

(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2014-511146

(P2014-511146A)

(43) 公表日 平成26年5月12日 (2014.5.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C30B 15/04 (2006.01)</b>	C30B 15/04	4G077
<b>C30B 29/06 (2006.01)</b>	C30B 29/06 5O2A	
	C30B 29/06 5O2H	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2014-505353 (P2014-505353)	(71) 出願人	513259137
(86) (22) 出願日	平成24年4月13日 (2012.4.13)		ジーティー アドヴァンスト シーズー
(85) 翻訳文提出日	平成25年11月21日 (2013.11.21)		, エルエルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/033593		GT ADVANCED CZ, LLC
(87) 国際公開番号	W02012/142463		アメリカ合衆国 ニューハンプシャー州
(87) 国際公開日	平成24年10月18日 (2012.10.18)		03054 メリマック, ダニエル ウ
(31) 優先権主張番号	61/475, 351		ェプスター ハイウェイ 243
(32) 優先日	平成23年4月14日 (2011.4.14)	(74) 代理人	100102668
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 佐伯 憲生
		(74) 代理人	100182486
			弁理士 中村 正展
		(74) 代理人	100189131
			弁理士 佐伯 拓郎
		(74) 代理人	100147289
			弁理士 佐伯 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 均一な複数のドーパントを有するシリコンインゴット並びにそれを生成するための方法及び装置

## (57) 【要約】

るつぼと、るつぼの上に突き出る搬送ポイントを有し、制御可能な量のシリコンをるつぼ内へ搬送する送給機を含むシリコン搬送システムと、少なくとも1つのドーパント材料を送給機に制御可能に搬送する少なくとも1つのドーピング機構とを含む、チョコラルスキー成長システムが開示される。システムは、それぞれに異なるドーパント材料が充填されている2つ以上のドーピング機構を含んでよく、したがって、複数のドーパントを有するシリコンインゴットを調製するために使用され得る。得られるインゴットは、それらの軸に沿って実質的に一定のドーパント濃度を有する。好ましくは連続的チョコラルスキー法である、少なくとも1つのドーパント材料を含む少なくとも1つのシリコンインゴットのチョコラルスキー成長の方法も開示される。

【選択図】 図1

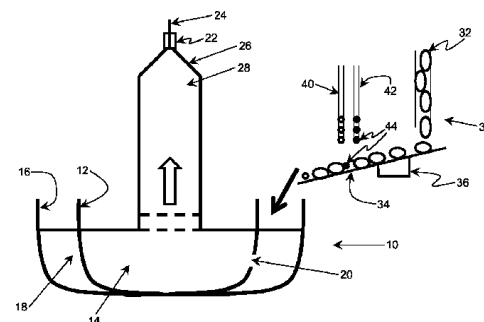


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

るつぼと、

前記るつぼの上に突き出る搬送ポイントを有し、制御可能な量のシリコンを前記るつぼ内へ搬送する送給機を含むシリコン搬送システムと、

少なくとも 1 つのドーパント材料を前記シリコン搬送システムに制御可能に搬送し、それによってドーパント材料を前記るつぼに搬送する少なくとも 1 つのドーピング機構とを含む、チョクラルスキー成長システム。

## 【請求項 2】

前記送給機がトラフシステムを含み、ドーパント材料が前記トラフシステムに搬送される、請求項 1 に記載のチョクラルスキー成長システム。

10

## 【請求項 3】

前記るつぼが、外部送給ゾーンと流体連通している内部成長ゾーンを含む、請求項 1 に記載のチョクラルスキー成長システム。

## 【請求項 4】

前記送給機が、前記シリコン及びドーパント材料を前記るつぼの前記外部送給ゾーン内へ搬送する、請求項 3 に記載のチョクラルスキー成長システム。

## 【請求項 5】

前記るつぼが、穴を有する壁をさらに含み、ここで、前記壁は前記内部成長ゾーンと前記外部送給ゾーンとを分離し、それらの間に制限された流体連通を提供している、請求項 3 に記載のチョクラルスキー成長システム。

20

## 【請求項 6】

前記システムが 2 つのドーピング機構を含む、請求項 1 に記載のチョクラルスキー成長システム。

## 【請求項 7】

第一のドーピング機構が第一のドーパント材料を前記送給機に制御可能に搬送し、第二のドーピング機構が第二のドーパント材料を前記送給機に制御可能に搬送し、ここで、前記第一のドーパント材料と前記第二のドーパント材料とは異なっている、請求項 5 に記載のチョクラルスキー成長システム。

## 【請求項 8】

前記第一のドーパント材料及び前記第二のドーパント材料が、異なる半導体型を有する、請求項 7 に記載のチョクラルスキー成長システム。

30

## 【請求項 9】

単一のドーピング機構を含む、請求項 1 に記載のチョクラルスキー成長システム。

## 【請求項 10】

前記シリコンが、第一のドーパント材料を含むドーブシリコンであり、前記単一のドーピング機構に異なる第二のドーパント材料が充填されている、請求項 8 に記載のチョクラルスキー成長システム。

## 【請求項 11】

前記単一のドーピング機構に、大量の異なるドーパント材料が充填されている、請求項 9 に記載のチョクラルスキー成長システム。

40

## 【請求項 12】

偏析係数  $k$  を有する濃度  $C$  のドーパント材料を含むシリコンインゴットのチョクラルスキー成長の方法であって、

i) 外部送給ゾーンと流体連通している内部成長ゾーンを有するるつぼを用意する工程と、

i i) 前記内部成長ゾーンにシリコン及び前記ドーパント材料を予め投入して混合物を形成し、ここで、前記混合物は、溶融されると、前記ドーパント材料の濃度  $C / k$  を有する工程と、

i i i) 前記混合物を溶融する工程と、

50

i v) 前記内部成長ゾーンからの前記シリコンインゴットの成長を開始する工程と、  
v) 前記シリコンインゴットを成長させながら、シリコン及び前記ドーパント材料の送給を前記外部送給ゾーン内へ搬送し、前記送給は、溶融されると、前記ドーパント材料の平均濃度  $C$  を有する工程と、

v i) 濃度  $C$  の前記ドーパント材料を含む前記シリコンインゴットを除去する工程とを含む方法。

【請求項 13】

前記第一のシリコンインゴットの成長を開始する工程の前に、前記外部送給ゾーンに、シリコン及び溶融されると濃度  $C$  の前記ドーパント材料を予め投入する工程をさらに含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記シリコンインゴットが単一のドーパント材料を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記シリコンインゴットが複数のドーパント材料を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

前記シリコンインゴットが、濃度  $C_1$  で偏析係数  $k_1$  を有する第一のドーパント材料を含み、濃度  $C_2$  で偏析係数  $k_2$  を有する第二のドーパント材料をさらに含み、

前記内部成長ゾーンに、シリコン、前記第一のドーパント材料及び前記第二のドーパント材料を予め投入して、混合物を形成し、ここで、前記混合物は、溶融されると、前記第一のドーパント材料の濃度  $C_1 / k_1$  及び前記第二のドーパント材料の濃度  $C_2 / k_2$  を有し、

前記外部送給ゾーンに、シリコン、溶融されると濃度  $C_1$  の前記第一のドーパント材料及び溶融されると濃度  $C_2$  の前記第二のドーパント材料を送給する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 17】

前記第一のドーパント材料と前記第二のドーパント材料とが、異なる半導体型を有する、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記ドーパント材料が、リン、ホウ素、ガリウム、インジウム、アルミニウム、ヒ素、又はアンチモンである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 19】

前記第一のドーパント材料がリンであり、前記第二のドーパント材料がホウ素である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

前記シリコンインゴットを成長させる工程の後に、前記るつぽに再度予め投入することなく、濃度  $C$  の前記ドーパント材料を含む第二のシリコンインゴットの成長を開始する工程を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 21】

前記シリコンインゴットを成長させる工程の後に、前記内部成長ゾーンに予め投入した後、濃度  $C$  の前記ドーパント材料を含む複数のインゴットを成長させる工程を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 22】

連続的チョクラルスキー成長法である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 23】

偏析係数  $k$  を有する濃度  $C$  のドーパント材料を含むシリコンインゴットのチョクラルスキー成長の方法であって、

i) 外部送給ゾーンと流体連通している内部成長ゾーンを有するるつぽを用意する工程と、

i i) 前記内部成長ゾーンにシリコン及び前記ドーパント材料を予め投入する工程と、

i i i) 前記内部成長ゾーンからの前記シリコンインゴットの成長を開始する工程と、

10

20

30

40

50

i v) 前記内部成長ゾーンにおいて、前記シリコンインゴットを成長させながら、シリコン中の前記ドーパント材料の第一の濃度を維持する工程と、

v) 前記外部送給ゾーンにおいて、前記シリコンインゴットを成長させながら、シリコン中の前記ドーパント材料の第二の濃度を維持し、ここで、前記第二の濃度は、前記第一の濃度未満である工程と

を含む方法。

【請求項 24】

前記外部送給ゾーンにおいて、シリコン中の前記ドーパント材料の第二の濃度を維持する前記工程が、シリコン及び前記ドーパント材料を前記外部送給ゾーンへ供給することを含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

その軸に沿って実質的に一定のカウンタードーピング濃度を有する、シリコンインゴット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2011年4月14日に提出された米国仮特許出願第61/475,351号の優先権を主張するものである。

【0002】

本発明は、シリコンのチョクラルスキー成長、特に、軸方向に均一なドーピングを有するシリコンインゴットの連続的チョクラルスキー成長に関する。

【背景技術】

【0003】

開発されている多くの種類の太陽光電池の中で、最も効率的かつ経済的な電池の1つは、チョクラルスキー法によって成長させたシリコンウエハをベースとするものである。典型的なチョクラルスキー(CZ)法においては、シリコンを、るつぼ内、約1416の温度でその液体状態に溶融する。所定の結晶配向の小さい結晶性シリコンシードを溶融物と接触させ、次いで次第に引き上げる。温度の適正制御により、液体シリコンは、結晶性シード上で、シードのものと同一配向で凍結する。次いで、シードを溶融物からゆっくり

【0004】

典型的な集積回路基板応用においては、バージンポリ又は単にポリシリコンとも呼ばれる、電子グレード(EG)シリコンの初期投入でるつぼを満たすバッチCZを実行する。次いで、るつぼを加熱し、1つのインゴットを引き上げて、るつぼを実質的に枯渇させる。次いで、1つのインゴット後にるつぼを廃棄する。冷却したインゴットをスライスして、実質的に1ミリメートル未満の厚さを有する円形単結晶ウエハを形成する。電子グレードシリコン、冶金グレードシリコン及び典型的なチョクラルスキープロセスに関する考察については、参照により本明細書に組み込まれる、Wolf and Taber, Silicon Processing for the VLSI Era, vol. 1: Process Technology, Lattice Press, 1986, pp. 5-21を参照されたい。

【0005】

しかしながら、太陽電池応用は、シリコン集積回路よりもはるかに費用重視である。1つのアプローチは、CZるつぼに冶金グレード(MG)シリコンを投入することである。MGシリコンは、EGシリコンに必要とされる蒸留及び化学蒸着の工程が回避されるため、EGシリコンと比較して比較的純粋であるが、MGシリコンははるかに容易に入手可能である。補償MGシリコンウエハは、EGシリコンウエハのものに近似する太陽効率を呈することが示されているが、補償のレベルは電池設計に合わせたものでなくてはならない

10

20

30

40

50

。例えば、太陽光電池は、例えばホウ素、アルミニウム又はガリウムをドーブした半導体 p 型領域を、例えばリンをドーブした半導体 n 型領域から分離する、pn 接合で形成され得る。多くの場合、ソーラー使用を意図したインゴットは、所与のドーピング型、例えば p 型で成長することになり、インゴットから切り取ったウエハは、それらの表面に n 型をドーブして pn 接合を形成することになる。補償シリコンインゴットは、p 及び n 型両方のドーパントを有する CZ 法によって成長させることができる。有効なドーピング型及び濃度は、いずれのドーパントがより高い濃度を有するか、及び 2 つのドーパントの濃度の差異によって決定される。いくつかの研究は、強く補償されたシリコンにおいて少数キャリア寿命が実際により高いことを示し、より高効率の太陽電池は、ドーパント不純物、例えばホウ素及びリンの両方の濃度を制御することによって実現され得ることを示唆している。いずれも参照することにより組み込まれる、Kraiem et al., Doping engineering as a method to increase the performance of purified MG silicon during ingot crystallization, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE 978-1-34244-2950-9/09 (2010), pp. 1327-1330 及び Dubois et al., Beneficial effects of the compensation level on the carrier lifetime of crystalline silicon, Applied Physics Letters, 93 (2008), pp. 032114-032117 を参照されたい。

10

20

30

#### 【0006】

しかしながら、チョクラルスキー (Czochralski) 法における、又は鑄造による制御されたドーピング及び特にカウンタドーピングは、偏析効果によって複雑化する。偏析とは、不純物又はドーパントが、凝固の間、溶解物中に留まる傾向であり、固液界面の液側のドーパントの濃度は固体側のものとは異なり、通常はそれよりも大きいという効果がある。偏析現象は、 $k$  として表示される「偏析係数」によって特徴付けられ、これは、凝固界面の固体側のドーパントの濃度対凝固界面の液側の同じドーパントの濃度の比率である。異なるドーパントはシリコン中において異なる偏析係数を有し、それらは通常 1.0 未満であり、時にはそれよりはるかに低い。表 1 は、シリコン中の若干の考えられるドーパントについて偏析係数の値を提示するものである。

#### 【0007】

#### 【表 1】

表 1

元素	$k$
B	0.8
P	0.35
Ga	0.008
In	0.0004
As	0.3
Al	0.002

40

50

#### 【0008】

結果として、るつぼ中におけるシリコン及びドーパントの固定投入により、液体中のドーパントの濃度は、凝固が進行するにつれて増大する。しかしながら、溶解物中における

ドーパント濃度の増大は、後に溶融物から成長する結晶部分におけるドーパント濃度の同時増大を引き起こす。

#### 【0009】

したがって、るつぼ中における溶融されたシリコンの継続する枯渇にともなって、鑄造又はバッチCZのいずれかによるMGシリコンの典型的な処理に対して、偏析現象は、典型的には、溶融物中においてドーパントの濃度を増大させ、したがって得られる結晶中においてもドーパントの濃度を増大させることとなる。不純物濃度の増大率は、偏析係数によって決まる。これの劇的な例は、ホウ素及びリンドーパントの両方を含有するMGシリコンの鑄造において見られ、そこで、結晶（又は多結晶）は、最初は凝固する部分におけるホウ素主体のシリコン（p型）として成長するが、最後は凝固する部分におけるリン主体（n型）として終わり、なぜなら、初期シリコン投入は、異なる速度で溶ける両方の元素を有するからである。すべてのドーパントは固有の偏析係数を有し、したがって液体中において異なる速度で増えるため、標準的な鑄造及びCZインゴット製造アプローチを使用して、著しく異なる偏析係数の元素の均一なドーピング濃度（又は濃度比）を持つシリコンインゴットを製造することはこれまで不可能であった。

10

#### 【0010】

多くの場合、連続的チョコラルスキー（CCZ）と呼ばれる別の種類のチョコラルスキー（CZ）成長が長年にわたって公知であるが、広く実行されてはいない。最近では、ソーラー使用が提案されている。Benderの米国特許第7,635,414号明細書及びWilliamsらの米国特許出願公開第2011/0006240号明細書を参照されたい。CCZにおいて、複数のインゴットは、単一のるつぼから取り出され、るつぼは成長中に再び満たされる。成長ゾーン及び送給ゾーンの両方を含み得るるつぼは、典型的には、一定数のインゴットサイクル後に廃棄されて新しいるつぼに取り換えられる。結果として、新しいるつぼのみに予め投入され、ここで、投入分は、大部分が非加熱のるつぼ内に手動で充填され、結晶成長システムに入れられる。したがって、異なる濃度のドーパントをるつぼの成長及び送給ゾーン内へ予め投入することが可能である。しかしながら、複数のインゴットが生成される際には偏析の効果が拡大される。

20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0011】

30

【特許文献1】米国特許第7,635,414号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2011/0006240号明細書

#### 【非特許文献】

#### 【0012】

【非特許文献1】Wolf and Taber, Silicon Processing for the VLSI Era, vol. 1: Process Technology, Lattice Press, 1986, pp. 5-21

【非特許文献2】Kraiem et al., Doping engineering as a method to increase the performance of purified MG silicon during ingot crystallization, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE 978-1-34244-2950-9/09 (2010), pp. 1327-1330

40

【非特許文献3】Dubois et al., Beneficial effects of the compensation level on the carrier lifetime of crystalline silicon, Applied Physics Letters, 93 (2008), pp. 032114-032117

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

50

## 【 0 0 1 3 】

したがって、工業界において、各インゴットが実質的に一定のドーパント濃度を有する少なくとも1つのドーパント、特に複数のドーパントを有するシリコンインゴットを生成する方法、及びそのようなインゴットを生成するためのシステムが必要である。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 4 】

本発明は、るつぼと、るつぼから突出している搬送ポイントを有し、制御可能な量のシリコンをるつぼ内へ搬送する送給機を含むシリコン搬送システムと、少なくとも1つのドーパント材料をシリコン搬送システムに、好ましくは送給機に制御可能に搬送し、それによってドーパント材料をるつぼに搬送する少なくとも1つのドーピング機構とを含む、チョコラルスキー成長システムに関する。送給機は、好ましくはトラフシステムを含み、ドーパント材料はトラフシステムに搬送される。チョコラルスキー成長システムは、それぞれに異なるドーパント材料が充填されている2つ以上のドーピング機構を含んでよい。好ましくは、るつぼは、外部送給ゾーン (outer feed zone) と流体連通している内部成長ゾーン (inner growth zone) を含み、送給機は、シリコン及びドーパント材料を外部送給ゾーン内へ搬送する。

## 【 0 0 1 5 】

本発明は、濃度Cのドーパント材料を含み、ここで該ドーパント材料が偏析係数kを有する、シリコンインゴットのチョコラルスキー成長の方法にさらに関する。方法は、外部送給ゾーンと流体連通している内部成長ゾーンを有するるつぼを用意する工程と、内部成長ゾーンにシリコン及びドーパント材料を予め投入する工程とを含む。一実施形態において、内部成長ゾーンに、シリコン及びドーパントを予め投入して混合物を形成し、混合物は、溶融されると、ドーパントの濃度C/kを有する。次いで、混合物を溶融し、内部成長ゾーンからのシリコンインゴットの成長を開始する。シリコンインゴットを成長させながら、シリコン及びドーパント材料の送給を外部送給ゾーン内へ搬送し、該送給は、溶融されると、ドーパント材料の平均濃度Cを有する。次いで、シリコンインゴットは除去され得、濃度Cのドーパント材料を含む。好ましくは、シリコンインゴットを成長させる工程の後に、方法は、るつぼに再度予め投入することなく、濃度Cのドーパント材料を含む第二のシリコンインゴットの成長を開始する工程をさらを含む。したがって、好ましくは、本発明の方法は連続的チョコラルスキー成長法である。第二の実施形態において、内部成長ゾーンにシリコン及びドーパント材料を予め投入する工程の後、方法は、内部成長ゾーンからのシリコンインゴットの成長を開始する工程と；内部成長ゾーンにおいて、シリコンインゴットを成長させながら、シリコン中のドーパント材料の第一の濃度を維持する工程と；外部送給ゾーンにおいて、シリコンインゴットを成長させながら、シリコン中のドーパント材料の第二の濃度を維持し、ここで、第二の濃度は第一の濃度未満である工程とを含む。次いで、シリコンインゴットは除去され得、濃度Cのドーパント材料を含む。好ましくは、本発明のチョコラルスキー成長システムは、このチョコラルスキー成長法の実施形態に使用される。

## 【 0 0 1 6 】

本発明は、その軸に沿って実質的に一定のカウンタードーピング濃度を有する少なくとも1つのシリコンインゴットにさらに関する。好ましくは、本発明は、それぞれがそれらの軸に沿って同じ実質的に一定のカウンタードーピング濃度を有する複数のシリコンインゴットに関する。シリコンインゴットは、本発明のチョコラルスキー成長法及び/又は本発明のチョコラルスキー成長システムを使用して、成長させることができる。

## 【 0 0 1 7 】

前述の一般的記述及び下記の詳細な記述は、いずれも例示的かつ説明的なものにすぎず、特許請求されている通りの本発明のさらなる説明を提供することを意図したものであることを理解されたい。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 8 】

【図 1】図 1 は、本発明のチョクラルスキー成長システム及び方法の実施形態の概略図である。

【図 2】図 2 は、本発明のチョクラルスキー成長システム及び方法の実施形態の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、シリコンインゴットのチョクラルスキー成長の方法、並びにチョクラルスキー成長システム及びそれから生成されるインゴットに関する。

【0020】

本発明のチョクラルスキー成長システムは、るつぼと、シリコン搬送システムと、少なくとも 1 つのドーパント機構とを含む。るつぼは、固体及び液体両方のシリコン原料を含有することができる、シリコン結晶成長における使用で公知のいずれかであってもよい。例えば、るつぼは石英るつぼであってもよいし、石英インナーライナーを含有するグラファイトるつぼであってもよい。るつぼは、例えば結晶成長システムの幾何学に応じて任意の断面形状を有してもよいが、典型的には円形断面形状を有する。好ましくは、るつぼは内部成長ゾーン及び外部送給ゾーンを含み、これらのゾーンは互いに流体連通している。例えば、るつぼは、るつぼを内部及び外部ゾーンに分割する壁又は他の分離手段を含み得る。分離器は、結晶化プロセスによって材料が内部成長ゾーンから除去される際に、新しい材料が送給ゾーンから入ることができるように、2 つのゾーンの間に制限された流体連通を提供する、穴又はパイプ等の開口部を有する。

10

20

【0021】

本発明のチョクラルスキー成長システムは、電子グレードシリコン、冶金グレードシリコン又はソーラーグレードシリコン等のシリコンをるつぼに、シリコンインゴットを成長させ引き上げる前に、又は好ましくはそうしながらのいずれかで提供する、シリコン搬送システムをさらに含む。したがって、好ましくは、シリコン搬送システムは、るつぼを加熱しながらシリコンを搬送することができ、溶融されたシリコンを含有する。シリコンは、固体又は溶融された形態のいずれかで搬送され得る。シリコン搬送システムは、好ましくは、当分野において公知のるつぼにシリコンを運搬するための任意の手段であってもよい、送給機を含む。例えば、送給機は、制御された量のシリコンをるつぼに提供するトラフシステムを含み得る。送給機は、るつぼから突出している少なくとも 1 つの搬送ポイント

30

【0022】

本発明のチョクラルスキー成長システムは、少なくとも 1 つのドーパントをるつぼに提供するための手段である少なくとも 1 つのドーパント機構をさらに含む。当分野において公知のドーパントを搬送するための任意の手段を使用してよいが、本発明のチョクラルスキー成長システムにおいて使用される少なくとも 1 つのドーパント機構は、ドーパントを、るつぼへ直接ではなく、シリコン搬送システム、好ましくは送給機へ搬送する。送給機がトラフシステムを含むのであれば、好ましくは、少なくとも 1 つのドーパント機構は、ドーパントをトラフシステムに提供する。したがって、少なくとも 1 つのドーパントがシリコン搬送システムに提供され、それにより、シリコン及びドーパントの両方をるつぼに搬送する。このようにして、ドーパント濃度の制御に対する改良が実現され得る。

40

【0023】

1 つ以上のドーパントをシリコンとともに供給することができ、これは、以下でさらに詳細に記述する、本発明の方法における予投入の最中及びシリコン送給の最中の両方において起こり得る。例えば、リン等の n 型ドーパント、及びホウ素、ガリウム、インジウム又はアルミニウム等の p 型ドーパントを含む当分野において公知である任意のドーパントを使用してよい。別個に制御可能な速度で搬送された半導体型の異なる 2 種類のドーパン

50



トは、その軸に沿って複数のドーパントの比較的均一なドーピングを有するインゴットを形成する際に冶金グレードシリコンのカウンタードーピングを可能にする。しかしながら、いくつかの応用においては、同じ半導体型の複数のドーパントをそれぞれ制御された速度で、インゴット中におけるドーピングの半径方向の均一性を増大させる、又はドーパントの一方若しくは他方に関連する欠陥の悪影響を低減させる等の他の目的のために供給してよい。

#### 【0024】

本発明のチョクラルスキー成長システムの2つの具体的な実施形態を、いずれも概略図で図解され以下で考察されている図1及び図2において示す。しかしながら、これらは実際には単に図解にすぎず、限定するものではなくほんの一例として提示されるものであることが当業者には明らかなはずである。数多くの修正形態及び他の実施形態が当業者の技量内であり、本発明の範囲内に収まるものとして企図されている。加えて、当業者であれば、具体的な配置は例示的であること及び実際の配置は特定のシステムによって決まることを理解するはずである。当業者であれば、日常実験以上のものを使用することなく、示されている具体的な要素の均等物を認識し同定することもできるであろう。

10

#### 【0025】

図1及び図2に示す通り、システムは、円形断面を有し、例えば融解石英でできている、二重るつぼ10を含む。図示されていない加熱器が、るつぼ10及びその中に含有される固体シリコンを、典型的には1420 前後の温度に加熱する。内壁12は円形内部成長ゾーン14を画定し、外壁16は内壁12と一緒に環状の外部送給ゾーン18を画定する。したがって、内壁12は、るつぼ10を2つの別個のゾーンに分離する。内壁12内の開口部20は、内部成長ゾーン14と外部送給ゾーン18との間に、2つのゾーンが概して平衡な上面を有するように、制限された流体連通を提供する。るつぼは、追加のゾーンを画定する追加の壁及び他のフロー制御を有し得る。

20

#### 【0026】

また、図1及び図2に示されているチョクラルスキー成長システムは、いずれも、所定の量又は速度の、ペレット又は破片を含む様々な形状であってよい非ドーブ固体シリコン32を、外部送給ゾーン18の上に突き出る搬送ポイントとして集積又は別個の送給吐出口を有する送給トラフ34に供給するシリコン送給機構30を含む。これらの特定の例について、トラフ34は、振動器36に取り付けられており、これについて振動のタイミング及び振幅は、シリコン32をトラフ34の下へ移動させるように制御されていてよく、送給量又は速度を制御することができるが、当分野において公知の他の送給機及び送給機構を使用してよい。

30

#### 【0027】

図1は、特に、カウンタードーピングに有用となり得る実施形態を例証するものであり、ここで、ホウ素等の第一のドーパントのための第一のドーパント機構40及びリン等の第二のドーパントのための第二のドーパント機構42は、トラフ34の上に位置付けられており、トラフ34内のシリコン粒子流32に別個かつ独立に供給される。ドーピング機構40及び42は、ディスペンサに適切な所定の形状(球又は立方体等)を有するドーパントの固体小球44をコントローラの命令下で分注するペッツディスペンサと同様のディスペンサの形態であってよい。固体小球44は、ドーパントに加えて、結合剤、キャリア又はカプセルを含む構成要素を含み得る。例えば、ホウ素を高濃度でドーブした固体シリコンは、低濃度でドーブしたシリコンインゴットの成長のためのホウ素小球を形成することができる。各小球44は、所定の量のそれぞれのドーパントを含有する。それぞれのドーピング型の小球44が充填されている2つの別個に制御されたドーピング機構40及び42により、両方の種のドーピング濃度は、予投入及び連続的送給の両方について、シリコンに対して制御され得る。

40

#### 【0028】

図2において概略的に図示されている本発明のチョクラルスキー成長システムの第二の実施形態は、単一のドーピング機構40を含む。この実施形態は、1つのドーパント又は

50

ドーピング型がシリコン送給に添加される場合に有用である。例えば、公知の量の第一のドーパント材料を含有するシリコンを、るつぼへの予投入及びインゴット成長が開始された後のシリコン送給の両方として使用してよい。第二の異なるドーパントは、単一のドーピング機構を使用してこのドーピングシリコン送給に搬送され得る。代替として、偏析係数の効果を補償するために、追加量の第一のドーパントを提供してよい。加えて、この実施形態は、一旦ドーピングシーケンス及び相対濃度が決定されてしまえば、複数のドーパントにも有用である。例えば、異なるドーピング型の小球 44 を所定の順序で単一のディスペンサに積み重ねて、所望のドーピング濃度を提供することができる。

#### 【0029】

本発明は、偏析係数  $k$  を有する濃度  $C$  の少なくとも 1 つのドーパント材料を含む、少なくとも 1 つのシリコンインゴットのチョクラルスキー成長の方法にさらに関する。ドーパント材料は、上述したもののいずれかであってよい。さらに、チョクラルスキー成長法によってシリコンインゴットを成長させることができる当分野において公知である任意の装置を使用してよいが、好ましくは、本発明の方法は、本発明のチョクラルスキー成長システムを利用する。方法は、外部送給ゾーンと流体連通している内部成長ゾーンを有するるつぼを用意する工程と、内部成長ゾーンにシリコン及びドーパント材料を予め（すなわち、シリコンインゴットの成長を開始する前に）投入する工程とを含む。好ましくは、るつぼの外部送給ゾーンにも、シリコン及びドーパント材料が予め投入される。当分野において公知である任意の予投入方法を使用してよい。例えば、結晶成長室が閉鎖される前に初期投入の一部をるつぼ内に積み重ねてよく、残りを、インゴット引き上げが始まる前に「トッピングオフ」と時に呼ばれるプロセスにおいてるつぼ内へ送給してよい。外部送給ゾーンに供給され、その中で溶融された材料は、最終的に内部成長ゾーンまで達することになる。予投入は、溶融物の上面が動作可能レベルに到達するまで継続される。

#### 【0030】

本発明の方法の一実施形態において、るつぼの内部成長ゾーンにシリコン及びドーパントを予め投入して予投入混合物が形成され、シリコン及びドーパントの量は、溶融されると、得られた溶融物中におけるドーパント濃度が  $C/k$  となるようなものである。総量は、るつぼのサイズ及び内部成長ゾーンのサイズによって決まるであろう。この第一の実施形態では、好ましくは、るつぼの外部送給ゾーンにもシリコン及びドーパント材料を予め投入し、量は、溶融されると、溶融物がドーパント材料の濃度  $C$  を有するようなものである。したがって、好ましくは、シリコンインゴット成長前、るつぼの内部成長ゾーンにおけるドーパント材料の濃度は  $C/k$  であり、外部送給ゾーンにおけるドーパント材料の濃度は  $C$  である。

#### 【0031】

予投入後、次いで混合物を溶融させ、シリコンインゴットの成長を内部成長ゾーンから開始する。チョクラルスキー法によってインゴットを成長させるための当分野において公知である任意の技術を使用して、本方法において成長を開始することができる。例えば、図 1 及び図 2 に示す通り、固定された結晶配向の結晶性シリコンのシード 22 を、ケーブル 24 に締め付け、溶融された混合物を含有する成長ゾーン 14 の表面まで低下させることができる。温度及び引き上げ速度の適正制御により、溶融されたシリコンは、シード 22 上、該シードのものと同一結晶配向で凍結する。次いで、シード 22 をゆっくり持ち上げ、結晶化プロセスを継続させる。結晶化材料の直径は、クラウン領域 26 において増大するが、次いで引き上げ速度が増大し、概して円筒形状を有する結晶性シリコンのインゴット 28 を、溶融物からゆっくり引き上げる。インゴットがその所望の長さ、典型的には約 1 又は 2 メートルまで成長した後、引き上げ速度は、テール領域（図示せず）を形成するように増大されてよく、次いで、得られたインゴットを溶融物から分離することができる。

#### 【0032】

本発明の方法のこの第一の実施形態では、内部成長ゾーンにおける材料の比較的一定の量を維持するために、シリコンインゴットを成長させながら、ある量のシリコン及び追加

10

20

30

40

50

のドーパントをるつぽに、好ましくは外部送給ゾーンに搬送する。ドーパントは、上述したものを含む任意の利用可能な形態であってよい。しかしながら、典型的なドーパントは粉末であるため、例えば予め成長させたシリコンインゴットの部分から除去されたかけらを含むシリコン中の合金としてのドーパント材料を用意することが好ましい場合がある。加えて、シリコン及びドーパント材料の量は、溶融されると、送給がドーパント材料の平均濃度 $C$ を有するように選ばれる。したがって、シリコン及びドーパントは、溶融されると一定のドーパント濃度 $C$ を有する流中で継続的に送給されてもよいし、又は、シリコンは、送給工程中にドーパント材料をシリコン送給に段階的に添加しながら、るつぽに継続的に送給されてもよい。ドーパント材料が慎重に段階を踏んで添加されるならば、ドーパント添加の頻度及び添加されるドーパント材料の量は、送給工程全体を通してドーパント材料の濃度が平均して $C$ となるように調整される。ドーパント材料の段階的添加は、典型的には、添加されるドーパント材料の総量がシリコンの量の割に少ないこと、及び添加が行われるのにかかる時間が典型的には長く、送給中におけるドーパントの一定濃度を維持するために添加される材料の必要とされる量は極めて少ないことから、好ましいものであり得る。また、一旦シリコン/ドーパント材料送給が例えばるつぽの外部送給ゾーンに入ったら、溶融が経時的に起こり、外部送給ゾーンにおける溶融物中のドーパントの濃度を平衡させる。シリコン及びドーパントの送給は、シリコンインゴットが成長するのに伴って、継続する。成長したら、次いで、濃度 $C$ のドーパント材料を含む所望のシリコンインゴットを除去することができる。

10

20

30

40

#### 【0033】

本発明の方法の第二の実施形態において、るつぽの内部成長ゾーンに投入した後、シリコンインゴットの成長は内部成長ゾーンから開始される。インゴットが成長する間、内部成長ゾーンにおけるドーパント材料の濃度は第一の濃度に維持され、外部送給ゾーンにおけるドーパント材料の濃度も維持されるが、異なる第二の濃度である。この実施形態では、第二の濃度は第一の濃度未満である。好ましくは、外部送給ゾーンにおけるドーパント濃度は、シリコン及びドーパント材料を外部送給ゾーンに供給することによって維持され、これは、上述した技術のいずれかを使用して起こり得る。外部送給ゾーン中における濃度と比較して高い内部成長ゾーン中におけるドーパント材料の濃度を維持することにより、ドーパント材料を所望の最終濃度で含むシリコンインゴットを生成することができる。

#### 【0034】

本発明の方法の両方の実施形態では、生成されたインゴットは1つ以上のドーパントを含み得る。例えば、シリコンインゴットは、2つの異なるドーパント材料 - 偏析係数 $k_1$ を有する第一のドーパント材料及びさらに偏析係数 $k_2$ を有する第二のドーパント材料を含み得る。インゴット中における第一のドーパント材料の濃度は $C_1$ であり、インゴット中における第二のドーパント材料の濃度は $C_2$ である。この例においては、内部成長ゾーンに、第一のドーパント材料及び第二のドーパント材料の両方とともにシリコンを予め投入して混合物を形成し、混合物は、溶融されると、第一のドーパント材料の濃度 $C_1/k_1$ 及び第二のドーパント材料の濃度 $C_2/k_2$ を有するであろう。次いで、シリコンインゴットを成長させながら、外部送給ゾーンにシリコン並びに第一及び第二のドーパント材料の両方を送給する。送給は、溶融されると、第一のドーパント材料の濃度 $C_1$ 及び第二のドーパント材料の濃度 $C_2$ を有する。同様に、本発明の方法を使用して、2つを超えるドーパントを有するインゴットを生成することができる。

#### 【0035】

一般に、本発明の方法では、るつぽに提供される予投入は、最終インゴット中における所望のドーピング濃度及びそれぞれのドーパント材料の偏析係数 $k_i$ の両方を考慮している。特に、重量 $N$ のシリコン、偏析係数 $k_i$ を有する重量 $n_i$ の $i$ 番目のドーパントをそれぞれ含有する成長したインゴットについて、内部成長ゾーンにおける予投入は、

#### 【0036】

【数 1】

$$\frac{n_i}{k_i N}$$

【0037】

の比率の  $i$  番目のドーパント対シリコンを含有するはずである。外部送給ゾーンにおける予投入は、使用されるならば、好ましくは、

【0038】

【数 2】

$$\frac{n_i}{N}$$

10

【0039】

の比率の  $i$  番目のドーパント対シリコンを含有するはずである。成長の最中、ドーパント材料が、小球 1 つ当たり  $L_i$  個の原子をそれぞれ含有する上述した固体小球等のシリコンとの合金として提供されるならば、小球は、シリコン送給間隔

【0040】

【数 3】

20

$$M_i = \frac{Li}{Ci}$$

【0041】

で周期的に放出され得る。これらの方程式は、複数のドーパント  $i$  のそれぞれについて当てはまるであろう。予投入におけるシリコンの絶対量は、ドーパント含有小球のシリコン含有量に必要とされ得るように補正された、るつぼを満たすために必要な量である。上に記した初期ドーパント投入量は、内部成長ゾーンにおけるドーパント材料が十分に混合されている場合に溶融物中において定常状態濃度プロファイルを提供し、外部送給ゾーンへのドーパント材料又は溶融物の後方透過はない。内部成長ゾーンから外部送給ゾーンへの、例えばそれらの間にある開口部のサイズによって定められたドーパント材料の逆混合についての比較的長い時定数により、予投入及びインゴットサイクル間両方の最中、内部成長ゾーンにおけるドーパント濃度  $C_i / k_i$  及び外部送給ゾーン 18 における  $C_i$  を維持することが実現可能であると分かっている。さらなる改善も可能である。例えば、供給されるドーパント材料の量を、示差蒸発速度 (differential evaporation rates) に対して補正してもよい。これは、ドーパント材料が、シリコンよりもはるかに容易に蒸発する傾向がある、ガリウム及び程度は低いインジウム又はアルミニウムである場合に、特に有用であり得る。

30

【0042】

40

本発明の方法及びシステムは、とりわけ 1 つを超えるドーパント材料が使用される場合に、全般的な特性が改良されたシリコンインゴットを生成することが分かっている。特に、ドーパント材料の濃度のより良好な軸方向制御は、本発明に従って生成されたチョクラルスキー成長シリコンインゴットにおいて見られる。上記で考察した通り、一定のカウンタードーピング濃度は数種の応用に望ましいが、ドーパントの偏析における変動性によって複雑化する。したがって、本発明は、複数のドーパントを含有する均一なシリコンインゴットを生成するための方法及びシステムを提供し、したがって、その軸に沿って実質的に一定のカウンタードーピング濃度を有するシリコンインゴットにさらに関する。

【0043】

1 つ又は複数のインゴットは、本発明の方法及び / 又はシステムを使用して生成され得

50

る。例えば、本発明の方法は、少なくとも１つのシリコン及び１つ以上のドーパントを含有するつばから第一のシリコンインゴットを成長させる工程と、その後、同じ内部成長ゾーンから１つ以上の追加のシリコンインゴットを成長させる工程とを含み得る。好ましくは、るつばの内部成長ゾーンに最初に投入（すなわち、予め投入）されたら、所望の濃度のドーパントを有する１つ又は複数のインゴットが、予投入工程を繰り返すことなく成長する。成長したインゴットをシステムから除去し、別のインゴットについてプロセスを繰り返す。したがって、好ましくは、本発明のチョクラルスキー成長法は連続的チョクラルスキー成長法である。連続的チョクラルスキーにおいて、著しい数のインゴットサイクル後か、溶融物が冷却されて凝固するか、又は他の機能不良が起こったら、るつばは廃棄されて新しいるつばに取り換えられる。結果として、新しいるつばのみに予め投入される。連続的チョクラルスキーは、単一のるつば並びに単一の予熱及び予投入期間で、数回のインゴットサイクルを動作させる。さらに、シリコンインゴットが成長するにつれて、シリコンは、内部成長ゾーン、及び該内部成長ゾーンと例えば開口部を通るなどにより流体連通している外部送給ゾーンから除去されるため、溶融物の全体的なレベルが低下する。連続的チョクラルスキーにおいて、このシリコンの損失を補償するために、インゴットの引き上げ中に、少なくとも間欠的に、より多くのシリコンが供給される。本発明において、シリコンに加えて、ドーパントレベルも制御及び維持され、それにより、実質的に一定のドーパント及び好ましくはカウンタードーパント濃度を有する複数のドーパントシリコンインゴットが生成される。

10

20

#### 【 0 0 4 4 】

本発明の好ましい実施形態の前述の記述は、図示及び説明を目的として提示したものである。網羅的であることも、又は開示されている正確な形態に本発明を限定することも、意図したものではない。修正形態及び変形形態は、上記の教示に照らして可能であるか、又は本発明の実行によって獲得され得る。実施形態は、本発明の原理及びその実際的応用を説明して、当業者が種々の実施形態において及び種々の修正形態とともに、企図されている特定の使用に適合するように本発明を利用できるようにするために選ばれ、記述されたものである。本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲及びそれらの均等物によって定義されることを意図している。

【図 1】

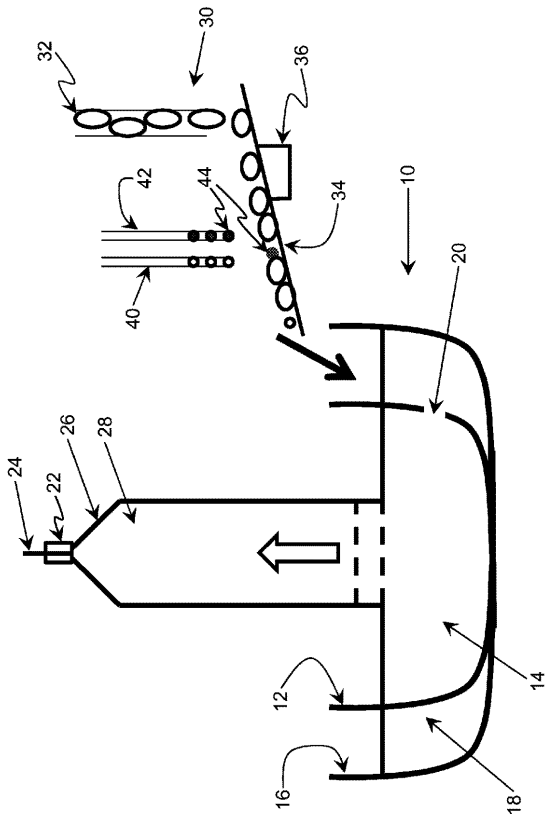


図 1

【図 2】

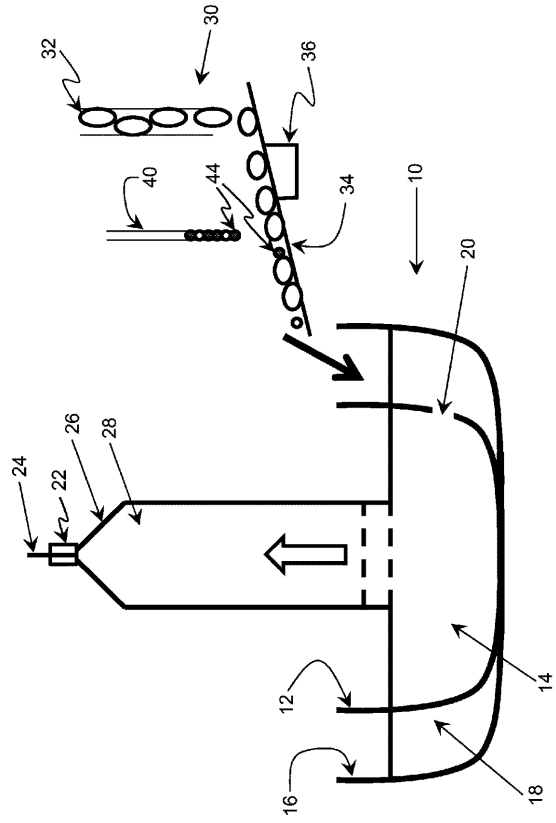




図 2

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2012/033593</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C30B 15/04(2006.01)i, C30B 15/20(2006.01)i, C30B 29/06(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C30B 15/04; C30B 29/06; H01L 21/208; B01D 9/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eCOMPASS(KIPO internal) & Keywords: silicon ingot, recharge, dopant, feed, delivery		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 05324488A A (KLINGSHIRN; HERBERT et al.) 28 June 1994 See the abstract, and fig 1, 9C, 20L	1-5,9
A	See the abstract, and fig 1, 9C, 20L	6-8,10-25
X	JP 02-018377 A (NKK CORP) 22 January 1990 See the abstract and fig.1	1-5,9
A	See the abstract and fig.1	6-8,10-25
X	JP 2002-128591 A (SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD et al.) 09 May 2002 See the abstract, paragraph [16]- [74]	25
A	See the abstract, paragraph [16]- [74]	1-24
<input 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 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 31 OCTOBER 2012 (31.10.2012)		Date of mailing of the international search report <b>01 NOVEMBER 2012 (01.11.2012)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer JO Soo Ik Telephone No. 82-42-481-5893 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2012/033593**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 05324488A A	28.06.1994	JP 05-105576 A JP 06-076273 B2 JP 2000627 C KR 10-1995-0003431 B1 US 05242531A A	27.04.1993 28.09.1994 20.12.1995 12.04.1995 07.09.1993
JP 02-018377 A	22.01.1990	CN 1020767 C CN 1041011 A CN 1041011 C0 EP 0350305 A3 JP 02-083292 A KR 10-1992-0009562 B1	19.05.1993 04.04.1990 21.02.1993 08.08.1990 23.03.1990 19.10.1992
JP 2002-128591 A	09.05.2002	JP 4723071 B2	13.07.2011



## 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, MD, 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

(74)代理人 100158872

弁理士 牛山 直子

(72)発明者 ジョンソン, バヤード ケイ.

アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア州 1 5 2 0 2 ジェファーソン ヒルズ, バイカー ドライブ 1 0 7

(72)発明者 デルーカ, ジョン ピー.

アメリカ合衆国 ミズーリ州 6 3 0 1 7 チェスターフィールド, オーチャード ヒル ドライブ 1 8 2 6

(72)発明者 リュテル, ウィリアム エル.

アメリカ合衆国 ミズーリ州 6 3 3 0 1 セント チャールズ, ピカルディー レーン 1 0 3 7

F ターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF05 EB01 EG01 HA12 PB01 PB04 PB05 PB09  
PB14 PD08