

(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2004-525841
(P2004-525841A)

(43) 公表日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl.⁷

C O 1 B 33/029
C O 1 B 33/03

F I

C O 1 B 33/029
C O 1 B 33/03

テーマコード(参考)

4 G O 7 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2001-584175 (P2001-584175)
 (86) (22) 出願日 平成13年5月15日 (2001.5.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年11月5日 (2002.11.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/004052
 (87) 国際公開番号 W02001/087772
 (87) 国際公開日 平成13年11月22日 (2001.11.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-143752 (P2000-143752)
 (32) 優先日 平成12年5月16日 (2000.5.16)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, JP, US

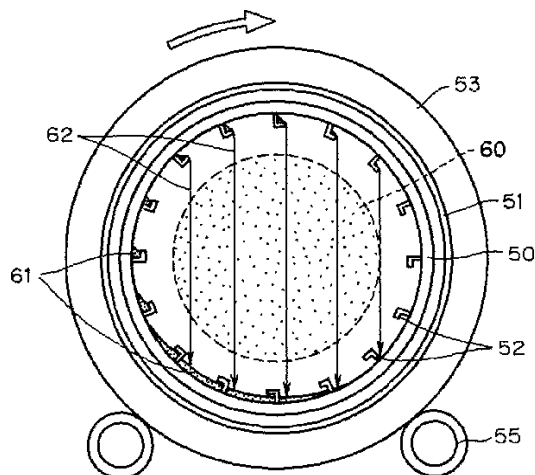
(71) 出願人 000222037
 東北電力株式会社
 宮城県仙台市青葉区本町一丁目7番1号
 (71) 出願人 599120211
 ユーエムケー・テクノロジー株式会社
 宮城県古川市沢田字舞台6番地
 (74) 代理人 100079843
 弁理士 高野 明近
 (74) 代理人 100112313
 弁理士 岩野 進
 (72) 発明者 長野 貢
 宮城県仙台市青葉区中山7丁目2番1号
 (72) 発明者 守谷 武彦
 宮城県仙台市青葉区中山7丁目2番1号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度シリコンの製造方法及び装置

(57) 【要約】

太陽電池などに用いる高純度Siを容易に、高い生産効率で製造する。石英などからなる回転チャンバー(50)内を減圧してSiF₄又はSiH₄を含む水素・アルゴン雰囲気中でコイル(51)からの電力投入によりプラズマ領域(60)を生成し、該プラズマ中でSiF₄又はSiH₄を分解すると共に、チャンバーの回転によってチャンバー内に投入したSi微粉末種結晶を堰(52)により掬い上げて該プラズマ領域中を自由落下させてSi結晶粉末を該プラズマ中を經由させ、SiF₄又はSiH₄の分解によって生成したシリコンをそのSi微結晶粉末表面にホモエピタキシャル成長によって堆積させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

SiF₄ ガス又はSiH₄ を含む水素雰囲気中でプラズマを発生させ、該プラズマ中でSiF₄ 又はSiH₄ を分解すると共に、Si結晶粉末を該プラズマ中を經由させてSiF₄ 又はSiH₄ の分解によって生成したシリコンをそのSi結晶粉末表面に堆積させることを特徴とする高純度シリコンの製造方法。

【請求項2】

内面に回転軸方向に沿った堰を設けた略円筒形状の回転反応チャンバーを設置し、該チャンバーを外気と遮断して反応雰囲気を制御する装置を設け、原料ガスを供給する装置を設け、水素ガスを供給する装置を設け、反応生成ガスを排出する装置を設け、該チャンバー内の領域にプラズマを発生する装置を設け、さらに該チャンバーにシリコン結晶粉末供給装置及びシリコン結晶粉末の排出装置を設けて、電力供給により形成したチャンバー内のプラズマ領域に、チャンバーの回転に伴って堰により上方に運ばれたシリコン粉末を自由落下せしめてプラズマ中で分解されたシリコンを該粉末表面に堆積せしめるようにしてなる高純度シリコン製造装置。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

技術分野

高純度シリコンの製造方法及び装置に関する。

【0002】

背景技術

高純度シリコンは、半導体デバイスや太陽電池用素材として多くの需要がある。原料である珪砂(SiO₂)は、地殻の主成分であってありふれた物質であるが、半導体デバイスや太陽電池用途には高い純度が要求されるため、その還元・精製工程には高度且つ複雑な物理化学プロセスを経ることとなり、生産性は低く、コストも極めて高いものとなる事は避けられなかった。

【0003】

30

取り分け太陽電池用途の金属シリコンは、半導体デバイス用に比べて純度に対する要求は若干低いものの、受光面積を広く採る必要から大量生産可能な生産手法が求められ、太陽電池が今後地球の環境保護の観点からも大量の需要が見込まれるところからもその普及のために低コストであることが望まれている。

【0004】

このため、従来より種々の製造方法が提案され、試みられている。例えば、NEEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)などで開発された方法に依れば、原料珪石から1800の高温でのC還元により金属シリコンとした後、電子ビーム溶解によって2000でPを除去し、方向性凝固によって純度を上げたインゴットを原料として、石英坩堝中でプラズマアーク溶解により2500に加熱してBを除去し、さらに方向性凝固によって精製することにより、6ナイン程度の高純度インゴットを得ることが出来るとされている。

40

【0005】

しかしながら、この方法に依れば、2000以上の高温プロセスであり、このような高温下での周辺環境からの不純物の混入を防止することが困難であり、精製工程上も処理能力向上が困難であることなどから、コスト高となることが避けられない。

【0006】

このような従来のシリコン精製法では、何れも原料珪石から高温の還元反応によって得た金属シリコンを精製工程の原料としており、このためC還元の際に同時に還元された不純物元素の混入が避けられない。

50

【0007】

更に、この金属シリコンインゴットを原料とする精製工程に於いて、2000 以上の高温に加熱することによってPやBなどの不純物元素を気化させ、またその間の方向性凝固を組合せることによってFeなどのその他の不純物を除去すると云う複雑な工程を組合せており、これらの高温プロセスのため処理能力が向上できないばかりでなく、このような高温での金属シリコンを収容し、取扱う坩堝やチャンバーなどの機器からの不純物混入を避けるための設備上のコスト上昇要因も少なくない。

【0008】

発明の開示

本発明者は、これらの精製プロセスが、精製原料となる金属シリコンの還元工程から混入した不純物の除去が精製工程上大きな負担となっていること、及び精製工程が高温プロセスによっているため処理能力のみが不純物の混入を防止する上で困難を来しており、またこれらの設備コストをも押し上げていることに鑑みて、これらに依らない新たな製造方法及び製造装置を創出することを目指すもので、精製工程の出発原料を不純物の混入しない弗化物とし、低温度のプラズマ反応により弗化物から直接金属シリコンを得ることにより、高純度金属シリコンを容易に且つ低コストで製造する量産手法を確立する。

【0009】

本発明の高純度シリコン精製方法は、 SiF_4 ガス又は SiH_4 を含む水素雰囲気中でプラズマを発生させ、該プラズマ中で SiF_4 又は SiH_4 を分解すると共に、 Si 結晶粉末を該プラズマ中を經由させて SiF_4 又は SiH_4 の分解によって生成したシリコンをその Si 結晶粉末表面に堆積させることを特徴とする。

【0010】

本発明の高純度シリコン製造方法においては、原料硅石から高温の還元反応によって直接金属シリコンを得るのではなく、シリカをフッ酸と反応させてガス状の4弗化シリコンを經由しているため、シリコン以外の遷移金属などの不純物を還元することがなく、これらの不純物は固体状態のまま分離されて4弗化シリコン中に移行しない。また、弗化シリコンは、常温でガス状であり、深冷圧縮法で精製して容易に純度を上げることが出来るため、精製工程の出発原料として予め高純度の条件を達成することが出来る利点がある。

【0011】

本発明においては、この4弗化シリコンを水素と混合してなる減圧雰囲気中でプラズマを発生させ、シリコン結晶粉末を自由落下などでそのプラズマ中を經由させるもので、いわゆるプラズマCVD反応を起こして、プラズマ中で4弗化シリコンから分解されたシリコンがシリコン結晶粉末表面にシリコン結晶としてホモエピタキシャル成長して堆積する。

【0012】

このシリコン結晶のエピタキシャル成長は、種結晶となるシリコン結晶が微細な粉末状であって、全体の反応面積が極めて大きなものとなり、また、プラズマ中で反応ガスと均等に接触できることから、速やかに進行すると共にその単位時間あたりの堆積量は大きなものとなる。

【0013】

このようにして、シリコン結晶粉末は急速に成長して大きくなるが、取扱い上適宜の大きさとなった段階で系外に排出して、シリコンウエハーを製造する単結晶などの出発素材とする。

【0014】

この方法によると、4弗化シリコンの形態で高純度であり、プラズマCVDによるシリコン結晶生成の過程で周囲から不純物が侵入することがないため、容易に6ナイン以上の高純度素材が得られる。また、上記した様に、反応効率が非常に高く、生産性が良い。

【0015】

この反応過程は、プラズマCVD反応であるため、反応ガスはプラズマとして励起されていて活性は非常に高いが、反応チャンバー内の雰囲気温度は200 程度で低く、反応炉などの設備には格別の耐熱構造は不要であると共に、プラズマ反応領域は反応炉の壁面等

の周辺構造と間隔を置く事が出来るため、これらから不純物の侵入は生じない。

【0016】

また、この反応過程でのエネルギー消費は、主にプラズマ発生と4弗化シリコンの分解の際の吸熱反応に消費するが、この反応は、いわば触媒として4弗化シリコンからフッ素を奪って水素と結合させるため、エネルギー消費は低くすることが出来る。

【0017】

一方、この反応により生じた弗化水素は、ドライプロセスで閉鎖系で系外に取り出して4弗化シリコン製造の原料などとしてリサイクルすることが出来るから環境に対する負荷は極めて低い。

【0018】

また、本発明の高純度シリコン製造装置は、内面に回転軸方向に沿った堰を設け略円筒形状の回転反応チャンバーを設置し、該チャンバーを外気と遮断して反応雰囲気制御可能とすると共に、原料ガスと水素ガスの供給装置及び反応生成ガス排出装置を設け、該チャンバー内の領域にプラズマを発生する装置を設け、さらに該チャンバーにシリコン結晶粉末供給装置及びシリコン結晶粉末の排出装置を設けて、電力供給により形成したチャンバー内のプラズマ領域に、チャンバーの回転に伴って堰により上方に運ばれたシリコン粉末を該プラズマ領域に自由落下せしめてプラズマ中で分解されたシリコンを該粉末表面に堆積せしめるようにしてなる高純度シリコン製造装置である。

10

【0019】

この装置に依れば、4弗化シリコンなどの原料ガス及び水素ガスとガス状反応生成物は連続的に供給排出されるため、プラズマ反応領域を一定の反応条件に保って高い効率を維持することが出来る。種結晶となるシリコン粉末は、上記の堰によりチャンバーの回転に伴ってチャンバー上方に運ばれ、プラズマ反応領域に向けて自由落下されるため、プラズマ領域において分解されたシリコンは壁面などに触れることなく、また、それゆえ汚染されることなくシリコン粉末表面に半導体プロセスに見られる様にエピタキシャル成長により効率良く堆積する。この堰の形状は、回転軸に沿って直線状でも良いが、螺旋状や適宜のパターン或いは断面形状を粉末を掬い易いものとしてよい。

20

【0020】

この装置においては、プラズマは減圧雰囲気に保たれた反応チャンバーの中心部近傍で形成され、シリコン結晶粉末はチャンバーの回転に伴って器壁面に沿って上方に移行され、チャンバー上方から自由落下してチャンバー中心領域のプラズマ中を經由してチャンバー底部に戻る。したがって、シリコン結晶粉末表面にホモエピタキシャル成長したシリコン結晶は、チャンバーが回転するにつれて繰り返しプラズマ領域を經由して次第に厚く高純度シリコン結晶層を堆積し、所定の堆積量となった段階で、適宜、反応チャンバーをティルトさせることにより反応チャンバー他端から排出される。

30

【0021】

また、この装置においては、反応が水素ラジカルの供給量により律速されるため、別途水素ラジカルを発生する機構を設けることにより、更に反応効率を向上することが出来る。

【0022】

その水素ラジカル発生機構として、周知の例えば、 $Ar + H_2$ ガスをグロー放電で電離、あるいは、ホローカソード電子銃から電子を注入して、水素ガスを効率よく電離させて水素ラジカルを発生させる手法によることができる。

40

【0023】

発明を実施するための最良の形態

図1は、本発明のシリコン精製プロセスのフロー図であって、図中、10は原料珪砂、11はホッパー、12は反応槽、13-1はガスクーラー、13-2はエバポレーター、14は回転式圧縮機、15はタンク、16は膨張タンク、17はサージタンク、18は荒引きポンプ、20は圧力調整タンク、21は SiF_4 ガスボンベ、22は H_2 ガスボンベ、23は荒引きポンプ、30はプラズマ反応装置、30-1は反応炉、31は Si 微粉末、32はホッパー、33は真空チャンバー、34は電子ビーム発生器、35はポリシリコン

50

インゴット、40はターボ分子ポンプ、41はルーツポンプ、42はガスクーラー、43はタンク、44は回転式圧縮機、45は膨張タンク、46はフッ酸貯蔵タンク、47は荒引きポンプとする。

【0024】

本発明のシリコン精製プロセスにおいては、原料珪砂10をホッパー11から反応槽12に投入し、弗化水素と反応させて4弗化シリコン(SiF₄ガス)とする。この際に荒引きポンプ(真空ポンプ)18-1により反応槽12を減圧排気することによりガス化を促進する。ガスクーラー13-1を用いて水分を除去し、回転式圧縮機14でHFを液化した後、4弗化シリコンガスは膨張タンク16に送り込まれる。膨張タンクで窒素ガス等の他の不純物ガスを分離して、サージタンク17に貯蔵される。エバポレーター13-2では温水などで加熱して4弗化シリコンガスにされ、圧力調整タンク20に送られ、SiF₄ガスポンベ21の4弗化シリコンガスと混合されて圧力を調整される。プラズマ反応装置30においては、4弗化シリコンガスと水素ガスにプラズマを印加して、プラズマ反応によりシリコン粉末を得る。このプロセスでは予め得られたシリコン粉末31をホッパー36から供給することにより、これを種結晶として用いてホモエピタキシャル成長を行うことにより高速でかつ結晶性に優れたシリコン粉末を得ることが可能となる。反応後のガスは、ターボ分子ポンプ40により排気されて、ルーツポンプ41を通過してガスクーラー42によりHFが液化回収され、次いで回転圧縮機44により圧縮されて4弗化シリコンガスを液化し、次の膨張タンク45でH₂ガスを気化分離して、高純度な4弗化シリコン(液体)を得る。膨張タンク中に蓄えられた4弗化シリコンは高圧ラインを經由してサージタンク17に送出され、再利用される。

10

20

【0025】

本プロセスで得られたシリコン粉末31をホッパー32から電子ビーム溶解装置(真空チャンバー33及び電子ビーム発生器34よりなる)に投入し、高純度シリコンのインゴット35として得ることができる。

【0026】

図2は、本発明の反応チャンバー(図1に示す反応チャンバー30-1)の断面構造概略を示す図である。図において、50は反応チャンバー、51はコイル、52は堰、53は回転支持リングであり、支持ローラ55により反応チャンバーが回転駆動される。図の例は、プラズマ発生機構は誘導型によっているが、チャンバー内のスペースが取れれば外部電極を配置した容量型でも同様に採用することができる。

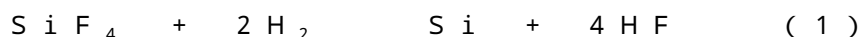
30

【0027】

反応チャンバー50内には、コイル51からの高周波投入により、減圧された4弗化シリコンと水素ガス雰囲気の中略中央部がプラズマ化し、プラズマ領域60が生じる。プラズマの発生領域は図の様に反応器の壁面から離れて略中央部近傍に形成され、プラズマの発生する熱で200~400程度になる。

【0028】

この領域で、原料ガスの4弗化シリコンは水素と反応して次の式によって、シリコンを解離する。



40

この反応は吸熱反応であるが、プラズマが発生する熱により、雰囲気温度は略200~300に保たれる。

【0029】

反応チャンバーの一端から投入されたシリコン結晶粉末61は、チャンバーの回転に伴って器壁内面に形成された堰52により掬い上げられてチャンバー上方に運ばれて、堰から零れ落ちてプラズマ領域60中を自由落下62する間に解離したシリコンが表面にエピタキシャル成長して堆積する。堰の形状は、上記の例は模式的に示したが、適宜、凸状等の形態でSi粉末を掬い上げることができれば良い。

【0030】

この雰囲気温度は、比較的低温度であって、低温プラズマであるが、プラズマにより励起

50

された状態でラジカルを形成して非常に活性であるため、この反応は速やかに進行して、半導体デバイスの製造において良く知られたいわゆるホモエピタキシャルCVD反応により、プラズマ中を自由落下するシリコン結晶粉末表面に効率良くシリコン結晶層が成長する。

【0031】

この反応プロセスは、RF周波数：13.56MHz、入力電力：4KW、ガス圧力：0.1~30Torrで、原料ガス流量を、SiF₄：0.1~1リットル/min、H₂：0.1~2リットル/minの条件で行うことができる。

【0032】

この反応過程は、シリコン結晶粉末がプラズマ領域中をくまなく撒布する様に自由落下するため、上記の(1)式で生成したシリコンは満遍なくスweepされ、高い生産性が得られる。

10

【0033】

このシリコン結晶粉末を撒布する機構としての堰52は、チャンパーの回転軸に沿って直線状に設けても良いが、螺旋状に形成して、回転につれて粉末の撒布される度合いが滑らかに変化するようにしたり、或いは、粉末の供給量などに合わせて堰の断面形状を変えて調整することができる。

【0034】

具体的反応条件：

この反応プロセスは、RF周波数：13.56MHz、入力電力：4KW、ガス圧力：0.1~30Torrで、原料ガス流量を、SiF₄：0.1~1リットル/min、H₂：0.1~2リットル/min、の条件で行うことができる。

20

【0035】

エピタキシャルシリコン結晶生成の核となる種結晶は、このプロセスで得られたSi粉末を用いた。このプロセスによるシリコン微粉末結晶の堆積速度は、0.5~5g/hであった。

なお、原料ガスとして、上記のほか、SiH₄を添加してもよい。

【0036】

本発明においては、平面的な多結晶膜を得ることが目的ではないから、反応条件によっては不規則に形成されたり、あるいは生成した結晶が分離して微粉状となっても支障はなく、さらにこのようにして形成された微粉状の堆積物はそれ自体をこのプロセスの種結晶として利用することもできる。

30

【0037】

種結晶としては、このほか既存のSiウエハを破碎したもので良い。

この反応は、原子状水素又は水素ラジカルの供給量で、得られるシリコンの量、生成速度が決まる。

【0038】

したがって、シリコン粉末表面にシリコン結晶を生成される条件として、SiF₄の供給量を一定としておくと、分解反応は水素ラジカルの供給量により律速される。

【0039】

そこで、更に、装置の生産効率を向上するため、水素ラジカルを効率的に生成する方法として、次の方法を用いることができる。

40

(1) 反応チャンパーの他に、水素ラジカルを発生させる反応室を別途設けて、効率的に水素ラジカルを供給する。

(2) 半導体プロセスにおいて広く行われているが、触媒となる金属フィラメント(W、Mo、Si等)を1500~2000に加熱して水素ラジカルを発生させるホットワイヤーセル法。

(3) プラズマ中にニュートライザーにより電子を注入する、或いはホロ-カソードで電子を注入する方法により水素ラジカルを効率良く発生させる。

【0040】

50

以上の説明では、低温プラズマを用いて SiF_4 をラジカルで分解して、 Si 粉末を得ているが、 SiH_4 を分解して高速で Si の多結晶薄膜を得る熱プラズマ CVD による太陽電池用 Si 薄膜の堆積手法が知られており、同様にして原料ガスを SiF_4 におきかえることにより、熱プラズマにより高速で SiF_4 を分解して Si 粉末微結晶を得ることができる。堆積条件は、均一な多結晶薄膜を得るよりもはるかに容易であり、エネルギーも少なく済む。

【0041】

その堆積条件は、多結晶膜を形成する場合と基本的に変わらず、例えば次のような条件で実施することができる。

ガス圧力: 100~1000 Torr

電力: 10~50 KW

ガス組成及び流量:	SiF_4	0.1~10 m ³ /min
	Ar	50~100 m ³ /min
	H ₂	0.1~10 m ³ /min

10

多結晶膜の成長メカニズムは、 SiF_4 供給律速であるが、堆積速度は、投入電力 10 KW で SiF_4 流量が 0.1 m³/min の場合 0.3 g/sec, 同じく 1 m³/min の場合、5 g/sec 程度であるが、成膜条件にかかわらず粉末でも良いことから堆積速度はさらに高くすることが可能で、10 m³/min の場合に、150 g/sec 程度が見込まれる。

【0042】

20

また、以上の説明で明かなように、これらの反応プロセスは原理的に SiF_4 と SiH_4 とで共通に行うことが出来るものであるから、以上の実施例で SiF_4 ガスを出発原料として説明した高純度 Si の製造方法及び装置は、 SiF_4 に替えて SiH_4 を用いても同様に行うことが可能であって、以上に説明した基本的な反応条件などは変わらない。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の高純度シリコン製造方法の工程を示すフロー図である。

【図2】

本発明の高純度シリコン製造装置の反応チャンバー断面図である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 November 2001 (22.11.2001)

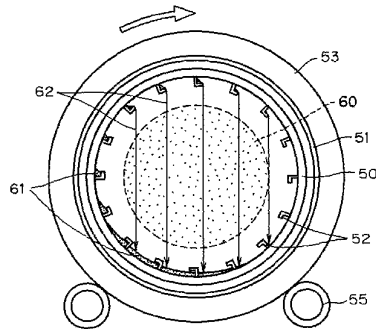
PCT

(10) International Publication Number
WO 01/87772 A1

- (51) International Patent Classification: C01B 33/029, 33/03
- (21) International Application Number: PCT/JP01/04052
- (22) International Filing Date: 15 May 2001 (15.05.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 2000-143752 16 May 2000 (16.05.2000) JP
- (71) Applicants (for all designated States except US): TOHOKU ELECTRIC POWER COMPANY INCORPORATED [JP/JP]; 7-1, Ichibancho 3-chome, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8550 (JP). NOVA SCIENCE INSTITUTE [JP/JP]; 45-4, Kamitakada 4-chome, Nakano-ku, Tokyo 164-0002 (JP).
- (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): NAGANO, Mitsugu [JP/JP]; 2-1, Nakayama 7-chome, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 981-0952 (JP). MORIYA, Takehiko [JP/JP]; 2-1, Nakayama 7-chome, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 981-0952 (JP). TAKOSHIMA, Takehiro [JP/JP]; c/o Nova Science Institute, 66, Aza Butai, Sawada, Furukawa-shi, Miyagi 989-6232 (JP). MORI, Nobuyuki [JP/JP]; c/o Nova Science Institute, 66, Aza Butai, Sawada, Furukawa-shi, Miyagi 989-6232 (JP). YAMAGUCHI, Fumiteru [JP/JP]; c/o Nova Science Institute, 66, Aza Butai, Sawada, Furukawa-shi, Miyagi 989-6232 (JP).
- (74) Agent: TAKANO, Akichika; 9th Floor, Salute Bldg., 72, Yoshida-cho, Naka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 231-0041 (JP).
- (81) Designated States (national): AU, JP, US.
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Continued on next page]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCTION OF HIGH PURITY SILICON



(57) Abstract: High purity silicon usable for production of solar cells is easily produced with high production efficiency. In a rotary chamber (50) made of quartz, which is evacuated and filled with an hydrogen-argon atmosphere containing SiF_4 or SiH_4 , a plasma area (60) is generated by supplying electric power from a coil (51) to decompose SiF_4 or SiH_4 therein while fine particles of seed silicon (Si) crystal are fed into the rotating reaction chamber and picked up and transported upward by weirs (52) until they can fall by gravity into the plasma area where silicon elements produced by decomposition of SiF_4 or SiH_4 are deposited homoepitaxially onto surfaces of the silicon fine particles.

WO 01/87772 A1

WO 01/8772 A1 

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

DESCRIPTION

METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCTION OF HIGH PURITY SILICON

TECHNICAL FIELD TO WHICH THE INVENTION PERTAINS

The present invention relates to a method and apparatus for producing high purity silicon.

BACKGROUND OF THE INVENTION

There is a large demand for high purity silicon as materials for production of semiconductor devices and solar cells. Although siliceous sand (SiO_2) as a raw material of high purity silicon is one of the abundant and the chief elements in the earth crust, it must be highly purified through reducing and purifying processes adopting a high-level and complicated physicochemical technology to obtain high purity silicon usable for production of the semiconductor devices and solar cells. Some drawbacks of such processes are low productivity and high production cost of high purity silicon.

In particular, metal silicon material usable for making solar cells has somewhat lightened purity requirement in comparison with silicon material for semiconductor devices but should have a large light-receiving surface area and hence should be produced at a low cost by mass production technology in connection with rising demand for solar cells most desirable for protecting the earth environments.

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

Accordingly, a variety of production methods have been proposed and attempted. For example, NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization (JAPAN)) developed a production method that comprises converting silicon dioxide (starting material) to metal silicon by reduction with carbon at 1800°C, removing phosphorus (P) from the metal silicon by electron beam melting at 2000°C followed by directional solidification for obtaining a purified ingot, removing boron (B) from the ingot by plasma arc melting at 2500°C in a quartz crucible followed by further directional solidification for obtaining a high purity silicon ingot of the purity of the order of six nines.

However, this method includes high temperature processes to be conducted at temperature higher than 2000°C, which could not avoid mixture of impurities from the environment, as well as purification processes having low productivity. The method, therefore, could not realize low cost production of high purity silicon.

Conventional silicon purification methods use metal silicon obtained by reducing silica (silicon dioxide) with carbon at high temperatures as starting materials to be purified by the purifying process and hence cannot prevent impurities from mixing in the product in the reduction process with carbon.

Furthermore, the purification method for a metal silicon ingot uses a combination of complicated processes of removing

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

impurities P and B by vaporizing at high temperatures of not lower than 2000°C and iron (Fe) and other elements by directional solidification, all of which are conducted at high temperatures and unable to improve their productivity and further require protection against mixing-in of impurities from crucibles and chambers accommodating metal silicon ingot at high temperatures. The latter fact may increase the cost of production equipment itself.

SUMMARY OF THE INVENTION

In consideration of the facts that the conventional purification methods are considerably loaded of removing impurities mixed in metal silicon in the process of reducing the starting silica material and the adopted high temperature purification processes are of low productivity, difficult to prevent impurities from mixing-in the product and expensive to manufacture the production apparatus, the present inventor aims at creation of a new method and apparatus for producing high purity silicon by adopting processes different from the conventional methods. Accordingly, a primary object of the present invention is to provide a new mass-production method which is simple and capable of producing high purity metal silicon at a low cost by using, as starting materials, silicon fluoride not allowing impurities to mixing therein and by obtaining metal silicon directly from the silicon fluoride by applying low-temperature plasma reaction.

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

The purification method for obtaining high purity silicon according to the present invention is featured by generating a plasma in a hydrogen atmosphere containing SiF_4 gas or SiH_4 gas, decomposing SiF_4 or SiH_4 in the plasma and at the same time causing silicon crystal material, preferably silicon crystal particles (Si) passing through the plasma to deposit silicon produced by decomposition of SiF_4 or SiH_4 onto surfaces of the silicon crystal particles.

The high purity silicon production method according to the present invention, instead of obtaining metal silicon through high-temperature reduction of silicon dioxide with carbon as conducted in the prior art, uses gaseous silicon tetrafluoride obtained through reaction of silica with hydrofluoric acid, which fluoride does not allow the reduction of impurities (transition elements other than silicon) and enables the separation of the impurities in solid state without migrating to the silicon tetrafluoride. The silicon fluoride is gaseous at an ordinary temperature and can be easily purified by using a low-temperature compression method, which has an advantage of achieving a certain high purity before applying it as a starting material for the purification process.

According to the present invention, a plasma is generated in a decreased-pressure atmosphere composed of a mixture of silicon tetra fluoride with hydrogen while allowing silicon crystal powder to freely falling through the plasma, and so-called plasma CVD (chemical vapor deposition) reaction

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

occurs between the atmosphere and silicon crystal powder in such a way that silicon decomposed from the silicon tetrafluoride by the plasma is deposited onto the silicon crystal powder surface to homoepitaxially grow as a silicon crystal layer thereon.

The homoepitaxial growth of the silicon crystal occurs on fine particles of seed silicon crystal powder with a very large entire reaction surface uniformly contacting with the reaction gas in the plasma. This ensures smooth and rapid processing with a very large deposition per unit time.

Thus, the silicon crystal powder can quickly grow and be taken out of the reaction system at a stage of growth to a size suitable for use as starting materials, e.g., single-crystals usable for production of silicon wafers.

The method of the present invention can easily obtain high-purity silicon materials having the purity of more than six nines since the material in the form of silicon tetrafluoride may be of high purity and does not allow environmental impurities to mix therein in the process of silicon crystal growth by the plasma CVD method. In addition, as described above, the process can achieve high reaction efficiency and high productivity.

The reaction process uses the plasma CVD reaction in which the reaction gas excited as a plasma has very high activity but the atmosphere in a reaction chamber has a low temperature of about 200°C, thereby the reaction furnace has no need of

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

having specially high heat-resistant structure and the plasma reaction area can be separated at a specified space from the wall surface of the reaction chamber not to allow impurities to mix therein from the surrounding structures.

The reaction process consumes electric energy mainly for generating a plasma and endothermic reaction for decomposing the silicone tetra fluoride. Since this reaction robs the silicon tetra fluoride of fluorine and combines fluorine with hydrogen, the power consumption of the process may be decreased.

On the other hand, hydrogen fluorides produced in the reaction process can be taken out of the reaction system through a closed system during a dry process and reused as starting materials for production of silicon tetrafluorides, realizing the least load to the environment.

Another object of the present invention is to provide a high-purity silicon production apparatus which comprises a rotary reaction chamber of a substantially cylindrical shape with weirs made on its inside wall along the chamber rotation axis, which chamber can be shut off the outside air to control the reaction atmosphere therein and is further provided with a device for supplying gaseous starting material and hydrogen gas, a device for discharging gas produced by reaction, a device for generating a plasma in an area within the reaction chamber, a device for feeding silicon crystal powder into the chamber and a device for taking silicon crystal powder (product) from the chamber, wherein silicon crystal powder supplied into the

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

reaction chamber is carried upward by the weirs with rotation of the reaction chamber and freely falls to pass the plasma area generated with power supply in the reaction chamber so that silicon separated in the plasma may deposit on the surface of silicon crystal powder.

The apparatus can maintain the specified reaction conditions of a plasma reaction area and high reaction efficiency by continuously feeding gaseous starting materials such as silicon tetra fluoride (gas) and hydrogen gas and discharging gaseous reaction products. In the reaction chamber, silicon powder (seed crystals) is transported upward by the weirs with rotation of the reaction chamber so that it may freely fall toward the plasma reaction area generated the chamber. Silicon separated in the plasma area can be deposited directly, without contacting with the chamber wall surface (i.e., without being contaminated with other elements), on the surfaces of the silicon crystal particles falling therein, achieving high efficiency of epitaxial growth of silicon thereon as observed in the semiconductor production process. The weir may be linear, helical, or any other suitable pattern in respect to the rotation axis of the reaction chamber and may have a section suitable for picking up the silicon powder.

In the production apparatus, the plasma is generated in the near center portion of the reaction chamber with the atmosphere maintained under a certain decreased pressure and the silicon crystal powder moves upwards along the chamber wall as the

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

chamber rotates, then freely falls from the top side of the chamber, passes the central plasma area and returns to the bottom of the chamber. Therefore, a silicon crystalline layer homoeopixially deposited on surface of each silicon crystal particle becomes thicker by repeatedly passing through the plasma during the rotation of the reaction chamber. When the high purity silicon layer deposited on the silicon crystal powder has grown to a specified thickness, the reaction chamber is tilted to discharge the silicon product from the opposite end thereof.

In the apparatus, the reaction rate is determined depending upon a feed rate of hydrogen radicals and hence the reaction efficiency may be further improved by providing a separate system for generating hydrogen radicals.

The hydrogen radical generating system may be such that hydrogen radicals are generated by any of known methods, for example, for effectively ionizing hydrogen gas by glow discharging $\text{Ar}+\text{H}_2$ gas or injecting electrons from a hollow cathode electron gun.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a flow diagram depicting processes of a high-purity silicon production method according to the present invention.

Figure 2 is a cross-sectional view of a reaction chamber of the high-purity silicon production method according to the

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

present invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

Figure 1 is a flow diagram of a silicon purifying process of the present invention. In Fig. 1, there is shown a starting material (siliceous sand) 10, a hopper 11, a reaction drum 12, a gas cooler 13-1, an evaporator 13-2, a rotary compressor 14, a tank 15, an expansion tank 16, a surge tank 17, a roughing vacuum pump 18, a pressure control tank 20, a SiF_4 gas bomb 21, a H_2 gas bomb 22, a roughing vacuum pump 23, a plasma reaction device 30, a reactor (reaction chamber) 30-1, fine silicon powder 31, a hopper 32, a vacuum chamber 33, a electron beam generator 34, a polysilicon ingot 35, a turbomolecular pump 40, a Roots pump 41, a gas cooler 42, a tank 43, a rotary compressor 44, an expansion tank 45, a hydrofluoric acid tank 46 and a roughing vacuum pump 47.

In the silicon purification process of the present invention, the starting material (siliceous sand) 10 is loaded from the hopper 11 into the reaction drum 12 in which the silica reacts with hydrogen fluoride to form silicon tetrafluoride (SiF_4 gas). The gasification is prompted by evacuating the reaction drum 12 by using the roughing vacuum pump 18-1. Humidity is removed by using the gas cooler 13-1, the hydrogen fluoride (HF) is liquefied by using the rotary compressor 14 and then the gaseous silicon tetrafluoride is fed to the expansion tank 16 in which the gas is purified from other

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

impurities such as nitrogen gas and then fed and stored in the surge tank 17. In the evaporator 13-2, the gas is heated with hot water to form silicon tetrafluoride gas and fed to the pressure control tank 20 in which it is mixed with silicon tetrafluoride gas fed from the SiF_4 gas bomb 21 until the mixture gas reaches a specified pressure. In the plasma reaction device 30, plasma is applied to the silicon tetrafluoride gas and hydrogen gas to obtain silicon powder by the plasma reaction. In this process, prepared silicon powder 31 is fed from the hopper 36, which is used as seed crystals allowing the rapid homoepitaxial growth of a new silicon layer thereon. Thus, silicon crystal material, e.g. silicon powder of excellent crystal quality can be obtained at a high deposition rate. The gas after the reaction is discharged by the turbomolecular pump 40 and fed through the Roots pump 41 to the gas cooler in which hydrogen fluoride (HF) is liquefied and recovered. The gas is then compressed by the rotary compressor 44 to obtain liquefied tetrafluoride that is then expanded in the expansion tank 45 to separate H_2 gas by vaporization and obtain high purity silicon tetrafluoride (liquid). The liquefied silicon tetrafluoride stored in the expansion tank 45 is fed through a high-pressure line to the surge tank 17 and then reused.

Silicon powder 31 obtained by the present process is loaded from the hopper 32 into the electron-beam melting device (consisting of the vacuum chamber 33 and the electron beam generator 34) by which a high-purity silicon ingot 35 can be

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

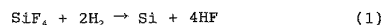
obtained.

Fig. 2 is a schematic cross-sectional view of a reaction chamber (corresponding to the reaction chamber 30-1 as shown in Fig. 1) according to the present invention.

In Fig. 2, there is shown a reaction chamber 50, a coil 51, weirs 52 and a rotation support ring 53. The reaction chamber is driven into rotation by supporting rollers 55. Although an induction type plasma generator is used in the shown embodiment, a capacitor type plasma generator composed of externally disposed electrodes may be also used if the chamber has an enough space therein.

In the reaction chamber 50, high-frequency power from the coil 51 is applied to generate a plasma area 60 in a substantially center portion of a decreased-pressure atmosphere of silicon tetrafluoride gas and hydrogen gas. As shown in Fig. 2, the plasma area is formed in the substantially center portion at a space separated from the wall surface of the reaction chamber. The plasma area is heated by plasma generation heat to a temperature of 200°C to 400°C.

In this area, the starting gaseous material (silicon tetrafluoride) reacts with hydrogen to dissociate silicon according to the following reaction.



This reaction is endothermic but the atmosphere temperature can be maintained at 200°C to 400°C by heat generated by the plasma.

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

During rotation of the reaction chamber, silicon crystal powder 61 loaded into the reaction chamber through one end thereof is pickup by weirs 52 formed on the chamber inner wall and carried to the top position of respective weirs, from which it falls by gravity as shown at 62 and passes the plasma area 60 while dissociated silicon deposits by epitaxy onto the surface of the falling silicon powder. Although a typical weir shape is illustrated, it may be modified to any convex shape suitable for picking up silicon powder.

The atmosphere temperature is relatively low, i.e., its plasma area has a relatively low temperature plasma. However, since very active radicals may be produced in the atmosphere in the state exited by the plasma, the reaction rapidly proceeds and silicon crystal layer effectively deposits and grows on the surface of silicon powder freely falling in the plasma by the well-known effect of the homoepitaxial CVD reaction as adopted for producing semiconductor devices.

This reaction process can be conducted under the conditions of: RF frequency of 13.56MHz, input power of 4KW, gas pressure of 0.1-30 Torr and starting-gas flow rate 0.1-1 l/min (SiF_4) and 0.1-2 l/min (H_2).

In the reaction process, silicon crystal particles freely fall, being uniformly dispersed over the plasma area, thereby silicon produced according to the reaction (1) is evenly swept attaining a high productivity.

The weir system 52 acting as the above-described silicon

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

crystal powder spreading mechanism may be arranged linearly along the rotary axis of the chamber. Alternatively, weirs may be formed helically to smoothly vary the dispersion of silicon powder or it may be of different cross-sectional shape suitable for a specified powder feed rate.

Practical reaction conditions are as follows:

The reaction process can be implemented at a RF frequency of 13.56MHz, input electric power of 4KW, gas pressure of 0.1 to 30 Torr, starting-gas flow rates of 0.1 to 1 l/min (SiF_4) and 0.1 to 2 l/min (H_2).

The seed crystal acting as a nucleus for growing the new crystal thereon was obtained by this process. The depositing rate of fine silicon crystal powder in the process was in the range of 0.5 to 5 g/h.

It is also possible to add SiH_4 as the starting material gas.

Since the present invention does not aim at obtaining a planar polycrystalline layer, fine crystal particles irregularly formed depending upon actual reaction conditions or fine crystal particles separated after production may be allowed and thus deposited particles may be also used as seed crystal particles for growing thereon new crystal layers by the process.

Silicon wafer crushed to fine particles may be also used as seed crystal powder.

The production of silicon and the silicon-forming rate of

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

this reaction is determined depending upon the feed rate of atomic hydrogen or hydrogen radicals. Therefore, when a constant feed rate of SiF_4 gas is preset for forming a silicon crystal on the surface of each silicon particle, the decomposition rate may be determined in accord with a feed rate of hydrogen radicals.

To further improve the production efficiency of the production apparatus, the following method may be adopted to effectively generate hydrogen radicals.

(1) In addition to the existing reaction chamber, a separate reaction chamber is provided for generating hydrogen radicals to be effectively fed to the main reaction chamber.

(2) As widely adopted in the semiconductor manufacturing processes, a hot wire cell method may be used for generating hydrogen radicals by heating a metal filament catalyst (W, Mo, Si) to a temperature of 1500°C to 2000°C .

(3) Electrons are injected into the plasma by using a neutralizer or a hollow cathode to effectively generate hydrogen radicals.

In the above description, SiF_4 is decomposed with hydrogen radicals by using the low-temperature plasma to produce silicon powder. A method for decomposing SiH_4 and rapidly obtaining thin polycrystalline silicon layers usable for manufacturing solar cells by using the heat plasma CVD is well-known. SiF_4 gas (instead of SiH_4) is used as the starting gas and rapidly decomposed by using the heat plasma to obtain fine silicon

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

crystal particles. The deposition conditions are considerably lightened as compared with those required for forming polycrystalline thin layers of uniform thickness and structure. The power consumption may be also saved.

The deposition conditions are the same in principle as those required for forming polycrystalline thin layers. For example, the process can be implemented under the following conditions:

Gas pressure: 100 - 1000 Torr

Electric energy: 10 - 50 KW

Gas components and flow rates:

SiF₄ 0.1 - 10 m³/min.

Ar 50 - 100 m³/min.

H₂ 0.1 - 10 m³/min.

The growing mechanism of thin polycrystalline layers is determined depending upon the feed rate of SiF₄ gas. On the other hand, the deposition rate is 0.3 g/sec at electric energy of 10KW and a SiF₄ feed rate of 0.1 m³/min and it is 5 g/sec at the same electric energy and a SiF₄ feed rate of 1 m³/min. Irrespective of layer forming conditions, powder is allowed to use and therefore the deposition rate can be further increased, for example, to about 150 g/sec at a SiF₄ feed rate of 10 m³/min.

As be apparent from the foregoing, these reaction processes can be implemented commonly in principle. This means that the high-purity silicon production method and apparatus according to the embodiment of the present invention, which has been

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

described with the starting SiF_4 gas, may be also operated with SiH_4 gas (instead of SiF_4 gas) and under the same basic reaction conditions.

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

CLAIMS

1. A high purity silicon production method comprising:
generating plasma in a hydrogen atmosphere containing
SiF₄ gas or SiH₄ gas;

decomposing SiF₄ or SiH₄ in the plasma; and
passing silicon crystal material through the plasma,
wherein silicon produced by decomposition of the SiF₄ or SiH₄
is deposited on the silicon crystal material surface.

2. A high purity silicon production apparatus comprising:
a rotary reaction chamber having a substantially
cylindrical shape and weirs formed on its inside wall along
a rotation axis of the rotary reaction chamber;

a device for controlling a reaction atmosphere by shutting
off the rotary reaction chamber from the outside air;

a device for supplying starting material gas;

a device for supplying hydrogen gas;

a device for discharging reaction product gas;

a device for generating a plasma in an inside area of the
reaction chamber;

a device for feeding silicon crystal material to the
reaction chamber; and

a device for discharging silicon crystal material from the
reaction chamber;

wherein during rotation of the reaction chamber, the
silicon crystal material moves upwards by the weirs and freely

WO 01/87772

PCT/JP01/04052

falls and passes the plasma area generated with power supply in the reaction chamber to deposit silicon decomposed in the plasma onto the silicon crystal material surface.

FIG. 1

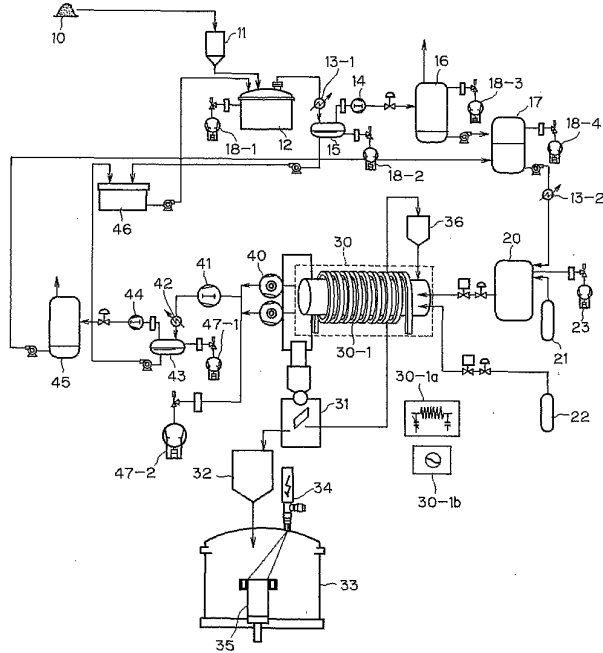
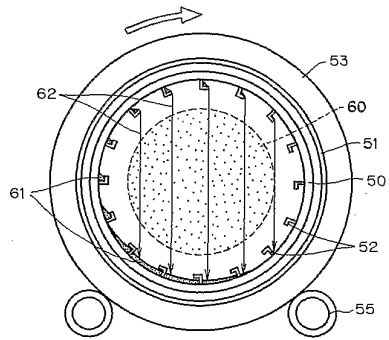



FIG. 2



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP01/04052
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C01B33/029, C01B33/03 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) Int.Cl ⁷ C01B33/00-33/107, C30B29/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Japanese Utility Model Gazette 1926-1996, Japanese Publication of Unexamined Utility Model Applications 1971-2001, Japanese Registered Utility Model Gazette 1994-2001, Japanese Gazette Containing the Utility Model 1996-2001 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L, CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A	US 4377564 A (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH) 22 MARCH 1983 (22.03.83), SEE WHOLE DOCUMENT & JP 56-169118 A SEE WHOLE DOCUMENT J. DUTTA et. al., Clusters to nano-sized powders of silicon grown in a silane plasma In: Proceedings of the SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ATOMICALLY ENGINEERED MATERIALS, 1996, P. 587-593	1 2 1, 2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"G" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 09.08.01	Date of mailing of the international search report 21.08.01	
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer HISAKO TAKASAKI  4G 9830 Telephone No. +81-3-3581-1101 Ext. 3416	

フロントページの続き

(72)発明者 蛸島 武広

北海道札幌市北区北2 4条西4丁目3番1 2号

(72)発明者 森 信行

宮城県古川市沢田字舞台6 6番地 ユーエムケーテクノロジー株式会社内

(72)発明者 山口 文輝

大阪府東大阪市友井2丁目2 5番1 6号

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB05 BB12 GG01 GG03 GG04 GG05 HH04 HH06 LL03
MM01 RR01 RR11 RR25 UU01 UU02

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第1区分
 【発行日】平成17年11月17日(2005.11.17)

【公表番号】特表2004-525841(P2004-525841A)
 【公表日】平成16年8月26日(2004.8.26)
 【年通号数】公開・登録公報2004-033
 【出願番号】特願2001-584175(P2001-584175)
 【国際特許分類第7版】

C 0 1 B 33/029

C 0 1 B 33/03

【F I】

C 0 1 B 33/029

C 0 1 B 33/03

【手続補正書】

【提出日】平成15年9月29日(2003.9.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 S i F₄ガスを含む水素雰囲気中でプラズマを発生させ、該プラズマ中でS i F₄を分解すると共に、分解で生成したシリコン微粉末を該プラズマ中を經由させ、分解によって生成するシリコンを当該シリコン微粉末表面に堆積させることを特徴とする高純度シリコンの製造方法。

【請求項2】 内面に回転軸方向に沿った堰を設けた略円筒形状の回転反応チャンバーを設置し、

該チャンバーを外気と遮断して反応雰囲気を制御する装置を設け、

原料ガスを供給する装置を設け、

水素ガスを供給する装置を設け、

反応生成ガスを排出する装置を設け、

該チャンバー内の領域にプラズマを発生する装置を設け、

さらに該チャンバーにシリコン粉末供給装置及びシリコン粉末の排出装置を設けて、

電力供給により形成したチャンバー内のプラズマ領域に、チャンバーの回転に伴って堰により上方に運ばれたシリコン粉末を自由落下せしめてプラズマ中で分解されたシリコンを該粉末表面に堆積せしめるようにしてなる高純度シリコン製造装置。

【請求項3】 S i F₄ガスを含む水素雰囲気中でプラズマを発生させ、該プラズマ中でS i F₄を分解してシリコンを生成すると共に、種結晶となるシリコン結晶粉末を該プラズマ中を經由させ、S i F₄の分解によって生成するシリコンを前記シリコン結晶粉末表面に堆積させることを特徴とする高純度シリコンの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

発明の開示

本発明者は、これらの精製プロセスが、精製原料となる金属シリコンの還元工程から混

入した不純物の除去が精製工程上大きな負担となっていること、及び生成工程が高温プロセスによっているため処理能力のみが不純物の混入を防止する上で困難を来しており、またこれらの設備コストをも押し上げていることに鑑みて、これらに依らない新たな製造方法及び製造装置を創出することを目指すもので、精製工程の出発原料を不純物の混入しない弗化物とし、低温度のプラズマ反応により弗化物から直接金属シリコンを得ることにより、高純度金属シリコンを容易に且つ低コストで製造する量産手法を確立する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明の高純度シリコン製造方法では、SiF₄ガスを含む水素雰囲気中でプラズマを発生させ、該プラズマ中でSiF₄が分解し、微粉末状のシリコンが生成する。生成したシリコン微粉末がプラズマ中を經由することにより分解によって生成したシリコンがそのシリコン微粉末表面に堆積する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明の高純度シリコン製造方法は、原料硅石から高温の還元反応によって直接金属シリコンを得るのではなく、シリカをフッ酸と反応させてガス状の4弗化シリコンを經由しているため、シリコン以外の遷移金属などの不純物を還元することがなく、これらの不純物は固体状態のまま分離されて4弗化シリコン中に移行しない。また、弗化シリコンは、常温でガス状であり、深冷圧縮法で精製して容易に純度を上げることができるため、生成工程の出発原料として予め高純度の条件を達成することが出来る利点がある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明においては、この4弗化シリコンを水素と混合してなる減圧雰囲気中でプラズマを発生させ、シリコン粉末を落下させてそのプラズマ中を經由させるもので、いわゆるプラズマCVD反応を起こして、プラズマ中で4弗化シリコンから分解されたシリコンがシリコン粉末表面に堆積し成長する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

この成長は、微細なシリコン粉末の表面に堆積するので、全体の反応面積が極めて大きなものとなり、また、プラズマ中で反応ガスと均等に接触できることから、速やかに進行すると共にその単位時間あたりの堆積量は大きなものとなる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

このようにして、シリコン粉末は急速に成長して大きくなるが、取扱い上適宜の大きさとなった段階で系外に排出して、半導体製品製造の出発素材とする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

この方法によると、4弗化シリコンの形態で高純度であり、プラズマCVDによるシリコン生成の過程で周囲から不純物が侵入することがないため、容易に6ナイン以上の高純度素材が得られる。また、上記した様に、反応効率が非常に高く、生産性が良い。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また、本発明の高純度シリコン製造装置は、内面に回転軸方向に沿った堰を設け略円筒形状の回転反応チャンバーを設置し、該チャンバーを外気と遮断して反応雰囲気制御可能とすると共に、原料ガスと水素ガスの供給装置及び反応生成ガス排出装置を設け、該チャンバー内の領域にプラズマを発生する装置を設け、さらに該チャンバーにシリコン粉末供給装置及びシリコン結晶粉末の排出装置を設けて、電力供給により形成したチャンバー内のプラズマ領域に、チャンバーの回転に伴って堰により上方に運ばれたシリコン粉末を該プラズマ領域に自由落下せしめてプラズマ中で分解されたシリコンを該粉末表面に堆積せしめるようにしてなる高純度シリコン製造装置である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

この装置に依れば、4弗化シリコンなどの原料ガス及び水素ガスとガス状反応生成物は連続的に供給排出されるため、プラズマ反応領域を一定の反応条件に保って高い効率を維持することが出来る。シリコン粉末は、上記の堰によりチャンバーの回転に伴ってチャンバー上方に運ばれ、プラズマ反応領域に向けて自由落下されるため、プラズマ領域において分解されたシリコンは壁面などに触れることなく、また、それゆえ汚染されることなくシリコン粉末表面に効率良く堆積する。この堰の形状は、回転軸に沿って直線状でも良いが、螺旋状や適宜のパターン或いは断面形状を粉末を掬い易いものとしてよい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

この装置においては、プラズマは減圧雰囲気に保たれた反応チャンバーの中心部近傍で形成され、シリコン結晶粉末はチャンバーの回転に伴って器壁面に沿って上方に移行され、チャンバー上方から自由落下してチャンバー中心領域のプラズマ中を經由してチャンバ

ー底部に戻る。したがって、シリコン粉末表面には、チャンバーが回転するにつれて繰り返しプラズマ領域を經由して次第に厚く高純度シリコン層が堆積し、所定の堆積量となった段階で、適宜、反応チャンバーをティルトさせることにより反応チャンバー他端から排出される。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 4】

本発明のシリコン精製プロセスにおいては、原料珪砂 1 0 をホッパー 1 1 から反応槽 1 2 に投入し、弗化水素と反応させて 4 弗化シリコン (S i F₄ ガス) とする。この際に荒引きポンプ (真空ポンプ) 1 8 - 1 により反応槽 1 2 を減圧排気することによりガス化を促進する。ガスクーラー 1 3 - 1 を用いて水分を除去し、回転式圧縮機 1 4 で H F を液化した後、4 弗化シリコンガスは膨張タンク 1 6 に送り込まれる。膨張タンクで窒素ガス等の他の不純物ガスを分離して、サージタンク 1 7 に貯蔵される。エバポレーター 1 3 - 2 では温水などで加熱して 4 弗化シリコンガスにされ、圧力調整タンク 2 0 に送られ、S i F₄ ガスポンベ 2 1 の 4 弗化シリコンガスと混合されて圧力を調整される。プラズマ反応装置 3 0 においては、4 弗化シリコンガスと水素ガスにプラズマを印加して、プラズマ反応によりシリコン粉末を得る。このプロセスでは予め得られた結晶性の高いシリコン粉末 3 1 をホッパー 3 6 から供給することにより、これを種結晶として用いてホモエピタキシャル成長を行うことにより高速でかつ結晶性に優れたシリコン粉末を得ることが可能となる。反応後のガスは、ターボ分子ポンプ 4 0 により排気されて、ルーツポンプ 4 1 を通過してガスクーラー 4 2 により H F が液化回収され、次いで回転圧縮機 4 4 により圧縮されて 4 弗化シリコンガスを液化し、次の膨張タンク 4 5 で H₂ ガスを気化分離して、高純度な 4 弗化シリコン (液体) を得る。膨張タンク中に蓄えられた 4 弗化シリコンは高圧ラインを經由してサージタンク 1 7 に送出され、再利用される。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 3】

このシリコン結晶粉末を撒布する機構としての堰 5 2 は、チャンバーの回転軸に沿って直線状に設けても良いが、螺旋状に形成して、回転につれて粉末の撒布される度合いが滑らかに変化するように堰の断面形状を変えて調整することが出来る。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 5】

エピタキシャルシリコン結晶生成の核となる種結晶は、このプロセスで得られた S i 粉末を用いた。このプロセスによるシリコン微粉末結晶の堆積速度は、0 . 5 ~ 5 g / h であった。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 3 6 】

本発明においては、平面的な多結晶膜を得ることが目的ではないから、反応条件によっては不規則に形成されたり、あるいは生成した結晶が分離して微粉状となっても支障はなく、さらにこのようにして形成された微粉状の堆積物はそれ自体を種結晶として利用することもできる。

【 手 続 補 正 1 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 4 0

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 4 0 】

以上の説明では、ガス圧力の低い低温プラズマを用いて SiF_4 を水素ラジカルで分解して、 Si 粉末を得ているが、ガス圧力を高めた条件下でも Si 粉末微結晶を得ることが出来ることを確認している。ガス圧力を高くすると温度が高くなるので SiF_4 が高温になり、熱的作用によって SiF_4 の分解が促進されることがわかった。

【 手 続 補 正 1 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 4 1

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 4 1 】

例えば次のような条件で実施することができる。

ガス圧力：100～1000 Torr

電力：10～50 KW

ガス組成及び流量：	SiF_4	0.1～10 m^3/min
	Ar	50～100 m^3/min
	H_2	0.1～10 m^3/min

成長メカニズムは、 SiF_4 供給律速であるが、堆積速度は、投入電力10 KWで SiF_4 流量が0.1 m^3/min の場合0.3 g/sec, 同じく1 m^3/min の場合、5 g/sec 程度である。

【 手 続 補 正 1 8 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 4 2

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 4 2 】

また、以上の説明で明らかのように、ありふれた物質の珪砂を原料として得られる SiF_4 ガスを出発原料として低コストで高純度の Si の製造が可能である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2004-525841(P2004-525841A)

【公表日】平成16年8月26日(2004.8.26)

【年通号数】公開・登録公報2004-033

【出願番号】特願2001-584175(P2001-584175)

【国際特許分類第7版】

C 0 1 B 33/029

C 0 1 B 33/03

【F I】

C 0 1 B 33/029

C 0 1 B 33/03

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月24日(2004.6.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】手続補正書

【補正対象項目名】手続補正19

【補正方法】削除

【補正の内容】