(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 3 月 18 日(18.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/029894 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/033 (2006.01) *C30B 29/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065485

(22) 国際出願日: 2009 年 9 月 4 日(04.09.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-230627 2008 年 9 月 9 日(09.09.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): チッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5306108 大阪府大阪市北区中之島三丁目３番２３号 Osaka (JP). 新日鉱ホールディングス株式会社 (NIPPON MINING HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目１０番１号 Tokyo (JP). 東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目３番５号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林田 智 (HAYASHIDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒8670053 熊本県水俣市野口町１－１ チッソ株式会社 水俣研究所内 Kumamoto (JP). 加藤 渉 (KATO, Wataru) [JP/JP]; 〒8670053 熊本県水俣市野口町１－１ チッソ株式会社 水俣研究所内 Kumamoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目１３番６号 五反田山崎ビル６階 Tokyo (JP).

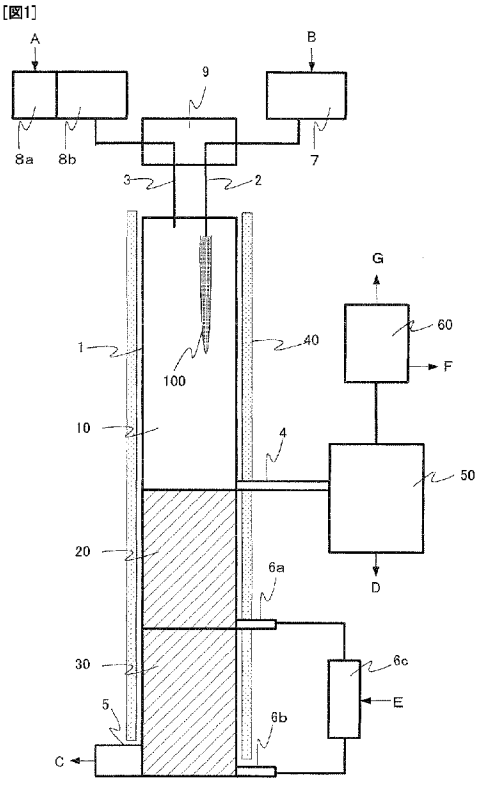
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) **Title**: HIGH-PURITY CRYSTALLINE SILICON, HIGH-PURITY SILICON TETRACHLORIDE, AND PROCESSES FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 高純度結晶シリコン、高純度四塩化珪素およびそれらの製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Provided are: high-purity crystalline silicon which is more inexpensive and can satisfy not only the quality requirements for a raw material for silicon for solar cells but also part of the quality requirements for silicon for the latest semiconductors; a process for producing the crystalline silicon; high-purity silicon tetrachloride for use in producing high-purity crystalline silicon; and a process for producing the silicon tetrachloride. The high-purity crystalline silicon has a boron content of 0.015 ppm by weight or lower and a zinc content of 50-1,000 ppb by weight. The process for producing high-purity crystalline silicon is characterized by feeding silicon tetrachloride gas and zinc gas to a vertical reactor, reacting the gases at 800-1,200ºC to thereby yield crude crystalline silicon on the tip of the silicon tetrachloride gas feed nozzle and grow the crude crystalline silicon downward from the tip of the silicon tetrachloride gas feed nozzle, discharging the grown crude crystalline silicon from the reactor, and treating the discharged crude crystalline silicon with an acid.

(57) 要約: 本発明は、太陽電池用シリコンの原料のみならず、最新の半導体用シリコンとしての品質要求の一部をも満足しうる、より安価な高純度結晶シリコン及びその製造方法、ならびに高純度結晶シリコンの製造に用いる高純度四塩化珪素およびその製造方法を提供することを課題とする。本発明の高純度結晶シリコンは、ホウ素含有量が０．０１５ｐｐｍｗ以下であり、かつ亜鉛含有量が５０ｐｐｂｗ～１０００ｐｐｂｗである。本発明の高純度結晶シリコンの製造方法は、縦型反応器内に四塩化珪素ガスおよび亜鉛ガスを供給して８００～１２００℃で反応させることにより、四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部に粗結晶シリコンを生成させ、粗結晶シリコンを四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部から下方に向かって成長させ、成長させた粗結晶シリコンを反応器外に排出し、排出された粗結晶シリコンを酸処理することを特徴とする。

WO 2010/029894 A1

SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

高純度結晶シリコン、高純度四塩化珪素およびそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体用シリコンおよび太陽電池用シリコンに用いる高純度結晶シリコンおよびその製造方法、ならびに高純度結晶シリコンの製造に用いる高純度四塩化珪素およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高純度結晶シリコンは、半導体用シリコンの原料として、また太陽電池用シリコンの原料として使用される。特に近年、太陽電池の普及が大幅に拡大されている状況に伴い、原料の高純度結晶シリコンの需要も増加している。

[0003] 太陽電池用シリコンの原料となる高純度結晶シリコンとしては、半導体用シリコンを引き上げた後の坩堝残さや、シリコンインゴットの切削屑等のスクラップ品が用いられているというのが現状である。そのため、太陽電池に用いられる高純度結晶シリコンは、質、量共に半導体業界の動きに依存する結果、慢性的に不足している状況にある。

[0004] 半導体用シリコンの原料となる高純度結晶シリコンの代表的な製造方法としては、シーメンス法が挙げられる。このシーメンス法においては、トリクロロシラン（ＨＳｉＣｌ$_3$）の水素還元によって高純度結晶シリコンが得られる（例えば、特許文献１参照）。一般的なシーメンス法では、水冷したベルジャー型の反応器の中にシリコンの種棒を設置し、このシリコンの種棒に通電して種棒を１０００℃程度に加熱し、反応器内にトリクロロシラン（ＨＳｉＣｌ$_3$）及び還元剤の水素（H_2）を導入してシリコン塩化物を還元し、生成したシリコンが選択的に種棒の表面に付着することにより、棒状の結晶シリコンが得られる。このシーメンス法は、原料ガスが比較的低温度で気化するという利点以外にも、反応器そのものは水冷するため、雰囲気のシールが容易であるという装置上の利点があることから、これまでに広く普及し、採用

されてきた。

[0005] しかし、シーメンス法では通電により種棒を発熱させるため、還元反応により生成した結晶シリコンの付着により棒状シリコンが成長して電気抵抗が次第に低下するに従い、加熱のために過大な電気を流す必要がある。そのため、エネルギーコストとのバランスから成長限界が存在し、製造設備の運転は回分式になるため生産効率が悪く、製品の高純度結晶シリコンの価格に占める電力原単位は大きいという問題がある。また、種棒についても、作製する際に専用の反応装置、結晶引き上げ装置及び切り出し装置等の特別な設備と技術が必要となるため、種棒そのものも高価となる。

[0006] シーメンス法以外の結晶シリコンの製造方法としては、例えば、金属還元剤を用いた四塩化珪素（$SiCl_4$）の還元による方法がある（例えば、特許文献２および３参照）。具体的には、１０００℃程度に加熱した石英製の横型反応器の中に、四塩化珪素および亜鉛（Ｚｎ）のガスを供給することにより、反応器内に結晶シリコンを成長させる方法である。

[0007] 上記方法において副生する塩化亜鉛（$ZnCl_2$）を、電解等の方法により亜鉛と塩素に分離し、得られた亜鉛を再び還元剤として用いるとともに、得られた塩素を金属シリコンと反応させ四塩化珪素を合成して原料ガスとして用いることができれば、循環型のプロセスが構築されるため、結晶シリコンを安価に製造できる可能性がある。

[0008] しかし、この方法では、反応により得られる結晶シリコンは、反応器の器壁から成長するため反応器からの汚染の影響を受け易く、また、反応器そのものが結晶シリコンとの熱膨張係数の差から破壊してしまうという問題点があり、工業的には殆ど行われていなかった。縦型反応器を用いて反応器材質からの汚染の影響を抑制した製造方法が提案され（例えば特許文献４参照）、これにより四塩化珪素（$SiCl_4$）の還元による結晶シリコンの純度は大きく向上した。しかしながら、結晶シリコンの純度に対する要求は用途分野ごとにさらに高まっており、還元に用いる四塩化珪素や金属亜鉛などの原料品質の向上、ならびに結晶シリコンの製造方法や結晶シリコンの洗浄方法な

どの品質に係る各工程のさらなる改良が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第２８６７３０６号公報

特許文献2：特開２００３－３４５１９号公報

特許文献3：特開２００３－３４２０１６号公報

特許文献4：特開２００７－１４５６６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、太陽電池用シリコンの原料のみならず、最新の半導体用シリコンの原料としての品質要求の一部をも満足しうる、より安価な高純度結晶シリコンおよびその製造方法を提供すること、ならびに高純度結晶シリコンの製造に用いる高純度四塩化珪素およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、ホウ素含有量が０．０１５ｐｐｍｗ以下であり、かつ亜鉛含有量が５０ｐｐｂｗ～１０００ｐｐｂｗとした高純度結晶シリコンを用いることにより、高純度単結晶シリコンとした時の品質要求が満たされること、該高純度結晶シリコンは、縦型反応器を用いて、ホウ素含有量および有機シリコン化合物が特定の含有量以下である高純度四塩化珪素ガスを亜鉛ガスで還元して得られる結晶シリコン（以下、「粗結晶シリコン」ということがある）を酸処理することによって得られること、該高純度四塩化珪素は、工業的に得られた四塩化珪素を、さらに吸着処理によりホウ素化合物を処理し、炭化処理によって有機シリコン化合物を処理することにより得られることを見出し、これらの知見に基づき本発明を完成させるに至った。

[0012] 本発明は、たとえば、以下の構成を含む。

[0013] ［１］ ホウ素含有量が０．０１５ｐｐｍｗ以下であり、かつ亜鉛含有量が５０ｐｐｂｗ～１０００ｐｐｂｗであることを特徴とする高純度結晶シリコン。

[0014] ［２］ 項［１］に記載の高純度結晶シリコンから作製された、炭素含有量が２ｐｐｍｗ以下であり、かつ比抵抗値ρが２０～１０００Ω－ｃｍであることを特徴とする高純度単結晶シリコン。

[0015] ［３］ 前記高純度結晶シリコンを原料としたチョクラルスキー法により得られたことを特徴とする、項［２］に記載の高純度単結晶シリコン。

[0016] ［４］ 項［１］に記載の高純度結晶シリコンを製造する方法であって、（１）四塩化珪素ガス供給ノズルと、亜鉛ガス供給ノズルと、排気ガス抜き出しパイプとを有する縦型反応器であって、四塩化珪素ガス供給ノズルが反応器上部から反応器内部に挿入設置された縦型反応器内に、四塩化珪素ガス供給ノズルから四塩化珪素ガスを供給し、亜鉛ガス供給ノズルから亜鉛ガスを供給する工程と、（２）四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを８００～１２００℃で反応させることにより四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部に粗結晶シリコンを生成させる工程と、（３）粗結晶シリコンを四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部から下方に向かって成長させる工程と、（４）成長させた粗結晶シリコンを縦型反応器外に排出する工程と、（５）排出された粗結晶シリコンを酸処理する工程とを含み、前記四塩化珪素ガスの原料として、有機シリコン化合物含有量が０．１ｐｐｍｗ以下であり、かつホウ素含有量が０．１ｐｐｂｗ以下である高純度四塩化珪素を用い、前記亜鉛ガスの原料として、純度が９９．９９重量%以上の金属亜鉛を用いることを特徴とする高純度結晶シリコンの製造方法。

[0017] ［５］ 前記工程（５）が、排出された粗結晶シリコンを解砕する工程、解砕された粗結晶シリコンを酸処理する工程、酸処理物を洗浄する工程、および洗浄物を乾燥する工程を含むことを特徴とする項［５］に記載の高純度結晶シリコンの製造方法。

[0018] ［６］ 前記工程（５）が、粒径０．１ｍｍ～５ｍｍに解砕された粗結晶

シリコンを酸処理する工程および酸処理物を純水洗浄する工程を含むことを特徴とする項［４］または［５］に記載の高純度結晶シリコンの製造方法。

[0019] ［７］ 有機シリコン化合物含有量が０．１ｐｐｍｗ以下であり、かつホウ素含有量が０．１ｐｐｂｗ以下であることを特徴とする高純度四塩化珪素。

[0020] ［８］ 項［７］に記載の高純度四塩化珪素を製造する方法であって、工業用金属シリコンを塩化水素および／または塩素と反応させて蒸留することにより得られた四塩化珪素に、ホウ素化合物含有量の低減処理および有機シリコン化合物含有量の低減処理を施すことを特徴とする高純度四塩化珪素の製造方法。

発明の効果

[0021] 本発明の高純度結晶シリコンは、高純度単結晶シリコン（インゴット）や、高純度多結晶シリコン（インゴット）に用いる、太陽電池用シリコンの原料に必要な品質特性を満たす。さらに、最新の半導体用シリコンの原料としての品質要求の一部をも満足する。また、本発明の低いホウ素含有量および低い有機シリコン化合物含有量の高純度四塩化珪素は、高純度結晶シリコンおよび高純度単結晶シリコンに必要な低いホウ素含有量および低い炭素含有量を実現する。

[0022] 本発明の高純度結晶シリコンの製造方法は、副生物が分離工程、再生工程を経て循環使用され、廃棄物が少なく、設備が簡素で、経済的にも優れている。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]四塩化珪素の亜鉛還元による粗結晶シリコン製造装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明に係る高純度結晶シリコンおよびその製造方法について詳細に説明する。

[0025] ［高純度結晶シリコン］

本発明の高純度結晶シリコンは、ホウ素含有量が０．０１５ｐｐｍｗ以下

、好ましくは０．０１０ｐｐｍｗ以下であり、かつ亜鉛含有量が５０ｐｐｂｗ～１０００ｐｐｂｗ、好ましくは５０ｐｐｂｗ～５００ｐｐｂｗである。高純度結晶シリコンのホウ素含有量および亜鉛含有量が前記範囲であれば、該高純度結晶シリコンは太陽電池用シリコンの原料のみならず、最新の半導体用シリコンの原料としての品質要求の一部をも満足しうる。

[0026] 本発明の高純度結晶シリコンの（１１１）面の断面の直径は、後述の酸処理のし易さの観点から、好ましくは０．１～５ｍｍである。

[0027] ［高純度結晶シリコンの製造方法］

本発明の高純度結晶シリコンの製造方法は、（１）四塩化珪素ガス供給ノズルと、亜鉛ガス供給ノズルと、排気ガス抜き出しパイプとを有する縦型反応器であって、四塩化珪素ガス供給ノズルが反応器上部から反応器内部に挿入設置された縦型反応器内に、四塩化珪素ガス供給ノズルから四塩化珪素ガスを供給し、亜鉛ガス供給ノズルから亜鉛ガスを供給する工程と、（２）四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを８００～１２００℃で反応させることにより四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部に粗結晶シリコンを生成させる工程と、（３）粗結晶シリコンを四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部から下方に向かって成長させる工程と、（４）成長させた粗結晶シリコンを縦型反応器外に排出する工程と、（５）排出された粗結晶シリコンを酸処理する工程とを含む。

[0028] 上記縦型反応器は、図１の模式図に示すように、四塩化珪素ガス供給ノズル２と、亜鉛ガス供給ノズル３と、排気ガス抜き出しパイプ４とを有し、四塩化珪素ガス供給ノズル２および亜鉛ガス供給ノズル３は、反応器上部から反応器内部に挿入設置される。排気ガス抜き出しパイプ４の設置箇所は、粗結晶シリコンを反応器外に排出する際の障害にならなければ特に限定はされないが、反応器下部または中部側面に設置することが好ましい。なお、縦型反応器の上部には四塩化珪素ガス供給ノズルおよび亜鉛ガス供給ノズルの他に、窒素ガス等のキャリアーガス供給ノズルを設けてもよい。

[0029] 上記縦型反応器の大きさは特に限定されないが、粗結晶シリコンの生成お

よび成長の観点から、直径が２００ｍｍ以上で、長さは粗結晶シリコンの成長に必要な長さと生成した粗結晶シリコンを収納するため５００～５０００ｍｍであることが好ましい。

[0030] 上記縦型反応器において、四塩化珪素ガス供給ノズルは、粗結晶シリコンの生成および成長の観点から、反応器上部から垂直に、かつ、その垂線と反応器の器壁との距離が５０ｍｍ以上離れるように挿入設置されることが好ましい。また、四塩化珪素ガス供給ノズルの口径、肉厚および反応器内への挿入長さは特に限定されないが、粗結晶シリコンの生成および成長を考慮すれば、口径を１０～１００ｍｍ、肉厚を２～１５ｍｍ、反応器内への挿入長さを０～５００ｍｍとすることが好ましい。また、亜鉛ガス供給ノズルの口径、肉厚および反応器内への挿入長さも同様である。

[0031] 本発明で用いられる縦型反応器等の製造設備の材質としては、使用温度範囲において耐性を有する材質、例えば石英や炭化珪素等を挙げることができる。また、生成した粗結晶シリコンが冷却され排出される部位の材質としてはステンレスを用いることができる。

[0032] 以下、本発明の高純度結晶シリコンの製造方法における各工程を詳細に説明する。

[0033] ＜工程（１）＞

本工程では、上記縦型反応器内に、四塩化珪素ガス供給ノズルから四塩化珪素ガスを供給し、亜鉛ガス供給ノズルから亜鉛ガスを供給する。

[0034] 本発明では、上述した高純度結晶シリコンの純度を実現するために、四塩化珪素ガスの原料として、有機シリコン化合物含有量が好ましくは０．１ｐｐｍｗ以下、より好ましくは検出限界の０．０１ｐｐｍｗ以下であり、かつホウ素含有量が好ましくは０．１ｐｐｂｗ以下、より好ましくは検出限界の０．０５ｐｐｂｗ以下である高純度四塩化珪素を用いることが望ましい。

[0035] 工業的に用いられる四塩化珪素は、主として工業用金属シリコン（純度約９８重量%以上）を塩化水素および／または塩素と反応させ、その後、多段精留塔を多数用いて分離精製を行い、おもに光ファイバー用に提供されてい

る。しかし、原料として用いる工業用金属シリコンには不純物として炭素やホウ素等が含まれ、得られた四塩化珪素には有機シリコン化合物やホウ素化合物等が残存しており、最終的に目的とする高純度結晶シリコンの特性を低下させる。これを防止するために、工業的に用いられる四塩化珪素を、さらに各不純物に適した処理方法を用いて精製し、上述の高純度の精製四塩化珪素として反応に使用する。

[0036] 四塩化珪素中のホウ素含有量を、好ましくは０．１ｐｐｂｗ以下、より好ましくは０．０５ｐｐｂｗ以下に低減する方法としては、工業的に用いられる四塩化珪素を、シリカゲルを充填した吸着装置に導入し、温度１０～３０℃、流速１００～２０００Ｌ／ｈ、１２～４８時間（シリカゲルとの正味接触時間）、吸着装置内を循環させる方法により行うことが出来る。

[0037] 四塩化珪素中の有機シリコン化合物含有量を、好ましくは０．１ｐｐｍｗ以下、より好ましくは検出限界の０．０１ｐｐｍｗ以下に低減する方法としては、工業的に用いられる四塩化珪素を６０～１００℃で気化させた後、６００～１２００℃の温度に加熱した過熱管を滞留時間１～１０秒程度で通過させて、四塩化珪素中の有機シリコン化合物を炭化させて除去した後に、冷却して捕集し、さらに精留を行う方法により行われる。あるいは、工業的に用いられる四塩化珪素を気化させ、酸素との混合ガスとし、温度２００～４５０℃に調整した金属を坦持した活性炭触媒層を滞留時間１～３０秒で通過反応させ、四塩化珪素中の有機シリコン化合物を除去した後に、冷却して捕集し、さらに精留を行う方法により行われる。

[0038] また、本発明では、上述した高純度結晶シリコンの純度を実現するために、四塩化珪素ガスの還元に用いられる亜鉛ガスの原料として、純度が９９．９９重量%以上の金属亜鉛を用いることが好ましい。

[0039] 金属亜鉛は閃亜鉛鉱等の鉱石から製造される。金属亜鉛の精錬法としては、乾式法と湿式法の二つの方法がある。乾式法としては、鉱石を高温で熱して酸化亜鉛にし、次にこれを炭素で還元して、生成した亜鉛を蒸留する方法が挙げられる。この方法で得られる亜鉛は鉄、硫黄、鉛等の不純物を含有す

るため、更に精留して純度を高める。また、湿式法としては、加熱した鉱物を硫酸に溶かして不純物を除去し、溶液を電気分解する方法が挙げられる。この方法によって得られた亜鉛は純度が高い。なお、市販品の中から上述の純度要求を満足する金属亜鉛を選択して、使用しても構わない。

[0040] 本発明の製造方法における四塩化珪素ガス：亜鉛ガスの供給割合（モル比）は、たとえば、１：１０～１０：１である。また、四塩化珪素ガス供給ノズルからの四塩化珪素ガスの流速は、たとえば、８００～１５００ｍｍ／ｓである。

[0041] ＜工程（２）＞

本工程では、反応器内に供給された四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを８００～１２００℃で反応させることにより、四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部に粗結晶シリコンを生成させる。

[0042] ＜工程（３）＞

本工程では、粗結晶シリコンを四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部から下方に向かって成長させる。図１の模式図に示すように、粗結晶シリコン１００が、四塩化珪素ガス供給ノズル２の先端部に管状に生成し、縦型反応器の内壁面に接触することなく下方に成長するため、反応器の器壁材質による汚染を受けにくい。

[0043] ＜工程（４）＞

本工程では、成長させた粗結晶シリコンを縦型反応器外に排出する。より具体的には、成長させた粗結晶シリコンを、自重または機械的な方法により縦型反応器下部に設けられた冷却ゾーンに落下させて冷却した後、縦型反応器底部から回分的または連続的に反応器外に排出する。粗結晶シリコンを縦型反応器底部から回分的または連続的に反応器外に排出する際には、機械的方法で行うことが好ましい。

[0044] 本発明の製造方法では、粗結晶シリコンは成長するにつれ自重でノズルから外れて落下するため、ノズルの詰まり等は生じない。また、適当な長さに成長させた後、振動や掻き取り等の機械的な方法で落とすことも可能である

。なお、管状に生成した粗結晶シリコンの塊は多孔質であるため解砕しやすく、落下によって縦型反応器底面を破損することは殆ど起こらないが、安全のために適当な長さに成長させた後、機械的な方法で落とすことが好ましい。

[0045] 上記冷却ゾーンは、たとえば、１００～９００℃の四塩化珪素ガスを縦型反応器下部から供給することにより形成することができる。より具体的には、図１の模式図に示すように、縦型反応器１の下部に設けたシールガス導入パイプ６ａ、６ｂから低温（１００～９００℃）の四塩化珪素ガスをシールガスとして供給することにより、冷却ゾーン３０を形成することができる。このようにして形成された冷却ゾーン３０により、落下してくる粗結晶シリコンを冷却しつつ、加温されたシールガス（四塩化珪素ガス）２０が徐々に上昇し、縦型反応器１の中部側面に設けた排気ガス抜き出しパイプ４から溢流させることにより、冷却された粗結晶シリコンを回分的または連続的に反応器外に排出することができる。

[0046] なお、四塩化珪素ガスと亜鉛ガスの反応で生成する塩化亜鉛ガス、未反応の四塩化珪素ガスおよび亜鉛ガス、ならびに同伴される粗結晶シリコン微粉は、排気ガス抜き出しパイプ４から縦型反応器外に排出され、冷却および分別されて再利用される。例えば、塩化亜鉛を溶融電気分解することにより亜鉛および塩素を生成し、亜鉛は還元剤として、塩素は四塩化珪素の製造へと再利用される。

[0047] ＜工程（５）＞

本工程では、排出された粗結晶シリコンを酸処理する。上述した還元反応により得られる粗結晶シリコンの表面には、還元剤の亜鉛や生成した塩化亜鉛が付着しているため、該粗結晶シリコンを、好ましくは長さ（粗結晶シリコンが融着している場合は粒径）０．１～５ｍｍにクラッシャー等で解砕し、解砕品を酸処理し、純水で洗浄し、乾燥することによって、所期の高純度結晶シリコンを得ることができる。粗結晶シリコン解砕品の長さまたは粒径が上記の範囲内であると、高純度結晶シリコンを坩堝にて融解して後述の高

純度単結晶シリコンインゴットを製造する際に、インゴット製造装置への高純度結晶シリコン供給を粉粒体供給用装置（例えば、振動フィーダーなど）の使用により円滑に行うことができる。また、高純度単結晶シリコンインゴット引上げ装置用のシリコン原料追加供給装置も好適に使用できる。

[0048] 酸処理は気相でも液相でも可能である。用いられる酸としては、塩酸、硝酸、弗酸などが挙げられる。中でも、塩酸は亜鉛との反応が容易で、反応物が純水に溶けやすいため好ましい。特に、０．５～１０重量%、好ましくは１～５重量%の濃度の塩酸水溶液は、粗結晶シリコン解砕品の表面に付着した亜鉛を効率的に水溶性の塩化亜鉛に変えることから望ましい。

[0049] 上記塩酸水溶液による酸処理は、塩酸水溶液を充填した洗浄槽に粗結晶シリコン解砕品を入れ、温度２０～８０℃で１～２０分間接触させて行うことが好ましい。また、塩酸水溶液の使用量は、粗結晶シリコン解砕品１ｋｇ当たり５～２０ｋｇであることが好ましい。塩酸水溶液の濃度、使用量および酸処理条件が上記の範囲であると、還元剤の亜鉛や生成した塩化亜鉛等の不純物は取り除かれ、塩酸水溶液に溶解した不純物がシリコン解砕品に再付着することもなく、かつすすぎ洗浄が容易になる。

[0050] 上記酸処理後は、純水を充填した洗浄槽に酸処理物を入れ、温度２０～８０℃で１～２０分間浸漬し、注水しつつ洗浄した後、洗浄物を８０～１２０℃で５～８時間乾燥することが好ましい。

[0051] ［高純度単結晶シリコン］

本発明の高純度単結晶シリコンは、上述のようにして得られた高純度結晶シリコンから作製され、炭素含有量が好ましくは２ｐｐｍｗ以下、より好ましくは０．５ｐｐｍｗ以下であり、比抵抗値ρが好ましくは２０～１０００Ω－ｃｍ、より好ましくは５０～１０００Ω－ｃｍである。これは太陽電池用シリコンの原料のみならず、最新の半導体用シリコンとしての品質要求の一部をも満足しうるレベルである。

[0052] 本発明の高純度単結晶シリコンは、上記高純度結晶シリコンを坩堝にて融解し、チョクラルスキー法によって単結晶シリコンのインゴットの形で得ら

れ、該インゴットは、更にスライスされてウェーハに加工されて、半導体用シリコンの材料として、あるいは太陽電池用シリコンの材料として用いられる。

実施例

[0053] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

[0054] なお、得られた四塩化珪素、高純度結晶シリコンおよび高純度単結晶シリコンを以下のようにして分析および評価した。

[0055] １）試験片（シリコンウェーハ）の作成

チョクラルスキー法単結晶育成装置を用いて、高純度結晶シリコンから高純度単結晶シリコンインゴットを作製した。さらに前記インゴットを、内周刃式スライサーまたはハンドソーを用いて厚さ２ｍｍのウェーハに切断して、比抵抗測定用試料、ならびに、炭素含有量、ホウ素含有量および亜鉛含有量の測定試料とした。

[0056] ２）金属不純物の定量

四塩化珪素中の金属不純物の定量は、テフロン(登録商標)製容器を用い６０℃で四塩化珪素を蒸発乾固した後の残渣に、超純水および少量のHNO_3を加えて加熱溶解した後の溶液を、高周波誘導プラズマ質量分析装置（ＩＣＰ－ＭＳ、アジレント・テクノロジー（株）製「Ａｇｉｌｅｎｔ　７５００ＣＳ」）を用いて定量する方法によって行った。一方、高純度結晶シリコンおよび高純度単結晶シリコン中の金属不純物の定量は、ＨＦ／HNO_3でシリコンを分解した後の溶液中の金属不純物を、高周波誘導プラズマ質量分析装置（ＩＣＰ－ＭＳ、アジレント・テクノロジー（株）製「Ａｇｉｌｅｎｔ　７５００ＣＳ」）を用いて定量する方法によって行った。

[0057] なお、高純度結晶シリコンおよび高純度単結晶シリコンの純度は、金属元素（１７元素：Ｚｎ、Ａｌ、Ｃａ、Ｃｄ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎａ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｐ、Ｂ）を定量し１００重量%からその１７元素の定量値の和を減算することによって求めた。

[0058] ３）炭素の定量

シリコンウェーハ中の炭素量の定量方法は、ＪＥＩＴＡ　ＥＭ－３５０３に準拠してＦＴ－ＩＲによって行った。

[0059] ４）有機シリコン化合物含有量の定量

四塩化珪素中の有機シリコン化合物含有量の定量は、ガスクロマトグラフ質量分析計（ＧＣ－ＭＳ）により４種の有機シリコン化合物（CH_3SiCl_3、$(CH_3)_2SiCl_2$、$(CH_3)_3SiCl$、および$(CH_3)_2HSiCl$）の定量分析を行い、その合計量を有機シリコン化合物含有量とした。使用した装置と条件を以下に記す。

[0060] ＧＣ－ＭＳ装置：ＧＣＭＳ－ＱＰ２０１０Ｐｌｕｓ（（株）島津製作所製）

カラム　　：ＩｎｅｒｔＣａｐ　５（ジーエルサイエンス（株）製）

カラム　サイズ：内径０．３２ｍｍ、長さ６０ｍ

カラム　液層　：５％ ジフェニル-９５％ ジメチルポリシロキサン

カラム液層膜厚：１．００μｍ

キャリアーガス：超高純度ヘリウム

カラム温度　　：６０℃

カラム流量　　：２ｍｌ／ｍｉｎ．

試料注入量　　：０．６μｌ

試料注入モード：スプリット法

スプリット比　：２０

パージ流量　　：３ｍｌ／ｍｉｎ．

試料気化室温度：１３０℃

イオン源温度　：２３０℃

測定モード　　：ＳＩＭモード

定量方法　　：絶対検量線法

５）比抵抗値ρの測定

ＪＩＳ　Ｈ　０６０２に準拠して行った。

[0061] ［実施例１］

＜高純度四塩化珪素の製造＞

原料となる四塩化珪素には、工業用金属シリコン（純度約９８重量%）を塩化水素と反応させ得られた反応物を蒸留して得られた、工業的に用いられる四塩化珪素（有機シリコン化合物含有量：３．５ｐｐｍｗ、ホウ素含有量：０．１４ｐｐｂｗ）を用いた。２０ｋｇのシリカゲルを充填した吸着塔に導入し、温度２０℃、流量１０００Ｌ／ｈで２４時間循環させて、ホウ素含有量を低減化させた。吸着処理後の四塩化珪素のホウ素含有量として検出限界の０．０５ｐｐｂｗ以下であった。また、四塩化珪素を１００℃で気化させた後、１１００℃の温度に加熱した過熱管を滞留時間1秒で通過させて、有機シリコン化合物を炭化除去した後に、冷却捕集し、さらに精留を行った。四塩化珪素中の処理前の有機シリコン化合物含有量は３．５ｐｐｍｗであったが、処理後は０．０１ｐｐｍｗ以下に低下した。精製処理前後の四塩化珪素中のホウ素および有機シリコン化合物含有量を表１に示す。

[0062] ＜粗結晶シリコンの製造＞

原料の四塩化珪素として、上述した精製処理後の四塩化珪素（表１参照）を使用し、図１に模式的に示した試験製造装置を用いて結晶シリコンの製造試験を行った。

[0063] 用いた試験製造装置について、図１を参照してより具体的に説明する。反応器１は内径２００ｍｍ、長さ３３５０ｍｍの石英製の円柱および下に内径２００ｍｍ、長さ１３００ｍｍのステンレス製の円筒を組み合わせた構造とした。反応器１の上部から２０００ｍｍの位置に、内径４０ｍｍ、長さ７００ｍｍの排気ガス抜き出しパイプ４を設け、３５００ｍｍの位置にシールガス導入口を設けた。反応器１の天井中心部分には先端が薄肉となるように加工された石英製の内径２０ｍｍの四塩化珪素ガス供給ノズル２を１本挿入した。また、中心から外周方向に６０ｍｍ離れた位置に、石英製の内径２０ｍｍの亜鉛ガス供給ノズル３（２本）を、四塩化珪素ガス供給ノズル２を両側から挟むように挿入した。四塩化珪素ガス供給ノズル２の開口位置は天井部

から２５０ｍｍの位置に、亜鉛ガス供給ノズル３の開口位置は天井部から２１５ｍｍの位置に配置した。上記構成により、還元反応層１０の高さは２０００ｍｍ、シールガス加熱層２０の高さは１５００ｍｍ、貯蔵層（冷却ゾーン３０）の高さは１１５０ｍｍとなった。

[0064] 試験は以下のように実施した。まず、反応器内部を高純度（純度：９９．９９９９ｖｏｌ－%）の窒素ガスを用いて置換した後、周囲に設置した反応器加熱炉４０の温度を上げ、還元反応層１０の温度が９５０℃、シールガス加熱層２０の上層温度が９５０℃、シールガス加熱層２０の下層温度が１００℃、貯蔵層３０の温度が１００℃となるように加熱して温度を維持した。その状態でシールガス導入口より１１０℃に加熱した四塩化珪素ガスを１．５ｋｇ／ｈ（８ｍｍ／ｓ、９５０℃）の速度で導入し、内部を充満させると共に反応層下部のシール層に上向きの線速度を与えた。さらに、四塩化珪素ガス供給ノズル２より９５０℃に加熱した四塩化珪素ガスを、亜鉛ガス供給ノズル３より９５０℃に加熱した亜鉛（純度９９．９９重量%）ガスを、四塩化珪素：亜鉛＝０．６：１のモル比となるように導入した。その条件にて反応を３０時間継続した。四塩化珪素のノズル出口の速度は１０００～１５００ｍｍ／ｓの範囲、亜鉛のノズル先端の速度は９００～１３００ｍｍ／ｓの範囲であった。

[0065] 反応終了後、亜鉛ガスおよび四塩化珪素の供給、ならびにシールガスの導入を停止し、反応器内部を高純度の窒素で置換して冷却した後、貯蔵層を解放したところ、内部に管状に凝集した粗結晶シリコンが３本落下しているのを確認した。さらに、四塩化珪素ガス供給ノズルの先に、成長途中の粗結晶シリコンが認められた。落下して収納された粗結晶シリコンの重量は８．５ｋｇであった。反応継続中に貯蔵層の温度は設定温度に維持され、極端な温度上昇は観察されなかった。

[0066] ＜粗結晶シリコンの酸処理＞

貯蔵層を解放して得られた粗結晶シリコンを、クラッシャーを用いて解砕した。解砕された粗結晶シリコンは顕微鏡観察した結果、粒径が０．１～５

ｍｍであった。次に、解砕された粗結晶シリコン２ｋｇを２重量%の塩酸水溶液２０ｋｇの入った容器に浸漬し、２５℃で１０分間揺動撹拌して酸処理した後、酸処理物を塩酸水から分離し、さらに純水２０ｋｇの入った容器に浸漬し、２５℃で１時間、純水を注水しつつ揺動撹拌して洗浄した。次いで、洗浄物を純水から分離して８０℃で８時間乾燥した。

[0067] 酸処理工程を経て得られた高純度結晶シリコンの粒子について、Ｘ線回折分析法により結晶の（１１１）面を確認し、顕微鏡により（１１１）面の断面の直径を計測した結果、０．１～５ｍｍであった。また、高純度結晶シリコンのホウ素含有量および亜鉛含有量を上述した方法で分析した。結果を表１に示す。

[0068] 上記の方法で得られた高純度結晶シリコン４０ｋｇを、容積４８Ｌの坩堝に充填し、三菱マテリアルテクノ（株）製の装置を用いて、１４２０℃で２０時間かけてチョクラルスキー法により直径約１５０ｍｍ、重量３０ｋｇのシリコン単結晶を得た。この高純度単結晶シリコンを（株）東京精密製のスライサーでスライスし、厚さ２ｍｍのシリコンウェーハを得た。この結果を表１に示す。

[0069] ［実施例２］

＜高純度四塩化珪素の製造＞

原料となる四塩化珪素には、工業用金属シリコン（純度約９８重量%）を塩化水素と反応させて得られた反応物を蒸留して得られた、工業的に用いられる四塩化珪素（有機シリコン化合物含有量：４．６ｐｐｍｗ、ホウ素含有量：８ｐｐｂｗ）を用いた。２０ｋｇのシリカゲルを充填した吸着塔に導入し、温度２０℃、流量１２００Ｌ／ｈで２０時間循環させて、ホウ素含有量を低減化させた。吸着処理後の四塩化珪素のホウ素含有量として検出限界の０．０５ｐｐｂｗ以下であった。また、四塩化珪素を１００℃で気化させた後、１２００℃の温度に加熱した過熱管を滞留時間1秒で通過させて、有機シリコン化合物を炭化除去した後に、冷却捕集し、さらに精留を行った。四塩化珪素中の処理前の有機シリコン化合物含有量は４．６ｐｐｍｗであったが

、処理後は０．１ｐｐｍｗに低下した。精製処理前後の四塩化珪素中のホウ素および有機シリコン化合物含有量を表１に示す。

[0070] ＜粗結晶シリコンの製造＞

原料の四塩化珪素として、上述した精製処理後の四塩化珪素（表１参照）を使用し、実施例１で用いた試験製造装置を用いて結晶シリコンの製造試験を行った。

[0071] 試験は以下のように実施した。まず、反応器内部を高純度（純度：９９．９９９９ｖｏｌ－%）の窒素ガスを用いて置換した後、周囲に設置した反応器加熱炉４０の温度を上げ、還元反応層１０の温度が９５０℃、シールガス加熱層２０の上層温度が９５０℃、シールガス加熱層２０の下層温度が１００℃、貯蔵層３０の温度が１００℃となるように加熱して温度を維持した。その状態でシールガス導入口より１００℃に加熱した四塩化珪素ガスを２ｋｇ／ｈ（１０ｍｍ／ｓ、９５０℃）の速度で導入し、内部を充満させると共に反応層下部のシール層に上向きの線速度を与えた。さらに、四塩化珪素ガス供給ノズル２より９５０℃に加熱した四塩化珪素ガスを、亜鉛ガス供給ノズル３より９５０℃に加熱した亜鉛（純度９９．９９重量%）ガスを、四塩化珪素：亜鉛＝０．６：１のモル比となるように導入した。その条件にて反応を２０時間継続した。四塩化珪素のノズル出口の速度は１０００～１５００ｍｍ／ｓの範囲、亜鉛のノズル先端の速度は９００～１３００ｍｍ／ｓの範囲であった。

[0072] 反応終了後、亜鉛ガスおよび四塩化珪素の供給、ならびにシールガスの導入を停止し、反応器内部を高純度の窒素で置換して冷却した後、貯蔵層を解放したところ、内部に管状に凝集した粗結晶シリコンが３本落下しているのを確認した。さらに、四塩化珪素ガス供給ノズルの先に、成長途中の粗結晶シリコンが認められた。落下して収納された粗結晶シリコンの重量は６ｋｇであった。反応継続中に貯蔵層の温度は設定温度に維持され、極端な温度上昇は観察されなかった。

[0073] ＜粗結晶シリコンの酸処理＞

貯蔵層を解放して得られた粗結晶シリコンを、クラッシャーを用いて解砕した。解砕された粗結晶シリコンは顕微鏡観察した結果、粒径が０．１～５ｍｍであった。次に、解砕された粗結晶シリコン２ｋｇを２重量%の塩酸水溶液２０ｋｇの入った容器に浸漬し、２５℃で１０分間揺動撹拌して酸処理した後、酸処理物を塩酸水から分離し、さらに純水２０ｋｇの入った容器に浸漬し、２５℃で１時間、純水を注水しつつ揺動撹拌して洗浄した。次いで、洗浄物を純水から分離して８０℃で８時間乾燥した。

[0074] 酸処理工程を経て得られた高純度結晶シリコンの粒子ついて、Ｘ線回折分析法により結晶の（１１１）面を確認し、顕微鏡により（１１１）面の断面の直径を計測した結果、０．１～５ｍｍであった。また、高純度結晶シリコンのホウ素含有量および亜鉛含有量を上述した方法で分析した。結果を表１に示す。

[0075] 上記の方法で得られた高純度結晶シリコン４０ｋｇを、容積４８Ｌの坩堝に充填し、三菱マテリアルテクノ（株）製の装置を用いて、１４２０℃で２０時間かけてチョクラルスキー法により直径約１５０ｍｍ、重量３０ｋｇのシリコン単結晶を得た。この高純度単結晶シリコンを（株）東京精密製のスライサーでスライスし、厚さ２ｍｍのシリコンウェーハを得た。この結果を表１に示す。

[0076] ［実施例３］

＜高純度四塩化珪素の製造＞

原料となる四塩化珪素には、工業用金属シリコン（純度約９８重量%）を塩化水素と反応させて得られた反応物を蒸留して得られた工業的に用いられる四塩化珪素（有機シリコン化合物含有量：１１．７ｐｐｍｗ、ホウ素含有量：２ｐｐｂｗ）を用いた。３０ｋｇのシリカゲルを充填した吸着塔に導入し、温度２０℃、流量１１００Ｌ／ｈで２４時間循環させて、ホウ素含有量を低減化させた。吸着処理後の四塩化珪素のホウ素含有量は検出限界の０．０５ｐｐｂｗ以下であった。また、四塩化珪素を１００℃で気化させた後、１２００℃の温度に加熱した過熱管を滞留時間３秒で通過させて、有機シリ

コン化合物を炭化除去した後に、冷却捕集し、さらに精留を行った。四塩化珪素中の処理前の有機シリコン化合物含有量は１１．７ｐｐｍｗであったが、処理後は０．０１ｐｐｍｗ以下に低下した。精製処理前後の四塩化珪素中のホウ素および有機シリコン化合物含有量を表１に示す。

[0077] ＜粗結晶シリコンの製造＞

原料の四塩化珪素として、上述した精製処理後の四塩化珪素（表１参照）を使用し、実施例１で用いた試験製造装置を用いて結晶シリコンの製造試験を行った。

[0078] 試験は以下のように実施した。まず、反応器内部を高純度（純度：９９．９９９９ｖｏｌ－%）の窒素ガスを用いて置換した後、周囲に設置した反応器加熱炉４０の温度を上げ、還元反応層１０の温度が９５０℃、シールガス加熱層２０の上層温度が９５０℃、シールガス加熱層２０の下層温度が１００℃、貯蔵層３０の温度が１００℃となるように加熱して温度を維持した。その状態でシールガス導入口より１１０℃に加熱した四塩化珪素ガスを３ｋｇ／ｈ（１５ｍｍ／ｓ、９５０℃）の速度で導入し、内部を充満させると共に反応層下部のシール層に上向きの線速度を与えた。さらに、四塩化珪素ガス供給ノズル２より９５０℃に加熱した四塩化珪素ガスを、亜鉛ガス供給ノズル３より９５０℃に加熱した亜鉛（純度９９．９９重量%）ガスを、四塩化珪素：亜鉛＝０．６：１のモル比となるように導入した。その条件にて反応を２５時間継続した。四塩化珪素のノズル出口の速度は１０００～１５００ｍｍ／ｓの範囲、亜鉛のノズル先端の速度は９００～１３００ｍｍ／ｓの範囲であった。

[0079] 反応終了後、亜鉛ガスおよび四塩化珪素の供給、ならびにシールガスの導入を停止し、反応器内部を高純度の窒素で置換して冷却した後、貯蔵層を解放したところ、内部に管状に凝集した粗結晶シリコンが３本落下しているのを確認した。さらに、四塩化珪素ガス供給ノズルの先に、成長途中の粗結晶シリコンが認められた。落下して収納された粗結晶シリコンの重量は８ｋｇであった。反応継続中に貯蔵層の温度は設定温度に維持され、極端な温度上

昇は観察されなかった。

[0080] ＜粗結晶シリコンの酸処理＞

貯蔵層を解放して得られた粗結晶シリコンを、クラッシャーを用いて解砕した。解砕された粗結晶シリコンは顕微鏡観察した結果、粒径が０．１～５ｍｍであった。次に、解砕された粗結晶シリコン２ｋｇを２重量%の塩酸水溶液２０ｋｇの入った容器に浸漬し、２５℃で１０分間揺動撹拌して酸処理した後、酸処理物を塩酸水から分離し、さらに純水２０ｋｇの入った容器に浸漬し、２５℃で１時間、純水を注水しつつ揺動撹拌して洗浄した。次いで、洗浄物を純水から分離して８０℃で８時間乾燥した。

[0081] 酸処理工程を経て得られた高純度結晶シリコンの粒子について、Ｘ線回折分析法により結晶の（１１１）面を確認し、顕微鏡により（１１１）面の断面の直径を計測した結果、０．１～５ｍｍであった。また、高純度結晶シリコンのホウ素含有量および亜鉛含有量を上述した方法で分析した。結果を表１に示す。

[0082] 上記の方法で得られた高純度結晶シリコン４０ｋｇを、容積４８Ｌの坩堝に充填し、三菱マテリアルテクノ（株）製の装置を用いて、１４２０℃で２０時間かけてチョクラルスキー法により直径約１５０ｍｍ、重量３０ｋｇのシリコン単結晶を得た。この高純度単結晶シリコンを（株）東京精密製のスライサーでスライスし、厚さ２ｍｍのシリコンウェーハを得た。この結果を表１に示す。

[0083] ［実施例４］

＜高純度四塩化珪素の製造＞

原料となる四塩化珪素には、工業用金属シリコン（純度約９８重量%）を塩化水素と反応させて得られた反応物を蒸留して得られた、工業的に用いられる四塩化珪素（有機シリコン化合物含有量：１５ｐｐｍｗ、ホウ素含有量：３ｐｐｂｗ）を、３０ｋｇのシリカゲルを充填した吸着塔に導入し、温度２０℃、流量１０００Ｌ／ｈで３０時間循環させて、ホウ素含有量を低減化させた。吸着処理後の四塩化珪素のホウ素含有量は検出限界の０．０５ｐｐ

ｂｗ以下であった。また、四塩化珪素を１００℃で気化させた後、１２００℃の温度に加熱した過熱管を滞留時間３秒で通過させて、有機シリコン化合物を炭化除去した後に、冷却捕集し、さらに精留を行った。四塩化珪素中の処理前の有機シリコン化合物含有量は１５ｐｐｍｗであったが、処理後は０．０１ｐｐｍｗ以下に低下した。精製処理前後の四塩化珪素中のホウ素および有機シリコン化合物含有量を表１に示す。

[0084] ＜粗結晶シリコンの製造＞

原料の四塩化珪素として、上述した精製処理後の四塩化珪素（表１参照）を使用し、実施例１で用いた試験製造装置と同じ図１に模式的に示した装置を用いて結晶シリコンの製造試験を行った。

[0085] 試験は以下のように実施した。まず、反応器内部を高純度（純度：９９．９９９９ｖｏｌ－%）の窒素ガスを用いて置換した後、周囲に設置した反応器加熱炉４０の温度を上げ、還元反応層１０の温度が９５０℃、シールガス加熱層２０の上層温度が９５０℃、シールガス加熱層２０の下層温度が１００℃、貯蔵層３０の温度が１００℃となるように加熱して温度を維持した。その状態でシールガス導入口より１００℃に加熱した四塩化珪素ガスを２ｋｇ／ｈ（１０ｍｍ／ｓ、９５０℃）の速度で導入し、内部を充満させると共に反応層下部のシール層に上向きの線速度を与えた。さらに、四塩化珪素ガス供給ノズル２より９５０℃に加熱した四塩化珪素ガスを、亜鉛ガス供給ノズル３より９５０℃に加熱した亜鉛（純度９９．９９重量%）ガスを、四塩化珪素：亜鉛＝０．６：１のモル比となるように導入した。その条件にて反応を２０時間継続した。四塩化珪素のノズル出口の速度は１０００～１５００ｍｍ／ｓの範囲、亜鉛のノズル先端の速度は９００～１３００ｍｍ／ｓの範囲であった。

[0086] 反応終了後、亜鉛ガスおよび四塩化珪素の供給、ならびにシールガスの導入を停止し、反応器内部を高純度の窒素で置換して冷却した後、貯蔵層を解放したところ、内部に管状に凝集した粗結晶シリコンが３本落下しているのを確認した。さらに、四塩化珪素ガス供給ノズルの先に、成長途中の粗結晶

シリコンが認められた。落下して収納された粗結晶シリコンの重量は９ｋｇであった。反応継続中に貯蔵層の温度は設定温度に維持され、極端な温度上昇は観察されなかった。

[0087] ＜粗結晶シリコンの酸処理＞

貯蔵層を解放して得られた粗結晶シリコンを、クラッシャーを用いて解砕した。解砕された粗結晶シリコンは顕微鏡観察した結果、粒径が０．１～５ｍｍであった。次に、解砕された粗結晶シリコン２ｋｇを２重量%の塩酸水溶液２０ｋｇの入った容器に浸漬し、２５℃で１０分間揺動撹拌して酸処理した後、酸処理物を塩酸水から分離し、さらに純水２０ｋｇの入った容器に浸漬し、２５℃で１時間、純水を注水しつつ揺動撹拌して洗浄した。次いで、洗浄物を純水から分離して８０℃で８時間乾燥した。

[0088] 酸処理工程を経て得られた高純度結晶シリコンの粒子について、Ｘ線回折分析法により結晶の（１１１）面を確認し、顕微鏡により（１１１）面の断面の直径を計測した結果、０．１～５ｍｍであった。また、高純度結晶シリコンのホウ素含有量および亜鉛含有量を上述した方法で分析した。結果を表１に示す。

[0089] 上記の方法で得られた高純度結晶シリコン４０ｋｇを、容積４８Ｌの坩堝に充填し、三菱マテリアルテクノ（株）製の装置を用いて、１４２０℃で２０時間かけてチョクラルスキー法により直径約１５０ｍｍ、重量３０ｋｇのシリコン単結晶を得た。この高純度単結晶シリコンを（株）東京精密製のスライサーでスライスし、厚さ２ｍｍのシリコンウェーハを得た。この結果を表１に示す。

[0090] ［比較例１］

四塩化珪素として、上述した精製処理前の四塩化珪素（表１参照）を用いたこと、ならびに、塩酸水を用いた酸処理を行わずに純水洗浄および乾燥を行って得られた高純度結晶シリコンを用いたこと以外は実施例１と同様に実施した。結果を表１に示す。

[0091]

[表1]

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
精製処理前四塩化珪素	ホウ素含有量	(ppbw)	0．14	8．0	2．0	3．0	2．5
	有機シリコン化合物含有量	(ppmw)	3．5	4．6	11．7	15	16
高純度四塩化珪素	ホウ素含有量	(ppbw)	＜0．05*	＜0．05*	＜0．05*	＜0．05*	—
	有機シリコン化合物含有量	(ppmw)	＜0．01*	0．1	＜0．01*	＜0．01*	—
金属亜鉛	純度	(wt%)	99.999	99.999	99.999	99.999	99.999
高純度結晶シリコン	ホウ素含有量	(ppbw)	＜10*	＜10*	＜10*	＜10*	20
	亜鉛含有量	(ppmw)	0．9	0．6	0．5	0．5	5．0
高純度単結晶シリコン	炭素含有量	(ppmw)	0．5	0．6	0．1	0．5	2．0
	ホウ素含有量	(ppbw)	＜10*	＜10*	＜10*	＜10*	20
	亜鉛含有量	(ppbw)	＜10*	＜10*	＜10*	＜10*	＜10*
	純度	(ppbw)	99.9999<**	99.9999<**	99.9999<**	99.9999<**	99.9999<**
	比抵抗値	(Ω-cm)	40	24	100	200	4．0

*：検出限界以下であることを意味する

**：上記定量法の検出限界を勘案して純度を表示した

符号の説明

[0092] 1 ・・・縦型反応器

２　・・・四塩化珪素ガス供給ノズル

３　・・・亜鉛ガス供給ノズル

４　・・・排気ガス抜き出しパイプ

５　・・・粗結晶シリコン回収装置

６ａ・・・シールガス（四塩化珪素）導入パイプ（１）

６ｂ・・・シールガス（四塩化珪素）導入パイプ（２）

６ｃ・・・シールガス（四塩化珪素）加熱供給装置

７　・・・四塩化珪素気化装置

８ａ・・・亜鉛溶融炉

８ｂ・・・亜鉛蒸発炉

９　・・・加熱器

１０　・・・還元反応層

２０　・・・加温されたシールガス（四塩化珪素）層

３０　・・・冷却ゾーン

４０　・・・反応器加熱炉

５０　・・・塩化亜鉛回収タンク

６０　・・・四塩化珪素凝縮装置

１００・・・管状粗結晶シリコン

Ａ　・・・亜鉛

Ｂ　・・・四塩化珪素

Ｃ　・・・粗結晶シリコン

Ｄ　・・・固形分（塩化亜鉛＋未反応亜鉛＋微粉状シリコン）

Ｅ　・・・シールガス（四塩化珪素）

Ｆ　・・・ガス成分（未反応四塩化珪素＋シールガス（四塩化珪素））

Ｇ　・・・ガス処理装置

請求の範囲

[請求項1] ホウ素含有量が０．０１５ｐｐｍｗ以下であり、かつ亜鉛含有量が５０ｐｐｂｗ～１０００ｐｐｂｗであることを特徴とする高純度結晶シリコン。

[請求項2] 請求項１に記載の高純度結晶シリコンから作製された、炭素含有量が２ｐｐｍｗ以下であり、かつ比抵抗値ρが２０～１０００Ω－ｃｍであることを特徴とする高純度単結晶シリコン。

[請求項3] 前記高純度結晶シリコンを原料としたチョクラルスキー法により得られたことを特徴とする請求項２に記載の高純度単結晶シリコン。

[請求項4] 請求項１に記載の高純度結晶シリコンを製造する方法であって、

（１）四塩化珪素ガス供給ノズルと、亜鉛ガス供給ノズルと、排気ガス抜き出しパイプとを有する縦型反応器であって、四塩化珪素ガス供給ノズルが反応器上部から反応器内部に挿入設置された縦型反応器内に、四塩化珪素ガス供給ノズルから四塩化珪素ガスを供給し、亜鉛ガス供給ノズルから亜鉛ガスを供給する工程と、

（２）四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを８００～１２００℃で反応させることにより四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部に粗結晶シリコンを生成させる工程と、

（３）粗結晶シリコンを四塩化珪素ガス供給ノズルの先端部から下方に向かって成長させる工程と、

（４）成長させた粗結晶シリコンを縦型反応器外に排出する工程と、

（５）排出された粗結晶シリコンを酸処理する工程と

を含み、前記四塩化珪素ガスの原料として、有機シリコン化合物含有量が０．１ｐｐｍｗ以下であり、かつホウ素含有量が０．１ｐｐｂｗ以下である高純度四塩化珪素を用い、前記亜鉛ガスの原料として、純度が９９．９９重量%以上の金属亜鉛を用いることを特徴とする高純度結晶シリコンの製造方法。

[請求項5] 前記工程（５）が、排出された粗結晶シリコンを解砕する工程、解

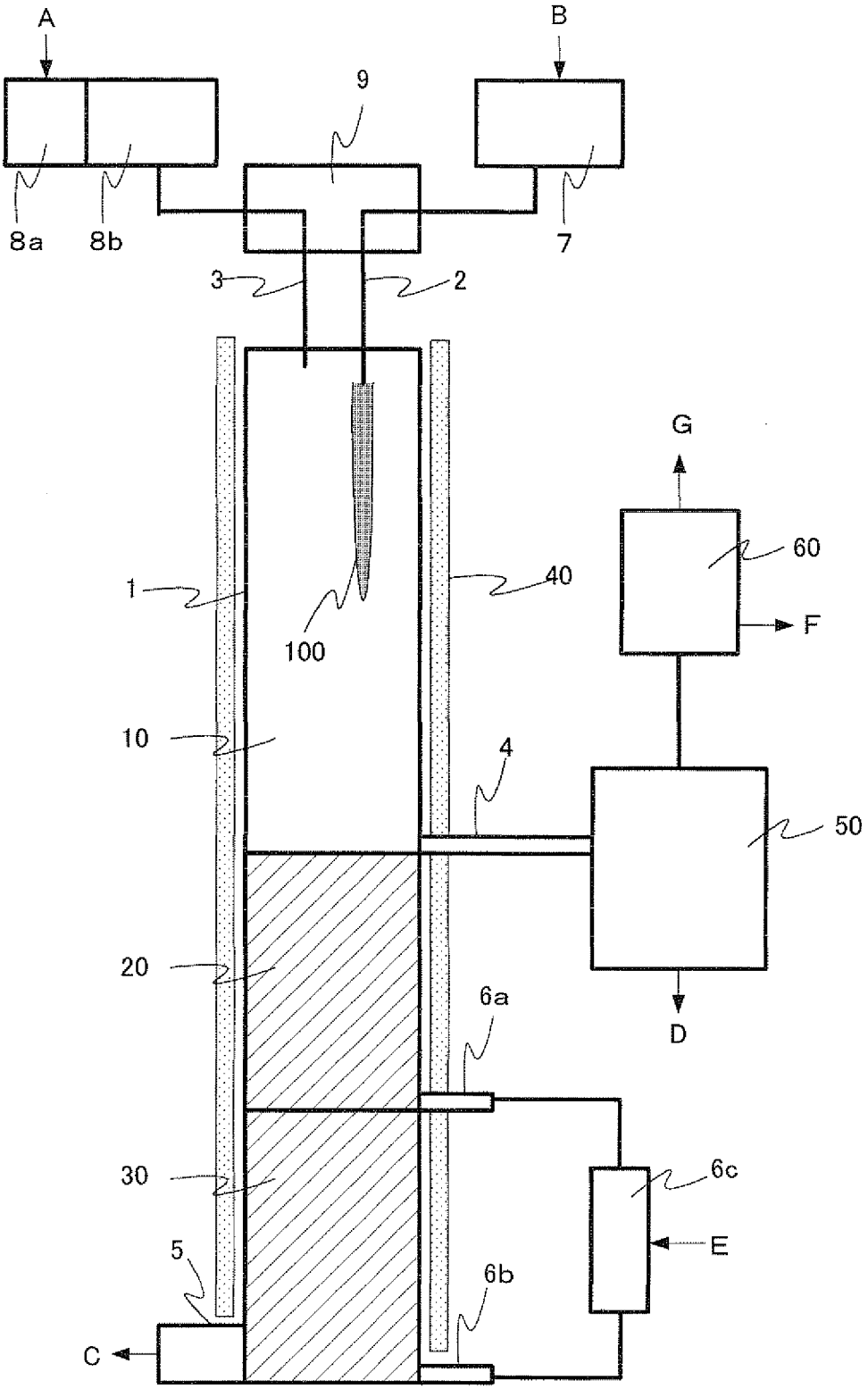
砕された粗結晶シリコンを酸処理する工程、および酸処理物を洗浄する工程、および洗浄物を乾燥する工程を含むことを特徴とする請求項４に記載の高純度結晶シリコンの製造方法。

[請求項6] 前記工程（５）が、粒径０．１ｍｍ～５ｍｍに解砕された粗結晶シリコンを酸処理する工程および酸処理物を純水洗浄する工程を含むことを特徴とする請求項４または５に記載の高純度結晶シリコンの製造方法。

[請求項7] 有機シリコン化合物含有量が０．１ｐｐｍｗ以下であり、かつホウ素含有量が０．１ｐｐｂｗ以下であることを特徴とする高純度四塩化珪素。

[請求項8] 請求項７に記載の高純度四塩化珪素を製造する方法であって、工業用金属シリコンを塩化水素および／または塩素と反応させて蒸留することにより得られた四塩化珪素に、ホウ素化合物含有量の低減処理および有機シリコン化合物含有量の低減処理を施すことを特徴とする高純度四塩化珪素の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/065485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B33/033(2006.01)i, *C30B29/06*(2006.01)i

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)
C01B33/00-33/46, C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-179183 A (Wacker Chemie GmbH), 07 July 2005 (07.07.2005), claim 6; paragraphs [0001], [0022] to [0024], [0051] & US 2005/0135986 A1 & EP 1544167 A1 & DE 10359587 A1	1 2,3
Y	JP 08-259211 A (Tokuyama Corp.), 08 October 1996 (08.10.1996), paragraph [0011] (Family: none)	2,3
Y	JP 2007-145663 A (Chisso Corp.), 14 June 2007 (14.06.2007), claims; examples; fig. 1 to 3 & US 2007/0123011 A1	4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
06 November, 2009 (06.11.09)	24 November, 2009 (24.11.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/065485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-126342 A (Kabushiki Kaisha Kinotekku), 24 May 2007 (24.05.2007), examples 1, 2 (Family: none)	4-6
Y	JP 2006-062948 A (Mitsubishi Materials Corp.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims; paragraphs [0001] to [0004] & US 2006/0042539 A1	4-6
Y	JP 2006-100255 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), paragraph [0017] & US 2006/0051670 A1	4-6
Y	JP 2003-034519 A (Yutaka KAMAIKE), 07 February 2003 (07.02.2003), claim 1; fig. 1 (Family: none)	7,8
Y	JP 2004-149351 A (Sumitomo Titanium Corp.), 27 May 2004 (27.05.2004), claims; paragraphs [0001] to [0005], [0018], [0019], [0023], [0040] (Family: none)	7,8
Y	JP 2007-055891 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), claims 1, 7 to 9; paragraph [0012]; examples & WO 2007/013644 A1	7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/065485

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:

The inventions in claims 1-6 pertain to high-purity crystalline silicon or a process for producing the crystalline silicon.

The inventions in claims 7 and 8 pertain to high-purity silicon tetrachloride or a process for producing the silicon tetrachloride.

There is no technical relationship between the two groups of inventions which involves one or more of the same or corresponding special technical features. The two groups of inventions are hence not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

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 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.:

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.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６５４８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/033(2006.01)i, C30B29/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/00-33/46, C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2005-179183 A (ワツカーーケミー　ゲゼルシヤフト　ミツト　ベシユレンクテル　ハフツング) 2005.07.07, 請求項6, 段落【0001】, 【0022】-【0024】, 【0051】 & US 2005/0135986 A1 & EP 1544167 A1 & DE 10359587 A1	1 2,3
Y	JP 08-259211 A (株式会社トクヤマ) 1996.10.08, 段落【0011】 (ファミリーなし)	2,3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．１１．２００９	２４．１１．２００９

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	廣野　知子	４Ｇ	３８３６
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2007-145663 A (チッソ株式会社) 2007.06.14, 特許請求の範囲, 実施例, 図 1-3 & US 2007/0123011 A1	4-6
Y	JP 2007-126342 A (株式会社キノテック) 2007.05.24, 実施例 1,2 (ファミリーなし)	4-6
Y	JP 2006-062948 A (三菱マテリアル株式会社) 2006.03.09, 特許請求の範囲, 段落【0001】-【0004】 & US 2006/0042539 A1	4-6
Y	JP 2006-100255 A (信越化学工業株式会社) 2006.04.13, 段落【0017】 & US 2006/0051670 A1	4-6
Y	JP 2003-034519 A (蒲池豊) 2003.02.07, 請求項 1, 図 1 (ファミリーなし)	7,8
Y	JP 2004-149351 A (住友チタニウム株式会社) 2004.05.27, 特許請求の範囲, 段落【0001】-【0005】,【0018】,【0019】,【0023】, 【0040】 (ファミリーなし)	7,8
Y	JP 2007-055891 A (住友化学株式会社) 2007.03.08, 請求項 1,7-9, 段落【0012】, 実施例 & WO 2007/013644 A1	7,8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６５４８５

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1-6に係る発明は、高純度結晶シリコン又はその製造方法に関するものである。
請求項7,8に係る発明は、高純度四塩化珪素又はその製造方法に関するものである。
そして、両発明群は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。