

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-145694  
(P2002-145694A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	タームコード <sup>*</sup> (参考)
C 3 0 B 15/36		C 3 0 B 15/36	4 G 0 7 7
13/34		13/34	5 F 0 5 3
29/06	5 0 1	29/06	5 0 1 A
	5 0 2		5 0 2 F
H 0 1 L 21/208		H 0 1 L 21/208	Z
		審査請求 有	請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-339280(P2000-339280)

(22) 出願日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年9月3日~7日開催の「2000年秋季 第61回応用物理学会 学術講演会」において文書をもって発表

(71) 出願人 597100974

信州大学長  
長野県松本市旭3-1-1

(72) 発明者 干川 圭吾

長野県長野市稲田1658番地

(72) 発明者 黄 新明

長野県長野市上松1丁目3番地17号

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

Fターム(参考) 4G077 AA02 AB01 BA04 CE03 CF10  
ED01 HA12 PJ01  
5F053 AA12 AA50 DD01 FF04 GG01  
KK02 KK03 RR04

(54) 【発明の名称】 無転位シリコン単結晶成長に用いる種子結晶および無転位シリコン単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 広い不純物濃度範囲の無転位シリコン単結晶をネッキング工程を用いずに製造することを可能にするシリコン種子結晶を提供する。

【解決手段】 無転位シリコン単結晶の成長に用いるシリコン種子結晶であって、シリコンよりも結合半径が大きい不純物元素と、シリコンよりも結合半径が小さい不純物元素とを含むことを特徴とするシリコン種子結晶。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無転位シリコン単結晶の成長に用いるシリコン種子結晶であって、シリコンよりも結合半径が小さい不純物元素と、シリコンよりも結合半径が大きい不純物元素とを含むことを特徴とするシリコン種子結晶。

【請求項 2】 前記シリコンよりも結合半径が小さい不純物元素は B であり、前記シリコンよりも結合半径が大きい不純物元素は Ge であることを特徴とする請求項 1 記載のシリコン種子結晶。

【請求項 3】 B および Ge の濃度範囲 ( $N_B$ 、 $N_{Ge}$ ) が、atoms/cm<sup>3</sup>を単位とする B および Ge の濃度分布図において、

(a)  $N_{Ge} = 1.12788 \times 10^{24} \times [5.4313 / \{5.4311 \times (1 - 5.456 \times 10^{-24} \times N_B)\} - 1]$  で表される曲線と、

(b)  $N_{Ge} = 1.12788 \times 10^{24} \times [5.4309 / \{5.4311 \times (1 - 5.456 \times 10^{-24} \times N_B)\} - 1]$  で表される曲線とによって挟まれ、かつ

(c) 3つの濃度点 ( $N_B$ 、 $N_{Ge}$ ) = ( $1 \times 10^{18}$ 、 $4 \times 10^{19}$ )、( $2 \times 10^{18}$ 、 $1 \times 10^{19}$ )、( $4 \times 10^{18}$ 、0) を結ぶ曲線よりも高濃度側の領域であることを特徴とする請求項 2 記載のシリコン種子結晶。

【請求項 4】 シリコンよりも結合半径が小さい不純物元素と、シリコンよりも結合半径が大きい不純物元素とを含む無転位単結晶のシリコン種子結晶を用意する工程と、

前記種子結晶をシリコン融液に接触させて、シリコン単結晶を成長させる工程とを含むことを特徴とする無転位シリコン単結晶の製造方法。

【請求項 5】 前記シリコン種子結晶に含まれる、前記シリコンよりも結合半径が小さい不純物元素は B であり、前記シリコンよりも結合半径が大きい不純物元素は Ge であることを特徴とする請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】 B および Ge の濃度範囲 ( $N_B$ 、 $N_{Ge}$ ) が、atoms/cm<sup>3</sup>を単位とする B および Ge の濃度分布図において、

(a)  $N_{Ge} = 1.12788 \times 10^{24} \times [5.4313 / \{5.4311 \times (1 - 5.456 \times 10^{-24} \times N_B)\} - 1]$  で表される曲線と、

(b)  $N_{Ge} = 1.12788 \times 10^{24} \times [5.4309 / \{5.4311 \times (1 - 5.456 \times 10^{-24} \times N_B)\} - 1]$  で表される曲線とによって挟まれ、かつ

(c) 3つの濃度点 ( $N_B$ 、 $N_{Ge}$ ) = ( $1 \times 10^{18}$ 、 $4 \times 10^{19}$ )、( $2 \times 10^{18}$ 、 $1 \times 10^{19}$ )、( $4 \times 10^{18}$ 、0) を結ぶ曲線よりも高濃度側の領域であることを特徴とする請求項 5 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大規模集積回路 (LSI) 製造に用いられる半導体シリコン (Si) 単

結晶の製造工程で使用する種子結晶、およびこの種子結晶を用いたシリコン単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、LSI 製造に用いられる Si 単結晶は、引き上げ (Czochralski : CZ) 法、または浮遊帯 (Floating Zone : FZ) 法によって製造されており、特に CZ 法によって Si 単結晶の大部分が製造されている。CZ 法は、Si 種子結晶を Si 融液へ接触 (種子付け) させたのち引き上げて Si 単結晶を成長させる方法である。FZ 法は、多結晶 Si の原料棒の一端を加熱して融解して、融解部分に Si 種子結晶を接触させた後、原料棒の長さに沿って溶融帯を移動させて Si 単結晶を成長させる方法である。

【0003】両方の単結晶製造方法において、無転位単結晶を育成するために、1959年にW.C.Dashにより提案されたネッキング法が用いられている。ネッキング工程は、種子付け後に直径3-5mmの細くて長いネック部を形成するものである。この工程によって、種子付け時の熱ショックによって種子結晶中に発生した転位が成長結晶へと引き継がれることが防止される。この方法は無転位単結晶を育成するための有効な方法であるが、無転位成長の確率が100%ではなく、製造工程に常に不安が残っていた。また、最近、数100kg以上の大形単結晶の育成が必要になり、細いネック部で成長結晶を支えることが出来なくなるという大きな問題点も明らかになってきている。

【0004】この問題を解決する方法として、Si 種子結晶に不純物ボロン (B) を添加して熱ショック転位の発生を抑制することが提案されている (Jpn.J.Appl.Phys. Vol.39(2000) pp.L191-L194, Part2, No.3A/B, 15 March 2000)。これは、(1) 不純物 B を  $10^{18}$  (atoms/cm<sup>3</sup>) 以上添加した結晶を種子結晶に用いることで、Si 融液への種子付け時に、この種子結晶中に熱ショック転位が発生しないこと、さらに (2) 種子結晶と Si 融液との間の不純物 B の濃度差を  $7 \times 10^{18}$  (atoms/cm<sup>3</sup>) 以下に制限することで、種子結晶と成長結晶との間の不純物 B の濃度差によるミスフィット転位も成長結晶中に発生しないことの2つの事実が見出されたことに基づく。これら2つの事実を組み合わせることで、種子結晶中に熱ショックで発生した転位を除くために必須の工程であった、細くて長いネック部の形成 (ネッキング) を不必要とすることができる。この方法は、現在適用されている Si 単結晶製造の大部分に適用でき、LSI 用無転位 Si 単結晶製造の高歩留まり化、製造工程の簡略化 (低価格化) などに多大な効果をもたらすものである。特に、種子結晶中の不純物 B 濃度を  $7 \times 10^{18}$  (atoms/cm<sup>3</sup>) 以下にすれば、Si 融液がノンドーブ (無添加) であっても上記2つの条件を満たすため、現在最も需要の多いノンドーブの無転位単結晶を無ネッキングで成長させることができる。

【0005】しかし、上述の熱ショック転位を抑制するために必要な種子結晶中の不純物B濃度(  $10^{18}$ atoms/cm<sup>3</sup>以上)は、現在多用されている50~100mm<sup>2</sup>程度のサイズ(断面積)の種子結晶に対してのみ有効である。つまり、将来、さらに大型のSi単結晶製造に適用する大きなサイズの種子結晶(例えば200mm<sup>2</sup>以上)に対しては、より多くのBを添加する必要がある。これは、種子結晶サイズが大きくなるにつれて、種子結晶中に熱ショック転位が発生しやすくなるという事実に基づく。このように種子結晶に添加すべきB濃度が増加すると、成長結晶に添加できるB濃度の下限値も増加する。それは、ミスフィット転位の発生を抑えるために、種子結晶とSi融液との間のB濃度差を上記(2)で示した値以下に制限する必要があるからである。このように成長結晶中に許されるB濃度の下限値が増加する結果、特にノンドープの無転位単結晶を無ネッキングで製造できなくなるという問題が生じる。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】広い不純物濃度範囲の無転位シリコン単結晶をネッキング工程を用いずに製造することを可能にするシリコン種子結晶および無転位シリコン単結晶の製造方法を提供する。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、無転位シリコン単結晶の成長に用いるシリコン種子結晶であって、少なくとも1種の、シリコンよりも結合半径が小さい不純物元素と、少なくとも1種の、シリコンよりも結合半径が大きい不純物元素とを含むことを特徴とするシリコン種子結晶が提供される。

【0008】また本発明によれば、シリコンよりも結合半径が小さい不純物元素と、シリコンよりも結合半径が大きい不純物元素とを含む無転位単結晶のシリコン種子結晶を用意する工程と、前記種子結晶をシリコン融液に接触させて、シリコン単結晶を成長させる工程とを含むことを特徴とする無転位シリコン単結晶の製造方法が提供される。

【0009】本発明においては、シリコンよりも結合半径が小さい不純物元素はボロンであり、シリコンよりも結合半径が大きい不純物元素はゲルマニウムであることが好ましい。

【0010】また本発明においては、ボロンおよびゲルマニウムの濃度範囲( $N_B$ 、 $N_{Ge}$ )が、atoms/cm<sup>3</sup>を単位とするボロンおよびゲルマニウムの濃度分布図において、(a)  $N_{Ge} = 1.12788 \times 10^{24} \times [5.4313 / \{5.4311 \times (1 - 5.456 \times 10^{-24} \times N_B)\} - 1]$  で表される曲線と、(b)  $N_{Ge} = 1.12788 \times 10^{24} \times [5.4309 / \{5.4311 \times (1 - 5.456 \times 10^{-24} \times N_B)\} - 1]$  で表される曲線とによって挟まれ、かつ(c)3つの濃度点( $B$ 、 $Ge$ ) = ( $1 \times 10^{18}$ 、 $4 \times 10^{19}$ )、( $2 \times 10^{18}$ 、

$1 \times 10^{19}$ )、( $4 \times 10^{18}$ 、0)を結ぶ曲線よりも高濃度側の領域であることが好ましい。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明のSi種子結晶に添加される、Siよりも結合半径が小さい不純物元素は、Si種子結晶の平均の格子定数を減少させる不純物として働き、結晶硬化効果を示す。この結晶硬化効果によって、種子付け時に種子結晶中に熱ショック転位が発生することが抑えられる。一方、Siよりも結合半径が大きい不純物元素は、Si種子結晶の平均の格子定数を増大させる不純物として働くため、やはり結晶硬化効果を示す。また、結合半径が小さい不純物元素と大きい不純物元素とを同時に添加することによって、これらの元素による種子結晶の格子定数の減少と増大とが相殺される。従って、添加する両元素の濃度を調整することで、種子結晶の格子定数を成長結晶の格子定数に合わせて、両結晶間のミスフィット転位の発生を抑えることができる。

【0012】このように、結合半径が小さい不純物元素と大きい不純物元素とを種子結晶に同時に添加することによって、種子結晶中の熱ショック転位の発生を抑えるだけでなく、種子結晶と成長結晶との間のミスフィット転位の発生を抑えることもできる。その結果、ミスフィット転位を抑えるために種子結晶とSi融液との間の不純物濃度差を制限するという必要がなくなるため、種子結晶中の不純物濃度がたとえ大きくても、ノンドープを含む広い不純物濃度範囲の無転位Si単結晶をネッキング工程を用いずに製造することができる。

【0013】Siの共有結合半径(0.117nm)よりも結合半径が小さい不純物元素としては、具体的には、ボロン(B)(0.082nm:結合半径、以下同じ)、リン(P)(0.106nm)などが挙げられる。また、Siの共有結合半径よりも結合半径が大きい不純物元素としては、具体的には、ゲルマニウム(Ge)(0.122nm)、ヒ素(As)(0.119nm)、アンチモン(Sb)(0.138nm)、スズ(Sn)(0.141nm)などが挙げられる。(結合半径の出典:Table of Periodic Properties of the Elements, Sargent,E.H. Sargent & Co., Toronto, Canada)

上述したように、本発明においては、例えばB添加による格子定数の減少がGe添加による格子定数の増大によって相殺される。こうして、大きなサイズのSi種子結晶に熱ショック転位を抑えるために多量のBを添加しても、同時にGeを添加することで、種子結晶の格子定数をノンドープの成長結晶の値に合わせることができる。こうして、大きなサイズのSi種子結晶を用いても、ノンドープのSi融液から、熱ショック転位およびミスフィット転位を抑えた大型のノンドープ無転位Si単結晶を、無ネッキングで成長させることができる。

【0014】なお、本発明においては、ノンドープのS

i 融液には、不純物元素が一般的なドーパント濃度たとえば  $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$  以上、好ましくは  $1 \sim 9 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 、より好ましくは  $1 \sim 3 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$  で添加された Si 融液も含まれる。また、ノンドープの Si 融液は、B 以外の他のドーパントたとえば P、As、Sb を上記濃度で含んでも良い。

【0015】また、Si 融液に不純物元素が高濃度にドーパされている場合でも、前述と同様に、種子結晶に添加する2種類以上の不純物元素の濃度を調整して、種子結晶の格子定数を成長結晶の値に合わせれば、無転位 Si 単結晶を無ネッキングで製造できることは言うまでもない。当然ながら、高濃度にドーパする不純物元素には、Si 結晶の格子定数を減少させる B などの他、格子定数を増大させる As などとも含まれる。

【0016】本発明の種子結晶を用いた無転位 Si 単結晶の成長は、以下のようにして行う。例えば CZ 法においては、前述したように不純物濃度が調整された本発明の種子結晶を、所望の不純物濃度の Si 融液に接触させた後、種子結晶を引き上げて結晶成長させる。FZ 法においては、所望の不純物濃度の多結晶 Si 原料棒の一端を加熱して融解して、融解部分に不純物濃度が調整された本発明の種子結晶を接触させた後、原料棒の長さに沿

って溶融帯を移動させて結晶成長させる。両方法においてネッキング工程は行わない。

【0017】

【実施例】以下、本発明に係る種子結晶を用いて、CZ 法に従ってノンドープの Si 無転位単結晶を成長させた実施例について述べる。しかし FZ 法についても本発明は同様に適用できることは言うまでもない。

【0018】まず、通常の方法に従って、本発明に係る B および Ge が添加された Si 種子結晶を作製した。種子結晶は、断面形状が  $15 \times 15 (\text{mm} \times \text{mm}) = 225 (\text{mm}^2)$  の大型サイズとした。

【0019】次に、この種子結晶を用いて、CZ 法に従って、ノンドープ (初期 B 濃度 =  $4 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ ) の Si 融液から単結晶を成長させた。ネッキング工程は行わなかった。なお Si 融液の重量は 2000 g、成長結晶の直径は 70 mm、長さは 50 ~ 100 mm、石英るつぼの直径は 150 mm であった。そして、種子結晶に添加する B 濃度と Ge 濃度とを変化させて、種子結晶および成長結晶中での転位の発生状況を調べた。各結晶製造条件と結果を下表 1 に示す。

【0020】

【表 1】

実施例 / 比較例	種子結晶		種子結晶 転位	成長結晶 転位
	B 濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )	Ge 濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )		
実施例 1	$2 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{19}$	なし	なし
実施例 2	$3 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{19}$	なし	なし
実施例 3	$4 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{18}$	なし	なし
実施例 4	$4 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{19}$	なし	なし
実施例 5	$6 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{19}$	なし	なし
実施例 6	$1 \times 10^{19}$	$4 \times 10^{19}$	なし	なし
実施例 7	$2 \times 10^{19}$	$8 \times 10^{19}$	なし	なし
実施例 8	$2 \times 10^{19}$	$10 \times 10^{19}$	なし	なし
比較例 1	$1 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{19}$	あり	なし
比較例 2	$2 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{19}$	あり	なし
比較例 3	$4 \times 10^{18}$	0	あり	なし
比較例 4	$4 \times 10^{18}$	$10 \times 10^{19}$	なし	あり
比較例 5	$1 \times 10^{19}$	$1 \times 10^{19}$	なし	あり
比較例 6	$2 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{19}$	なし	あり
比較例 7	$2 \times 10^{19}$	$4 \times 10^{19}$	なし	あり
比較例 8	$2 \times 10^{19}$	$20 \times 10^{19}$	なし	あり

【0021】上表 1 に示したように、各実施例において種子結晶中に熱ショック転位が発生せず、また成長結晶中にミスフィット転位が発生しなかった。このように大型サイズの本発明に係る種子結晶を用いて、ネッキング法を行わずにノンドープの無転位単結晶を成長できることが確認できた。一方、比較例では、両結晶のいずれか一方に転位が発生して、無転位結晶成長はできなかった。

【0022】図 1 は、表 1 の実施例 1 ~ 8 と比較例 1 ~ 8 との結果をまとめた B および Ge の濃度分布図であ

る。縦軸は種子結晶中の Ge 濃度 ( $N_{Ge}$ ) を示し、横軸は種子結晶中の B 濃度 ( $N_B$ ) を示す (対数目盛り、単位は  $\text{atoms/cm}^3$ )。なお図中、縦軸は  $N_B = 1 \times 10^0 (\text{atoms/cm}^3)$  の直線で表し、横軸は  $N_{Ge} = 1 \times 10^0 (\text{atoms/cm}^3)$  の直線で表している。

【0023】図 1 の中央に位置するハッチ線が施された B および Ge の濃度範囲において、熱ショック転位およびミスフィット転位が発生せず、従ってネッキング無しで無転位 Si 単結晶を製造できることが分かる。なお図 1 の比較例 3 の Ge 無添加の結果は、( $N_B, N_{Ge}$ ) =

( $4 \times 10^{18}$ 、 $1 \times 10^{20}$ )の濃度点で示している。

【0024】図1のミスフィット転位が発生しない濃度範囲の上限を示す曲線(a)および下限を示す曲線(b)は、以下のような考察から理論的に求めることができる。

$$a = a_0 \{ (r_{\text{doping}} - r_{\text{Si}}) / r_{\text{Si}} \} (N_{\text{doping}} / N_{\text{Si}}) \dots\dots (1)$$

ここで、

$a_0$ : ドープされていない純粋Siの格子定数( $0.54311 \text{ nm}$ )、

$r_{\text{doping}}$ : ドープした不純物原子の共有結合半径( $\text{nm}$ )、

$r_{\text{Si}}$ : Si原子の共有結合半径( $0.117 \text{ nm}$ )

$N_{\text{doping}}$ : ドープした不純物原子の濃度( $\text{atoms/cm}^3$ )

$N_{\text{Si}}$ : Si原子密度( $5 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ )

種子結晶(ドープされたSi結晶)と成長結晶(ドープされていない純粋Si結晶)との間でミスフィット転位

$$N_{\text{Ge}} = 1.12788 \times 10^{24} \times [ (0.54311 \pm 0.00002) / \{ 0.54311 \times (1 - 5.456 \times 10^{-24} \times N_{\text{B}}) \} - 1 ] \dots\dots (2)$$

上式(2)の+記号側の式で表される曲線が、図1のミスフィット転位が発生しない上限の曲線(a)であり、-記号側の曲線が下限の曲線(b)である。

【0028】一方、図1において、熱ショック転位が発生しない濃度範囲の下限を示す曲線(c)は、概略的に、 $\text{atoms/cm}^3$ を単位とする3つの濃度点( $N_{\text{B}}$ 、 $N_{\text{Ge}} = (1 \times 10^{18}$ 、 $4 \times 10^{19})$ )、( $2 \times 10^{18}$ 、 $1 \times 10^{19}$ )、( $4 \times 10^{18}$ 、 $0$ )を滑らかに繋ぐ曲線として表される。

【0029】こうして、これら3つの曲線(a)、(b)、(c)に囲まれた領域の濃度範囲のBおよびGeを種子結晶に添加すれば、ネッキング無しでも熱ショック転位およびミスフィット転位の両方を発生させずに、無転位Si単結晶を製造することができる。なお、この濃度範囲の中で選択するBおよびGe濃度は、上記各曲線の近傍ではなく、曲線に囲まれた領域の中程に分布するものが好ましい。このように選択することで転位の発生を確実に抑制することができる。また種子結晶への負担を小さくするために、種子結晶へ添加するBおよびGe濃度はそれぞれ低い方が好ましい。

【0030】図2は、実施例7で製造したSi成長結晶および種子結晶のX線トポグラフ写真の一例である。種子結晶中にも成長結晶中にも転位は観察されず、無ネッキングで無転位Si単結晶が成長していることが分かる。

【0025】最初に、Si結晶に不純物原子をドープした場合の、Si結晶の平均格子定数の増加量  $a$ は、一般に下式(1)によって表される。

【0026】

が発生しないのは、種子結晶と成長結晶との間の格子定数の差  $a$ が $\pm 2 \times 10^{-5} \text{ nm}$ の間の範囲であるときと仮定する。この仮定と、BおよびGeのそれぞれに対して求めた上式(1)とから、種子結晶にBおよびGeを同時にドープした場合の図1に示す上下限の曲線(a)および(b)を、下式(2)のように求めることができる。なお計算の際に、BおよびGeの共有結合半径 $r_{\text{B}}$ および $r_{\text{Ge}}$ を、 $r_{\text{B}}: 0.082 \text{ nm}$ 、 $r_{\text{Ge}}: 0.122 \text{ nm}$ とした。

【0027】

【0031】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のSi種子結晶を使用すれば、広い不純物濃度範囲の無転位Si単結晶をネッキング工程を用いずに製造することが可能になる。このように、従来、種子結晶中に発生した熱ショック転位が成長結晶に引き継がれるのを防ぐために行っていた、種子付け後の細くて長いネック部形成(ネッキング)工程が不要になることで、以下の効果が得られる。(1)ネック部の機械的強度が増大し、大直径、大重量の結晶製造が可能になる。(2)細くて長いネック部を成長させる時間が不要になるため結晶製造の効率が上がり、またネック部が無くなった分を有効利用できるため、結晶部分の長い結晶製造が可能になる。(3)ネッキング操作において、無転位化が達成されたか否かの判定を必要としないため(従来、特定の専門家のみによって判断されていた)、無転位結晶製造を専門家でなくても簡単に行えるようになる。

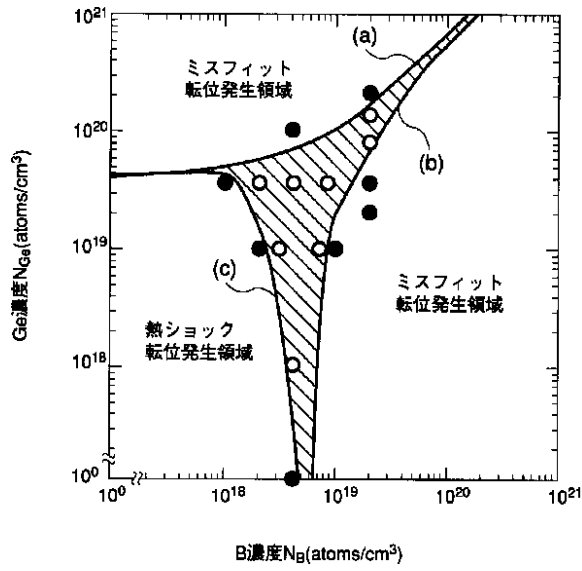
【0032】また本発明においては、ノンドープ無転位Si単結晶を成長させることができるため、LSI製造プロセスでの用途が非常に広い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例の結果を示すBおよびGeの濃度分布図。

【図2】本発明の実施例で成長させたSi結晶および種子結晶のX線トポグラフ写真。

【図1】



【図2】

