

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5742925号
(P5742925)

(45) 発行日 平成27年7月1日(2015.7.1)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int.Cl. F I
C O I B 33/02 (2006.01) C O I B 33/02 E

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2013-269772 (P2013-269772)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成25年12月26日(2013.12.26)		三菱マテリアル株式会社
(62) 分割の表示	特願2009-270239 (P2009-270239) の分割		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
原出願日	平成21年11月27日(2009.11.27)	(74) 代理人	100101465
(65) 公開番号	特開2014-148457 (P2014-148457A)		弁理士 青山 正和
(43) 公開日	平成26年8月21日(2014.8.21)	(72) 発明者	堺 一弘
審査請求日	平成25年12月26日(2013.12.26)		三重県四日市市三田町5番地 三菱マテリ アル株式会社 四日市工場内
(31) 優先権主張番号	特願2008-303822 (P2008-303822)	(72) 発明者	渥美 徹弥
(32) 優先日	平成20年11月28日(2008.11.28)		三重県四日市市三田町5番地 三菱マテリ アル株式会社 四日市工場内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	宮田 幸和
			三重県四日市市三田町5番地 三菱マテリ アル株式会社 四日市工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶シリコン洗浄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸を満たした状態の複数の酸槽に多結晶シリコンを順次浸漬しながら洗浄する多結晶シリコン洗浄方法であって、前記複数の酸槽には前記酸としていずれもフッ酸と硝酸の混合液を貯留しておき、多結晶シリコンを前記複数の酸槽のうち的高温状態の酸槽に浸漬して表面の不純物を除去する不純物除去工程と、前記高温状態の酸槽から引き上げた多結晶シリコンを該高温状態の酸槽よりも低温の酸槽に浸漬して多結晶シリコン表面の斑点を除去する斑点除去工程とを有することを特徴とする多結晶シリコン洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体用単結晶シリコン及び太陽電池用シリコンの原料である塊状もしくは棒状の多結晶シリコンを洗浄する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスに用いられる単結晶シリコンは主にチョクラルスキー法を用いて製造される。このチョクラルスキー法は、塊状または棒状の多結晶シリコンもしくは単結晶シリコンを石英坩堝の中で溶解させ、得られた融液に種結晶を浸漬し、この種結晶を引き上げて単結晶シリコンを成長させる方法である。良質な単結晶シリコンを得るためには塊状もしくは棒状多結晶シリコンの表面に付着した不純物量が極めて少ないことが求められる。

そのため所定の形状に加工した多結晶シリコンを薬液で洗浄し、表面に付着している不純物を除去する方法が取られている。

不純物を除去するための薬液にはフッ酸・過酸化水素酸水溶液および水の混合物による洗浄（特許文献1）、純水による洗浄（特許文献2, 3）、硝酸、フッ酸の混合液による洗浄（特許文献4）などがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平5-4811号公報

【特許文献2】特開2002-293688号公報

【特許文献3】特開2007-313454号公報

【特許文献4】特開平7-187900号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に記載の方法では特許文献4記載の方法に比べてエッチング反応が弱いため、多結晶シリコンの表面に不純物が残留しやすく、特許文献2, 3に記載の方法では純水による洗浄であってエッチング反応がないため、多結晶シリコン表面への付着強度が強いものは取り切れないなど、多結晶シリコンの表面の品質が洗浄機に投入される前の多結晶シリコンの表面（品質）状態に強く依存するという問題がある。

【0005】

特許文献4記載の方法においては、エッチング反応によって洗浄するものである。各処理段階を連続的に処理することで、多結晶シリコンの品質低下の要因である斑点状に目視される酸化被膜（以下斑点と称する）の発生防止をはかり、さらにエッチング液を適度に補充を行うことで、エッチング反応を一定に保つ提案がなされている。しかしながら、各槽間において多結晶シリコンおよびエッチング液の交換を可能にしているため、プロセス前半におけるエッチング反応において、液中に溶け出した不純物がプロセス後半のエッチング液に拡散し、結果として多結晶シリコン表面上にも不純物が付着し、高品質な多結晶シリコンが得られなくなる。

【0006】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、不純物や斑点を低減した良質の多結晶シリコンを得ることができる洗浄方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の多結晶シリコン洗浄方法に用いられる装置は、酸を満たした状態の複数の酸槽に多結晶シリコンを順次浸漬しながら洗浄する多結晶シリコン洗浄装置であって、各酸槽の液温は、隣接する酸槽の後段位置の酸槽が前段位置の酸槽と同じかもしくは低く設定され、かつ、浸漬順序が1番目の酸槽よりも最後の酸槽の方が低温に設定されている。

【0008】

すなわち、多結晶シリコン表面から多くの不純物を除去するには、酸と活発に反応させればよいが、そのために酸の液温を高くして反応を促進させると、多結晶シリコンの表面では、使用する薬液により酸化反応や溶解反応が急激に起きるため、その表面では酸化膜の形成や溶解によるエッチングが同時に進行することとなる。その結果、多結晶シリコン表面には斑点が生じ易くなる。そこで、複数の酸槽の液温を徐々に低くすることにより、最初の段階の液温を高くした酸槽で活発に反応させて表面に付着している不純物を除去するとともに、この激しい反応によって生じた多結晶シリコン表面の斑点を後段の比較的低温の酸槽において徐々に除去するのである。さらに、後段の酸槽中に含まれる不純物濃度は低く保たれているので最後の酸槽から引き上げられた多結晶シリコンは表面不純物の付着量が極めて低く、かつ斑点の無い高品質な多結晶シリコンとなる。

【0009】

10

20

30

40

50

この多結晶シリコン洗浄装置において、各酸槽に、その液温をほぼ一定に維持する温調手段が設けられている構成としてもよい。

多結晶シリコンを酸に浸漬すると酸と反応して発熱する。この場合、多結晶シリコンは塊状又は短尺棒状のものをバスケットに一定重量入れた状態で浸漬されるが、その個々の寸法が小さいものほど比表面積が大きいいため激しい反応となる。したがって、バスケット内に小さい塊状のものが多いと、反応が過激になって酸の温度上昇が大きくなり、酸の消耗も激しくなる。結果として、エッチング反応にばらつきが生じるため、多結晶シリコンの品質が不安定になる。逆に多結晶シリコンの寸法が大きいと、比表面積が小さくなるため酸の液温の上昇が抑制されてエッチング反応が不十分になり、表面に付着した不純物が残留する。このため、温調手段によって各酸槽の液温を一定に維持して、安定した反応を

10

【0010】

この多結晶シリコン洗浄装置において、各酸槽のうち隣接する二つ以上の酸槽の間に、後段の酸槽内の酸を前段の酸槽内に移動させる液移動手段が設けられるとともに、該液移動手段によって連絡状態とされる各酸槽のうちの少なくとも最も後段位置の酸槽に酸供給手段が設けられ、最も前段位置の酸槽に排液処理系が接続されている構成としてもよい。

隣接する二つ以上の酸槽においては、最も前段位置の酸槽は不純物濃度が最も高く、これに対して最も後段位置の酸槽の不純物濃度は最も低くなり、その間は前段位置から後段位置にかけて徐々に低くなる。そこで、不純物濃度の低い酸をこれより不純物濃度の高い前段位置の洗浄液として再利用し、高価な薬液を効率良く使用するものである。

20

【0011】

また、多結晶シリコン洗浄装置において、前記最後の酸槽に浸漬して引き上げた多結晶シリコンを純水に浸すための純水槽を設けた構成としてもよい。

【0012】

さらに、多結晶シリコン洗浄装置において、前記1番目の酸槽と最後の酸槽との間で多結晶シリコンを純水に浸すために少なくとも一つの間純水槽を設けた構成としてもよい。中間純水槽の前の位置の酸槽で多結晶シリコンを洗浄して、酸槽から引き上げたときに、酸槽内の不純物が多結晶シリコンに再付着したとしても、中間純水槽ですすぐので、その不純物を次の酸槽に持ち込ませないようにすることができる。

その場合、複数の酸槽のうち、洗浄によって不純物が多くなる酸槽の次に中間純水槽を設けるのが好ましく、通常は1番目の酸槽が最も洗浄効果が高く、その分、槽内の不純物濃度も高くなっているため、1番目の酸槽の次に中間純水槽を設けるのが効果的であるが、酸の種類や濃度等によっては、他の酸槽の後に中間純水槽を設けてもよい。

30

【0013】

本発明の多結晶シリコン洗浄方法は、酸を満たした状態の複数の酸槽に多結晶シリコンを順次浸漬しながら洗浄する多結晶シリコン洗浄方法であって、前記複数の酸槽には前記酸としていずれもフッ酸と硝酸の混合液を貯留しておき、多結晶シリコンを前記複数の酸槽のうち的高温状態の酸槽に浸漬して表面の不純物を除去する不純物除去工程と、前記高温状態の酸槽から引き上げた多結晶シリコンを該高温状態の酸槽よりも低温の酸槽に浸漬して多結晶シリコン表面の斑点を段階的に除去する斑点除去工程とを有することを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、最初の段階の酸槽で多結晶シリコンを酸と活発に反応させて不純物を除去し、最初の段階で発生した斑点を後段の比較的低温の酸槽で除去するようにしており、多結晶シリコン表面の不純物を効率的に除去するとともに、斑点を低減した良質の多結晶シリコンを得ることができる。この場合、各酸槽に温調手段を設けることにより、浸漬される多結晶シリコンの反応のばらつきの影響を低減して、安定した反応を行わせることができる。

しかも後段の槽から前段の槽に酸の一部を移動することにより、後段の酸槽で使用して

50

いる酸を前段の槽の洗浄液として再利用して酸の使用量を低減し、さらにこれらを連続したプロセスで行うことで工程を止めることなく高い生産性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の多結晶シリコン洗浄方法に用いられる多結晶シリコン洗浄装置の第一実施形態を示す全体構成図である。

【図2】図1の多結晶シリコン洗浄装置における各槽を上方から見た平面図である。

【図3】本発明に係る多結晶シリコン洗浄装置の第二実施形態を示す全体構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明に係る多結晶シリコン洗浄方法の実施形態を図面を参照しながら説明する。

図1及び図2は本発明の多結晶シリコン洗浄方法に用いられる多結晶シリコン洗浄装置の第一実施形態を示しており、この第一実施形態の洗浄装置1は、酸を満たした五つの酸槽2～6と、純水を満たした二つの純水槽7, 8とが一直線状に並べられており、その上方に、多結晶シリコンSを各槽2～8に順次移送するための移送手段9が設けられている。各酸槽2～6は、浸漬順序の1番目から順に、第一槽2～第五槽6とする。各槽2～8の大きさは、例えば、(配列方向の幅)600mm×(長さ)1200mm×(深さ)630mmである。

【0017】

各酸槽2～6は、酸としてフッ酸と硝酸の混合液が用いられ、本実施形態の場合、第一槽2から第四槽5までは、フッ酸が断続的に、第四槽5には、硝酸が連続的に、投入される多結晶シリコンのエッチング量に応じて補給される。

また、各酸槽2～6の間には、オーバーフロー流路11が設けられている。これらオーバーフロー流路11は、第五槽6が最も高い位置に設けられ、前段の酸槽に向けて順次低い位置に設けられていることにより、第五槽6から順次第一槽2に向けて、後段の酸槽の酸がオーバーフローして前段の酸槽に流れ込むようになっている。このオーバーフロー流路11が本発明の液移動手段を構成している。また、第一槽2には排液処理系12が接続され、オーバーフローした酸が排液処理系12に送られるようになっている。

また、各酸槽2～6には、内部に溜められるフッ酸と硝酸のうち、フッ酸を補給するためのフッ酸供給系13がそれぞれ設けられている。硝酸供給系14は第四槽5と第五槽6にのみ設けられている。

第一槽2から第四槽5までは、前述したように多結晶シリコンのエッチング量に応じてフッ酸と硝酸が補給されるが、第五槽6では、定期的に酸を入れ替えるようにしている。このため、第五槽6にも廃液処理系12が設けられる。

表1に各槽における硝酸(HNO_3)とフッ酸(HF)の濃度(重量%)の例を示す。硝酸、フッ酸は水溶液として混合して使用しているため、水あるいは酸との反応で生じる珪フッ化水素酸等が残りの成分(重量%)である。

【0018】

【表1】

酸槽	HNO_3 (wt%)	HF(wt%)
第一槽	25～40	1.5～3.5
第二槽	30～45	1.5～3.5
第三槽	35～55	1.5～3.5
第四槽	45～65	1.5～3.5
第五槽	50～65	0.1～0.5

【0019】

なお、各酸槽2～6及び純水槽7, 8は、図2に示すように、平面視では、その配列方

10

20

30

40

50

向に直交する方向に長い矩形状に形成されており、フッ酸供給系 1 3 及び硝酸供給系 1 4 の供給部は、各酸槽 2 ~ 6 の長さ方向の一端部、例えば図 2 の左側の端部に配置されている。

【 0 0 2 0 】

一方、各酸槽 2 ~ 6 内の底部には、熱交換器 1 5 が設けられており、該熱交換器 1 5 は熱媒体供給系 1 6 に接続され、各酸槽 2 ~ 6 の液温測定器 1 7 の測定結果に基づき、熱媒体供給系 1 6 から加熱媒体又は冷却媒体のいずれかが熱交換機 1 5 内に供給されるようになっている。この場合、各酸槽 2 ~ 6 の液温は、例えば、第一槽 2 及び第二槽 3 がともに 4 0 、第三槽 4 が 3 5 、第四槽 5 が 3 0 、第五槽 6 が 2 5 にそれぞれ維持されるように設定されており、これら熱交換器 1 5、液温測定器 1 7、熱媒体供給系 1 6 によつて、各槽 2 ~ 6 内の液温を一定に維持する温調手段 1 8 が構成されている。各酸槽 2 ~ 6 の設定温度とその温度範囲の例を表 2 に示す。

10

【 0 0 2 1 】

【表 2】

酸槽	設定温度(°C)	温度範囲(°C)
第一槽	40	38~41
第二槽	40	38~41
第三槽	35	33~36
第四槽	30	28~31
第五槽	25	23~26

20

【 0 0 2 2 】

各酸槽 2 ~ 6 の温度は、隣接する酸槽のうち、前段の酸槽に対して後段の酸槽が 0 ~ 1 0 低くなるように設定すればよく、また、各酸槽 2 ~ 6 それぞれの温度は、設定温度に対して例えば ± 2 の範囲に維持するとよい。

なお、後段の二つの純水槽 7 , 8 は、いずれも常温の純水で満たされており、純水供給系 1 9 及び排水系 2 0 がそれぞれ設けられている。純水供給系 1 9 からは、連続的に純水が供給され、純水槽 7 , 8 内の純水中の酸濃度が上昇しないようにされている。

【 0 0 2 3 】

また、移送手段 9 は、例えば、各槽 2 ~ 8 の上方に、これら槽の配列方向に沿うレール 2 1 が支持されるとともに、該レール 2 1 に沿って移動可能に吊り上げ機 2 2 が設けられ、該吊り上げ機 2 2 に、多結晶シリコン S を収納したバスケット 2 3 が上下動可能に吊り下げられた構成とされている。バスケット 2 3 は、耐酸性のプラスチックにより上方を開放状態とした箱状に形成されるとともに、その側壁及び底板に多数の貫通孔が形成された構成とされている。また、バスケット 2 3 には、洗浄中にバスケット 2 3 内の多結晶シリコン S が飛び出さないように、必要に応じて、貫通孔の開いた蓋を取り付けることができる。そして、吊り上げ機 2 2 は、このバスケット 2 3 を把持して、各槽 2 ~ 8 の上方から吊り降ろし、かつ吊り上げることにより、所定時間、槽内の液に浸漬させるようになっている。

30

40

この場合、図 2 に示すように、吊り上げ機 2 2 には二つのバスケット 2 3 が吊り下げ可能とされ、これらバスケット 2 3 は、各槽 2 ~ 8 にレール 2 1 と直交する方向（各槽の長さ方向）に並んで浸漬されるようになっている。なお、バスケットは二つに限らず、例えば槽の長さ方向に三つ以上並べて吊り下げるとしてもよい。

なお、各槽 2 ~ 8 内には、バスケット 2 3 を載置する台 4 1 が設置されている。これら台 4 1 には、載置されたバスケット 2 3 を嵌める受け部（図示略）が設けられており、バスケット 2 3 は受け部によって係脱可能に固定されるようになっている。

【 0 0 2 4 】

また、各酸槽 2 ~ 6、純水槽 7 , 8 及び移送手段 9 は、クリーンルーム R 内に設置されており、このクリーンルーム R 内には、図 2 の実線矢印で示すようにバスケット 2 3 が移

50

動するのに対して、破線矢印で示すように純水槽 8 から第一槽 2 に向けた気流となるようにクリーンエアが流通している。すなわち、バスケット 2 3 を順に浸漬する方向とは逆の方向にクリーンエアが流通している。このクリーンエアの流通は、各酸槽 2 ~ 6 においてエッチングの際に NO_x が発生し、この NO_x が多結晶シリコン S 表面の酸化膜形成を促進して、雰囲気中の不純物も酸化膜に取り込まれ易くなるので、発生した NO_x 及び雰囲気中の不純物を排除して、多結晶シリコン S 表面の酸化膜及び汚染発生の防止のために行っている。純水槽 8 から第一槽 2 に向けた気流とすることにより、洗浄処理が進むにしたがって、 NO_x の影響を受けないようにしている。

【 0 0 2 5 】

次に、このように構成した多結晶シリコン洗浄装置 1 によって多結晶シリコンを洗浄する方法について説明する。

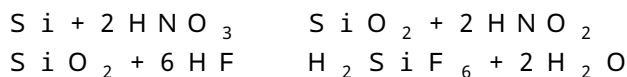
多結晶シリコンは、シーメンス法の場合、棒状に製造されるが、適宜の大きさに切断あるいは破碎され、カットロッドと称される短尺の棒状物、又は不定形な塊状物とされる。これら棒状物あるいは塊状物をほぼ大きさを揃えてバスケット 2 3 に入れた状態で移送手段 9 によって移送される。

【 0 0 2 6 】

この場合、多結晶シリコン S の塊状物は、その大きさに応じて、大、中、小のサイズに区別される。例えば、塊状物の最大辺の長さは約 3 ~ 1 5 0 mm の範囲とされ、そのうち、大きいサイズが約 9 0 ~ 1 5 0 mm、中程度のサイズが約 4 5 ~ 9 0 mm、小さいサイズが約 3 ~ 4 5 mm とされる。そして、そのサイズ毎に揃えた状態でバスケット 2 3 に収容される。また、移送手段 9 の二つのバスケット 2 3 にサイズの異なるものを収容する場合は、フッ酸供給系 1 3 及び硝酸供給系 1 4 の供給部が配置されている各槽の奥側（図 2 の左側）に近い方には、大きいサイズの多結晶シリコン S を収容したバスケット 2 3 を配置するようにする。これは、小さいサイズの多結晶シリコン S は表面積が大きいので、大きいサイズの多結晶シリコンよりも酸液との反応が激しく、このため、酸の補給箇所から遠い側に小さいサイズの多結晶シリコンを配置することにより、両バスケット 2 3 での反応を均等にするのである。

【 0 0 2 7 】

このように移送手段 9 により二つのバスケット 2 3 を保持して、まず、バスケット 2 3 毎、1 番目の酸槽である第一槽 2 に浸漬する。この浸漬により多結晶シリコン S は次の反応式に基づきエッチングされる。



この第一槽 2 は、液温が高めに設定されているので、多結晶シリコン S の表面のエッチング量が多くなる。また、後段の第二槽 3 からオーバーフローしてくる酸が槽内の酸の大部分を占めており、さらにエッチング量も多いことから、酸中の不純物濃度が高い状態となる。例えば、不純物の一つである鉄が 9 0 ~ 1 0 0 ng / ml 程度の濃度となっている。そのため、多結晶シリコン S 表面への不純物再付着量も多くなる。また、温度が上昇した酸によって活発なエッチング反応が生じるため、多結晶シリコン S 表面に斑点が生じやすく、槽から引き上げて隣の槽に移動する間にも、その表面に斑点が発生し易い。これらの斑点は、単結晶シリコンの品質に悪影響を与える原因となる。また、その斑点には不純物も取り込まれ易い。

【 0 0 2 8 】

なお、移送手段 9 は、バスケット 2 3 を槽内に浸漬した後、バスケット 2 3 を液面付近で複数回上下移動する操作と、槽内の台 4 1 にバスケット 2 3 を載置して槽内に浸漬状態で静止する操作とを交互に行うようにする。この上下移動の操作により新鮮な酸をバスケット 2 3 内に送り込んで多結晶シリコン S のエッチングを促すとともに、上下移動時の振動および酸液との抵抗でバスケット 2 3 内の多結晶シリコン S 同士の接触している箇所の位置関係を変更することにより、その接触部分のエッチングがされにくい箇所のエッチング反応を促進することができる。また、激しいエッチング反応では、気泡が発生すること

10

20

30

40

50

があり、これが均一なエッチングを阻害するが、バスケットを上下動することにより、均一なエッチングが可能となる。なお、槽内の台 4 1 にバスケット 2 3 を係合して、所定時間浸漬状態に放置する際には、その浸漬の間、吊り上げ機 2 2 を槽から引き上げておくことにより、吊り上げ機 2 2 の酸による腐食を防止することができる。

【 0 0 2 9 】

続いて、第二槽 3、第三槽 4 と順次、多結晶シリコン S を浸漬していくが、第二槽 3 は第一槽 2 と同じ 4 0、第三槽 4 も 3 5 と比較的高めに設定されているため、第一槽 2 の場合と同様に、エッチング量は比較的多く、不純物濃度も高いために再付着し易いとともに、斑点も形成され易い。

なお、これら前段の槽 2 ~ 4 は、比較的高温状態に設定されるが、エッチング反応も活発なため、液温がさらに上昇する傾向にある。このため、温調手段 1 8 によって熱交換器 1 5 に主として冷媒を流通させ、液温を初期の設定温度に維持する制御が行われる。

ここまでの第一槽 2 から第三槽 4 までの洗浄は、多結晶シリコン S 表面を酸によりエッチングして不純物を除去する処理が主体となる（この処理を不純物除去工程とする）。

【 0 0 3 0 】

次に、第四槽 5 に浸漬すると、この槽 5 は前段の槽に比べて液温が低く、エッチングによる反応量が少なくなるが、この第四槽 5 でのエッチングは、不純物の除去よりも前段までの槽で形成された斑点の除去が主となる。そして、多結晶シリコン S は、この第四槽 5 の次に最後の酸槽である第五槽 6 に移送される。

この第五槽 6 は、他の酸槽 2 ~ 5 と異なり、外部から使用済み酸がオーバーフローしてくることはなく、常に新しい酸のみが補給されている。また、前段の第四槽 5 においても、エッチングの反応量が少ないことから、該第四槽 5 からの不純物の持ち込みも少ない。さらに、この第五槽自身の液温も低いため、エッチング反応も緩やかである。このため、この第五槽 6 は、槽中の不純物濃度は最も低い状態となり、例えば、鉄が 4 ~ 7 n g / m l 程度の濃度となっており、不純物の再付着はほとんど発生しない。また、前段までの第四槽 5 で生じた若干の斑点は除去され、この第五槽 6 の液温は低いため、新たな斑点の発生も極めて少ない。

【 0 0 3 1 】

したがって、この第五槽 6 から引き上げられた多結晶シリコン S は、表面不純物濃度の低い高品質な多結晶シリコンとなっている。なお、これら第四槽 5 及び第五槽 6 は、エッチング反応が緩やかであるため、その反応による発熱は小さく、むしろ酸の補給や多結晶シリコンの浸漬に伴う温度低下の傾向があるので、液温を初期の設定温度に維持するために、熱交換器 1 5 には主として加熱媒体を流通させるように制御される。

この第四槽 5 及び第五槽 6 での洗浄は、先の不純物除去工程で生じた斑点を除去する処理が主体となる（この処理を斑点除去工程とする）。

【 0 0 3 2 】

多結晶シリコン S は、第五槽 6 から引き上げたら、この第五槽 6 の上でバスケット 2 3 を一旦上下動することにより、多結晶シリコン S 表面に付着している酸を落下させ、最後に、二つの純水槽 7、8 に順次浸漬させることにより、斑点の原因となる表面の酸を洗い流した後、乾燥し、梱包して出荷される。この純水槽 7、8 での洗浄も、酸槽 2 ~ 6 の場合と同様に、液面付近でのバスケット 2 3 の上下移動と、浸漬状態での静止操作とを交互に行うが、前段までの酸槽への浸漬により生じた多結晶シリコン S の表面のエッチングによる凹凸も小さくなっているため、その表面の酸も除去され易く、多結晶シリコン S 表面の残酸の発生を確実に防止することができる。

【 0 0 3 3 】

このようにして設定温度を変えた複数の酸槽 2 ~ 6 を順次経由させることにより、多結晶シリコン S を徐々にエッチングしながら表面の不純物を除去するとともに、エッチング反応時に形成される斑点の発生をも防止し、高品質の多結晶シリコンを得ることができるものである。

表 3 は、このようにして洗浄処理をした後の多結晶シリコン表面の不純物を I C P - M

10

20

30

40

50

S (誘導結合プラズマ質量分析) により分析した結果を示す。また、併せて、目視により斑点を観察した。表中の数値の単位は ng/ml であり、記号 < は定量下限を示す。

【0034】

【表3】

	Fe	Ni	Cr	Cu	Zn	Na	斑点
中程度のサイズ	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	なし
小さいサイズ	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	なし
カットロッド	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	なし

10

【0035】

この表3から明らかなように、以上の洗浄処理を実施することにより、不純物の付着がなく、斑点もない高品質の多結晶シリコンとなることがわかる。

そして、これら一連の洗浄処理を、多結晶シリコンを移送手段9によって移送しながら各槽2~8に順次浸漬させることにより行うことができ、連続的な操業が可能であり、生産性に優れるものである。

【0036】

図3は、本発明の洗浄装置の第二実施形態を示している。この第二実施形態において第一実施形態と共通の要素には同一符号を付して説明を省略する。

この第二実施形態の多結晶シリコン洗浄装置31では、酸槽が第一槽2から第五槽6までの五つ設けられ、その第五槽6より後段に二つの純水槽7, 8が配置される点は第一実施形態のものと同様であるが、第一槽2と第二槽3との間に中間純水槽32が設けられ、第一槽2から引き上げた多結晶シリコンSを一旦、中間純水槽32に浸漬した後に、第二槽3に移送するようになっている。

20

また、中間純水槽32には、純水供給系19及び排水系20が接続され、第二槽3からのオーバーフロー流路11は第一槽2に接続されている。

【0037】

前述したようにエッチング反応は第一槽2が最も活発であり、このため、第一槽2では多結晶シリコンSへの不純物の再付着量も多くなり、これが第二槽3に持ち込まれると、第二槽3の不純物濃度が高くなることから、該第二槽3でのエッチング反応を妨げる原因となり易い。そこで、この第二実施形態の洗浄装置31においては、第一槽2から引き上げた多結晶シリコンSを中間純水槽32に浸漬することにより、表面に再付着した不純物を洗い流し、その後第二槽3でエッチング処理することとしている。したがって、この中間純水槽32から引き上げた多結晶シリコンSは、不純物の再付着がない自身の表面が露出し、次の第二槽3でのエッチング反応による表面不純物除去を有効に行わせることができ、洗浄効果が高められるものである。

30

【0038】

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

例えば、上記実施形態では、後段の酸槽から前段の酸槽へ使用済み酸を移送する液移動手段としてオーバーフロー流路を設けたが、オーバーフローではなく、ポンプ等を用いて移送してもよい。また、五つの酸槽のすべての酸槽間で使用済み酸を移動させるようにしたが、すべての酸槽ではなく、二つから四つのうちの複数の隣接する酸槽の間で使用済み酸を移動させ、残りの酸槽では使用済み酸を個別に排出する構成としてもよい。その他、酸槽や純水槽の数、使用する酸の種類等は一例であり、使用状況に応じて変更可能である。

40

【符号の説明】

【0039】

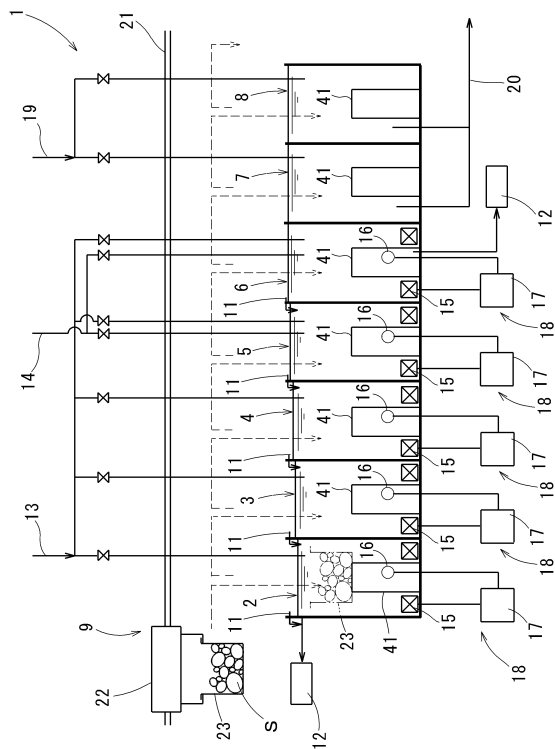
1 多結晶シリコン洗浄装置

2~6 酸槽

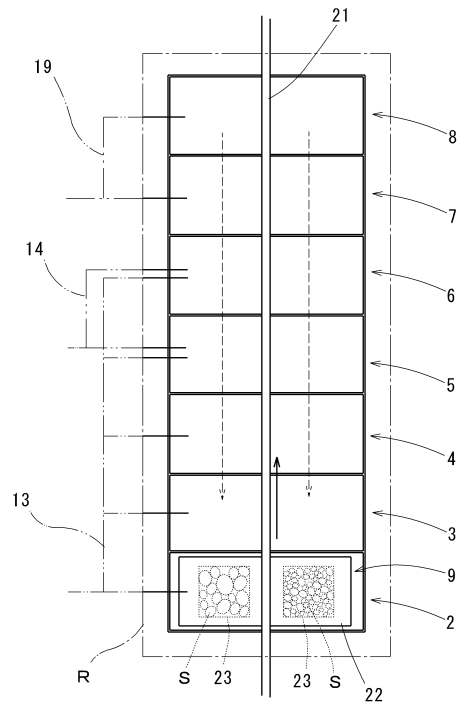
50

- 7, 8 純水槽
- 9 移送手段
- 11 オーバーフロー流路 (液移動手段)
- 12 排液処理系
- 13 フッ酸供給系
- 14 硝酸供給系
- 15 熱交換器
- 16 熱媒体供給系
- 17 液温測定器
- 18 温調手段
- 19 純水供給系
- 20 排水系
- 21 レール
- 22 吊り上げ機
- 23 バスケット
- 31 多結晶シリコン洗浄装置
- 32 中間純水槽
- 41 台

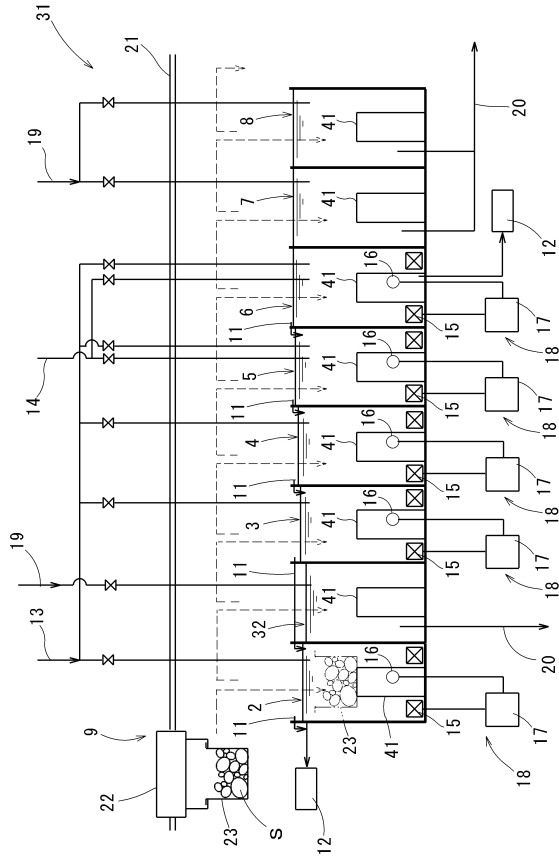
【図1】



【図2】



【 3 】



フロントページの続き

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開平11-168076(JP,A)
特開平11-162876(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00 - 33/193