

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6808757号
(P6808757)

(45) 発行日 令和3年1月6日 (2021. 1. 6)

(24) 登録日 令和2年12月11日 (2020. 12. 11)

(51) Int. Cl.	F I
C 3 O B 29/06 (2006. 01)	C 3 O B 29/06 5 O 1 A
C 3 O B 13/12 (2006. 01)	C 3 O B 29/06 5 O 2 H
C 3 O B 15/00 (2006. 01)	C 3 O B 13/12
C 3 O B 33/04 (2006. 01)	C 3 O B 15/00 Z
	C 3 O B 33/04

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2018-560252 (P2018-560252)	(73) 特許権者 518281959
(86) (22) 出願日 平成29年2月8日 (2017. 2. 8)	トプシル、グローバルウェハース、アクテ
(65) 公表番号 特表2019-504817 (P2019-504817A)	ィーゼルスカブ
(43) 公表日 平成31年2月21日 (2019. 2. 21)	T O P S I L G L O B A L W A F E R S
(86) 国際出願番号 PCT/EP2017/052754	A / S
(87) 国際公開番号 W02017/137438	デンマーク国フレデリクソン、シリシウム
(87) 国際公開日 平成29年8月17日 (2017. 8. 17)	ベイ、1
審査請求日 令和2年2月10日 (2020. 2. 10)	(74) 代理人 100091982
(31) 優先権主張番号 16154695. 7	弁理士 永井 浩之
(32) 優先日 平成28年2月8日 (2016. 2. 8)	(74) 代理人 100091487
(33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)	弁理士 中村 行孝
早期審査対象出願	(74) 代理人 100082991
	弁理士 佐藤 泰和
	(74) 代理人 100105153
	弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リンドープシリコン単結晶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 7 5 m m ～ 2 2 5 m m の範囲の直径、5 0 m m ～ 1 0 0 0 m m の範囲の軸方向長さ、および $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 未満の酸素含有量を有するリンドープシリコン単結晶であって、

横断面内の前記リンドープシリコン単結晶は、リンドープシリコンインゴットから切り出されたウェハーについて、 $55 \Omega \text{ cm} \sim 2000 \Omega \text{ cm}$ の範囲で目標抵抗率 ρ_{Target} を与えるドーパント原子の密度を有し、

前記抵抗率を $800^\circ \text{C} \sim 1300^\circ \text{C}$ の範囲の温度で前記シリコンを焼鈍後に測定すると、前記リンドープシリコン単結晶から切り出されたウェハーの少なくとも 75 % について、S E M I 標準 S E M I M F 8 1 に従って決定される 2 % 以下の R R V 値が得られ、前記 R R V 値が、式 (4) で規定される、リンドープシリコン単結晶。

【数 1】

$$RRV = \frac{\rho_{max} - \rho_{min}}{\rho_{min}} 100\%$$

式 (4)

[式 (4) 中、 ρ_{max} はウェハーについて記録された最高の抵抗率であり、 ρ_{min} はウェハーについて記録された最低の抵抗率である。]

【請求項 2】

前記リンドープシリコン単結晶から切り出される少なくとも10枚のウェハーについて、2%以下のRRV値が得られる、請求項1に記載のリンドープシリコン単結晶。

【請求項3】

前記目標抵抗率は $100\ \Omega\text{cm} \sim 1200\ \Omega\text{cm}$ の範囲内である、請求項1または2に記載のリンドープシリコン単結晶。

【請求項4】

焼鈍後のシリコンウェハーの表面全体に記録された5つ以上の抵抗率値から平均抵抗率 ρ_{av} を得て、 $\rho_{av} / \rho_{\text{Target}}$ として定義される正規化された平均抵抗率が $0.95 \sim 1.05$ の範囲内である、請求項1～3のいずれか一項に記載のリンドープシリコン単結晶。

10

【請求項5】

前記リンドープシリコン単結晶から切り出された少なくとも10枚のウェハーについて、前記正規化平均抵抗率 $\rho_{av} / \rho_{\text{Target}}$ は、 $0.95 \sim 1.05$ の範囲内である、請求項4に記載のリンドープシリコン単結晶。

【請求項6】

前記リンドープシリコン単結晶から切り出された少なくとも75%のウェハーについて、前記正規化平均抵抗率 $\rho_{av} / \rho_{\text{Target}}$ は、 $0.95 \sim 1.05$ の範囲内である、請求項4または5に記載のリンドープシリコン単結晶。

【請求項7】

前記リンドープシリコン単結晶から切り出された複数のウェハーは、RRVについて4%以下の上側規格限界(USL)を有し、前記USLは、前記複数のウェハーについての平均RRVプラス3標準偏差として規定される、請求項1～6のいずれか一項に記載のリンドープシリコン単結晶。

20

【請求項8】

前記複数のウェハーの各々のウェハーは、 $175\text{mm} \sim 225\text{mm}$ の範囲の直径、 $2 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 未満の酸素含有量、および前記抵抗率を $800^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲の温度で前記シリコンを焼鈍した後に測定する場合、SEMI標準SEMI MF81に従って測定した2%以下のRRV値を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載のリンドープシリコン単結晶から切り出された複数のウェハー。

【請求項9】

30

前記複数のウェハーは、前記正規化平均抵抗率 $\rho_{av} / \rho_{\text{Target}}$ について、5%のUSLおよび5%の下側規格限界(LSL)を有し、前記USLは前記複数のウェハーのプラス3標準偏差として規定され、前記LSLは前記複数のウェハーのマイナス3標準偏差として規定される、請求項8に記載の複数のウェハー。

【請求項10】

$5\ \Omega\text{cm} \sim 2000\ \Omega\text{cm}$ の範囲の所定の目標抵抗率 ρ_{Target} を有するリンドープシリコン単結晶の製造方法であって、前記方法は以下の工程、

リン含有ガス種の存在下で、るつぼを使用しない方法またはるつぼ法で、熔融シリコンのガスドーピングをする工程、

熔融シリコンを固化して、照射前抵抗率 ρ_i および $175\text{mm} \sim 225\text{mm}$ の範囲の直径を有するガスドーピングシリコン単結晶を形成する工程、

40

前記ガスドーピングシリコン単結晶に中性子を照射し、前記抵抗率を、前記目標抵抗率 ρ_{Target} まで低減する工程であって、

前記目標抵抗率 ρ_{Target} が選択され、前記ガスドーピング条件および照射条件は、下式：

【数 2】

$$\rho_{Target} = \rho_i \left(\frac{K_3}{K_2 K_1 \mu_m q} + 1 \right)^{-1}$$

(式中、 μ_m はシリコン中の電子移動度であり、 q は電子電荷であり、 K_1 は下式：

【数 3】

$$K_1 = \frac{1}{N^{30Si} \sigma^{30Si} \mu_m q}$$

10

(式中、 N^{30Si} は、シリコン中の ^{30}Si の密度であり、 σ^{30Si} は ^{30}Si の吸収断面積である。)

で規定される材料定数であり、

式中、 K_2 は、下式：

【数 4】

$$K_2 = \frac{(n_{NTD,e} - n_{i,e}) - (n_{NTD,c} - n_{i,c})}{D}$$

20

で規定される、中性子変換ドーピング (NTD) プロセスを実施するための装置についての定数であり、

式中、 K_3 は、下式：

【数 5】

$$K_3 = \frac{n_{i,c} - n_{i,e}}{n_{i,AVG}}$$

で規定されるガスベースのドーピング処理についての定数であり、

30

K_2 および K_3 の定義において、 $n_{NTD,e}$ および $n_{NTD,c}$ は、それぞれ、照射後に端部および中心部で得られるリンダー密度であり、 D は照射量であり、 $n_{i,e}$ および $n_{i,c}$ は、それぞれ、端部および中心部でのガスベースのドーピング処理により得られるリンダー密度である。))

にしたがって、事前に選択される工程、を含む、製造方法。

【請求項 11】

中性子変換ドーピング (NTD) プロセスを実施するための装置の定数 K_2 を決定する工程および／またはガスドーピング処理の定数 K_3 を決定する工程をさらに含む、請求項 10 に記載の方法。

40

【請求項 12】

溶融シリコンのガスドーピングがるつぼ内で行われ、ガスドーピングされたシリコン単結晶は所定の抵抗率のサブセクションに切断され、前記各サブセクションが中性子への照射に曝される前に、 $50\text{ mm} \sim 1000\text{ mm}$ の長さへ切断される、請求項 10 または 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記リンダーシリコン単結晶から、ウェハーを切り出す工程をさらに含む、請求項 10 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記ウェハーを、 $800^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲の温度で焼鈍する工程をさらに含む、請

50

求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リンドーピングシリコン単結晶、リンドーピングシリコン単結晶の製造方法、複数のウェハーおよび単数のシリコンウェハーに関する。該リンドーピングシリコン単結晶は、半径方向抵抗率変化（RRV）値が改善されたウェハーを切り出すことができるようなドーパント密度を有している。本発明のシリコンウェハーは、高出力電子機器に使用するのに特に適している。

【背景技術】

10

【0002】

シリコンなどの半導体材料の単結晶ロッドは、通常、チョクラルスキー（CZ）法またはフロートゾーン（FZ）法の2つの一般的方法の内の1つを用いて製造される。これらはいずれも周知であり、熔融材料の再凝固中に単結晶が形成されることに依拠する。シリコン単結晶は、シリコン単結晶から切り出されたシリコンウェハーの製造のための出発材料として使用される。

【0003】

用途に応じて、シリコンウェハーは抵抗率（例えば、 $\Omega \text{ cm}$ またはそれに対応する単位で表される。）の特定の値を用いて説明することができ、またその値を必要とする場合がある。シリコンの抵抗率 ρ は、材料中のリンおよび／またはホウ素などのドーパント密度に依存し、それらの関係は、式（1）により記載される。

20

【0004】

【数1】

$$n = \frac{1}{\rho \mu_m q}$$

式（1）

式中、 n はリン原子の密度であり（ホウ素原子は原料由来のわずかな量、例えば 10 ppt 未満で存在すると考えられる。）、 μ_m はシリコンにおける電子移動度であり、 q は電荷である。 q の値は $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ であり、室温での μ_m の典型的な値は $1450 \text{ cm}^2/\text{s}$ である。シリコンに用いられるドーパント原子は、通常、リンおよび／またはホウ素であるので、シリコンの抵抗率は、シリコン中のリンおよびホウ素原子の量を制御することによって制御することができる。ドーパント原子は、シリコン単結晶の製造中にシリコン材料に適用されてもよい。例えば、熔融したシリコンをガス状ホスフィン（ PH_3 ）またはジボラン（ B_2H_6 ）にそれぞれ暴露することにより、リンおよびホウ素を適用して、それぞれの原子が再凝固の際にシリコンに含まれるようにすることができる。このプロセスは一般にガスドーピングとして知られている。他のガスを適用してもよいが、ホスフィンおよびジボランが産業界で最も一般的に使用されていることに留意されたい。

30

【0005】

あるいは、中性子を材料に照射することによって、固体シリコン中のケイ素原子をリン原子に変換することができる。具体的には、同位体 ^{30}Si に中性子が照射されると、安定同位体 ^{31}P に半減期 2.6 時間で崩壊する同位体 ^{31}Si に変換される。天然ケイ素は約 3% の ^{30}Si を有し、したがって中性子の照射を用いてケイ素中のリン供与体原子の密度を増加させることができる。このプロセスは、中性子変換ドーピング（NTD）として知られている。次の D で示される中性子の必要量、すなわちフルエンスは、式（2）から計算することができる。

40

【0006】

【数 2】

$$D = K_1 \left(\frac{1}{\rho_{NTD}} - \frac{1}{\rho_i} \right)$$

式 (2)

式中、 K_1 は、与えられた中性子スペクトルの材料定数であり、 ρ_{NTD} および ρ_i は、それぞれ、NTD 照射後の抵抗率および初期抵抗率、すなわち中性子照射前の抵抗率である。定数 K_1 は、式 (3) で定義される。

【0007】

【数 3】

$$K_1 = \frac{1}{N^{30Si} \sigma^{30Si} \mu_m q}$$

10

式 (3)

式中、 N^{30Si} はシリコン中の ^{30}Si の密度であり、 σ^{30Si} は ^{30}Si の平均吸収断面積である。上記の q および μ_m の値を用いると、 K_1 は $2.612 \cdot 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ となる。

【0008】

シリコンウエハーの抵抗率は、確率的変動のため、またシリコンにドーピング原子を含有させるのに用いられる手順によって誘起される系統の変動のために、シリコンウエハーの表面にわたって変化し得る。ウエハーの品質、したがってウエハーが切り出される単結晶の品質は、単結晶の断面全体にわたる均質な抵抗率が高品質である材料の抵抗率分布によって表すことができる。シリコンの抵抗率の均質性は、一般に、式 (4) の (SEMI 標準 SEMI MF81 にしたがって) 定義される RRV 値を使用してシリコンウエハーに関して分類される。

20

【0009】

【数 4】

$$RRV = \frac{\rho_{max} - \rho_{min}}{\rho_{min}} 100\%$$

式 (4)

式中、 ρ_{max} はウエハーについて記録された最高の抵抗率であり、 ρ_{min} はウエハーについて記録された最低の抵抗率である。ウエハーの RRV 値を決定するために、ウエハーが切りだされる単結晶の断面に対応する、ウエハーの表面全体のいくつかの抵抗率値が記録される。NTD プロセスは、一般に、約 5～7% 以下の RRV 値を一般にもたらしリン供与体原子の最良の分布を提供すると考えられている。しかしながら、大きなシリコン結晶、例えば、直径が 150 mm を超えると、中性子照射は、シリコンインゴットを貫通する中性子の吸収のために、直径の横断面にわたって均一にならない場合がある。

30

【0010】

RRV 値は、シリコンウエハーの (確率的および系統の変動を含む) 複合値であるが、ウエハーの表面にわたる全ての系統の変動は、RRV 値では見えない可能性が高い。NTD およびガスドーピングの両方は、シリコン単結晶中のリン原子の分布に系統的な変動を有する。

40

【0011】

NTD プロセスは、長さが例えば最大約 600 mm の結晶を照射するように設計された原子炉で行われる。反応器は中性子源を含み、典型的には、結晶の横断面が点状の中性子照射源に曝されると考えられるように、結晶の軸に平行なスリットから中性子を結晶に与えるように設計されている。シリコンの NTD の歴史は、国際原子力機関 (IAEA) の IAEA-TECDOC-1681 (ウィーン 2012) (ISBN 978-92-0-130010-2) に要約されており、NTD プロセスの実際の適用は、「Topsil Semiconductor Materials」アプリケーションノート「高出力エレクトロニクス用中性子トランスミューテーションドーピング (NTD) シリコン」(2013 年 10 月) : <http://www.topsil.com/media/560>

50

52/ntd application note long version October 2013. pdfに記載されている。NTDプロセスおよびそれらの最近の発展に関するさらなる議論は、Kimら(2009, ハイブリッド電気自動車の開発と研究炉からの供給に起因する中性子変換ドーピングシリコンの今後の需要の予測、2009年第13回電力エレクトロニクス応用欧州会議EPE'09, pp. 1-10) およびParkら(2013, ハナロ原子炉中性子変換ドーピング、http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementarvMaterials/TECDOC_1713_CD/template-cd/datasets/papers/ParkSJ%20NTD%20Silicon%20HANARO%20Jun2010.pdf)により提供される。

10

【0012】

結晶は、中性子束の均一な分布を保証するために、照射に暴露されている間に反応炉内で回転させる。しかしながら、シリコンは、約19cmの減衰長を有し、したがって大きな直径の結晶、例えば、150mmを超えると、結晶の縁部が結晶の中心部よりも大きなフルエンスに曝され、その結果、リン供与体原子の不均一な分布が生じる。直径200mmのNTDプロセスシリコンウエハーは、同社のウェブサイトから明らかなように、Topsil GlobalWafers A/Sから入手可能である。Topsil Semiconductor Materialsのアプリケーションノート「高出力用200mm <100> NTDシリコンウエハー」(2014年2月)には、RRDが7%未満のNTDプロセスで処理された直径200mmのシリコンウエハーの例が記載されている。典型的には、抵抗率プロファイルは、抵抗率が目標抵抗率に近い端部付近よりも、抵抗率が中央付近で高く、低いフルエンスに対応する、系統的偏差を示す。この系統的効果は、方程式(2)から分かるように、より高いフルエンスを用いて得られるより低い目標抵抗率に対してより顕著である。大口径シリコン単結晶のNTDプロセスのさらなる例は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第DE102010028924号明細書に提供されている。直径が200mmのシリコン単結晶を照射前にCZ処理で調製して50Ωcmの半径抵抗率を得て、そこからRVV値2.5%未満のウエハーを切り出している。

20

【0013】

NTDプロセスにより、大直径の結晶の端部付近でより高いフルエンスがもたらされ、それによって端部付近のドーパント原子の密度が高い程、ガススペースのドーピングプロセスは、一般に、単結晶の中心付近のドーパント原子の密度が高くなる。

30

【0014】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第102004034372号明細書には、FZ工程においてガスドーピングを用いて単結晶の第1の電気抵抗を得て、その後、中性子照射処理により第2の電気抵抗を得る、シリコン単結晶の製造方法が開示されている。ドイツ連邦共和国特許出願公開第102004034372号明細書の目的は、電気抵抗が低い場合であっても、低コストでかつ高い生産性であり、面内の電気抵抗の分散が低いシリコン単結晶の製造方法を提供することである。ドイツ連邦共和国特許出願公開第102004034372号明細書の実施例は、直径125mmのシリコン単結晶のFZ製造を開示しており、ホスフィンを用いたガスドーピングは25~65Ωcmの第1の抵抗を提供し、その後のNTDプロセスは15Ωcmまたは17Ωcmの目標抵抗率を提供する。1.8mm以下のRRV値は、125mmウエハーのプロセスについて報告されている。ドイツ連邦共和国特許出願公開第102004034372号明細書の中性子照射は、軽水炉または重水炉で行うことができ、単結晶が回転するため、一様に照射されたと考えられる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】ドイツ連邦共和国特許出願公開第DE102010028924号明細書

【特許文献2】ドイツ連邦共和国特許出願公開第102004034372号明細書

【0016】

50

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】国際原子力機関（IAEA）のIAEA-TECDOC-1681（ウィーン2012）（ISBN 978-92-0-130010-2）

【非特許文献2】「Topsil Semiconductor Materials」アプリケーションノート「高出力エレクトロニクス用中性子トランスミューテーションドーピング（NTD）シリコン」（2013年10月）：http://www.topsil.com/media/56052/ntd_application_note_long_version_October_2013.pdf

【非特許文献3】Kimら（2009，ハイブリッド電気自動車の開発と研究炉からの供給に起因する中性子変換ドーピングシリコンの今後の需要の予測，2009年第13回電力エレクトロニクス応用欧州会議EPE'09，pp. 1-10）およびParkら（2013，ハナロ原子炉中性子変換ドーピング，http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementarvMaterials/TECDOC_1713_CD/template-cd/datasets/papers/ParkSJ%20NTD%20Silicon%20HANARO%20Jun2010.pdf）

【非特許文献4】Topsil GlobalWafers A/Sから入手可能である。Topsil Semiconductor Materialsのアプリケーションノート「高出力用200mm <100> NTDシリコンウエハー」（2014年2月）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、リンドーピングシリコン単結晶からシリコンウエハーを製造することができるよう、大きな直径を有し、断面全体に、リン供与体原子の均一な密度を有する、リンドーピングシリコン単結晶を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、少なくとも175mmの直径および50mm～1000mmの範囲の軸方向長さを有するリンドーピングシリコン単結晶に関し、横断面におけるこのリンドーピングシリコン単結晶は、リンドーピングシリコンインゴットから切り出されたウエハーについて5Ωcm～2000Ωcmの範囲の目標抵抗率（ ρ_{NTD} ）を与えるドーパント原子を含み、800℃～1300℃の範囲の温度でシリコンを焼鈍した後に抵抗率を測定すると、リンドーピングシリコン単結晶から切り出されたウエハーの少なくとも75%について、SEMI標準SEM MF81に従って決定される3%以下のRRV値が得られる。例えば、本発明は、直径が少なくとも175mmであり、軸方向の長さが50μm～600mmの範囲にあるリンドーピングシリコン単結晶に関する。横断面におけるリンドーピングシリコン単結晶は、リンドーピングシリコンインゴットから切り出されたウエハーに対して5Ωcm～2000Ωcmの範囲の目標抵抗率（ ρ_{NTD} ）を提供するドーパント原子の密度を有し、特にSEMI標準SEM MF81による9回または10回の測定により、焼鈍後にシリコンウエハーの表面にわたって5以上の抵抗率値が記録され、シリコンを800℃～1300℃の範囲の温度で焼鈍した後に抵抗率を測定すると、平均抵抗率 ρ_{av} および ρ_{av}/ρ_{NTD} として定義される正規化された平均抵抗率は0.95～1.05の範囲内にある。 ρ_{NTD} からの偏差は、少なくとも10枚のウエハーについて計算されなければならない、少なくとも10枚のウエハー、例えば、少なくとも20枚のウエハー、より好ましくはシリコン単結晶から切りだされた全ウエハーについて、0.95～1.05の範囲内の正規化された平均抵抗率 ρ_{av}/ρ_{NTD} が観察されることが好ましい。正規化された平均抵抗率 ρ_{av}/ρ_{NTD} はまた、シリコン単結晶から切りだされたウエハーの数に対して分類することができる。本発明の一実施形態では、シリコン単結晶から切り出される少なくとも7

10

20

30

40

50

5 %、例えば少なくとも75 %、少なくとも90 %、または少なくとも95 %のウェハーについて、正規化された平均抵抗率 ρ_{av} / ρ_{NTD} は0.95～1.05の範囲にあり、例えば0.96～1.04である。

【0020】

特定の割合のウェハーが下回っているRRVの上限は、特に95 %のウェハーがこの限界を下回っている場合には、「上側規格限界」(USL)と呼ぶことができる。このように、RRV値が1.8 %以下のウェハーをリンドープシリコン単結晶から切り出すと、リンドープシリコン単結晶のUSLは、典型的には4 %以下、例えば、3 %以下、または2 %以下となる。本発明のリンドープシリコン単結晶から切り出された複数のウェハーのRRVおよび ρ_{av} / ρ_{NTD} は、複数のウェハーのそれぞれの値から観察される標準偏差に関して記述することもできる。特に、平均RRV値に3標準偏差を加えたものがUSLとして設定され、USLが0 %を超える3標準偏差(すなわち、目標抵抗率から)であってもよい。同様に、3標準偏差が0 %未満であるかもしれない ρ_{av} / ρ_{NTD} については、「下側規格限界」(LSL)が存在する。特定の実施形態では、複数のウェハーは、したがって、RRVに対して4 %のUSL(平均RRV値に3標準偏差を加えたものに相当する)を有し、例えば、3 %であるが、ウェハーの大部分は1.8 %未満、または1.5 %未満のRRV値を有する。別の実施形態では、正規化平均抵抗率 ρ_{av} / ρ_{NTD} が、0.95～1.05、例えば0.96～1.04の範囲となるように、複数のウェハーについて、 ρ_{av} / ρ_{NTD} について、USLは5 %、例えば4 %であり、したがってこれは3標準偏差に相当し、またLSLは-5 %、例えば-4 %であり、これはマイナス3標準偏差に相当する。

【0021】

リンドープシリコン単結晶は、175 mm～475 mmの範囲、例えば175 mm～350 mmの範囲の直径を有することができる。特定の実施形態では、リンドープシリコン単結晶の直径は、175 mm～225 mmの範囲にある。他の実施形態では、リンドープシリコン単結晶の直径は、275 mm～325 mmの範囲にある。特定の実施形態では、リンドープシリコン単結晶は、175 mm～225 mmの範囲の直径、および $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 未満の酸素含有量を有する。他の実施形態では、リンドープシリコン単結晶は、250 mmを超える直径、例えば275 mm～325 mmの範囲の直径を有し、 $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 未満の酸素含有量を有する。他の実施形態では、リンドープシリコン単結晶は、275 mm～325 mmの範囲の直径および 10^{17} cm^{-3} 超の酸素含有量を有する。リンドープシリコン単結晶は、任意の結晶方位、例えば、 $\langle 100 \rangle$ または $\langle 111 \rangle$ を有し得る。

【0022】

別の態様では、本発明は、リンドープシリコン単結晶から切り出された複数のウェハーに関する。一実施形態では、複数のウェハーのそれぞれは、4 %未満のRRV値、例えば3 %以下、または2 %以下、例えば1.8 %以下または1.5 %以下である。別の実施形態では、複数のウェハーは、4 %のRRVに対するUSLを有する。本発明の文脈における用語「複数」は、少なくとも2、しかし好ましくは少なくとも3、少なくとも4、少なくとも5、少なくとも6、少なくとも7、少なくとも8、少なくとも9、少なくとも10、少なくとも20、少なくとも30、少なくとも40、少なくとも50、少なくとも100などである。一実施形態では、複数のウェハーの各々のウェハーは、平均抵抗率 ρ_{av} / ρ_{NTD} が5以上、例えば9または10から計算される場合、0.95～1.05の範囲内の正規化された平均抵抗率 ρ_{av} / ρ_{NTD} を有し、ウェハーの表面全体について抵抗率の値が記録される。SEMI標準MF81に従って抵抗率を得ることができるが、他の手順を採用することもできる。他の実施形態では、複数のウェハーの各々のウェハーは、0.96～1.04の範囲、例えば0.97～1.03の範囲内の正規化された平均抵抗率 ρ_{av} / ρ_{NTD} を有する。特に、USLおよびLSLは、上記で説明したように定義される場合、それぞれ±5 %、または±4 %、または±3 %であり得る。複数のウェハーはまた、800 °C～1300 °Cの範囲の温度で焼鈍工程に付されてもよい。複数のウェ

ハーの各々のウエハーは、一般に、 $100\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 、例えば $500\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 、 $1200\mu\text{m}\sim 1800\mu\text{m}$ 、または $200\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する。従って、本発明の典型的なシリコン単結晶は、少なくとも50枚のウエハーが得られる。

【0023】

別の態様では、本発明は、リンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハーに関する。また、本発明のウエハーは、 $800^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で焼鈍工程に付されてもよい。本発明のウエハーは、一般に、 $100\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 、例えば $500\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 、 $1200\mu\text{m}\sim 1800\mu\text{m}$ 、または $200\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する。例示的なウエハーの厚さは、約 $700\mu\text{m}$ および約 $1400\mu\text{m}$ である。

10

【0024】

本発明者らは、NTD装置では、照射された単結晶またはインゴットの端部でのNTDプロセスの間に形成された照射線量Dとリンドナー端数密度との比は、シリコン単体の中心結晶に比べて一定であることを見出した。この関係は、式(5)において定数 K_2 として表される。

【0025】

【数5】

$$\text{式(5)} \quad K_2 = \frac{\Delta n_{NTD,ec}}{D}$$

20

式中、 $\Delta n_{NTD,ec}$ は、式(6)で定義されるシリコン単結晶の中心と比較した、照射された単結晶の端部におけるNTDプロセス中に生成されるリンドナー端数密度であり、

【0026】

【数6】

$$\text{式(6)} \quad \Delta n_{NTD,ec} = (n_{NTD,e} - n_{i,e}) - (n_{NTD,c} - n_{i,c})$$

式中、 $n_{NTD,e}$ および $n_{NTD,c}$ はそれぞれ照射後の端部および中心部のリンドナー密度であり、 $n_{i,e}$ および $n_{i,c}$ は、それぞれ、端部および中心部の初期リンドナー密度である。

30

【0027】

本発明者らは、ガスベースのドーピングプロセス、特にガスベースのドーピングフロートゾーン(FZ)プロセスでは、例えばリンドナー原子などのドーパント原子の分布が、リンドナー原子の密度は、例えば、再固化シリコン単結晶の端部近くなどの他の場所でのリンドナー原子密度と比較して、再固化中に形成された単結晶の中心に導入されたリンドナー原子の密度に対して一定である。この定数は、式(7)に従って表すことができる。

【0028】

【数7】

$$\text{式(7)} \quad K_3 = \frac{n_{i,c} - n_{i,e}}{n_{i,AVG}}$$

40

式中、 n_i はガスドーピング処理で得られたリンドナー密度を表し、 $n_{i,c}$ および $n_{i,e}$ は、シリコン単結晶の中心部と端部でのリンドナー密度を表し、 $n_{i,AVG}$ は平均値である。ガスドーピング処理はNTDプロセスの前に実施されるので、 i はNTDプロセスの「初期」値も意味する。

【0029】

定数 K_2 および K_3 は、特定の反応器および特定のガスドーピング処理についてそれぞれ決定することができる。値 $n_{i,e}$ および $n_{NTD,c}$ は、中心を含む領域に記録することができるが、シリコン単結晶の正確な中心に限定されず、同様に、 K_2 および K_3 の

50

決定に含まれるすべてのウェハーについて、同じ方法で多数のシリコンウェハーについて収集されたデータが収集される限り、値 $n_{i,e}$ および $n_{NTD,e}$ は、中心から特定の距離に記録することができる。例えば、 $n_{i,e}$ および $n_{NTD,c}$ は、中心から単結晶の半径の10%までの距離に記録することができる。同様に、 $n_{i,e}$ および $n_{NTD,e}$ は、中心からの距離、例えば単結晶の半径の80%~100%の範囲に記録することができる。定数 K_3 は、FZタイプのプロセスにも、また、チョクラルスキー(CZ)タイプのプロセスにも関係すると考えられる。

【0030】

本発明者らは、驚くべきことに、ガスドーピングとNTDとを組み合わせる大きな直径、例えば、150mm超、特に175mm~350mmの範囲のシリコン単結晶を製造する場合、定数 K_2 および K_3 は、ガスドーピングプロセスにおいて必要とされる抵抗率を計算するために使用することができ、 ρ_i は初期抵抗率またはこの関係を用いてガスドーピングプロセスにおいて必要とされる抵抗率を決定することは、照射されたシリコン単結晶中のリン原子のより均一な分布をもたらし、これは、照射されたシリコン単結晶から切り出されたシリコンウェハーのRRV値(SEMI標準SEMI MF81に従って測定)が1.8%以下であるか、またはRRV値が3%以下であると見なすことができる、リンドープシリコン単結晶から切り出された少なくとも75%のウェハーの断面図である。 K_2 と K_3 との関係は、目標抵抗率(ρ_{NTD})が $5\Omega\text{cm}$ ~ $2000\Omega\text{cm}$ の範囲にあるときに最も適切に用いられる。本発明の方法を使用することにより、NTD工程を計画するとき、すなわち定数 K_2 で表されるように、ガススペースのプロセスステップの抵抗率プロファイルの放射状形状、すなわち定数 K_3 で表されるような放射状形状が考慮され、いずれかのプロセスステップのみを使用して利用可能であるよりも、一貫してより低いRRVであり、それに対応してより低いRRV値が提供される。RRV値は、典型的には、リンドープシリコン単結晶から切り出された全てのウェハーについて6%以下である。例えば、1.7%以下または1.6%以下、1.5%以下、または1.4%以下、またはそれ以下のRRV値を有するリンドープシリコン単結晶からウェハーを切りだすことができる1.3%以下、または1.2%以下、または1.1%以下、または1.0%以下である。特に、このようにして製造されたリンドープシリコン単結晶は、リンドープシリコン単結晶から切りだされたウェハーの少なくとも75%が3%以下のRRV値を有することを可能にする。リンドープシリコン単結晶から切りだされたウェハーの2%未満、または少なくとも50%は、1.8%または1.5%またはそれ以下のような2%以下のRRV値を有する。定数 K_2 と K_3 との間の関係は、正規化された平均抵抗率 ρ_{av}/ρ_{NTD} が有意な割合、例えば0.95~1.05の範囲にあることを可能にする。少なくとも75%、少なくとも95%および最大100%のシリコン単結晶から切りだされる。

【0031】

ガススペースのドーピングプロセスの場合、抵抗率は一般に、製造されたシリコンインゴットの(単数または複数の)横断面にわたって抵抗率が変化しても、製造されたシリコンインゴットに対して単一の値として提供される。ガススペースのドーピングプロセスにおいて選択された抵抗率を得るために必要な工程は、当業者に周知である。上記関係は、高い目標抵抗率を有するリンドープシリコン単結晶に特に関連することが見出されており、好ましい実施形態では、リンドープシリコン単結晶は、 $100\Omega\text{cm}$ ~ $1200\Omega\text{cm}$ の範囲の目標抵抗率を有する。目標抵抗率が高いほど、シリコン単結晶に必要なリン原子の量が少なくなるため、高抵抗率、例えば $100\Omega\text{cm}$ 超の場合に、リン原子の分布を制御することがより重要となる。本発明は、特に、目標抵抗率が $100\Omega\text{cm}$ 以上である場合にリン原子の分布をより良好に制御する。

【0032】

抵抗率 ρ_i (照射前抵抗率)と目標抵抗率 ρ_{NTD} との間の関係は、一般に、特定のNTDプロセスと組み合わされた特定のガスドーピングプロセスに対して線形とみなすことができ、その関係の比は、典型的には $1/6$ ~ $1/3$ である。従って、目標抵抗率 ρ_{NTD} が約 $100\Omega\text{cm}$ である場合、前照射抵抗率 ρ_i は、 $300\Omega\text{cm}$ ~ $600\Omega\text{cm}$ の範

圈内であり、目標抵抗率 ρ_{NTD} が約 $1000 \Omega \text{cm}$ である場合、照射前抵抗率 ρ は、 $3000 \Omega \text{cm} \sim 6000 \Omega \text{cm}$ の範囲である。 ρ_{NTD} 、 ρ_i 、 K_2 、 K_3 の関係は、式 (8) :

【0033】

【数8】

$$\rho_{NTD} = \rho_i \left(\frac{K_3}{K_2 K_1 \mu_m q} + 1 \right)^{-1}$$

式 (8)

にしたがって、表すことができる。

【0034】

別の態様では、本発明は、 $5 \Omega \text{cm} \sim 2000 \Omega \text{cm}$ の範囲の所定の目標抵抗率 (ρ_{NTD}) を有するリンドーブシリコン単結晶を製造する方法に関し、該目標抵抗率は、リンドーブシリコンから切りだされたウエハーを焼鈍した後に測定可能であり、該方法は、るつぼのないプロセスまたはるつぼ内のリン含有ガス種の存在下での、溶融シリコンのガスドーピング工程と、溶融シリコンを凝固させて、照射前の抵抗率 (ρ_i) と 175mm 以上の直径を有するガスドーブシリコン単結晶を形成する工程と、

ガスドーブシリコン単結晶に中性子を照射して、抵抗率を、例えば、照射前抵抗率 (ρ_i) から目標抵抗率 (ρ_{NTD}) まで低減する工程と、を含み、

式 (8) に従ってガスドーピング条件および照射条件を予め選択することにより、目標抵抗率 (ρ_{NTD}) が選択され、6%以下のRRVが得られる。

【0035】

K_2 (式 (5) および式 (6)) および K_3 (式 (7)) の定義から、定数は、NTDプロセスで得られたドーパント原子の放射線分布の半径方向の変動、およびガスドーピングプロセスをそれぞれ考慮していることは明らかである。驚くべきことに、本発明者らは、式 (8) で使用される場合、該定数は、その定数 K_3 を使用して記載された特定のガスドーピングプロセスに基づくNTDプロセスの計画を可能にし、その逆もまた同様であり、その結果、本発明により製造されたシリコン単結晶から切り出されたウエハーは、ガスドーピングまたはNTDプロセスのいずれかを単独で使用して得られるものよりも、より低い定数RRVが得られる。本発明の方法においてリンドーブシリコン単結晶を製造する場合、 K_3 による特定のプロセスの特徴付けが、NTDプロセスに適合する式 (8) に含まれるため、ドーピングされたドーパント原子の均一な半径方向分布を確実にするために、ほとんど問題がない。リンドーピングの特定の放射状分布プロファイルを有するガスドーブシリコン単結晶は、Topsil Global Wafers A/S から入手可能である。アプリケーションノート「 $200 \text{mm} < 100 >$ 優先フロートゾーン (PFZ) シリコンウエハー」(Sune Duun, Anne Nielsen, Christian Hindrichsen, Theis Sveigaard, Ole Andersen, Jaroslaw Jablowski および Leif Jensen, September 2014, http://www.topsil.com/media/142195/pfz_application_note_200mm_september2014.pdf) は、したがって、 K_3 を計算することができる例示的なガスドーブシリコン単結晶 (図1参照) の半径方向抵抗率プロファイルを示し (図1参照)、該アプリケーションノート、特にその図1は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0036】

本発明の方法は、例えば、RRV値は常に6%以下になるなどの、ガスドーピングなしのNTDプロセスによって得られるよりも低いRRV値が得られることを可能にする。リンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハーの少なくとも95%、例えば100%について、RRV値は、典型的には4%未満である。特定の実施形態では、リンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハーの少なくとも75%、例えば、少なくとも90%について、3%のRRV値が得られる。他の実施形態では、2%以下、例えば1.8%以

10

20

30

40

50

下のRRV値が得られる。この方法はさらに、リンドーブシリコン単結晶を提供し、このシリコン単結晶から、例えば、焼鈍後にシリコン単結晶から切り出されたウエハーの少なくとも75%は、例えば、抵抗率をSEMI標準SEMI MF81に従って記録する場合、平均抵抗率 ρ_{av} および0.95~1.05の範囲、例えば0.96~1.04の範囲の ρ_{av}/ρ_{NTD} として定義される正規化された平均抵抗率を有する。

【0037】

るつばを用いないプロセスは、シリコン単結晶をシリコン材料、例えば多結晶シリコン材料から製造する任意のプロセスであってよく、シリコン材料はるつば内で溶融されない多結晶シリコンである。好ましいるつばのないプロセスはFZ法である。シリコン材料は、るつば内で溶融することもでき、任意の適切な方法を使用することができる。

10

【0038】

シリコン単結晶がるつば内で溶融することによって調製される場合、そのプロセスはCZ法とも呼ばれる。ガスドーピングを用いてCZプロセスで製造されたシリコン単結晶は、FZプロセスでガスドーピングを用いて製造されたシリコン単結晶とは異なる分布プロファイルを有することができる。しかし、半径分布プロファイルの差は、式(8)で使用する定数 K_3 に反映され、それに応じて組み合わせたプロセスが実行され、ガスドーピングまたはNTDプロセス単独によって得られるよりも一貫して低いRRVが得られる。CZプロセスは、典型的に、ドーパント原子の分布における軸方向の変化をもたらす。本発明によるCZプロセスにおけるガスドーピングとNTDとを組み合わせることにより、リンドーパント原子の均一な横方向分布を保証することが可能であるが、CZ予備照射インゴットをサブセクションに分割し、続いて中性子照射サブセクションの所望の目標抵抗率を達成するために、各サブセクションを別々に照射する。例えば、CZ結晶は、所定の抵抗率の2~6個、例えば3または4個のサブセクションへ調製することができ、本発明の方法の一実施形態では、CZ結晶は、各サブセクションをNTDプロセスに曝す前に所定の抵抗率のサブセクションに切りだされ、サブセクションに対する異なる目標抵抗率を得る。このようにして製造された各サブセクションは、リンドーパント原子の均一な軸方向分布を有し、平らな横方向分布も有する。サブセクションは、50mm~1000mm、例えば、50mm~600mmの範囲の長さを有してもよく、またはサブセクションがより短くてもよい。

20

【0039】

ガスドーピングプロセスは当業者に周知であり、所望の照射前抵抗率(ρ_i)を有するシリコンインゴットを調製することは当業者の技術の範囲内である。ガスドーピングは、ガスドーピングプロセスで使用する任意のリン含有ガス種で行うことができる。例えば、ガスドーピングは、ホスフィン(PH_3)を用いて行うことができる。

30

【0040】

ρ_{NTD} を得るために必要なフルエンスは、式(2)から計算できる。NTD反応器のセットアップを考案し、NTD反応器の K_2 を決定することは、当業者の知識の範囲内である。本発明の方法は、NTD反応器の定数 K_2 を決定するステップをさらに含むことができる。この方法はまた、定数 K_3 を決定するステップ、例えば、特定のガスベースドーピングプロセスを含むことができる。定数 K_2 および K_3 は、特定のプロセスタイプに関連しており、従って、それらはある不確定性、例えば、標準偏差として表される。RRV値は、上記の式から予測することができる。特定の例では、 K_2 は $4.280 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ であり、 K_3 は0.10であると決定された(したがって、この特定の組み合わせに対する比は0.165である)。これらの K_2 および K_3 の値を使用して、計算において3標準偏差を含む200mmウエハーのRRVを予測すると、ウエハーのRRV値は3%未満、例えば2%以下、または1.8%以下になり、これは、式(8)に表される関係の有用性を実証する。2%未満のRRV値、例えば、1.8%未満は、以下に説明するように実験的に実証された。

40

【0041】

本発明のリンドーブシリコン単結晶、例えば、本発明の方法に従って製造されたリンド

50

ーブシリコン単結晶は、典型的には、リンドープシリコン単結晶から切り出されたウェハーについて得られたRRV値によって説明されるが、リンドープシリコン単結晶もまた、上記に定義した正規化平均抵抗率、 ρ_{av}/ρ_{NTD} を用いて記述される。RRV値および ρ_{av}/ρ_{NTD} は、処理中にシリコン中に導入されたリンドナー原子の分布を反映しているため、リンドープシリコン単結晶は、リンドナー原子の分布、特にリンドープシリコン単結晶の横断面内のリンドナー原子の分布により説明される。リンドープシリコン単結晶中のリン原子の分布を測定するには、どのような方法を用いてもよい。リンドナー原子の分布を推定するために、リンドープシリコン単結晶からウェハーを切りだし、ウェハーを抵抗率値を記録する前に焼鈍条件に曝すことができる。リンドープシリコン単結晶から切り出されたシリコンウェハーを焼鈍する工程は、当業者に知られているように、当該技術分野での標準的な方法に従って行われる。シリコンウェハーを800℃～1300℃の範囲の温度に暴露することによって行われる。シリコンウェハーの焼鈍は、中性子照射によってシリコン材料中に生成された欠陥を除去する。この方法の一実施形態は、リンドープシリコン単結晶からウェハーを切りだし、場合によっては800℃～1300℃の範囲の温度でウェハーを焼鈍するステップをさらに含む。しかしながら、リンドープシリコン単結晶中のリン原子の分布は、任意の適切な方法を用いて決定することができ、リンドープシリコン単結晶からウェハーを切りだす必要はない。ウェハーの表面全体に抵抗率を記録することによってリン原子の分布を推定するために、それを焼鈍する必要もない。

【0042】

一般に、従来技術の方法に従って調製されたシリコンウェハーから得られたRRV値の変動は、典型的には、3%未満などの非常に低いRRV値を有する単一の異常値ウェハーが識別されることを可能にする。本発明のリンドープシリコン単結晶は、リンドープシリコン単結晶の軸方向においても、より均一なリン原子分布を有することが有利である。このように、リンドープシリコン単結晶は、リンドープシリコン単結晶から切り出されたウェハーの少なくとも75%について、3%以下、例えば2%以下のRRV値を可能にする。さらに、リンドープシリコン単結晶は、リンドープシリコン単結晶から切り出されたウェハーの少なくとも95%、例えば、全てについて、4%以下のRRV値が得られるようにする。特定の実施形態では、3%のRRV値は、リンドープシリコン単結晶から切断されたウェハーの少なくとも80%、または少なくとも90%、および最大100%で得られる。特に、10枚以上のウェハー、例えば、リンドープシリコン単結晶から20枚以上または30枚以上のウェハーを切り出す場合、リンドープシリコン単結晶は、リンドープシリコン単結晶から切り出された全てのウェハーに対して4%以下のRRV値が得られ、さらに、リンドープシリコン単結晶から切り出されたウェハーの少なくとも75%に対して3%未満のRRV値が得られることが特に有利であると考えられる。さらに、2%以下のRRV値は、リンドープシリコン単結晶から切りだされたウェハーの少なくとも50%に対して提供されてもよい。特定の実施形態では、リンドープシリコン単結晶から切り出されたウェハーの少なくとも60%、例えば少なくとも70%、少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、および最大100%に対して、2%以下のRRV値が得られる。さらなる実施形態では、リンドープシリコン単結晶から切り出されたウェハーの少なくとも30%、例えば、少なくとも40%、少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%、および最大100%に対して、1.8%以下のRRV値が得られる。例えば、直径200mm、目標抵抗率131ΩcmのFZ法で作製した本発明のリンドープシリコン単結晶を98枚のウェハーに切りだし、トレーサビリティのために製造番号を付した。ウェハーはSEMI標準SEMI MF81に従ってRRV値について分析され、全てのウェハーは1.8%未満のRRV値を有していた。RRV値を図1に示す。正規化抵抗率 ρ_{av}/ρ_{NTD} として表される目標抵抗率からの偏差を図2に示す。このリンドープシリコン単結晶の場合、100%のウェハーのRRV値は1.8%未満であり、99%はRRV値が1.5%未満であり、97%はRRV値が1.4%未満であり、92%はRRV値が1

10

20

30

40

50

． 3 %未満であった。同様に、 $55 \Omega \text{ cm}$ と $740 \Omega \text{ cm}$ の目標抵抗率を有するシリコン単結晶が製造され、これらのシリコン単結晶から切りだされた全てのウエハーは、1. 8 %未満のRRV値を有していた（図3および図5参照）。さらに、ウエハーは、 $0.98 \sim 1.04$ の範囲内で正規化した平均抵抗率 ρ_{av} / ρ_{NTD} を有し、 $0.98 \sim 1.02$ の範囲内で $55 \Omega \text{ cm}$ と $740 \Omega \text{ cm}$ の目標抵抗率を有していた（図4参照）。

【0043】

本発明の方法は、有利には、リンドーブシリコン単結晶、特にリンドーブシリコン単結晶の横断面において、また、リンドーブシリコン単結晶の軸方向寸法に沿って、リンドーブ原子のより均一な分布を可能にする。リン原子のより均一な分布は、任意の適切な手段によって分類することができ、RRV値を計算する代わりに、シリコンウエハーの品質、すなわち、横断面におけるリンドーブ原子の均一分布によって反映されるように、RRV計算のために記録されたすべての測定点を考慮して推定される。現在のSEMI MF81標準は、指定された場所で9つの抵抗率測定値を得ることを含み、RRVの計算で行われたように、記録された最高値と最低値の代わりに、得られたデータ点から平均値 ρ_{av} を計算することができる。同様に、得られたデータ点から標準偏差を計算することもできる。平均値 ρ_{av} および標準偏差は、目標抵抗率 ρ_{NTD} へ正規化することができる。本発明の一態様では、焼鈍後のシリコンウエハーは、 ρ_{av} / ρ_{NTD} として定義される正規化された平均抵抗率を有しており、この平均抵抗率は、 $0.95 \sim 1.05$ 、例えば、 $0.96 \sim 1.04$ 、または $0.97 \sim 1.03$ 、または $0.98 \sim 1.02$ 、または $0.99 \sim 1.01$ の範囲である。平均値 ρ_{av} の計算に含まれる抵抗率測定値は、ウエハーの表面上に分布された任意の測定パターンから得ることができるが、一般に、抵抗率の平均値 ρ_{av} を推定するために少なくとも5回の測定が必要である。特定の実施形態では、ウエハーの抵抗率がウエハーの中心で測定され（1または2回の測定）、4回の測定は、例えば、ウエハーの半径の50%の半径を有する円と、例えば、例えばウエハーの縁部から6mmの距離でウエハーの半径の95%～100%の半径を有する円に沿って均等に分配される（ウエハーの中心に対して1回の測定が得られたとき、4測定値は半径の半分得られ、4回の測定値はSEMI MF81標準に準拠したウエハーの縁から6.0mmで得られる）を記録し、9または10回の測定値から標準偏差とともに平均値 ρ_{av} を計算する。本発明の方法に従って製造されたリンドーブシリコン単結晶について、98枚のウエハーを切りだし、（SEMI MF81規格にしたがって）各ウエハーの平均抵抗率の変動について分析し、全てのウエハーが正規化された平均抵抗率 ρ_{av} / ρ_{NTD} は、図2および図4に示すように $0.96 \sim 1.04$ の範囲である。さらに、各ウエハーの平均抵抗率を全てのウエハーの平均抵抗率と比較すると、ウエハーの母集団の平均抵抗率に対する個々のウエハーの平均抵抗率の比は $0.99 \sim 1.01$ の範囲であった。

【0044】

図面のデータは、ウエハー間のばらつきが極めて小さいことを示している。例えば、単一のリンドーブシリコン単結晶から得られたウエハーの母集団についての平均値 ρ_{av} の平均値も、典型的には低く、例えば、 ρ_{av} の平均値の $\pm 1\%$ であった（データは示されていない）。この極端に低いウエハー間変動は ρ_{av} / ρ_{NTD} にも反映され、特にシリコン単結晶から切りだされたすべてのウエハーに対して、 $0.95 \sim 1.05$ の範囲内の値が得られることが記載されている。図2では、データは $131 \Omega \text{ cm}$ 、 ρ / ρ_{NTD} の目標抵抗率と比較して測定された抵抗率値として示されている。すべてのウエハーの抵抗率は目標抵抗率から5%以内である。

【0045】

さらに、USLおよび「下側規格限界」（LSL）は、ウエハーに対して記録された固有抵抗値の確率的変動を考慮した正規化平均値 ρ_{av} / ρ_{NTD} についても定義され、これはUSLおよびLSLがウエハーに記録された抵抗率の値の確率的変動を考慮しており、USLは、 ρ_{NTD} に3標準偏差を加えたものに設定し、LSLを ρ_{NTD} マイナス3標準偏差に設定することができ、標準偏差は、測定に含まれるすべてのウエハーのものである。USLおよびLSLの他の限界は、5標準偏差であってもよい。図2のプロットは

、各ウェハーについて、SEMI MF81規格に従って作成された抵抗率測定値を示し、図4のプロットは、USLおよびLSLを有するボックスプロットとして示される図2と同じデータを示し、それぞれ、±5%で±3標準偏差内にある。図4はまた、55Ωcmおよび740Ωcmの目標抵抗率、 ρ_{NTD} を有するリンドーブシリコン単結晶のボックスプロットを示す。本発明は、リンドーブシリコン単結晶を提供し、そこからウェハーを切り出すことができ、このリンドーブシリコン単結晶は、該シリコン単結晶から切り出したウェハーについてのRRV値について、プラス5%、例えばプラス3%のUSLを提供する。あるいは、中心からウェハーの半径の25%までの距離に対応するウェハーの中央領域を表すために測定を行うことができ、2つ以上の抵抗率値は、シリコンウェハーの半径の25%からシリコンウェハーの半径の75%までの距離について記録してもよく、2つ以上の抵抗率値は、シリコンウェハーの半径の75%からシリコンウェハーの半径の100%までの距離で記録してもよい。リンドーブシリコン単結晶は、リンドーブシリコン単結晶から複数のウェハーを切り離すことができるようにリンドーブ原子の分布を有しており、そのウェハーまたは複数のウェハーは、800℃～1300℃の範囲の焼鈍後には1.8%以下のRRV値を有し、0.95～1.05の範囲の ρ_{av}/ρ_{NTD} として規定される正規化平均抵抗率を有する。

【0046】

特定の態様では、本発明は、少なくとも175mmの直径および50mm～600mmの範囲の軸方向長さを有するリンドーブシリコン単結晶に関するものであり、横断面におけるリンドーブシリコン単結晶は、シリコンを焼鈍した後にリンをドーブしたシリコンインゴットから切りだされたウェハーまたは複数のウェハーに対して5Ωcm～2000Ωcmの範囲の目標抵抗率(ρ_{NTD})を提供するドーパント原子密度を有し、その目標抵抗率は800℃～1300℃の範囲の温度でシリコンを焼鈍した後に測定可能であり、該シリコンウェハーまたは複数のシリコンウェハーは、 ρ_{av}/ρ_{NTD} として定義される正規化された0.95～1.05の範囲内の平均抵抗率を有し、それぞれ5以上、例えば9または10の値である場合に、例えば、SEMI標準SEMI MF81にしたがって、または上記に概説したように、例えば、抵抗値がウェハーの表面にわたって記録される。この態様では、RRV値は、一般に、ウェハーについて3%未満、例えば、2%以下、または1.8%以下である。

【0047】

特定の実施形態では、シリコンインゴットはFZプロセスで製造され、シリコンインゴットの直径、したがってリンドーブシリコン単結晶の直径は、175mm～225mmの範囲にある。しかしながら、本発明は、シリコン単結晶の直径に限定されず、式(8)で表される関係は、225mmを超える直径を有するシリコン単結晶、例えば、275mm以上、または350mm以上にも相当する。そのようなシリコンインゴットの製造のための適切なプロセスは、国際公開第2008/125104号パンフレットに記載されており、特に4頁、9行目から5頁、25行目、例えば、4頁、14～23行目および4頁、34行目から5頁、5行目には、175mm～225mmの範囲の直径を有するシリコン単結晶のFZ製造のための重要なパラメータが開示されている。大口径シリコン単結晶を製造する別の方法は、DK 177854（米国特許出願公開第2003/024469号としても公開）に開示されている。シリコンインゴットがFZ法で製造される場合、酸素含量は一般に低く、例えば、 $2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ 未満である。

【0048】

別の実施形態では、シリコンインゴットは、CZプロセスで調製される。CZプロセスにおけるシリコンインゴットの製造のための適切なプロセスは、欧州特許第282422号および米国特許第2015/240380号に記載されている（これらは参照されることにより本明細書の開示の一部とされる）。リンドーブシリコン単結晶をCZ法で作製する場合、リンドーブシリコン単結晶の直径は、275mm～475mmの範囲内であってもよい。一実施形態では、CZプロセスは、275mm～325mmの範囲の直径を有するシリコンインゴットを提供することができる。CZ法で製造されたシリコンインゴッ

トは、一般的には $1.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ 超の酸素含有量から認識することができる。

【0049】

式(8)は、リンドーブシリコン単結晶の直径に関して制限されているとは考えられておらず、式(8)が450mmより大きい直径についても適用され则认为される。特に、直径は、シリコンインゴットの製造方法によって決定される。一実施形態では、シリコンインゴットは、175mm～225mmの範囲の直径を有するようにFZプロセスで調製され、別の実施形態では、シリコンインゴットは、FZプロセスで、275mm～325mmの範囲の直径を有するように調製される。さらに別の実施形態では、シリコンインゴットは、275mm～325mmの範囲内、または375mm～425mmの範囲内、または425mm～475mmの範囲内の直径を有するようにCZプロセスで調製される。

10

【0050】

別の態様では、本発明は、本発明の方法で得ることができるリンドーブシリコン単結晶に関する。特に、上記態様のリンドーブシリコン単結晶は、本発明の方法において得ることができる。さらに別の態様において、本発明は、本発明の方法で得ることができるリンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハーに関する。さらに別の態様では、本発明は、本発明の方法で得ることができるリンドーブシリコン単結晶から切り出された複数のウエハーに関する。

【0051】

さらなる実施形態では、本発明は、175mm～225mmの範囲の直径、 $100 \mu\text{m} \sim 1500 \mu\text{m}$ の範囲の厚さ、 $5 \Omega \text{ cm} \sim 2000 \Omega \text{ cm}$ の範囲の抵抗率、3%未満、例えば1.8%以下のRRV値、および $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ 未満の酸素含有量を有するシリコンウエハーまたは複数のウエハーに関し、該シリコンウエハーは、0.95～1.05の範囲、例えば0.96～1.04の範囲の ρ_{av} / ρ_{NTD} として定義される正規化された平均抵抗率を有する。さらに別の実施形態では、本発明は、275mm～325mmの範囲の直径、 $5 \Omega \text{ cm} \sim 2000 \Omega \text{ cm}$ の範囲の抵抗率、2%以下のRRV値、 $1.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ 超の酸素含有量を有するシリコンウエハーまたは複数のシリコンウエハーに関し、該シリコンウエハーは、0.95～1.05の範囲、例えば0.96～1.04の範囲の ρ_{av} / ρ_{NTD} として定義される標準化された平均抵抗率を有する。

20

【0052】

一般に、本発明の任意の態様および実施形態のすべての変形および特徴は、自由に組み合わせることができる。したがって、リンドーブシリコン単結晶に関する上記の特徴は、本発明の方法および本発明のウエハーにも同様に関連する。

30

【図面の簡単な説明】

【0053】

以下に、本発明を、実施例の助けを借りて、および概略図を参照して、より詳細に説明する。

【0054】

【図1】図1は、本発明のリンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハーについて記録されたRRV値を示す。

40

【図2】図2は、本発明のリンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハーの抵抗率のプロットを示す。

【図3】図3は、本発明のリンドーブシリコン単結晶から切り出したウエハーのRRV値のボックスプロットを示す。

【図4】図4は、本発明のリンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハーの正規化された平均抵抗率のボックスプロットを示す。

【図5】図5は、本発明のリンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハーについて記録されたRRV値の合併分散を示す。

【発明の詳細な説明】

【0055】

50

本発明は、リンドーブシリコン単結晶、リンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハー、リンドーブシリコン単結晶から切り出された複数のウエハー、リンドーブシリコン単結晶の製造方法、本発明の方法で得ることができるシリコン単結晶に関する。

【0056】

本発明の文脈において、「リンドーブシリコン単結晶」は、シリコンの単結晶であり、リンをドーブして結晶中のリン濃度を制御し、それによって抵抗率を制御する。本発明の方法では、リンドーブシリコン単結晶は、中性子変換ドーピング（NTD）処理において中性子照射に曝される。リンドーブシリコン単結晶は、中性子照射シリコン単結晶とも呼ばれるが、本発明のリンドーブシリコン単結晶を提供する任意のドーピング処理を用いて製造することができる。

10

【0057】

リンドーブシリコン単結晶は、任意のシリコン単結晶から製造することができ、本発明の文脈において、特に本発明の方法の文脈において、中性子照射前のシリコン単結晶は、「シリコンインゴット」または「ガスドーブシリコン単結晶」と呼ばれる。一般に、シリコンインゴットおよびガスドーブシリコン単結晶は、したがってシリコン単結晶であるとも考えられる。NTDプロセスのために、ガスドーブシリコン単結晶またはシリコンインゴットは、NTD装置に適した長さに切断される。長さは、典型的には、50mm～600mmの範囲にあるが、NTD装置は、より長いシリコン単結晶またはより短いシリコン単結晶のために設計されてもよいと考えられる。例えば、リンドーブシリコン単結晶は、20mm～1000mmの範囲の軸方向長さを有することができる。

20

【0058】

リンドーブシリコン単結晶およびシリコンインゴットは、典型的には円形であり、直径を有する。「直径」という用語は、照射されたか否かに関わらずシリコン単結晶、またはリンがドーブされたシリコン単結晶から切り出されたウエハーに関して使用することができる。ウエハーは通常、リンドーブシリコン単結晶の長さに垂直な、すなわちリンドーブシリコン単結晶の軸方向に垂直な角度で切りだされる。従って、ウエハーは、リンドーブシリコン単結晶の軸方向寸法を横切る、リンドーブシリコン単結晶中の平面を表す。直径はまた、横方向の直径と呼ぶことができる。

【0059】

リンドーブシリコン単結晶は、エレクトロニクスの分野で使用するためのウエハーを準備するために使用される。ウエハーはシリコン単結晶から切りだされるので、ウエハーはシリコンウエハーであり、本発明の文脈では、2つの用語を交換可能に使用することができる。したがって、「ウエハー」は、明示的にシリコンウエハーと呼ぶことはできないが、「シリコンウエハー」とみなされる。ウエハーは、適切な任意の形態でユーザに供給されてもよい。したがって、ウエハーは、リンドーブシリコン単結晶からの切りだしとして供給されてもよく、または、例えば、高温焼鈍、または任意の研磨またはエッチングなどのさらなる処理へ供されてもよい。

30

【0060】

ウエハーは抵抗率を有し、これは上述のように焼鈍後に測定することができる。本発明の文脈において、リンドーブシリコン単結晶は、リンがドーブされたシリコン単結晶がどのように調製されたかにかかわらず、「 ρ_{NTD} 」と略される「目標抵抗率」を有する。目標の抵抗率 ρ_{NTD} は、リンドーブシリコン単結晶およびリンドーブシリコン単結晶から切り出されたウエハーの単一の値となる。しかしながら、実際のドーピングプロセスのために、ウエハーの実際の抵抗率はウエハーの表面にわたって変化し、ウエハーは、表面全体にわたって記録された少なくとも5つの固有抵抗値、特にSEMI標準SEMI MF81に従って記録された9つの固有抵抗値に基づいて計算される平均抵抗率「 ρ_{av} 」を有する。目標抵抗率と平均抵抗率との比 ρ_{av} / ρ_{NTD} は、本発明の文脈において「正規化された平均抵抗率」と呼ばれる。単一抵抗率測定値の比は、目標抵抗率に対して正規化することもでき、この場合、「 ρ / ρ_{NTD} 」と呼ぶことができる。

40

【0061】

50

本発明の方法において、シリコン材料の抵抗率は、ドーパント原子をシリコンに含めることによって制御することができる。本発明の文脈において、「ドーパント原子」はリンであり、本発明の文脈においてリン原子は「ドナー原子」とも呼ばれ得る。しかし、ホウ素原子の密度を制御することも考えられる。

【0062】

本出願では、原子の濃度および密度について単位「 cm^{-3} 」を使用し、本発明の文脈において単位 cm^{-3} は原子・ cm^{-3} を意味することが理解される。

【実施例】

【0063】

実施例 1

本発明の方法では、目標抵抗率（ ρ_{NTD} ）が $131\ \Omega\text{cm}$ であり、目標直径が 200mm であるリンドーパシリコン単結晶が製造された。シリコン単結晶は、国際公開WO2002/125104に記載されているように、フロートゾーン（FZ）プロセスで最初に調製された。具体的には、直径 201mm のシリコン単結晶を、FZ法を用いて結晶種の $\langle 100 \rangle$ 方位を有する多結晶ロッドから引き抜いた。結晶の成長方向と本質的に平行な方向に 0.01T の静磁束密度を溶融ゾーンに印加し、結晶の回転をそれぞれ4および6秒間の時計回りと反時計回りの回転の間で交互にし、回転数 12rpm で測定した。回転方向の変化は、最大 0.3 秒間持続した。ロッドの移動速度は 2.8mm/分 であった。ガスドーピングされたシリコン単結晶に中性子を照射して目標抵抗率（ ρ_{NTD} ）まで抵抗率を減少させ、上で決定した定数 K_1 、 K_2 および K_3 の値を用いて式（8）から必要な流量を計算した。 K_1 は $2.612 \cdot 10^{19}\ \Omega\text{cm}^{-1}$ であり、 K_2 は $4.280 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}^2$ であり、 K_3 は 0.10 であった。

【0064】

得られたリンドーパシリコン単結晶を98枚のウエハーに切りだし、レーザーラベリングを用いてシリアル番号を付けた。

【0065】

各ウエハーを研磨し、 1100°C で焼鈍した後、ウエハーの抵抗率を記録した。抵抗率は、SEMI標準SEMI MF81に従って記録した。RRV値を図1に示し、ウエハーは、図2および図4に示すように、 $0.96 \sim 1.04$ の範囲内の正規化された平均抵抗率 $\rho_{\text{av}}/\rho_{\text{NTD}}$ を有し、これはまた、 $131\ \Omega\text{cm}$ の目標抵抗率と比較して測定された抵抗率の値を示す。明らかに、全てのウエハーの抵抗率値は目標抵抗率から5%以内にあり、すなわち、 $\rho_{\text{av}}/\rho_{\text{NTD}}$ は、 $0.95 \sim 1.05$ の範囲にあった。さらに、目標抵抗率から4%以内にあり、すなわち、 $\rho_{\text{av}}/\rho_{\text{NTD}}$ は $0.96 \sim 1.04$ の範囲内であった。

【0066】

図1から明らかなように、すべてのウエハーは、平均RRVが約1.1%でRRV値が1.8%未満であり、さらに、図2および図4から明らかなように、正規化された平均抵抗率値が $0.96 \sim 1.04$ であり、これは本発明の方法の有用性を示す。ウエハーIDは図1および図2に示されている。ウエハーは「シードエンド」から番号が付けられ、図はウエハー1からウエハー98までの系統的な変化がないことを示しており、本発明の方法が、リンドーパント原子の均一な軸方向分布を有し、RRVまたは正規化抵抗値（ $\rho_{\text{av}}/\rho_{\text{NTD}}$ ）における体系的軸方向変動がないリンドーパシリコン単結晶を提供することを確認する。

【0067】

実施例 2

実施例1に概説されるように、本発明の方法により、 $55\ \Omega\text{cm}$ および $740\ \Omega\text{cm}$ の目標抵抗率（ ρ_{NTD} ）および 200mm の目標直径を有するリンドーパシリコン単結晶を製造した。図3は、調製されたリンドーパシリコン単結晶から切りだされたウエハーの抵抗率のボックスプロットを示し、ウエハーの目標抵抗率からの偏差のボックスプロットを図4に示す。ボックスプロットはメジアン観測値を示し、ボックスの「ボトム」と「リ

ッド」は25%と75%の分位点を表し、プロットの極値は5%と95%の分位点を表す。 ρ_{NTD} が55 $\Omega \text{ cm}$ のシリコン単結晶の場合、試料サイズは56枚のウェハーであり、 ρ_{NTD} が740 $\Omega \text{ cm}$ のシリコン単結晶の場合、試料サイズは13枚のウェハーであった。実施例1で準備された、すなわち131 $\Omega \text{ cm}$ の ρ_{NTD} を有する98枚のウェハーがプロットに含まれている。

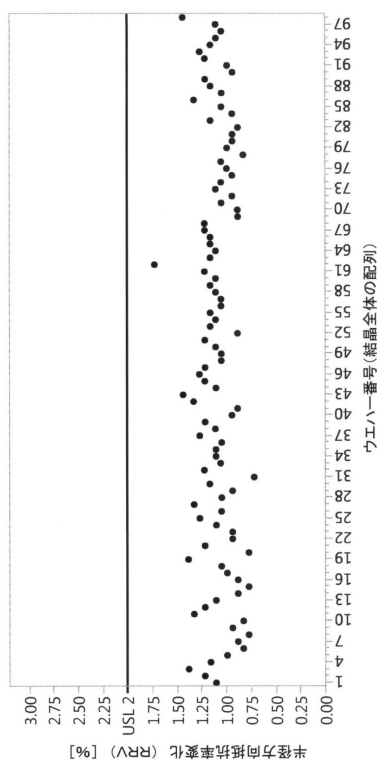
【0068】

実施例3

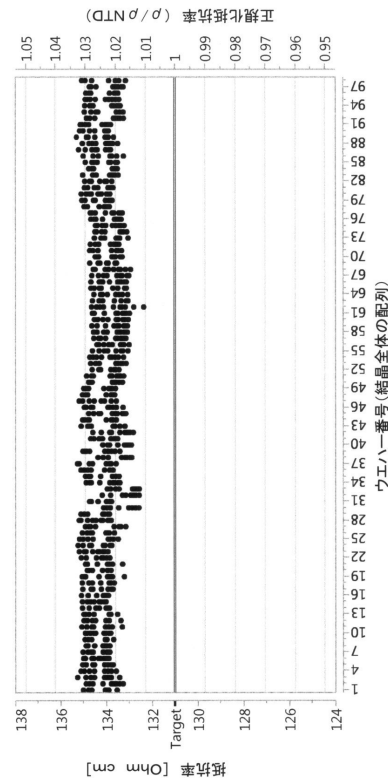
実施例1および2において分析されたウェハーのRRV値の分布のプロットを図5に示す。図5のデータは、通常、リンドーブシリコン単結晶に関連すると一般的に考えられる正規分布であると見なされる。プロットは、分析されたすべてのウェハー（N=168）が、異なる目標抵抗率にもかかわらず1.8%未満のRRV値を有することを示している。分布は平均RRVが1.02であり、標準偏差は0.26であり、1.8%の値は平均に3標準偏差を加えたものに相当する。

10

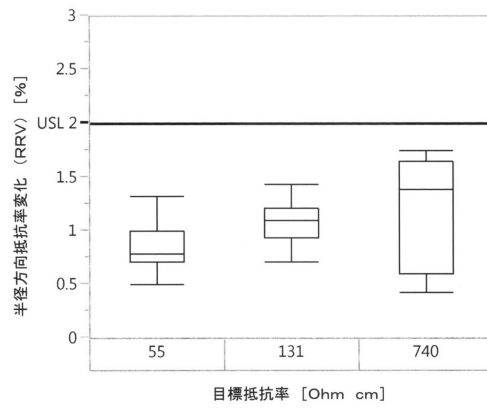
【図1】



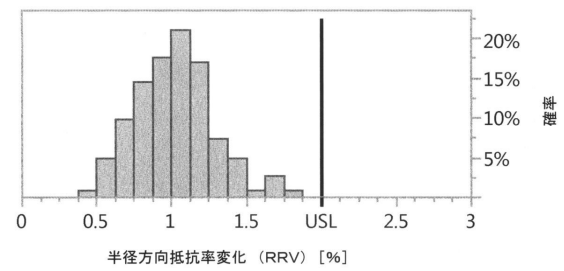
【図2】



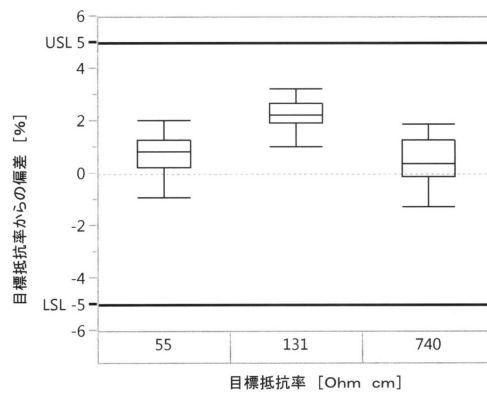
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

- (74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
- (74)代理人 100126099
弁理士 反町 洋
- (72)発明者 タイス、レス、スベイガード
デンマーク国セーボルグ、トルストイ、アレ、32アー
- (72)発明者 マーチン、グレースベーンゲ
デンマーク国ゲントフテ、イエーアスボー、アレ、197、2. ティホゥ
- (72)発明者 クリスチャン、ガメルトフテ、ヒンドリッシェン
デンマーク国バウスベア、スコブディゲット、135
- (72)発明者 スーネ、ブロ、ドゥーン
デンマーク国ファールム、アカシエパーク、71
- (72)発明者 アナス、レイ
デンマーク国コペンハーゲン、エンブエ、フリムスタベイ、28、2. ティブエ.

審査官 ▲高▼橋 真由

- (56)参考文献 特開2005-035816 (JP, A)
特開2005-012090 (JP, A)
特開2010-265143 (JP, A)
特開2008-308383 (JP, A)
特開平10-112441 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00-35/00