

明 細 書

発明の名称：

多結晶シリコンの洗浄方法、製造方法および洗浄装置

技術分野

[0001] 本発明は多結晶シリコンの洗浄方法、製造方法および洗浄装置に関する。

背景技術

[0002] シーメンス法などにより製造された多結晶シリコンは、半導体に用いられる単結晶シリコンの製造および太陽電池用多結晶シリコンの製造などに用いられる。特に上記の半導体用途では高純度の多結晶シリコンが求められている。このような高純度の多結晶シリコンを得るために、洗浄が行われる。

[0003] 特許文献1では、フッ酸による洗浄処理を行った後、フッ硝酸によるエッチング処理を行うことにより多結晶シリコンを洗浄する洗浄方法について開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2006-327838号」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に開示された技術では、多結晶シリコンの純度を高めるためにはエッチング量が多くなり、コストの面で問題がある。

[0006] 本発明の一態様は、前記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、少ないエッチング量で純度の高い多結晶シリコンを得ることである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために、本発明者が鋭意研究を行った結果、フッ硝酸を用いる第一洗浄工程の後に、フッ酸を用いる第二洗浄工程を組み合わせることにより、多結晶シリコン製造にかかるコストを低減させ、且つ、純度

の高い多結晶シリコンが得られることを見出した。即ち、本発明は以下の構成を含む。

[0008] 上記の課題を解決するために、多結晶シリコンに対して、フッ硝酸を接触させる第一洗浄工程と、前記第一洗浄工程を経た多結晶シリコンに対して、フッ酸を含む非酸化性薬液を接触させる第二洗浄工程と、を含むことを特徴とする多結晶シリコンの洗浄方法。

[0009] 上記の課題を解決するために、多結晶シリコンに対して、フッ硝酸を接触させる第一洗浄部と、前記第一洗浄部による処理を経た多結晶シリコンに対して、フッ酸を含む非酸化性薬液を接触させる第二洗浄部と、を備えることを特徴とする多結晶シリコンの洗浄装置。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、少量のエッチングで多結晶シリコン表面の汚染物質を除去することができ、純度の高い多結晶シリコンを製造し得るという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施例に係る洗浄方法のブロック図である。

[図2]本発明の実施例に係るエッチングの量と、多結晶シリコンの鉄表面清浄度との関係を示した図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施の形態について、以下に詳細に説明する。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上（Aを含みかつAより大きい）B以下（Bを含みかつBより小さい）」を意味する。

[0013] [1. 多結晶シリコンの製造方法]

洗浄の対象となる多結晶シリコンの製造方法は特に限定されないが、例えば、クロロシラン化合物と水素とを反応器中で反応させて多結晶シリコンを析出させるシリコン析出工程を含む製造方法が挙げられる。シリコンを析出させる方法としてシーメンス法が知られている。シーメンス法では、鍾型（ベルジャー型）反応器内でトリクロロシランと水素とを反応させる。そして

、反応器内部に立設した多結晶シリコン析出用芯棒の表面に多結晶シリコンを析出させ、成長した多結晶シリコンロッドを得る。

[0014] 上記多結晶シリコンの製造方法は、シリコン析出工程によって得られた多結晶シリコンロッドを破碎する工程および破碎された多結晶シリコンを分級する工程を含んでもよい。

[0015] また、本発明の一実施形態に係る多結晶シリコンの製造方法は、後述の多結晶シリコンの洗浄方法を一工程として含む。例えば、上述の破碎された多結晶シリコンまたは分級された多結晶シリコンを後述の洗浄方法によって洗浄する。これにより、純度の高い多結晶シリコンが得られる。

[0016] [2. 多結晶シリコンの洗浄方法]

以下、本発明の一実施形態に係る多結晶シリコンの洗浄方法は、多結晶シリコンにフッ硝酸を接触させる第一洗浄工程と、前記第一洗浄工程を経た多結晶シリコンに対して、フッ酸を含む非酸化性薬液を接触させる第二洗浄工程と、を含む。

[0017] <2-1. 第一洗浄工程>

第一洗浄工程では、多結晶シリコンにフッ硝酸を接触させる。本明細書において、フッ硝酸は硝酸と、フッ化水素と、を混合した水溶液を意図する。フッ硝酸は硝酸を40～70質量%、フッ化水素を0.1～3.0質量%含むことが好ましく、硝酸を50～70質量%、フッ化水素を0.2～2.5質量%含むことがより好ましい。

[0018] 上述の反応器から取り出された多結晶シリコンには、自然酸化によって汚染物質を含む酸化膜が、通常、数nmの厚みで形成され得る。この多結晶シリコンをフッ硝酸と接触させることにより下記に示す反応が起こる。主にフッ化水素の作用により、多結晶シリコンの表面がエッチングされ該表面に存在する酸化膜が除去される。一方で、主に硝酸の作用により、多結晶シリコンの表面に新たな酸化膜が形成される。酸化膜の除去と、酸化膜の形成と、が同時に進行することにより、多結晶シリコンがエッチングされ、多結晶シリコンの表面に付着した汚染物質および多結晶シリコンに取り込まれた汚染

物質が除去される。汚染物質には、有機物、金属および樹脂等が含まれる。

[0019] 汚染物質または不純物となり得る主な金属としては、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Wが挙げられる。

[0020] なお、汚染物質が多結晶シリコンに取り込まれるメカニズムとして、以下に挙げるメカニズムが考えられる。(1)多結晶シリコンの表面に汚染物質が付着した状態で酸化膜が形成されることにより、多結晶シリコンに汚染物質が取り込まれる。(2)多結晶シリコンの表面に存在する汚染物質に圧力が加わることにより、多結晶シリコンに汚染物質が押し込まれる。圧力が加えられる要因として、例えば、ハンマーなどを用いた多結晶シリコンの破砕、および篩などを用いた多結晶シリコンの分級が挙げられる。

[0021] 除去された汚染物質はフッ硝酸中に存在するため、除去された汚染物質の一部は硝酸の作用による酸化膜形成時に多結晶シリコンの酸化膜に取り込まれ得る。使用した薬液を新しい薬液に交換することにより、この酸化膜に取り込まれる汚染物質を減少させることができる。しかし、薬液を交換すると、洗浄に用いる薬液の使用量が増加し得る。

[0022] そのため、薬液の使用量および洗浄効率を考慮すると、第一洗浄工程において1回～5回薬液を交換し多結晶シリコンと接触させることが好ましく、2回～3回交換することがより好ましい。また、薬液を交換すると同時に、フッ硝酸に対する、硝酸およびフッ化水素の濃度を変更してもよい。

[0023] 多結晶シリコンにフッ硝酸を接触させる方法は、通常、常圧で、10℃以上の液温で実施される。多結晶シリコンの表面に存在する酸化膜の除去性を高くし、且つ、酸化膜を含むシリコン層の除去厚さをコントロールする観点から、フッ硝酸の液温は10～35℃が好ましく、15～30℃がより好ましい。

[0024] 多結晶シリコンにフッ硝酸を接触させる具体的な方法としては、フッ硝酸を湛えた洗浄槽に多結晶シリコンを含む洗浄籠を浸漬させる方法、シャワー等によって多結晶シリコンにフッ硝酸を散布する方法等が挙げられる。なかでも、フッ硝酸を湛えた洗浄槽に多結晶シリコンを含む洗浄籠を浸漬させる

方法が、洗浄効率の観点から好ましい。当該第一洗浄工程で、前記薬液の交換を複数回行う場合には、同一の洗浄槽内でフッ硝酸の添加および除去を複数回施してもよい。しかし、操作の効率性の観点からは、フッ硝酸を湛えた複数の洗浄槽を並列して設け、これに多結晶シリコンを含む洗浄籠を順次浸漬させることにより実施することが好ましい。

[0025] また、汚染物質の残存を防ぐためには、多結晶シリコンの表面全体にできるだけ均一にフッ硝酸を接触させることが好ましい。そのような接触方法としては、多結晶シリコンを揺動させながらフッ硝酸に接触させる方法が挙げられる。揺動の方法は特に限定されず、上下動およびスイング運動等が挙げられる。

[0026] 第一洗浄工程を経た多結晶シリコンの表面をできるだけ清浄にする観点から、前記フッ硝酸は、できるだけ清浄であることが望ましい。このため、フッ硝酸は、前記Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Wから選ばれる金属の合計含有量が、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）による測定値で示して、1500ppbw以下であることが好ましく、1000ppbw以下であることがより好ましい。

[0027] こうした第一洗浄工程において、多結晶シリコンの表面のエッチング量は、洗浄対象となる多結晶シリコンのサイズ、形状等に応じて適宜決定すればよい。しかし、酸化膜の除去を十分に行之、本発明の一実施形態の洗浄方法を経て得た多結晶シリコンの金属汚染を高度に低減させる観点からは、多結晶シリコンの表面のエッチング量は、1～15 μ mであることが好ましく、さらには3～13 μ mであることがより好ましい。また、フッ硝酸と多結晶シリコンとの接触時間で示せば、通常、1～20分であり、2～15分であることが好ましい。

[0028] <2-2. 第二洗浄工程>

第二洗浄工程では、多結晶シリコンに、フッ酸を含む非酸化性薬液を接触させる。本明細書において、フッ酸はフッ化水素の水溶液を意味する。また、非酸化性薬液とは、多結晶シリコンを酸化させない性質を示す薬液を意味

する。すなわち、フッ酸を含む非酸化性薬液は、酸化膜を新たに形成させることなく、除去する性質を有する。フッ酸を含んでいても多結晶シリコンを酸化させる性質、すなわち、酸化膜を形成する薬液は、第二洗浄工程で用いられる非酸化性薬液には含まれない。非酸化性薬液は、フッ酸からなる非酸化性薬液であってもよく、フッ酸に非酸化性の酸である、塩酸および硫酸などを混合した薬液であってもよい。ここで、非酸化性の酸とは、水素イオン以外の電離生成物が酸化剤として働かない。つまり、水素イオンよりイオン化傾向の小さい金属と反応しない酸のことを示す。

[0029] フッ硝酸による洗浄のみでは、フッ硝酸によって形成された酸化膜（通常、数 nm の厚み）に汚染物質が取り込まれるおそれがある。これを除去するためには洗浄回数を増やす必要が生じる。その場合、洗浄に用いる薬液の使用量、廃液および排ガスの発生量も増加し、それら进行处理するためのコストが増加し得る。また、フッ酸による洗浄の後にフッ硝酸による洗浄を組み合わせただけのみでは、多結晶シリコンの内部に取り込まれた汚染物質が残存するおそれがある。第一洗浄工程で形成された酸化膜を第二洗浄工程にて除去することにより、第一洗浄工程において酸化膜形成時に取り込まれた汚染物質を除去することができる。これにより、効率的に汚染物質を除去することができる。それゆえ、多結晶シリコンのエッチング量を減らしつつも、純度の高い多結晶シリコンを得ることができる。

[0030] ここで、前記第一洗浄工程に組み合わせて、その後の工程として、上述のような非酸化性薬液ではなく、オゾン水または過酸化水素を含む酸水溶液等の酸化性薬液と接触させる工程を施した場合では、汚染物質を取り込んだ酸化膜を十分に除去できない。また、前記第一洗浄工程と第二洗浄工程とに用いる薬液の組合せを逆にしても、多結晶シリコン表面に対する清浄化効果は、十分に発揮されない。

[0031] 非酸化性薬液は、フッ化水素を 1 ～ 10 質量% 含むことが好ましく、1 ～ 6 質量% 含むことがより好ましい。フッ化水素の濃度が 1 質量% 以上であれば、十分に酸化膜を除去することができる。フッ化水素の濃度が 10 質量%

以下であれば、非酸化性薬液と多結晶シリコンの反応する速度のコントロールが容易となる。また、コストを抑えることができる。非酸化性薬液がフッ酸に非酸化性酸を混合した薬液である場合、非酸化性の酸は0.5～10質量%含むことが好ましく、1～6質量%含むことがより好ましい。

[0032] なお、上記洗浄方法は、第一洗浄工程と第二洗浄工程とを組み合わせると効率的に汚染物質を除去することができるため、フッ酸のみを用いる洗浄方法に比べてフッ化水素の濃度が低くてもよい。すなわち、上記洗浄方法によれば、フッ化水素の濃度が10質量%未満であっても十分に汚染物質を除去することができる。

[0033] 非酸化性薬液を接触させる第二洗浄工程では、多結晶シリコンの表面に新たに酸化膜が形成されるわけではないため、該酸化膜への汚染物質の取り込みは原則生じ得ない。しかし、それでも該多結晶シリコン表面への非酸化性薬液の再付着はある程度生じるため、いったん除去された汚染物質による多結晶シリコンの再汚染は生じ得る。従って、使用した薬液を新しい薬液に交換することにより、係る非酸化性薬液の再付着の問題を緩和させることが好ましい。そのため、薬液の使用量および洗浄効率を考慮すると、第二洗浄工程においても1回～5回薬液を交換し、多結晶シリコンと接触させることが好ましく、2回～3回交換することがより好ましい。また、薬液を交換すると同時に、フッ化水素および非酸化性酸の濃度を変更してもよい。

[0034] 多結晶シリコンに非酸化性薬液を接触させる方法は、通常、常圧で、10℃以上の液温で実施される。多結晶シリコンの表面に存在する酸化膜の除去性を高くする観点から、フッ酸を含む非酸化性薬液の液温は10～50℃であることが好ましく、15～40℃であることがより好ましい。

[0035] 多結晶シリコンに非酸化性薬液を接触させる具体的な方法としては、上述の第一洗浄工程における多結晶シリコンにフッ硝酸を接触させる方法と同様の方法を用いることができる。また、第二洗浄工程は第一洗浄工程と同様に、薬液を交換しながら複数回行うことが好ましい。

[0036] 第二洗浄工程を経た多結晶シリコンの表面をできるだけ清浄にする観点か

ら、前記非酸化性薬液はできるだけ清浄であることが望ましい。このため、非酸化性薬液は、前記Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Wから選ばれる金属の合計含有量が、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）による測定値で示して、500ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましい。

[0037] こうした第二洗浄工程は、多結晶シリコンの表面に形成されていた酸化膜が十分に除去できる程度に施せば良く、非酸化性薬液との接触時間で示せば、通常、1～15分であり、2～10分であることが好ましい。

[0038] <2-3. 第三洗浄工程>

多結晶シリコンの洗浄方法は、前記第二洗浄工程を経た多結晶シリコンの表面に酸化膜を形成させる第三洗浄工程を含むことが好ましい。

[0039] 第二洗浄工程において酸化膜を除去された多結晶シリコンは大気中で徐々に酸化膜を形成し得る。大気中で徐々に形成された酸化膜は多結晶シリコンの表面に不均一に発生し、これにより汚染物質を取り込む場合もある。そこで、第三洗浄工程において所期の厚み（通常、数nmの厚み）の酸化膜を形成することにより、大気中の汚染物質を取り込むことを、より抑制できる。なお、すでに第一洗浄工程および第二洗浄工程によって汚染物質がかなり除去されているので、第三洗浄工程で形成した酸化膜内に汚染物質が残存するおそれはほとんどない。

[0040] 第三洗浄工程において酸化膜を形成する方法としては、フッ硝酸を接触させる方法、オゾン水と接触させる処理、および過酸化水素を含む酸水溶液と接触させる方法が挙げられる。なかでも、フッ硝酸を接触させる方法は、第一洗浄工程および第二洗浄工程と同様の装置構成で行うことができるため、特別な設備を必要としないため好ましい。さらに、フッ硝酸を接触させる方法は、多結晶シリコンとフッ硝酸との接触時間、および、フッ硝酸の濃度、を変更することにより、酸化膜を形成する速度（酸化膜の形成および除去のバランス）および酸化膜の厚みを調整することができるため好ましい。

[0041] 第三洗浄工程は、第一洗浄工程および第二洗浄工程と同様に、複数回、具

体的には1回～5回、より好ましくは2回～3回、該第三洗浄工程で使用する薬液を交換して実施してもよい。この際、薬液を交換すると同時に、第三洗浄工程に用いる薬液の配合成分の濃度を変更しても良い。

[0042] 第三洗浄工程は、通常、常圧において使用する薬液は１０℃以上の液温で実施される。また、第一洗浄工程と同様、フッ硝酸を接触させる方法であれば、薬液の液温は１０～３５℃であることが好ましく、１５～３０℃であることがより好ましい。

【0043】 フッ硝酸を接触させる方法であれば、その詳細は、前記第一洗浄工程と同様に行えばよい。しかし、この工程は、フッ硝酸における硝酸による、多結晶シリコンの表面への酸化膜形成作用を発揮させることが目的であるため、該硝酸の濃度は、第一洗浄工程と同様に40～70質量%の高濃度であることが好ましい。一方、エッチングは、通常、第一洗浄工程に対して補完的に施されればよい。ため、フッ化水素濃度は、第一洗浄工程ほどに高濃度まで設定しなくてもよく、0.05～1.5質量%含むことが好ましい。酸化膜の十分な形成と、エッチング量の調整と、の観点から、フッ硝酸は、硝酸を50～70質量%含み、フッ化水素を0.1～1.0質量%含むことがより好ましい。

[0044] 第三洗浄工程における多結晶シリコンの表面のエッチング量は、第一洗浄工程を経た多結晶シリコンのサイズ、形状等、さらには金属等の汚染物質の含有量を補完的に整えるために0.1～3 μm であることが好ましく、さらには0.1～2 μm であることがより好ましい。また、その接触時間は、通常、1～15分であり、2～10分であることが好ましい。

[0045] <2-4. その他の工程>

多結晶シリコンの洗浄方法は、さらに、第一洗浄工程を施す前に、予備洗浄工程が施されてもよい。予備洗浄工程として、フッ酸を含む非酸化性薬液を用いた予備洗浄工程であることが好ましい。フッ酸を含む非酸化性薬液を用いて予備洗浄を施すことにより、多結晶シリコンの表面に取り込まれた汚染物質を除去できる。なかでも、第一洗浄工程を施す前に表面に形成された

自然酸化膜に含有した汚染物質をあらかじめ除去できるため、より純度の高い多結晶シリコンを製造しやすくなる。また、予備洗浄工程にてフッ酸を含む非酸化性薬液を用いて洗浄する条件は、第二洗浄工程と同様である。

[0046] また、本発明の一実施形態における多結晶シリコンの洗浄方法は、さらに乾燥工程を含んでもよい。

[0047] 具体的には、多結晶シリコンの洗浄方法の最後に多結晶シリコンを乾燥させる乾燥工程を含んでもよい。これにより、多結晶シリコンの表面に付着した水分を除去することができる。乾燥方法として、自然乾燥、通気乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられる。乾燥方法として、複数の方法を組み合わせもよい。また、乾燥とともに冷却を行ってもよい。

[0048] 多結晶シリコンの洗浄方法は、第一洗浄工程前、各洗浄工程間および／または乾燥工程前に水洗工程を含んでもよい。水洗工程を含むことにより薬液の持込みを抑制することができ、且つ、多結晶シリコンの表面に付着した汚染物質を取り除くことができる。一方、水洗することにより次工程に水分を持込み、薬液に対するフッ硝酸またはフッ酸の濃度が低下し、それにより、薬液による汚染物質除去能が低下する場合もある。この観点から、水洗工程を省略してもよい。また、洗浄工程に用いる水は、水中に含まれる汚染物質が少ない、精製した水を用いることが好ましく、超純水を用いることがより好ましい。

[0049] [3. 多結晶シリコン洗浄装置]

多結晶シリコン洗浄装置は、多結晶シリコンに対して、フッ硝酸を接触させる第一洗浄部と、前記第一洗浄部による処理を経た多結晶シリコンに対して、フッ酸を含む非酸化性薬液を接触させる第二洗浄部と、を備える。

[0050] <3-1. 第一洗浄部>

第一洗浄部では、フッ硝酸を多結晶シリコンに接触させる。第一洗浄部では、フッ硝酸が多結晶シリコンと均一に接触することが好ましい。第一洗浄部は、例えば、多結晶シリコンを収容する籠およびフッ硝酸を収容する洗浄槽を備えていてもよく、または、フッ硝酸を散布するシャワーを備えていて

もよい。第一洗浄部を構成する部品は、フッ硝酸により腐食されず、且つ、多結晶シリコンを汚染しない素材であることが好ましく、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、またはポリフッ化ビニリデン等の樹脂製であることが好ましい。

[0051] <3-2. 第二洗浄部>

第二洗浄部では、フッ酸を含む非酸化性薬液を第一洗浄部により洗浄された多結晶シリコンに接触させる。第二洗浄部では、フッ酸を含む非酸化性薬液が多結晶シリコンと均一に接触することが好ましい。第二洗浄部は、例えば、多結晶シリコンを収容する籠および非酸化性薬液を収容する洗浄槽を備えていてもよく、または、非酸化性薬液を散布するシャワーを備えていてもよい。第二洗浄部を構成する部品は、フッ酸を含む非酸化性薬液により腐食されず、且つ、多結晶シリコンを汚染しない素材であることが好ましく、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、またはポリフッ化ビニリデン等の樹脂製であることが好ましい。

[0052] <3-3. 第三洗浄部>

多結晶シリコンの洗浄装置は、第一洗浄部および第二洗浄部以外にも、第二洗浄部の後に第三洗浄部を含むことが好ましい。第三洗浄部では、フッ硝酸を第二洗浄部により洗浄された多結晶シリコンに接触させる。第三洗浄部では、フッ硝酸が多結晶シリコンと均一に接触し、略均一な酸化膜を形成することが好ましい。第三洗浄部は、第一洗浄部と同様に籠、洗浄槽および／またはシャワー等を備えていてもよい。第三洗浄部を構成する部品はフッ硝酸により腐食されず、且つ、多結晶シリコンを汚染しない素材であることが好ましく、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、またはポリフッ化ビニリデン等の樹脂製であることが好ましい。

[0053] <3-4. その他の構成>

多結晶シリコンの洗浄装置は、予備洗浄部を含んでいてもよく、さらに水洗部、乾燥部、および／または冷却部を含んでもよい。

- [0054] 予備洗浄部は、第一洗浄部の前に設けられ、本発明の一実施形態における洗浄に供する多結晶シリコンを、予め予備洗浄薬液に接触させる。予備洗浄部では、予備洗浄薬液が、多結晶シリコンと均一に接触することが好ましく、予備洗浄薬液としては、フッ酸を含む非酸化性薬液が好ましい。予備洗浄薬液として、フッ酸を含む非酸化性薬液を用いる場合において、洗浄構造の詳細は、第二洗浄部と同様であることが好ましい。
- [0055] 水洗部は、第一洗浄部前、各洗浄部の間、および乾燥部の前に適宜設けられ、薬液の持込みを抑制する。水洗部は、例えば、多結晶シリコンを収容する籠および純水もしくは超純水を収容する洗浄槽を備えていてもよく、または、純水もしくは超純水を散布するシャワーを備えていてもよい。
- [0056] 乾燥部は、多結晶シリコンの洗浄終了後に水分等を除去するために設けられる。乾燥部としては、公知の乾燥装置を用いることができ、複数の乾燥装置を組み合わせることもできる。冷却部としては、公知の冷却装置を用いることができ、複数の冷却装置を組み合わせることもできる。例えば、乾燥部および冷却部は、多結晶シリコンを収容する籠を備えていてもよく、多結晶シリコンを搬送するコンベアを備えていてもよい。
- [0057] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

- [0058] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

- [0059] (実施例 1)

<実施例 1 - 1>

図 1 は、本実施例に係る洗浄方法のブロック図である。本実施例では、第一水洗工程、第一洗浄工程、第二水洗工程、第二洗浄工程、第三洗浄工程、第三水洗工程および乾燥工程を実施した。水洗工程および洗浄工程では、各

工程で用いる液体を湛えた洗浄槽に洗浄籠に入れられた多結晶シリコンを浸漬した。

[0060] 第一水洗工程では、ベルギーから取り出した後、ハンマーなどを用いて長軸が20mm以上90mm以下、且つ、短軸が10mm以上60mm以下の塊状に整形した多結晶シリコンをポリプロピレン製の洗浄籠に入れ、純水（液温20℃）と3分間接触させた。

[0061] 第一水洗工程を経た多結晶シリコンは第一洗浄工程としてフッ硝酸（液温20℃）と接触させた。フッ硝酸における硝酸の含有量は69質量%、フッ化水素の含有量は0.2質量%とした。また、フッ硝酸は、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Wから選ばれる金属の合計含有量が、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）による測定値で400ppbwであった。洗浄籠を9分間揺動させながら多結晶シリコンの表面全体をフッ硝酸と接触させた。また、この第一洗浄工程では、後述する測定方法により、当該第一洗浄工程における「多結晶シリコンのエッチング量」を求めた。

[0062] 第一洗浄工程を経た多結晶シリコンは第二水洗工程として超純水（液温20℃）により、水洗を行った。第二洗浄工程を行う前に水洗を行うことにより第一洗浄工程で用いたフッ硝酸、特に硝酸の第二洗浄工程への混入を防ぐことができる。

[0063] 第二水洗工程を経た多結晶シリコンは、第二洗浄工程としてフッ酸を含む非酸化性薬液（液温20℃）と接触させた。非酸化性薬液としてフッ化水素のみを含む水溶液を用いた。非酸化性薬液におけるフッ化水素の含有量は5質量%であった。また、非酸化性薬液は、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Wから選ばれる金属の合計含有量が、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）による測定値で示して、50pptwであった。

[0064] 洗浄籠を6分間揺動させながら多結晶シリコンを非酸化性薬液に接触させた。

[0065] 第二洗浄工程を経た多結晶シリコンは水洗せず第三洗浄工程としてフッ硝酸（液温 20℃）と接触させた。第三洗浄工程では、フッ硝酸における硝酸の含有量は 69 質量%、フッ化水素の含有量は 0.2 質量%とした。このフッ硝酸の金属含有量も、前記第一洗浄工程で使用したフッ硝酸と同じであった。洗浄籠を 6 分間揺動させながら多結晶シリコンの表面全体をフッ硝酸と接触させ、多結晶シリコンの表面に酸化膜を形成させた。また、この第三洗浄工程では、後述する測定方法により、この工程での「多結晶シリコンのエッチング量」を求めた。

[0066] 第三洗浄工程を経た多結晶シリコンを第三水洗工程として超純水により水洗した。そして、乾燥工程として多結晶シリコンに通気乾燥を施した後、通気冷却を施した。

[0067] 冷却された多結晶シリコンについて後述する測定方法により、「金属表面清浄度」を求めた。なお、金属表面清浄度とは、多結晶シリコンの表面に付着、または押し込まれた金属元素の量を示し、Fe 表面清浄度とは、多結晶シリコンの表面に付着、または押し込まれた鉄の量を示す。

[0068] <実施例 1-2～1-5>

さらに、実施例 1-1 と同様の各洗浄工程からなる多結晶シリコンの洗浄について、第一洗浄工程および第三洗浄工程における各フッ硝酸の硝酸含有量およびフッ化水素含有量を、表 1 に示したものに變更し、夫々に実施した。これらを実施例 1-2～1-5 とした。

[0069] （実施例 2）

実施例 2 の洗浄方法では、第一水洗工程として超純水を用い、第一水洗工程と第一洗浄工程との間で、洗浄籠を 3 分間揺動させながら多結晶シリコンにフッ化水素を 1 質量%含むフッ酸を接触させた。第一洗浄工程以降は、実施例 1 と同様の方法により洗浄した。なお、第一洗浄工程および第三洗浄工程における各フッ硝酸の硝酸含有量およびフッ化水素含有量について表 1 に示すように 2 つの条件にて実施した。これらを実施例 2-1、2-2 とした。

[0070] (実施例3)

実施例3の洗浄方法では、第一水洗工程として純水を用い、第三洗浄工程を省いた以外は、実施例1と同様の方法により洗浄した。なお、第一洗浄工程における各フッ硝酸の硝酸含有量およびフッ化水素含有量について表1に示すように3つの条件にて実施した。これらを実施例3-1~3-3とした。

[0071] (比較例1)

比較例1の洗浄方法は、実施例1に記載の第一水洗工程実施後、第一洗浄工程として、フッ硝酸を多結晶シリコンに9分間揺動させながら接触させた。そして、第一洗浄工程の直後、第三水洗工程および乾燥工程を行った。つまり、比較例1では第二洗浄工程を行っていない。なお、第一洗浄工程における各フッ硝酸の硝酸含有量およびフッ化水素含有量について表1に示すように5つの条件にて実施した。これらを比較例1-1~1-5とした。

[0072] (比較例2)

比較例2の洗浄方法は、第一水洗工程と第一洗浄工程との間に、フッ化水素を1質量%含むフッ酸を多結晶シリコンに3分間揺動させながら接触させた。第一洗浄工程以降は、比較例1と同様の方法により洗浄した。つまり、比較例2においても第二洗浄工程を行っていない。なお、第一洗浄工程における各フッ硝酸の硝酸含有量およびフッ化水素含有量について表1に示すように5つの条件にて実施した。これらを比較例2-1~2-5とした。

[0073] (洗浄方法の評価方法)

実施例および比較例における、洗浄方法によるエッチング量とFe表面清浄度とを評価した。上述した所望の大きさに調製した多結晶シリコンを用いて評価した。Fe表面清浄度(pprw)にて多結晶シリコンの表面に付着している鉄の量を評価した。

[0074] (第一洗浄工程および第三洗浄工程における多結晶シリコンのエッチング量)

エッチング量を測定するサンプルとして、一辺が約7mmの立方体形状の

多結晶シリコン小片群を用いた。第一洗浄工程、および第三洗浄工程において、各洗浄槽中に、洗浄対象の多結晶シリコンと共に、上記多結晶シリコン小片群120個を存在させて各洗浄工程を実施した。洗浄対象の多結晶シリコンと同じエッチング環境に、該多結晶シリコン小片群を曝した。なお、各洗浄工程を実施するに先立って、前記多結晶シリコン小片群(120個)合計の重量を電子天秤により測定しておき、さらに、各洗浄工程が終了した後にも、洗浄槽から取出し乾燥させた該多結晶シリコン小片群の合計の重量を測定した。洗浄前後での多結晶シリコン小片群の重量変化および洗浄工程実施前の全表面積から各洗浄工程でのエッチング厚み(μm)を算出し、これをエッチング量として評価した。

[0075] (Fe表面清浄度)

多結晶シリコン90gを、フッ硝酸(硝酸の含有量は65質量%、フッ化水素の含有量は5質量%)50ml(液温20℃)に15分間浸漬させ、その表面を分解除去し抽出液を得た。得られた抽出液中の各金属元素を誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)にて分析し、その測定値を90gで除することにより、多結晶シリコンの重量あたりの含有量(ppmw)として示した。

[0076] (結果)

各条件におけるエッチング量を表1に示す。図2は、実施例1、実施例2、実施例3、比較例1および比較例2の洗浄方法により洗浄した多結晶シリコンの、Fe表面清浄度と、エッチング量との関係を示した図である。また、詳細な金属表面清浄度を表2に示す。鉄以外の金属表面清浄度も鉄と同様の方法で測定した。なお、対照として洗浄を行わなかった場合の詳細な金属表面清浄度も表2に示す。

[0077]

[表1]

	薬液濃度 (wt%)				エッチング量 (μm)	
	第一洗浄		第三洗浄		第一洗浄	第三洗浄
	HNO ₃	HF	HNO ₃	HF		
対照	0	0	0	0	0	0
実施例 1-1	69	0.2	69	0.1	0.8	0.2
実施例 1-2	68	0.7	69	0.2	2.7	0.5
実施例 1-3	68	1	69	0.4	4.3	1.0
実施例 1-4	67	1.4	69	0.4	7.2	1.1
実施例 1-5	67	2	68	1	11.3	2.3
実施例 2-1	69	0.2	69	0.1	0.8	0.2
実施例 2-2	68	0.7	69	0.2	2.7	0.5
実施例 3-1	69	0.2	—	—	0.9	—
実施例 3-2	68	0.7	—	—	3	—
実施例 3-3	68	1	—	—	5.1	—
比較例 1-1	69	0.2	—	—	1.1	—
比較例 1-2	68	0.7	—	—	3	—
比較例 1-3	68	1	—	—	5.2	—
比較例 1-4	67	1.5	—	—	8.1	—
比較例 1-5	67	2	—	—	13.2	—
比較例 2-1	69	0.2	—	—	1	—
比較例 2-2	68	0.7	—	—	3.1	—
比較例 2-3	68	1	—	—	5	—
比較例 2-4	67	1.5	—	—	8.2	—
比較例 2-5	67	2	—	—	12.9	—

[0078]

[表2]

金属表面清浄度 (pptw)													
	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	W	計
対照	159	138	234	124	4435	45	378	27	135	6	692	427	6800
実施例 1-1	7	5	5	1	15	2	13	1	0	1	8	75	133
実施例 1-2	2	2	2	1	14	1	6	0	0	1	4	18	51
実施例 1-3	1	2	2	2	12	1	5	0	0	0	3	11	39
実施例 1-4	3	2	2	1	9	1	5	1	0	0	3	9	36
実施例 1-5	2	1	1	1	5	0	2	0	0	0	1	3	16
実施例 2-1	2	2	3	1	10	2	10	1	0	0	4	35	70
実施例 2-2	1	1	2	1	8	1	5	0	0	1	3	15	37
実施例 3-1	8	6	5	2	18	2	14	2	0	1	9	114	181
実施例 3-2	3	3	3	1	16	1	7	1	0	1	5	22	63
実施例 3-3	3	3	2	1	15	1	5	1	0	1	4	13	49
比較例 1-1	25	8	8	16	44	4	26	3	1	1	29	106	271
比較例 1-2	15	4	4	8	44	3	16	2	0	2	28	33	159
比較例 1-3	10	2	3	3	39	1	13	1	0	0	14	14	100
比較例 1-4	10	3	2	2	33	2	13	1	0	0	13	16	95
比較例 1-5	3	1	1	1	20	1	6	1	0	0	7	8	49
比較例 2-1	10	5	4	2	33	4	21	2	1	1	7	110	200
比較例 2-2	10	3	4	2	24	2	11	1	0	0	5	21	83
比較例 2-3	10	3	3	2	26	1	11	1	0	1	7	13	78
比較例 2-4	9	3	3	2	26	1	10	1	0	1	7	12	75
比較例 2-5	2	1	0	1	12	1	6	0	0	0	3	4	31

[0079] 実施例 1 において、F e 表面清浄度が 5 p p t w 以下、かつ測定された金属表面清浄度の合計が 5 0 p p t w 以下となるには、約 5 μ m のエッチングが必要であった。実施例 2 において、F e 表面清浄度が 5 p p t w t 以下となるには、約 3 μ m のエッチングが必要であった。実施例 3 において、F e 表面清浄度が 5 p p t w t 以下となるには、約 5 μ m のエッチングが必要で

あった。比較例 1 において、F e 表面清浄度が 5 p p t w 以下となるには、約 1 3 μ m を超えるエッチングが必要であった。比較例 2 において、F e 表面清浄度が 5 p p t w 以下となるには、約 1 3 μ m を超えるエッチングが必要であった。

[0080] また表 1 から、実施例 1、2 および 3 では、代表的な汚染物質である鉄だけではなく、それ以外の不純物となり得る金属表面清浄度も、少ないエッチング量によって低下させることができることがわかる。

[0081] (まとめ)

フッ硝酸を用いて洗浄した後、フッ酸を用いて洗浄した多結晶シリコンはエッチング量が少なく、且つ汚染物質の少ない多結晶シリコンが得られる。

[0082] 本発明は以下の構成を含む。

〔1〕多結晶シリコンに対して、フッ硝酸を接触させる第一洗浄工程と、前記第一洗浄工程を経た多結晶シリコンに対して、フッ酸を含む非酸化性薬液を接触させる第二洗浄工程と、を含むことを特徴とする多結晶シリコンの洗浄方法。

〔2〕前記第二洗浄工程を経た多結晶シリコンの表面に酸化膜を形成させる第三洗浄工程を含むことを特徴とする〔1〕に記載の多結晶シリコンの洗浄方法。

〔3〕前記第三洗浄工程において、多結晶シリコンに対して、フッ硝酸を接触させることを特徴とする〔2〕に記載の多結晶シリコンの洗浄方法。

〔4〕前記非酸化性薬液が、フッ化水素を 1 ～ 1 0 質量% 含むことを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれか 1 つに記載の多結晶シリコンの洗浄方法。

〔5〕〔1〕～〔4〕のいずれか 1 つに記載の洗浄方法を一工程として含むことを特徴とする多結晶シリコンの製造方法。

〔6〕多結晶シリコンに対して、フッ硝酸を接触させる第一洗浄部と、前記第一洗浄部による処理を経た多結晶シリコンに対して、フッ酸を含む非酸化性薬液を接触させる第二洗浄部と、を備えることを特徴とする多結晶シリコンの洗浄装置。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明は、多結晶シリコンの洗浄および製造に利用することができる。