

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-37630

(P2010-37630A)

(43) 公開日 平成22年2月18日 (2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/24 (2006.01)	C 2 3 C 16/24	4 G 0 7 2
C O 1 B 33/035 (2006.01)	C O 1 B 33/035	4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-204600 (P2008-204600)	(71) 出願人	508179615
(22) 出願日	平成20年8月7日 (2008.8.7)		株式会社 シリコンプラス
			東京都千代田区神田神保町 3-10 松晃ビル2F
		(74) 代理人	100118201
			弁理士 千田 武
		(74) 代理人	100104880
			弁理士 古部 次郎
		(72) 発明者	渡辺 敏行
			東京都府中市晴見町 3-8-1 国立大学法人 東京農工大学内
		(72) 発明者	渡辺 栄造
			千葉県印西市木刈 4-27-1
		F ターム (参考)	4G072 AA01 BB12 GG03 GG04 HH07 HH08 HH10 LL03 NN15 RR25
			最終頁に続く

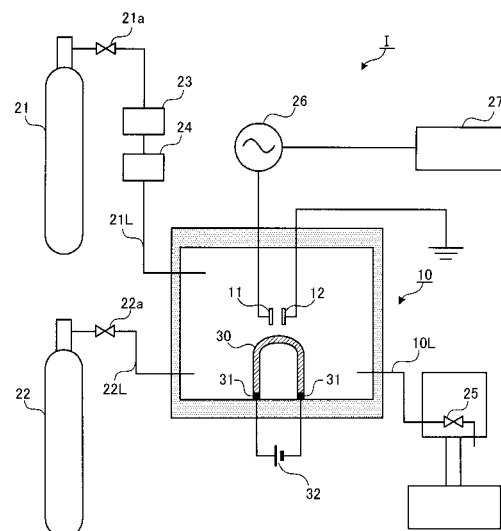
(54) 【発明の名称】 多結晶体の製造装置及び多結晶体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】シリコン等の周期表 14 族元素の高純度な多結晶体を高速で得ることが可能な製造装置を提供する。

【解決手段】多結晶体の製造装置であって、内部に導入された周期表 14 族元素のハロゲン化物の超臨界流体状態を形成するための反応容器 10 と、反応容器 10 の内部に設けられプラズマ放電を行うための電極 11, 12 と、反応容器 10 本体の内部に設けられプラズマ放電で分解したシリコンを表面上で析出させる種結晶 30 と、を有することを特徴とする多結晶体の製造装置 I。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多結晶体の製造装置であって、
内部に導入された周期表 1 4 族元素のハロゲン化物の超臨界流体状態を形成するための反応容器本体と、
前記反応容器本体の内部に設けられプラズマ放電を行うための電極と、
前記反応容器本体の内部に設けられ前記プラズマ放電で分解したシリコンを表面上で析出させる種結晶と、を有する
ことを特徴とする多結晶体の製造装置。

【請求項 2】

前記種結晶に所定の電圧を印加する外部電源を有することを特徴とする請求項 1 に記載の多結晶体の製造装置。

【請求項 3】

前記種結晶は、シリコン単結晶から構成されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多結晶体の製造装置。

【請求項 4】

多結晶体の製造方法であって、
内部に電極と種結晶とを備える反応容器中で周期表 1 4 族元素のハロゲン化物の超臨界流体状態を形成する超臨界流体状態形成工程と、
形成された前記超臨界流体状態においてプラズマ放電を行い前記種結晶上に周期表 1 4 族元素の多結晶体を析出させる結晶析出工程と、を有する
ことを特徴とする多結晶体の製造方法。

【請求項 5】

前記反応容器中の圧力が 3 M P a 以上、当該反応容器中の温度が 8 0 K 以上に保持されることを特徴とする請求項 4 に記載の多結晶体の製造方法。

【請求項 6】

前記超臨界流体状態形成工程において、前記反応容器中に不活性ガスを導入することを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の多結晶体の製造方法。

【請求項 7】

周期表 1 4 族元素のハロゲン化物 0 . 1 m l ~ 1 0 0 , 0 0 0 m l に対し不活性ガス 5 0 m l を導入することを特徴とする請求項 6 に記載の多結晶体の製造方法。

【請求項 8】

前記結晶析出工程において、前記種結晶の温度を 4 5 0 K 以上に保持することを特徴とする請求項 4 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の多結晶体の製造方法。

【請求項 9】

周期表 1 4 族元素が、ケイ素 (S i) 及びゲルマニウム (G e) から選ばれることを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の多結晶体の製造方法。

【請求項 1 0】

周期表 1 4 族元素のハロゲン化物が、塩化物又は臭化物であることを特徴とする請求項 4 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の多結晶体の製造方法。

【請求項 1 1】

周期表 1 4 族元素のハロゲン化物が、四塩化ケイ素であることを特徴とする請求項 4 乃至 1 0 のいずれか 1 項に記載の多結晶体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、多結晶体の製造装置等に関し、より詳しくは、周期表 1 4 族元素の多結晶体の製造装置等に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

10

20

30

40

50

近年、周期表 14 族元素の多結晶体であるポリシリコンの製造方法として、CVD 法 (Chemical Vapour Deposition: 化学気相成長法) により形成されたポリシリコン膜を有する半導体装置が報告されている (特許文献 1 参照)。

また、最近、四塩化ケイ素 (SiCl_4) の還元方法が見直され、特許文献 2 には、四塩化ケイ素と亜鉛 (Zn) の気相合成反応による針状結晶性シリコンの製造方法が記載されている。さらに、特許文献 3 には、塩化亜鉛ガス中で四塩化ケイ素と金属亜鉛との気相反応を行う高純度シリコンの製造方法が記載されている。

【0003】

【特許文献 1】特開平 07 - 183529 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 290645 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 210594 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、周期表 14 族元素の多結晶体であるポリシリコンは、太陽電池や電子材料等の分野の応用が拡大している。このため、高純度のポリシリコンの高速合成が可能な製造方法が望まれている。

しかし、従来の CVD 法は、通常、数十～数百パスカルの減圧下で行われるため、原料ガスの濃度が極めて低く、結晶成長速度が遅いという問題がある。また、四塩化ケイ素の還元方法を利用する気相合成反応では、生成物の回収や副生成物である塩化亜鉛の分離において問題があり、得られるポリシリコンの純度が不十分である。

本発明の目的は、シリコン等の周期表 14 族元素の高純度な多結晶体を高速で得ることが可能な製造装置及び多結晶体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、多結晶体の製造装置であって、内部に導入された周期表 14 族元素のハロゲン化物の超臨界流体状態を形成するための反応容器本体と、反応容器本体の内部に設けられプラズマ放電を行うための電極と、反応容器本体の内部に設けられプラズマ放電で分解したシリコンを表面上で析出させる種結晶と、を有することを特徴とする多結晶体の製造装置が提供される。

ここで、本発明が適用される多結晶体の製造装置において、種結晶に所定の電圧を印加する外部電源を有することが好ましい。

また、種結晶は、シリコン単結晶から構成されることが好ましい。

【0006】

次に、本発明によれば、多結晶体の製造方法であって、内部に電極と種結晶とを備える反応容器中で周期表 14 族元素のハロゲン化物の超臨界流体状態を形成する超臨界流体状態形成工程と、形成された超臨界流体状態においてプラズマ放電を行い種結晶上に周期表 14 族元素の多結晶体を析出させる結晶析出工程と、を有することを特徴とする多結晶体の製造方法が提供される。

【0007】

ここで、本発明が適用される多結晶体の製造方法において、反応容器中の圧力が 3 MPa 以上、反応容器中の温度が 80 K 以上に保持されることが好ましい。

さらに、本発明が適用される多結晶体の製造方法では、超臨界流体状態形成工程において、反応容器中に不活性ガスを導入することが好ましい。

この場合、周期表 14 族元素のハロゲン化物 0.1 ml ~ 100, 000 ml に対し不活性ガス 50 ml を導入することが好ましい。

【0008】

また、結晶析出工程において、種結晶の温度を 450 K 以上に保持することが好ましい。

また、周期表 14 族元素が、ケイ素 (Si) 及びゲルマニウム (Ge) から選ばれるこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。この場合、周期表 14 族元素のハロゲン化物が、塩化物又は臭化物であることが好ましい。さらに、周期表 14 族元素のハロゲン化物が、四塩化ケイ素であることが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明の多結晶体の製造装置によれば、高純度のポリシリコン等の周期表 14 族元素の多結晶体を高純度で且つ高速で得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。また、使用する図面は本実施の形態を説明するためのものであり、実際の大きさを表すものではない。

【0011】

（製造装置）

図 1 は、本実施の形態が適用される多結晶体の製造方法を実施するための製造装置の一例を説明する図である。

図 1 に示すように、製造装置 I は、後述する周期表 14 族元素のハロゲン化物の超臨界流体状態を保つことが可能な耐圧を有する反応容器（反応容器本体）10 と、反応容器 10 内で形成される超臨界流体状態においてプラズマ放電を発生させるために平行に配置された 1 対の電極 11、12 と、反応容器 10 内に供給される周期表 14 族元素のハロゲン化物を貯蔵する原料貯槽 21 と、反応容器 10 内に供給されるキャリアガス（不活性ガス）を貯蔵するキャリアガス貯槽 22 と、を有している。

【0012】

図 1 に示すように、電極 11、12 には、プラズマ放電のための電力を供給する高周波電源 27 が整合器 26 を介して接続されている。本実施の形態では、原料貯槽 21 内に貯蔵された周期表 14 族元素のハロゲン化物は原料供給弁 21a を開き、加熱器 23 により加熱され、所定の供給機 24 により原料供給管 21L を介して反応容器 10 に供給される。キャリアガス貯槽 22 内に貯蔵されたキャリアガスは、圧力調整弁 22a を開きガス供給管 22L を介して反応容器 10 に供給される。反応容器 10 内の圧力は、排圧調整弁 25 により調整している。

【0013】

本実施の形態では、反応容器 10 内の電極 11、12 の近傍に、周期表 14 族元素の多結晶体を析出させるための種結晶 30 を設け、反応容器 10 外に、種結晶 30 の両端部に取り付けた炭素電極 31 に所定の電圧を印加する外部電源 32 と、を設けている。

尚、図示しないが、反応容器 10 を所定の温度に加熱するための加熱装置が設けられている。加熱装置としては、所定の熱媒を使用するジャケット式加熱器、カートリッジ式ヒータ等が挙げられる。また、反応容器 10 を恒温槽内に設置してもよい。

【0014】

電極 11、12 を構成する材料は、プラズマ放電が可能な材料であれば特に限定されない。例えば、純金属電極を構成する材料としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀、スズ、アルミニウム、タンゲステン、白金、金等が挙げられる。被めっき電極を構成する材料としては、銀めっき鉄、亜鉛めっき鉄、スズめっき鉄等が挙げられる。合金電極を構成する材料としては、真鍮、鉄ニッケル合金、鉄コバルト合金、マグネシウム合金等が挙げられる。これらの中でも、マンガン、銅、亜鉛、白金、金、亜鉛めっき鉄、真鍮、が好ましい。

また、電極 11、12 の電極間距離は、反応容器 10 内の温度、圧力又は放電条件によって適宜選択され、特に限定されないが、通常、0.002mm～5mm の範囲内で設定される。

【0015】

10

20

30

40

50

反応容器 10 を構成する材料は、周期表 14 族元素のハロゲン化物の超臨界流体状態を保つことが可能な材料であれば特に限定されない。例えば、ステンレス等が挙げられる。本実施の形態では、塩素ガスによる腐食を考慮し、ハステロイ C（登録商標）を使用している。

【0016】

図 1 に示すように、本実施の形態では、種結晶 30 は両端部が反応容器 10 の底部に固定され、逆 U 字状に形成された中間部が電極 11, 12 側に向くように取り付けられている。種結晶 30 の両端部には、それぞれ炭素電極 31 が接合され、これらは反応容器 10 の外部に設けた外部電源 32 と電氣的に接合されている。

種結晶 30 を構成する材料は、析出させる周期表 14 族元素の単結晶が好ましく、例えば、シリコン単結晶、ゲルマニウム単結晶等が挙げられる。さらに、炭化ケイ素（SiC）等も使用可能である。後述するように、種結晶 30 の表面に到達した周期表 14 族元素のラジカルは、種結晶 30 により結晶化を誘発され、固相エピタキシャル成長が起こり、最終的に多結晶体が得られると考えられる。

【0017】

周期表 14 族元素が析出する種結晶 30 の大きさは特に限定されないが、本実施の形態では、一片 5 mm 程度の角柱を逆 U 字状に曲げ、高さ約 20 mm 程度になるように形成している。尚、種結晶として、粒径数 nm ~ 数百 nm 程度の結晶粒子を使用することもできる。

【0018】

種結晶 30 の両端部に取り付けた炭素電極 31 を構成する材料は、特に限定されないが、本実施の形態では、カーボン電極材を使用している。

【0019】

また、種結晶 30 は、種結晶 30 の両端部に取り付けた炭素電極 31 に外部電源 32 を用いて所定の電圧を印加することにより、通常、450 K（473 °C）以上、好ましくは 500 K（273 °C）以上の温度に保持されている。但し、例えば、周期表 14 族元素がケイ素（Si）の場合、ポリシリコンの融点 1,687 K（1,414 °C）未満の温度に保たれる。

【0020】

キャリアガスは、原料として使用する周期表 14 族元素のハロゲン化物に対し不活性であるものが好ましく、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン等が挙げられる。本実施の形態では、キャリアガスとしてアルゴンを使用している。

【0021】

（周期表 14 族元素のハロゲン化物）

次に、本実施の形態において原料として使用する周期表 14 族元素のハロゲン化物について説明する。

本実施の形態で使用する周期表 14 族元素のハロゲン化物としては、ハロゲン化炭素化合物、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化ゲルマニウム化合物等が挙げられる。これらの中でも、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化ゲルマニウム化合物が好ましく、さらに、ハロゲン化ケイ素化合物が特に好ましい。

【0022】

（ハロゲン化ケイ素化合物）

ハロゲン化ケイ素化合物としては、フッ化ケイ素、塩化ケイ素、臭化ケイ素、ヨウ化ケイ素が挙げられる。これらの中でも、塩化ケイ素、臭化ケイ素が好ましい。

塩化ケイ素としては、例えば、四塩化ケイ素（SiCl₄）、ヘキサクロルジシラン、オクタクロルトリシラン、デカクロルトリシラン、ドデカクロルペンタシラン等が挙げられる。また、クロルシラン（SiH₃Cl）、ジクロルシラン（SiH₂Cl₂）、トリクロルシラン（SiHCl₃）等のシラン誘導体が挙げられる。

臭化ケイ素としては、四臭化ケイ素（SiBr₄）、六臭化二ケイ素、八臭化三ケイ素、十臭化四ケイ素等が挙げられる。

10

20

30

40

50

さらに、臭化三塩化ケイ素、二臭化二塩化ケイ素、三臭化塩化ケイ素、ヨウ化三塩化ケイ素、塩化硫化水素ケイ素、ヘキサクロルジシロキサン等も挙げられる。

これらのなかでも、四塩化ケイ素 (SiCl_4) が特に好ましい。

【0023】

(ハロゲン化ゲルマニウム化合物)

ハロゲン化ゲルマニウム化合物としては、フッ化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、臭化ゲルマニウム、ヨウ化ゲルマニウムが挙げられる。これらの中でも、塩化ゲルマニウム、臭化ゲルマニウムが好ましい。

塩化ゲルマニウムとしては、二塩化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムが挙げられる。臭化ゲルマニウムとしては、二臭化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウムが挙げられる。

10

【0024】

尚、本実施の形態において、原料として使用する周期表14族元素のハロゲン化物が固体の場合、予め原料を所定の溶媒に溶解させた溶液を調製し、この溶液を反応容器10に供給することもできる。使用可能な溶媒は、周期表14族元素のハロゲン化物を溶解するものであれば特に限定されない。好ましくは、後述する超臨界流体状態におけるその溶媒に固有の臨界温度、臨界圧力を考慮し、公知の物質の中から選択する。具体例として、二酸化炭素、3フッ化メタン(フルオロホルム)、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン、メチルエーテル、クロロホルム等が挙げられる。

【0025】

(多結晶体の製造方法)

次に、上述した製造装置Iを用いて周期表14族元素の多結晶体を製造する方法について説明する。本実施の形態では、周期表14族元素のハロゲン化物として四塩化ケイ素 (SiCl_4) を使用し、キャリアガスとしてアルゴンを使用し、多結晶シリコン(ポリシリコン)を製造する例について説明する。

20

【0026】

本実施の形態では、初めに、圧力調整弁22aを開き、キャリアガス貯槽22に貯蔵されているアルゴンを、ガス供給管22Lを介して反応容器10に供給する。続いて、原料供給弁21aを開き、原料貯槽21に貯蔵されている四塩化ケイ素を供給機24により原料供給管21Lを介して反応容器10に供給する。本実施の形態では、供給機24として送液ポンプを使用している。四塩化ケイ素は、反応容器10に供給される前に、加熱器23により所定の温度に加熱される。これにより、目的とする圧力まで速やかに加圧し、圧力を安定させることができる。加熱器23により加熱される四塩化ケイ素の温度は特に限定されないが、本実施の形態では、通常、300K(27) ~ 570K(297)、好ましくは、330(57) ~ 520K(247) の範囲である。

30

【0027】

反応容器10に供給する四塩化ケイ素とアルゴンとの割合は特に限定されないが、通常、アルゴン50mlに対し、四塩化ケイ素0.1ml ~ 100,000ml、好ましくは、10ml ~ 5,000ml、より好ましくは、10ml ~ 200mlである。アルゴンに対する四塩化ケイ素の割合が過度に小さいと、ポリシリコンの生成速度が遅くなる傾向がある。アルゴンに対する四塩化ケイ素の割合が過度に大きいと、プラズマ放電が不安定となる傾向がある。

40

【0028】

尚、四塩化ケイ素とアルゴンとが供給された反応容器10内の圧力は、圧力調整弁22a及び排圧調整弁25を用いて調整する。反応容器10内の圧力は特に限定されないが、本実施の形態では、通常、3MPa ~ 20MPa、好ましくは、5MPa ~ 10MPaの範囲で調整する。

【0029】

次に、所定の加熱器(図示せず)を用いて反応容器10を加熱し、反応容器10に供給された四塩化ケイ素とアルゴンとの混合物の超臨界流体状態を形成する。

ここで超臨界流体状態とは、物質固有の気液の臨界温度を超えた非凝縮性流体と定義さ

50

れる。即ち、密閉容器内に気体と液体とが存在すると、温度上昇とともに液体は熱膨張しその密度は低下する。一方、気体は、蒸気圧の増加によりその密度が増大する。そして最後に、両者の密度が等しくなり、気体とも液体とも区別の付かない均一な状態になる。物質の温度 - 圧力線図（図示せず）では、このような状態になる点を臨界点といい、臨界点の温度を臨界温度（ T_c ）、臨界点の圧力を臨界圧力（ P_c ）という。超臨界流体状態とは、物質の温度及び圧力が臨界点を超えた状態にあることをいう。

【0030】

本実施の形態では、四塩化ケイ素の臨界温度（ T_c ）は506.75 K（233.6）、臨界圧力（ P_c ）は3.73 MPaである。また、アルゴンの臨界温度（ T_c ）は87.45 K（-185.7）、臨界圧力（ P_c ）は4.86 MPaである。

10

四塩化ケイ素とアルゴンとの混合物の場合、混合物の臨界温度（ T_c ）と臨界圧力（ P_c ）とは、四塩化ケイ素とアルゴンの組成により、それぞれの物質の臨界温度（ T_c ）と臨界圧力（ P_c ）との間で適宜調整することができる。

【0031】

本実施の形態では、反応容器10の温度は、通常、80 K以上、好ましくは、300 K～600 K、より好ましくは、313 K～510 Kの範囲になるように加熱される。また、反応容器10内の圧力は、通常、3 MPa以上、好ましくは4.86 MPa～40 MPa、より好ましくは4 MPa～10 MPaの範囲で保持される。このような条件下、反応容器10内で、四塩化ケイ素とアルゴンとの混合物の超臨界流体状態が形成される。

20

【0032】

続いて、高周波電源27により電極11, 12間に電力を印加し、プラズマ放電を発生させる。プラズマ放電を発生させる放電条件は、電極11, 12間の距離や反応容器10内の圧力により適宜選択され特に限定されない。本実施の形態では、例えば、電源の周波数を13.56 MHz、電力を100 W～200 W程度に設定した場合、プラズマ放電時間は、数秒間～数時間程度とすることが適当である。

【0033】

上述したように、四塩化ケイ素とアルゴンとの混合物の超臨界流体状態において電極11, 12間に電力を印加し、プラズマ放電を発生させることにより、四塩化ケイ素は分解・反応する。そして、分解後に反応容器10内に設けたシリコン単結晶からなる種結晶30の表面に到達したケイ素ラジカルは、種結晶30の表面上で析出する。そして、種結晶30のシリコン単結晶によって結晶化が誘発され、固相エピタキシャル成長が起こり、最終的にポリシリコンが形成される。

30

【0034】

本実施の形態では、超臨界流体状態の四塩化ケイ素にプラズマ放電を行うことにより、高濃度のケイ素ラジカルが発生し、高密度のポリシリコンの形成が可能となる。

また、超臨界流体状態の四塩化ケイ素は、高い拡散性を有するため、種結晶30等の表面にケイ素ラジカルを効率よく供給することが可能となる。さらに、四塩化ケイ素とアルゴンとの混合物の超臨界流体状態を形成することにより、反応系内が均一濃度に保たれ、生成するポリシリコンの緻密性が向上する。

また、種結晶30としてシリコン単結晶を用いることにより、ポリシリコンの成長が促進される。

40

【0035】

尚、本実施の形態では、プラズマ放電を行う際に高周波電源27を用いる場合について説明したが、これに代えて直流電源を用いることもできる。

また、超臨界流体状態におけるプラズマ放電により分解した塩素は、所定の塩素ガス回収装置（図示せず）により回収される。さらに、未反応の四塩化ケイ素回収装置（図示せず）により回収され、原料貯槽21へリサイクルされる。

【実施例】

【0036】

以下、実施例に基づき本実施の形態についてさらに詳述する。但し、本発明はこれらの

50

実施例に限定されるものではない。

【0037】

(実施例)

図1に示す製造装置Iを使用し、以下の操作によりポリシリコンを製造する。

反応容器10として、通電可能な Hastelloy C 製の耐圧セル(内容量: 50 ml)を使用する。供給機24として送液ポンプ(日本分光株式会社製)、圧力調整弁22aとして全自動圧力調整弁(日本分光株式会社製)、排圧調整弁25として全自動排圧調整弁(日本分光株式会社製)を用いる。

【0038】

電極11, 12として、幅10 mm × 長さ20 mmである平行平板電極を反応容器10に取付ける。電極11, 12の材質として、SUSを使用する。電極11, 12の間隔を、0.01 mmに設定する。シリコン単結晶からなる種結晶30を炭素電極31上に取り付ける。原料用貯槽21に純度99.9%の四塩化ケイ素を充填する。キャリアガス貯槽22に、純度99.9%のアルゴンガスを充填する。

尚、高周波電源27として、交流発生器(東京ハイパワー株式会社製 PSG-1301)、高周波発生器(東京ハイパワー株式会社製 PA-150)及び直流変換器(東京ハイパワー株式会社製 PS-330)を用い、整合器26として東京ハイパワー株式会社製 HC-2000を用いる。

【0039】

初めに、反応容器10中にキャリアガス貯槽22からアルゴンガスを供給し、続いて、原料貯槽21から反応容器10中に四塩化ケイ素を供給する。次に、反応容器10中の圧力が5 MPaになるように加圧し、温度を308 Kに昇温し、四塩化ケイ素とアルゴンガスとの混合物の超臨界流体状態を形成し、約20分間放置する。

続いて、四塩化ケイ素とアルゴンガスとの混合物の超臨界流体状態において、高周波電源27(13.56 MHz)により、電極11, 12に100 Wの電力を約3分間印加し、プラズマ放電を発生させる。その後、反応容器10を冷却し、反応容器10中の圧力を、0.1 MPa/分の速度で減圧する。

反応終了後、反応容器10内に設けたシリコン単結晶からなる種結晶30の表面上にポリシリコンが形成される。

【0040】

図2は、四塩化ケイ素とアルゴンガスとの混合物の超臨界流体状態におけるプラズマ発光スペクトルを示す。図2に示すプラズマ発光スペクトルによれば、ケイ素原子に対応するピーク(212.1 nm、221.3 nm、251.9 nm、288.4 nm)が見られる。この中でも、221.3 nmと251.9 nmとに、非常に強いピークが検出される。これにより、四塩化ケイ素が原子状に分解していることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本実施の形態が適用される周期表14族元素の多結晶体の製造方法を実施するための製造装置の一例を説明する図である。

【図2】四塩化ケイ素とアルゴンガスとの混合物の超臨界流体状態におけるプラズマ発光スペクトルを示す。

【符号の説明】

【0042】

10... 反応容器(反応容器本体)、11, 12... 電極、21... 原料貯槽、22... キャリアガス貯槽、27... 高周波電源、30... 種結晶、31... 炭素電極、32... 外部電源

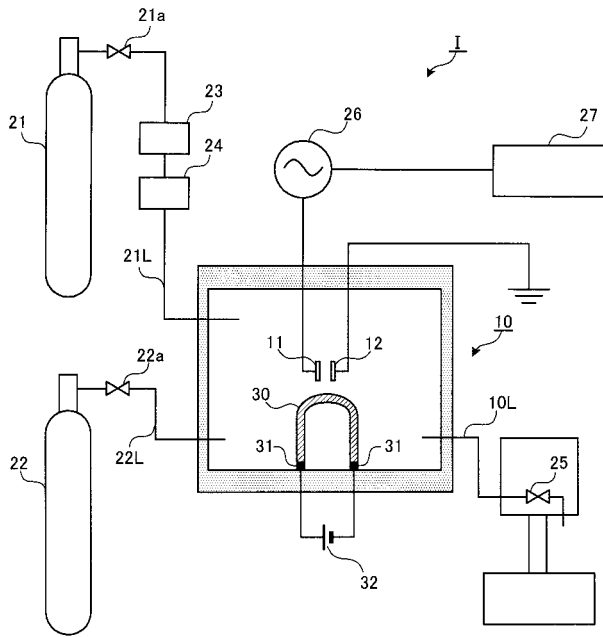
10

20

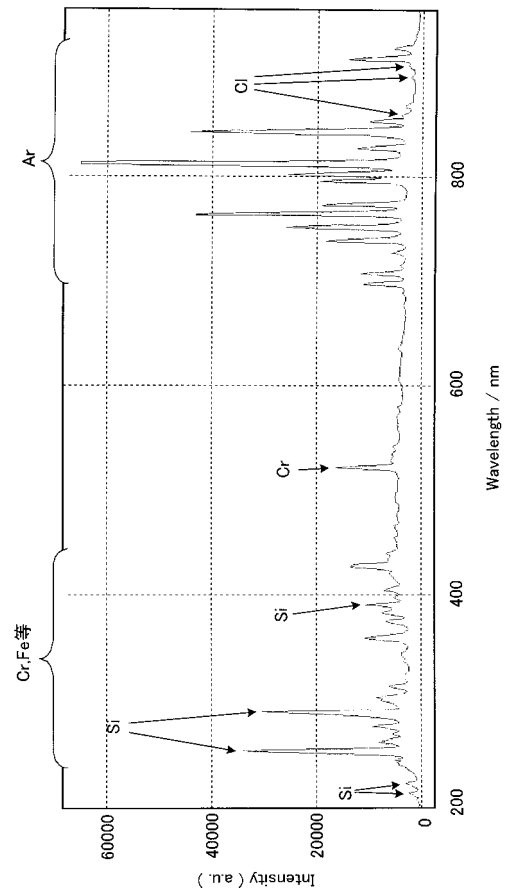
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4K030 AA02 AA03 AA06 BA09 BA29 BB03 CA01 CA11 JA06 JA09
JA10 KA14 KA24 LA16