコン単結晶の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体基板に用いられるシリコン単結晶を製造する方法には種々の方法があるが、そのなかでも回転引き上げ法として広く採用されているものにCZ法がある。

さらに、シリコン単結晶の低酸素濃度化や大口径結晶を容易に製造することなどを目的に、水平磁場を印加しながらCZ法でシリコン単結晶を引き上げるHMCZ法が広く知られている。

[0003] 図7にHMCZ法によりシリコン単結晶を製造する装置115を示す。メインチャンバー101のほぼ中央に、黒鉛サセプタ105に保持された石英ルツボ104を設け、この黒鉛サセプタ105の底部中央を、回転および上下動自在の支持軸110で下方から支持する。

石英ルツボ104の中に原料の多結晶シリコンを充填し、これを、保温筒107で囲まれた抵抗加熱ヒーター（以下、ヒーターともいう）106により加熱・溶融してシリコン融液103とする。シリコン融液103の上方には一般的にパージチューブや輻射シールド、ヒートキャップ等と呼ばれる熱遮蔽体111が設置される。

メインチャンバー101の天井中央には開口部112を有し、これに接続したサブチャンバー113の中を通る先端に種結晶114を保持した回転および上下動自在の引上げ軸109を設ける。

[0004] 単結晶引上げに際しては、磁場印加装置108によりシリコン融液103に水平磁場を印加しつつ、引上げ軸109を降下させ、種結晶114をシリコン融液103に浸漬した後、引上げ軸109及び石英ルツボ104を回転させながら種結晶114を引き上げることににより、その下に棒状のシリコン単結晶102を成長させることができる。

[0005] 一般的に、HMCZ法によりシリコン単結晶を引き上げる場合、融液の熱対流が抑制されることにより、石英ルツボからのSiO溶解量及び融液対流によってSiOが結晶成長界面に運ばれる量が抑制されるため、低酸素濃度のシリコン単結晶が得られるとされており、印加する水平磁場の磁束密度が大きいほどその効果は大きくなるということが知られている。

[0006] ここで、HMCZ法における結晶中酸素濃度の制御に関しては、従来の磁場印加の無い通常CZ法とは異なる挙動を示すことがあり、低酸素濃度かつ成長軸方向に酸素濃度が安定したシリコン単結晶を得ることが難しい。

特許文献1においては、中性子照射用のHMCZ低酸素濃度シリコン単結晶に関して、不活性ガス流量と炉内圧力の変化による酸素濃度の挙動が通常CZ法とは真逆であり、不活性ガス流量を炉内圧力で除した値を比流速と定義し、これを1.0以下とすることで低酸素濃度の単結晶が得られることを示しているが、こうしたHMCZ法における特異な酸素濃度挙動の原因を説明するには至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-196569号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Journal of Crystal Growth 318 (2011) 298-303

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記のような問題点に鑑み、本発明者はHMCZ法における酸素濃度について調査を行った。

以下に、本発明者の調査によるHMCZ法における特異な酸素濃度挙動の例を示す。なお、酸素濃度は結晶中心部におけるものである。

<ケース1>

図8にHMCZ法にて結晶回転数(SR)を変化させた際のシリコン単結晶の酸素濃度を示す。

磁場を印加しない通常のCZ法では結晶回転の増加による結晶中心部の酸素濃度の変化は無く、結晶周辺部の酸素濃度が上昇して面内均一性が改善されるというのが従来知見であるが、HMCZ法では結晶回転を増加させると、ある回転速度から結晶中心酸素濃度が上昇する現象や、成長後半部で急激に高酸素濃度化するなど成長軸方向に不安定な挙動を示した。

[0010] <ケース2>

図9にHMCZ法にて融液直上に設置された熱遮蔽体の下端部分と融液との間隔d' (図7参照)を変化させた際に得られたシリコン単結晶の酸素濃度を示す。

前記間隔d'を小さくするほど結晶冷却を強化することができ、高速成長による生産性の向上を図ることが出来るが、間隔d'を50mm未満とした際に急激に結晶全長に亘って高酸素濃度化するという特異な現象が見られ、かつ成長軸方向に不安定な挙動を示すという、従来知見には無い現象が生じていた。

[0011] <ケース3>

図10にHMCZ法にてメインチャンバーの炉内圧を変化させた際のシリコン単結晶の酸素濃度を示す。

ガス流速が増加する低炉内圧条件下では高酸素濃度化し、ガス流速が低下する高炉内圧条件下では低酸素濃度化するという、CZ法による従来知見とは異なる結果であった。

[0012] また、結晶中に酸素が取り込まれる現象は以下のように説明される。

石英ルツボから溶解した SiO_2 の大部分はシリコン融液の自由表面から蒸発し、炉内に導入された不活性ガスによって炉外へと排出されるが、溶解した SiO_2 のわずかはシリコン融液の融液対流によって結晶成長界面へと運ばれ、偏析現象を伴いながら、製造するシリコン単結晶中へと取り込まれる。すなわち、結晶中の酸素濃度に影響する主な物理現象は、石英ルツボからの溶解、融液対流、融液からの蒸発、成長界面での偏析現象であり、HMCZ法による特異な酸素濃度挙動は、水平磁場による対流抑制により顕在化した現象に起因すると考えるのが妥当である。

[0013] ここで、自然対流は融液の温度差に起因する浮力により生じる対流である。通常、結晶成長中は融液表面には結晶があり、かつ自由表面から輻射により熱エネルギーが放散されているため、融液表面は融液中部や底部に比べると低い温度となり、浮力による対流が生じる。融液中部・底部より周辺部を経て融液表面へと浮き上がり、表面周辺部から結晶のある表面中央へと流れ、中央付近で対向する流れと衝突して下方へと沈む流れである。この対流は融液表面を経て SiO_2 の蒸発を伴うことにより、比較的低酸素濃度の融液対流となる。

[0014] 一方、強制対流は結晶回転により生じる融液対流と、石英ルツボ回転により生じる融液対流がある。結晶回転による融液対流は中部・底部から結晶成長界面へと巻き上げるような結晶成長界面の下方で前記自然対流とは対向する流れとなる。この融液対流は SiO_2 の蒸発を伴わないため、比較的高酸素濃度の融液対流となる。石英ルツボ回転による融液対流は石英ルツボと融液の界面近傍に生じる強制対流で従来より結晶中の酸素濃度に影響していることが知られており、酸素濃度制御に用いられている。

[0015] まず<ケース1>の結果について考察する。

通常のCZ法では自然対流が強いため、結晶成長界面の下方で自然対流と対向する結晶回転による融液対流を増加させても結晶中心部の酸素濃度は変化しない。しかしながら、HMCZ法では水平磁場の印加により自然対流が抑制されているため、成長界面の下方では相対的に結晶回転による融液対流

が強くなっており、結晶回転を速くすることで結晶回転による高酸素濃度の融液対流が支配的となって結晶成長界面へと到達するようになり、結晶の急激な高酸素濃度化をもたらすということを示唆している。小口径の結晶では問題になりにくく、結晶回転による融液対流がより大きくなる大口径の結晶でこの現象が顕在化しやすいことも、なんら矛盾していない。

[0016] また、＜ケース 3＞の結果について考察する。

実際の操業データや総合伝熱解析ソフトによるシミュレーションより、炉内圧力の変更に伴う変化はガス流速のみであり、ヒーター電力、結晶成長界面温度勾配、融液温度分布にはほとんど影響を与えない、つまり、炉内の熱分布には影響していないことを示している。すなわちこの現象は、石英ルツボからの SiO₂ 溶解や熱分布の変化に伴う対流の変化に起因するものではなく、またその振る舞いから融液表面からの SiO₂ 蒸発に起因するものではないことは明白である。このことから、ガス流が融液対流強度に直接影響を与えているという推定が可能であり、HMCZ 法では水平磁場により自然対流を抑制しているので、ガス流速が大きい条件下においては、融液表面で自然対流と対向するガス流が、自然対流の流れを抑制するように作用し、相対的に結晶回転による融液対流が支配的となることで高酸素濃度化すると考えられる。

また、＜ケース 2＞においても同様であり、間隔 d' を小さくすることで融液表面のガス流速が増加したことが原因と考えられる。

[0017] なお、非特許文献 1 によると、太陽電池用途として用いられるシリコン多結晶インゴットの製造過程において、Ar ガス流が融液対流に与える影響が記載されている。そして Ar ガス流速を増加させると、融液表面の自然対流と対向する Ar ガス流が自然対流を抑制するように作用することが報告されており、先述の推定の妥当性をより確立させる内容となっている。ただし、非特許文献 1 には HMCZ 法の酸素挙動に関する記述は無い。

[0018] 本発明は、上記のような結晶中の酸素濃度挙動に関する問題点に鑑みてなされたものであって、HMCZ 法によって、結晶の成長軸方向において酸素

濃度が安定した低酸素濃度のシリコン単結晶を製造することができる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

[0019] 上記目的を達成するために、本発明は、メインチャンバー内に石英ルツボを配設し、該石英ルツボを挟んで対向配備した磁場印加装置によって、石英ルツボ内に収容したシリコン融液に水平磁場を印加しつつ、シリコン融液からシリコン単結晶を引上げて製造するシリコン単結晶の製造方法であって、前記メインチャンバー内に導入されるガスの流れを整えるためのガス整流筒を前記引上げるシリコン単結晶を囲繞するようにシリコン融液面の上方に配設するとともに、該ガス整流筒のシリコン融液面側に遮熱部材を配設し、かつ、前記遮熱部材の最内径部分の最下端部と、前記シリコン融液面において前記最下端部から垂直位置にあたる部分からなる断面積 S を通過するガスの流速 v (m/s) と、前記引上げるシリコン単結晶の結晶回転数 R (rpm) とが、 $v \leq -0.12R + 1.52$ の関係式を満たすように、前記ガスの流速 v および前記結晶回転数 R を制御しつつシリコン単結晶を製造することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法を提供する。

[0020] 本発明者は、前述した特異な酸素濃度挙動の現象に影響を与える主な原因は、自然対流の強度、結晶回転による融液対流の強度、融液表面上のガス流速であることを見出した。図6にこの関係を簡単に示す。図6(A)にガス流速が適切な場合を示し、図6(B)にガス流速が不適切な場合を示す。図6(A)ではガス流速が適切に制御されており自然対流が支配的な条件であり、図6(B)ではガス流速が不適切であるため結晶回転による強制対流が支配的となる条件である。

[0021] 自然対流の強度は引上げ機構造やHZ構造から決まる炉内熱分布、及び磁場強度、磁場位置等により決まるが、結晶回転による強制対流の強度は結晶径の他、結晶回転数（結晶回転速度）で決まる。また酸素濃度挙動が不安定化するかどうかはガス流速と密接な関係を有する。

そこで、本発明のHMCZ法による製造方法のように、上記ガス整流筒お

よび遮熱部材を配設するとともに、上記関係式を満たすように、メインチャンバー内に導入されるガスの流速 v および前記結晶回転数 R を制御しつつシリコン単結晶を製造すれば、結晶成長軸方向において安定した酸素濃度を有する低酸素濃度のシリコン単結晶を製造することが可能である。従来では特異な酸素濃度挙動の現象が顕在化し得るような磁場強度、磁場位置、結晶径の条件であったとしても、本発明であれば上記のような高品質のシリコン単結晶を得ることが可能になる。

[0022] このとき、前記遮熱部材の最内径部分の最下端部と、前記シリコン融液面において前記最下端部から垂直位置にあたる部分からなる断面積 S を通過するガスの流速 v の制御を、前記ガスの流量、前記メインチャンバーの炉内圧、前記遮熱部材の最下端部と前記シリコン融液面との間隔 d 、前記遮熱部材の最下端部と前記遮熱部材の最内径部分の最下端部の垂直方向高さの差分 h のいずれか1つ以上を調整することにより行うことができる。

このようにすれば、上記ガスの流速 v の制御を簡便に行うことができる。

[0023] 前記遮熱部材の最内径部分の最下端部と、前記シリコン融液面において前記最下端部から垂直位置にあたる部分からなる断面積 S を通過するガスの流速 v を制御するとき、

前記ガスの流量を $50 \sim 300 \text{ l/min}$ に調整し、前記メインチャンバーの炉内圧を $100 \sim 300 \text{ hPa}$ に調整し、前記遮熱部材の最下端部と前記シリコン融液面との間隔 d を $10 \sim 50 \text{ mm}$ に調整し、前記遮熱部材の最下端部と前記遮熱部材の最内径部分の最下端部の垂直方向高さの差分 h を $0 \sim 150 \text{ mm}$ に調整することができる。

[0024] このようにガス流量を 50 l/min 以上に調整することで、 SiO の排出不足による操業性の悪化をより防ぐことができる。また、ガスによる熱伝達が減少することで結晶冷却効率が低下してしまい、その冷却効率の低下のために引上速度が低下するのをより防ぐことができる。

またガス流量を 300 l/min 以下に調整することで、流量が高すぎることで SiO 等の異物がシリコン融液表面に落下するなどして操業性が低下

するのをより防ぐことができる。

[0025] また、炉内圧を 100 hPa 以上に調整することで、ガス流速の増加により酸素濃度の制御が不安定になるのをより防ぐことができる。

一方炉内圧を 300 hPa 以下に調整することで、 SiO の排出不足による操業性の悪化をより防ぐことができる。

[0026] さらに、上記間隔 d を $10\sim50\text{ mm}$ のような比較的狭い範囲とすることで、結晶冷却効率が上昇し、引上速度を上げることができ、生産性を向上させることができる。

[0027] さらに、上記差分 h を調整することで前記遮熱部材の形状を、図 2 (A) に示すように内側下端部をテーパ状としたり、図 2 (B) に示すように水平のものとしたりできる。テーパ形状の方が結晶近傍のシリコン融液面上のガス流速を低下させることができ、結晶中の酸素濃度を安定化させやすいが、テーパ面は前記シリコン融液からの輻射熱を反射して結晶を温めるように作用するため、結晶冷却効率を低下させ、引上速度の低速化に伴う生産性の低下を招くため、上記差分 h は $0\sim150\text{ mm}$ の範囲で調整するのが好ましい。

[0028] また、前記印加する水平磁場の中心磁場強度を 2000 G 以上に制御し、かつ、前記シリコン融液の深さを L としたとき、前記シリコン単結晶の引上げを開始するときの水平磁場中心の垂直方向における位置を、シリコン融液面から、 $L/4$ から $3L/4$ までの深さに制御することができる。

[0029] このような範囲に水平磁場の中心磁場強度や水平磁場中心の位置を制御することで、効率的にシリコン融液の融液対流を抑制することができ、より確実に低酸素濃度のシリコン単結晶を製造することができる。

[0030] また、前記引上げるシリコン単結晶を直径が 300 mm 以上のものとし、かつ、直胴部において、コーン部から 20 cm 以降の部位の酸素濃度を狙い値に対して $\pm 0.8\text{ ppm}$ (JEIDA) 以内に制御することができる。

直胴部においてコーン部から 20 cm 以降、すなわち、直胴部とコーン部との境界(肩部)から 20 cm 以降の部位において、酸素濃度をこのような

範囲内に制御すれば、成長軸方向において十分に安定した、より高品質の大口径シリコン単結晶を得ることができる。

発明の効果

[0031] 以上のように、本発明によれば、結晶成長軸方向において安定した酸素濃度を有する低酸素濃度のシリコン単結晶を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明を実施可能なシリコン単結晶製造装置の一例を示す概略図である。

[図2]遮熱部材の形状例を示す概略図である。

[図3]結晶回転数、ガス流速、酸素濃度の安定性の関係を示すグラフである。

[図4]シリコン単結晶中の成長軸方向における酸素濃度分布を示すグラフである。(A) 遮熱部材の最下端部と遮熱部材の最内径部分の最下端部の垂直方向高さの差分 $h = 60$ の場合であり、(B) $h = 0$ の場合である。

[図5]実施例および比較例における結晶成長軸方向における酸素濃度分布の例を示すグラフである。

[図6]ガス流速、自然対流、強制対流の関係を示す説明図である。(A) ガス流速が適切な場合であり、(B) ガス流速が不適切な場合である。

[図7]従来のシリコン単結晶製造装置の一例を示す概略図である。

[図8]HMCZ法にて結晶回転を変化させた際のシリコン単結晶の酸素濃度の一例を示すグラフである。

[図9]HMCZ法にてシリコン融液直上に設置された熱遮蔽体の下端部とシリコン融液面との間隔を変化させた際に得られたシリコン単結晶の酸素濃度の一例を示すグラフである。

[図10]HMCZ法にてメインチャンバーの炉内圧を変化させた際のシリコン単結晶の酸素濃度の一例を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明について、実施態様の一例として、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

図 1 に本発明のシリコン単結晶の製造方法を実施可能なシリコン単結晶製造装置の一例を示す。

シリコン単結晶製造装置 15 においては、メインチャンバー 1 のほぼ中央に、黒鉛サセプタ 5 に保持された石英ルツボ 4 が設けられており、この黒鉛サセプタ 5 の底部中央が、回転および上下動自在の支持軸 10 で下方から支持されている。

石英ルツボ 4 の中には原料の多結晶シリコンが充填されており、保温筒 7 で囲まれた抵抗加熱ヒーター（以下、ヒーターともいう）6 により加熱・溶融してシリコン融液 3 となっている。

[0034] また、メインチャンバー 1 の天井中央には開口部 12 を有し、これに接続したサブチャンバー 13 の中を通る先端に種結晶 14 を保持した回転および上下動自在の引上げ軸 9（ワイヤ等）が設けられている。なお、該引上げ軸 9 には不図示の引上げ機構および回転機構が備えられており、種結晶 14 および育成されたシリコン単結晶 2 を引上げ速度を自在に変更して引上げたり、結晶回転数（結晶回転速度）を自在に変更して回転させることができる。

[0035] また、サブチャンバー 13 には、操作中に、サブチャンバー 13 を通してメインチャンバー 1 内に不活性ガス等を導入するための不図示のガス導入口が設けられている。一方でメインチャンバー 1 には導入されたガスを炉内から排出するための不図示のガス排出口が設けられている。ガス流量は適宜変更することができ、それにより、メインチャンバー 1 の炉内圧を変更できるようになっている。

[0036] また、メインチャンバー 1 の周囲には、石英ルツボ 4 を挟んで対向するように磁場印加装置 8 が配備されている。該磁場印加装置 8 によって石英ルツボ 4 内のシリコン融液 3 に水平磁場を印加することが可能である。

[0037] さらに、石英ルツボ 4 内のシリコン融液 3 の上方には熱遮蔽体 11 が設置されている。該熱遮蔽体 11 は、メインチャンバー 1 内に導入されるガスの流れを整えるための円筒形状のガス整流筒 16 と、該ガス整流筒 16 のシリコン融液面側に配設されたリング状の遮熱部材 17 からなっている。これら

のガス整流筒 16 や遮熱部材 17 については特に限定されず、例えば従来と同様のものを用いることができる。

[0038] ここで、遮熱部材 17 について詳述する。

前述したように、遮熱部材 17 の形状例としては、図 2 のようにシリコン融液面側において内側がテーパ形状になっているものや、水平になっているものとすることができる。

また、遮熱部材 17 の配設位置に関しても特に限定されない。

遮熱部材 17 の形状や配設位置は適宜決定することができ、それによって、前述した関係式 ($v \leq -0.12R + 1.52$) が満たされるように、遮熱部材の最下端部とシリコン融液面との間隔 d や、遮熱部材の最下端部と遮熱部材の最内径部分の最下端部の垂直方向高さの差分 h を適切に調整することが可能になっている。

[0039] 次に、本発明のシリコン単結晶製造方法について説明する。

石英ルツボ内に充填した多結晶シリコンをヒーター 6 で加熱・溶融してシリコン融液 3 を得る。そして、メインチャンバー 1 内に不活性ガス (Ar など) を導入しつつ、また磁場印加装置 8 によりシリコン融液 3 に水平磁場を印加しつつ、引上げ軸 9 を降下させ、種結晶 14 をシリコン融液 3 に浸漬した後、引上げ軸 9 及び石英ルツボ 4 を回転させながら種結晶 14 を引き上げるにより、その下に棒状のシリコン単結晶 2 を成長させる。

[0040] このシリコン単結晶 2 の育成の際、本発明では上記関係式 ($v \leq -0.12R + 1.52$) を満たすように、ガスの流速 v (m/s) とシリコン単結晶 2 の結晶回転数 R (rpm) を制御しつつ行う。

この制御について以下に詳述する。

HMCZ 法に関して本発明者が従来問題となっていた結晶成長軸方向の特異な酸素濃度挙動について鋭意調査を行ったところ、育成するシリコン単結晶の結晶回転数や、メインチャンバー内に導入され、遮熱部材の最内径部分の最下端部と、シリコン融液面において前記最下端部から垂直位置にあたる部分からなる断面積 S を通過するガスの流速が大きく影響していることが分

かった。

[0041] 図3は、上記結晶回転数 R とガス流速 v を様々に変化させて、実際にシリコン単結晶を引上げたときの、成長軸方向における酸素濃度の安定性を調査した結果である。図3のグラフ中、酸素濃度に関して、狙い値のように低濃度になり、かつ、成長軸方向においてばらつきが抑制されて安定している場合を○印で示している。より具体的には、図3に示す例は、直径300mmのシリコン単結晶を引上げた場合であり、酸素濃度の安定性に関しては、直胴部において、コーン部から20cm以降（シリコン単結晶長さ20cm以上）の部位の酸素濃度を狙い値に対して $\pm 0.8 \text{ ppm}$ （JEIDA）以内に制御できたものを合格品とし、○印で示している。

一方、狙いよりも高濃度であったり、成長軸方向においてばらつきが大きい場合を×印で示している。

図3から分かるように、上記関係式（ $v \leq -0.12R + 1.52$ ）を満たす場合に高品質のシリコン単結晶が得られている。

本発明では上記関係式を満たすような制御のもとでシリコン単結晶を製造するので、上記のような成長軸方向に安定した酸素濃度分布を有する低酸素濃度のシリコン単結晶を得ることができる。

[0042] なお、ガス流速 v は以下のようにして算出することができる（特開平6-271384号公報参照）。

図1において、リング状の遮熱部材の最内径部の最下端部18における半径を r とすると、該最下端部18から垂直下のシリコン融液面の部分20までの距離は $d+h$ であることから、最下端部18とシリコン融液面の部分20で囲まれる断面積 S は数式1により求められる。

[0043] [数1]

$$S = 2 \pi r (d + h) \quad (\text{数式1})$$

[0044] また、一般に、常圧におけるガスの圧力 P 、体積 V と減圧状態における圧力 P' 、体積 V' との関係は数式2で示されるが、これを減圧状態における体積 V' を求める数式3に変形する。

[0045] [数2]

$$P V = P' V' \quad (\text{数式 2})$$

[0046] [数3]

$$V' = P V / P' \quad (\text{数式 3})$$

[0047] 前記数式 3 で示した体積 V' を 1 秒間に断面積 S を通過するガス体積 (m^3 / s) として断面積 S (m^2) で除することにより、ガス流速 v (m / s) を求めることが出来る。これにより得られる式を数式 4 として示す。

[0048] [数4]

$$v = \frac{V'}{S} = \frac{P V}{2 \pi r (d + h) \cdot P'} \quad (\text{数式 4})$$

[0049] ここで圧力の単位を hPa とし、サブチャンバーから流入する不活性ガスの流量の単位 (L / min) を先述の体積 V の単位 (m^3 / s) に換算すると、数式 5 となる。なお、数式 5 における、 r 、 d 、 h の単位は (m) である。

[0050] [数5]

$$v = \frac{1013.25 \cdot V}{2 \pi r (d + h) \cdot 60 \cdot 1000 \cdot P'} \quad (\text{数式 5})$$

[0051] また、結晶回転数 R の制御は、引上げ軸の回転制御により調整することができる。

一方、ガス流速 v の制御は、例えばサブチャンバー内に導入するガス流量や、メインチャンバーの炉内圧、さらには遮熱部材の最下端部とシリコン融液面との間隔 d 、遮熱部材の最下端部と遮熱部材の最内径部分の最下端部の垂直方向高さの差分 h のいずれか 1 つ以上を調整することにより行うことができる。これらを調整することで、簡便にガス流速 v を制御することが可能である。

[0052] ここで、上記断面積 S に関して、遮熱部材の最内径部分の最下端部を基準とする理由について説明する。

図 2 (A) に示す形状の遮熱部材は差分 $h > 0$ とすることで内側下端部が

テーパ形状となっており、図2（B）に示す $h=0$ とした水平のものよりも断面積 S が大きく、すなわち、同じガス流量、炉内圧、間隔 d であっても図2（A）の方が結晶近傍のシリコン融液面のガス流速を抑制することができる。

図4に h のみを変化させた場合のシリコン単結晶の酸素濃度を示す。（A）は $h=60\text{ mm}$ とした場合のグラフ、（B）は $h=0\text{ mm}$ とした場合のグラフである。（A）では低酸素濃度で軸方向に安定した酸素濃度のシリコン単結晶が得られたのに対し、（B）では高酸素濃度で軸方向に不安定な酸素濃度となった。この結果は、最も断面積が小さくなる（すなわちシリコン融液面上で最もガス流速が大きくなる）結晶近傍のシリコン融液面のガス流速が酸素濃度の安定性に大きく影響していることを示しており、断面積 S を遮熱部材の最内径部分の最下端部に規定することの妥当性を証明するものである。

[0053] またこのとき特にはガスの流量を $50\sim300\text{ l/min}$ に調整するのが好ましい。

ガス流量を 50 l/min 以上に調整することで、 SiO の排出不足による操業性の悪化をより防ぐことができる。また、結晶の冷却効率の低下を防ぎ、結晶の引上速度が低下するのをより防ぐことができる。

またガス流量を 300 l/min 以下に調整することで、流量が高すぎることで SiO 等の異物がシリコン融液表面に落下するなどして操業性が低下するのをより防ぐことができる。

[0054] また、メインチャンバーの炉内圧を $100\sim300\text{ hPa}$ に調整するのが好ましい。

炉内圧を 100 hPa 以上に調整することで、ガス流速の増加により酸素濃度の制御が不安定になるのをより防ぐことができる。

一方炉内圧を 300 hPa 以下に調整することで、 SiO の排出不足による操業性の悪化をより防ぐことができる。

[0055] さらに、遮熱部材の最下端部とシリコン融液面との間隔 d を $10\sim50$

mmに調整するのが好ましい。

このような比較的狭い範囲とすることで、結晶冷却効率が上昇し、引上速度を上げることができ、生産性を向上させることができる。

[0056] さらに、遮熱部材の最下端部と遮熱部材の最内径部分の最下端部の垂直方向高さの差分 h を0～150mmの範囲で調整することが好ましい。

テーパ形状の方が結晶近傍のシリコン融液面上のガス流速を低下させることができ、結晶中の酸素濃度を安定化させやすいが、テーパ面による輻射熱の反射により結晶が温められ、結晶冷却効率の低下に伴う生産性の低下を招くためである。

[0057] また、特には、印加する水平磁場の中心磁場強度を2000G以上に制御するのが好ましい。さらには、シリコン融液の深さを L としたとき、シリコン単結晶の引上げを開始するときの水平磁場中心の垂直方向における位置を、シリコン融液面から、 $L/4$ から $3L/4$ までの深さに制御するのが好ましい。

印加する水平磁場の条件は特に限定されないものの、このように制御することで、効率的な融液対流の抑制を図ることができ、より確実に低酸素濃度のシリコン単結晶を製造することができる。このような低酸素濃度化（例えば13ppma（JEIDA）以下）を図る場合、従来では酸素濃度が不安定化したが、本発明では上記関係式を満たしながらシリコン単結晶を製造するので、従来と異なり、成長軸方向における酸素濃度の安定化も同時に図ることができる。

[0058] なお、引上げるシリコン単結晶の直径等も特に限定されず、所望の直径を有するものを製造することができる。結晶回転による融液対流が大きくなり、酸素濃度の不安定化が顕在化しやすくなる、300mm以上の直径を有するような大口径のものを製造する場合に本発明は特に有効である。

また、酸素濃度の安定性の基準は特に限定されないが、例えば、図3の場合のように、コーン部から20cm以降（シリコン単結晶長さ20cm以降）の部位において、狙い値に対して ± 0.8 ppma（JEIDA）以内に

おさまるのを基準とすることができる。このような基準を達成することができれば、酸素濃度分布に関して十分に高品質なものといえる。

実施例

[0059] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例)

図1に示した装置を用い、本発明によりシリコン単結晶を製造した。

380kgの多結晶シリコンを直径81cmの石英ルツボにチャージし、多結晶シリコンを溶解した。磁場印加装置によって水平磁場を中心磁場強度が0.2～0.4T(2000～4000G)となるように適宜印加し、シリコン融液の熟成工程を経て、軸方位が<100>の種結晶をシリコン融液に浸した。このときのメインチャンバーに導入するAr流量は200l/min、メインチャンバー内の圧力は排気管に抵抗を設けることにより50hPaに調整した。そして、ネッキング後に所望の直径300mmまで拡張させた。その後、製品部である定径部の比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ に調整されたポロンドープの直径300mmのシリコン単結晶を育成した。

[0060] なお、間隔dの値を30mmとなるように遮熱部材を配設し、炉内圧力(100～200hPa)、ガス流量(100～250l/min)、差分h(0～100mm)及び結晶回転数(6～10rpm)を変化させることにより、製品部の成長条件を、断面積Sを通過するArのガス流速 $v(\text{m/s})$ と結晶回転数 $R(\text{rpm})$ との関係が関係式($v \leq -0.12R + 1.52$)を満たすような範囲内で制御しながら7本のシリコン単結晶を育成した。

[0061] そして育成した結晶中の酸素濃度を測定して、結晶回転数、ガス流速、酸素濃度の安定性の関係を調査したところ、図3の○印と同様の結果が得られた。

また、例として、図3において長丸で囲った部分の2つの○印のケースについて、成長軸方向における酸素濃度分布を図5に示す。図5に示すように

、酸素濃度は狙い値（ 12 ppm a (JEIDA) ）に沿っており、成長軸方向において安定して分布していることが分かる。

[0062] （比較例）

図7に示した装置を用い、従来法でシリコン単結晶を製造した。

コーン部から肩部までは実施例と同様の条件とし、製品部の成長条件は実施例とは異なるようにしてシリコン単結晶の製造を行った。

具体的には、間隔 d の値を 30 mm となるように遮熱部材を配設し、炉内圧力（ $80 \sim 120 \text{ hPa}$ ）、ガス流量（ $100 \sim 250 \text{ l/min}$ ）、差分 h （ $0 \sim 60 \text{ mm}$ ）及び結晶回転数（ $6 \sim 10 \text{ rpm}$ ）を実施例とは異なる成長条件で、7本のシリコン単結晶を育成した。

[0063] なお、比較例の成長条件では、関係式（ $v \leq -0.12R + 1.52$ ）を満たさない範囲（すなわち、 $v > -0.12R + 1.52$ ）でシリコン単結晶を育成した。

[0064] そして育成した結晶中の酸素濃度を測定して、結晶回転数、ガス流速、酸素濃度の安定性の関係を調査したところ、図3の×印と同様の結果が得られた。

また、例として、図3において長丸で囲った部分の2つの×印のケースについて、成長軸方向における酸素濃度分布を図5に示す。図5に示すように、酸素濃度は狙い値（ 12 ppm a (JEIDA) ）よりも比較的高濃度であったり、成長軸方向において、中盤～後半部に急激に高濃度になってしまい、安定性を欠いていた。

[0065] 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。

請求の範囲

【請求項1】 メインチャンバー内に石英ルツボを配設し、該石英ルツボを挟んで対向配備した磁場印加装置によって、石英ルツボ内に収容したシリコン融液に水平磁場を印加しつつ、シリコン融液からシリコン単結晶を引上げて製造するシリコン単結晶の製造方法であって、

前記メインチャンバー内に導入されるガスの流れを整えるためのガス整流筒を前記引上げるシリコン単結晶を囲繞するようにシリコン融液面の上方に配設するとともに、該ガス整流筒のシリコン融液面側に遮熱部材を配設し、かつ、

前記遮熱部材の最内径部分の最下端部と、前記シリコン融液面において前記最下端部から垂直位置にあたる部分からなる断面積 S を通過するガスの流速 v (m/s) と、前記引上げるシリコン単結晶の結晶回転数 R (rpm) とが、 $v \leq -0.12R + 1.52$ の関係式を満たすように、前記ガスの流速 v および前記結晶回転数 R を制御しつつシリコン単結晶を製造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2】 前記遮熱部材の最内径部分の最下端部と、前記シリコン融液面において前記最下端部から垂直位置にあたる部分からなる断面積 S を通過するガスの流速 v の制御を、前記ガスの流量、前記メインチャンバーの炉内圧、前記遮熱部材の最下端部と前記シリコン融液面との間隔 d 、前記遮熱部材の最下端部と前記遮熱部材の最内径部分の最下端部の垂直方向高さの差分 h のいずれか1つ以上を調整することにより行うことを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記遮熱部材の最内径部分の最下端部と、前記シリコン融液面において前記最下端部から垂直位置にあたる部分からなる断面積 S を通過するガスの流速 v を制御するとき、

前記ガスの流量を $50 \sim 300 \text{ l/min}$ に調整し、前記メインチャンバーの炉内圧を $100 \sim 300 \text{ hPa}$ に調整し、前記遮熱部材の

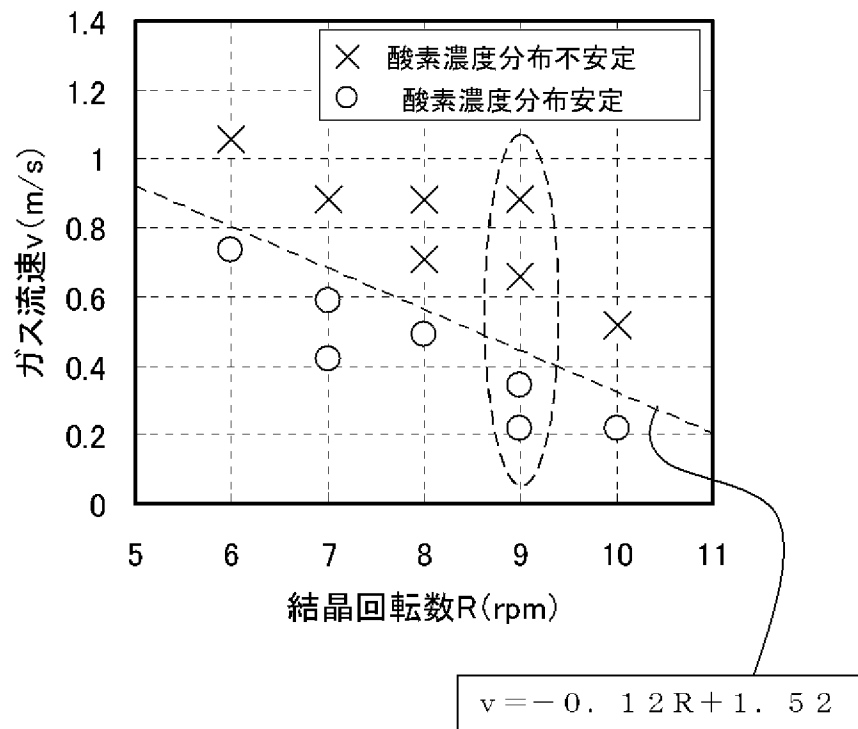
最下端部と前記シリコン融液面との間隔 d を $10 \sim 50 \text{ mm}$ に調整し、前記遮熱部材の最下端部と前記遮熱部材の最内径部分の最下端部の垂直方向高さの差分 h を $0 \sim 150 \text{ mm}$ に調整することを特徴とする請求項 2 に記載のシリコン単結晶の製造方法。

[請求項4] 前記印加する水平磁場の中心磁場強度を 2000 G 以上に制御し、かつ、

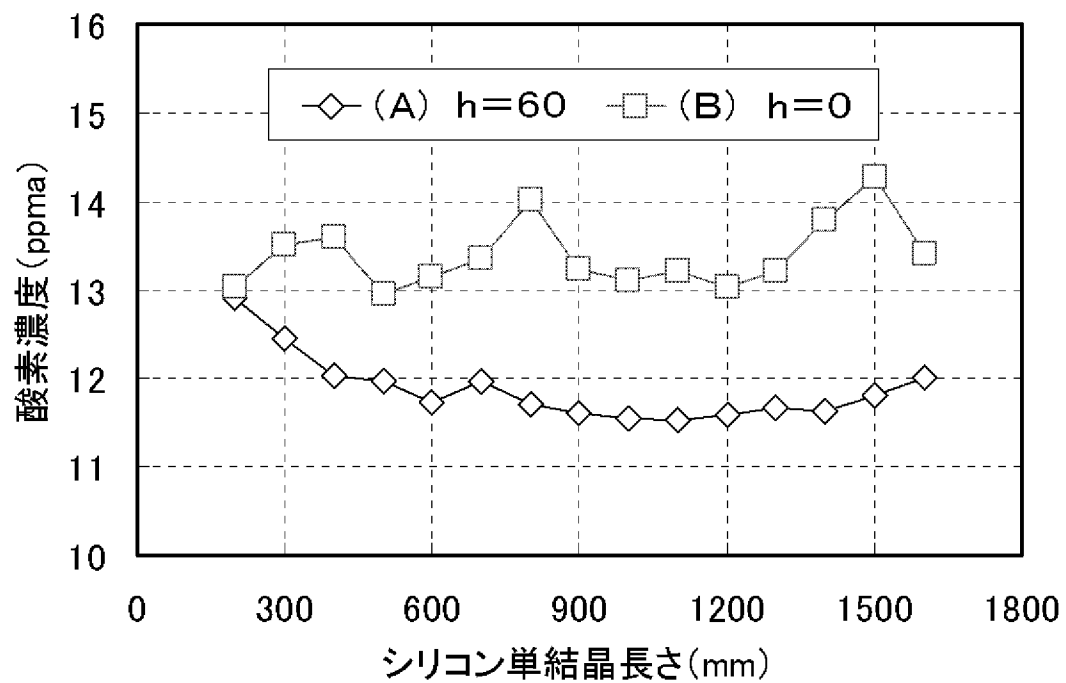
前記シリコン融液の深さを L としたとき、前記シリコン単結晶の引上げを開始するときの水平磁場中心の垂直方向における位置を、シリコン融液面から、 $L/4$ から $3L/4$ までの深さに制御することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載のシリコン単結晶の製造方法。

[請求項5] 前記引上げるシリコン単結晶を直径が 300 mm 以上のものとし、かつ、直胴部において、コーン部から 20 cm 以降の部位の酸素濃度を狙い値に対して $\pm 0.8 \text{ ppm}$ (JEIDA) 以内に制御することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載のシリコン単結晶の製造方法。

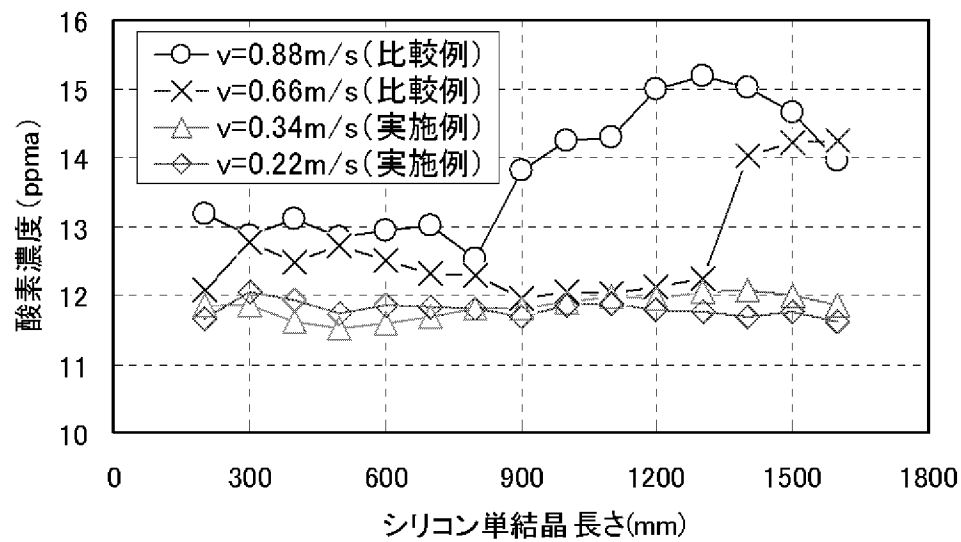
[図3]



[図4]

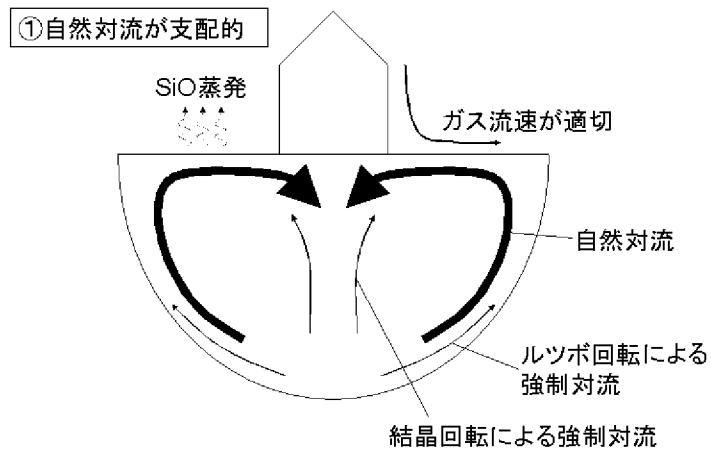


[図5]

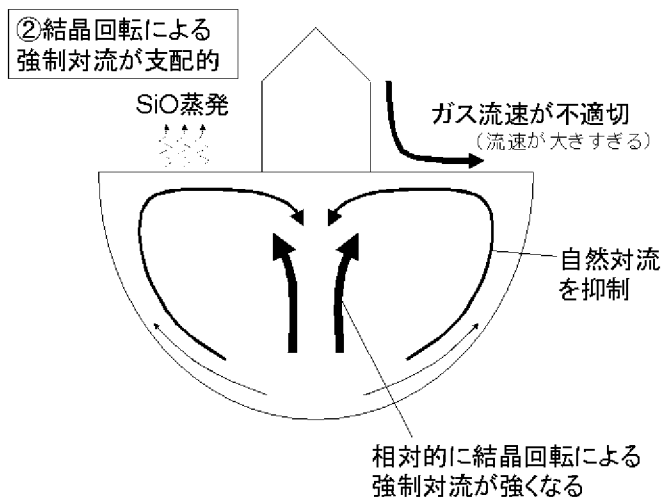


[図6]

(A)

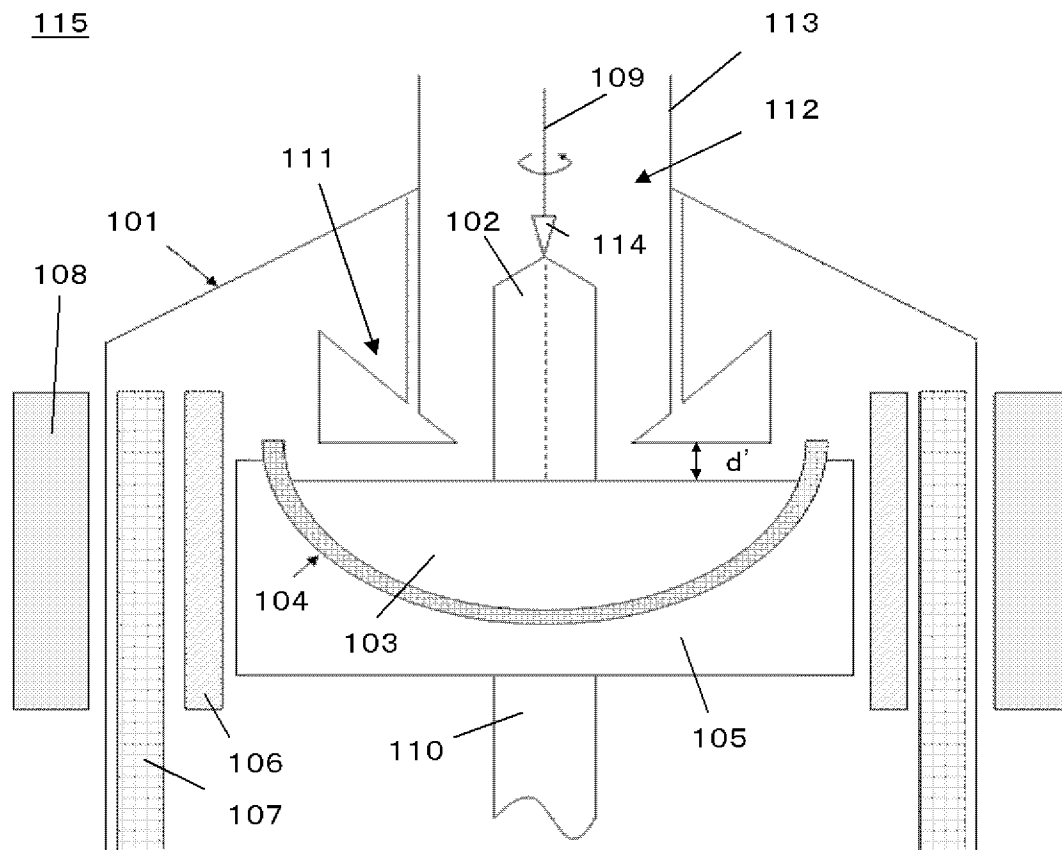


(B)

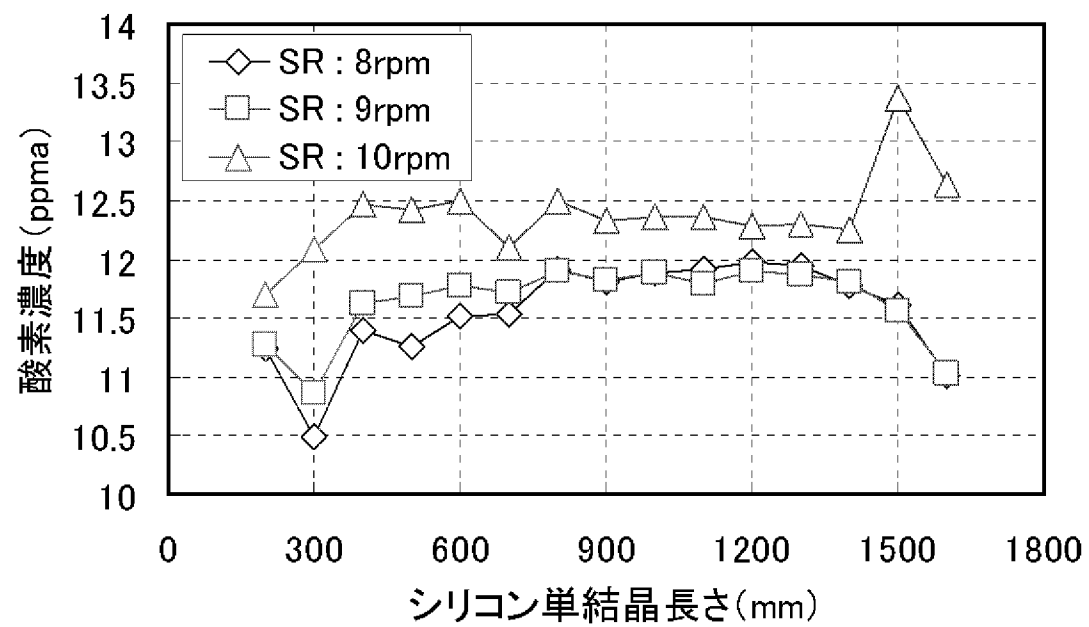


[図7]

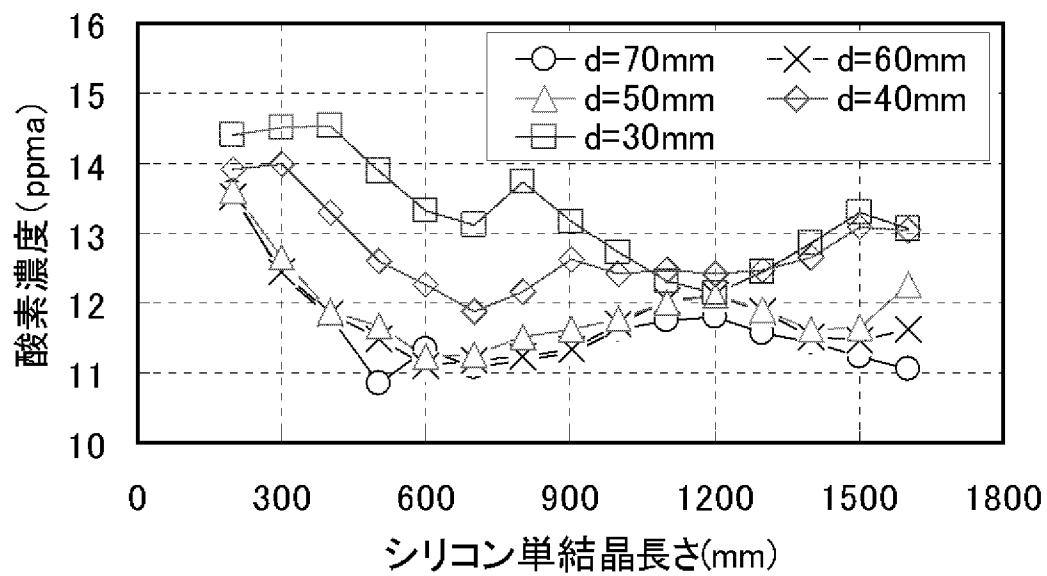
115



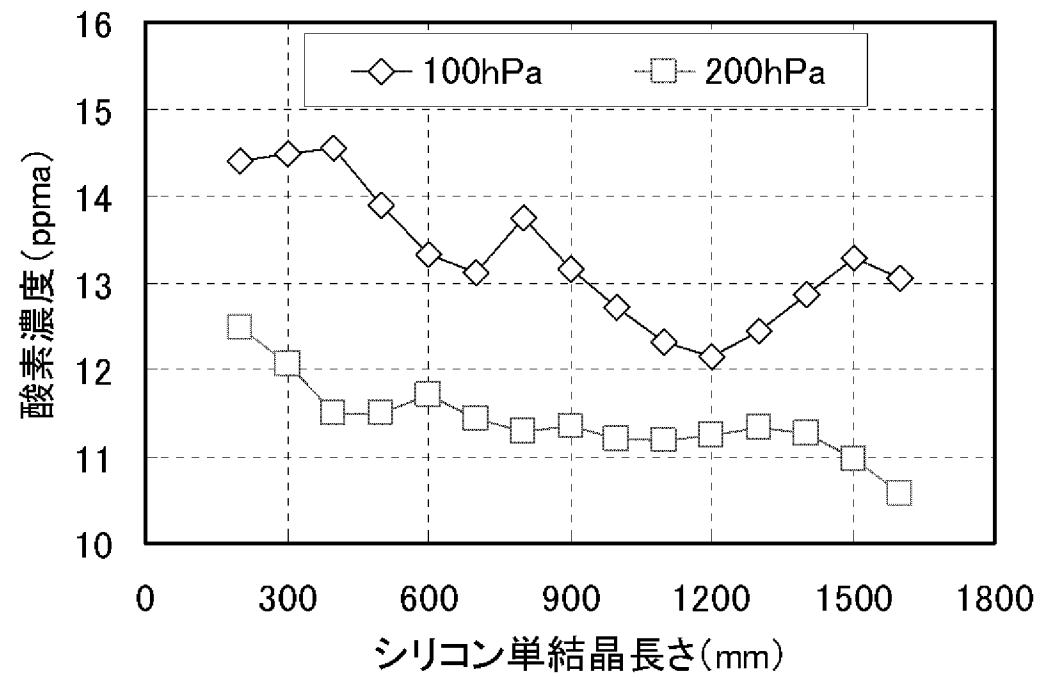
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/06(2006.01) i, C30B15/00(2006.01) i

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)

C30B1/00-35/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X A	JP 2010-222241 A (SUMCO Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0011], [0015], [0030]; examples; fig. 3 (Family: none)	1-4 5
A	JP 2008-189523 A (Covalent Materials Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-189522 A (Covalent Materials Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
15 July, 2014 (15.07.14)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002382

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-189559 A (Sumitomo Mitsubishi Silicon Corp.), 08 July 2004 (08.07.2004), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 09-175895 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 08 July 1997 (08.07.1997), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-256206 A (SUMCO Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/06 (2006.01) i, C30B15/00 (2006.01) i

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（I P C））

Int.Cl. C30B1/00-35/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X A	JP 2010-222241 A (株式会社 SUMCO) 2010.10.07, 段落[0011], [0015], [0030], 実施例, 図 3 (ファミリーなし)	1-4 5
A	JP 2008-189523 A (コバレントマテリアル株式会社) 2008.08.21, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-189522 A (コバレントマテリアル株式会社) 2008.08.21, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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

1 5 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

若土 雅之

4 G

3 7 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 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
A	JP 2004-189559 A (三菱住友シリコン株式会社) 2004.07.08, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 09-175895 A (信越半導体株式会社) 1997.07.08, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-256206 A (株式会社 SUMCO) 2009.11.05, 全文 (ファミリーなし)	1-5