

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5568253号
(P5568253)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int.Cl. F I
C 3 O B 29/06 (2006.01) C 3 O B 29/06 5 O 1 A
C 3 O B 13/30 (2006.01) C 3 O B 13/30

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2009-136116 (P2009-136116)	(73) 特許権者	599119503
(22) 出願日	平成21年6月5日(2009.6.5)		ジルトロニック アクチエンゲゼルシャフト
(62) 分割の表示	特願2002-221342 (P2002-221342) の分割		S i l t r o n i c A G
原出願日	平成14年7月30日(2002.7.30)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー
(65) 公開番号	特開2009-227581 (P2009-227581A)		ザイデループラッツ 4
(43) 公開日	平成21年10月8日(2009.10.8)		H a n n s - S e i d e l - P l a t z
審査請求日	平成21年7月3日(2009.7.3)		4, D-81737 Muenchen
審判番号	不服2013-9871 (P2013-9871/J1)		, Germany
審判請求日	平成25年5月29日(2013.5.29)	(74) 代理人	110001195
(31) 優先権主張番号	10137856.4		特許業務法人深見特許事務所
(32) 優先日	平成13年8月2日(2001.8.2)	(72) 発明者	ルートヴィヒ アルトマンスホーファー
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ドイツ連邦共和国 マッシング ゴットホ
			ールディング 66 1/2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フロートゾーン法により製造したシリコン単結晶及びシリコン基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

容器内の不活性ガス及び窒素からなる雰囲気が1.5～2.2 barの圧力であり、前記の雰囲気を連続的に交換し、この場合、1時間当たり容器の容量の少なくとも2倍を交換し、かつ原料棒の溶融のために少なくとも220 mmの外径の平板コイルを使用し、単結晶を1.4～2.2 mm/minの範囲内の速度で引き下げかつ回転角の1セットずつ周期的に回転させ、このセットの回転角ごとの各回転の後に回転方向を反転させ、その際、回転方向の反転が単結晶の領域上でターニングポイントを定義し、かつこのターニングポイントにより少なくとも1つの繰り返すパターンが生じ、この場合、このターニングポイントはz軸に対して平行に配向しかつ相互に均等に間隔を置いている直線上に分布している、フロートゾーン法により容器中で単結晶を製造する方法により得られた、少なくとも200 mmの長さにわたり少なくとも200 mmの直径を有し、この長さの範囲内で無転位であるシリコンからなる単結晶。

【請求項 2】

請求項1記載の単結晶からスライシングされたシリコンからなる基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フロートゾーン法により製造され、かつ大きな直径を有するシリコンからなる単結晶に関する。

【背景技術】

【0002】

フロートゾーン法 (floating zone crystal growth, FZ-Ziehen) によりシリコンからなる単結晶を引下げる方法は以前から公知の技術である。この場合、多結晶の原料棒を高周波コイルを用いて徐々に熔融させ、融液状の材料に単結晶の種結晶をシーディングし、引き続き再結晶させて単結晶に変換する。この方法の基本は例えばドイツ国特許出願公開 (D E - A) 第 3 0 0 7 3 7 7 号明細書に記載されている。

【0003】

この技術を長年経験したにもかかわらず、150 mmより明らかに大きい直径を有する無転位の単結晶を引下げることは今まで不可能であった。一連の難点がこの目標の妨げになっている。この原料棒の熔融のために比較的高い電力が必要であり、それによりコイル供給の範囲内で電氣的フラッシュオーバーの確率は特に大きくなる。このようなフラッシュオーバーは単結晶成長を停止させることもありえるため、従って避けなければならない。もう一つの難点は、できる限り円柱形の外見像になるように単結晶の形状安定性の成長を達成することである。つまり、大きな直径を有する単結晶を引下げる際に成長フロントは極めて容易に半径方向へ外れてしまい、それにより基板に加工しがたいか又は加工できないような定形でない単結晶が生じてしまうことが明らかである。しかしながら、この主要な問題は転位形成の傾向を高める。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【特許文献1】ドイツ国特許出願公開 (D E - A) 第 3 0 0 7 3 7 7 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、フロートゾーン法により、所定の長さにわたり150 mmよりも明らかに大きな直径を有しかつこの所定の長さの範囲内で無転位であるシリコンからなる単結晶、並びにこのような単結晶からスライシングした基板及びこのような単結晶の製造方法を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

本発明の対象は、少なくとも200 mmの長さにわたり少なくとも200 mmの直径を有しかつ前記の長さの範囲内で無転位であるシリコンからなる単結晶であり、前記の単結晶は容器中でフロートゾーン法により製造する方法により得られ、前記の容器内では不活性ガス及び窒素からなる雰囲気圧が1.5 ~ 2.2 barの圧力であり、その際、前記の雰囲気圧は連続的に交換されかつこの場合に1時間当たり容器の容量の少なくとも2倍が交換され、かつ少なくとも220 mmの外径を有する平板コイルを原料棒の熔融のために使用し、かつ単結晶を1.4 ~ 2.2 mm/minの範囲内の速度で引下げかつ回転角の1セットずつ周期的に回転させ、かつ前記のセットの回転角ごとの各回転の後に回転方向を反転させ、その際、回転方向の反転が単結晶の領域上でターニングポイントを定義し、かつこのターニングポイントにより少なくとも1つの繰り返されるパターンが生じ、この場合、このターニングポイントはz-軸に対して平行に配向しかつ相互に均等に間隔を置いて直線上に分布する。

40

【0007】

前記の課題の解決のためには、本質的なプロセスパラメータ及び装置特性を組み合わせる必要があり、その際、公知のパラメータは部分的に狭く特徴付けられた範囲内に留まらなければならないかつ今まで注意されなかったパラメータを考慮しなければならない。

【0008】

今まで容器内のガス雰囲気圧の圧力は比較的重要でないパラメータとして考慮されていたが、1.5 ~ 2.2 bar (絶対圧) の範囲内の圧力の場合、特に1.5 ~ 2.0 bar

50

の範囲内の圧力の場合、原料棒と製品棒（単結晶）との間の熔融物ネッキングの形成は、基本的により高い圧力の場合よりもより安定に行われ、それによりより安定な熔融液が単結晶になることを保証できることが明らかになった。より低い圧力は比較的有利であるが、本発明の範囲内では好ましくない、それというのも、原料棒の熔融の際に必要な高い電力のために、電氣的フラッシュオーバーの危険性が著しく増大するためである。

【0009】

本発明の別の重要な観点は、単結晶の成長期間の前又は成長期間の間でのガス雰囲気の連続的な交換に關している。先行技術に属する小さい直径を有する単結晶は流動しないガス雰囲気中で引下げることも可能であるが、本発明による単結晶の場合には不可能である。単結晶、熔融液及び原料棒から放射された熱出力は、つまり汚染物質としての水及び酸素を、特に原料棒と単結晶との間の融液状の領域の付近の容器の壁部から脱着させる。熔融液と接触した場合に酸化ケイ素が生じ、これは冷却された高周波コイルに沈着し、粒子の形にまとまって堆積する。粒子が剥離しかつこの粒子が熔融液内に入り込む場合には、転位の形成の可能性が著しく高まる。このような危険性に対して、連続的に、有利に上から下へ容器を通過して供給されるガス流を用い、このガス流は容器中のガス雰囲気を1時間当たり少なくとも2回交換する。汚染物質を希釈しかつ容器から追い出すために、ガス流を少なくとも容器の側壁の領域内で層流で流すのが特に有利である。このガス流は、発生箇所の壁から脱着した物質を連行し、熔融液から遠ざけるために、従って容器の内部にとって保護機能も有する。

【0010】

容器中の雰囲気として、不活性ガスの混合物、有利にアルゴン及び窒素からなる混合物が提案される。電氣的フラッシュオーバーの抑制の観点で及びいわゆるスワール欠陥の回避の観点で雰囲気内の窒素成分の有利な作用は、先行技術でもすでに述べられている。提案された連続的ガス流との関連で、0.1～0.4体積%の窒素濃度の場合に電氣的フラッシュオーバーの最適な抑制が達成される。フラッシュオーバーの確率を明らかに低下させるこの窒素量は、窒素が $2 \times 10^{-15} / \text{cm}^3$ より高い濃度で単結晶内へ組み込まれることなしに、連続的ガス流のためにこの高い水準まで上昇させることができる。

【0011】

多結晶シリコンからなる原料棒が少なくとも145mmの直径、有利に少なくとも150mmの直径を有する場合にさらに特に好ましく、従って特に有利である。原料棒のより大きな直径の場合、高周波コイルと原料棒との間の間隔もより大きくなる。それにより電界強度及び電氣的フラッシュオーバーの確率はより低下する。原料棒が145mmよりも小さい直径を有する場合、無転位の引下は通常はもはや不可能である。

【0012】

原料棒の熔融のために供給スリットを備えた、有利に3つの他の半径方向のスリットを備えた平板コイルが用いられる。コイルの外径は、少なくとも220mmであり、240～280mmの外径が特に有利である。高周波のための供給スリットとは反対側のコイル上でかつ単結晶に向かって取り付けられている偏心の楔状部材は、熔融物を対称化しかつ供給スリットを有する側での磁場が熔融物に及ぼす片側の圧力に対して反対に作用する。従ってこのような楔状部材を備えた平面コイルの使用は同様に有利であり、例えば米国特許第4851628号明細書に記載されている。熔融物の対称化を改善するもう一つの方法は、コイルの中央の開口部を通過するコイルの軸と単結晶の軸とを2～8mmだけ、特に有利に5～7ミリだけずらして配置することにより有利に達成され、その際、単結晶の軸はコイルの供給スリットとは反対側にずらして配置されている。さらに、単結晶中の熱応力を減少させるリフレクタの使用も有利である。リフレクタの長さは、少なくとも単結晶の可塑領域を覆う程度に選択することができる。このようなリフレクタは例えばすでに前記したドイツ国特許出願公開（DE-A）第30007377号明細書に開示されている。

【0013】

引下速度と関連する記載は文献中ではあまり特殊ではなく、0.5～30mm/min

の広い範囲内にわたっている (Proceedings of the 4th International Symposium on High Purity Silicon, p. 19)。低い引下速度の場合には転位頻度が著しく増加することも公知である。しかしながら下限速度は明確に定義されておらず、さらに単結晶の直径に依存する。他方で本発明との関連において、 2.2 mm/min よりも高い引下速度の場合には電氣的フラッシュオーバーの頻度、転位形成の傾向並びにいわゆる結晶亀裂 (crystal cracking) の出現が増大する。本発明による単結晶の製造の場合、従って、 $1.4\sim 2.2\text{ mm/min}$ 、特に $1.5\sim 2\text{ mm/min}$ の範囲内の引下速度を維持しなければならない。

【0014】

最後に、単結晶を引下の間にその軸を中心に一方の回転方向又は反転する回転方向で回転させることも先行技術にも属する。この反転回転は溶融物の有効な混合、ひいてはドーパントの均一な分布を生じる (JP-2820027)。しかしながら、 200 mm の直径を有する単結晶が形状安定に、つまり横方向への逸脱なしに成長させるために、特に特別な反転回転を行わなければならない。この単結晶は周期的に回転角の1セットずつ回転させ、かつこの回転方向をセットの回転角ごとの各回転の後に反転し、その際、回転方向の反転が単結晶の領域上でターニングポイントを定義し、かつこのターニングポイントにより少なくとも1つの繰り返すパターンが生じ、その際にこのターニングポイントは、 z 軸に対して平行に配向しかつ相互に均等に間隔を置いている直線上に分布する。

【0015】

単結晶の回転を次に図面を用いて詳細に説明する。

【0016】

図1及び2では回転角のセットを示す。図3、4及び5は特許請求に記載された本発明によるターニングポイントの極座標モデルを示す。図6はその時間的出現及びその状態に関して有利なターニングポイントを軌跡画像一図で示す。図7には図6に対する反対例を表す。

【0017】

本発明の場合、単結晶を回転角の1セットずつ回転させ、この場合、回転方向をセットの各回転の後に反転する。単結晶がセットの最後の回転角だけ回転した後に、単結晶はセットの最初の回転角だけ回転することによって新しいサイクルが開始する。回転角のセットは有利に $2\sim 10$ の回転角を有する。図1においては2つの回転角 α_1 及び α_2 のセットについての時間的展開が示されている。このようなセットは簡素化する2角度スキーム (2-Winkelschema) といわれる。同様に図2において示されたセットは $\alpha_1\sim\alpha_{10}$ の角度を有する10角度スキームである。図1に示した例の場合、単結晶はまず回転数 N_1 で時計回りに角度 α_1 だけ回転する。次いで回転方向の反転が行われ、回転数 N_2 で反時計回りに角度 α_2 だけ回転を行い、 α_1 及び α_2 の周期的に繰り返す回転を行う。回転方向の反転を行う時点をターニングポイントという。単結晶の成長の経過において、多数のターニングポイントを通り過ぎる。

【0018】

回転角の選択は、本発明の場合に偶然に行われることはなく、このターニングポイントは少なくとも1つの繰り返すパターンを形成するように行われ、このパターンはターニングポイントを単結晶の領域で均一に分布し、この場合、このターニングポイントは z 軸に対して平行な直線上にある。この必要条件は図3のような極座標図を用いて最も良好に具体的に示される。座標系の半径はこの選択された図中で時間軸に相当し、この時間軸は結晶成長の期間を表す。この結晶成長の期間はその代わりに z 軸の方向への結晶の長さとしても表すことができる。座標系のこの角度は単結晶の範囲内の位置を表す。ターニングポイントはこの図面中で R 及び L の文字で表し、この場合、 R は回転方向が反時計回りの回転に反転することを意味し、 L は回転が時計回りの回転に反転することを意味する。このターニングポイントは選択された回転数で360秒後にバラ状パターンを形成する。このパターンは例えば $\alpha_1 = 400^\circ$ 及び $\alpha_2 = 260^\circ$ の回転角及び $N_R = 20\text{ rpm}$ 及び $N_L = -20\text{ rpm}$ の回転数の2角度スキームを基本とする回転の場合に生じる。このタ

10

20

30

40

50

ターニングポイントは、 z 軸方向で単結晶領域上で 20° の等しい間隔で配向している直線上に分布する。図 4 は 720 秒後の状況である。このパターンは等角に繰り返していることが確認できる。周期的にかつ等角に繰り返す第 1 の完全なパターンは基本パターン（スペクトル周波数）として表される。例えば図 5 のパターンのように、4 角度スキームのターニングポイント R、L、R2 及び L2 により形成される複数のパターンが重なり合うこともできる。パターンの直線は相互に同じ間隔を有しているため、パターンのターニングポイントは単結晶の領域上で均一に分布している。

【0019】

ターニングポイントが少なくとも 4 本の、有利に 8～48 本の直線上にある場合が特に有利である。直線の数が増成エッジ（Ziehkante）の数の数倍に相当する場合が特に有利である。この増成エッジは結晶構造の対称性により設定される。

10

【0020】

図 6 は図 3 の図面に相当するが、ターニングポイントを軌道により結んで図示し、かつ半径は 60 秒の時間をカバーするだけであることが異なる。この軌跡画像一図は、有利であるいわゆるオーバーラップする運転を示す、それというのもこの運転は狭い増成エッジの形成を促進し、転位形成に対抗するためである。オーバーラップする運転の場合には回転方向の反転後に、 $n \times 360^\circ + \Delta$ の回転角だけ回転させ、その際、 n は自然数、有利に 1 又は 2 であり、 Δ は正の値 $\sim 90^\circ$ を採ることができる。この軌跡画像一図中では、この軌跡が、 90° の大きさのセグメント中に観察される時間的に隣り合うターニングポイントを覆う形で現れている。これとは異なり、図 7 では、オーバーラップしない空白を有する運転を示すことが示唆されている。

20

【0021】

できる限り円柱状の結晶成長を達成するために、ターニングポイントがすでに基本パターンの構造の場合でもすでに単結晶の領域上でできる限り均一に分布するように回転角のセットを選択することがさらに有利である。時間的に相互に前後するターニングポイントのペアが図 6 に示されたように相互にずらされて対峙しているのが特にこの場合である。

【0022】

回転角のセットが確定している場合、単結晶の回転はできる限り正確に制御するのが好ましく、それにより所望の円柱形の単結晶の成長が調整される。回転方向の反転を伴う回転運動の制御の際に生じる角度誤差は、合計で $\pm 1^\circ$ の角度誤差を上回らないのが好ましい。

30

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】 2 角度スキームの回転角のセットをグラフで示す図。

【図 2】 10 角度スキームの回転角のセットをグラフで示す図。

【図 3】 本発明によるターニングポイントの極座標モデルを示す図。

【図 4】 本発明によるターニングポイントの極座標モデルを示す図。

【図 5】 本発明によるターニングポイントの極座標モデルを示す図。

【図 6】 本発明によるターニングポイントを結んだ軌跡画像図。

【図 7】 本発明によるターニングポイントを結んだ軌跡画像図。

40

【実施例】

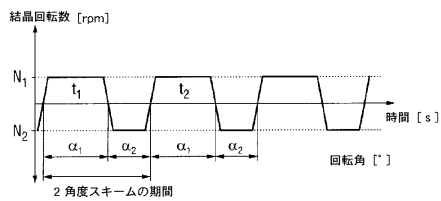
【0024】

204mm の直径を有するシリコン単結晶を引き上げる場合、200mm より長い長さで無転位であった。準備期間において 115mm の直径を有する多結晶の原料棒を容器中に取り付けた。同様に容器中に種結晶、平板コイルとして構成された高周波コイル（パンケーキコイル）及び単結晶用のリフレクタを準備した。ポンプ期間において、容器をまず排気し、次いでアルゴン（1.65 bar）及び窒素（0.3 体積%）で満たした。引き続き、アルゴン及び窒素からなる混合物を容器に通した。この流量は 4200 Nl/h （アルゴン）及び 13 Nl/h （窒素）であった。予備加熱期間の間に、原料棒の下方端面側をまず予備加熱リングを用いて、引き続き高周波コイルを用いて加熱した。種結晶に溶

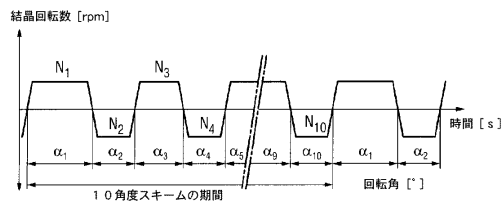
50

融液滴部が形成された後に、この種結晶を原料棒に当て付け、単結晶の引下を開始し、その際、単結晶の直径はまず恒常的に拡大した。このコーン部分形成期間の開始のために単結晶を一方向に回転させた。単結晶の円柱形部分を引き上げる前になお本発明による反転回転に切り替えた。単結晶の円柱部分の引下の場合の引下速度は 1.8 mm/min であった。引下工程の最終期間において、単結晶の直径を減少させテイルコーンにし、単結晶を冷却後に容器から取り出した。

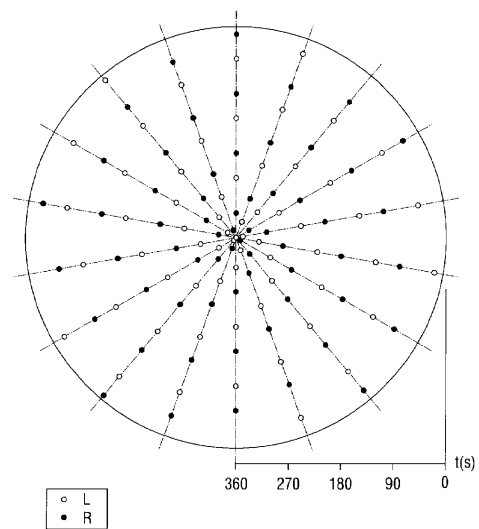
【図 1】



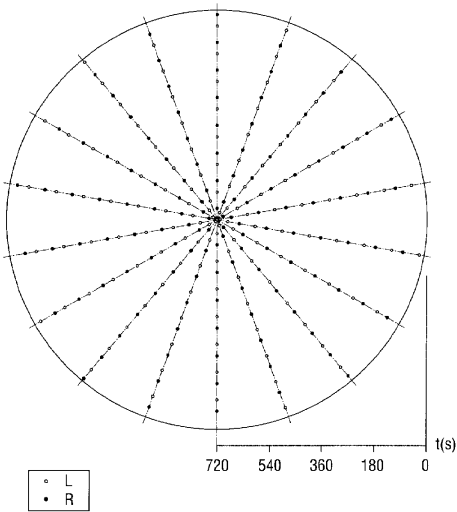
【図 2】



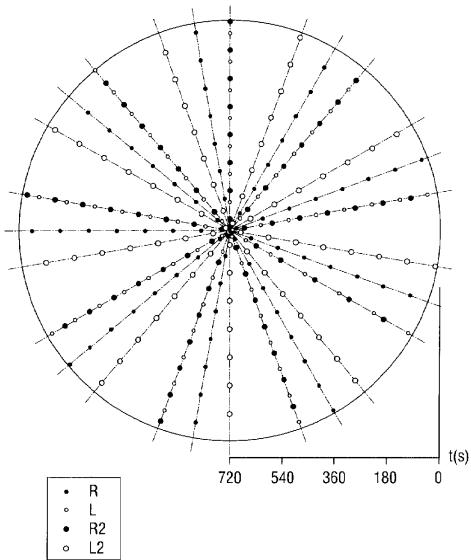
【図 3】



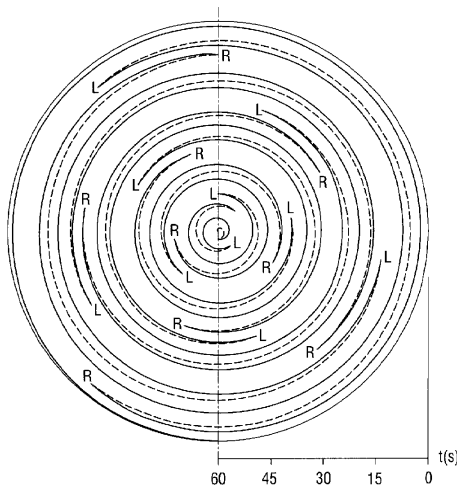
【図 4】



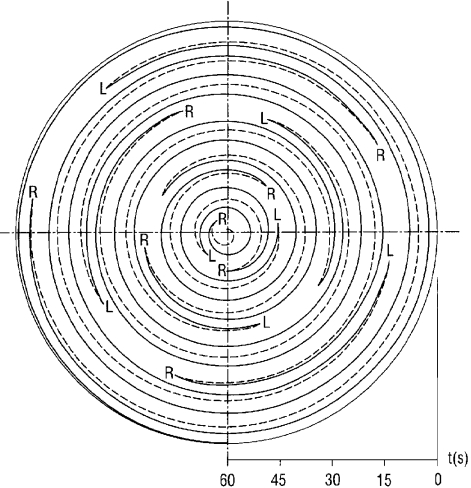
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 マンフレート グルントナー
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン マリーーエーベルトーシュトラーセ 11
(72)発明者 ヤニス フィルブリス
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン リンダッハー シュトラーセ 69パー

合議体

審判長 真々田 忠博

審判官 川端 修

審判官 吉水 純子

- (56)参考文献 特許第4404529 (JP, B2)
特開平03-247584 (JP, A)
特開平04-219398 (JP, A)
特開平07-291783 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00-35/00