

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-508151
(P2012-508151A)

(43) 公表日 平成24年4月5日(2012.4.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/06 (2006.01)	C30B 29/06 502A	4G077
	C30B 29/06 502H	
	C30B 29/06 D	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2011-534882 (P2011-534882)	(71) 出願人	511071083 エムイーエムシー・シンガポール・プライベート・リミテッド MEMC SINGAPORE PTE. LTD. シンガポール048424シンガポール、 ピーダブリューシー・ビルディング、ナン バー11-00、クロス・ストリート8番
(86) (22) 出願日	平成21年11月3日 (2009.11.3)	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
(85) 翻訳文提出日	平成23年6月28日 (2011.6.28)	(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恭生
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/063114	(74) 代理人	100138863 弁理士 言上 恵一
(87) 国際公開番号	W02010/053915		
(87) 国際公開日	平成22年5月14日 (2010.5.14)		
(31) 優先権主張番号	61/111, 536		
(32) 優先日	平成20年11月5日 (2008.11.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

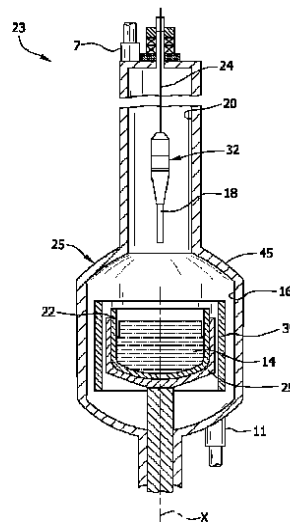
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンの結晶成長のためのシリコン粉末の溶融物を調製する方法

(57) 【要約】

チョクラルスキー法にしたがって単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させるに際し用いられるシリコン粉末から溶融物を調製する方法は、上記粉末からシリコン酸化物を除去すること；空気及び他の酸化ガスを除去するため真空を付加すること；酸化物が溶解する時間間隔粉末の溶融及びその融点を超える温度に上記充填物を維持する間及びその後上記ヒータに対する上記充填物の位置を制御すること；酸化物及びシリコンのブリッジを減少させるため上記坩堝側壁と上記シリコン粉末充填物との間において除去可能なスペーサを用いることを含む。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チョコラルスキー法にしたがって単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するプロセスであって、

少なくとも約 20 質量%のシリコン粉末を含むシリコン充填物を生成させるため、シリコン粉末の表面に一定量のシリコン酸化物が含まれるシリコン粉末粒子を含有するシリコン粉末が坩堝に投入され、該坩堝が、シリコンインゴットを引き上げるための結晶引上装置のハウジング内に配置され、

当該プロセスは、

シリコン充填物を、少なくとも約 30 分間、約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで加熱し酸化物低減シリコン充填物を調製する工程と

10

、酸化物低減シリコン充填物を、当該充填物の融点を超える温度まで加熱しシリコン溶融物を生成させる工程と、を備えるプロセス。

【請求項 2】

上記の酸化物低減シリコン充填物を調製するため、少なくとも約 1 時間、約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度までシリコン充填物を加熱する請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 3】

上記の酸化物低減シリコン充填物を調製するため、少なくとも約 2 時間、約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度までシリコン充填物を加熱する請求項 1 記載のプロセス。

20

【請求項 4】

上記の酸化物低減シリコン充填物を調製するため、少なくとも約 30 分間、約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度までアルゴンを含む大気中でシリコン充填物を加熱する請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 5】

シリコン酸化物を昇華させ一酸化ケイ素を生成させるため上記ハウジング内にアルゴンを供給し、上記アルゴン及び上記一酸化ケイ素ガスを上記ハウジングから除去する請求項 4 記載のプロセス。

30

【請求項 6】

上記の酸化物低減シリコン充填物を調製するため、少なくとも約 30 分間、約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで水素を含む大気中でシリコン充填物を加熱する請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 7】

シリコン酸化物と反応させ水蒸気を生成させるため上記ハウジング内に水素を供給し、上記水蒸気を上記ハウジングから除去する請求項 6 記載のプロセス。

【請求項 8】

上記の酸化物低減シリコン充填物を調製するため、少なくとも約 30 分間、約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度までシリコン充填物を加熱しながら、結晶引上装置のハウジング内において真空を維持する請求項 1～7 のいずれかに記載のプロセス。

40

【請求項 9】

上記真空を制御し、周期的な真空を生じさせる請求項 8 記載のプロセス。

【請求項 10】

上記充填物の融点が約 1412 である請求項 1～9 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 11】

上記酸化物低減シリコン充填物を溶解させるため、上記シリコン充填物を、約 1412～約 1575 の温度まで加熱する請求項 1～10 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 12】

50

上記酸化物低減シリコン充填物を調製するため、上記シリコン充填物を、少なくとも約 30 分間、約 1100 ~ 約 1412 の温度まで加熱する請求項 1 ~ 11 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 13】

上記シリコン充填物は、シリコンを熱分解可能な化合物から化学気相成長させる際に用いられる流動層反応炉から排出されたシリコン粉末を含む請求項 1 ~ 12 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 14】

上記シリコン充填物が、約 50 μm 未満の平均公称直径を有するシリコン粉末を含む請求項 1 ~ 13 の何れかに記載のプロセス。

10

【請求項 15】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 35 質量%のシリコン粉末を含む請求項 1 ~ 14 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 16】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 50 質量%のシリコン粉末を含む請求項 1 ~ 14 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 17】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 75 質量%のシリコン粉末を含む請求項 1 ~ 14 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 18】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 90 質量%のシリコン粉末を含む請求項 1 ~ 14 の何れかに記載のプロセス。

20

【請求項 19】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 99 質量%のシリコン粉末を含む請求項 1 ~ 14 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 20】

上記シリコン充填物が、実質的にシリコン粉末からなる請求項 1 ~ 14 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 21】

約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度までシリコン充填物を加熱する前に、大気の一部を除去し上記ハウジング内に真空を発生させ、

30

上記大気の除去率が、シリコン粉末が大気中に混入することが抑制されるように制御される請求項 1 ~ 20 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 22】

上記坩堝が側壁を有し、

シリコン充填物を上記充填物の融点を超える温度まで加熱しシリコン溶融物を生成させる前に、上記側壁の一部と上記充填物との間にギャップが存在する請求項 1 ~ 21 の何れかに記載のプロセス。

【請求項 23】

チョクラルスキー法にしたがって単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するプロセスであって、

40

シリコン充填物を生成させるため、シリコン粉末が坩堝に投入され、該坩堝が、シリコンインゴットを引き上げるための結晶引上装置の、大気を含むハウジング内に配置され、当該プロセスが、

大気の一部を除去しハウジング内に真空を発生させる工程と、

シリコン充填物の融点を超える温度まで該シリコン充填物を加熱しシリコン溶融物を生成させる工程と、を有し、

上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御されるプロセス。

【請求項 24】

50

大気の一部を除去し上記ハウジング内に約 300 トール絶対圧力未満の真空を発生させ

、
上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御される請求項 23 に記載のプロセス。

【請求項 25】

大気の一部を除去し上記ハウジング内に約 250 トール絶対圧力未満の真空を発生させ

、
上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御される請求項 23 に記載のプロセス。

【請求項 26】

10

真空が付加される前の上記ハウジング内の圧力が、およそ大気圧である請求項 23 に記載のプロセス。

【請求項 27】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 300 トールまで変化する時間間隔が少なくとも約 60 秒である請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 28】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 300 トールまで変化する時間間隔が少なくとも約 90 秒である請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 29】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 300 トールまで変化する時間間隔が少なくとも約 120 秒である請求項 26 に記載のプロセス。

20

【請求項 30】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 300 トールまで変化する間、大気の除去率が約 4 トール / 秒未満に制御される請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 31】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 300 トールまで変化する間、大気の除去率が約 3 トール / 秒未満に制御される請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 32】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 300 トールまで変化する間、大気の除去率が約 2 トール / 秒未満に制御される請求項 26 に記載のプロセス。

30

【請求項 33】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 250 トールまで変化する時間間隔が少なくとも約 60 秒である請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 34】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 250 トールまで変化する時間間隔が少なくとも約 90 秒である請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 35】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 250 トールまで変化する時間間隔が少なくとも約 120 秒である請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 36】

40

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 250 トールまで変化する間、大気の除去率が約 4 トール / 秒未満に制御される請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 37】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 250 トールまで変化する間、大気の除去率が約 3 トール / 秒未満に制御される請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 38】

上記ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約 250 トールまで変化する間、大気の除去率が約 2 トール / 秒未満に制御される請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 39】

大気の一部を除去し上記ハウジング内に約 300 トール絶対圧力未満の真空を発生させ

50

、
上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御され、

さらに、大気の子りの部分を除去し約5トール絶対圧力の真空を発生させる工程を含む請求項26に記載のプロセス。

【請求項40】

大気の一部を除去し上記ハウジング内に約250トール絶対圧力未満の真空を発生させ

、
上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御され、

さらに、大気の子りの部分を除去し約5トール絶対圧力の真空を発生させる工程を含む請求項26に記載のプロセス。

【請求項41】

上記充填物の融点が約1412 である請求項23～40のいずれかに記載のプロセス

【請求項42】

上記充填物を溶解させるため、当該充填物を約1412 ～約1575 の温度まで加熱する請求項23～41のいずれかに記載のプロセス。

【請求項43】

上記シリコン充填物が、シリコンを熱分解可能な化合物から化学気相成長させる際に用いられる流動層反応炉から排出されたシリコン粉末を含む請求項23～42のいずれかに記載のプロセス。

【請求項44】

上記シリコン充填物が、約50μm未満の平均公称直径を有するシリコン粉末粒子を含む請求項23～43のいずれかに記載のプロセス。

【請求項45】

上記シリコン充填物が、少なくとも約20質量%のシリコン粉末を含む請求項23～44のいずれかに記載のプロセス。

【請求項46】

上記シリコン充填物が、少なくとも約35質量%のシリコン粉末を含む請求項23～44のいずれかに記載のプロセス。

【請求項47】

上記シリコン充填物が、少なくとも約50質量%のシリコン粉末を含む請求項23～44のいずれかに記載のプロセス。

【請求項48】

上記シリコン充填物が、少なくとも約75質量%のシリコン粉末を含む請求項23～44のいずれかに記載のプロセス。

【請求項49】

上記シリコン充填物が、少なくとも約90質量%のシリコン粉末を含む請求項23～44のいずれかに記載のプロセス。

【請求項50】

上記シリコン充填物が、少なくとも約99質量%のシリコン粉末を含む請求項23～44のいずれかに記載のプロセス。

【請求項51】

上記シリコン充填物が、実質的にシリコン粉末からなる請求項23～44のいずれかに記載のプロセス。

【請求項52】

チョクラルスキー法にしたがって単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するプロセスであって、

シリコン充填物を生成させるため上記シリコン粉末が坩堝に投入され、上記坩堝が、上

10

20

30

40

50

記シリコンインゴットを引き上げるための結晶引上装置のハウジング内に配置され、上記結晶引上装置は、上記シリコン充填物を溶融させるに十分な温度まで上記坩堝を加熱するための坩堝に熱的に接続されたヒータを有し、上記ヒータは、ヒータ長さと、上記ヒータの上部と下部との間の中途の軸方向中間点と、を規定する上部及び下部を有し、上記坩堝は、上記結晶引上装置の中央長手方向軸に沿って上記ハウジング内において上下することが可能であり、上記充填物が上記充填物の表面と、上記充填物の下部との間の中途に軸方向中間点を有し、

当該プロセスは、

表面を有するシリコン溶融物を生成させるため、上記坩堝によって保持されたシリコン充填物を加熱する工程を有し、上記坩堝は、上記充填物の軸方向中間点と上記ヒータの軸方向中間点との間の距離が上記ヒータ長さの約 15 % 未満である第 1 軸方向ポジションにおいて保持され、

10

該プロセスは、さらに、上記溶融物の表面と上記ヒータの軸方向中間点との間の距離が上記ヒータ長さの少なくとも約 15 % 未満である第 2 軸方向ポジションにおいて上記坩堝を加熱する工程と、

上記第 2 軸方向ポジションにおいて、少なくとも約 30 分間、上記充填物の融点を超える温度に上記シリコン溶融物の温度を維持する工程と、を有するプロセス。

【請求項 5 3】

上記第 1 軸方向ポジションと上記第 2 軸方向ポジションとの間の位置の相違は、上記ヒータ長さの約 5 % 未満である請求項 5 2 記載のプロセス。

20

【請求項 5 4】

上記第 1 軸方向ポジションと上記第 2 軸方向ポジションとが実質的に同じである請求項 5 2 記載のプロセス。

【請求項 5 5】

上記シリコン溶融物の温度が、上記第 2 軸方向ポジションにおいて、少なくとも約 1 時間、上記充填物の融点を超える温度に維持される請求項 5 2 ~ 5 4 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5 6】

上記シリコン溶融物の温度が、上記第 2 軸方向ポジションにおいて、少なくとも約 2 時間、上記充填物の融点を超える温度に維持される請求項 5 2 ~ 5 5 のいずれかに記載のプロセス。

30

【請求項 5 7】

上記充填物の融点が約 1 4 1 2 である請求項 5 2 ~ 5 6 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5 8】

上記シリコン溶融物の温度を、上記第 2 軸方向ポジションにおいて、少なくとも約 30 分間、約 1 4 1 2 ~ 約 1 5 7 5 に維持する請求項 5 7 に記載のプロセス。

【請求項 5 9】

上記シリコン溶融物の温度を、上記第 2 軸方向ポジションにおいて、少なくとも約 1 時間、約 1 4 1 2 ~ 約 1 5 7 5 に維持する請求項 5 7 に記載のプロセス。

40

【請求項 6 0】

上記シリコン溶融物の温度を、上記第 2 軸方向ポジションにおいて、少なくとも約 2 時間、約 1 4 1 2 ~ 約 1 5 7 5 に維持する請求項 5 7 に記載のプロセス。

【請求項 6 1】

上記溶融物の表面が、上記ヒータの上部より下方、上記ヒータ長さの約 2 . 5 % ~ 約 2 5 % の位置に存在する第 3 軸方向ポジションまで上記坩堝を上昇させる工程をさらに備える請求項 5 2 ~ 6 0 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 6 2】

上記ヒータ長さが少なくとも約 3 0 0 mm である請求項 5 2 ~ 6 1 のいずれかに記載のプロセス。

50

【請求項 63】

上記ヒータ長さが少なくとも約 400 mm である請求項 52 ~ 61 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 64】

上記シリコン充填物が、シリコンを熱分解可能な化合物から化学気相成長させる際に用いられる流動層反応炉から排出されたシリコン粉末を含む請求項 52 ~ 63 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 65】

上記シリコン充填物が、約 50 μ m 未満の平均公称直径を有するシリコン粉末粒子を含む請求項 52 ~ 64 のいずれかに記載のプロセス。

10

【請求項 66】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 20 質量%のシリコン粉末を含む請求項 52 ~ 65 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 67】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 35 質量%のシリコン粉末を含む請求項 52 ~ 65 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 68】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 50 質量%のシリコン粉末を含む請求項 52 ~ 65 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 69】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 75 質量%のシリコン粉末を含む請求項 52 ~ 65 のいずれかに記載のプロセス。

20

【請求項 70】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 90 質量%のシリコン粉末を含む請求項 52 ~ 65 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 71】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 99 質量%のシリコン粉末を含む請求項 52 ~ 65 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 72】

上記シリコン充填物が、実質的にシリコン粉末からなる請求項 52 ~ 65 のいずれかに記載のプロセス。

30

【請求項 73】

上記シリコン充填物を加熱してシリコン溶融物を生成させる前に、上記シリコン充填物を少なくとも約 30 分間約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで加熱して酸素低減シリコン充填物を調製する請求項 52 ~ 72 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 74】

上記シリコン充填物を約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで加熱する前に、大気の一部を除去し上記ハウジング内に真空を発生させ、上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御される請求項 73 記載のプロセス。

40

【請求項 75】

上記シリコン充填物を加熱しシリコン溶融物を生成させる前に、大気の一部を除去し上記ハウジング内に真空を発生させ、上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御される請求項 52 ~ 73 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 76】

上記坩堝が側壁を有し、シリコン充填物を上記充填物の融点を越える温度まで加熱しシリコン溶融物を生成させる前に、上記側壁の一部と上記充填物との間にギャップが存在する請求項 52 ~ 7

50

5の何れかに記載のプロセス。

【請求項77】

チョクラルスキー法にしたがって単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するプロセスであって、

上記シリコン溶融物は、底部と、内表面を有する側壁と、を有する坩堝において調製され、

当該プロセスは、

上記坩堝の側壁の内表面に沿って、上部と下部とを有する除去可能なスペーサを挿入する工程と、

シリコン充填物を生成させるため、シリコン粉末を上記坩堝に投入する工程と、

上記坩堝の側壁と上記シリコン充填物との間にギャップを形成するため、上記坩堝から、上記除去可能なスペーサを除去する工程と、

シリコン溶融物を生成させるため、上記シリコン充填物を上記充填物の融点を超える温度まで加熱する工程と、を有するプロセス。

【請求項78】

上記シリコン粉末は、上記スペーサが上記坩堝から取り除かれる前の時点において、上記側壁において、上記除去可能なスペーサの上部の高さ以下の高さを有する請求項77記載のプロセス。

【請求項79】

上記除去可能なスペーサを上記坩堝に挿入する前に、シリコン粉末を坩堝に投入し部分的なシリコン充填物を生成させ、

上記除去可能なスペーサを挿入した後に、シリコン粉末を坩堝に投入し完全なシリコン充填物を生成させる請求項77又は78に記載のプロセス。

【請求項80】

上記スペーサの形状が矩形である請求項77～79のいずれかに記載のプロセス。

【請求項81】

上記スペーサが環状体である請求項77～80のいずれかに記載のプロセス。

【請求項82】

上記坩堝側壁が、内周面を有する環状体であり、

上記スペーサの長さが少なくともおおよそ上記側壁の上記内周面の長さである請求項77～81のいずれかに記載のプロセス。

【請求項83】

2つの除去可能なスペーサが上記坩堝に挿入される請求項77～82のいずれかに記載のプロセス。

【請求項84】

上記スペーサが少なくとも約20mm厚である請求項77～83のいずれかに記載のプロセス。

【請求項85】

上記充填物の融点が約1412である請求項77～84のいずれかに記載のプロセス。

【請求項86】

上記充填物を形成するため、上記充填物を約1412～約1575の温度まで加熱する請求項85記載のプロセス。

【請求項87】

上記シリコン充填物が、シリコンを熱分解可能な化合物から化学気相成長させる際に用いられる流動層反応炉から排出されたシリコン粉末を含む請求項23～42のいずれかに記載のプロセス。

【請求項88】

上記シリコン充填物が、約50μm未満の平均公称直径を有するシリコン粉末粒子を含む請求項77～87のいずれかに記載のプロセス。

10

20

30

40

50

【請求項 89】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 20 質量%のシリコン粉末を含む請求項 77 ~ 88 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 90】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 35 質量%のシリコン粉末を含む請求項 77 ~ 88 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 91】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 50 質量%のシリコン粉末を含む請求項 77 ~ 88 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 92】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 75 質量%のシリコン粉末を含む請求項 77 ~ 88 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 93】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 90 質量%のシリコン粉末を含む請求項 77 ~ 88 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 94】

上記シリコン充填物が、少なくとも約 99 質量%のシリコン粉末を含む請求項 77 ~ 88 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 95】

上記シリコン充填物が、実質的にシリコン粉末からなる請求項 77 ~ 88 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 96】

上記シリコン充填物を加熱しシリコン溶融物を生成させる前に、シリコン充填物を約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで少なくとも約 30 分間加熱し酸化物低減シリコン充填物を調製し、

シリコン充填物を約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで加熱する前に、大気の一部を除去し上記ハウジング内に真空を発生させ、

上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御される請求項 77 ~ 95 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 97】

上記シリコン充填物を加熱してシリコン溶融物を生成させる前に、大気の一部を除去し上記ハウジング内に真空を発生させ、

上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御される請求項 77 ~ 95 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 98】

チョクラルスキー法にしたがって単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するプロセスであって、

当該プロセスは、

シリコン粉末を、底部と、内表面を有する側壁と、を備える坩堝に投入し、シリコン充填物を生成させる工程を有し、上記シリコン粉末は、それらの表面において一定量のシリコン酸化物を有するシリコン粉末粒子を含み、

該プロセスは、

上記坩堝側壁の内表面に沿って、上部と下部とを有する除去可能なスペーサを挿入する工程と、

上記坩堝側壁と上記シリコン充填物との間にギャップを形成するため、上記坩堝から上記除去可能なスペーサを除去する工程と、

上記シリコンインゴットを引き上げるための結晶引上装置のハウジング内に上記坩堝を投入する工程と、を有し、

上記ハウジングは大気を含み、上記結晶引上装置は、上記シリコン充填物を溶融させるに十分な温度まで上記坩堝を加熱するため、上記坩堝に熱的に接続されたヒータを有し、

10

20

30

40

50

上記ヒータは、ヒータ長さ、及び、上記ヒータの上部と下部との間の中途の軸方向中間点を規定する上部と下部とを有し、上記坩堝は、上記結晶引上装置の中央長手方向軸に沿って上記ハウジング内において上下することが可能であり、上記充填物は、当該充填物の表面と上記充填物の下部との間の中途の軸方向中間点を有し、

該プロセスは、

大気の一部を除去し上記ハウジング内に真空を発生させる工程を有し、上記大気の除去率は、シリコン粉末が上記大気に混入することが抑制されるように制御され、

該プロセスは、シリコン充填物を少なくとも約30分間約1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで加熱し酸化物低減シリコン充填物を調製する工程と、

上記酸化物低減シリコン充填物を上記充填物の融点を超える温度まで加熱し、表面を有するシリコン溶融物を生成させる工程と、を有し、上記坩堝は、上記充填物の軸方向中間点と上記ヒータの軸方向中間点との間の距離が上記ヒータ長さの約15%未満である第1軸方向ポジションにおいて保持され、

該プロセスは、上記溶融物の表面と、上記ヒータの軸方向中間点との間の距離が、上記ヒータ長さの約15%未満である第2軸方向ポジションに上記坩堝を配置する工程と、

上記第2軸方向ポジションにおいて、上記シリコン溶融物の温度を少なくとも約30分間上記充填物の融点を超える温度に維持する工程と、を有するプロセス。

【請求項99】

上記シリコン充填物が、シリコンを熱分解可能な化合物から化学気相成長させる際に用いられる流動層反応炉から排出されたシリコン粉末を含む請求項98記載のプロセス。

【請求項100】

上記シリコン充填物が、約50 μ m未満の平均公称直径を有するシリコン粉末粒子を含む請求項98又は99に記載のプロセス。

【請求項101】

上記シリコン充填物が、少なくとも約20質量%のシリコン粉末を含む請求項98～100のいずれかに記載のプロセス。

【請求項102】

上記シリコン充填物が、少なくとも約35質量%のシリコン粉末を含む請求項98～100のいずれかに記載のプロセス。

【請求項103】

上記シリコン充填物が、少なくとも約50質量%のシリコン粉末を含む請求項98～100のいずれかに記載のプロセス。

【請求項104】

上記シリコン充填物が、少なくとも約75質量%のシリコン粉末を含む請求項98～100のいずれかに記載のプロセス。

【請求項105】

上記シリコン充填物が、少なくとも約90質量%のシリコン粉末を含む請求項98～100のいずれかに記載のプロセス。

【請求項106】

上記シリコン充填物が、少なくとも約99質量%のシリコン粉末を含む請求項98～100のいずれかに記載のプロセス。

【請求項107】

上記シリコン充填物が、実質的にシリコン粉末からなる請求項98～100のいずれかに記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の技術分野は、概して、シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製することに関し、より詳細には、単結晶若しくは多結晶シリコンイ

10

20

30

40

50

ンゴットを生産する際に利用されるシリコン粉末の溶融物を調製することに関する。

【背景技術】

【0002】

超小型電子回路の作製のために用いられる大抵の単結晶シリコンは、チョコラルスキー（" Cz "）プロセスにより調製される。当該プロセスにおいて、単結晶シリコンインゴットは、坩堝において多結晶シリコン（" ポリシリコン "）を融解させ、当該溶融シリコンにシード結晶を浸漬し、当該インゴットに要求される直径を達成するために十分な方法で上記シード結晶を引き上げ、上記単結晶を上記直径まで成長させることにより作製される。

【0003】

上記溶融シリコンを形成するために溶融された多結晶シリコンは、典型的には、シーメンスプロセスにより調製された塊状多結晶シリコンや流動層反応プロセスにより調製された粒状多結晶シリコンである。塊状多結晶シリコンは、多結晶シリコンのロッドを小片（典型的には、長さが約 2 cm ~ 約 10 cm に及び、幅が約 4 cm ~ 約 6 cm に及び）に分割することにより作製されるという事実により、形状が実質的に不均一であり、シャープでギザギザなエッジを有する。粒状多結晶シリコンは、上記塊状多結晶シリコンよりも極めて小さく、概して、上記溶融物を生成させるために使用されうる不均一な球形状を有する。粒状多結晶シリコンは、典型的には直径が約 0.5 mm ~ 約 5 mm である。塊状及び粒状多結晶シリコンの両方の調製方法及び特徴は、さらに、F. シムラ、半導体シリコン結晶技術、116 ~ 121 頁、アカデミックプレス（サンディエゴ、カリフォルニア、1989 年）及び本件において引用された参考文献に詳述されている。当該引用文献は、関連づけ一貫させる目的で本件に引用して援用する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

太陽電池（すなわちソーラーセル）に対する要求が大きくなることにより、多結晶は不足してきており、単結晶シリコン及び多結晶シリコンの両方を作製するため、シリコンソースを最大限利用すること（具体的には、塊状多結晶シリコン及び粒状多結晶シリコン以外のフィードストックを用いること）がより望まれるようになってきている。そのため、非従来型のシリコンフィードストックを用いる製造プロセスであって、そのような非従来型のフィードストックを用いることによりもたらされる技術的困難を認識し克服するような製造プロセスに対してニーズが存在する。

【0005】

粒状シリコン流動層プロセスの副生成物であるシリコン粉末は、例えば製鉄における添加剤等、価値が低い産業上利用分野において概して用いられている。結果として、シリコン粉末は、粒状及び塊状の多結晶シリコンに比して大幅にディスカウントされて販売されている。単結晶若しくは多結晶シリコン等のより価値の高い製品を作製するためのフィードストックとしてシリコン粉末を用いることを可能にする製造プロセスに対するニーズが存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一の態様は、チョコラルスキー法に従って単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するためのプロセスに関する。シリコン粉末は、坩堝に投入され、少なくとも 20 質量%シリコン粉末を含むシリコン充填物 (silicon charge) が生成される。シリコン粉末は、それらの表面において、ある量のシリコン酸化物とともにシリコン粉末粒子を含む。坩堝は、シリコンインゴットを引き上げるための結晶引上装置のハウジング内に配置される。シリコン充填物は、当該充填物からシリコン酸化物を取り除くため、約 1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで、少なくとも 30 分間加熱される。シリコン充填物は、シリコン溶融物を生成させるため、当該充填物の融点以上の温度まで加熱される。

【0007】

本発明のさらに別の態様は、チョクラルスキー法に従って単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するプロセスに関する。シリコン粉末は、シリコン充填物を生成させるため、坩堝に投入される。当該坩堝は、シリコンインゴットを引き上げるための結晶引上装置のハウジング内に配置される。該ハウジングは、大気を含む。大気の一部は、該ハウジング内において真空を発生させるため除去される。大気の除去率は、シリコン粉末が当該大気に混入することが抑制されるように制御される。シリコン充填物は、シリコン溶融物を生成させるため、当該充填物の融点を超える温度まで加熱される。

【0008】

当該他の態様に係る、チョクラルスキー法に従って単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するプロセスにおいて、シリコン粉末は、シリコン充填物を形成するため、坩堝に投入される。当該坩堝は、シリコンインゴットを引き上げるための結晶引上装置のハウジング内に配置される。当該結晶引上装置は、シリコン充填物を溶融させるに十分な温度まで坩堝を加熱するため、当該坩堝に熱的に接続されたヒータを備える。当該ヒータは、上部と下部とを有し、これらの上部と下部は、ヒータ長さを規定し、そして、ヒータの上部と下部との間の中途の軸方向中間点を規定する。当該坩堝は、結晶引上装置の中央長手方向軸に沿って、上記ハウジング内において、上下させることが可能である。当該充填物は、当該充填物の表面と充填物の下部との間の中途の軸方向中間点を有する。坩堝により保持されたシリコン充填物は、表面を有するシリコン溶融物を生成させるため加熱され、一方、坩堝は、充填物の軸方向中間点とヒータの軸方向中間点との間の距離が、ヒータ長さの約15%未満となる第1軸方向位置において保持される。坩堝は、上記溶融物の表面とヒータの軸方向中間点との間の距離がヒータ長さの約15%未満となる第2軸方向位置に配置される。シリコン溶融物の温度は、少なくとも約30分間、上記第2軸方向位置において、当該充填物の融点を超える温度に維持される。

【0009】

本発明のさらに別の態様は、チョクラルスキー法に従って単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するためのプロセスに関する。シリコン溶融物は、下部と、内表面を有する側壁とを有する坩堝内において調製される。取り外し可能なスペーサが、坩堝側壁の内表面に沿って挿入される。当該スペーサは、上部と下部とを有する。シリコン粉末が、シリコン充填物を生成させるため、坩堝に投入される。取り外し可能なスペーサが、当該坩堝の側壁とシリコン充填物との間にギャップを形成するため、当該坩堝から取り除かれる。シリコン充填物は、シリコン溶融物を生成させるため、当該充填物の融点を超える温度まで加熱される。

【0010】

チョクラルスキー法に従って単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させる際に用いられるシリコン粉末の溶融物を調製するためのさらに別の態様において、シリコン粉末は、シリコン充填物を形成するため、下部と、内表面を有する側壁とを有する坩堝に投入される。シリコン粉末は、それらの表面において、ある量のシリコン酸化物とともにシリコン粉末粒子を含む。取り外し可能なスペーサが坩堝の側壁の内表面に沿って挿入される。当該スペーサは、上部と下部とを有する。取り外し可能なスペーサは、坩堝の側壁とシリコン充填物との間にギャップを形成するため、当該坩堝から取り除かれる。当該坩堝は、シリコンインゴットを引き上げるための結晶引上装置のハウジング内に投入される。当該ハウジングは、大気を有する。当該結晶引上装置は、シリコン充填物を溶融させるに十分な温度まで坩堝を加熱するため、当該坩堝に熱的に接続されたヒータを有する。当該ヒータは、上部と下部とを有し、これら上部及び下部はヒータ長さを規定し、ヒータの上部と下部との間の中途の軸方向中間点を規定する。当該坩堝は、当該ハウジング内において、結晶引上装置の中央長手方向軸に沿って上下することが可能である。当該充填物は、当該充填物の表面と、当該充填物の下部との間の中途の軸方向中間点を有する。大気の

10

20

30

40

50

一部が、当該ハウジング内に真空を発生させるために除去される。大気の除去率は、シリコン粉末が大気中に混入することが抑制されるように制御される。シリコン充填物は、当該充填物からシリコン酸化物を除去するため、少なくとも約30分間、約1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで加熱される。シリコン充填物は、表面を有するシリコン溶融物を形成するため、当該充填物の融点を超える温度まで加熱される一方、坩堝は、充填物の軸方向中間点とヒータの軸方向中間点との間の距離がヒータ長さの約15%未満である第1軸方向位置に保持される。当該坩堝は、上記溶融物の表面と上記ヒータの軸方向中間点との間の距離が、ヒータ長さの約15%未満である第2軸方向位置に配置される。シリコン溶融物の温度は、少なくとも約30分間、第2軸方向位置において、当該充填物の融点を超える温度に維持される。

10

【0011】

本発明の上記様々な態様に関連して述べた特徴に対して様々な限定が存在する。本発明の上記態様に別の特徴を追加しても良い。これらの限定及び付加的特徴は、個々に若しくは任意の組み合わせで存在しうる。例えば、本発明の図示された実施の形態のいずれかに関連して以下に詳述された様々な特徴は、本発明の上述した態様のいずれかに、単独で若しくはいずれかと組み合わせで組み込んで良い。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、引上装置に搭載された坩堝内におけるシリコン粉末の充填物の断面図である。

20

【図2】図2は、ヒータに対する第1軸方向位置での、坩堝内におけるシリコン粉末充填物の断面図である。

【図3】図3は、ヒータに対する第2軸方向位置での、坩堝内におけるシリコン溶融物の断面図である。

【図4】図4は、ヒータに対する第3軸方向位置での、坩堝内におけるシリコン溶融物の断面図である。

【図5】図5は、引上装置において、シリコン溶融物から引き上げられるシリコンインゴットの断面図である。対応する参照記号は、いくつかの図面を通して、対応する部材を示している。

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の方法は、結晶成長において用いられるシリコン粉末の溶融物を調製することに関する。当該方法には、粉末からシリコン酸化物を除去することを提供すること；より効果的に充填物を溶融させるため当該充填物の溶融の間、ヒータに対する充填物の位置を制御すること、及び酸化物を溶解させることができるようにするため、一定期間、融点を超える温度に充填物を維持しつつ当該ヒータに対する充填物の位置を制御すること；坩堝側壁とシリコン粉末充填物との間の除去可能なスペースを使用することが含まれる。

【0014】

シリコン粉末は、従来、粒状多結晶シリコンの製造において価値の低い副生成物と考えられてきた。粒状多結晶シリコンは、流動層反応炉において、化学気相成長メカニズムにより生成されるであろう。熱的に分解可能な化合物、例えばシラン若しくはハロシランを含む流動ガスが流動層反応炉の反応チャンバに導入され、当該反応チャンバにおいてシリコン粒子を浮遊させる。シリコンは、当該反応チャンバにおいて、熱的に分解可能なシリコン化合物からシリコン粒子へ析出する。当該シリコン粒子は、当該反応炉から多結晶シリコン生成物（すなわち、“粒状の”多結晶シリコン）として取り除かれるまで、サイズが連続的に大きくなる。

40

【0015】

様々な反応が、粒状多結晶生成プロセスの間、当該反応チャンバにおいて起こりうる。シラン系において、シランは、上記成長する結晶粒子上に不均一に析出し、分解されてシリコン蒸気が生成される。シリコン蒸気は、不所望のシリコン粉末（同義的に、シリコン

50

”ダスト”とも称する)の形成のため、均一に核形成される。シリコンは、シランから、成長中のシリコン粒子上に析出されるため、水素がシラン分子から放出される。

【0016】

シリコン粉末は、水素ガス、未反応のシラン、並びに、反応炉から排出されたシラン(集合的に”使用済みガス”と称する)とともに反応炉に典型的に付加されたキャリアガスとともに反応炉から排出される。シリコン粉末は、例えば、バック濾過、サイクロン分離、若しくは液体スクラバにより、上記反応炉から排出される使用済みガスから分離される。典型的に、シリコン粉末粒子の平均公称直径は、約50 μ m未満である。

【0017】

本発明の実施の形態に係るプロセスにより、シリコン粉末を、単結晶シリコン若しくは多結晶シリコンのインゴット(同義的に”ロッド”と称する)の作製のためのフィードストックとして用いることができる。単結晶シリコン若しくは多結晶シリコンを生産するため、多結晶シリコンのインゴットを更に処理してもよい。

【0018】

シリコン粉末をフィードストックとして用いる際に直面する困難

シリコン粉末を単結晶シリコン成長若しくは多結晶シリコン成長のためのシリコンソースとして用いることにより、数多くの課題に直面する。例えば、シリコン粉末の粒子サイズが小さいため、シリコン充填物を生成させるために坩堝内に形成されたシリコン粉末は、一般的に空気で満たされた広大なオープンスペースを含んでいる。シリコン粉末の溶融時、空気中の酸素と反応して、シリコン酸化物が生成されうる。インゴット内に構造欠陥(具体的には、陥入及びずれ)を発生させるシリコン酸化物が成長シリコンインゴット内に取り込まれるようになる。

【0019】

化学気相成長流動層プロセスによる粒状多結晶シリコンの製造の後、粒状シリコン及び流動ガスから分離されたシリコン粉末の両方が空気に接触し、その結果、粒状多結晶シリコン及びシリコン粉末粒子の表面上にシリコン酸化物の薄い層が形成される。当該粒子の表面上のシリコン酸化物の薄い層は、約20 μ m~約40 μ mの厚さを有する。シリコン粉末の粒子サイズが小さいため、当該粉末表面上のシリコン酸化物は、粒状多結晶シリコン粒子よりも高い質量パーセントのシリコン粉末粒子を構成し、シリコン酸化物の量はシリコン粉末の約1質量%である。一旦シリコン粉末の充填物が溶融し始めると、これらの酸化物は、溶融物表面及び該溶融物表面より下側において凝集して固体形成される。これらの固体形成は、インゴット成長の間、固体-融液界面と相互作用を起こし、当該成長中インゴット内において単結晶構造を失わせる。もしくは、結果物である半導体ウェハにおいて構造及び電子欠陥(具体的には陥入及びずれ)を引き起こすシリコン酸化物が溶融物に取り込まれ、インゴットに取り込まれるようになる。

【0020】

シリコン粉末から生成された大量のシリコン充填物はオープンスペースを含むため、溶融シリコンの体積は、当初のシリコン粉末充填物の体積未満である。このため、シリコン溶融の間、複雑なものとなる。例えば、溶融の間、シリコンヒータ近傍の充填物の下部におけるシリコン粉末(すなわち、坩堝側壁に接触する粉末)は、ヒータから内側へ溶融する。当該シリコン粉末は、坩堝の中央において粉末のカラムを形成する。溶融の後半のステージに向かうにしたがって、当該粉末充填物は、粉末のカラム及び重い上部キャップによりマッシュルーム形状を有することとなる。極めて大量の液体が、当該上部キャップにウィック(wick)され再凝固させる。一旦上部キャップが、凝固液体により飽和されるようになると、溶融物のプールが坩堝の下部において形成される。当該溶融プールは、カラムを脆弱化させ、徐々に、カラム及び上部キャップを強く崩壊させる(犠牲の大きい坩堝破壊をもたらす事象であり、ここで”ハードドロップ”と称する)。

【0021】

例えば、米国特許第6,797,062号(関連づけ一貫させる目的で本願に引用して援用する)に示され記載された上部熱シールドを有しない結晶引上装置において、溶融中、

粉末充填物の下部が溶けて無くなり、当該溶融物の上方において坩堝の壁に突き刺さった未溶融材料の”ハンガー”がそのまま残る。別の態様では、未溶融材料の”ブリッジ”が形成されても良く、当該ブリッジは坩堝の壁部の対向する側面間であって溶融物の上方に延在する。別の溶融シリコンをブリッジ中に毛管摂取後、当該ブリッジは重くなり、坩堝の熱機械的バックリングを引き起こしうる。もし、ハンガー若しくはブリッジが崩壊すると、それは、溶融シリコンを飛び散らせるか、若しくは、坩堝に対する機械的応力ダメージを引き起こしうる。さらに、当該ハンガー若しくはブリッジと溶融シリコンとの間のプールサーマルコンタクトのため、全シリコン充填物を溶融させるためには長い時間を要する。上部熱シールドが存在することにより、これらの事象の両方が低減されるけれども、当該充填物において粉末の全体積が制限され、プロセスガスフローに混入される粉末が増加する。

10

【0022】

シリコン粉末フィードストック

本発明のある実施の形態では、シリコン粉末充填物を調製するために使用されるシリコン粉末フィードストックは、シリコンを熱分解可能化合物から化学気相成長させる際に用いられる流動層反応炉から回収された粉末を含む。他の実施の形態では、シリコン粉末フィードストック及び結果物である充填物は、公称直径において約50 μ m未満のシリコン粉末粒子を含む。

【0023】

シリコン粉末充填物は、シリコン粉末に加えて、ある量の粒状若しくは塊状ポリシリコンを含んでいても良い。本発明のある実施の形態では、当該シリコン粉末充填物は、少なくとも約20質量%のシリコン粉末を含む。他の実施の形態では、当該充填物は、少なくとも約35質量%のシリコン粉末を含み、さらに別の実施の形態によれば、少なくとも約50質量%のシリコン粉末を、さらに別の態様によれば、少なくとも約75質量%のシリコン粉末を含む。ある実施の形態では、当該シリコン充填物は、少なくとも約90質量%のシリコン粉末を含み、若しくは別の態様では約99質量%のシリコン粉末を含む。さらに別の実施の形態では、シリコン充填物は、実質的に、シリコン粉末からなる。

20

【0024】

シリコン粉末の充填物の調製

粒状の若しくは塊状の多結晶シリコンを用いることを含むシリコン結晶製造方法において、塊状若しくは粒状のシリコンを坩堝に投入し、塊状若しくは粒状の粒子を直接坩堝側壁に接触させる。シリコン粉末が坩堝内に同じ方法で投入されるとき、シリコン粉末のハードドロップ、ハンガー、及びブリッジが通常生じることが分かってきた。本発明の一態様によれば、ハードドロップの発生を抑制し、ハンガー及びブリッジの形成を抑制するため、坩堝側壁とシリコン粉末充填物の一部との間にギャップが形成される。除去可能なスペーサを坩堝に坩堝側壁に接触した状態で挿入することによりギャップが形成される。シリコン粉末を坩堝に投入し、シリコン粉末と坩堝側壁との間にギャップを形成するために当該スペーサを取り除く。

30

【0025】

当該除去可能なスペーサは、様々な種類の材料から構成されていても良く、ある実施の形態では、シリコン粉末が坩堝に投入されるため、シリコン粉末の重量に対抗してその形状を維持することができるような材料から構成されるが、湾曲した坩堝側壁に適合させるため十分柔軟である。適切な材料には、変形可能な材料（例えばポリウレタン若しくはポリエチレン発泡材）やハード材料（例えば様々な熱可塑性物質）が含まれる。当該スペーサの形状は矩形であってもよく、若しくは当該スペーサの両端が接合され環状体が形成されていてもよい。

40

【0026】

ある実施の形態では、スペーサの長さは、少なくとも、およそ坩堝の内周の長さと同じである。別の態様では、複数のスペーサを使用しても良く、当該スペーサの長さの合計は、少なくとも坩堝の内周の長さと同じである。ある実施の形態では、当該スペーサは、坩

50

堦の底部から少なくともシリコン粉末充填物の上部まで延在する。

【0027】

上記スペーサは、当該スペーサが上記堦堦から取り除かれた後、シリコン粉末の充填物の上部の、堦堦側壁への接触を防止することができるような厚さを有していても良い。ある実施の形態では、当該スペーサは、少なくとも約10mm厚を有し、他の実施の形態では、少なくとも約20mm厚を有する。シリコン粉末の充填物と堦堦側壁との間のギャップが、当該充填物の表面において形成されている限り、当該スペーサを如何なる方法で堦堦に挿入・除去してもよい。ある実施の形態では、スペーサの上部は、シリコン粉末の完全な充填物が堦堦に添加された後、露出され、これにより、上記スペーサは、容易に除去される。すなわち、シリコン粉末は、スペーサが堦堦から取り除かれる前のある時点において、当該スペーサの上部の高さ以下の高さを側壁において有する。

10

【0028】

ある実施の形態では、スペーサが堦堦側壁に沿って挿入される前に、シリコン粉末を、堦堦に部分的に投入し、部分シリコン充填物を生成させる。除去可能なスペーサを挿入した後、シリコン粉末の残りの部分を、その後、堦堦に投入し、完全なシリコン充填物を生成させる。以下に、さらに詳細に述べるように、スペーサが除去される前にシリコン粉末を圧縮してもよい。

【0029】

本発明に係る使用に適した堦堦は、溶融若しくは焼結石英を含む、数多くの従来からの材料により構成されていても良い。例えば、米国特許第5,976,247号において開示されている堦堦を表面処理してもよい。関連づけ一貫させる目的で、当該米国特許第5,976,247号の全内容は、本願において引用して援用する。ある実施の形態では、堦堦は、内表面を有する底部と側壁とを含み、当該スペーサは、側壁の内表面に沿って堦堦に挿入される。

20

【0030】

シリコン粉末が堦堦に投入されると、シリコン粉末を圧縮することによりシリコン粉末の体積を減少させてもよい。別の態様では、堦堦に添加する前にシリコン粉末を圧縮してもよい。粉末において真空引きしその後圧縮圧力を加えることにより、シリコン粉末の体積を約40%減少させてもよい。当該粉末の密度は、当該方法において、約0.7から約0.9g/cm³、約1.2g/cm³、約1.6g/cm³まで増加させてもよい。当該圧縮圧力を超音波、振動若しくはガス圧力により生じさせてもよい。

30

【0031】

ある実施の形態では、約70トールから約1ミリトールの絶対圧力を当該粉末に加えてもよい(すなわち、真空を加えてもよい)。この点、本開示内容において圧力若しくは真空の度合についての全ての言及は、他に示された場合を除き、絶対圧力を加えることを意味することに留意すべきである。その後、例えば、パッフルディスクプレートを通じて急速に当該粉末に正圧を生じさせることにより、圧縮圧力を粉末に加える。パッフルディスクプレートは、不意に圧力が直接粉末に当たることを回避する。当該圧力は、シリコン粉末粒子を、空気若しくは他の事前に捕捉されたガスが回収された空間に押し込むことにより粉末を凝縮する。シリコン粉末を堦堦の中で若しくは堦堦に加える前に圧縮してもよい。もしシリコン粉末が堦堦内で圧縮される場合、圧縮前に、除去可能なスペーサを堦堦に挿入してもよい。任意ではあるが、さらにシリコン粉末を追加し、その後、堦堦に充填されるある量のシリコン粉末が最大化されるように、さらに圧縮してもよい。最終圧縮が完了した後、シリコン粉末と堦堦側壁との間にギャップを形成するため、当該スペーサを除去してもよい。

40

【0032】

ある実施の形態では、当該シリコン粉末は、堦堦に充填されるある量の粉末を最大化させるため、圧縮前にドーム状に成形してもよい。しかしながら、以下の実施例5に示すように、初期においてドーム状に成形されずに圧縮された粉末は、圧縮前にドーム状に成形された粉末よりも、当該堦堦内において、より高くより平坦なままである。

50

【0033】

いくつかの実施の形態において、充填物の表面から坩堝の底部までの全距離の少なくとも一部、ある実施の形態では全距離の全部に亘って延在する一以上のホールが充填物内に形成されている。ロッド若しくはダボ (dowel) を粉末に挿入し当該ロッド若しくはダボを粉末から取り除くことにより当該ホールを形成しても良い。当該ホールは、以下にさらに詳細に述べるシリコン酸化物除去工程の間、シリコン酸化物が充填物から散逸するのを助力する。ホールの数、ホールの直径、充填物の表面から坩堝まで延びるホールの距離は、本発明の範囲を逸脱しない範囲で変更することができる。当該ホールは粒状の多結晶シリコンで埋め戻されていてもよいし、若しくはオープンのままであってもよい。

【0034】

シリコン粉末充填物が坩堝内において調製された後、坩堝をシリコンインゴット引上装置に搭載し、当該引上装置を密閉しても良い。坩堝はプラスチックで被覆されていてもよいし、フィットされた坩堝カバーを移送の間使用して、浮遊している粉末に対して人体をさらすことを最小化させるため粉末の大気中への散逸を防止する。

【0035】

以下、図面を、特に図1を参照する。チョコラルスキー法にしたがって単結晶若しくは多結晶シリコンインゴットを成長させるために用いられるタイプの、本発明の方法に係る使用のための結晶引上装置を参照番号23により示している。結晶引上装置23は、ハウジング25を含み、当該ハウジング25は、結晶成長チャンバ16と、当該結晶成長チャンバより小さい横断面を有する引上チャンバ20と、を規定する。成長チャンバ16は、成長チャンバ16から、狭小化された引上チャンバ20まで遷移する実質的にドーム状の壁部45を有する。結晶引上装置23は、入口7及び出口11を有し、これらは、結晶成長の間、ハウジング25へ選択的に大気を導入しハウジング25から選択的に大気を除去するために使用しても良い。

【0036】

結晶引上装置23内の坩堝22はシリコン充填物14を含む。坩堝22の側壁においてギャップを有するシリコン充填物14が示されている。以下、図5を参照する。シリコン溶融物44を生成させるためシリコン充填物を溶融させる。単結晶若しくは多結晶シリコンインゴット12を上記シリコン溶融物44から成長させる。坩堝22は、結晶引上装置23の中央長手方向軸Xを中心として坩堝を回転させるため、ターンテーブル29に搭載されている。インゴット12が成長するにしたがって、成長チャンバ16内において坩堝22を上昇させることが可能であり、溶融物44の表面が実質的に一定の水準に維持される。坩堝内においてシリコン粉末充填物14を溶融させるため、坩堝22は電気抵抗ヒータ39により囲繞されている。ヒータ39は、溶融物44の温度が引上プロセスを介して正確に制御されるように、外部制御システム(不図示)により制御される。ヒータ39を囲繞する絶縁体(不図示)は、ハウジング25を介して熱損失の量を低減することができる。例えば、米国特許第6,797,062号により詳細に記載されているように、結晶引上装置23は、坩堝22の熱からインゴット12をシールドするため、溶融表面上に熱シールドアセンブリ(不図示)を含み、固体-融液界面において軸方向温度勾配を増加させる。米国特許第6,797,062号の全内容は、関連づけ一貫させる目的で、本願において引用して援用する。

【0037】

引上機構(不図示)が、当該機構から下方に延びる引上ワイヤ24に取付けられている。当該引上機構は、引上ワイヤ24を上下させることができる。結晶引上装置23は、引上装置のタイプに依存して、ワイヤではなく引上シャフトを有していてもよい。引上ワイヤ24は、シード結晶塊32で終了する。当該シード結晶塊32は、単結晶若しくは多結晶シリコンインゴット12を成長させるために使用されるシード結晶18を保持する。インゴット12を成長させる際、引上機構は、シード結晶18が溶融シリコン44の表面Mに接触するまでこれを降下させる(図4)。シード結晶18が溶解し始めると、引上機構は、シード結晶を成長チャンバ16及び引上チャンバ20を介してゆっくりと上へ引き上

10

20

30

40

50

げ、単結晶若しくは多結晶インゴット12を成長させる(図5)。引上機構がシード結晶12を回転させる速度及び引上機構がシード結晶を上昇させる速度(すなわち、引上速度 v)は、外部制御システムにより制御される。

【0038】

上述した結晶引上装置は、チョコラルスキータイプ結晶成長装置の一のタイプを例示的に示す目的で与えられている。チョコラルスキー結晶引上装置の他のタイプ若しくは結晶成長のさらに別のタイプ、例えば、米国特許第6,378,835号に示されたような一方性凝固多結晶(direct solidification multicrystals)を調製するために使用されるものを本発明の一以上の実施の形態において使用しても良い。

【0039】

充填物から空気若しくは他の酸化剤の除去

シリコン粉末の充填物14及び坩堝22が単結晶シリコンインゴット引上装置23に投入され当該引上装置が密閉されると、充填物内の空気及び/又は他の酸化ガスを除去してもよいし、不活性ガス例えばアルゴンで置き換えてもよい。空気若しくは他の酸化ガスが除去されない場合において、シリコン酸化物は、シリコン溶融物に取り込まれ、その結果、成長するシリコンインゴットに取り込まれるようになる。これにより、インゴット内に構造欠陥が形成される。これに加えて、又はこれに替えて、もし大きな酸化物がインゴットの外面に取り付いている場合、インゴット除去若しくは自動直径制御は困難になるであろう。

【0040】

結晶引上装置23のハウジング25内の大気は、ハウジング25に真空を適用することにより除去してもよい。入口7を密閉し出口11に真空を適用することにより、真空引きしてもよい。例えば、真空ポンプを使用することを含む、技術分野において良く知られている方法のいずれかにより真空引きを行ってもよい。真空ポンプは、シリコン粉末の充填物14内の大気を当該充填物からポンプへ抜き出す。

【0041】

ハウジング内に真空が付加されると、シリコン粉末充填物14内のシリコン粉末が当該充填物から引き抜かれ、大気に混入する。混入したシリコン粉末は、ガス入口11を介して流下し真空ポンプにダメージを与えプロセスラインを塞ぐ可能性がある。さらに、真空は、シリコン充填物が凝固されていない状態にすることができる。本発明のあるプロセスによれば、ハウジング25内においてシリコン粉末が大気に混入することが抑制されるように大気の除去率が制御される。ある実施の形態において、大気の一部は除去され、シリコン粉末が大気に混入することが抑制されるように大気の除去率が制御されたハウジング25内において約300トル未満の絶対圧力の真空を発生させる。他の実施の形態において、大気の一部が除去され、シリコン粉末が大気に混入することが抑制されるように大気の除去率が制御されたハウジング内において約250トル未満の絶対圧力の真空を発生させる。

【0042】

例えば、真空が付加される前のハウジング25内の圧力がおよそ大気圧と同じである場合、ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約300トルまで変化する時間間隔が少なくとも約60秒となるように大気の除去を制御してもよい。また、真空ポンプにより発生させた真空度を制御する制御装置を用いること、若しくは、真空源とハウジング25との間に配置されたバルブの位置を制御する制御装置を用いることを含む、技術分野において良く知られた方法によりハウジング25内の大気の除去を制御してもよい。これに替えて、バルブアウトプットを手動で制御してもよい。ある実施の形態において、ハウジング25に付加される真空の制御は、十分小さな直径を有するスロットルプロセスパイプを使用することにより調整され、所望の真空圧力が徐々に達成されるように、散逸する大気とパイプとの間に大きな障害物が形成されている。いくつかの実施の形態では、ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約300トルまで変化する時間間隔が、少なくとも約90秒、いくつかの実施の形態において少なくとも約20秒となるように大気の除去が制御され

10

20

30

40

50

る。ある実施の形態において、ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約300トルまで変化する時間間隔において、真空が付加される速度は約4トル/秒未満、他の実施の形態では、約3トル/秒未満、さらに別の態様では、約2トル/秒未満に制御される。

【0043】

ある実施の形態では、大気の除去は、ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約250トルに変化する時間間隔が少なくとも約60秒、他の態様では、少なくとも約90秒、さらに別の態様では、少なくとも約120秒となるように制御される。ある実施の形態では、ハウジング内の圧力がおよそ大気圧から約250トルまで変化する時間間隔において、真空が付加される速度は約4トル/秒未満、他の態様では、約3トル/秒、さら

10

【0044】

結晶引上装置23のハウジング25に適用される真空度を制御することにより、大気の除去とともにシリコン粉末が大気に混入することを抑制することができる。ある実施の形態において、約300トルから約250トルの絶対圧力は、中程度の真空であり、中程度の真空に達した後さらに真空引きしてもよい。一旦、中程度の真空である約300トル若しくは約250トルの絶対圧力に達すると、約5トル未満の絶対圧力の最終真空を付加してもよい。およそ中程度の真空から約5トルの絶対圧力の最終真空までの遷移の間、シリコン粉末は、ハウジング25から散逸する大気に混入しなくなることが分かってきた。したがって、約5トル絶対圧力未満の最終圧力が付加される速度を制御する

20

【0045】

シリコン酸化物の除去

シリコン粉末粒子の表面上のシリコン酸化物は、シリコン酸化物が凝集しインゴット成長の間固体-融液界面と相互作用を起こすことを防止するため除去すべきであることが分かってきた。本発明のあるプロセスによれば、シリコン酸化物は、シリコン充填物を、約1100からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで少なくとも約30分間、少なくとも約1時間、若しくはさらに好ましくは少なくとも約2時間加熱することにより除去する。シリコン酸化物を除去するための熱処理期間は、存在する酸化物の量及びシリコン粉末が加熱される温度に依存して変更してもよい。溶融物が、シリコンを熱分解可能な化合物から化学気相成長させる際に用いられる流動層反応炉から回収されたシリコン粉末に由来する場合、充填物を約30分間加熱して、シリコン酸化物を当該充填物から十分除去する。坩堝及びシリコン充填物を回転させながら、シリコン充填物を加熱し均一な温度場を形成してもよい。

30

【0046】

充填物を予め加熱することにより、粉末粒子の表面においてある量のシリコン酸化物を当該充填物から除去しても良く、酸素低減シリコン充填物を生成させる。当該ステップの間、水素、不活性ガス(アルゴン等)、若しくはこれらの混合物を入口7を介してハウジング25に導入しても良く、ガスは出口11から排出される。アルゴン若しくは他の不活性ガスを用いる場合、シリコン粉末粒子の表面におけるシリコン酸化物のいくらかは昇華し酸化ケイ素ガスとして除去される。水素が用いられる場合、水素ガスはシリコン酸化物と反応し、水蒸気が生成され、当該水蒸気は出口11から除去される。ある実施の形態において、水素は酸化物と容易に反応し、それにより、アルゴンに比して急速に充填物から酸化物を除去することができるため、酸素除去ガスとして水素を用いる。しかしながら、水素はその燃焼特性のため、多くの結晶成長装置において安全上のリスクとなりえ、好

40

50

適には不活性ガスを用いる。

【0047】

水素若しくは不活性ガスを様々な速度でハウジングに導入しても良いが、しかしながら、ある実施の形態では、少なくとも約20標準リットル/分の速度で導入する。

【0048】

ハウジング25内の圧力は、約30トールから約1トールの絶対圧力の真空中に維持され、酸化物が除去される。いくつかの実施の形態において、ハウジング25内の圧力を周期変動(cycle)させ、充填物内において昇華した酸化物を不活性ガス若しくは水素で置き換えることを助力する。ハウジング25においてある量の真空中を周期変動させることにより、酸化物は、充填物の低温の上面に維持されず、粉末充填物から取り除かれる。いくつかの実施の形態において、ハウジング内の圧力は、酸素除去の間実質的に一定である。

10

【0049】

いくつかの実施の形態において、少なくとも95%の酸化物が、シリコン充填物から除去され、他の実施の形態では、少なくとも約98%、いくつかの実施の形態では、少なくとも約99%の酸化物がシリコン充填物から除去される。酸素低減シリコン充填物を調製した後、当該溶融物を得るため、充填物の融点を超える温度まで酸素低減シリコン充填物を加熱してもよい。

【0050】

シリコン粉末充填物の溶融

シリコン粉末を充填物の融点を超える温度まで、典型的には少なくとも約1412まで加熱することによりシリコン充填物を溶融させてもよい。当該充填物は、坩堝にダメージを与える温度まで加熱すべきでなく、すなわち、典型的には充填物は約1412～約1575の温度まで加熱する。

20

【0051】

以下、図1を参照する。充填物14を溶融させるために使用されるヒータ39は、坩堝22に熱的に接続されており、シリコン充填物を溶融させるに十分な温度まで坩堝を加熱することができる。ヒータ14は、上部と下部とを有し、これらの上部及び下部はヒータ長さを規定し、ヒータの上部と下部との間の中途の軸方向中間点を規定する。ここで使用されているように、ヒータの長さとは、典型的には、大抵のパワーを放射状に拡散させるヒータの部分の長さである。従来ヒータにおいては、大抵のパワーを放射状に拡散させるヒータの部分は蛇行した部分(serpentine portion)である。蛇行した部分を有するヒータの具体例が米国特許第6,093,913号に示されている。関連づけ一貫させる目的で、米国特許第6,093,913号の全内容を、本願において引用して援用する。いくつかの実施の形態において、ヒータの長さは、少なくとも約300mmであり、他の実施の形態では、少なくとも約400mmである。充填物14は、表面と、下部と、充填物の表面と下部との間の中途における軸方向中間点Cを有する。

30

【0052】

以下、図2を参照する。溶融の間、坩堝22は、充填物14の軸方向中間点Cとヒータ39の軸方向中間点Hとの間の距離がヒータ長さの約15%未満である第1軸方向位置に保持される。これにより、ヒータ39から発せられる熱を充填物14の中心に集中させることができる。当該位置において、十分な量の熱が充填物の上部に向かって集中し、溶融した充填物は、坩堝を崩壊させ損傷を与える可能性があるシリコン粉末のカラム及びキャップを形成しない。残りの未溶融のシリコン充填物が、その下にある溶融物に徐々に沈降し若しくは滑り落ちる。さらに、充填物14の軸方向中間点Cと、ヒータ39の軸方向中間点Hとの間の距離がヒータ長さの約15%未満である位置に坩堝22を維持することにより、充填物の上部は絶縁体として機能し、過剰量の熱が充填物の上部に向かって集中しなくなるため、過剰なヒートロスを防止することができる。

40

【0053】

充填物14のサイズ及び初期温度、並びに抵抗ヒータ39のパワーアウトプットに依存するが、充填物を溶融させるのに少なくとも約2時間掛かるであろう。抵抗ヒータのアウト

50

トブットは、充填物が約2時間未満で溶解しないように、ある実施の形態では、約4時間未満で溶解しないように制御され、確実に、粉末中に残存するあらゆる酸化物を溶解し及び/又は溶融物から蒸発させるため、より長い時間が与えられる。均一な温度場を形成し均質な溶融物を得るため、坩堝22及び溶融しているシリコン充填物14を回転させながらシリコン充填物を加熱してもよい。

【0054】

以下、図3を参照する。充填物14が溶解すると、坩堝22は、充填物14の表面Mとヒータ39の軸方向中間点Hとの間の距離がヒータの長さの約15%未満となる第2軸方向位置に配置され、シリコン溶融物の温度は、上記第2軸方向位置において少なくとも30分間充填物の融点を超える温度に維持される。当該ステップにより、固体として凝集していた大抵のシリコン酸化物を溶融させ液体とし、蒸発させることができる。いくつかの実施の形態において、溶融物44の表面Mとヒータ39の軸方向中間点Hとの間の距離はヒータ長さの約15%未満であり、シリコン溶融物の温度は、第2軸方向位置において、少なくとも約1時間、いくつかの実施の形態においては、少なくとも2時間以上、充填物の融点を超える温度に維持される。典型的には、シリコン溶融物は、坩堝が熱的にダメージを受けるのを防止するため、第2の軸方向位置において、約1575 を超える温度に維持されない。

【0055】

シリコン溶融物44の体積は、シリコン粉末充填物におけるシリコン粉末粒子間の空隙のため、典型的には、溶融物を調製するために使用されるシリコン粉末14の充填物の体積未満である。いくつかの実施の形態において、シリコン溶融物44の体積は、溶融物を調製するために用いられるシリコン充填物14の体積の約25%未満であり、いくつかの実施の形態においては約40%未満、さらには約50%未満である。したがって、坩堝22に対する溶融物44の表面Mは、坩堝に対するシリコン粉末充填物14の表面より低い。いくつかの実施の形態において、坩堝22に対する溶融物44の表面Mの位置は、充填物の溶融前の、坩堝22に対する充填物14の軸方向中間点Cの位置に近い。したがって、いくつかの実施の形態において、坩堝は、第1軸方向位置から第2軸方向位置における坩堝の位置まで低下させる必要がない。いくつかの実施の形態において、第1軸方向位置と第2軸方向位置との間のポジションの相違は、ヒータ長さの約5%未満であり、いくつかの実施の形態では、第1軸方向位置と第2軸方向位置とは実質的に同じである。

【0056】

溶融物44が第2軸方向位置において少なくとも約30分間充填物の融点を超える温度に維持された後、坩堝を、結晶引上装置の始動に適した第3軸方向位置まで上昇させても良い。ある実施の形態では、結晶引上プロセスの始動の間坩堝の第3軸方向位置は、溶融プロセスの第1軸方向位置と実質的に同じである。ある実施の形態では、図4に示されているように、結晶引上プロセスの開始期において、溶融物44の表面Mは、ヒータ39の上面Tの下方、ヒータ長さの約2.5%~約25%の距離のところにある。当該溶融物の位置は、溶融物表面においてシリコンの固化が防止されるように、確実に溶融物表面がヒータの放射熱に曝されるよう助力する。他の坩堝22を第3軸方向位置に配置した後、引上機構のシード18を溶融物の表面Mまで下降させ、インゴットをシリコン溶融物から引き上げるために上昇させる。

【0057】

シリコンインゴットの引上げ

本発明の様々な特徴、すなわち、坩堝側壁とシリコン粉末充填物との間において除去可能なスペーサを用いること；空気若しくは他の酸化ガスを除去するため真空を適用すること；酸化物を除去するため粉末を加熱すること；溶融の間又は後においてヒータに対する充填物の位置を制御すること；を単独で又はいずれかと組み合わせて使用しても良い。例えば、坩堝において除去可能なスペーサを用いることは、真空を適用すること及び/又は加熱により酸化物を除去すること及び/又は溶融の間及び後に坩堝の位置を制御することと組み合わせてもよく；真空を適用することは、除去可能なスペーサを用いること及び/

10

20

30

40

50

又は加熱により酸化物を除去すること及び／又は溶融の間及び後に坩堝の位置を制御することと組み合わせてもよく；加熱による酸化物の除去は、除去可能なスペーサを用いること及び／又は真空を適用すること及び／又は溶融の間及び後に坩堝の位置を制御することと組み合わせてもよく；溶融の間及び後坩堝の位置を制御することは、除去可能なスペーサを使用すること、及び／又は真空を適用すること、及び／又は加熱により酸化物を除去することと組み合わせても良い。

【0058】

チョコラルスキー法により単結晶シリコンインゴット若しくは多結晶シリコンインゴットを調製するため、好適には、上記した一以上の方法により作製された溶融物44を結晶引上装置23に用いてもよい。単結晶シリコン若しくは多結晶シリコンを作製するための結晶成長条件は従来のものであり、当該技術分野において良く知られている。坩堝22、シリコン溶融物44、及び成長するシリコンインゴット12を回転させながら結晶を引上げてよく、均一な温度場を溶融物及び成長するインゴット内に形成する。

10

【0059】

シリコンインゴットの引上げの間、単結晶成長条件が維持されるように単結晶シリコンが要求される場合、当該充填物中の大抵の酸化物を除去することが重要である。いくつかの実施の形態において、酸化物の少なくとも約95%が単結晶シリコン成長の前に除去され、他の実施の形態では、酸化物の少なくとも約98%、いくつかの実施の形態では、少なくとも約99%が単結晶シリコン成長前に除去される。

20

【0060】

意図的であっても意図的でなくてもよいが、多結晶シリコンインゴットがシリコン溶融物から引き上げられる場合、多結晶シリコンインゴットを分割し、小さい小片若しくは"塊"としてもよい。多結晶シリコンの塊は、多結晶シリコンを作製するため一方向性凝固炉に導入してもよいし、若しくは、単結晶シリコンインゴットを作製するため坩堝に導入し、結晶引上装置内で溶融させても良い。

【実施例】

【0061】

実施例1：シリコン粉末及びリサイクルされたウェハの溶融物からシリコンインゴットを調製すること

当該実施例は、単結晶シリコン引上装置内において真空を徐々に加えることを例示しており、溶融前に酸素を除去する必要性を示している。

30

【0062】

結晶引上装置（約355mmのヒータ長さを有するハムコCG2000R/C-30）に新たなバルブを取り付け、真空が加えられる速度を制限し粉末の損失を抑制する。ほとんど閉まった真空バルブとアルゴンの僅かなフロー（～5SCFM）とにより、ポンプダウン速度を最初の10ポンドの真空（～1/3大気圧）において1.5分に制限した。連続するポンプダウンを可能とするためアルゴンフローを下方調整した。真空バルブを完全に開放しアルゴンフローを停止させることにより、最終的に低圧（50ミリトル）に達した。完全なポンプダウンの後、ポンプソレノイドバルブ及び手動式絞り弁を閉じフィルタキャニスタブリードバルブを開放しフィルタを埋め戻し酸化させた。粉末がポンプダウンの間坩堝から除去されないことを確認するため、当該フィルタを取り除き、他の新しいフィルタを取付けた。

40

【0063】

2つのGE（モメンティブ）溶融坩堝それぞれに約17kgの粉末を充填し、熱反射材であるP-リサイクルウェハ約1kgを散布する。各充填物について、全質量は26kgであり、ウェハの上部から坩堝の上部までの距離はあるケースでは0.5"であり、他のケースでは1"であった。充填後プラスチックカバー及びラバーバンドを坩堝の上部に戻し、粉末の露出を制限した。

【0064】

坩堝を結晶引上装置に搭載するため、当該坩堝を1つのサセプタ半体に配置し、傾け、

50

その後もう一方のサセプタ半体を坩堝の下でスライドさせた。サセプタ半体を幅広いプラスチックタイに近づけて固定し、その後、炉内に一緒にリフトした。投入後、ヒータ歪み(104ラン)のため、ヒータとサセプタとの間のギャップが小さい(1/8"に近づいている)ことが分かった。ヒータにアーク放電が発生するリスクを減少させるため坩堝とサセプタとの配置を操作した。

【0065】

厳密な検査でも、ポンプダウンフェーズ(pump down phase)を介して粉末が移動することの証拠は見られなかった。加えて、ポンプダウンフィルタを取り除いたとき、極めてクリーンであるように見え、シリコン粉末は表面において見られない。

【0066】

溶融の手順を以下の表1に示す。"坩堝位置"は、鉛直方向に移動可能(インチ)であり、坩堝の上部がヒータの上部と同じ水準のポイントをゼロとする。

【表1】

時間(分)	ヒータパワー(KW)	引上装置圧力(トール)	アルゴン流量(SCFM)	坩堝位置(インチ)	所見
0	102	16	40-50	2.5	ヒータ点火。
4	97.7			2.11	粉末は安定でありそのように見られた。
34					明るく輝き、粉末が1/8"下方へ移動。
44	97.7			1.87	小さな火花が坩堝の端部に出現し粉末は1/4"下方に移動；粉末の表面にクラックが出現；粉末は坩堝側壁においてビーズ状であった。
60	97.5			0.98	1"下方へ移動；外被表面は熱いようであった；粉末表面はヒータの上部の上方およそ1/2"のところにある。
69	97.5			0.55	外被の上部は非常に輝いている；酸化物リングが粉末上方において壁部に形成された；ウェハは熱いようであった。
85	97.3	24	60	-0.36	粉末は5"下方に移動；酸化物の発煙はかなりひどい。
91	93.7			-0.59	最初、液体は視覚可能；中央アイランドは尖り始めた；酸化物の小片が坩堝に落下し溶融物に入った。
93	97.3			-0.69	ウェハは溶融物中にあった。
103	97.3	18	40	-1.23	酸化物発煙。
134					溶融完了；酸化物はカップ状に形成され坩堝の底部に取り付いた。

表1：実施例1のシリコン粉末充填物の溶融の間使用された結晶引上装置のパラメータ

【0067】

溶融後、坩堝の底部を加熱するため坩堝を上昇させ、坩堝の底部から酸化物を放出した。これらの浮遊酸化物をシードに付着させ、取り除いた。インゴット成長の間、酸素粒子は、シード表面から出たりシードに衝突したりを繰り返し、テイバーを成長させた。クラウンとボディとを介して、複数の酸化物が結晶の表面から出たり結晶に衝突するであろう。シリコンは、低い熱勾配及び利用しやすい酸化物核形成ポイントにより坩堝壁部で固化し、溶融物を有しない結晶が突然現われた。結晶の直径は6"(6.07"実測)に非常に近かったが、しかしながら、大きな酸化物突出部においては、半径は、0.67"増加した。当該フラットレッジは、相当結晶直径7.41"を有し、結晶が上昇するにしたがってスロートに捕捉されると考えられ、それによりシードが破壊される。短い結晶が、鉛直方向に、凝固した溶融物表面上に落下した。

【0068】

過剰の酸化物形成を考慮すると、シリコン粉末の溶融前に酸化物が実質的に存在する場合において、例えば、シリコン充填物を約1100 からシリコン充填物のおよそ融点未満の温度までの範囲の温度まで加熱することにより酸化物をシリコン粉末の溶融前に除去

10

20

30

40

50

すべきである。

【0069】

実施例2：シリコン粉末の溶融物からのシリコンインゴットの調製

実施例2は、どのようにして、急速なポンプダウンにより、シリコン粉末が散逸ガスに混入するようになるのかを例示しており、坩堝において粉末のブリッジを形成することを抑制する方法の必要性を例示する。

【0070】

GE（モメンティブ）溶融坩堝に約17kgの粉末を充填し、当該坩堝をサセプタに導入した。中央位置及び四分割位置において粉末を除去することによりホールを形成し、粒状多結晶シリコン700gを用いて当該ホールを埋め戻した。当該粒状多結晶シリコンを所定の位置に何度か詰め込んだ。当該粒状多結晶シリコンは、溶融の間酸素を散逸させる弁として機能すると考えられた。

10

【0071】

充填後でかつ真空付加前において、粉末は坩堝上部の下方1/2"にあった。実施例1において使用された手動バルブに対する必要性を試験するため、急速に結晶引上装置に真空を付加した。粉末粒子間のポケットに存在するガスが、当該スペースから散逸するよりも速く拡散したため、急速なポンプダウンの間坩堝がオーバーフローし始める。全充填物は均一に上昇し、ポンプダウンは、連続したオーバーフローを防止するため中断させた。最初の急速なポンプダウンの間、粒状の多結晶シリコンは、いくつかのホールにおいて、粉末表面から下方数インチのところまで降下した。これは、開口ホールが酸化物の換気を可能にする際に有効であることを示している。クリーンアップ後、実施例1における段階的なポンプダウンを実行した。坩堝はオーバーフローしなかった。

20

【0072】

溶融の手順を以下の表2に示す。当該実施例において、引上装置大気ガスと酸化ガスとをより効率的に交換するため、最初の加熱の間、圧力を何度か変更し、アルゴンフローによるポンプダウンを変更した。

【表 2】

時間(分)	ヒータパワー(kw)	引上装置圧力(トル)	アルゴン流量(s l p m)	坩堝位置(インチ)	ヒータ温度(℃)	坩堝温度(℃)	所見
0	60	0	0	2.5			引上装置点火。
5	60	0	0	2.5	770		
9	60	0	0	1.9	850		
13	60	2	8	1.73	930		
18	60	4	8	1.6	1050	730	
23	60	4	8	0			
25	60	3.8	8	-0.2	1145	880	ヒータの短いアーク形成。
31	60	20	50	-0.25	1260	940	
43	60	21	50	-1.5	1350	1050	僅かに降下？
46	60	4.3	8	-1.4	1400	1120	圧力変更。
62	60	21	50	-1.47	1440	1200	
77	60	4.2	8	-1	1450	1230	パックにクラックが存在。
93	60	21	50	-1.84	1489	1195	
103	65	21	50	-1.5			S Hパワー増加。
109	65	4.2	8	-1.6	1508	1210	ポート及び粉末パックの上方において、小さい酸化物が視認できた。
123	65	4.2	8	-1.4	1532	1209	
135	65	21	50	-1.4	1548	1211	B Bチューブを介してホール視覚可能。
143	70	21	50	-2.5			
149	70	4.3	8	-2.43	1574	1251	中央にクラック／ホール形成、外被輝く(2箇所)
164	70	21	50	-2.43	1550	1275	1ホールがw／酸化物リングを閉じている。
169	90	21	50	-2.43			複数のホールがw／酸化物を閉じている。
180	90	21	50	-2.78			外被に輝くスポットあり
187	90	21	50	-2.78			接触させるためシードを降下させた；僅かに脆い；粒子を幾らか減少させた。
181	97	21	50	-2.78			
204	97	21	50	-2.78			厚い粉末ブリッジ及び液体が下に見られる。
243	105	21	50	-2.78			
254	105	21	50	-2.78			外被上部落下。

表 2：実施例 2 のシリコン粉末充填物の溶融の間使用された結晶引上装置のパラメータ

【 0 0 7 3 】

溶融におけるあるポイントにおいて、粉末ブリッジの全表面(下に液体を有するのみ)は、粉末焼結及び酸化物析出によりシールされているようである。当該粉末ブリッジの表面は非常に硬く、シード結晶との接触後破壊されない。当該ブリッジは、坩堝の回転を停止させ、当該シードにテイパーを与え、ヒータのパワーアウトプットを 105 kW まで増加させることにより崩壊させた。当該手順により、坩堝エッジに沿った約 4 分の 1 回転の間に当該壁部から酸化物が焼成除去され、ブリッジを崩壊させ当該溶融物に落下させることができる。

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

50

さらに一時間の溶融の後、ベーキングが必要とされ、酸化物を溶融物表面から除去した。溶融が完了した後、溶融物表面において酸化物は観察されず、結晶成長の間、酸化物は視認できる程表面から突出しなかった。酸化物のリムは、坩堝の表面に存在したままであった。2つのネック攻撃を行い、レートクラウン(late crown)をルーズにする第2の攻撃によりゼロ歪み成長を試みる。多結晶直径は、成長の間、通常の炉のオートメーションを用いて制御した。

【0075】

充填物間にギャップを形成するため除去可能なスペーサを用いることにより、坩堝にブリッジが形成されることを防止することができたであろう。溶融の間、坩堝のポジションを制御し、及び充填物温度を充填物の融点を超える温度に少なくとも約30分間維持することにより、酸化物の形成を低減することができるであろう。

10

【0076】

実施例3：より低い坩堝位置を用いたシリコン粉末の溶融物からのシリコンインゴットの調製

実施例3は、シリコン粉末ブリッジ形成を最小化するため、より低い坩堝位置を用いることを例示する。

【0077】

坩堝(SEH)に17.2kgの粉末を投入した。粉末ブリッジの構造的完全性を脆弱化させるため、充填物の上部にホール及び一様でない表面を形成した。ほとんどのポンピングサイクルの間、ポンプダウン速度を制限するため、スロットバルブを用いた。

20

【0078】

酸化物の安定性に関する当該変数の効果を決定するため圧力変化を生じさせなかった。大部分の酸化物除去ステージの間、当該坩堝は、実施例2の坩堝より低かった。粉末充填物に面するレフレクター下面にモリブデンを有する水晶リフレクターをシード塊からつり下げ、粉末上部温度を増加させ、酸化物のレベルを制限するレフレクター能力を試験した。当該リフレクターは、粉末上部表面の約18%を示した。酸化物の除去を改善するため、65kwの減少したサイドヒータパワーを用いた。

【0079】

薄い粉末ブリッジが落下する前に酸化物は溶解物上において視認できなかった。炉内圧力がより高い場合(20~30トールの絶対圧力ではなく40~50トールの絶対圧力)、酸化物を完全に溶解させることができず、結晶成長前にこれを浸漬された。坩堝壁部においてシリコンが固化しているため、溶融物からインゴットを除去する前、11.4kgのインゴットを17.2kg粉末充填物から成長させた。

30

【0080】

充填物間にギャップを形成するために除去可能なスペーサを使用することにより、坩堝におけるブリッジ形成が防止されるであろう。溶融の間坩堝のポジションを制御し、少なくとも約30分間充填物の融点を超える温度に充填物温度を維持することにより、酸化物の形成は低減されるであろう。

【0081】

実施例4：シリコン粉末ブリックの溶融物からのシリコンインゴットの調製

40

実施例4は、シリコン粉末ブリックの溶融を例示し、溶融の間坩堝ポジションがより高いことによる効果を例示する。

【0082】

試験前数ヶ月、水(~20体積%)と粉末とをバケツ(5ガロン)において混合し、ペーストを作成した。当該ペーストをゴム加工されたケーキパンに配置し、ケーキパンをプラスチックに変換した。その後、形成されたブリックを数ヶ月間プラスチックシートの下において空気乾燥させた。

【0083】

最初、17.2kgの粉末ブリックの全部を完全コート坩堝(SEH)に充填した。より良いスタッキングのため、いくつかのブリッジが破壊された。もし、より多くのブリッ

50

クが利用可能であれば、より大きな充填物を入手可能である。

【0084】

ポンプダウンを階段状(-5" Hg真空まで排出し、2分待機し、-10" Hg真空まで排出し、2分待機し、-20" Hg真空まで排出し、2分待機し、その後-28" Hg真空まで排出する)に行った。当該方法を使用すると、ブリック拡散、ダメージ若しくはロスが観察されなかった。溶融の間圧力変化が生じなかった。大部分の酸化物除去ステージにおいて、坩堝は、実施例2の坩堝より高かった。65kwのサイドヒータパワーを用いて酸化物除去が改善された。

【0085】

当該実験において、坩堝の酸化物形成が観察された。溶融のハイパーステージにおいてこれらの酸化物は溶融物に落下し、フローティングラフトを形成した。酸化物レベルは、実行された第1粉末溶融と同様であった。より高い炉内圧力(20~30トールの絶対圧力に代えて40~80トールの絶対圧力)は、酸化物が完全に溶解されるのを抑制する;すなわち、結晶成長前、酸化物を浸漬された。溶融の間酸化物を散逸させる、ブリックと坩堝壁部との間のギャップにより、溶融の間、ブリッジが形成されなかった。

10

【0086】

酸化物による溶融物からの除去及びシリコン固化の前において、11.1kgインゴットを17.2kg粉末充填物(64.5%)から成長させた。

【0087】

インゴット成長前、少なくとも30分間充填物の融点を超える温度に充填温度を維持することにより、酸化物形成を減少させるであろうことに留意すべきである。

20

【0088】

実施例5：ドーム成形の有無によるシリコン粉末焼結の比較

当該実施例は、粉末圧縮を用いることを例示する。シリコン粉末を坩堝に投入し、ドーム状に成形し圧縮した。シリコン粉末を第2坩堝に投入したが、圧縮前においてドーム状に成形しなかった。最初ドーム状に成形することなく圧縮された粉末は、圧縮前においてドーム状に成形された粉末よりも坩堝においてより高くより平坦のままであった。

【0089】

実施例6：圧縮及び除去可能なスペーサを用いたシリコン粉末の溶融物からのシリコンインゴットの調製

30

当該実施例は、坩堝側壁と粉末との間のギャップの形成が如何にして粉末ブリッジの形成を排除するかを示している。

【0090】

4つの坩堝が部分的にシリコン粉末で充填されており、ラバーフォームスペーサを坩堝の側壁の全周面に沿って坩堝内に挿入した。さらに、シリコン粉末を坩堝に添加し、各シリコン充填物を圧縮した。圧縮後、坩堝側壁に沿った充填物の高さは、スペーサの上部より低かった。その後、当該スペーサを坩堝から取り除いた。

【0091】

各シリコン粉末充填物を炉(約432mmのヒータ長さを有するレイボールドEKZ2000)内において高いアルゴンガスフロー(100slpm)により溶解させた。より大きなホットゾーン効率及び充填物と坩堝との間のギャップを用いたことにより事前の溶融より短かった。当該ギャップはシリコン酸化物のための排出ルートとして機能するため、溶融は酸化物除去を要求しない。3つの15"インゴット(23.3kg; 23.1kg; 21.4kg)をそれぞれ多結晶シリコン収率94%、93%、及び86%で形成した。18"インゴットを78%収率で形成した(37.5kg)。

40

【0092】

本発明若しくはその好ましい実施の形態の構成要素を導入する際、冠詞"a"、"an"、"the"及び"said"は1以上の構成要素が存在することを意味することが意図されている。用語"含む"、"包含する"、及び"有する"は、包括的であることが意図され、列挙された構成要素以外の付加的な構成要素が存在しても良いことを意味するこ

50

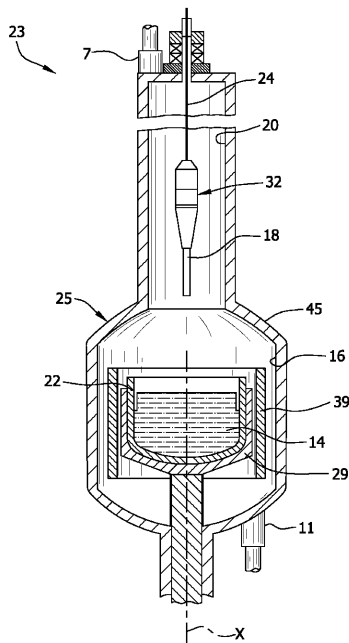
とが意図されている。

【0093】

本発明の範囲から離れない限り様々な変更が上記装置及び方法において可能であるため、上記記載に含まれ添付の図面に示された全ての事項は例示であり限定するものではないと解釈されるべきであることを意図している。

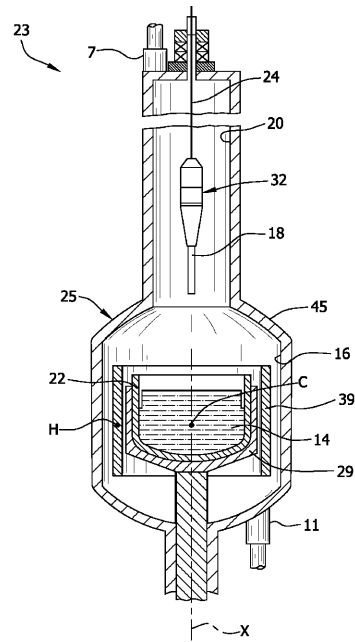
【図1】

FIG. 1



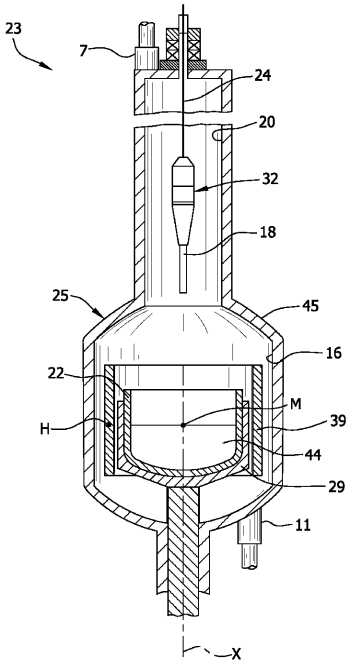
【図2】

FIG. 2



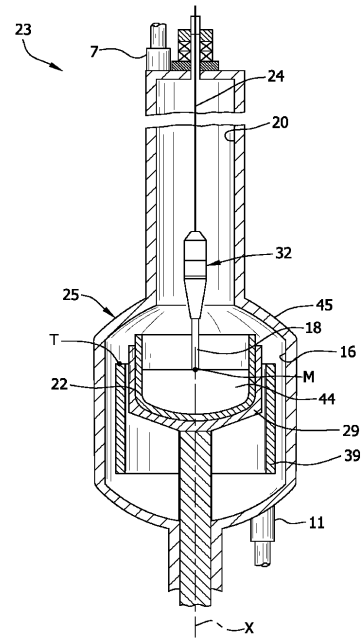
【 図 3 】

FIG. 3



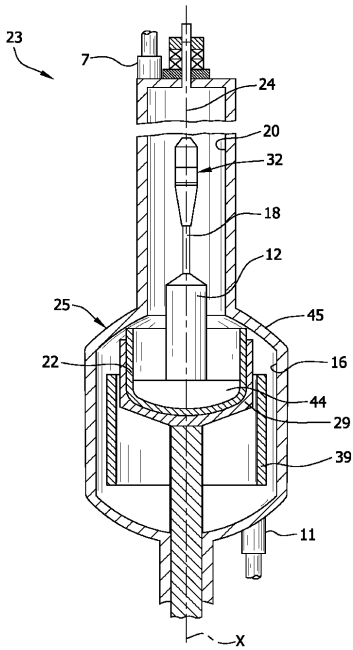
【 図 4 】

FIG. 4



【 図 5 】

FIG. 5



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/US2009/063114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C30B15/00 C30B29/06		
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) C30B C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 209 954 A (ENICHEM SPA [IT]) 28 January 1987 (1987-01-28)	1-5, 8-13, 15-22
Y	the whole document	6,7,14
Y	EP 0 258 818 A (HELIOTRONIC GMBH [DE]) 9 March 1988 (1988-03-09)	14
A	column 1, line 30 - column 3, line 10 column 7, line 25 - line 45; claim 1	1-13, 15-22
Y	US 4 354 987 A (IYA SRIDHAR K) 19 October 1982 (1982-10-19)	6,7
A	column 1, line 44 - column 2, line 50 -/-	1-5,8-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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 12 February 2010		Date of mailing of the international search report 28/07/2010
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ruiz Martinez, Maria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/063114

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2008/150984 A (GT SOLAR INC [US]; SKELTON DEAN [US]; JONES BERNARD [AT]; PARTHASARATH) 11 December 2008 (2008-12-11) page 2, line 6 - page 3, line 15 page 5, line 19 - page 8, line 23; claims 1-14	1-5, 8, 10-16, 21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2009/063114**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the International application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This international Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-22

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2009 /063114

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-22

A process for preparing a melt of silicon powder comprising heating the silicon charge to a temperature from 1100°C to a temperature of less than the melting temperature of the silicon charge for at least 30 minutes.

2. claims: 23-51

A process for preparing a melt of silicon powder comprising creating a vacuum in the housing containing the crucible, wherein the rate of removal of the ambient is controlled.

3. claims: 52-76

A process for preparing a melt of silicon powder comprising
(i) heating the silicon charge held by the crucible to form a silicon melt having a surface, the crucible being held at a first axial position wherein the distance between the axial centerpoint of the charge and the axial centerpoint of the heater is less than 15% of the heater length;
(ii) positioning the crucible at a second axial position wherein the distance between the surface of the melt and the axial centerpoint of the heater is less than 15% of the heater length; and
(iii) maintaining the temperature of the silicon melt above the melting temperature of the charge at the second axial position for at least 30 minutes.

4. claims: 77-97

A process for preparing a melt of silicon powder comprising:
inserting a removable spacer along the inner surface of the crucible sidewall, the spacer having a top and a bottom;
loading silicon powder into the crucible to form a silicon charge;
removing the removable spacer from the crucible to create a gap between the sidewall of the crucible and the silicon charge

5. claims: 98-107

International Application No. PCT/US2009 /063114

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

A process for preparing a melt of silicon powder comprising:
loading silicon powder into a crucible having a bottom and a sidewall having an inner surface to form a silicon charge, the silicon powder comprising silicon powder particles with an amount of silicon oxide at their surface;
inserting a removable spacer along the inner surface of the crucible sidewall, the spacer having a top and a bottom;
removing the removable spacer from the crucible to create a gap between the sidewall of the crucible and the silicon charge;
loading the crucible within a housing of a crystal puller for pulling the silicon ingot, the housing comprising an ambient, the crystal puller having a heater in thermal communication with the crucible for heating the crucible to a temperature sufficient to melt the silicon charge, the heater having a top and a bottom defining a heater length and an axial centerpoint midway between the top and the bottom of the heater, the crucible capable of being raised and lowered within the housing along a central longitudinal axis of the crystal puller, the charge having an axial centerpoint midway between the surface of the charge and the bottom of the charge;
removing a portion of the ambient to create a vacuum in the housing, wherein the rate of removal of the ambient is controlled to prevent silicon powder from becoming entrained in the ambient;
heating the silicon charge to a temperature from 1100 °C to a temperature less than the melting temperature of the silicon charge for at least 30 minutes to prepare an oxide depleted silicon charge;
heating the oxide depleted silicon charge to a temperature above the melting temperature of the charge to form a silicon melt having a surface, the crucible being held at a first axial position wherein the distance between the axial centerpoint of the charge and the axial centerpoint of the heater is less than 15% of the heater length;
positioning the crucible at a second axial position wherein the distance between the surface of the melt and the axial centerpoint of the heater is less than 15% of the heater length; and maintaining the temperature of the silicon melt above the melting temperature of the charge at the second axial position for at least 30 minutes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/063114

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0209954	A	28-01-1987	CA 1250131 A1	21-02-1989
			JP 63017215 A	25-01-1988
			US 4576968 A	30-06-1987
EP 0258818	A	09-03-1988	DE 3629231 A1	03-03-1988
			JP 63064910 A	23-03-1988
			US 4787986 A	29-11-1988
US 4354987	A	19-10-1982	CA 1163065 A1	06-03-1984
WO 2008150984	A	11-12-2008	US 2008295294 A1	04-12-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72)発明者 ジャヴィディ・マッソウド

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピーターズ、ルーネンベリー・ドライブ 1 8 7 9 番

(72)発明者 スティーブン・エル・キンベル

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピーターズ、パール・ドライブ 5 0 1 番、エムイー
エムシー・エレクトロニック・マテリアルズ・インコーポレイテッド内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF07 CF10 EA05 EC08 EG22 PA04 PA06