

(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2020-503231

(P2020-503231A)

(43) 公表日 令和2年1月30日 (2020.1.30)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
C 3 0 B	29/06	(2006.01)	C 3 0 B	29/06	5 0 2 H	4 G 0 7 7
C 3 0 B	15/04	(2006.01)	C 3 0 B	15/04		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2019-535251 (P2019-535251)
 (86) (22) 出願日 平成29年12月28日 (2017.12.28)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年8月20日 (2019.8.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/068632
 (87) 国際公開番号 W02018/125958
 (87) 国際公開日 平成30年7月5日 (2018.7.5)
 (31) 優先権主張番号 62/439, 743
 (32) 優先日 平成28年12月28日 (2016.12.28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(71) 出願人 518112516
 グローバルウェーハズ カンパニー リミ
 テッド
 GlobalWafers Co., Ltd.
 台湾シンチュウ、サイエンスベースト・
 インダストリアル・パーク、インダストリ
 アル・イースト・ロード2、ナンバー8
 (74) 代理人 100145403
 弁理士 山尾 憲人
 (74) 代理人 100132241
 弁理士 岡部 博史
 (74) 代理人 100183265
 弁理士 中谷 剣一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された抵抗率制御により単結晶シリコンインゴットを形成する方法

(57) 【要約】

改善された抵抗率制御により単結晶シリコンインゴットを形成する方法、特に、ガリウムまたはインジウムドーピングを含む方法が開示されている。いくつかの実施の形態では、インゴットは比較的高い抵抗率により特徴づけられている。

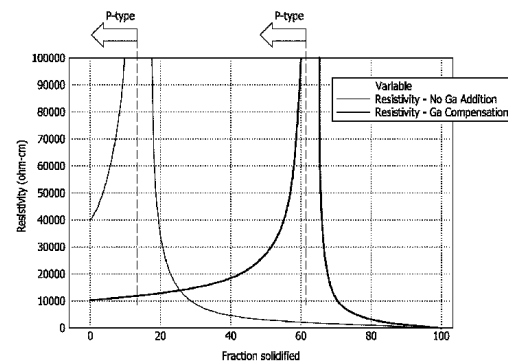


FIG. 5

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

るつば内に保持されたシリコン融液から単結晶シリコンインゴットを製造する方法であって、

前記るつばに多結晶シリコンを添加する工程と、

前記多結晶シリコンを加熱する工程と、

これにより、前記るつば内にシリコン融液を形成する、

ガリウムおよびインジウムにより構成されるグループから選択された第 1 ドーパントを前記るつばに添加する工程と、

前記シリコン融液から標本インゴットを引き上げる工程と、

前記標本インゴットの抵抗率を測定する工程と、

前記シリコン融液に第 2 ドーパントを添加する工程と、

ここで、前記シリコン融液に添加される前記第 2 ドーパントの量は、測定された前記標本インゴットの抵抗率に部分的に基づく、

前記シリコン融液から製品インゴットを引き上げる工程と、
を含む、

方法。

【請求項 2】

前記シリコン融液に添加される前記第 2 ドーパントの量は、前記製品インゴットのプライム部分の目標抵抗率に部分的に基づく、

ここで、前記プライム部分は前記目標抵抗率を有する、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記目標抵抗率は、最小抵抗率である、

請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記最小抵抗率は、少なくとも約 1, 500 Ω -cm である、または少なくとも約 2, 000 Ω -cm、少なくとも約 4, 000 Ω -cm、少なくとも約 6, 000 Ω -cm、少なくとも約 8, 000 Ω -cm、少なくとも約 10, 000 Ω -cm、または約 1, 500 Ω -cm から約 50, 000 ohm-cm、または約 8, 000 Ω -cm から約 50, 000 Ω -cm である、

請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記目標抵抗率は、最大抵抗率である、

請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 2 ドーパントはリンおよびホウ素から選択される、

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 2 ドーパントはリンである、

請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 1 ドーパントはガリウムである、

請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

ガリウムが前記るつばに添加された後の前記シリコン融液中のガリウムの濃度が、約 0.5 ppm 未満である、または約 0.1 ppm 未満、約 0.01 ppm 未満、約 0.001 ppm 未満、約 0.00001 ppm から約 0.5 ppm、または約 0.0001 ppm から約 0.1 ppm である、

請求項 8 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

ガリウムは、シリコンガリウム合金として前記るつばに添加される、
請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 ドーパントはインジウムである、
請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

インジウムが前記るつばに添加された後の前記シリコン融液中のインジウムの濃度が、
約 0.5 ppm a 未満である、または約 0.1 ppm a 未満、0.01 ppm a 未満、約
0.001 ppm a 未満、約 0.00001 ppm a から約 0.5 ppm a、または約 0
.0001 ppm a から約 0.1 ppm a である。 10
請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

インジウムは、シリコンインジウム合金として前記るつばに添加される、
請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記標本インゴットは、約 10,000 ohm-cm または約 5,000 ohm-cm
以下または約 2,500 ohm-cm 以下、約 500 ohm-cm から約 10,000 ohm-cm、
約 500 ohm-cm から約 5,000 ohm-cm、または約 1000 ohm-cm から約 3000 ohm-cm の抵抗率を有する、 20
請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記多結晶シリコンは、半導体グレードシリコンである、
請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

るつば内に保持されたシリコン融液から単結晶シリコンインゴットを製造する方法であ
って、
前記るつばに多結晶シリコンを添加する工程と、
前記多結晶シリコンを加熱する工程と、
これにより、前記るつば内にシリコン融液を形成する、 30
シリコンガリウムおよびシリコンインジウムにより構成されるグループから選択された
合金を前記るつばに添加する工程と、
前記シリコン融液から製品インゴットを引き上げる工程と、
を含む、
方法。

【請求項 17】

前記合金はシリコンガリウムであり、5 wt % 未満のガリウム、または 1 wt % 未満、
0.5 wt % 未満、約 0.001 wt % から約 5 wt %、または約 0.01 wt % から約
1 wt % のガリウムを含む、 40
請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記合金はシリコンガリウムであり、ガリウムが前記るつばに添加された後の前記シリ
コン融液中のガリウムの濃度が、0.5 ppm a 未満である、または約 0.1 ppm a 未
満、0.01 ppm a 未満、約 0.001 ppm a 未満、約 0.00001 ppm a から
約 0.5 ppm a、または約 0.0001 ppm a から約 0.1 ppm a である、
請求項 16 または 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記合金はシリコンインジウムであり、5 wt % 未満のインジウム、または 1 wt % 未
満、0.5 wt % 未満のインジウム、約 0.001 wt % から約 5 wt %、または約 0.
01 wt % から約 1 wt % のインジウムを含む、 50

請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

前記合金はシリコンインジウムであり、インジウムが前記するつばに添加された後の前記シリコン融液中のインジウムの濃度が、0.5 ppm a 未満である、または約 0.1 ppm a 未満、0.01 ppm a 未満、約 0.001 ppm a 未満、約 0.00001 ppm a から約 0.5 ppm a、または約 0.0001 ppm a から約 0.1 ppm a である、請求項 16 または 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記インゴットは、少なくとも約 1,500 Ω -cm、または少なくとも約 2,000 Ω -cm、少なくとも約 4,000 Ω -cm、少なくとも約 6,000 Ω -cm、少なくとも約 8,000 Ω -cm、少なくとも約 10,000 Ω -cm、または約 1,500 Ω -cm から約 50,000 ohm-cm、または約 8,000 Ω -cm から約 50,000 Ω -cm の抵抗率を持つプライム部分を有する、

請求項 16 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

前記多結晶シリコンは、半導体グレードシリコンである、

請求項 16 ないし 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願への相互参照)

本出願は、2016 年 12 月 28 日に提出された米国仮特許出願第 62/439,743 号の利益を主張する。この出願の内容は、参照により本明細書に包含される。

【0002】

本開示の技術分野は、改善された抵抗率制御により単結晶シリコンインゴットを生成する方法、特に、ガリウムまたはインジウムのドーピングを含む方法に関する。いくつかの実施の形態において、インゴットは比較的高い抵抗率を特徴とする。

【背景技術】

【0003】

半導体電子部品の製造のほとんどのプロセスの出発原料である単結晶シリコンは、一般的に、いわゆるチョクラルスキー (CZ) 法により生成される。チョクラルスキー法では、単一種結晶が熔融シリコンに浸され、ゆっくり引き上げられることにより成長する。熔融シリコンは、石英るつばに入れている間、主に酸素である様々な不純物が混入されている。高度無線通信用途、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ (IGBT)、および低電力低漏洩装置のようないくつかの用途は、1500 ohm-cm (Ω -cm) 以上の比較的高い抵抗率を有するウェハを必要とする。製品仕様は、約 300 Ω -cm の公差内のウェハ目標抵抗率を必要とする、または最小抵抗率を必要とする場合がある。製品仕様はまた、所与のロットのウェハにおいて、原料は型を変更しない (例えば、P 型から N 型へ、またはその逆) ことが必要とされる。

【0004】

チョクラルスキー法を使用して結晶を成長させると、融液中の不純物は偏析係数により偏析することがある。それにより、不純物は融液中に濃縮し、インゴットの成長に伴いインゴットに包含される不純物の量が増加する。この不純物/ドーパント偏析効果は、インゴットの抵抗率をその長さによって変化させる。さらに、融液中の異なる不純物は異なる割合で偏析することがある。それにより、それぞれの割合がインゴットの長さによって変化し、インゴットの型の変化が発生することがある。これにより、インゴットの一部が製品仕様の範囲外になり、インゴットの「非プライム」部分が増加する。

【0005】

高抵抗インゴットの製造には、高純度ポリシリコンが使用される。高純度ポリシリコンは不純物プロファイルの広がりにより特徴づけられる。これにより、ドーパされていない

10

20

30

40

50

材料およびその型の固有抵抗率の範囲が広がる。さらに、 1500 ohm-cm 以上であるような比較的高抵抗ウェハにおいて、インゴットの高抵抗率を維持する極少量のドーパントが添加されるため、抵抗率およびインゴットの型を制御する追加ドーパントの添加は困難である場合がある。

【0006】

インゴットのプライム部分を増加させ、より良好な抵抗制御を可能にし、かつ／または付帯的なドーピング処理を簡素化する、高抵抗シリコンインゴットを生成する方法が必要とされている。

【0007】

本節は、以下に記載および／または特許請求される本開示の様々な態様に関連し得る技術の様々な態様を読者に紹介することを目的とする。この説明は、本開示の様々な態様のさらなる理解を促進する背景情報を読者に提供するのに役立つと考えられる。したがって、これらの記載はこの観点から読まれるべきであり、先行技術の承認として読まれるべきではないことを理解されたい。

【発明の概要】

【0008】

本開示の一態様は、るつぼ内に保持されたシリコン融液から単結晶シリコンインゴットを製造する方法に関する。多結晶シリコンがるつぼに加えられる。多結晶シリコンが加熱され、るつぼ内にシリコン融液が形成される。ガリウムおよびインジウムからなるグループから選択された第1ドーパントがるつぼに添加される。融液から標本インゴットが引き上げられる。標本インゴットの抵抗率が測定される。第2ドーパントがシリコン融液に添加される。融液に添加される第2ドーパントの量は、標本インゴットの測定された抵抗率に部分的に基づく。製品インゴットが融液から引き上げられる。

【0009】

本開示の別の態様は、るつぼ内に保持されたシリコン融液から単結晶シリコンインゴットを製造する方法に関する。多結晶シリコンがるつぼに添加される。多結晶シリコンが加熱され、るつぼ内にシリコン融液が形成される。シリコンガリウムおよびシリコンインジウムからなるグループから選択された合金がるつぼに添加される。製品インゴットが融液から引き上げられる。

【発明の効果】

【0010】

本開示の上述の態様に関連して言及された特徴の様々な改良が存在する。さらなる特徴もまた、本開示の上述の態様に包含されていてもよい。これらの改良および追加の特徴は、個別に、または任意の組み合わせにより存在し得る。例えば、例示される本開示の実施の形態のいずれかに関連して以下で説明される様々な特徴は、本開示の上述の態様のいずれかに単独で、または組み合わせで包含され得る。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】単結晶シリコンインゴットを形成する引き上げ装置の概略側面図である。

【図2】偏析係数が1より小さい不純物「A」を含むシリコンの二元状態図である。

【図3】シリコン固形割合における不純物Aの濃度プロファイルである。

【図4】凝固した固形割合における抵抗率プロファイルである。

【図5】実施例1に記載されるガリウムをドーブする場合およびしない場合のインゴットの抵抗率プロファイルの図である。

【図6】実施例1に記載されるガリウムをドーブする場合およびしない場合のインゴットの抵抗率プロファイルの図である。

【図7】実施例1に記載されるガリウムをドーブする場合およびしない場合のインゴットの抵抗率プロファイルの図である。

【図8】実施例1に記載されるガリウムをドーブする場合およびしない場合のインゴットの抵抗率プロファイルの図である。

10

20

30

40

50

【図 9】実施例 1 に従って製造されたインゴットに対するホウ素、リン、およびガリウムの組成偏析曲線を示す図である。

【図 10】実施例 1 に記載される、抵抗率に寄与する酸素ドナーを伴ってガリウムをドーピングする場合およびしない場合のインゴットの抵抗率プロファイルの図である。

【図 11】サーマルドナー効果を有するガリウム補償システムに対するモデル化された抵抗率プロファイル、および測定された抵抗率プロファイルを示す図である。

【図 12】実施例 2 に従って生成された粒状ガリウムシリコン合金の写真である。

【0012】

対応する参照文字は、図面を通して参照する部分を示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示は、ガリウムまたはインジウムがポリシリコン出発原料中の不純物に対する補償のためにガリウムまたはインジウムが使用されるチョクラルスキー法により、単結晶シリコンインゴットを製造する方法に関する。いくつかの態様では、ガリウムまたはインジウムは、固相合金として追加され、比較的少量のドーパントが添加されることを可能にする。これらの、または他の実施の形態では、他のドーパントの添加前に融液の抵抗率を決定するため標本インゴットまたは試験インゴットが製造される前に、ガリウムまたはインジウムが添加される。

【0014】

本開示の実施の形態によれば、図 1 を参照すると、インゴットは、結晶引き上げ装置 23 のるつぼ 22 内に保持されるシリコン融液 44 からインゴットが取り出される、所謂チョクラルスキー処理により成長する。

【0015】

インゴット引き上げ装置 23 は、結晶成長室 16 と成長室よりも小さい横断面寸法を有する引き上げ室 20 とを画定するハウジング 25 を含む。成長室 16 は、成長室 16 から狭くなった引き上げ室 20 に移行する、略ドーム形状の上壁 45 を有する。インゴット引き上げ装置 23 は、結晶成長中にプロセスガスをハウジング 25 に導入、およびハウジング 25 から排出するのに使用される、入口部 7 と出口部 11 とを含む。

【0016】

インゴット引き上げ装置 23 内のるつぼ 22 はシリコン融液 44 を含み、そこからシリコンインゴットが引き上げられる。シリコン融液 44 は、るつぼ 22 に充填された多結晶シリコンを溶融することにより得られる。るつぼ 22 は、インゴット引き上げ装置 23 の中心長手軸 X を中心にるつぼを回転させるためにターンテーブル 29 に取り付けられる。

【0017】

加熱システム 39（例えば、電気抵抗加熱装置 39）は、シリコン充填物を溶融して融液 44 を生成するためにるつぼ 22 を取り囲む。加熱装置 39 はまた、米国特許第 8,317,919 号に示すように、るつぼの下に延伸していてもよい。加熱装置 39 は制御システム（図示せず）により制御される。そのため、融液 44 の温度は、引き上げ処理を通して正確に制御される。加熱装置 39 を取り囲む断熱材（図示せず）は、ハウジング 25 を通して失われる熱の量を低減することができる。インゴット引き上げ装置 23 はまた、るつぼ 22 の熱からインゴットを遮蔽して、固体-融液界面における軸方向の温度勾配を増加させるために、融液表面の上方に熱遮断部品（図示せず）を含む。

【0018】

引き上げ機構（図示せず）は、引き上げ機構から下方に延びる引き上げワイヤ 24 に取り付けられている。引き上げ機構は、引き上げワイヤ 24 を上昇させること、および下降させることができる。インゴット引き上げ装置 23 は、引き上げ装置の種類に応じて、ワイヤではなく引き上げシャフトを有していてもよい。引き上げワイヤ 24 は、シリコンインゴットを成長させるのに使用される種結晶 6 を保持する種結晶チャック 32 を含む引き上げアセンブリ 58 で終端する。インゴットを成長させる際に、引き上げ機構は、種結晶 6 がシリコン融液 44 の表面に接触するまで、種結晶 6 を下降させる。種結晶 6 が溶融し

10

20

30

40

50

始めると、引き上げ機構は、結晶成長室 16 および引き上げ室 20 を通って、種結晶をゆっくりと引き上げて、単結晶インゴットを成長させる。引き上げ機構が種結晶 6 を回転させる速度と、引き上げ機構が種結晶を引き上げる速度（すなわち、引き上げレート v ）とは、制御システムにより制御される。

【0019】

プロセスガスは、入口部 7 を通ってハウジング 25 に導入され、出口部 11 から排出される。プロセスガスは、ハウジング内にガス層 (atmosphere) を形成し、融液とガス層が融液-ガス界面を形成する。出口部 11 は、インゴット引き上げ装置の排出システム（図示せず）と流体連通している。

【0020】

これに関して、図 1 に示され、本明細書に記載される結晶引き上げ装置 23 は例示であり、明示されていなければ、単結晶シリコンインゴットを融液から引き上げるのに他の結晶引き上げ装置の構成および配置が使用されてもよい。

【0021】

結晶中でドーパントとして作用することができる融液 44 内の不純物は、通常の凝固または通常の結晶成長の一部として結晶中に偏析する。ある不純物、不純物「A」の、結晶への偏析が図 2 に示されている。図 2 は、シリコン-A 系統における組成に対してプロットされた温度を示す。この混合物に対して、境界は固相線と液相線とを表す相境界である。固相線より低い温度では、混合物はすべて固体である。逆に、液相線より高い温度では、混合物はすべて液体である。 T_x として示される所与の温度では、偏析係数は液体中の A の濃度 $[C_A]_L$ に対する、固体中の A の濃度 $[C_A]_s$ の割合として定義される。

【0022】

したがって、偏析は、偏析係数 k_o により定義される。偏析係数 k_o は、 $k_o = [C_A]_s / [C_A]_L$ で表される。チョクラルスキー結晶成長における「通常の」凝固として知られるものの下では、固体中の不純物 A の濃度は、式 1 を使用して、固形割合の関数として表すことができる。

$$[C]_s = k_o [C]_o (1 - g)^{k_o - 1} \quad (\text{式 1})$$

式 1 において、 $[C]_s$ は、選択された固形割合 g における、初期液体中の不純物 A の出発濃度 $[C]_o$ に対する固体中の不純物 A の濃度である。不純物 A に対する偏析係数、および初期液体の濃度を知ることにより、増加する固形割合に対する濃度が決定される。1 よりも小さい偏析係数を有する不純物に対して、固体中の A の濃度プロファイルの典型的な挙動が図 3 に示されている。

【0023】

抵抗率は、式 2 に示すように、ドーパント元素の濃度に関連する。

$$\text{抵抗率} = 1 / (n q u) \quad (\text{式 2})$$

式 2 において、 n は電荷担体の数、 q は基本クーロン電荷、 u は電荷担体の移動度を示す。典型的には、ドーパントは完全にイオン化されると考えられる。また、 n は関与するドーパントの濃度に等しいと考えられる。抵抗率プロファイルは、図 4 に示されている。

【0024】

複数の元素がドナーまたはアクセプターとして存在し得るため、電荷担体の正味の量は式 3 により絶対値として計算され得る。

$$n_{net} = |n_{donors} - n_{acceptors}| \quad (\text{式 3})$$

ドナーの数がアクセプターの数を超えると、抵抗率は式 4 により計算することができる。

$$\text{抵抗率} = (n_{net} q u_e)^{-1} \quad (\text{式 4})$$

式 4 において、 u_e は電子の移動度を示す。逆に、ドナーの数がアクセプターの数より少ないと、抵抗率は式 5 により計算することができる。

$$\text{抵抗率} = 1 / (n_{net} q u_h) \quad (\text{式 5})$$

式 5 において、 u_h は正孔の移動度である。

【0025】

10

20

30

40

50

所与の通常凝固モデルにおいて、マルチドーパント系統における固定された初期濃度に対して、固形割合の関数として固体に偏析される濃度プロファイルは、関与する元素に対する偏析係数により調整されることがわかる。出発液体濃度が等しい場合であっても、固体中の濃度プロファイルは、固体中の個々のドーパントの等しくない蓄積をもたらす。抵抗率は、ドーパントおよび酸素からのサーマルドナーの正味の合計であるため、結晶型（すなわち、n型またはp型）は、抵抗率のきわめて大きな変化と同様に、固形割合の増加に伴い変化し得る。

【0026】

チョクラルスキー結晶引き上げ方法において、融液44を用意するための原料として使用される多結晶シリコンは、固有の量のホウ素、P型ドーパント、および、リン、N型ドーパントを含んでいてもよい。リンは、ホウ素の偏析係数（0.80）よりも小さな偏析係数（0.35）を有する。このため、リンはホウ素と比較して蓄積する。図5に示すように、インゴットの第1の部分はP型であってもよい。リンが蓄積するため、ホウ素を補償して抵抗率におけるスパイクを引き起こす。その後、インゴットはN型となる。

【0027】

ホウ素およびリンのような不純物を含む系統における大きな抵抗率の変化を補償するため、結晶型が偏析変数の相違により変化するのを防止すると同様に、本開示の実施の形態では、ガリウムまたはインジウムのような、ホウ素およびリンなどの不純物よりも小さい偏析係数（それぞれ、0.008、 4×10^{-4} ）を有するドーパントが、インゴットが成長する前にるつぼに添加される。

【0028】

高抵抗率半導体製品に関連する抵抗率範囲に対して、ホウ素およびリンとともに添加されるガリウム補償は、4 nppma以下、さらに3.5 nppma以下、約3 nppma未満、または約2.5 nppma未満の酸素を維持すると同様に、結晶中の型変化を回避すること、ならびに抵抗率における大きな変化を減らすことができる。

【0029】

本開示の実施の形態によれば、多結晶シリコンはるつぼ22に添加される。多結晶シリコンは加熱され、シリコンが液化してるつぼ内に融液が形成される。ガリウムおよび／またはインジウムからなるグループから選択された第1ドーパントが（多結晶シリコンの溶解の前または後に）るつぼに添加される。標本インゴットまたは「ロッド」が融液から引き上げられ、標本ロッドの抵抗率が測定される。第2ドーパントが融液に添加される。融液に添加される第2ドーパントの量は、標本ロッドの測定された抵抗率に部分的に基づき、製品インゴットの所望の抵抗率に部分的に基づく。その後、製品インゴットは、インゴットの本体部分の少なくとも一部が所望の目標抵抗率を有する状態で、融液から引き上げられる。

【0030】

第1ドーパントが添加され、標本インゴットおよび製品インゴットが引き上げられるポリシリコンは、半導体グレードのポリシリコンであってもよい。半導体グレードポリシリコンが使用される場合、いくつかの実施の形態では、ポリシリコンは4,000 Ω -cmよりも大きい抵抗率を有し、0.02 ppba未満のホウ素またはリンを含有する。このようなポリシリコン中の全バルク金属の含有量は、2 ppma未満であることが望ましい。

【0031】

いくつかの実施の形態において、るつぼに添加される第1ドーパントはガリウムである。一般的に、比較的少量のガリウムがるつぼに添加される。例えば、融液は約0.5 ppma未満のガリウム（ガリウムの添加後で標本インゴットの引き上げ前に計測される場合）を含有してもよい。さらに、約0.1 ppma未満、0.01 ppma未満、または約0.001 ppma未満のガリウムを含有してもよい。いくつかの実施の形態では、ガリウム添加後の融液中のガリウムの濃度は、約0.00001 ppmaから約0.5 ppmaまで、または約0.0001 ppmaから約0.1 ppmaまでである。これに関して

、記載されたガリウムの濃度範囲（および以下のインジウム）は例示であり、ガリウムの量は、一部に、所望の抵抗率、および他の電機活性ドーパント（例えば、ホウ素、リン、アルミニウム、および同類のもの）に基づいて選択することができる。

【0032】

体積濃度の点では、得られる溶融物は、約 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、約 $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、約 $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、または約 $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ のガリウム濃度を有することができる。

【0033】

ガリウムの代替として、またはガリウムに加えて、インジウムを第1ドーパントとして使用してもよい。インジウムがるつばに添加された後の融液中のインジウムの濃度は、約 0.5 ppm a（インジウムの添加後で標本インゴットの引き上げ前に測定される場合）であってもよい。さらに、インジウムの濃度は、約 0.1 ppm a 未満、0.01 ppm a 未満、または約 0.001 ppm a 未満であってもよい。いくつかの実施の形態では、インジウム添加後の融液中のインジウムの濃度は、約 0.00001 ppm a から約 0.5 ppm a まで、または約 0.0001 ppm a から約 0.1 ppm a までである。体積濃度の点では、得られる融液は、約 $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、約 $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、約 $5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、または約 $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ のインジウム濃度を有することができる。列挙された量の第1ドーパントは例示であり、特に明記しない限り、他の量が使用されてもよいことを留意すべきである。

【0034】

いくつかの実施の形態では、第1ドーパントは固相合金としてポリシリコン充填物に添加される。例えば、ガリウムまたはインジウムは、固相ガリウムシリコン合金または固相インジウムシリコン合金として添加されてもよい。このような固相ガリウム／インジウムシリコン合金は、約 20 wt % 未満のガリウムまたはインジウム、または、約 5 wt % 未満のガリウムまたはインジウム、または、約 1 wt % 未満のガリウムまたはインジウム、または、0.5 wt % 未満のガリウムまたはインジウム、約 0.001 wt % から約 5 wt % までまたは約 0.01 wt % から約 1 wt % までのガリウムまたはインジウムを含んでもよい。るつばに添加される合金の量は、充填物の大きさおよびそこに包含されるガリウムの量に依存してもよい。いくつかの実施の形態では、約 0.5 グラムから約 50 グラム、または、約 1 グラムから約 15 グラムの、ガリウム合金またはインジウム合金がるつばに添加される。

【0035】

合金は、所望の量の第1ドーパント（例えば、ガリウム）およびシリコンの重量を計測し、低勾配炉で原料を溶融して凝固することにより形成することができる。原料は、その容器（例えば、石英容器）から分離され、酸洗浄（例えば、HF）が行われてもよい。酸洗浄された原料は、乾燥、粉碎、および大きさごとに区分されてもよい。いくつかの実施の形態では、原料は、最大サイズ 5 mm 以下、3 mm 以下、さらに 1 mm 以下の大きさに区分される。

【0036】

ポリシリコンがるつばに添加されると、第1ドーパント（すなわち、ガリウムおよび／またはインジウム）が添加され、ポリシリコン原料が溶融される。あるいは、第1ドーパントはポリシリコンの溶融中または溶融後に添加されてもよい。

【0037】

ガリウムまたはインジウムから選択された第1ドーパントが添加され、ポリシリコン充填物が液化されると、標本インゴットが融液から引き上げられ、標本インゴットの抵抗率が測定される。一般的に、標本インゴットは任意の適切な大きさであってもよく、いくつかの実施の形態では、約 200 mm から約 300 mm までの直径、および少なくとも 100 mm、300 mm、またはそれより大きい長さを有する。

【0038】

いくつかの実施の形態では、添加された第1ドーパントの量が標本インゴットの抵抗率を、約10,000 Ω ・cm以下、約5,000 Ω ・cm以下、または約2,500 Ω ・cm以下（例えば、約500 Ω ・cmから約10,000 Ω ・cm、約500 Ω ・cmから約5,000 Ω ・cm、または約1000 Ω ・cmから約3000 Ω ・cm）に調整するのに十分である。

【0039】

標本インゴットが製造されると、標本インゴットの抵抗率が決定される。抵抗率は、固形割合に沿った、および／またはウェハまたは小塊の直径に交差する様々な点で測定（例えば、4探針抵抗率プローブにより）されてもよい。

【0040】

第2ドーパント（例えば、リンまたはホウ素）は、標本インゴットの抵抗率が決定された後に、るつばに添加される。一般的に、目標抵抗率を達成するために添加される第2ドーパントは、任意のn型ドーパントであり、典型的にはリンである。他の実施の形態では、標本インゴットの抵抗率の測定された大きさに応じて、ホウ素ドーパントが目標抵抗率を達成するために使用されてもよい。

【0041】

添加された第2ドーパントの量は、標本ロッドの測定された抵抗率、および製品インゴットのプライム部分に対する目標抵抗率に基づく。使用された第2ドーパントの量は、上述の式2～式5に少なくとも部分的に基づく。

【0042】

いくつかの実施の形態では、インゴットのプライム部分の目標抵抗率は、最小抵抗率であってもよい。いくつかの実施の形態では、インゴットの全長（例えば、インゴットの本体の長さ）は、目標抵抗率（例えば、最小抵抗率）を有する。いくつかの実施の形態では、目標抵抗率は、少なくとも約1,500 Ω ・cmの最小抵抗率であり、また、他の実施の形態では、少なくとも約2,000 Ω ・cm、少なくとも約4,000 Ω ・cm、少なくとも約6,000 Ω ・cm、少なくとも約8,000 Ω ・cm、少なくとも約10,000 Ω ・cm、または、約1,500 Ω ・cmから約50,000 Ω ・cm、または約8,000 Ω ・cmから約50,000 Ω ・cmである。

【0043】

第2ドーパントが添加されると、製品インゴットが融液から取り出される。製品インゴットは約150mmの直径を有していてもよい。または、他の実施の形態では、製品インゴットは、約200mm、約300mm以上（例えば、450mm以上）の直径を有していてもよい。

【0044】

従来の方法と比較すると、単結晶シリコンを成長させる本開示の実施の形態の方法は、いくつかの利点を有する。比較的高抵抗率の単結晶シリコンを製造するのに使用される比較的高純度のポリシリコンは、ホウ素およびリンの不純物の量において広い範囲を有する。このため、固有の抵抗率において広い範囲をもたらす。抵抗率の広い範囲および高抵抗率それ自体は、抵抗率測定において誤差を生じさせる。標本インゴットを成長させる前にガリウムまたはインジウムを添加することにより、抵抗率のばらつきおよび抵抗率それ自体が低減され、それにより、ばらつき測定における誤差が低減する。例えば、低減された測定誤差は、ガリウムまたはインジウムの量を調整して、例えば約1,000 Ω ・cmから約2,000 Ω ・cmまでの抵抗率をもたらすことにより観察することができる。第2ドーパント（例えば、リン）の添加前にガリウムを添加することにより、添加される第2ドーパントの量は、所望の抵抗率をもたらす所望の正味電荷担体濃度を補償するために増加する。より多量の第2ドーパントの添加（例えば、数ミリグラムの第2ドーパントではなく数グラムの添加のような10倍量の増加）は、重量測定において誤差を低減させ、第2ドーパント（例えば、ポリシリコンスタックに対するドーパントカップ）の移動効率を改善する。さらに、ガリウムのような第1ドーパントの添加は、リンドーパントよりもさらに小さい第1ドーパントが小さな偏析係数により特徴づけられるため、インゴ

10

20

30

40

50

ット型の遷移を排除、または少なくとも遅延させる。このため、図9に示すように、ガリウムは、リン濃度の急激な上昇に追従し対抗することができる。第1ドーパントの固相合金が使用される（例えば、5 wt %未満のガリウム／インジウムを含有する）実施の形態では、合金原料は、純粋な第1ドーパント単体と比較してより大きな質量および体積を有する。このため、原料の測定誤差を低減し移動効率を改善する。ガリウムまたはインジウムの合金の使用により、原料の溶融温度は（例えば、ガリウムが使用される場合、純ガリウムの溶融温度の29.7℃から）上昇し、るつぼへの移動を容易にする。固相合金はまた、ポリシリコン充填物において溶融されるまで固体のままであるため、原料（例えば、純ガリウム）をその溶融温度を下げるために冷蔵または冷却し続ける必要がなく、容易に取り扱うことができる。

10

【0045】

（実施例）

本開示のプロセスは、以下の実施例によりさらに説明される。これらの実施例は、限定的な趣旨とみなされるべきではない。

【0046】

<実施例1：インゴットの型変化を遅延させるためのガリウムドーピング>

ホウ素およびリンの不純物蓄積の積み重ねに由来する単結晶シリコンウェハにおける型変化が、図5にモデル化され、示されている。図5に示すように、P型からN型への型変化は、ホウ素と比較したリンの蓄積に起因して約17%の固形割合で発生する。ガリウムの添加は、P型からN型への型変化を約62%の固形割合まで遅延させる。これは、ガリウムがリン不純物蓄積を補償するよう作用していることを示す。約10,000 ohm-cmから50,000 ohm-cmまでの抵抗率目標が与えられたとき、ガリウムの使用は、40%の歩留まり改善をもたらした。

20

【0047】

1. $0 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ のガリウムを添加する場合およびしない場合の、
2. $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ のホウ素および $2.73 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ のリンを有するインゴットの抵抗率プロファイルが図6に示されている。図6に示すように、ガリウムの使用は、固形割合が約70%から約80%まで型変化を遅延させた。

【0048】

$3 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ のガリウムを添加する場合およびしない場合の、
 $8 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ のホウ素および $1.75 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ のリンを有するインゴットに対する抵抗率プロファイルが図7に示されている。図7に示すように、ガリウムが使用されない場合、約10%の固形割合でN型への型変化が発生した。ガリウムの使用は、本体の長さを通してインゴットがP型のままであることを可能にした。

30

【0049】

$2.67 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ のガリウムを添加する場合およびしない場合の、
 $5.7 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ のホウ素および $1.52 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ のリンを有するインゴットの抵抗率プロファイルが図8に示されている。ガリウムドーピングなしのインゴットはN型であり、ガリウムがドーピングされたインゴットはP型である。ホウ素、リン、およびガリウムに対する組成偏析曲線が図9に示されている。

40

【0050】

図8と同じドーパントプロファイルを有するインゴットの抵抗率プロファイルが、酸素の効果（すなわち、サーマルドナー）を考慮してモデル化された。図10に示すように、サーマルドナーが考慮されたインゴットは、約75%でN型へ型変化し、サーマルドナーを考慮していないインゴットは本体部分にわたってP型であった。サーマルドナーの効果を検討すると、サーマルドナーの効果は管理されるよう比較的低い値で酸素を維持することが望ましい。酸素を増加させることは、正味の抵抗率を増加させるが、本体の長さにおいて型変化を早期に発生させることがある。4 nppma未満、またはさらに3.5 nppma未満の酸素目標は、補償ドーパント管理とともに型変化を抑制する助けとなる。

50

【0051】

図11は、サーマルドナー効果を考慮したガリウム補償系統の抵抗率プロファイルを示す。一例では、インゴットは、抵抗率に対する酸素の寄与を排除するサーマルドナー除去アニールを受け、別の例では、インゴットは、サーマルドナーを完全にイオン化する熱処理を受けた。図11に示すように、測定された抵抗率の値は、モデル化された値に厳密に一致した。

【0052】

<実施例2：ガリウム合金形成>

抵抗率を制御するために使用される少量のガリウムを促進するために、マスターガリウムシリコン合金が製造された。合金は、0.1から0.3wt%の範囲でガリウム濃度を有していた。シリコンおよびガリウムの量が測定された。原料は低勾配炉中の石英容器で溶融され凝固された。合金材料は容器から分離され、HF中で酸洗浄された。合金は、次に、3mm未満にするために、乾燥、粉碎、大きさごとに区分、および洗浄された。得られた合金材料が、図12に示されている。得られたガリウムシリコン合金は、実施例1に記載されたガリウムドーピングに使用するのに適切であった。

10

【0053】

本明細書で使用される場合、寸法、濃度、温度、または他の物理的または化学的性質または特徴の範囲と併せて使用される場合、用語「約 (about)」、「実質的に (substantially)」、「本質的に (essentially)」、および「およそ (approximately)」は、性質または特徴の範囲の上限および／または加減に存在する変動を網羅することを意味する。例えば、丸め、測定方法、または他の統計的変動からもたらされる変動を含む。

20

【0054】

本開示または実施の形態の要素を紹介する場合、冠詞「a」、「an」、「the」および「said」は、1つまたは複数の要素があることを意味することを意図している。用語「含む (comprising)」、「含む (including)」、「含む (containing)」、および「有する (having)」は包括的であることを意図し、列挙された要素以外に追加の要素がある場合があることを意味する。特定の向き（例えば、「上 (top)」、「下 (bottom)」、「横 (side)」等）を示す用語の使用は、説明の便宜上のものであり、記載されたアイテムのいかなる特定の方向も要求するものではない。

30

【0055】

本開示の範囲を逸脱することなく、上述の構成および方法に様々な変更を加えることが可能である。このため、上述の記載に含まれ、添付の図面に示されるすべての事柄は、例示であり、限定的な意味ではないと解釈されるべきであることが意図される。

【図 1】

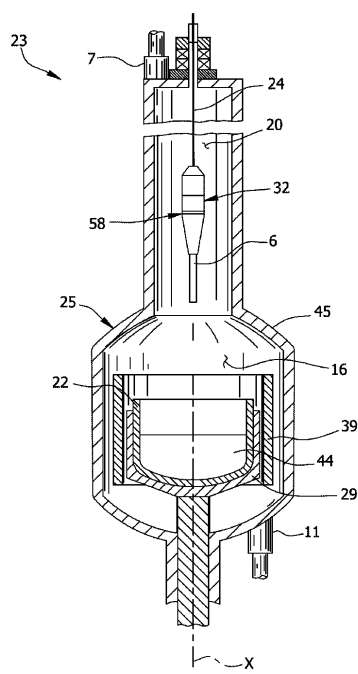
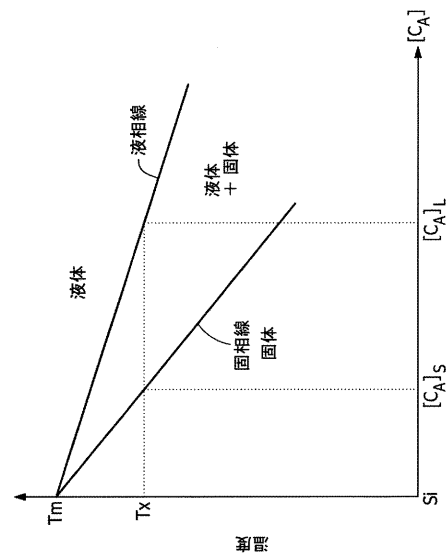
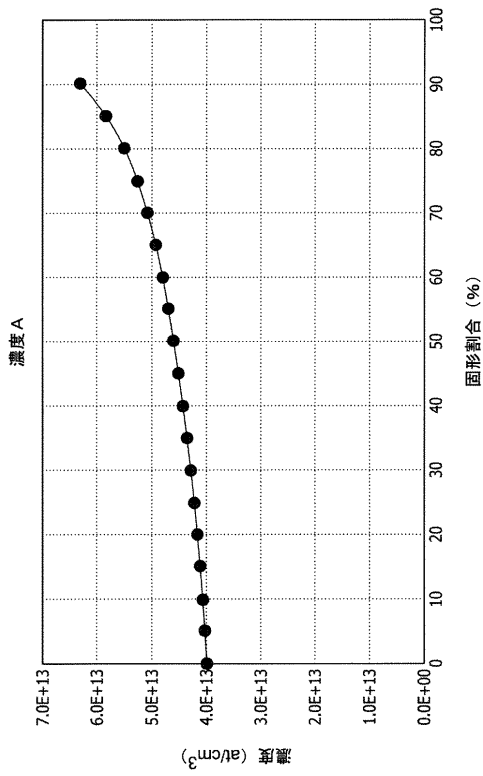


FIG. 1

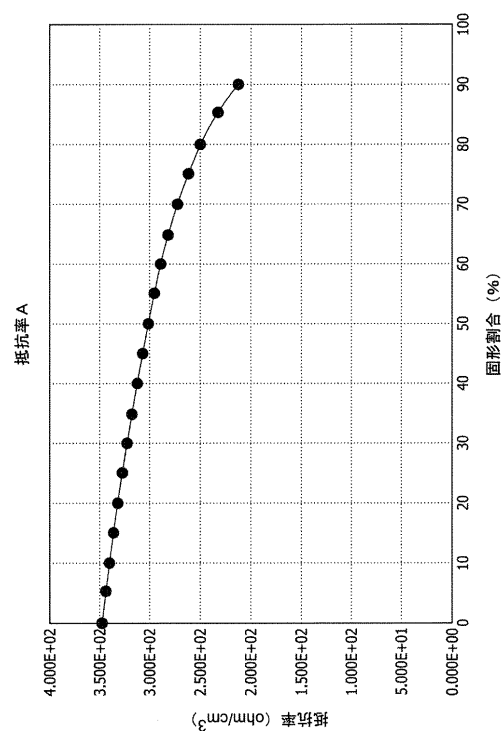
【図 2】



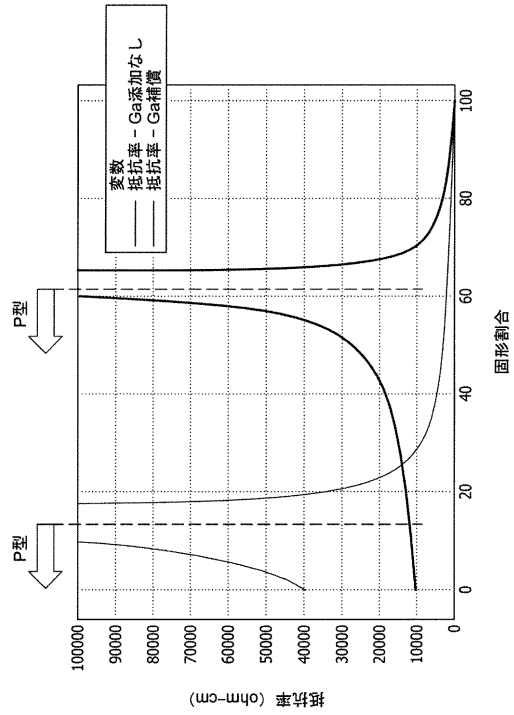
【図 3】



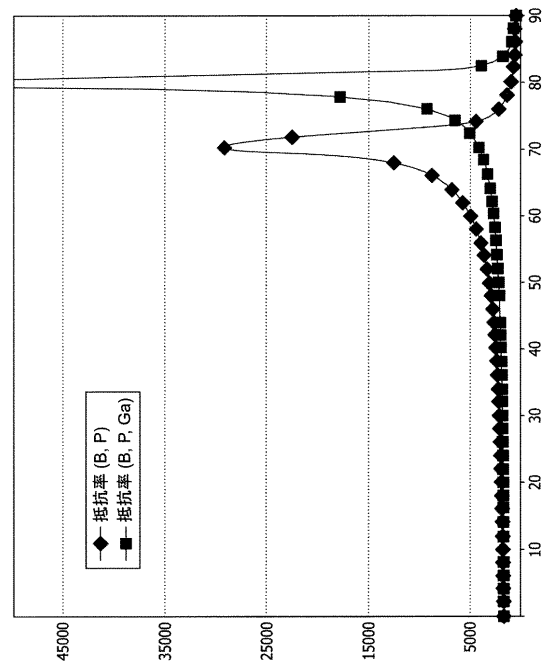
【図 4】



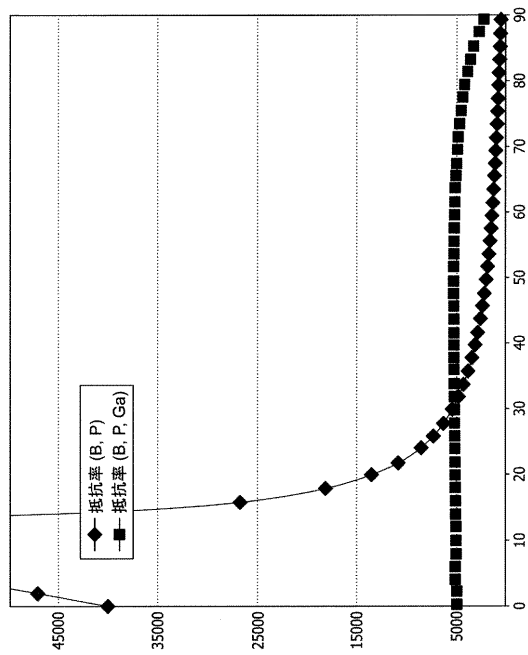
【図 5】



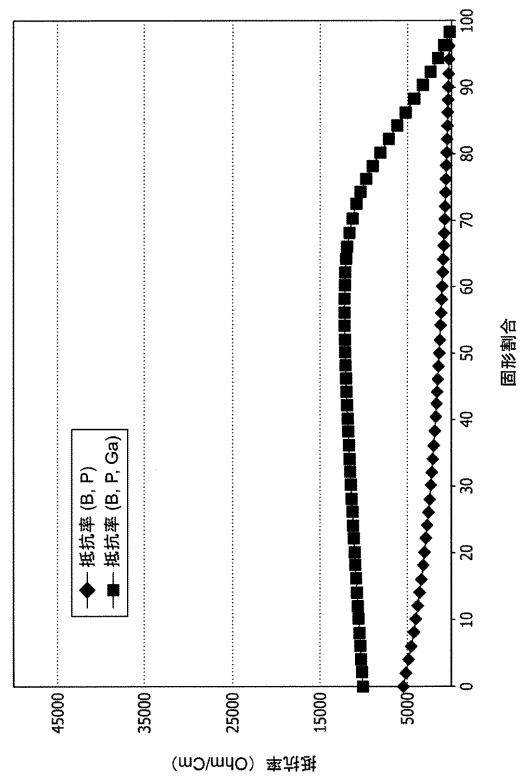
【図 6】



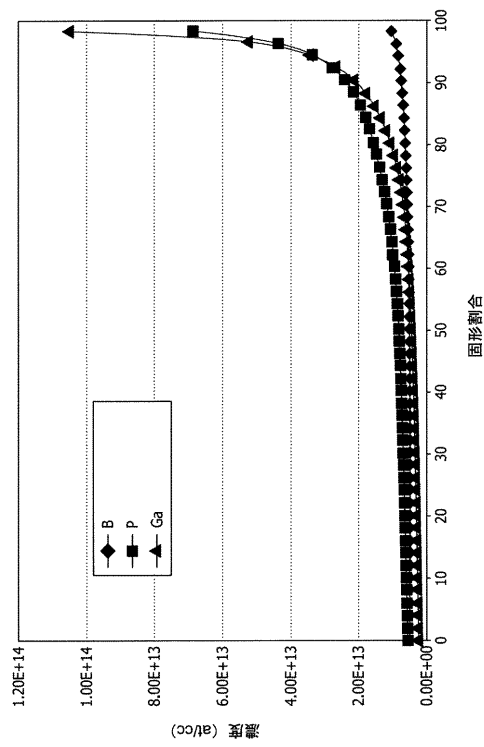
【図 7】



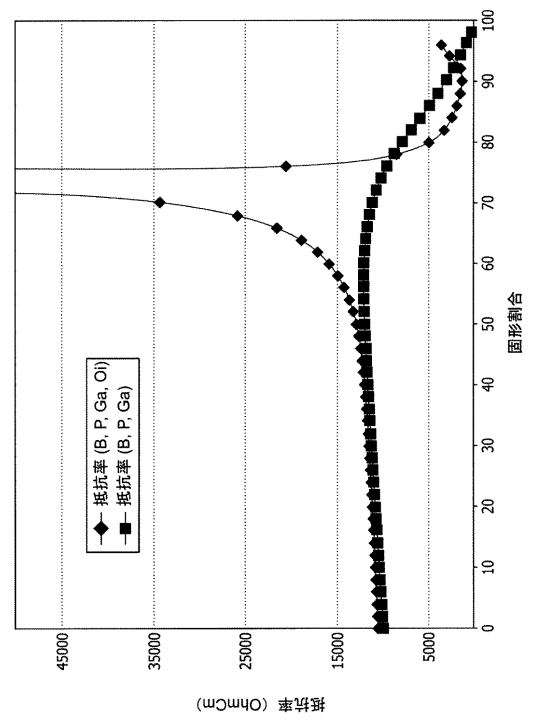
【図 8】



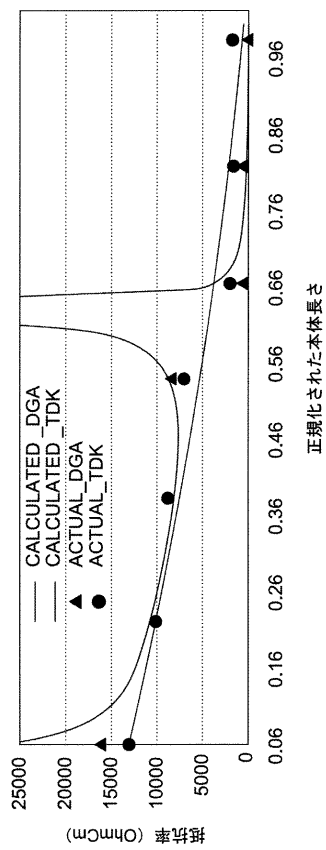
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【図 12】

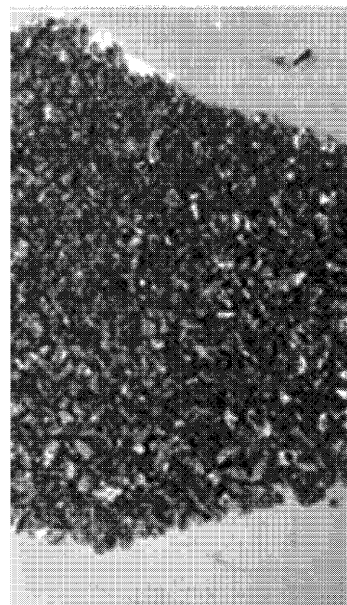


FIG. 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2017/068632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C30B15/04 C30B29/06
ADD.

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)

C30B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 584 070 A1 (SILTRONIC AG [DE]) 24 April 2013 (2013-04-24)	1-3,5-9, 11,12, 14,15
Y	paragraphs [0007], [0023] - [0027], [0035], [0042], [0043], [0048], [0073], [0074], [0082], [0083], [0103]	10,13 4
X	US 2012/056135 A1 (DELUCA JOHN P [US] ET AL) 8 March 2012 (2012-03-08)	16-20
Y	paragraphs [0014], [0015], [0056] - [0059]	10,13
X	CN 105 887 194 A (SHANGHAI ADVANCED SILICON TECH CO LTD) 24 August 2016 (2016-08-24)	16-18
Y	paragraphs [0036] - [0039]	21,22
	----- -/-	

☒ 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

14 March 2018

Date of mailing of the international search report

22/03/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitt, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2017/068632

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102 260 900 B (XI AN HUAJING ELECTRONIC TECHNOLOGY CO LTD) 27 November 2013 (2013-11-27) paragraphs [0004], [0050] -----	21,22
A	WO 2014/106080 A1 (MEMC ELECTRONIC MATERIALS [IT]; APPEL JESSE SAMSONOV [US]) 3 July 2014 (2014-07-03) paragraph [0078] example 1 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2017/068632

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2584070	A1	24-04-2013	CN 103046130 A 17-04-2013
		EP 2584070 A1	24-04-2013
		JP 5470349 B2	16-04-2014
		JP 2013087007 A	13-05-2013
		KR 20130041733 A	25-04-2013
		SG 189635 A1	31-05-2013
		TW 201317405 A	01-05-2013
		US 2013093058 A1	18-04-2013

US 2012056135	A1	08-03-2012	CN 103249875 A 14-08-2013
		EP 2611952 A2	10-07-2013
		JP 5934218 B2	15-06-2016
		JP 2013539451 A	24-10-2013
		KR 20140021508 A	20-02-2014
		MY 159737 A	31-01-2017
		TW 201213626 A	01-04-2012
		US 2012056135 A1	08-03-2012
		WO 2012031136 A2	08-03-2012

CN 105887194	A	24-08-2016	NONE

CN 102260900	B	27-11-2013	NONE

WO 2014106080	A1	03-07-2014	CN 105008595 A 28-10-2015
		JP 2016503964 A	08-02-2016
		KR 20150103703 A	11-09-2015
		TW 201432101 A	16-08-2014
		TW 201438262 A	01-10-2014
		US 2015333193 A1	19-11-2015
		US 2016215413 A1	28-07-2016
		WO 2014106080 A1	03-07-2014
		WO 2014106086 A1	03-07-2014

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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

(72)発明者 パルティブ・ダゴル

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピータース、パール・ドライブ 5 0 1 番

(72)発明者 エリック・ジットリン

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピータース、パール・ドライブ 5 0 1 番

(72)発明者 ロバート・スタンドリー

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピータース、パール・ドライブ 5 0 1 番

(72)発明者 イ・ヒョンミン

大韓民国 3 3 1-8 3 1 チュンチョンナムド、チュンナム、チョナンシティ、ソブクク、ソング
ウプ、オモクリ 2 7

(72)発明者 ジャン・ナン

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピータース、パール・ドライブ 5 0 1 番

(72)発明者 リュ・ジェウ

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピータース、パール・ドライブ 5 0 1 番

(72)発明者 スービア・バサク

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピータース、パール・ドライブ 5 0 1 番

(72)発明者 リチャード・ジェイ・フィリップス

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピータース、パール・ドライブ 5 0 1 番

Fターム(参考) 4G077 AA02 AB01 AB06 BA04 CF10 EB01 EB05 HA12 PB01 PB04

PB14