

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5909153号  
(P5909153)

(45) 発行日 平成28年4月26日(2016.4.26)

(24) 登録日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(51) Int.Cl. F I  
C O 1 B 33/03 (2006.01) C O 1 B 33/03

請求項の数 3 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-134863 (P2012-134863)                  (22) 出願日 平成24年6月14日 (2012.6.14)                  (65) 公開番号 特開2013-256431 (P2013-256431A)                  (43) 公開日 平成25年12月26日 (2013.12.26)                  審査請求日 平成26年5月26日 (2014.5.26)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000002060                  信越化学工業株式会社                  東京都千代田区大手町二丁目6番1号                  (74) 代理人 230104019                  弁護士 大野 聖二                  (74) 代理人 100106840                  弁理士 森田 耕司                  (74) 代理人 100117444                  弁理士 片山 健一                  (72) 発明者 船崎 和則                  新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信                  越化学工業株式会社 合成技術研究所内                  (72) 発明者 佐藤 一臣                  新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信                  越化学工業株式会社 合成技術研究所内                  最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 高純度多結晶シリコンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリクロロシランを主成分とするクロロシラン類ガスを用いてCVD法により高純度多結晶シリコンを製造する方法であって、GC/M S - S I M法によりメチルジクロロシランとイソペンタンを含む炭素含有不純物量を分析して良否判定を行い、目的とした多結晶シリコンの炭素含有量の許容値を基準として設けられた炭素含有不純物量許容値を基に判定基準とされた条件を満足したトリクロロシランを前記高純度多結晶シリコン製造用の原料ガスとして用い、前記GC/M S - S I M法による不純物分析は、無極性カラムと中極性カラムを直列に接続したカラムを分離カラムとして用いて成分の分離を行う、ことを特徴とする高純度多結晶シリコンの製造方法。

【請求項2】

前記GC/M S - S I M法による分析対象となる前記炭素含有不純物は、メチルジクロロシランとイソペンタンである、請求項1に記載の高純度多結晶シリコンの製造方法。

【請求項3】

前記判定基準は、前記炭素含有不純物としてのメチルシラン類が0.01ppmw以下、かつ、炭化水素類が0.05ppmw以下である、請求項1又は2に記載の高純度多結晶シリコンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【 0 0 0 1 】

本発明は高純度多結晶シリコンの製造技術に関し、より詳細には、炭素含有不純物の濃度が低い原料ガスを用いることで多結晶シリコンの高純度化を実現する技術に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

半導体グレードの高純度多結晶シリコンは、通常、水素存在下でトリクロロシランを主成分とするクロロシラン類ガスを原料として「シーメンス法」と呼ばれるCVD法（例えば特許文献1：特開昭56-73617号公報参照）により製造される。

## 【 0 0 0 3 】

一般に、多結晶シリコン製造用のクロロシラン類は、冶金級シリコンと塩化水素との反応（例えば特許文献2：特開平2-208217号公報や、特許文献3：特開平9-169514号公報参照）や、テトラクロロシランの水素による還元（例えば特許文献4：特開昭60-36318号公報や、特許文献5：特開平10-29813号公報参照）により合成される。

## 【 0 0 0 4 】

しかし、合成されたクロロシラン類には、原料として用いられる冶金級シリコン等に由来する不純物が含まれているため、高純度化のための化学的処理（例えば特許文献6：特開2009-62213号公報参照）や高精度蒸留を経た後に、多結晶シリコンの製造用原料とされる。

## 【 0 0 0 5 】

このような高純度化（すなわち、不純物の除去）は特に半導体グレードの多結晶シリコンにおいて極めて重要である。その理由は、含有不純物が、シリコン結晶中でドナーとなるリンやヒ素であったり、アクセプタとなるホウ素やアルミニウムである場合には、例えこれらの不純物含有量が微量であっても、多結晶シリコン中に取り込まれるとその電気的特性（抵抗率）に著しい影響を与えるためである。従って、原料クロロシラン類中に含有されているドナー不純物やアクセプタ不純物は、種々の方法により除去される（例えば特許文献6のような化学的処理）。

## 【 0 0 0 6 】

また、炭素不純物は、シリコン結晶中で、バンドギャップ内に不純物準位を形成してキャリアのトラップとして作用したり、結晶内で酸素の析出核の形成を加速して半導体デバイスの製造プロセス中に結晶欠陥を誘起するなどする。このため、半導体グレードの多結晶シリコンでは、炭素不純物の含有量も問題となる。

## 【 0 0 0 7 】

多結晶シリコン中に炭素不純物が混入する原因のひとつとして、トリクロロシラン製造中に生成し、トリクロロシランや水素に混入するアルキルクロロシラン類や炭化水素類などの炭素含有不純物が考えられる。これらの炭素含有不純物は、トリクロロシランの製造時には、重量比率で数十ppm程度混入していることもある。

## 【 0 0 0 8 】

特に、メチルクロロシラン類の主成分であるメチルジクロロシランは、その沸点（41）が、蒸留精製の対象であるトリクロロシランの沸点（32）と近いとため、その除去は困難である。このため、メチルジクロロシランの除去方法についての多くの提案がなされている（例えば特許文献7～9）。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開昭 5 6 - 7 3 6 1 7 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開平 2 - 2 0 8 2 1 7 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開平 9 - 1 6 9 5 1 4 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開昭 6 0 - 3 6 3 1 8 号 公 報

【 特許文献 5 】 特開平 1 0 - 2 9 8 1 3 号 公 報

10

20

30

40

50

【特許文献6】特開2009-62213号公報  
【特許文献7】特開2004-149351号公報  
【特許文献8】特開2011-184255号公報  
【特許文献9】特開2009-62212号公報  
【特許文献10】特開平11-49509号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献11】New Approaches to the Development of GC/MS Selected Ion Monitoring Acquisition and Quantitation Methods Nov. 14, 2001, 5988-4188EN Agilent Technologies社(技術資料)

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

ところで、特開平11-49509号公報(特許文献10)によれば、炭素不純物がメチルクロロシラン類の形態で多結晶シリコンの生成反応系に持ち込まれた場合には、炭素不純物が多結晶シリコン中に直接取り込まれる率は然程高くはないものの、メタンとして反応系に含蓄し易く、その結果、多結晶シリコンの品質を低下させるおそれがあるとされている。

【0012】

従って、高純度の多結晶シリコンを製造するためには、原料として供給されるクロロシラン類中の炭素不純物の含有量を極力減らすことが必要となる。

20

【0013】

そのためには、予め、クロロシラン類中の炭素不純物の含有量を測定しておくことが必要とされ、そのための分析には、従来より、GC-FID法(ガスクロマトグラフ/水素イオン化検出器)が標準的に用いられてきた。

【0014】

GC-FID法は特に、トリクロロシラン中の主たる炭素不純物であるメチルジクロロシランを分析するための高感度分析法として標準的に用いられてきたが、その検出限界は、一般有機物に対しては0.1ppmw程度であり、メチルシラン類に対しては0.1ppmw程度である。

30

【0015】

また、FID検出器(水素イオン化検出器)は、成分検出のため、酸水素ガスによる燃焼を用いるため、検出器部分にSiO<sub>2</sub>が生成して検出感度を不安定化させ、継続しての使用が困難であるという問題がある。

【0016】

さらに、SiO<sub>2</sub>の大量発生を防止すべく、主成分であるトリクロロシランが分離された後にキャリアガスをロータリーバルブによる切り替えを行い、FID検出器には成分導入しないという方法もあるが、この場合には、ロータリーバルブによる切り替え時のショックによりベースラインの変動を生じさせたり、成分ピークのクロマト形状に影響を与えてしまうことがあり、精度の高い微量の定量分析を困難にするという問題もある。

40

【0017】

このような問題に加え、GC-FID法でトリクロロシラン中の不純物分析を行う場合には、クロロシラン類と炭化水素類の分離およびクロロシラン類とメチルシラン類の分離を同時に行えるカラムが存在しない。このため、それぞれの分離条件に応じて分析を行う必要があるため、分析作業を2回に分けて行う必要があるという問題もある。

【0018】

このように、半導体グレードの多結晶シリコンには更なる高純度化が求められているところ、従来の手法はこの要求に応えきれていないというのが実情である。

【0019】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、炭素含

50

有不純物の濃度が低い原料ガスを用いることで多結晶シリコンの更なる高純度化を実現する技術を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

上述の課題を解決するために、本発明に係る高純度多結晶シリコンの製造方法は、トリクロロシランを主成分とするクロロシラン類ガスを用いてCVD法により高純度多結晶シリコンを製造する方法であって、GC/MS-SIM法によりメチルジクロロシランとイソペンタンを含む炭素含有不純物量を分析して良否判定を行い、目的とした多結晶シリコンの炭素含有量の許容値を基準として設けられた炭素含有不純物量許容値を基に判定基準とされた条件を満足したトリクロロシランを前記高純度多結晶シリコン製造用の原料ガスとして用いる、ことを特徴とする。

10

【0021】

より簡便には、前記GC/MS-SIM法による分析対象となる前記炭素含有不純物は、メチルジクロロシランとイソペンタンである。

【0022】

また、好ましくは、前記判定基準は、前記炭素含有不純物としてのメチルシラン類が0.01ppmw以下、かつ、炭化水素類が0.05ppmw以下である。

【0023】

さらに、好ましくは、前記GC/MS-SIM法による不純物分析は、無極性カラムと中極性カラムを直列に接続したカラムを分離カラムとして用いて成分の分離を行う。

20

【発明の効果】

【0024】

本発明に係る多結晶シリコンの製造方法によれば、炭素含有不純物量が判定基準を上回るクロロシラン類が原料から除外されるため、多結晶シリコンの更なる高純度化が図られる。

【0025】

また、無極性カラムと中極性カラムを直列に接続したカラムを分離カラムとして用いることにより、GC/MS-SIM法による、クロロシラン類と炭化水素類の分離およびクロロシラン類とメチルシラン類の分離を同時に行うことができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】サンプルAのGC/MS-SIM分析で得られたチャート（質量数43の計測チャート）である。

【図2】サンプルAのGC/MS-SIM分析で得られたチャート（質量数93の計測チャート）である。

【図3】サンプルAのGC/MS-SIM分析で得られたチャート（質量数113の計測チャート）である。

【図4】サンプルBのGC/MS-SIM分析で得られたチャート（質量数43の計測チャート）である。

40

【図5】サンプルBのGC/MS-SIM分析で得られたチャート（質量数93の計測チャート）である。

【図6】サンプルBのGC/MS-SIM分析で得られたチャート（質量数93の計測チャート）である。

【図7】サンプルBのGC/MS-SIM分析で得られたチャート（質量数113の計測チャート）である。

【図8】サンプルBのGC/MS-SIM分析で得られたチャート（質量数113の計測チャート）である。

【図9】サンプルBのGC/MS-SIM分析で得られたチャート（質量数113の計測チャート）である。

50

【図10】サンプル1のGC/MS-SIM分析で得られたチャートである(質量数43)。

【図11】サンプル1のGC/MS-SIM分析で得られたチャートである(質量数93)。

【図12】サンプル1のGC/MS-SIM分析で得られたチャートである(質量数113)。

【図13】サンプル2のGC/MS-SIM分析で得られたチャートである(質量数43)。

【図14】サンプル2のGC/MS-SIM分析で得られたチャートである(質量数93)。

10

【図15】サンプル2のGC/MS-SIM分析で得られたチャートである(質量数113)。

【図16】サンプル3のGC/MS-SIM分析で得られたチャートである(質量数43)。

【図17】サンプル3のGC/MS-SIM分析で得られたチャートである(質量数93)。

【図18】サンプル3のGC/MS-SIM分析で得られたチャートである(質量数113)。

【図19】サンプル2のGC-FID分析で得られたチャートである。

【図20】本発明に係る多結晶シリコンの製造方法のフロー図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下に、図面を参照して、本発明に係る多結晶シリコンの製造方法を具体的に説明する。

【0028】

上述したように、クロロシラン類の蒸留分離によりトリクロロシランを高純度で合成する方法に関しては既に多くの提案がされ工業化もなされている。クロロシラン類は、例えば、冶金級シリコンと塩化水素による直接法によって得ることができる(特許文献2や3を参照)。また、直接法でクロロシラン類を得る際の副生成物であるテトラクロロシランやトリクロロシランを原料として多結晶シリコンを製造すると、その際の排ガスからテトラクロロシランが得られるが、このテトラクロロシランを冶金級シリコンの存在下で水素と反応させて還元する方法によってもクロロシラン類を得ることができる(特許文献4や5を参照)。

30

【0029】

そして、クロロシラン類を蒸留分離してトリクロロシラン分画を得た後、化学的処理(特許文献6を参照)等により、リンやホウ素等のドナーやアクセプタとなる不純物の除去を行い、更に精密蒸留を行うと、高純度のトリクロロシランを得ることができる。

【0030】

得られたトリクロロシラン中の不純物測定には一般にGC-FID法が用いられるが、トリクロロシランの精製プロセスが適切であれば、不純物の含有量はGC-FID法の検出下限以下、具体的には、一般有機物については0.1ppmw以下であり、メチルシラン類については0.1ppmw以下である。

40

【0031】

しかし、GC-FID法によってはこれ以下の含有量の不純物を検出することができないため、多結晶シリコンの更なる高純度化を実現する上での障害となり得る。

【0032】

そこで、本発明者らは、トリクロロシラン中の炭素含有不純物を高感度で検出する手法につき検討した結果、GC/MS-SIM法を用いることとすれば、上記炭素含有不純物の検出感度を、GC-FID法に比較して、約10倍高めるといえるという知見に至り本発明をなすに至った。ここで、GC/MSはガスクロマトグラフ質量分析計の意味で

50

あり、SIMは選択イオンモニタリングの意味である。

【0033】

GC/MS-SIM法を用いると、トリクロロシラン中の炭素含有不純物の検出下限は、メチルシラン類については0.01ppmw、一般炭素含有化合物については0.05ppmwとなり、GC-FID法に比較して約10倍の感度での分析が可能となる。つまり、トリクロロシラン中の炭素含有不純物分析をGC/MS-SIM法で行うことにより、メチルシラン類については0.01ppmw以下、一般炭素含有化合物(炭化水素類)については0.05ppmw以下が保証されたトリクロロシランを原料とする多結晶シリコンの製造が可能となる。

【0034】

なぜなら、上述の炭素含有不純物が製造される多結晶シリコンに炭素として移行する率、すなわち移行率は、およそ1~10%の範囲であることが本発明者らの検討実績から分かっている。

【0035】

この範囲のうち、最大量が移行する環境で多結晶シリコンの製造が行われた場合にも、高度な精製を行った際にも混入する可能性のあるメチルジクロロシラン量が0.01ppmw以下、イソペンタンが0.05ppmwとの判定基準で原料に用いるトリクロロシランを選択した場合には、それぞれ全量の10%の炭素が移行するとして、合成される多結晶シリコン中の炭素濃度は0.048ppma以下となる。

【0036】

すなわち、この基準を用いれば、現在単結晶シリコン中のC濃度を測定する際に、最高感度を持つ極低温FT-IR法における定量下限値0.05ppmaを下回る高純度の多結晶シリコンを得ることができる。

【0037】

ここで、上記炭素濃度の「0.048ppma」の根拠について説明しておく、トリクロロシラン中のイソペンタンが0.05ppmwの場合、その炭素量は $0.05 \times (12 \times 5) / 72 = 0.042$ ppmwになり、トリクロロシラン中の炭素量は $C(ppma) = (0.042 \times 135.45) / 12.0 = 0.47$ となる。

【0038】

ここで、上記135.45はトリクロロシランの分子量であり、12.0はCの原子量である。

【0039】

同様に、トリクロロシラン中の $CH_3-SiH-Cl_2$ が0.01ppmwの場合、その炭素量は $0.01 \times (12 \times 1) / 114 = 0.0011$ ppmwになり、トリクロロシラン中の炭素量は $C(ppma) = (0.0011 \times 135.45) / 12.0 = 0.012$ となる。

【0040】

更に、本発明者らの検討実績から、実際の移行率は1~10%であり、最大値である10%で計算すると、合成される多結晶シリコン中に移行する(取り込まれる)炭素の量は、 $0.047 + 0.0012 = 0.048$ ppmaとなる。

【0041】

つまり、本発明に係る高純度多結晶シリコンの製造方法は、クロロシラン類を用いてCVD法により高純度多結晶シリコンを製造する方法であって、GC/MS-SIM法により炭素含有不純物量を分析して良否判定を行い、判定基準とされた条件を満足したトリクロロシランを原料として用いる。

【0042】

判定基準は、上述の理由により炭素含有不純物としてのメチルシラン類については0.01ppmw以下であり、炭化水素類については0.05ppmw以下である。

【0043】

GC/MS-SIM法による定量分析の手法については、非特許文献1等により紹介されているが、本発明においてのトリクロロシラン中の炭素含有不純物分析のための条件は、例えば、下記のようなものである。

10

20

30

40

50

## 【0044】

ガスクロマトグラフィ条件は、通常のクロロシラン類の分析条件をそのまま適用することができ、キャリアガスとしては、例えば、水素、ヘリウム、窒素等を用いることができる。

## 【0045】

分離カラムとしては、メチルシラン類に対しては中極性のキャピラリカラムが好ましく、炭化水素類に対しては無極性のキャピラリカラムが好ましい。本発明の好ましい態様では、無極性のカラムと中極性のカラムを直列に接続して用いる。このような分離カラムを用いることにより、GC/MS-SIM法によるクロロシラン類と炭化水素類の分離およびクロロシラン類とメチルシラン類の分離を同時に行うことができる。

10

## 【0046】

無極性カラムや中極性カラムに特別な制限はなく、公知のものを適宜選択して用いることができ、例えば、アジレントテクノロジー社、Varian社、Supelco社、Restek社、GLサイエンス社の製品などがある。

## 【0047】

市販されている無極性のキャピラリカラムとしては、DB-1、DB-5、VF-1、VF-5、SPB-1、SPB-5、Rtx-1、Rtx-5、TC-1、TC-5等を好適に用いることができる。

## 【0048】

また、市販されている中極性のキャピラリカラムとしては、DB-17、DB-200、DB-210、DB-225、VF-17、VF-23、VF-200、VF-1701、Select Silane、SBP-17、SP-2331、Rtx-225、Rtx-1701、TC-17等を好適に用いることができる。

20

## 【0049】

分離を行う際のオープン温度は20～150 程度の範囲とし、この温度範囲で昇温プログラムを組むことで良好な分離を得ることができる。

## 【0050】

MSのためのイオン化方法としては電子衝撃イオン化法(EI)を採用することができ、例えば、気体分子に70 eVの電子線衝撃を付与して一価のプラスイオンとする等すればよい。この場合、イオン化電流は34～35  $\mu$ A程度、イオン化チャンバ温度は200～250、トランスファライン温度は200～250、検出器電圧は1000～2000Vを目安とすることができる。

30

## 【0051】

また、SIMにおけるモニタイオン(m/z)は、検出される順に、イソペンタン(m/z = 43、m/z = 57、m/z = 72)、n-ペンタン(m/z = 43、m/z = 57、m/z = 72)、テトラメチルシラン(m/z = 43、m/z = 45、m/z = 73)、ジメチルクロロシラン(m/z = 59、m/z = 79、m/z = 93)、主な不純物であるメチルジクロロシラン(m/z = 79、m/z = 99、m/z = 113)、トリメチルクロロシラン(m/z = 65、m/z = 73、m/z = 93)、メチルトリクロロシラン(m/z = 148、m/z = 113、m/z = 133)、ジメチルジクロロシラン(m/z = 128、m/z = 93、m/z = 113)とし、サイクルタイムを4.0～5.0サイクル/秒とすると、高精度な分析結果が得られる。

40

## 【0052】

本発明では、トリクロロシランを原料として高純度多結晶シリコンをCVD法で、より具体的にはシーメンス法で製造するに際し、予め、トリクロロシラン中の炭素含有不純物量をGC/MS-SIM法により分析し、判定基準とされた条件を満足したものを良品として判定し、この良品を原料とする。

## 【0053】

シーメンス法による多結晶シリコンの製造方法は広く知られているが、例えば、次のように行う。

50

## 【0054】

先ず、CVD反応装置中に、多結晶シリコンの種結晶となるシリコン芯線を設置し、これを加熱するために通電を行う。更に、シリコン芯線の表面温度を900～1200に保った状態で、GC/MS-SIM法により良品判定されたトリクロロシランをキャリアガスである水素と共に供給する。トリクロロシランはシリコン芯線上で分解し、シリコン芯線上に多結晶シリコンが成長する。

## 【0055】

このとき、未反応のトリクロロシランやテトラクロロシラン等のクロロシラン類が排ガスとして水素と共に排出されるが、水素およびトリクロロシランは回収して再利用される。また、テトラクロロシラン等のクロロシラン類はトリクロロシランに変換して再利用される（特許文献4や5を参照）。

10

## 【0056】

本発明によれば、GC/MS-SIM法を用いることにより、従来のGC-FID法を用いる場合に比較して炭素含有不純物の検出感度を約10倍高めることができるため、多結晶シリコンの製造原料であるトリクロロシランの高純度化を図ることが容易なものとなり、その結果、多結晶シリコンの更なる高純度化が図られる。

## 【実施例】

## 【0057】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明する。

## 【0058】

[クロロシラン類の検出ピークの確認]

高度に精製したトリクロロシランに、想定される不純物を各2ppmw含むトリクロロシランGC分析用サンプルAを調整し、下記の条件で分析を行った。

20

## 【0059】

GC条件：

キャリアガス：He（1ml/min）

カラム：アジレントテクノロジー社製DB-1の出口側にVarian社製のVF-200を更に直列に連結して使用

インジェクション：スプリット（0.6μL）、23.4psi、150

オープン温度：20～150（10/minで昇温し、150で温度維持）

30

## 【0060】

GC/MS-SIM検出条件：

イオン化エネルギー：70eV

イオン化電流：34μA

イオン源温度：230

トランスファライン温度：230

検出器電圧：1000～2000V

モニターイオン：イソペンタン、n-ペンタン、テトラメチルシラン、ジメチルモノクロロシラン、トリメチルモノクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン

40

サイクルタイム：4.3サイクル/秒

## 【0061】

結果：

図1～3に、上述のGC/MS-SIM分析で得られたチャートを示す。図1は質量数43の計測チャート、図2は質量数93の計測チャート、図3は質量数113の計測チャートである。予めGC-FID法で得ていたガスクロマトグラフィのチャートと比較することにより、GC/MS-SIM法において、質量数43を計測することによりトリメチルシラン、イソペンタン、n-ペンタンに由来するピーク検出が可能であり、質量数93を計測することによりジメチルモノクロロシラン、トリメチルモノクロロシランに由来するピーク検出が可能であり、質量数113を計測することによりモノメチルジクロロシラ

50

ン、モノメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシランに由来するピーク検出が可能であることを確認した。

【 0 0 6 2 】

[トリクロロシラン中の炭素含有不純物の検出限界の確認]

高度に精製したトリクロロシランに、想定される不純物を各 0 . 1 p p m w 含むトリクロロシラン G C 分析用サンプル B を調整し、上記と同様の条件で分析を行った。

【 0 0 6 3 】

図 4 ~ 9 に、G C / M S - S I M 分析で得られたチャートを示す。図 4 は質量数 4 3 の計測チャート、図 5 および図 6 は質量数 9 3 の計測チャート、図 7 ~ 9 は質量数 1 1 3 の計測チャートである。これらのチャートから、ベースラインノイズの幅、ピークアバ  
10  
ンダンス高さを求め、測定限界を求めた。各成分の検出限界を求めた。その結果は下記のとおりである。なお、検出限界 ( S N 2 ) は、下記の式により求めた。

【 0 0 6 4 】

[ S N 2 ] = 2 × ( ベースラインノイズ幅 m m ) × ( 0 . 1 p p m w / ピークアバ  
ンダンス高さ m m )

【 0 0 6 5 】

iso-ペンタン : S N 2 = 2 ( 3 . 5 m m ) × ( 0 . 1 p p m w / 28 m m ) = < 0 . 03 p p m w

n-ペンタン : S N 2 = 2 ( 3 . 5 m m ) × ( 0 . 1 p p m w / 43 m m ) = < 0 . 02 p p m w

ジクロロモノクロロシラン : S N 2 = 2 ( 2 . 0 m m ) × ( 0 . 1 p p m w / 26 m m ) = < 0 . 02 p p m w

トリメチルモノクロロシラン : S N 2 = 2 ( 2 . 0 m m ) × ( 0 . 1 p p m w / 46 m m ) = < 0 . 01 p p m w

モノメチルジクロロシラン : S N 2 = 2 ( 1 . 5 m m ) × ( 0 . 1 p p m w / 42 m m ) = < 0 . 01 p p m w

モノメチルトリクロロシラン : S N 2 = 2 ( 1 . 0 m m ) × ( 0 . 1 p p m w / 50 m m ) = < 0 . 01 p p m w

ジメチルジクロロシラン : S N 2 = 2 ( 1 . 5 m m ) × ( 0 . 1 p p m w / 45 m m ) = < 0 . 01 p p m w

【 0 0 6 6 】

これらの結果は、G C / M S - S I M を用いることにより、極めて高い感度で炭素含有不純物の分析が可能であることを示している。

【 0 0 6 7 】

[ G C / M S - S I M 法と G C - F I D 法の比較 ]

蒸留精度の異なるトリクロロシランのサンプルを 3 種 ( サンプル 1 ~ 3 ) 準備し、G C / M S - S I M 法と G C - F I D 法により分析を行って不純物起因のピーク検出感度の比較を行った。分析は上述の条件で行い、絶対検量線法により各成分の定量を行った。  
30

【 0 0 6 8 】

図 1 0 ~ 1 2 はサンプル 1 の G C / M S - S I M 分析で得られたチャート、図 1 3 ~ 1 5 はサンプル 2 の G C / M S - S I M 分析で得られたチャート、図 1 6 ~ 1 8 はサンプル 3 の G C / M S - S I M 分析で得られたチャートである。これらのチャートから得た定量分析結果を表 1 に纏めた ( 濃度は p p m w ) 。

【 0 0 6 9 】

【 表 1 】

	検出法	分析サ ンプル	メチルジクロロシラン濃度	炭化水素濃度
実施例 1	GC/MS-SIM	サ ンプル 1	< 0 . 01	0 . 05
比較例 A1	GC/MS-SIM	サ ンプル 2	0 . 01	0 . 06
比較例 A2	GC/MS-SIM	サ ンプル 3	0 . 08	0 . 03
比較例 B1	GC-FID	サ ンプル 1	< 0 . 1	< 0 . 5
比較例 B2	GC-FID	サ ンプル 2	< 0 . 1	< 0 . 5
比較例 B3	GC-FID	サ ンプル 3	< 0 . 1	< 0 . 5

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

なお、これらの分析において、アルキルクロロシラン類としてはメチルジクロロシランのみが有意な不純物として検出された。また、炭化水素類としてはイソペンタンのみが有意な不純物として検出された。

【0071】

GC-FID法では、すべてのサンプルについて、メチルジクロロシランと炭化水素の何れについても検出できていないが、GC/MS-SIM法によれば、サンプル1のメチルジクロロシランが検出限界以下( $< 0.01 \text{ ppmw}$ )であったこと以外は、炭素含有不純物が高感度で検出されている。

【0072】

図19はサンプル2のGC-FID分析で得られたチャートである。このチャートと、  
図13~15のGC/MS-SIM分析で得られたチャートとを比較すると、GC/MS-SIMでは観測できているピーク(メチルジクロロシランおよびイソペンタン)がGC-FIDでは観測できないことが分かる。

10

【0073】

図20は、本発明に係る多結晶シリコンの製造方法のフロー図で、この例は、上述のサンプル1を原料としてシーメンス法で多結晶シリコンを製造する際のフロー図である。

【0074】

先ず、トリクロロシランであるサンプル1を準備し(S101)、その炭素含有不純物量をGC/MS-SIM法により分析する(S102)。分析結果に基づき良否判定し(S103)、良品と判断された場合には(S103:Yes)、CVD法による高純度多結晶シリコンの製造用原料とする(104)。一方、不良品と判断された場合には(S103:No)、多結晶シリコンの製造用原料とはしない。なお、上述のとおり、GC/MS-SIM法による不純物分析は、無極性カラムと中極性カラムを直列に接続したカラムを分離カラムとして用いて行った。

20

【0075】

上記良否判定の基準は、炭素含有不純物としてのメチルシラン類が $0.01 \text{ ppmw}$ 以下で、炭化水素類が $0.05 \text{ ppmw}$ 以下としたので、サンプル1は良品と判定された。そこで、サンプル1を用いてシーメンス法(特許文献1を参照)で多結晶シリコンを製造した。

【0076】

上述の工程に従って多結晶シリコンを製造したところ、得られた多結晶シリコン中の炭素濃度は極低温FT-IR法(BRUKER Optics社、FT-IR、VERTEX80V、液体窒素を使用)による分析で、 $0.05 \text{ ppm}$ 未満と低濃度であった。

30

【産業上の利用可能性】

【0077】

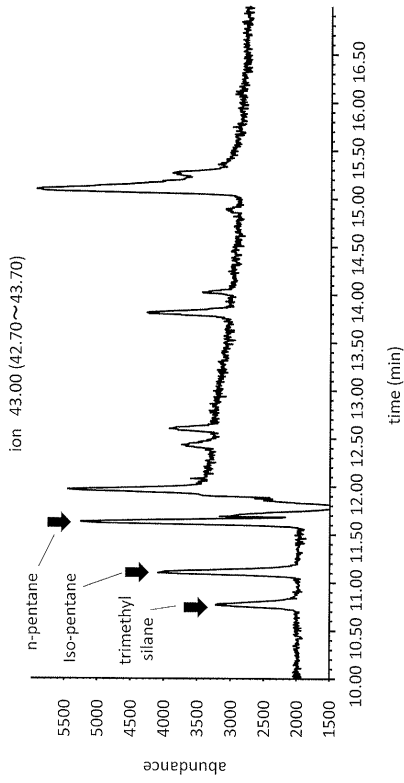
以上説明したように、本発明に係る多結晶シリコンの製造方法によれば、炭素含有不純物量が判定基準を上回るクロロシラン類が原料から除外されるため、多結晶シリコンの更なる高純度化が図られる。

【0078】

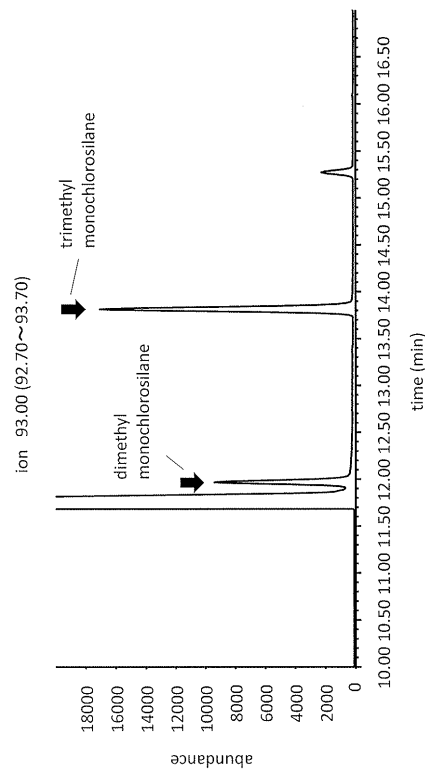
また、無極性カラムと中極性カラムを直列に接続したカラムを分離カラムとして用いることにより、GC/MS-SIM法による、クロロシラン類と炭化水素類の分離およびクロロシラン類とメチルシラン類の分離を同時に行うことができるという利点もある。

40

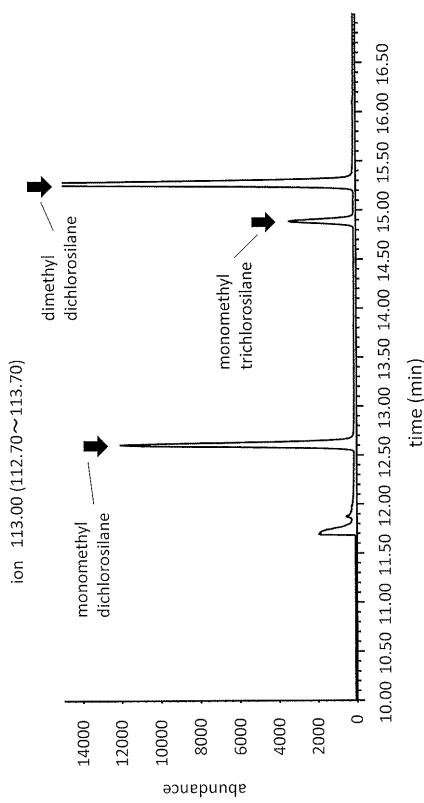
【 1 】



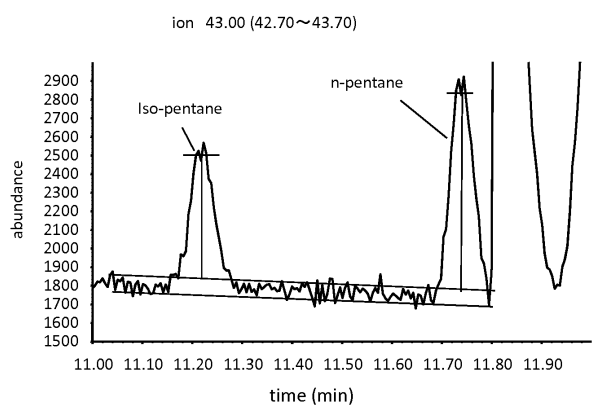
【 2 】



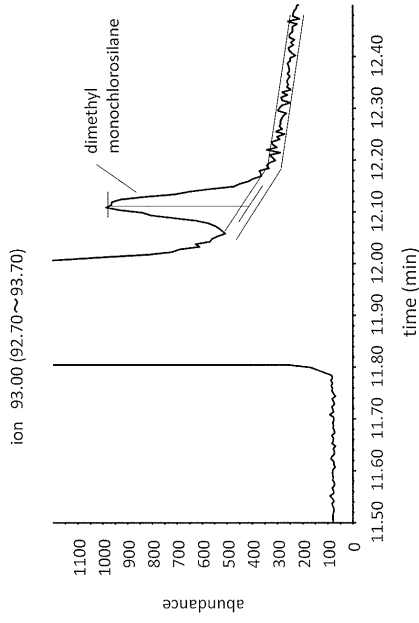
【 3 】



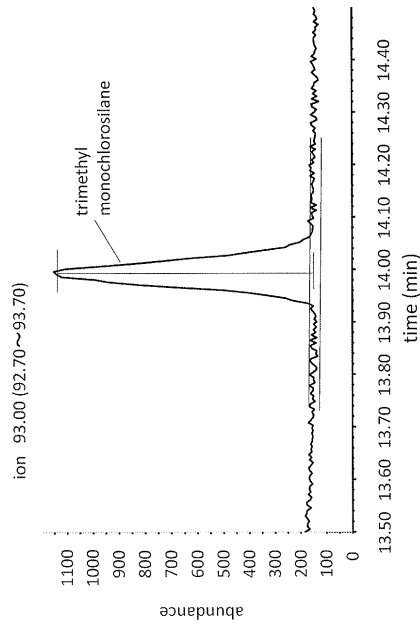
【 4 】



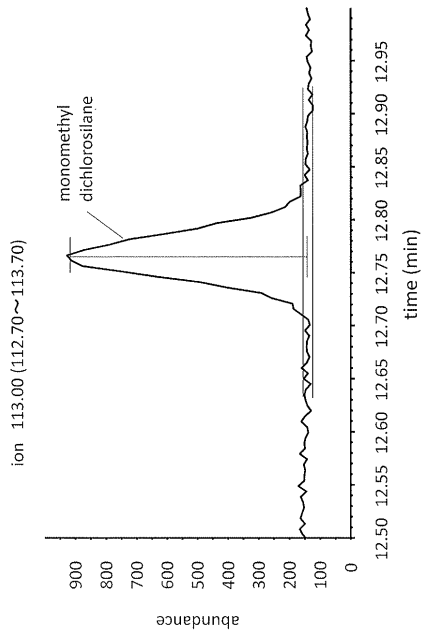
【 5 】



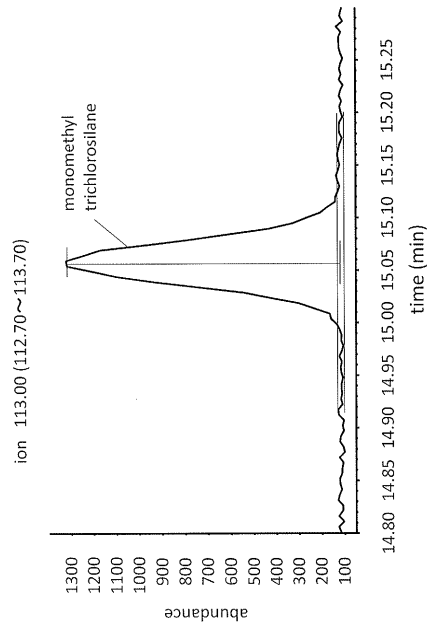
【 6 】



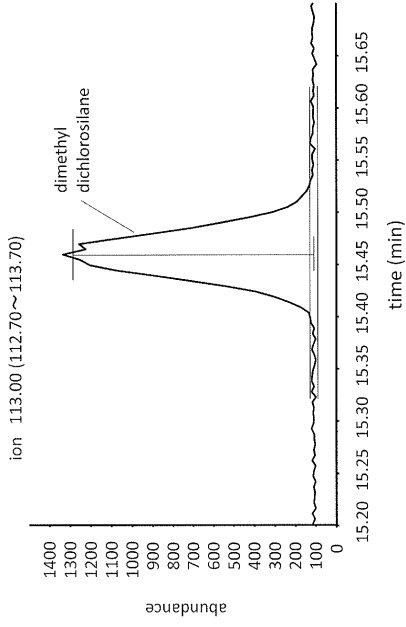
【 7 】



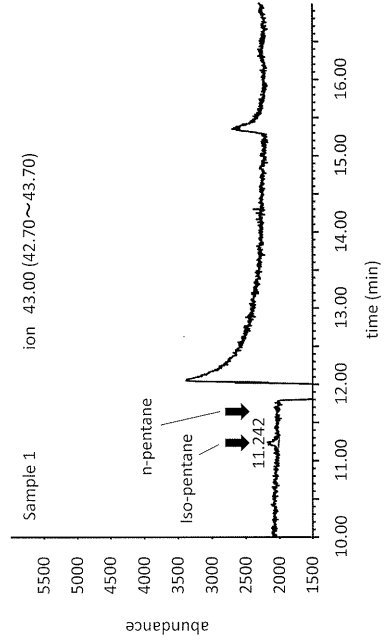
【 8 】



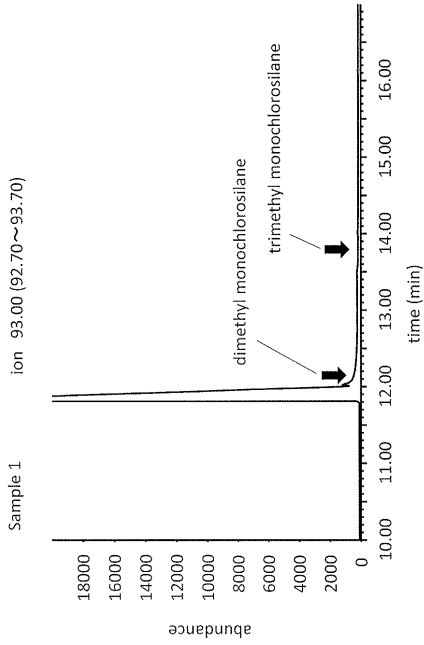
【 9 】



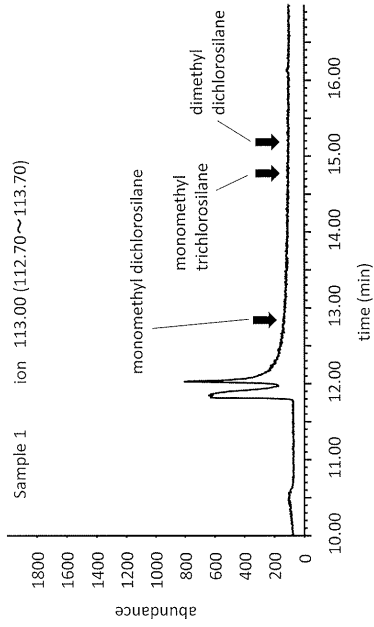
【 10 】



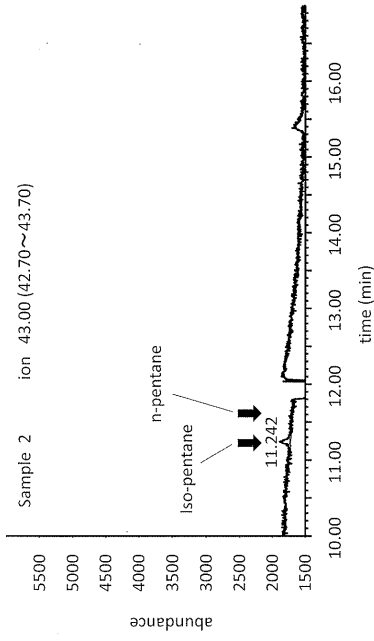
【 11 】



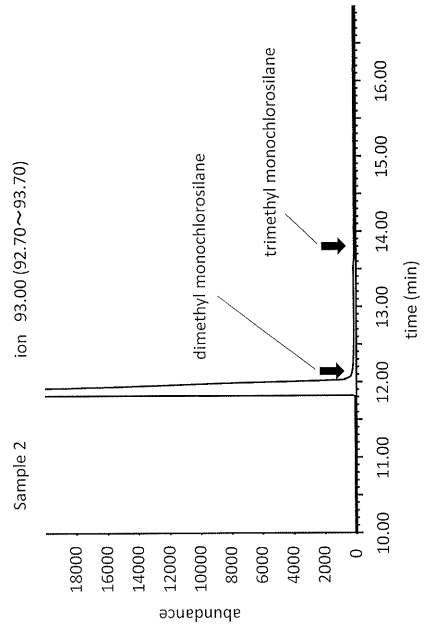
【 12 】



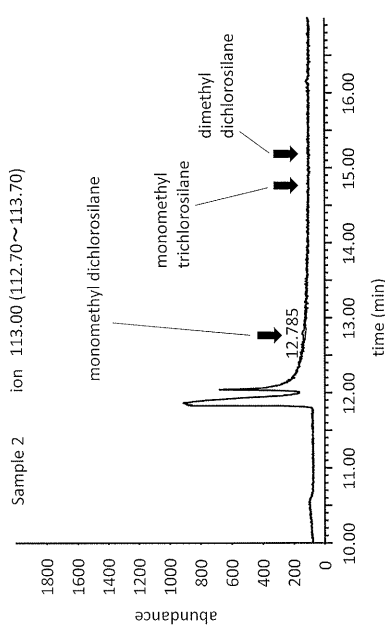
【 13 】



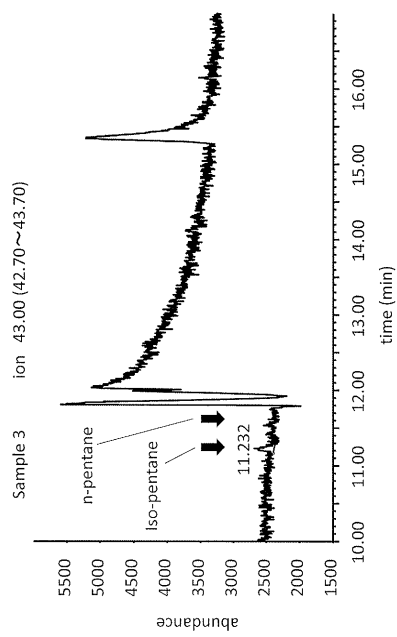
【 14 】



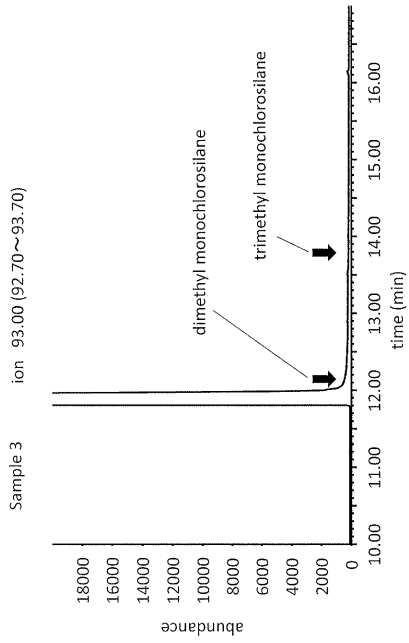
【 15 】



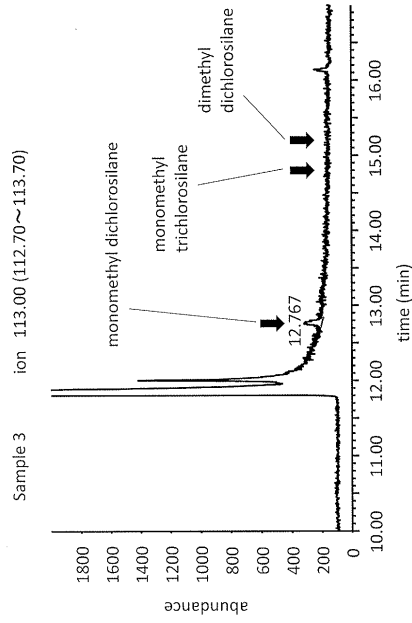
【 16 】



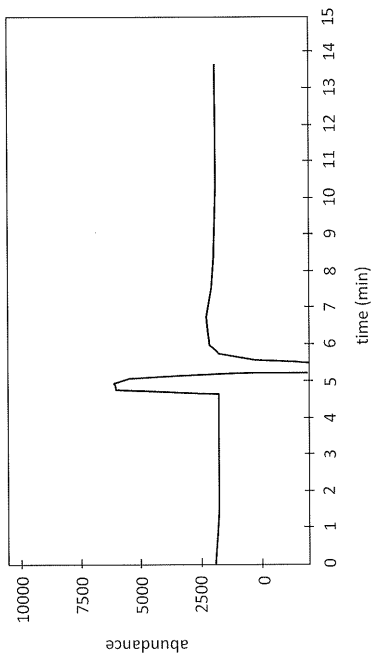
【 図 17 】



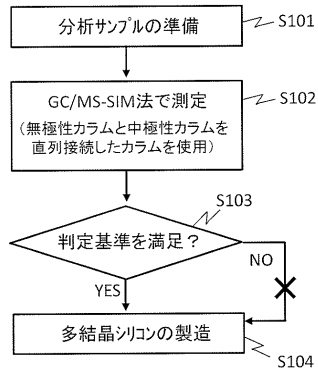
【 図 18 】



【 図 19 】



【 図 20 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 宮尾 秀一

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開2004-149351(JP,A)  
国際公開第2010/021339(WO,A1)  
特開2009-062212(JP,A)  
特開2010-281699(JP,A)  
特開2003-172726(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00 - 33/193  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)  
JSTChina(JDreamIII)