

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5635985号
(P5635985)

(45) 発行日 平成26年12月3日(2014.12.3)

(24) 登録日 平成26年10月24日(2014.10.24)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 33/037 (2006.01)

F 1

C O 1 B 33/037

請求項の数 17 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2011-520323 (P2011-520323)
 (86) (22) 出願日 平成21年7月29日 (2009.7.29)
 (65) 公表番号 特表2011-529841 (P2011-529841A)
 (43) 公表日 平成23年12月15日 (2011.12.15)
 (86) 國際出願番号 PCT/DE2009/001059
 (87) 國際公開番号 WO2010/012273
 (87) 國際公開日 平成22年2月4日 (2010.2.4)
 審査請求日 平成24年7月18日 (2012.7.18)
 (31) 優先権主張番号 102008036143.7
 (32) 優先日 平成20年8月1日 (2008.8.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 510313360
 シュパウント プライベート ソシエテ
 ア レスポンサビリテ リミテ
 S p a w n t P r i v a t e S. a.
 r. l
 ルクセンブルク国 1148 ルクセンブ
 ルク, リュー ジャン ラヴェーグル
 16
 16, Rue Jean I' Aveu
 g le, 1148 Luxembourg
 , Luxembourg

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属ケイ素から非金属不純物を除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属ケイ素から非金属不純物を除去する方法であって、
 金属ケイ素に、ハロゲン元素を含む固体のケイ素を混合する工程と、
 前記金属ケイ素および前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素からなる混合物を融解させ
 、この融解液から、非金属不純物をハロゲン化物の形で気化させることにより、非金属不
 純物を除去する工程と、を含み、
前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素として、ケイ素フラクションとハロシランフラクシ
ョンからなるケイ素混合物を用いる、方法。

【請求項 2】

金属ケイ素から非金属不純物を除去する方法であって、
 金属ケイ素を融解させる工程と、
 前記未精製のシリコン融液に、ハロゲン元素を含む固体のケイ素を添加し、この融解液
 から、非金属不純物をハロゲン化物の形で気化させることにより、非金属不純物を除去す
 る工程と、を含み、
前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素として、ケイ素フラクションとハロシランフラクシ
ョンからなるケイ素混合物を用いる、方法。

【請求項 3】

前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素は、1～50原子%のハロゲン元素を含んでいる
 ことを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素の顆粒は、微細な顆粒であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素の微細な顆粒は、密度が $0.2 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素の微細な顆粒は、粒径が $50 \sim 20000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素として、ケイ素の多孔性の顆粒が、ハロシラン ($\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (X はハロゲン元素)) を気泡の形で包含しているケイ素混合物を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素として、ハロゲン元素原子と化学結合をしているケイ素を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記金属ケイ素を含む融解液に、前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素を、後から添加するようになっていることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

金属ケイ素から、人為的に添加されたドーパントを除去するために用いられることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

金属ケイ素から、リンまたはホウ素を除去するために用いられることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素として、塩素を含むケイ素を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

前記金属ケイ素と前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素とからなる混合物の融解液を均一化する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

インゴットキャスティング法、ブリッジマン法、チョクラルスキー法、EFG 法、ストリングリボン法、および RGS 法を含む、方向性凝固法におけるケイ素の結晶化プロセスにおいて用いることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記ハロゲン元素を含む固体のケイ素は、ハロゲン化ポリシランの熱分解により得るようになっていることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

金属ケイ素の半製品からの非金属不純物の除去、一定の精製を経て純度が高められたケイ素 (UMG ケイ素) の半製品からの非金属不純物の除去、または一定の精製を経て純度が高められたケイ素 (UMG ケイ素) からの非金属不純物の除去を行う際に用いられるこことを特徴とする請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

一定の精製を経て純度が高められたケイ素 (UMG ケイ素) の電気抵抗の制御および / または設定と、一定の精製を経て純度が高められたケイ素 (UMG ケイ素) もしくはこの半製品のインゴットまたは結晶の電気抵抗の制御および / または設定とのうちいずれかを行うために用いられることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、金属ケイ素から非金属不純物を除去する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

本明細書において、「金属ケイ素」の語は、あらゆる純度のケイ素、すなわち、精製中のケイ素、一定の精製を経て純度が高められたケイ素、太陽電池向け(ソーラーグレード)のケイ素、電子部品向け(半導体グレード)のケイ素、これらに関連する未加工のケイ素、同じく種々の純度をもつケイ素の半製品、および同じく未精錬のケイ素を包含する意味で用いている。したがって、「金属ケイ素」の語は、最も広義に解すべきである。

【0003】

太陽電池向けのケイ素(未加工)を得る際には、金属ケイ素の純度を、種々の技術を用いて高めるが、このような金属ケイ素は、「UMG(Upgraded-Metallurgical Grade:一定の精製を経て純度が高められた)ケイ素」と呼ばれている。UMGケイ素は、高品質の太陽電池を製造する観点からいうと、除去の必要な不純物の濃度が比較的高い。本出願人の出願に係るドイツ特許出願第102008025263号明細書には、金属ケイ素に、ハロゲン元素を含むケイ素(シリコン)を添加して融解させ、シリコン融液から、金属不純物をハロゲン化金属の形で気化させて除去する方法が記載されている。この方法は、金属ケイ素から金属一般を除去したり、UMGケイ素の純度をさらに高めたりする際にも用いることができる。除去される金属は、半金属、アルカリ土類金属等である。この方法によれば、UMGケイ素の半製品について、好結果が得られた。このような「UMGケイ素の半製品」も、以下では、「UMGケイ素」に含める。

10

【0004】

一方、ケイ素から非金属不純物を除去する方法として、例えば、特許文献1には、リンを除去する方法が記載されている。この方法においては、金属ケイ素を融解させ、このシリコン融液に、塩素を放しうるガスを吹き付ける。

20

【0005】

この外、シリコン融液からリンを除去する方法として、シリコン融液を真空に晒す方法も知られている。また、プラズマ純化プロセスにより、ホウ素とリンを同時に除去する方法も知られている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】****【特許文献1】米国特許第4312849号明細書****【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

上記のように、ガス状の塩素放出媒体を用いて金属ケイ素から非金属不純物を除去する方法は、すでに公知である。この方法においては、シリコン融液に、塩素ガスまたは塩素を含むガスを導入する。しかし、これらのガスは、小径のチューブまたは特別仕様のノズルを用いて、シリコン融液に直に導入しなければならないため、実際の工程は非常に複雑である。換言すれば、塩素がシリコン融液全体に均一に行き渡る可能性は低い。さらに、塩素導入のための装置を介して、シリコン有益に不純物が入り込む等のおそれもある。

40

【0008】

本発明の課題は、金属ケイ素から非金属不純物を、容易かつ効率的に除去する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

上記の課題は、金属ケイ素に、ハロゲン元素を含む固体のケイ素を混合する工程と、前記金属ケイ素およびハロゲン元素からなるケイ素の混合物を融解させ、この融解液から、非金属不純物を非金属ハロゲン元素の形で気化させることにより、非金属不純物を除去す

50

る工程とを含む本発明の第1の方法により解決される。

【0010】

同じく、上記の課題は、金属ケイ素を融解させる工程と、前記金属ケイ素の融解液に、ハロゲン元素を含む固体のケイ素を添加し、この融解液から、非金属不純物をハロゲン化合物の形で気化させることにより、非金属不純物を除去する工程を含む本発明の第2の方法により解決される。

【0011】

本発明に係る、金属ケイ素から非金属不純物を除去する方法においては、公知技術にみられるような塩素の供給源となるガスを用いず、代わりにハロゲン元素を含む固体のケイ素を用いる。このハロゲン元素を含む金属ケイ素は、EG(Electronic-Grade)ケイ素(半導体グレードのケイ素)であるのが好ましい。上記本発明の第1の方法においては、このハロゲン元素を含む固体のケイ素を、未精製の金属ケイ素と混合し、この混合物を融解する。一方、上記本発明の第2の方法においては、ハロゲン元素を含む固体のケイ素を、予め融解されている金属ケイ素に添加する。

10

【0012】

驚くことに、本発明の方法において用いるハロゲン元素を含む金属ケイ素は、上記ドイツ国特許出願第102008025263号明細書に記載した金属不純物についてだけでなく、非金属不純物についても、非常に優れた精製効果を發揮することが分かった。本発明の方法は、ホウ素および/またはリンを除去するのに好適であるため、特に、人為的に添加されたドーパントを、ケイ素から除去する際に用いるのが有利である。本発明の方法によれば、金属ケイ素中におけるホウ素および/またはリンの濃度を、容易かつ効率的に制御することができるため、金属ケイ素の電気抵抗を制御および/または設定するのに有利である。電気抵抗は、太陽電池の変換効率を制御する上で特に重要である。

20

【0013】

本発明の方法の一態様においては、非金属不純物を含む金属ケイ素の融解液中に、ハロゲン元素を含むケイ素の化合物を融解状態で添加する。すると、この化合物は、金属ケイ素中に均一に拡散し、非金属不純物は、揮発性の化合物(非金属ハロゲン化合物)に変化して、融解液から蒸散する。したがって、本発明によれば、所望のケイ素精製効果が得られる。

【0014】

30

本発明の他の態様においては、金属ケイ素とハロゲン元素を含む固体のケイ素とを混合した後で、両者を融解させ、攪拌する。本明細書において「融解」とは、金属ケイ素とハロゲン元素を含むケイ素との混合物を融解すること、または金属ケイ素だけを融解することをいう。したがって、金属ケイ素のみからなる融解液にハロゲン元素を含むケイ素を融解状態で添加して、ハロゲン元素を含むケイ素を事後的に「攪拌」するか、または両者の混合物を同時に融解させて、両者を一体的に「攪拌」する。

【0015】

本発明に係る方法の特徴の一つは、金属ケイ素とハロゲン元素を含むケイ素の融解液が均一化されることである。この均一化は、例えば融解液を攪拌することにより、特に坩堝内で攪拌器を用いて行うことができる。ただし、この融解液は、特に手を加えなくても、十分な時間をかけて放置すれば、対流によって均一化される。

40

【0016】

ハロゲン元素を含むケイ素として好適なものは、塩素を含むケイ素である。

【0017】

ハロゲン元素を含むケイ素として適當なものは、ケイ素フラクションとハロシランフラクションからなるケイ素混合物である。ハロシラン($\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (Xはハロゲン元素であり、nは1~10、好ましくは1~3の整数である))は、塩素を含むケイ素の多孔性の顆粒中に、気泡の形で(化学的にではなく、物理的に)存在しているものが好ましい。ただし、ハロゲン元素原子がケイ素原子と化学結合($\text{Si}-\text{X}$)しているものを用いることもできる。

50

【0018】

ケイ素中におけるハロゲン元素の含量は、硝酸銀を用いる滴定（M o h r 法）により定量することができる。1回反射ダイヤモンドA T R 装置を用いた赤外線分光法によると、塩素を含むケイ素は、 1029 cm^{-1} にピークが認められる。スペクトルの強度は、ハロゲン元素の含量に依存し、含量が多いほど、スペクトルは強くなる。

【0019】

ケイ素中におけるハロゲン元素の含量は、1～50原子%が好ましい。

【0020】

ハロゲン元素を含むケイ素を金属ケイ素に十分に混合するためには、ハロゲン元素を含むケイ素を顆粒、特に微細な顆粒状にするのが好ましい。ここで、顆粒の粒径は、50～10
 $20000\mu\text{m}$ が望ましい。さらに、この顆粒の密度(bulk density)は、 $0.2\sim1.5\text{ g/cm}^3$ が好ましい。

【0021】

ケイ素の顆粒中におけるハロゲン元素の含量は、顆粒の粒径に依存する。粒径が大きくなればなるほど、ハロゲン元素の含量は増大する。

【0022】

本発明の方法によれば、ケイ素の融解液にガスを導入する高価な装置を必要とすることなく、ケイ素を高純度に精製することができる。また、この方法によれば、非金属不純物、特にホウ素および／またはリンを塩化物の形で、十分満足しうる程度に、ケイ素の融解液から除去することができる。20

【0023】

本発明によるケイ素の精製方法は、インゴットキャスティング法、ブリッジマン法、チョクラルスキー法、E F G 法、ストリングリボン法、R G S 法等により、UMG ケイ素の結晶を得る過程において用いることができる。すなわち、本発明の方法は、ケイ素の融解液を精製しつつ、インゴット（多結晶シリコンの場合）または単結晶シリコンを形成する際に用いられる。本発明によれば、ブリッジマン法を用いて、結晶の成長の方向を制御しつつ、直径数 cm に至る複数の単結晶領域を含む、多結晶シリコンのインゴットを形成することができる。また、E F G (Edge-defined Film Growth) 法を用いる際には、八角形のチューブを、ケイ素の融解液から引き上げる。このチューブに成長する多結晶シリコンを鋸で切断すれば、孔の開いたシリコンウエハが得られる。ストリングリボン法においては、ケイ素の融解液中で、2本のワイヤ間に糸状のストリングを通過させ、表面張力を介してリボン状のケイ素の薄膜を得る。R G S (Ribbon Growth on Substrate) 法においては、ケイ素の融解液を收めている坩堝の下部で、キャリアを移動させ、これに付着した帯状のケイ素を引き上げる。チョクラルスキー法は、ケイ素の融解液からケイ素の種結晶を引き上げて、単結晶シリコンを形成する方法である。種結晶を回転させながら引き上げる過程で、種結晶にケイ素が付着し、シリンドラ状の単結晶シリコンが得られる。30

【0024】

本発明の方法においては、ハロゲン元素を含むケイ素は、ハロゲン化ポリシランの熱分解によって生成したものを用いるのが好ましい。国際公開 2006 / 125425 A 1 号明細書には、ハロゲン化シランからケイ素を得る方法が開示されている。この方法によれば、第1の工程において、プラズマ放電中で、ハロゲン化シランをハロゲン化ポリシランに変化させる。ついで、第2の工程において、ハロゲン化ポリシランを加熱し、ケイ素に分解させる。本発明で用いるハロゲン元素を含むケイ素は、このような方法によって得ることができる。本発明においては、ハロゲン元素の含量は、1～50原子%と、比較的高くするのが好ましい。このような比較的高い含量のハロゲン元素を含むケイ素は、比較的低い温度と比較的高い圧力の下で、熱分解処理を施すことができる。また、上記のようなハロゲン化ポリシランの熱分解を行うと、ケイ素を顆粒形状で得ることができる。40

【0025】

本発明において用いるハロゲン元素を含む顆粒状のケイ素は、ハロゲン化ポリシランを、反応炉の中に連続的に供給し、熱分解させることによって得るのが好ましい。ハロゲン50

化ポリシランは、少量ずつ反応炉の中に供給する。このように連続的にハロゲン化ポリシランを供給すると、所望の比較的高い含量のハロゲン元素を含むケイ素が得られる。ハロゲン化ポリシランの熱分解は、350～1200、好ましくは400よりも低い温度で行う。また、熱分解は、 10^{-3} mbarから、300 mbarないし大気圧までの圧力、好ましくは100 mbarを超える圧力下で行う。

【0026】

熱分解用の反応炉内は、不活性ガス雰囲気、好ましくはアルゴン雰囲気に保つ。

【0027】

ハロゲン元素について所望の含量を実現するためには、ケイ素の精製に係る一連のパラメータ、例えばハロゲン化ポリシランの熱分解に係る時間、温度、圧力等を調整する。すでに説明したように、ハロゲン元素を含むケイ素は、顆粒形状で得るのが好ましい。ただし、所望のハロゲン元素を含む固体のケイ素を、機械的な研磨、篩掛け等の他の手段を用いて得ることを排除するものではない。

10

【0028】

ハロゲン元素を含むケイ素中におけるハロゲン元素の含量を調整するもう一つの手段は、ハロゲン元素を含む固体のケイ素を得た後に、事後的に調整するというものである。例えば、得られたハロゲン元素を含む固体のケイ素を加熱すれば、ハロゲン元素の含量は減少する。実際、塩素(15原子%)を含む顆粒状のケイ素(粒径が50～20000 μm)中における塩素の含量は、1150で4時間加熱すれば、4原子%まで減少する。事後的なハロゲン元素含量の調整手段としては、上記のような加熱の外に、真空中での加熱、顆粒の粉碎、篩分け等がある。

20

【0029】

本発明の方法は、特に、UMGケイ素の半製品から非金属不純物を除去するのに適している。このような半製品は、UMGケイ素を精製するために十分なコストをかけていないものを意味する。したがって、本発明によれば、「ソーラーグレード」のケイ素を製造するためのプロセス全体に係るコストを下げることができる。同時に、太陽電池の品質を、制御可能な方法で向上させることもできるため、太陽電池の全体的な製造コストを、高い製造効率を維持しつつ、節減することができる。

【発明を実施するための形態】

【0030】

30

UMGケイ素106.8 gと、ハロゲン化ポリシランの熱分解によって得られた顆粒状のケイ素106.5 g(粒径は約800 μmで、約30原子%のハロゲン元素を含む)からなる混合物を用意した。この混合物を、 Si_3N_4 からなるコーティングを施された酸化アルミニウム製の坩堝に収め、1気圧の空気雰囲気下において、 4.8 cm^{-1} の温度勾配をもつ管状の加熱炉内で融解させた。加熱炉内では、20から1510に至る加熱を8時間続けた。混合物は、1510で2時間、融解状態を継続させた。この後、10時間かけて温度を1510から1280に下降させる過程で、ケイ素の結晶化が進行した。ついで、この結晶化したケイ素を、12時間かけて、1280から20まで冷却した。

【0031】

40

こうして得られたケイ素の結晶塊(インゴット)から、厚さが約2 mmのシリコンウエハを切り取った。このシリコンウエハに、フッ酸(HF)と硝酸(HNO₃)からなるエッチング液を用いて、化学研磨を施した。ついで、GDMS(グロー放電質量分析)およびICPMS(誘導結合プラズマ質量分析)により、シリコンウエハ中の不純物を分析した。この結果、出発物質であるUMGケイ素よりも、リンおよびホウ素の含量が大きく減少していることが確認された。

【0032】

この結果、前述のドイツ国特許出願第102008025263号明細書に記載した、金属ケイ素から金属不純物を除去するための方法、および上記実施形態において紹介した、金属ケイ素から非金属不純物を除去するための方法は、シリコン融液にハロゲンガスを

50

通す公知の方法よりも、効率的であることが証明された。また、本発明の方法により実現されるケイ素精製効果は、ハロゲンガスの供給源（塩素を放出しうるガス）を用いる方法のそれよりもはるかに強い。まとめると、ドイツ国特許出願第102008025263号明細書に記載されている方法、および上記実施形態の方法によれば、金属不純物であるNa, Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Mo, W, AlおよびTi、ならびに非金属不純物であるリンおよびホウ素を含むケイ素について、良好な精製効果が得られる。金属不純物については、Mo, WおよびTiの除去が重要である。これらの不純物は、ケイ素中にゆっくりと拡散するため、例えばゲッタリングによっても、時間的に遅って十分に精製することはできない。なお、前述のドイツ国特許出願第102008025263号明細書に記載されている方法は、特にUMGケイ素の半製品から金属不純物を除去するのに好適である。10

【0033】

他方、本発明の方法は、金属ケイ素、UMGケイ素の半製品、またはUMGケイ素から、非金属不純物を除去する際に用いられる。本発明の方法は、UMGケイ素の電気抵抗、UMGケイ素のインゴットもしくは結晶の電気抵抗、またはUMGケイ素の半製品のインゴットもしくは結晶の電気抵抗を制御および／または設定するのに好適である。

【0034】

さらに、本発明の方法は、前述のドイツ国特許出願第102008025263号明細書に記載されている方法による金属不純物の除去を経た、金属ケイ素（本明細書の冒頭で定義したところによる）にも適用することができる。また、本発明の方法を適用する金属ケイ素は、多結晶または単結晶の形態であってもよい。本発明の方法は、太陽電池または半導体装置を製造する際に好適である。本発明の方法によれば、金属ケイ素から、純度の高いケイ素のインゴット（多結晶シリコン）および単結晶シリコンを得ることができる。20

フロントページの続き

(73)特許権者 511027297

ベルリンソーラー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
BERLINSOLAR GmbH
ドイツ国 12489 ベルリン， マグヌスシュトラーセ 11
Magnusstrasse 11, 12489 Berlin, GERMANY

(74)代理人 100090022

弁理士 長門 侃二

(72)発明者 モッセニ - アラー， セイエト - ヤファト

ドイツ国 06766 ビッターフェルト - ヴォルフェン， フライヘア - フォム - シュタイン -
シュトラーセ 5

(72)発明者 バオホ， クリスチャン

ドイツ国 06766 ビッターフェルト - ヴォルフェン， アム アルテン シュールホーフ
3

(72)発明者 ゲーベル， トラルフ

ドイツ国 01465 ドレースデン， ドレストナー シュトラーセ 19

(72)発明者 デルチェフ， ルーメン

ドイツ国 04319 ライプツィヒ， バウマイスター - ギュンター - シュトラーセ 7

(72)発明者 リッポルト， ゲルト

ドイツ国 04179 ライプツィヒ， オットー - シュミート - シュトラーセ 45

(72)発明者 ホイアー， マティアス

ドイツ国 12555 ベルリン， フレミングシュトラーセ 36

(72)発明者 キルシュト， フリッツ

ドイツ国 12621 ベルリン， ヴェルミッツァー シュトラーセ 36

(72)発明者 ウナディエラ， カメル

アメリカ合衆国 94002 カリフォルニア， ベラモント， ミラマー テラス 837

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開2006-282498 (JP, A)

国際公開第2008/062204 (WO, A1)

特開昭63-103811 (JP, A)

国際公開第2008/035799 (WO, A1)

特開2005-255417 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 - 33/193