

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010年3月4日(04.03.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/024310 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/037 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064918

(22) 国際出願日: 2009年8月27日(27.08.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-221693 2008年8月29日(29.08.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 素行 (YAMADA Motoyuki) [JP/JP]; 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司(KOJIMA Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

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

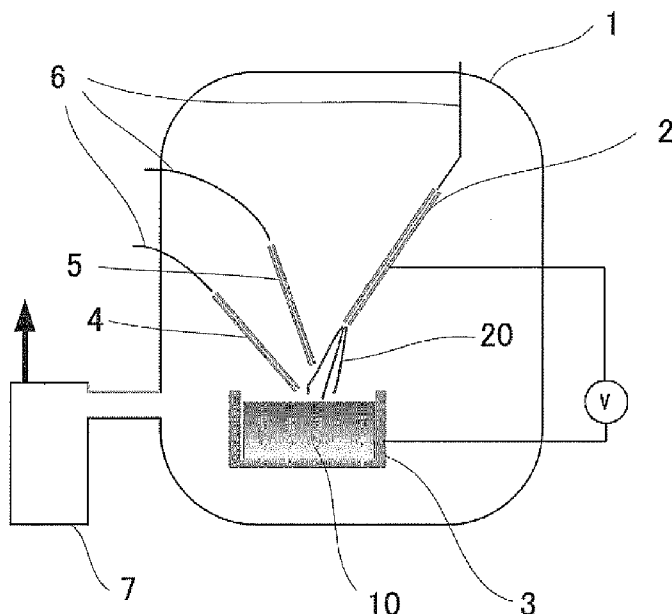
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING SILICON

(54) 発明の名称: 珪素の精製方法

[図1]



(57) Abstract: A method for purifying silicon, which is characterized in that a silicon containing impurities is melted by a plasma flame in a reduced pressure atmosphere and then an oxidizing gas is sprayed onto the thus-obtained silicon melt, so that the impurities are removed therefrom. The method can remove impurities, particularly boron and phosphorus from silicon more efficiently at lower cost when compared with conventional methods for purifying silicon.

(57) 要約: 不純物を含む珪素を減圧雰囲気下でプラズマ炎により溶融した後、この溶融珪素に酸化性ガスを吹き付けることで上記不純物を除去することを特徴とする珪素の精製方法。本発明によれば、従来の珪素の精製方法に比べ、珪素中の不純物、特に硼素とリンを安価に効率良く除去することができる。

WO 2010/024310 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：珪素の精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、工業的に生産される珪素（シリコン）の高純度化方法に関し、特に、太陽電池用として有用な珪素の精製方法に関する。

背景技術

[0002] 炭酸ガスを排出する化石エネルギーが地球温暖化を促進するとして、化石エネルギーに代替するエネルギーが種々提案され、実用化されている。そのなかでも、太陽光発電は、地球上に遍く分布するエネルギーによって作り出されること、比較的小規模の設備でも可能であること、実用化の歴史が長いことなどから、年々その設備発電量が増加している。

[0003] 太陽光発電には種々の方法があるが、なかでもシリコンウェハーを使用して電池セルを形成した太陽電池は、最も普及している太陽光発電法である。この太陽電池用シリコンウェハーに使用する珪素の不純物成分の濃度は、半導体用の珪素ほどの低い不純物濃度レベルまでは必要とされない。即ち、半導体用珪素は、不純物を極力低レベルとすることがよいとされ、その必要純度が99.99999999%（10N）とされるのに対し、太陽電池用の珪素には、99.999%（5N）ないし99.9999%（6N）純度が必要とされる。

[0004] 従来、太陽電池用珪素をこの不純物レベルとするために、その原料には半導体用の99.99999999%（10N）純度品に加え、半導体珪素製造工程中で不純物濃縮や異物付着品として廃棄されるいわゆるオフグレード品を再処理又は精製した珪素が使用されてきた。このように太陽電池用珪素は、半導体用の珪素又はその派生品が原料であることから、その流通量は半導体産業の盛衰の影響を受けてしまい、太陽電池用珪素の需要に対応できないことがしばしば起こる状態となっていた。このため、工業的に十分な製造量を持つ金属珪素の純度を向上させて、太陽電池用の珪素として使用するこ

とが検討されてきた。

- [0005] ところで、金属珪素の主な不純物は、鉄、アルミニウム、カルシウム、チタンなどの金属元素と、ドーパントとして作用する硼素、リンなどの非金属元素である。このうち、金属元素は、珪素との凝固分配係数が非常に小さく、例えば金属珪素中に不純物成分として最も多量に存在することが多い鉄の凝固分配係数は、たかだか 8×10^{-6} である。従って、凝固開始時の固体珪素中には鉄濃度が低く、凝固中期から末期にかけて固体珪素中の鉄濃度が徐々に増加することとなる。この凝固偏析現象を利用して所望の鉄濃度の部分を鑄造塊より選択すれば、低鉄濃度の珪素が得られる。鉄以外の不純物金属元素についても同様の方法で低不純物濃度珪素が得られる。
- [0006] しかし、硼素は、珪素中でドーパント物質として作用するので、太陽電池用の珪素中濃度については濃度制御すべき物質であるにもかかわらず、凝固分配係数が0.8と1に近く、この凝固偏析現象ではほとんど偏析しない。また、同じドーパント物質のリンについても凝固分配係数が0.35と十分小さい数字ではないので、硼素と同様に、凝固偏析現象だけでは偏析による分離精製を十分に達成することはできない。このため、硼素及びリンを凝固偏析以外の方法で除去すべく種々の方法が提案されている。
- [0007] 例えば、特許文献1（特開平04-193706号公報）では、硼素（B）、炭素（C）、リン（P）、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）等の不純物元素を含む珪素を、底部にガス吹き込み羽口を有するシリカを主成分とする容器内で溶融し、この羽口からアルゴン（Ar）、ヘリウム（He）又はこれらの混合ガスを吹き込む珪素の精製方法が提案されている。
- [0008] 特許文献2（特開平05-330815号公報）は、太陽電池等に用いる珪素を製造する際に、特に不純物として含まれるBを有効に除去する方法として、底部にガス吹き込み羽口を有する容器内で珪素を溶融状態に保持し、この羽口からAr、水素（H₂）あるいはこれらの混合ガスに、窒素（N₂）を1容量%以下混合させて吹き込む珪素の精製方法を開示している。
- [0009] 特許文献3（特開2003-238138号公報）に記載の方法は、二酸

化珪素（ SiO_2 ）及び酸化カルシウム（ CaO ）の混合物と珪素との融液に、不活性ガス、水蒸気、一酸化炭素の少なくとも１種類以上のガスを供給することで、不純物が効率良く除去できるとされている。

[0010] 特許文献４（特表２００４－５３５３５４号公報）には、中純度の珪素を製造する方法が開示されており、この方法は以下の工程を含んでいる。即ち、硼素含有率が低い珪素を、サブマージーク電気炉でのシリカの炭素熱還元によって精錬する工程、酸素又は塩素で液体珪素を精錬する工程、中性ガスを注入して、１０～１００Paの減圧下で精錬された珪素を処理する工程、及び分離凝固工程。

[0011] しかし、これら特許文献１～４の技術は、どれも溶融した珪素中にガスを吹き込むなどの大がかりな設備になってしまうという問題点があった。

[0012] また、特許文献５（特表２００４－５３７４９１号公報）には、特に太陽電池セルの製造のための珪素を精製する方法が開示されており、高温るつぼを備えた電気炉で、中性雰囲気下で精錬珪素を再溶融する工程、プラズマ下での精錬を実現するために、高温るつぼを備えた電気炉内に溶融珪素を移送する工程、アルゴンと、塩素、フッ素、塩化水素（ HCl ）及びフッ化水素（ HF ）の少なくとも１種の気体との混合物をプラズマ発生気体として、このプラズマ下で精錬する工程、分離凝固させる鑄造鑄型内へ制御雰囲気下で鑄込みを行う工程等により、硼素やリンの低減を達成し、太陽電池用のセル用の珪素を製造するとされるが、減圧雰囲気での精錬については言及されていない。

[0013] 特許文献６（特開平０５－２６２５１２号公報）には、珪素表面に熱プラズマを照射すると共に、プラズマガスに水蒸気及び塩化水素を添加する技術が提案されているが、雰囲気を減圧にする技術については全く触れられていない。

[0014] 特許文献７（特開平０６－２２７８０８号公報）では、金属珪素を非酸化性雰囲気下で溶融し、１０Pa以下の減圧雰囲気に保つ技術が開示されているが、加熱の方法や硼素を除去することについては全く開示がない。

[0015] 特許文献8（特開平04-228414号公報）には、プラズマジェット流の不活性ガスに水蒸気を0.1～10%添加したガスを、熔融珪素溶湯面に吹き付けることで、特に、ボロン及び炭素を除去する方法が提案されており、処理雰囲気は、SiO₂としての珪素のロスを過大にしない $1 \times 10^{-3} \sim 1$ a t mの範囲が望ましいことが開示されている。このプラズマは、一般的なアーク放電によるプラズマであるので、その作動雰囲気圧力には制約があり、上記 $1 \times 10^{-3} \sim 1$ a t mの範囲の雰囲気より低い圧力ではプラズマが発生しないか、発生しても不安定となって作業上問題があった。また、特許文献8では、リンの精製については全く想定されていなかった。

[0016] 特許文献9（特開2007-51047号公報）には、電子ビームを用いて、蒸気圧が珪素より高い不純物を熔融珪素から除去する工程と、蒸気圧が珪素より低いか同程度の不純物と反応し、蒸発可能な化合物を生成させる化合物生成物質をチャンバー内に導入して化合物を生成し、これを蒸発除去する工程を含む技術が開示されている。この技術では、加熱源に電子ビーム、特に冷陰極グロー放電型の電子ビームを使用するとされる。しかし、電子ビームは、高真空雰囲気ではビームのエネルギーがそのまま被加熱物体に印加されるが、低真空度とされる $1 \sim 100$ P aの真空度では、ビーム電子が被加熱物体に衝突する前に雰囲気ガス分子と衝突してしまうので、電子ビームのエネルギーの多くが無駄となり、被加熱物体を加熱するエネルギーはわずかとなるという欠点がある。

このように、これまでに金属珪素から、硼素、リン等の不純物を効率良く除去できる珪素の精製方法は報告されていない。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：特開平04-193706号公報

特許文献2：特開平05-330815号公報

特許文献3：特開2003-238138号公報

特許文献4：特表2004-535354号公報

特許文献5：特表2004-537491号公報

特許文献6：特開平05-262512号公報

特許文献7：特開平06-227808号公報

特許文献8：特開平04-228414号公報

特許文献9：特開2007-51047号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0018] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、金属珪素中に不純物として含まれる硼素、リン等の含有量を効率良く低減することのできる珪素の精製方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0019] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、不純物を含む珪素を減圧雰囲気下でプラズマ炎により加熱・熔融した後、これに酸化性ガスを吹き付けることで、熔融珪素中の不純物、特に硼素が酸化性ガスと反応して形成された酸化物を蒸発除去し、併せて珪素中のリンも蒸発除去できるため、硼素とリンを同時に、効率良く除去できることを見出し、本発明をなすに至った。

- [0020] 即ち、本発明は、下記の珪素の精製方法を提供する。

〔1〕 不純物を含む珪素を減圧雰囲気下でプラズマ炎により熔融した後、この熔融珪素に酸化性ガスを吹き付けることで上記不純物を除去することを特徴とする珪素の精製方法。

〔2〕 減圧雰囲気が0.1～200Paである〔1〕記載の精製方法。

〔3〕 プラズマ炎がホロカソード型プラズマ源から発せられる〔1〕又は〔2〕記載の精製方法。

〔4〕 酸化性ガスの供給をプラズマガスと混合して行う〔1〕乃至〔3〕のいずれかに記載の精製方法。

〔5〕 酸化性ガスの濃度が1～40体積%である〔1〕乃至〔4〕のいずれかに記載の精製方法。

〔６〕 酸化性ガスが、酸素、オゾン、水蒸気、二酸化炭素、酸化窒素、塩素、塩化水素、四塩化炭素及び臭素から選ばれるガスである〔１〕乃至〔５〕のいずれかに記載の精製方法。

〔７〕 不純物が硼素及び／又はリンである〔１〕乃至〔６〕のいずれかに記載の精製方法。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、従来の珪素の精製方法に比べ、珪素中の不純物、特に硼素とリンを安価に効率良く除去することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明で用いるホロカソードプラズマ装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明に係る珪素の精製方法の一実施形態について、図面を参照しながら説明するが、本発明は、下記構成に制限されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変更して差し支えない。

[0024] 図１は、本発明に使用されるホロカソードプラズマ装置の一例を示す概略図である。このホロカソードプラズマ装置は、チャンバー１内に、微細孔（筒状の空洞）を有する導電性耐熱材料製の陰極（ホロカソード：h o l l o w c h t h o d e）２と、対向する陽極とを備える。陽極としては、通常、熔融物の受器であるるつぼ３、或いは熔融物である珪素１０が用いられる。チャンバー１内には、更に、酸化性ガス導入ノズル４，５が設置されており、微細孔（ホロカソード）２及び酸化性ガス導入ノズル４，５には、それぞれガス導入管６が接続されている。ここで、ノズル４は、その先端から噴出する酸化性ガスが珪素１０に直接噴射されるように配設され、ノズル５は、その先端から噴出する酸化性ガスが陰極２からのプラズマガスに向けて噴射されるように配設されている。

[0025] このホロカソードプラズマ装置では、ガス導入管６から微細孔（ホロカソード）２中にアルゴン等のプラズマガスとなるガスを導入しつつ、陰極（ホロカソード）と陽極間に電圧を印加してプラズマを発生させる。プラズマ発

生中、ホロカソード2は、プラズマの熱或いは通過電流で赤熱しており、このカソードから熱電子が放出されるが、この熱電子がカソードの細孔を通過するアルゴン等のガスをプラズマ化することでプラズマ炎20が形成される。また、チャンバー1には、真空排気装置7が接続されており、この真空排気装置7にて適度に減圧してから陰極と陽極を接触させてアークを発生させることでプラズマを点火させる。なお、ノズル4, 5はいずれか一方を配設しても、両方を配設してもよく、またホロカソードから酸化性ガスを導入する場合には、ノズル4, 5は省略しうる。

[0026] プラズマガスは、ホロカソード中を通過した後、チャンバー中に放出されることになるが、ホロカソードは微細な孔（筒状の空洞）を有しており、プラズマはその孔を相当量のガス量で通過するので、細孔内の内圧はプラズマを維持できる圧力である。プラズマガスはチャンバー中に放出されるが、チャンバーの容量と、接続された真空排気装置の能力とのバランスによって、チャンバー内は減圧雰囲気となる。このために安定した熱プラズマが減圧雰囲気においても維持できる。

[0027] 本発明では、まず精製する金属珪素をチャンバー1内のるつぼ3中に置く。るつぼ3は、熔融珪素10と接触させることや、陽極として電気導通することなどから、耐熱性の導電材料である炭素や、水冷された金属材料などが主に使用される。また、本発明で使用する珪素は、通常、金属珪素と言われている純度98～99.5%程度の珪素で、主要不純物元素として、鉄、アルミニウム、カルシウム、チタンなどを10～5,000ppm程度含有し、更に珪素中ではドーパントとなる硼素を2～20ppm程度、リンを5～50ppm程度含有する工業的に生産されているものを用いることができる。なお、不純物濃度は、ICP-AES法（高周波プラズマ発光分光分析法）等により測定することができる。

[0028] チャンバー1内は、これに接続された真空排気装置7で減圧する。 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-8}$ Pa程度の十分な減圧状態となったら、陰極と陽極間に電圧を印加し、その状態で両極を接触或いは接近することによりアークが発生す

る。印加電圧は、5～50V、特に15～35Vが好ましい。電圧が低すぎるとプラズマが発生しなかったり、プラズマが不安定となったりする場合があります、高すぎると電極の消耗が早くなる場合がある。

[0029] 本発明で用いられるホロカソード電極材には、耐熱性、耐食性、化学的安定性等が要求されるが、酸化性ガスの種類に応じてタングステン、モリブデン、タンタル、炭素などの耐熱材料や、イリジウム、ロジウムなどの耐熱性と耐食性、化学的安定性を具備した材料が用いられる。更にはこれらの材料を複合したものやラミネート構造なども選択肢として挙げられる。

[0030] また、プラズマガスとしては、主として単原子ガスであるアルゴンやヘリウムが好ましく、コストの点からアルゴンが通常使用される。

[0031] 熱プラズマは、ホロカソード陰極と、陽極であるるつぼ或いはその中にセットした珪素間で発生するが、プラズマの発生位置は、陰極に対するるつぼ或いは珪素との位置関係を調整することで移動でき、実際の設備では、るつぼ位置を可変とする構造よりも、陰極を動かせる構造とする方が実用的である。

[0032] るつぼ中の珪素は、この熱プラズマにより溶融する。溶融は、プラズマが直接照射されている部分と、その周囲を中心に開始される。溶融開始後は、珪素のサイズ、量と共に、るつぼの特性にも影響される。即ち、るつぼとして水冷銅を使用した場合は、加熱の熱量が水冷銅によって積極的に奪われるために、溶融範囲を広げる場合は、積極的に陰極を移動させてプラズマの照射位置を変化させる必要があるが、カーボンなどの耐熱性材料製のるつぼにて溶解する場合は、水冷銅よりも奪熱が進みにくいので溶解範囲が広くなる傾向にある。

[0033] プラズマの照射時間（溶融時間）は、珪素が完全に溶融するよう上記条件下で適宜調整される。

[0034] 珪素が溶融したら、チャンバー内に酸化性ガスを導入する。酸化性ガスの導入方法は、チャンバー内のノズルから溶融珪素に噴射する方法（図1中の4）や、プラズマガスに噴射する方法（図1中の5）をとることができ、カ

ソード電極に直接酸化性ガスを導入する（図 1 中の 2）こともできる。カソード電極に直接酸化性ガスを導入する方法は、高温のプラズマ炎による加熱と酸化性ガスの供給が同一位置で可能であるとの利点を持つ。

[0035] 酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、水蒸気、二酸化炭素、酸化窒素などの酸素含有ガスで、高温雰囲気中で酸素放出体となるものや、塩化水素、塩素、臭素、四塩化炭素などのハロゲン含有ガスで、高温ではハロゲン放出体となるものなどが挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上のガスが使用できる。なかでも酸素ガスと水蒸気ガスは、安価なこと、毒性が無いこと、活性に富んでいることなどから本発明方法の実施には好ましいガスである。

[0036] 酸化性ガスの量は、プラズマガスの量と真空排気装置の能力との相互関係や、硼素やリンの除去能力の設定状態で決定するものである。また、硼素やリンの除去が効率的に実施できることなどのために、チャンバー内のガス流の方向や線速を制御する方法として、酸化性ガスを窒素、アルゴン等の不活性ガスと混合供給してもよい。

[0037] カソード陰極に直接酸化性ガスを導入する際は、プラズマガスに混合する酸化性ガスの濃度が高いとプラズマが消滅してしまうことがあるので、その濃度は 1 ～ 40 体積%、特に 5 ～ 15 体積%であることが好ましい。

[0038] チャンバー内圧は、これに導入されるガスと、真空排気装置への排気ガスとのバランスで決定される減圧度となるが、本方法による熱プラズマが安定して効率良く発生する 0.1 ～ 200 Pa、特に 5 ～ 150 Pa になるように調節するのがよい。チャンバー内圧が 200 Pa より高いと、ホロカソードプラズマは立ち消えてしまう場合があり、0.1 より低いとプラズマではなくアーク放電が支配的となるものの、硼素除去に関与する酸化性ガスの供給量を十分取れなくなり、硼素とリンの除去が達成できなくなるおそれがある。

[0039] 珪素中の硼素は、酸化性ガスにより酸化される。この酸化物は、珪素溶融温度（1,410℃）での蒸気圧が高いことから硼素は酸化物として蒸発除去されると推測できる。一方、珪素中のリンは、酸化性ガスで蒸発が促進さ

れるような化合物を形成することはないが、リン単体としての蒸気圧は珪素に比較して十分高く、リンの蒸気圧が大気圧になる温度は黒リンで453℃といわれているほどである。従って、珪素が溶融することだけで、溶融珪素中のリンの濃度は徐々に低減するが、本発明においては、溶融雰囲気圧力が0.1～200Paと減圧雰囲気であるので、リンの除去速度は大気圧よりも速くなる。

[0040] 本発明で用いるホロカソードプラズマは、それ自体の温度が数千～数万℃程度の高温であり、そのプラズマ炎と直接接触する部分の溶融珪素も部分的に高温状態（1,800～2,200℃程度）となる。これが通常の抵抗加熱や誘導加熱によって溶融している珪素（通常、1,500～1,700℃程度）と最も異なる点であり、本発明においては、硼素もリンも蒸発除去できるので、この高温部分が存在することで、硼素とリンの除去が高効率で有効に作用する。

[0041] 本発明によれば、減圧酸化雰囲気中で溶融した珪素中の硼素とリンは、溶融時間の経過と共に徐々に除去され、所望の濃度に低下してから溶解処理を終了する。溶融は、溶融初期から終了までをバッチ処理として同じるつぼ内で一度に処理してもよいし、るつぼを2つ以上用意して多段のるつぼとして、精製の進行に従って溶融珪素を順次移動して精製効率を上げるなど、種々の精製方法をとることができる。

[0042] 本発明においては、硼素とリンの除去は、それぞれ異なる技術要素によって除去するが、この除去のタイミングは、硼素の除去とリンの除去が同時に起こるものであるものの、珪素中の硼素及びリンの濃度や除去条件に関する真空度、酸化性ガス濃度、溶融温度などに依存してその除去速度は必ずしも硼素除去とリン除去は等速ではない。従って、除去対象物質が主に硼素であるか、リンであるか、その両方であるかによって適宜除去条件を変更するのがよい。

[0043] 本発明においては、精製すべき珪素が不純物として硼素を2～20ppm及び／又はリンを5～50ppm含有するものである場合、温度等において

適切な精製条件下で精製を行えば、それぞれの初期含有量の $1/30 \sim 1/2$ 程度、特に $1/20 \sim 1/5$ 程度まで低減させることができる。

本発明によれば、金属珪素中の不純物、特に硼素とリンを低減した精製珪素を得ることができるが、本発明の精製方法を実施する前又は実施後得られる金属珪素に、一方向凝固等の公知の精製方法を行うことで、硼素、リン以外の金属不純物等を除去し、太陽電池、スパッタリングターゲット材、二次電池活物質、熱電材料用珪素、セラミック原料、ガラス原料など高純度が要求される珪素材料用として好適な金属珪素を得ることができる。

実施例

[0044] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例において、不純物濃度の測定は、ICP-AES法（（株）Perkin Elmer製）により行った。

[0045] [実施例 1]

ホロカソードプラズマ発生装置のチャンバー内にある水冷された銅製の容器中に、硼素を 10 ppm 、リンを 20 ppm 含有する金属珪素 20 g を入れ、チャンバーを真空脱排気装置にて 0.1 Pa 以下まで脱気した。チャンバー内のホロカソード電極と銅製容器間に直流 40 V の電位差をつけ、両者を接近させるとアークが発生したので直ぐにホロカソードにアルゴンを 100 cc/min 通気しながら両電極の距離を遠ざけながら電極を珪素上方に移動することで電極と珪素間にプラズマが発生し、そのプラズマ炎によって珪素が溶解し始めた。この状態で電極を移動させることで珪素を全面溶解させた。このときのチャンバー内圧は 10 Pa だった。

[0046] ホロカソードに導入しているアルゴンに水蒸気 15 cc/min を添加しながらプラズマの照射を 30 分継続した。チャンバー内圧は変動したものの最終的には 8 Pa であった。プラズマ照射終了後、この珪素を分析したところ、硼素濃度は 0.8 ppm で、リン濃度は 1.2 ppm に低下していた。

[0047] [実施例 2]

実施例 1 と同じ金属珪素を用い、実施例 1 の装置で、酸化性ガス導入ノズルを別個に設け、そのノズルの向きはプラズマ炎と溶融珪素が接触する部位に向かっている様にした。実施例 1 と同様に珪素を溶融したが、プラズマガスは 50 cc/min とした。

酸化性ガス導入ノズルよりアルゴン 50 cc/min と水蒸気 50 cc/min の混合ガスを導入し、ノズルの方向を調節してプラズマ炎と溶融珪素との接触位置にこの酸化性ガスが当たる様にした状態で 30 分溶融を続けた。チャンバー内圧は最終的に 12 Pa であった。

プラズマ照射後、この珪素を分析したところ、硼素濃度は 1.2 ppm で、リン濃度は 1.8 ppm であり、酸化性ガスをホロカソードに導入する方法の方が硼素とリンの除去には効果的であることがわかった。

[0048] [実施例 3]

実施例 1 と同じ金属珪素を用い、実施例 1 の装置・方法でプラズマを発生させ、珪素を溶融した。ホロカソードにはアルゴン 10 cc/min と水蒸気 2 cc/min を導入し、酸化雰囲気中のプラズマ炎として 30 分間の溶解を行った。チャンバーの圧力は 0.8 Pa であった。

プラズマ照射終了後、この珪素を分析したところ、硼素濃度は 5 ppm で、リン濃度は 0.8 ppm に低下しており、除去条件の選択で除去する元素を選択できることがわかった。

[0049] [比較例 1]

実施例 1 と同じ金属珪素を用い、実施例 1 の装置・方法でプラズマを発生させ、珪素を溶解した。珪素が全量溶解したところでホロカソードにプラズマガスであるアルゴン 100 cc/min だけを導入した。チャンバーの圧力は 9 Pa であった。

この溶解を 30 分間続けたのちに通電を終了した。溶解した珪素を分析したところ、硼素濃度は 11 ppm 、リン濃度は 1.0 ppm となり、リンの除去は達成されたが硼素の除去は確認できなかった。

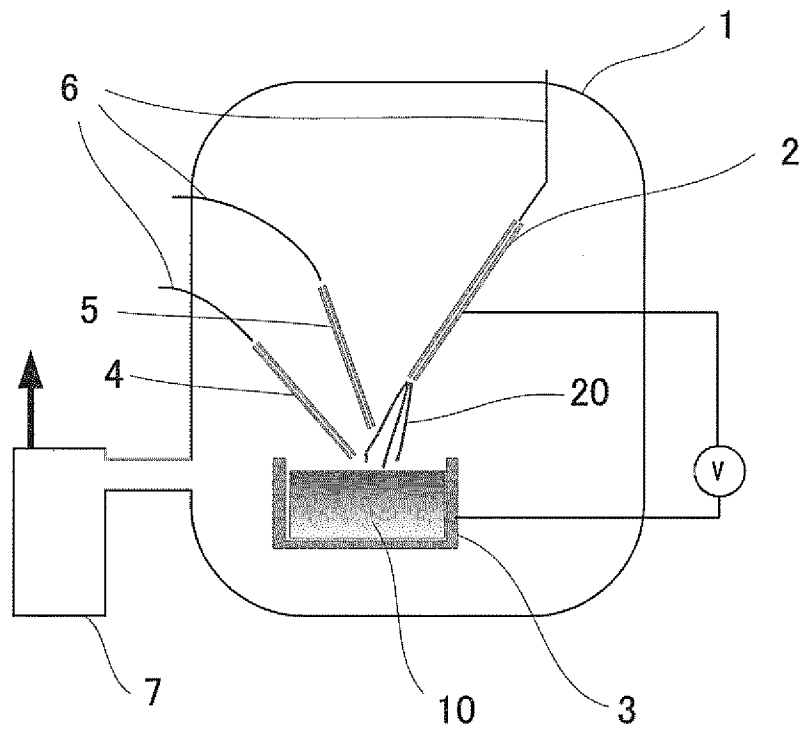
符号の説明

- [0050]
- 1 チャンバー
 - 2 ホロカソード
 - 3 るつぼ
 - 4 酸化性ガス導入ノズル
 - 5 酸化性ガス導入ノズル
 - 6 ガス導入管
 - 7 真空排気装置
- 10 溶融珪素
- 20 プラズマ炎

請求の範囲

- [請求項1] 不純物を含む珪素を減圧雰囲気下でプラズマ炎により熔融した後、この熔融珪素に酸化性ガスを吹き付けることで上記不純物を除去することを特徴とする珪素の精製方法。
- [請求項2] 減圧雰囲気が0.1～200Paである請求項1記載の精製方法。
- [請求項3] プラズマ炎がホロカソード型プラズマ源から発せられる請求項1又は2記載の精製方法。
- [請求項4] 酸化性ガスの供給をプラズマガスと混合して行う請求項1乃至3のいずれか1項記載の精製方法。
- [請求項5] 酸化性ガスの濃度が1～40体積%である請求項1乃至4のいずれか1項記載の精製方法。
- [請求項6] 酸化性ガスが、酸素、オゾン、水蒸気、二酸化炭素、酸化窒素、塩素、塩化水素、四塩化炭素及び臭素から選ばれるガスである請求項1乃至5のいずれか1項記載の精製方法。
- [請求項7] 不純物が硼素及び／又はリンである請求項1乃至6のいずれか1項記載の精製方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/037(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/00-33/193

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-526171 A (Centre National de la Recherche Scientifique), 18 December 2001 (18.12.2001), claims 1, 3, 4, 8, 9; page 7, lines 15 to 17 & EP 1042224 A1 & WO 1999/032402 A1	1-7
Y	JP 7-267624 A (Kawasaki Steel Corp.), 17 October 1995 (17.10.1995), paragraph [0014]; fig. 1 (Family: none)	1-7
Y	JP 4-228414 A (Kawasaki Steel Corp.), 18 August 1992 (18.08.1992), claims 1, 2; column 4, lines 24 to 29 & US 5182091 A & EP 459421 A1	1-7



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

06 November, 2009 (06.11.09)

Date of mailing of the international search report

17 November, 2009 (17.11.09)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064918

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-130009 A (Kawasaki Steel Corp.), 01 May 1992 (01.05.1992), claims 1, 2; page 3, lower left column, lines 4 to 7 & US 5510095 A & EP 477784 A1	1-7
A	JP 5-262512 A (Kawasaki Steel Corp.), 12 October 1993 (12.10.1993), claim 1; column 4, lines 7 to 9 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B33/037 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B33/00-33/193

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-526171 A (サントル ナスィオナル デ ラ ルシエルシェ スィア ンディフィーク) 2001.12.18, 請求項1, 3, 4, 8, 9, 第7頁第15行-第17 行 & EP 1042224 A1 & WO 1999/032402 A1	1-7
Y	JP 7-267624 A (川崎製鉄株式会社) 1995.10.17, 【0014】, 図1 (ファミリ ーなし)	1-7
Y	JP 4-228414 A (川崎製鉄株式会社) 1992.08.18, 請求項1, 2, 第4欄第 24行-第29行 & US 5182091 A & EP 459421 A1	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西山 義之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 1 2 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4-130009 A (川崎製鉄株式会社) 1992.05.01, 請求項1, 2, 第3頁左 下欄第4行－第7行 & US 5510095 A & EP 477784 A1	1－7
A	JP 5-262512 A (川崎製鉄株式会社) 1993.10.12, 請求項1, 第4欄第7行 －第9行 (ファミリーなし)	1－7