

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5340902号
(P5340902)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 B 33/06 (2006.01) C O 1 B 33/06
C O 1 B 33/035 (2006.01) C O 1 B 33/035

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2009-280080 (P2009-280080)	(73) 特許権者	390008969
(22) 出願日	平成21年12月10日(2009.12.10)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公開番号	特開2010-138065 (P2010-138065A)		Wacker Chemie AG
(43) 公開日	平成22年6月24日(2010.6.24)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
審査請求日	平成21年12月10日(2009.12.10)		Hanns-Seidel-Platz
(31) 優先権主張番号	10 2008 054 519.8		4, D-81737 Muenchen
(32) 優先日	平成20年12月11日(2008.12.11)		, Germany
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100120617
			弁理士 浅野 真理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲルマニウムで合金化された多結晶シリコン及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

長さ 0 . 5 m ~ 4 m 及び直径 2 5 m m ~ 2 2 0 m m のインゴットにおいて、前記インゴットはシリコン心棒又はゲルマニウムで合金化されたシリコン心棒に堆積された、ゲルマニウム 0 . 1 m o l % 以上 2 0 m o l % 未満及びシリコン 9 9 . 9 モル% 以下 8 0 m o l % 超えからなる高純度合金からなり、前記合金は多結晶構造を有することを特徴とする、インゴット。

【請求項 2】

原料ガスをシーメンス反応器中に導通し、そこで 4 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度で心棒と接触させ、前記心棒上に原料ガスから堆積を生じさせる方法において、前記心棒はシリコン又はゲルマニウムで合金化されたシリコンからなり、前記原料ガスは水素、および 2 0 m o l % 未満のゲルマニウム含有量を有するモノシランとモノゲルマンとの混合物からなることを特徴とする、請求項 1 記載のインゴットの製造方法。

【請求項 3】

前記原料ガスをシーメンス反応器に 0 . 1 m o l % ~ 1 0 m o l % の原料ガス飽和量で添加し、その際、モノゲルマンとモノシランの流量は支持体面積 1 m² 当たり 1 0 ~ 1 5 0 M o l であって、それによりシリコン/ゲルマニウム合金を 0 . 1 ~ 1 . 5 m m / 時間の速度で前記心棒上に堆積させることを特徴とする、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

F Z 結晶成長のため又は造塊法のため又はチョクラルスキー法における後装入のための

10

20

、請求項1記載のインゴットの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゲルマニウムで合金化された多結晶シリコン及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゲルマニウムで合金化されたシリコンは多様な適用において多結晶シリコンよりも利点を有している。半導体シリコンのゲルマニウム合金化により、バンドギャップを $1.7 \sim 1.1 \text{ eV}$ の間に調節することができる。これは、下側セルが約 $1.2 \sim 1.4 \text{ eV}$ のバンドギャップを有し、最上のセルが約 1.7 eV のバンドギャップを有する場合に、例えばソーラーモジュールにおけるSiGe積層セルの効率を向上させることができる。特に、太陽電池用シリコンのためには、従ってゲルマニウムで合金化されたシリコンが必要となる。JP5074783A2(富士通)の要約書からは、さらにゲルマニウムで合金化されたシリコン結晶の場合の金属不純物のゲッタリングは、純粋なSi結晶の場合よりも有効であることは公知である。ゲルマニウムは欠陥形成に有利な影響を及ぼすことができると仮定される。同様に、電荷キャリア移動度は、歪みSSi構造の場合に、純粋な単結晶シリコンの場合よりも高い。

【0003】

今まで、SSi層(SSi: Strained Silicon, 歪みシリコン)は、結晶引き上げ装置中でのゲルマニウム結晶のドーピング(例えばEP1777753参照)によるか、又はエピタキシャル反応器中で純粋なシリコン上にゲルマニウム含有ガスを堆積(例えばUS20050012088参照)により付加的な手間をかけた緩和されたSiGeウェハ層上に作製される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】JP5074783A2

【特許文献2】EP1777753

【特許文献3】US20050012088

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、高純度のゲルマニウム合金化された多結晶シリコンインゴットを提供すること、並びにその簡単でかつ低コストの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記の最初の課題は、シリコン心棒又はゲルマニウムで合金化されたシリコン心棒に堆積された、ゲルマニウム $0.1 \sim 50 \text{ mol} \%$ 及びシリコン $99.9 \sim 50 \text{ mol} \%$ からなる高純度合金からなり、前記合金は多結晶構造を有する $0.5 \text{ m} \sim 4 \text{ m}$ の長さ及び $25 \text{ mm} \sim 220 \text{ mm}$ の直径のインゴットにより解決される。

【0007】

高純度とは、本発明の範囲内で、ゲルマニウムで合金化されたシリコンインゴットが各ドーパントを最大で 1 ppm 、炭素を 0.3 ppm 及びゲルマニウムを除いた他の金属を最大で 0.1 ppm 含有すると解釈される。

【0008】

ドーパントとは、この場合、有利に表面的なドナー、例えばP、As、Sb及び/又は表面的なアクセプター、例えばB、Al、Ga、Inであると解釈される。

【発明を実施するための形態】

【0009】

有利に、インゴット中には表面的なドナー密度(P、As、Sbの量)は、 3 ppm

10

20

30

40

50

以下、有利に 1 p p b a 以下、特に有利に 0 . 3 p p b a 以下であり、表面的なアクセプター密度 (B , A l , G a , I n の量) は、3 p p m a 以下、有利に 1 p p m a 以下、有利に 0 . 3 p p m a 以下、特に有利に 0 . 1 p p b a 以下である。この種の材料は、光起電力太陽電池のための適用が特に適している。

【 0 0 1 0 】

大抵の太陽電池は、ホウ素でドーピングされた p 型シリコンから製造される。本発明による多結晶インゴットをこのために過補償 (ueberkompensieren) しなければならない場合には、1 0 0 ~ 3 0 0 p p b a の詳細な正味のアクセプター密度をわずかなホウ素ドーピングで調節するために、前記ドナー密度は、有利に 1 p p m a 以下、特に 0 . 3 p p m a 以下である。

10

【 0 0 1 1 】

有利にゲルマニウムを除いた金属の不純物は、1 p p b a 以下である。

【 0 0 1 2 】

多結晶構造とは、本発明の範囲内で、相互に粒界により区切られた複数の単結晶からなり、前記の複数の単結晶は 0 . 1 ~ 1 0 0 マイクロメートルの平均結晶粒度を有するインゴットであると解釈される。

【 0 0 1 3 】

本発明によるゲルマニウムで合金化されたシリコンインゴットは、F Z (フロートゾーン) 結晶成長のため又はチョクラルスキー法での後装入のために使用することができる。この種の方法は、例えば Semiconductor Silicon Crystal Technology, F. Shimura 著 (Academic Press, London 1988, 頁 124-127, 130-131/135 及び 179) に記載されたようなシリコンからなる単結晶の製造と同様に実施される。

20

【 0 0 1 4 】

本発明によるゲルマニウムで合金化されたシリコンインゴットは、公知の方法により破片の形に破碎することができる。この種の方法は、例えば US2006/0088970A1 又は US2007/0235574A1 に記載されている。前記破片は今まで必要な付加的ゲルマニウムドーピングなしで、出発物質として緩和された S S i の製造のため及び / 又は造塊した多結晶製品のために使用することができる。

【 0 0 1 5 】

本発明によるゲルマニウムで合金化されたシリコンインゴットは、原料ガスをシーメンス反応器 (Siemens-Reaktor) 中に導通し、そこで灼熱された心棒と接触させ、前記心棒上に原料ガスから堆積を生じさせる方法において、前記心棒はシリコン又はゲルマニウム合金化されたシリコンからなり、前記原料ガスは水素、少なくとも 1 種のケイ素含有化合物及び少なくとも 1 種のゲルマニウム含有化合物からなることを特徴とする方法により製造することができる。

30

【 0 0 1 6 】

シーメンス法を用いた最高純度の多結晶シリコンの商業的製造のために、特に原料ガスの組成が異なる 2 つの変法が利用される。第 1 の塩素不含の変法の場合には、原料ガスとして、モノシラン及び水素からなる混合物をシーメンス反応器中に導通させ、そこで電氣的に加熱され灼熱されたシリコン棒と接触させる。第 2 の、頻繁に適用される変法の場合には、前記原料ガスは水素及びトリクロロシラン及び / 又はジクロロシランからなり、前記原料ガスを電氣的に加熱され灼熱されたシリコン棒 (心棒) を備えたシーメンス反応器中に導入する。多結晶シリコンを製造するためのこの 2 つの通常の変法は、ガス状のゲルマニウム含有化合物を添加することにより本発明による方法に変更される。本発明による方法は、従って、ゲルマニウムで合金化された多結晶シリコンを、最高純度の多結晶シリコンの製造のために使用される慣用のシーメンス反応器中で製造することができる。前記心棒はシリコンからなるか又はゲルマニウム合金化されたシリコンからなる。

40

【 0 0 1 7 】

本発明による方法の塩素不含の変法の場合に、本発明によるインゴットは、水素及びモノゲルマン及びモノシラン又はジシランからなる混合物からなる原料ガスを、シーメンス

50

反応器中でシリコン又はゲルマニウム合金化されたシリコンからなる灼熱された心棒と接触させて、前記心棒上にゲルマニウム及びシリコンからなる多結晶の合金を堆積させる方法によって製造される。

【 0 0 1 8 】

原料ガス中のモノゲルマン対モノシラン又はモノゲルマン対ジシランの比率及び堆積が行われる心棒又は支持体の温度を変化させることにより、析出される材料の組成及びモルホロジを調節することができる。

【 0 0 1 9 】

モノゲルマン/ジシラン混合物を原料ガス中で使用する場合、ゲルマニウムとシリコンとからなる堆積された多結晶合金中のゲルマニウムのモル比は、ほぼ原料ガス中のゲルマニウム対シリコンのモル比に相当する、それというのもモノゲルマンとジシランとはほぼ同じ熱安定性を有するためである。原料ガス中のモノゲルマン/ジシラン混合物は、従って、原料ガス中のモノゲルマン/ジシラン比を相応して調節することによって本発明によるインゴットの合金組成の簡単な調節を可能にする。従って、モノゲルマン/ジシラン混合物中のモノゲルマンを、ゲルマニウム合金化された多結晶シリコンインゴット中の所望のゲルマニウム割合に相当する割合で使用することが有利である。一般に、この変法では、原料ガス中で、 GeH_4 対 Si_2H_6 は0.1 : 49.95 (Ge 約0.1 mol %を有する合金について) ~ 2 : 1 (Ge 約50 mol %を有する合金について)のモル比で使用される。

【 0 0 2 0 】

前記変法の場合に、有利に300 ~ 800 の温度で及び0.5 ~ 20 mol %の原料ガス飽和 (H_2 ベースの混合物中の Ge 含有化合物及び Si 含有化合物のモル割合)で堆積が行われる。

【 0 0 2 1 】

前記ガス添加量は、温度及び提供される支持体面積、つまりシーメンス反応器中の心棒の数、長さ及び現在の直径に合わせられる。原料ガスの添加量は、シリコン/ゲルマニウム合金の堆積速度が0.1 ~ 1.5 mm / 時間であるように選択されるのが有利である。プロセスパラメータ、例えばガス流量、原料ガス飽和及び支持体温度の適当な組合せにより、プロセス及び生成物の特徴、例えば転化率、堆積速度、堆積される合金のモルホロジ及び均質に堆積されたシリコンの割合を調節することができる。有利に、前記堆積は0.5 ~ 5 mol %の原料ガス飽和、350 ~ 600 の支持体温度及び1 m²の支持体表面積当たり10 ~ 150 Molのガス流量 ($\text{GeH}_4 + 1/2 \text{Si}_2\text{H}_6$)で実施される。

【 0 0 2 2 】

ゲルマニウム合金化された多結晶シリコンインゴットの堆積をシーメンス反応器中で、原料ガス中にモノゲルマニウム/モノシラン混合物を使用して行う変法の場合には、このガス混合物から優先的にモノゲルマンが反応される。この変法は経済的理由から高いゲルマニウム含有量を有するゲルマニウム合金化された多結晶シリコンインゴットの製造のためにあまり適していない。この変法は、ただし、低いゲルマニウム含有量 (これは有利に20 mol %未満のゲルマニウム含有量であると解釈される) を有するゲルマニウム合金化された多結晶シリコンインゴットを製造する場合に利点を提供する。モノゲルマン/モノシラン混合物中で20 mol %未満のゲルマニウム含有量の場合、モノゲルマンが完全に反応し、前記反応器から流出する排ガスは相応してゲルマニウム不含である。このことは、前記排ガスの処理を容易にし、複合系中で最高純度のシリコンの商業的製造の際にほとんど常に使用される付加的分離方法 (例えばUS4826668参照) なしで、前記排ガスをさらに使用することを可能にする。有利に、この変法の場合には、従って、モノゲルマン対モノシランからなる混合物が0.1 ~ 99.9 ~ 50 : 50のモル比で使用される。

【 0 0 2 3 】

前記堆積条件は、前記変法の場合に有利に、 SiH_4 からの最高純度のシリコンの製造の際に使用される堆積条件に相当する。前記支持体温度は、有利に400 ~ 1000

10

20

30

40

50

であり、前記原料ガス飽和は有利に $0.1 \text{ mol} \% \sim 10 \text{ mol} \%$ である。原料ガスの添加量は、SiGe堆積速度が $0.1 \sim 1.5 \text{ mm/時間}$ であるように選択されるのが有利である。この堆積速度は、支持体面積 1 m^2 当たり GeH_4 及び SiH_4 の流量が合計で $10 \sim 150 \text{ Mol}$ である場合に、記載された温度及び飽和で調節される。

【0024】

多結晶シリコンを製造するためのシーメンス法の2番目に挙げられた変法とは、本発明による方法は、ジクロロシラン及び/又はトリクロロシランに加えてさらに、四塩化ゲルマニウム又はトリクロロゲルマンを前記シーメンス反応器中に導通することにより異なっている。四塩化ゲルマニウムは、この場合、SiGe多結晶の堆積のために最も適しており、従って有利に使用される。

10

【0025】

ジクロロシラン、トリクロロシラン及び四塩化ゲルマニウムからのSiGe多結晶の堆積は有利である、それというのも一方でこれらの化合物の熱安定性はほぼ同じであり、他方で排ガスは付加的なGe含有化合物、つまり未反応の四塩化ゲルマニウムだけを含有するためである。

【0026】

前記堆積は、有利に $700 \sim 1200$ の支持体温度で行われ、有利に $5 \sim 50 \text{ mol} \%$ の前記ガス混合物の原料ガスの飽和で実施される。原料ガスの添加量は、SiGe堆積速度が $0.1 \sim 1.5 \text{ mm/時間}$ であるように選択されるのが有利である。この堆積速度は、支持体面積 1 m^2 当たりジクロロシラン、トリクロロシラン及び四塩化ゲルマニウムの流量が合計で $50 \sim 5000 \text{ Mol}$ である場合に、記載された温度及び飽和で調節される。

20

【0027】

本発明による方法の両方の変法は、半導体品質及びソーラー品質のゲルマニウム合金化された多結晶シリコンインゴットの製造のために利用することができる。

【0028】

半導体品質とは、この場合、有利に、 99.9999999 質量% (9N) のゲルマニウム合金化された $\text{Si}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}, 0.001 < x < 0.5)$ が、表面的なドナー最大 0.3 ppba 、表面的なアクセプター最大 0.1 ppba 、炭素最大 0.3 ppm a 及びアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属重金属 (ゲルマニウムを除く) 最大 1 ppba を含有すると解釈される。

30

【0029】

ソーラー品質とは、この場合、有利に、 99.9999 質量% (6N) のゲルマニウム合金化された $\text{Si}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}, 0.001 < x < 0.5)$ が、表面的なドナー最大 1 ppm a、表面的なアクセプター最大 0.1 ppm a、炭素最大 2 ppm a 及びアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属重金属 (ゲルマニウムを除く) 最大 500 ppba を含有すると解釈される。

【0030】

前記組成のひとつを有するインゴットは、本発明によるインゴットの特に有利な実施態様である。

40

【実施例】

【0031】

次の実施例は、本発明をさらに説明するために利用される。全ての実施例は、8本の心棒を備えたシーメンス反応器中で実施した。堆積のために使用される心棒は、最高純度のシリコンからなり、長さ 1 m で、 $5 \times 5 \text{ mm}$ の正方形の断面を有していた。厚く堆積されたインゴット中の前記心棒の割合は極めて小さい ($< 0.5 \%$) であるので、堆積後の前記インゴットの全体の組成に関するこの影響は無視できる程度に小さい。全ての実施例中でガス流量は、堆積速度が $0.1 \sim 1.5 \text{ mm/h}$ の最適範囲にあるように制御した。心棒の数及び長さが異なる反応器を使用する際に、同じ体積速度が望ましい場合には、前記ガス流量を相応して合わせる必要がある。同様のことが、異なる支持体 (例えば管又は多

50

角形)又は温度を使用する場合にも当てはまる。次の実施例において、前記ガス添加量を成長速度に依存して調節した。この成長速度はインゴット直径の増大によって制御された。これとは別に、前記堆積速度は反応器からは流出される排ガスの組成を用いて計算することもできる。

【0032】

実施例 1

出発化合物として、 GeH_4 及び Si_2H_6 を使用した。水素と一緒に(モル割合： GeH_4 1.0%、 Si_2H_6 4.5%、残り H_2)、前記出発化合物をシーメンス反応器中に吹き込んだ。前記心棒の温度は、全体の堆積時間の間500であった。250時間後に前記堆積プロセス(一定の成長速度で進行した)を完了した。平均インゴット直径は132mmであった。多結晶 SiGe インゴット中の Ge モル含有率は9.5%であった。

10

【0033】

実施例 2

出発化合物として、 GeH_4 及び SiH_4 を使用した。水素と一緒に(モル割合： GeH_4 0.5%、 SiH_4 4.5%、残り H_2)、前記出発化合物をシーメンス反応器中に吹き込んだ。堆積を一定の成長速度で実施し、700の心棒温度で200時間続けた。前記インゴットは、この場合、約135mmの直径に達し、18mol%の Ge 含有率を有していた。

【0034】

実施例 3

出発化合物として、ジクロロシラン及び四塩化ゲルマニウムを使用した。水素と一緒に(モル割合：ジクロロシラン5%、四塩化ゲルマニウム5%、残り H_2)、前記出発化合物をシーメンス反応器中に吹き込んだ。堆積を、1000の心棒温度で一定の成長速度で実施し、200時間続けた。前記ガス流量を、堆積速度が約0.3mm/hであるように調節した。220時間後に堆積を完了した。前記インゴットは約137mmの太さであり、約49mol%の Ge 含有率を有していた。

20

【0035】

実施例 4

堆積の際に使用したガス混合物は、四塩化ゲルマニウム1mol%、ジクロロシラン4mol%及びテトラクロロシラン15mol%並びに水素からなっていた。心棒温度は1050であった。前記ガス流量を、堆積速度が0.45mm/hであるように調節した。170時間後に堆積を完了した。堆積したインゴットは159mmの直径を有し、 Ge 約7mol%を含有していた。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100152423

弁理士 小島 一真

(74)代理人 100155631

弁理士 榎 保孝

(74)代理人 100176094

弁理士 箱田 満

(72)発明者 ラズロ ファブリー

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン シュタットブラッツ 9 5

(72)発明者 ミハイル ソフィン

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン エリザベトシュトラッセ 8 アー

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 1 0 1 4 1 0 (J P , A)

国際公開第 9 7 / 0 4 4 2 7 7 (W O , A 1)

スイス国特許発明第 5 0 9 8 2 4 (C H , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3