

(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8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/129123 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/06 (2006.01) H01L 21/66 (2006.01)
H01L 21/322 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000505
- (22) 国際出願日: 2014年1月31日(31.01.2014)
- (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 2013-032988 2013年2月22日(22.02.2013) 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: 園川 将(SONOKAWA, Susumu); 〒
9618061 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 白河工場内
Fukushima (JP). 佐藤 亘(SATO, Wataru); 〒9618061
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 白河工場内 Fukushi-

ma (JP). 三田村 伸晃(MITAMURA, Nobuaki); 〒
9618061 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 白河工場内
Fukushima (JP). 太田 友彦(OHTA, Tomohiko); 〒
9618061 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 白河工場内
Fukushima (JP).

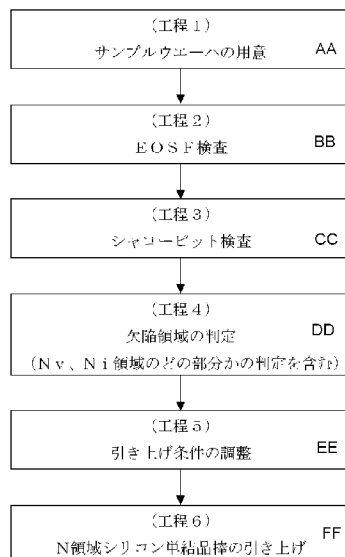
(74) 代理人: 好宮 幹夫(YOSHIMIYA, Mikio); 〒
1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号第
一下谷ビル8F Tokyo (JP).

(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, JP, 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.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SILICON MONOCRYSTAL ROD

(54) 発明の名称: シリコン単結晶棒の製造方法



- AA (Step 1) Preparation of sample wafer
BB (Step 2) EOSF inspection
CC (Step 3) Shallow-pit inspection
DD (Step 4) Assessment of defective area
(including assessment of whether Nv or Ni area)
EE (Step 5) Adjustment of pulling conditions
FF (Step 6) Pull-up of N-area silicon monocrystal rod

(57) Abstract: The present invention is a method for manufacturing a silicon monocrystal rod in which an N-region silicon monocrystal rod is pulled up using the CZ method, wherein a heat treatment for exposing an oxygen precipitate is performed on a sample wafer from an N-region silicon monocrystal rod, and EOSF inspection in which selective etching is performed to measure EOSF concentration, and shallow-pit inspection in which the pattern of shallow pits is inspected, are performed, whereby, in accordance with the results obtained by assessing the defective regions of the sample wafer, the pulling conditions are adjusted so that when the next N-region silicon monocrystal rod is pulled up and the defective region is assessed to be an N-region, assessment is performed as to whether the defect is in the Nv region or the Ni region. There is provided thereby a manufacturing method for allowing adjustment of the pulling conditions for an N-region silicon monocrystal using the CZ method based on the results of inspection of a sample wafer even if no defect is found.

(57) 要約: 本発明は、CZ法によるN領域シリコン単結晶棒を引き上げるシリコン単結晶棒の製造方法であって、N領域シリコン単結晶棒からのサンプルウエーハに、酸素析出物を顕在化させる熱処理を施し、選択エッチングを施してEOSFの密度を測定するEOSF検査や、シャローピットの発生パターンを調査するシャローピット検査を行うことにより、サンプルウエーハの欠陥領域を判定した結果に応じ、引き上げ条件を調整して次のN領域シリコン単結晶棒を引き上げる時、前記欠陥領域の判定においてN領域の場合に、Nv領域内またはNi領域内のどの部分であるかの判定も行うシリコン単結晶棒の製造方法を提供する。これにより、たとえ不良が出なくとも、サンプルウエーハの検査結果から、CZ法でのN領域シリコン単結晶の引き上げ条件の調整が可能な製造方法が提供される。



(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))

明 細 書

発明の名称：シリコン単結晶棒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チョクラルスキー法（CZ法）によるシリコン単結晶棒を引き上げて製造する方法に関し、特にCZ法によるN領域シリコン単結晶棒を引き上げて製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ウェーハの製品の品種として、COPフリー結晶と言われるものが、多く使われるようになってきている。このCOPフリーの領域（N領域）は、巨大転位クラスタ（I領域）、COP（V領域）、Cuデポジションで検出される欠陥、OSF領域を含まない部分である。

この保証方法としては、結晶検査工程でLEPというエッチングによる巨大転位クラスタの確認と、EOSF（Enhanced-OSF）検査（特許文献1、特許文献2等参照）が挙げられ、これらにより、判定することが可能である。

[0003] CZ法によるN領域シリコン単結晶棒の製造は、成長界面付近の温度勾配を面内一定に保った条件で、ある成長速度で製造した時に実現する。成長界面付近の結晶温度勾配をG、結晶の成長速度（引き上げ速度）をFとしたとき、 F/G が面内のどこをとっても、N領域となる範囲内であることが要求される。このような範囲は狭く、FもしくはGが所望の要求範囲を超えた場合、N領域とはならず、製品としては不合格となる。

したがって、この製品は製造マージンが狭く、V領域、OSF領域、N領域（N_v領域、N_i領域）、I領域のどの欠陥領域で製造を行っているのか、常にモニタリングをし、必要に応じて、引き上げ条件をチューニング（調整）する必要がある。というのは、用いるヒータや断熱材等の炉内部品が経時変化することに基づき、炉内温度分布が経時変化するため、この引き上げ条件のチューニングがN領域結晶を安定して製造するのに不可欠となるため

である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第2936916号

特許文献2：特開2004-153083号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来では、巨大転位クラスタ（I領域）が発生すればN領域シリコン単結晶棒の成長速度Fを上げ、酸化熱処理によって不良レベルの欠陥（V領域、OSF領域）が発生すれば成長速度Fを下げるという手法で、引き上げ条件を調整していた。

しかしながら、これでは不良が出ないと引き上げ条件の調整が出来ないという問題があった。

[0006] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、たとえ不良が出なくとも、サンプルウエーハの検査結果から、CZ法でのN領域シリコン単結晶の引き上げ条件の調整が可能な製造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

[0007] 上記目的を達成するために、本発明は、チョクラルスキー法により引き上げ条件を制御してN領域シリコン単結晶棒を引き上げるシリコン単結晶棒の製造方法であって、前記引き上げたN領域シリコン単結晶棒から切り出したサンプルウエーハに、酸素析出物を顕在化させる熱処理を施し、選択エッチングを施してEnhanced-OSFの密度を測定するEOSF検査を行うとともに、該EOSF検査したサンプルウエーハにおけるシャローピットの発生パターンを調査するシャローピット検査を行うことにより、前記サンプルウエーハの欠陥領域を判定し、該判定の結果に応じ、前記引き上げ条件を調整して次のN領域シリコン単結晶棒を引き上げる時、前記欠陥領域の判定において、前記欠陥領域がN領域の場合に、Nv領域内のどの部分であ

るか、またはN_i領域内のどの部分であるかの判定も行い、該判定の結果に応じ、前記引き上げ条件の調整を行うことを特徴とするシリコン単結晶棒の製造方法を提供する。

[0008] 上記のようなEOSF検査を行うことによって、単に従来のOSF熱処理（例えば、1100～1200℃での1段階の酸化熱処理）を施して検査する場合よりも、高感度でOSFを検出することができ（Enhanced-OSF）、それによって、N領域シリコン単結晶棒の引き上げ条件をより適切に調整することができ、高精度にN領域シリコン単結晶棒を製造することができる。

[0009] また、所定の引き上げ条件で引き上げられたN領域シリコン単結晶棒からのサンプルウエーハが検査工程で合格と判定されたとしても（すなわち検査でN領域であると判定されたとしても）、同様の引き上げ条件で次のN領域シリコン単結晶棒を引き上げ、サンプルウエーハを検査したときに不合格になる場合があった。これは、N領域になるべく引き上げ条件を設定したとしても、前述のように炉内部品の経時変化等の種々の要因により、プロセスの変動で、V領域あるいはI領域にずれて製造されてしまうことがあるためである。この問題は、N_v領域内であってもV領域との境界の近傍であったり、N_i領域内であってもI領域との境界の近傍で引き上げられるような条件の場合に生じる可能性がある。

[0010] 従来ではEOSF検査等を合否判定のみに利用しており、不良レベルの欠陥が出なければ引き上げ条件を適切に調整できないため、上記のように欠陥領域のずれを予測できず、不良が発生してしまっていた。

しかしながら本発明の製造方法であれば、合格となるN領域（N_v領域、N_i領域）であっても、その領域内のどの部分であるかの判定も行い、該判定の結果に応じて次の引き上げ条件の調整を行う。したがって、本発明であれば、従来法とは異なり、上記のような欠陥領域のずれを予測し、不良が出ずとも引き上げ条件の適切な調整が可能である。

[0011] 例えば、サンプルウエーハにおいて、V領域との境界に近い部分（N_v領

域内のV領域側の部分)やI領域との境界に近い部分(N領域内のI領域側の部分)であると判定された場合に、次に同条件で引き上げた際、プロセスの変動が生じて予定外の欠陥領域のずれが生じ、V領域やI領域になるのを防止するように、引き上げ条件を適切に調整することが可能である。したがって、より確実にN領域シリコン単結晶棒を製造することが可能になり、安定して生産することができる。

[0012] このとき、前記酸素析出物を顕在化させる熱処理として、900～1050℃で30～300分間の第1段熱処理を施し、次いで1100～1200℃で30～200分間の第2段熱処理を施すことができる。

[0013] このように2段階の熱処理を行うことによって、OSFを強制的に生成することができ、高精度な検査(EOSF検査)を行うことができる。

[0014] また、前記欠陥領域の判定において、予め、V領域およびN領域と、Enhanced-OSFの密度との関係を調査しておき、該関係と前記EOSF検査で測定したEnhanced-OSFの密度に基づき、前記V領域および前記N領域の判定を行うことができる。

[0015] このようにすれば、V領域およびN領域の判定を、より簡便に行うことができる。

[0016] また、前記欠陥領域の判定において、前記シャローピット検査で調査したシャローピットの発生パターンから、I領域とN領域の境界に形成される酸素析出物形成領域の位置を判断し、前記I領域および前記N領域の判定を行うことができる。

[0017] このようにすれば、I領域およびN領域の判定を、より簡便に行うことができる。

[0018] また、前記引き上げ条件を調整するとき、N領域シリコン単結晶棒の引き上げ速度F、原料融液面と遮熱部材下端との距離D、原料を加熱するヒーターの位置 P_H 、原料融液を収容するルツボの位置 P_C のうち1つ以上を調整することにより行うことができる。

[0019] これらのパラメータを調整することにより、V/Gの調整を行うことがで

き、N領域シリコン単結晶の引き上げ条件をより適切に調整することが可能である。

[0020] このとき、前記欠陥領域の判定において、N_v領域内のV領域側の部分であると判定したときは前記引き上げ速度Fを小さくするか、前記距離Dを大きくし、N_i領域内のI領域側の部分であると判定したときは前記引き上げ速度Fを大きくするか、前記距離Dを小さくすることができる。

[0021] このようにすれば、欠陥領域が、N_v領域内においてV領域から一層離れた部分になるように引き上げたり、N_i領域内においてI領域から一層離れた部分になるように引き上げることができるので、プロセスの変動が生じて欠陥領域のずれが生じたとしてもV領域やI領域にはなりにくくすることができる。したがって、より確実にN領域シリコン単結晶棒を製造することができる。

発明の効果

[0022] 以上のように本発明であれば、たとえ不良が出ずとも、サンプルウェーハの検査結果から欠陥領域のずれを予測し、引き上げ条件を調整することができる。しかも高精度でN領域シリコン単結晶棒を製造することができる。よって、N領域結晶を安定して製造することができ、生産性、歩留りを向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明のシリコン単結晶の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図2]本発明の製造方法で 사용할 ことができるCZ単結晶引き上げ装置の一例を示す概略図である。

[図3]欠陥領域、EOSF検査結果、シャローピット検査結果の関係の一例を示す説明図である。

[図4]引き上げ速度と欠陥領域との関係の一例を示す説明図である。

[図5]距離D、ヒーター位置P_Hの調整と、EOSF検査、シャローピット検査の結果との関係の一例を示す説明図である（実施例2）。

発明を実施するための形態

[0024] 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2に本発明のシリコン単結晶棒の製造方法に使用することができるCZ単結晶引き上げ装置の一例を示す。

図2に示したCZ単結晶引き上げ装置1は、原料融液2を収容するルツボ4（ここで、ルツボ位置 P_0 はメインチャンバの底部を基準とした高さ位置としているが、この基準は特に限定されない）、多結晶シリコン原料を加熱、溶解するための加熱ヒーター5（ここで、ヒーター位置 P_H はメインチャンバの底部を基準とした高さ位置としているが、この基準は特に限定されない）などがメインチャンバ6内に設けられている。また、該メインチャンバ6上に連設された引き上げチャンバ7の上部には、育成された単結晶を引き上げる引き上げ機構（図示せず）が設けられている。

[0025] 引き上げチャンバ7の上部に取り付けられた引き上げ機構からは引き上げワイヤ8が巻き出されており、その先端には、種ホルダに支持された種結晶9が取り付けられており、その種結晶9を原料融液2に浸漬し、引き上げワイヤ8を引き上げ機構によって引き上げ速度Fで巻き取ることで種結晶9の下方に単結晶棒10を形成する。

[0026] なお、ルツボ4は、CZ単結晶引き上げ装置1の下部に取り付けられた回転駆動機構（図示せず）によって回転昇降自在なルツボ回転軸17に支持されている。

また、ルツボ4の周囲に配設された加熱ヒーター5の外側には、断熱部材11が設けられている。

また、チャンバ6、7には、ガス導入口12、ガス流出口13が設けられており、チャンバ6、7内部にアルゴンガス等を導入し、排出できるようになっている。

[0027] そして、ガス整流筒14が引き上げ中の単結晶棒10を取り囲むようにメインチャンバ6の少なくとも天井部から原料融液面3に向かって延伸している。また、原料融液面3の近傍とガス整流筒14との間における加熱ヒーター

5からの輻射熱を遮って単結晶棒10を冷却するために遮熱部材15が設けられている。遮熱部材15は、その下端が原料融液面3と距離Dを空けるようにして設けられている。

[0028] また、メインチャンバ6の水平方向の外側に磁場印加装置16をさらに設置することができ、それによって、原料融液2に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加して原料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法によるCZ単結晶引き上げ装置とすることもできる。

[0029] 図1は、本発明のシリコン単結晶棒の製造方法の一例を示すフロー図である。図1に示すように、（工程1）サンプルウエーハの用意、（工程2）EOSF検査、（工程3）シャローピット検査、（工程4）欠陥領域の判定（N_v、N_i領域のどの部分かの判定を含む）、（工程5）引き上げ条件の調整、（工程6）N領域シリコン単結晶棒の引き上げ、からなっている。

[0030] （工程1：サンプルウエーハの用意）

CZ法で引き上げたN領域シリコン単結晶棒を例えばワイヤソーによりウエーハ状に切り出す。この中から一部、サンプルウエーハを抜き取ることで用意する。用意するサンプルウエーハの枚数、取り出し箇所は特に限定されず、適宜決定することができる。

[0031] （工程2：EOSF検査）

サンプルウエーハに対してEOSF検査を行う。まず、酸素析出物を顕在化させる熱処理を施す。Enhanced-O₂SF（以下、単にEOSFとすることがある）を顕在化できる熱処理であれば良く、具体的な熱処理条件は特に限定されない。

例えば、900～1050℃で30～300分間の第1段熱処理を施し、次いで1100～1200℃で30～200分間の第2段熱処理を施すことができる。

熱処理の雰囲気は特に限定されるものではなく、第1段、第2段熱処理のいずれも乾燥酸素（ドライO₂）またはO₂ガス中に水蒸気を含むウェットO₂が使用できるが、第1段熱処理ではドライO₂の方が操作が簡便で好ましく、

第2段熱処理ではウェット O_2 の方が、OSFの長さがドライ O_2 に比べて長くなり、後の光学顕微鏡による観察が容易となるので好ましい。熱処理工程における昇温速度、降温速度も特に限定されず、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上に設定すればよい。

このような2段階の熱処理を行うことによって、従来のOSF熱処理（例えば、 $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ での1段階の酸化熱処理）よりも、一層高感度にOSFを検出することができる。

[0032] そして、熱処理後のサンプルウエーハを希フッ酸に浸漬することにより、熱処理で形成された酸化膜（ SiO_2 ）を溶解除去する。次いで、濃度49%の希フッ酸と濃度0.15モル%の重クロム酸カリウム水溶液との混合液、すなわちセコ液〔組成： $HF\ 100\text{cc}$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液（0.15モル%） 50cc 〕に2～30分間浸漬して、〈100〉面を選択的にエッチング（セコエッチング）する。

[0033] 最後に、光学顕微鏡によりエッチング面を観察し、EOSF密度（単位面積当たりの大粒径OSFの発生個数）を測定する。

[0034] （工程3：シャローピット検査）

次に、EOSFを測定したサンプルウエーハを、集光下、目視で観察し、微小欠陥のパターンを確認することによりシャローピット検査を行う。シャローピットが発生している部分は、表面がくすんだ状態になり、この部分をシャローピット有りとする。

[0035] （工程4：欠陥領域の判定）

工程2のEOSF検査および工程3のシャローピット検査の結果に基づいてサンプルウエーハの欠陥領域を判定する。なお、判定した欠陥領域がN領域の場合には、さらに、Nv領域内のどの部分であるか、またはNi領域内のどの部分であるかの判定も行う。

[0036] ここで、欠陥領域、EOSF検査結果、シャローピット検査結果の関係について、図3を用いて説明する。図3の左側は、CZシリコン単結晶棒を高速から徐々に引き上げ速度を低下させて成長させた場合の、引き上げ軸方向

の結晶欠陥分布を示したものであり、図3の右側は単結晶棒の各位置から切り出したウエーハの面内欠陥分布を示したものである。

まず、EOSF検査の結果に関して、図3に示すように、V領域、OSF領域ではEOSFが非常に高密度で検出される。

また、COPフリー領域（N領域）はVacancyが優勢なN_v領域とInterstitial Siが優勢なN_i領域とに分類される。このN_v領域は、酸素析出が起こりやすく、EOSF検査で欠陥が高密度で発生する。この値が大きければ大きいほど、V領域に近いN領域であることが確認できる。すなわち、N_v領域内でもV領域側の部分である。

また、N_v領域からN_i領域にかけての製造で、このN_v領域とN_i領域が混在するところでは、EOSFの密度が少ない。

以上のように、N_v領域内のどの部分であるかの判定も行う。

なお、N_i領域、またはI領域ではEOSFが検出されない。

[0037] 例えば、EOSF密度に関して上限値を設定し、該上限値を超えて非常に高い場合にはサンプルウエーハの欠陥領域はV領域とし、上限値よりも小さく上限値の1/2以上の場合（高密度）にN_v領域とし、上限値の1/2より小さくゼロより大きい場合（低密度）にN_v領域とN_i領域の混在とし、ゼロの場合にN_i領域またはI領域と判定することができる。

図3では、上限値超え、上限値、高密度の例を示してある。

[0038] なお、当然、これらの上限値等の判定基準は適宜決定することができ、特に限定されるものではない。EOSF検査の欠陥密度は、酸素析出領域を見る検査であり、酸素濃度と欠陥レベルに依存する。上限値としては、例えば、特許文献2と同様にして設定することができる（上限値Y（個/cm²）= $1.3X^2 - 10X$ ここで、Xは初期酸素濃度ppma（ASTM' 79））。

なお、予め、V領域およびN領域（特にはN_v領域）と、EOSFの密度との関係を調査しておくが良い。そして調査によって得られた関係（上限値等）とEOSF検査で測定したEOSFの密度に基づき、V領域およびN_v

領域の判定を行うことができる。

[0039] また、シャローピットの検査では、V領域、N_v領域にシャローピットは検出されない。EOSFの熱処理において熱処理炉からわずかに不純物による自然汚染を受けるが、この熱処理によりV領域、N_v領域には酸素析出物が形成されてゲッタリング能力を有しているため、その後のシャローピット検査においてシャローピットは観察されない。

[0040] 一方、N_i領域ではシャローピットが発生し、その発生パターンを検出することができるため、N_v領域とN_i領域が混在している場合はシャローピットがリング状に発生する。図3に示すN_v領域とN_i領域が混在している部分の例では、面内中心部および外周部にN_v領域が存在してシャローピットが発生しておらず、径方向において、半径Rの1/2付近にN_i領域が存在してシャローピットがリング状に発生している。

また、全面N_i領域の場合には全面にシャローピットが発生する。

したがって、N_i領域内でも、N_v領域と混在するようなN_v領域側の部分か、混在なしのI領域側の部分かの判定を行うことができる。

[0041] また、I領域とN_i領域の境界領域にも酸素析出物形成領域が存在するが、この酸素析出物形成領域はEOSF検査では検出することができず、シャローピット検査でのみ検出することができる。この酸素析出物形成領域ではシャローピットは検出されないため、シャローピットが検出されるN_i領域およびI領域との間でリング状（シャローピットなし）に検出される。例えば、径方向において、半径Rの1/2付近にリング状にシャローピットが発生していない状態である。そのため、シャローピットの発生パターンから、酸素析出物形成領域の位置を判断し、N_i領域内でもさらにI領域に近接しているかどうかを判断することができる。

以上のように、N_i領域内のどの部分であるかの判定も行う。

[0042] （工程5：引き上げ条件の調整）

工程4での欠陥領域の判定結果に応じて、次に引き上げるN領域シリコン単結晶の引き上げ条件の調整を行う。

N領域シリコン単結晶の引き上げのためには（引き上げ速度 F ）／（結晶成長界面近傍の温度勾配 G ）の値の制御が重要である。ここで、結晶成長界面近傍の温度勾配 G の調整は、原料融液と遮蔽部材下端との距離 D 、ヒーターの位置 P_H 、ルツボの位置 P_C などを調整することによって行うことができる。

[0043] 調整方法の一例としては、N_v領域内のV領域側の部分であると判定したときは引き上げ速度 F を小さくするか、距離 D を大きくすることができる。これによって、欠陥領域がV領域から一層離れた部分になるように引き上げることができる。すなわち、前述のような種々の要因によるプロセスの変動で、育成される結晶がV領域へずれてしまうことを防止することができる。

なお、V領域であると判定された場合にも同様に調整を行うことができるが、この場合はV領域からN領域へずれるように調整幅は大きくすると良い。

[0044] 一方、逆にN_i領域内のI領域側の部分であると判定したときは引き上げ速度 F を大きくするか、距離 D を小さくすることができる。これによって、欠陥領域がI領域から一層離れた部分になるように引き上げることができる。すなわち、プロセスの変動で、I領域へずれてしまうことを防止することができる。引き上げ速度と欠陥領域との関係の一例を図4に示す。

なお、I領域であると判定された場合にも同様に調整を行うことができるが、この場合はI領域からN領域へずれるように調整幅は大きくすると良い。

これらの方法によって、N領域シリコン単結晶をより確実に安定して引き上げることが可能になる。

[0045] この他、ヒーターの位置 P_H 、ルツボの位置 P_C を調整するようにしてもよい。すなわち、相対的にヒーター位置 P_H を高く、ルツボの位置 P_C を低くするようにすれば、引き上げ速度を上げるのと同様の効果を得ることができるし、逆に相対的にヒーターの位置 P_H を低く、ルツボの位置 P_C を高くなるようにすれば、引き上げ速度を下げるのと同様の効果を得ることができる。こ

これらのパラメータは単独で調整してもよいが、その他の単結晶品質上の都合等に従い、複数のパラメータを同時に調整するようにしてもよい。

[0046] (工程 6 : N 領域シリコン単結晶棒の引き上げ)

図 2 に示す C Z 単結晶引き上げ装置 1 のルツボ 4 内に多結晶原料を投入し、加熱ヒーター 5 で加熱溶融して原料融液 2 を得る。次に、該原料融液 2 に種結晶 9 を浸漬した後引き上げ、C Z 法により、N 領域シリコン単結晶棒 10 を製造する。このときの具体的な引き上げ条件は、工程 5 で調整した引き上げ条件とする。

[0047] 従来法では、E O S F 検査等は合否判定のみのためのものであり、不良が発生して初めて引き上げ条件の調整を行っていたが、本発明では、不良が発生した場合はもちろんのこと、不良が発生していない場合 (N 領域内) であっても、V 領域や I 領域の近傍かどうかまでも判定しており、プロセスの変動が生じて V 領域や I 領域にずれ込んで不合格とならないように引き上げ条件を調整することができる。そのため、従来法よりも確実に N 領域シリコン単結晶を製造することができる。

実施例

[0048] 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 1)

図 1 に示す本発明のシリコン単結晶棒の製造方法を実施した。

C Z 法による N 領域シリコン単結晶棒からの複数枚のサンプルウェーハに E O S F 検査およびシャローピット検査を行って欠陥領域を判定した。そして該判定結果に基づいて、より確実に N 領域で引き上げられるように引き上げ条件を調整した。さらに該調整した引き上げ条件に基づいて次の N 領域シリコン単結晶棒を製造した。

[0049] なお、E O S F 検査としては、まず、ドライ O_2 下、 $900^{\circ}C$ で 60 分間の第 1 段熱処理を施し、次いで、ウェット O_2 下、 $1200^{\circ}C$ で 100 分間の第 2 段熱処理を施した。

また、表面の酸化膜を除去後、濃度49%の希フッ酸と濃度0.15モル%の重クロム酸カリウム水溶液との混合液、すなわちセコ液〔組成：HF 100cc、 $K_2Cr_2O_7$ 水溶液（0.15モル%）50cc〕に10分間浸漬して、〈100〉面を選択的にエッチングし、光学顕微鏡によりエッチング面を観察し、EOSF密度を測定した。

[0050] また、シャローピット検査としては、EOSFを測定したサンプルウェーハを、集光下、目視で観察し、微小欠陥のパターンを確認することにより、シャローピットの発生パターンを調査した。

[0051] 欠陥領域の判定においては、EOSF密度の上限値（V領域とN領域との境界）を、特許文献2のように $1.3X^2 - 10X$ （個/cm²）（ここで、Xは初期酸素濃度ppma（ASTM' 79））に設定した。

[0052] また、N領域と判定され、合格したものであっても、そのN領域のどの部分かまで判定し、それに応じて引き上げ条件を調整した。

前述したように、EOSFの値が酸素によって導き出された上限値に近い場合は、COPフリーのN_v領域であっても、V領域に近い部分であり、次の単結晶棒の製造ではプロセスの変動でV領域にずれてしまう可能性がある。またEOSFがなく、シャローピットが全面で検出されるような場合、COPフリーのN_i領域であっても、比較的I領域に近い部分であり、その場合は次の単結晶棒の製造ではプロセスの変動でI領域にずれてしまう可能性がある。そこで、N_v領域、N_i領域であっても引き上げ速度を調整した。

[0053] また、V領域の場合は不合格として、引き上げ速度を下げた。シャローピットでもCOPフリー領域では出ない特殊なパターン（I領域とN_i領域の境界に存在する酸素析出物形成領域）を含む場合は不合格とし、引き上げ速度を上げた。

[0054] EOSF検査の結果とシャローピット検査の結果、欠陥領域の判定、さらには引き上げ条件の調整方法（ここでは引き上げ速度の調整）を表1に示す。

ウェーハ面内にOSFが出現する速度をF₁、LEPが出現するもしくは上

記の特殊なシャローピットパターンが検出される速度を F_2 とし、 $F_1 - F_2$ を F_0 とする。また、合否判定基準となる EOSF の密度（上限値）を EOSF_1 とする。

[0055] なお、参考として、後述する比較例 1 のような OSF 検査（1100-1200℃で酸化処理してリング状に発生する欠陥）の結果、LEP 検査（セコ液もしくは、特開 2003-209150 号公報の薬液（エッチング液中のフッ酸、硝酸、酢酸及び水が（400）：（2～4）：（10～50）：（80）の容量比を有し、且つヨウ素又はヨウ化物がエッチング液の総液量 1 リットル当たり 0.03 g 以上含有しているもの）で選択エッチングすることで観察される欠陥）の結果も併せて示す。

[0056] [表1]

欠陥領域	EOSF 密度	シャローピット 発生パターン	合否判定	引き上げ 速度調整	OSF	LEP
V 領域・OSF 領域あり	$>\text{EOSF}_1$ (上限値超え)	無し	不合格	$-F_0/2$ 以上	有り	無し
Nv 領域	$\text{EOSF}_1 \sim \text{EOSF}_1/2$ (高密度)		合格	$-F_0/3$	無し	無し
Nv・Ni 領域 混在	$\text{EOSF}_1/2 \sim 0$ (低密度)	リングパターン (面内中心部もしくは外周部に欠陥がない)	合格	± 0	無し	無し
Ni 領域	0	全面欠陥	合格	$+F_0/5$	無し	無し
I 領域・ 酸素析出形 成領域あり	0	リングパターン (径方向において半径 R の $1/2$ 付近に欠陥がない)	不合格	$+F_0/3$	無し	有り

[0057] (実施例 2)

実施例 1 と同様にして引き上げ速度の調整を行うとともに、EOSF 検査、シャローピット検査の結果から、面内分布を調整し、N 領域で引き上げるためのマージンが最適となるようにし、N 領域シリコン単結晶棒を製造した。

調整方法としては、図 5 に示すように、中心部に EOSF 欠陥が発生、ま

たは周辺部にシャローピットが発生している場合は、距離Dを広げる、またはヒーター位置 P_H を上げた。そして、その逆の場合は、逆の調整を行った。

変更する値は、距離Dは5%の割合で調整し、発熱位置の場合は、メルトの深さの10%を限度とした。

なお、ここでは上記のように設定したが、このパターンは、製造方法に由来するため、引き上げ速度と結晶欠陥の出現のパターンが違う場合は、それにあった判定基準を設定する必要がある。

[0058] (比較例1)

CZ法によるN領域シリコン単結晶棒からの複数枚のサンプルウェーハにLEP検査、OSF検査、Cuデポジション検査を行って合否を判定した。

なお、LEPは、セコ液もしくは、特開2003-209150号公報の薬液（エッチング液中のフッ酸、硝酸、酢酸及び水が(400) : (2~4) : (10~50) : (80)の容量比を有し、且つヨウ素又はヨウ化物がエッチング液の総液量1リットル当たり0.03g以上含有しているもの）で選択エッチングすることで観察される欠陥で、欠陥が確認された場合、不合格となる。

OSFは1100-1200℃で酸化処理されたときにリング状の欠陥が観測された場合、不合格となる。

また、Cuデポジションは、酸化膜をつけたウェーハをCuイオンを含有する溶液中で電圧を印加し、結晶欠陥部分に銅を析出させて欠陥を観察する方法で、リング状欠陥が確認された場合、不合格とする（特開2002-201093号公報参照）。

[0059] そして合否結果を引き上げ条件にフィードバックして、次のN領域シリコン単結晶棒を製造した。

なお、LEP不良の場合、引き上げ速度をマージンの1/2の分だけプラスし、OSF不良及びCuデポジション不良の場合、引き上げ速度をマージンの1/2の分だけマイナスした。

[0060] (比較例2)

CZ法によるN領域シリコン単結晶棒からの複数枚のサンプルウエーハに実施例1と同様のEOSF検査、比較例1と同様のLEP検査を行って合格を判定した。

EOSF上限及びLEPの不合格が発生した際に、引き上げ速度の調整を行った。

なお、LEP不良の場合、引き上げ速度をマージンの1/2の分だけプラスし、EOSFの上限を超えた場合、マージンの1/2の分だけマイナスした。

[0061] これらの実施例1、2、比較例1、2において引き上げたN領域シリコン単結晶棒での欠陥の合格率を表2に示す。製造した結晶本数に対する、不良が発生しなかった結晶本数の割合を示したものである。

[0062] [表2]

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2
欠陥の合格率	50%	80%	90%	98%

[0063] 従来法による比較例1、2よりも、本発明を実施した実施例1、さらには実施例2の方が、数値が格段に高く、N領域シリコン単結晶棒を確実に製造できることが分かる。本発明によって、従来よりも安定してN領域シリコン単結晶棒を製造することができ、品質不良の本数を減らすことができる。従って、歩留りの向上、製造コストの低減を図ることができる。

[0064] 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。

[0065] 例えば、実施例1では、N領域のみならず、V領域やI領域のような不良が発生する部分がサンプルウエーハに含まれる場合についても例示したが、本発明は、たとえそのような不良が発生していなくとも、EOSF密度やシャローピットの発生パターンから、引き上げ条件をより適切な数値に調整し、より確実にN領域シリコン単結晶棒を製造することが可能である。

請求の範囲

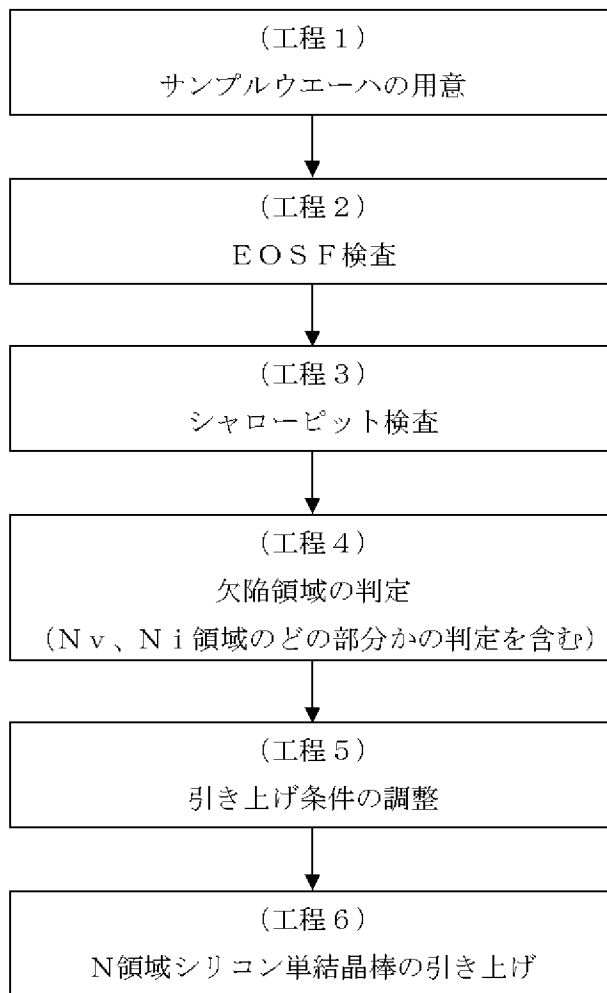
- [請求項1] チョクラルスキー法により引き上げ条件を制御してN領域シリコン単結晶棒を引き上げるシリコン単結晶棒の製造方法であって、
- 前記引き上げたN領域シリコン単結晶棒から切り出したサンプルウエーハに、酸素析出物を顕在化させる熱処理を施し、選択エッチングを施してEnhanced-OSFの密度を測定するEOSF検査を行うとともに、該EOSF検査したサンプルウエーハにおけるシャローピットの発生パターンを調査するシャローピット検査を行うことにより、
- 前記サンプルウエーハの欠陥領域を判定し、該判定の結果に応じ、前記引き上げ条件を調整して次のN領域シリコン単結晶棒を引き上げるとき、
- 前記欠陥領域の判定において、前記欠陥領域がN領域の場合に、N_v領域内のどの部分であるか、またはN_i領域内のどの部分であるかの判定も行い、該判定の結果に応じ、前記引き上げ条件の調整を行うことを特徴とするシリコン単結晶棒の製造方法。
- [請求項2] 前記酸素析出物を顕在化させる熱処理として、900～1050℃で30～300分間の第1段熱処理を施し、次いで1100～1200℃で30～200分間の第2段熱処理を施すことを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶棒の製造方法。
- [請求項3] 前記欠陥領域の判定において、
- 予め、V領域およびN領域と、Enhanced-OSFの密度との関係を調査しておき、該関係と前記EOSF検査で測定したEnhanced-OSFの密度に基づき、前記V領域および前記N領域の判定を行うことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のシリコン単結晶棒の製造方法。
- [請求項4] 前記欠陥領域の判定において、
- 前記シャローピット検査で調査したシャローピットの発生パターン

から、I領域とN領域の境界に形成される酸素析出物形成領域の位置を判断し、前記I領域および前記N領域の判定を行う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棒の製造方法。

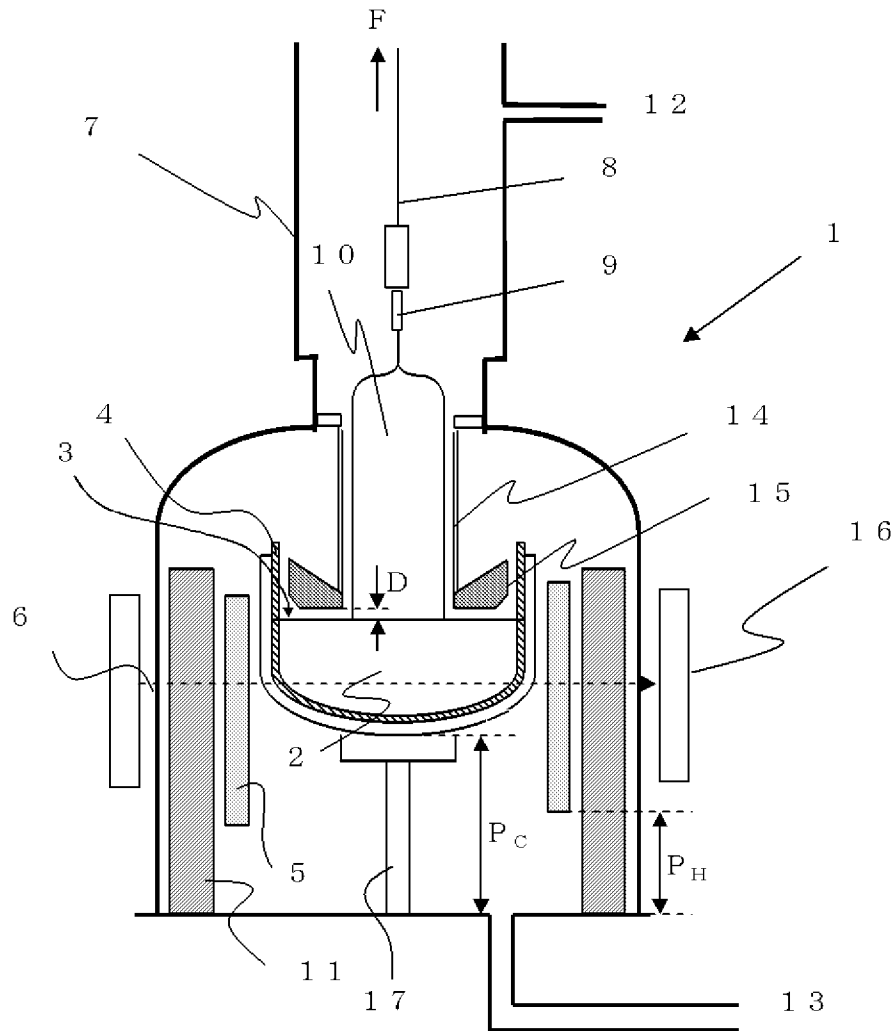
[請求項5] 前記引き上げ条件を調整するとき、N領域シリコン単結晶棒の引き上げ速度F、原料融液面と遮熱部材下端との距離D、原料を加熱するヒーターの位置 P_H 、原料融液を収容するルツボの位置 P_C のうち1つ以上を調整することにより行うことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のシリコン単結晶棒の製造方法。

[請求項6] 前記欠陥領域の判定において、N_v領域内のV領域側の部分であると判定したときは前記引き上げ速度Fを小さくするか、前記距離Dを大きくし、N_i領域内のI領域側の部分であると判定したときは前記引き上げ速度Fを大きくするか、前記距離Dを小さくすることを特徴とする請求項5に記載のシリコン単結晶棒の製造方法。

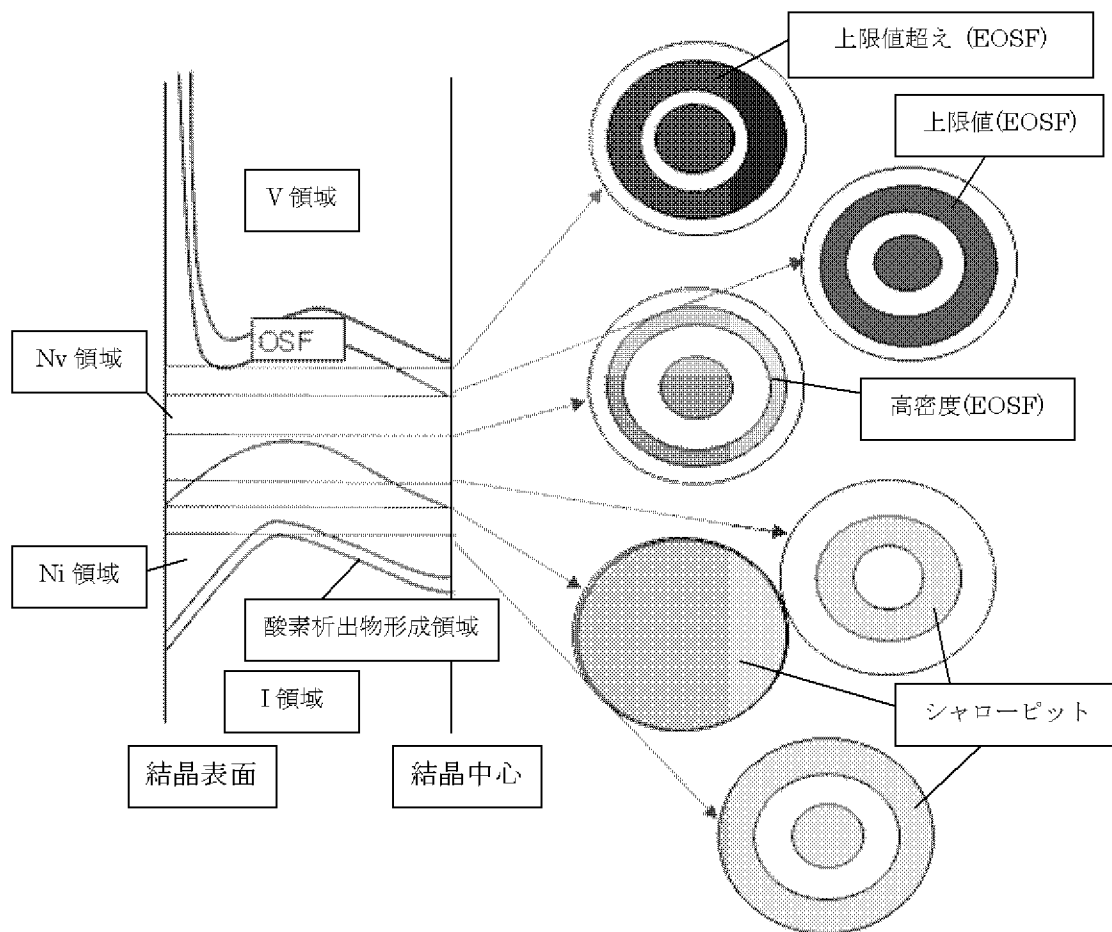
[図1]



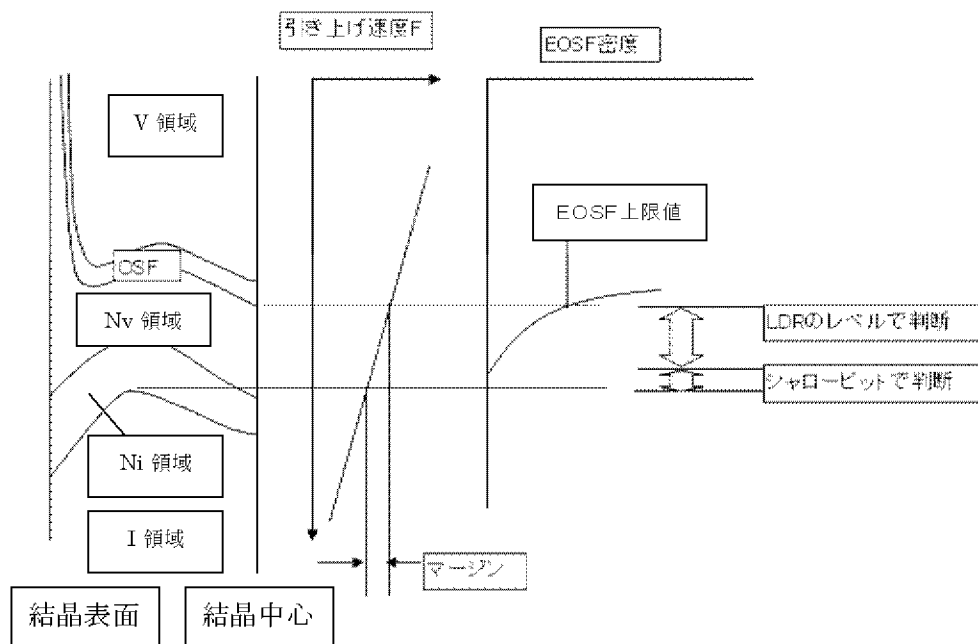
[図2]



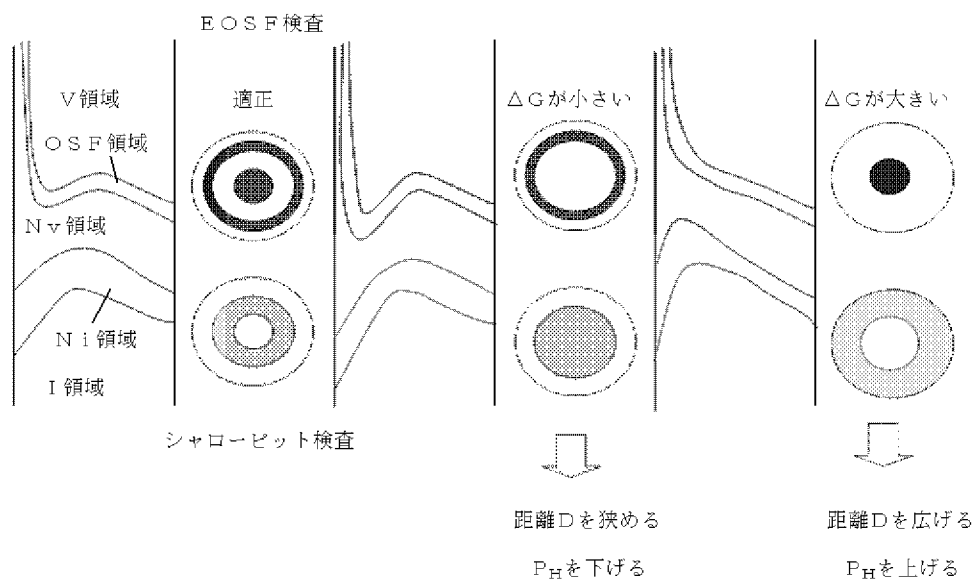
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/06(2006.01)i, H01L21/322(2006.01)i, H01L21/66(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, H01L21/322, H01L21/66

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.
Y	JP 2011-068531 A (SUMCO Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), claim 1; paragraphs [0022] to [0027], [0032]; fig. 2, 3 (Family: none)	1-6
Y	JP 2004-153083 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 27 May 2004 (27.05.2004), paragraphs [0035], [0046] (Family: none)	1-6
A	JP 2008-222505 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), entire text (Family: none)	1-6

☒ 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 April, 2014 (15.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000505

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 2007-261935 A (Niigata University), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text & US 2009/0217866 A1 & EP 1997940 A1 & WO 2007/100158 A1 & KR 10-2008-0100229 A & CN 101437988 A & KR 10-1032593 B	1-6

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, H01L21/322(2006.01)i, H01L21/66(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, H01L21/322, H01L21/66

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 2011-068531 A (株式会社 SUMCO) 2011.04.07, 請求項 1, 段落[0022]-[0027], [0032], 図 2, 図 3 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2004-153083 A (信越半導体株式会社) 2004.05.27, 段落[0035], [0046] (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

15.04.2014

国際調査報告の発送日

22.04.2014

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 100-8915

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

3774

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 2008-222505 A (信越半導体株式会社) 2008.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-261935 A (国立大学法人 新潟大学) 2007.10.11, 全文 & US 2009/0217866 A1 & EP 1997940 A1 & WO 2007/100158 A1 & KR 10-2008-0100229 A & CN 101437988 A & KR 10-1032593 B	1-6