

(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
2011 年 12 月 29 日(29.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/162012 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/037 (2006.01) C02F 11/12 (2006.01)
C02F 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059229
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 14 日(14.04.2011)
- (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 2010-141164 2010 年 6 月 22 日(22.06.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 S U M C O (SUMCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森田 悦郎 (MORITA Etsurou) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 泉 龍典 (IZUMI Tatsunori) [JP/JP]; 〒

1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 福田 泰夫 (FUKUDA Yasuo) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 沖田 憲治 (OKITA Kenji) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 遠藤 光弘 (ENDO Mitsuhiko) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP).

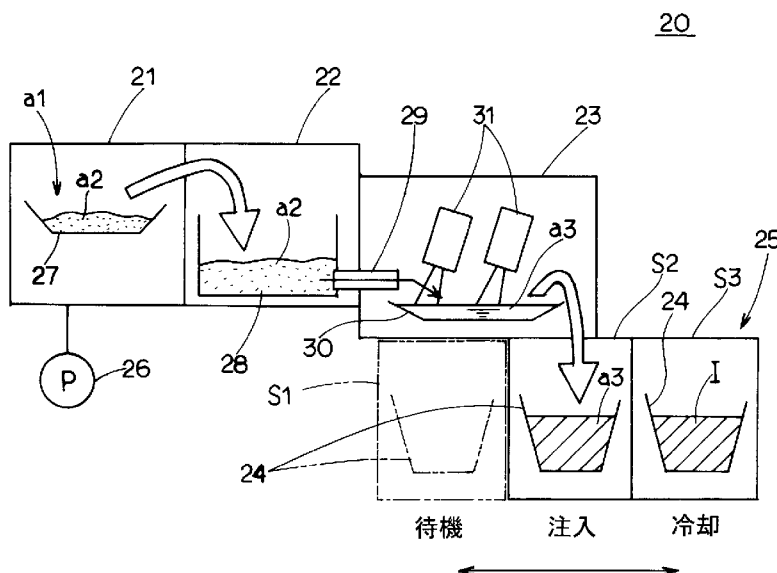
- (74) 代理人: 安倍 逸郎 (ABE Itsurou); 〒8020005 福岡県北九州市小倉北区堺町 1 丁目 9-6 コンプレート堺町ビル 403 号 安倍国際特許事務所 Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RAW MATERIAL FOR SILICON SOLAR CELL

(54) 発明の名称: シリコン系太陽電池用原料の製造方法

[図4]



S1 STANDBY
S2 INJECTION
S3 COOLING

(57) Abstract: Silicon sludge is cleaned to reduce metal impurities of silicon powder after which the sludge is vacuum-dried in an electron beam device and melted with the electron beam, and thereby melting material for silicon solar cell can be produced in a short time from silicon sludge generated in various silicon fabrication processes and metal-contaminated with high concentration levels.

(57) 要約: シリコンスラッジを洗浄してシリコン粉の金属不純物を低減し、次にスラッジを電子ビーム装置内で真空乾燥後、電子ビームにより溶解するので、各種のシリコン加工プロセスで発生し、かつ高濃度に金属汚染されたシリコンスラッジから、短期間でシリコン系太陽電池用の溶解原料を製造できる。



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

(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LR, 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

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：シリコン系太陽電池用原料の製造方法

技術分野

[0001] この発明は、シリコン系太陽電池用原料の製造方法、詳しくは各種のシリコン加工プロセスで発生して高濃度に金属汚染されたシリコンスラッジを洗浄し、その後、これを電子ビーム装置内で真空乾燥して溶解することにより、シリコン系太陽電池用の溶解原料を製造可能なシリコン系太陽電池用原料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] シリコン系太陽電池の製造に際しては、シリコンからなるブロック形状の原料（溶解原料）をルツボに投入し、これを溶解してシリコンインゴットを鑄造する。その後、このシリコンインゴットをスライスすることで太陽電池用のシリコン基板を得ている。

ところで、ULSIなどの超高集積デバイスの形成基板であるシリコンウェーハは、チョクラルスキー（CZ）法によって引き上げられた単結晶シリコンインゴットに対して、ウェーハ加工を施すことにより作製される。具体的には、単結晶シリコンインゴットをブロック切断し、その後、シリコンブロックに研削砥石による外周研削、ワイヤソーによるスライスを順に行い、多数枚のシリコンウェーハを得る。それから、各シリコンウェーハに対して面取り、ラッピング、エッチング、研磨を順次施し、デバイス形成用の製品ウェーハが製造される。

[0003] このウェーハ加工プロセスのうち、外周研削工程およびスライス工程などでは、加工屑（シリコン廃棄物）であるシリコンスラッジが多量に発生する。また、デバイスメーカーのバックグランド工程でも、多量のシリコンスラッジが発生している。シリコンスラッジに含まれたシリコン粉は、ウェーハ加工装置に起因した $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上のFe、Niなどの金属不純物により汚染され、製造された太陽電池の性能を著しく劣化させてい

た。しかも、その性状がスラッジであることから、その取り扱いが難しく、従来、そのほとんどが再利用されることなく廃棄処分されていた。

[0004] また、ウェーハ加工プロセスから廃棄されたシリコンを再利用する従来技術として、例えば特許文献1の「るつぼ装置及びそれを用いた溶解材料の凝固方法」が知られている。これは、まず塊状のスクラップシリコンを電子ビーム装置内で電子ビームを照射して溶解し、スクラップシリコンに含まれた不純物（例えばリン）を蒸発させてシリコンの純度を高める。その後、溶解シリコンをるつぼに注ぎ込み、これを凝固させることにより、高純度のシリコン系太陽電池用原料を得るというものである。

[0005] 特許文献1：日本国特開2006-111519号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1にあっては、再利用される廃シリコンの性状が、その取り扱いや電子ビームによる溶解が容易な塊であった。そのため、特許文献1に記載された従来技術を、本発明が再利用を図ろうとしているシリコンスラッジに、そのまま適用することはできなかった。例えば、 $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上という高濃度なFe、Niなどの金属不純物は、真空中で蒸発しないため、電子ビームの照射により除去することは困難である。また、シリコンスラッジには多量の水分が含まれており、溶解の前にこれを乾燥させなければ、溶解時に水蒸気爆発するおそれがある。そこで、これを回避するためには、シリコンスラッジを例えば1週間ほど自然乾燥する必要がある、その結果、廃シリコンの再利用の処理時間が長大化してしまう。

[0007] そこで、発明者は鋭意研究の結果、シリコンスラッジに含まれたシリコン粉を汚染する $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上の金属不純物の除去（低濃度化）方法として、HFまたはHClによるシリコンスラッジの洗浄法を採用し、かつシリコンスラッジの乾燥に、電子ビーム溶解時に電子ビーム装置内で確保される $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下の高真空環境を利用した真空乾燥を施せば、上述した全ての問題が解消されることを知見し、この発明を完成させた。

[0008] この発明は、各種のシリコン加工プロセスで発生し、かつ高濃度に金属汚染されたシリコンスラッジから、短期間でシリコン系太陽電池用の溶解原料を製造することができるシリコン系太陽電池用原料の製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] 請求項 1 に記載の発明は、シリコン加工プロセスで発生し、かつ金属不純物の汚染濃度が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上のシリコン粉を含むシリコンスラッジを、前記金属不純物を除去可能な洗浄液により洗浄することで、前記シリコン粉の前記金属不純物を低濃度化し、洗浄後の前記シリコンスラッジを電子ビーム装置の真空チャンバに投入して、前記シリコンスラッジを真空乾燥し、真空乾燥後の前記シリコンスラッジを、前記電子ビーム装置のうち、前記真空チャンバより下流に配置された溶解チャンバに連続して投入し、ここで前記真空乾燥後のシリコンスラッジに電子ビームを照射することで、この真空乾燥後のシリコンスラッジを溶解して溶解シリコンとし、次に、該溶解シリコンを成型用のルツボに投入し、前記溶解シリコンを冷却して凝固させることで、シリコン系太陽電池用原料とするシリコン系太陽電池用原料の製造方法である。

[0010] 請求項 2 に記載の発明は、前記シリコン粉の金属汚染物が、Fe および Ni のうちの少なくとも 1 つで、前記洗浄液が、HF、HF/H₂O₂、HCl、HCl/H₂O₂、HF/HNO₃、HF/オゾンの単体またはこれらの組み合わせである請求項 1 に記載のシリコン系太陽電池用原料の製造方法である。

[0011] 請求項 3 に記載の発明は、前記真空チャンバには、前記洗浄後のシリコンスラッジを収納するスラッジ容器が配置され、該スラッジ容器は、前記真空チャンバ内で 150～300℃に加熱される請求項 1 または請求項 2 に記載のシリコン系太陽電池用原料の製造方法である。

発明の効果

[0012] 請求項 1 に記載の発明によれば、シリコン加工プロセスで発生したシリコ

ンスラッジを、金属不純物を除去可能な洗浄液により洗浄するようにしたので、シリコンスラッジ中に高濃度に含有された金属不純物を、 1×10^{15} atoms/cm³未満まで低減させることができる。この濃度であれば、良質のシリコン系太陽電池用原料が得られる。

また、洗浄後のシリコンスラッジは、電子ビーム装置の真空チャンバ内でシリコンスラッジを真空乾燥するので、例えば、シリコンスラッジを1週間ほどかけて自然乾燥させる場合に比べて、シリコンスラッジの再生期間が短縮する。真空乾燥後、シリコンスラッジに電子ビームを照射し、得られた溶解シリコンをルツボに注ぎ込み、これを冷却して凝固させ、シリコン系太陽電池用原料のインゴットを得る。

以上のように、各種のシリコン加工プロセスで発生し、かつ高濃度に金属汚染されたシリコンスラッジから、短期間でシリコン系太陽電池用の溶解原料を製造することができる。

- [0013] 請求項3に記載の発明によれば、真空チャンバ内のスラッジ容器に洗浄後のシリコンスラッジを収納し、その後、真空チャンバ内でスラッジ容器を150～300℃に加熱するので、乾燥時間が短くなる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1] この発明の実施例1に係るシリコン系太陽電池用原料の製造方法を示すフローシートである。

[図2] (a) は、この発明の実施例1に係るシリコン系太陽電池用原料の製造方法において、シリコンスラッジの洗浄濾過中の状態を示す縦断面図である。(b) は、この発明の実施例1に係るシリコン系太陽電池用原料の製造方法において、シリコンスラッジの洗浄濾過後の状態を示す縦断面図である。

(c) は、この発明の実施例1に係るシリコン系太陽電池用原料の製造方法において、シリコンスラッジのリンス中の状態を示す縦断面図である。(d) は、この発明の実施例1に係るシリコン系太陽電池用原料の製造方法において、シリコンスラッジのリンス液の脱水状態を示す縦断面図である。

[図3] この発明の実施例1に係るシリコン系太陽電池用原料の製造方法におい

て、リンス後のシリコンスラッジの排出状態を示す縦断面図である。

[図4] この発明の実施例 1 に係るシリコン系太陽電池用原料の製造方法で使用する電子ビーム装置の全体構成図である。

符号の説明

- [0015] 20 電子ビーム装置、
21 真空チャンバ、
23 溶解チャンバ、
24 ルツボ、
27 スラッジ容器、
a シリコンスラッジ、
a1 洗浄後のシリコンスラッジ、
a2 真空乾燥後のシリコンスラッジ、
a3 溶解シリコン、
b HF 洗浄液（洗浄液）。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明のシリコン系太陽電池用原料の製造方法は、シリコン加工プロセスで発生し、かつ金属不純物の汚染濃度が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上のシリコン粉を含むシリコンスラッジを、前記金属不純物を除去可能な洗浄液により洗浄することで、前記シリコン粉の前記金属不純物を低濃度化し、洗浄後の前記シリコンスラッジを電子ビーム装置の真空チャンバに投入して、前記シリコンスラッジを真空乾燥し、真空乾燥後の前記シリコンスラッジを、前記電子ビーム装置のうち、前記真空チャンバより下流に配置された溶解チャンバに連続して投入し、ここで前記真空乾燥後のシリコンスラッジに電子ビームを照射することで、この真空乾燥後のシリコンスラッジを溶解して溶解シリコンとし、次に、該溶解シリコンを成型用のルツボに投入し、前記溶解シリコンを冷却して凝固させることで、シリコン系太陽電池用原料とするものである。

- [0017] 本発明のシリコン系太陽電池用原料の製造方法によれば、まず、シリコン

加工プロセスで発生したシリコンスラッジを、金属不純物を除去可能な洗浄液により洗浄する。これにより、シリコンスラッジ中のシリコン粉から所定量の金属不純物が除去され、シリコン粉の金属不純物量（金属汚染量）を $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満まで低減させることができる。これにより、良質のシリコン系太陽電池用原料、ひいては良質のシリコン系太陽電池が得られる。

次に、洗浄後のシリコンスラッジを電子ビーム装置の真空チャンバに投入し、ここでシリコンスラッジを真空乾燥する。これにより、例えばシリコンスラッジを1週間ほどかけて自然乾燥させる場合に比べて、シリコンスラッジの再生期間が短縮する。

真空乾燥後のシリコンスラッジは溶解チャンバに移動され、ここでシリコンスラッジに電子ビームを照射し、溶解シリコンとする。その後、この溶解シリコンは成型用のルツボに投入されることで凝固され、シリコン系太陽電池用原料となる。

[0018] 「シリコン系太陽電池用原料」とは、単結晶シリコン系太陽電池の原料、多結晶シリコン系太陽電池の原料、アモルファスシリコン系太陽電池の原料の何れかである。

シリコンスラッジとは、シリコン粉と、不純物と、水とが泥状に混ざり合った滓である。不純物とは、例えば、研削砥石などの摩耗により発生するアルミナ、シリカ、コランダム、Cu、Fe、Ni、Co、酸化バリウム、酸化マグネシウム、塵などである。

シリコン粉に含まれる金属不純物としては、例えば、Cu、Fe、Ni、Co、アルミナ、酸化バリウム、酸化マグネシウムなどが挙げられる。

[0019] シリコンスラッジの発生を伴うシリコン加工プロセスとしては、例えば、単結晶シリコンインゴットまたは多結晶シリコンインゴットのブロック切断、研削砥石によるシリコンブロックの外周研削、研削砥石によるシリコンブロックのオリエンテーションフラット加工またはノッチ加工、シリコンウェーハの面取り、シリコンウェーハのラッピングなどの各工程が挙げられる。

また、デバイス形成後のウェーハに施されるバックグラインド工程も含まれる。

[0020] シリコンスラッジの固形分の平均粒径は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。シリコンスラッジが多量に発生するインゴットの外周研削工程、デバイスメーカーのバックグラインド工程では、粗い砥石を使った粗研削と、密な砥石を使った仕上げ研削を行うため、平均粒径は、粗研削で発生するサイズの $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ となる。

金属不純物を除去可能な洗浄液としては、金属不純物に応じて例えば HF 、 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 HCl 、 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 HF/HNO_3 、 HF /オゾンなどを採用することができる。

洗浄前のシリコンスラッジのシリコン粉に含まれる金属不純物濃度は、シリコン系太陽電池の規格値を超える $1 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上、具体的には $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ である。

洗浄後のシリコンスラッジのシリコン粉に含まれる金属不純物濃度は、 $1 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満、具体的には $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ である。

[0021] 洗浄後のシリコンスラッジは、一般的にリンス液によりリンスされる。リンス液としては、例えば純水または超純水を採用することができる。純水とは、物理的または化学的な処理によって不純物を除去した純度の高い水をいう。具体的には、 $1 \sim 10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ または $1.0 \sim 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ の水を採用することができる。超純水とは、水に含まれる不純物の量が、例えば $0.01 \mu\text{g}/\text{リットル}$ 以下のものである。

[0022] 電子ビーム装置は、真空ポンプが連通されて、洗浄後のシリコンスラッジを真空乾燥させる真空チャンバと、真空チャンバの下流に配置され、かつ真空乾燥後のシリコンスラッジを溜めるハースが配置された溶解チャンバと、溶解チャンバに収納され、かつハースに投入された真空乾燥後のシリコンスラッジに電子ビームを照射し、これを溶解させる電子銃と、ハースから溶解シリコンが注ぎ込まれる成型用のルツボと、溶解チャンバの下流に配置され

、ルツボが収納された固化用チャンバとを備えている。なお、電子ビーム装置の内部空間は、真空ポンプによる負圧力の作用により、真空チャンバだけでなく、他の空間領域も真空化している。また、真空チャンバと溶解チャンバとの間には、真空乾燥後のシリコンスラッジを一時貯留する貯留ホッパを収納した一時貯留チャンバを設けてもよい。

[0023] 電子ビーム装置の運転時には、まず洗浄後のシリコンスラッジを真空チャンバに投入し、その後、真空ポンプにより真空チャンバ内を真空化してシリコンスラッジを真空乾燥させる。このとき、真空チャンバ内を300℃まで加熱してもよい。真空チャンバ内で真空乾燥後のシリコンスラッジをハースに連続投入し、ここで真空乾燥後のシリコンスラッジに電子銃から電子ビームを照射して溶解シリコンを得る。次に、溶解シリコンをルツボに注ぎ込み、これを冷却して凝固させ、シリコン系太陽電池用原料のインゴットを得る。

[0024] 「真空乾燥後のシリコンスラッジを、…された溶解チャンバに連続して投入する」とは、真空乾燥後のシリコンスラッジを、電子ビーム装置の外へ取り出すことなく、真空環境下の中で溶解チャンバに投入することを意味する。

電子ビームによるシリコンスラッジの溶解条件としては、例えば真空度0.01Pa、加熱温度1500℃を上げることができる。

ルツボとしては、例えば銅製ルツボまたはグラファイト製ルツボなどを採用することができる。

ルツボから取り出されたシリコンインゴットは、破碎後、シリコン系太陽電池の溶解原料となる。その後、この溶解原料は、例えば、多結晶シリコン系太陽電池用のインゴット鑄造装置に投入して溶解され、多結晶シリコンインゴットが鑄造される。鑄造後の多結晶シリコンインゴットはウェーハ加工され、所定の方法によりPN接合が形成されることで、シリコン系太陽電池となる。

[0025] また、本発明は、前記シリコン粉の金属汚染物を、FeおよびNiのうち

の少なくとも1つとし、前記洗浄液をHF、HF/H₂O₂、HCl、HCl/H₂O₂、HF/HNO₃の単体またはこれらの組み合わせとした方が望ましい。

- [0026] ここでのシリコン粉の金属汚染物は、Feのみでも、Niのみでもよい。または、FeおよびNiの両方でもよい。

洗浄液は、HFのみ、HF/H₂O₂のみ、HClのみ、HCl/H₂O₂のみ、HF/HNO₃のみでもよい。または、これらの2種または3種以上の組み合わせでもよい。このうち、洗浄液として最も好ましいものはHFである。HFであれば、Feの除去能力が高く、シリコンに対するエッチング作用を有しない。

- [0027] さらに、本発明は、前記真空チャンバに、前記洗浄後のシリコンスラッジを収納するスラッジ容器を配置し、該スラッジ容器を、前記真空チャンバ内で150～300℃に加熱するように構成した方が望ましい。これにより、シリコンスラッジの乾燥時間を短縮することができる。

スラッジ容器の加熱方法としては、例えば、ヒータ加熱、赤外線加熱などを採用することができる。

スラッジ容器の加熱温度が150℃未満では、シリコンスラッジの乾燥に長時間を要する。また、300℃を超えれば、加熱に要する電力を増大させる必要があり、不経済になる。

- [0028] 以下、この発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

- [0029] 図1のフローシートを参照して、この発明の実施例1に係るシリコン系太陽電池用原料の製造方法を説明する。

まず、電磁キャスト炉からなる鋳型（インゴット鑄造装置）を用いて、比抵抗が1～2Ω・cmの多結晶シリコンインゴットを鑄造する。次に、多結晶シリコンインゴットに対して、純水からなる切削液（水温22℃）を30リットル／分で供給しながら、最終固化部分である多結晶シリコンインゴットのトップ部（上端部）を必要な大きさに切断する。最終固化部分であるた

め、端板片の金属不純物（F e、N i など）の濃度は、 $1 \times 10^{15} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以上存在する場合がある。

[0030] 端板除去時およびブロック切断時には、多量のシリコンスラッジが発生する。ここでいうシリコンスラッジとは、粒径（粒度分布）の平均が $2 \sim 3 \mu\text{m}$ のシリコン粉と、不純物と、純水とが泥状になった滓である。不純物とは、例えば、研削砥石などの摩耗により発生するアルミナ、シリカ、コランダム、C u、F e、N i、C o、酸化バリウム、酸化マグネシウム、塵などである。このうち、F e、N iなどの金属不純物によるシリコンスラッジ（シリコン粉）の汚染濃度は、端板片と同レベルの $1 \times 10^{15} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以上である。

[0031] 次に、シリコンスラッジを、図2および図3に示す吸引ポンプ方式の洗浄装置を使用して洗浄する。

図2および図3に示すように、吸引ポンプ方式の洗浄装置10は、吸引ポンプ付きの排気管が連通され、上端面が開口された図示しない吸引槽を有している。吸引槽の上端部には、前記開口を塞ぐように、底板が格子状の支持トレイ11が載置されている（図2（a））。支持トレイ11には、目開き $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の金網製の濾過容器12が取り出し可能に収納されている。

[0032] スラッジ洗浄時には、まず、濾過容器12にシリコンスラッジaとHF洗浄液（HF濃度0.5～5%）bとを投入し、図示しないプロペラ式の攪拌装置を使用し、シリコンスラッジaがHF洗浄液b中に分散するように所定時間攪拌する。なお、HF洗浄液bの投入量は、シリコンスラッジaの投入量の10倍程度である。これにより、シリコンスラッジa中のシリコン粉からF e、N iなどの金属不純物が溶解して除去され、シリコン粉の例えばF e、N iの汚染量が $1 \times 10^{14} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 未満まで低減される。

[0033] 次に、前記吸引ポンプを作動して吸引槽内を負圧化し、濾過容器12の底板の孔および支持トレイ11の底板の孔を通し、HF洗浄液が吸引されてシリコンスラッジaの脱水が行われる（図2（b））。

次に、濾過容器12に超純水からなるリンス液cを注入し（図2（c））

、同様に吸引ポンプを作動して吸引槽内を負圧化し、リンス液 c を脱水後のシリコンスラッジ a に強制的に通水させる（図 2（d））。このような通水作業を所定回数繰り返すことで、シリコンスラッジ a の洗浄が終了する。

洗浄（リンスを含む）後は、濾過容器 12 を支持トレイ 11 から取り出し、これを反転させて洗浄後のシリコンスラッジ（含水率 20%）a1 を濾過容器 12 から排出する（図 3）。

[0034] こうして得られた洗浄後のシリコンスラッジ a1 は、その後、図 4 に示す電子ビーム装置 20 に搬送され、ここでシリコンスラッジ a1 の真空乾燥、溶融および固化が順次施される。以下、電子ビーム装置を詳しく説明する。

図 4 に示すように、電子ビーム装置 20 は、装置最上流（上段）に配置された真空チャンバ 21 と、真空チャンバ 21 内で真空乾燥されたシリコンスラッジ a2 を一時貯留する一時貯留チャンバ 22 と、一時貯留されたシリコンスラッジ a2 をハース 30 に移した後、ハース 30 上で、電子ビームを照射し、溶解シリコン a3 とする溶解チャンバ 23 と、溶解チャンバ 23 から排出された溶解シリコン a3 が注ぎ込まれるルツボ 24 が収納された排出チャンバ 25 とを備えている。真空チャンバ 21 と一時貯留チャンバ 22 と溶解チャンバ 23 とは、電子ビーム装置 20 内におけるシリコンスラッジ a1 ～ a3 の流れに沿って略水平に連続配置されている。また、最下流（最下段）の排出チャンバ 25 は、溶解チャンバ 23 の直下に配設されている。

[0035] 真空チャンバ 21 には、真空チャンバ 21 の内部空間を 0.01 Pa の真空状態にする真空ポンプ 26 と、装置外から真空チャンバ 21 に投入されたシリコンスラッジ a1 を受けるスラッジ容器 27 とが配設されている。スラッジ容器 27 には図示しないヒータが内蔵され、洗浄後のスラッジが載ると、300℃に加熱することが可能となっている。また、一時貯留チャンバ 22 には、真空乾燥後のシリコンスラッジ a2 の一時貯留ホッパ 28 が収納されている。一時貯留ホッパ 28 の底部には、貯留されたシリコンスラッジ a2 を所定量ずつ溶解チャンバ 23 へ切り出す切り出し装置 29 が設けられている。溶解チャンバ 23 には、切り出し装置 29 により切り出されたシリコ

ンスラッジa 2を受けるハース30と、ハース30の上方に配置され、電子ビームをハース30内のシリコンスラッジa 2に照射して溶解シリコンa 3とする一対の電子銃31とが配設されている。また、排出チャンバ25の内部空間は、待機ステージS1、溶解シリコンの注入ステージS2および溶解シリコンを冷ます冷却ステージS3の3つに分かれ、各ステージS1～S3には、ステージ間を移動可能な石英製のルツボ24が配設されている。

[0036] 洗浄後のシリコンスラッジa 1は、真空チャンバ21の原料投入口から、スラッジ容器27に投入される。その後、原料投入口を閉じ、真空ポンプ26を作動させ、さらに300℃に加熱させる。真空チャンバ21、ひいては電子ビーム装置20の内部空間の全域を0.01Paの真空度とする。これにより、スラッジ容器27に収納された洗浄後のシリコンスラッジa 1が短時間で真空乾燥される。その結果、例えばシリコンスラッジa 1を1週間ほどかけて自然乾燥させる場合に比べて、シリコンスラッジa 1の乾燥時間、ひいてはシリコンスラッジaの再生期間を短縮することができる。

[0037] 真空乾燥後のシリコンスラッジa 2は、一時貯留チャンバ22内の一時貯留ホッパ28に投入される。その後、切り出し装置29を作動させることで、真空乾燥後のシリコンスラッジa 2が一時貯留ホッパ28の底部から所定量ずつ溶解チャンバ23内のハース30に切り出される。溶解チャンバ23では、2つの電子銃31からハース30内のシリコンスラッジa 2に電子ビームが照射され、これによりシリコンスラッジa 2が2000～2500℃に加熱されて溶解シリコンa 3となる。

[0038] その後、ハース30内の溶解シリコンa 3は、ハース30の上縁から流下され、排出チャンバ25の注入ステージS2に配置されたルツボ24に注ぎ込まれる。ルツボ24に溶融シリコンa 3が規定量だけ貯留後、そのルツボ24は冷却ステージS3へ搬出され、注入ステージS2には待機ステージS1から新たなルツボ24が搬入される。冷却ステージS3では、溶解シリコンa 3が冷やされて固化され、シリコンインゴットIとなる。その後、シリコンインゴットIは、ルツボ24から取り出され、次に必要な大きさへの破

碎などの後処理が施されることで、Fe、Niなどの金属不純物による汚染度が小さい良質のシリコン系太陽電池用原料となる。

[0039] ここで、実際にシリコン加工プロセスで発生し、シリコン粉を含むシリコンスラッジについて、HF洗浄後にオゾン洗浄を施した場合（試験例1）と、そうでない場合（比較例1）とのシリコン粉中のFe、NiおよびCoの含有量を測定して比較した。HF洗浄の条件は、HF : H₂O = 1 : 10（体積比）で、オゾン洗浄の条件は濃度20 ppm、洗浄時間は5分である。

シリコン粉中の各金属不純物の測定方法は、試験例1の場合、まずシリコン粉をHF洗浄後にオゾン洗浄し、シリコン粉を電子ビーム装置に投入して溶解し、これを冷却、固化して試験体を作製した。この試験体に対して、ICP-MS（ICP質量分析装置、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 ELEMENT 2）により各金属不純物の含有量を測定した。一方、比較例1の場合には、未洗浄のシリコン粉をそのまま電子ビーム装置に投入し、同様にして試験体を作製し、ICP-MSにより試験体の各金属不純物の含有量を測定した。なお、溶解シリコンの具体的な作製条件は実施例1に則る。

[0040] その結果、比較例1の場合には、試験体中のFeの含有量が $3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、Niの含有量が $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 、Coの含有量が $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ であったのに対して、試験例1の場合には、試験体中のFe、NiおよびCoの各含有量は、何れも $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満であった。

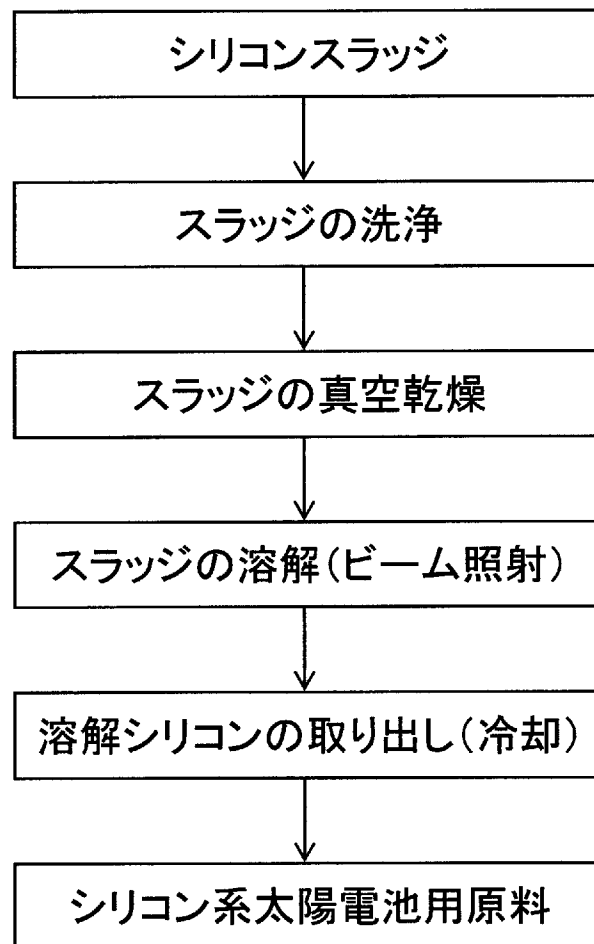
産業上の利用可能性

[0041] この発明は、例えば、これまで使用が困難であったシリコンスラッジを、太陽電池用の原料に活用する技術として有用である。

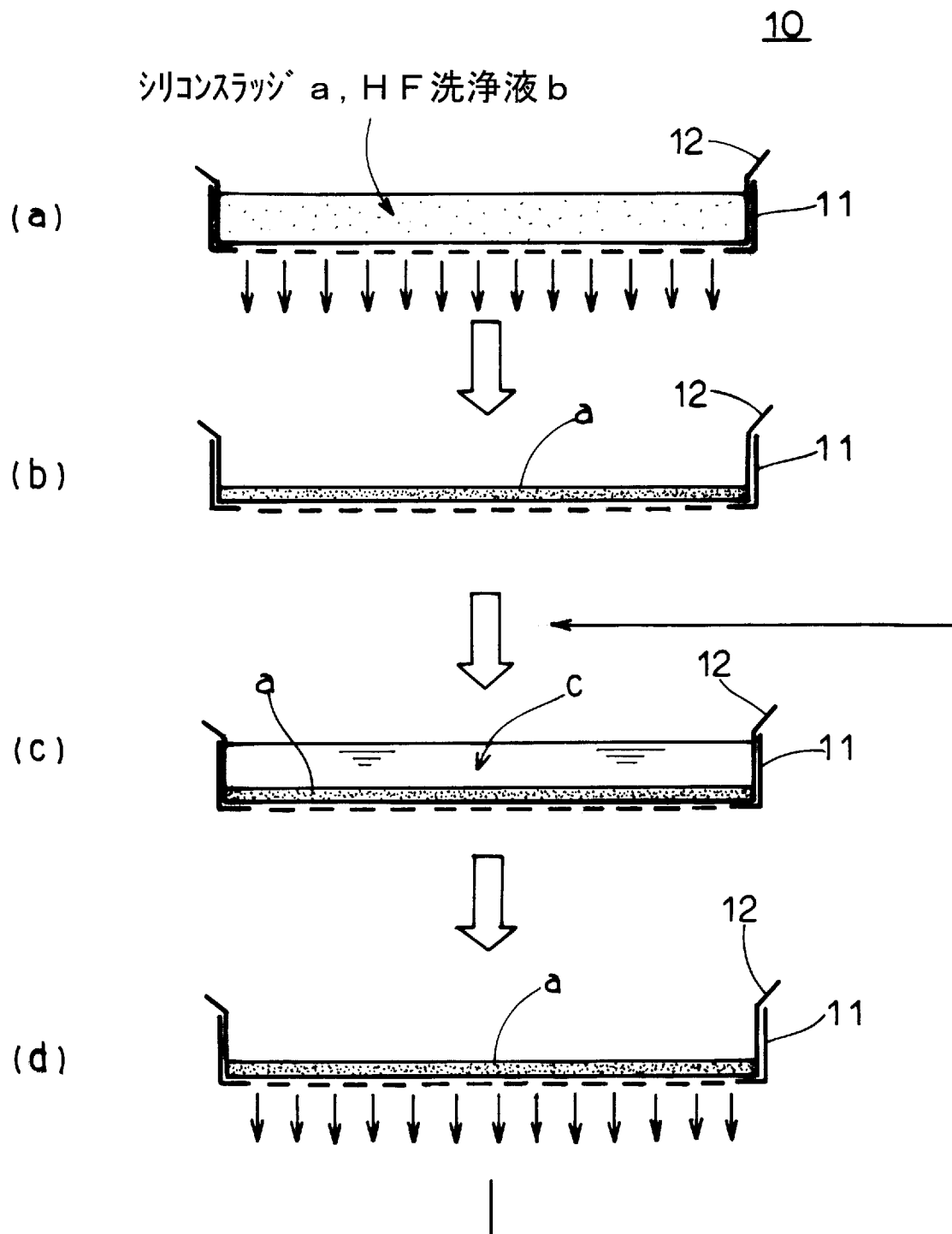
請求の範囲

- [請求項1] シリコン加工プロセスで発生し、かつ金属不純物の汚染濃度が $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上のシリコン粉を含むシリコンスラッジを、前記金属不純物を除去可能な洗浄液により洗浄することで、前記シリコン粉の前記金属不純物を低濃度化し、
- 洗浄後の前記シリコンスラッジを電子ビーム装置の真空チャンバに投入して、前記シリコンスラッジを真空乾燥し、
- 真空乾燥後の前記シリコンスラッジを、前記電子ビーム装置のうち、前記真空チャンバより下流に配置された溶解チャンバに連続して投入し、ここで前記真空乾燥後のシリコンスラッジに電子ビームを照射することで、この真空乾燥後のシリコンスラッジを溶解して溶解シリコンとし、
- 次に、該溶解シリコンを成型用のルツボに投入し、前記溶解シリコンを冷却して凝固させることで、シリコン系太陽電池用原料とするシリコン系太陽電池用原料の製造方法。
- [請求項2] 前記シリコン粉の金属汚染物が、FeおよびNiのうちの少なくとも一つで、
- 前記洗浄液が、HF、HF/H₂O₂、HCl、HCl/H₂O₂、HF/HNO₃、HF/オゾンの単体またはこれらの組み合わせである請求項1に記載のシリコン系太陽電池用原料の製造方法。
- [請求項3] 前記真空チャンバには、前記洗浄後のシリコンスラッジを収納するスラッジ容器が配置され、
- 該スラッジ容器は、前記真空チャンバ内で150～300℃に加熱される請求項1または請求項2に記載のシリコン系太陽電池用原料の製造方法。

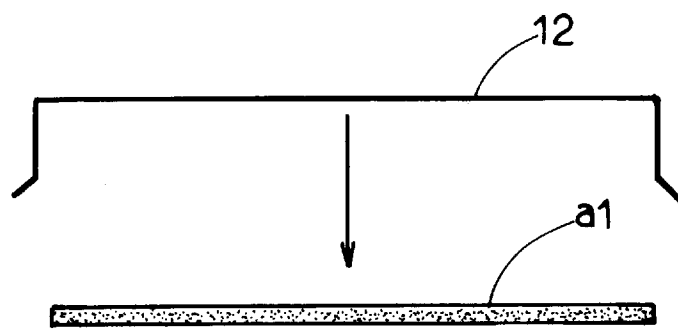
[図1]



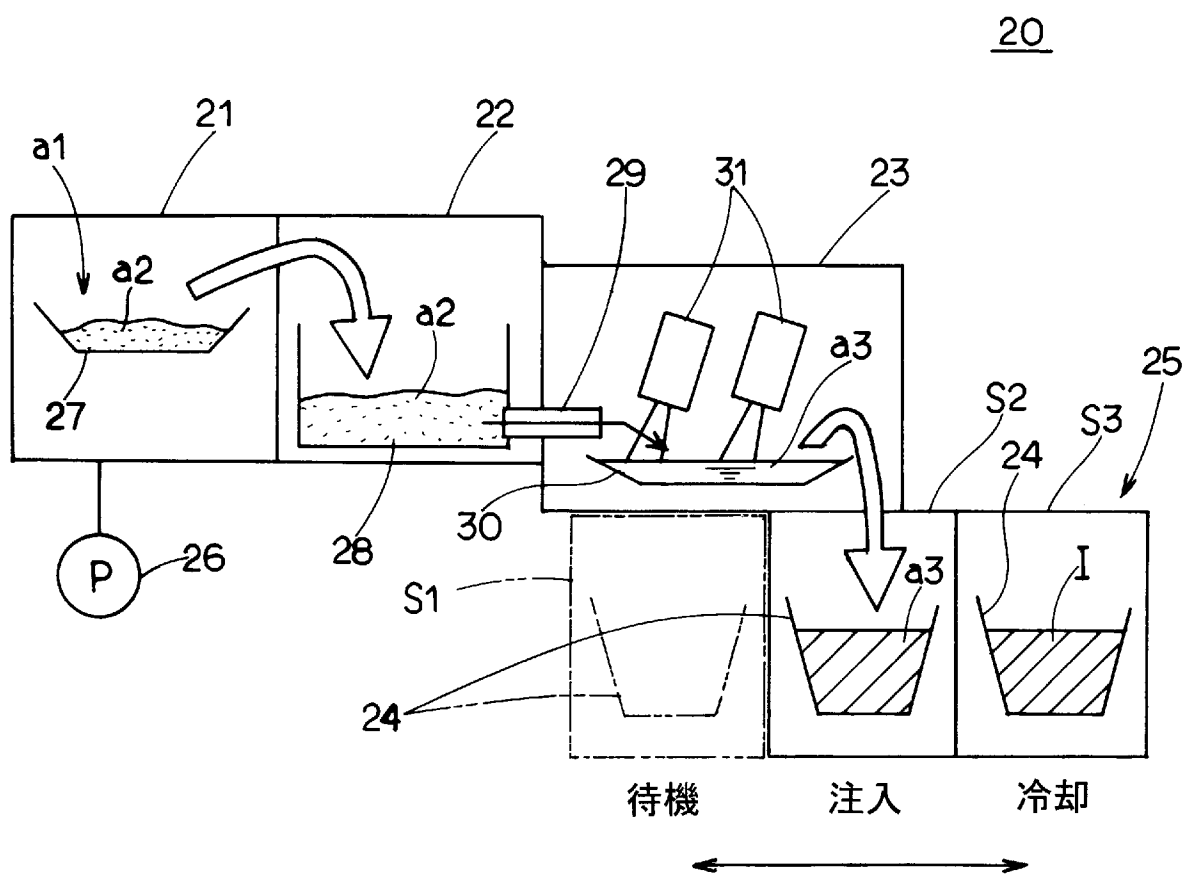
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/037(2006.01) i, C02F11/00(2006.01) i, C02F11/12(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)

C01B33/00-33/193

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
Y	WO 2007/097046 A1 (IHI Compressor And Machinery Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims; paragraph [0031] & US 2009/0274596 A1 claims; paragraph [0079] & KR 10-2008-104318 A & CN 101426723 A	1-3
Y	JP 2008-175479 A (Ulvac, Inc.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims; paragraph [0002] (Family: none)	1-3
Y	JP 2008-169079 A (Sanwayuka Industry Corp.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; paragraphs [0018] to [0020], [0041] (Family: none)	1-3



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

08 July, 2011 (08.07.11)

Date of mailing of the international search report

19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059229

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 10-324514 A (Kawasaki Steel Corp.), 08 December 1998 (08.12.1998), claims; paragraph [0016] & EP 867405 A1 claims 17 to 19; example 3 & US 6090361 A & CN 1199017 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01B33/037(2006.01)i, C02F11/00(2006.01)i, C02F11/12(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（I P C）） Int.Cl. C01B33/00-33/193			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	
Y	WO 2007/097046 A1（株式会社 IHI 回転機械）2007.08.30, 特許請求の範囲, [0031] & US 2009/0274596 A1, 特許請求の範囲, [0079] & KR 10-2008-104318 A & CN 101426723 A	1-3	
Y	JP 2008-175479 A（株式会社アルバック）2008.07.31, 特許請求の範囲, [0002]（ファミリーなし）	1-3	
☒ 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 0 8 . 0 7 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 1 9 . 0 7 . 2 0 1 1	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 永田 史泰 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 3 0 2 9

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 2008-169079 A (三和油化工業株式会社) 2008. 07. 24, 特許請求の範囲, [0018]-[0020], [0041] (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 10-324514 A (川崎製鉄株式会社) 1998. 12. 08, 特許請求の範囲, [0016] & EP 867405 A1, 請求項 17-19, 実施例 3 & US 6090361 A & CN 1199017 A	1-3