

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5425421号
(P5425421)

(45) 発行日 平成26年2月26日 (2014. 2. 26)

(24) 登録日 平成25年12月6日 (2013. 12. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C 3 O B 29/06 (2006. 01)

C 3 O B 29/06 5 O 1 Z

C 3 O B 11/00 (2006. 01)

C 3 O B 11/00 Z

C O 1 B 33/037 (2006. 01)

C O 1 B 33/037

請求項の数 13 外国語出願 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2008-170776 (P2008-170776)
 (22) 出願日 平成20年6月30日 (2008. 6. 30)
 (65) 公開番号 特開2009-13055 (P2009-13055A)
 (43) 公開日 平成21年1月22日 (2009. 1. 22)
 審査請求日 平成23年6月14日 (2011. 6. 14)
 (31) 優先権主張番号 07/04690
 (32) 優先日 平成19年6月29日 (2007. 6. 29)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 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 100075812
 弁理士 吉武 賢次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モールドイングおよび方向性結晶化によって半導体物質のウェハを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

るつぼ (2) と、お互いに離れて間隔をあけた複数の介在要素 (6) によって形成されたモールド (5) と、を含む装置を用いて、モールドイングおよび半導体物質の液体 (9) の方向性結晶化によって半導体物質のウェハを製造する方法であって、前記るつぼ (2) の中への半導体物質の原料の挿入と、前記モールド (5) の中でのそれらの溶融および方向性結晶化と、シード (8) と凝固半導体物質との分離と、を含み、装填体 (charge) が挿入される前にシード (8) が前記るつぼ (2) の底部に配置され、前記シード (8) が液体 (9) と接触する表面に存在し、前記原料の溶融が行われた後に、前記シード (8) の表面は、密集していない結晶面に沿った配向性を有することを特徴とする方法

10

【請求項 2】

前記モールド (5) は、可溶性のない非粘着性の堆積物で覆われていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記モールド (5) は、前記介在要素 (6) が固定され、溶融半導体物質 (9) で前記モールド (5) を充填するためのピストンを構成する可動性の支持体を含む請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記溶融半導体物質 (9) は、前記モールド (5) の上方に最初に配置され、前記装置

20

は、熔融半導体物質（９）で前記モールドを充填するために前記装置（１）内に圧力差を創出する手段を含む請求項１または２に記載の方法。

【請求項５】

前記介在要素（６）は、前記半導体物質よりも高い熱伝導性を示すことを特徴とする請求項１乃至４の何れか１項に記載の方法。

【請求項６】

前記介在要素（６）は、黒鉛で作られることを特徴とする請求項１乃至５の何れか１項に記載の方法。

【請求項７】

前記シード（８）は、単結晶型であることを特徴とする請求項１乃至６の何れか１項に記載の方法。

10

【請求項８】

前記シード（８）は、多結晶型であることを特徴とする請求項１乃至６の何れか１項に記載の方法。

【請求項９】

前記半導体物質は、シリコンおよび／またはゲルマニウムから作られることを特徴とする請求項１乃至８の何れか１項に記載の方法。

【請求項１０】

前記半導体物質は、光起電用シリコンから作られることを特徴とする請求項１乃至８の何れか１項に記載の方法。

20

【請求項１１】

凝固速度は、 0.01 乃至 1 cm/min の範囲内に含まれることを特徴とする請求項９または１０に記載の方法。

【請求項１２】

前記半導体物質の原料は、前記シード（８）の上方に最初に配置され、前記モールド（５）は、前記モールドの降下によって前記熔融半導体物質で充填されることを特徴とする請求項９乃至１１の何れか１項に記載の方法。

【請求項１３】

前記半導体物質の原料は、前記モールド（５）の前記介在要素（６）の上方に最初に配置され、前記モールド（５）は、圧力差の創出によって前記熔融半導体物質で充填されることを特徴とする請求項９乃至１１の何れか１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、るつぼと、お互いに離れて間隔をあけた複数の介在要素によって形成されたモールドと、を含む装置を用いたこの物質の融液のモールドイングおよび方向性結晶化によって半導体物質のウェハを製造する方法に関し、その方法は、るつぼの中への半導体物質の原料の挿入と、モールドの中でのそれらの熔融および方向性結晶化と、シードと凝固半導体物質との分離と、を含む。

【背景技術】

40

【０００２】

現在、太陽電池の大部分は、単結晶または多結晶シリコンから作られている。広く知られた結晶シリコンの製造方法のほとんどは、液状シリコン槽からインゴットの凝固を実施する。インゴットは、その次に、太陽電池へと変形され得るウェハに切断される。

【０００３】

別のアプローチは、直接液体凝固プロセスからシリコン・ウェハを製造する工程から成る（典型的な厚さは、 100 乃至 $500\text{ }\mu\text{m}$ に含まれる）。これらのプロセスは、たいていは、引き上げ工程と呼ばれるプロセス、すなわち、液状シリコン膜が熔融槽から引き上げられ、その次に、凝固されるプロセスである。この方法によって得られたシリコン・リボン、自立し得るか、外部の支持体上に引き上げられ得るか、の何れかである。

50

【 0 0 0 4 】

特許 2 9 4 7 5 2 9 号は、モールディングおよび凝固によって多数のシリコン・ウェハを同時に製造することについて述べている。溶融シリコンを伴うモールドの異なるプレート同士の間位置している容積の充填は、ピストンを用いて達成される。得られたインゴットの結晶化は、十分ではない。さらに、黒鉛または石英のモールドの使用は、ウェハをモールドから容易に取り除けないようにする。

【 0 0 0 5 】

欧州特許 0 1 1 5 7 1 1 号は、複数の平行なプレートによって形成された可動性のモールドを使用して、るつぼ内にシリコン・ウェハを準備するための方法について述べている。シリコンよりも低い融点を有し、高い濡れ性の追加物質は、溶融シリコンとるつぼおよびモールドの内壁との間のいかなる接触も避けるために使用されている。シリコンの凝固が行われるときには、シリコンとるつぼおよびモールドの内壁との間のいかなる寄生的な相互作用もそれによって取り除かれる。より良い結晶構造が、それによって得られる。このアプローチは、とりわけ、低い融点および高い濡れ性の追加物質の使用および制御を必要とするという欠点を有する。このことは、単結晶シリコン・ウェハを経済的に製造できないようにする。加えて、粒子配向およびこの配向性の再現性は、制御が極めて困難である。実際には、この場合には、粒子配向は、良い結晶化度を得るのに十分でない温度勾配によってのみ制御される。その上、シリコン・ウェハは、それらの表面上の微量の追加物質を取り除くために、使用される前に清浄化されなければならない。

【 発明の開示 】

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、これらの欠点を示さない半導体物質のウェハを製造する方法を提供することであって、とりわけ、良い結晶学的性質を保証し、且つ、高い凝固速度を達成できるようにすると同時に、実施が容易である方法を提供することである。

【 0 0 0 7 】

本発明に係る方法は、装填体 (c h a r g e) が挿入される前にシードがるつぼの底部に配置され、シードが液体と接する表面に存在し、装填体 (c h a r g e) の溶融が行われた後に、シードの表面は、密集していない結晶面に沿った配向性を有することを特徴とする。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 8 】

他の利点および特徴は、非限定的な例としてのみ与えられ、添付の図面に表されている本発明の特定の実施形態の以下の記述からよりはっきりと明らかになるであろう。

【 0 0 0 9 】

図 1 および図 2 に示すように、半導体物質のウェハを製造するための装置 1 は、底部 3 および側壁 4 を有するるつぼ 2 を含んでいる。装置 1 は、お互いに離れて間隔をあけ、可動性の支持体 7 にそれらのトップ・エンドで固定された平行な介在要素 6 によって形成されたモールド 5 も含んでいる。介在要素 6 は、たとえば、平行か、溝もしくは形成されるべき半導体物質のウェハの寸法に対応する端部を有するか、の何れかであるプレートによって形成されている。

【 0 0 1 0 】

半導体物質のシード 8 は、るつぼ 2 の底部に位置している。半導体物質の原料、好ましくは、ミクロ電子または光起電性の性質を有するものは、シード 8 上のるつぼ 2 に置かれている。半導体物質の原料は、たとえば、シリコン、ゲルマニウム、またはゲルマニウム合金によって形成されている。シード 8 は、装填体 (c h a r g e) と同じ物質の中に形成されていることが有利である。シード 8 は、単結晶構造または多結晶構造、好ましくは、大きな結晶粒構造である。シード 8、すなわち、単結晶または多結晶の結晶化度の選択は、要求されているウェハの結晶化度に依存する。シードは、原料と接触する表面上の原料の密集していない結晶学の平面に続く結晶配向を示すことが有利である。このシードは、たとえば、 $\langle 112 \rangle$ 平面を伴うシリコンであっても良い。

【0011】

半導体物質の原料、たとえばシリコンは、その次に、シード8を溶融しないように注意しながら、適当な技術によって達成され得る加熱手段（図示せず）によって溶融される。原料は、たとえば誘導的な巻回で横方向に加熱されることが有利である。この方法では、液状シリコン相9は、その次に、シード8の上方であってシード8に接触するように形成され、温度勾配が、シード8と液状シリコン9との間に創出される。

【0012】

装置1は、通常では、熱抽出手段（図示せず）を含む冷却システム、たとえば、水循環による冷却システムであって、るつぼ2の下に設けられた冷却システムを含むことが有利である。装置1は、さらに有利には、装置の筐体（図示せず）内に真空を創出するための手段を含む。

10

【0013】

好ましくは可動性の支持体7上に固定された複数の介在要素6を含むモールド5は、その次に、るつぼ2に挿入される。介在要素6は、成形されるべきウェハの寸法を画定するために機能する。モールド5の介在要素6は、通常では、複数のシリコン・ウェハの同時製造を可能にする。このように形成されたシリコン・ウェハは、一般的には、100乃至500 μm に含まれる厚さを有する。ウェハは、たとえば、長方形または正方形とすることもできるし、典型的には、50 $\times$ 50乃至250 $\times$ 250 mm^2 に含まれる表面積を有することもできる。

20

【0014】

モールド5の物質は、液状シリコン9の化学汚染の危険を最小限に制限するために、溶融シリコン9と化学的に反応しないように選択される。介在要素6を含むモールド5を製造するために使用される物質は、たとえば、黒鉛またはアルミニウム、シリコン・ナイトライド、もしくはシリコン・カーバイドのようなその他のセラミックである。これらの物質は、シリコンに対して非粘着性の堆積物（図示せず）でそれらの表面上が覆われていることが有利である。この非粘着性の堆積物は、たとえば、シリコン・ナイトライド・パウダーベースの堆積物でも良く、その製造方法は、Hide (“Mould Shaping Silicon Crystal Growth With a Mould Coating Material by the Spinning Method” Journal of Crystalline Growth 79 (1986) 583 - 589) および Saito (“A New Directional Solidification Technique For Polycrystalline Solar Grade Silicon” XV IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1981, p. 576) によって特に述べられている。るつぼ2は、同じ非粘着性の堆積物で覆われていることが有利である。この種類のコーティングは、モールド5をその他のシリコン・ウェハの連続的な製造のために再生できるという利益をもたらす。

30

【0015】

さらに、モールド5の介在要素6は、シリコンよりも熱伝導性のある物質、たとえば黒鉛から作られていることが有利である。

40

【0016】

従来と同様に、モールドは、ピストンを用いて溶融シリコン9で充填され得る。一例として、図2に示すように、ピストンは、モールド支持体7によって形成されている。このように、介在要素6がるつぼ2の中に進行的に降下するに従って、モールド5は、溶融シリコン9で充填される。モールド5の充填は、モールド5が液状シリコン9内に完全に埋没したときに終了する。液状シリコン9内のその挿入の前に、モールド5は、好ましくは、シリコンの融点より高い温度で加熱される。

【0017】

図3に示す代替的な実施形態では、モールド5は、るつぼ2のシード8に直接接触するような状態に最初に至り、半導体物質の原料は、モールド5の介在要素6の上方に最初に

50

配置される。熔融シリコン 9 でモールド 5 を充填することは、その次に、装置 1 内の圧力差を創出すること、たとえば、熔融シリコン 9 の槽の自由表面上にガスの超過気圧を印加するか、介在要素 6 の底部から吸引することによって達成される。

【0018】

このモールド 5 の充満期の間中、液相 9 とシード 8 との間に存在する熱勾配は、固相のシード 8 を保つように制御される。

【0019】

熔融シリコン 9 がモールド 5 を充填するときに、良い結晶品質を得るために、典型的には、0.01 乃至 1 cm/min に含まれる範囲の低速で方向性的方法によって凝固される。方向性凝固は、制御された加熱システムおよび/または冷却システムを動かすことによって行われ得る。冷却システムは、熱流束をシリコン・ウェハの平面で、シード 8 の表面に対して垂直に無向方法によって取り除けるようにする。無向性加熱抽出の使用は、シード 8 が多結晶である場合には、熱機械応力を最小化することができるようにし、柱状粒子構造を導く肉眼的に平行な凝固先端を得られるようにする。

【0020】

介在要素 6 がシリコンよりも熱伝導性の良い物質内に形成されるので、ウェハの加熱は、横方向に抽出され、介在要素 6 を用いて、るつぼ 2 の底部 3 に伝えられる。シリコン装填体 (charge) がほとんど不純物を含んでいない場合には、凝固速度は、凝固/液体先端の重大な形態学的不安定化速度よりも低いままである。これらの条件下では、最大凝固速度は、装置 1 の熱流束抽出能力によってのみ制限される。シリコンより熱伝導性の良い介在要素 6 を示すモールドの使用は、インゴットのような結晶体と比較して熱流束抽出能力を増加させる。このように、シリコンの同じ結晶品質であれば、モールド 5 に関連付けられたシード 8 の使用は、シードからインゴットを結晶化させる方法よりも早い凝固速度を使用可能とする。

【0021】

その上面上の密集していない結晶学の平面に沿った配向性を示すシード 8 の使用は、密集した平面に沿った方向を向くシード 8 と比較して、シリコンの減速過冷却を導く。密集していない結晶学の平面に沿った方向を向くシード 8 は、それによって、より早い凝固速度を使用可能にするが、同時に、凝固先端の前に不均一な発芽という結果をもたらすよりも低い値に液体の過冷却を制限するので、等軸成長を可能とする。

【0022】

介在要素 6 同士の間でのシリコンの結晶化の間に、モルディング素子を形成する介在要素 6 同士の間での低減された空間の大きさは、液状シリコン 9 を良く攪拌できないようにする。種の分離、特に、ドーパント種の分離が制限される。このことは、たとえばドーパントの分配をもたらす、リンの例では、特にインゴットの結晶化の間に、それ以外の技術のほとんどより(垂直)凝固方向に沿って一様となる。したがって、この装置は、n 型ドーパされたシリコン・ウェハを有利に製造するのに十分に適している。

【0023】

凝固の後は、シリコン・ウェハは、シード 8 に確実に接続される。それらは、その次に、たとえばレーザー切断によってシード 8 から分離される。シード 8 は、このように、新しいシリコン・ウェハの形成のために再生され得る。それらがシード 8 から解放された後、必要ならば、それらの表面に対して固まっている非粘着性のコーティングの一部が取り除かれた後に、ウェハはすぐに使用可能になる。

【図面の簡単な説明】

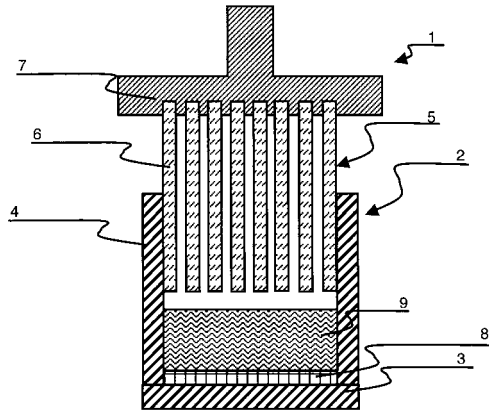
【0024】

【図 1】融液相の間の本発明に係る方法の実施形態を断面で概略的に示している。

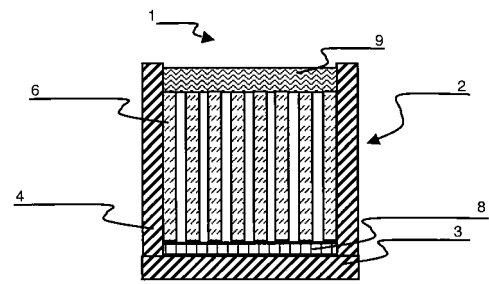
【図 2】固相の間の本発明に係る方法の実施形態を断面で概略的に示している。

【図 3】本発明に係る方法の代替的な実施形態を断面で概略的に示している。

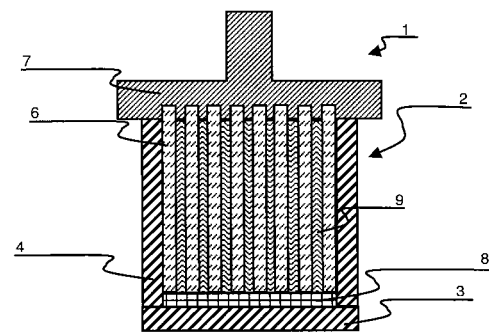
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100088889
弁理士 橘谷 英俊
- (74)代理人 100082991
弁理士 佐藤 泰和
- (74)代理人 100096921
弁理士 吉元 弘
- (74)代理人 100103263
弁理士 川崎 康
- (74)代理人 100146123
弁理士 木本 大介
- (72)発明者 ベアトリス、ドゥレベ
フランス国グルノーブル、リュ、ティエール、22
- (72)発明者 ドミニク、サルティ
フランス国シャンペリー、リュ、デュ、モン、ウテラン、61
- (72)発明者 ドゥニ、カメル
フランス国シャンペリー、シュマン、シャルリエル、ヌブ、16
- (72)発明者 ジャン - ポール、ガランデ
フランス国グルノーブル、リュ、ミシュレ、3

審査官 伊藤 光貴

- (56)参考文献 特開平08-228027(JP,A)
特開昭60-046991(JP,A)
欧州特許出願公開第00115711(EP,A1)
特開2001-163698(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00 - 35/00

C01B 33/037