

(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2006-122902

(P2006-122902A)

(43) 公開日 平成18年5月18日(2006.5.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B02C 18/14 (2006.01)	B02C 18/14 Z	4D065
C01B 33/02 (2006.01)	C01B 33/02 E	4G072
C30B 29/06 (2006.01)	C30B 29/06 D	4G077
B02C 18/18 (2006.01)	B02C 18/18 Z	
B02C 18/16 (2006.01)	B02C 18/16 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 24 頁)		

(21) 出願番号 特願2005-291570 (P2005-291570)
 (22) 出願日 平成17年10月4日 (2005.10.4)
 (31) 優先権主張番号 60/615830
 (32) 優先日 平成16年10月4日 (2004.10.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503060684
 ヘムロック・セミコンダクター・コーポレーション
 アメリカ合衆国・ミシガン・48626・
 ヘムロック・ゲッデス・ロード・1233
 4
 (74) 代理人 100057874
 弁理士 曾我 道照
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七

最終頁に続く

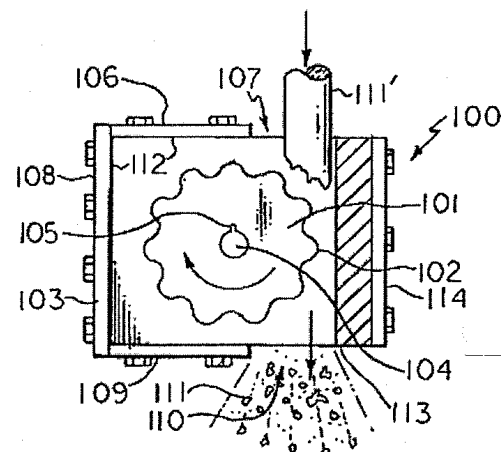
(54) 【発明の名称】 シングルロールクラッシャー及びシングルロールクラッシャーを用いた方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高純度材料の汚染を最小限に留めながら、高純度材料を微細化するプロセスの効率を高めること。

【解決手段】 高純度材料を微細化するシングルロールクラッシャーは、周縁に歯が離間配置されているロールを備える。ロールは、ハウジングの内部に回転可能に取り付けられている。ハウジングは、入口ポートを有する頂部と、側部と、出口ポートを有する底部とを有している。ロールと、歯と、頂部、側部、及び底部の少なくとも内表面とは、シリコンの汚染を最小限にとどめる構造材料から作製されている。構造材料は、コバルトバインダが添加された炭化タングステンとしてもよい。当該シングルロールクラッシャーを用いて多結晶シリコンを処理する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ロールと、
該ロールの周囲に離間配置されている歯と、
前記ロールが回転可能に取り付けられたシャフトと、
前記ロールが内部に取り付けられた空隙を画成する表面を有するハウジングと、
該ハウジングの頂部にある入口ポートと、
前記ハウジングの底部にある出口ポートと、
前記ロールに対向する、前記ハウジングの内部のプレートと
を備え、
前記ロール、前記歯、前記プレート、及び前記空隙を画成する前記ハウジングの表面は、多結晶シリコンの汚染を最小限にとどめる構造材料から成るか、または該構造材料で被覆されるシングルロールクラッシャー。

【請求項 2】

前記プレートは平坦である、請求項 1 に記載のシングルロールクラッシャー。

【請求項 3】

前記プレートはテーパ状である、請求項 1 に記載のシングルロールクラッシャー。

【請求項 4】

前記プレートは凹状である、請求項 1 に記載のシングルロールクラッシャー。

【請求項 5】

前記プレートは長手方向の隆起部を有する、請求項 1 に記載のシングルロールクラッシャー。

【請求項 6】

前記歯は前記ロールの全幅にわたって設けられる、請求項 1 に記載のシングルロールクラッシャー。

【請求項 7】

前記ロールは、歯を有する一組のディスクを備え、
該ディスクの前記歯は、互いにずれている、請求項 1 に記載のシングルロールクラッシャー。

【請求項 8】

前記構造材料は、炭化物、サーメット、セラミック、及びそれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項 1 に記載のシングルロールクラッシャー。

【請求項 9】

前記構造材料は、
炭化タングステンと、
コバルトバインダが添加された炭化タングステンと、
ニッケルバインダが添加された炭化タングステンと、
炭化チタニウムと、
二炭化三クロムと、
ニッケルクロム合金バインダが添加された二炭化三クロムと、
炭化タンタルと、
炭化ニオブと、
窒化ケイ素と、
鉄、ニッケル、アルミニウム、チタニウム、又はマグネシウムのようなマトリックス中の炭化シリコンと、
窒化アルミニウムと、
炭化タンタルと、
炭化ニオブと、
コバルト及び炭窒化チタニウムが添加された炭化チタニウムと、
ニッケルと、

ニッケル-コバルト合金と、
鉄と、
それらの組み合わせと

から成る群から選択される、請求項 1 に記載のシングルロールクラッシャー。

【請求項 1 0】

前記構造材料は、コバルトバインダが添加された炭化タングステンである、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のシングルロールクラッシャー。

【請求項 1 1】

a) 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のシングルロールクラッシャーを用いて多結晶シリコンロッドを微細化することと、

10

b) ステップ a) の生成物を選別することと、
任意選択的に、

c) ステップ a)、ステップ b)、または両ステップの生成物から不純物を除去することと、

d) 得られた多結晶シリコン片を包装することと

を含む、前記シングルロールクラッシャーを用いた方法。

【請求項 1 2】

ステップ b) は、ステップデッキ分級器または回転インデント分級器を用いて行われる、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

20

ステップ c) は、ステップ a)、ステップ b)、または両ステップの生成物を磁界にさらすことを含む、請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記多結晶シリコン片は、0.2 ～ 250 mm の範囲の粒径を有する、請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、多結晶シリコンのような高純度材料を微細化するためのシングルロールクラッシャーに関する。

30

【背景技術】

【0002】

〔相互参照〕

この出願は、2004 年 10 月 4 日に提出された米国仮特許出願第 60/615830 号に基づく優先権を主張するものである。米国仮特許出願第 60/615830 は、この明細書に参照により援用される。

【0003】

〔背景〕

電子装置に用いられるほとんどの半導体チップは、チョクラルスキー (CZ) 法で調製された単結晶シリコンから作製される。CZ 法において、単結晶シリコンインゴットは、
るつぼ内の多結晶シリコン原材料を溶融し、平衡温度でるつぼ及び溶融原材料を安定化し、
種結晶を溶融原材料に浸漬し、溶融原材料を種結晶上に結晶化させながら種結晶を引き
抜いて単結晶インゴットを形成し、インゴットが成長したらインゴットを引き上げるこ
とにより製造される。溶融は、温度 1420 °C、低圧の不活性ガス雰囲気下で行う。結晶が
成長するように、るつぼをほぼ垂直な軸のまわりに連続的に回転させる。インゴットを溶
融原材料から引き上げる速度は、所望の直径を有するインゴットを形成するように選択さ
れる。

40

【0004】

原材料を製造するのに有用な多結晶シリコンロッドは、当該技術分野において既知の方法により製造される。例えば、多結晶シリコンロッドは、被加熱基板への高純度のクロロ

50

シラン又はシランガスの化学気相成長法を含む化学気相成長法（CVD）により製造することができる（「シリコン半導体技術便覧（Handbook of Semiconductor Silicon Technology）」ウィリアム C. O'マラ、ロバート B. ヘリング、及びリー P. ハント編、ノイズ出版、パークリッジ、ニュージャージー州、米国、1990年、第2章、29～58頁参照）。CVD法により製造された多結晶シリコンは、ロッド、チャンク、チップ、及び、それらの集合体のような適当な大きさの破片に砕いてからるつぽに入れてもよい。多結晶シリコンは溶融されて溶融シリコンにされる。

【0005】

多結晶シリコンロッドを微細化して、チャンク、チップ、及び他の適当な大きさの破片を製造する方法は、様々な欠点を有している。多結晶シリコンロッドは、例えば、欧州特許公開第0539097号明細書に開示されているような低汚染性打撃工具（low-contamination impact tool）で打ち砕くことにより微細化することができる。これは、労働力のかかるプロセスである。代替的に、多結晶シリコンロッドは、ジョークラッシャーを用いて微細化してもよい。ジョークラッシャーは、多結晶シリコンを微細化するのに用いる場合には非効率である可能性があり、例えば、多結晶シリコンの最大3%が、小さすぎてCZ法では用いることのできない塵埃及び微細粉として損失するおそれがある。代替的に、多結晶シリコンロッドは、低汚染性打撃工具で打砕することにより微細化してもよく、得られた微細化ロッドを、ジョークラッシャーを用いてさらに砕いてもよい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

〔解決すべき課題〕

本発明が解決すべき課題は、高純度材料の汚染を最小限にとどめながら高純度材料を微細化するプロセスの効率を高めることである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

〔解決手段〕

シングルロールクラッシャーは、汚染を最小限にとどめる構造材料から作製される部材を有し、これらの部材が多結晶シリコンのような微細化すべき高純度材料と接触する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

〔詳細な説明〕

別記しない限り、量、速度、及びパーセンテージは重量に基づいている。以下は、本明細書中で用いる場合の定義のリストである。

【0009】

〔定義〕

「微細化」は、破碎し、切断し、又はすり碎いて小さな粒子にすることを意味する。微細化には、多結晶シリコンロッドを破片まで小さくするいかなる方法も含み、多結晶シリコンロッドを切断してからそれらを種々の方法で破碎することを含むが、それに限定されない。

【0010】

範囲の開示は、範囲そのものだけでなく、そこに含まれるいずれのもの、及びその両端も含まれる。例えば4～12の範囲の開示は、4～12の範囲だけでなく、それぞれ4、5、7、11、及び12、並びにその範囲に含まれる他のいずれの数を含む。さらに、範囲の開示、例えば4～12は、例えば4～8、9～10、9～12、及び10～12、並びにその範囲に含まれる他のいずれの下位範囲（subrange）を含む。同様に、マーカッシュ形式のグループの開示は、グループ全体及びそこに含まれる個々の要素及びサブグループを含む。例えば、炭化タングステン、コバルトバインダが添加された炭化タングステン、ニッケルバインダが添加された炭化タングステン、二炭化三クロム（Cr₃C₂）、ニッケルクロム合金バインダが添加されたCr₃C₂、又はそれらの組み合わせのマーカシ

10

20

30

40

50

ュグループの開示は、個々の炭化タングステンや、炭化タングステン、コバルトバインダが添加された炭化タングステン、及び Cr_3C_2 のサブグループ、並びに他の個々の要素、及びそこに含まれるサブグループを含む。

【0011】

〔シングルロールクラッシャー〕

図1は、本発明のシングルロールクラッシャー100の側面断面図である。シングルロールクラッシャー100はロール101を有し、ロール101の周縁に歯102が離間配置されている。ロール101は、ハウジング103の内部でシャフト104に回転可能に取り付けられている。シャフト104に設けられた止めねじ105が、シャフト104上のロール101の位置を維持する。

10

【0012】

ハウジング103は、入口ポート107を有する頂部106と、側部108と、出口ポート110を有する底部109とを備える。頂部106と、側部108と、底部109とは、ハウジング103の内側に空隙を画成し、その空隙の内部にロール101が取り付けられている。ロール101と、歯102と、頂部106、側部108、及び底部109の少なくとも内表面112とは、シリコンの汚染を最小限にとどめる材料から成る。多結晶シリコンロッド111'は、入口ポート107を介してシングルロールクラッシャー100に送り込むことができる。シングルロールクラッシャー100により処理された多結晶シリコン片111は、出口ポート110から出る。

【0013】

ロール101に対向する側部108の内表面112は、可動アセンブリ114に取り付けられた平坦プレート113を含む。可動アセンブリ114により、平坦プレート113及びロール101間の距離を、多結晶シリコン片111のサイズを制御することができるように、調整することが可能となる。

20

【0014】

図2は、本発明による代替的なシングルロールクラッシャー200の側面断面図である。このシングルロールクラッシャー200では、可動アセンブリ114に取り付けられたテーパ状プレート213が、入口ポート107のところが広くなるようにテーパ状になっている。このデザインにより、シングルロールクラッシャー200への多結晶シリコンロッド111'の装填をより容易にすることが可能となる。

30

【0015】

シングルロールクラッシャーにおいて多結晶シリコンと接触する部分は、シリコンの汚染を最小限にとどめる構造材料、例えば、多結晶シリコンよりも高いか又はそれに匹敵する硬度(hardness)を有する材料から成る。これらの部分(例えば、ロール101、歯102、及び空隙を形成する内表面112)は、炭化物、サーメット、セラミック、またはこれらの組み合わせから成っていてもよい。例えば、構造材料は、炭化タングステン、コバルトバインダが添加された炭化タングステン、ニッケルバインダが添加された炭化タングステン、炭化チタニウム、 Cr_3C_2 、ニッケルクロム合金バインダが添加された Cr_3C_2 、炭化タンタル、炭化ニオブ、窒化ケイ素、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)、チタニウム(Ti)、又はマグネシウム(Mg)のようなマトリックス中の炭化シリコン、窒化アルミニウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、コバルト及び炭窒化チタニウムが添加された炭化チタニウム、ニッケル、ニッケルコバルト合金、鉄、それらの組み合わせを含んでもよい。これらの部分は、構造材料から成っていてもよく、又は構造材料で被覆されていてもよい。炭化タングステンを含有する材料を使用することにより、微細化プロセスによりシリコンに与えられる鉄汚染物のレベルを下げるができる。

40

【0016】

空隙を形成する内表面112、及び多結晶シリコンロッド若しくは過大多結晶シリコン片又はその双方を供給するホッパー、並びに排出シュートは、ロール101と同じ構造材料又はシリコンの汚染を最小限にとどめる他の構造材料から成っていてもよく、又はそれ

50

らで被覆されていてもよい。そのような構造材料は、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、ポリプロピレン、パーフルオロアルコキシ樹脂（PFA）、ポリウレタン（PU）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テフロン（登録商標）、炭化タングステン、シリコン、及びセラミックを含む。

【0017】

図3は、図1に示すシングルロールクラッシャー100で使用するロール101の斜視図である。ロール101は、ロール101の全幅にわたる歯102を有する。

【0018】

図4は、図2に示すシングルロールクラッシャー200で使用するロール101を形成する一組のディスク401の斜視図である。ディスク401は、歯102が互いにずれる（offset）ように互いに隣接して取り付けられる。 10

【0019】

図5は、ハウジング503の一部に配列された凹状プレート513を形成する一組のシート501の斜視図である。図6は、図5の凹状プレート513の1つのシート501の断面の斜視図である。凹状プレート513は、図1のシングルロールクラッシャー100の平坦プレート113又は図2のシングルロールクラッシャー200のテーパ状プレート213の代わりに用いることができる。各シート501は、長手方向の隆起部（vertical ridge）515のある凹面514を有する。

【0020】

当業者は、図3及び図4の説明は例示的なものであって限定するものではないことを理解されたい。代替的に、ロールは一組のディスクではなく、ずれた歯を有するソリッドロール（solid roll）であってもよい。一組のディスクを用いてロールを形成する際、図4に示すように、3つよりも多い又は少ないディスクを用いることができる。当業者は、図5及び図6の説明が例示的なものであって限定するものではないことを理解されたい。本発明のシングルロールクラッシャーでは、異なる形状及び表面特徴を有するプレートを用いることができる。 20

【0021】

〔使用法〕

本発明のシングルロールクラッシャーは、参照により本明細書に援用され、2003年8月28日に公開された米国特許公開第2003-0159647号明細書に対応する米国特許出願第10/298129号に記載されている流動性チップを作製するプロセスにおけるジョークラッシャーに加えて、又はその代わりに使用することができる。当該シングルロールクラッシャーは、参照により本明細書に援用され、2004年2月26日に公開された米国特許公開第2004-0035960号明細書に対応する米国特許出願第10/227362号に記載されている熱衝撃プロセス（thermal shock process）に加えて、又はその代わりに使用することができる。 30

【0022】

流動性チップを含むがそれに限定されない多結晶シリコン片は、
a) 多結晶シリコンロッドを微細化することと、
b) 多結晶シリコン片の制御された粒径分布を得るように、ステップa)の生成物を選別すること（sorting）と、 40

任意選択的に、

c) ステップa)、ステップb)、又は両ステップの生成物から不純物を除去することを含む方法によって製造することができる。ステップa)は、上述のシングルロールクラッシャーを使用することを含む。ステップb)は、塵埃を除去するために空気分級（air classification）をさらに含んでもよい。ステップc)は、ステップa)、ステップb)、又は両ステップの生成物を磁界にさらすことを含んでもよい。

【0023】

〔多結晶シリコンロッドの微細化〕

ステップa)は、上述のシングルロールクラッシャーに多結晶シリコンロッドを給送す 50

ることにより行われる。代替的に、多結晶シリコンロッドは、低汚染性打撃工具で打砕することにより微細化してもよく、また、その結果微細化されたロッドは、上述のシングルロールクラッシャーを用いてさらに微細化してもよい。代替的に、多結晶シリコンロッドを鋸で切断して、その後、任意選択的に、低汚染性打撃工具で打砕することにより微細化し、その後、上述のシングルロールクラッシャーを用いることによりさらに微細化してもよい。多結晶シリコンは、ホッパー、シュート、又は、バケット、ベルト、又は振動コンベヤのようなコンベヤ、のような適した手段により、シングルロールクラッシャーに給送することができる。

【0024】

当業者は、複数のシングルロールクラッシャーを順次用いて、所望サイズの分布を得るか、過大多結晶シリコン片を再利用するか、又はその両方を行うようにしてもよいことを理解されたい。

【0025】

〔多結晶シリコン片の選別〕

多結晶シリコン片は、手動によるか、米国特許第5,165,548号明細書に開示されている回転シリコンスクリーン又は米国特許第3,905,556号明細書、米国特許第5,064,076号明細書、又は米国特許第5,791,493号明細書に開示されている選別装置 (sorting apparatus) 等の装置の使用により選別することができるが、ただし、上述したもののように、選別装置においてシリコンと接触する部分が、シリコンの汚染を最小限にとどめる構造材料から成るものとする。代替的に、多結晶シリコン片は、ステップデッキ分級器 (step deck classifier) を用いて選別してもよい。代替的に、多結晶シリコン片は、回転インデント分級器 (rotary indent classifier) を用いて分級してもよい。

【0026】

〔汚染物の任意選択的な除去〕

シングルロールクラッシャーは多結晶シリコン片の汚染を最小限にとどめるように設計されているが、汚染物を除去するように多結晶シリコン片を処理してもよく、これによりさらに純度が高められる。多結晶シリコン片を任意選択的に磁界にさらして、汚染物を除去することができる。例えば、多結晶シリコン片を、汚染物を除去するために磁石を収容するチャンバ内に通すことができるか、又は、多結晶シリコン片の上を磁石が通過するようにしてもよい。磁石は、希土類磁石若しくは電磁石であってもよく、又はそれらの組み合わせであってもよい。磁石は、多結晶シリコン片と直接接触してもよく、又は多結晶シリコン片の近傍にあってもよい。磁石は、磁界に対し適当な感受性を有する微細粒子の多くを除去する。これらの粒子は、鉄及びコバルトのような強磁性不純物や、炭化タングステンのような常磁性不純物、並びに、シリコンを微細化するのに用いられるシングルロールクラッシャーのための構造材料の製造に用いられる他の強磁性不純物及び常磁性不純物を含む。

【0027】

出発材料として用いられる多結晶シリコンロッドの純度、及び多結晶シリコン片を微細化して分級するのに用いられる方法に応じて、このステップでの多結晶シリコン片は、太陽電池級 (solar cell grade) 単結晶シリコンウエハ又は電子級 (electronic grade) 単結晶シリコンウエハを製造する際に用いられるのに十分な純度を有することができる。しかしながら、純度が、電子級用途、又は上記太陽電池級用途及び電子級用途の双方に不十分である場合、シリコンを表面清浄してさらに不純物を除去してもよい。

【0028】

〔任意選択的な表面清浄〕

多結晶シリコン片は、当該技術分野において既知の方法により表面清浄することができる。表面清浄は、上述した汚染を除去する方法に加えて、又はその代わりに行ってもよい。例えば、多結晶シリコン片は、米国特許第5,851,303号明細書に開示されているプロセスにより清浄することができ、このプロセスは、順次、多結晶シリコン片をフッ

化水素ガスと接触させること、次いで、少なくとも50%の過酸化水素を含む水溶液と接触させること、その後、破断したロッドを乾燥させることを含む。代替的に、多結晶シリコン片は、特開平05-4811号公報に開示されているプロセスにより清浄することができる。代替的に、多結晶シリコン片は、カナダ特許第954425号明細書又は米国特許第4,971,654号明細書に記載の異方性エッチングにより表面清浄することができる。他の適した表面清浄方法としては、米国特許第4,588,571号明細書及び米国特許第6,004,402号明細書により開示されている方法が挙げられる。

【0029】

〔包装(packaging)〕

本方法は、d)得られた多結晶シリコン片を包装することをさらに含んでもよい。得られた多結晶シリコン片は、任意の適した手段、例えば手動により又は自動的に多結晶シリコン片をポリエチレン袋に入れることにより、包装することができる。

【0030】

本発明の方法は、2002年11月14日に出願された米国特許出願第10/298129号に記載されているような流動性チップを製造するのに用いることができる。流動性チップは、制御された粒径分布を有する多結晶シリコン片である。制御された粒径分布は、0.2~250mm、代替的に0.2~45mm、代替的に8~45mm、代替的に1~25mm、代替的に1~20mm、代替的に3~20mm、代替的に4~12mm、代替的に4~10mm、代替的に1~12mm、及び、代替的に1~8mmにすることができる。しかしながら、正確に制御された粒径分布は、流動性チップを用いる方法及びそれら流動性チップを給送するのに用いる装置を含めた種々の要因に基づいて、選択することができるであろう。例えば、CZプロセス若しくは電子級用途、又はそれら双方に用いられるであろう流動性チップは、2~45mmの制御された粒径分布を有することができる。代替的に、鑄造プロセスのような太陽電池級用途に用いる流動性チップは、0.2~45mmの制御された粒径サイズを有することができる。

【0031】

〔産業上の利用可能性〕

本発明のシングルロールクラッシャーは、汚染を最小限にとどめて多結晶シリコンを微細化する。このシングルロールクラッシャーは、上記の構造材料から作製された多結晶シリコンと接触する部分を有さない他のロールクラッシャーよりも耐久性が高められている。このシングルロールクラッシャーは、小さすぎてCZ法では用いることができない塵埃及び微細粉として多結晶シリコンが損失するジョークラッシャーよりも収率(yield)が高められている。例えば、この損失は、本発明のシングルロールクラッシャーでは1%未満であるのに比して、ジョークラッシャーでは1.5~3%である可能性がある。このシングルロールクラッシャーは、多くの商業用ロールクラッシャー(例えばダブルロールクラッシャー)よりも規模が小さく、且つデザインが単純であるため、クラッシュ用空隙(crushing cavity)全体の作製、及び構造材料を含む固体炭化タングステンの圧延が実現可能となる。本発明のシングルロールクラッシャーは、すべての機構調整部がクラッシュ用チャンバとは隔離されているという利点を有する。理論に縛られることを意図しないが、本発明のシングルロールクラッシャー及び方法は、多結晶シリコンの純度を保持するのに用いることができると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明のシングルロールクラッシャー100の側面断面図である。

【図2】本発明のシングルロールクラッシャー200の側面断面図である。

【図3】図1のシングルロールクラッシャー100で使用するロール101の斜視図である。

【図4】図2のシングルロールクラッシャー200で使用するロール101を形成する一組のディスク401の斜視図である。

【図5】図1のシングルロールクラッシャー100又は図2のシングルロールクラッシャー

ー 200 で使用する凹状プレート 513 を形成する一組のシート 501 の斜視図である。

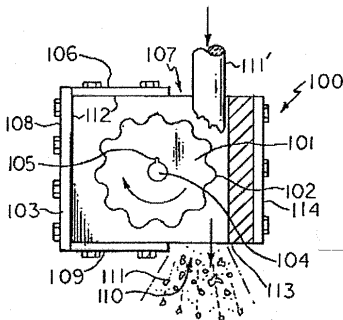
【図 6】 図 5 の 1 つのシート 501 の断面の斜視図である。

【符号の説明】

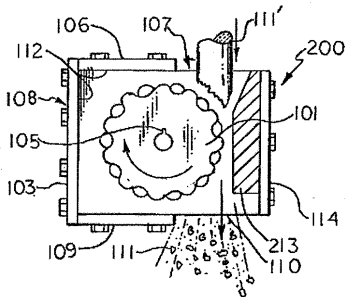
【0033】

100 シングルロールクラッシャー、101 ロール、102 歯、103 ハウジング、104 シャフト、105 止めねじ、106 頂部、107 入口ポート、108 側部、109 底部、110 出口ポート、111 多結晶シリコン片、111' 多結晶シリコンロッド、112 内表面、113 平坦プレート、114 可動アセンブリ、200 シングルロールクラッシャー、213 テーパ状プレート、401 ディスク、501 シート、503 ハウジング、513 凹状プレート、514 凹面、515 長手方向の隆起部。

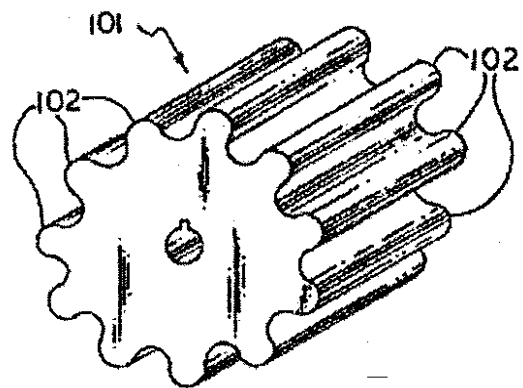
【図 1】



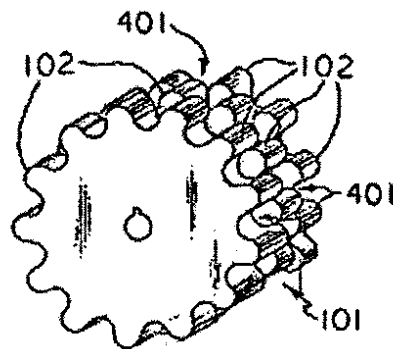
【図 2】



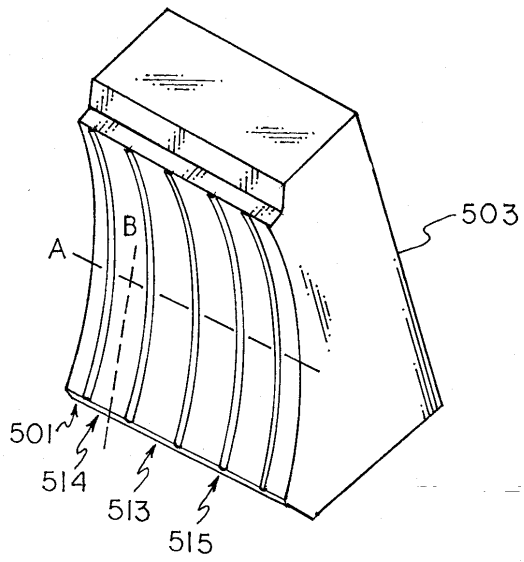
【図 3】



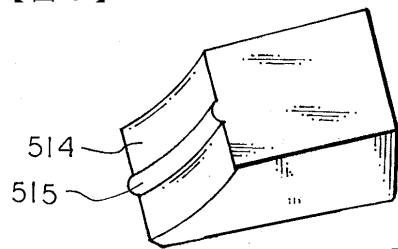
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(72)発明者 テレンス、リー・ホーストマン

アメリカ合衆国、ミシガン州、フランケンマス、ノースビュー 547

(72)発明者 ロジャー、デイル・スペンサー・ジュニア

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、エイヴォン・ストリート 3116

(72)発明者 トーマス、ドバイ

アメリカ合衆国、ミシガン州、サギノー、ヴィスタ・ドライブ 6586

(72)発明者 ダグラス、アンドレジュースキー

アメリカ合衆国、ミシガン州、ヘムロック、イースト・ラポート・ロード 2087

Fターム(参考) 4D065 CA06 CA16 CC01 DD04 EB20 EC04 EC05 EC07 EC09 EE19

4G072 AA01 BB01 BB05 BB12 GG03 GG04 HH01 MM26 MM28 MM40

UU01

4G077 AA02 BA04 CF10 EC02 PA16

【外国語明細書】

Title of the Invention

Single roll crusher and method using the single roll
crusher

Cross Reference

[0001] This application claims priority to U.S. Provisional Patent Application Serial No. 60/615830, filed on 4 October 2004. U.S. Provisional Patent Application Serial No. 60/615830 is hereby incorporated by reference.

Technical Field

[0002] This invention relates to a single roll crusher for comminution of high purity materials, such as polycrystalline silicon.

Background

[0003] Most semiconductor chips used in electronic devices are fabricated from single crystal silicon prepared by a Czochralski-type (CZ) process. In the CZ process, a single crystal silicon ingot is produced by melting polycrystalline silicon source material in a crucible, stabilizing the crucible and source melt at an equilibrium temperature, dipping a seed crystal into the source melt, withdrawing the seed crystal as the source melt crystallizes on the seed to form a single crystal ingot, and pulling the ingot as it grows. Melting occurs at a temperature of 1420 °C in an inert gas environment at low pressure. The crucible is continually rotated about a generally vertical axis as the crystal grows. The rate at which the ingot is pulled from the source melt is selected to form an ingot having a desired diameter.

[0004] Polycrystalline silicon rods useful as or for preparing the source material can be prepared by methods known in the art. For example, polycrystalline silicon rods can be prepared by a chemical vapor deposition (CVD) process comprising chemical vapor deposition of a high purity chlorosilane or silane gas onto a heated substrate, see Handbook of Semiconductor Silicon Technology, edited by William C. O'Mara, Robert B. Herring, and Lee P. Hunt, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1990, Ch. 2, pp. 39-58. The polycrystalline silicon prepared by the CVD process can be comminuted into suitably sized pieces such as rods, chunks, chips, and combinations thereof, before loading into the crucible. The polycrystalline silicon is melted to form the molten silicon.

[0005] Methods to comminute the polycrystalline silicon rods to prepare the chunks, chips, and other suitably sized pieces suffer from various drawbacks. The polycrystalline silicon rods can be comminuted, for example, by striking with a low-contamination impact tool such as that disclosed in EP 0 539 097 A1. This is a labor intensive process. Alternatively, the polycrystalline silicon rods may be comminuted using a jaw crusher. Jaw crushers may be inefficient when used to comminute polycrystalline silicon, for example, up to 3% of the polycrystalline silicon may be lost as dust and fines too small to be useful in the CZ process. Alternatively, the polycrystalline silicon rods may be comminuted by striking with a low-contamination impact tool and the resulting comminuted rods may be further comminuted using a jaw crusher.

Problem to be Solved

[0006] The problem to be solved by this invention is to improve efficiency of a process to comminute high purity materials while minimizing contamination of the high purity materials.

Solution

[0007] A single roll crusher has parts fabricated from a material of construction that minimizes contamination, and these parts contact the high purity materials to be comminuted, such as polycrystalline silicon.

Detailed Description

[0008] All amounts, ratios, and percentages are by weight unless otherwise indicated. The following is a list of definitions, as used herein.

Definitions

[0009] "Comminute" means to break up, chop, or grind into small particles. Comminute includes any method for reducing polycrystalline silicon into pieces, including but not limited to cutting polycrystalline silicon rods and then further breaking them by various methods.

[0010] The disclosure of ranges includes the range itself and also anything subsumed therein, as well as endpoints. For example, disclosure of a range of 4 to 12 includes not only the range of 4 to 12, but also 4, 5.7, 11 and 12 individually, as well as any other number subsumed in the range. Furthermore, disclosure of a range of, for example, 4 to 12 includes the subranges of, for example, 4 to 8, 9 to 10, 9 to 12, and 10 to 12, as well as any other subrange subsumed in the range. Similarly, the disclosure of Markush groups includes the entire group and also any individual members and subgroups subsumed therein. For example, disclosure of the Markush group tungsten carbide, tungsten carbide with a cobalt binder, tungsten carbide with a nickel binder, Cr_3C_2 , Cr_3C_2 with nickel chrome alloy binder, or combinations thereof includes the member tungsten carbide individually; the subgroup

tungsten carbide, tungsten carbide with a cobalt binder, and Cr_3C_2 ; and any other individual member and subgroup subsumed therein.

Single Roll Crusher

[0011] Figure 1 represents a side cross sectional view of a single roll crusher 100 of this invention. The single roll crusher 100 includes a roll 101 with teeth 102 spaced around the circumference of the roll 101. The roll 101 is rotatably mounted inside a housing 103 on a shaft 104. Set screws 105 mounted on shaft 104 maintain the position of the roll 101 on the shaft 104.

[0012] The housing 103 comprises a top 106 having an entrance port 107, sides 108, and bottom 109 having an exit port 110. The top 106, sides 108, and bottom 109 define a cavity inside the housing 103 in which the roll 101 is mounted. The roll 101, teeth 102, and at least the inside surfaces 112 of top 106, sides 108, and bottom 109 comprise materials that minimize contamination of silicon. Polycrystalline silicon rods 111' may be fed into the single roll crusher 100 through the entrance port 107. Polycrystalline silicon pieces 111 that have been processed through the single roll crusher 100 exit through the exit port 110.

[0013] The inside surface 112 of side 108 opposite the roll 101 comprises a flat plate 113 mounted to a movable assembly 114. The movable assembly 114 allows the distance between the flat plate 113 and the roll 101 to be adjusted such that the size of the polycrystalline silicon pieces 111 may be controlled.

[0014] Figure 2 shows a side cross sectional view of an alternative single roll crusher 200 according to this invention. In this single roll crusher 200, the plate 213 mounted to the movable assembly 114 is tapered to be wider at the entrance port 107. This design may allow for easier loading of polycrystalline silicon rods 111' into the single roll crusher 200.

[0015] The parts of the single roll crusher that contact polycrystalline silicon comprise a material of construction that minimizes contamination of silicon, such as materials possessing a hardness greater than or comparable to polycrystalline silicon. These portions (*e.g.*, the roll 101, teeth 102, and inside surfaces 112 forming the cavity) may comprise carbides, cermets, ceramics, and combinations thereof. For example, the material of construction may comprise tungsten carbide; tungsten carbide with a cobalt binder; tungsten carbide with a nickel binder; titanium carbide; Cr_3C_2 ; Cr_3C_2 with nickel-chrome alloy binder; tantalum carbide; niobium carbide; silicon nitride; silicon carbide in a matrix such as Fe, Ni, Al, Ti, or Mg; aluminum nitride; tantalum carbide; niobium carbide; titanium carbide with cobalt and titanium

carbonitride; nickel; nickel-cobalt alloy; iron; and combinations thereof. These parts may be made of, or clad with, the material of construction. Use of tungsten carbide containing materials may reduce the level of iron contaminants imparted to silicon by the comminuting process.

[0016] The inside surfaces 112 forming the cavity and a hopper for supplying polycrystalline silicon rods or oversize polycrystalline silicon pieces, or both, and a discharge chute can be made of, or clad with, the same material of construction as the roll 101 or any other material of construction that minimizes contamination of silicon. Such materials of construction include ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), polypropylene, perfluoroalkoxy resin (PFA), polyurethane (PU), polyvinylidene difluoride (PVDF), TEFLON®, tungsten carbide, silicon, and ceramic.

[0017] Figure 3 shows a perspective view of a roll 101 for use in the single roll crusher 100 shown in Figure 1. The roll 101 has teeth 102 that span the full width of the roll 101.

[0018] Figure 4 shows a perspective view of a set of disks 401 forming a roll 101 for use in the single roll crusher 200 shown in Figure 2. The disks 401 are mounted adjacent one another such that the teeth 102 are offset from one another.

[0019] Figure 5 shows a perspective view of a set of sheets 501 forming a concave plate 513 arrayed in a portion of a housing 503. Figure 6 shows a perspective view of a cross section of one sheet 501 in the concave plate 513 of Figure 5. The concave plate 513 may be used instead of the flat plate 113 in the single roll crusher 100 in Figure 1 or the tapered plate 213 in the single roll crusher 200 in Figure 2. Each sheet 501 has a concave surface 514 having a vertical ridge 515 thereon.

[0020] One skilled in the art would recognize that the description of Figures 3 and 4 is exemplary and not limiting. Alternatively, the roll may be a solid roll with offset teeth, rather than a set of disks. When a set of disks is used to form the roll, more or fewer than 3 disks, as shown in Figure 4, may be used. One skilled in the art would recognize that the description of Figures 5 and 6 is exemplary and not limiting. Plates having different shapes and surface features may be used in the single roll crusher for this invention.

Methods of Use

[0021] The single roll crusher of this invention may be used in addition to, or instead of, a jaw crusher in the process to make flowable chips described in U.S. Patent Application Serial No. 10/298129 corresponding to Publication No. 2003-0159647, published on 28 August

2003; which is hereby incorporated by reference. The single roll crusher may be used in addition to, or instead of, the thermal shock process described in U.S. Patent Application Serial No. 10/227362 corresponding to Publication No. 2004-0035960, published on 26 February 2004; which is hereby incorporated by reference.

[0022] Polycrystalline silicon pieces, including but not limited to flowable chips, may be prepared by a method comprising:

- a) comminuting polycrystalline silicon rods, and
- b) sorting the product of step a) to obtain a controlled particle size distribution of polycrystalline silicon pieces, and
- optionally c) removing impurities from the product of step a) or step b), or both. Step a) comprises using a single roll crusher described above. Step b) may further include air classification for removal of dust. Step c) may include exposing the product of step a) or step b), or both, to a magnetic field.

Comminuting Polycrystalline Silicon Rods

[0023] Step a) may be performed by feeding polycrystalline silicon rods into a single roll crusher described above. Alternatively, the polycrystalline silicon rods may be comminuted by striking with a low-contamination impact tool and the resulting comminuted rods may be further comminuted using a single roll crusher described above. Alternatively, the polycrystalline silicon rods may be comminuted by cutting with a saw, and thereafter optionally striking with a low-contamination impact tool, and thereafter further comminuted using a single roll crusher described above. The polycrystalline silicon may be fed to the single roll crusher by any convenient means, such as a hopper, a chute, or a conveyor such as a bucket, belt, or vibratory conveyor.

[0024] One skilled in the art would recognize that multiple single roll crushers may be used in series to obtain a desired size distribution or to recycle oversize polycrystalline silicon pieces, or both.

Sorting the Polycrystalline Silicon Pieces

[0025] The polycrystalline silicon pieces can be sorted manually or by use of an apparatus, such as the rotary silicon screen disclosed in U.S. Patent 5,165,548 or the sorting apparatus disclosed in U.S. Patents 3,905,556; 5,064,076; or 5,791,493 provided that the portions of the sorting apparatus that contact silicon comprise materials of construction that minimize contamination of silicon, such as those discussed above. Alternatively, the polycrystalline

silicon pieces may be sorted using a step deck classifier. Alternatively, the polycrystalline silicon pieces may be sorted using a rotary indent classifier.

Optional Removal of Contaminants

[0026] Although the single roll crusher is designed to minimize contamination of the polycrystalline silicon pieces, the polycrystalline silicon pieces may be treated to remove contaminants, thereby further improving purity. The polycrystalline silicon pieces optionally can be exposed to a magnetic field to remove contaminants. For example, the polycrystalline silicon pieces can be passed through a chamber containing a magnet to remove contaminants, or a magnet may be passed over the polycrystalline silicon pieces. The magnet may be a rare earth magnet or an electromagnet, or combinations thereof. The magnet may directly contact the polycrystalline silicon pieces or be in the near vicinity of the polycrystalline silicon pieces. The magnets remove much of the fine particulate having an appropriate susceptibility to the magnetic field. These particulates include ferromagnetic impurities such as iron and cobalt and paramagnetic impurities such as tungsten carbide, and other ferromagnetic impurities and paramagnetic impurities used in manufacture of materials of construction for the single roll crusher used to comminute the silicon.

[0027] Depending on the purity of the polycrystalline silicon rods used as the starting material and methods used to comminute and sort the polycrystalline silicon pieces, the polycrystalline silicon pieces at this step may have purity sufficient for use in preparing solar cell grade monocrystalline silicon wafers or electronic grade monocrystalline silicon wafers. However, if purity is insufficient for electronic grade applications, or both of these applications, the silicon may be surface cleaned to further remove impurities.

Optional Surface Cleaning

[0028] The polycrystalline silicon pieces can be surface cleaned by methods known in the art. Surface cleaning may be carried out in addition to, or instead of, the removal of contaminants method described above. For example, the polycrystalline silicon pieces can be cleaned by the process disclosed in U.S. Patent 5,851,303 which comprises sequentially contacting the polycrystalline silicon pieces with gaseous hydrogen fluoride and then with an aqueous solution comprising at least one half percent hydrogen peroxide, and thereafter drying the broken rods. Alternatively, the polycrystalline silicon pieces can be cleaned by the process disclosed in JP Hei-05-4811. Alternatively, the polycrystalline silicon pieces can be surface cleaned by anisotropic etching as described in Canadian Patent No. 954425 or U.S.

Patent No. 4,971,654. Other suitable surface cleaning methods include those disclosed by U.S. Patents 4,588,571 and 6,004,402.

Packaging

[0029] The method may further comprise d) packaging the resulting polycrystalline silicon pieces. The resulting polycrystalline silicon pieces may be packaged by any convenient means, for example, manually or automatically placing the polycrystalline silicon pieces in polyethylene bags.

[0030] The method of this invention may be used to make flowable chips, such as those described in U.S. Patent Application Serial No. 10/298129 filed on 14 November 2002. Flowable chips are polycrystalline silicon pieces having a controlled particle size distribution. The controlled particle size distribution can be 0.2 to 250 mm, alternatively 0.2 to 45 mm, alternatively 8 to 45 mm, alternatively 1 to 25 mm, alternatively 1 to 20 mm, alternatively 3 to 20 mm, alternatively 4 to 12 mm, alternatively 4 to 10 mm, alternatively 1 to 12 mm, and alternatively 1 to 8 mm. However, the exact controlled particle size distribution will be selected based on various factors including the method in which the flowable chips will be used and the apparatus used to feed them. For example, flowable chips that will be used in a CZ process, or in electronic grade applications, or both, may have a controlled particle size distribution of 2 to 45 mm. Alternatively, flowable chips that will be used in a solar grade application, such as a casting process, can have a controlled particle size distribution of 0.2 to 45 mm.

Industrial Applicability

[0031] The single roll crusher of this invention comminutes polycrystalline silicon with minimal contamination. The single roll crusher may have improved durability over other roll crushers that do not have parts that contact the polycrystalline silicon fabricated from the materials of construction described above. The single roll crusher may provide improved yield over jaw crushers in that losses of polycrystalline silicon as dust and fines too small to be used in a CZ process. For example, this loss may be 1.5 to 3 % for a jaw crusher as compared to less than 1 % for the single roll crusher of this invention. The single roll crusher is smaller in scale and simpler in design than many commercial roll crushers, (e.g., double roll crushers) thus making it feasible to fabricate the entire crushing cavity and roll out of a solid tungsten carbide containing material of construction. The single roll crusher of this invention may provide the advantage that all machine adjustments are isolated from the

crushing chamber. Without wishing to be bound by theory, it is thought that the single roll crusher and method of this invention may be used to retain purity of the polycrystalline silicon.

Brief Description of Drawings

Figure 1 represents a side cross sectional view of a single roll crusher 100 of this invention.

Figure 2 represents a side cross sectional view of a single roll crusher 200 of this invention.

Figure 3 represents a perspective view of a roll 101 for use in the single roll crusher 100 in Figure 1.

Figure 4 represents a perspective view of a set of disks 401 forming a roll 101 for use in the single roll crusher 200 in Figure 2.

Figure 5 represents a perspective view of a set of sheets 501 forming a concave plate 513 for use in the single roll crusher 100 in Figure 1 or the single roll crusher 200 in Figure 2.

Figure 6 represents a perspective view of a cross section of one sheet 501 of Figure 5.

Reference Numerals

100	single roll crusher	112	inside surface
101	roll	113	flat plate
102	teeth	114	movable assembly
103	housing	200	single roll crusher
104	shaft	213	tapered plate
105	set screw	401	disk
106	top of housing	501	sheet
107	entrance port	503	housing
108	sides of housing	513	concave plate
109	bottom of housing	514	concave surface
110	exit port	515	vertical ridge
111	polycrystalline silicon pieces		
111'	polycrystalline silicon rods		

1. A single roll crusher comprising:

- a roll,
- teeth spaced around the circumference of the roll,
- a shaft on which the roll is rotatably mounted
- a housing having surfaces defining a cavity inside which the roll is mounted
- an inlet port on top of the housing,
- an exit port on bottom of the housing,
- a plate inside the housing opposite the roll,

where the roll, teeth, plate, and housing surfaces defining the cavity are made from or clad with a material of construction that minimizes contamination of polycrystalline silicon.

- 2. The single roll crusher of claim 1, where the plate is flat.
- 3. The single roll crusher of claim 1, where the plate is tapered.
- 4. The single roll crusher of claim 1, where the plate is concave.
- 5. The single roll crusher of claim 1, where the plate has a longitudinal ridge.
- 6. The single roll crusher of claim 1, where the teeth span a full width of the roll.
- 7. The single roll crusher of claim 1, where the roll comprises a set of disks having teeth, and the teeth in the disks are offset from one another.
- 8. The single roll crusher of claim 1, where the material of construction is selected from the group consisting of carbides, cermets, ceramics, and combinations thereof.
- 9. The single roll crusher of claim 1, where the material of construction is selected from the group consisting of tungsten carbide; tungsten carbide with a cobalt binder; tungsten carbide with a nickel binder; titanium carbide; Cr_3C_2 ; Cr_3C_2 with nickel-chrome alloy binder; tantalum carbide; niobium carbide; silicon nitride; silicon carbide in a matrix such as Fe, Ni,

Al, Ti, or Mg; aluminum nitride; tantalum carbide; niobium carbide; titanium carbide with cobalt and titanium carbonitride; nickel; nickel-cobalt alloy; iron; and combinations thereof.

10. The single roll crusher of any one of claims 1 to 9, where the material of construction is tungsten carbide with a cobalt binder.
11. A method using the single roll crusher comprising:
 - a) comminuting polycrystalline silicon rods using the apparatus according to any one of claims 1 to 9,
 - b) sorting the product of step a), and
 - optionally c) removing impurities from the product of step a) or step b), or both, and
 - d) packaging resulting polycrystalline silicon pieces.
12. The method of claim 11, where step b) is performed using a step deck classifier or a rotary indent classifier.
13. The method of claim 11 or 12, where step c) is performed and includes exposing the product of step a) or step b), or both, to a magnetic field.
14. The method of any one of claims 11, 12, or 13 where the polycrystalline silicon pieces have particle size ranging from 0.2 to 250 millimeters.

ABSTRACT

A single roll crusher for comminuting high purity materials includes a roll with teeth spaced around the circumference of the roll. The roll is rotatably mounted inside a housing. The housing has a top with an entrance port, sides, and bottom with an exit port. The roll, teeth, and at least the inside surfaces of the top, sides, and bottom are fabricated from a material of construction that minimizes contamination of silicon. The material of construction may be tungsten carbide with a cobalt binder. The single roll crusher is used for processing polycrystalline silicon.

Representative Drawings

Fig.1

