

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2004/003265

発行日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(43) 国際公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

C30B 29/06

C30B 33/02

F I

C30B 29/06

B

C30B 29/06

A

C30B 33/02

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

出願番号	特願2004-517234 (P2004-517234)	(71) 出願人	397064944
(21) 国際出願番号	PCT/JP2002/006654		住友チタニウム株式会社
(22) 国際出願日	平成14年7月1日(2002.7.1)		兵庫県尼崎市東浜町1番地
(81) 指定国	AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, B R, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW	(74) 代理人	100075535 弁理士 池条 重信
		(72) 発明者	木崎 信吾 大阪府寝屋川市田井町33-47
		(72) 発明者	吉野 雅樹 兵庫県神戸市灘区六甲町3丁目3-4

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶材料とその製造方法

(57) 【要約】

この発明は、厚板やブロック材などの所要厚みを有したCZ法によるシリコン単結晶材料を、CZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の $\pm 10\%$ 以内でかつ $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以上を有し、サーマルドナーが消去されかつクラックなどが生じないで得る製造方法の提供を目的とする。この発明は、比抵抗が $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{atom s/cm}^3$ 以上のシリコン単結晶材料を得るに際し、 550°C 以上、 800°C 以下の温度で15分以上保持する熱処理工程と、前記熱処理完了温度から 350°C の範囲のうち少なくとも 550°C から 400°C までの範囲を 2°C/s 以上とする急冷工程と、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度を 1°C/s 以下とする冷却工程とを有するシリコン単結晶材料の製造方法である。これにより、クラックなどが発生せず、前記目的が達成できる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

比抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ 以上のシリコン単結晶材料を得るに際し、 550 以上、 800 以下の温度で 15 分以上保持する熱処理工程と、前記熱処理完了温度から 350 の範囲のうち少なくとも 550 から 400 までの範囲を $2 / \text{sec}$ 以上とする急冷工程と、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度を $1 / \text{sec}$ 以下とする冷却工程とを有するシリコン単結晶材料の製造方法。

【請求項 2】

比抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ 以上のシリコン単結晶材料を得るに際し、 550 以上、 800 以下の温度で 15 分以上保持する熱処理工程と、前記熱処理完了温度から 350 の範囲のうち、 550 から 400 までの範囲を含む複数の温度範囲の冷却速度を $2 / \text{sec}$ 以上の多段階とする急冷工程と、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度を $1 / \text{sec}$ 以下とする冷却工程とを有するシリコン単結晶材料の製造方法。

10

【請求項 3】

熱処理工程の温度が、 600 以上、 700 以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。

【請求項 4】

熱処理工程の保持時間が、 60 分以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。

20

【請求項 5】

急冷工程の冷却速度が、 $10 / \text{sec}$ 以上である請求項 1 又は請求項 2 に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。

【請求項 6】

急冷工程が、 650 から 350 の範囲を冷却速度 $10 / \text{sec}$ 以上で急冷する工程である請求項 1 に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。

【請求項 7】

冷却工程が、急冷完了温度から室温までの範囲を冷却速度 $1 / \text{min}$ 以下で冷却する工程である請求項 1 に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。

【請求項 8】

材料の厚みが、 $5 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm}$ である請求項 1 に記載のシリコン単結晶材料の製造方法。

30

【請求項 9】

比抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms / cm}^3$ 以上、厚みが $5 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm}$ の Si 単結晶材料であり、熱処理後の比抵抗測定値が CZ 法育成後の試料から特定された比抵抗値の $\pm 10\%$ 以内であるシリコン単結晶材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

この発明は、半導体シリコンウェーハとは異なり、厚板やブロック材などの所要厚みを有して半導体製造装置等の電極や部品等に用いられる、CZ 法によるシリコン単結晶材料に係り、CZ 法育成後の試料から特定された比抵抗値の $\pm 10\%$ 以内でかつ $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を有する単結晶材料であって、サーマルドナーが消去されかつクラックなどが生じない特徴を有するシリコン単結晶材料とその製造方法に関する。

40

【背景技術】

シリコン単結晶は、半導体ウェーハとしてばかりでなく、各種の半導体製造装置に使用される電極サポート材等として多く利用されている。シリコン単結晶は、CZ 法による引上げ中に溶融した石英からの汚染のために酸素が混入し、結晶中の酸素濃度は概ね $1 \times 10^{18} \text{ atoms / cc}$ 程度となる。

この酸素濃度は、半導体ウェーハ等に使用される際にプロセスの金属汚染物質をゲッターリングする目的や、ウェーハの強度保持のために必要であって、デバイスプロセスに合わ

50

せて種々の濃度範囲に制御されている。

しかしながら、シリコン単結晶中の酸素は引き上げプロセスの500 近傍の冷却中に空孔結合しサーマルドナーとなり、比抵抗値の異常を引き起こすことが知られている。そのため、ウェーハの場合は、いわゆるサーマルドナーが650 以上になると消去される性質を利用して、650 の加熱処理後に急冷する、いわゆるサーマルドナーキラアニールと呼ばれる熱処理を施すことで抵抗値を正常に戻すことが可能となる。

サーマルドナーの比抵抗値への影響は、サーマルドナーの発生により見掛けのドーパント濃度が変化するために起ることが知られている。よってP型の場合は、サーマルドナーとP型ドーパ材（ボロン等）の対消滅によりドーパントが減少し比抵抗値は高くなる。これとは逆にN型の場合は比抵抗値は減少する。またP型において、ドーパント濃度よりサーマルドナーの方が多い場合には、N型に反転して、場合によっては比抵抗が低下することがある。実行キャリアー濃度CはP型、N型そして、サーマルドナーの濃度を C_p 、 C_n 、 C_{td} とすると、次式で表すことができる。

$$C = C_p - C_n - C_{td}$$

P型半導体、N型半導体の場合は各々、 $C_p \ll C_n$ P型、 $C_n \ll C_p$ N型であるから、実質的には、下記式のとおりとなる。

$$C = C_p - C_{td}$$

$$C = -C_n - C_{td}$$

さて、発生しているサーマルドナー濃度 C_{td} に対してドーパント濃度が十分に大きい場合、すなわち比抵抗が低い場合はサーマルドナーが無視でき、サーマルドナーキラ処理する必要がない。

また、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の比抵抗であれば、サーマルドナーキラ処理時の残濃度あるいは再発生ドナーが無視できる。しかしながら、 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える比抵抗の場合は、ドーパント濃度は数ppb以下となり、再発生するドナーを無視できなくなる。このため、 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える比抵抗を有する場合はサーマルドナーキラ処理が難しくなる。

前述のようにCZ法によるシリコン単結晶は、含有酸素により比抵抗値が変動する問題があり、比抵抗値が製品の品質に影響を及ぼす場合、必ずサーマルドナーキラアニールを必要とする。

いわゆるウェーハのようにその厚みが1mm以下である場合、従来の急冷方法を施すことで何ら問題がない。しかしながら、例えばプラズマエッチャーの電極やその他の部品等に使用されるシリコン単結晶材料の場合は、ウェーハと異なり厚みや形状で様々な形態を取り得る。

代表的な例を示すと、部品材料の大きさは外径250mm×厚み10mmである。このような形状の場合、例えば650 からの急冷を実施しても、内部と外部に温度差が生じて特に内部での冷却速度の低下からサーマルドナーが発生してしまい比抵抗のずれが生じる。

このようなシリコン単結晶材料は、半導体配線用のスパッタリング用ターゲットやプラズマエッチング用電極等に用いられるが、かかる用途では目標の比抵抗から外れていると所要のスパッタリングやエッチングが実施できないため、比抵抗値は目標値の±10%以内であることが求められている。

また、単結晶シリコンは700 近傍まで温度が低下するとともに破断応力が低下するという性質がある。このために冷却時に発生する応力によるクラックなどの問題が生じ、歩留まりの低下や品質の劣化の原因となっている。

特に比抵抗値が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の場合、ドーパント濃度が極めて少なくドナーキラアニールの急冷の変動による比抵抗の影響が大きいいため、従来、可能な限り急冷をする必要があると考えられてきたが、逆に急冷によるクラック等が発生し易く、歩留りの低下だけでなく急冷時の残留応力により半導体製造装置などへの加工中に割れるという問題を生じる。

このように比抵抗値が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合、厚みがある塊状の単結晶シリコンのサーマル・ドナー処理は極めて難しく、現状では添加したボロン濃度から算出される比抵

10

20

30

40

50

抗値の真値を得ることは困難であると言える。

【発明の開示】

この発明は、厚板やブロック材などの所要厚みを有したCZ法によるシリコン単結晶材料を目的とし、CZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の $\pm 10\%$ 以内でかつ $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以上を有する単結晶材料を、サーマルドナーが消去されかつクラックなどが生じないで得る製造方法の提供を目的としている。

発明者らは、サーマル・ドナーの発生温度領域と破断強度及び熱応力の関係を詳細に調査し、その発生領域は約 $400 \sim 550$ であり、この温度領域の冷却速度が $100 / \text{min}$ 以下の場合にサーマル・ドナーが発生することを知見した。

発明者らは、厚板やブロック材などのシリコン単結晶材料において、サーマルドナーを消去できかつクラックなどが生じない熱処理について鋭意検討した結果、サーマルドナーを消去する熱処理後の冷却時、少なくとも 550 から 400 までの範囲、最も広くは前熱処理完了温度から 350 の範囲を急冷し、急冷完了後の例えば 400 から室温までの冷却は前記急冷速度より遅くすることで、熱処理後の比抵抗測定値がCZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の $\pm 10\%$ 以内となり、またクラックなどが発生せず、前記目的が達成できることを知見し、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、

比抵抗が $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以上のSi単結晶材料を得るに際し、 550 以上、 800 以下の温度で 15 分以上保持する熱処理工程と、

前記熱処理完了温度から 350 の範囲のうち少なくとも 550 から 400 までの範囲を $2 / \text{sec}$ 以上とする急冷工程と、

前記急冷工程完了温度から室温までの範囲の冷却速度を $1 / \text{sec}$ 以下とする冷却工程とを有することを特徴とするシリコン単結晶材料の製造方法である。

また、この発明は、前記熱処理工程と、

前記熱処理完了温度から 350 の範囲のうち、 550 から 400 までの範囲を含む複数の温度範囲の冷却速度を $2 / \text{sec}$ 以上の多段階とする急冷工程と、

前記急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度を $1 / \text{sec}$ 以下とする冷却工程とを有することを特徴とするシリコン単結晶材料の製造方法である。

さらにこの発明は、比抵抗が $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以上、厚みが $5 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm}$ のシリコン単結晶材料であり、熱処理後の比抵抗測定値がCZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の $\pm 10\%$ 以内であることを特徴とするシリコン単結晶材料である。

【図面の簡単な説明】

図1は、シリコン(Si)の熱膨張係数の温度依存性を示すグラフであり、横軸は温度()、左縦軸はSi線形熱膨張係数($\alpha \times 10^{-6}$)、右縦軸は $d\alpha / dT$ ($\times 10^{-9}$)を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

発明者らは、前述のごとく、サーマル・ドナーの発生温度領域と破断強度及び熱応力の関係を詳細に調査してサーマル・ドナーの発生領域は約 $400 \sim 550$ であることを知見した。これは、図1に示すシリコンの熱膨張係数の温度依存性を示すグラフからも明かなように、上記のサーマルドナー発生領域における熱膨張係数の変化率はそれ以下に比べ小さいことが分かる。

また、発明者らは、破断応力はサーマルドナー発生領域の方が大きく、強度が強い、すなわちサーマルドナーキラー熱処理でクラックが発生するのはサーマルドナー発生領域ではなく、それ以下の温度領域であると考えた。

その結果、発明者らは、熱処理をサーマルドナー発生領域とそれ以下の温度領域に分け、冷却速度を変動させて最適化を図ることに着目し、サーマルドナーキラー処理後の冷却時、 550 から 400 までの範囲を急冷する第1次冷却工程、 400 から室温までを比較的ゆっくり冷却する第2次冷却工程を発明した。

この発明において、目的とするシリコン単結晶材料は、比抵抗が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1\times 10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上の特性を有する材料であり、また、いわゆる薄いシリコンウェーハではなく、材料の厚みが $5\text{mm}\sim 50\text{mm}$ 程度のものを対象とする。材料の直径は、特に限定はなく、現在 100mm 以上あるいは 300mm 以上が得られることから、いずれのサイズのものも採用することができる。

この発明において、 550 以上、 800 以下の温度で 15 分以上保持する熱処理工程は、サーマルドナーを消去する熱処理であり、保持する温度域は 550 未満では長時間保持してもサーマルドナーを消去することができず、 800 を超えると、新たな酸素析出物の生成などが懸念され比抵抗が変動する恐れがあるため、熱処理温度域は $550\sim 800$ の範囲であり、好ましくは $600\sim 700$ の範囲である。

10

保持時間は、サーマルドナーを消去するためには 15 分以上保持する必要があるが、好ましくは 30 分以上であるが、 60 分を超えると当該効果が飽和する傾向にあることから 60 分以下が好ましい。

前記の処理温度までの昇温方法、昇温速度は、特段限定されず、例えば 600 に保持する炉に当該材料を投入することもできるが、好ましくは炉に投入後、暫時昇温するとよい。熱処理雰囲気も特に限定されず、通常の大気中で処理することも可能である。

この発明において、前記のサーマルドナーを消去する熱処理後の冷却時、少なくとも 550 から 400 までの範囲、最も広くはサーマルドナーキラー熱処理温度から 350

までの範囲を急冷することを特徴とし、その冷却速度は 2 / sec 未満では、冷却中に再発生するサーマルドナーの濃度が増加するため、 2 / sec 以上、好ましくは 5 / sec 以上、さらには 10 / sec 以上とするが、あまり速すぎると一気に 350 以下となり、クラック等を招来するため、冷却速度は当該シリコン単結晶材料の大きさや冷却方法などに応じて適宜選定するとよい。

20

この発明において、急冷温度範囲を 550 から 400 、サーマルドナーキラー熱処理温度から 350 とするのは、サーマルドナーを消去することと、クラックやスリップを発生させないためには少なくとも 550 から 400 の範囲を急冷する必要があるが、さらに 400 を過ぎて 350 まで急冷することで同様効果を得ることが可能であるが、 350 を超える範囲まで急冷すると、かかる効果を喪失するために前記範囲とする。なお、前熱処理保持温度が 550 以上であり、 550 から 400 のコア範囲を急冷する場合、例えば 700 や 650 の保持温度から 550 まではコア範囲の急冷速度より遅い速度であっても、この発明の効果を得ることができる。

30

急冷方法としては、加熱炉外に取り出した後に圧空を吹きつける等の手段を採用することができ、他には、真空中でランプアニールによる加熱を行い、ランプ出力を急激に減少させることで実現できる。

また、先の熱処理温度は $550\sim 800$ の範囲で選定され、所定時間保持後に冷却を開始するが、熱処理工程完了後の保持温度は、急冷工程の冷却開始温度となるが、保持温度が 550 の場合は、 $550\sim 400$ 、あるいは $550\sim 350$ の範囲を急冷するとよく、また保持温度が 550 を超える場合、実施例に示すごとく 650 で保持された後、 $650\sim 400$ 、または $650\sim 350$ の範囲を例えば冷却速度 10 / sec 以上で急冷することができる。前述のごとく保持温度が 800 高温の場合は、その保持温度から所要の温度まで降温させた後、少なくとも $550\sim 400$ の範囲を 2 / sec 以上で急冷することができれば、該保持温度から 400 又は 350 までを多段に冷却することも可能である。

40

例えば、熱処理炉で所定時間保持後、被処理材料を炉外に取り出し、炉外でそのまま保持しあるいは別の降温炉などで所定温度まで降温させた後に、圧空を吹きつけたり、熱処理炉外に取り出して直ちに圧空を吹きつけるなど、種々の冷却、急冷方法を採用することができる。

この発明において、前記の少なくとも 550 から 400 までの範囲を 2 / sec 以上で急冷する工程が最も重要であり、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度は、急冷工程より遅い 1 / sec 以下とする冷却工程によって、 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以上のシリコ

50

ン単結晶材料の真値を得ることができ、かつスリップやクラックの発生を防ぐことが可能となる。

従って、急冷完了温度から室温までの範囲の冷却速度は、 1 / sec (60 / min) 以下であれば、 0.5 / sec (30 / min) はもちろん、 1 / min や 0.5 / min のごとくかなり遅い冷却速度等も採用できる。

急冷完了温度から室温までの冷却方法としては、圧空を吹きつけた急冷処理後、単に放置して冷却したり、 350 程度に保持した炉に戻して炉冷したり、あるいは保温炉で炉冷した後、炉外で放冷するなど、種々採用可能で、冷却速度も 1 / sec (60 / min) 以下であれば、多段階の冷却速度を採用することも可能である。

この発明において、前述の急冷工程と急冷より遅い冷却工程の大きく2段階の冷却工程を採用するが、これらの冷却雰囲気は、大気中で行うなど特に限定されるものでないが、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気が好ましく、ランプアニールによる場合は真空中とする必要がある。

10

【実施例】

【実施例1】

CZ法で育成された外径 350 mm のシリコン単結晶インゴットより切り出し、厚みが 5 mm 、 10 mm 、 20 mm 、 35 mm 、 50 mm の5種からなる外径 350 mm の円板部材(P型、面方位 $[100]$)を用意した。なお、上記シリコン単結晶インゴットからスライスした 1 mm 厚みのウェーハにサーマルドナー消去の熱処理を施した後の比抵抗値は $32.1 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

20

サーマルドナーを消去する熱処理として、 650 で 30 分保持する条件を採用し、通常の抵抗加熱炉を用い、室温で炉に挿入後に 650 まで昇温してこれを保持した。なお、雰囲気は、アルゴンガス雰囲気であった。

かかる熱処理を施した後、 650 からそれぞれ、 600 、 550 、 500 、 450 、 400 、 350 、 300 、 200 、 100 、 50 までの 10 種の各範囲を、冷却速度が 10 / sec 、 5 / sec 、 2 / sec 、 1 / sec で冷却する4種の第1冷却工程と、前記急冷完了温度から室温の 25 までの各範囲を、冷却速度が 2 / sec 、 1 / sec 、 0.5 / sec 、 1 / min 、 0.5 / min で冷却する5種の第2冷却工程を施した。

30

第1冷却工程の 2 / sec 以上の冷却速度の場合は加熱炉より取り出した円板部材に圧空量を調整して噴射し冷却を行い、また、第2冷却工程の 2 / sec の場合も同様で、冷却速度が 1 / sec 、 0.5 / sec の場合は雰囲気調整を行う放冷により、 1 / min 、 0.5 / min は炉を使用して実施した。

熱処理と2段階の冷却処理を行った後、各円板部材の比抵抗値を測定し、またクラック等の発生状況を観察した。

第1次と第2次冷却で共に 2 / sec 又は 1 / sec の冷却速度を採用した場合は、室温まで同じ速度で連続的に冷却を行ったことになるが、これらはいずれも材料にクラックが発生していた。また、第1次冷却速度が 1 / sec の場合は、第2次冷却速度にかかわらず、全て比抵抗値が大きく変動していた。

40

測定、観察結果を表1に示す。なお表1は、円板部材厚みが 20 mm 、第1冷却速度が 10 / sec 、第2冷却速度が 0.5 / sec の場合を示す。

表1より明らかなように、 650 から 400 、及び 650 から 350 の範囲を 10 / sec で冷却し、その後第2冷却速度した場合のみ、比抵抗値が前記ウェーハの比抵抗値の $\pm 10\%$ 以内でほとんど変動せずかつクラックやひびが発生していないことが分かる。

第1冷却速度 $\times$ 第2冷却速度が $5 \text{ / sec} \times 1 \text{ / sec}$ 、 $5 \text{ / sec} \times 0.5 \text{ / sec}$ 、 $5 \text{ / sec} \times 1 \text{ / min}$ 、 $5 \text{ / sec} \times 0.5 \text{ / min}$ 、 $2 \text{ / sec} \times 1 \text{ / sec}$ 、 $2 \text{ / sec} \times 0.5 \text{ / sec}$ 、 $2 \text{ / sec} \times 1 \text{ / min}$ 、 $2 \text{ / sec} \times 0.5 \text{ / min}$ 、のいずれの場合も表1と同傾向の結果が得られた。

50

次に、650 から炉冷した後、上記の第1次冷却の開始温度を、600、550、500、450 とし、それぞれ400 又は350 まで10 /sec で急冷し、その後、400 又は350 から室温まで1 /min で冷却し、得られた各円板部材の比抵抗値を測定し、またクラック等の発生状況を観察した。

その結果、急冷の開始温度が550、すなわち550 ~ 400 又は550 ~ 350 の場合は比抵抗値がほとんど変動しないが、他の開始温度では比抵抗値が変動していた。従って、650 から400 又は650 から350 までの急冷のごとく、必ず急冷時に550 を通過し400 あるいは350 まで実施される必要があることが分かる。

表1

	温度領域1	冷却速度1	温度領域2	冷却速度2	比抵抗	クラック
1	650~600	10°C/sec	600~	0.5°C/sec	782Ωcm	無し
2	650~550	10°C/sec	550~	0.5°C/sec	1000Ωcm	無し
3	650~500	10°C/sec	500~	0.5°C/sec	1200Ωcm	無し
4	650~450	10°C/sec	450~	0.5°C/sec	150Ωcm	無し
5	650~400	10°C/sec	400~	0.5°C/sec	32.3Ωcm	無し
6	650~350	10°C/sec	350~	0.5°C/sec	32.0Ωcm	無し
7	650~300	10°C/sec	300~	0.5°C/sec	31.8Ωcm	スリップ
8	650~200	10°C/sec	200~	0.5°C/sec	32.2Ωcm	有り
9	650~100	10°C/sec	100~	0.5°C/sec	32.3Ωcm	割れ
10	650~50	10°C/sec	50~	0.5°C/sec	32.3Ωcm	割れ

【実施例2】

実施例1において、厚みが35mm、50mmの2種の外径350mmの円板部材（P型、面方位[100]）を用い、サーマルドナーを消去する熱処理として、同じ抵抗加熱炉を用い、750 で30分保持する条件で実施した。

前記熱処理完了後、750 から550 までを5 /sec、550 から350 までを10 /sec の冷却速度で急冷した。次いで、350 から室温までを1 /min の冷却速度で冷却した。得られた各円板部材の比抵抗値を測定し、またクラック等の発生状況を観察した。

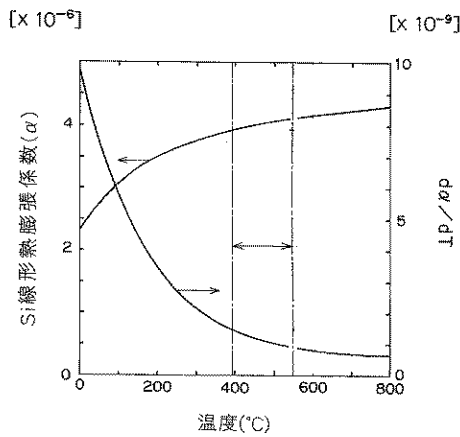
その結果、いずれの材料も比抵抗値がほとんど変動せず、かつクラックやひびなどの発生は認められない健全なものであった。

【産業上の利用可能性】

この発明によると、プラズマエッチャーの電極やその他の部品等に使用される厚板やブロック材などの所要厚みを有したCZ法によるシリコン単結晶材料を得るに際し、サーマルドナーキラー処理後に、特定温度範囲の急冷とそれより遅い2段階の冷却工程を実施するという、簡単な方法により、CZ法育成後の試料から特定された比抵抗値の±10%以内でかつ10Ω・cm以上の特性を有し、かつサーマルドナーが消去され、製造時や使用時にクラックなどが生じない、極めて健全なシリコン単結晶材料を容易に得ることが可能となる。

【図 1】

図1



【手続補正書】

【提出日】平成15年6月20日(2003.6.20)

【手続補正 0 0 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 9】比抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、酸素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、直径 100 mm 以上、厚みが $5 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm}$ の CZ 法で育成された Si 単結晶材料であり、比抵抗測定値が、同じ履歴のインゴットより切り出された厚み 1 mm の Si 単結晶ウェーハにサーマルドナー消去の熱処理を施した後に測定した比抵抗値の $\pm 10\%$ 以内であり、かつクラックがないシリコン単結晶材料。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP02/06654
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C30B29/06		
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) Int.Cl. ⁷ C30B1/00-35/00, H01L21/322		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE, WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 391709 A2 (Nippon Steel Corp. et al.), 10 October, 1990 (10.10.90), Claims 1 to 10; table 3 & JP 2-263793 A & US 5373804 A	9 1-8
A	JP 59-190300 A (Hitachi, Ltd.), 29 October, 1984 (29.10.84), (Family: none)	1-8
A	US 5449883 A (Mitsubishi Materials Corp. et al.), 12 September, 1995 (12.09.95), & JP 6-104269 A & EP 582039 A1	1-8
A	JP 9-283495 A (Sony Corp.), 31 October, 1997 (31.10.97), (Family: none)	1-8
☒ 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 document 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 26 July, 2002 (26.07.02)		Date of mailing of the international search report 06 August, 2002 (06.08.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06654

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6086670 A (Sumitomo Sitix Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), & JP 11-186121 A	9
A	JP 5-208892 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 20 August, 1993 (20.08.93), (Family: none)	9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO2/06654	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B29/06			
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 (IPC)) Int. Cl. C30B1/00-35/00, H01L21/322			
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE, WPI			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号	
X A	EP 391709 A2 (NIPPON STEEL CORPORATION 外1名) 1990.10.10 請求項1-10, 表3 & JP 2-263793 A & US 5373804 A	9 1-8	
A	JP 59-190300 A (株式会社日立製作所) 1984.10.29 (ファミリーなし)	1-8	
A	US 5449883 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION 外1名) 1995.09.12 & JP 6-104269 A & EP 582039 A1	1-8	
☒ 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 「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 26.07.02		国際調査報告の発送日 06.08.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 平塚 政宏 (印) 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO2/06654
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 請求の範囲の番号
A	JP 9-283495 A (ソニー株式会社) 1997.10.31 (ファミリーなし)	1-8
A	US 6086670 A (SUMITOMO SITIX CORPORATION) 2000.07.11 & JP 11-186121 A	9
A	JP 5-208892 A (信越半導体株式会社) 1993.08.20 (ファミリーなし)	9

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。