

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-531380

(P2014-531380A)

(43) 公表日 平成26年11月27日(2014.11.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/02 (2006.01)	CO1B 33/02	Z 4G072
HO1L 21/66 (2006.01)	HO1L 21/66	L 4M106

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2014-522126 (P2014-522126)
 (86) (22) 出願日 平成24年7月20日 (2012. 7. 20)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年3月24日 (2014. 3. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2012/000298
 (87) 国際公開番号 W02013/014341
 (87) 国際公開日 平成25年1月31日 (2013. 1. 31)
 (31) 優先権主張番号 11/02355
 (32) 優先日 平成23年7月27日 (2011. 7. 27)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 510225292
 コミサリア ア レネルジー アトミック
 エ オ ゼネルジー アルテルナティブ
 COMMISSARIAT A L' EN
 ERGIE ATOMIQUE ET A
 UX ENERGIES ALTERNA
 TIVES
 フランス, パリ エフー75015, リュ
 ー ルブラン 25, パティマン ル ポ
 ナン デ
 Batiment Le Ponant
 D, 25 rue Leblanc, F-
 75015 Paris, FRANCE
 (74) 代理人 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 補償シリコンサンプルのドーパント含有量の特定

(57) 【要約】

シリコンサンプル中のドーパント不純物の濃度を特定する方法は、ドナー型ドーパント不純物およびアクセプタ型ドーパント不純物を含んでなるシリコンインゴットの提供する工程と、インゴットの複数の部分を、フッ化水素酸、硝酸、および酢酸に基づく化学処理に供して、これらの部分のうち、第一の導電型と第二の導電型との間の遷移に対応する1つの部分に欠陥を出現させることによって、第一の導電型と逆の第二の導電型との間の遷移が発生するインゴットの第一の領域の位置を特定する工程 (F 1) と、第一の領域とは異なるインゴットの第二の領域中の遊離電荷キャリアの濃度を測定する工程 (F 2) と、第一の領域の位置およびインゴットの第二の領域中の遊離電荷キャリアの濃度から、サンプル中のドーパント不純物の濃度を特定する工程 (F 3) と、を含む。

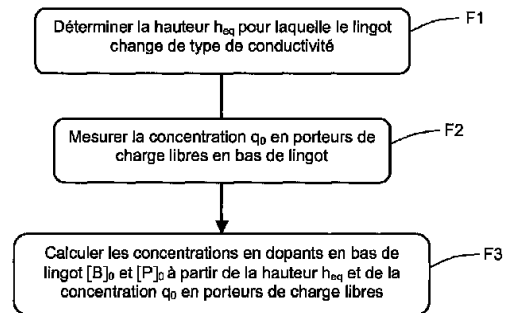


FIG. 2

F1 Determining the height h_{mq} at which the ingot changes conductivity type
 F2 Measuring the concentration q_0 of free charge carriers at the bottom of the ingot
 F3 Calculating the concentrations of dopant impurities at the bottom of the ingot $[B]_0$ and $[P]_0$ using the height h_{mq} and the concentration q_0 of free charge carriers

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンサンプル中のドーパント不純物の濃度 (N_A 、 N_D) を特定する方法であって、以下の工程：

- ドナー型ドーパント不純物およびアクセプタ型ドーパント不純物を含んでなるシリコンインゴットを提供する工程と、

- 第一の導電型と逆の第二の導電型との間の遷移が発生する前記インゴットの第一の領域の位置 ($h_{e,q}$) を、前記インゴットの複数の部分を、フッ化水素酸、硝酸、および酢酸またはリン酸に基づく化学処理に供して、前記部分のうち、前記第一の導電型と前記第二の導電型との間の前記遷移に対応する 1 つの部分に欠陥を出現させることによって特定する工程 (F1) と、

- 前記第一の領域とは異なる前記インゴットの第二の領域中の遊離電荷キャリア濃度 (q) を測定する工程 (F2) と、

- 前記第一の領域の前記位置 ($h_{e,q}$) および前記インゴットの前記第二の領域中の前記遊離電荷キャリア濃度 (q) から、前記サンプル中の前記ドーパント不純物の濃度 (N_A 、 N_D) を特定する工程 (F3) と、

を含んでなる方法。

10

【請求項 2】

- 前記シリコンインゴットをダイシングして、複数のウェハ ($P1$ 、 $P2$ 、 $P3$) とする工程と、

- 前記ウェハを前記化学処理に供する工程と、

- 前記欠陥を示す前記ウェハ ($P2$) の前記インゴット中での位置 ($h_{e,q}$) を特定する工程と、

を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

前記化学処理が、水、酢酸、フッ化水素酸、および硝酸によって形成される化学浴中にて実施される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記化学処理が、49%のフッ化水素酸の体積 1 に対して、99%の酢酸溶液の体積 3 および 70%の硝酸溶液の体積 3 を含んでなる化学浴中にて実施される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンサンプル中の、より詳細には、光起電力産業用に設計されたインゴット中の、ドーパント含有量の特定に関する。

【背景技術】

【0002】

高純度金属級シリコン (UMG Si) は、一般的に、ドーパント不純物について補償状態にある。シリコンは、電子アクセプタおよびドナーの両方の型のドーパント不純物を含有する場合に、補償されているとされる。

40

【0003】

アクセプタドーパントの濃度 N_A およびドナードーパントの濃度 N_D に応じて、複数の補償レベルを定めることができ、完全な補償は、 $N_A = N_D$ にて得られる。通常、アクセプタ型の不純物は、ホウ素原子であり、ドナー型の不純物は、リン原子である。

【0004】

図 1 は、金属級シリコンインゴットの位置 h に対するホウ素濃度 $[B]$ およびリン濃度 $[P]$ を表す。

【0005】

両型の不純物が同時に存在することから、このシリコンの導電型は、より高い濃度を有

50

する方の不純物によって決定される。インゴットの最下部分（低 h ）では、ホウ素原子の濃度がリン原子の濃度よりも大きく、この場合、シリコンは、 p 導電型である。他方、上部分では、リン濃度がホウ素濃度を上回っている。この場合、シリコンは、 n 導電型である。

【0006】

高さ $h_{e,q}$ では、従って、インゴットは、導電型の変化を示し、図1の例では p 型から n 型である。この高さでは、ホウ素とリンの濃度が等しく ($[B]_{h_{e,q}} = [P]_{h_{e,q}}$)、これは、シリコンが完全に補償されていることを意味する。

【0007】

UMG Si ウェハから光起電力セルを作製するには、ドーパント含有量の厳格な制御が必要である。アクセプタドーパントおよびドナードーパントの濃度は、実際、変換効率などのセルの電気的特性に影響を与える。

10

【0008】

従って、特に追加の精製工程が必要かどうかを判断するために、シリコンインゴット中のドーパント濃度を知ることは重要であると考えられる。また、インゴットを製造するために用いられるシリコン供給原料中のドーパント濃度を知ることも有用である。そして、この情報により、光起電力セルの製造方法を最適化することが可能となる。

【0009】

ドーパント濃度の特定は、一般的には、シリコンインゴットの供給業者により、その結晶化完了時に行われる。種々の異なる技術が用いられ得る。

20

【0010】

特許文献1の特許出願には、補償シリコンインゴット中のドーパント濃度を特定するための方法が記載されている。インゴットの高さ全体にわたる電気抵抗率が測定され、 p 型導電性と n 型導電性との間の遷移が検出される。この遷移が、実際には、抵抗率のピークをもたらす。次に、接合部での抵抗率の値および実験による関係から、 $p-n$ 接合部におけるホウ素およびリンの濃度が算出される。次に、インゴット全体のドーパント濃度が、シェイルの式 (Scheil's equation) により、そこから差し引かれてよい。

【0011】

非特許文献1には、ドーパント濃度を特定するための別の技術が記載されている。導電型が変化する高さ $h_{e,q}$ がまず特定される。次に、特許文献1のように、電気抵抗率が測定される。しかし、それは、 $p-n$ 遷移部ではなく、インゴットの下端部、すなわち固化開始部分に相当する領域にて測定される。パラメータ $h_{e,q}$ および β は、次に、シェイルの式に代入され、インゴット中の濃度プロファイルが特定される。

30

【0012】

抵抗率測定に基づくこれらの技術は、しかし、満足されるものではない。実際、これらの技術で得られたドーパント濃度値と予想値の間には大きな相違が見られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】CA 2 6 7 3 6 2 1

40

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】"Segregation and crystallization of purified metallurgical grade silicon: Influence of process parameters on yield and solar cell efficiency" (B. Drevet et al., 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, 2010)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

補償シリコンインゴット中のドーパント不純物の濃度を特定するための、正確かつ容易

50

に実施される方法を提供することが必要とされていることが分かる。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この必要性は、以下の工程：

- ドナー型ドーパント不純物およびアクセプタ型ドーパント不純物を含んでなるシリコンインゴットを提供する工程と、
 - インゴットの複数の部分を、フッ化水素酸、硝酸、および酢酸またはリン酸に基づく化学処理に供して、これらの部分のうち、第一の導電型と第二の導電型との間の遷移に対応する1つの部分に欠陥を出現させることによって、第一の導電型と逆の第二の導電型との間の遷移が発生するインゴットの第一の領域の位置を特定する工程と、
 - 第一の領域とは異なるインゴットの第二の領域中の遊離電荷キャリア濃度を測定する工程と、
 - 第一の領域の位置およびインゴットの第二の領域中の遊離電荷キャリア濃度から、サンプル中のドーパント不純物の濃度を特定する工程と、
- によって満足される傾向にある。

10

【0017】

開発によると、シリコンインゴットは、複数のウェハにダイシングされ、これらのウェハが化学処理に供され、欠陥を示すウェハのインゴット中での位置が特定される。

【0018】

この方法の別の選択肢としての実施形態では、シリコンインゴットは、ホウ素原子および酸素原子を含んでなり、p 導電型であるインゴットの第二の領域中の遊離電荷キャリアの濃度は、電荷キャリアの寿命時間の変動を露光下にてモニタリングすることによって得られる。

20

【0019】

その他の利点および特徴は、単に限定されない例としての目的で与えられ、添付の図面によって代表される本発明の特定の実施形態の以下の記述から、より明確に明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】上述した図1は、補償シリコンインゴットに沿った従来のドーパント濃度プロファイルを表す。

30

【図2】図2は、本発明の好ましい実施形態に従う、インゴット中のドーパント濃度を特定する方法の工程を表す。

【図3】図3は、シリコンインゴットに沿った電気抵抗率を表す。

【図4】図4は、化学研磨工程後の、シリコンインゴットから得られた種々のウェハを表す。

【図5】図5は、露光時間に対する、露光下でのインゴット中の電荷キャリアの寿命時間を表す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

40

抵抗率の測定ではなく、電荷キャリア濃度 q の測定に基づいて、補償シリコンサンプル中のドーパント不純物の濃度を特定するための方法が、本明細書にて提案される。濃度 q は、ホール効果、フーリエ変換赤外線分光 (FTIR)、C-V 特性の測定、または露光下における電荷キャリアの寿命時間を用いる技術によって測定される。濃度 q 、およびインゴット中の p-n 遷移部 (または場合によっては n-p 遷移部) の位置 h_q から、サンプルのアクセプタおよびドナードーパント濃度を正確に算出することができる。

【0022】

定義上、シリコンインゴットは、アクセプタ型およびドナー型のドーパント不純物を含んでなる。ドーパント不純物は、単一の原子から構成されていても、または熱ドナーなどの (複合的な) 原子のクラスターから構成されていてもよい。以下の記述では、アクセプ

50

タ型不純物としてはホウ素原子、およびドナー型不純物としてはリン原子である例を取り上げる。しかし、砒素、ガリウム、アンチモン、インジウムなどのその他のドーパントも想定され得る。

【0023】

インゴットは、好ましくは、チョコラルスキー法によって引き上げられる。固化開始部分に相当する領域は、以降、「インゴットの最下部」または「インゴットの基底部」と称され、高さは、固化軸に沿ったインゴットの寸法を示す。特に、 $p-n$ 遷移部の高さ $h_{e,q}$ は、インゴットの最下部に対して算出され、その全高さのパーセント（相対高さ）として表される。

【0024】

図2は、特定するための方法の好ましい実施形態の工程を表す。

10

【0025】

第一の工程 F1 にて、インゴットの高さ $h_{e,q}$ は、 p 型から n 型を例とする導電型の変化が見られる高さとして特定される（図1）。 $p-n$ 遷移の検出を可能とするいくつかの技術について、以下で詳細に記載する。

【0026】

第一の技術は、インゴットの種々の高さにて電気抵抗率を測定することから成る。

【0027】

図3は、補償シリコンインゴットにおける、相対高さに対する電気抵抗率の測定の例である。抵抗率ピークは、インゴットの全高さの約76%の位置で現れている。

20

【0028】

このピークは、シリコンが完全に補償されている場合に得られる導電型の変化に帰することができる。実際、リン濃度 $[P]$ が次第にホウ素濃度 $[B]$ に近づくに従って（図1）、遊離電荷キャリアの数はゼロへと向かう。これは、リン原子によって供与される電子が、ホウ素原子によって供与されるホールを補償することに起因する。そして、抵抗率は大きく上昇する。 $[B]_{h_{e,q}} = [P]_{h_{e,q}}$ である平衡状態に到達した後、電荷キャリア（電子）の数が増加するに従って、抵抗率は低下する。

【0029】

従って、抵抗率ピークの横座標は、インゴットにおける導電型変化の位置 $h_{e,q}$ に対応する。この例では、 $h_{e,q}$ は76%に等しい。

30

【0030】

抵抗率測定は、4点プローブ法、または誘導結合を例とする非接触法により、簡便な方法で実施することができる。

【0031】

第二の技術は、インゴットの高さ全体にわたって、導電型を直接測定することから成る。導電型の特定は、表面光電圧（SPV）測定法に基づいている。そのような測定の原理は、以下の通りである。レーザーが、インゴットの表面に周期的に適用され、それによって、電子ホール対が一時的に発生する。インゴットの表面とプローブとの間の容量結合により、表面電圧の特定が可能となる。

【0032】

照射下での表面電位と暗下での表面電位との間の相違、より詳細にはこの相違の徴候により、インゴットの試験領域における導電型を特定することができる。SPV法による導電型の測定は、例えば、SEMILAB社から販売されている装置PN100によって行われる。

40

【0033】

図3のインゴットの場合、導電型の測定により、 p 型から n 型への変化が、インゴットの全高さの約76%の位置であることが示される。

【0034】

化学研磨に基づく別の技術を用いて、チョコラルスキー法によって得られた単結晶シリコンインゴットにおける $h_{e,q}$ を特定することができる。インゴットの複数の部分を、酢

50

酸 (CH_3COOH)、フッ化水素酸 (HF)、および硝酸 (HNO_3) を含有する浴へ浸漬する。処理時間は、浴の温度に応じて変動する。1分から10分より成ることが好ましい。例として、化学浴は、49%のフッ化水素酸の体積1に対して、99%の酢酸溶液の体積3および70%の硝酸溶液の体積3を含んでなる。また、リン酸 (H_3PO_4) を酢酸の代わりとしてもよい。

【0035】

発明者らは、このような工程の完了後、インゴットの抵抗率が最も高い部分、すなわち、 $p \rightarrow n$ 遷移が起こる部分が、スワール (swirls) と称される同心状の円または楕円の形状の結晶欠陥を示すことを観察した。そしてインゴットのこの領域の位置が、高さ $h_{e,q}$ に対応する。

10

【0036】

有利には、インゴットは、例えばダイヤモンドソーを用いて、複数のウェハへとダイシングされ、次にこのウェハが、化学処理に供される。

【0037】

図4は、化学研磨工程を経たウェハの3枚の写真を含む。中央のウェハP2が、表面に結晶欠陥を示していることを観察することができる。ウェハP2は、従って、インゴットの遷移領域から得られたものである。ウェハP1およびP3は、それぞれ、導電型の変化の前および後に位置するインゴットの領域を代表するものである。

【0038】

化学浴は、好ましくは、上述の3種類の酸のみを含有する水溶液である。すなわち、これは、水、硝酸、フッ化水素酸、および酢酸またはリン酸によって形成される。金属などのその他のいずれの化学種も含まない浴を用いることで、特定の用途 (特に、光起電力) への使用を不可能とってしまうシリコンウェハの汚染が防止される。

20

【0039】

図2の工程F2では、電荷キャリア濃度 q_0 が、遷移領域とは異なるインゴットの領域にて測定される。この好ましい実施形態では、測定は、インゴットの基底部分で実施され、このことによって、続いて行われるドーパント濃度の算出 (工程F3) が簡便となる。種々の技術を用いることができる。

【0040】

論文 "Electron and hole mobility reduction and Hall factor in phosphorus-compensated p-type silicon" (F.E. Rougieux et al., Journal of Applied Physics 108, 013706, 2010) にて用いられているホール効果による測定では、補償シリコンサンプル中の電荷キャリア濃度 q_0 を特定することができる。

30

【0041】

この技術では、まず、シリコンサンプルの調製が必要である。例えば、厚さ約 $450 \mu\text{m}$ のシリコンウェハが、インゴットの最下端部から取り出される。次に、 $10 \times 10 \text{mm}^2$ の表面を有するバーが、レーザーによってウェハから切り出される。4つのInGa電気接点が、バーの側面に形成される。

【0042】

ホール効果による測定は、好ましくは、周囲温度にて実施される。これにより、ホールキャリア濃度 $q_{0,H}$ を得ることができ、それによって、以下の関係を用いて q_0 を算出することができる。

40

【数1】

$$q_0 = r_H \times q_{0,H}$$

【 0 0 4 3 】

上述の論文から得たホール因子 r_H は、補償シリコンにおいて、0.71におよそ等しい。

【 0 0 4 4 】

図3に対応するインゴットでは、得られた q_{0H} の値は、約 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、すなわち、インゴットの最下部における電荷キャリア濃度 q_0 は、約 $9.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。

【 0 0 4 5 】

別の選択肢として、電荷キャリア濃度 q_0 は、フーリエ変換赤外線分光 (FTIR) によって測定することもできる。FTIR技術は、シリコンにおける赤外線の吸収を、この赤外線の波長 に対して測定するものである。ドーパント不純物、ならびに電荷キャリアが、この吸収に寄与する。しかし、論文 "Doping concentration and mobility in compensated material: comparison of different determination methods" (J. Geilker et al., 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, 2010) には、電荷キャリアによる吸収が、 $\frac{1}{q_0}$ および q_0^2 の関数として変動することが示されている。従って、FTIRスペクトル上の吸収を測定することにより、 q_0 の値をそこから推定することができる。

10

【 0 0 4 6 】

ホール効果による測定とは異なり、FTIR測定は、非接触であり、シリコンインゴット上に直接適用することができる。

20

【 0 0 4 7 】

濃度 q_0 はまた、C-V (容量-電圧) 測定法によって特定することもできる。この測定には、インゴットの最下部から取られたシリコンサンプルの調製が必要である。例えば金属製であるゲートがサンプル上に堆積されて、MOS容量が作り出される。次に、電気容量が、ゲートに印加された電圧に従って測定される。論文 "Determination of the base dopant concentration of large area crystalline silicon solar cells" (D. Hinken et al., 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, 2010) に記載のように、容量 C (V) の二乗の導関数は、 q_0 に比例する：

【 0 0 4 8 】

【 数 2 】

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{C^2} \right)}{\partial V} \propto q_0$$

30

【 0 0 4 9 】

Vに対する $1/C^2$ のプロットの傾きを測定することにより、 q_0 を特定することができる。

40

【 0 0 5 0 】

酸素原子を含んでなるホウ素ドーピングインゴットの場合、インゴットの最下部を照射することによってホウ素-酸素複合体を活性化することから成る最後の技術が、 q_0 の特定のために想定され得る。光子の形態でのエネルギーの入力は、実際に、結晶化が起こる際に形成される複合体の空間的配置を改変する。

【 0 0 5 1 】

q_0 の特定は、これらのホウ素-酸素複合体の照射下における活性化速度を表すモデルの使用を含む。このモデルは以下の通りである。

【 0 0 5 2 】

50

論文 "Kinetics of the electronically stimulated formation of a boron-oxygen complex in crystalline silicon" (D.W. Palmer et al., Physical Review B 76, 035210, 2007) には、結晶シリコン中で活性化されたホウ素 酸素複合体の濃度 N_{rel}^* が、露光時間 t の指数関数として変動することが示されている：

【 0 0 5 3 】

【 数 3 】

$$N_{rel}^*(t) = \exp(-R_{gen}t) \quad (1)$$

10

【 0 0 5 4 】

R_{gen} は、これらの複合体の発生速度であり、以下の関係式で与えられる：

【 0 0 5 5 】

【 数 4 】

$$R_{gen} = \kappa_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2)$$

20

【 0 0 5 6 】

E_a は、活性化エネルギー ($E_a = 0.47 \text{ eV}$)、 k_B は、ボルツマン定数、 T は、インゴットの温度 (単位はケルビン) である。

【 0 0 5 7 】

ホウ素のみでドーピングされたシリコンの場合、Palmer et al. の論文によると、項 κ_0 は、ホウ素原子の濃度の二乗に比例する ($\kappa_0 = A \cdot [B]_0^2$)。

【 0 0 5 8 】

他方、補償シリコンの場合、ホウ素原子の濃度 $[B]_0$ は、正味のドーピング、すなわち、ホウ素とリンとの濃度の差、 $[B]_0 - [P]_0$ に置き換える必要がある。この正味のドーピングは、電荷キャリア濃度 q_0 と同等である。

30

【 0 0 5 9 】

そして、ホウ素 酸素複合体の発生速度 R_{gen} と電荷キャリア濃度 q_0 との間の関係を、そこから推定することができる：

【 0 0 6 0 】

【 数 5 】

$$R_{gen} = A \cdot q_0^2 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

40

【 0 0 6 1 】

A は、 $5.03 \times 10^{-29} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^6$ に等しい定数である。

【 0 0 6 2 】

従って、 q_0 の特定のために、任意の時点でのホウ素 酸素複合体の濃度 N_{rel}^* が測定され、続いて関係式 (1) および (2) が用いられる。

【 0 0 6 3 】

濃度 N_{rel}^* は、経時での電荷キャリアの寿命時間 τ の変動を測定することによって得ることができる。 N_{rel}^* および τ は、実際は、以下の関係式で関連付けられ：

【 0 0 6 4 】

50

【数 6】

$$N_{rel}^*(t) = \frac{N^*(\infty) - N^*(t)}{N^*(\infty)} \quad (4)$$

および

【数 7】

$$N^*(t) = \frac{1}{\tau(t)} - \frac{1}{\tau_0} \quad (5)$$

10

式中、 τ_0 は、露光前のキャリアの寿命時間であり、 $N^*(\infty)$ は、 $N^*(t)$ の限界（最大）値、すなわち、すべての複合体が活性化された場合のホウ素 酸素複合体の濃度である。 N_{rel}^* は、実際は、ホウ素 酸素複合体の相対濃度である。

【0065】

寿命時間測定は、好ましくは、IC Q s s P C 技術、IC P C D 技術、または μ W P C D 技術によって実施される。これらの技術は、従来からのものであり、本出願において詳細に取り扱わない。

20

【0066】

シリコンインゴットは、好ましくは、強度が $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$ から $10 \text{ W} / \text{cm}^2$ より成る白色光に供され、インゴットの温度は、 0 から 100 より成る。白色光源は、例えば、ハロゲンランプまたはキセノンランプである。

【0067】

図5は、シリコンインゴットの最下部における、白色光への露光時間に対するキャリアの寿命時間のプロットである。この例では、シリコンの温度は、 52.3 であり、光の強度は、約 $0.05 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ である。

【0068】

30

この曲線プロットから、ホウ素 酸素複合体の相対濃度 N_{rel}^* を算出し、そこから濃度 q_0 を推定することが可能である（関係式1から5）。この技術によって得られた q_0 の値は、約 $6.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0069】

光照射下でのキャリアの寿命時間のモニタリングは、図5の場合のように連続的であってよく、または、ウェハもしくはインゴットが、2つの寿命時間測定期間の間の停止期間にわたって暗下に置かれる限りにおいて、非連続的であってもよい。

【0070】

別の選択肢としての実施形態では、濃度 N_{rel}^* は、電荷キャリアの拡散長 L_D の測定によって特定され、それは、その寿命時間に直接依存する：

40

【0071】

【数 8】

$$\tau(t) = \frac{\mu}{L_D^2(t)}$$

【0072】

L_D の値は、レーザー光誘起電流（LBIC）マッピングから得ることができる。項 μ

50

は、サンプル中のキャリアの移動度である。しかし、式(4)にて簡約されるため、それが既知である必要はない。

【0073】

寿命時間または拡散長の測定を介するホウ素 酸素複合体の活性化に関連する技術は、簡便に実施される。実際、ホール効果による測定とは異なり、サンプル調製の必要はまったくなくない。さらに、これは非接触であり、従って、インゴットのp型領域へ直接適用することができる。

【0074】

好ましくは、インゴットは、ドーパント(ドナーおよびアクセプタ)ならびに酸素以外の不純物を含まない。特に、インゴットが鉄を含まないことが有利である。

10

【0075】

上述の濃度 q_0 を特定するための技術は(工程F2)、高さ h_{eq} を特定するための技術(F1)のうちのいずれの1つと共に用いることも可能である。工程F2はまた、工程F1の前に実施することも可能である。

【0076】

図2の工程F3は、工程F1で特定された高さ h_{eq} および工程F2で測定された濃度 q_0 から、インゴットの最下部のホウ素およびリンの濃度を算出することに対応する。この算出は、以下に示す形でインゴット中のホウ素およびリンの濃度の変動を表すものであるシェイル ガリバー則(Scheil-Gulliver's law)に基づいている。

【0077】

20

【数9】

$$[B]_h = [B]_0(1-h)^{k_B-1} \quad (6)$$

【数10】

$$[P]_h = [P]_0(1-h)^{k_P-1} \quad (7)$$

30

【0078】

$[B]_h$ および $[P]_h$ は、インゴットの任意の高さ h におけるホウ素とリンの濃度である。 $[B]_0$ および $[P]_0$ は、インゴットの最下部におけるホウ素とリンの濃度を示す。最後に、 k_B および k_P は、それぞれ、ホウ素およびリンの分配係数(sharing coefficients)であり、偏析係数とも称される(k_B 、 $k_P < 1$)

【0079】

高さ h_{eq} では、シリコンは完全に補償されている。そこから、以下の関係式が推定される：

【0080】

40

【数11】

$$[B]_{h_{eq}} = [P]_{h_{eq}} \quad (8)$$

【0081】

$[B]_{h_{eq}}$ および $[P]_{h_{eq}}$ を、式(6)および(7)で置き換えると、関係式(8)は、以下のようなになる：

【0082】

50

【数 1 2】

$$[B]_0(1-h_{eq})^{k_B-1} = [P]_0(1-h_{eq})^{k_P-1} \quad (9)$$

【0083】

さらに、インゴットの最下部におけるホウ素の濃度 $[B]_0$ およびリンの濃度 $[P]_0$ は、以下の関係式で関連付けられる：

【数 1 3】

$$[B]_0 - [P]_0 = q_0 \quad (10)$$

10

【0084】

関係式 (10) は、インゴットの最下部が p 型である場合に有効である。リンおよびガリウムによって例えば得られる n 型の場合、逆の関係式が得られる：

【数 1 4】

$$[P]_0 - [B]_0 = q_0 \quad (10')$$

20

【0085】

方程式 (9) および (10) の系を解くことによって、 h_{eq} および q_0 の関数としての $[B]_0$ および $[P]_0$ の濃度の式が得られる。

【0086】

【数 1 5】

$$[B]_0 = \frac{q_0(1-h_{eq})^{k_P-1}}{(1-h_{eq})^{k_P-1} - (1-h_{eq})^{k_B-1}} \quad (11)$$

30

【数 1 6】

$$[P]_0 = [B]_0 - q_0 \quad (12)$$

40

【0087】

従って、関係式 (11) および (12) は、p-n 遷移の高さ h_{eq} および電荷キャリア濃度 q_0 から、インゴットの最下部におけるホウ素およびリンの濃度の算出を可能とするものである。そして、インゴット全体のドーパント濃度は、関係式 (7) および (8) によって算出することができる。

【0088】

さらに、インゴットの引き上げに用いられるシリコン供給原料中の初期ホウ素およびリン濃度を直接算出することも可能である。 $[B]_c$ および $[P]_c$ で記されるこれらの濃度は、関係式 (11) および (12) より、以下の方法で推定される：

【0089】

50

【数 17】

$$[B]_C = \frac{[B]_0}{k_B} = \frac{1}{k_B} \frac{q_0(1-h_{eq})^{k_P-1}}{(1-h_{eq})^{k_P-1} - (1-h_{eq})^{k_B-1}} \quad (13)$$

【数 18】

$$[P]_C = \frac{[P]_0}{k_P} = \frac{k_B[B]_C - q_0}{k_P} \quad (14)$$

【0090】

インゴットの最下部が n 型である場合、関係式(11)から(14)の q_0 は、関係式(10')に従って、 $-q_0$ に置き換えられる。

【0091】

式(11)から(14)は、すべてのアクセプタおよびドナーについて作り出すことができる。アクセプタドーパントの濃度 N_A およびドナードーパントの濃度 N_D を特定するためには、単にホウ素およびリンの分配係数 (sharing coefficients) k_B および k_P を、用いられるアクセプタおよびドナードーパントの係数 k_A および k_D に置き換える必要があるだけである。

【0092】

以下の表1は、これまでに得られた h_{eq} および q_0 を示す。インゴットの最下部でのホウ素およびリンの濃度 $[B]_0$ および $[P]_0$ は、上記で想定された q_0 を特定するための3つの技術のうち2つ、ホール効果およびホウ素 酸素複合体の活性化速度のモニタリング(表中「LID」で示す)について、関係式(11)および(12)を用いて算出した。比較のために、表1は、 $[B]_0$ および $[P]_0$ 濃度の予測値(レファレンスサンプル)、ならびに先行技術の方法(抵抗率)で得られた値も示す。

【0093】

【表1】

	h_{eq} (%)	q_0 (cm^{-3})	$[B]_0$ (cm^{-3})	$[P]_0$ (cm^{-3})
予測値			2.6×10^{17}	1.2×10^{17}
ホール効果	76	9.3×10^{16}	1.9×10^{17}	1.0×10^{17}
LID	76	6.3×10^{16}	1.3×10^{17}	7.0×10^{16}
抵抗率	76	4.9×10^{16}	1.0×10^{17}	5.4×10^{16}

【0094】

図2の方法(ホール効果、LID)によって得られたドーパント濃度の値は、先行技術の方法で得られたものよりも予測値に近いことが分かる。従って、工程F3の計算を実施する際に抵抗率を用いないことにより、補償シリコンインゴット中のホウ素濃度およびリン濃度の正確な値が得られる。

【0095】

ドーパント含有量を特定するための方法を、インゴットの最下部における電荷キャリア濃度(q_0)の測定に関連して記載した。しかし、この濃度は、インゴットのいずれの領域においても特定することができる(q)。その場合、方程式(6)から(14)はそれ

10

20

30

40

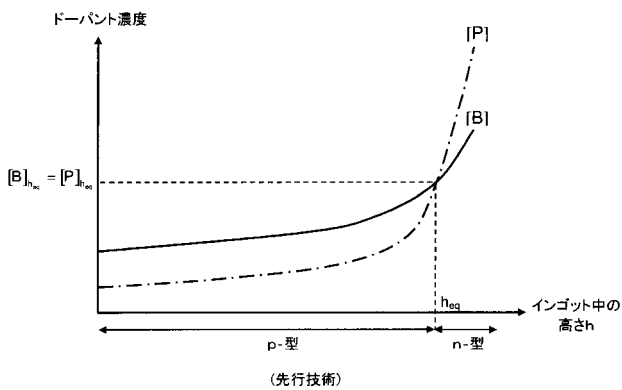
50

に応じて改変される。

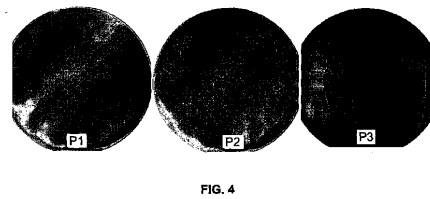
【 0 0 9 6 】

この方法を、単一の種類のアクセプタドーパント、ホウ素、および単一の種類のドナードーパント、リン、について記載した。しかし、複数種類のアクセプタドーパントおよび複数種類のドナードーパントを用いることもできる。その場合、 n 個の方程式による系が得られることになる（ n は、未知要素の数、すなわち、異なるドーパントの数である）。この方程式を解くために、電荷キャリア濃度 q の測定が、インゴットの異なる高さにて、 $n - 1$ 回行われ、1回の測定は、ドーパント濃度の平衡（ p 型ドーパント濃度の合計 = n 型ドーパント濃度の合計）が得られる高さ h_{eq} で行われる。

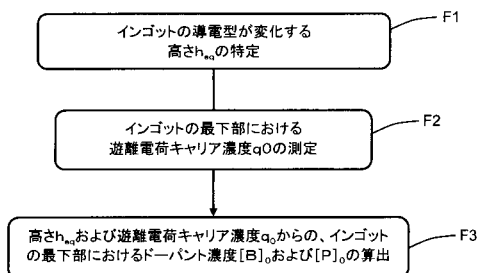
【 図 1 】



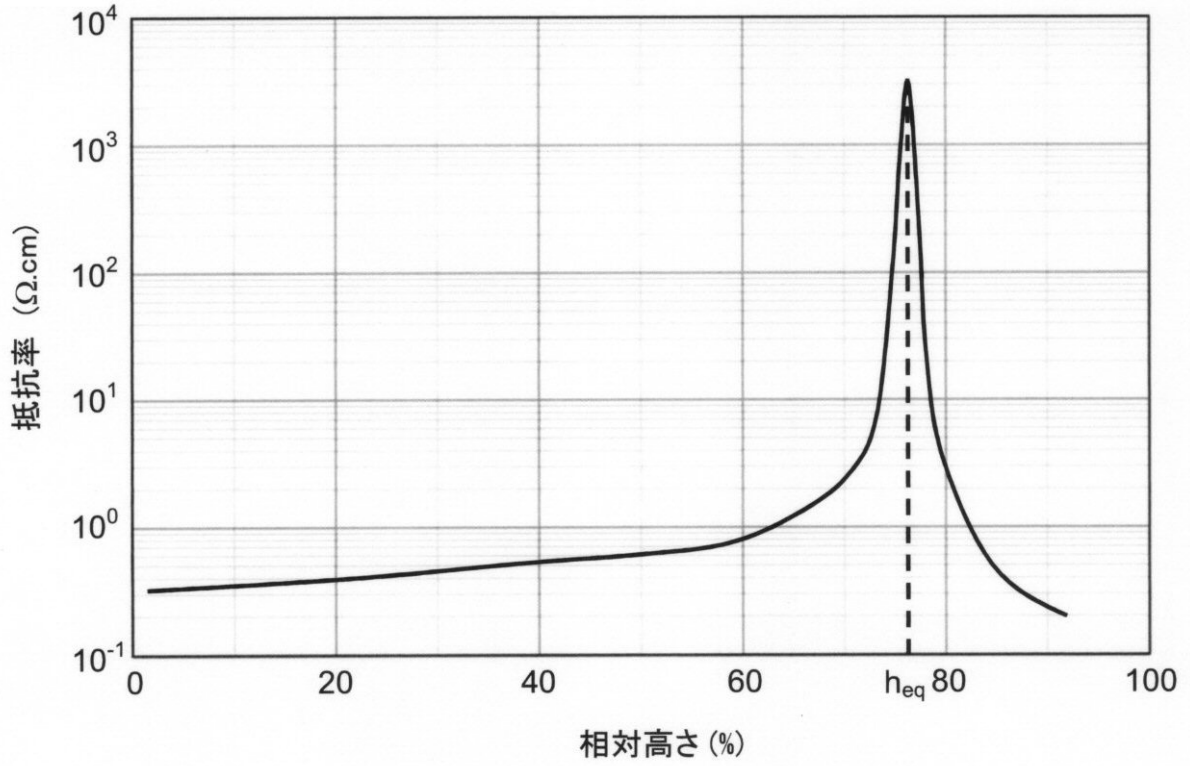
【 図 4 】



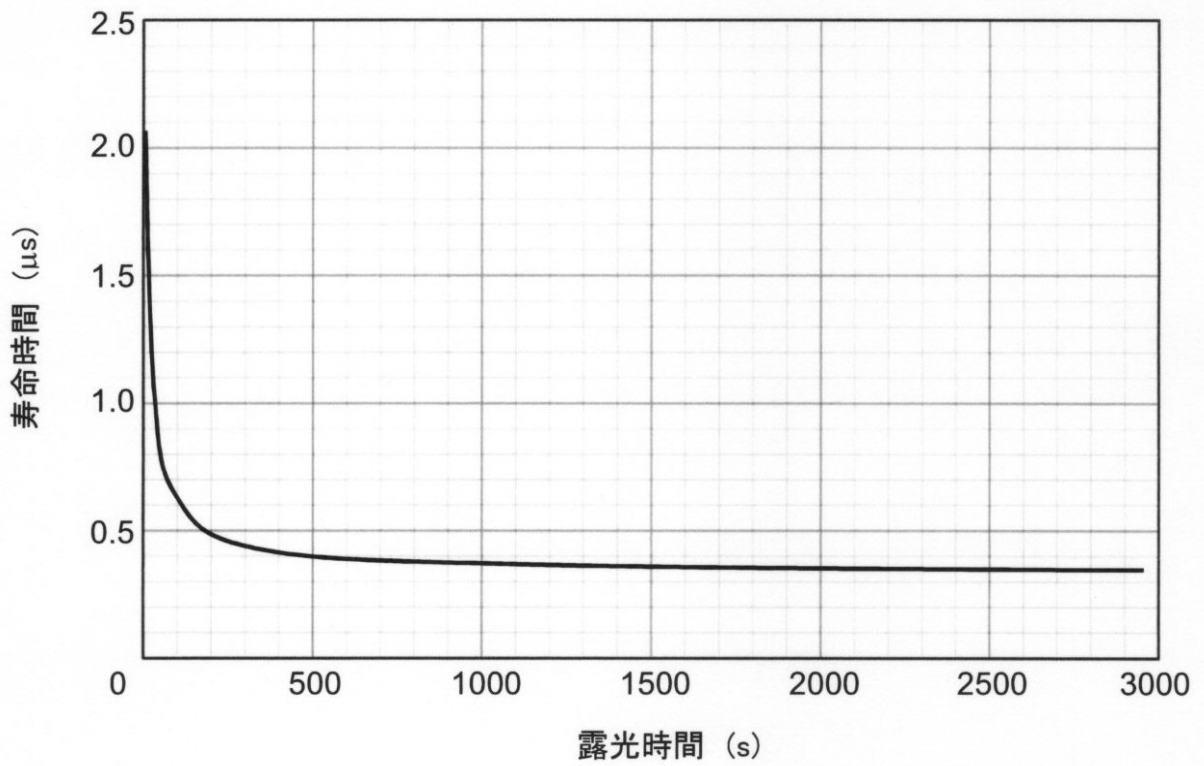
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2012/000298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G01N27/04 C30B29/06 ADD.		
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) G01N C30B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BIANCA LIM ET AL: "Carrier mobilities in multicrystalline silicon wafers made from UMG-Si", PHYSICA STATUS SOLIDI (C), vol. 8, no. 3, 23 November 2010 (2010-11-23), pages 835-838, XP55021635, ISSN: 1862-6351, DOI: 10.1002/pssc.201000144 the whole document ----- -/--	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 October 2012		Date of mailing of the international search report 23/10/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Purdie, Douglas

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/000298

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DE KOCK A J R ET AL: "The effect of doping on the formation of swirl defects in dislocation-free czochralski-grown silicon crystals", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 49, no. 4, 1 August 1980 (1980-08-01), pages 718-734, XP024450445, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/0022-0248(80)90299-7 [retrieved on 1980-08-01] page 724, column 1 - page 726, column 1 page 729, line 1 - line 3 -----</p>	1-4
A	<p>MARGARET WRIGHT JENKINS: "A new preferential etch for defects in silicon crystals", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 124, no. 5, 31 May 1977 (1977-05-31), pages 757-762, XP002671324, page 758, column 1 -----</p>	1,3,4
Y	<p>WO 2008/112598 A2 (SOLAR POWER IND INC [US]; BUCHER CHARLES E [US]; MEIER DANIEL L [US];) 18 September 2008 (2008-09-18) table 1 paragraph [0060] -----</p>	2
A	<p>NEOGI SUNEETA S ET AL: "Mapping two-dimensional arsenic distributions in silicon using dopant-selective chemical etching technique", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 82, no. 11, 1 December 1997 (1997-12-01), pages 5811-5815, XP012042963, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.366449 the whole document -----</p>	1-4
A	<p>VEIRMAN J ET AL: "Electronic properties of highly-doped and compensated solar-grade silicon wafers and solar cells", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 109, no. 10, 24 May 2011 (2011-05-24), pages 103711-103711, XP012146886, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.3585800 the whole document -----</p>	1-4

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/000298

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008112598 A2	18-09-2008	CA 2680468 A1	18-09-2008
		TW 200910620 A	01-03-2009
		US 2009039478 A1	12-02-2009
		WO 2008112598 A2	18-09-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000298

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01N27/04 C30B29/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G01N C30B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	BIANCA LIM ET AL: "Carrier mobilities in multicrystalline silicon wafers made from UMG-Si", PHYSICA STATUS SOLIDI (C), vol. 8, no. 3, 23 novembre 2010 (2010-11-23), pages 835-838, XP55021635, ISSN: 1862-6351, DOI: 10.1002/pssc.201000144 le document en entier ----- -/--	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
17 octobre 2012		23/10/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Purdie, Douglas

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000298

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>DE KOCK A J R ET AL: "The effect of doping on the formation of swirl defects in dislocation-free czochralski-grown silicon crystals", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 49, no. 4, 1 août 1980 (1980-08-01), pages 718-734, XP024450445, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/0022-0248(80)90299-7 [extrait le 1980-08-01] page 724, colonne 1 - page 726, colonne 1 page 729, ligne 1 - ligne 3 -----</p>	1-4
A	<p>MARGARET WRIGHT JENKINS: "A new preferential etch for defects in silicon crystals", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 124, no. 5, 31 mai 1977 (1977-05-31), pages 757-762, XP002671324, page 758, colonne 1 -----</p>	1,3,4
Y	<p>WO 2008/112598 A2 (SOLAR POWER IND INC [US]; BUCHER CHARLES E [US]; MEIER DANIEL L [US];) 18 septembre 2008 (2008-09-18) tableau 1 alinéa [0060] -----</p>	2
A	<p>NEOGI SUNEETA S ET AL: "Mapping two-dimensional arsenic distributions in silicon using dopant-selective chemical etching technique", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 82, no. 11, 1 décembre 1997 (1997-12-01), pages 5811-5815, XP012042963, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.366449 le document en entier -----</p>	1-4
A	<p>VEIRMAN J ET AL: "Electronic properties of highly-doped and compensated solar-grade silicon wafers and solar cells", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 109, no. 10, 24 mai 2011 (2011-05-24), pages 103711-103711, XP012146886, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.3585800 le document en entier -----</p>	1-4

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000298

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008112598 A2	18-09-2008	CA 2680468 A1	18-09-2008
		TW 200910620 A	01-03-2009
		US 2009039478 A1	12-02-2009
		WO 2008112598 A2	18-09-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(74)代理人 100187159

弁理士 前川 英明

(74)代理人 100152423

弁理士 小島 一真

(72)発明者 セバスティアン、デュボワ

フランス国シオンジエ、リュ、デュ、パルジー、40

(72)発明者 ニコラス、アンジャルベール

フランス国ビュルラ、ルウト、ド、カストル、30

(72)発明者 ジョルディ、ベルマン

フランス国ボワジー、リュ、デ、ジェヌブリエール、314、ケアオブ、ベルマン、ブリジット

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB01 BB02 GG03 HH01 JJ13 JJ16 JJ17 JJ18 LL06

4M106 AA01 CB01 DH60