

公告本

741436

申請日期	90 年 6 月 29 日
案 號	90116032
類 別	H01K ²¹ / ₀₂

A4
C4

522456

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	單結晶矽晶圓及其製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 布施川泉 (2) 北川幸司 (3) 星亮二
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國福島縣西白河郡西鄉村大字小田倉字大平一五〇 (2) 日本國福島縣西白河郡西鄉村大字小田倉字大平一五〇 (3) 日本國福島縣西白河郡西鄉村大字小田倉字大平一五〇
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越半導體股份有限公司 信越半導体株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區丸之內一丁目四番二號
	代 表 人 姓 名	(1) 小柳俊一

裝

訂

線

申請日期	90 年 6 月 29 日
案 號	90116032
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人創作	姓 名	(4) 櫻田昌弘 (5) 太田友彦
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (4) 日本國福島縣西白河郡西鄉村大字小田倉字大平一五〇
	住、居所	(5) 日本國福島縣西白河郡西鄉村大字小田倉字大平一五〇
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權
 日本 2000年6月30日 2000-199226 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明⁽¹⁾)

【技術領域】

本發明係關於半導體元件之製造所使用之捷克勞斯基法（以下，有時稱為CZ法）製造矽單結晶晶圓之方法及製造半導體元件時可得到高良率之單結晶矽晶圓。更詳細為關於即使直徑200mm以上之大直徑矽單結晶，在矽單結晶成長時所導入之成長缺陷（grow-in defect）（以下，有時稱為成長缺陷）為少，且藉控制抑低單結晶中之格子間氧濃度，就可將極高品質之矽，以高生產力得到之製造方法及高品質，大口徑矽晶圓。

【背景技術】

使用於半導體元件製造之矽單結晶製造，係廣泛實施從石英坩堝內之熔液使單結晶邊成長而拉起之CZ法。於CZ法係在鈍氣環境下在石英坩堝內之矽熔液浸漬種結晶，邊迴轉該石英坩堝及種結晶拉起來培養既定之矽單結晶者。

近年，半導體元件之高積體化與隨其之微細化進展對於矽單結晶晶圓之要求也日趨嚴格。尤其於最近被指摘出裝置製程之結晶成長缺陷之影響，而提案有各種改善方法。

一般，矽單結晶存在有原子孔隙（Vacancy）與稱為格子間矽原子（Interstitial Si）之內部性（Intrinsic）之2種點缺陷，而成長為因結晶成長後之履歷而可觀察得到之二次性缺陷。原子空孔起因之成長缺陷依評價方法存在有

五、發明說明(2)

被稱為 F P D (Flow Pattern Defect)、C O P (Crystal Originated Particle)、L S T D (Laser Scattering Tomography Defect) 等，其實態係被稱為屬於空孔凝聚體之八面體之孔隙缺陷 (Analysis of side-wall structure of grown-in twin-type octahedral defects in Czochralski silicon, Jpn, J, Appl. Phys. Vol. 37 (1998) p-p. 1667-1670)。

另者，格子間原子起因之缺陷係形成為格子間矽之凝聚體，而被稱為轉位群集，LEP (Large Etch Pit) 等 (Evaluation of microdefects in as-grown silicon crystals, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 262 (1992) p-p. 51-56)。

✓ 此八面體空洞缺陷係對於閘氧化膜耐壓 (GOI: Gate Oxide Integrity) 等特性發生影響，又轉位群集將對於接合洩漏等特性有不良影響。

這些成長缺陷係表示因於成長界面之結晶之溫度坡度與矽單結晶之成長速度來決定缺陷之導入量 (The mechanism of swirl defects formation in silicon, Journal of Crystal growth, 1982, p-p. 625-643)。關於利用這些之低缺陷矽單結晶之製造方法，例如於日本專利特開平 6 -

5 6 5 8 8 號公報揭示有降低矽單結晶之成長速度之方法，於日本專利特開平 7 - 2 5 7 9 9 1 號公報揭示有不超過約略比例於矽單結晶之固相 / 液相之境界領域之溫度坡度之單結晶最大拉起速度之速度進行拉起。並且，報告有注目於結晶成長中之溫度坡度 (G) 與成長速度 (V) 之

五、發明說明⁽³⁾

改善 C Z 法（日本結晶成長學會誌 v o l , 2 5 , N o . 5 , 1 9 9 8 ）等。並且，若以缺陷別來看時，關於八面體空洞缺陷之控制雖然提案有種種方法，但可大別為下面 2 種。藉控制（徐冷）結晶之熱履歷以降低缺陷密度（例如日本專利特願平 7 - 1 4 3 3 9 1 號公報）與藉控制結晶之溫度坡度與拉起速度來控制孔隙（Vacancy）（例如特開平 7 - 2 5 7 9 9 1 號公報，如上記）。並且，關於轉位群集一也提案有因藉結晶之溫度坡度與拉起速度之控制方法（例如日本專利特開平 8 - 3 3 0 3 1 6 號公報）。

然而，於此所揭示例如採用日本專利特開平 8 - 3 3 0 3 1 6 號公報之方法時，其係 O S F（Oxidation induced Stacking Faults：稱為氧化感應疊層缺陷，將結晶加工為晶圓時在表面發生成為環狀）為在結晶中心消滅而低速培養之晶圓，屬於不可避免地大幅度地降低生產力及大幅度提高成本之技術。

關於此項再詳細說明時，依據以往之成長速度在 0 . 5 m m / m i n 以上時 O S F 無消滅之先行技術，因採用結晶不易冷卻之爐內構造使溫度坡度變小消除結晶軸方向之溫度坡度中心與周邊之差值，或使結晶周邊之溫度坡度變小（亦即減少從結晶周邊之冷卻，因其影響必然地軸向溫度坡度也變小所以變成更低速之成長速度）方法所達成者。因此，這種方法，亦即於先行技術必須較 O S F 環領域為在中心消滅之 0 . 5 m m / m i n 更加低速拉起，不能避免大幅度之成本增加。尤其，於最近之直徑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(4)

200 mm 以上之高品質晶圓成爲主流之現在，殷切要求提高拉起速度以量產結晶之方法。

另一方面作爲晶圓全面之八面體空洞缺陷以更高速成長之方法之日本專利特願平 7 - 1 4 3 3 9 1 號公報所揭示之方法，藉提高於固液界面之結晶軸方向溫度坡度，來消滅 O S F 發生領域在結晶中心加以消滅，力求結晶拉起速度之高速化，但是儘量取從結晶之結晶周邊之冷卻爲大來達成，周邊之溫度坡度爲較中心變成非常大，可容易推定已發生轉位群集。

如以上所說明，於先行技術欲製造消除八面體空洞缺陷與轉位群集兩者之結晶時，只有將結晶拉起速度較 0 . 5 m m / m i n 更低速其生產力非常低，製造成本爲高之方法，在商用上並非可實用生產者。尤其欲量產大直徑結晶時，其生產力太低成爲問題。

並且，於這種製造方法，利用在矽單結晶周圍配置整流筒時，在單結晶之成長軸成垂直之平面必須具有均勻之溫度坡度所以必須將整流筒與熔液表面之距離成爲某程度變寬，因鈍氣不會抵達熔液表面附近，致使從鈍氣之熔液表面之氧原子之蒸發效果非常低，致使所製造之矽單結晶中之格子間氧濃度會變高。又，即使不使用該整流筒時，同樣地因不能期待來自熔液表面之氧原子蒸發引起之效果，所以有不能得到低格子間氧濃度矽單結晶之問題。

又，從這種高格子間氧濃度矽單結晶所製造之矽晶圓，例如在氧化環境中以 1 1 5 0 ° C 高度下施加大約 2 小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明⁽⁵⁾

之熱處理時成爲氧化熱處理所感應之缺陷有時會形成 O S F。若在元件製作領域形成 O S F 時，將發生電氣性洩漏等重大特性不良。

並且，藉調整成長條件，例如日本專利特開平 1 1 - 7 9 8 8 9 號公報揭示有不會在屬於孔隙之凝聚體之八面體之孔隙狀缺陷之發生且也無作爲格子間矽之凝聚體所形成之轉位群集狀缺陷之高品質矽晶圓，但是，即使於各個缺陷爲自由之領域作爲格子間氧之澱積熱處理在乾燥氧環境中施加 8 0 0 °C，4 小時 + 1 0 0 0 °C . 1 6 小時之熱處理時，在晶圓面內存在有澱積特性極爲不同之領域。關於格子間氧化之澱積特性係與在半導體元件製造工程中所形成之 B M D (Bulk Micro Defect) 密度有關係，B M D 將變成重金屬雜質之除氣源 (gettering souce)，形成爲不均勻時因也會變成晶圓之翹反或滑動之原因，所以當然屬於矽晶圓之重要品質特性。

如以上，欲製造成長缺陷極少之矽單結晶時因降低結晶成長速度所以不僅工業上變成效率不良，並且，於品質上由這種矽單結晶所製造之晶圓因 O S F 之發生或晶圓面內之格子間氧濃度之澱積所形成之 B M D 密度爲不均勻，因晶圓之翹反或熱應變有時會發生滑動轉位而成爲問題。

【發明之揭示】

本發明係鑑於上述先行技術之種種問題所完成者，其目的係實質上消除屬於成長缺陷之八面體空洞缺陷與轉位

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明⁽⁶⁾

群集之兩者，可較先行技術高速地培養直徑 200 mm 以上之矽單結晶。並且，其目的係藉抑低矽單結晶中之格子間氧原子之澱積量，提高晶圓面內之 BMD 均勻性而邊維持極為高品質之矽單結晶以工業上低廉地，高生產力，高良率以低成本製造。

本發明係爲了達成上述目的所完成者，關於本發明之矽單結晶晶圓，係使用捷克勞斯基法所培養之矽單結晶晶圓，因不摻雜電阻調節用摻雜劑以外者，所以從 0.5 mm/min 以上之成長速度所成長之單結晶所製作之直徑 200 mm 以上之晶圓，其特徵爲：作爲成長缺陷不具有原子孔隙起因之八面體空洞缺陷，也無格子間矽起因之轉位群集。

像這樣，因採用不摻雜電阻調節用摻雜劑以外者之通常 CZ 法被視爲不可能之 0.5 mm/min 以上之成長速度，藉培養無缺陷矽單結晶，因既不存在原子起因之八面體空洞缺陷也不具格子間矽起因之轉位群集，所以，可用低成本提供不具有，不會對於裝置特性發生不良影響之缺陷而大直徑實質上爲無缺陷之矽單結晶晶圓。

並且，這種情形時，將矽單結晶晶圓之格子間氧濃度成爲從 6×10^{17} 到 10×10^{17} atoms/cm³ 較佳。

若超過 10×10^{17} atoms/cm³ (ASTM' 79) 時，例如對於晶圓施加熱處理時，因不均勻地形成 BMD 恐有發生晶圓之翹反或熱應變引起之滑動轉位之虞。又，若 10×10^{17} atoms/cm³ 以上時，就可確保適量之 BMD 發生，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

將變成裝置工程之重金屬之除氣源之適當量。

並且，關於本發明之矽單結晶之製造方法，係於捷克勞斯基法拉起直徑200mm以上之矽單結晶之方法，其特徵為：將結晶拉起速度成為 0.5 mm/min 以上，取充分高結晶中心之結晶軸方向之溫度坡度使其不發生八面體空洞缺陷，取充分低之結晶周邊20mm之結晶軸方向之溫度坡度使其不發生轉位群集加以拉起，此時，上述結晶軸方向之溫度坡度係依單結晶拉起裝置之爐內構造來達成較佳。

像這樣，若將結晶中心之軸方向溫度坡度與結晶周邊之軸方向溫度坡度控制成不發生缺陷範圍拉起時，就可培養只有以往摻氮方法才能製造者以 0.5 mm/min 以上之高速培養大口徑實質上無缺陷之矽單結晶，可將無缺陷晶圓以高生產力與高良率製造。

於上述製造方法，爐內構造係至少具有圍繞培養單結晶之圓筒狀整流筒，該整流筒上端係固定於室之水冷部分，在下方先端如與矽熔液對向設有隔熱材或反射材，將該隔熱材或反射材與熔液表面之間隔可設定為 $40\sim 70\text{ mm}$ 。

若將爐內構造構成爲如此時，就可將於上述單結晶之固液界面之結晶中心及結晶周邊之溫度坡度控制在適當範圍，即使直徑大爲例如200mm以上之結晶，也可用 0.5 mm/min 以上高速培養且無缺陷之單結晶。

又，於上述製造方法，使用捷克勞斯基法培養結晶時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明⁽⁸⁾

，在固液界面附近施加 3 0 0 0 G 以上之磁場較佳，可將所施加之磁場，成爲水平磁場或分岐 (cusp) 磁場。

像這樣，在固液界面施加 3 0 0 0 G 以上之水平磁場或分岐磁場來控制熔液之對流時，就可得到更安定結晶之溫度坡度，結晶品質成爲均勻化，連帶地提升良率。

像這樣，依據本發明之方法所製作之大口徑矽晶圓，因既不具原子孔隙起因之八面體空洞缺陷，也不存在格子間矽起因之轉位群集，所以可得到不會對於裝置特性發生影響之缺陷實質上爲無缺陷矽晶圓。又，將結晶中之格子間氧濃度控制爲低值之高品質矽晶圓。

如以上所說明，若依據本發明，將在圍繞欲培養單結晶之圓筒下端設置隔熱材之整流筒設在矽熔液正上方，藉將結晶軸方向之結晶中心溫度坡度與周邊溫度坡度控制爲適當值，較先行技術可進行高速成長，即使爲大直徑之矽單結晶晶圓，也可用極高生產力製造，高良率，低成本，也排除孔隙型缺陷，也排除 O S F 及轉位群集之實質上爲無缺陷之矽晶圓。

又，將矽單結晶晶圓之格子間氧濃度成爲從 6×10^{17} 到 10^{17} atoms/cm³ (A S T M')，在半導體元件製作時之熱處理工程中無 O S F 之發生，並且在晶圓面內改善格子間氧原子之澱積引起之不均勻微小氧澱積物 (B M D) 分布之高品質，大口徑矽單結晶晶圓以低成本製作。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

【實施發明之最佳形態】

茲就本發明詳細說明如下，但是本發明並非限定於這些。說明之先就各術語預先解說如下。1) 所謂 F P D (Flow Pattern Defect)，係從成長後之矽單結晶棒切出晶圓，將表面之應變層使用氟酸與硼酸之混合液加以蝕刻去除之後，使用 $K_2Cr_2O_7$ 與氟酸與水之混合液藉將表面以無攪拌蝕刻 (Secco 蝕刻) 就會發生坑及漣波花紋。將此漣波花紋稱為 F P D，晶圓面內之 F P D 密度愈高氧化膜耐壓之不良會愈增加 (參照日本專利特開平 4 - 1 9 2 3 4 5 號公報)。2) 所謂 S E P D (Secco Etch Pit Defect)，係施加與 F P D 相同之 Secco 蝕刻時，將隨伴有流動花紋 (flow pattern) 稱為 F P D，將不隨伴流動花紋者稱為 S E P D。此中 $10 \mu m$ 以上之大 S E P D (L S E P D) 係被認為起因於轉位群集，若存在有轉位群集時，就透過此轉位而電流就洩漏，將不能發揮 P - N 接面之功能。3) 所謂 L S T D (Laser Scattering Tomography Defect)，係從成長後之矽單結晶棒切出晶圓，將表面之應變層使用氟酸與硝酸之混合液蝕刻去除之後，劈開晶圓。從此劈開面射入紅外光，藉檢測從晶圓表面出來之光線就可檢出存在於晶圓內之缺陷引起之散射光。關於在此可觀察到之散射體在學會已有報告，而被認為是氧澱積物 (參照 J, J. A. P. Vol, 32, P3679, 1993)。又，於最近之研究，也報告有屬於八面體孔洞之結果。4) 所謂 C O P (Crystal Originated Particle)，係使晶圓中心部之氧化膜耐壓劣化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

原因之缺陷，在 S e c c o 蝕刻係變成 F P D 之缺陷，為經過 S C - 1 洗淨（使用 N H 4 O H : H 2 O 2 : H 2 O = 1 : 1 : 1 0 混合液之洗淨）將成為選擇蝕刻液發揮作用，而變成 C O P 。此坑之直徑為 $1 \mu m$ 以下而使用光散射法調查。5) L / D (Large Dislocation : 格子間轉位環之略稱) ，係有 L S E P D , L F P D 等，因被認為起因於轉位環之缺陷。又，L F P D 係指上述 F P D 之中先端坑之大小為較 $10 \mu m$ 以上為大者，這些也被認為轉位環所引起。欲得到關於本發明之單結晶培養之低缺陷結晶之重要指標之結晶固液界面正上方之溫度坡度 G 與成長速度 V 雖然揭示有種種數值，但是此值迄今為具種種，無統一性。例如，日本專利特開平 7 - 2 5 7 9 9 1 號公報視為 $13 \times 10^4 \text{ c m}^2 / \text{K}$ ，於日本專利特開平 8 - 3 3 0 3 1 6 號公報係將其值從熔點到 1300°C 之溫度範圍視為 $0.22 \text{ m m}^2 / \text{C} \cdot \text{m i n}$ 。這些值係在結晶拉起爐內因無高精度之溫度測定裝置所以不能檢出正確值，雖然使用電腦之熱模擬進行，但是其實際方法千差萬別，因依境界條件或研究者給與不同物性值致使有好幾種結果所致。因此，即使規定某特定之數值，其數值本身之可靠性為非常缺欠。

鑑於上述情形，本發明人等準備首先被推定對於界面附近溫度坡度之影響之數種類之爐內構造，在各個爐內構造將拉起速度依照拉起長度進行漸減之拉起，求取於直徑 200 m m 之單結晶實驗上為 O S F 為在結晶中心部消滅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明⁽¹¹⁾

之拉起速度。於此實驗，爲了使熔液對流之影響膜成最小限以施加水平磁場之 M C Z 法拉起，將拉起速度視爲 V_1 ， V_2 ，…… V_n 。並且，在其等之爐內構造使用電腦進行熱模擬，求取從在結晶中心固液界面正上方之矽熔點（ 1420°C ）到 1400°C 間之軸方向溫度坡度，視爲 G_1 ， G_2 ，…… G_n 。從這些結果求取 V/G 時爲 $0.231\text{ mm}^2/\text{C} \cdot \text{min}$ 。但是，如上述，此數值畢竟爲參考值而已，不能說是物理性真值。

於上述計算，與 G 同時在結晶面內方向在隔 10 mm 之各點計算了 G 值。其結果，雖然有些許偏差，隨著取大的 G 值而 ΔG （結晶中心與周邊之軸方向溫度坡度）也變大，相反地欲使 ΔG 變小時也成爲 G 爲變小之結果。

像這樣，欲將低缺陷晶圓以高生產力製作時，雖然結晶拉起速度 V 之高速化爲不可或缺，但是通常之捷克劣斯基法所拉起之結晶係由熔點之冷卻過程從結晶周邊發散熱來加以冷卻，所以藉減少缺陷之方向亦即消除結晶中心與周邊之軸方向溫度坡度差（ ΔG ），以提高拉起速度亦即提高結晶中心部之軸方向溫度坡度（ G ）爲與一般相反之方向，尤其結晶直徑愈大，結晶內部之熱發散於外部愈變成困難，所以較小口徑之結晶，因其傾向愈顯著地顯現，所以，於大口徑之矽單結晶之培養，並無同時滿足此之方法。

關於拉起結晶係向軸方向切斷，取厚度 2 mm 之樣品，使用無攪拌 Secco 蝕刻後之光學顯微鏡觀察將八面體空洞

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明⁽¹²⁾

缺陷以 F P D， $10\ \mu\text{m}$ 以上之坑作為轉位群集（L E P D）加以檢出。在兩缺陷之發生領域間雖然存在有 O S F 環域，但是將此存在有 O S F 之領域在 $1100\ ^\circ\text{C}$ 氧與水蒸氣之混合環境中氧化 60 分鐘之後，在選擇蝕刻聚光燈下進行目視觀察檢查其分布。其結果，在這些實驗所拉起之結晶之中，若在某拉起速度範圍內拉起時確認了都不具八面體空洞缺陷與轉位群集兩者之缺陷之領域。F P D 生成領域為在中心消滅之速度與發生轉位群集一速度間之拉起速度拉起時雖然可製造既無八面體空洞缺陷也無轉位群集之單結晶晶圓，但是拉起速度為 $0.42\ \text{mm}/\text{min}$ 。此雖然依拉起結晶之直徑而異，但是較通常所進行之直徑 $200\ \text{mm}$ 之拉起速度 $0.6\sim 1.0\ \text{mm}/\text{min}$ 變成大幅度之生產力降低，畢竟不能適用於商用生產。

欲提高結晶成長速度，雖然最小的 ΔG 且取大的 G 為必須條件，但是本發明人等係詳細檢討了從使用於實驗之上述 $G - \Delta G$ 之關係稍為相同 G 而 ΔG 變小條件之結晶內溫度分布之特徵。其結果，關於從固液界面到 $50\ \text{nm}$ 左右係曉得了從將加熱器或熔液之輻射熱邊供給於結晶周邊，且在上方之結晶冷卻能力高之爐內構造具有其傾向。

本發明人等，係再詳細地檢討缺陷發生分布與結晶之溫度分布關係之結果，從周邊 $20\ \text{mm}$ 關於結晶周邊部不管溫度坡度，曉得了都不容易發生八面體空洞缺陷及轉位群集。此係推定為點缺陷之結晶表面之消滅與隨伴其之外

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(13)

方擴散所發生者。並且，此傾向係在轉位群集方其傾向較強，所以曉得了關於較周邊 20 mm 更外側即使為取相當大的溫度坡度也容易得到無缺陷領域。

本發明人等為將上述溫度分布之特徵更加顯現，活用提高結晶最周邊部之溫度坡度之見解，並且詳細檢討圍繞種種形狀結晶之零件（例如整流筒），其等與熔液之間隙，冷卻筒等之結晶溫度分布，終於完成本發明。

亦即，如第 2 圖所示，配置圍繞結晶之圓筒形或向下方縮徑之整流筒 4，其上方係連接於水冷筒 1 3 等，成為從結晶之輻射熱向上方逃逸之構造，藉將其等零件下端與熔液間之間隙成為從 40 mm 到 70 mm 而得到了目的之溫度分布。若將此間隙變成較 40 mm 為狹時 ΔG 不會充分變小，在八面體空洞缺陷在中心消滅之拉起速度時，在結晶之 $r/2$ 附近發生轉位群集，相反地若間隙太寬時，拉起速度為在 0.5 mm/min 以上時因不能消滅八面體空洞缺陷，所以，將上限定為 70 mm 較佳。組合如上述之爐內構造與適當間隙之結果，即使於直徑 8 英寸（200 mm）之結晶，以 0.5 mm/min 以上之高速也得到了不具八面體空洞缺陷與轉位群集之結晶。並且，直徑為 300 mm 結晶時，即使將間隙上限成為 100 mm 也可消滅八面體空洞缺陷。

並且，在熔液 2 與間隙正上方配置對向於結晶與熔液之隔熱材或反射材 6，對向於及 / 或熔液與坩堝壁之隔熱材或反射材 5 較佳。藉此在從固液界面附近周邊之熱發散

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(14)

防止領域與在上方之強力冷卻帶之間形成溫度分布之緩衝帶所致。其結果，更有效率地不改變 ΔG 就可只提高 G 。

又，在固液界面附近施加 3000 G 以上之水平磁場較佳。通常降低拉起速度時固液界面之形狀為在結晶中心變成下垂之形狀，雖然 ΔG 變成太大，但是藉在固液界面附近施加磁場，就可抑制對流因固化潛熱之影響而仍維持優美之上凸形狀所致。藉此效果，即使將中心與周邊之溫度坡度差 ΔG 變小，也可將結晶周邊之溫度降低為較中心為低。亦即，即使將 G 相對性地增大曉得了也可抑制 ΔG 。藉附加此緩衝帶或施加磁場，也可將拉起速度再高速化為 0.60 mm/min 以上，除了爐內構造之外，為了改善品質項目（例如氧濃度控制性）或單結晶化之成功率可修正之操作條件之自由度將增加，實用基礎之商用生產變成更容易。按，若將施加磁場成為分歧磁場時，在 1000 G 以上可得到與上述同樣之效果。

將由以上所說明之本發明製造所製作之矽單結晶藉切割所得到之晶圓，係大口徑，因不摻雜電阻調節用摻雜劑以外者，所以為從 0.5 mm/min 以上之成長速度成長之單結晶製作之晶圓，所以不僅低成本，並且，原子孔隙起因之八面體空洞缺陷與格子間矽起因之轉位群集之密度為極為低密度，實質上為無缺陷之矽單結晶晶圓。

茲就本發明之格子間氧濃度之控制，降低效果說明如下。

第 3 圖係表示包括無成長缺陷領域之矽單結晶之格子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(15)

間氧濃度為 1.4×10^{17} atoms/cm³ (ASTM' 79) 之氧濃度較高之結晶之缺陷分布。結晶係調整摻硼之比電阻 (specific resistance) 為 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ，將結晶之成長軸 $\langle 100 \rangle$ 之直徑 8 英吋 (200 mm) 矽單結晶使各種缺陷領域能夠出現在成長時漸減結晶成長速度加以培養。

將所培養之直徑 8 英吋之矽單結晶塊件平行於成長軸以縱切採取晶圓，作為格子間氧濃度之澱積熱處理施加 $800^\circ\text{C} \cdot 4$ 小時 + $1000^\circ\text{C} \cdot 16$ 小時之熱處理，進行壽命 (life time) 之測繪 (mapping) 測定。壽命係藉將能量高之脈衝光照射於晶圓所產生之電子-正孔對藉再耦合返回到熱平衡狀態之時間。若在晶圓中存在有 BMD 等缺陷時因成為再耦合中心發揮作用所以壽命值就降低，而可評價因格子間氧原子之澱積所形成之 BMD 分布。

從第 3 圖就可清楚，於形成 OSF 領域因不會發生格子間氧之澱積所以 BMD 密度為低，壽命將顯示高值。又，可曉得存在有於無成長缺陷領域澱積氧之 BMD 為多之 Nv 領域與 BMD 為少之 Ni 領域。如可從這些得到無成長缺陷領域即使調整結晶之成長速度製造，將變成作為格子間氧之澱積特性，容易發生 BMD 之晶圓，未形成之晶圓，與更且在晶圓中心部 BMD 為低在周邊為 BMD 形成多之晶圓等，在半導體元件之製造工程晶圓會有發生翹反等缺陷之問題。

於此本發明係使用第 2 圖所示矽單結晶之製造裝置進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(16)

行矽單結晶之培養。如第 2 圖，使用配置於單結晶周圍之整流筒 4 外側與內側附加隔熱材 6，5 之單結晶製造裝置，在直徑 600 mm 之石英坩堝喂給 150 kg 之多結晶矽，而通電於電阻加熱之石墨加熱器 9，熔解多結晶矽以形成矽熔液。將比電阻調整為 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ，將方位 $\langle 100 \rangle$ 之種結晶浸漬於矽熔液 2 經過拉製工程培養了直徑 200 mm 之矽單結晶 3。

使其可形成各種缺陷從結晶頂側漸減結晶成長速度。從所培養之矽單結晶向成長方向製作縱切之矩形狀矽單結晶晶圓，作為氧澱積熱處理施加 $800^\circ\text{C} \cdot 4 \text{ 小時} + 1000^\circ\text{C} \cdot 16 \text{ 小時}$ 之熱處理進行壽命之測繪。於第 4 (a) 圖表示在以往之整流筒內側不具隔熱材之構造所培養之矽單結晶之成長方向之缺陷分布，在第 4 (b) 圖表示在本發明製造方法所培養之矽單結晶之成長方向之缺陷分布。從第 4 圖就可清楚依本發明方法之 O S F 將收縮而在結晶中心消滅之結晶成長速度為從 0.46 到 0.53 mm/min 約略上升 10%。藉此，大幅度地提升單結晶之生產力與良率實質上不具八面體空洞缺陷也不具格子間矽起因之轉位群集，曉得可減低製造成本。

依本拉起方法所製造之矽單結晶之格子間氧濃度為被控制為低，結晶長度為從頂部於 $20 \text{ cm} \sim 120 \text{ cm}$ 範圍為 $9 \sim 7.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ (ASTM' 79)。

此係被推定為由於設在整流筒之熔液側下端之內，外隔熱材與熔液表面間有效地流動鈍氣所以促進從熔液表面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明⁽¹⁷⁾

之氧原子蒸發，與由設在整流筒外側之隔熱材來保溫熔液表面以抑制熔液對流為原因。這些即使例如變更所使用石英坩堝之尺寸時，也可任意設定藉將適宜化整流筒內側之隔熱材尺寸所培養結晶之溫度坡度。又，藉適宜化整流筒外側之隔熱材尺寸就可控制結晶中之格子間氧濃度，所以此係顯示可將無缺陷矽單結晶不依據坩堝尺寸容易地製造。

像這樣，於本發明係將矽單結晶晶圓之格子間氧濃度定為從 6×10^{17} 到 10×10^{17} atoms/cm³ (ASTM' 79) 較佳。

若超過 10×10^{17} atoms/cm³ 時，例如對於晶圓施加熱處理時，恐有不均勻地形成 BMD 而發生晶圓之翹反或熱應變引起之滑動轉位之虞。又，若變成 10×10^{17} atoms/cm³ 以上時，不僅可改善 BMD 之不均勻性，並且，可變成於裝置工程之重金屬除氣源適當量之益處。

對關於本發明參照圖式更詳細地說明如下。

首先，將由在本發明所使用之 CZ 法之單結晶拉起裝置之構成例依據第 2 圖說明。如第 2 圖所示，此單結晶拉起裝置 30，係備有：成為拉起室之水冷室 1，與設在水冷室 1 中之坩堝 11，與配置在坩堝 11 周圍之加熱器 9，與使坩堝 11 迴轉之坩堝保持軸 15 及其迴轉機構（未圖示），與保持矽之種結晶 16 與種結晶夾具 17，與拉起種結晶夾具 17 之鋼索 18，與迴轉或捲繞鋼索 18 之捲繞機構（未圖示）所構成。坩堝 11 係在收容其內側之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(18)

矽熔液 2 側設有石英坩堝 7，在其外側設有石墨坩堝 8。又，在加熱器 9 外側周圍配置有隔熱材 10。

又，爲了設定有關本發明製造方法之製造條件，配置圍繞結晶 3 之圓筒形或向下方縮徑之整流筒 4，其上方係連接於構成水冷室 1 一部之水冷筒 13（有時爲不設水冷筒 13），或向上方擴開至少在內表面作爲反射材使用反射率高之鋁等金屬板或在整流筒 4 內側下端將隔熱材 6 設置成與矽熔液對向成爲將從結晶之輻射熱向上方逃逸之構造，並且，在整流筒 4 外側下端設置隔熱材 5 與矽熔液對向以保溫熔液表面。並且，將這些隔熱材下端與熔液間之間隙從 40 mm 藉調節爲 70 mm 就可得到目的結晶之溫度分布。

並且，在水冷室 1 之水平方向外側，設置磁鐵 19，藉對於矽熔液 2 施加水平方向磁場或分歧磁場，來抑制熔液之對流，力求單結晶之安定成長。

茲關於使用上述單結晶拉起裝置 30 之單結晶培養方法說明如下。

首先，在坩堝 8 內將矽之高純度多結晶原料加熱至熔點（約 1420℃）以上加以熔解。之後，藉捲出鋼索

18 在熔液 2 之表面約略中心部接觸或浸漬種結晶 16 先端。其後，將坩堝保持軸 15 向適當方向迴轉，並且，邊迴轉鋼索 18 藉拉起捲取種結晶 16，開始培養單結晶。以後，藉適當地調節拉起速度與溫度就可得到大約圓柱狀之單結晶棒 3。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(19)

此時，於本發明係爲了控制結晶內之溫度坡度，如第 2 圖所示，調整設於上述整流筒 4 下端內側之隔熱材或反射材 6 或設於整流筒 4 下端外側之隔熱材或隔熱材 5 與矽熔液 2 熔液面之間隙間隔。並且，視其需要也可在此整流筒 4 上部設置冷卻結晶之水冷筒 1 3，對此從上部向下流動冷卻氣以冷卻結晶。

欲將結晶中之氧濃度成爲所需值以下時，裝設上述附隔熱材整流筒，並且，在拉起中藉控制坩堝轉數，結晶轉數，導入氣流量，環境壓力，施加磁場強度或方向就可進行微調。

例如，藉降低坩堝轉數，增多氣體流量，減低壓力，增強磁場，就可將氧減低到所需值以下。

接著，將所得到之矽單結晶棒，例如藉切割，去角，研削，蝕刻，鏡面光製研磨，就可加工成本發明之晶圓。當然，晶圓加工並非限定於此，只要是通常所使用之方法，則任何方法皆可。

茲將本發明之實施形態舉出實施例說明如下，但是，本發明並非限定於這些。

(實施例 1)

使用第 2 圖所示矽單結晶製造裝置進行矽單結晶之培養。該結晶培養裝置內之爐內構件，係例如使用被稱爲 F E M A G 之綜合傳熱解析軟體 (F, Dupret, P. Nicodeme, Y. Ryckmans, P. Wouters, and M. J. Crochet, Int. J. Heat Mass

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

Transfer, 33, 1849 (1990))，設計。製作以結晶成長速度為 $0.5 \text{ mm} / \text{min}$ 以上而不形成八面體空洞缺陷為目的，使成長中之結晶中心部之溫度坡度成為 $23.2 \text{ }^\circ\text{C} / \text{cm}$ ，結晶周邊部之溫度坡度成為 $22.91 \text{ }^\circ\text{C} / \text{cm}$ 值，在配置於單結晶周圍之整流筒 4 下端外側設隔熱材 5 與在內側附加隔熱材 6 使與矽熔液表面之間隔成為 55 mm (但是不設第 2 圖之水冷筒 13) 之單結晶製造裝置。在直徑 600 mm 之石英坩堝喂給 150 kg 之多結晶矽通電於電阻加熱之石墨加熱器 9，熔解多結晶矽形成了矽熔液 2。添加硼將比電阻調整為 $10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ，對於矽熔液表面施加 4000 G 之水平磁場，將方位 $\langle 100 \rangle$ 之種結晶浸漬於該矽熔液經由拉製加工培養了直徑 200 mm 之矽單結晶。為了可形成各種缺陷從結晶頂側漸減結晶成長速度。

製作了從所培養之矽單結晶向成長方向平行縱切之矩形狀矽單結晶晶圓。為了調查八面體空洞缺陷與起因於格子間矽之轉位群集之形成狀況將使用化學研磨去除切斷時之應變之晶圓，在蝕刻槽內使用 Secco 液以無攪拌進行 30 分鐘之選擇蝕刻。從其光學顯微鏡測定了隨伴漣波花紋之流動圖案 (FPD) 密度。又，為了調查氧化感應疊層缺陷對於從相鄰該矽單結晶塊件所切出之晶圓在濕式氧化環境下施加 $1150 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 10$ 分鐘之熱處理調查了 OSF 之發生分布。

於第 1 圖表示結晶成長方向之流動圖案，轉位群集，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

O S F 形成狀況之結果。從第 1 圖 O S F 之發生域，係形成為 U 字型，單結晶成長速度為在 0.514 mm / min 於結晶中心部消滅。屬於八面體空洞缺陷之流動圖案為在上述 O S F 內側形成於更高速側，轉位群集為形成於結晶成長速度為較 0.498 mm / min 更低速培養之領域。（實施例 2）

使用第 2 圖所示矽單結晶之製造裝置進行矽單結晶之培養。為了不以與實施例 1 比較以更高速形成八面體空洞缺陷之目的，設計。製作附加了如第 2 圖在配置於單結晶周圍之整流筒 4 上附加了將水冷室一部突出於爐內之水冷筒 13，又，在整流筒 4 下端外側設隔熱材 5 與在內側將隔熱材 6 使與矽熔液表面之間隔能夠成為 60 mm 之單結晶製造裝置。依據綜合傳熱解析在該結晶培養裝置計算成長中之結晶溫度坡度時，計算出在中心部為 28.4 $^{\circ}\text{C} / \text{cm}$ ，結晶周邊部為 29.9 $^{\circ}\text{C} / \text{cm}$ 。上述以外之培養條件係與實施例 1 同樣，使其可形成各種缺陷從結晶頂側漸減結晶培養速度培養了直徑 200 mm 之矽單結晶。

以下，進行與實施例 1 同樣之處理調查了各種缺陷之發生狀況。

於第 1 圖表示結晶成長方向之流動圖案，轉位群集，O S F 形成狀況之結果。從第 1 圖 O S F 域係形成為 U 字型，單結晶成長速度為 0.623 mm / min 在結晶中心部消滅。屬於八面體空洞缺陷之流動圖案係較上述 O S F 域內側形成於更高速側，轉位群集係形成於結晶速

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (22)

度為較 0.603 mm/min 更低速所培養之領域。從上述藉將成長速度控制為 $0.61 \sim 0.62 \text{ mm/min}$ 就可用工業上低廉地製造既不會發生八面體空洞缺陷亦不會發生轉位群集之矽單結晶。

(實施例 3，比較例)

於第 5 圖表示關於本發明之製造方法之矽單結晶中之格子間氧濃度之減低效果。

矽單結晶之製造方法係如實施例 1 所示在配置於單結晶周圍之整流筒 4 外側設隔熱材 5 與在內側附加隔熱材 6 使與矽熔液表面之間隔能夠成為 55 mm 之本發明構造，與為了比較使用不具整流筒內側之隔熱材 6 構造者。在直徑 600 mm 之石英坩堝喂給 150 kg 多結晶矽，通電於電阻加熱之石墨加熱器 9，形成熔解多結晶矽之矽熔液 2。將比電阻調整為 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ，對於矽熔液表面施加 4000 G 水平磁場，將方位 $\langle 100 \rangle$ 之種結晶浸漬於該矽熔液經由拉製加工培養了直徑 200 mm 之矽單結晶。

採取由所培養矽單結晶從成長方向之任意位置對於成長軸垂直地厚度大約 2 mm 之晶圓，將其兩面經化學研磨製作鏡面晶圓，使用 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 測定了格子間氧濃度。由第 5 圖就可清楚由本發明之方法所製造之矽單結晶之格子間氧濃度控制為低。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(23)

(實施例 4)

於第 6 圖表示由本發明之製造方法所製造無矽單結晶之成長缺陷領域之 B M D 均勻性。表示作為格子間氧濃度之澱積處理對於向施加 800℃ . 4 小時 + 1000℃ . 16 小時熱處理之成長方向進行縱切之晶圓壽命之測定結果之圖。從第 6 圖表示於不包括成長缺陷領域其壽命降低程度為輕微。因此，可更加改善所形成 B M D 之不均勻性，所以於半導體元件製作工程中之熱處理也未形成不均勻之 B M D 分布，無發生翹反或滑動轉位之危險性可進行安定之製造。

按，本發明係並非限定於上述實施形態。上述實施形態係例示者而已，具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術思想實質上相同之構成，發揮同樣效果者，無論任何皆包含在本發明之技術範圍。

例如，於上述實施形態，雖然就培養直徑 8 英吋（200 mm）之矽單結晶之情形舉例說明，但是本發明係並非限定於此，若使用附隔熱材整流筒將結晶軸方向之結晶中心溫度坡度與周邊溫度坡度邊控制為適當數值將成長速度成為 0.5 mm / min 以上，拉起成結晶全面為實質上成為無缺陷領域者，也可適用於直徑 10 ~ 16 英吋（250 ~ 400 mm）或更大之矽單結晶。

圖式之簡單說明

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (24)

第 1 圖係表示於實施例包括結晶成長速度與結晶成長方向未包含成長缺陷領域之缺陷分布關係之結果圖。

第 2 圖係本發明所使用之 C Z 法之單結晶拉起裝置之概略說明圖。

第 3 圖係表示具有成長缺陷極少領域之高氧濃度之矽單結晶之成長方向之缺陷分布之說明圖。

第 4 圖係表示包括結晶成長速度與結晶成長方向之不包含成長缺陷領域之缺陷分布關係之說明圖。

(a) 以往方法，(b) 本發明之方法。

第 5 圖係表示結晶中格子間氧濃度之成長方向之分布之結果圖。

第 6 圖係表示包括依本發明不包含成長缺陷領域之缺陷分布之說明圖。

主要元件對照

1	水冷室
2	矽熔液
3	矽單結晶
4	整流筒
5,6,10	隔熱材
7	石英坩堝
8	石墨坩堝
11	坩堝
13	水冷筒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(25)

- | | |
|----|---------|
| 9 | 石墨加熱器 |
| 15 | 坩堝保持軸 |
| 16 | 種結晶 |
| 17 | 種結晶夾具 |
| 18 | 鋼索 |
| 19 | 磁鐵 |
| 30 | 單結晶拉起裝置 |
| G | 溫度坡度 |
| V | 成長速度 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 單結晶矽晶圓及其製造方法)

本發明係於由CZ (Czchralski) 法所培養之矽單結晶晶圓，因不摻雜電阻調節用摻雜劑以外者，所以從0.5 mm / min 以上成長速度所成長製作之直徑200 mm 以上之晶圓，所以不會成為成長缺陷 (grown-in defect) 起因而發生原子孔隙之八面體空洞缺陷，也不會發生起因於格子間矽之轉位群集 (cluster) 之矽單結晶晶圓及製造方法。藉此，提供一種可使用通常CZ法較以往更高速地培養實質上排除屬於成長缺陷之八面體空洞缺陷與轉位群集之兩者，並且，藉控制結晶中之格子間氧濃度為低，抑制澱積量為低，提升晶圓面內之BMD不均勻性之高品質，大口徑矽單結晶晶圓之製造方法。

英文發明摘要(發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

六、申請專利範圍

1. 一種矽單結晶晶圓，其係使用捷克勞斯基法所培養者，因不摻雜電阻調節用摻雜劑以外者，所以從 0.5 mm/min 以上之成長速度所成長之單結晶所製作之直徑 200 mm 以上之晶圓，其特徵為：作為成長缺陷既不具原子孔隙起因之八面體空洞缺陷也無格子間矽起因之轉位群集。

2. 如申請專利範圍第 1 項之矽單結晶晶圓，其中上述矽單結晶晶圓之格子間氧濃度成為從 6×10^{17} 到 $10 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 。

3. 一種矽單結晶之製造方法，其係於捷克勞斯基法拉起直徑 200 mm 以上之矽單結晶之方法，其特徵為：將結晶拉起速度成為 0.5 mm/min 以上，將取充分高之結晶中心之結晶軸方向之溫度坡度使其不發生八面體空洞缺陷，取充分低之結晶周邊 20 mm 之結晶軸方向之溫度坡度使其不發生轉位群集加以拉起。

4. 如申請專利範圍第 3 項之矽單結晶之製造方法，其中將上述結晶軸方向之溫度坡度係由單結晶拉起裝置之爐內構造達成。

5. 如申請專利範圍第 4 項之矽單結晶之製造方法，其中上述爐內構造係至少具有圍繞培養單結晶之圓筒狀整流筒，該整流筒上端係固定於冷水室之水冷部分，在下方先端如與矽熔液對向設有隔熱材或反射材，將該隔熱材或反射材與熔液表面之間隔可設定為 $40 \sim 70 \text{ mm}$ 。

6. 如申請專利範圍第 3 項至第 5 項之任一項之矽單

六、申請專利範圍

結晶之製造方法，其中使用捷克勞斯基法培養結晶時，在固液界面附近施加 3 0 0 0 G 以上之磁場。

7. 如申請專利範圍第 6 項之矽單結晶之製造方法，其中將上述欲施加之磁場為水平磁場或分歧磁場。

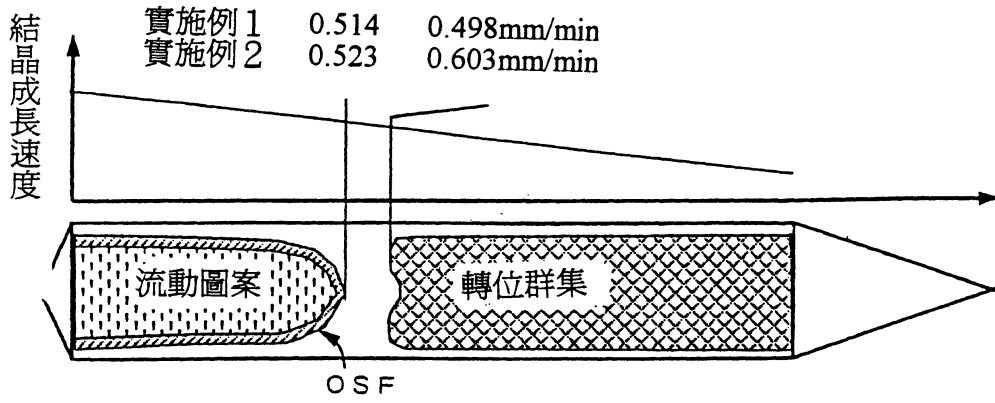
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

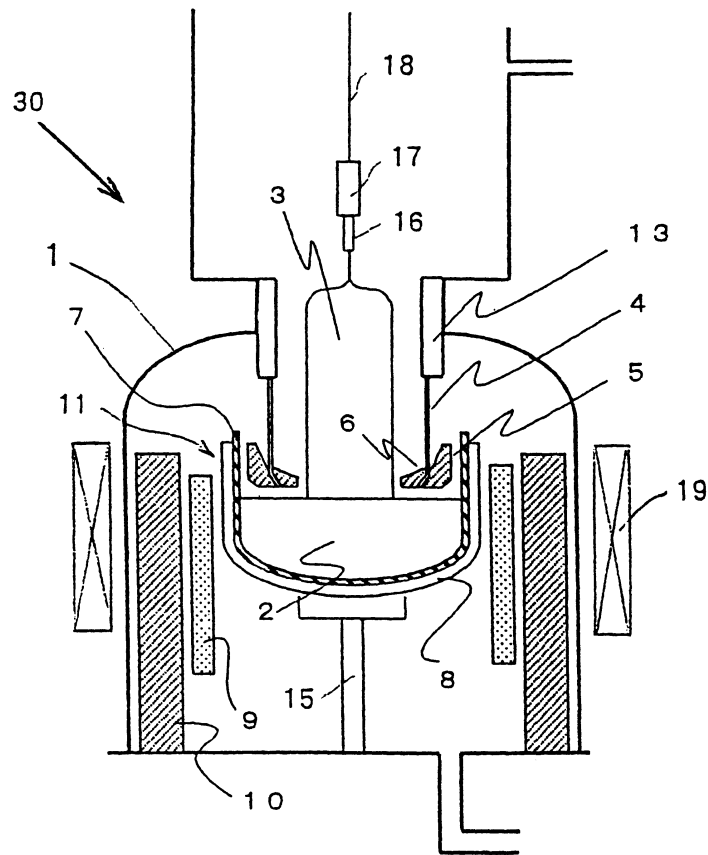
訂

線

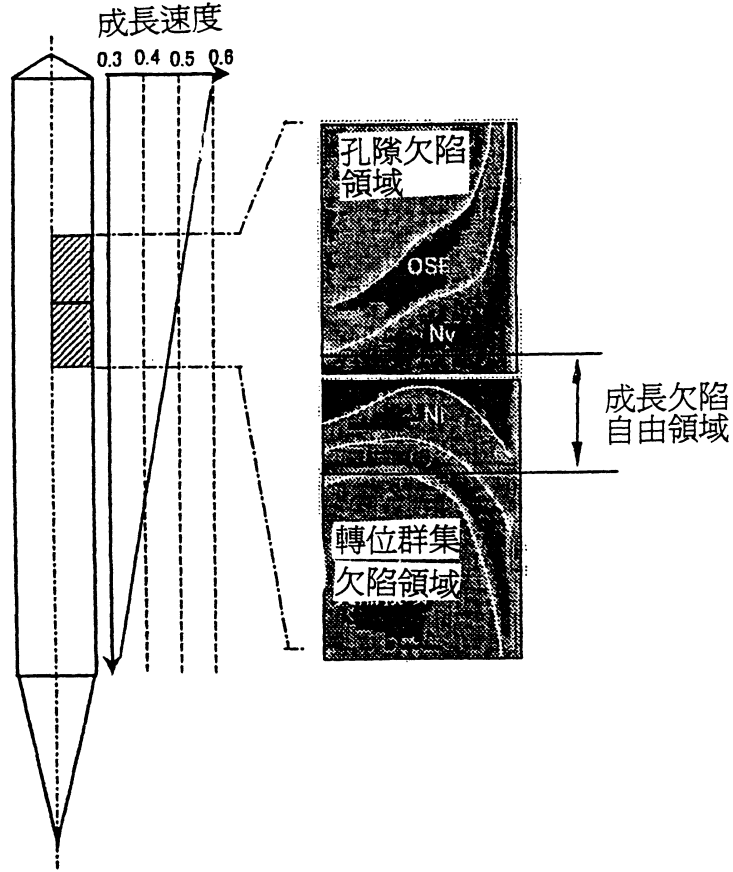
第 1 圖



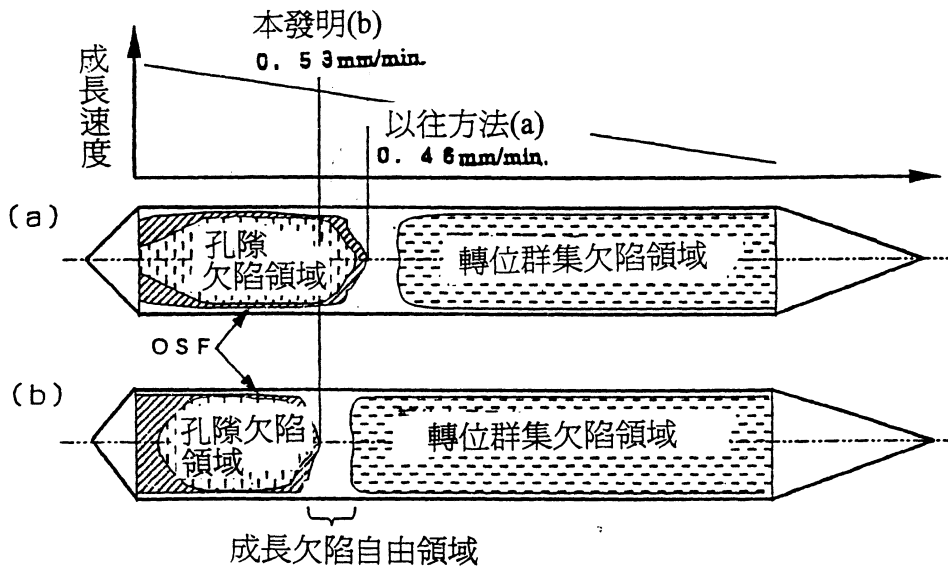
第 2 圖



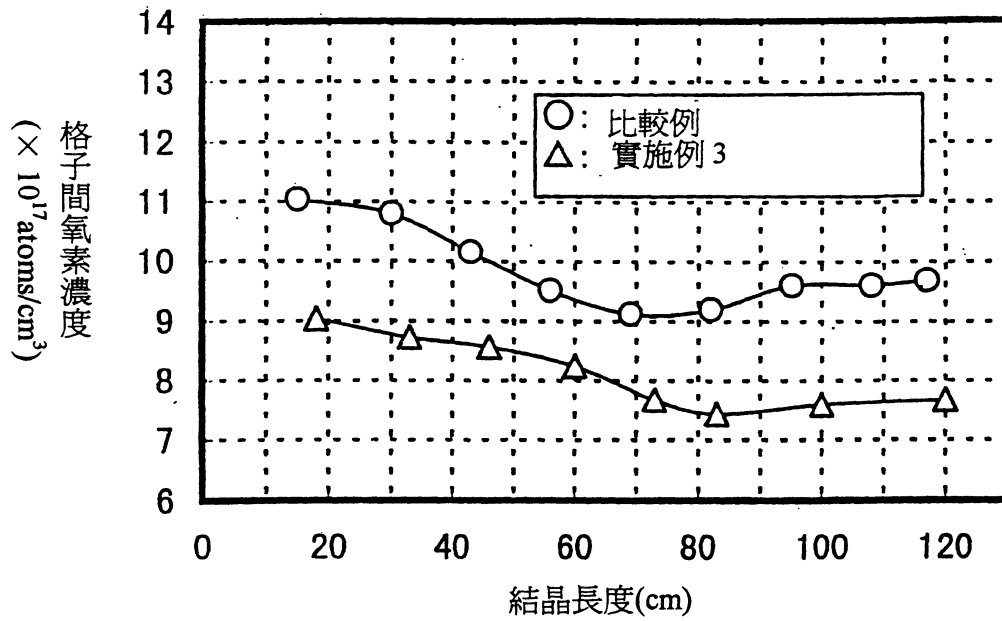
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

