

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5559681号
(P5559681)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014. 7. 23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

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

C 3 O B 29/06 5 O 1 Z

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

C O 1 B 33/037

請求項の数 16 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2010-515195 (P2010-515195)
 (86) (22) 出願日 平成20年6月27日(2008. 6. 27)
 (65) 公表番号 特表2010-531805 (P2010-531805A)
 (43) 公表日 平成22年9月30日(2010. 9. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/068644
 (87) 国際公開番号 W02009/003183
 (87) 国際公開日 平成20年12月31日(2008. 12. 31)
 審査請求日 平成23年6月23日(2011. 6. 23)
 (31) 優先権主張番号 11/769, 109
 (32) 優先日 平成19年6月27日(2007. 6. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 510002648
 シリコール マテリアルズ インク
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 94
 0301, パロ アルト, リットン アベ
 ニュー 530, 2階
 530 Lytton Avenue, 2
 nd Floor Palo Alto,
 California 940301 U
 nited States of Ame
 rica
 (74) 代理人 100075258
 弁理士 吉田 研二
 (74) 代理人 100096976
 弁理士 石田 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 補償シリコン原料から製造されたインゴットの抵抗率を制御する方法およびシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンインゴットを形成する際に抵抗率を制御する方法であって、
 シリコン原料を調製して溶融させてシリコン融液を形成するステップであり、前記シリ
 コン原料が p 型優勢の半導体を含むステップと、
 前記シリコン融液からサンプリングされた基準インゴットの軸方向抵抗率を決定するこ
 とにより、前記シリコン原料中のホウ素およびリンの濃度を評価するステップと、
 前記シリコン原料に、ガリウムを所定量添加するステップであり、前記ホウ素及びリン
 の濃度により、前記ガリウムの所定量を決定するステップと、
 前記シリコン原料および前記ガリウムを溶融させて、前記ガリウムを含有するシリコン
 融液を形成するステップと、

シリコンインゴットを形成するために前記シリコン融液の一方向凝固を実行して、前記
 シリコンインゴットが n 型とならないように遷移を抑制し、前記ホウ素及びリンの偏析係
 数の違いの効果を低減させる前記ガリウムの効力によって、単結晶まで 95% となる工程
 内において前記シリコンインゴットの抵抗を維持するステップとを含む、方法。

【請求項 2】

前記シリコン原料が、0.15 cm ~ 5.0 cm の範囲の初期抵抗率を有する改質
 された金属級シリコンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記シリコン原料が、0.5 cm より大きい抵抗率を有する、請求項 1 に記載の方法

10

20

。

【請求項 4】

前記シリコン原料が、 $0.15 \text{ cm} \sim 0.5 \text{ cm}$ の範囲の抵抗率を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記シリコン原料が、 $0.15 \text{ cm} \sim 0.5 \text{ cm}$ の範囲の初期抵抗率を有し、前記シリコン原料に所定量のアルミニウムを添加するステップを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記シリコン原料が、 0.4 cm 未満の初期抵抗率を有し、前記シリコン原料に所定量のアルミニウムおよび所定量のリンを添加するステップを有する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記シリコン原料が、 $0.15 \text{ cm} \sim 0.5 \text{ cm}$ の範囲の抵抗率を有し、前記シリコン原料に所定量のアルミニウムおよび所定量のリンを添加するステップを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記シリコン原料が、 $0.15 \text{ cm} \sim 0.5 \text{ cm}$ の範囲の初期抵抗率を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

20

前記シリコン原料が、 $0.15 \text{ cm} \sim 0.5 \text{ cm}$ の範囲の初期抵抗率を有し、前記シリコン原料にガリウムを所定量添加するステップが、さらに所定量のリンを添加するステップである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記シリコン原料が、 $0.15 \text{ cm} \sim 0.5 \text{ cm}$ の範囲の抵抗率を有し、前記シリコン原料にガリウムを所定量添加するステップが、さらにリンを添加するステップである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記シリコン原料にガリウムを所定量添加するステップが、前記シリコン原料に所定量のアルミニウムと所定量のガリウムとの混合物を添加するステップである、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記シリコン融液の一方向凝固を実行する前記ステップが、前記シリコンインゴット全体に亘って実質的に均一な p 型ドーピング分布を有するシリコンインゴットを生成するステップである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記シリコン融液の一方向凝固を実行する前記ステップが、実質的に 100% p 型の材料を含むシリコンインゴットを生成するステップであり、前記シリコンインゴットの 95% が $0.53 \text{ cm} \sim 0.76 \text{ cm}$ の範囲の抵抗率を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

40

前記シリコン融液の一方向凝固を実行する前記ステップが、実質的に 100% p 型の材料を含むシリコンインゴットを生成するステップであり、前記シリコンインゴットの 95% が $0.43 \text{ cm} \sim 0.98 \text{ cm}$ の範囲の抵抗率を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

多結晶半導体インゴットを形成するシステムであって、

シリコン原料を収容し、且つ、前記シリコン原料を調製して熔融させてシリコン融液を形成するつぼであり、前記シリコン原料が p 型優勢の半導体を含んでいる、るつぼと、
前記シリコン原料中のホウ素およびリンの濃度を評価する評価機構と、

前記シリコン原料にガリウムを所定量添加する元素添加機構であり、評価されたホウ素およびリンの濃度により、前記ガリウムの所定量が決定される、元素添加機構と、

50

前記シリコン原料の抵抗率が 0.4 m 以下である場合に前記シリコン原料に燐を添加する元素添加機構と、

前記シリコン原料および前記ガリウムを溶融させて、前記ガリウムを含んだシリコン融液を形成する加熱機構と、

前記シリコン融液の一方向凝固を実行するシリコン凝固機構とを含む、多結晶半導体インゴットを形成するシステム。

【請求項 16】

前記評価機構が、シリコン基準試料の軸方向抵抗率を決定する手段を含む、請求項 15 に記載のシステム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、シリコンのような半導体材料の製造に使用する方法およびシステムに関する。さらに具体的には、本開示は、太陽電池および同様の製品を製造する際に最終的に有用となり得るシリコンを製造するために、低級シリコン原料の使用を可能にする、p 型シリコンインゴットの形成の際の抵抗率を制御する方法およびシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

光起電産業は急速に成長しており、より従来の集積回路 (IC) 用途以上に消費されるシリコンの工業消費が増大している。今日、太陽電池産業のシリコン需要が IC 産業のシリコン需要と競合し始めている。現在の製造技術に関し、IC 産業も太陽電池産業も出発物質として精製され純化されたシリコン原料を必要とする。

20

【0003】

太陽電池用代替材料には半結晶電子級 (electronic grade = EG) から比較的純度の金属級 (metallurgical grade = MG) シリコンまでである。EG シリコンからは理論的限界に近い効率を有する太陽電池が得られるが、法外な価格である。他方、MG シリコンは典型的には実用的な太陽電池を生産することができない。多結晶シリコンを用いた初期の太陽電池は、効率が約 6 % と非常に低いものであった。この文脈において、効率とは太陽電池に入射するエネルギーと収集され、電流に転換されたエネルギーとの比の尺度である。しかし、太陽電池製造に有用と考えられる他の半導体材料が存在し得る。しかしながら実際は、市販の太陽電池のほぼ 90 % が結晶質シリコン製である。

30

【0004】

高純度のシリコン原料を入手し、使用するには高いコストおよび複雑な処理が必要になることおよび IC 産業と需要が競合することのために、太陽電池に使用可能なシリコン需要は、既知の処理技術を用いる EG、MG または他のシリコン製造業者によって満たされそうもない。この不十分な状況が続く限り、大規模な電気エネルギー生産用の経済的な太陽電池を得ることができない。

【0005】

40

抵抗率は太陽電池の製造に用いられるシリコン (Si) の最も重要な特性の 1 つである。これは太陽電池効率が抵抗率に左右され易いことによる。最新の太陽電池技術では抵抗率の値が典型的には $0.5 \text{ cm} \sim 5.0 \text{ cm}$ の範囲にあることを必要とする。

【0006】

この抵抗率範囲に加え、太陽電池を製造する際には、導電型が最も重要となる。導電性は p 型または n 型であることが必要である。すなわち、電子または正孔のいずれかが電流の多数キャリアである。現行の電池技術では、p 型シリコン材料は典型的には、正孔を導入するホウ素 (B) でドーピングされる。言い方を変えると、ホウ素は各シリコンにおいてアクセプタとして機能する。n 型シリコンを用いる現行の電池技術はあまり有用でないか、まったく有用ではない。このような材料は典型的には、電子を導入するリン (P) でドー

50

プされる。言い方を変えれば、リンはドナーとして働く。

【0007】

改質された金属級 (upgraded metallurgical = UM) シリコンを基材とするシリコン原料は、BおよびPを同様の量で含むことが非常に多い。その結果、ホウ素によって誘起された (induced) 正孔とリンに誘起された電子とが相殺し合うことがある (補償 (compensation) と呼ばれる効果)。電流の多数キャリアの補償は多くの場合、p型シリコン (結晶化プロセスの開始時) からn型シリコンの遷移に至る (結晶化プロセスの終了時)。これはこれらのドーピング元素の偏析挙動が異なっている結果である。すなわち、リンはホウ素よりも偏析係数が小さい。これによって、多結晶 (mc) Siを製造するためにインゴットを鋳造する場合、p型材料がインゴットの底部および中央部のみに存在する状態で終わることになるが、最上部はn型導電性になり、廃棄しなければならない。

10

【0008】

UMシリコンを基材とする現在製造されている原料は多くの場合、典型的には太陽電池製造業者によって指定されるベース抵抗率が最小抵抗率 0.5 cm よりも小さい。この理由は単純であり、UM Siを改質するための費用のかかる方法が、主に、ドーパント原子BおよびPを含んだ非金属を除去することに関係するからである。コストを下げるために、そのような方法を最小化しようとする明らかな傾向がある。すなわち、UM Siは依然として高濃度のドーパント原子を含んでいる。ホウ素が主なドーパントである限り、抵抗率が比較的小さいp型材料が得られる。

20

【0009】

リンによるホウ素の補償 (凝固時にBおよびPの取り込みが異なるために結晶化が進行することに伴って増大する) の結果、結晶化の進行に伴って抵抗率が増大する。したがって、結晶化の開始時には典型的には非常に低い抵抗率は結晶化の進行に伴って増大する。しかし、既に述べたように、リンによるホウ素の過剰補償に起因して抵抗率が過度に大きく増大し、その結果、p型からn型へと導電性が遷移するという一般的な問題がある。例えばmc Siのインゴットの底部および中央部では抵抗率をさらに一層下げるので、そういった遷移を抑制するのにホウ素を添加することは実用的ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0010】

【特許文献1】国際公開第2007/00118A1号パンフレット

【特許文献2】米国特許出願公開第2005/0207960A1号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2007/0128099A1号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、インゴットのp型シリコン材料の部分を増大し、これにより係る材料の収率を上げるために、材料の補償効果を制御する必要性がある。

【課題を解決するための手段】

40

【0012】

相互に関連するステップをインゴット形成レベルで提供して、最終的に太陽電池の製造を大量生産レベルで経済的に採算の合うものにするための方法を本明細書において開示する。本開示は、インゴットの軸方向長さの実質的に全部に沿って、均一なp型半導体材料を有する多結晶シリコンインゴットを形成するための方法およびシステムを含む。開示の方法およびシステムを用いれば、シリコンインゴットをシリコン融液のつば内で直接形成し得る。例えば、本明細書に開示の方法から形成されたmc Siを用いれば、このmc Si材料に基づいて、性能/コスト比が改善されたソーラーウエハおよび太陽電池を製造することができる。

【0013】

50

本開示の主題の一態様によれば、半導体インゴット形成時に、ある方法およびシステムにより、UMシリコン原料を調製して熔融させてシリコン融液を形成することによって、シリコンインゴット形成の際の抵抗率を制御することが可能となる。本開示は前記UMSi原料中のホウ素およびリンの濃度を評価する。われわれの最適な選択は、改質されるべき原料から製造された小型の基準インゴット中のBおよびPの初期取り込みを解析することである。この評価に基づいて、所定量の周期系の第III族元素（GaまたはInおよびAlとすることができる）が大型のインゴットの結晶化に先立って熔融前のUMSi原料に添加される。係る（1以上の）第III族元素の所定量は評価されたホウ素およびリンの濃度に関連する。

【0014】

10

本開示は、UMSi原料および添加された（1以上の）第III族元素を熔融させて、所定量の（1以上の）第III族元素を含有するシリコン融液を形成するステップと、シリコン融液の一方向凝固を実行してシリコンインゴットを形成するステップと、所定量の（1以上の）第III族元素を添加することにより、シリコンインゴット全体に亘ってシリコンインゴットの抵抗率を均一に維持するステップとを含む。ある抵抗率未満では、（1以上の）第III族元素AlまたはInおよびGaにリンを添加することが有利である。このように、補償されたUMSi原料から製造されたp型インゴットを合理的に生成する有用な抵抗率範囲が、約0.15 cmまで拡大され得る。

【0015】

開示の主題のこれらおよび他の利点ならびに追加の新規な特徴は、ここに記載の説明から明らかとなろう。この要約の目的は主張された主題を包括的に説明しようとするものではなく、主題の機能性（functionality）の一部を簡単に概説しようとするものである。ここに示された他のシステム、方法、特徴および利点は、添付図面および発明を実施するための形態を検討すれば、当業者には明らかとなろう。この記載に包含されるそのような追加のシステム、方法、特徴および利点はすべて、添付の特許請求の範囲内にあるものとする。

20

【0016】

開示の主題の特徴、性質および利点は、添付図面と併せて以下に記載の発明を実施するための形態からさらに明白となり得る。図面中、類似する参照符号は全体を通し対応して同一である。

30

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本開示が対処するシリコンインゴットを形成する一態様を示すグラフである。

【図2】実質的にすべてのp型シリコン材料を有するシリコンインゴットを形成する本開示の一実施形態を示す概念図である。

【図3】実質的にすべてのp型シリコン材料を有するシリコンインゴットを形成する本開示の別の実施形態を示す概念図である。

【図4】補償されたUMシリコン原料から製造されたインゴットの軸方向のキャリア濃度を示すグラフである。

【図5】異なる補償のUMSi原料から製造されたインゴットの軸方向のキャリア濃度を示すグラフである。

40

【図6】補償された別のUMSi原料から製造されたインゴットの軸方向のキャリア濃度を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本開示の方法およびシステムは、多結晶シリコンインゴットを製造するための半導体インゴット形成法を提供する。開示の主題を用いる結果、改質され一部が精製された金属級シリコンのような低級半導体材料の特性が改善される。このような改善によって、例えば、太陽光発電ならびに関連する用途で使用され得るように、太陽電池を製造する際にUMSiを使用することが可能となる。また、本開示の方法およびシステムはUMまたは他

50

の非電子級シリコン原料を用いた太陽電池の形成に有利であるが、電子級のシリコン原料に用いることもできる。

【0019】

一方向凝固 (Directional solidification = DS) によって、不純物に固有の偏析特性によって制御される不純物 (I) の特徴的な軸方向分布が生じる。偏析特性を表すいわゆる偏析係数 S は以下の単純な式によって表される。

$$S(I) = f(C(I)_{\text{crystal}} / C(I)_{\text{melt}})$$

式中、S(I) はドーパント原子のような特定の不純物 (例えば、I = B または I = P) の偏析係数を表し、 $C(I)_{\text{crystal}}$ は凝固した結晶シリコン中の例えば B または P の濃度を表し、 $C(B)_{\text{melt}}$ は各シリコン融液中の例えば B または P の濃度を表す。ホウ素およびリンの両方がシリコンの DS 結晶化に用いられる原料中に存在する場合、結晶化後の軸方向抵抗率の変化から、各シリコン原料中の濃度比 B/P を決定することが可能である。便宜上、原料サンプリングが B および P の濃度に対する特徴的な原料組成を反映していると仮定すれば、既に小型の (例えば、僅か数百グラムの原料の電荷サイズから) インゴットまたは結晶それぞれが、信頼できる軸方向抵抗率特性を得るには十分である。このような小型の基準インゴット中の B および P の初期取り込みを評価することが最も重要である。この方法論を適用して、B/P 比の異なる原料を試験した。

【0020】

B/P 比が 2 付近およびそれより小さいと、個々のインゴットにおいて p 型導電性から n 型導電性への遷移が認められ、収率損は使用可能な p 型材料の少なくとも 10% であった。典型的には、n 型材料の部分およびそれに相当する p 型材料の収率損は最大でほぼ 50% になることがある。われわれはそのような補償に関連する導電性の遷移がある原料から製造されたインゴットの軸方向抵抗率の分布を有意に改善する方法を見出した。それら方法によって、n 型材料への遷移を完全に抑制して個々のインゴットの最大で 100% を使用することが可能になる。より典型的には、収率は使用可能な p 型材料の約 95% である。

【0021】

図 1 はシリコンインゴット形成用のシリコン原料融液中に現れるホウ素およびリンの濃度を概念的に示すグラフ 10 である。図 10 では、縦座標 12 はシリコン融液中のドーパント濃度に関連し、軸線 14 は 0% (0.0) ~ 100% (1.0) の範囲でシリコンインゴット形成の段階を表す。線 16 はシリコン融液中のホウ素濃度の変化を表し、線 18 はリン濃度の変化を表す。最初は、インゴット形成の 0% 付近ではホウ素/リン比が > 1 であると考えられる。

【0022】

概念的なグラフ 10 が示すように、ホウ素およびリンの偏析係数が異なっているために、シリコンインゴット形成の幾つかの地点においては、リンの濃度はホウ素の濃度を超過する。このため、p 型半導体材料として開始したシリコン融液は n 型半導体材料になる。これを線 20 に示す。したがって、線 20 はシリコンが n 型半導体になるために、得られるシリコンインゴットは p-n 接合を呈することを示している。

【0023】

図 2 は本開示の方法 30 の一実施形態を示しており、補償された p 型 UM シリコン 32 はシリコン融液 36 を形成するために所定量の第 III 族元素 34 (具体的にはアルミニウムまたはガリウム) を必要とする。UM シリコン 32 の初期抵抗率 (initial resistivity) が $0.15 \text{ } \Omega\text{-cm} \sim 0.5 \text{ } \Omega\text{-cm}$ の範囲にある場合、リン 37 が上記種類の第 III 族元素の場合によっては添加されてもよい。本開示に係るシリコンインゴット形成法 (例えば、典型的なキャストリング法) を用いれば、そういった方法によって 100% p 型のシリコンインゴット 38 が得られる。

【0024】

図 3 は本開示の方法 40 の代替実施形態を示し、補償された UM p 型シリコン 42 は初期抵抗率が最小抵抗率 $0.15 \text{ } \Omega\text{-cm}$ 以下に近い使用可能なシリコンインゴット 50 を

10

20

30

40

50

有する。そういった低い抵抗率（例えば、 0.2 cm ）付近では、シリコン融液 48 に第 III 族元素 44 を添加するだけでは十分ではない。この場合、100% p 型のインゴット 50 をこのインゴットからの使用可能な材料の大部分（典型的には、インゴット全体の 95% に近い）と共に得るためには、追加のリンを添加することが必要である。

【0025】

以下の図 4 ~ 図 6 ならびに添付の文章には、図 2 および図 3 の方法から得られたシリコンインゴットの軸方向抵抗率のグラフおよび説明を示す。図 4 はホウ素濃度 $5.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ およびリン濃度 $2.4 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ の補償された UM シリコン原料から製造されたインゴットの軸方向のキャリア濃度を示す（ホウ素 / リン濃度比は 2 に近い）。結晶化の開始時、すなわち係るインゴットの底部では、抵抗率は 0.6 cm であり、これは初期の多数キャリア濃度 $2.6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ に相当する。インゴットの高さに沿ってアクセプタ濃度からドナー濃度を差し引いたものを示している（ g はインゴットの凝固した断片であり、 $g = 0$ はインゴットの底部を、 $g = 1$ はインゴットの最上部を指す）。

【0026】

したがって、図 4 は UM シリコン原料を用いたときのシリコンインゴットの軸方向抵抗率のグラフ 60 を示す。この場合、初期抵抗率 $> 0.5 \text{ cm}$ に至る材料を検討することにする。縦座標 62 に沿って、係るシリコンインゴットに現れるように、抵抗率を制御する電子ドナー数 N_d から電子アクセプタ数 N_a を差し引いたものが得られる（ $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ）。横座標 64 に沿って、インゴット形成完了の尺度（ $0.0 \sim 1.0$ ）を示す。ここで、1.0 はインゴットの完全な形成を示す。初期抵抗率 0.6 cm のシリコンインゴットに関し、線 66 は、開示の方法を用いない場合、約 0.8 の完成段階では、 N_d は N_a と実質的に等しくなることを示す。この地点では、シリコン融液中のリンの量はホウ素の量と釣り合っている。この釣り合いの結果、最初に pn 接合が生じ、次いで、シリコンインゴットの残りについて、n 型半導体材料が生じる。このインゴットを用いれば、使用可能な p 型材料の少なくとも 20% が歩留まり損になることを意味する。

【0027】

線 66 とは対照的に、線 68 はホウ素に対してリンの濃度が増大する効果（図 1 に示す）を相殺（counteract）するのに十分な量のガリウムを添加することの効果を示している。線 68 はガリウムの添加によってシリコンインゴットの抵抗率が僅かに低下することを示す。しかし、ガリウムを添加することにより、シリコンインゴットの大部分に亘って N_a と N_d との間の差をほぼ一定に維持するという有益な効果がさらに得られる。このため、実質的にインゴットが約 95% の完成に近付くまで、抵抗率は $0.53 \text{ cm} \sim 0.76 \text{ cm}$ の範囲にあり、シリコンは p 型半導体材料のままになり、これによって pn 接合が完全に回避される。当該特定のシリコン原料に関し、インゴットレベルでの歩留まり損は、最新の方法の少なくとも 20% から開示の方法の約 5% まで少なくとも 15% 低減される。最も重要な別の利点は、使用可能なインゴットの 95% 内で非常に低い抵抗率範囲が実現したことである。

【0028】

図 5 はホウ素濃度 $7.6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ およびリン濃度 $5.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ の異なって補償された UM シリコン原料から製造されたインゴットの軸方向のキャリア濃度を示す（ホウ素 / リン濃度比は 1.5 に近い）。結晶化の開始時、すなわち係るインゴットの底部では、抵抗率は再び 0.6 cm になり、これは初期の多数キャリア濃度 $2.6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ に相当する。インゴットの高さに沿ってアクセプタ濃度からドナー濃度を差し引いたものを示している（ g はインゴットの凝固した断片であり、 $g = 0$ はインゴットの底部を、 $g = 1$ はインゴットの最上部を指す）。したがって、図 5 は図 2 に示す UM シリコン原料をまた用いたシリコンインゴットの軸方向抵抗率のグラフ 70 を示す。値 $N_a - N_d$ の縦座標 72 は、 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ の範囲である。横座標 74 に沿って、インゴット形成完了は $0.0 \sim 1.0$ の範囲である。初期抵抗率 0.6 cm のシリコンインゴットに関し、線 76 は、開示の方法を用いない場合、約 0.6 の完成段階では、 N_d は N_a と実質的に等しくなることを示す。この地点では、シリコン融液中のリンの量

はホウ素の量と釣り合っている。この釣り合いの結果、最初に p n 接合が生じ、次いで、シリコンインゴットの残りについて、n 型半導体材料が生じる。このインゴットを用いれば、使用可能な p 型材料の少なくとも 40 % が歩留まり損になることを意味する。

【0029】

線 76 とは対照的に、線 78 はホウ素に対してリンの濃度が増大する効果を相殺するのに十分な量のガリウムを添加することの効果を示している。線 78 はガリウムの添加によってシリコンインゴットの抵抗率が僅かに低下することを示す。しかし、ガリウムを添加することにより、シリコンインゴット形成のほぼ全体に亘って N_d と N_a との間の差を実質的に低減させるという有益な効果がさらに得られる。このため、実質的にインゴットが約 95 % の完成地点に近づくまで、抵抗率は $0.43 \text{ cm} \sim 0.98 \text{ cm}$ の範囲にあるので、シリコンは使用可能な p 型半導体材料のままである。p n 接合は完全に回避される。図 6 はホウ素濃度 $1.86 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ およびリン濃度 $9.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ の別に補償された U M S i 原料から製造されたインゴットの軸方向のキャリア濃度を示す（ホウ素 / リン濃度比は 2 に近い）。結晶化の開始時、すなわち係るインゴットの底部では、抵抗率は僅か 0.2 cm になり、これは初期の多数キャリア濃度 $9.6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ に相当する。インゴットの高さに沿ってアクセプタ濃度からドナー濃度を差し引いたものを示している（g はインゴットの凝固した断片であり、g = 0 はインゴットの底部を、g = 1 はインゴットの最上部を指す）。p n 接合は完全に回避され、抵抗率の変化はインゴット全体の 95 % 内では依然として非常に小さい。このため、当該特定のシリコン原料に関し、インゴットレベルでの歩留まり損は、最新式の方法の少なくとも 40 % から開示の方法の約 5 % まで少なくとも 35 % 低減される。

【0030】

図 6 はシリコンインゴットの軸方向抵抗率のグラフ 80 であり、図 3 に示すように、本開示が有用な抵抗率範囲の端において原料の抵抗率にさらに有益な効果を如何に及ぼし得るかを示す。係る方法は所望の低い抵抗率（例えば、約 0.2 cm ）を示しながら、製造コストが著しく低いという非常に好ましい特徴を有する U M シリコン原料を使用し得る。

【0031】

グラフ 80 では、値 $N_d - N_a$ の縦座標 82 は $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ の範囲である。横座標 84 に沿って、インゴット形成完了は $0.0 \sim 1.0$ の範囲である。値初期抵抗率 0.2 cm のシリコンインゴットに関し、線 86 は、開示の方法を用いない場合、約 0.8 の完成段階では、 N_d は N_a と実質的に等しくなることを示す。線 90 はホウ素に対してリンの濃度が増大する効果（図 1 に示す）を相殺するのに十分な量のガリウムを添加することの効果を示している。しかし、インゴットのほぼ全体に亘って、得られた抵抗率は既に初期の非常に低い抵抗率 0.2 cm よりも小さい（この値よりも小さい抵抗率は有用ではない）。このため、ガリウム（またはアルミニウム）単独と共に、有用な範囲の下端の抵抗率に至るシリコン原料を用いる場合、p n 接合が完全に抑制されたとしても、材料をより有用な抵抗率範囲にすることは実質的に不可能である。

【0032】

しかし、線 88 は異なる結果を示している。線 88 は既に添加したガリウムまたはアルミニウムに加えて、ある量のリンもシリコン原料に添加する事に関するものである。線 88 が示すように、この効果は最初に抵抗率を増大させ、p n 接合を回避する。このため、シリコンは p 型半導体材料のままになり、インゴットの約 95 % 内では、抵抗率は $0.17 \text{ cm} \sim 1.42 \text{ cm}$ の範囲である。第 III 族元素 Ga（または同様に Al）のみを添加するのとちょうど反対に、この材料の非常に小さな割合だけが有用でない範囲 $< 0.2 \text{ cm}$ である。

【0033】

まとめると、比較的高い抵抗率（ 0.4 cm より大きい）では、アルミニウムまたはガリウムのみを添加することは、リンによるホウ素の補償を有利に相殺し得る。周期表のこれら第 III 族元素は、結晶化を開始するために、溶融前のシリコン原料に添加しなけ

10

20

30

40

50

ればならない。ホウ素を添加する場合とは逆に、A 1 または G a を添加する場合、結晶化の初期段階で強力な抵抗率低減（A 1 または G a の代わりに単に B を添加する場合に起こる）を回避すると同時に、抵抗率は結晶化の軸に沿って非常に均一化される。A 1 と G a との混合物も可能である。

【 0 0 3 4 】

比較的低い抵抗率（ 0.4 cm より小さい）では、G a および P の組み合わせ、または別法では A 1 および P の組み合わせを添加することを開始して有利には補償を相殺することができる。非常に低い抵抗率（ 0.2 cm に近い）では、そういった第 III 族元素および P の組み合わせが必要である。ある G a / P 比または別法としてある A 1 / P 比（これにより G a を部分的に A 1 と置き換えること可能であり、その逆も可能である）を適用して、抵抗率が非常に小さい原料（最小抵抗率約 0.15 cm まで）を使用することもできる。このような低級材料は製造コストの低減に繋がる。

10

【 0 0 3 5 】

われわれは補償されたシリコン原料からのシリコンインゴット成長時に抵抗率を制御する方法を開発した。この方法は、補償されたシリコン原料から製造された特定のインゴット内に最初に取り込まれるホウ素およびリンの濃度を評価するステップと、G a または / および A 1 の適した量を決定（上記評価から比較的高い抵抗率を予想する）するステップ、または別法では、G a または / および A 1 の適した量および P の追加量を決定（上記評価から比較的低い抵抗率を予想する）するステップと、所定量の G a または / および A 1（および上記評価から比較的低い抵抗率を予想する場合には同様に P）を添加することによって、個々のシリコン原料を調製して溶融させてシリコン融液を形成するステップと、シリコン原料と釣り合いの取れた量の G a または / および A 1（および上記評価から比較的低い抵抗率を予想する場合には同様に P）との混合物を溶融し、次いで凝固させるステップと、所定量の G a または / および A 1（および上記評価から比較的低い抵抗率を予想する場合には同様に P）を添加することにより、個々のインゴット全体に亘って特定のシリコンインゴットの抵抗率を均一に維持するステップとを含む。

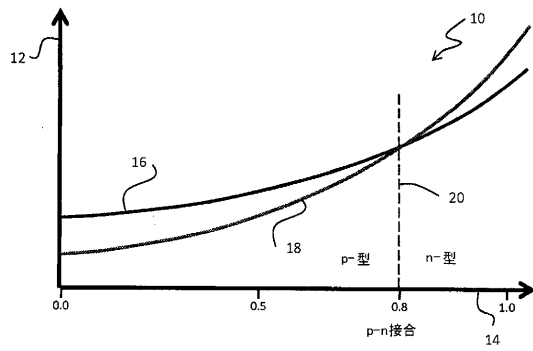
20

【 0 0 3 6 】

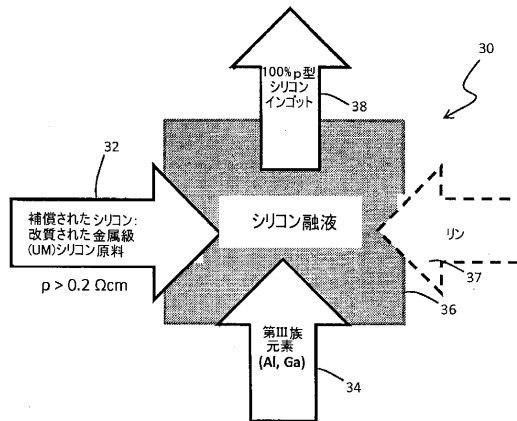
本明細書に記載の半導体処理の特徴および機能は、p 型半導体インゴットを形成する際に抵抗率を制御することである。本開示の教示を含む種々の実施形態を示し、詳細に説明したが、当業者であれば、これら教示を依然として含む変更された他の多数の実施形態を容易に考案することができる。したがって、上記の好適な実施形態の説明は、当業者すべてが主張された主題を製造または使用することができるように示されたものである。これら実施形態を種々変更することは当業者には容易であり、本明細書に定めた一般原理は、革新的な能力を用いなくても他の実施形態に応用され得る。したがって、主張された主題は本明細書に示した実施形態に限定しようとするものではないが、本明細書に開示した原理および新規な特徴と一致する最も広い範囲に従うものとする。

30

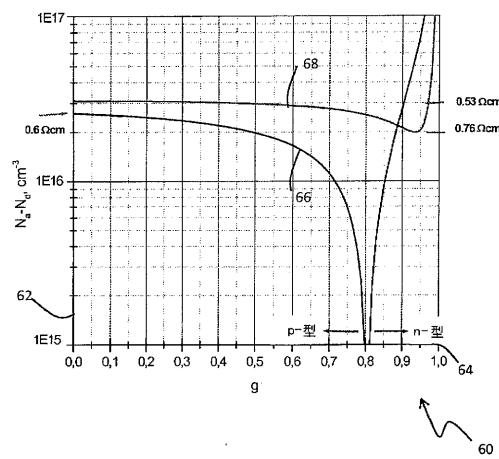
【図 1】



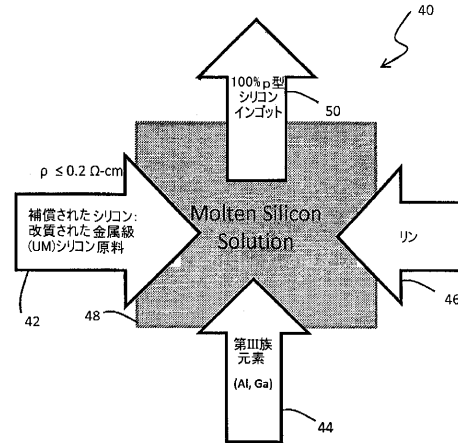
【図 2】



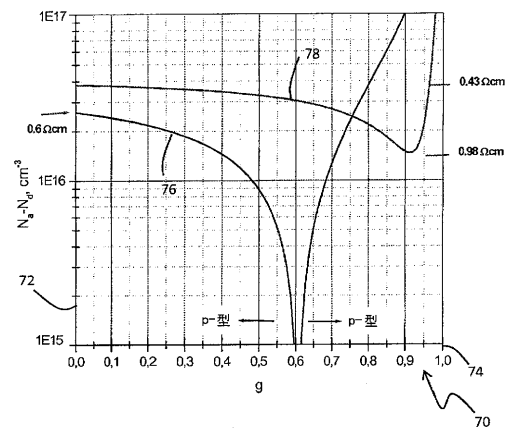
【図 4】



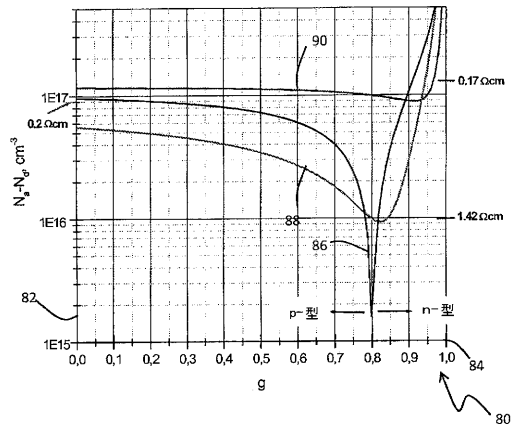
【図 3】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 キルシュト フリッツ
ドイツ ベルリン ヴェルニッツァー シュトラーセ 3 6
- (72)発明者 アプロシモヴァ ヴェラ
ドイツ ベルリン バーレンドルファー シュトラーセ 1 3
- (72)発明者 ホイヤー マティアス
ドイツ ベルリン フレーミングシュトラーセ 3 6
- (72)発明者 リンケ ディーター
ドイツ ベルリン アルト - シュメックヴィッツ 5
- (72)発明者 ラコトニアイナ ジーン パトリス
ドイツ ベルリン リヒターシュトラーセ 0 9
- (72)発明者 ウナジェラ カメル
アメリカ合衆国 カリフォルニア ベルモント ミラマー テラス 8 3 7

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開2004 - 140120 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00 - 35/00
C01B 33/02 - 33/039