



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106966395 B

(45)授权公告日 2019.11.01

(21)申请号 201610890923.8

(22)申请日 2013.06.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106966395 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(30)优先权数据
2012-134863 2012.06.14 JP

(62)分案原申请数据
201380031327.9 2013.06.13

(73)专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 船崎和则 佐藤一臣 宫尾秀一

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

(51)Int.Cl.
C01B 33/03(2006.01)
C01B 33/035(2006.01)

(56)对比文件
WO 2005010946 A3,2006.09.08,
DE 102007049930 B4,2011.04.28,

审查员 王晓娟

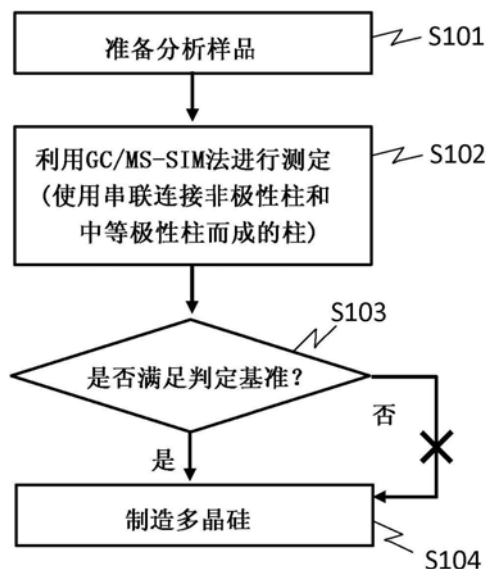
权利要求书1页 说明书8页 附图20页

(54)发明名称

多晶硅

(57)摘要

本发明涉及多晶硅。具体地,本发明提供通过使用含碳杂质的浓度低的原料气体来实现多晶硅的进一步高纯度化的技术。首先,准备三氯硅烷作为样品(S101),利用GC/MS-SIM法分析其含碳杂质质量(S102)。基于分析结果判定合格与否(S103),判定为合格品的情况下(S103:是),将其作为基于CVD法的高纯度多晶硅的制造用原料(104)。另一方面,判定为不合格品的情况下(S103:否),则不作为多晶硅的制造用原料。基于GC/MS-SIM法的杂质分析如果使用串联连接非极性柱和中等极性柱而得到的柱作为分离柱,则能够同时进行氯硅烷类与烃类的分离以及氯硅烷类与甲基硅烷类的分离。



1. 一种多晶硅,其是使用以三氯硅烷作为主成分的氯硅烷类通过CVD法制造的多晶硅,其中

晶体中的碳浓度为0.048ppma以下,

所述氯硅烷类包含含有甲基二氯硅烷的甲基硅烷类和包含异戊烷的烃类作为杂质,所述甲基硅烷类为0.01ppmw以下且所述烃类为0.05ppmw以下,且

所述甲基硅烷类的浓度与所述烃类的浓度是通过基于GC/MS-SIM法进行的所述氯硅烷类中的杂质测定而得到的值,所述GC/MS-SIM法使用串联连接非极性柱和中等极性柱而得到的柱作为分离柱进行成分的分离。

多晶硅

[0001] 本申请是申请日为2013年6月13日、申请号为201380031327.9、发明名称为“高纯度多晶硅的制造方法”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及高纯度多晶硅的制造技术,更详细而言,涉及通过使用含碳杂质的浓度低的原料气体来实现多晶硅的高纯度化的技术。

背景技术

[0003] 半导体等级的高纯度多晶硅通常是在氢存在下将以三氯硅烷作为主成分的氯硅烷类气体作为原料通过被称为“西门子(Siemens)法”的CVD法(例如参见专利文献1:日本特开昭56-73617号公报)来制造。

[0004] 通常,用于制造多晶硅的氯硅烷类是通过冶金级硅与氯化氢的反应(例如参见专利文献2:日本特开平2-208217号公报,专利文献3:日本特开平9-169514号公报)、利用四氯硅烷的氢进行还原(例如参见专利文献4:日本特开昭60-36318号公报,专利文献5:日本特开平10-29813号公报)来合成。

[0005] 但是,对于所合成的氯硅烷类而言,由于含有来源于用作原料的冶金级硅等的杂质,因此在经过用于高纯度化的化学处理(例如参见专利文献6:日本特开2009-62213号公报)、高精度蒸馏之后,作为用于制造多晶硅的原料。

[0006] 这样的高纯度化(即除去杂质)尤其对于半导体等级的多晶硅而言极其重要。其原因是因为,在所含杂质为在硅晶体中成为供体的磷、砷,或者为成为受体的硼、铝的情况下,即使这些杂质含量为微量,但如果被引入多晶硅中则对其电学特性(电阻率)会带来显著影响。因此,原料氯硅烷类中所含有的供体杂质、受体杂质通过各种方法来除去(例如专利文献6那样的化学处理)。

[0007] 另外,在硅晶体中,碳杂质在带隙内形成杂质能级从而以捕获载流子的方式发挥作用、或者在晶体内加速形成氧的析出核从而在半导体器件的制造工艺中诱发晶体缺陷等。因此,对于半导体等级的多晶硅,碳杂质的含量也成为问题。

[0008] 作为在多晶硅中混入有碳杂质的原因之一,被认为是在三氯硅烷制造中所生成的、在三氯硅烷或氢中混入的烷基氯硅烷类、烃类等含碳杂质。在制造三氯硅烷时,这些含碳杂质以重量比率计有时会混入约几十ppm。

[0009] 尤其是,作为甲基氯硅烷类的主成分的甲基二氯硅烷,由于其沸点(41℃)与作为蒸馏纯化对象的三氯硅烷的沸点(32℃)接近,因此难以除去该物质。因此,对于除去甲基二氯硅烷的方法提出了多种方案(例如专利文献7~9)。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开昭56-73617号公报

[0013] 专利文献2:日本特开平2-208217号公报

- [0014] 专利文献3:日本特开平9-169514号公报
- [0015] 专利文献4:日本特开昭60-36318号公报
- [0016] 专利文献5:日本特开平10-29813号公报
- [0017] 专利文献6:日本特开2009-62213号公报
- [0018] 专利文献7:日本特开2004-149351号公报
- [0019] 专利文献8:日本特开2011-184255号公报
- [0020] 专利文献9:日本特开2009-62212号公报
- [0021] 专利文献10:日本特开平11-49509号公报
- [0022] 非专利文献
- [0023] 非专利文献11:用于开发GC/MS选择离子监测采集及定量方法的新途径(New Approaches to the Development of GC/MS Selected Ion Monitoring Acquisition and Quantitation Methods) Nov.14,2001,5988-4188EN安捷伦科技公司(Agilent Technologies) (技术资料)

发明内容

[0024] 发明所要解决的问题

[0025] 根据日本特开平11-49509号公报(专利文献10),在碳杂质以甲基氯硅烷类的形态被带入多晶硅的生成反应体系中的情况下,碳杂质被直接引入多晶硅中的概率虽然并非很高,但容易以甲烷的方式存储在反应体系中,其结果有可能会降低多晶硅的品质。

[0026] 因此,为了制造高纯度的多晶硅,需要尽量减少作为原料而供给的氯硅烷类中的碳杂质的含量。

[0027] 为此,需要预先测定氯硅烷类中的碳杂质的含量,在用于此的分析中,过去以来标准性地使用GC-FID法(气相色谱/氢离子化检测器)。

[0028] GC-FID法尤其被标准性地用作用于分析作为三氯硅烷中主要碳杂质的甲基二氯硅烷的高灵敏度分析方法,其检测限对于一般有机物而言约为0.1ppmw,对于甲基硅烷类而言约为0.1ppmw。

[0029] 另外,FID检测器(氢离子化检测器)为了检测成分使用基于氢氧气体的燃烧,因此存在如下问题:在检测器部分中生成SiO₂而使得检测灵敏度不稳定,难以继续使用。

[0030] 进而,为了防止SiO₂的大量产生,存在有如下方法:分离出作为主成分的二氯硅烷后,对载气进行利用旋转阀的切换,在FID检测器中不导入成分。但这种情况下,由于在利用旋转阀切换时的振动会导致基线产生变动、或者有时对成分峰的色谱形状带来影响,还存在使得高精度的微量的定量分析变得困难这样的问题。

[0031] 除了上述问题以外,利用GC-FID法进行三氯硅烷中的杂质分析的情况下,尚不存在能够同时进行氯硅烷类与烃类的分离以及氯硅烷类与甲基硅烷类的分离的柱。因此,需要根据各自的分离条件进行分析,因而还存在需要将分析作业分成两次来进行的问题。

[0032] 由此,对于半导体等级的多晶硅而言要求进一步高纯度化,但实际情况是现有的方法不能完全应对上述要求。

[0033] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其目的在于提供通过使用含碳杂质的浓度低的原料气体来实现多晶硅的进一步高纯度化的技术。

[0034] 用于解决问题的方法

[0035] 为了解决上述课题,本发明涉及的高纯度多晶硅的制造方法是使用氯硅烷类通过CVD法来制造高纯度多晶硅的方法,其特征在于,通过GC/MS-SIM法对包含甲基二氯硅烷和异戊烷的含碳杂质质量进行分析来判定合格与否,基于以目标多晶硅的碳含量的允许值为基准而设定的含碳杂质质量允许值来设定判定基准,将满足被设定为判定基准的条件的三氯硅烷用作上述氯硅烷类。

[0036] 更简便而言,成为基于上述GC/MS-SIM法的分析对象的上述含碳杂质为甲基二氯硅烷和异戊烷。

[0037] 另外,优选的是,上述判定基准为:作为上述含碳杂质的甲基硅烷类为0.01ppmw以下、并且烃类为0.05ppmw以下。

[0038] 此外,优选的是,基于上述GC/MS-SIM法的杂质分析使用串联连接非极性柱和中等极性柱而得到的柱作为分离柱进行成分的分。

[0039] 发明效果

[0040] 根据本发明涉及的多晶硅的制造方法,将含碳杂质质量高于判定基准的氯硅烷类从原料中排除在外,因此能够实现多晶硅的进一步高纯度化。

[0041] 另外,通过使用串联连接非极性柱和中等极性柱而得到的柱作为分离柱,由此能够同时进行基于GC/MS-SIM法的氯硅烷类与烃类的分离以及氯硅烷类与甲基硅烷类的分离。

附图说明

[0042] 图1为样品A的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数43的测量图)。

[0043] 图2为样品A的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数93的测量图)。

[0044] 图3为样品A的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数113的测量图)。

[0045] 图4为样品B的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数43的测量图)。

[0046] 图5为样品B的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数93的测量图)。

[0047] 图6为样品B的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数93的测量图)。

[0048] 图7为样品B的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数113的测量图)。

[0049] 图8为样品B的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数113的测量图)。

[0050] 图9为样品B的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数113的测量图)。

[0051] 图10为样品1的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数43)。

[0052] 图11为样品1的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数93)。

[0053] 图12为样品1的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数113)。

[0054] 图13为样品2的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数43)。

[0055] 图14为样品2的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数93)。

[0056] 图15为样品2的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数113)。

[0057] 图16为样品3的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数43)。

[0058] 图17为样品3的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数93)。

[0059] 图18为样品3的GC/MS-SIM分析中得到的图(质量数113)。

[0060] 图19为样品2的GC-FID分析中得到的图。

[0061] 图20为本发明涉及的多晶硅的制造方法的流程图。

具体实施方式

[0062] 以下,参照附图对本发明涉及的多晶硅的制造方法具体地进行说明。

[0063] 如上所述,关于通过氯硅烷类的蒸馏分离以高纯度合成三氯硅烷的方法已经提出了多种方案并也已经实现工业化。氯硅烷类例如可以通过基于冶金级硅与氯化氢的直接法而得到(参见专利文献2、3)。另外,以利用直接法得到氯硅烷类时的副产物四氯硅烷、三氯硅烷为原料制造多晶硅时,从此时的废气中可以得到四氯硅烷,但也可以在冶金级硅的存在下使该四氯硅烷与氢反应而发生还原的方法来得到氯硅烷类(参见专利文献4、5)。

[0064] 并且,若在对氯硅烷类进行蒸馏分离得到三氯硅烷馏分后,通过化学处理(参见专利文献6)等进行磷、硼等成为供体或受体的杂质的除去,并进一步进行精密蒸馏,则可以得到高纯度的三氯硅烷。

[0065] 在所得到的三氯硅烷中的杂质测定中通常使用GC-FID法,但只要三氯硅烷的纯化工艺合适,则杂质的含量在GC-FID法的检测下限以下,具体而言,对于一般有机物而言为0.1ppmw以下,对于甲基硅烷类而言为0.1ppmw以下。

[0066] 但是,利用GC-FID法无法检测到这以下的含量的杂质,因此在实现多晶硅的进一步高纯度化方面会成为障碍。

[0067] 因此,本发明人针对以高灵敏度对三氯硅烷中的含碳杂质进行检测的方法进行了研究,结果得出如下见解从而完成了本发明:如果使用GC/MS-SIM法,则与GC-FID法相比可以将上述含碳杂质的检测灵敏度提高约10倍。在此,GC/MS为气相色谱质谱仪的意思,SIM为选择离子监测的意思。

[0068] 使用GC/MS-SIM法时,三氯硅烷中的含碳杂质的检测下限对于甲基硅烷类而言为0.01ppmw、对于一般含碳化合物而言为0.05ppmw,与GC-FID法相比能够以约10倍灵敏度进行分析。即,通过利用GC/MS-SIM法进行三氯硅烷中的含碳杂质分析,则能够实现以保证甲基硅烷类为0.01ppmw以下、一般含碳化合物(烃类)为0.05ppmw以下的三氯硅烷为原料进行的多晶硅的制造。

[0069] 这是因为,根据本发明人的研究实际结果可知:上述含碳杂质以碳的形式转移至所制造的多晶硅中的比率、即转移率约为1%~10%的范围。

[0070] 该范围之内,即使在最大量发生转移的环境下进行多晶硅的制造的情况下,在以进行高度纯化时仍有可能混入的甲基二氯硅烷量为0.01ppmw以下、异戊烷为0.05ppmw的判定基准选择用于原料的三氯硅烷的情况下,以各自总量的10%的碳发生转移来计算,所合成的多晶硅中的碳浓度为0.048ppma以下。

[0071] 即,如果使用该基准,则可以得到低于目前测定单晶硅中的C浓度时具有最高灵敏度的极低温FT-IR法中的定量下限值0.05ppma的高纯度多晶硅。

[0072] 在此,对于上述碳浓度“0.048ppma”的依据预先进行说明:在三氯硅烷中的异戊烷为0.05ppmw的情况下,其碳量为 $0.05 \times (12 \times 5) / 72 = 0.042$ ppmw,三氯硅烷中的碳量为C(ppma) = $(0.042 \times 135.45) / 12.0 = 0.47$ 。

[0073] 在此,上述135.45为三氯硅烷的分子量,12.0为C的原子量。

[0074] 同样,在三氯硅烷中的 $\text{CH}_3\text{-SiH-Cl}_2$ 为0.01ppmw的情况下,其碳量为 $0.01 \times (12 \times$

1)/114=0.0011ppmw,三氯硅烷中的碳量为 $C(\text{ppma}) = (0.0011 \times 135.45) / 12.0 = 0.012$ 。

[0075] 此外,根据本发明人的研究实际结果,实际转移率为1%~10%,以最大值10%计算时,转移至所合成的多晶硅中(引入)的碳的量为 $0.047+0.0012=0.048\text{ppma}$ 。

[0076] 即,本发明涉及的高纯度多晶硅的制造方法是使用氯硅烷类通过CVD法制造高纯度多晶硅的方法,利用GC/MS-SIM法来分析含碳杂质质量从而判定合格与否,使用满足作为判定基准的条件的三氯硅烷作为原料。

[0077] 出于上述原因,判定基准对于作为含碳杂质的甲基硅烷类而言为0.01ppmw以下、对于烃类而言为0.05ppmw以下。

[0078] 关于利用GC/MS-SIM法进行的定量分析的方法,在非专利文献1等中有介绍,但用于本发明中的三氯硅烷中的含碳杂质分析的条件例如如下所述。

[0079] 气相色谱条件可以直接应用通常的氯硅烷类的分析条件,作为载气,例如可以使用氢、氦、氮等。

[0080] 作为分离柱,对于甲基硅烷类优选中等极性的毛细管柱,对于烃类优选非极性的毛细管柱。在本发明的优选方式中,将非极性柱和中等极性柱串联连接而使用。通过使用这种分离柱,能够同时进行基于GC/MS-SIM法的氯硅烷类与烃类的分离以及氯硅烷类与甲基硅烷类的分离。

[0081] 对于非极性柱、中等极性柱没有特别限制,可以合适地选择使用公知的柱,例如为安捷伦科技公司、Varian公司、Supelco公司、Restek公司、GL SCIENCES公司的产品等。

[0082] 作为市售的非极性毛细管柱,可以合适地使用DB-1、DB-5、VF-1、VF-5、SPB-1、SPB-5、Rtx-1、Rtx-5、TC-1、TC-5等。

[0083] 另外,作为市售的中等极性毛细管柱,可以合适地使用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。

[0084] 进行分离时的柱箱温度设定为约20~150℃的范围,在该温度范围内编制升温程序可以得到良好的分离。

[0085] 作为用于MS的离子化方法可以采用电子轰击离子化法(EI),例如可对气体分子给予70eV的电子射线轰击从而形成一价正离子等。这种情况下,可以设定为如下基准:离子化电流约为34~35 μA 、离子化腔室温度为200~250℃、传输线温度为200~250℃、检测器电压为1000~2000V。

[0086] 另外,当将SIM中的监测离子(m/z)按照检测顺序设定为:异戊烷($m/z=43$ 、 $m/z=57$ 、 $m/z=72$)、正戊烷($m/z=43$ 、 $m/z=57$ 、 $m/z=72$)、四甲基硅烷($m/z=43$ 、 $m/z=45$ 、 $m/z=73$)、二甲基氯硅烷($m/z=59$ 、 $m/z=79$ 、 $m/z=93$)、作为主要杂质的甲基二氯硅烷($m/z=79$ 、 $m/z=99$ 、 $m/z=113$)、三甲基氯硅烷($m/z=65$ 、 $m/z=73$ 、 $m/z=93$)、甲基三氯硅烷($m/z=148$ 、 $m/z=113$ 、 $m/z=133$)、二甲基二氯硅烷($m/z=128$ 、 $m/z=93$ 、 $m/z=113$),并将循环时间设定为4.0~5.0循环/秒时,可以得到高精度的分析结果。

[0087] 本发明中,以三氯硅烷作为原料,通过CVD法、更具体而言通过西门子法制造高纯度多晶硅时,预先利用GC/MS-SIM法分析三氯硅烷中的含碳杂质质量,将满足作为判定基准的条件的物质判定为合格品,以该合格品作为原料。

[0088] 基于西门子法的多晶硅的制造方法被广泛熟知,例如如下进行。

[0089] 首先,在CVD反应装置中,设置作为多晶硅的晶种的硅芯线,为了对其加热而进行通电。进一步,在将硅芯线的表面温度保持于900~1200°C的状态下,将利用GC/MS-SIM法判定为合格品的三氯硅烷和作为载气的氢一起供给。三氯硅烷在硅芯线上分解,在硅芯线上生长出多晶硅。

[0090] 此时,未反应的三氯硅烷、四氯硅烷等氯硅烷类以废气的方式与氢一起被排出,氢和三氯硅烷被回收并再利用。另外,四氯硅烷等氯硅烷类转换为三氯硅烷并再利用(参见专利文献4、5)。

[0091] 根据本发明,通过使用GC/MS-SIM法,与以往的使用GC-FID法的情况相比,能够将含碳杂质的检测灵敏度提高约10倍,因此容易实现作为多晶硅制造原料的三氯硅烷的高纯度化,其结果是可实现多晶硅的进一步高纯度化。

[0092] 实施例

[0093] 以下,通过实施例对本发明具体地进行说明。

[0094] [氯硅烷类的检测峰的确证]

[0095] 对高度纯化后的三氯硅烷制备出含有各2ppmw的设想杂质的三氯硅烷GC分析用样品A,按照下述条件进行分析。

[0096] GC条件:

[0097] 载气:He (1ml/分钟)

[0098] 柱:在安捷伦科技公司制造的DB-1的出口侧进一步串联连接Varian公司制造的VF-200并使用

[0099] 进样:分流(0.6 μ L)、23.4psi、150°C

[0100] 柱箱温度:20~150°C(以10°C/分钟升温,在150°C维持温度)

[0101] GC/MS-SIM检测条件:

[0102] 离子化能:70eV

[0103] 离子化电流:34 μ A

[0104] 离子源温度:230°C

[0105] 传输线温度:230°C

[0106] 检测器电压:1000~2000V

[0107] 监测离子:异戊烷、正戊烷、四甲基硅烷、二甲基一氯硅烷、三甲基一氯硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷

[0108] 循环时间:4.3循环/秒

[0109] 结果:

[0110] 图1~3中示出在上述GC/MS-SIM分析中得到的图。图1为质量数43的测量图、图2为质量数93的测量图、图3为质量数113的测量图。通过与预先利用GC-FID法得到的气相色谱的图进行比较,确认到在GC/MS-SIM法中通过测量质量数43可以检测来源于三甲基硅烷、异戊烷、正戊烷的峰,通过测量质量数93可以检测来源于二甲基一氯硅烷、三甲基一氯硅烷的峰,通过测量质量数113可以检测来源于一甲基二氯硅烷、一甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷的峰。

[0111] [三氯硅烷中的含碳杂质的检测限的确证]

[0112] 对高度纯化后的三氯硅烷制备出含有各0.1ppmw的设想杂质的三氯硅烷GC分析用

样品B,以与上述同样的条件进行分析。

[0113] 图4~9中示出在GC/MS-SIM分析中得到的图。图4为质量数43的测量图、图5和图6为质量数93的测量图、图7~9为质量数113的测量图。根据这些图,求出基线噪声的宽度、峰的丰度高度,从而求出测定极限。求出各成分的检测限。其结果如下所述。需要说明的是,检测限(SN2)通过下述公式求出。

[0114] $[SN2] = 2 \times (\text{基线噪声宽度mm}) \times (0.1\text{ppmw}/\text{峰的丰度高度mm})$

[0115] 异戊烷: $SN2 = 2(3.5\text{mm}) \times (0.1\text{ppmw}/28\text{mm}) = <0.03\text{ppmw}$

[0116] 正戊烷: $SN2 = 2(3.5\text{mm}) \times (0.1\text{ppmw}/43\text{mm}) = <0.02\text{ppmw}$

[0117] 二甲基一氯硅烷: $SN2 = 2(2.0\text{mm}) \times (0.1\text{ppmw}/26\text{mm}) = <0.02\text{ppmw}$

[0118] 三甲基一氯硅烷: $SN2 = 2(2.0\text{mm}) \times (0.1\text{ppmw}/46\text{mm}) = <0.01\text{ppmw}$

[0119] 一甲基二氯硅烷: $SN2 = 2(1.5\text{mm}) \times (0.1\text{ppmw}/42\text{mm}) = <0.01\text{ppmw}$

[0120] 一甲基三氯硅烷: $SN2 = 2(1.0\text{mm}) \times (0.1\text{ppmw}/50\text{mm}) = <0.01\text{ppmw}$

[0121] 二甲基二氯硅烷: $SN2 = 2(1.5\text{mm}) \times (0.1\text{ppmw}/45\text{mm}) = <0.01\text{ppmw}$

[0122] 这些结果显示,通过使用GC/MS-SIM能够以极高灵敏度分析含碳杂质。

[0123] [GC/MS-SIM法与GC-FID法的比较]

[0124] 准备三种蒸馏精度不同的三氯硅烷的样品(样品1~3),利用GC/MS-SIM法和GC-FID法进行分析并比较杂质引起的峰检测灵敏度。以上述条件进行分析,通过绝对校准曲线法进行各成分的定量。

[0125] 图10~12是样品1在GC/MS-SIM分析中得到的图、图13~15是样品2在GC/MS-SIM分析中得到的图、图16~18是样品3在GC/MS-SIM分析中得到的图。将由这些图得到的定量分析结果汇总在表1中(浓度为ppmw)。

[0126] [表1]

[0127]

	检测法	分析样品	甲基二氯硅烷 浓度	烃浓度
实施例 1	GC/MS-SIM	样品 1	<0.01	0.05
比较例 A1	GC/MS-SIM	样品 2	0.01	0.06
比较例 A2	GC/MS-SIM	样品 3	0.08	0.03
比较例 B1	GC-FID	样品 1	<0.1	<0.5
比较例 B2	GC-FID	样品 2	<0.1	<0.5
比较例 B3	GC-FID	样品 3	<0.1	<0.5

[0128] 需要说明的是,在这些分析中,作为烷基氯硅烷类,仅甲基二氯硅烷作为明显的杂质被检测出。另外,作为烃类,仅异戊烷作为明显的杂质被检测出。

[0129] 利用GC-FID法,对于所有样品,甲基二氯硅烷和烃均未能被检测出,而依据GC/MS-SIM法,除了样品1的甲基二氯硅烷为检测限以下(<0.01ppmw)以外,含碳杂质以高灵敏度被检测出。

[0130] 图19为样品2在GC-FID分析中得到的图。将该图与图13~15的GC/MS-SIM分析中得到的图相比较,可知在GC/MS-SIM中可观测到的峰(甲基二氯硅烷和异戊烷)在GC-FID中无法观测到。

[0131] 图20是本发明涉及的多晶硅的制造方法的流程图,该例是以上述样品1作为原料通过西门子法制造多晶硅时的流程图。

[0132] 首先,准备为三氯硅烷的样品1(S101),利用GC/MS-SIM法分析其含碳杂质量(S102)。基于分析结果判定合格与否(S103),判定为合格品的情况下(S103:是),将其作为基于CVD法的高纯度多晶硅的制造用原料(104)。另一方面,判定为不合格品的情况下(S103:否),则不作为多晶硅的制造用原料。需要说明的是,如上所述,基于GC/MS-SIM法的杂质分析是使用串联连接非极性柱和中等极性柱而得到的柱作为分离柱来进行的。

[0133] 上述判定合格与否的基准设定为作为含碳杂质的甲基硅烷类为0.01ppmw以下、烃类为0.05ppmw以下,因此样品1判定为合格品。因此,使用样品1通过西门子法(参见专利文献1)来制造多晶硅。

[0134] 按照上述工序制造了多晶硅,结果在基于极低温FT-IR法(BRUKER Optics公司,FT-IR,VERTE X80V,使用液氮)的分析中,所得到的多晶硅中的碳浓度为小于0.05ppma的低浓度。

[0135] 产业上的可利用性

[0136] 如以上所说明,根据本发明涉及的多晶硅的制造方法,将含碳杂质量高于判定基准的氯硅烷类从原料中排除在外,因此能够实现多晶硅的进一步高纯度化。

[0137] 另外,还具有如下优点:通过使用串联连接非极性柱和中等极性柱而得到的柱作为分离柱,能够同时进行基于GC/MS-SIM法的氯硅烷类与烃类的分离以及氯硅烷类与甲基硅烷类的分离。

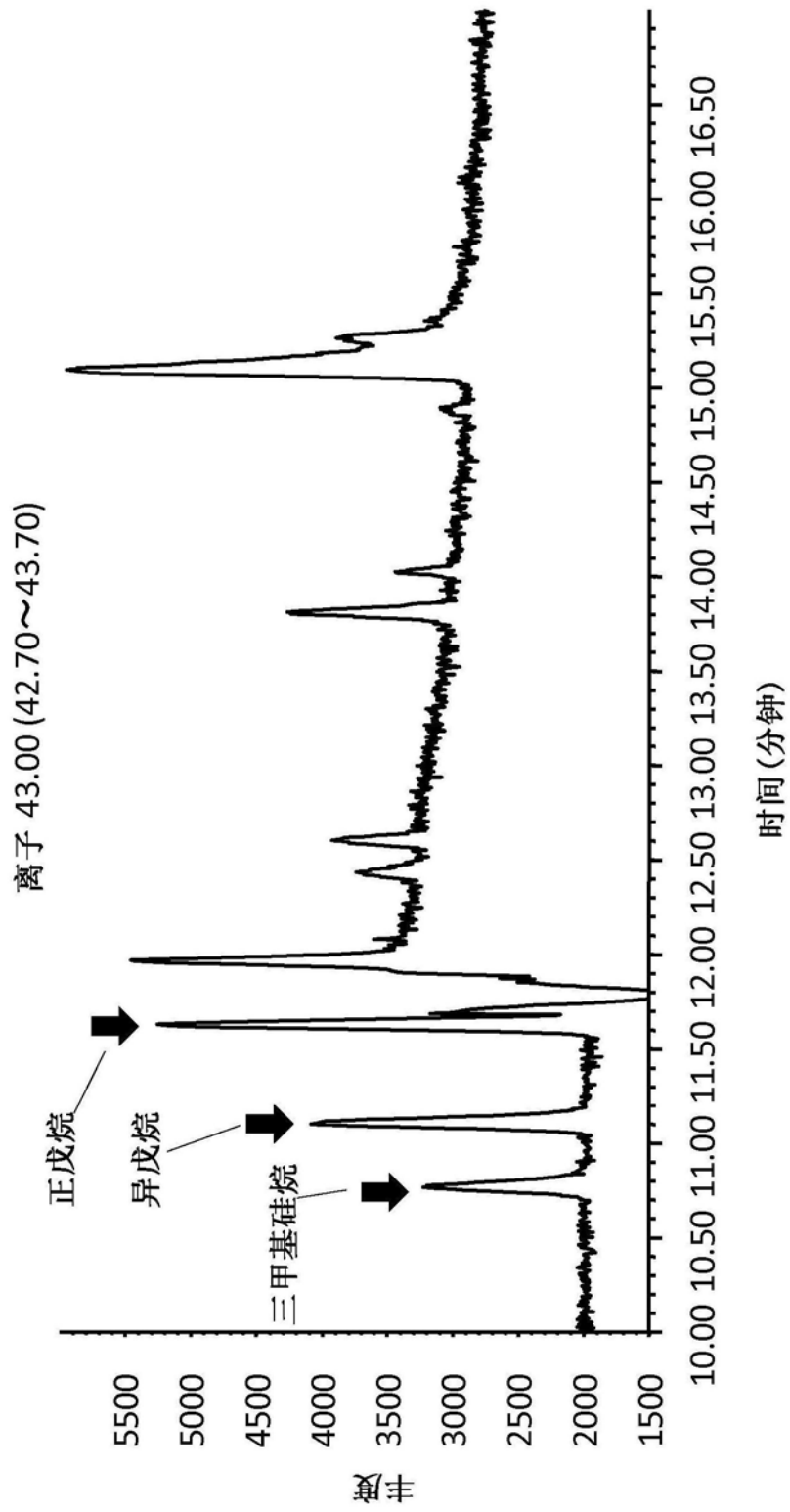


图1

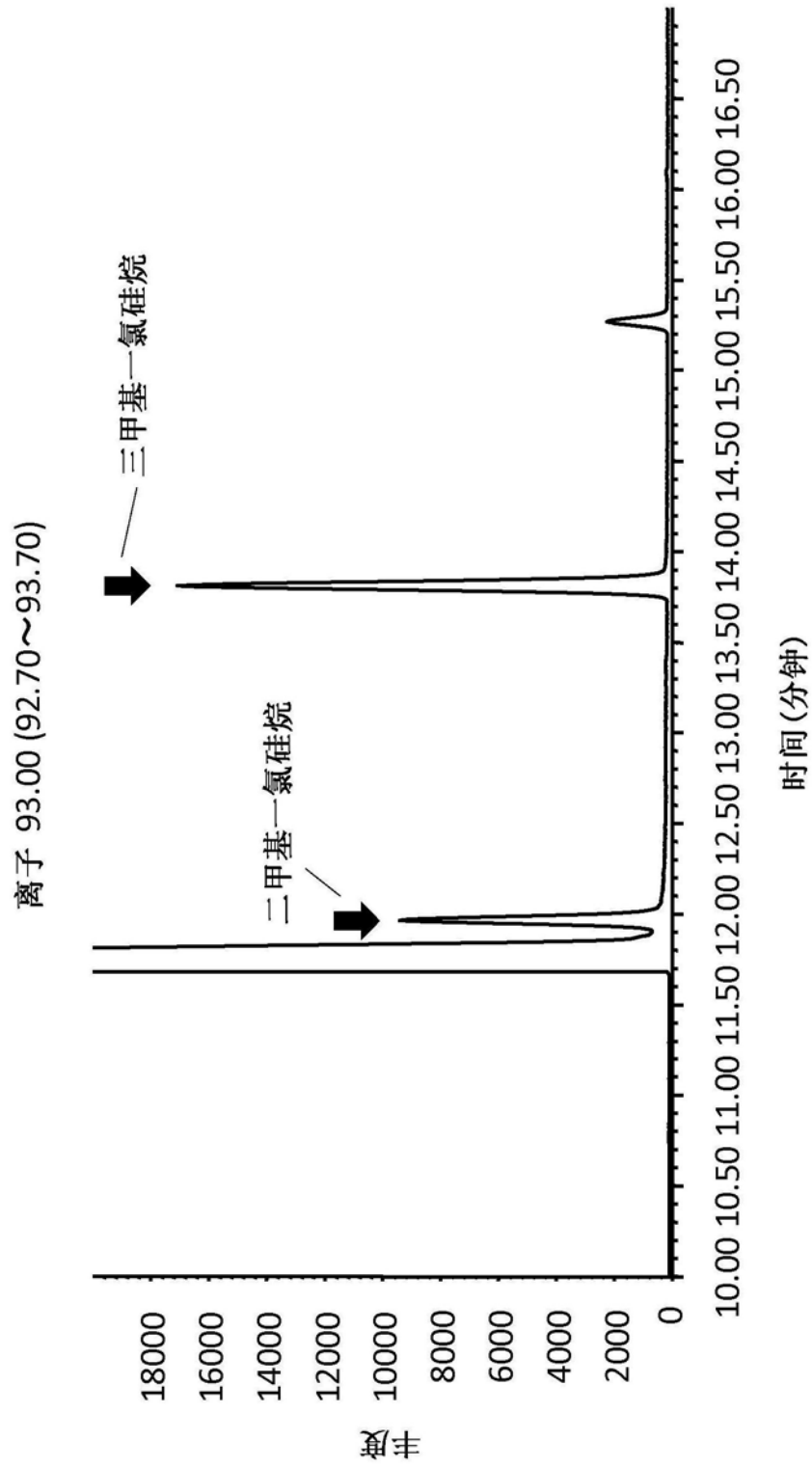


图2

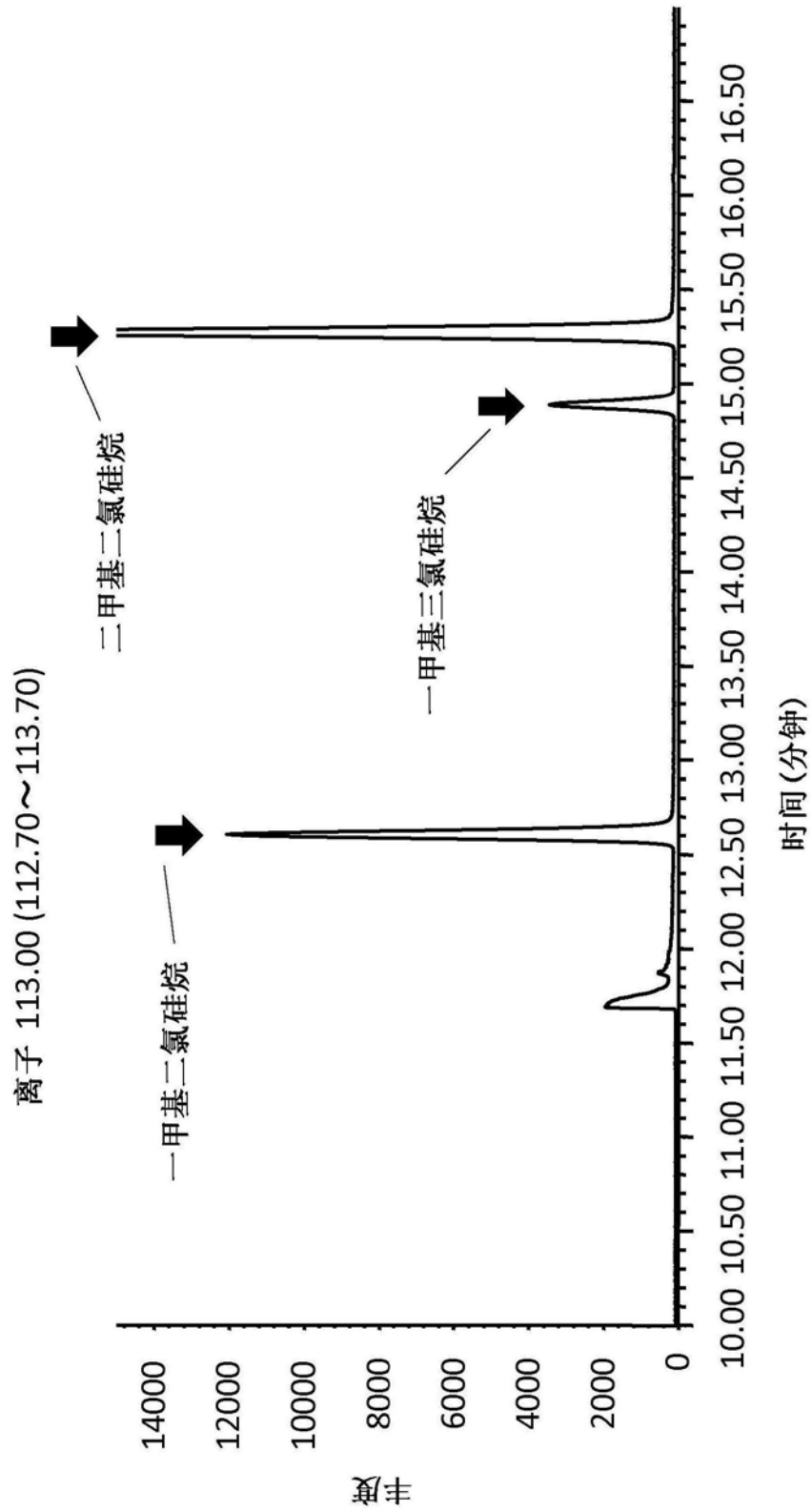


图3

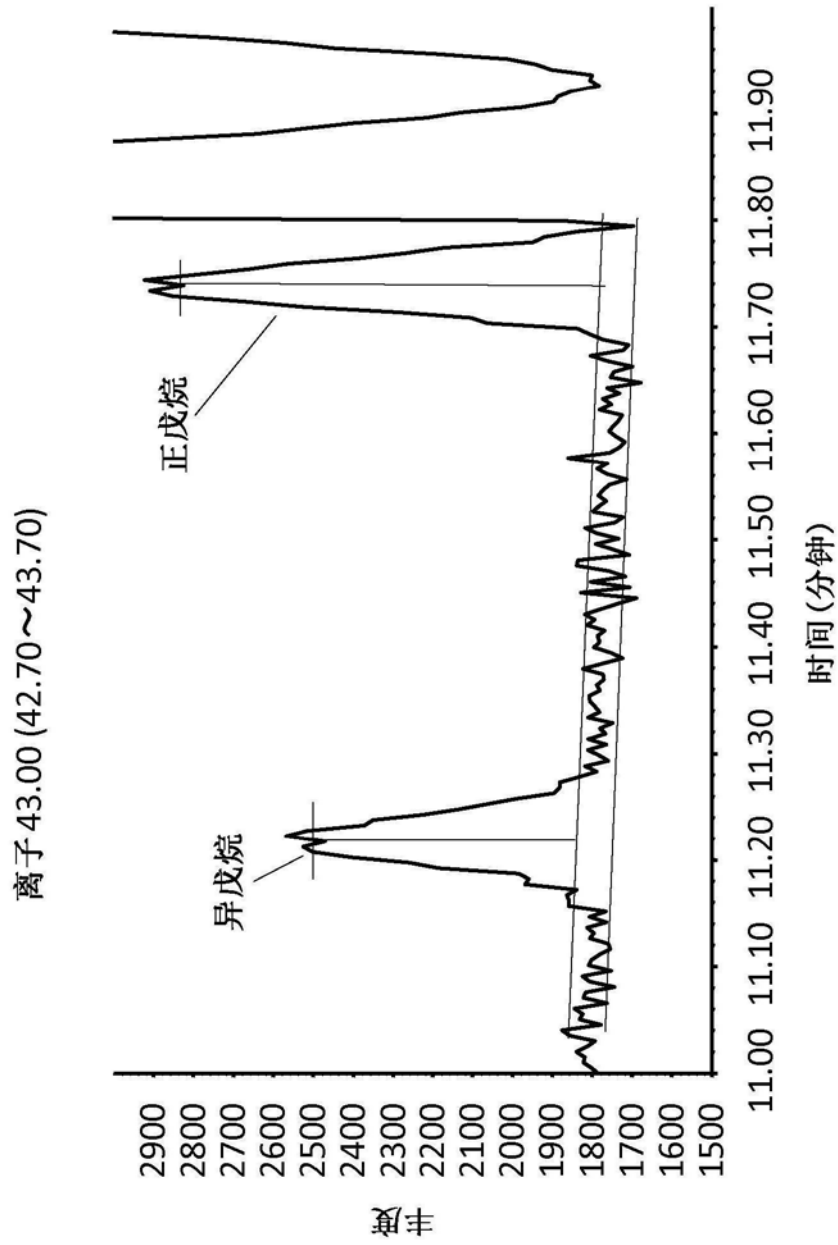


图4

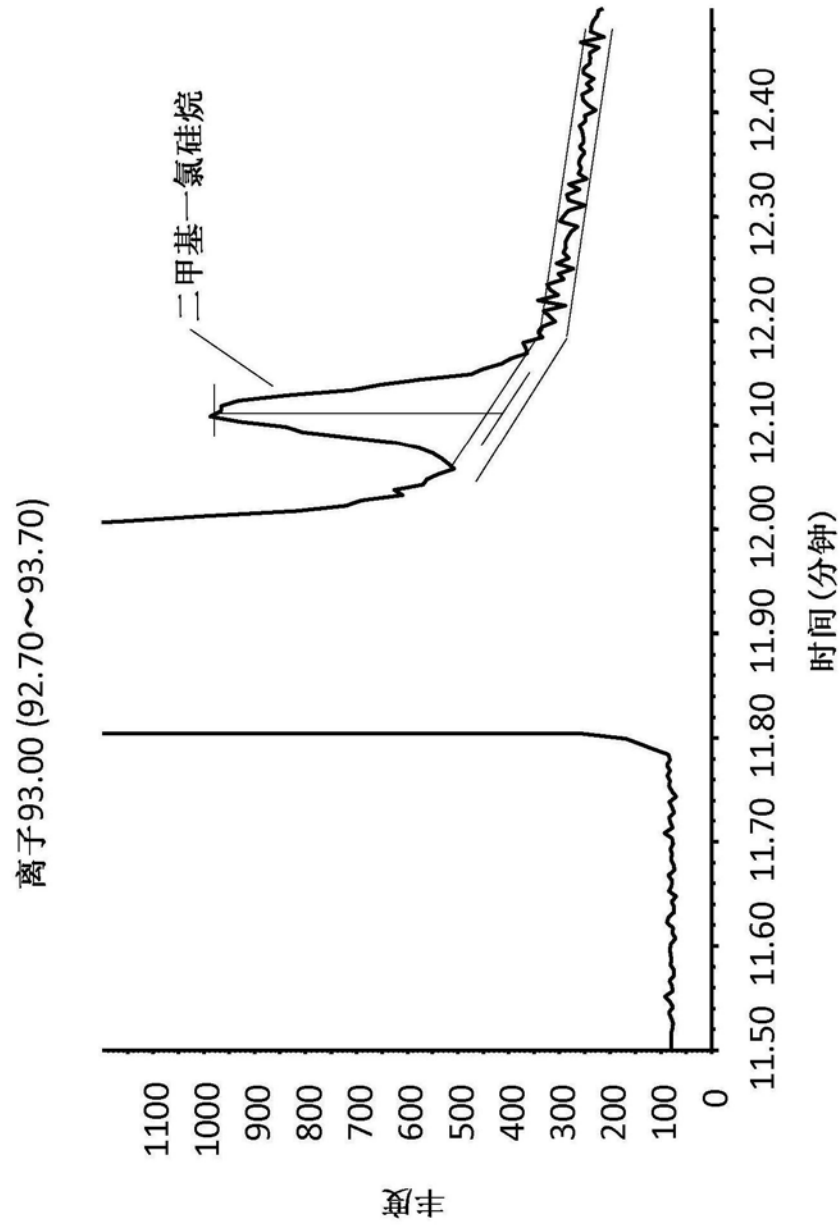


图5

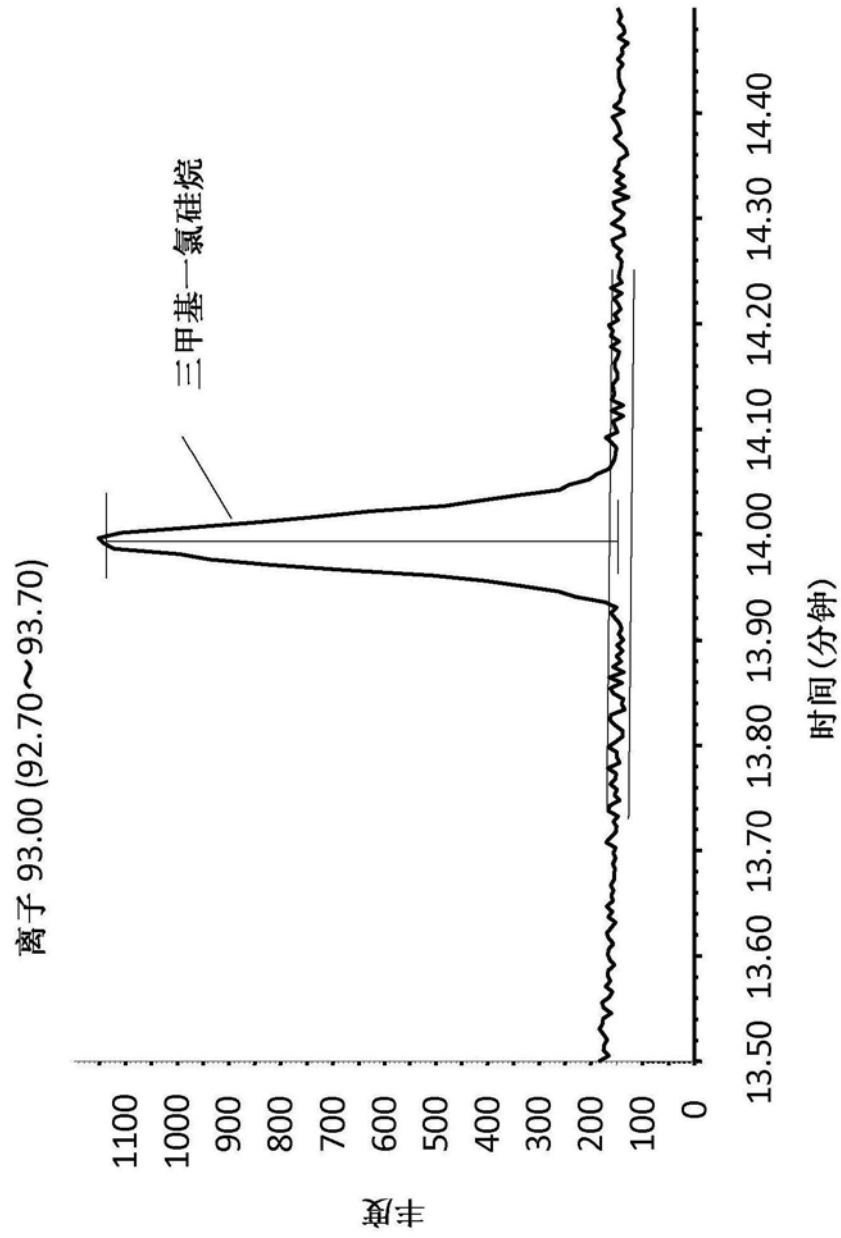


图6

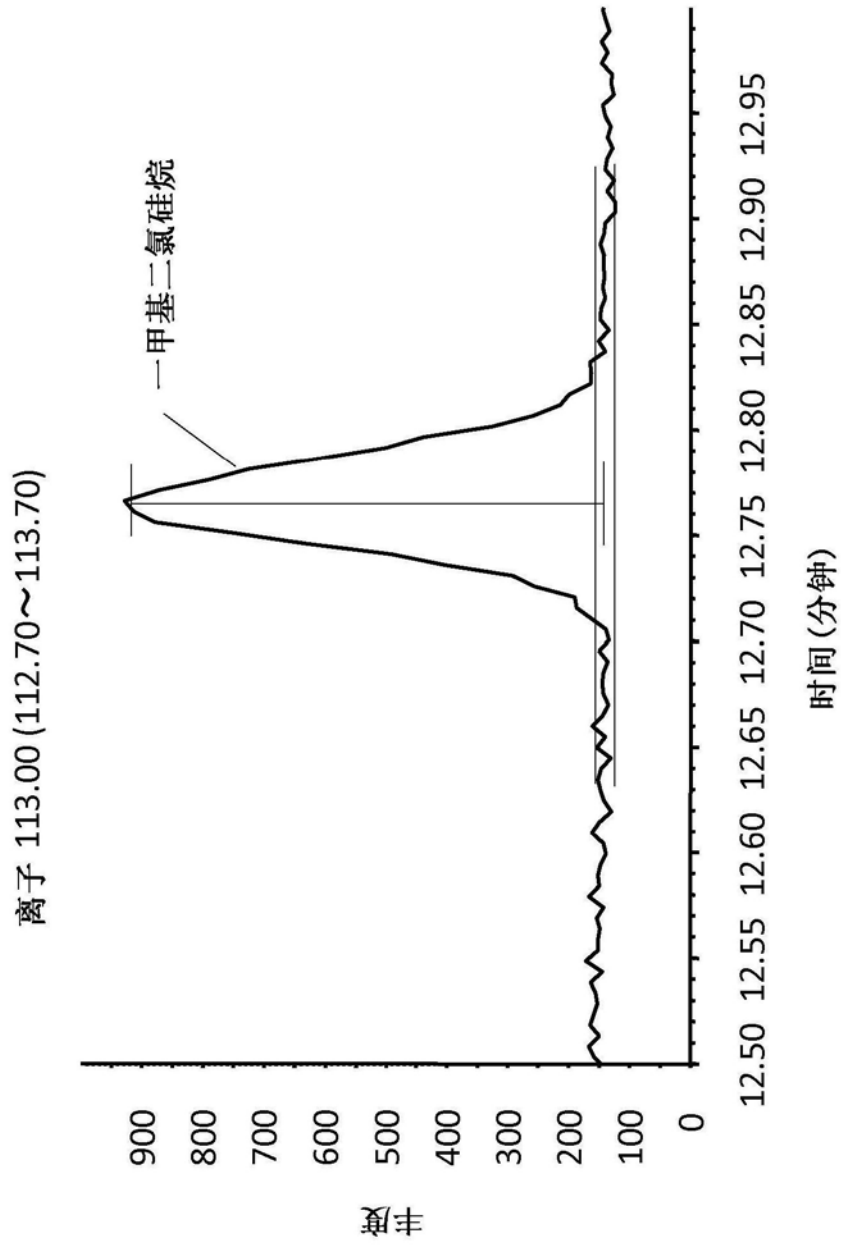


图7

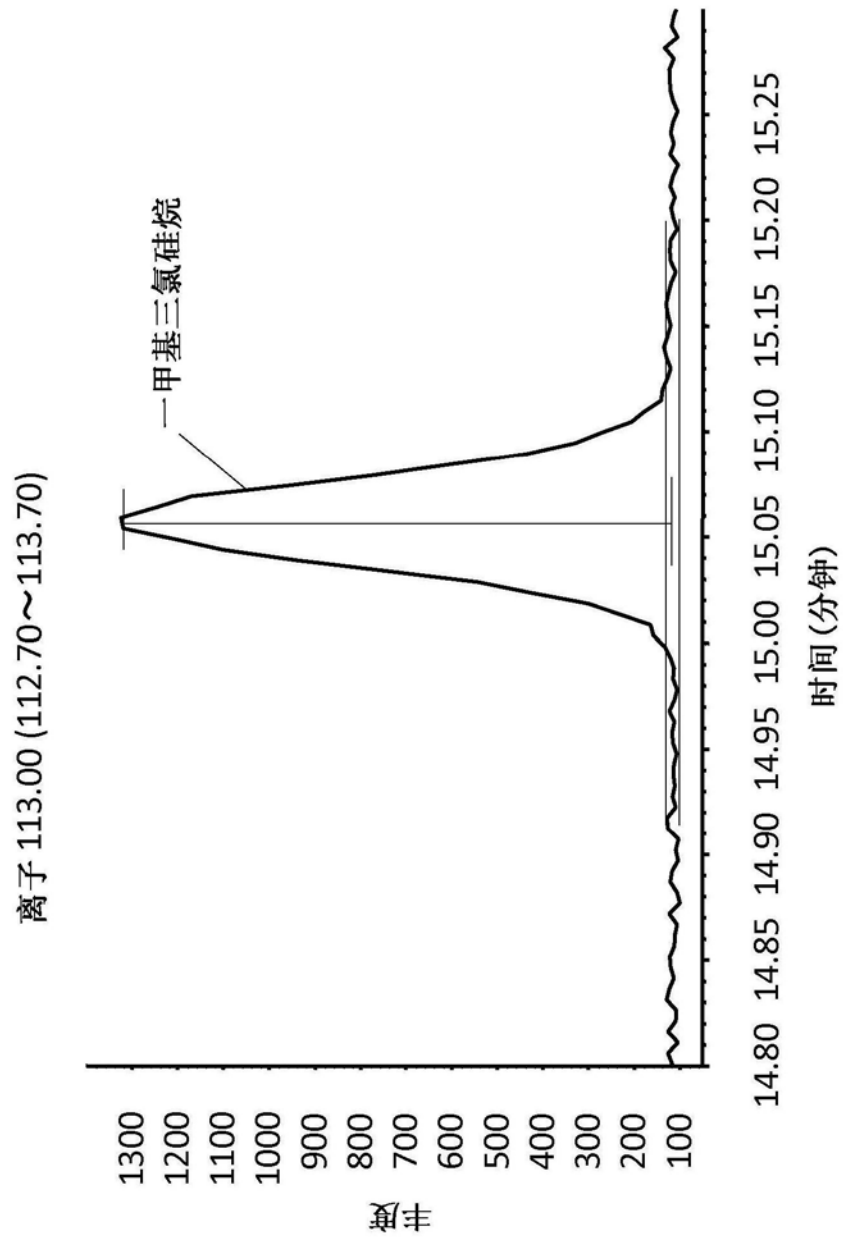


图8

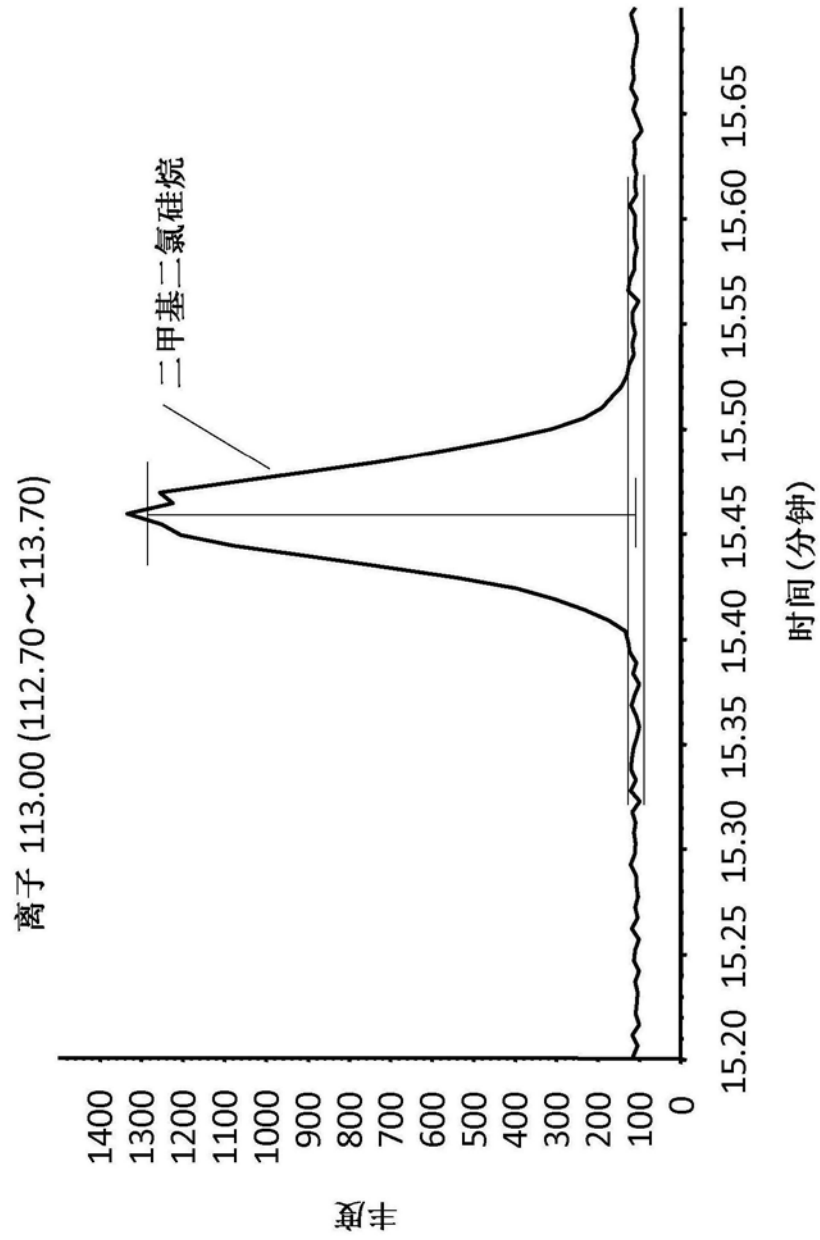


图9

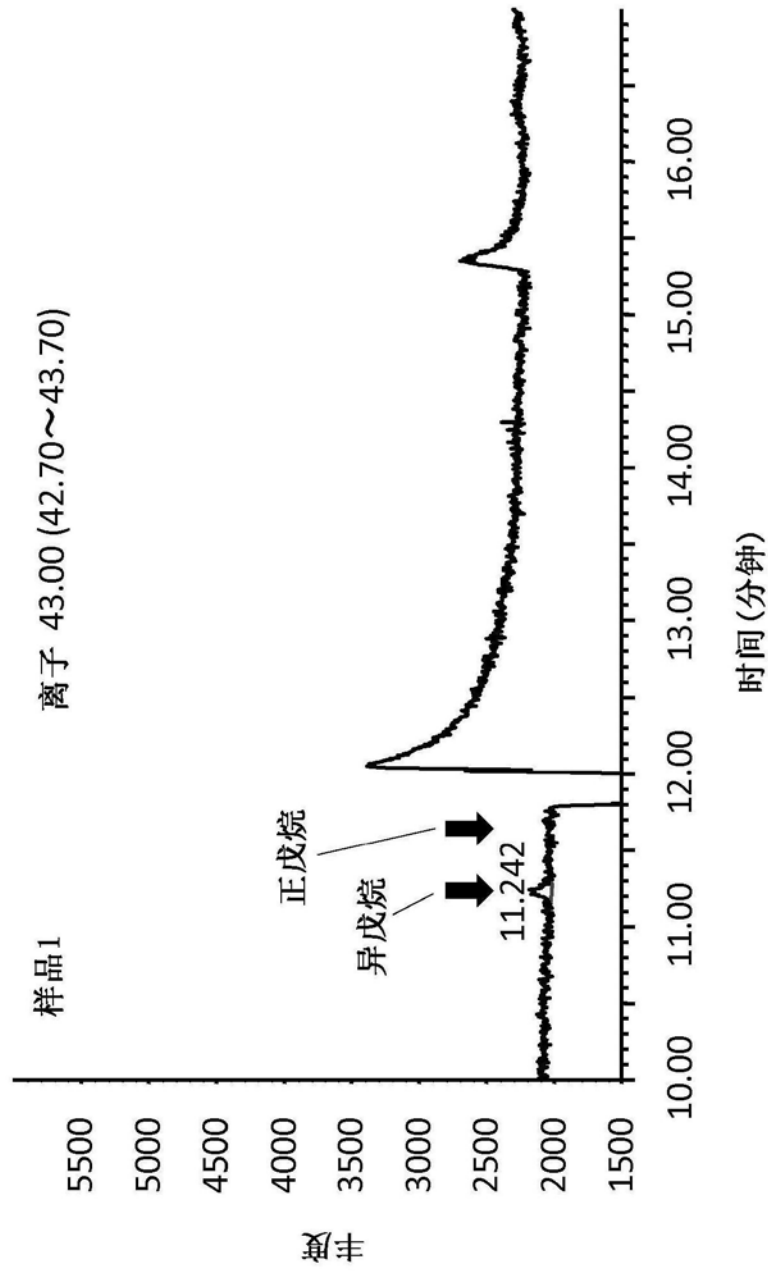


图10

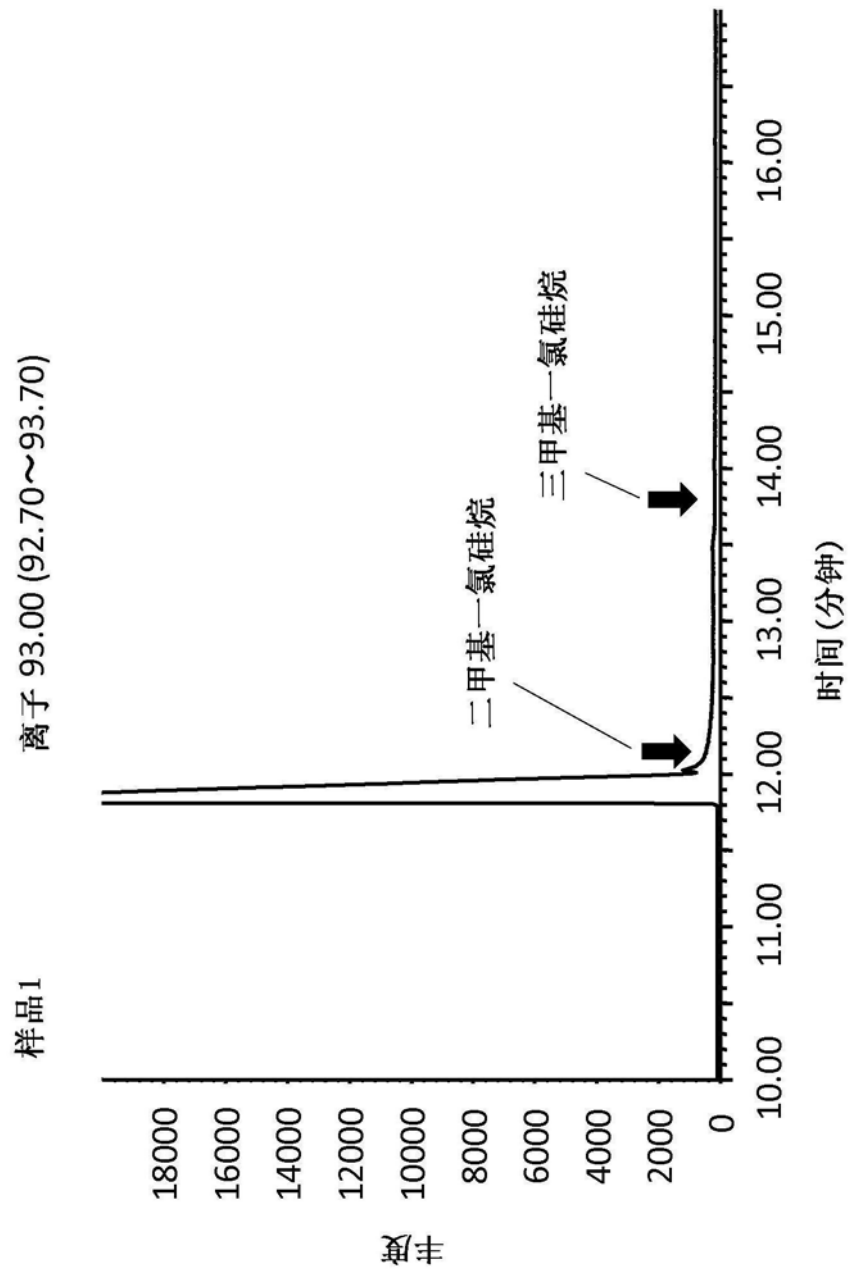


图11

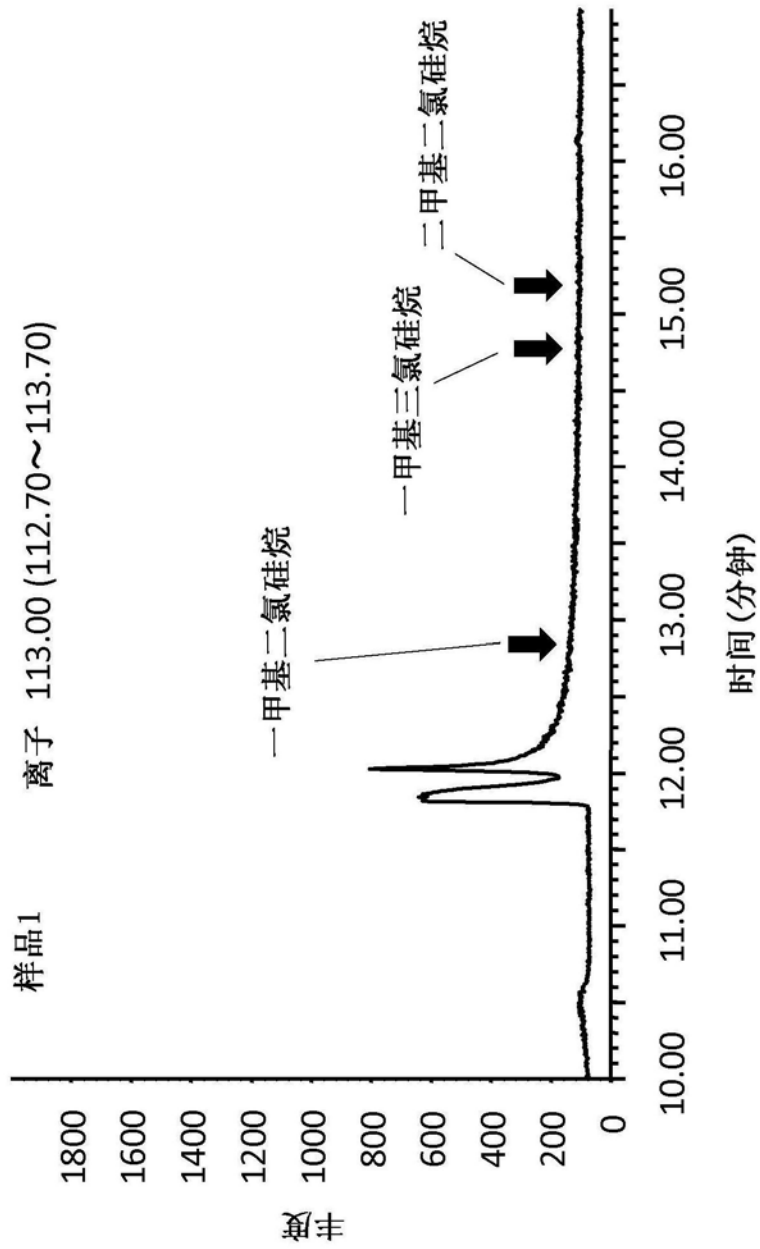


图12

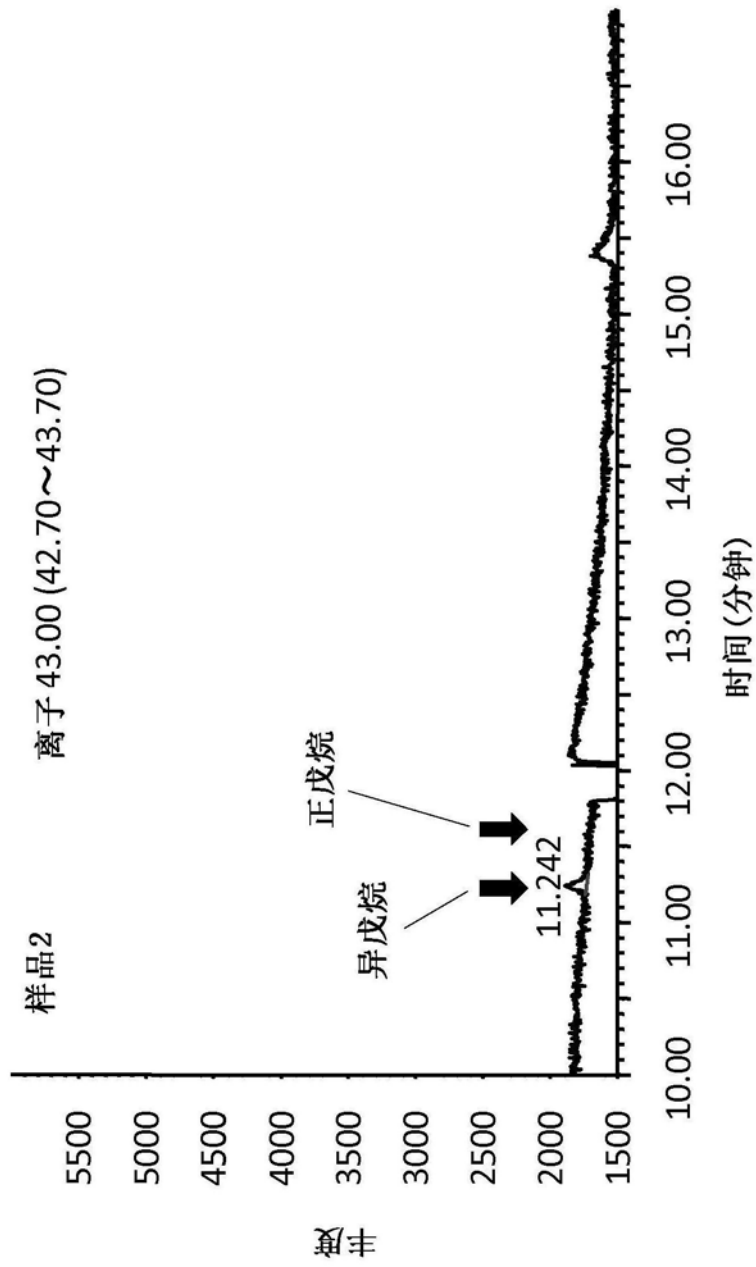


图13

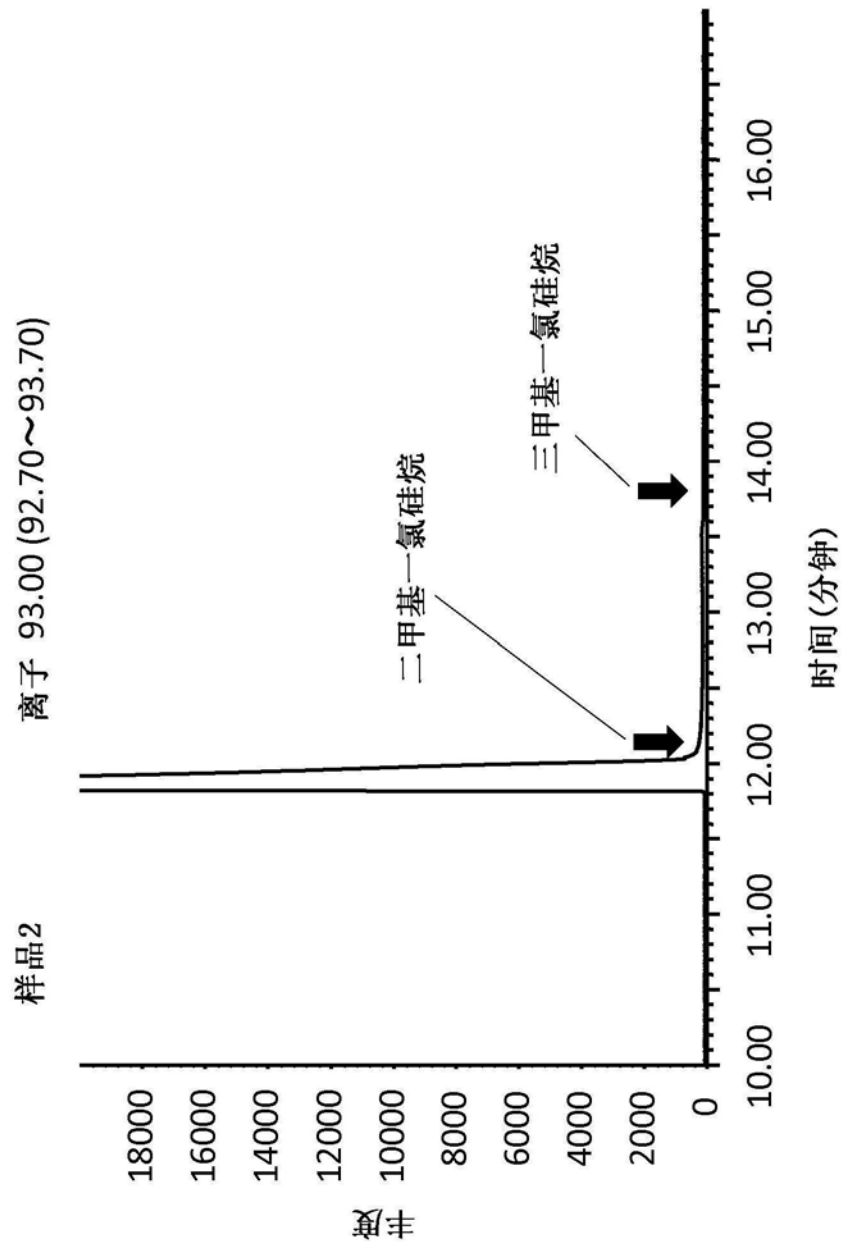


图14

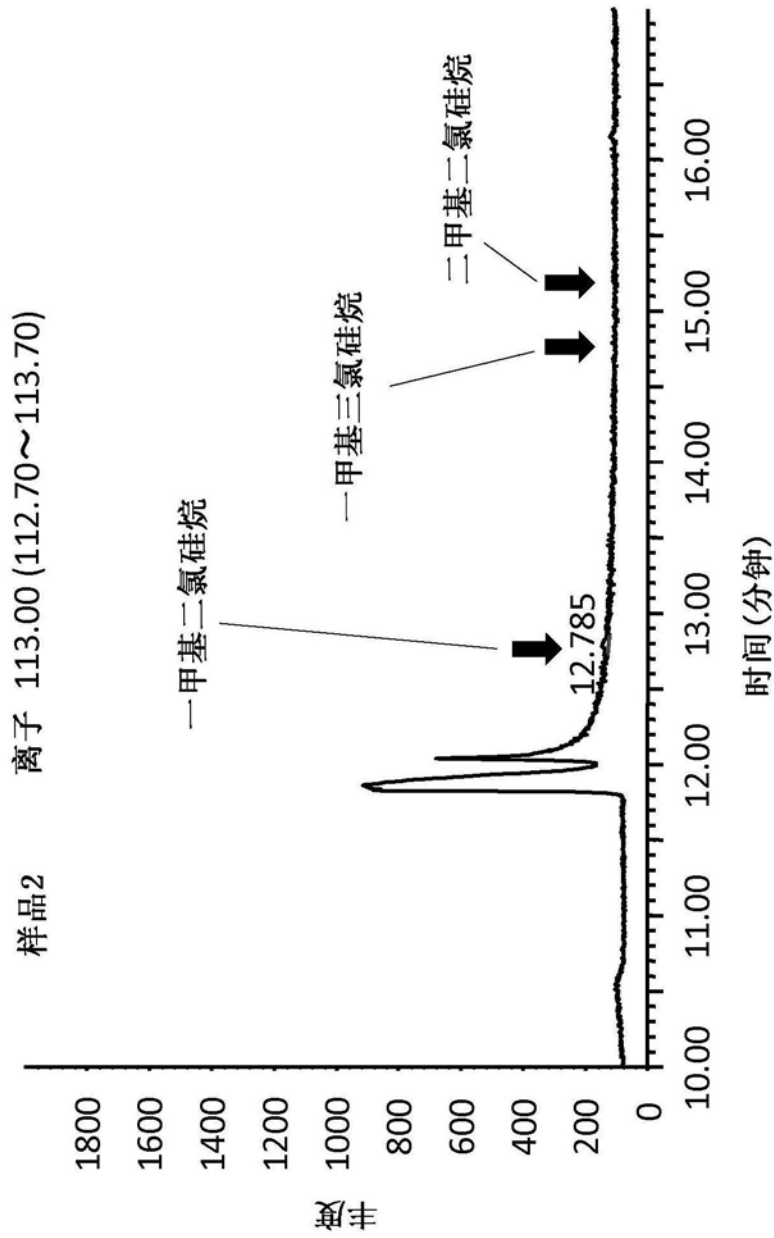


图15

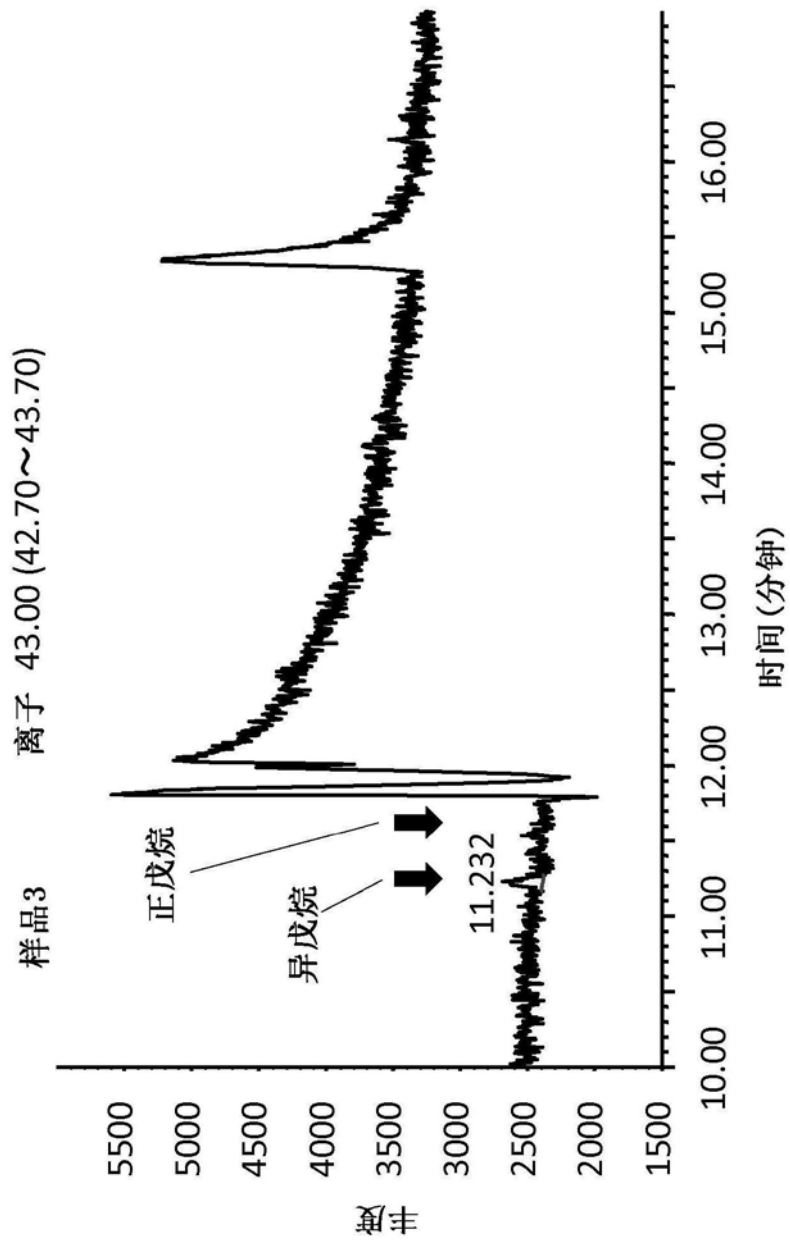


图16

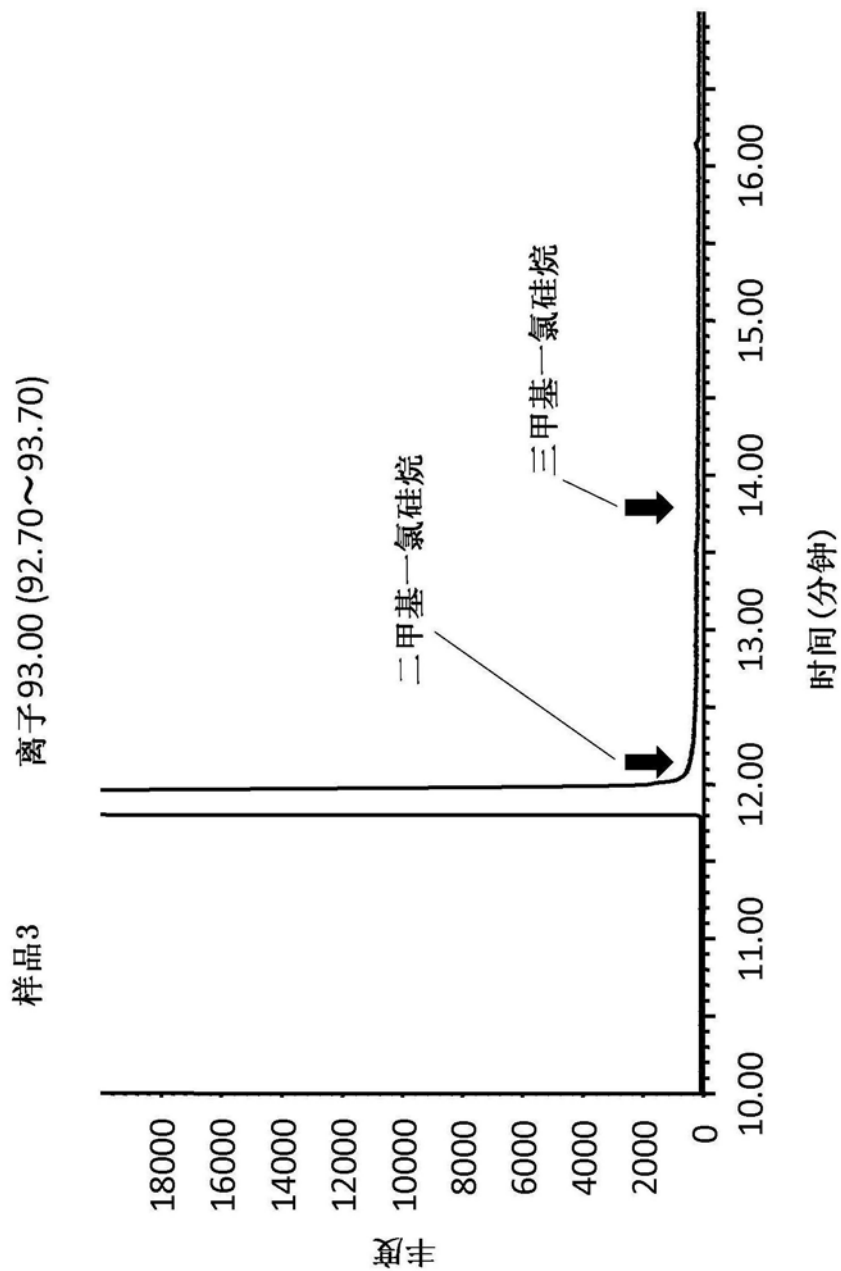


图17

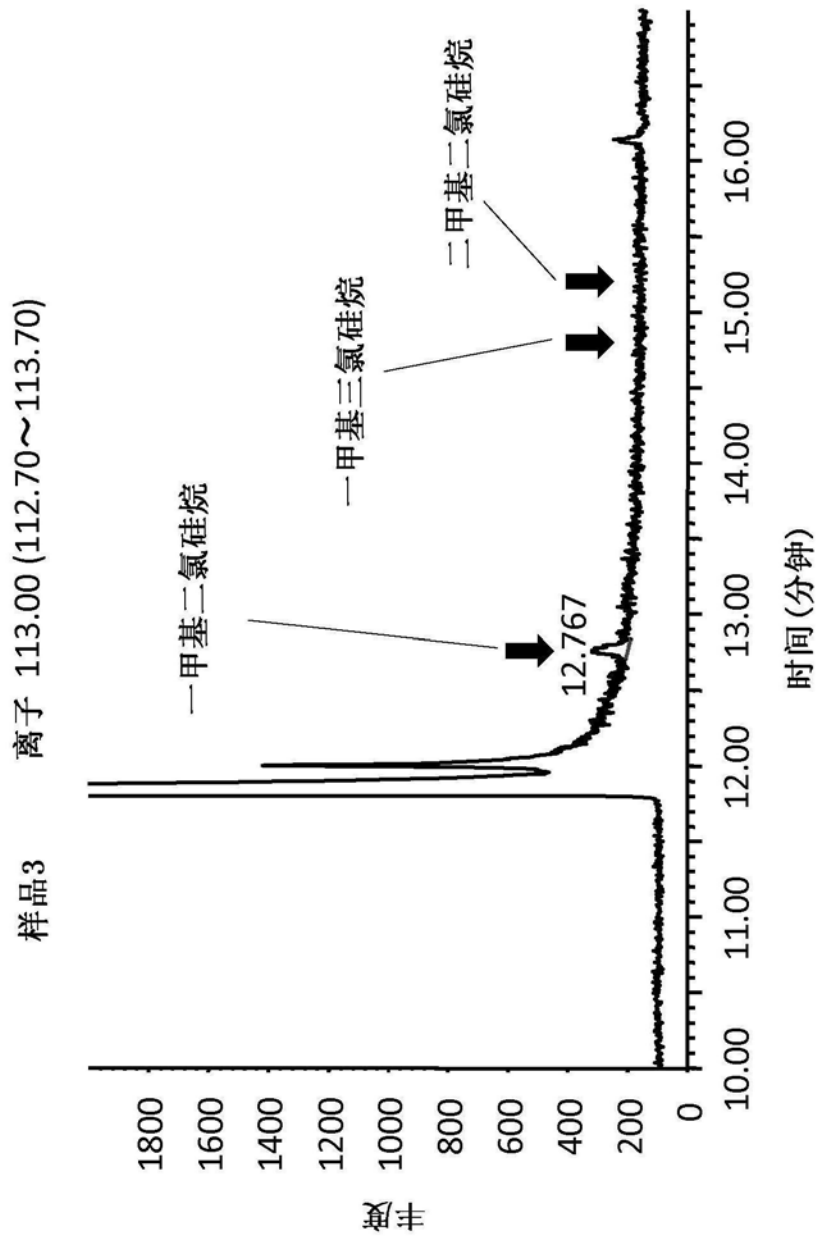


图18

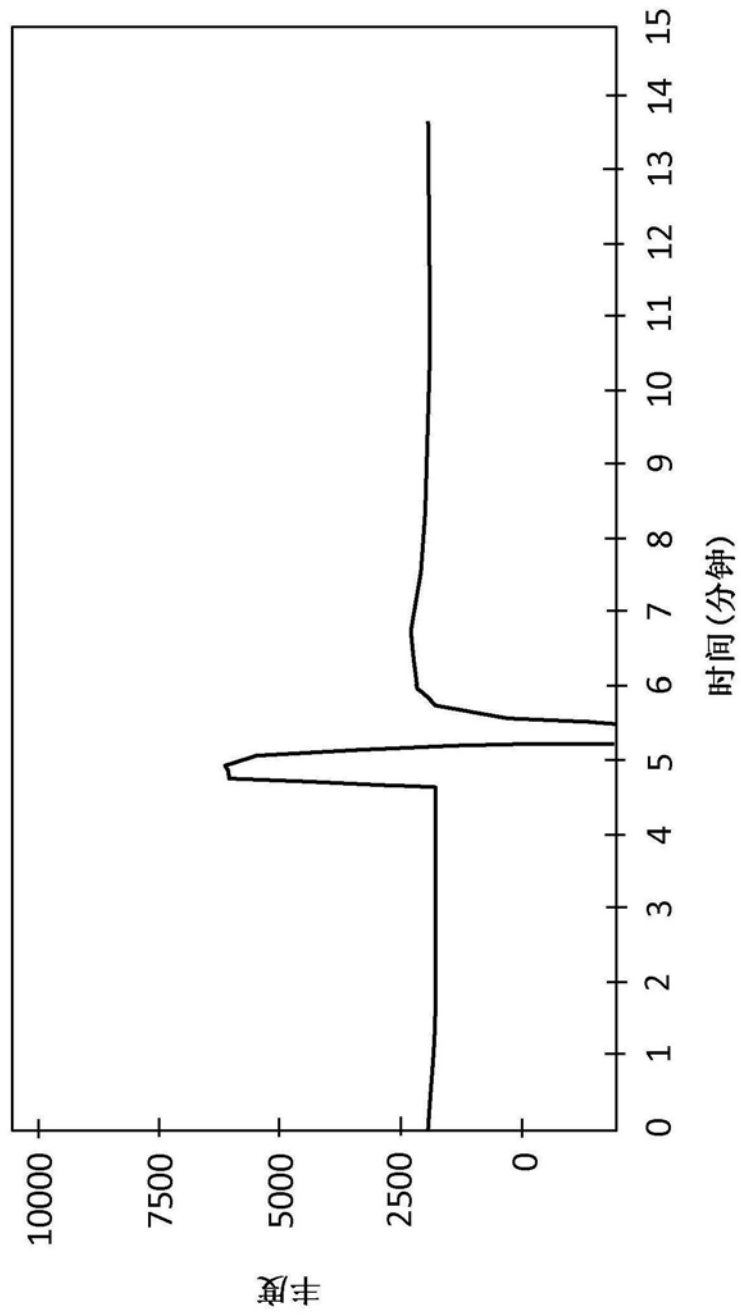


图19

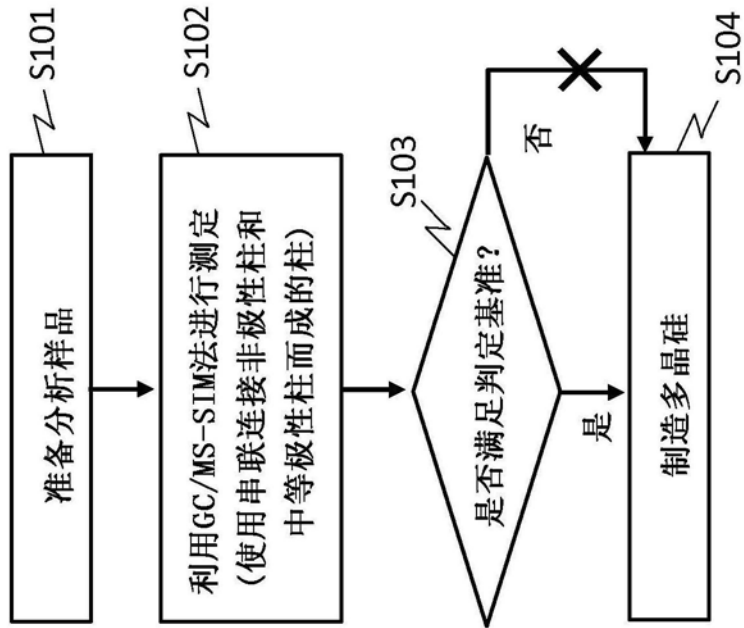


图20