

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

C 3 0 B 29/06

C 3 0 B 29/06

Z

// H 0 1 L 21/208

H 0 1 L 21/208

Z

請求項の数1 (全8頁)

(21)出願番号 特願2001-156689(P2001-156689)  
 (22)出願日 平成13年5月25日(2001.5.25)  
 (65)公開番号 特開2002-348194(P2002-348194A)  
 (43)公開日 平成14年12月4日(2002.12.4)  
 審査請求日 平成13年5月25日(2001.5.25)

特許法第30条第1項適用 2001年1月15~16日  
 宇宙科学研究所開催の「宇宙利用シンポジウム(第17回)」において文書をもって発表

(73)特許権者 503361400  
 独立行政法人 宇宙航空研究開発機構  
 東京都調布市深大寺東町七丁目4番地1  
 (74)代理人 100092392  
 弁理士 小倉 亘  
 (72)発明者 栗林 一彦  
 神奈川県相模原市由野台3-1-1 宇宙  
 科学研究所内  
 (72)発明者 青山 智胤  
 茨城県土浦市田中1-7-12  
 審査官 藤原 敬士

最終頁に続く

(54)【発明の名称】球状単結晶シリコンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

過冷したシリコン液滴から凝固核を生成させて球状単結晶シリコンを作製する際、シリコン液滴の臨界過冷度  $T_{cr}$  及び直径  $d$  が ( $d=5\text{mm}$ ,  $T_{cr}=100\text{K}$ ), ( $d=3\text{mm}$ ,  $T_{cr}=120\text{K}$ ), ( $d=1\text{mm}$ ,  $T_{cr}=150\text{K}$ ) を満足するように、シリコン液滴の直径  $d$  に応じて設定された臨界過冷度  $T_{cr}$  以下にシリコン液滴を過冷することを特徴とする球状単結晶シリコンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、半導体デバイス等の作製に有用な球状単結晶シリコンを製造する方法に関する 10

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の開発、普及に伴って、代表的な半導体材料であるシリコンウェーハの需要も伸びる一方である。シリコンウェーハから半導体デバイスを作製する際の生産効率を考慮すると大口径のウェーハほど望ましく、口径300mmのシリコンウェーハが提供され始めており、口径400mmのシリコンウェーハも一部で検討されている。しかし、大口径化に伴う設備費用の負担が極端に大きくなり、費用対効果の面からウェーハの大口径化が疑問視されることもある。

【0003】

そこで、大口径化とは逆の発想として、直径 1 mm 程度の球状単結晶シリコンの表面に形成した集積回路を、低価格次世代 IC としてマイクロマシン等に応用する検討がされ始めている。球状単結晶シリコンは、高周波プラズマ法、回転ディスク法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、アルゴンアーク回転電極法、プラズマアーク回転電極法等で作製される。たとえば、特開平 11 - 12091 号公報では、酸化膜で覆われた球状多結晶シリコンを部分的に加熱溶解し、溶解部分を移動させながら再結晶化することによって球状単結晶シリコンを製造している。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

球状単結晶シリコンの作製に当っては、如何にして単結晶を安価に作るかが大きな問題であり、工業的な生産性に見合った製造方法が依然として確立されていない。たとえば、ドロップチューブを用い、或いはアトマイズ法により球状単結晶シリコンを作製する場合、再現性を含む結晶化過程に不明な点が多く、生産性に関する多くの問題が未解決のままである。

10

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、過冷液滴の凝固過程における観察結果から得られた知見をベースにし、過冷度を適正に制御することにより液滴から球状単結晶シリコンを直接製造することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

本発明は、その目的を達成するため、過冷したシリコン液滴から凝固核を生成させて球状単結晶シリコンを作製する際、シリコン液滴の臨界過冷度  $T_{cr}$  及び直径  $d$  が ( $d=5\text{mm}$ ,  $T_{cr}=100\text{K}$ ), ( $d=3\text{mm}$ ,  $T_{cr}=120\text{K}$ ), ( $d=1\text{mm}$ ,  $T_{cr}=150\text{K}$ ) を満足するように、シリコン液滴の直径  $d$  に応じて設定された臨界過冷度  $T_{cr}$  以下にシリコン液滴を過冷することを特徴とする。

20

【 0 0 0 7 】

【作用】

本発明者等は、過冷したシリコン液滴から凝固核が生成する過程を調査・研究する過程で、過冷度に応じて結晶の成長形態が異なることを見出した。本発明は当該知見をベースに完成されたものであり、シリコン液滴の直径  $d$  に応じて過冷度  $T$  を適正に制御するとき、高品質の球状単結晶シリコンが製造される。また、単結晶化の条件が大幅に緩和されるため、大径の球状単結晶シリコンも作製可能となる。

30

【 0 0 0 8 】

【実施例】

純度 99.999% の塊状多結晶シリコンを破砕することにより、熔融状態での直径が 5 mm 以下となるサイズの小片を試料として用意した。

チャンバ内に試料をセットした後、チャンバ内をターボ分子ポンプで  $10^{-4}$  Pa 程度に排気し、 $\text{O}_2$  濃度を 0.02 ppm 以下に規制したアルゴンガスでチャンバ内を置換し、同じアルゴンガスをそのまま一定流量でチャンバに流し続けた。次いで、十分な電気伝導度をもつ温度 ( $\sim 1500\text{K}$ ) まで  $\text{CO}_2$  レーザの照射で試料を予備加熱した後、200 kHz の高周波を印加した。予備加熱で熔融した試料 (液滴) の直径は、高周波印加によって浮遊可能な 5 mm 以下のサイズであった。

40

【 0 0 0 9 】

熔融・浮遊状態にある液滴の温度をレーザの出力及び冷却ガス ( $\text{He}$ ) の流量で調節しながら冷却し、結晶成長速度及び固液界面の形状を調査した。結晶成長速度は、40500 フレーム/秒のサンプリング速度をもつ高速ビデオカメラ及びフォトダイオードで測定し、画像から固液界面の形状を判定した。任意の過冷度で浮遊液滴を銅製チルプレート上に落下させ、急冷凝固させた試料についても同様に組織観察した。

【 0 0 1 0 】

この条件下で結晶成長させたときの成長速度と過冷度との関係を調査したところ、図 1 の

50

調査結果にみられるように過冷度  $T$  に応じて結晶成長速度  $V$  が異なり、固液界面の形態から過冷度が領域 I ~ III に分けられることが判った。領域 I では板状結晶，領域 II では粗なファセットデンドライト，領域 III では密なファセットデンドライトが観察された。

結晶成長速度  $V$  は、領域 I では板状結晶の成長端，領域 II ではファセットデンドライトの先端，領域 III では巨視的に平坦化した界面の移動速度をプロットすることにより求めた。また、LKTモデルに基づいて計算した成長速度の理論値を図1に実線で示す。

#### 【 0 0 1 1 】

なお、LKTモデルでは、単一相の成長に対する全過冷度  $T$  は、式  $T = T_t + T_r + T_c + T_k$  で示す四成分の和で表される。ここで、 $T_t$  は、熱的過冷却でありデンドライト先端の形状を回転放物体と仮定すると次式で示される。

$$\Delta T_t = \frac{\Delta H_f}{C_p} P_t \exp(P_t) E_1(P_t) \equiv \Delta T_{hyp} I_v(P_t)$$

ただし、 $E_1$  は一次の指数積分関数であり、次式で表される。

$$E_1 = \int_{P_t}^{\infty} \frac{\exp(-z)}{z} dz$$

#### 【 0 0 1 2 】

$P_t = VR / 2 a_1$  は熱ペクレ数であり、成長速度  $V$  とデンドライト先端半径  $R$  の積と、熱拡散率  $a_1$  の比で与えられる。 $I_v$  は  $Ivantsov$  関数であり、融解のエンタルピー  $-H_t$  と比熱  $C_p$  の比  $T_{hyp} (= H_t / C_p)$  は過冷却限界に対応する。 $T_r$  は  $Gibbs - Thomson$  効果による過冷却であり、 $T_r = 2 \sigma / R$  と表される。 $Gibbs - Thomson$  係数  $\sigma$  は界面エネルギー  $\sigma$  と融解のエントロピー  $S_f$  の比  $(= \sigma / S_f)$  で与えられる。

界面において、溶質原子、分子の再配分が生じるような合金系では次式で与えられる組成的過冷却  $T_c$  を考慮する必要がある。

$$\Delta T_c = mc_0 \left[ \frac{1}{1 - (1 - k) I_v(P_c)} - 1 \right]$$

#### 【 0 0 1 3 】

ここで、 $m$  は液相線の勾配、 $c_0$  はバルク濃度、 $I_v(P_c)$  は溶質ペクレ数  $P_c (= VR / 2D)$ 、ただし  $D$  は溶質の拡散係数) で表した  $Ivantsov$  関数である。また、 $T_k$  は界面カイネティクスによる過冷却であり、 $T_k = V / \mu$  のカイネティクス係数  $\mu$  により  $T_k = V / \mu$  と表される。

$T = T_t + T_r + T_c + T_k$  の式から  $V$  と  $R$  の積が  $T$  の関数として求められ、両者を分離するためにはもう一つの条件が必要である。荒れた (rough) 界面に対しては、Langer と Mueller-Krumbhaar (J. S. Langer and H. Mueller Krumbhaar, Acta Metall. 26(1978), 1681.) によって定式化された中立安定性理論による次式のクライテリオンが使用される場合が多く、本発明においても当該クライテリオンに従った。

$$\sigma^* = \frac{2\sigma T_c C_p a_1}{\Delta H_f^2 R^2 V} = \frac{1}{4\pi^2}$$

#### 【 0 0 1 4 】

本実施例では、純物質の成長プロセスのみが対象となることから組成的過冷度  $T_c$  はゼロである。したがって、全過冷度  $T$  は、熱的過冷度  $T_t$ ，曲率による過冷度  $T_r$ ，カイネティクス過冷度  $T_k$  の和とすることができる。なお、計算では、界面付着成長カ

イネティクス ( Interface Attachment Kinetics ) の係数  $\mu$  をパラメータとして実測値にフィットさせた。図 1 にみられるように、領域 I, II では実測値が LKT モデルに良く一致しているが、領域 III では LKT モデルと実測値との間に明らかなズレが生じている。

【 0 0 1 5 】

ズレの発生は、Si 凝固時の界面形態と過冷度との関係が通常の稠密金属の凝固と異なり、過冷度  $T$  の大きな領域 III では薄板上の結晶又はファセットデンドライトから連続的な界面形態に変化することによるものと推察される。薄板状結晶の板面方位は、ステップにおける原子の吸着が成長を律速する特異面  $\{111\}$  を強く示唆している。実際、領域 I において結晶面が  $\{111\}$ 、エッジが  $\langle 111 \rangle$  の薄板状単結晶による種付けをしたところ、液滴表面に種結晶と平行で且つ薄板上に結晶化が進行する様子が観察された ( 図 2 )。しかも、観察結果を図 3 に示す不連続な外周は、板状結晶が種付け位置から液滴表面ではなく内部に向かってエピタキシャル成長したことを示唆している。したがって、このエピタキシャル成長条件を維持することにより、浮遊液滴の単結晶化が可能なことが理解される。

10

【 0 0 1 6 】

領域 I では薄板状、領域 II ではファセットデンドライトと凝固表面形態が大きく異なるが、成長速度の解析に同じモデルが適用できる。これは、成長端 ( 領域 I では板状結晶の端面、領域 II ではファセットデンドライトの先端 ) が荒れた界面であり、LKT モデルに適合する。すなわち、板状からファセットデンドライトへの形態変化は、沿面成長から連続成長に移行する成長様式の遷移でなく、板状結晶の端面又はファセットデンドライトの先端の安定性に由来するものと考えられる。換言すると、少なくとも過冷度  $T < 300$  K の過冷 Si 融液からの凝固は荒れた界面における付着成長であって、沿面成長連続成長の成長様式の遷移が存在しないことを意味する。

20

【 0 0 1 7 】

エピタキシャル成長条件は、領域 I における板状結晶の端面又は領域 II におけるファセットデンドライト先端の安定条件そのものを示す。したがって、過冷液滴から単結晶を育成するためには、当該エピタキシャル成長条件を明らかにすることが必要である。そこで、板状結晶の生成過程及び板状結晶の端面やファセットデンドライト先端の安定条件を検討する。

30

【 0 0 1 8 】

Si, Ge 等の半導体では、成長中の界面がファセット面になることが多い。ファセット面は多くの低指数の特異面から構成されており、Si では  $\{111\}$  が良く知られている。半導体融液がファセット的に成長する場合、特異面上のステップの運動によって成長を表すことができる。過冷度  $T$  が小さい場合、法線方向の成長速度  $v_n$  は、ステップのカイネティック係数を  $s_t$ 、ステップ密度を  $p$  とするとき  $v_n = s_t p T_k$  で表される。ステップ密度  $p$  はステップの間隔に逆比例するので、界面の面方位が特異面方位からずれるに従ってステップ密度  $p$  が増加する。

【 0 0 1 9 】

過冷融液中に微細な結晶核が出現した状態では、Gibbs-Thomson 効果によって結晶核の巨視的形狀は球で近似される。しかし、 $\{111\}$  を特異面とした場合、成長と共にステップ密度  $p$  の異方性によって成長速度に差異が生じる。ステップ密度  $p$  が発散する水平方向の界面を荒れた面と仮定すると、結晶成長に従って結晶核の形状が球から扁平な楕円体に変化し、最終的には  $\{111\}$  を板面とする薄板状になると考えられる。したがって、結晶核の直径を  $d_0$ 、薄板状結晶が試料を掃過する時間  $t_0$  とすると、薄板状結晶の厚さ  $L$  は式 ( 1 ) で表される。試料の直径を  $d_0$  とすると、 $t_0 = d_0 / \mu T_k$  で近似できる。

40

【 0 0 2 0 】

$$L = d_n + \int_0^{t_0} v dt \quad \dots \dots (1)$$

## 【 0 0 2 1 】

また、式(2)で表される螺旋転位律速成長モデルをステップ密度  $p$  として仮定すると、式(1)は式(3)に変換される。ただし、 $d_0$  は試料の直径、 $\alpha$  はステップのカイネティック係数、 $\Gamma_k$  と界面付着成長カイネティクスの係数  $\mu$  との比 ( $\alpha = \mu$ ) であり、 $\alpha < 1$  とする。

## 【 0 0 2 2 】

$$p = \frac{h_{st} \Delta T_k}{19 T_M \Gamma_k} \quad \dots \dots (2)$$

$$L \equiv \alpha d_0 p = \frac{\alpha d_0 h_{st} \Delta T_k}{19 T_M \Gamma_k} \quad \dots \dots (3)$$

## 【 0 0 2 3 】

種々の界面付着成長カイネティクスの係数  $\mu$  に対して規格化された板厚  $L / 2 R$  の過冷度依存性を調査したところ、図4に示す相関性があった。ここで、 $R$  はクライテリオンから求めた成長端半径の臨界値であり、試料の直径  $d_0$  は  $5.0 \text{ mm}$  と設定した。薄板状結晶の安定性のクライテリオンは、 $L / 2 R < 1.0$  と考えられることから  $\alpha = 0.2$  に設定すると、領域 I - I I への遷移の臨界過冷度  $T_{cr}$  は  $100 \text{ K}$  となり、実測値に一致する。

## 【 0 0 2 4 】

式(3)は領域 I - I I への遷移の臨界過冷度  $T_{cr}$  が試料の大きさに依存していることをも示し、本発明者等による研究結果から試料が大きくなるに応じて臨界過冷度  $T_{cr}$  が低下することが確認された(図5)。図5から明らかのように、領域 I - I I の遷移の臨界過冷度  $T_{cr}$  は試料サイズが減少するほど増加し、試料の直径  $d_0 = 1.0 \text{ mm}$  ( $\alpha = 0.2$ ) では  $150 \text{ K}$  であった。

## 【 0 0 2 5 】

以上の結果から、 $100 \text{ K}$  以下の過冷度  $T$  で結晶核を生成させると、板面方位が  $\{111\}$  の薄板状結晶が成長することが確認された。この薄板状結晶を基板結晶として成長させると浮遊液滴の単結晶化が可能なことから、直径  $5.5 \text{ mm}$  の試料に関して単結晶化を実験した。なお、浮遊溶融試料のアスペクト比は  $0.95$  以上とした。

## 【 0 0 2 6 】

過冷度  $T \sim 26 \text{ K}$  で種結晶を用いて結晶核を成長させた試料の断面を組織観察した。図6の観察結果にみられるように、上部2箇所にも双晶が検出され、双晶の起点に微小なクラックが生じていた。このことから、凝固膨張で発生したクラック先端の応力場を緩和するために双晶が生じたことが窺われる。双晶の面方位が全て一致しており、方位の異なるアイランド等も存在しないことから、全体としては種結晶からエピタキシャルに結晶化が進行したものと見える。

図5は、試料サイズを小さくすることにより過冷度の制御が容易になることを示す。また、凝固膨張に起因するクラックや双晶形成の頻度も小さくなるため、単結晶化の条件が大幅に緩和されることが予想される。

## 【 0 0 2 7 】

## 【 発明の効果 】

以上に説明したように、本発明においては、シリコン液滴の直径  $d$  に応じた臨界過冷度  $T_{cr}$  を基準とし、過冷度  $T$  を適正に管理することによって凝固膨張に起因するクラックや双晶の少ない高品位の球状単結晶シリコンを得ている。この方法によるとき、高い再

10

20

30

40

50

現性で球状単結晶シリコンが製造されるため、低価格次世代 IC として有用な半導体材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】シリコン液滴の過冷度  $\Delta T$  が凝固核の成長速度  $V$  に及ぼす影響を表したグラフ

【図 2】板面方位  $\{111\}$  , エッジ方向  $\langle 110 \rangle$  の板状結晶による種付け ( a ) 及びその模式図 ( b )

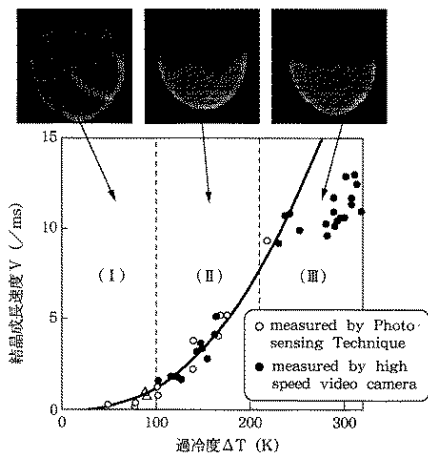
【図 3】領域 I で板状に結晶化したシリコンを高速ビデオカメラで観察した写真

【図 4】規格化された板厚  $L / 2R$  の過冷度依存性を示すグラフ

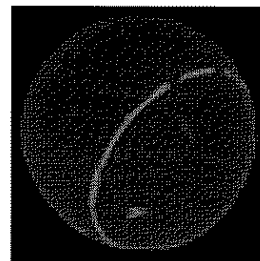
【図 5】領域 I - II の遷移の臨界過冷度  $T_c$  がシリコン液滴の直径  $d$  に依存していることを示すグラフ

【図 6】過冷度  $\Delta T \sim 26 K$  で各生成させた試料の断面組織写真

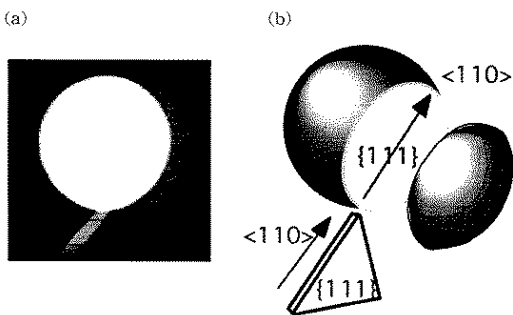
【 図 1 】



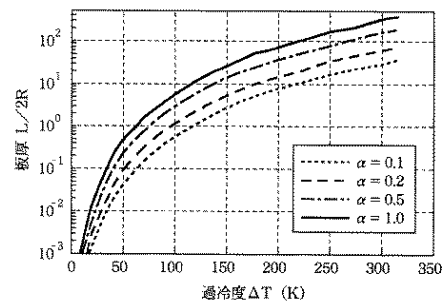
【 図 3 】



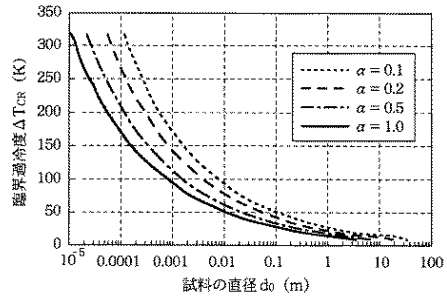
【 図 2 】



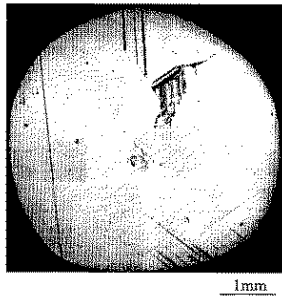
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-035400(JP,A)  
特開平08-291100(JP,A)  
特開昭63-050388(JP,A)  
特開2001-089292(JP,A)  
国際公開第99/022048(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>,DB名)

C30B 29/06

H01L 21/208