

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6222013号
(P6222013)

(45) 発行日 平成29年11月1日(2017. 11. 1)

(24) 登録日 平成29年10月13日(2017. 10. 13)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 O B 29/06 (2006.01)

C 3 O B 29/06 5 O 2 H

C 3 O B 15/04 (2006.01)

C 3 O B 15/04

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-175999 (P2014-175999)
 (22) 出願日 平成26年8月29日 (2014. 8. 29)
 (65) 公開番号 特開2016-50140 (P2016-50140A)
 (43) 公開日 平成28年4月11日 (2016. 4. 11)
 審査請求日 平成28年7月21日 (2016. 7. 21)

(73) 特許権者 000190149
 信越半導体株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (74) 代理人 100102532
 弁理士 好宮 幹夫
 (72) 発明者 星 亮二
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1
 50番地 信越半導体株式会社 半導体白
 河研究所内
 (72) 発明者 鎌田 洋之
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1
 50番地 信越半導体株式会社 半導体白
 河研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抵抗率制御方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

CZ法によってシリコン単結晶を育成する際に、育成されるシリコン単結晶の抵抗率をドーパントによって制御する方法であって、

前記シリコン単結晶が所定の導電型を有するように主ドーパントを初期ドーピングする工程と、

前記シリコン単結晶を育成しながら、(結晶化した重量)/(初期シリコン原料の重量)で表される固化率に応じて、前記主ドーパントと反対の導電型を有する副ドーパントを、連続的又は断続的に追加ドーピングする工程とを有し、

前記追加ドーピングする工程において、前記固化率が所定値 α 以上のときに前記副ドーパントを追加ドーピングし、前記固化率が前記所定値 α になる前には前記副ドーパントをドーピングせず、

前記所定値 α は、前記主ドーパントの偏析係数を k としたときに、 $k/4 < \alpha < 2k$ (ただし、 $2k > 1$ の場合は、 $k/4 < \alpha < 1$)の範囲であることを特徴とする抵抗率制御方法。

【請求項 2】

前記副ドーパントの偏析係数が、前記主ドーパントの偏析係数よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の抵抗率制御方法。

【請求項 3】

10

20

1 本目のシリコン単結晶を育成した後、原料を追加チャージして2 本目以降のシリコン単結晶の育成を繰り返す工程をさらに有し、

前記2 本目以降のシリコン単結晶の育成を繰り返す工程は、

それまでのシリコン単結晶の育成において追加ドーパされた前記副ドーパントの量を考慮して、前記主ドーパントを加える段階と、

シリコン単結晶を育成しながら、前記固化率が前記所定値 α になる前には前記副ドーパントをドーパしないで、前記固化率が前記所定値 α 以上になった後に、前記固化率に応じて、前記副ドーパントを連続的または断続的に追加ドーパする段階と

を有することを特徴とする請求項1 又は請求項2 に記載の抵抗率制御方法。

【請求項4】

10

前記所定値 α は、その固化率に対応する直胴長さで有転位化してスリップバックしても製品が取れる固化率値以上であり、かつ、シリコン単結晶の育成開始前までに加えられたドーパントだけでシリコン単結晶の抵抗率が所定の規格を満たす固化率値以下であることを特徴とする請求項1 から請求項3 のいずれか一項に記載の抵抗率制御方法。

【請求項5】

前記副ドーパントを含むシリコン細棒、又は、前記副ドーパントを含むシリコン結晶を粒状に砕いたドーパ剤を、育成中のシリコン結晶とルツボ壁との間の領域のシリコン融液へ挿入又は投入することで、前記副ドーパントを追加ドーパすることを特徴とする請求項1 から請求項4 のいずれか一項に記載の抵抗率制御方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、CZ法によって育成されるシリコン単結晶の抵抗率制御方法、及び、この抵抗率制御方法を用いて抵抗率が制御されたn型シリコン単結晶に関する。

【背景技術】

【0002】

IGBT（絶縁ゲートバイポーラトランジスタ）などパワー用などに用いられるスイッチングデバイスでは主にn型結晶が用いられる。従来は抵抗率制御が比較的容易なEPW（エピタキシャルウェーハ）やFZ-PW（FZ法により製造されたウェーハ）が用いられてきた。しかしEPWはCZ-PW（CZ法により製造されたウェーハ）に比較して余分な工程（エピタキシャル成長工程）が含まれるため高価なウェーハであるし、FZ法は結晶径を大きくすることが容易ではないという問題があり、CZ-PWにエピタキシャル層を積まずにそのまま使うCZ-PWが注目されつつある。しかしCZ法により製造されたシリコン単結晶では偏析現象があり軸方向（引き上げ軸方向）の抵抗率分布を均一にすることが難しい。

30

【0003】

これを解決できる方法として、特許文献1、2に、主ドーパントと主ドーパントと反対極性で偏析係数の小さい副ドーパントを添加する（すなわち、カウンタドーパする）方法が開示されている。この方法を用いることによって、CZ単結晶の軸方向抵抗率分布を改善することが可能である。ただし、n型結晶の製造において最も良く用いられるドーパントはリン（P）であり、その偏析係数は0.35程度である。これに対して反対極性であってリン（P）の偏析係数より偏析係数が小さい元素はGa、In、Alなどである。これらの元素は重金属であり、例えば酸化膜中に含まれると、酸化膜の電気的特性が劣化するとの報告もあり、デバイス特性にどう影響するかよく判っていない。このため、p型ドーパントとしてはB（ボロン）が主流であり、デバイスを作製する上で広く用いられている元素なので、可能であれば反対極性の元素としてボロン（B）を用いることが好ましい。しかしボロン（B）の偏析係数は0.78程度と、リン（P）より偏析係数が大きく、上述の技術を用いることができない。

40

【0004】

この点を解決可能な手段として、特許文献3に、主ドーパントのリン（P）に対してボ

50

ロン（Ｂ）を連続的に添加する方法が開示されている。この方法を用いれば主ドーパントをリン（Ｐ）とし、副ドーパントをボロン（Ｂ）としたカウンタードープにより軸方向抵抗率分布を改善したｎ型結晶を製造可能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００２－１２８５９１号公報

【特許文献２】特開２００４－３０７３０５号公報

【特許文献３】特開平３－２４７５８５号公報

【特許文献４】特開平１０－０２９８９４号公報

【特許文献５】特開平６－２３４５９２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

しかしながら、特許文献３に開示された方法では単結晶が有転位化してしまった場合に、再溶融できないという問題があった。通常ＣＺ法（ＭＣＺ法を含む）における単結晶製造では、何らかの要因で単結晶化が阻害され、有転位化が発生してしまうことが、しばしば起こる。有転位化が発生すると、有転位部で発生した転位が、すでに単結晶化しているがまだ高温の状態にある部分に滑っていくスリップバックと呼ばれる現象が起こる。このため、有転位化が発生した長さからスリップバックした長さを差し引いた長さしか、単結晶を得ることができない。更に結晶のトップ部は抵抗率以外の品質、例えば酸素濃度やＧｒｏｗｎ－ｉｎ欠陥特性などが、規格値に入らない部分があるので、一般的にトップ部からある程度の長さ以上の部分が製品向けに設定されている。従って、結晶が比較的短い長さで有転位化が発生した場合には、トップ部の製品に向かない部分と、スリップバックとによって、全く製品が取れないことになる。このため、有転位化した結晶を原料融液（シリコン融液）中に沈めて再溶融してしまい、再度単結晶製造をやり直すことが行われている。特許文献３の方法を用いた場合、有転位化が発生した時点では、すでに反対極性のドーパントが結晶及び原料融液中に含まれているので、これを再溶融してしまうと、主ドーパントが不足した状態となってしまう、製品を得ることができなくなる。従って、有転位化した部分までを原料融液から切り離して取り出し、廃棄処分することとなり、歩留まりが大きく低下するという問題点があった。

【０００７】

その他に、特許文献４ではルツボの底部に反対極性のドーパントを収容しておき、抵抗率が下がってしまう前にこれらを溶出させる方法が開示されている。しかしこの方法は、固化率や結晶長さに対して制御するのではなく、ルツボの溶解量に対して制御するものである。ルツボの溶解は再溶融中においても進行してしまうので、再溶融してしまうと添加すべきドーパントが狙いの位置より早く溶け出してしまうことになり、抵抗率が高くなってしまう。従って、この方法においてもやはり再溶融することはできない。

【０００８】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、ＣＺ法においてシリコン単結晶育成中に有転位化が生じて歩留まりの低下を抑制することができ、かつ、シリコン単結晶の抵抗率を精度よく制御することができる抵抗率制御方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

上記目的を達成するために、本発明は、ＣＺ法によってシリコン単結晶を育成する際に、育成されるシリコン単結晶の抵抗率をドーパントによって制御する方法であって、前記シリコン単結晶が所定の導電型を有するように主ドーパントを初期ドーピングする工程と、前記シリコン単結晶を育成しながら、（結晶化した重量）／（初期シリコン原料の重量）で表される固化率に応じて、前記主ドーパントと反対の導電型を有する副ドーパントを

10

20

30

40

50

、連続的又は断続的に追加ドーピングする工程とを有し、前記追加ドーピングする工程において、前記固化率が所定値 α 以上のときに前記副ドーパントを追加ドーピングし、前記固化率が前記所定値 α になる前には前記副ドーパントをドーピングしないことを特徴とする抵抗率制御方法を提供する。

【0010】

このように、固化率が所定値 α 以上のときに前記副ドーパントを追加ドーピングし、前記固化率が前記所定値 α になる前には前記副ドーパントをドーピングしないことで、シリコン単結晶の育成において固化率が所定値 α になるまでは、有転位化が生じたとしても、再溶融することができ、また、固化率が所定値 α になった後に有転位化が生じたとしても、シリコン単結晶の育成がある程度すすんでいるので、有転位化が発生した単結晶トップからの長さからスリップバックした長さを差し引いた長さで単結晶が得られ、歩留まりの低下を抑制することができる。また、固化率に応じて副ドーパントを追加ドーピングしているので、シリコン単結晶の抵抗率を精度よく制御することができる。

10

【0011】

このとき、前記副ドーパントの偏析係数が、前記主ドーパントの偏析係数よりも大きいことが好ましい。

偏析係数が上記のような関係にある場合に、本発明を好適に適用することができる。

【0012】

このとき、1本目のシリコン単結晶を育成した後、原料を追加チャージして2本目以降のシリコン単結晶の育成を繰り返す工程をさらに有し、前記2本目以降のシリコン単結晶の育成を繰り返す工程は、それまでのシリコン単結晶の育成において追加ドーピングされた前記副ドーパントの量を考慮して、前記主ドーパントを加える段階と、シリコン単結晶を育成しながら、前記固化率が前記所定値 α になる前には前記副ドーパントをドーピングしないで、前記固化率が前記所定値 α 以上になった後に、前記固化率に応じて、前記副ドーパントを連続的または断続的に追加ドーピングする段階とを有することが好ましい。

20

【0013】

このように、1つのルツボから複数本のシリコン単結晶を育成するマルチプーリング法においても、本発明を適用することができる。

【0014】

このとき、前記所定値 α は、その固化率に対応する直胴長さで有転位化してスリップバックしても製品が取れる固化率値以上であり、かつ、シリコン単結晶の育成開始前までに加えられたドーパントだけでシリコン単結晶の抵抗率が所定の規格を満たす固化率値以下であることが好ましい。

30

所定値 α がこのような範囲であれば、歩留まりの低下を確実に抑制することができる。

【0015】

このとき、前記所定値 α は、前記主ドーパントの偏析係数を k としたときに、 $k/4 \leq \alpha < 2k$ (ただし、 $2k > 1$ の場合は、 $k/4 \leq \alpha < 1$)の範囲であることが好ましい。

所定値 α がこのような範囲であれば、歩留まり低下を確実に抑制することができる。

【0016】

このとき、前記副ドーパントを含むシリコン細棒、又は、前記副ドーパントを含むシリコン結晶を粒状に砕いたドーピング剤を、育成中のシリコン結晶とルツボ壁との間の領域のシリコン融液へ挿入又は投入することで、前記副ドーパントを追加ドーピングすることができる。

40

副ドーパントを追加ドーピングする方法として、このような方法を好適に用いることができる。

【0017】

また、本発明は、上記の抵抗率制御方法を用いて抵抗率が制御され、前記主ドーパントがP(リン)であり、前記副ドーパントがB(ボロン)であり、シリコン結晶中のリン濃度 N_P とシリコン結晶中のボロン濃度 N_B との差 $N_P - N_B$ が、 $1.4 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、 $1.4 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、抵抗率が $3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以

50

上、 $3000\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とするn型シリコン単結晶を提供する。

【0018】

このようなn型シリコン単結晶であれば、高品質であり、良好な歩留まりで製造されたものとすることができる。

【発明の効果】

【0019】

以上のように、本発明によれば、シリコン単結晶育成中に有転位化が生じても歩留まりの低下を抑制することができ、かつ、シリコン単結晶の抵抗率を精度よく制御することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0020】

【図1】本発明の抵抗率制御方法の実施態様の一例を示すフロー図である。

【図2】本発明の抵抗率制御方法を実施するときに用いられる単結晶育成装置の一例を示す図である。

【図3】実施例1で育成したシリコン単結晶の抵抗率と固化率との関係を示すグラフである。

【図4】実施例2で育成したシリコン単結晶の抵抗率と固化率との関係を示すグラフである。

【図5】比較例で育成しようとしたシリコン単結晶の抵抗率と固化率との関係を示すグラフである。

20

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明について、実施態様の一例として、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0022】

上述のように、CZ-PWにエピタキシャル層を積まずにそのまま使うCZ-PWが注目されつつあるが、CZ法により製造されたシリコン単結晶では偏析現象があり軸方向（引き上げ軸方向）の抵抗率分布を均一にすることが難しい。一方、特許文献3に、連続的に主ドーパントPに対してBを連続的に添加する方法が開示されており、この方法を用いれば主ドーパントをPとし、副ドーパントをBとしたカウンタードープにより軸方向抵抗率分布を改善したn型結晶を製造可能である。しかしながら、特許文献3に開示された方法では単結晶が有転位化してしまった場合に、再溶解できないという問題があった。すなわち、特許文献3の方法を用いた場合、有転位化が発生した時点では、すでに反対極性の副ドーパントが結晶及び原料融液中に含まれているので、これを再溶解してしまうと、主ドーパントが不足した状態となってしまう、製品を得ることができなくなる。従って、有転位化した部分までを原料融液から切り離して、取り出し廃棄処分することとなり、歩留まりが大きく低下するという問題点があった。

30

【0023】

そこで、発明者らは、シリコン単結晶育成中に有転位化が生じても歩留まりの低下を抑制することができ、かつ、シリコン単結晶の抵抗率を精度よく制御することができる抵抗率制御方法について鋭意検討を重ねた。その結果、固化率が所定値 α 以上のときに前記副ドーパントを追加ドーピングし、前記固化率が前記所定値 α になる前には前記副ドーパントをドーピングしないことで、シリコン単結晶の育成において固化率が所定値 α になるまでは、有転位化が生じたとしても、再溶解することができ、また、固化率が所定値 α になった後に有転位化が生じたとしても、シリコン単結晶の育成がある程度すすんでいるので、有転位化が発生した単結晶トップからの長さからスリップバックした長さを差し引いた長さで単結晶が得られ、歩留まりの低下を抑制することができることを見出し、本発明をなすに至った。

40

【0024】

ここで偏析現象と固化率に関して簡単に説明する。シリコンが固化（結晶化）する際に

50

は、融液中の不純物は結晶中に取り込まれにくい。この時の融液中の不純物濃度に対する結晶中に取り込まれる不純物濃度の比、すなわち、（結晶中に取り込まれる不純物濃度）／（融液中の不純物濃度）を偏析係数 k という。従って、ある瞬間の結晶中の不純物濃度 C_S はその時の融液中の不純物濃度 C_L と $C_S = k \times C_L$ という関係である。 k は一般に 1 より小さい値であり、従って結晶中に取り込まれる不純物濃度は、融液中の不純物濃度よりも低い。結晶成長は連続的に行なわれるので不純物は融液中に多く残されることとなり、融液中の不純物濃度は徐々に高くなる。これに伴い結晶中の不純物濃度も高くなり、その濃度 C_S を、初期の原料の重量に対する結晶化した重量を比率で表した固化率 x 、初期の融液中不純物濃度 C_{L0} を用いると $C_S(x) = C_{L0} \times k \times (1 - x)^{(k - 1)}$ と表される。従って、結晶の長さが長くなり固化率 x が大きくなるに伴って、結晶中の不純物濃度は高くなり、抵抗率が低下する。この抵抗率が低下して、規格を下回ってしまうのを防ぐために、連続的または断続的に固化率に対して副ドーパントのドーブ量を適切な量に調整しながら追加ドーブすることが必要である。しかしながら、副ドーパントを投入してしまうと、有転位化した際に再溶融できなくなってしまうので、固化率が所定値 α になるまでは、副ドーパントを投入しないことが必要である。

10

【0025】

なお、このような単結晶育成中に連続的または断続的に副ドーパントを追加する方法を適用するのは、副ドーパントの偏析係数が主ドーパントの偏析係数よりも大きい場合により適している。もちろん、主ドーパントと反対極性を持つ副ドーパントの偏析係数が、主ドーパントの偏析係数より小さい場合にも本発明を適用することは可能である。しかしながら、単結晶の育成中に副ドーパントを追加ドーブすることは、その行為によって有転位化を引き起こす危険性も持っている。特許文献 1 - 2 には、副ドーパントの偏析係数が主ドーパントの偏析係数より小さい場合、副ドーパントを初期にのみ投入しても、軸方向の均一性を高められることが開示されている。そのため、本発明を適用する対象として、抵抗率の制御がより難しい、副ドーパントの偏析係数が主ドーパントの偏析係数よりも大きい場合がより適している。また、主ドーパントとして、リン (P) を用いた場合に、偏析係数がリン (P) より大きく、重金属ではないボロン (B) を副ドーパントとして用いることができる点でも、本発明を適用する対象として、副ドーパントの偏析係数が主ドーパントの偏析係数よりも大きい場合がより適している。

20

【0026】

以下、図 2 を参照しながら、本発明の抵抗率制御方法を実施するときに用いられる CZ 単結晶育成装置の一例を説明する。

30

【0027】

図 2 に示すように、CZ 単結晶育成装置 100 は、原料多結晶シリコンを収容して溶融するための部材や、熱を遮断するための断熱部材などを有しており、これらは、メインチャンバー 1 内に収容されている。メインチャンバー 1 の天井部（トップチャンバー 11）に、そこから上に延びる引き上げチャンバー 2 が接続されており、この上部に単結晶棒（シリコン単結晶）3 をワイヤーで引上げる機構（不図示）が設けられている。

【0028】

メインチャンバー 1 内には、溶融された原料融液（シリコン融液）4 を収容する石英ルツボ 5 とその石英ルツボ 5 を支持する黒鉛ルツボ 6 が設けられ、これらのルツボ 5、6 は駆動機構（不図示）によって回転昇降自在にルツボ軸で支持されている。そして、ルツボ 5、6 を囲繞するように、原料を溶融させるための加熱ヒーター 7 が配置されている。この加熱ヒーター 7 の外側には、断熱部材 8 がその周囲を取り囲むように設けられている。

40

【0029】

また、引き上げチャンバー 2 の上部にガス導入口 10 が設けられており、アルゴンガス等の不活性ガスが導入され、メインチャンバー 1 の下部のガス流出口 9 から排出されるようになっている。さらに原料融液 4 と対向するように遮熱部材 13 が設けられ、原料融液 4 の表面からの輻射をカットするとともに原料融液 4 の表面を保温するようにしている。

【0030】

50

さらに、原料融液 4 の上方には、ガスパージ筒 1 2 が設けられ、ガス導入口 1 0 から導入された不活性ガスにより単結晶棒 3 の周囲をパージすることができる構成になっている。

【 0 0 3 1 】

トップチャンバー 1 1 には、細棒挿入機 1 4 が設けられ、副ドーパントを追加ドーブするときに、副ドーパントを含む細棒結晶（シリコン細棒）1 5 を原料融液 4 中に挿入できる構成になっている。

【 0 0 3 2 】

次に、図 1 - 2 を参照しながら、本発明の抵抗率制御方法を説明する。

まず、シリコン単結晶が所定の導電性を有するように主ドーパントを初期ドーピングする（図 1 の S 1 1 参照）。 10

【 0 0 3 3 】

具体的には、シリコン単結晶 3 の育成を開始する前に、シリコン単結晶 3 が所定の導電性を有するように主ドーパントを原料融液 4 の中に投入する。主ドーパントは、n 型シリコン単結晶を育成する場合は、例えばリン（P）を用いることができる。

【 0 0 3 4 】

次に、（結晶化した重量）／（初期シリコン原料の重量）で表される固化率が所定値 α になるまで、主ドーパントと反対の導電性を有する副ドーパントを追加ドーブせずに、シリコン単結晶を育成する（図 1 の S 1 2 参照）。 20

【 0 0 3 5 】

具体的には、固化率が所定値 α になるまで、すなわち、シリコン単結晶 3 の直胴部 A の長さが L_{α} になるまで副ドーパントを追加せずに、シリコン単結晶 3 を育成する。ここで、 L_{α} は、固化率が所定値 α のときのシリコン単結晶 3 の直胴部長さである。シリコン単結晶 3 の直胴部 A の長さが L_{α} になるまでは、副ドーパントを追加ドーブしていないので、それまでに有転位化が生じたとしても、再溶融してシリコン単結晶 3 の育成をやり直すことができる。

なお、シリコン単結晶 3 の育成は、CZ 法を用いて行われる。ここで CZ 法とは、磁場を印加するいわゆる MCZ 法も含むものとする。

【 0 0 3 6 】

次に、固化率が所定値 α になった後に、固化率に応じて、副ドーパントを連続的又は断続的に追加ドーブしながら、シリコン単結晶を育成する（図 1 の S 1 3 参照）。 30

【 0 0 3 7 】

具体的には、固化率が所定値 α になった後に、すなわち、シリコン単結晶 3 の直胴部 A の長さが L_{α} になった後に、固化率（すなわち、直胴部分の長さ）に応じて、副ドーパントを連続的又は断続的に追加ドーブしながら、シリコン単結晶 3 を育成する。副ドーパントは、主ドーパントとしてリン（P）を用いた場合には、例えば、ボロン（B）を用いることができる。シリコン単結晶 3 の直胴部分 A の長さが L_{α} になった後は、有転位化が生じたとしても、シリコン単結晶の育成がある程度すすんでいるので、その時点でシリコン単結晶 3 の育成を終了させ、有転位化が発生したシリコン単結晶 3 のトップからの長さからスリップバックした長さを差し引いた長さで単結晶を得ることができる。 40

【 0 0 3 8 】

この場合、副ドーパントの偏析係数が、主ドーパントの偏析係数よりも大きいことが好ましい。

偏析係数が上記のような関係にある場合に、本発明を好適に適用することができる。

【 0 0 3 9 】

1 本目のシリコン単結晶を育成した後、ルツボに原料を追加チャージして 2 本目以降のシリコン単結晶の育成を繰り返す工程をさらに有し、2 本目以降のシリコン単結晶の育成を繰り返す工程は、それまでのシリコン単結晶の育成において追加ドーブされた副ドーパントの量を考慮して、主ドーパントを加える段階と、シリコン単結晶を育成しながら、固化率が所定値 α になる前には副ドーパントをドーブしないで、固化率が所定値 α 以上にな 50

った後に、固化率に応じて、副ドーパントを連続的または断続的に追加ドーピングする段階とを有することが好ましい。

このように、1つのルツボから原料を追加チャージすることで複数本のシリコン単結晶を育成するマルチプリーング法において本発明を適用する場合、2本目以降のシリコン単結晶の育成を開始する時点で、原料融液4の中に副ドーパントが含まれているので、これから育成する単結晶には、主ドーパントと反対の導電型を有するドーパントが単結晶トップから含まれてしまう。そこで単結晶トップで含まれる副ドーパントの濃度、つまり副ドーパントの原料融液4中の濃度に副ドーパントの偏析係数を掛けた分の濃度を相殺する分の主ドーパントを追加した上で、狙うべき抵抗率に相当する主ドーパントの量に調整する必要がある。

10

このように主ドーパントの濃度が調整された原料融液から単結晶を引上げる際にも、固化率が一定値(α)以内では副ドーパントを追加ドーピングしないことが好ましい。それまでのシリコン結晶育成で追加した副ドーパントを相殺する分の主ドーパントが投入されているので、新たに副ドーパントを追加ドーピングしない間は(すなわち、固化率が所定値 α になるまでは)、有転位化が生じて再溶融が可能である。固化率が所定値 α 以上になった後には、それまでにドーピングされている主ドーパント及び副ドーパントの量から求めた、固化率に応じた適正な量を連続的または断続的に追加ドーピングすることが好ましい。このようにすればその前の単結晶育成までに副ドーパントが追加されているマルチプリーング法であっても、抵抗率を正確に制御することができる。

【0040】

20

上記の固化率の所定値 α は、その固化率に対応する直胴長さで有転位化してスリップバックしても製品が取れる固化率値以上であり、かつ、シリコン単結晶の育成開始前までに加えられたドーパントだけでシリコン単結晶の抵抗率が所定の規格を満たす固化率値以下であることが好ましい。

このように所定値 α を設定すれば、副ドーパントを追加ドーピングしない間は、有転位化しても再溶融が可能である。また、副ドーパントを追加ドーピングした後に有転位化した場合にも、すでに製品が取れる長さ以上であるので結晶を取り出し製品を取ることができる。さらにはこの状態に更に原料を追加チャージして、次のシリコン単結晶の育成に進むこともできる。

【0041】

30

また、先に述べたように、副ドーパントを追加ドーピングした瞬間は有転位化を引き起こす可能性がある。追加ドーピングを開始した直後で副ドーパントがわずかな量しか投入されていない間であれば、再溶融することも可能である。例えば、その時点までに追加ドーピングされた副ドーパント量によって抵抗率が高くなる分を考慮しても、当初製品として取ることができる最もトップ側のシリコン単結晶の位置の抵抗率が規格内になる程度であれば、再溶融しても抵抗率に起因する歩留まり低下を起こすことはないので、再溶融可能である。

さらには、製品としてとることができる最もトップ側の位置の抵抗率は規格内に入らないが、抵抗率が規格内に入る領域が多少ずれる程度で、歩留まり低下量が少ないと判断されれば、副ドーパントを追加ドーピングした後であっても再溶融可能である。

【0042】

40

副ドーパントを追加ドーピングした後はもちろん、副ドーパントの追加ドーピング開始前においても、有転位化した場合に、そのまま結晶を取り出すか、再溶融するか、この判断は歩留まりと生産性の総合的な判断で決めることができる。再溶融すれば歩留まりは低下しないが、再溶融に時間が掛かる分生産性は低下するからである。初めから追加ドーピングしてしまうと再溶融するという選択肢はありえないが、本発明を用いることで、結晶を取り出すか、再溶融するかの判断を可能とし、歩留まりと生産性との総合的な判断を可能とすることができる。従って、固化率の所定値 α がこのような範囲であれば、歩留まり低下をより効率的に抑制することができる。

【0043】

固化率の所定値 α は、主ドーパントの偏析係数を k とした場合に、 $k/4 \leq \alpha \leq 2k$ の

50

範囲（ただし $2k > 1$ の場合は、 $k/4 < \alpha < 1$ ）とすることができる。前述のように、固化率の所定値 α とは、仮にその結晶長さで有転位化してスリップバックしても製品が取れる固化率以上であり、かつ結晶引上げ開始前までに投入されたドーパントだけで抵抗率が規格を満たす固化率以下であることが好ましい。抵抗率が規格を満たす固化率に対応するシリコン単結晶長さは、主ドーパントの偏析係数が大きければ長く、小さければ短くなる。従って固化率の所定値 α は主ドーパントの偏析係数 k におおよそ比例する値となる。

しかしながら、これを具体的に表すことは難しい。なぜならその結晶の製品設計に依存するからである。例えばトップ側で酸素濃度や結晶欠陥等の結晶品質が規格に入る位置が直胴長さ 10 cm であつたり 30 cm であつたりする。この長さは抵抗率以外の品質の規格の厳しさに依存するからである。抵抗率は製品となる長さで規格に入るように調整するので、「単結晶引上げ開始前までに投入されたドーパントだけで抵抗率が規格を満たす固化率」は結局その結晶の製品設計に依存することとなり、一義的に決めることができない。そこでこの製品設計による前後のシフト分も考慮しておおよそその値を設定すると、固化率の所定値 α の範囲は、 $k/4 < \alpha < 2k$ となる。固化率の所定値 α を $k/4$ より大きい値とすれば、その固化率に対応するシリコン単結晶長さで有転位化してスリップバックしても製品が取れるようにすることができ、固化率の所定値 α を $2k$ より小さい値とすればシリコン単結晶育成開始前までに投入されたドーパントだけで抵抗率が規格を満たすことができる。

【0044】

固化率に応じた適切な量の副ドーパントを追加ドーブする方法としては、副ドーパントを含むシリコン細棒を育成中のシリコン単結晶 3 とルツボ壁との間の原料融液 4 へ挿入する方法、又は、副ドーパントを含むシリコン結晶を粒状に砕いたドーブ剤を育成中のシリコン単結晶 3 とルツボ壁との間の原料融液 4 へ投入する方法を用いることができる。

このような方法を用いれば、固化率に応じて適切な量を追加ドーブすることが可能である。例えば、シリコン細棒 15 を育成中のシリコン単結晶 3 とルツボ壁との間の原料融液 4 へ挿入する場合には、炉内圧を保てるように密閉してトップチャンバー 11 に取り付けられ、結晶細棒をおおよそ上下方向に移動可能な可動装置（図 2 の細棒挿入機 14）を用いることができる。これは特許文献 5 などで開示された技術を応用できる。

あるいは、副ドーパントを含むシリコン結晶を粒状に砕いたドーブ剤を育成中のシリコン単結晶 3 とルツボ壁との間の原料融液 4 へ投入するように、炉内圧を保てるように密閉してトップチャンバー 11 に取り付けられ、粒状に砕いたドーブ剤を育成中の単結晶とルツボ壁との間の原料融液 4 へ誘導する管を用いることができる。

副ドーパントを追加ドーブする機構としては、粒状に砕いたドーブ剤を原料融液 4 へ誘導する管が構造的に簡単であるが、粒状ドーパントを育成中の単結晶のそばに投入するため、粒状ドーパントが飛散あるいは浮遊して有転位化の可能性が高くなる。一方で、結晶細棒 15 を上下方向に移動可能な可動装置（細棒挿入機 14）の設置は、コスト的には上記の誘導管より高いが、育成中の結晶のそばに結晶細棒を挿入しても育成中のシリコン単結晶 3 が有転位化しにくいという利点がある。

【0045】

上記で説明した本発明の抵抗率制御方法によれば、シリコン単結晶育成中に有転位化が発生しても歩留まりの低下を抑制することができ、かつ、シリコン単結晶の抵抗率を精度よく制御することができる。

【0046】

次に、本発明の n 型シリコン単結晶について説明する。

本発明の n 型シリコン単結晶は、上述のような抵抗率制御法を用いて製造され、主ドーパントとしてリン（P）を用い、副ドーパントとしてボロン（B）を用い、単結晶中のリン濃度 N_P とボロン濃度 N_B との差 $N_P - N_B$ が $1.4 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、 $1.4 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、抵抗率が $3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $3000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

このように、主ドーパントをリン（P）、副ドーパントをボロン（B）とした n 型シリ

コン単結晶であれば、どちらの元素もデバイス製造にとって広く用いられている元素であり、予想外の不具合が出る可能性が少ない。特に高耐压のパワー用の縦型デバイスでは、単結晶中に電流が流れ、また単結晶中に逆バイアスがかかるので、比較的高抵抗率で、かつ抵抗均一性が高い単結晶が望まれることから、単結晶中のリン濃度がボロン濃度より高く、その濃度の差が上記の範囲であり、抵抗率が上記の範囲であるn型シリコン単結晶が適している。また、本発明の抵抗率制御方法を用いれば、CZ法において単結晶のトップ部からボトム部までを、これらの範囲のうちの所望の濃度差および抵抗率に、ほぼ均一に制御することが可能である。従って本発明の抵抗率制御方法を用い、かつ、上記の範囲の中で抵抗率が狭い規格内に入るように制御されたシリコン単結晶は、パワーデバイスなど最新デバイスに最適なシリコン単結晶である。

10

【実施例】

【0047】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

(実施例1)

図2に示したCZ単結晶育成装置100を用いて、n型で、抵抗率の規格が $55 - 75 \Omega \cdot \text{cm}$ 、直径 200 mm のシリコン単結晶を育成した。原料シリコンの初期チャージ量 200 kg とし、約 160 kg のシリコン単結晶を育成した。単結晶トップ部は抵抗率以外の品質（例えば、酸素濃度、等）が入らない場合があるので、これを考慮して、直胴部分のトップから約 20 cm 、固化率約 0.09 で抵抗率が規格内に入るように、リン(P)を主ドーパントとして初期ドーブした。ドーブ量は、リン濃度を $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ としたシリコン単結晶を粒状に砕いて用意したドーブ剤 0.82 g とした。このドーブ量であれば、副ドーパントの追加ドーブをしなければ直胴部分の長さ約 100 cm 、固化率約 0.4 まで抵抗率が規格内に入るものである。従って、直胴部分の長さがこれよりも短く、また、有転位化が発生した場合でも、製品が取れるような直胴部分の長さ 85 cm 、固化率約 0.34 までシリコン単結晶を育成した時点で、副ドーパントの追加ドーブを開始した。すなわち、上記で説明した固化率の所定値 α は、約 0.34 であり、所定値 α になるまでは、副ドーパントをドーブしなかった。

20

【0049】

副ドーパントの追加ドーブは、図2の細棒挿入機14の先端に細棒結晶15を取り付けて、細棒結晶15を原料融液4に挿入して行った。細棒結晶(シリコン細棒)15はボロン(B)をドーブして育成した単結晶から直径約 300 mm 、長さ約 300 mm で切り出した抵抗率が $0.15 \Omega \cdot \text{cm}$ であるシリコン単結晶ブロックから、 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ の縦方向に角柱として切り出したものを用いた。細棒結晶の作製方法はこれに限るものではなく、例えばブロックから横方向に切り出せばより高い精度の抵抗率制御が可能となる。

30

【0050】

副ドーパントの追加ドーブは、固化率が約 0.34 、 0.47 、 0.57 、 0.65 、 0.71 の時点で、それぞれ細棒結晶(シリコン細棒)の重量約 13 、 10 、 8.5 、 7 、 6 g 分を原料融液4に断続的に挿入して溶解することで行った。結果として得られた抵抗率の軸方向(すなわち、引き上げ軸方向)のプロファイル(すなわち、育成したシリコン単結晶の抵抗率と固化率との関係)を図3に示す。このとき、抵抗率から単結晶中のリン濃度 N_P とボロン濃度 N_B との差 $N_P - N_B$ は、 $5.5 - 7.1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ である。実施例1において、直胴部分の長さ 85 cm (固化率約 0.34)未満で有転位化が発生した場合であっても、再溶融して再製造することが可能である。そして、再溶融して再製造した場合であっても最終的には固化率約 0.09 から 0.75 まで規格内の抵抗率を得ることができた。副ドーパントを追加ドーブしない場合には、抵抗率が規格内に入るのが固化率約 0.09 から 0.4 までであるので、副ドーパントを追加ドーブしない場合と比較して約2倍の製品長さを得ることができた。

40

50

【 0 0 5 1 】

(実施例 2)

実施例 1 の結晶を育成した後、シリコン原料を約 1 6 0 k g 追加チャージして原料の総重量を 2 0 0 k g とした。2 本目のシリコン単結晶の育成においても、n 型で、抵抗率の規格が 5 5 - 7 5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、直径 2 0 0 mm のシリコン単結晶を育成した。1 本目のシリコン単結晶の育成終了時に残っていた原料融液 4 中のリン (P) 濃度は $1.7 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 、ボロン (B) 濃度は $6.7 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ と計算される。そこで、これを考慮して、直胴部分の長さ約 2 0 cm、固化率約 0.09 で抵抗率が規格内に入るように、リン (P) 濃度を $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ としたシリコン結晶を粒状に砕いて用意したドーパ剤を 0.79 g ドープして、2 本目のシリコン単結晶を育成するための原料融液を用意した。1 本目のシリコン単結晶の育成でボロン (B) を追加ドーピングしているの、このまま追加ドーピングしないで抵抗率が規格を満たすのは、1 本目よりもやや短い直胴部分の長さ 9 5 cm、固化率約 0.38 までである。そこで直胴部分の長さがこれよりも短く、また、有転位化が発生した場合でも、製品が取れる長さである直胴部分の長さ 8 0 cm、固化率約 0.32 となった時点から副ドーパントの追加ドーピングを開始した。すなわち、上記で説明した固化率の所定値 α は、約 0.32 である。

【 0 0 5 2 】

追加ドーピングは実施例 1 と同様に、図 2 の細棒挿入機 1 4 の先端に、抵抗率 0.15 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、2 cm $\times$ 2 cm $\times$ 3 0 cm の細棒結晶 (シリコン細棒) 1 5 を取り付けて、これを原料融液 4 に挿入して行った。ただし実施例 1 とは異なり、連続的にボロン (B) をドーピングした。ドーピング量は特許文献 3 を参考にして、 $\{ (1-x)^{(k_p-1)} - 1 + [1 + k_p \times (1-x)^{(k_p-1)}] / k_b \}$ (ここで、 k_p はリンの偏析係数、 k_b はボロンの偏析係数、 x は固化率である) に比例する量を追加ドーピングした。結果として得られた抵抗率の軸方向プロファイル (すなわち、育成したシリコン単結晶の抵抗率と固化率との関係) を図 4 に示す。このとき、抵抗率から単結晶中のリン濃度 N_p とボロン濃度 N_b との差 $N_p - N_b$ は、 $5.4 - 7.1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ である。図 4 からわかるように、実施例 2 においては、非常に均一な抵抗率分布を得ることができた。

【 0 0 5 3 】

(比較例)

副ドーパントの追加ドーピングをシリコン単結晶の直胴部分の育成開始とともに始めたことを除いては、実施例 2 と同様にしてシリコン単結晶の育成を行った。この設定であれば、図 5 に示すように単結晶トップ部から単結晶ボトム部までほぼフラットな抵抗率を得ることができる予定であった。しかしながら、直胴部分の長さ 6 0 cm、固化率 0.24 で有転位化が発生してしまった。そこで再溶融しようとしたが、再溶融後に再度結晶を育成した場合、結晶トップ部での抵抗率が約 8 0 $\Omega \cdot \text{cm}$ となってしまう計算となった。再度単結晶を引上げる際に、再度シリコン単結晶の直胴部分の育成開始とともに副ドーパントの追加ドーピングを始めたとする、抵抗率が規格内のシリコン単結晶を全く得ることはできない。そこで、直胴部分の長さ 6 0 cm 分約 4 8 k g のシリコン単結晶を原料融液から切り離し C Z 単結晶製造装置から取り出した。取り出したシリコン単結晶には直胴部分のトップから長さ 3 0 cm 近くまでスリップバックがあった。直胴部分のトップから 2 0 cm ~ 3 0 cm の 1 0 cm 分が製品として取れる可能性はあったが、ブロック長さが短く、加工ロス等を考慮すると、コストパフォーマンスが悪いので、廃棄処分とした。以上のように追加ドーピングをシリコン単結晶の直胴部分の育成開始とともに始めたことによって、4 8 k g 分の原料から製品が全く取れず、大きな歩留まり低下を招く結果となった。

【 0 0 5 4 】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 5 】

10

20

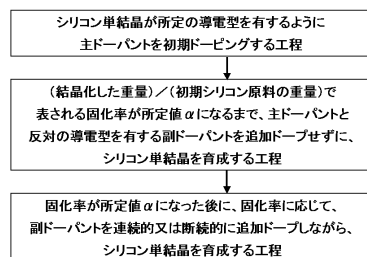
30

40

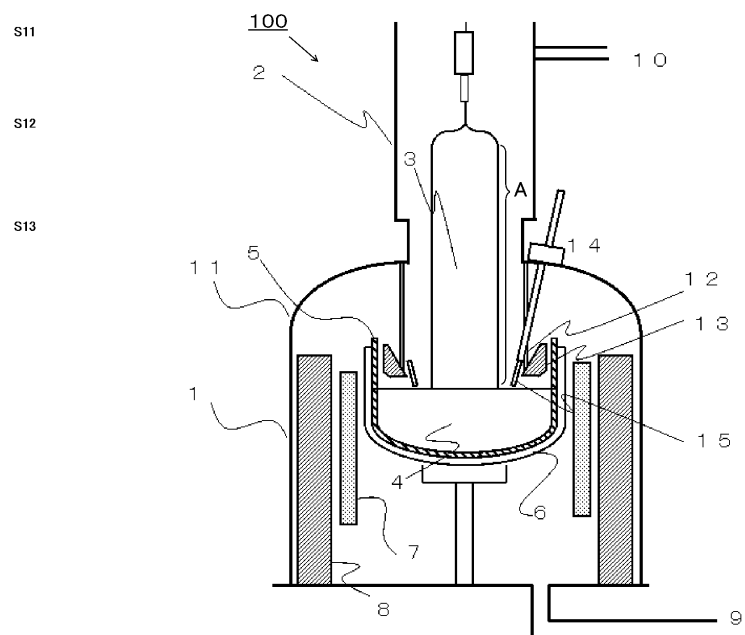
50

1 ...メインチャンバー、 2 ...引き上げチャンバー、
 3 ...単結晶棒（シリコン単結晶）、 4 ...原料融液（シリコン融液）、
 5 ...石英ルツボ、 6 ...黒鉛ルツボ、 7 ...加熱ヒーター、 8 ...断熱部材、
 9 ...ガス流出口、 10 ...ガス導入口、
 11 ...トップチャンバー、 12 ...ガスパージ筒、 13 ...遮熱部材、
 14 ...細棒挿入機、 15 ...細棒結晶（シリコン細棒）、
 100 ...CZ単結晶育成装置、 A ...直胴部分。

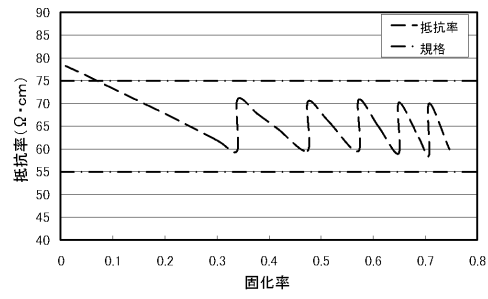
【図 1】



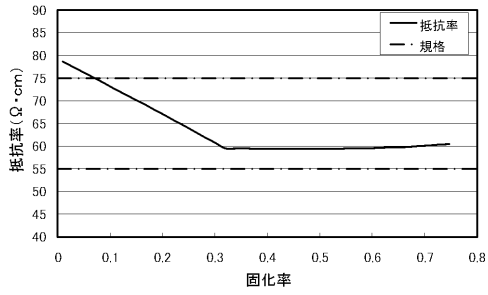
【図 2】



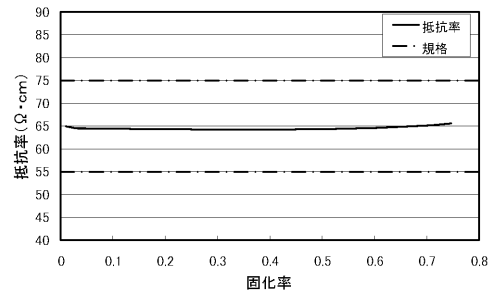
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 高野 清隆

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内

審査官 今井 淳一

(56)参考文献 特開平 0 7 - 3 0 9 6 9 3 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 2 6 8 9 7 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 4 8 9 4 9 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 2 1 3 8 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 3 0 B 2 9 / 0 6
C 3 0 B 1 5 / 0 4