

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月14日(14.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/105192 A1

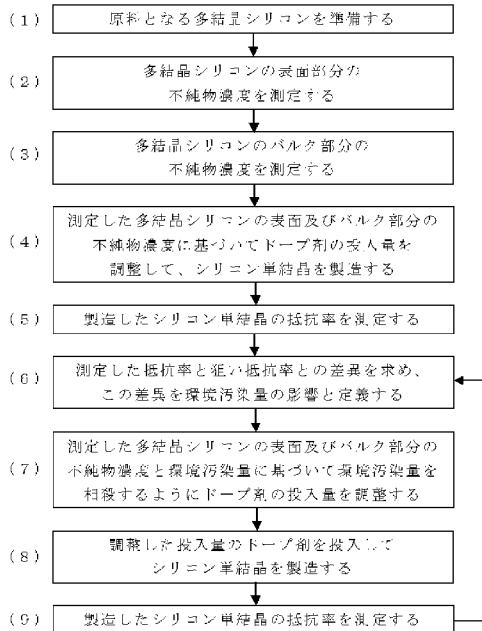
(51) 国際特許分類:
C30B 29/06 (2006.01) C30B 15/20 (2006.01)
(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033226
(22) 国際出願日: 2017年9月14日(14.09.2017)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2016-237867 2016年12月7日(07.12.2016) JP
(71) 出願人: 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松本 克 (MATSUMOTO Suguru); 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半導体株式会社 白河工場内 Fukushima (JP). 園川 将 (SONOKAWA Susumu); 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半導体株式会社 白河工場内 Fukushima (JP). 上杉 敏治 (UESUGI Toshiharu); 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半導体株式会社 白河工場内 Fukushima (JP).
(74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (YOSHIMIYA Mikio et al.); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号 第一下谷ビル8F Tokyo (JP).

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR MONOCRYSTALLINE SILICON

(54) 発明の名称: シリコン単結晶の製造方法

[図1]



- (1)... PREPARE POLYCRYSTALLINE SILICON WHICH IS A RAW MATERIAL
- (2)... MEASURE CONCENTRATION OF IMPURITIES IN SURFACE PORTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON
- (3)... MEASURE CONCENTRATION OF IMPURITIES IN BULK PORTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON
- (4)... PRODUCE MONOCRYSTALLINE SILICON BY ADJUSTING ADDED AMOUNT OF DOPING AGENT ON BASIS OF MEASURED CONCENTRATION OF IMPURITIES IN SURFACE AND BULK PORTIONS OF POLYCRYSTALLINE SILICON
- (5)... MEASURE RESISTIVITY OF PRODUCED MONOCRYSTALLINE SILICON
- (6)... CALCULATE DIFFERENCE BETWEEN MEASURED RESISTIVITY AND DESIRED RESISTIVITY, AND DEFINE DIFFERENCE AS INFLUENCE OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AMOUNT
- (7)... ADJUST ADDED AMOUNT OF DOPING AGENT SO AS TO CANCEL THE ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AMOUNT, ON BASIS OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AMOUNT AND MEASURED CONCENTRATION OF IMPURITIES IN SURFACE AND BULK PORTIONS OF POLYCRYSTALLINE SILICON
- (8)... PRODUCE MONOCRYSTALLINE SILICON BY ADDING ADJUSTED ADDED AMOUNT OF DOPING AGENT
- (9)... MEASURE RESISTIVITY OF PRODUCED MONOCRYSTALLINE SILICON

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a monocrystalline silicon having a resistivity of as high as 1000 Ωcm or more using the CZ process, the method being characterized in that a monocrystalline silicon is produced by calculating, in advance, the difference between a desired resistivity and the resistivity of a monocrystalline silicon produced by adjusting the added amount of a doping agent on the basis of the concentration of impurities in the bulk portions and surface of a polycrystalline silicon which is a raw material, defining the difference as the influence



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

of an environmental contamination amount, and adjusting the added amount of the doping agent so as to cancel the environmental contamination amount, on the basis of the environmental contamination amount and the concentration of impurities in the bulk portions and surface of the polycrystalline silicon. As a result, provided is a monocrystalline silicon production method capable of highly accurately producing a monocrystalline silicon which has a resistivity of as high as 1000 Ωcm or more, but has a desired resistivity.

(57) 要約: 本発明は、CZ法により1000 Ωcm 以上の高抵抗率のシリコン単結晶を製造する方法であって、予め原料となる多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度に基づいてドーパ剤の投入量を調整して製造したシリコン単結晶の抵抗率と狙い抵抗率の差異を求め、この差異を環境汚染量の影響と定義し、次に前記多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度と前記環境汚染量に基づいて前記環境汚染量を相殺するように前記ドーパ剤の投入量を調整してシリコン単結晶を製造することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法である。これにより、1000 Ωcm 以上の高抵抗率のシリコン単結晶であっても、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造可能なシリコン単結晶の製造方法が提供される。

明 細 書

発明の名称：シリコン単結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコン単結晶の製造方法に関し、特に、 $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、CZ法（チョクラスキー法）によって製造されたシリコン単結晶の品質として、 $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率をもったものの要求が増えてきている。これらの用途としては、今までFZ法（フローティングゾーン法）によって製造されたシリコン単結晶で製造していた品種やRFデバイスといわれる通信用のデバイスなど、様々な用途がある。

[0003] 通常のCZ法による製造では、リンやボロンといったドーパ剤をシリコン原料に添加することにより、目標の抵抗率をもったシリコン単結晶を製造している。

[0004] 一方で、抵抗率 $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶を製造する場合には、高純度の石英ルツボ（内表面が合成石英でコートされたもの）に高純度の多結晶シリコンを投入し、ドーパ剤を添加しない方法、即ち、ノンドーパで製造することが一般的である。

[0005] 多結晶シリコンの純度は、一般的にバルク部分のドナー濃度及びアクセプター濃度を品質保証している。これは、製造した多結晶シリコンのロッドから、FZ法による製造に使われる多結晶シリコンをくりぬき、バルク部分のドナー濃度及びアクセプター濃度を測定するとともに、これを原料にしてFZ法によってシリコン単結晶を製造し、このようにして製造されたシリコン単結晶から切り出したサンプル（以下、FZサンプルと称する）により、多結晶シリコンのバルク部分のドナー、アクセプターが規格値以下の濃度であること、FZサンプルの抵抗率がある値以上であることにより保証している。上記で保証された多結晶シリコンを使うことにより、 $1000\Omega\text{cm}$ 以上

の高抵抗率のシリコン単結晶を製造することが可能となる。

[0006] 今までは、抵抗率が $1000\ \Omega\text{cm}$ 以上であれば、どのような値の抵抗率でも良かったが、最近の品質要求は、例えば、抵抗率が $1000\ \Omega\text{cm}$ 以上という要求に加えて、導電型がP型、N型の導電型指定であることや、抵抗率の上限を $1000\sim3000\ \Omega\text{cm}$ に限定されたり、導電型がP型、N型の導電型指定であって、更に抵抗率が $5000\ \Omega\text{cm}$ 以上という要求がなされたりする。

[0007] このような厳しい要求に対して、原料となる多結晶シリコンのドナー、アクセプターの量を的確に把握し、必要なドーパ剤（例えば、ボロン）を添加する必要がある。

[0008] このような高抵抗率シリコン単結晶の製造方法として、特許文献1では、多結晶シリコンのバルク部分のドナー濃度及びアクセプター濃度（あるいは抵抗率）に加えて、多結晶シリコンの表面部分のドナー濃度及びアクセプター濃度（あるいは抵抗率）を測定し、その測定結果に基づいてドーパ剤の投入量を決定し、高抵抗率のシリコン単結晶を製造する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2014-156376号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献1の製造方法では、シリコン単結晶の抵抗率が $1000\ \Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率になると、狙い抵抗率に対してばらつきが発生する（即ち、精度が悪くなる）という問題があった。

[0011] また、最近では、 $1000\ \Omega\text{cm}$ 以上で導電型指定かつ抵抗率規格の狭い品質要求が増加していることから、 $1000\ \Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率であっても、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造できる方法の開発

が求められていた。

[0012] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、 $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶であっても、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造可能なシリコン単結晶の製造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

[0013] 上記課題を達成するために、本発明では、CZ法により $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶を製造する方法であって、予め原料となる多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度に基づいてドーパ剤の投入量を調整して製造したシリコン単結晶の抵抗率と狙い抵抗率の差異を求め、この差異を環境汚染量の影響と定義し、次に前記多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度と前記環境汚染量に基づいて前記環境汚染量を相殺するように前記ドーパ剤の投入量を調整してシリコン単結晶を製造するシリコン単結晶の製造方法を提供する。

[0014] このようなシリコン単結晶の製造方法であれば、 $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶であっても、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造することができる。

[0015] また、前記環境汚染量を相殺するドーパ剤の投入量の調整は、前記環境汚染量のドナー濃度又はアクセプター濃度の影響量が、前記狙い抵抗率に対して所定の範囲を超えたときに行うことが好ましい。

[0016] このように環境汚染量を相殺するドーパ剤の投入量の調整を行えば、狙い抵抗率に対して更に精度よくシリコン単結晶を製造することができる。

[0017] また、前記シリコン単結晶として、抵抗率 $6000\Omega\text{cm}$ 以上のシリコン単結晶を製造することが好ましい。

[0018] 本発明のシリコン単結晶の製造方法であれば、製造するシリコン単結晶の抵抗率を $6000\Omega\text{cm}$ 以上とした場合にも、抵抗率規格の狭いシリコン単結晶を精度よく製造することができる。

発明の効果

[0019] 以上のように、本発明のシリコン単結晶の製造方法であれば、 $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶であっても、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造することができる。また、製造するシリコン単結晶の抵抗率を $3000\Omega\text{cm}$ 以上、あるいは $6000\Omega\text{cm}$ 以上とした場合にも、抵抗率規格の狭いシリコン単結晶を精度よく製造することができる。また、環境汚染量の異なる製造環境であっても、 $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶を精度よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明のシリコン単結晶の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図2]比較例1において環境汚染量を考慮せずにドーパ剤の投入量を決定して製造したシリコン単結晶の計算抵抗率〔x軸〕と実績抵抗率〔y軸〕との関係を示すグラフである。

[図3]実施例1において環境汚染量を考慮してドーパ剤の投入量を決定して製造したシリコン単結晶の計算抵抗率〔x軸〕と実績抵抗率〔y軸〕との関係を示すグラフである。

[図4]実施例1、比較例1において、狙い抵抗率P型 $1000\sim3000\Omega\text{cm}$ でシリコン単結晶を製造した場合の、狙い抵抗率に対するズレ量とそのばらつきを示すヒストグラムである。

[図5]実施例1、比較例1において、狙い抵抗率P型 $6000\Omega\text{cm}$ でシリコン単結晶を製造した場合の、狙い抵抗率に対するズレ量とそのばらつきを示すヒストグラムである。

[図6]実施例2、比較例2において、狙い抵抗率P型 $1000\sim3000\Omega\text{cm}$ でシリコン単結晶を製造した場合の、ドナー濃度とアクセプター濃度の比率、及び製造したシリコン単結晶の実績抵抗率を示すグラフである。

[図7]実施例2、比較例2において、狙い抵抗率P型 $6000\Omega\text{cm}$ でシリコン単結晶を製造した場合の、ドナー濃度とアクセプター濃度の比率、及び製造したシリコン単結晶の実績抵抗率を示すグラフである。

[図8]実施例2、比較例2において、狙い抵抗率P型 $10000\Omega\text{cm}$ 超でシ

リコン単結晶を製造した場合の、ドナー濃度とアクセプター濃度の比率、及び製造したシリコン単結晶の実績抵抗率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 上述のように、 $1000\ \Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率であっても、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造できる方法の開発が求められていた。

[0022] 本発明者らは、原料となる多結晶シリコンの表面やバルク部分の不純物濃度、あるいはドーパ剤の投入量以外にも、製造されるシリコン単結晶の抵抗率にばらつきを生む原因があると考えた。この考えに基づいて調査したところ、単結晶製造に必要な環境（例えば、多結晶シリコンの保管場所や単結晶を製造する製造室・製造装置）の影響によって抵抗率にばらつきが発生していることが分かった。そこで、本発明者らは、従来法で考慮されていた多結晶シリコンの表面やバルク部分の不純物濃度に加えて、単結晶製造に必要な環境の影響（即ち、環境汚染量の影響）を考慮してドーパ剤の投入量を調整することで、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造できることを見出し、本発明を完成させた。

[0023] 即ち、本発明は、CZ法により $1000\ \Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶を製造する方法であって、予め原料となる多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度に基づいてドーパ剤の投入量を調整して製造したシリコン単結晶の抵抗率と狙い抵抗率の差異を求め、この差異を環境汚染量の影響と定義し、次に前記多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度と前記環境汚染量に基づいて前記環境汚染量を相殺するように前記ドーパ剤の投入量を調整してシリコン単結晶を製造するシリコン単結晶の製造方法である。

[0024] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0025] 図1は、本発明のシリコン単結晶の製造方法の一例を示すフロー図である。図1のシリコン単結晶の製造方法では、まず、原料となる多結晶シリコン

を準備し（図１（１））、多結晶シリコンの表面部分の不純物濃度と、多結晶シリコンのバルク部分の不純物濃度を測定する（図１（２）、（３））。次に、測定した多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度に基づいてドーパ剤の投入量を調整して、シリコン単結晶を製造し（図１（４））、製造したシリコン単結晶の抵抗率を測定する（図１（５））。次に、測定した抵抗率と狙い抵抗率との差異を求め、この差異を環境汚染量の影響と定義して（図１（６））、測定した多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度と環境汚染量に基づいて環境汚染量を相殺するようにドーパ剤の投入量を調整する（図１（７））。そして、多結晶シリコンに調整した投入量のドーパ剤を投入してシリコン単結晶を製造し（図１（８））、このようにして製造したシリコン単結晶の抵抗率を測定する（図１（９））。なお、連続してシリコン単結晶の製造を行う場合には、このようにして測定した抵抗率を、次回製造時に「予め製造したシリコン単結晶の抵抗率」として利用し、次回製造を図１（６）の工程から開始してもよい。

[0026] ここで、多結晶シリコンの表面部分の不純物濃度（より具体的には、ドナー濃度及びアクセプター濃度）の測定方法の一例について、以下に説明する。まず、原料となる多結晶シリコンを、特定の袋から一定量だけサンプリングにより抽出し、この一定量の多結晶シリコンをフッ酸溶液中にに入れる。次いで、多結晶シリコンの表面部分が溶解した後に、残った多結晶シリコンをフッ酸溶液中から取り出す。次いで、多結晶シリコンの表面部分が溶解したフッ酸溶液をＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析装置）に投入して、ドーパント元素（例えば、リン、ボロン等）の定量分析を行う。次いで、定量分析によって得られた量のドーパント元素が、上記の一定量の多結晶シリコンに含まれると仮定して、ドーパント元素の濃度を算出する。ドーパント元素がリンのようなＮ型のドーパントの場合にはドナー濃度とし、ドーパント元素がボロンのようなＰ型のドーパントの場合にはアクセプター濃度とする。なお、上記の測定方法は一例であり、測定方法はこれに限定されない。

[0027] また、多結晶シリコンのバルク部分の不純物濃度（より具体的には、ドナ

一濃度及びアクセプター濃度)の測定方法の一例について、以下に説明する。まず、原料となる多結晶シリコンを、特定の袋からサンプリングにより抽出し、この多結晶シリコンを粉砕し、中心部分の多結晶シリコンを一定量採取する。次いで、この一定量の多結晶シリコンの表面部分を、フッ硝酸でエッチングする。次いで、表面部分が除去された多結晶シリコンをフッ硝酸ですべて溶解させる。次いで、多結晶シリコンが溶解したフッ硝酸をICP-MSに投入して、ドーパント元素(例えば、リン、ボロン等)の定量分析を行う。次いで、定量分析によって得られた量のドーパント元素が、上記の一定量の多結晶シリコンに含まれると仮定して、ドーパント元素の濃度を算出する。ドーパント元素がリンのようなN型のドーパントの場合にはドナー濃度とし、ドーパント元素がボロンのようなP型のドーパントの場合にはアクセプター濃度とする。なお、上記の測定方法は一例であり、測定方法はこれに限定されない。

[0028] また、シリコン単結晶を予め製造する際の、ドーパ剤の投入量の決定方法について、以下に説明する。まず、狙い抵抗率(目標抵抗率)に必要なキャリア濃度Aを計算する。次いで、測定した多結晶シリコンの表面部分のドナー濃度の寄与分に、測定した多結晶シリコンのバルク部分のドナー濃度の寄与分を加えて、多結晶シリコンの表面及びバルク部分のドナー濃度Bを算出する。次いで、測定した多結晶シリコンの表面部分のアクセプター濃度の寄与分に、測定した多結晶シリコンのバルク部分のアクセプター濃度の寄与分を加えて、多結晶シリコンの表面及びバルク部分のアクセプター濃度Cを算出する。次いで、多結晶シリコンの表面及びバルク部分のドナー濃度Bと、多結晶シリコンの表面及びバルク部分のアクセプター濃度Cを考慮して、正味のキャリア濃度が目標抵抗率に必要なキャリア濃度Aになるように、ドーパ剤の投入量Dを算出する。

[0029] 例えば、導電型指定がP型で、狙い抵抗率が $2000\ \Omega\text{cm}$ の場合には、 0.2ppba のアクセプター濃度(キャリア濃度A)が必要となる。このとき、多結晶シリコンの表面及びバルク部分のドナー濃度Bが 0.02pp

b aであり、多結晶シリコンの表面及びバルク部分のアクセプター濃度Cが、 0.05 ppba とすると、ドーパ剤の投入量Dは、 0.2 ppba （キャリア濃度A） $- 0.05 \text{ ppba}$ （アクセプター濃度C） $+ 0.02 \text{ ppba}$ （ドナー濃度B） $= 0.17 \text{ ppba}$ と算出することができる。つまり、 0.17 ppba に相当する量のアクセプタードーパ剤を投入すればよい。

[0030] 本発明のシリコン単結晶の製造方法では、上記のようにして多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度に基づいて算出した投入量でドーパ剤を投入して、予めシリコン単結晶を製造する。そして、このようにして予め製造したシリコン単結晶の抵抗率を測定し、測定した抵抗率と狙い抵抗率の差異を求める。なお、ここでいう「予め製造したシリコン単結晶の抵抗率」は、そのためだけに別途製造されたシリコン単結晶の抵抗率である必要はなく、前回製造時の実績抵抗率であってもよい。

[0031] 本発明のシリコン単結晶の製造方法では、このようにして求めた予め製造したシリコン単結晶の抵抗率と狙い抵抗率の差異を、環境汚染量の影響と定義する。なお、本発明では、同じ環境下にある多結晶シリコンの表面は等しく汚染されるものとする。また、ここでいう「環境」とは、単結晶製造に必要な環境（例えば、多結晶シリコンの保管場所や単結晶を製造する製造室・製造装置）のことであり、より具体的には、多結晶シリコンの表面が接触する、石英ルツボ、リチャージ管や引上室などが含まれる。また、製造されるシリコン単結晶の抵抗率に影響するものとして、環境のB（ボロン）及びP（リン）が考えられることから、以下では、環境汚染量として、環境のB及びPの量（以下、「環境B／P量」と称する）を挙げて説明する。

[0032] 環境B／P量は、予め製造したシリコン単結晶の抵抗率と狙い抵抗率の差異から逆算して求めることができる。また、環境B／P量に係わるイベント時に環境B／P量を逆算し、環境レベルを把握することもできる。具体的な環境B／P量の逆算方法としては、例えば、クリーンルームのフィルター交換をした場合や、多結晶シリコン、石英ルツボ、リチャージ管等の保管場所

を変更した場合に、ある程度の期間における実績抵抗率の推移から実績抵抗率と狙い抵抗率の差異の平均値を求め、これから環境 B / P 量を逆算する方法が挙げられる。このとき、例えば、P 型の抵抗率が低くなった場合は環境 B 量、P 型の抵抗率が高くなった場合は環境 P 量として逆算することができる。

[0033] 本発明のシリコン単結晶の製造方法では、上述のようにして求めた多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度と環境 B / P 量に基づいて環境 B / P 量を相殺するようにドーパ剤の投入量を調整してシリコン単結晶を製造する。

[0034] このときのドーパ剤投入量の調整は、例えば、多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度、並びに環境 B / P 量を入力してドーパ剤の投入量を決定する計算シートを作成し、ドーパ剤の投入量を決定する方法で行うことができる。また、製造したシリコン単結晶の抵抗率の測定結果から同計算シートを使用して、環境 B / P 量を逆算し、レベルを把握することもできる。具体的なドーパ剤の投入量の計算方法としては、例えば、表計算ソフトに組み込まれているゴールシーク機能を用いて、実績抵抗率と狙い抵抗率の差異の平均値から、環境 B / P 量の逆算及びドーパ剤投入量の算出をすることができる。

[0035] 本発明のシリコン単結晶の製造方法では、このような方法でドーパ剤の投入量を調整するため、環境が異なる場合にもその環境に応じた濃度に合わせることにより、同等の抵抗率を有するシリコン単結晶を製造することができる。つまり、環境が変わった場合にも、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造することができる。

[0036] なお、環境汚染量を相殺するドーパ剤の投入量の調整は、環境汚染量のドナー濃度又はアクセプター濃度の影響量が、狙い抵抗率に対して所定の範囲を超えたときに行うことが好ましい。より具体的には、環境 B / P 量の影響で、予め製造したシリコン単結晶の抵抗率が、狙い抵抗率から概ね $\pm 5\%$ 以上ずれた場合に、ドーパ剤の投入量の調整を行うことが好ましい。このよう

にして環境汚染量を相殺するドーパ剤の投入量の調整を行えば、狙い抵抗率に対する精度を更に向上させることができる。

[0037] 以上のように、本発明のシリコン単結晶の製造方法であれば、 $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶であっても、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造することができる。また、製造するシリコン単結晶の抵抗率を $3000\Omega\text{cm}$ 以上、あるいは $6000\Omega\text{cm}$ 以上とした場合にも、抵抗率規格の狭いシリコン単結晶を精度よく製造することができる。また、環境汚染量の異なる製造環境であっても、 $1000\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶を精度よく製造することができる。なお、本発明で製造するシリコン単結晶の抵抗率は $1000\Omega\text{cm}$ 以上であり、上限は特に限定されないが、例えば $30000\Omega\text{cm}$ 以下とすることで、抵抗率規格の狭いシリコン単結晶をより精度よく製造することができる。

実施例

[0038] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を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。

[0039] まず、環境汚染量（環境B／P量）を考慮してドーパ剤の投入量を調整することで、狙い抵抗率に対する精度が向上するか確認を行った。

[0040] [比較例1]

原料となる多結晶シリコンを用意し、上述のICP-MSを用いた定量分析によって、多結晶シリコンの表面及びバルク部分のドナー濃度とアクセプター濃度を測定したところ、多結晶シリコンの表面及びバルク部分の合計のドナー濃度は 0.03ppb 、多結晶シリコンの表面及びバルク部分の合計のアクセプター濃度は 0.03ppb であった。次に、この測定結果に基づいて、狙い抵抗率P型 $2500\Omega\text{cm}$ で、上述のドーパ剤の投入量の決定方法によりドーパ剤の投入量を求めた。多結晶シリコンに、求めた投入量でドーパ剤を投入して、実際に口径 600mm （24インチ）の石英ルツボを用いて直径 200mm のシリコン単結晶を製造し、製造したシリコン単結晶の抵抗率（実績抵抗率）を測定した。測定した抵抗率は、P型約 2800

$\Omega \text{ cm}$ であり、狙い抵抗率に対するズレ量は+12%程度であった。

[0041] 同様にして、環境B/P量を考慮せずに、狙い抵抗率P型50000 $\Omega \text{ cm}$ 以下でシリコン単結晶を複数製造し、製造したシリコン単結晶の抵抗率を測定した。製造したシリコン単結晶の計算抵抗率（狙い抵抗率）[x軸]と実績抵抗率[y軸]との関係を図2に示す。また、狙い抵抗率P型1000~3000 $\Omega \text{ cm}$ でシリコン単結晶を製造した場合の、狙い抵抗率に対するズレ量とそのばらつきを図4に、狙い抵抗率P型6000 $\Omega \text{ cm}$ でシリコン単結晶を製造した場合の、狙い抵抗率に対するズレ量とそのばらつきを図5に、それぞれ示す。

[0042] [実施例1]

図2に基づいて、比較例1で製造したシリコン単結晶の実績抵抗率と狙い抵抗率（計算抵抗率）との差異を求め、この差異を環境汚染量（環境1の環境B/P量）の影響と定義し、この差異から環境B量を0.01ppbaと逆算した。次に、上記のようにして測定した多結晶シリコンの表面及びバルク部分のドナー濃度とアクセプター濃度に加えて、上記のようにして求めた環境B量を考慮して、狙い抵抗率P型2500 $\Omega \text{ cm}$ で、環境汚染量を相殺するようなドーパ剤の投入量を求めた。次に、多結晶シリコンに求めた投入量でドーパ剤を投入して、口径600mm（24インチ）の石英ルツボを用いて直径200mmのシリコン単結晶を製造し、製造したシリコン単結晶の抵抗率（実績抵抗率）を測定した。測定した抵抗率は、P型約2600 $\Omega \text{ cm}$ であり、狙い抵抗率に対するズレ量は+4%であった。

[0043] 同様にして、環境B/P量を考慮して、狙い抵抗率P型50000 $\Omega \text{ cm}$ 以下でシリコン単結晶を複数製造し、製造したシリコン単結晶の抵抗率を測定した。製造したシリコン単結晶の計算抵抗率（狙い抵抗率）[x軸]と実績抵抗率[y軸]との関係を図3に示す。また、狙い抵抗率P型1000~3000 $\Omega \text{ cm}$ でシリコン単結晶を製造した場合の、狙い抵抗率に対するズレ量とそのばらつきを図4に、狙い抵抗率P型6000 $\Omega \text{ cm}$ でシリコン単結晶を製造した場合の、狙い抵抗率に対するズレ量とそのばらつきを図5に

、それぞれ示す。

[0044] 図2、3に示されるように、環境B／P量を考慮した本発明の製造方法でシリコン単結晶を製造した実施例1では、環境B／P量を含めて多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度からドーパ剤の投入量を計算した結果、あらゆる狙い抵抗率においてシリコン単結晶の計算抵抗率と近い結果となることが確認された。一方、環境B／P量を考慮しない従来の製造方法でシリコン単結晶を製造した比較例1では、計算抵抗率が実際の抵抗率よりも高くなる場合が多かった。

[0045] また、図4、5に示されるように、環境B／P量を考慮した本発明の製造方法でシリコン単結晶を製造した実施例1では、狙い抵抗率P型1000～3000Ωcm、6000Ωcmのいずれの場合でも、環境B／P量を考慮しない従来の製造方法でシリコン単結晶を製造した比較例1に比べて、狙い抵抗率に対する実際の抵抗率のズレ量が小さく、所望の抵抗率を有するシリコン単結晶を精度よく製造できていた。特に、高抵抗率においての狙い抵抗率に対する精度の向上が顕著であった。

[0046] 次に、環境が異なる場所（環境2）で保管した多結晶シリコンを用いて、同様に狙い抵抗率に対する精度が向上するか確認を行った。

[0047] [比較例2]

環境由来のアクセプター濃度が環境1＞環境2である（つまり、アクセプタードーパ濃度は環境1＞環境2となる）2種類の環境（環境1、2）で保管した多結晶シリコンを用いて、比較例1と同様に環境B／P量を考慮せずに狙い抵抗率P型1000～3000Ωcm、6000Ωcm、10000Ωcm超でシリコン単結晶を製造し、製造したシリコン単結晶の抵抗率を測定した。また、ドナー濃度の比率を1とした場合の、環境由来のアクセプター濃度と多結晶シリコンのバルク・表面及びドーパ剤由来のアクセプター濃度の比率を求めた。結果をそれぞれ図6、7、8に示す。

[0048] [実施例2]

上記と同様の2種類の環境（環境1、2）で保管した多結晶シリコンを用

いて、実施例 1 と同様に環境 B / P 量を考慮して狙い抵抗率 P 型 1000 ~ 3000 $\Omega \text{ cm}$ 、6000 $\Omega \text{ cm}$ 、10000 $\Omega \text{ cm}$ 超でシリコン単結晶を製造し、製造したシリコン単結晶の抵抗率を測定した。また、ドナー濃度の比率を 1 とした場合の、環境由来のアクセプター濃度と多結晶シリコンのバルク・表面及びドーパ剤由来のアクセプター濃度の比率を求めた。結果をそれぞれ図 6、7、8 に示す。

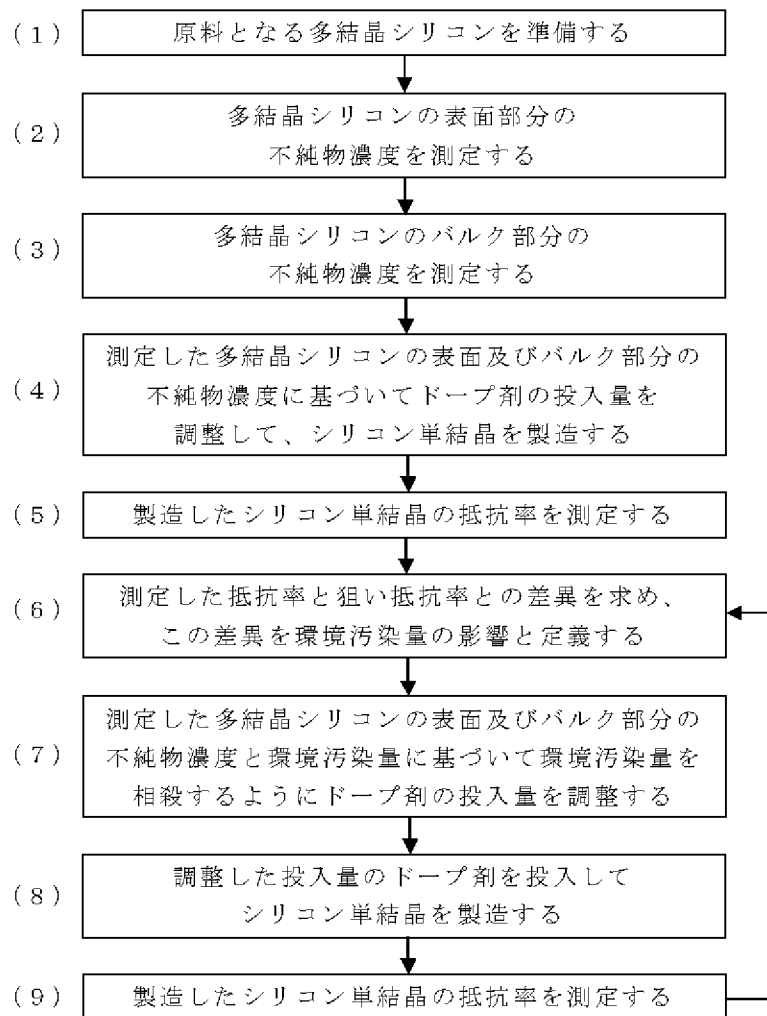
[0049] 図 6 ~ 8 に示されるように、環境 B / P 量を考慮した本発明の製造方法でシリコン単結晶を製造した実施例 2 では、いずれの狙い抵抗率においても、環境 1、2 で実際の抵抗率にほとんど差が生じておらず、また狙い抵抗率に対する精度も良好であった。一方、環境 B / P 量を考慮しない従来の製造方法でシリコン単結晶を製造した比較例 2 では、いずれの狙い抵抗率においても、環境 1、2 で実際の抵抗率に差が生じており、特に狙い抵抗率が高い場合に大きな差が生じていた。なお、比較例 2 では、アクセプター濃度がより高い環境 1 で保管した多結晶シリコンを用いてシリコン単結晶を製造した場合には、環境 2 で保管した多結晶シリコンを用いた場合より、実際の抵抗率が低くなる傾向があった。また、比較例 2 では、狙い抵抗率に対する精度も実施例 2 に比べて劣っていた。このことから、本発明の製造方法であれば、環境 B / P 量に変化しても環境 B / P 量を把握し、それを考慮したドーパ量計算により、狙い抵抗率に対する精度を向上させることが可能であることが示された。

[0050] 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。

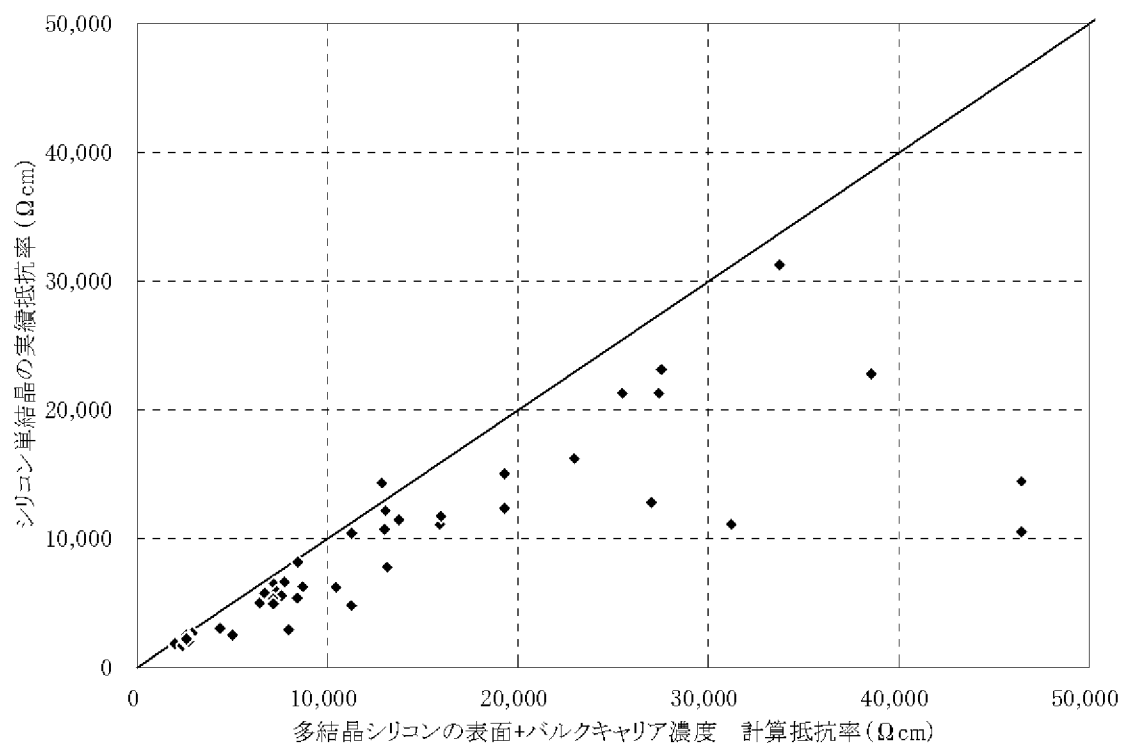
請求の範囲

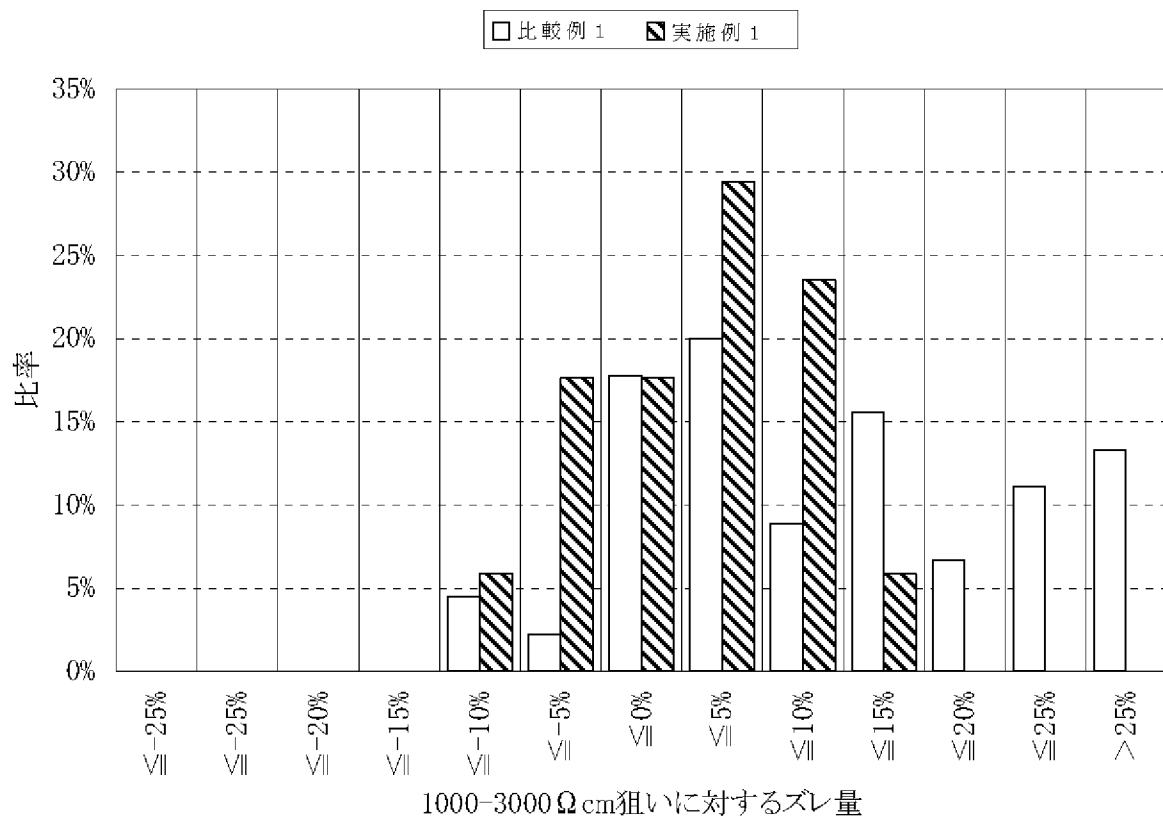
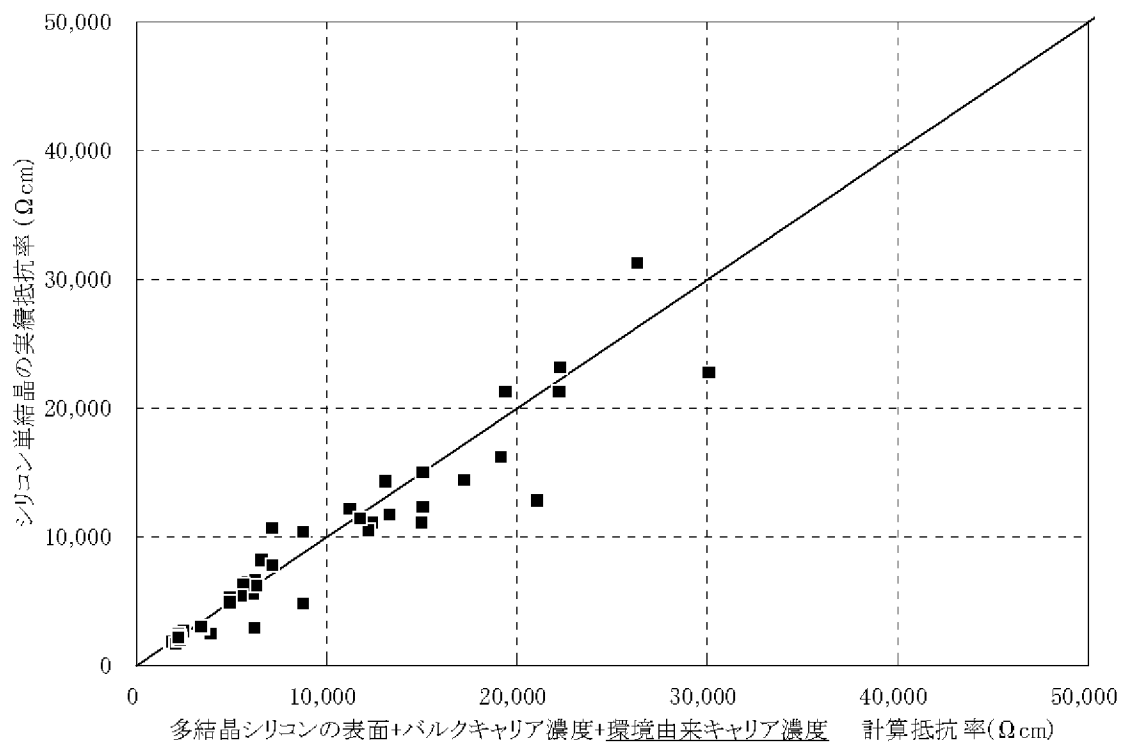
- [請求項1] C Z 法により $1000\ \Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗率のシリコン単結晶を製造する方法であって、
- 予め原料となる多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度に基づいてドーパ剤の投入量を調整して製造したシリコン単結晶の抵抗率と狙い抵抗率の差異を求め、この差異を環境汚染量の影響と定義し、次に前記多結晶シリコンの表面及びバルク部分の不純物濃度と前記環境汚染量に基づいて前記環境汚染量を相殺するように前記ドーパ剤の投入量を調整してシリコン単結晶を製造することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。
- [請求項2] 前記環境汚染量を相殺するドーパ剤の投入量の調整は、前記環境汚染量のドナー濃度又はアクセプター濃度の影響量が、前記狙い抵抗率に対して所定の範囲を超えたときに行うことを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の製造方法。
- [請求項3] 前記シリコン単結晶として、抵抗率 $6000\ \Omega\text{cm}$ 以上のシリコン単結晶を製造することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のシリコン単結晶の製造方法。

[図1]

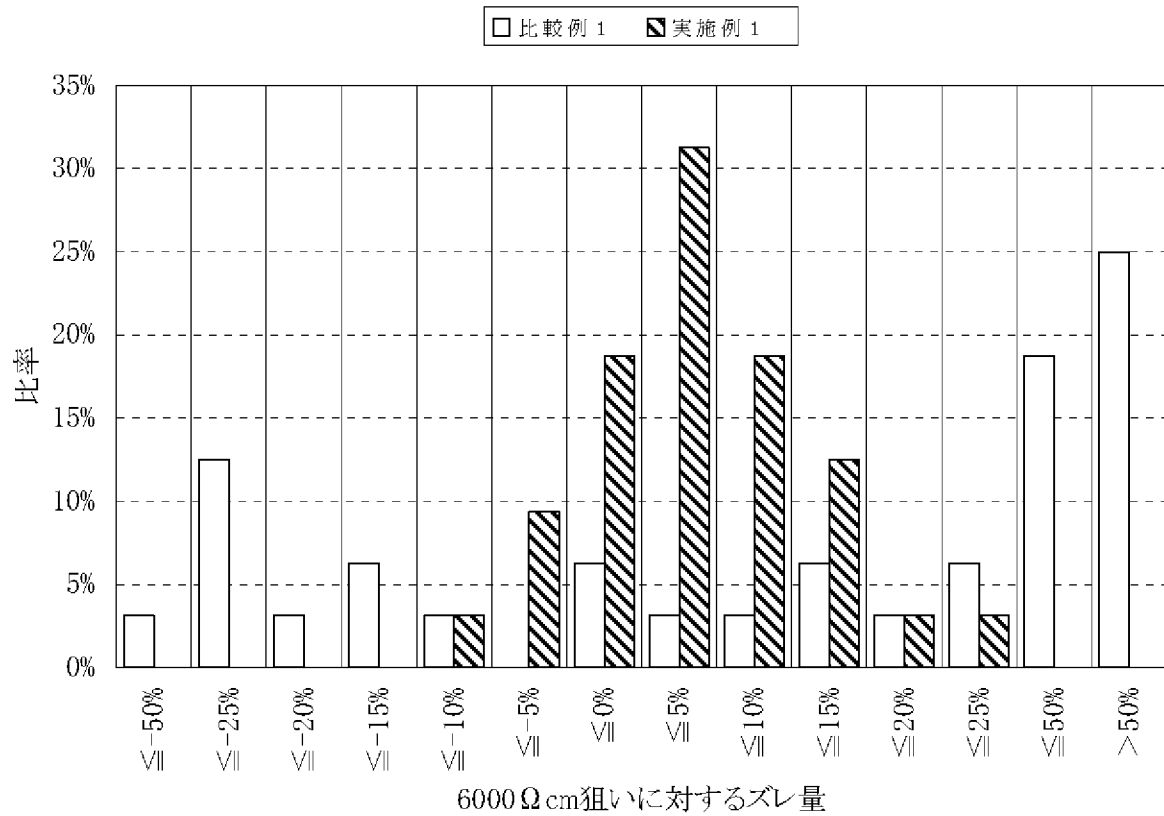


[図2]

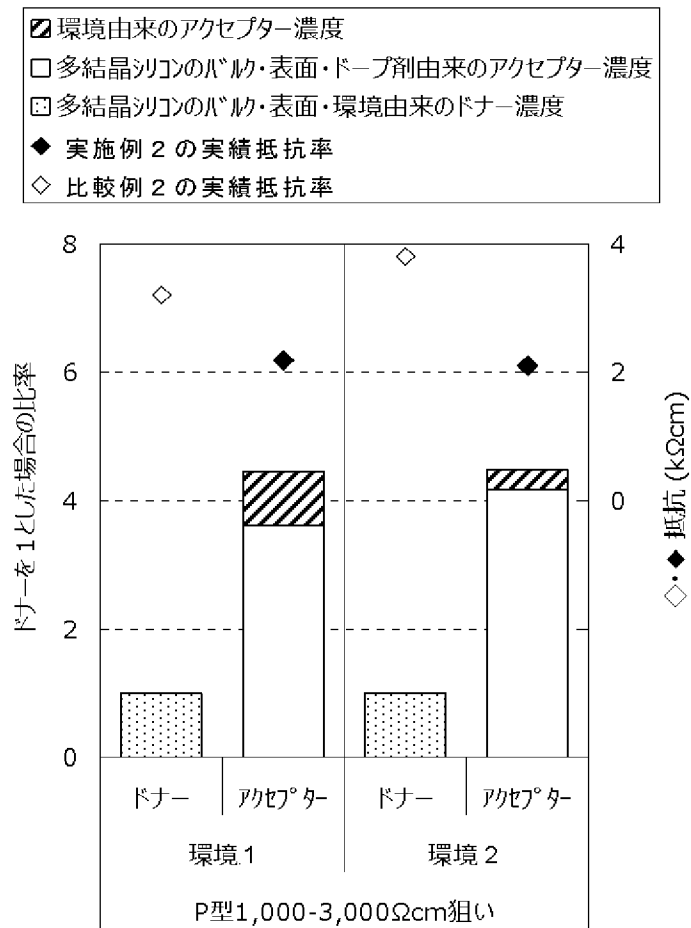




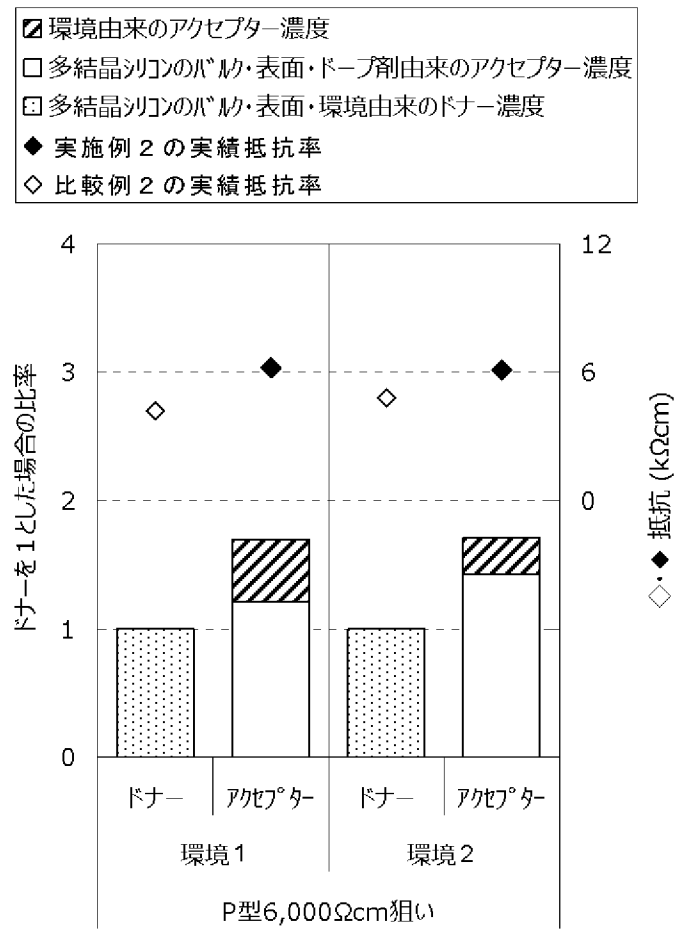
[図5]



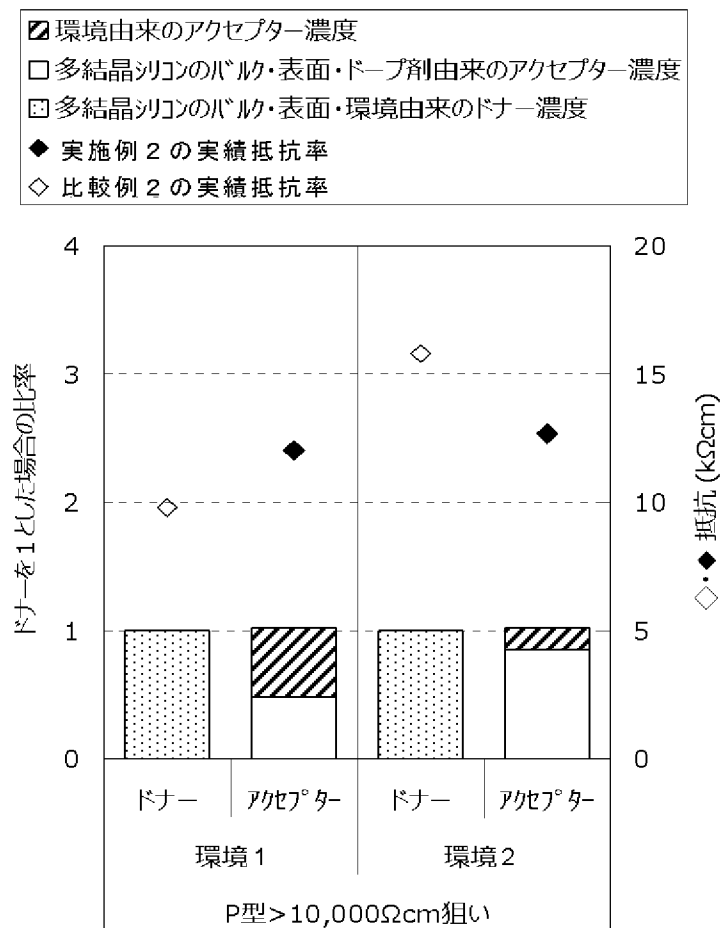
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/06(2006.01) i, C30B15/20(2006.01) i

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)

C30B29/06, C30B15/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-156376 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 28 August 2014 (28.08.2014), claims; paragraphs [0002] to [0052]; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-3
Y	JP 2002-226295 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 14 August 2002 (14.08.2002), claims; paragraphs [0002] to [0049] (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
28 September 2017 (28.09.17)

Date of mailing of the international search report
10 October 2017 (10.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C30B29/06(2006.01)i, C30B15/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C30B29/06, C30B15/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-156376 A（信越半導体株式会社）2014.08.28, [特許請求の範囲], 段落[0002] - [0052], [図1] - [図7]（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2002-226295 A（信越半導体株式会社）2002.08.14, [特許請求の範囲], 段落[0002] - [0049]（ファミリーなし）	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

28.09.2017

国際調査報告の発送日

10.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

宮崎 園子

4G

9277

電話番号 03-3581-1101 内線 3416