

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4337954号  
(P4337954)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 0 B 29/06 (2006.01)  
H 0 1 L 31/04 (2006.01)C 3 0 B 29/06 5 0 2 H  
H 0 1 L 31/04 H

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-505240 (P2009-505240)  
 (86) (22) 出願日 平成20年3月19日(2008.3.19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/055098  
 (87) 国際公開番号 W02008/114822  
 (87) 国際公開日 平成20年9月25日(2008.9.25)  
 審査請求日 平成21年4月7日(2009.4.7)  
 (31) 優先権主張番号 特願2007-69741 (P2007-69741)  
 (32) 優先日 平成19年3月19日(2007.3.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 508080023  
 エムエヌケー-エスオージー シリコン  
 インコーポレイテッド  
 MNK-SOG Silicon, Inc.  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 950  
 60 サンタ クルーズ カマール レー  
 ン 325  
 325 Kamaur Lane, Sa  
 nta Cruz, CA95060 U  
 . S. A.  
 (74) 代理人 100059281  
 弁理士 鈴木 正次  
 (74) 代理人 100108947  
 弁理士 涌井 謙一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンインゴットの製造方法および製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素と、純度 98% 以上の金属シリコンとを、坩堝内で加熱融解して合金融液を生成し、前記合金融液より引き上げ法によりシリコンインゴットを生成するシリコンインゴットの製造方法であって、

シリコンの偏析係数特性を利用し、シリコンに含有されている不純物を前記合金融液側へ排出させると共に、

シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い前記元素とシリコンとの共晶反応を利用してシリコンの融点より低い温度でシリコンをインゴット化する太陽電池用シリコンインゴットを製造において、

前記シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素がアルミニウムであり、シリコンインゴット製造プロセス中に前記合金融液中のアルミニウム濃度を増大させることにより AIP を析出させ、製造されるシリコンインゴット中のリン濃度を低減させる

ことを特徴とするシリコンインゴットの製造方法。

【請求項 2】

シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素と、純度 98% 以上の金属シリコンとを、坩堝内で加熱融解して合金融液を生成し、前記合金融液より引き上げ法によりシリコンインゴットを生成するシリコンインゴ

ットの製造方法であって、

シリコンの偏析係数特性を利用し、シリコンに含有されている不純物を前記合金融液側へ排出させると共に、

シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い前記元素とシリコンとの共晶反応を利用してシリコンの融点より低い温度でシリコンをインゴット化する太陽電池用シリコンインゴットを製造において、

前記シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素がアルミニウムであり、シリコンインゴット製造プロセス中に前記合金融液中にチタンを投入することによりT i Bを析出させ、製造されるシリコンインゴット中の硼素濃度を低減させる

10

ことを特徴とするシリコンインゴットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、太陽電池の製造に適したシリコンインゴットの製造方法及び製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

今日、太陽電池の生産量の著しい増加に伴い、高純度シリコンの需要が拡大している。太陽電池の生産においては、通常、半導体シリコンの規格外品・スクラップなどを原料として用いている。しかし、今後の予想される太陽電池生産量の増加に対応するためには、安定供給を目指した安価な太陽電池用シリコンの大量生産を可能にする製造方法、装置が必要とされる。これまで、この技術分野では、安価な金属シリコンを高温長時間冶金学的に精製する方法が開発されてきたが、さらなる低コスト化が望まれている。

20

【0003】

例えば、前記の冶金学的に精製する方法であり、太陽電池用(SOG)シリコンの効率的な精製方法として、特許第3325900号公報(特許文献1)に提案されているものがある。

【0004】

また、特開2003-286024号公報(特許文献2)には、金属シリコンより純度の高いシリコンだけを材料にして坩堝に入れ、これを溶融し、引き上げ方によりシリコンインゴットを製造する方法が提案されている。

30

【0005】

特開2003-277040号公報(特許文献3)には、インゴット化の方法に関する言及はないが、金属シリコンの純度を上げる方法が提案されている。

【0006】

特開2002-047095号公報(特許文献4)には、アルミニウムをドーピングし、引き上げでシリコンインゴットを製造する方法が提案されている。なお、この技術においては、共晶現象は利用されていない。

【0007】

40

特開平10-273313号公報(特許文献5)には、太陽電池用(SOG)シリコンをターゲットにした安価な製造方法を提案するとともに、電子ビームで鋳型内の溶湯面を走査、加熱しながら、該溶湯の下部から上部に向けて一方向で凝固させる方法が提案されている。

【特許文献1】特許第3325900号公報

【特許文献2】特開2003-286024号公報

【特許文献3】特開2003-277040号公報

【特許文献4】特開2002-047095号公報

【特許文献5】特開平10-273313号公報

【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、太陽電池用のシリコンインゴットの製造に適した安価なシリコンインゴットの製造方法と、これに使用される製造装置を提案することを目的にしている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

この発明は、金属シリコンから直接太陽電池用途のシリコン多結晶、あるいはシリコン単結晶を引き上げ法により製造することに成功した。金属シリコンは純度が98%から99%程度で不純物元素を有している。本発明は、シリコンと合金反応する溶媒金属を選択することで、シリコン溶解温度を通常のシリコン融点温度1412より著しく低い温度領域で、結晶引き上げプロセスを可能にした。また、溶融シリコン合金から中純度シリコン結晶を取り出すためにCZ式結晶引き上げ装置に新規機能を付加することによって、前記の課題を解決した。

10

## 【0010】

前記目的を達成するため、この発明が提案するシリコンインゴットの製造方法は、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素と、金属シリコンとを、坩堝内で加熱融解し合金融液を生成する工程と、前記合金融液に対し共晶反応を利用してシリコンを低温凝固精製すると共に、前記合金融液より引き上げ法によりシリコンインゴットを生成する工程とを含むものである。

20

## 【0011】

前記において、合金融液の液面以外の部分の液温を合金融液が凝固しない温度に維持すると共に、合金融液の液面温度を、合金融液中のシリコン濃度に対応した合金融液の初晶温度の近傍に保つことが望ましい。

## 【0012】

また、合金融液の液面温度を、前記共晶点と1273K近傍との間における、合金融液中のシリコン濃度に対応した合金融液の初晶温度の近傍に保つことが望ましい。

## 【0013】

以上の通り、本発明は、金属シリコンを材料として直接シリコンインゴットを製造できるようにしたのである。これによって、製造工程の簡略化、低コスト化を図ることができる。

30

## 【0014】

なお、ここで、金属シリコンとしては、太陽電池用のシリコンインゴットの製造に従来から利用されている純度98%以上のものを使用することができる。

## 【0015】

前述した本発明では、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素と、金属シリコンとを、坩堝内で加熱融解し合金融液を生成する。これによって、シリコンの融点(1414 = 1687 K)より低い温度で融液の凝固を可能にし、シリコンインゴット製造に要する消費電力を低減させることができる。すなわち、共晶反応により凝固温度を変えて、凝固温度を下げることで消費電力を抑えることができる。

40

## 【0016】

シリコン中の不純物元素の固溶度に関しては、図4(出典 F.A.Trumbore, Bell System Technical Journal, 39(1960), 67.)に示されているように、シリコンの融点1687 K(1414)より温度が下がるにつれて増加し、1473 K(1200) ~ 1273 K(1000)より減少するという特異な挙動がある。

## 【0017】

後述する表1は、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素としてアルミニウムを採用し、Si-Al融液と固相シリコンの不純物元素の偏析係数を実験により求めた結果を示すものである。偏析係数とは「液相中の不純物濃度と固相中の不純物濃度の比」のことをいう。出典：ISIJ International

50

,Vol.45(2005),No.7 pp.967-971 Refining of Si by the Solidification of Si-Al Melt with Electromagnetic Force。偏折係数が小さいほど、凝固したシリコンの不純物が溶媒となる液相側に排出され、より純度の高い固相シリコンを得ることができる。

【0018】

表1に示されているように、偏折係数はシリコンの初晶温度によって異なるため、最適な初晶温度となる環境下で凝固させることにより、高純度な固相シリコンを精製することができる。

【0019】

ここで、後述するように、融液の初晶温度と、融液中のシリコン濃度とは対応する関係にあり、シリコン濃度を調整することで高純度な固相シリコン精製が可能となる。

10

【0020】

シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素として、例えば、アルミニウムを利用した場合、Si-Alの共晶合金の状態図は図2に示すようになる。図2において、Lは液相、 $\alpha$ はシリコン固相、 $\beta$ はアルミニウム固相、Aは共晶点(850K=577℃)である。そして、符号1が初晶線を示しており、融液の初晶温度を示す初晶線1と、融液中のシリコン濃度とは対応する関係にある。

【0021】

Si-Al合金融液から $\alpha$ 相(SiにAlが固溶している)液相線に沿ってSiを結晶側へ凝固させる場合、Si-Al合金の濃度を一定にする必要がある。Si-Al合金融液のSi濃度及びAl濃度を制御してSiの析出温度を決定する。

20

【0022】

そこで、本発明において使用する、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素と、金属シリコンとの合金について、図2図示のような状態図を予め作成しておく。

【0023】

そして、本発明の製造方法を実施している工程で、融液中のシリコン濃度を測定しながら、液面の過冷却状態を保つようにする。すなわち、測定した融液中のシリコン濃度に対応する融液の初晶温度(例えば、図2に符号1で示す初晶線の温度)の近傍、例えば、下側近傍に、当該融液の液面温度を保つ。なお、融液面以外の部分の液温は、当然ながら融液が凝固しない温度に維持しておく必要がある。

30

【0024】

本発明の方法においては、前述したように、引上げ法により、前述した過冷却状態から固相に遷移しつつある融液面に対し、予め液面に浸漬した種結晶を引き上げて、シリコン結晶を成長させていく。この時、シリコンの偏折係数が小さい特性により不純物が溶媒液相に排出され、高純度のシリコン結晶が種結晶周辺に成長し、シリコンインゴットを得ることができる。

【0025】

従来、引き上げないで坩堝内で結晶化しようとしたところ、インゴット状態にはならず、針状の結晶が散らばって発生するという問題が発生していた(「ISIJ International, Vol.45(2005),No.7 pp.967-971 Refining of Si by the Solidification of Si-Al Melt with Electromagnetic Force」より)。本発明は、この問題を引上げ法の採用により解決し、インゴット化に成功したのである。

40

【0026】

本発明によるシリコンインゴットの製造方法においては、合金融液のシリコン濃度、すなわち、坩堝に入れる、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素と、金属シリコンの割合をどうするかが重要になる。

【0027】

第一の観点としては、省電力の観点からは、シリコン濃度が低いほど融点が下がるのでシリコン濃度は低いほどよい。

50

## 【 0 0 2 8 】

第二に、高純度化の観点から言えば、1 2 7 3 K ( 1 0 0 0 ) 近傍より下がると不純物元素の固溶度が減少するという特異な挙動があり、凝固に際して不純物がより多く溶媒液相へ排出されていくという点がある。

## 【 0 0 2 9 】

第三の観点として、前述した引き上げによりシリコンの凝固が進んでいくと当然、合金融液のシリコン濃度は低下し、共晶点に対応するシリコン濃度を下回るとシリコン結晶を取り出すことができなくなるという点がある。

## 【 0 0 3 0 】

前記の第一、第二の観点より、なるべくシリコン濃度が低くなるような割合でシリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素と、金属シリコンを坩堝に投入することが望ましい。しかし、第三の観点から、初めからシリコン濃度が低いと取り出せる結晶の量が少なくなってしまう。

10

## 【 0 0 3 1 】

以上より、シリコン濃度が1 2 7 3 K ( 1 0 0 0 ) 近傍で融点を迎えるような割合で、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素と、金属シリコンとを坩堝に入れることが望ましい。

## 【 0 0 3 2 】

前述した本発明のシリコンインゴット製造方法において、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素としては、例えば、アルミニウムや、銅を用いることが出来る。

20

## 【 0 0 3 3 】

以上の本発明のシリコンインゴットの製造方法において、前記合金融液を生成する工程と、前記シリコンインゴットを生成する工程とは、不活性ガスの雰囲気、例えば、アルゴンガス雰囲気で行うことができる。

## 【 0 0 3 4 】

このようにすることによって、シリコンの酸化を防止すると共に、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素、例えば、アルミニウムの酸化を防止し、不純物の吸収効率低下を防ぎことができる。これによって、より純度の高い、太陽電池としての利用により適している高純度のシリコンインゴットを製造できる。

30

## 【 0 0 3 5 】

同様の理由から、前記坩堝は、一般的に使用されている石英ではなく窒化珪素製とすることができる。

## 【 0 0 3 6 】

次に、前記目的を達成するため、この発明が提案するシリコンインゴットの製造装置は、前述した本発明のシリコンインゴットの製造方法に利用されるものであって、真空排気系とガス導入系とが接続されている容器と、当該容器内に設置された坩堝と、当該坩堝を加熱して当該坩堝内に合金融液を生成する加熱手段と、シリコン結晶をインゴット化させるための引き上げ手段と、前記坩堝内の合金融液の液面温度を測定する液面温度測定手段とを備えている。

40

## 【 0 0 3 7 】

ここで、前記加熱手段は、前記坩堝内に生成されている合金融液の液面の領域と、それ以外の領域とに対してそれぞれ独立した強度で加熱を行う機能を有する。

## 【 0 0 3 8 】

そして、本発明のシリコンインゴットの製造装置は、前記合金融液中におけるシリコン濃度の低下量を把握すると共に、前記合金融液の液面温度が、当該把握された前記合金融液中のシリコン濃度に対応した初晶温度の近傍に保たれるように、前記加熱手段による加熱を制御する制御手段を備えている。

## 【 0 0 3 9 】

50

前述したように、本発明のシリコンインゴットの製造装置においては、内部に坩堝が設置されている容器に真空排気系とガス導入系(例えば、アルゴンガスなどの不活性ガスを容器に導入するガス導入系)とが接続されている。これにより、シリコンの酸化を防止すると共に、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素、例えば、アルミニウムなどの酸化を防止し、不純物の吸収効率低下を防ぐことができる。

【0040】

また、加熱手段は、坩堝に投入された、金属シリコンと、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素、例えば、アルミニウムなどを合金融液にすると共に、後述の液温制御を行うことができるようになっている。この液温制御は、坩堝内の合金融液の液面及びそれ以外の2つの領域において独立した強度で加熱調整する機能である。加熱手段によるこのような液温制御は、手動操作及び/又はプログラミングによる自動操作により実行される。

10

【0041】

前記の制御手段における、合金融液中におけるシリコン濃度の低下量を把握する機能は、例えば、後述する引き上げ手段で引き上げたシリコンインゴットの重量により、融液中におけるシリコン濃度の低下量を算出するものである。

【0042】

そして、前記の制御手段における、前記合金融液の液面温度が、当該把握された前記合金融液中のシリコン濃度に対応した初晶温度の近傍に保たれるように、前記加熱手段による加熱を制御する機能は、液面温度測定手段によって測定した坩堝内の合金融液の液面温度と、前記のようにして把握した合金融液中におけるシリコン濃度の低下量から、坩堝加熱指令を出力するものである。この出力により、坩堝内の合金融液の液面温度が、当該把握された合金融液中のシリコン濃度に対応した初晶温度の近傍に保たれるように、すなわち、液面は過冷却状態を維持し、かつ液面以外では液相を維持するように、前記加熱手段による加熱を制御する。

20

【0043】

共晶反応を持つ合金融液では融液の濃度の変動により初晶温度も変動するものであり、本発明においては、シリコン結晶の析出により融液のシリコン濃度が減少するので、融液のシリコン濃度測定が必要となる。

30

【0044】

また前出の制御装置には、シリコン濃度に対するシリコン初晶温度が記憶されており、現状のシリコン濃度情報及び液面温度情報を授受することによって、現状融液面の過冷却状態を維持するための加熱指令を加熱手段に対して出力することが可能となる。

【0045】

前記本発明のシリコンインゴットの製造装置における引き上げ手段は、一般的に、多結晶シリコンを材料として半導体グレードの単結晶シリコンインゴット製造時に採用されるものである。

【0046】

本発明では、このような従来公知の引き上げ手段を、シリコン結晶をインゴット化させるために使用し、種結晶を前記合金融液の液面に浸漬し、次いで、回転させ、ゆっくり引き上げる動作を行うことで、種結晶周辺の凝固したシリコン結晶を成長させる。

40

【0047】

すなわち、本発明のシリコンインゴットの製造装置における引き上げ手段は、前述した加熱手段、制御手段によって、液面は過冷却状態を維持し、かつ液面以外では液相を維持している合金融液の液面をインゴット化させる機能を発揮するものである。

【発明の効果】

【0048】

この発明によれば、金属シリコンを材料として直接シリコンインゴットを製造し、太陽電池用のシリコンインゴットの製造に適した安価なシリコンインゴットの製造方法と、こ

50

れに使用される製造装置を提供することができる。

【 0 0 4 9 】

また、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素と、金属シリコンとを、坩堝内で加熱融解し合金融液を生成することにより、シリコンの融点（ $1414 = 1687\text{ K}$ ）より低い温度で融液の凝固を可能にし、シリコンインゴット製造に要する消費電力を低減させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 5 0 】

以下、添付図面を参照して本発明の好ましい実施形態を説明する。

【実施例 1】

10

【 0 0 5 1 】

図 1 は本発明の製造方法が実施される本発明のシリコンインゴット製造装置の概略構成を示した図である。

【 0 0 5 2 】

真空排気系 1 1 とガス導入系 1 2 が容器 1 0 に接続されている。

【 0 0 5 3 】

容器 1 0 内の底部中央には窒化珪素製の坩堝 1 3 がグラファイト坩堝 1 4 に収容された状態で設置され、グラファイト坩堝 1 4 の外側にはヒータ 1 5 が設けられて、坩堝 1 3 内に投入した物質を加熱できるようになっている。

20

【 0 0 5 4 】

容器 1 0 の上部には重量計測機能付きの引き上げ機構 1 6 が設置され、この引き上げ機構 1 6 から前記坩堝 1 3 に向かって回転自在の軸 1 7 が延びている。

【 0 0 5 5 】

軸 1 7 の下端には種結晶 1 8 を取り付けられるようになっている。

【 0 0 5 6 】

また、容器 1 0 の側壁には、二波長式放射温度計 1 9 が設置され、坩堝 1 3 内で加熱融解させた融液 2 0 の表面温度を測定できるようにしてある。

【 0 0 5 7 】

ヒータ 1 5 は容器 1 0 の外部に設置した制御装置 2 1 に接続されている。

【 0 0 5 8 】

30

制御装置 2 1 は、重量計測機能付きの引き上げ機構 1 6 から、種結晶 1 8 を介して引き上げたシリコンインゴットの重量情報と、二波長式放射温度計 1 9 で計測した融液 2 0 の表面温度の情報を得るようにしてある。

【 0 0 5 9 】

ヒータ 1 5 は、坩堝 1 3 に投入された、金属シリコンと、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素、例えば、アルミニウムなどを合金融液にすると共に、制御装置 2 1 による制御を受けて、坩堝 1 3 内の合金融液の液面及びそれ以外の 2 つの領域において独立した強度で加熱調整を行うようになっている。

【 0 0 6 0 】

40

すなわち、制御装置 2 1 は、重量計測機能付きの引き上げ機構 1 6 が引き上げたシリコンインゴットの重量により、坩堝 1 3 内の融液 2 0 におけるシリコン濃度の低下量を算出し、融液 2 0 の液面温度が、当該算出された融液 2 0 中のシリコン濃度に対応した初晶温度の近傍、好ましくは初晶温度の下側近傍に保たれ、かつ液面以外では液相を維持するように、ヒータ 1 5 に供給する電力を決定し、ヒータ 1 5 による加熱を制御する。

【 0 0 6 1 】

上記のように構成された製造装置を用いて以下に概要を説明する本発明の方法によりシリコンインゴットを製造する。

【 0 0 6 2 】

まず、容器 1 0 に設置した坩堝 1 3 内に金属シリコンとアルミニウムを投入する。

50

## 【 0 0 6 3 】

金属シリコンは、純度 9 8 パーセント以上のものとする。

## 【 0 0 6 4 】

投入する金属シリコンとアルミニウムの重量比は、図 2、図 3 に図示した S i - A l の共晶合金の状態図を参照し、1 2 7 3 K ( 1 0 0 0 ) 近傍の時点でのシリコン濃度が X ( 図 3 ) になる重量比となるように調整する。

## 【 0 0 6 5 】

坩堝 1 3 内に金属シリコンとアルミニウムを投入した後、容器 1 0 内を真空排気系 1 1 を通して排気しながら、ガス導入系 1 2 を通して容器 1 0 内に高純度不活性ガス ( アルゴンガス ) を導入する。

10

## 【 0 0 6 6 】

これは容器 1 0 内の酸素を除去して、シリコンの酸化を防ぎ、またアルミニウムの酸化による不純物の吸収効率低下を防ぐことが目的である。この真空排気と不活性ガスの導入は、以下の坩堝加熱およびシリコンインゴットの引き上げ中も継続して行う。

## 【 0 0 6 7 】

容器 1 0 内の酸素を上記のようにして除去した後、制御装置 2 1 よりヒータ 1 5 に電力を供給して坩堝 1 3 内を加熱し、投入した金属シリコンとアルミニウムを融解させ、S i - A l の共晶合金融液を生成する。

## 【 0 0 6 8 】

二波長式放射温度計 1 9 によって融液 2 0 の液面の温度監視と温度制御を行い、液面温度を初晶温度に保ち、坩堝 1 3 内に投入した金属シリコンとアルミニウムが完全に融解するまで加熱制御を続ける。

20

## 【 0 0 6 9 】

坩堝 1 3 内が完全に融解したら、引き上げ機構 1 6 から延びる軸 1 7 を降下させて種結晶 1 8 を S i - A l 融液に浸漬し、種結晶 1 8 をゆっくりと回転させる。

## 【 0 0 7 0 】

次いで、引き上げ機構 1 6 によって種結晶 1 8 をゆっくりと引き上げて、種結晶 1 8 を介してシリコン結晶を成長させる。

## 【 0 0 7 1 】

シリコンインゴットの引き上げによって、S i - A l 融液 2 0 のシリコン濃度が低下するが、制御装置 2 1 はシリコン濃度を演算すると共に、S i - A l 融液 2 0 の表面温度が過冷却の状態を維持するように、算出された S i - A l 融液 2 0 中の S i 濃度に対応する初晶温度の近傍に S i - A l 融液 2 0 の表面温度が保たれるよう、常に、算出された S i - A l 融液 2 0 中の S i 濃度に対応する初晶線 1 の近傍 ( わずかに下側 ) の温度を目標値としてヒータ 1 5 に供給する電力を制御する。

30

## 【 0 0 7 2 】

S i - A l 融液と固相シリコン ( シリコン結晶 ) の不純物元素の偏析係数を実験により求めたところ、表 1 の結果であった。この結果から、S i - A l 融液からシリコンが凝固する際、不純物が融液側へ排除されていることが確認できた。

## 【 表 1 】

40

不純物	1 0 7 3 K	1 2 7 3 K
F e	$1.7 \times 10^{-11}$	$5.9 \times 10^{-9}$
T i	$3.8 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-7}$
P	$4.0 \times 10^{-2}$	$8.5 \times 10^{-2}$
B	$7.6 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-1}$

## 【 実施例 2 】

## 【 0 0 7 3 】

50



図5は本発明の製造方法が実施される本発明の他のシリコンインゴット製造装置の具体的な構造について例示した図である。

【0074】

結晶成長炉を構成する真空チャンバー30に真空排気装置31とArガス導入装置32が接続されている。Arガス導入装置32には矢印33で示すように、高純度Arガス(99.9999%)が供給される。Arガス導入装置32において純度が高められた超高純度Arガスが矢印34のように真空チャンバー30の上部から真空チャンバー30内に供給される。

【0075】

真空排気装置31は、例えば、ロータリーポンプとターボ分子ポンプとで構成される。

10

【0076】

コントローラー40の制御の下、真空排気装置31によって、例えば、真空チャンバー30内の到達真空度が $10^{-3}$ Pa程度(室温)になるように、高真空排気が行われる。

【0077】

真空排気装置31の下流には、排気ガス除外装置35を接続することができる。真空チャンバー30内でシリコン結晶成長の際に、シリコン酸化物、添加剤酸化物、一酸化窒素などが排出される。排気ガス除外装置35は、これらは無害化して大気側に排出する役割を担う。

【0078】

真空チャンバー30の底部中央には窒化珪素製の内坩堝36がグラファイト製の外坩堝37に收容された状態で設置されている。外坩堝37の外側にはヒータ38が設けられて、内坩堝36内に投入した物質を加熱するようになっている。ヒータ38の外周は、熱遮蔽39で覆われている。

20

【0079】

ヒータ38は、外坩堝37の上部側を加熱する上段ヒータ38a、外坩堝37の下部側を加熱する中段ヒータ38b、外坩堝37を下側から加熱する下段ヒータ38cから構成されている。

【0080】

上段ヒータ38a、中段ヒータ38b、下段ヒータ38cは、コントローラー40によって、それぞれ別個独立に制御されるようになっている。

30

【0081】

これによって、内坩堝36内に投入された、金属シリコンと、シリコンとの共晶反応を持ち、シリコン合金となったときの共晶点がシリコンの融点より低い元素、例えば、アルミニウムなどを合金融液にすると共に、コントローラー40による制御を受けて、内坩堝36内の合金融液の液面及びそれ以外の2つの領域において独立した強度で加熱調整を行うようになっている。

【0082】

ゲートバルブ55を介して真空チャンバー30の上部には引き上げ軸ロードセル41が配備されている。引き上げ軸ロードセル41から内坩堝36に向かって回転自在の引き上げシャフト42が延びている。引き上げシャフト42は、コントローラー40の制御の下、矢印43で示す方向あるいはその逆方向に回転可能になっていると共に、矢印44で示すように昇降、下降可能になっている。

40

【0083】

引き上げシャフト42の下端には先端(図5中、下端側)に種結晶が取り付けられるシードチャック45が配備されている。

【0084】

シードチャック45が種結晶を把持している状態で、引き上げシャフト42が下降し、内坩堝36内の融液に種結晶が着水する。その後、引き上げシャフト42が上昇してシリコン結晶が引き上げられる。この際、引き上げ軸ロードセル41によって、シリコン結晶の単位時間当たりの重量増加が検出される。この検出されたシリコン結晶の単位時間当た

50

りの重量増加に関する情報は、コントローラー４０に送られ、コントローラー４０による装置の制御に利用される。

【００８５】

例えば、コントローラー４０は、引き上げ軸ロードセル４１によって検出された、シリコン結晶の単位時間当たりの重量増加を参照して、内坩堝３６内のＳｉ－Ａｌ合金融液におけるシリコン濃度の低下量を算出し、融液の液面温度が、当該算出された融液中のシリコン濃度に対応した初晶温度の近傍、好ましくは初晶温度の下側近傍に保たれ、かつ液面以外では液相を維持するように、ヒータ３８（上段ヒータ３８ａ、中段ヒータ３８ｂ、下段ヒータ３８ｃ）に供給する電力を決定し、ヒータ３８による加熱を制御する。

【００８６】

外坩堝３７の下端は坩堝軸ロードセル４６によって支持されている。外坩堝３７は坩堝軸ロードセル４６によって支持され、坩堝軸ロードセル４６がコントローラー４０によって制御されることにより、矢印４７で示す方向あるいはその逆方向に回転可能になっていると共に、矢印４８で示すように昇降、下降可能になっている。この外坩堝３７の回転、昇降、下降に伴ない、内坩堝３６も外坩堝３７と共に回転、昇降、下降する。

【００８７】

真空チャンバー３０には光学式パイロメーター４９、カラーＣＣＤカメラ５０が配備されている。光学式パイロメーター４９で把握した内坩堝３６内の融液表面温度がコントローラー４０に送られる。また、カラーＣＣＤカメラ５０で撮影した画像情報がコントローラー４０に送られ、種結晶着水、肩部形成、胴部成長などの状態が監視される。

【００８８】

また、真空チャンバー３０にはレーザ液面計５１が配備され、内坩堝３６内の融液表面高さが計測されて、その情報がコントローラー４０に送られる。

【００８９】

真空チャンバー３０には、更に、金属シリコン充填装置５２、添加材料充填装置５３が配備されている。

【００９０】

金属シリコン充填装置５２は、引き上げ軸ロードセル４１によって検出されたシリコン結晶の単位時間当たりの重量増加に関する情報に基づくコントローラー４０の制御により、内坩堝３６内に金属シリコンを自動的に充填する。すなわち、検出された重量増加に対応する金属シリコンを秤量して、内坩堝３６内に自動充填する。

【００９１】

内坩堝３６内のＳｉ－Ａｌ合金融液からＳｉが結晶側へ凝固すると、Ｓｉ－Ａｌ合金融液中のＳｉが減少し、Ｓｉ－Ａｌ合金融液中のＳｉ濃度が低下する。Ｓｉ濃度が低下すると、凝固温度が低温度側へ変化してゆくため、Ｓｉ結晶とＳｉ－Ａｌ合金融液の個液界面温度の制御が不可能になり、安定なＳｉ結晶育成が阻害される。

【００９２】

そこで、引上げ軸ロードセル４１により、引上げられるＳｉ結晶の単位時間当たりの質量変化を検出する。また、坩堝軸ロードセル４６がＳｉ－Ａｌ合金融液質量を検出し、常に質量変化が一定範囲内にあるように監視する。

【００９３】

引上げ軸ロードセル４１により検出された単位時間当たりの質量変化はＳｉ結晶成長による増加であるので、真空チャンバー３０外部から、内坩堝３６内へ、引上げ軸ロードセル４１により検出した質量変化分に相当する金属シリコンを供給する。供給された金属シリコンは溶解してＳｉ－Ａｌ合金融液へ拡散する。

【００９４】

添加材料充填装置５３は、コントローラー４０の制御の下で、適量のＡｌやＴｉを内坩堝３６内に自動的に充填する。

【００９５】

結晶育成中、プロセス温度によってＡｌの蒸発が伴う場合、Ｓｉ－Ａｌ合金融液中のＡ

10

20

30

40

50

1 濃度が低下する。プロセス中の A l 蒸発プロファイルから、コントローラー 4 0 の制御の下、添加材料充填装置 5 3 によって、A l を、適時、内坩堝 3 6 内に充填する。

【 0 0 9 6 】

なお、S i - A l 合金融液中の A l 濃度を制御することにより、S i 結晶中の P 濃度を著しく低減させることができる。

【 0 0 9 7 】

P は偏析係数が大きいいため、通常の凝固プロセスでは除去不能であるが、S i - A l 合金融液中 A l 濃度を増大し、A l と P が反応し、A l P となって液相へ析出する低温度領域で A l P が析出する。

【 0 0 9 8 】

そこで、コントローラー 4 0 の制御の下、添加材料充填装置 5 3 によって、A l を、適時、内坩堝 3 6 内に充填することにより、S i 結晶中の P 濃度を著しく低減させることができる。

【 0 0 9 9 】

また、コントローラー 4 0 の制御の下、添加材料充填装置 5 3 によって、T i を、適時、内坩堝 3 6 内に充填することにより、S i 結晶中の B 濃度を著しく低減させることができる。

【 0 1 0 0 】

P と同様に B は偏析係数が大きいいため、通常の凝固プロセスでは除去不能である。しかし、S i - A l 合金融液中に T i を適量添加し、T i と B が反応し T i B となって液相へ析出する低温度領域で T i B が析出する。

【 0 1 0 1 】

そこで、コントローラー 4 0 の制御の下、添加材料充填装置 5 3 によって、T i を、適時、内坩堝 3 6 内に充填することにより、S i 結晶中の B 濃度を著しく低減させることができる。

【 0 1 0 2 】

この実施例 2 の製造装置を用いて本発明の方法によりシリコンインゴットを製造する工程は実施例 1 で説明したものと同様であるのでその説明を省略する。

【 0 1 0 3 】

以上、添付図面を参照して本発明の好ましい実施形態を説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載から把握される技術的範囲において種々の形態に変更可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 4 】

【図 1】この発明のシリコンインゴット製造装置の概略構成を説明する図。

【図 2】S i - A l 共晶合金の状態図。

【図 3】S i - A l 共晶合金の状態図の一部を拡大して示した図。

【図 4】シリコン中の不純物元素の固溶度を示したグラフ。

【図 5】この発明の他のシリコンインゴット製造装置の具体的構造について例示した図。

【図 6】温度変化に応じた S i 濃度、A l 濃度の状態を示したグラフ。

【符号の説明】

【 0 1 0 5 】

- 1 初晶線
- 2 1 2 7 3 K の温度の線
- 1 0 容器
- 1 1 真空排気系
- 1 2 ガス導入系
- 1 3 坩堝
- 1 4 グラファイト坩堝
- 1 5 ヒータ

10

20

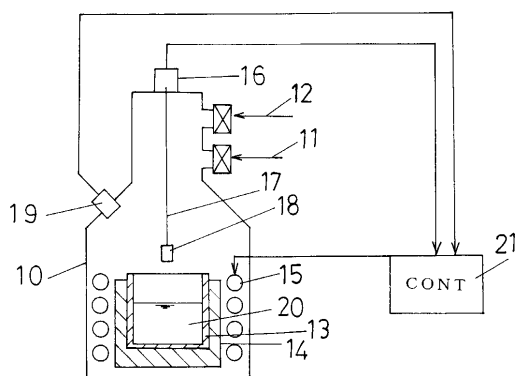
30

40

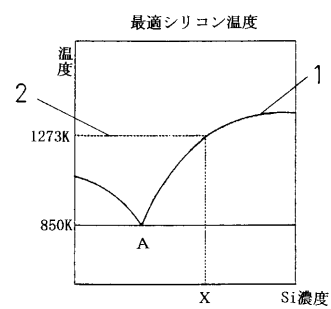
50

- 1 6            引き上げ機構
- 1 7            軸
- 1 8            種結晶
- 1 9            二波長式放射温度計
- 2 0            融液
- 2 1            制御装置

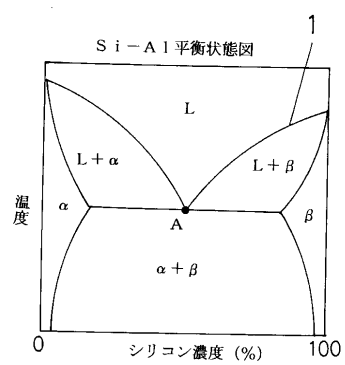
【図 1】



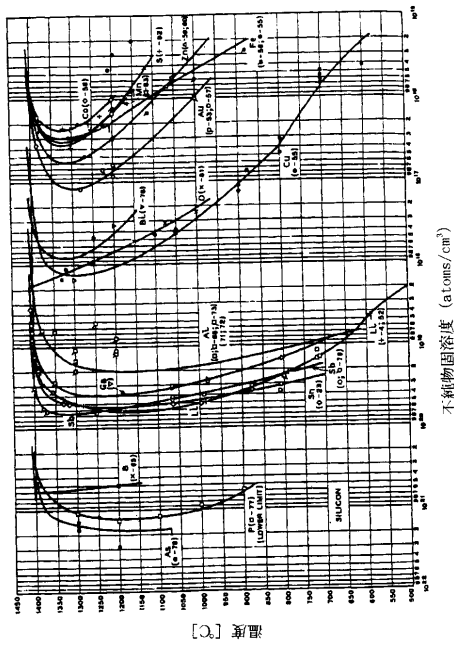
【図 3】



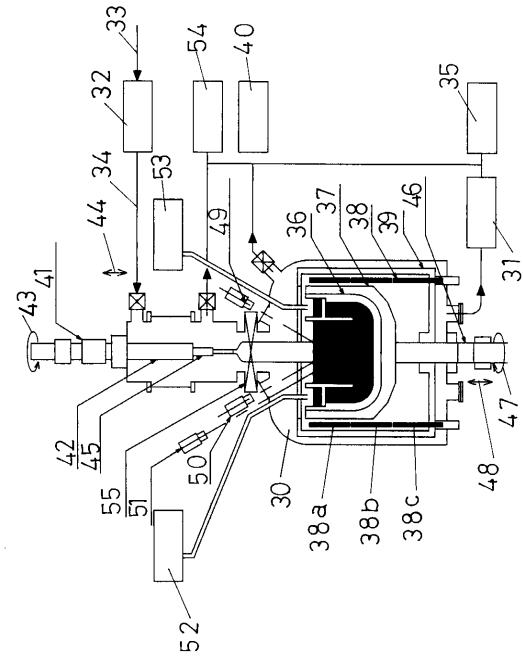
【図 2】



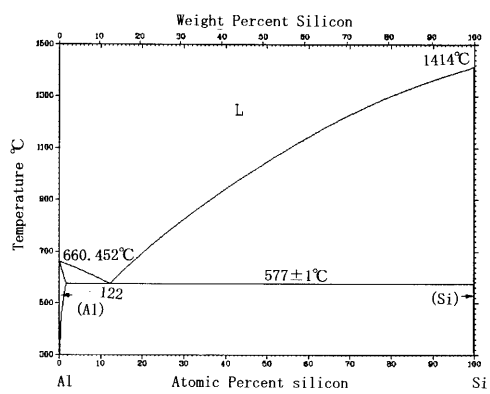
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100117086  
弁理士 山本 典弘
- (74)代理人 100124383  
弁理士 鈴木 一永
- (72)発明者 西尾 健一  
群馬県高崎市本郷町1 6 7 3 - 1 システム・エンジニアーズ株式会社内
- (72)発明者 黒田 昭夫  
群馬県高崎市本郷町1 6 7 3 - 1 システム・エンジニアーズ株式会社内
- (72)発明者 森田 一樹  
東京都目黒区駒場4 - 6 - 1 東京大学生産技術研究所内

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開2 0 0 8 - 0 6 9 0 5 5 ( J P , A )  
特開平0 5 - 2 0 8 8 9 2 ( J P , A )  
特開2 0 0 4 - 0 6 7 4 5 2 ( J P , A )  
特開昭5 8 - 1 8 5 4 9 6 ( J P , A )  
特開平0 9 - 2 6 3 4 8 4 ( J P , A )  
特開平0 7 - 1 3 3 1 8 6 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C30B 1/00-35/00  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)