

(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
2009年12月23日(23.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/154232 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/039 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
C01B 33/029 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/061039
- (22) 国際出願日: 2009年6月17日(17.06.2009)
- (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 2008-159567 2008年6月18日(18.06.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP). シャープ株式会社(SHARP KABUSHI-KI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大参 宏昌(OHMI, Hiromasa). 安武 潔(YASU-

TAKE, Kiyoshi). 中濱 康治(NAKAHAMA, Yasuji). 船木 毅(FUNAKI, Takeshi).

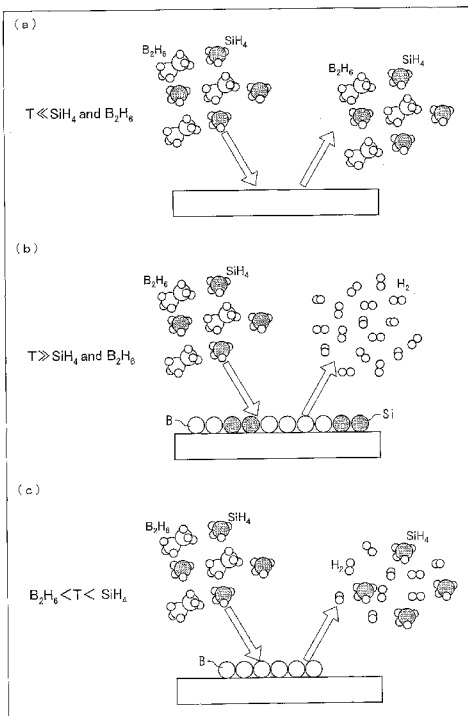
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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,

[続葉有]

(54) Title: SI PURIFICATION METHOD, SI PURIFICATION DEVICE AND PURIFIED SI FILM FORMATION DEVICE

(54) 発明の名称: S i 精製方法、S i 精製装置及びS i 精製膜製造装置

[図1]



(57) Abstract: A Si purification method comprises a process to cause a chemical reaction between low-purity Si and atomic hydrogen to produce a hydrogenated gas population containing hydrogenated B₂H₆ gas made from the boron (B) that is to be removed and hydrogenated SiH₄ gas made from Si, and a process to cause the hydrogenated gas population to collide with a heated object surface, the temperature of which is controlled in the range above the temperature at which the hydrogenated B₂H₆ gas made from the boron (B) that is to be removed decomposes and below the temperature at which the hydrogenated SiH₄ gas made from Si decomposes, whereby the boron (B) that is to be removed is fixed on the heated object surface and is removed from the hydrogen gas population and high-purity Si of higher purity than the low-purity Si is obtained, and thereby low-purity Si can be efficiently purified to high-purity Si to produce photovoltaic cell-grade Si from metal-grade Si.

(57) 要約: S i 精製方法は、低純度S i を原子状水素と化学反応させることにより、除去したいボロン(B)からなる水素化ガスB₂H₆とS i からなる水素化ガスS i H₄を含む水素化ガス母集団を生成する工程と、水素化ガス母集団を、除去したいボロン(B)からなる水素化ガスB₂H₆の分解温度以上、かつS i からなる水素化ガスS i H₄の分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体表面に衝突させることにより、除去したいボロン(B)を加熱物体表面に固着させて水素化ガス母集団から除去して、低純度S i よりも純度の高い高純度S i を得る工程とを含むので、金属級S i から太陽電池級S i を製造すべく、低純度S i から高純度S i への精製を効率良く行い得る。

WO 2009/154232 A1



GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, 添付公開書類:

NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

S i 精製方法、S i 精製装置及びS i 精製膜製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、例えば大気圧水素プラズマを利用し、例えば金属級S i等の低純度S i中に含有される不純物（とりわけボロン（B））を高効率に除去して、高純度S iを精製するS i精製方法、S i精製装置及びS i精製膜製造装置に関するものである。

背景技術

[0002] 近年のエネルギー、環境問題への関心の高まりと共に、太陽電池の市場は世界規模で爆発的な成長を遂げている。2015年には、世界の太陽電池生産量は、年間6GW（ギガワット）に達しようとしており、現在主流であるバルクシリコン（S i）（以下、「シリコン（S i）」を単に「S i」と記載する。）太陽電池が2015年においても太陽電池製品の主流を占めるとすれば、年間約60ktonの太陽電池級S i（SOG-S i：Solar grade Si）の原材料が必要となる。尚、太陽電池級S iとは、太陽電池の品質を満足する純度を有するS iをいう。

[0003] このような背景から、太陽電池の省資源化、低コスト化を目指した取り組みが様々に行われている。とりわけ、薄膜S i太陽電池は、使用する高付加価値S i原料を格段に低減できるため、現在主流となっているバルクS iに代わるデバイスとして大きな期待が持たれている。

[0004] しかしながら、結晶S i薄膜は、光の吸収係数が非常に小さいため、変換効率に関わる光電流を大きくする場合、必然的に膜厚を厚くしたり、又は光閉じ込め効果を狙った表面構造を意図的に作製したりする必要があるが、未だ、バルクS i太陽電池と同等の変換効率は得られておらず問題は多い。また、一般的な太陽電池用薄膜の形成法であるプラズマCVD法（Chemical Vapor Deposition：化学気相成長法）では、多くのエネルギーと時間を要して

精製された原料ガスを高々20%程度しか、薄膜形成に寄与させることができないという問題点がある。

[0005] ここで、2007年度の高純度Si原材料の生産量は、LSI (Large Scale Integrated circuit: 大規模集積回路) グレードを含めても7kton程度であることから、2015年における60ktonという太陽電池級Siの原材料の消費量がいかに大きいかがわかる。

[0006] 現段階での太陽電池需要増大に伴った太陽電池級Siの不足、及び太陽電池級Siの価格高騰が叫ばれる中で、さらに10倍の太陽電池級Siの生産を維持することは、太陽電池の廉価普及に向けて大きな課題であるといえる。

[0007] 元来、太陽電池級Siは、金属級Si (MG-Si: Metallurgical Grade Si) を精製することによって製造されている。尚、金属級Siとは、太陽電池級Siのレベルに格段に至らないレベルの不純物を含んだSiをいう。具体的には、金属級Siは不純物濃度が1000ppmw以上であり、太陽電池級Siは不純物濃度が1ppmw以下である。

[0008] この原料となる金属級Siは、中国、ブラジルをはじめとした電力コストの低い国々から年間242ktonの輸入量を維持しており、材料の供給安定性に関しても5年のスパンでは、大きな懸念材料は無いと考えられる。このため、これら廉価な金属級Siを低コストに精製できれば、逼迫する太陽電池級Siの原材料の供給問題に対する解を得ることが可能であるといえる。

[0009] このような事情に鑑み、廉価なバルクSi太陽電池原料の製造を目指して様々な取り組みがなされ、様々な出願がなされているが、基本的には鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、タングステン(W)、クロム(Cr)等の金属に対して冶金学的手法、及び酸洗浄がなされ、酸素(O)、リン(P)、ヒ素(As)、カルシウム(Ca)等については蒸発除去が採用されている。一方、炭素(C)、ボロン(B)等は、酸化性の雰囲気(水蒸気、酸化スラグ、酸化性プラズマ)に曝すことによって、蒸気圧の高

い酸化物である二酸化炭素 (CO_2)、一酸化炭素 (CO)、無水ホウ酸 (B_2O_3) 等に変性させ除去されている。

[0010] 以上のように、金属級 Si から太陽電池級 Si を製造するに当たり、多段階の不純物除去工程が、現状では必須である。このうち、ボロン (B) は、金属級 Si からの除去が非常に困難な元素である。すなわち、ボロン (B) は、固液界面での偏析係数が小さいため、凝固法による除去が適用できないだけでなく、蒸気圧が非常に低いため蒸発法による除去も適用不可能である。また、 Si 中に残留した場合、電気特性への影響が大きく、さらには、 Si 中の酸素とボロン (B) 複合体を形成することにより、太陽電池特性を劣化させる原因となっている。

[0011] 従来報告されている酸化法によるボロン (B) 除去では、一般的には、1 回の精製工程にて除去可能なボロン (B) は約 $1/2$ であり、同一工程を多段階に亘り繰り返すことによって、目標とするボロン (B) 濃度の Si を作製しているのが現状である。

[0012] これに対して、本願発明者等は、特許文献 1 に開示しているように、酸化法ではなく、大気圧水素プラズマと金属級 Si との間の水素化反応による不純物除去方法を採用した大気圧水素プラズマを用いた膜製造方法、精製膜製造方法及び装置を提案している。

[0013] この膜製造方法では、図 12 に示すように、大気圧水素プラズマと金属級 Si との間の水素化反応を用いている。具体的には、一方の上部電極 101 を水冷して金属級 Si からなる Si ターゲット 102 を装着し、他方の下部電極 103 を加温して任意の基板 104 を装着し、両者の間に大気圧水素プラズマを発生させると、低温側の Si ターゲット 102 から Si が水素化物となって気化し、その Si の水素化物を原料として高温側の基板 104 に Si を堆積させることができるものとなっている。

[0014] すなわち、この膜製造方法は、金属級 Si が大気圧水素プラズマに暴露された場合、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti)、タングステン (W)、クロム (Cr) 等の金属不純物は、大気圧水素プラズマにより

水素化されても揮発しないため、金属級Si表面に残留し易いという現象を利用したものとなっている。

- [0015] そして、この方法により、最も除去することが困難なボロン（B）について、様々な条件を精査したことにより、1工程当たり1／10までボロン（B）を低減可能とすることができるようになっている。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：国際公開特許公報「国際公開第WO2007／049402号パンフレット（2007年5月3日公開）」
- 特許文献2：日本国公開特許公報「特開平4－275914号公報（1992年10月1日公開）」
- 特許文献3：日本国公開特許公報「特開平5－279008号公報（1993年10月26日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0017] しかしながら、上記従来の特許文献1に記載された大気圧水素プラズマを用いた膜製造方法及び装置においても、一般的な金属級Siを用いた場合には、上記の工程を多段階に亘り繰り返さなければ、基板104に堆積したSiを太陽電池級Siのレベルにできないという問題点を有している。
- [0018] 尚、例えば、特許文献2及び特許文献3では、SiH₄ガス中からB₂H₆を除去するために、酸化銅及び酸化亜鉛の混合物を主成分とする処理剤を使用している。詳細には、先にSiH₄で吸着飽和させた後、B₂H₆を吸着除去するようになっている。
- [0019] この点、特許文献1の技術は効率が良いので、従来技術よりも多段階の繰り返し数を少なくすることができるものとなっているが、それでも、少なくとも2段階の工程を経なければ、太陽電池級Siにおける所望のボロン（B）濃度まで低減することができないという問題点を有している。

[0020] 本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、例えば金属級Siから太陽電池級Siを製造すべく、低純度Siから高純度Siへの精製を効率良く行い得るSi精製方法、Si精製装置及びSi精製膜製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明のSi精製方法は、上記課題を解決するために、原料としての低純度Siを原子状水素と化学反応させることにより、除去したい元素からなる水素化ガスとSiからなる水素化ガスとを含む水素化ガス母集団を生成する工程と、上記水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつSiからなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体表面に衝突させることにより、除去したい元素を上記加熱物体表面に固着させて水素化ガス母集団から除去して、上記低純度Siよりも純度の高い高純度Siを得る工程とを含むことを特徴としている。

[0022] 本発明のSi精製装置は、上記課題を解決するために、原料としての低純度Siを原子状水素と化学反応させることにより、除去したい元素からなる水素化ガスとSiからなる水素化ガスとを含む水素化ガス母集団を生成する水素化ガス母集団発生手段と、上記水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつSiからなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体表面に衝突させることにより、除去したい元素を上記加熱物体表面に固着させて水素化ガス母集団から除去する不純物水素化ガス除去手段とを備えていることを特徴としている。

[0023] 上記の発明によれば、原料としての低純度Siを原子状水素と化学反応させることにより、除去したい元素からなる水素化ガスとSiからなる水素化ガスとを含む水素化ガス母集団を生成する。

[0024] すなわち、原料としての低純度Siを原子状水素と化学反応させることにより、例えば、 SiH_4 、及び B_2H_6 等の水素化ガスが混合状態となった水素化ガス母集団が生成される。尚、このとき、例えば、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、タングステン(W)、クロム(Cr)等

の金属は、原子状水素と化学反応させて水素化しても揮発しないため、原料としての低純度Siの表面に残留し、低純度Siからは出てこない。

[0025] ここで、 SiH_4 、及び B_2H_6 等の混合状態となった水素化ガス母集団から、高純度Siのみを採取するためには、除去したい元素からなる水素化ガスである B_2H_6 の水素化ガスを除去する必要がある。

[0026] そこで、本発明では、水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつSiからなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体表面に衝突させることにより、除去したい元素を上記加熱物体表面に固着させて水素化ガス母集団から除去する。

[0027] すなわち、本発明では、各種の水素化ガスが呈する熱分解温度の差異を利用し、除去したい元素を水素化ガス母集団から除去する。つまり、本発明では、例えば、 SiH_4 、及び B_2H_6 等の混合状態となった水素化ガス母集団から、 SiH_4 以外の水素化ガスを除去するために、熱分解反応の温度依存性を積極的に利用している。

[0028] この結果、従来では、一度の工程で、例えば、低純度Si中に含有されるボロン(B)を $1/2 \sim 1/10$ までしか除去することができなかったが、本発明では、一度の工程で、例えば、低純度Si中に含有されるボロン(B)を $1/1000$ 以下に除去することができる。

[0029] したがって、例えば金属級Siから太陽電池級Siを製造すべく、低純度Siから高純度Siへの精製を効率良く行い得るSi精製方法及びSi精製装置を提供することができる。

[0030] 本発明のSi精製方法では、前記低純度Siは、金属級Siであることが好ましい。

[0031] 本発明のSi精製装置では、前記低純度Siは、金属級Siであることが好ましい。

[0032] これにより、不純物濃度が 1000 ppmwt 以上である廉価な金属級Siから、例えば、不純物濃度が 1 ppmwt 以下の太陽電池級Siを効率的に製造することができる。

- [0033] また、本発明のS i 精製方法では、前記除去したい元素からなる水素化ガスは B_2H_6 であり、S i からなる水素化ガスは SiH_4 であることが好ましい。
- [0034] 本発明のS i 精製装置では、前記除去したい元素からなる水素化ガスは B_2H_6 であり、S i からなる水素化ガスは SiH_4 であることが好ましい。
- [0035] これにより、水素化ガス母集団中に含まれる各種水素化ガスに熱分解温度の差異が存在するので、具体的に、太陽電池級S i を形成することができる。
- [0036] また、本発明のS i 精製方法では、前記温度制御された加熱物体は、多孔質体からなっていることが好ましい。尚、多孔質体は、例えば、絶縁体、金属又は半金属を用いることが好ましい。
- [0037] 本発明のS i 精製装置では、前記温度制御される加熱物体は、多孔質体からなっていることが好ましい。尚、温度制御される加熱物体は、導電性の多孔質体からなっていることがさらに好ましい。
- [0038] これにより、除去したい元素からなる水素化ガスとS i からなる水素化ガスとが比表面積の大きな多孔質体の内部を通過することにより、固体表面との衝突回数を、小さな体積にて十分に確保することができる。また、加熱物体を導電性の多孔質体とした場合には、直接通電加熱し多孔質体自体を発熱体として利用することができ、その内部においても、温度を精度良く一定に保つことができる。したがって、水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつS i からなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に容易かつ精度良く温度制御すること、さらには装置体積のコンパクト化が可能となる。
- [0039] また、本発明のS i 精製方法では、前記多孔質体は、カーボン多孔質体からなっていることが好ましい。
- [0040] 本発明のS i 精製装置では、前記多孔質体は、カーボン多孔質体からなっていることが好ましい。
- [0041] これにより、カーボン多孔質体は電気伝導性を有するので、カーボン多孔

質体に直接電圧を印加して、加熱物体として温度調整することが容易である。

[0042] また、カーボン多孔質体は、S i からなる水素化ガスの分解に対して触媒作用がなく、かつ耐薬品性が高いので、カーボン多孔質体に除去したい元素が固着した場合においても、薬液等による再生処理が可能となる。

[0043] また、本発明のS i 精製方法では、前記温度制御された加熱物体は、配管からなっていることが好ましい。

[0044] 本発明のS i 精製装置では、前記温度制御された加熱物体は、配管からなっていることが好ましい。

[0045] すなわち、加熱物体として多孔質体を用いない場合、加熱物体に、除去したい元素からなる水素化ガスとS i からなる水素化ガスとの混合体を効率良く接触させることは容易ではない。この場合、加熱物体として配管を用いることにより、ガス通過流路体積に対する固体表面積を大きくとれるため、多数回の衝突回数を保持できるので、装置体積をコンパクトにすることが可能となる。

[0046] また、本発明のS i 精製方法では、前記多孔質体として導電性物質を用いることにより、直接、多孔質体に通電加熱して温度制御することが好ましい。

[0047] 本発明のS i 精製装置では、前記多孔質体は、導電性物質からなっていると共に、上記多孔質体に通電加熱して温度制御する温度制御手段が設けられていることが好ましい。

[0048] これにより、多孔質体は電気伝導性を有するので、多孔質体に直接電圧を印加して、加熱物体として温度調整することが容易となる。

[0049] また、本発明のS i 精製方法では、前記多孔質体として電磁波吸収物質を用いることにより、電磁波吸収による加熱作用を利用して温度制御することが可能である。

[0050] この方法によっても、水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつS i からなる水素化ガスの分解温度以下となる

範囲に容易かつ精度良く温度制御することが可能となる。

[0051] また、本発明のS i 精製方法では、前記多孔質体に付着した除去したい元素の目詰まり再生法として、フッ硝酸による薬液を用いることが好ましい。

[0052] これにより、カーボン多孔質体に除去したい元素が固着した場合においても、フッ硝酸による薬液を用いることによって、容易に、再生処理が可能となる。

[0053] また、本発明のS i 精製方法では、前記多孔質体は、前記水素化ガス母集団に含有される微粒子をトラップするフィルタ機能を有していることが好ましい。

[0054] すなわち、原料としての低純度S i を原子状水素と化学反応させることにより、除去したい元素からなる水素化ガスとS i からなる水素化ガスとを含む水素化ガス母集団を生成する場合には、除去したい元素からなる水素化ガス及びS i からなる水素化ガスの他に、金属及びシリコン凝集体等の微粒子が含まれることもある。

[0055] この点、本発明では、前記多孔質体が、前記水素化ガス母集団に含有される微粒子をトラップするフィルタ機能を有しているので、多孔質体の孔径を調整することにより、所望の大きさの微粒子をも多孔質体にて除去することができる。

[0056] また、本発明のS i 精製方法では、前記原子状水素の生成方法として、水素を含む全圧10～1520 Torrの雰囲気において、生起させたプラズマを用いることが好ましい。

[0057] 本発明のS i 精製装置では、前記水素化ガス母集団発生手段は、プラズマを生起させるプラズマ手段を備えていることが好ましい。

[0058] これにより、容易に、水素化ガス母集団を発生させることができる。

[0059] また、本発明のS i 精製方法では、前記原子状水素の生成方法として、水素を含む全圧10～1520 Torrの雰囲気において、加熱した媒体を設置し、該媒体表面で生じる触媒分解反応を利用して原子状水素を発生させることが可能である。

- [0060] すなわち、本発明では、前記原子状水素の生成方法として、プラズマを用いたものに限らず、水素を含む全圧10～1520 Torrの雰囲気において、加熱した媒体を設置し、該媒体表面で生じる触媒分解反応を利用して原子状水素を発生させることも可能である。
- [0061] また、本発明のSi精製方法では、前記加熱物体の温度を150℃～650℃とすることが好ましい。
- [0062] これにより、具体的に、水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつSiからなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御することができる。
- [0063] また、本発明のSi精製方法では、前記加熱物体の温度を制御することにより、除去したい元素の前記加熱物体表面に固着させる量を調整することが好ましい。
- [0064] 本発明のSi精製装置では、前記多孔質体は、導電性物質からなっていると共に、上記多孔質体に通電加熱して温度制御する温度制御手段が設けられていることが好ましい。
- [0065] これにより、水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつSiからなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御することができると共に、反応速度を容易に調整することができる。
- [0066] また、本発明のSi精製方法では、前記除去したい元素を水素化ガス母集団から除去した後、前記Siからなる水素化ガスを基板に分解付着させて、固体Siを形成することが好ましい。
- [0067] 本発明のSi精製膜製造装置は、上記課題を解決するために、上記記載のSi精製装置を備えたSi精製膜製造装置であって、前記除去したい元素を水素化ガス母集団から除去した後の前記Siからなる水素化ガスを基板に分解付着させて、固体Siを形成するSi成膜手段と備えていることを特徴としている。
- [0068] これにより、例えば金属級Si等の低純度Siから精製された高純度SiH₄を用いてSiを成膜することにより、例えば、太陽電池級Si原材料等の

高純度S iの膜を形成することができる。

[0069] 本発明のS i精製膜製造装置では、前記S i成膜手段から排出された水素ガスを、前記水素化ガス母集団発生手段の入り口側に戻す循環手段を備えていることが好ましい。

[0070] これにより、S i成膜手段から排出された水素ガスは、循環手段によって、前記水素化ガス母集団発生手段の入り口側に戻されるので、水素化ガス母集団発生手段では、この水素ガスを原子状水素のために再利用することができる。

発明の効果

[0071] 本発明のS i精製方法は、以上のように、原料としての低純度S iを原子状水素と化学反応させることにより、除去したい元素からなる水素化ガスとS iからなる水素化ガスとを含む水素化ガス母集団を生成する工程と、上記水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつS iからなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体表面に衝突させることにより、除去したい元素を上記加熱物体表面に固着させて水素化ガス母集団から除去して、上記低純度S iよりも純度の高い高純度S iを得る工程とを含む方法である。

[0072] 本発明のS i精製装置は、以上のように、原料としての低純度S iを原子状水素と化学反応させることにより、除去したい元素からなる水素化ガスとS iからなる水素化ガスとを含む水素化ガス母集団を生成する水素化ガス母集団発生手段と、上記水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつS iからなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体表面に衝突させることにより、除去したい元素を上記加熱物体表面に固着させて水素化ガス母集団から除去する不純物水素化ガス除去手段とを備えているものである。

[0073] 本発明のS i精製膜製造装置は、以上のように、上記記載のS i精製装置を備えたS i精製膜製造装置であって、前記除去したい元素を水素化ガス母集団から除去した後の前記S iからなる水素化ガスを基板に分解付着させて

、固体Siを形成するSi成膜手段と備えているものである。

[0074] それゆえ、低純度Siから高純度Siへの精製を効率良く行い得るSi精製方法、Si精製装置及びSi精製膜製造装置を提供するという効果を奏する。

[0075] 本発明の他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分分かるであろう。また、本発明の利点は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

図面の簡単な説明

[0076] [図1] (a), (b), (c) は、本発明におけるSi精製方法の実施の一形態を示すものであり、物質表面の温度とSiH₄及びB₂H₆の分解状況を示す図である。

[図2] 物体表面の温度と反応レート比との関係を示すグラフである。

[図3] 上記Si精製方法を検証するためのSi精製装置の構成を示すブロック図である。

[図4] 結晶シリコン(Si)の原子数密度に対するSi膜中のボロン(B)原子数密度の比($\Gamma_{film} = (C_B / C_{Si})$)と、多孔質体を通過する前の原料ガス中に含まれるSi原子数に対するボロン(B)原子数の比($\Gamma_{gas} = (C_B / C_{Si})$)との関係を示すグラフである。

[図5] 上記 Γ_{film} と Γ_{gas} との比の温度依存性を示すグラフである。

[図6] 上記Si精製装置における温度制御された加熱物体として、配管を用いる場合の構成を示す斜視図である。

[図7] 上記Si精製装置における温度制御された加熱物体として、多孔質体を用いる場合の構成を示す断面図である。

[図8] ガス濃度比の固体表面衝突回数依存性を示すグラフである。

[図9] 本発明におけるSi精製装置の他の実施の形態を示すものであり、Si精製装置の構成を示す断面図である。

[図10] 本発明におけるSi精製装置のさらに他の実施の形態を示すものであり、Si精製装置の構成を示す断面図である。

[図11]本発明におけるさらに他の実施の形態を示すものであり、S i 精製膜製造装置の構成を示す断面図である。

[図12]従来のS i 精製膜製造装置の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0077] 〔実施の形態1〕

本発明の一実施形態について図1ないし図8に基づいて説明すれば、以下の通りである。

[0078] 本実施の形態で説明するシリコン(S i)精製方法は、金属級S i(MG-S i: Metallurgical Grade Si)中に含有されるボロン(B)等の不純物を高効率に除去して、太陽電池級S i(SOG-S i: Solar grade Si)のボロン(B)濃度にまで低減するシリコン(S i)(以下、単に、「S i」と記載する。)の精製方法である。尚、金属級S iとは、不純物濃度が1000ppmw t以上であるS iをいう。また、太陽電池級S iとは、不純物濃度が1ppmw t以下であるS iをいう。

[0079] 最初に、本実施の形態のS i精製方法の原理について説明する。

[0080] 金属級S iの精製をより高効率に行うため、重要となるのは、まず、大気圧水素プラズマと金属級S iとの間の水素化反応である。本実施の形態のS i精製方法では、金属級S iが大気圧水素プラズマに暴露された場合、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、タングステン(W)、クロム(Cr)等の金属不純物は、大気圧水素プラズマにより水素化されても揮発しないため、金属級S i表面に残留し易いことを利用している。

[0081] そして、上記金属級S iを大気圧水素プラズマに暴露した際、金属級S iを構成するシリコン(S i)は、シラン(S iH₄)(以下、単に「S iH₄」と記載する。)系の水素化物となって気化すると同時にボロン(B)についても、S iとは異なる確率ながらもジボラン(B₂H₆)(以下、単に「B₂H₆」と記載する。)系の水素化物となって気化する。

[0082] ここで、S iH₄及びB₂H₆の分解反応における活性化エネルギーは、それぞれ2eV、1.11eVであり、B₂H₆の活性化エネルギーが約0.9

e V低いことがわかる。このことは、 B_2H_6 がより低温で分解し易いことを意味している。例えば、ある温度に保たれた物質表面に SiH_4 及び B_2H_6 の混合気体が接触した場合を考える。

[0083] まず、図1の(a)に示すように、物質表面の温度が十分低ければ SiH_4 及び B_2H_6 共に分解されることなく物質表面から再飛散する。一方、図1の(b)に示すように、物質表面の温度が非常に高温である場合、 SiH_4 及び B_2H_6 共に物質表面にて分解し、固着してしまうため、100%の分解率であれば、物体接触後のガスには、 SiH_4 及び B_2H_6 のいずれもが含有されないこととなる。そこで、 SiH_4 及び B_2H_6 がそれぞれ異なる分解活性化エネルギーを有することを利用し、 SiH_4 の分解が顕著でなくかつ B_2H_6 が効率良く分解される領域の温度に物体表面温度を設定する。この場合、ある混合比をもって到達した SiH_4 及び B_2H_6 混合ガスは、 B_2H_6 が SiH_4 に比較して分解固着し易い。

[0084] このため、固体表面衝突後の混合ガスでは、図1の(c)に示すように、 SiH_4 の比率が大きくなる。ここで、分子1個が熱分解反応により、固体表面へ固着する固着速度定数 r は、以下のアレニウスの式(1)によって与えられる。

$$[0085] \quad r = A \cdot \exp(-E_a / k \cdot T) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 A は頻度因子、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数である。

[0086] この式に、先に挙げた各ガスの活性化エネルギーを代入し、各温度における固着速度定数 r を求め、その速度定数の比を算出することにより、定量的な推量を行った。

[0087] ここで、係数 A は、厳密には、温度の関数となるが、指数関数の項の変化に比較し、非常に緩やかな変化しか示さないため、ここでは一定とした。

[0088] それぞれのガスの A_x を $ASiH_4$ 、 AB_2H_6 と与えた場合、

$$AB_2H_6 = (200, 1, 0.2, 0.0002) \times ASiH_4$$

の4通りで計算した。尚、ここでは、規格化のため $ASiH_4 = 1$ としている。結果を図2に示す。

[0089] 図2に示すように、物体表面の温度が低温になれば、反応レートである固着速度定数 r の比（以下、単に「反応レート比」という。）が格段に上昇することがわかる。

[0090] 一般的な熱CVDの実験では、550℃以上の温度にてSiH₄の熱分解・固着現象が顕著になるが、550℃の温度において、SiH₄とB₂H₆との反応レート比は、同等の頻度因子を有する場合、10万倍以上、B₂H₆が分解固着し易いことがわかる。また、図2に示すように、B₂H₆の頻度因子がSiH₄の1/5000となっても、100倍以上、B₂H₆が固体表面へ固着し易い。このことは、B₂H₆の熱分解が生じ易く、SiH₄が略分解しない温度として適切に設定した物体表面へSiH₄とB₂H₆の混合ガスを接触させることによって、B₂H₆のみが100倍以上の選択比にて固体表面に固着していくため、混合気体中のSiH₄濃度は、相対的に上昇することとなる。

[0091] この現象は、混合ガスからのボロン（B）成分の除去、つまりSiH₄の精製に他ならず、このような熱分解による固着を利用した手法により、ガス中のボロン（B）水素化物の除去が可能となる。

[0092] そこで、金属級Siを大気圧水素プラズマに暴露することにより生じたシリコン（Si）及びボロン（B）を含む水素化混合ガスに対し、本原理を適用することによって、ガス中のボロン（B）濃度を劇的に低減することができる。

[0093] この劇的にボロン（B）が低減された混合ガスを利用して、熱CVD等の一般的な成膜法によりSi膜を形成すれば、金属級Si中の初期ボロン（B）濃度に対して、極度にボロン（B）濃度が低減されたSiを形成することができる。つまり、金属級Siからの金属除去（水素化反応の選択性）、及びボロン（B）除去（熱分解反応の選択性）が可能となる。

[0094] 上記の原理によるボロン（B）除去効果を実証するために、図3に示すSi精製装置10を用いた検証実験を行ったので、以下に説明する。

[0095] 上記のSi精製装置10は、図3に示すように、例えば容積400Lの真

空チャンバー 1 と、各ガスの流量制御を行うマスフローコントローラ 2 と、プラズマを生成すると共にプラズマ内へガス供給を行う焼結ガラス状カーボン製の多孔質カーボン電極 3 と、この多孔質カーボン電極 3 にガス供給を行うためのガス供給室 4 と、Si 基板 5 を載置する基板ヒータ 6 と、電力を供給するためのマッチングボックス 7 及びプラズマ用電源 8 等からなっている。尚、本実施の形態では、基板には Si (001) 基板を用いている。

[0096] 上記 Si 精製装置 10 において、まず、基板温度を 570°C とし、電力密度を $40\text{W}/\text{cm}^2$ 、 SiH_4 流量を 35 sccm で一定として、 B_2H_6 流量を 0.01 、 0.03 、 0.1 sccm の 3 通りの流量で供給し、プラズマによる分解により Si 膜を作製した。ここで、多孔質カーボン電極 3 の厚さは、 5 mm とした。また、多孔質カーボン電極 3 の加熱は、Si 基板 5 が 570°C に加熱される際の輻射熱、及び生成したプラズマからの熱によって行っている。Si 基板 5 と多孔質カーボン電極 3 の表面との距離、即ちプラズマが生起されるギャップは、 0.7 mm である。

[0097] このような加熱多孔質体を通過した原料ガスを用いて大気圧プラズマ CVD により作製した Si 膜中のボロン (B) 濃度を SIMS (Secondary Ion-microprobe Mass Spectrometer : 二次イオン質量分析計) により測定した。尚、作製した Si 膜は、単結晶化していた。そこで、結晶シリコン (Si) の原子数密度に対する Si 膜中のボロン (B) 原子数密度の比 ($\Gamma_{\text{film}} = (\text{CB}/\text{CSi})$) を算出すると共に、多孔質体を通過する前の原料ガス中に含まれる Si 原子数に対するボロン (B) 原子数の比 ($\Gamma_{\text{gas}} = (\text{CB}/\text{CSi})$) についても算出し、 Γ_{gas} と Γ_{film} との関係を調べた。その結果を、図 4 に示す。

[0098] 図 4 に示すように、 Γ_{gas} と Γ_{film} とは、線形の関係にあることがわかる。図中にはフィッティングした直線も示した。

[0099] ここで、フィッティングにより得られた直線の傾きは 0.001 であった。このことは、多孔質体を通過したガスを利用して成膜することにより、ガス中に含まれる Si に対するボロン (B) の比率に対し、作製された膜中の

ボロン（B）の比率が $1/1000$ になることを示している。つまり、原料ガスが多孔質体を通過することによって、ボロン（B）元素を含むガス成分が除去されたため、供給した原料ガスのボロン（B）濃度よりも顕著にボロン（B）濃度の低減されたSi膜が形成できていることを示している。また。先に述べたように、 Γ_{gas} と Γ_{film} とが、いずれの Γ_{gas} においても良い線形関係を示していることから、供給ガス中の初期ボロン濃度が今回の条件以下にまで低減した場合でも、

$$\Gamma_{film} = 1/1000 \times \Gamma_{gas}$$

という関係式により、膜中のボロン（B）の濃度を低減できることがわかる。

[0100] そこで、この比例係数 $1/1000$ が、どのような物理現象により決定されているのかを調べるため、 SiH_4 流量 35 sccm 、 B_2H_6 流量 0.1 sccm 、さらには投入電力密度を 40 W/cm^2 一定とし、基板温度を 370°C 、 470°C 、 570°C と変化させ、 Γ_{film} 及び Γ_{gas} が示す一次関数の傾きの変化を調べた。その結果を、図5に示す。図5は、アレニウスプロットにより表記されている。

[0101] 図5から明らかなように、 $\Gamma_{film}/\Gamma_{gas}$ で求められる傾きは、温度の上昇に対して指数関数的に減少することがわかる。基板温度が 570°C の時に約 $1/1000$ 、 470°C の時には約 $1/300$ 、そして、 370°C のとき約 $1/10$ であった。

[0102] このことは、基板温度を上昇させる、すなわち、多孔質体の温度を上昇させることによって、より高い確率で B_2H_6 ガスが分解固着し、Si膜中へのボロン（B）の混入が抑制できていることを示している。これは、加熱した多孔質体を用いて B_2H_6 及び SiH_4 混合ガスから、より純度の高いSiを作製できたことに他ならない。そこで、この B_2H_6 除去現象の主原因を特定するため、図5にて得られたアレニウスプロットの傾きから、ボロン（B）除去現象の活性化エネルギーを算出した。その結果、約 $1.04 \pm 0.009\text{ eV}$ が得られた。この値は、先に述べた B_2H_6 の分解活性化エネルギー 1

11 eVに対して、誤差の範囲において非常に近い値を示している。このことは、観察されたボロン（B）除去現象が、 B_2H_6 の熱分解により支配されている現象であることを示している。

[0103] 以上の検討結果から、前述した原理の説明で述べた、各種水素化ガスの熱分解挙動の差異を利用した不純物の除去法の有効性を実証できたといえる。

[0104] 本実施の形態で提唱する原理により、Si精製装置10を用いることにより、 B_2H_6 及び SiH_4 等の水素化混合ガスから、 SiH_4 のみを優先的に取り出し、純度の高い固体Siを作製できることが明らかになった。

[0105] ここで、本実施の形態のSi精製方法の原理を用いて B_2H_6 の除去率を高めるためには、 B_2H_6 と固体表面の接触確率を増加させておくことが好ましい。この条件を満足させるため、実用においては、例えば、図6に示すように、混合ガスを、表面積を稼ぐために長い配管11の中を通す方法、又は図7に示すように、適当な温度に加熱された多孔質体12中を通過させる方法等が考えられる。

[0106] とりわけ多孔質体12は、小さな体積で大きな表面積を担保することが可能であることから最適であると考えられる。例えば、 AH_3 及び BH_4 の多孔質体表面と1回当たりの衝突による表面反応確率を x 、 y とし、それぞれの初期濃度を C_{A0} 、 C_{B0} とすれば、衝突回数 Z 回だけ多孔質体12を構成する内部微細穴の内壁に衝突し、ガスが多孔質体12を通過した場合、通過後の濃度 C_A 、 C_B は、それぞれ、

$$C_A = C_{A0} (1 - x)^Z$$

$$C_B = C_{B0} (1 - y)^Z$$

と記述できる。

[0107] 以上の式は、 $x \neq y$ である場合、通過後の濃度 C_A と濃度 C_B との濃度比を、衝突回数 Z 乗だけ増幅（指数関数的な増幅）できることを意味している。

[0108] そこで、 N 回衝突後のガス濃度比率 C_A / C_B をとると、図8に示すようになる。ここで、初期濃度は、 $C_{A0} = C_{B0}$ とした。

[0109] 図8に示すように、濃度比の衝突回数依存性は、元素Aの反応確率に非常

に敏感であり、元素Bを含むガスの反応確率が1～2桁程度変動してもあまり影響がない。また、図8に示すように、比較的少ない衝突確率にて、濃度 C_B の濃度 C_A に対する濃度比率を上昇させるためには、元素Aの反応確率が十分高い（図8では10%程度）温度に設定する必要があることがわかる。元素Aに関連する気体の反応確率を10%とした場合、元素Bに関する気体の反応確率が元素Aの $1/100$ であったとしても、僅か50回の衝突を繰り返すことによって、元素Bの元素Aに対する濃度比を100倍まで高めることが可能になることがわかる。

[0110] この結果、それぞれの熱分解挙動の温度依存性の差異を利用して、 SiH_4 と B_2H_6 との混合気体から B_2H_6 を除去することが可能なことがわかる。

[0111] このように、本実施の形態のSi精製方法は、 SiH_4 及び B_2H_6 等の水素化混合ガスから SiH_4 のみを採取する方法である。より具体的には、温度依存性を利用して、 B_2H_6 を分解固着し、 SiH_4 は分解せずに通過させ、 B_2H_6 をガス中から除去する。ガス B_2H_6 を含有する SiH_4 ガスの経路に、適切に温度管理されたガス接触部を設け、ガス分子の分解固着反応の接触部は、意図した長い配管や、多孔質体等の形態を用いる。

[0112] これにより、金属級Siを原料とした水素化ガスの混合物に対し、本手法を用いれば、僅か1工程にて金属級Si中に含有されるボロン（B）を $1/1000$ 以下まで容易に除去することができる。

[0113] ここで、従来法（酸化除去法）では、1工程で高々 $1/2$ 程度であり、この値と比較した場合、本手法は500倍以上の精製能力を有することがわかる。また、一般的なシーメンス法等により生成された水素化ガスの混合ガスに対しても、本手法によるボロン（B）除去能力は有効に作用する。さらに、例えばAPECT法（Atmospheric-pressure Plasma Enhanced Chemical Transport：大気圧プラズマ援用化学輸送法）により、金属級Siを原料に生成された水素化混合ガスに対して用いれば、同様に、金属級Siからのボロン（B）、及び金属元素の除去が可能となる。このことは、APECT法と本手法とを併用することによって、従来容易でなかった太陽電池級Si製造

工程でのボロン（B）除去を容易ならしめるのみならず、シーメンス法等を経て精製・製造される SiH_4 を用いずに、高純度な Si 膜を作製することができることを意味している。つまり、廉価な金属級 Si を原料として、太陽電池級 Si バルク基板、及び薄膜 Si を作製することが可能となるため、太陽電池製造分野にとって Si 原材料の供給に左右されないメリットを有する。

- [0114] また、本実施の形態においては、熱分解反応を効率良く生じさせるため、ボロン除去装置には、加熱制御が可能な多孔質体を用いている。この多孔質体は、 SiH_4 分解に対し触媒作用が無く、耐薬性が高い、電気伝導性を有するという観点からカーボンの焼結体が望ましい。
- [0115] そして、上記材質からなる多孔質体を用いることにより、通電加熱による温度調整が可能になるのみならず、多孔質体が除去物質で詰まった際に薬液等による再生処理が可能となる。
- [0116] さらに、多孔質体は、不要な水素化物除去の役割以外にも、金属級 Si の水素化過程で生成されるパーティクルつまり微粒子の除去にも大きな役割を果たす。このような本実施の形態で用いるフィルタ機能付きの熱分解型多孔質フィルタは、例えば、直径が $80\mu\text{m}$ 程度のガラス状カーボン球体を焼結し、ガス通過厚みを 5mm 、気孔率を 30% 程度としたものとすることができる。しかし、必ずしもこれに限らず、実際の運用条件においてこれら数値の組み合わせを適宜変更しても構わない。ただし、気孔率が低下すれば、多孔質体による圧力損失が大きくなること、目詰まりの頻度が大きくなること、さらには再生処理の際の再生時間が長くなることが予想されるため過度の低気孔率化は望ましくない。以上の観点から、気孔率は $5\% \sim 70\%$ 程度が望ましいといえる。
- [0117] さらに、除去対象となる水素化物の分解温度にもよるが、熱分解型多孔質フィルタの温度は、粒径 $80\mu\text{m}$ 、 30% の気孔率を有する条件においては、 SiH_4 の分解が顕著となる温度 650°C 以下が望ましい。また、水素化ガス母集団に混入した B_2H_6 の除去を行う場合には、 150°C 以上に設定する

必要がある。上記の温度範囲において、熱分解型多孔質フィルタを上限温度に近い温度に設定した場合、ガスが通過する多孔質体の長さを短くすることが必要となる。これは、多孔質体長さが長くなることにより、精製対象となる SiH_4 の通過をも妨げてしまうためである。一方、下限温度に近い温度に設定した場合、多孔質体の長さを長く確保する必要がある。

[0118] 尚、本発明において、 SiH_4 との熱分解反応温度の違いがあれば、 B_2H_6 に限定される技術では無い。

[0119] また、金属級 Si の水素化方法は、プラズマを用いたものに限定されない（例えば高温の金属加熱体による原子状水素の利用）が、気体が粘性流的性質を示す顕著な領域（ $10\text{ Torr} \sim$ ）での運用が望ましい。

[0120] さらに、従来の、一般的な高純度 SiH_4 の製造では、 SiHCl_3 を出発原料とした不均化反応による SiH_4 の製造が行われるが、この際には、再処理に大きなコストを必要とする SiCl_4 が反応副生成物として発生する。一方、本実施の形態の Si 精製方法によれば、直接的に SiH_4 を製造可能とすることができるので、上記副生成物処理の問題を回避できる。すなわち、環境配慮型のプロセスである。

[0121] 以上のように、本実施の形態の Si 精製方法は、原料としての金属級 Si を原子状水素と化学反応させることにより、例えば、 SiH_4 、及び B_2H_6 等の水素化ガスが混合状態となった水素化ガス母集団が生成される。尚、このとき、例えば、鉄（ Fe ）、アルミニウム（ Al ）、チタン（ Ti ）、タングステン（ W ）、クロム（ Cr ）等の金属は、原子状水素と化学反応させて水素化しても揮発しないため、原料としての金属級 Si の表面に残留し、金属級 Si からは出てこない。

[0122] ここで、 SiH_4 、及び B_2H_6 等の混合状態となった水素化ガス母集団から、太陽電池級 Si のみを採取するためには、除去したいボロン（ B ）からなる B_2H_6 の水素化ガスを除去する必要がある。

[0123] そこで、本実施の形態では、水素化ガス母集団を、除去したい元素であるボロン（ B ）からなる水素化ガス B_2H_6 の分解温度以上、かつ Si からなる

水素化ガス SiH_4 の分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体である多孔質カーボン電極 3、配管 11 又は多孔質体 12 の表面に衝突させることにより、除去したいボロン (B) を上記加熱物体表面に固着させて水素化ガス母集団から除去する。

[0124] すなわち、本実施の形態では、各種の水素化ガスが呈する熱分解温度の差異を利用し、除去したいボロン (B) を水素化ガス母集団から除去する。つまり、本実施の形態では、例えば、 SiH_4 、及び B_2H_6 等の混合状態となった水素化ガス母集団から、 B_2H_6 の水素化ガスを除去するために、熱分解反応の温度依存性を積極的に利用している。

[0125] この結果、従来では、一度の工程で、例えば、低純度 Si 中に含有されるボロン (B) を $1/2 \sim 1/10$ までしか除去することができなかったが、本実施の形態では、一度の工程で、例えば、低純度 Si 中に含有されるボロン (B) を $1/1000$ 以下に除去することができる。このように、とりわけ水素化ガス母集団に含まれる B_2H_6 を効率よく除去することができる。

[0126] したがって、例えば金属級 Si から太陽電池級 Si の精製を効率的に行うべく、低純度 Si から高純度 Si への精製を効率良く行い得る Si 精製方法及び Si 精製装置 10 を提供することができる。すなわち、一切の薬液、高温熔融処理、及び酸化性雰囲気が必要とせず、金属級 Si から太陽電池級 Si の精製が可能となる。

[0127] また、本実施の形態の Si 精製方法及び Si 精製装置 10 では、低純度 Si は、金属級 Si であることが好ましい。

[0128] これにより、不純物濃度が 1000 ppmwt 以上である廉価な金属級 Si から、例えば、不純物濃度が 1 ppmwt 以下の太陽電池級 Si を効率的に製造することができる。

[0129] また、本実施の形態の Si 精製方法及び Si 精製装置 10 では、除去したいボロン (B) を水素化ガス母集団から除去した後、 Si からなる水素化ガス SiH_4 を Si 基板 5 に分解付着させて、固体 Si を形成することが好ましい。

- [0130] これにより、例えば金属級Si等の低純度Siから精製された高純度SiH₄を用いてSiを成膜することにより、例えば、太陽電池級Si等の高純度Siの膜を形成することができる。
- [0131] また、本実施の形態のSi精製方法及びSi精製装置10では、除去したいボロン(B)からなる水素化ガスはB₂H₆であり、Siからなる水素化ガスはSiH₄であることが好ましい。
- [0132] これにより、水素化ガスマ集団中に含まれる各種水素化ガスに熱分解温度の差異が存在するので、具体的に、太陽電池級Si原材料を形成することができる。
- [0133] また、本実施の形態のSi精製方法及びSi精製装置10では、温度制御された加熱物体は、多孔質体12からなっていることが好ましい。尚、多孔質体12は、例えば、絶縁体、金属又は半金属を用いることができる。
- [0134] これにより、除去したいボロン(B)からなる水素化ガスB₂H₆とSiからなる水素化ガスSiH₄とが多孔質体12の内部を通過することにより、その内部では、温度を精度良く一定に保つことができる。したがって、水素化ガスマ集団を、除去したいボロン(B)からなる水素化ガスB₂H₆の分解温度以上、かつSiからなる水素化ガスSiH₄の分解温度以下となる範囲に容易かつ精度良く温度制御することが可能となる。
- [0135] また、本実施の形態のSi精製方法及びSi精製装置10では、多孔質体12は、例えば多孔質カーボン電極3等のカーボン多孔質体からなっていることが好ましい。
- [0136] これにより、カーボン多孔質体は電気伝導性を有するので、カーボン多孔質体に直接電圧を印加して、加熱物体として温度調整することが容易である。
- [0137] また、カーボン多孔質体は、Siからなる水素化ガスSiH₄の分解に対して触媒作用がなく、かつ耐薬品性が高いので、カーボン多孔質体に除去したいボロン(B)が固着した場合においても、薬液等による再生処理が可能となる。

- [0138] また、本実施の形態のS i 精製方法及びS i 精製装置 10 では、温度制御された加熱物体は、配管 11 からなっているとすることができる。
- [0139] すなわち、加熱物体として多孔質体を用いない場合、加熱物体に、除去したいボロン（B）からなる水素化ガス B_2H_6 とS i からなる水素化ガスS i H_4 との混合体を効率良く接触させることは容易ではない。この場合、加熱物体として配管 11 を用いることにより、ガス通過流路体積に対する固体表面積を大きくとれるため、多数回の衝突回数を保持できるので、装置体積をコンパクトにすることが可能となる。
- [0140] また、本実施の形態のS i 精製方法では、多孔質体として導電性物質を用いることにより、直接、多孔質体 12 に通電加熱して温度制御することが好ましい。
- [0141] また、本実施の形態のS i 精製装置 10 では、多孔質体は、導電性物質である多孔質カーボン電極 3 からなっていると共に、多孔質体に通電加熱して温度制御する温度制御手段としてのプラズマ用電源 8 が設けられている。
- [0142] これにより、多孔質体は電気伝導性を有するので、多孔質体に直接電圧を印加して、加熱物体として温度調整することが容易となる。
- [0143] また、本実施の形態のS i 精製方法では、多孔質体としてラジオ波から紫外に至る電磁波吸収物質を用いることにより、電磁波吸収による加熱作用を利用して温度制御することが可能である。
- [0144] この方法によっても、水素化ガス母集団を、除去したいボロン（B）からなる水素化ガス B_2H_6 の分解温度以上、かつS i からなる水素化ガスS i H_4 の分解温度以下となる範囲に容易かつ精度良く温度制御することが可能となる。
- [0145] また、本実施の形態のS i 精製方法では、多孔質体に付着した除去したい元素の目詰まり再生法として、フッ硝酸による薬液を用いることができる。
- [0146] これにより、カーボン多孔質体に除去したいボロン（B）が固着した場合においても、フッ硝酸による薬液を用いることによって、容易に、再生処理が可能となる。

- [0147] また、本実施の形態のSi精製方法では、多孔質体は、水素化ガス母集団に含有される微粒子をトラップするフィルタ機能を有していることが好ましい。
- [0148] すなわち、原料としての金属級Siを原子状水素と化学反応させることにより、除去したいボロン（B）からなる水素化ガス B_2H_6 とSiからなる水素化ガス SiH_4 とを含む水素化ガス母集団を生成する場合には、除去したいボロン（B）からなる水素化ガス B_2H_6 及びSiからなる水素化ガス SiH_4 の他に、金属やシリコン凝集体等の微粒子が含まれることもある。
- [0149] この点、本実施の形態では、多孔質体の、水素化ガス母集団に含有される微粒子をトラップするフィルタ機能を有しているので、多孔質体の孔径を調整することにより、所望の大きさの金属やシリコン凝集体等の微粒子をも多孔質体にて除去することができる。
- [0150] また、本実施の形態のSi精製方法では、原子状水素の生成方法として、水素を含む全圧10～1520 Torrの雰囲気において、生起させたプラズマを用いることが好ましい。
- [0151] さらに、本実施の形態のSi精製装置10では、水素化ガス母集団発生手段は、プラズマを生起させるプラズマ手段としてのプラズマ用電源8を備えていることが好ましい。
- [0152] これにより、容易に、水素化ガス母集団を発生させることができる。
- [0153] また、本実施の形態のSi精製方法では、原子状水素の生成方法として、水素を含む全圧10～1520 Torrの雰囲気において、図示しない加熱した媒体を設置し、該媒体表面で生じる触媒分解反応を利用して原子状水素を発生させることが可能である。
- [0154] すなわち、本実施の形態では、原子状水素の生成方法として、プラズマを用いたものに限らず、水素を含む全圧10～1520 Torrの雰囲気において、加熱した媒体を設置し、該媒体表面で生じる触媒分解反応を利用して原子状水素を発生させることも可能である。
- [0155] また、本実施の形態のSi精製方法では、加熱物体の温度を150℃～6

50℃とすることが好ましい。

[0156] これにより、具体的に、水素化ガス母集団を、除去したいボロン（B）からなる水素化ガス B_2H_6 の分解温度以上、かつSiからなる水素化ガス SiH_4 の分解温度以下となる範囲に温度制御することができる。

[0157] また、本実施の形態のSi精製方法では、加熱物体の温度を制御することにより、除去したい元素の前記加熱物体表面に固着させる量を調整することができるようになっている。

[0158] さらに、本実施の形態のSi精製装置10では、多孔質体は、導電性物質である多孔質カーボン電極3からなっていると共に、多孔質体に通電加熱して温度制御する温度制御手段が設けられていることが好ましい。

[0159] これにより、水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつSiからなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御できると共に、反応速度を容易に調整することができる。

[0160] [実施の形態2]

本発明の他の実施の形態について図9に基づいて説明すれば、以下の通りである。尚、本実施の形態において説明すること以外の構成は、前記実施の形態1と同じである。また、説明の便宜上、前記の実施の形態1の図面に示した部材と同一の機能を有する部材については、同一の符号を付し、その説明を省略する。

[0161] 本実施の形態のSi精製装置20は、図9に示すように、水等の手段により冷却されている水冷電極21に、低純度Si22を設置し、接地された多孔質電極との間に水素プラズマを生成するものとなっている。すなわち、Si精製装置20は、前記実施の形態1のSi精製装置10とは、低純度Si22を用いている点が異なっている。

[0162] 上記Si精製装置20は、詳細には、図9に示すように、例えば、金属級Si等の低純度Si22を設置して冷却可能な水冷電極21と、接地された不純物除去用多孔質体23と、この不純物除去用多孔質体23を通してガスを図示しないポンプにて吸引するためのガス吸引陰圧室24と、不純物除去

用多孔質体 23 の温度制御のための熱電対 25 及び多孔質体温調用電源 26 と、水素を一定流量にて供給するガス供給システム 27 とを備えている。

[0163] 上記 Si 精製装置 20 でのプラズマの生成は、一般的な手法を用いればよい。例えば直流方式でも良いし、マッチングボックス 7 を介した高周波方式、さらにはマイクロ波方式でも可能である。

[0164] また、水冷電極 21 の冷却方式は、水には限らないが、経済的には水が好ましい。水冷温度は、例えば、0～40℃である。

[0165] 本実施の形態の Si 精製装置 20 では、図 9 に示すように、不純物除去用多孔質体 23 と低純度 Si 22 との間にプラズマを生成し、低純度 Si 22 から水素化され発生するガスを、不純物除去用多孔質体 23 を通して吸引する。このとき、不純物除去用多孔質体 23 の温度は、除去すべき元素からなる水素化物の熱分解が顕著になる温度に設定しておく。具体的には、例えば、発生した水素化ガス中に SiH_4 、及び B_2H_6 が含有される場合、 B_2H_6 が分解し易い温度である例えば 150℃～650℃に設定しておく。

[0166] 本実施の形態の Si 精製装置 20 では、ガス吸引陰圧室 24 内に流れ込むガス中の B_2H_6 濃度は、プラズマ中の B_2H_6 濃度に比較して著しく低減された状態となる。このガス吸引陰圧室 24 に流れ込んだガスには、Si からなる水素化ガス SiH_4 が多く含まれるため、この不純物除去用多孔質体 23 を通過した後のガスを利用して成膜を行えば、初期に用いた低純度 Si 22 のボロン (B) 濃度に比較して、著しくボロン (B) 濃度が低減された Si 膜を形成することが可能となる。

[0167] また、50 Torr 以上の高圧力にてプラズマを生起させた場合には、原子、分子さらにはイオン等の平均自由行程が著しく減少するため、プラズマ中で生成されるイオンの持つ運動エネルギーが低減される。これにより物理的なスパッタリング現象が抑制され、水素と原料シリコンとの水素化気化反応が顕著となり、この水素化反応の元素選択性から、低純度 Si 22 に含有される金属は、低純度 Si に取り残される形で、水素化混合ガスから除去されるため、ボロン (B) のみならず他の金属不純物濃度についても低減され

たSi膜を形成することが可能になる。すなわち、低純度Si₂に含有される金属である、例えば、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、タングステン(W)、クロム(Cr)等の金属は、原子状水素と化学反応させて水素化しても揮発しないため、原料としての低純度Siの表面に残留し、低純度Si₂からは出てこない。

[0168] 以上のように、本実施の形態のSi精製方法及びSi精製装置20では、加熱物体の温度を150℃～650℃とする。これにより、具体的に、水素化ガス母集団を、除去したいボロン(B)からなる水素化ガスB₂H₆の分解温度以上、かつSiからなる水素化ガスSiH₄の分解温度以下となる範囲に温度制御することができる。

[0169] また、本実施の形態のSi精製方法では、加熱物体としての不純物除去用多孔質体23の温度を制御することにより、除去したいボロン(B)の加熱物体表面に固着させる量を調整することができるようになっている。

[0170] すなわち、本実施の形態のSi精製装置20では、多孔質体は、導電性物質である不純物除去用多孔質体23からなっていると共に、多孔質体に通電加熱して温度制御する温度制御手段としての多孔質体温調用電源26が設けられている。

[0171] これにより、水素化ガス母集団を、除去したいボロン(B)からなる水素化ガスB₂H₆の分解温度以上、かつSiからなる水素化ガスSiH₄の分解温度以下となる範囲に温度制御できると共に、反応速度を容易に調整することができる。

[0172] すなわち、このように、加熱物体としての不純物除去用多孔質体23の温度を制御することにより、除去したいボロン(B)の加熱物体表面に固着させる量を調整する方法を採用することによって、基板上へ分解付着させることにより形成される固体Siのボロン(B)濃度を任意に制御可能となる。ここでボロン(B)は、p型シリコンを形成する際の重要なドーパント元素でもある。

[0173] [実施の形態3]

本発明のさらに他の実施の形態について図 10 に基づいて説明すれば、以下の通りである。尚、本実施の形態において説明すること以外の構成は、前記実施の形態 1 及び実施の形態 2 と同じである。また、説明の便宜上、前記の実施の形態 1 及び実施の形態 2 の図面に示した部材と同一の機能を有する部材については、同一の符号を付し、その説明を省略する。

[0174] 本実施の形態の Si 精製装置 30 は、図 10 に示すように、不純物除去のための多孔質体が、プラズマに直接触れることがないようにになっている。

[0175] すなわち、Si 精製装置 30 は、図 10 に示すように、電極側及び接地側共に水等により冷却された水冷電極 31・31 と、電極側と接地側とにそれぞれ設置された低純度 Si 32・32 と、水素を一定流量にて供給可能なガス供給システム 33 と、さらには不純物除去のための不純物除去用多孔質体 34 と、その多孔質体温度調用電源 35 とを備えている。

[0176] 上記構成の Si 精製装置 30 では、プラズマの生成は、前記実施の形態 2 の図 9 に示す Si 精製装置 20 と同様に、一般的な手法を用いればよい。

[0177] 上記 Si 精製装置 30 では、図 10 に示すように、例えば、金属級 Si 等の低純度 Si 32 から生成された水素化混合ガスは、下流側に設置された加熱された不純物除去用多孔質体 34 を通過することによって、ガス中に含有される B_2H_6 を除去することができる。不純物除去用多孔質体 34 を通過した後のガスを用いて成膜を行えば、用いた低純度 Si 32 に比較して純度の高い Si を作製することができる。

[0178] ここで、本実施の形態において用いるガスについては、純粋な水素ガスである必要はなく、水素を主体とした不活性な希ガスとの混合体を用いても実施可能である。希ガスは、例えば、ヘリウム (He) 又はネオン (Ne)、アルゴン (Ar) を用いることができる。

[0179] [実施の形態 4]

本発明のさらに他の実施の形態について図 11 に基づいて説明すれば、以下の通りである。尚、本実施の形態において説明すること以外の構成は、前記実施の形態 1 ～実施の形態 3 と同じである。また、説明の便宜上、前記の

実施の形態 1 ～実施の形態 3 の図面に示した部材と同一の機能を有する部材については、同一の符号を付し、その説明を省略する。

- [0180] 本実施の形態の S i 精製膜製造装置 40 は、図 11 に示すように、前記実施の形態 1 ～実施の形態 3 に示す S i 精製装置 10・20・30 を利用するものであって、除去したい元素であるボロン (B) を水素化ガス母集団から除去した後の S i からなる水素化ガスである S i H₄ を S i 基板 5 に分解付着させて、固体 S i を形成する S i 成膜手段としての S i 成膜部 43 を備えたものとなっている。
- [0181] また、本実施の形態の S i 精製膜製造装置 40 では、水素ガスの使用量を節約するため、図 11 に示すように、循環精製システムを構成したものとなっている。
- [0182] すなわち、本実施の形態の S i 精製膜製造装置 40 は、図 11 に示すように、例えば金属級 S i 等の低純度 S i 32 から水素化ガスを発生させる水素化ガス発生部 41、B₂H₆ 除去のための多孔質部 42、S i 成膜部 43、及び循環ポンプ 44 等から構成されている。
- [0183] 上記の S i 精製膜製造装置 40 では、低純度 S i 32 から発生した水素化ガスを、一旦、多孔質部 42 において B₂H₆ 等の不純物を除去した後、後段に設置された S i 成膜部 43 にて S i H₄ を熱等により分解し、高純度な S i 膜を作製する。この場合、成膜領域を通過後のガスの組成は、略水素のみであるため、循環ポンプ 44 により再度、水素化ガス発生部 41 の入り口側へ水素ガスを循環供給する。これにより反永続的に水素 (H) を浪費することなく S i の純化成膜が可能になる。
- [0184] このように、本実施の形態の S i 精製方法では、除去したい元素であるボロン (B) を水素化ガス母集団から除去した後、S i からなる水素化ガス S i H₄ を S i 基板 5 に分解付着させて、固体 S i を形成する。
- [0185] また、本実施の形態の S i 精製膜製造装置 40 は、原料としての低純度 S i を原子状水素と化学反応させることにより、除去したい元素であるボロン (B) からなる水素化ガス B₂H₆ と S i からなる水素化ガス S i H₄ とを含

む水素化ガスマ集団を生成する水素化ガスマ集団発生手段としての水素化ガス発生部 4 1 と、水素化ガスマ集団を、除去したいボロン (B) からなる水素化ガス B_2H_6 の分解温度以上、かつ Si からなる水素化ガス SiH_4 の分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体としての不純物除去用多孔質体 3 4 の表面及び孔内表面に衝突させることにより、除去したいボロン (B) を不純物除去用多孔質体 3 4 の表面及び孔内表面に固着させて水素化ガスマ集団から除去する不純物水素化ガス除去手段としての多孔質部 4 2 と、除去したいボロン (B) を水素化ガスマ集団から除去した後の Si からなる水素化ガス SiH_4 を Si 基板 5 に分解付着させて、固体 Si を形成する Si 成膜手段としての Si 成膜部 4 3 を備えている。

[0186] したがって、例えば金属級 Si から太陽電池級 Si の精製を効率的に行うべく、低純度 Si 3 2 から高純度 Si への精製を効率良く行い得る Si 精製方法及び Si 精製膜製造装置 4 0 を提供することができる。

[0187] すなわち、本実施の形態の Si 精製方法及び Si 精製膜製造装置 4 0 を用いれば、一切の薬液、高温溶融処理、及び酸化性雰囲気が必要とせずに、金属級 Si から太陽電池級 Si の精製が可能となる。

[0188] また、本実施の形態の Si 精製膜製造装置 4 0 では、Si 成膜部 4 3 から排出された水素ガスを、水素化ガス発生部 4 1 の入り口側に戻す循環手段としての循環ポンプ 4 4 を備えている。

[0189] これにより、Si 成膜部 4 3 から排出された水素ガスは、循環ポンプ 4 4 によって、水素化ガス発生部 4 1 の入り口側に戻されるので、水素化ガス発生部 4 1 では、この水素ガスを原子状水素のために再利用することができる。

[0190] 尚、本発明は、上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0191] 本発明は、例えば大気圧水素プラズマを利用し、例えば金属級S i等の低純度S i中に含有される不純物（とりわけボロン（B））を高効率に除去して、高純度S iを精製するS i精製方法、S i精製装置及びS i精製膜製造装置に適用することができる。

符号の説明

- [0192]
- 1 真空チャンバー
 - 3 多孔質カーボン電極（加熱物体、多孔質体、カーボン多孔質体）
 - 5 S i基板（基板）
 - 8 プラズマ用電源（プラズマ手段）
 - 10 S i精製装置
 - 11 配管（加熱物体）
 - 12 多孔質体（加熱物体）
 - 20 S i精製装置
 - 22 低純度S i（金属級S i）
 - 23 不純物除去用多孔質体（加熱物体、多孔質体）
 - 25 熱電対（温度制御手段）
 - 26 多孔質体温調用電源（温度制御手段）
 - 30 S i精製装置
 - 32 低純度S i（金属級S i）
 - 33 ガス供給システム
 - 34 不純物除去用多孔質体
 - 35 多孔質体温調用電源（温度制御手段）
 - 40 S i精製膜製造装置
 - 41 水素化ガス発生部（水素化ガス母集団発生手段）
 - 42 多孔質部（不純物水素化ガス除去手段）
 - 43 S i成膜部（S i成膜手段）
 - 44 循環ポンプ（循環手段）

請求の範囲

- [請求項1] 原料としての低純度S i を原子状水素と化学反応させることにより、除去したい元素からなる水素化ガスとS i からなる水素化ガスとを含む水素化ガス母集団を生成する工程と、
- 上記水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつS i からなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体表面に衝突させることにより、除去したい元素を上記加熱物体表面に固着させて水素化ガス母集団から除去して、上記低純度S i よりも純度の高い高純度S i を得る工程とを含むことを特徴とするS i 精製方法。
- [請求項2] 前記低純度S i は、金属級S i であることを特徴とする請求項1記載のS i 精製方法。
- [請求項3] 前記除去したい元素を水素化ガス母集団から除去した後、前記S i からなる水素化ガスを基板に分解付着させて、固体S i を形成することを特徴とする請求項1又は2記載のS i 精製方法。
- [請求項4] 前記除去したい元素からなる水素化ガスは B_2H_6 であり、S i からなる水素化ガスは SiH_4 であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のS i 精製方法。
- [請求項5] 前記温度制御された加熱物体は、多孔質体からなっていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のS i 精製方法。
- [請求項6] 前記多孔質体は、カーボン多孔質体からなっていることを特徴とする請求項5記載のS i 精製方法。
- [請求項7] 前記温度制御された加熱物体は、配管からなっていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のS i 精製方法。
- [請求項8] 前記多孔質体として導電性物質を用いることにより、直接、多孔質体に通電加熱して温度制御することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のS i 精製方法。
- [請求項9] 前記多孔質体として電磁波吸収物質を用いることにより、電磁波吸

収による加熱作用を利用して温度制御することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の S i 精製方法。

[請求項10] 前記多孔質体に付着した除去したい元素の目詰まり再生法として、フッ硝酸による薬液を用いることを特徴とする請求項 6 記載の S i 精製方法。

[請求項11] 前記多孔質体は、前記水素化ガス母集団に含有される微粒子をトラップするフィルタ機能を有していることを特徴とする請求項 6 記載の S i 精製方法。

[請求項12] 前記原子状水素の生成方法として、水素を含む全圧 10～1520 Torr の雰囲気において、生起させたプラズマを用いることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の S i 精製方法。

[請求項13] 前記原子状水素の生成方法として、水素を含む全圧 10～1520 Torr の雰囲気において、加熱した媒体を設置し、該媒体表面で生じる触媒分解反応を利用して原子状水素を発生させることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の S i 精製方法。

[請求項14] 前記加熱物体の温度を 150℃～650℃とすることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の S i 精製方法。

[請求項15] 前記加熱物体の温度を制御することにより、除去したい元素の前記加熱物体表面に固着させる量を調整すること特徴とする請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の S i 精製方法。

[請求項16] 原料としての低純度 S i を原子状水素と化学反応させることにより、除去したい元素からなる水素化ガスと S i からなる水素化ガスとを含む水素化ガス母集団を生成する水素化ガス母集団発生手段と、

上記水素化ガス母集団を、除去したい元素からなる水素化ガスの分解温度以上、かつ S i からなる水素化ガスの分解温度以下となる範囲に温度制御された加熱物体表面に衝突させることにより、除去したい元素を上記加熱物体表面に固着させて水素化ガス母集団から除去する不純物水素化ガス除去手段とを備えていることを特徴とする S i 精製

装置。

[請求項17] 前記低純度Siは、金属級Siであることを特徴とする請求項16記載のSi精製装置。

[請求項18] 前記除去したい元素からなる水素化ガスは B_2H_6 であり、Siからなる水素化ガスは SiH_4 であることを特徴とする請求項16又は17記載のSi精製装置。

[請求項19] 前記温度制御される加熱物体は、多孔質体からなっていることを特徴とする請求項16、17又は18記載のSi精製装置。

[請求項20] 前記多孔質体は、カーボン多孔質体からなっていることを特徴とする請求項19記載のSi精製装置。

[請求項21] 前記温度制御された加熱物体は、配管からなっていることを特徴とする請求項16、17又は18記載のSi精製装置。

[請求項22] 前記多孔質体は、導電性物質からなっていると共に、
上記多孔質体に通電加熱して温度制御する温度制御手段が設けられていることを特徴とする請求項19又は20記載のSi精製装置。

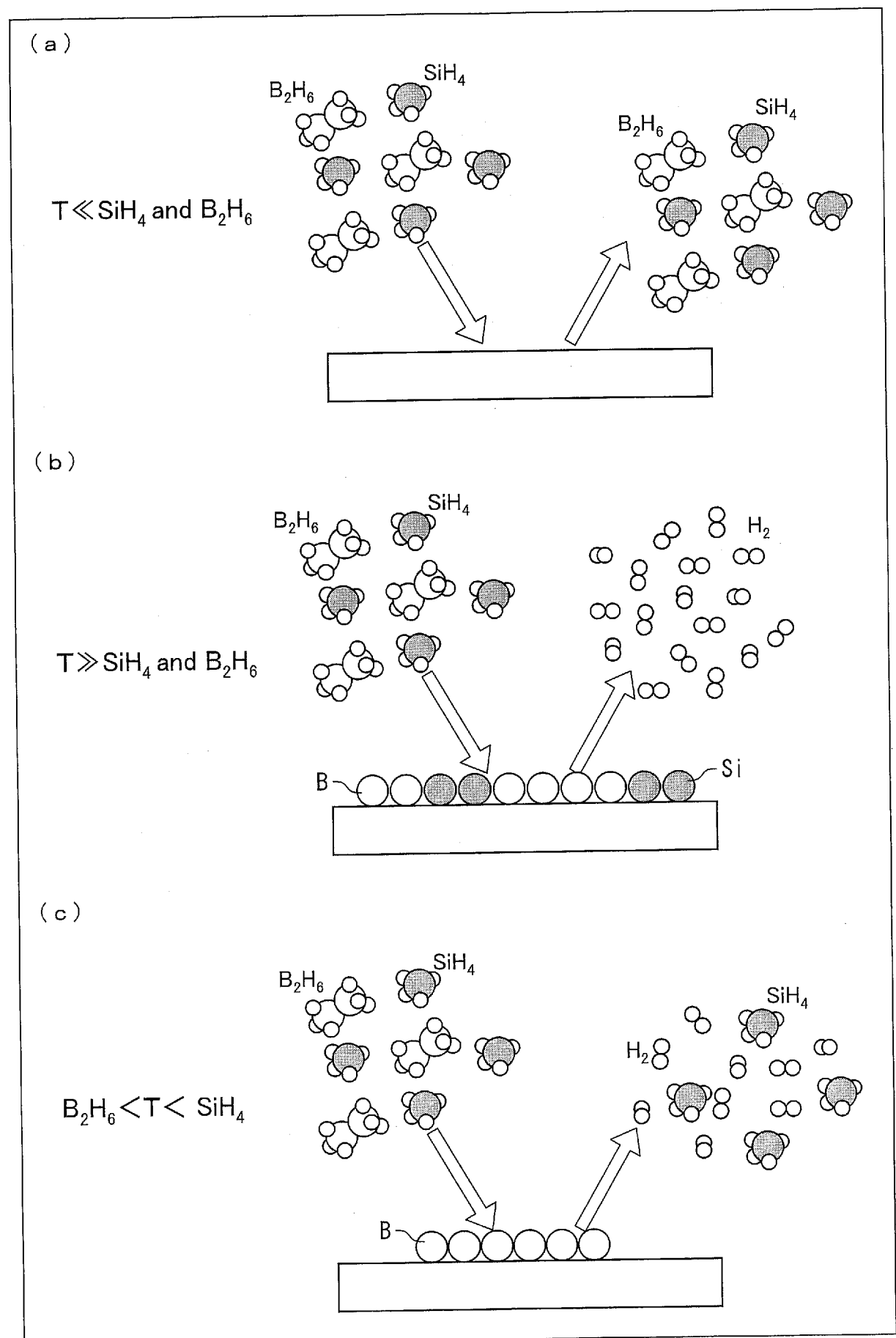
[請求項23] 前記水素化ガス母集団発生手段は、プラズマを生起させるプラズマ手段を備えていることを特徴とする請求項16～22のいずれか1項に記載のSi精製装置。

[請求項24] 請求項16～23のいずれか1項に記載のSi精製装置を備えたSi精製膜製造装置であって、

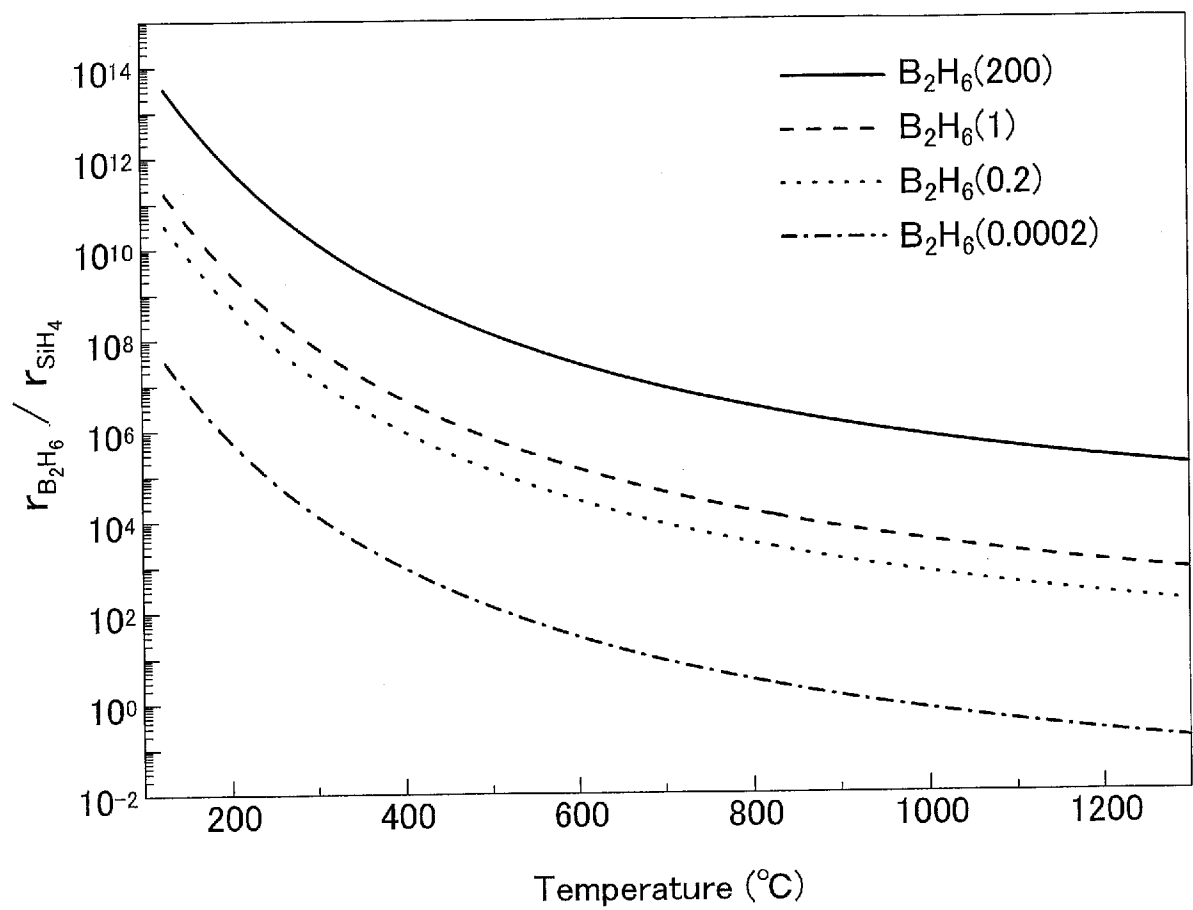
前記除去したい元素を水素化ガス母集団から除去した後の前記Siからなる水素化ガスを基板に分解付着させて、固体Siを形成するSi成膜手段と備えていることを特徴とするSi精製膜製造装置。

[請求項25] 前記Si成膜手段から排出された水素ガスを、前記水素化ガス母集団発生手段の入り口側に戻す循環手段を備えていることを特徴とする請求項24記載のSi精製膜製造装置。

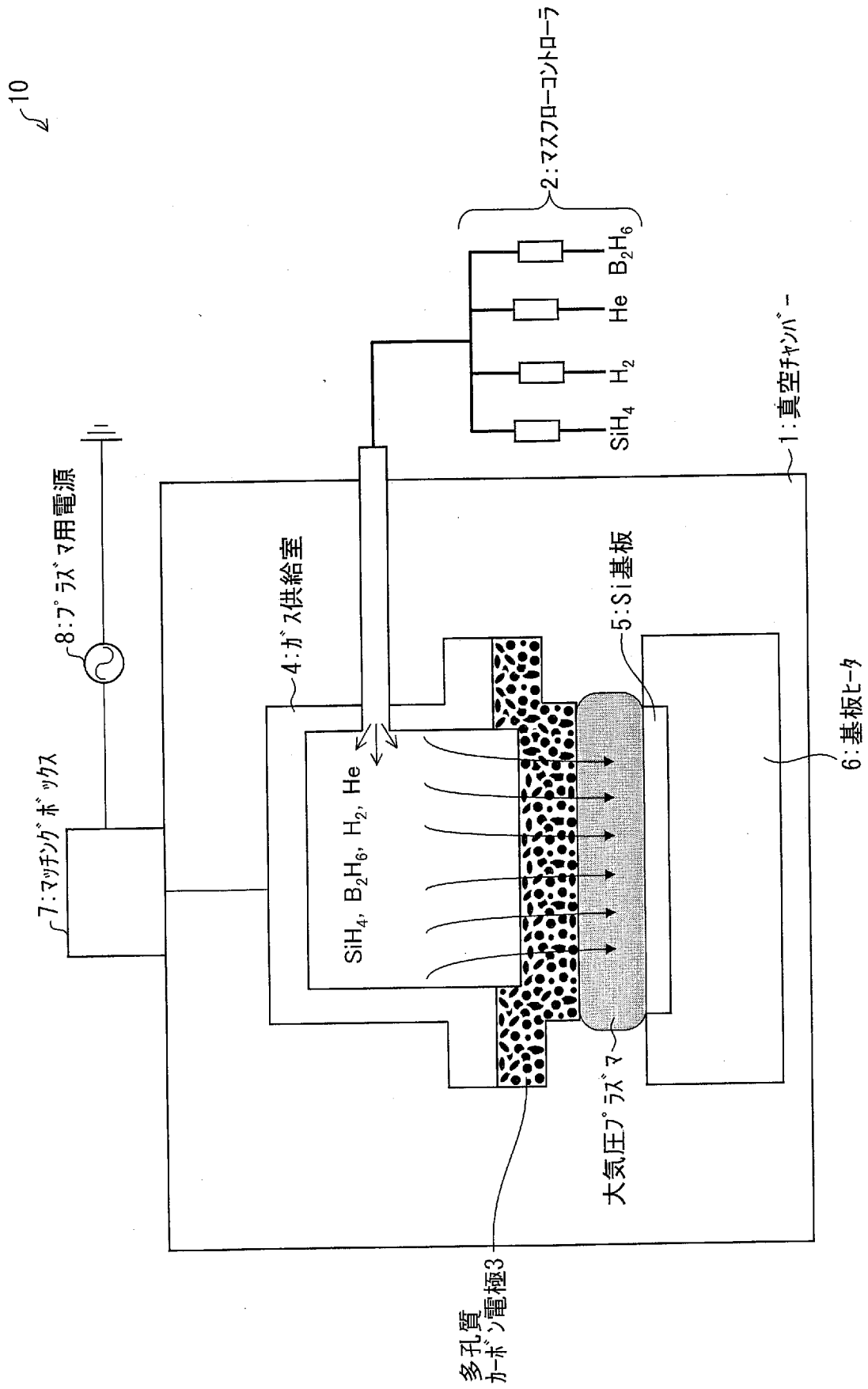
[図1]



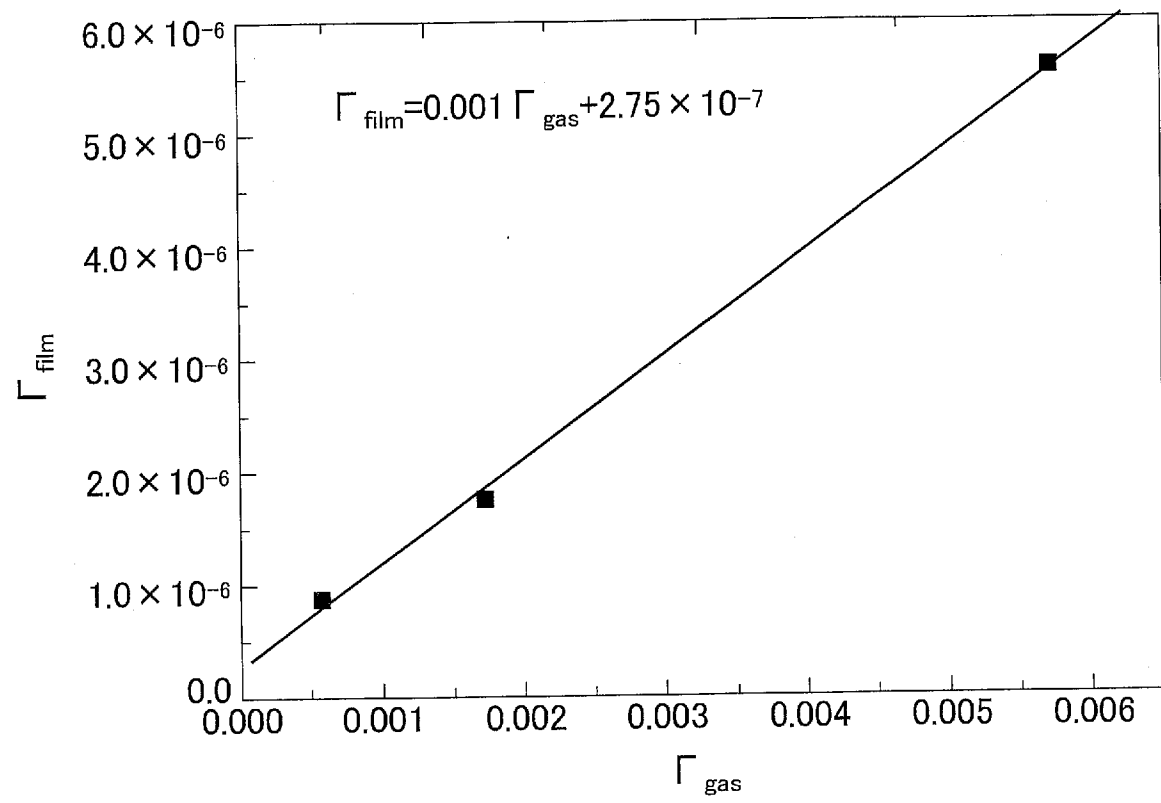
[図2]



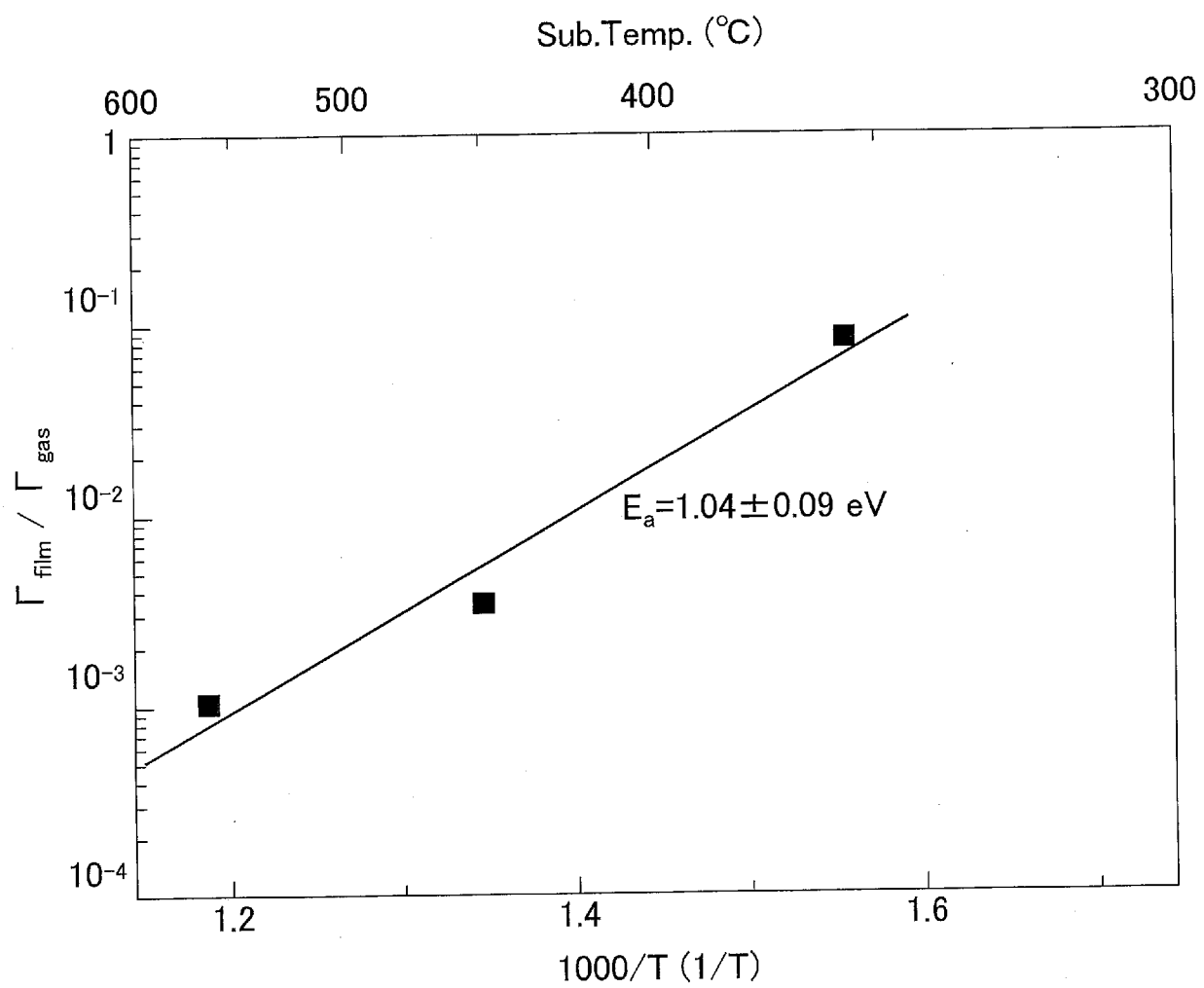
[図3]



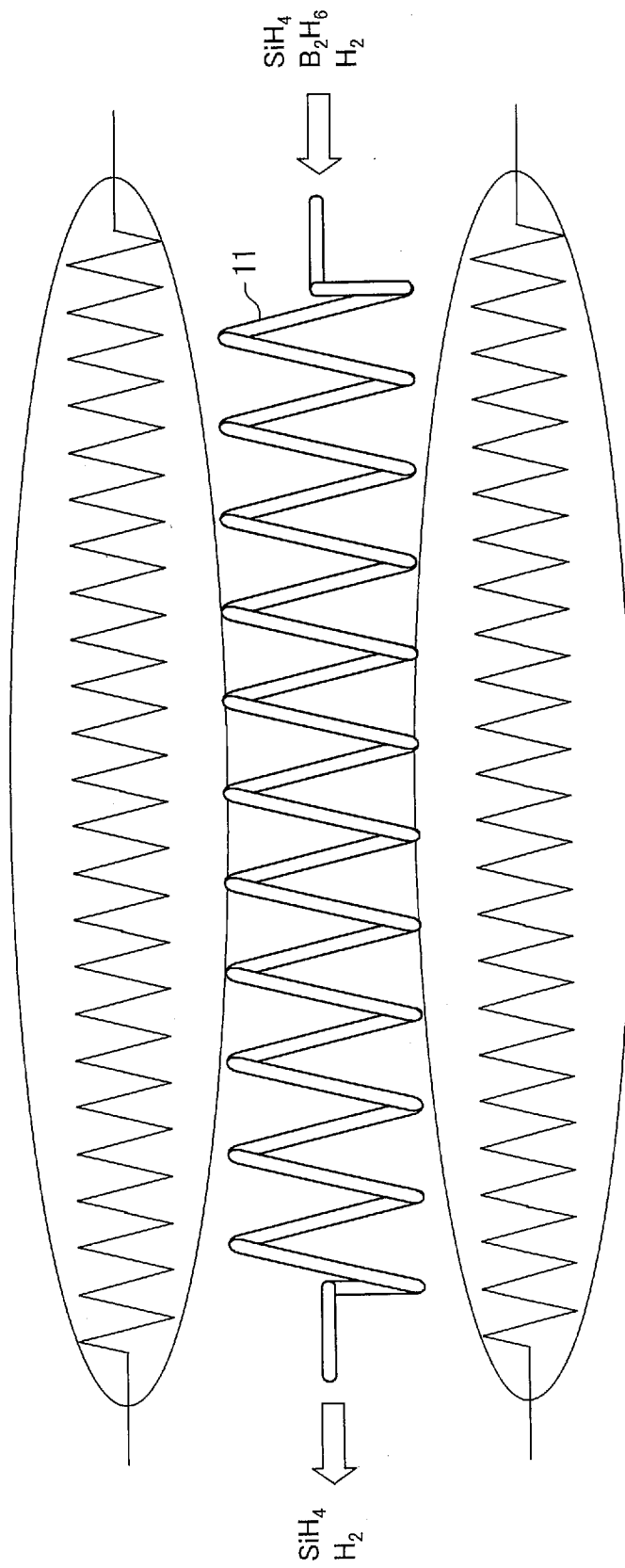
[図4]



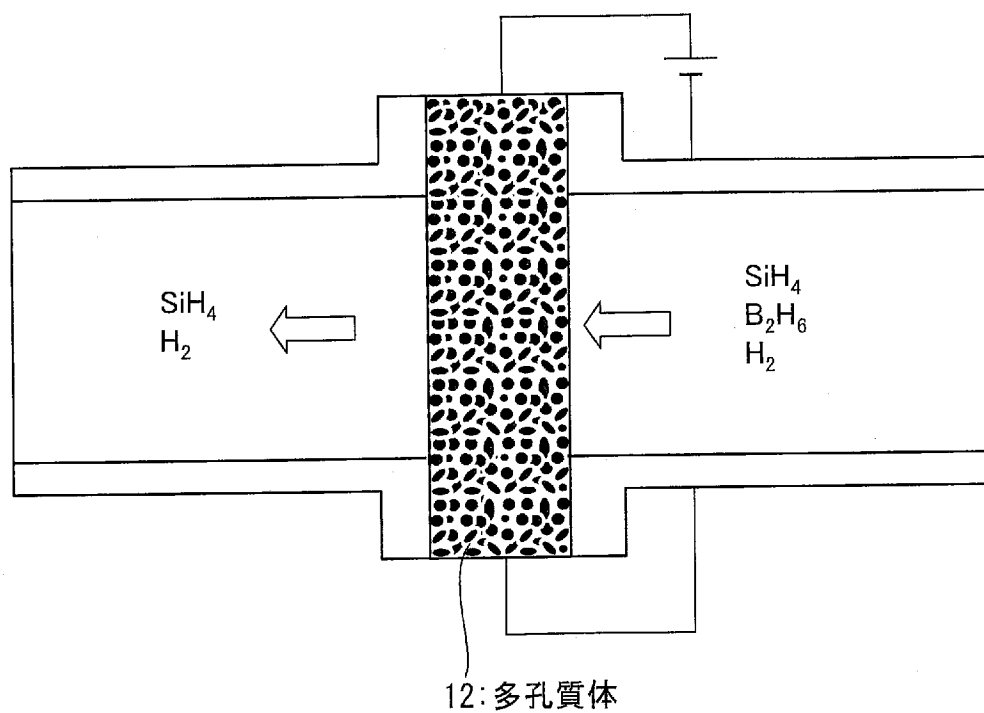
[図5]



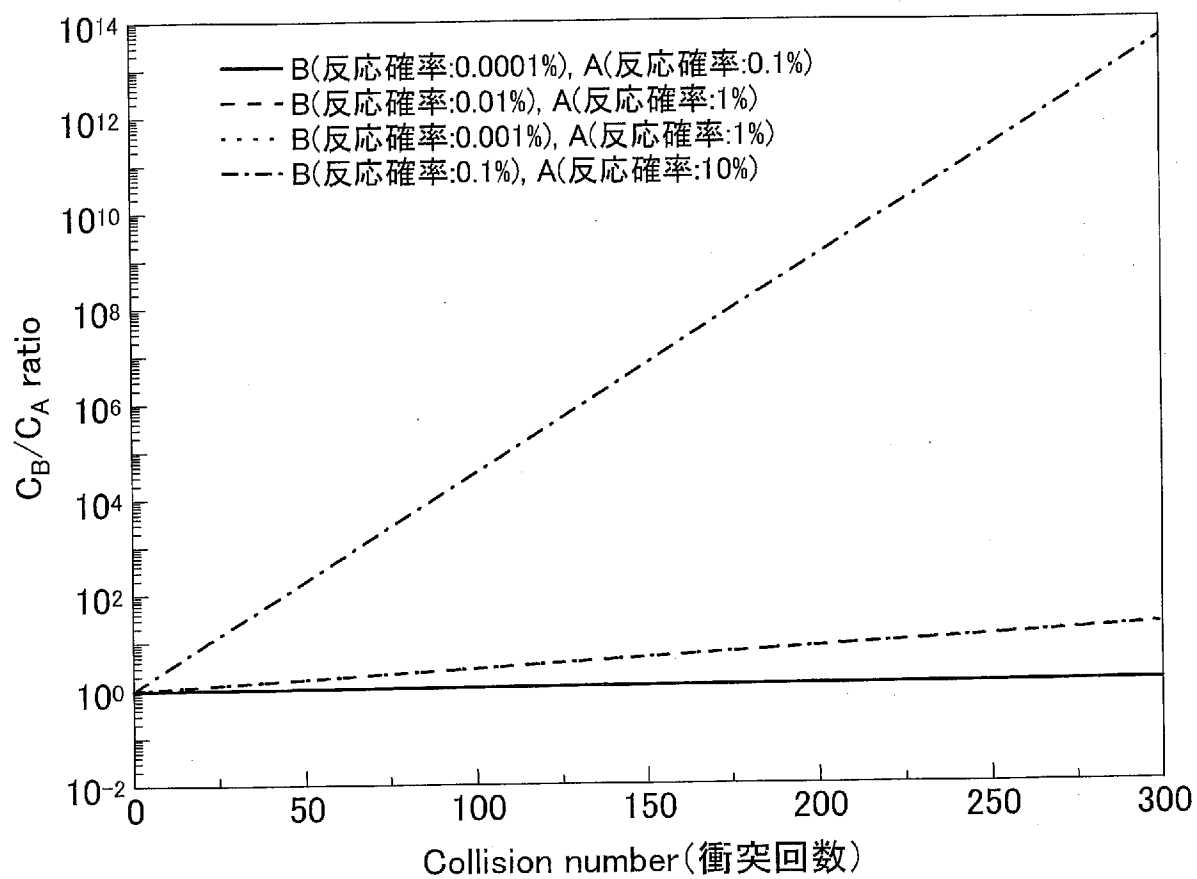
[図6]



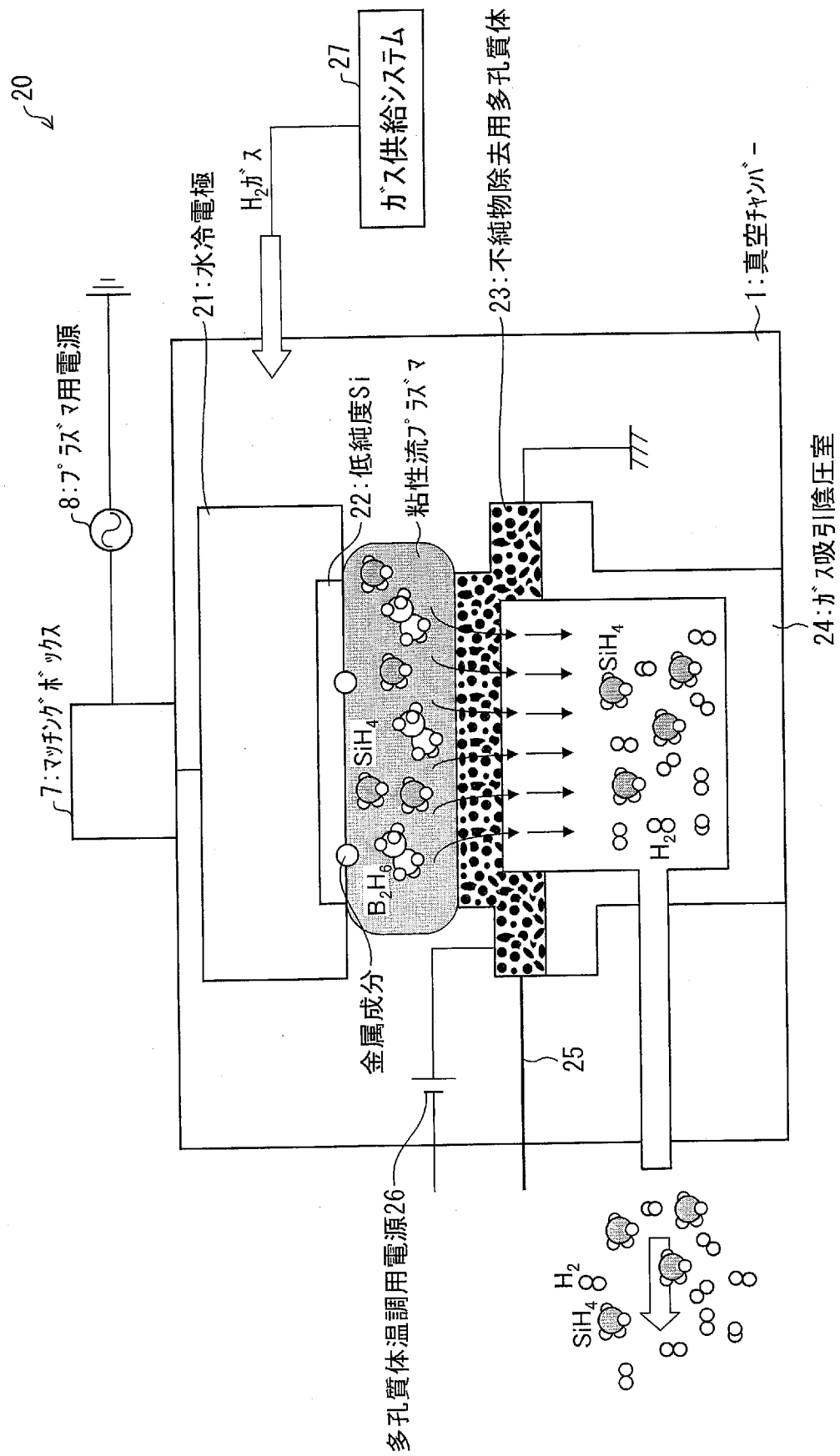
[図7]



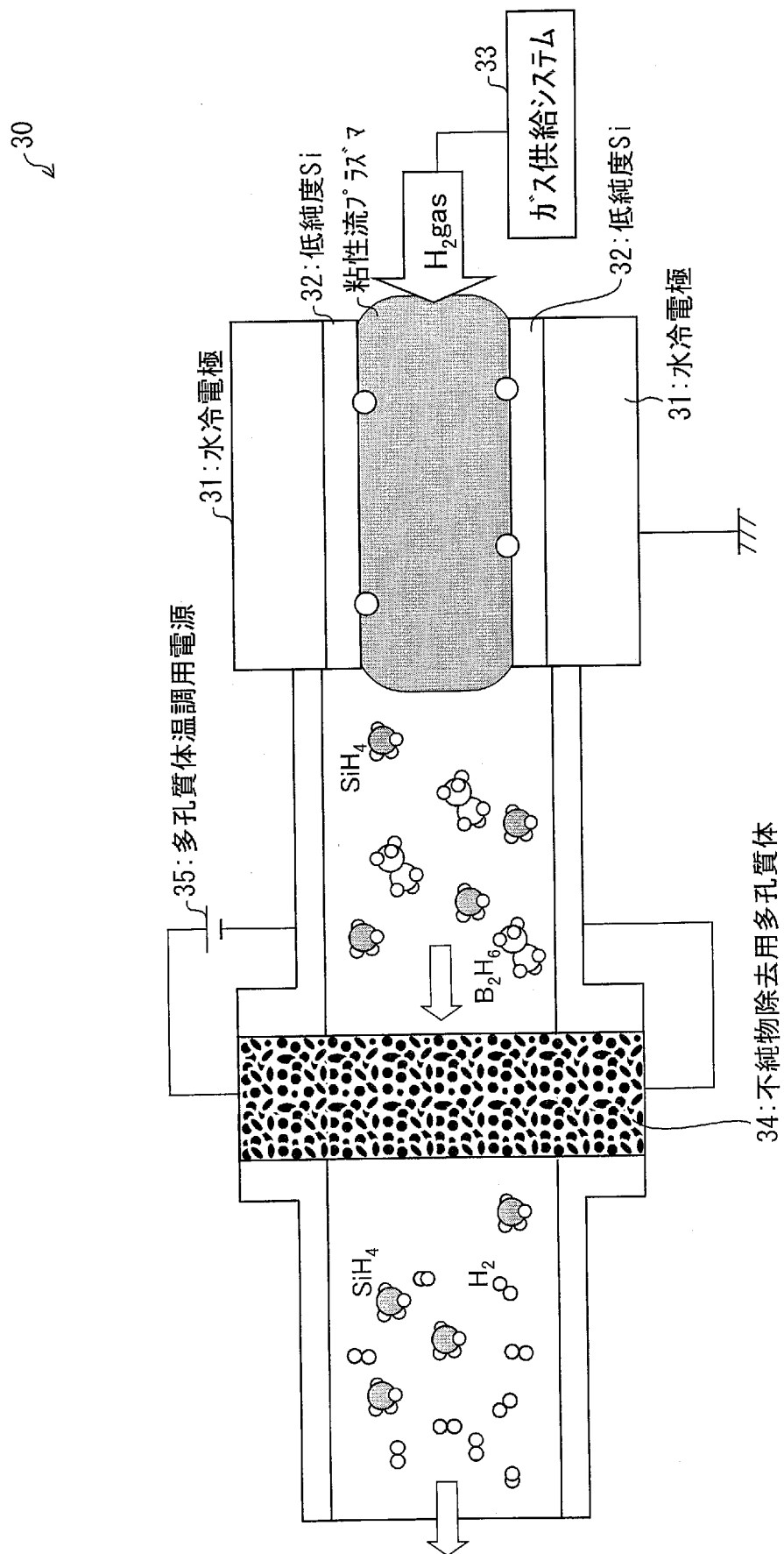
[図8]



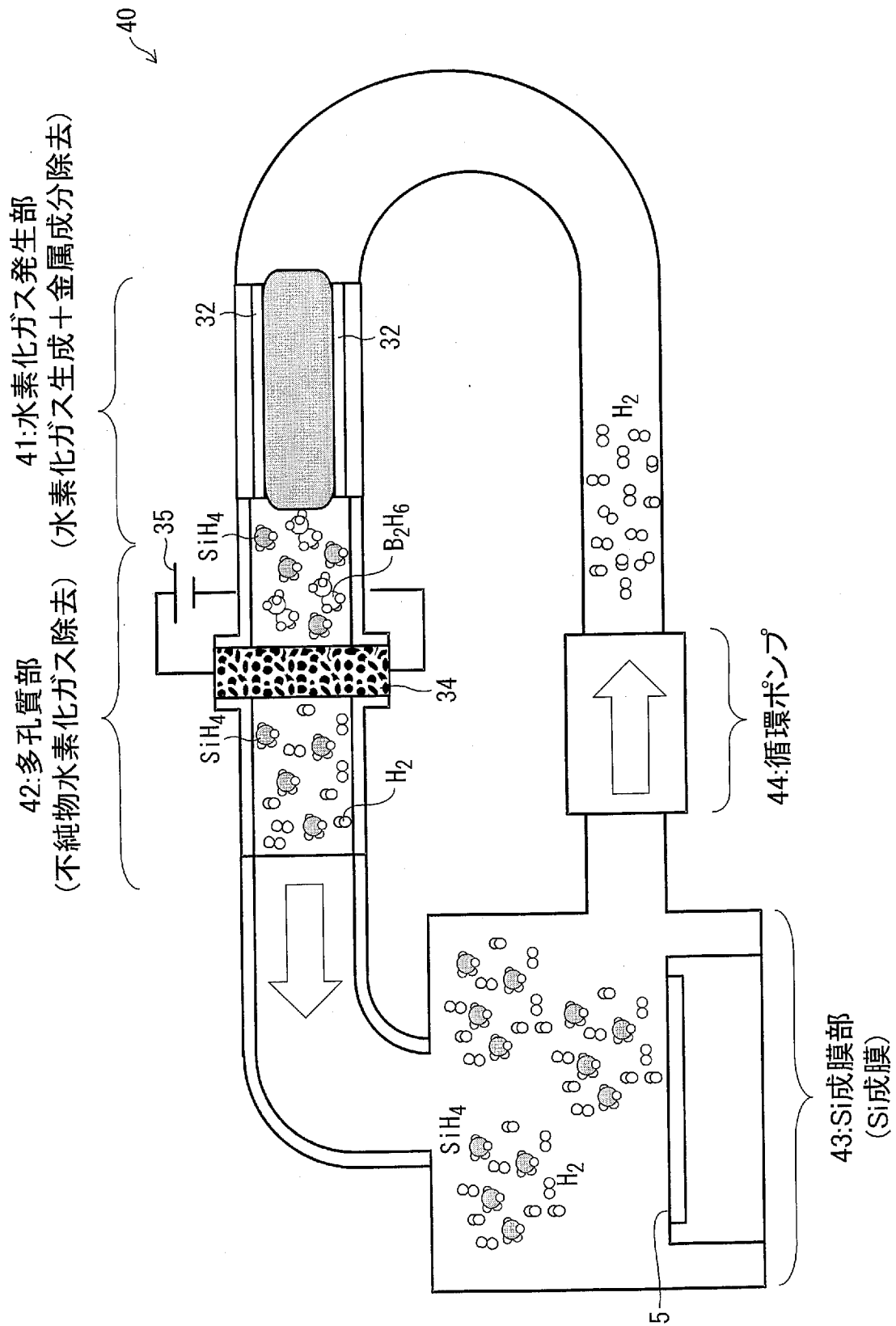
[図9]



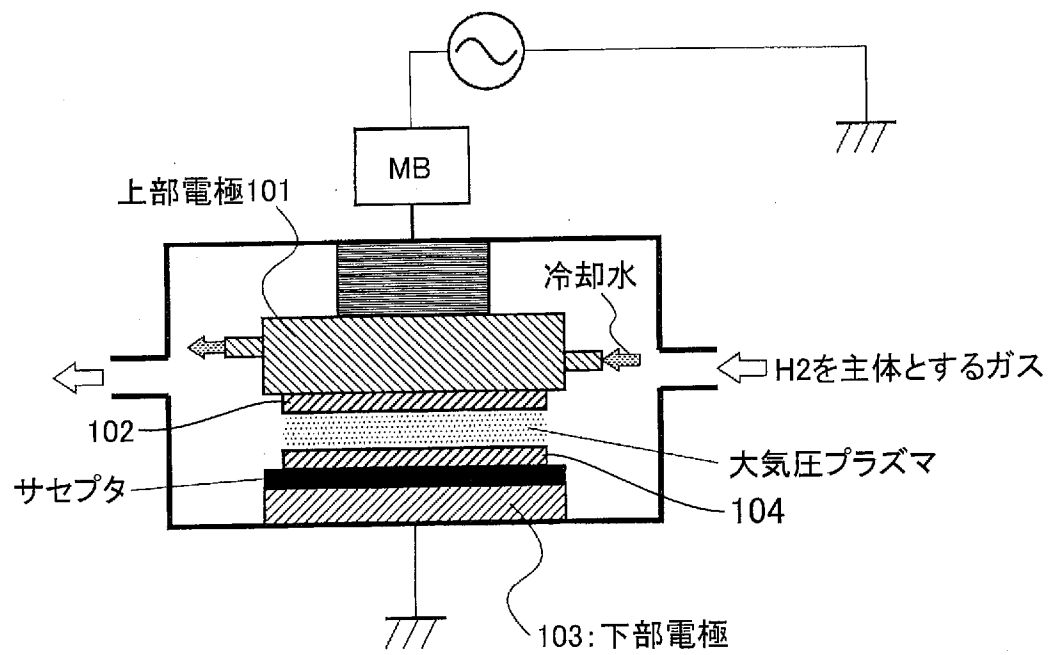
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/039(2006.01)i, C01B33/029(2006.01)i, H01L31/04(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.
A	JP 2006-188367 A (Hokkai-Do), 20 July, 2006 (20.07.06), Claim 1; Par. No. [0078] (Family: none)	1-25
A	JP 2007-129009 A (Osaka University), 24 May, 2007 (24.05.07), Claims 1, 2, 8, 9 (Family: none)	1-25
A	JP 58-110413 A (Eagle-Picher Industries, Inc.), 01 July, 1983 (01.07.83), Claims 1, 3, 4 & US 4537759 A & EP 73637 A1	1-25

☒ 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
07 September, 2009 (07.09.09)

Date of mailing of the international search report
15 September, 2009 (15.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/061039

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/049402 A1 (Osaka University), 03 May, 2007 (03.05.07), Claim 12 & EP 1950797 A1	1-25
A	JP 5-279008 A (Iwatani & Co., Ltd.), 26 October, 1993 (26.10.93), Claim 1 (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B33/039(2006.01)i, C01B33/029(2006.01)i, H01L31/04(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
A	JP 2006-188367 A (北海道) 2006.07.20, 請求項1, 【0078】 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2007-129009 A (国立大学法人大阪大学) 2007.05.24, 請求項1, 2, 8, 9 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 58-110413 A (イーグルーピッチャー・インダストリーズ・インコーポレーテッド) 1983.07.01, 請求項1, 3, 4 & US 4537759 A & EP 73637 A1	1-25

☒ 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 7 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 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	WO 2007/049402 A1 (国立大学法人大阪大学) 2007.05.03, 請求項12 & EP 1950797 A1	1-25
A	JP 5-279008 A (岩谷産業株式会社) 1993.10.26, 請求項1 (ファミリーなし)	1-25