

PCT

- [続葉有]

WO 2010/134544 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, 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： シリコン製造装置及びシリコン製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコン製造装置及びシリコン製造方法に関し、特に、反応器又はその内管にシリコン析出領域を形成するシリコン製造装置及びシリコン製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 一般的な高純度シリコンの製造方法としては、粗製シリコンを塩化水素と反応させて得られるトリクロロシラン等のシラン化合物を原料とし、化学的气相成長法によりシリコンを製造するシーメンス法が知られている。シーメンス法によれば、極めて高純度のシリコンを得ることができるが、シリコン生成反応の速度が極めて遅いことのみならず、収率が低いため、一定の製造能力を得るために大規模な設備が必要となることに加えて、製造に必要な電力消費量も高純度シリコン 1 k g あたり 3 5 0 k W h もの大きな電力が必要とされている。つまり、シーメンス法で製造された高純度シリコンは、1 1 ーナイン以上の純度を必要とする付加価値の高い高集積化電子デバイス用としては好適であるが、今後、急速に市場が拡大するとされている太陽電池用のシリコンとしては、高コストで過剰品質である。

[0003] 一方で、四塩化珪素を原料とし、四塩化珪素を高温で金属亜鉛によって還元する亜鉛還元法は、1 9 5 0 年代に原理的な実証がなされたとされるが、シーメンス法に匹敵する高純度のシリコンを得ることが難しいものとされていた。しかしながら、近年、太陽電池用のシリコンとしては、6 ーナイン程度の純度のシリコンで足りて高集積化電子デバイス用ほどの高純度のものが不要な状況となり、かつ、急速な市場拡大に答えるべく、設備がコンパクトであって消費エネルギーが小さく、低コストでシリコンを得る製造方法として、亜鉛還元法は、再度見直され、再びその製造方法の検討が為されるようになった。もちろん、シーメンス法で製造されたシリコンの端材やオフスペ

ックを太陽電池用途に流用することも可能であるが、シリコンの製造量の確保やコスト削減には一定の限界があり、低コストで製造量の確保ができる亜鉛還元法の開発が急務となっている。

[0004] かかる状況下で、亜鉛還元法として、亜鉛ガス導入口から亜鉛ガスを横方向に供給する一方で、亜鉛ガス導入口よりも下方の四塩化珪素ガス導入口から四塩化珪素ガスを横方向へ供給して、亜鉛ガス導入口及び四塩化珪素ガス導入口から横方向に進むに従ってシリコンを生成せんとする構成が提案されている（特許文献 1 参照）。

[0005] また、亜鉛還元法として、加熱された四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを接触させ、固体シリコンを四塩化珪素ガス供給配管の噴出口に析出させる構成が提案されている（特許文献 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開 2004-196642 号公報

特許文献 2：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

[0007] しかしながら、本発明者の検討によれば、特許文献 1 に提案される構成では、亜鉛ガス導入口及び四塩化珪素ガス導入口から横方向に進むに従ってシリコンが生成されるようであるが、具体的な構成が開示されておらず、実用化への途が不明である。

[0008] また、特許文献 2 に提案される構成では、固体シリコンを四塩化珪素ガス供給配管の噴出口に限定して析出させるのみであるので、シリコンの生成領域が狭くその収量には自ずと限界があり、低コストを維持してシリコンの製造量の確保をすることが実現し難い。

[0009] 本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、低コストで収率よく多結晶のシリコンを生成することができ、連続的かつ効率的に多結晶のシリコン

を回収することも可能にする、又はその構成を実現し得る拡張性のあるシリコン製造装置及びシリコン製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 以上の目的を達成すべく、本発明の第1の局面におけるシリコン製造装置は、鉛直方向に立設する反応器と、前記反応器に連絡して四塩化珪素ガス供給口を有すると共に、前記四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを前記反応器内に供給する四塩化珪素ガス供給管と、前記反応器に連絡して亜鉛ガス供給口を有すると共に、前記亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを前記反応器内に供給する亜鉛ガス供給管と、前記反応器を加熱する加熱器と、を備え、前記亜鉛ガス供給口は、前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について上方にあり、前記加熱器で、前記反応器の一部の温度をシリコンの析出温度範囲に設定しつつ、前記四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを前記反応器内に供給すると共に前記亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを前記反応器内に供給して、前記反応器内で四塩化珪素を亜鉛で還元して、前記反応器内において前記シリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応した壁部にシリコンが析出するシリコン析出領域を形成する構成を有する。
- [0011] また本発明は、かかる第1の局面に加えて、前記シリコン析出領域は、前記シリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応する前記反応器の内壁面であることを第2の局面とする。
- [0012] また本発明は、かかる第1の局面に加えて、前記反応器の内側に装脱自在に挿入された内管を備え、前記シリコン析出領域は、前記シリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応する前記反応器内の前記内管の内壁面であることを第3の局面とする。
- [0013] また本発明は、かかる第3の局面に加えて、前記四塩化珪素ガス供給口及び前記亜鉛ガス供給口は、前記内管の上端よりも前記鉛直方向について下方にあることを第4の局面とする。
- [0014] また本発明は、かかる第1から第4のいずれかの局面に加えて、前記反応器に連絡してショックブローガス供給口を有すると共に、前記ショックブロ

ーガス供給口からショックブローガスを前記反応器内に供給するショックブローガス供給管を備え、前記ショックブローガス供給口からショックブローガスを前記反応器内に供給して、前記シリコン析出領域に析出したシリコンを剥離することを第5の局面とする。

[0015] また本発明は、かかる第5の局面に加えて、前記ショックブローガス供給口は、前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について下方にあることを第6の局面とする。

[0016] また本発明は、かかる第5又は第6の局面に加えて、前記反応器の前記鉛直方向についての下方に連絡されたシリコン回収槽を備え、前記シリコン析出領域から剥離されたシリコンは、前記シリコン回収槽に回収されることを第7の局面とする。

[0017] また本発明は、かかる第7の局面に加えて、前記反応器と前記シリコン回収槽との間に前記反応器の内部と外部とを遮断自在なバルブを備え、前記シリコン析出領域から剥離されたシリコンは、前記バルブ上に堆積した後、前記バルブを開くことにより前記シリコン回収槽に回収されることを第8の局面とする。

[0018] また本発明は、かかる第1から第8のいずれかの局面に加えて、前記加熱器は、前記反応器における前記四塩化珪素ガス供給口から前記鉛直方向について上方の領域を前記シリコンの析出温度範囲を超える温度に加熱する加熱部と、前記反応器における前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について下方の領域を前記シリコンの析出温度範囲の温度に加熱する加熱部と、を有することを第9の局面とする。

[0019] また本発明は、かかる第1から第9のいずれかの局面に加えて、前記反応器に前記四塩化珪素ガス供給管と同軸に連絡して不活性ガス供給口を有すると共に、前記不活性ガス供給口から不活性ガスを前記反応器内に供給する不活性ガス供給管を備え、前記不活性ガス供給口は、前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について上方にあることを第10の局面とする。

[0020] また本発明は、かかる第1から第10のいずれかの局面に加えて、前記垂

鉛ガス供給管は、前記反応器の縦壁及び上蓋の少なくとも一方から前記反応器に連絡することを第１１の局面とする。

[0021] また本発明は、かかる第１から第１０のいずれかの局面に加えて、前記反応器は、円筒状であり、前記亜鉛ガス供給管は、前記反応器の上蓋を介して前記反応器の内部に連絡して、前記鉛直方向における前記反応器の中心軸と同軸に延在することを第１２の局面とする。

[0022] また本発明の別の局面におけるシリコン製造方法は、鉛直方向に立設する反応器と、前記反応器に連絡して四塩化珪素ガス供給口を有すると共に、前記四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを前記反応器内に供給する四塩化珪素ガス供給管と、前記反応器に連絡して亜鉛ガス供給口を有すると共に、前記亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを前記反応容器内に供給する亜鉛ガス供給管と、前記反応器を加熱する加熱器と、を備え、前記亜鉛ガス供給口は、前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について上方にあるシリコン製造装置を用いてシリコンを製造するシリコン製造方法であって、前記加熱器で、前記反応器の一部の温度をシリコンの析出温度範囲に設定しつつ、前記四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを前記反応器内に供給すると共に前記亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを前記反応容器内に供給して、前記反応器内で四塩化珪素を亜鉛で還元して、前記反応器内において前記シリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応した壁部にシリコンを析出するものである。

発明の効果

[0023] 本発明の第１の局面におけるシリコン製造装置によれば、亜鉛ガス供給口が、四塩化珪素ガス供給口よりも鉛直方向について上方にあり、加熱器で、反応器の一部の温度をシリコンの析出温度範囲に設定しつつ、四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを反応器内に供給すると共に亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを反応容器内に供給して、反応器内で四塩化珪素を亜鉛で還元して、反応器内においてシリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応した壁部にシリコンが析出したシリコン析出領域を形成するものであるため、低

コストで収率よく多結晶のシリコンを生成することができ、連続的かつ効率的に多結晶のシリコンを回収するための拡張性のある構成を実現し得る。また、かかる効果は、本発明の別の局面におけるシリコン製造方法においても同様に得られる。

[0024] 本発明の第2の局面における構成によれば、シリコン析出領域が、反応器の内壁面であるので、シリコンの収量を確実に増加できる。

[0025] 本発明の第3の局面における構成によれば、シリコン析出領域が、反応器に装脱自在に挿入した内管の内壁面であるので、シリコンの収量を増加できるとともに、内壁面が劣化した内管を簡便に交換できるので、反応器自体を交換することなくシリコンの製造を継続できる。

[0026] 本発明の第4の局面における構成によれば、四塩化珪素ガス供給口及び亜鉛ガス供給口が、内管の上端よりも鉛直方向について下方にあることにより、四塩化珪素ガス及び亜鉛ガスが混合しながら拡散して、反応器の縦内壁と内管の縦外壁との間に不要に侵入することを効果的に抑制でき、四塩化珪素を亜鉛で還元する還元反応をより効率的に実行してより収率よく多結晶のシリコンを生成することができる。

[0027] 本発明の第5の局面における構成によれば、ショックブローガス供給口からショックブローガスを反応器内に供給することにより、反応器や内管の内壁面に直接触れることなく、シリコン析出領域に析出したシリコンを剥離することができる。

[0028] 本発明の第6の局面における構成によれば、ショックブローガス供給口が、四塩化珪素ガス供給口よりも鉛直方向について下方にあるため、ショックブローガスをシリコン析出領域に確実に当てることができ、シリコン析出領域に析出したシリコンを確実に剥離することができる。

[0029] 本発明の第7の局面における構成によれば、シリコン析出領域から剥離されたシリコンは、自重によりシリコン回収槽に落下するため、シリコンを確実にシリコン回収槽に回収することができる。

[0030] 本発明の第8の局面における構成によれば、シリコン析出領域から剥離さ

れたシリコンは、自重で落下してバルブ上に堆積するので、かかるバルブを開くことにより、シリコンは、自重によりシリコン回収槽に落下して回収され得る。この際、反応時には、バルブにより反応器の内部と外部とが遮断されているため、高温の反応環境を維持したまま安定的に反応を継続することができる。ついで、ショックブローによりバルブ上に所定量のシリコンが堆積したならば、バルブを開けて常温のシリコン回収槽内にシリコンを落下させた後バルブを閉じ、シリコン回収槽内のシリコンを回収するので、反応器内が不要に汚染されることなくシリコンを回収して次の反応へと移行することができ、安定した連続稼働が簡便かつ確実に可能となる。

[0031] 本発明の第9の局面における構成によれば、加熱器は、反応器における四塩化珪素ガス供給口から鉛直方向について上方の領域をシリコンの析出温度範囲を超える温度に加熱する一方で、反応器における四塩化珪素ガス供給口よりも鉛直方向について下方の領域をシリコンの析出温度範囲の温度に加熱することにより、反応器の内壁面又は内管の内壁面を選択的かつ確実にシリコン析出領域とすることができる。

[0032] 本発明の第10の局面における構成によれば、反応器に四塩化珪素ガス供給管と同軸に連絡して、四塩化珪素ガス供給口よりも鉛直方向について上方にある不活性ガス供給口を有すると共に、不活性ガス供給口から不活性ガスを反応器内に供給する不活性ガス供給管を備えることにより、コンパクトな構成で、反応器内に必要に応じた不活性ガスを確実に供給することができる。

[0033] 本発明の第11の局面における構成によれば、垂鉛ガス供給管が、反応器の縦壁及び上蓋の少なくとも一方から反応器に連絡するものであるため、他の構成要素の配置とバランスをとりながら、所望の垂鉛ガスの拡散状態を実現することができる。

[0034] 本発明の第12の局面における構成によれば、反応器が、円筒状であり、垂鉛ガス供給管が、反応器の上蓋を介して反応器の内部に連絡して、鉛直方向における反応器の中心軸と同軸に延在することにより、装置全体の構成を

よりコンパクトにしなが、相対的に沸点が高い亜鉛から成るために高温に維持する必要がある、かつ通常は多くのガス量を必要とする亜鉛ガスを確実に反応器内の径方向の中央部に集中的に導入すると共に、四塩化珪素ガスをその周囲に分散的に導入し得て、四塩化珪素を亜鉛で還元する還元反応をより効率的に実行してより収率よく多結晶のシリコンを生成することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1] 本発明の第1の実施形態におけるシリコン製造装置の模式的縦断面図である。

[図2] 本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的横断面図であり、図1のA-A断面図に相当する。

[図3A] 本実施形態におけるシリコン製造装置の変形例を示す模式的縦断面図である。

[図3B] 本実施形態におけるシリコン製造装置の別の変形例を示す模式的縦断面図である。

[図3C] 本実施形態におけるシリコン製造装置の別の変形例を示す模式的縦断面図である。

[図4A] 本実施形態におけるシリコン製造装置の別の変形例を示す模式的縦断面図である。

[図4B] 本実施形態におけるシリコン製造装置の別の変形例を示す模式的縦断面図である。

[図4C] 本実施形態におけるシリコン製造装置の別の変形例を示す模式的縦断面図である。

[図5] 本発明の第2の実施形態におけるシリコン製造装置の模式的縦断面図である。

[図6] 本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的横断面図であり、図5のB-B断面図に相当する。

[図7] 本発明の第3の実施形態におけるシリコン製造装置の模式的縦断面図で

ある。

[図8]本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的横断面図であり、図7のC-C断面図に相当する。

[図9]本発明の第4の実施形態におけるシリコン製造装置の模式的縦断面図である。

[図10]本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的横断面図であり、図9のD-D断面図に相当する。

[図11A]本実施形態におけるシリコン製造装置の亜鉛ガス供給管の模式的拡大横断面図であり、図9のE-E断面図に相当する。

[図11B]本実施形態におけるシリコン製造装置の四塩化珪素ガス供給管の模式的拡大横断面図であり、図9のF-F断面図に相当する。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、図面を適宜参照して、本発明の各実施形態におけるシリコン製造装置及び方法につき詳細に説明する。なお、図中、x軸、y軸、z軸は、3軸直交座標系を成し、z軸は、縦方向である鉛直方向を示し、z軸の負方向を下方であって下流側とする。

[0037] (第1の実施形態)

まず、本発明の第1の実施形態におけるシリコン製造装置及び方法につき、図1及び図2を参照して、詳細に説明する。

[0038] 図1は、本発明の第1の実施形態におけるシリコン製造装置の模式的縦断面図である。図2は、本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的横断面図であり、図1のA-A断面図に相当する。

[0039] 図1及び図2に示すように、シリコン製造装置1は、z軸に平行な中心軸Cと同軸で鉛直方向に延在する典型的には円筒状で、その内部で四塩化珪素が亜鉛で還元される還元反応が生じる反応器10を備える。かかる反応器10は、石英製であり、その縦壁に挿通孔10a及び挿通孔10aよりも下方に位置する挿通孔10bが形成される。また、反応器10の上方開放端は、それに固設された石英製で典型的には円板状の上蓋12で閉じられ、反応器

１０の下方開放端は、それに対して装脱自在な石英製で典型的には円板状の底板１３で閉じられる。

[0040] ここで、シリコン製造装置１においては、反応器１０が、その径Ｄよりも、上蓋１２への合わせ面と底板１３への合わせ面との長さＬが長い寸法を有する縦型の反応器であり、反応器の１０の内部において、亜鉛ガスを四塩化珪素ガスよりも上方（上流側）で供給し、適宜反応器１０の温度を設定しながら、還元反応を生じて、シリコンを析出する析出領域を四塩化珪素ガスが供給される部位よりも下方（下流側）に画成し、反応器１０のより下方（より下流側）から、シリコンを回収し得るものである。

[0041] 具体的には、反応器１０の上方開放端を閉じる上蓋１２に、中心軸Ｃと同軸の挿通孔１２ａが形成される。かかる挿通孔１２ａには、図示を省略する不活性ガス供給源に連絡して石英製である不活性ガス供給管１４が挿通されて固定され、不活性ガス供給管１４は、反応器１０の内部に侵入して、中心軸Ｃと同軸で鉛直下方に延在する。また、不活性ガス供給管１４の内部には、図示を省略する四塩化珪素ガス供給源に連絡して石英製である四塩化珪素ガス供給管１６が配設されて、四塩化珪素ガス供給管１６は、反応器１０の内部に侵入して、中心軸Ｃと同軸で鉛直下方に延在する。

[0042] また、不活性ガス供給管１４は、反応器１０の内部に位置する端部において、不活性ガスを吐出自在な不活性ガス供給口１４ａを有し、四塩化珪素ガス供給管１６は、反応器１０の内部における端部において、四塩化珪素ガスを吐出自在な四塩化珪素ガス供給口１６ａを有する。なお、四塩化珪素ガス供給管１６は、必要に応じて図示を省略する不活性ガス供給源に連絡可能である。

[0043] ここで、不活性ガス供給口１４ａは、反応器１０の上蓋１２への合わせ面からの長さＬ１の位置で、反応器１０の内部に開口する。また、四塩化珪素ガス供給口１６ａは、反応器１０の上蓋１２への合わせ面からの長さＬ２（ $L2 > L1$ ）の位置で、反応器１０の内部に開口する。つまり、不活性ガス供給口１４ａの開口位置は、四塩化珪素ガス供給口１６ａの開口位置よりも

、上方にある。

[0044] 一方で、反応器 10 の縦壁に設けられた挿通孔 10 a には、図示を省略する亜鉛ガス供給源に連絡して石英製である亜鉛ガス供給管 18 が挿通される。具体的には、亜鉛ガス供給管 18 は、反応器 10 に沿って鉛直方向に延在する部分に加え、中心軸 C に直交する方向に延在する連絡部 18 a を有し、かかる連絡部 18 a が、反応器 10 の挿通孔 10 a に挿通されて固定される。なお、反応器 10 の径 D が大きく、上蓋 12 の径が大きく設定できるような場合には、亜鉛ガス供給管 18 は、上蓋 12 を介して反応器 10 の内部に連絡してもよい。

[0045] もちろん、亜鉛ガス供給源は、亜鉛ガス供給管 18 における反応器 10 に沿って鉛直方向に延在する部分に対して、独立した亜鉛ガス供給装置として設けることもできるし、かかる亜鉛ガス供給管 18 の鉛直方向に延在する部分に亜鉛線を導入して、詳細は後述する加熱器で亜鉛線を沸点以上に加熱して気化する構成を採用してもよい。また、必要に応じて、亜鉛ガス供給管 18 には、図示を省略する不活性ガス源から不活性ガスを混入可能である。

[0046] かかる亜鉛ガス供給管 18 は、反応器 10 の挿通孔 10 a で溶着され、反応器 10 と一体構成されることが耐久上好ましい。また、亜鉛ガス供給管 18 の反応器 10 側の端部、つまり連絡部 18 a の端部は、反応器 10 の縦壁の内壁面と面一に開口して亜鉛ガスを吐出自在な亜鉛ガス供給口 18 b を有して、亜鉛ガス供給管 18 は反応器 10 の内部に連絡する。

[0047] ここで、亜鉛ガス供給口 18 b の開口位置、つまり亜鉛ガス供給口 18 b の鉛直方向における中心位置は、反応器 10 の上蓋 12 への合わせ面からの長さ L_3 ($L_3 < L_2$) の位置にある。

[0048] つまり、亜鉛ガス供給口 18 b の開口位置は、四塩化珪素ガス供給口 16 a の開口位置よりも上方にある。なお、亜鉛ガス供給口 18 b の開口位置が、四塩化珪素ガス供給口 16 a の開口位置よりも上方にある限りにおいて、四塩化珪素ガス供給管 16 や亜鉛ガス供給管 18 の反応器 10 への連絡は、反応器 10 の縦壁や上蓋 12 等に対して適宜設定可能である。

- [0049] また、反応器 10 の縦壁に設けられた挿通孔 10 b には、図示を省略する排気ガス処理装置に連絡して石英製である排気管 20 が挿通される。かかる排気管 20 は、反応器 10 の挿通孔 10 b で溶着され、反応器 10 と一体構成されることが耐久上好ましい。また、排気管 20 の反応器 10 側の端部は、反応器 10 の縦壁の内壁面と面一に開口する排気導入口 20 a を有する。
- [0050] 更に、反応器 10 の縦壁は、その外部から加熱器 22 で囲われる。かかる加熱器 22 は、中心軸 C と同軸な典型的には円筒状の電気炉であり、鉛直下方に向かって、第 1 加熱部 22 a、第 2 加熱部 22 b 及び第 3 加熱部 22 c を順次有し、第 3 加熱部 22 c には、排気管 20 が貫通する貫通孔 22 d が設けられる。
- [0051] より詳しくは、第 1 加熱部 22 a は、シリコンが析出する析出温度を超える温度（例えば、1200℃）を呈するように加熱して維持可能な加熱部であり、不活性ガス供給口 14 a を有する不活性ガス供給管 14、四塩化珪素ガス供給口 16 a を有する四塩化珪素ガス供給管 16 及び亜鉛ガス供給口 18 b を有する亜鉛ガス供給管 18 の連絡部 18 a が配された反応器 10 の縦壁及びその内部、並びに亜鉛ガス供給管 18 の鉛直方向に延在する部分の一部を囲って、かかる領域をシリコンが析出する析出温度を超える温度に加熱して維持する。
- [0052] ここで、シリコンが析出する析出温度の範囲としては、950℃以上1100℃以下の範囲が好適な温度範囲として評価できる。というのは、反応器 10 の縦壁及びその内部の温度が950℃未満であると、四塩化珪素が亜鉛で還元される還元反応の反応速度が遅くなってしまう一方で、反応器 10 の縦壁及びその内部の温度が1100℃を超えると、シリコンが固体で存在するよりも四塩化珪素という化合物の気体として存在することが安定なためかかる還元反応自体が起こらないと考えられるからである。また、亜鉛の沸点は910℃であるので、かかるシリコンが析出する析出温度の範囲自体は、亜鉛の沸点を超えた温度範囲である。
- [0053] また、第 2 加熱部 22 b 及びその鉛直下方に連続的に設けられた第 3 加熱

部 2 2 c は、シリコンの析出温度範囲にある温度を呈するように加熱して維持可能な加熱部であり、不活性ガス供給管 1 4、四塩化珪素ガス供給管 1 6 及び亜鉛ガス供給管 1 8 が配されない反応器 1 0 の縦壁及びその内部の下部を上下に連続して覆って、かかる領域をシリコンが析出する析出温度に加熱して維持する。

[0054] ここで、第 2 加熱部 2 2 b は、シリコンが析出する析出温度の範囲内である温度（例えば、1 1 0 0 °C）で反応器 1 0 の下部の縦壁及びその内部を加熱可能な加熱部であって、第 3 加熱部 2 2 c は、シリコンが析出する析出温度の範囲内であるが第 2 加熱部 2 2 b の加熱温度よりは低い温度（例えば 1 0 0 0 °C）で反応器 1 0 の第 2 加熱部 2 2 b が加熱する部分よりも下方の縦壁及びその内部を加熱可能な加熱部である。

[0055] かかる第 2 加熱部 2 2 b は、第 1 加熱部 2 2 a の加熱温度と第 3 加熱部 2 2 c の加熱温度とをつなぐ中間の加熱温度を呈するものであるが、必要に応じて省略可能であり、いずれにせよ、四塩化珪素ガス供給口 1 6 a を有する四塩化珪素ガス供給管 1 6 及び亜鉛ガス供給口 1 8 b を有する亜鉛ガス供給管 1 8 の連絡部 1 8 a が配される部分の反応器 1 0 の縦壁及びその内部等をシリコンが析出する析出温度を超える温度で加熱する第 1 加熱部 2 2 a の鉛直下方において、かかる四塩化珪素ガス供給管 1 6 及び亜鉛ガス供給管 1 8 の連絡部 1 8 a が配されない部分の反応器 1 0 の縦壁及びその内部をシリコンが析出する析出温度範囲で加熱するような加熱部を設ければよい。なお、第 2 加熱部 2 2 b は、第 1 加熱部 2 2 a の加熱温度と第 3 加熱部 2 2 c の加熱温度との差が過大にならないように調整する機能もあり、反応器 1 0 の壁面等の温度変化が過大になることを抑制できる。

[0056] なお、加熱器 2 2 における第 1 加熱部 2 2 a、第 2 加熱部 2 2 b 及び第 3 加熱部 2 2 c の加熱温度の全ては、いずれも亜鉛の沸点である 9 1 0 °C を超えていることになる。

[0057] ついで、以上の構成のシリコン製造装置 1 を用いて、多結晶のシリコンを製造するシリコンの製造方法につき、詳細に説明する。なお、かかるシリコ

ンの製造方法の一連の工程は、各種センサからの検出データを参照しながら各種データベース等を有するコントローラで自動制御してもよいし、一部又は全部を手動で行ってもよい。

[0058] まず、反応器 10 の下端に底板 13 を装着して、反応器 10 の内部と外部とを遮断した状態で、反応器 10 の内部に、不活性ガス供給口 14 a から不活性ガスを所定時間供給して、反応器 10 の内部の反応雰囲気を整える。この際、必要に応じて、四塩化珪素ガス供給口 16 a 及び亜鉛ガス供給口 18 b から、不活性ガスを所定時間供給してもかまわない。

[0059] 次に、加熱器 22 における第 1 加熱部 22 a により、不活性ガス供給口 14 a を有する不活性ガス供給管 14、四塩化珪素ガス供給口 16 a を有する四塩化珪素ガス供給管 16 及び亜鉛ガス供給口 18 b を有する亜鉛ガス供給管 18 の連絡部 18 a が配された反応器 10 の縦壁の上部、並びに亜鉛ガス供給管 18 の鉛直方向に延在する部分の一部を加熱し、かかる反応器 10 の縦壁の上部及びその内部や亜鉛ガス供給管 18 の鉛直方向に延在する部分をシリコンの析出温度を超える温度に加熱して維持する。同時に、加熱器 22 における第 2 加熱部 22 b 及び第 3 加熱部 22 c により、かかる不活性ガス供給管 14、四塩化珪素ガス供給管 16 及び亜鉛ガス供給管 18 が配されない反応器 10 の縦壁の下部を加熱し、かかる反応器 10 の縦壁の下部及びその内部をシリコンの析出温度範囲に加熱して維持する。

[0060] 次に、かかる温度条件を維持して、還元反応工程を実施する。具体的には、反応器 10 の内部に、四塩化珪素ガス供給口 16 a から四塩化珪素ガスを供給し、かつ亜鉛ガス供給口 18 b から亜鉛ガスを供給する。この際、必要に応じて、不活性ガス供給口 14 a から不活性ガスを供給していてもかまわない。

[0061] すると、反応器 10 の内部で、四塩化珪素が亜鉛で還元される還元反応が生じ得ることになる。しかし、ここで、四塩化珪素ガスは、その比重が亜鉛ガスの比重の 2.6 倍程度である相対的に重いガスなので、四塩化珪素ガス供給口 16 a の開口位置よりも上方にある亜鉛ガス供給口 18 b までは実質

拡散できず、反応器 10 の内部における四塩化珪素ガス供給口 16 a の近傍かそれよりも下方領域で、還元反応が生じて、固体のシリコンと塩化亜鉛ガスとが生成することになる。

[0062] 更に、ここで、不活性ガス供給管 14、四塩化珪素ガス供給管 16 及び亜鉛ガス供給管 18 が配されない反応器 10 の縦壁の下部は、第 2 加熱部 22 b 及び第 3 加熱部 22 c により、シリコンの析出温度範囲の温度を呈するように加熱され維持されているため、還元反応により生成されたシリコンは、かかる反応器 10 の下部の縦壁、つまり反応器 10 の内壁面における四塩化珪素ガス供給口 16 a よりも下方であって排気導入口 20 a よりも上方である領域である析出領域 S に針状結晶として析出していく。この際、四塩化珪素ガス供給口 16 a や亜鉛ガス供給口 18 b には、シリコンが析出することではなく、かかる供給口がシリコンで閉塞されることもない。

[0063] 更にこのように、反応器 10 の内壁面の下部における析出領域 S では、針状結晶のシリコンが順次析出されていくと共に、その析出されたシリコンを種結晶としてシリコンが結晶成長していくため、十分な厚みの多結晶シリコンが堆積されることになる。ここでは、このような析出のプロセス及びそれに関連する結晶成長のプロセスを含めて、析出と呼ぶことにする。

[0064] 次に、かかる還元反応を所定時間継続した後、反応の原料である四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとの供給を停止すると共に、加熱器 22 の通電を停止して、不活性ガスのみを供給した状態で、残存する四塩化珪素ガスや亜鉛ガスや副生した塩化亜鉛ガスを排気管 20 から排気しつつ、常温まで冷却する。

[0065] そして、反応器 10 の底板 13 を外し、反応器 10 の下方開放端から剥離部材を侵入させて、反応器 10 の内壁面の下部における析出領域 S に堆積した多結晶シリコンを機械的に剥離して回収し、今回のシリコンの製造方法の一連の工程は終了する。なお、かかる多結晶シリコンは、振動を印加することにより剥離して回収することも可能である。

[0066] さて、以上の構成のシリコン製造装置 1 における亜鉛ガス供給管の構成には、反応器 10 の縦壁からその内部に侵入させたり、上蓋 12 を介して反応

器 10 に連絡する等の種々の変形例が考えられる。そこで、次に、かかる亜鉛ガス供給管の変形例につき、図 3 及び図 4 をも参照して、詳細に説明する。なお、各変形例では、シリコン製造装置 1 に対して、亜鉛ガス供給管の構成が異なることが主たる相違点であり、残余の構成は同一である。よって、各変形例では、かかる相違点に着目して説明することとし、同一な構成については同一の符号を付して適宜説明を簡略化又は省略する。

[0067] 図 3 A から図 4 C は、本実施形態におけるシリコン製造装置の各種変形例を示す模式的縦断面図であり、位置的には図 1 に対応する。

[0068] 具体的には、図 3 A に示すシリコン製造装置 1 a の構成では、亜鉛ガス供給管 180 の連絡部 180 a が、反応器 10 の内部へ突出しており、反応器 10 の内部へ侵入した位置で亜鉛ガス供給口 180 b が開口する。また、図 3 B に示すシリコン製造装置 1 b の構成では、亜鉛ガス供給管 181 の連絡部 181 a が、反応器 10 の内部へ突出するのみならず鉛直下方に向いて屈曲しており、反応器 10 の内部の鉛直下方に向いて亜鉛ガス供給口 181 b が開口する。一方で、図 3 C に示すシリコン製造装置 1 c の構成では、亜鉛ガス供給管 182 の連絡部 182 a が、反応器 10 の内部へ突出するのみならず鉛直上方に向いて屈曲しており、反応器 10 の内部の鉛直上方に向いて亜鉛ガス供給口 182 b が開口する。

[0069] 以上の変形例では、亜鉛ガスの吐出位置や吐出方向を適宜設定でき、反応器 10 の内部における亜鉛ガスの所望の拡散状態を得ながら、設計自由度の高い亜鉛ガス供給管の構成を実現できる。

[0070] 次に、図 4 A に示すシリコン製造装置 1 d の構成では、反応器 100 の縦壁には挿通孔 10 a が形成されておらず、更に、反応器 100 の上方開放端を塞ぐ石英製の上蓋 120 には不活性ガス供給管 14 が挿通される挿通孔 12 a に加えて、それに隣接する挿通孔 12 b が形成されている。つまり、亜鉛ガス供給管 183 が、反応器 100 の縦壁に挿通されるのではなく、上蓋 120 において不活性ガス供給管 14 が挿通される挿通孔 12 a に隣接する挿通孔 12 b に挿通されて固定され、反応器 100 の内部に突出した端部に

において亜鉛ガス供給口 183b が開口する。また、図 4B に示すシリコン製造装置 1e の構成では、亜鉛ガス供給管 184 が、反応器 100 の内部に突出するのみならず、径方向の内側に向いて屈曲しており、反応器 100 の内部における径方向の内側に向いて亜鉛ガス供給口 184b が開口する。一方で、図 4C に示すシリコン製造装置 1f の構成では、亜鉛ガス供給管 185 が、反応器 100 の内部に突出して径方向の内側に向いて屈曲するのみならず鉛直上方に向いて屈曲し、反応器 100 の内部の鉛直上方に向いて亜鉛ガス供給口 185b が開口する。なお、図 4A に示す構成では、亜鉛ガス供給管 183 が、反応器 100 の内部に突出しているが、このように突出させずに、亜鉛ガス供給口 183b が上蓋 120 の下面と面一になるように設定することも可能である。

[0071] 以上の変形例では、反応器と加熱炉との間隔が狭い場合の亜鉛ガス供給管の取り回し性や、亜鉛ガス供給管を反応器に一体化する際の煩雑さも考慮して、設計自由度の高い亜鉛ガス供給管の構成を実現できる。なお、以上の各変形例の構成は、適宜組み合わせ採用し得ることももちろんである。

[0072] 以上の変形例を含む本実施形態の構成によれば、亜鉛ガス供給口が、四塩化珪素ガス供給口よりも鉛直方向について上方にあり、加熱器で、反応器の一部の温度をシリコンの析出温度範囲に設定しつつ、四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを反応器内に供給し、亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを反応容器内に供給して、反応器内で四塩化珪素を亜鉛で還元して、反応器内においてシリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応した壁部にシリコンが析出したシリコン析出領域を形成するものであるため、低コストで収率よく多結晶のシリコンを生成することができ、連続的かつ効率的に多結晶のシリコンを回収するための拡張性のある構成を実現し得るものである。

[0073] また、シリコン析出領域が、反応器の内壁面であるので、シリコンの収量を増加できるものである。

[0074] また、加熱器は、反応器における四塩化珪素ガス供給口から鉛直方向について上方の領域をシリコンの析出温度範囲を超える温度に加熱する一方で、

反応器における四塩化珪素ガス供給口よりも鉛直方向について下方の領域をシリコンの析出温度範囲の温度に加熱することにより、反応器の内壁面又は内管の内壁面を選択的かつ確実にシリコン析出領域とすることができるものである。

[0075] また、反応器に四塩化珪素ガス供給管と同軸に連絡して、四塩化珪素ガス供給口よりも鉛直方向について上方にある不活性ガス供給口を有すると共に、不活性ガス供給口から不活性ガスを反応器内に供給する不活性ガス供給管を備えることにより、コンパクトな構成で、反応器内に必要に応じた不活性ガスを供給することができるものである。

[0076] また、亜鉛ガス供給管が、反応器の縦壁及び上蓋の少なくとも一方から反応器に連絡するものであるため、他の構成要素の配置とバランスをとりながら、所望の亜鉛ガスの拡散状態を実現することができるものである。

[0077] (第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態におけるシリコン製造装置及び方法につき、図5及び図6をも参照して、詳細に説明する。

[0078] 図5は、本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的縦断面図である。また、図6は、本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的横断面図であり、図5のB-B断面図に相当する。

[0079] 本実施形態のシリコン製造装置2においては、第1の実施形態のシリコン製造装置1に対して、ショックブローガス供給管が付加され、対応してシリコン回収槽が設けられることが主たる相違点であり、残余の構成は同一である。よって、本実施形態においては、かかる相違点に着目して説明することとし、同一な構成については同一の符号を付して適宜説明を簡略化又は省略する。

[0080] 図5及び図6に示すように、シリコン製造装置2においては、第1の実施形態におけるシリコン製造装置1の構成に対して、更に、反応器10の上方開放端を塞ぐ石英製で円板状の上蓋130において不活性ガス供給管14が挿通される挿通孔12aに加えて、それに隣接した挿通孔12cが形成され

る。かかる挿通孔 12c には、図示を省略する高圧の不活性ガス供給源に連絡して石英製であるショックブローガス供給管 200 が挿通されて固定される。かかるショックブローガス供給管 200 は、反応器 10 の内部に侵入して、反応器 10 の内壁面に沿って鉛直下方に延在する。また、ショックブローガス供給管 200 は、反応器 10 の内部における端部において、ショックブローガス供給口 200a を有する。

[0081] ここで、ショックブローガス供給管 200 は、ショックブローガス供給口 200a から高圧の不活性ガスを反応器 10 の内壁面の下部における析出領域 S に堆積した多結晶シリコンに当てて、かかる多結晶シリコンを剥離するためのものである。

[0082] よって、ショックブローガス供給管 200 は、反応器 10 の内部においてその内壁面に沿うように、中心軸 C について軸対称となるように複数個（図 6 中では 4 個）配設されることが好ましい。かかる場合、上蓋 130 においては、複数個（図 6 中では 4 個）の挿通孔 12c が対応して形成されることになる。また、ショックブローガス供給口 200a は、反応器 10 の上蓋 130 への合わせ面からの長さ L4 の位置で、反応器 10 の内部に開口するものであるが、かかるショックブローガス供給口 200a の開口位置は、ショックブローガス供給口 200a から反応器 10 の内壁面の下部における析出領域 S に対して高圧の不活性ガスを吐出する必要があるため、析出領域 S に近接しつつそれよりも上方に位置することが好ましく、そうすると典型的には、四塩化珪素ガス供給口 16a の開口位置よりも下方にあり（ $L4 > L2$ ）、かつ析出領域 S よりも上方に位置することが好ましい。なお、ショックブローガス供給管 200 の取り回しは複雑になるが、ショックブローガス供給口 200a の開口位置を析出領域 S よりも下方に位置させて、高圧の不活性ガスを上方に吐出することもできる。

[0083] また、ショックブローの条件としては、ショックブローガス供給口 200a から吐出される不活性ガスの圧力及びブロー時間が挙げられる。かかる圧力は、低すぎると析出領域 S に析出したシリコンを十分に剥離することが

できず、一方で、高すぎると反応器 10 の縦壁やショックブローガス供給管 200 が破損する傾向があるため、0.1 MPa 以上 1.0 MPa 以下の範囲が好ましく、実用上は 0.3 MPa 以上 0.6 MPa 以下の範囲がより好ましい。ブロー時間としては、短すぎると析出領域 S に析出したシリコンを十分に剥離できず、一方で、長すぎるとショックブロー用の不活性ガスの導入量が多くなり、反応器 10 の温度が低下したり、剥離されたシリコンが排気ガスとともに排出され回収できなくなる傾向があるので、0.1 秒以上 3.0 秒以下の範囲が好ましく、更に、かかるブロー時間のショックブローを複数回所定の間隔で周期的に繰り返してもよい。なお、ショックブローガス供給管 200 やショックブローガス供給口 200 a の径は、反応器 10 の径やショックブローの圧力等を考慮して適宜設定可能である。

[0084] 更に、シリコン製造装置 2 においては、ショックブローガス供給口 200 a から高圧の不活性ガスを反応器 10 の内壁面の下部における析出領域 S に当てると、そこに堆積した多結晶シリコンが剥離されて自重で下方に落下することになるので、反応器 10 の下方には、順次、連結部材 210、連絡管 220、バルブ装置 230 及びシリコン回収槽 240 が設けられる。

[0085] 具体的には、シリコン製造装置 2 においては、第 1 の実施形態におけるシリコン製造装置 1 の底板 13 の替わりに、反応器 10 の下部と連絡管 220 とを連結する連結部材 210 が設けられ、連絡管 220 とシリコン回収槽 240 との間には、バルブ装置 230 が設けられる。

[0086] かかるバルブ装置 230 は、反応器 10 の内部の環境と外部の環境とを遮断自在なバルブ 230 a を備える。反応器 10 の内部とシリコン回収槽 240 との連通を遮断するためにバルブ 230 a を閉じた状態では、ショックブローガス供給口 200 a からの高圧の不活性ガスが析出領域 S に当てられることにより剥離されて自重により落下してくる多結晶シリコンを、バルブ 230 a 上に堆積自在である。一方で、バルブ 230 a を開いた状態では、反応器 10 の内部とシリコン回収槽 240 とが連通し、バルブ 230 a 上に堆積した多結晶シリコンをシリコン回収槽 240 に自重で落下させて回収自在

である。

[0087] また、かかるシリコン回収槽 240 は、加熱器 22 の加熱領域外の常温雰囲気中に設置されており、シリコン製造装置 2 に対して装脱自在である。

[0088] ついで、以上の構成のシリコン製造装置 2 を用いて多結晶のシリコンを製造するシリコンの製造方法につき、詳細に説明する。ここで、本実施形態におけるシリコンの製造方法は、反応器 10 の底板 13 を外して反応器 10 の下方開放端から剥離部材を侵入させ、反応器 10 の内壁面の下部における析出領域 S に堆積したシリコンを機械的に剥離して多結晶シリコンを回収する工程の代わりに、ショックブローガス供給口 200 a からショックブローガスを供給することにより、かかる析出領域 S に堆積したシリコンを剥離して回収する工程を採用したことが、第 1 の実施形態における製造方法に対する主たる相違点であり、析出領域 S に析出した多結晶シリコンを剥離する工程以降の工程が実質的に異なるものであるので、かかる相違点に着目して説明する。

[0089] 具体的には、反応器 10 の内部を外部から遮断するためにバルブ装置 230 のバルブ 230 a を閉じた状態で、反応器 10 の内部に不活性ガスを供給した後、加熱器 22 で加熱しながら反応器 10 の内部で四塩化珪素が亜鉛で還元される還元反応が所定時間継続されて、反応器 10 の内壁面の下部における析出領域 S に十分な厚みの多結晶シリコンが堆積されたならば、四塩化珪素ガス及び亜鉛ガスの供給を停止する。そして、不活性ガス供給管 14 の不活性ガス供給口 14 a 等から不活性ガスを反応器 10 の内部に供給して、反応器 10 の内部の雰囲気の不活性ガスで置換する。

[0090] 次に、ショックブローガス供給口 200 a から高圧の不活性ガスを反応器 10 内の析出領域 S に当てるショックブロー工程を、所定の圧力、時間及び周期で実施すると、析出領域 S に堆積した多結晶シリコンが剥離されて自重で下方に落下する。この際、バルブ 230 a は、反応器 10 の内部と外部とを遮断すべく閉じられているから、落下してきたシリコンはバルブ 230 a 上に堆積していく。

- [0091] そして、かかるショックブロー工程が終了したならば、バルブ 230 a を開いてバルブ 230 a 上に堆積した多結晶シリコンを自重でシリコン回収槽 240 に落下させた後、反応器 10 の内部を外部から遮断すべくバルブ 230 a を再び閉じる一方で、シリコン回収槽 240 内の多結晶シリコンを取り出して回収して、今回のシリコンの製造方法の一連の工程は終了し、必要に応じて連続的に、次回のシリコンの製造方法の一連の工程に入る。ここで、シリコン回収槽 240 は、シリコン製造装置 2 に対して装脱自在であるので、シリコンが落下し終わったならば、バルブ 230 a を閉じた後に、シリコン回収槽 240 をシリコン製造装置 2 から取り外して所定の保管場所に移動して、シリコン回収槽 240 の内部の多結晶シリコンを取り出すことも可能となる。
- [0092] 以上の本実施形態の構成によれば、ショックブローガス供給口からショックブローガスを反応器内に供給することにより、反応器や内管の内壁面に直接触れることなく、シリコン析出領域に析出したシリコンを剥離することができるものである。
- [0093] また、ショックブローガス供給口が、四塩化珪素ガス供給口よりも鉛直方向について下方にあるため、ショックブローガスをシリコン析出領域に確実に当てることができ、シリコン析出領域に析出したシリコンを確実に剥離することができるものである。
- [0094] また、シリコン析出領域から剥離されたシリコンは、自重によりシリコン回収槽に落下するため、シリコンを確実にシリコン回収槽に回収することができるものである。
- [0095] また、シリコン析出領域から剥離されたシリコンは、自重で落下してバルブ上に堆積するので、かかるバルブを開くことにより、シリコンは、自重によりシリコン回収槽に落下して回収され得る。この際、反応時には、バルブにより反応器の内部と外部とが遮断されているため、高温の反応雰囲気を持続したまま安定的に反応を継続することができる。ついで、ショックブローによりバルブ上に所定量のシリコンが堆積したならば、バルブを開けて常温

のシリコン回収槽内にシリコンを落下させた後バルブを閉じ、シリコン回収槽内のシリコンを回収するので、反応器内が不要に汚染されることなくシリコンを回収して次回の反応へと移行することができ、安定した連続稼働が簡便に可能となるものである。

[0096] (第3の実施形態)

次に、本発明の第3の実施形態におけるシリコン製造装置及び方法につき、図7及び図8をも参照して、詳細に説明する。

[0097] 図7は、本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的縦断面図である。

また、図8は、本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的横断面図であり、図7のC-C断面図に相当する。

[0098] 本実施形態のシリコン製造装置3においては、第2の実施形態のシリコン製造装置2に対して、反応器10の内部に内管250が付加されて、内管250の内壁面が、多結晶シリコンが析出する析出領域Sとなることが主たる相違点であり、残余の構成は同一である。よって、本実施形態においては、かかる相違点に着目して説明することとし、同一な構成については同一の符号を付して適宜説明を簡略化又は省略する。

[0099] 図7及び図8に示すように、シリコン製造装置3においては、第2の実施形態におけるシリコン製造装置2の構成に対して、更に、反応器10の内壁に沿って、中心軸Cと同軸で延在する典型的には円筒状の内管250が挿入される。かかる内管250は、石英製であって、反応器10に対して装脱自在である。

[0100] 具体的には、内管250の上端250aは、開放端であって反応器10の上蓋130への合わせ面からの長さL5の位置にあり、その位置は、垂鉛ガス供給管18の垂鉛ガス供給口18bよりは下方で、四塩化珪素ガス供給管16の四塩化珪素ガス供給口16aやショックブローガス供給管200のショックブローガス供給口200aよりも上方にある($L3 < L5 < L2 < L4$)。かかる上端250aの位置は、四塩化珪素ガス供給口16aの下方領域でシリコンが析出する可能性があるため、内管250の内壁面に析出領域

Sが確実に画成され、かつ、内管250aと反応器10との隙間にシリコンが析出するのを防ぐために、四塩化珪素ガス供給口16aよりも上方にあることが好ましく、かつ不要に亜鉛ガス供給口18bを塞がないように、亜鉛ガス供給口18bよりも下方にあることが好ましいことを考慮して設定したものである。

[0101] また、内管250は、その下端が連結部材210で支持されていた方が安定であるので排気管20を超えて下方に延在するから、不要に排気管20の排気導入口20aを塞がないように、反応器10の挿通孔10bに対応する位置に挿通孔250bを有している。つまり、排気管20は、反応器10の縦壁に設けられた挿通孔10b及び内管250の縦壁に設けられ挿通孔250bに挿通されて固定される。

[0102] また、内管250は、加熱器22における第2加熱部22b及び第3加熱部22cにより、1000℃以上1100℃以下の温度のような高温に加熱されて維持されるため、その外壁面が反応器10の内壁面と接していると、互いに固着して取り外せなくなる可能性があることを考慮して、所定の間隙を介して反応器10に対して並置されている。なお、かかる間隙を安定的に維持するには、石英製のスペーサを設置することも好ましい。

[0103] 以上の構成のシリコン製造装置3を用いて多結晶のシリコンを製造するシリコンの製造方法においては、還元反応工程で、内管250の内壁面に画成される析出領域Sに多結晶シリコンを堆積させた後、ショックブロー工程で、析出領域Sの多結晶シリコンを剥離してバルブ装置230のバルブ230a上に堆積させ、このように堆積したシリコンをバルブ230aを開いてシリコン回収槽240に落下させて回収することになる。

[0104] ここで、かかるシリコンの製造方法を一連の工程を何回か繰り返すと、内管250の内壁面が劣化してくるため、繰り返し回数が規準回数を超えた内管250については、反応器10から取り外して、新たな内管250に交換することになる。

[0105] 以上の本実施形態の構成によれば、シリコン析出領域が、反応器に装脱自

在に挿入した内管の内壁面であるので、シリコンの収量を増加できるとともに、内壁面が劣化した内管を簡便に交換できるので、反応器自体を交換することなくシリコンの製造を継続できるものである。

[0106] なお、第3の実施形態における内管250は、底板13を設けた第1の実施形態の構成に適用可能であり、かかる場合には、内管250の下端を底板13の上に載置して固定することになり、底板13を反応器10から取り外すことにより、内管250も反応器10から取り外すことが可能である。

[0107] (第4の実施形態)

次に、本発明の第4の実施形態におけるシリコン製造装置につき、図9から図11Bをも参照して、詳細に説明する。

[0108] 図9は、本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的縦断面図である。図10は、本実施形態におけるシリコン製造装置の模式的横断面図であり、図9のD-D断面図に相当する。図11Aは、本実施形態におけるシリコン製造装置の亜鉛ガス供給管の模式的拡大横断面図であり、図9のE-E断面図に相当する。また、図11Bは、本実施形態におけるシリコン製造装置の四塩化珪素ガス供給管の模式的拡大横断面図であり、図9のF-F断面図に相当する。

[0109] 本実施形態のシリコン製造装置4においては、第3の実施形態のシリコン製造装置3に対して、反応器100の縦壁には挿通孔10aが形成されておらず、更に、反応器100の上方開放端を塞ぐ石英製で円板状の上蓋140に対して、その中央に亜鉛ガス供給管280が挿通され、亜鉛ガス供給管280に隣接して、四塩化珪素ガス供給管160を内包する不活性ガス供給管14及びショックブローガス供給管200が配設されていることが主たる相違点であり、残余の構成は同一である。よって、本実施形態においては、かかる相違点に着目して説明することとし、同一な構成については同一の符号を付して適宜説明を簡略化又は省略する。

[0110] 図9及び図10に示すように、石英製の反応器100は、図4Aから図4Cに示す第1の実施形態の変形例におけるものと同一であり、図1及び図2

に示す反応器 10 の縦壁から亜鉛供給管 18 を挿通する挿通孔 18 a を削除した構成、つまり挿通孔 18 a が形成されていない構成を有する。

[0111] 反応器 100 の上方開放端を閉じる石英製の上蓋 140 には、中心軸 C と同軸の 1 個の挿通孔 12 d、並びにそれにそれぞれ隣接して複数個の挿通孔 12 e 及び複数個の 12 f が形成される。

[0112] 1 個の挿通孔 12 d には、図示を省略する亜鉛ガス供給源に連絡して石英製である 1 本の亜鉛ガス供給管 280 が挿通されて固定される。かかる亜鉛ガス供給管 280 は、反応器 100 の内部に侵入して、中心軸 C と同軸で鉛直下方に延在すると共に、その縦壁の下端に開口する亜鉛ガス供給口 280 a を有する一方で、その鉛直方向の先端は閉じられている。

[0113] 複数の挿通孔 12 e は、典型的には中心軸 C から等距離であって上蓋 140 の周方向に 120° の等間隔で 3 個設けられている。かかる各挿通孔 12 e には、図示を省略する不活性ガス供給源に連絡して石英製である 1 本の不活性ガス供給管 14 が挿通されて固定される。また、不活性ガス供給管 14 の内部には、図示を省略する四塩化珪素ガス供給源に連絡して石英製である 1 本の四塩化珪素ガス供給管 160 が配設されて、四塩化珪素ガス供給管 160 は、反応器 100 の内部に侵入して、中心軸 C と同軸で鉛直下方に延在する。かかる四塩化珪素ガス供給管 160 は、その縦壁の下端に開口する四塩化珪素ガス供給口 160 a を有する一方で、その鉛直方向の先端は閉じられている。

[0114] 複数の挿通孔 12 f は、典型的には中心軸 C から等距離であって上蓋 140 の周方向に 120° の等間隔で、かつ対応する挿通孔 12 e を挟むように 3 個設けられている。かかる各挿通孔 12 f には、図示を省略する高圧の不活性ガス供給源に連絡して石英製である 1 本のショックブローガス供給管 200 が挿通されて固定される。

[0115] このように上蓋 140 の中央に 1 本の亜鉛ガス供給管 280 を挿通して反応器 100 内を延在させると共に、その周囲に複数の不活性ガス供給管 14 に内包される四塩化珪素ガス供給管 160 を配設する構成を採用した理由は

、沸点が 910°C の亜鉛ガスは、沸点が 59°C の四塩化珪素ガスよりも高温に加熱された状態で反応器100に導入される必要があるため、反応器100や上蓋140の径が若干大きくなる傾向にはあるものの、装置全体の構成をよりコンパクトにしながら、相対的に高温に維持した亜鉛ガスを確実に反応器100内の径方向の中央部に集中的に導入すると共に、四塩化珪素ガスをその周囲に分散的に導入し得る利便性を考慮したためである。なお、反応器100や上蓋140の径を更に大型化できる場合には、亜鉛ガス供給管280を複数個設けてもかまわない。

[0116] ここで、不活性ガス供給管14の不活性ガス供給口14a、四塩化珪素ガス供給管160の四塩化珪素ガス供給口160a、亜鉛ガス供給管280の亜鉛ガス供給口280a及びショックブローガス供給管200のショックブローガス供給口200aは、それぞれ反応器100の上蓋140への合わせ面から長さ L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 の位置で開口する一方で、内管250の上端250aは、反応器100の上蓋140への合わせ面から長さ L_5 の位置にあり、これらの長さ間の関係は、 $L_1 < L_5 < L_3 < L_2 < L_4$ の関係にある。

[0117] つまり、不活性ガス供給管14の不活性ガス供給口14aの開口位置は、内管250の上端250aよりも上方にある一方で、四塩化珪素ガス供給管160の四塩化珪素ガス供給口160a、亜鉛ガス供給管280の亜鉛ガス供給口280a及びショックブローガス供給管200のショックブローガス供給口200aの各開口位置は、内管250の上端250aよりも下方にある。また同時に、亜鉛ガス供給口280aの開口位置は、四塩化珪素ガス供給口160aの開口位置よりも上方にある。

[0118] このように、四塩化珪素ガス供給管160の四塩化珪素ガス供給口160aの開口位置に加えて、亜鉛ガス供給管280の亜鉛ガス供給口280aの開口位置が、内管250の上端250aよりも下方になるように設定したのは、上蓋140の中央に亜鉛ガス供給管280を挿通して反応器100内を延在させる構成を採用したことで、内管250の縦壁に挿通孔を設けること

なく簡便な構成で亜鉛ガス供給口 280a を下方に配置することが可能となったことのみならず、四塩化珪素ガスに加えて亜鉛ガスもが内管 250 の内部で吐出されることにより、反応器 100 の縦内壁と内管 250 の縦外壁との隙間でかかるガスが不要に拡散して侵入してしまう現象を確実に抑制できることを考慮したためである。

[0119] また、図 11A に示すように、亜鉛ガス供給管 280 の亜鉛ガス供給口 280a は、複数個備えられることが好ましく、典型的には中心軸 C に軸対称に 120° の等間隔で、その縦壁の下端に 3 個開口することが好ましい。これは、亜鉛ガスが反応器 100 の内部に水平方向で吐出されてより確実に均等に拡散し、亜鉛ガスと四塩化珪素ガスとの混合性がより良好に行われ得るためである。なお、もちろん、亜鉛ガスと四塩化珪素ガスとが良好に混合する場合には、亜鉛ガス供給管 280 の亜鉛ガス供給口 280a は、1 個のみ設けてもよいし、亜鉛ガス供給管 280 の鉛直方向の先端を開放して設けてもよい。

[0120] また、図 11B に示すように、四塩化珪素ガス供給管 160 の四塩化珪素ガス供給口 160a は、その縦壁の下端において任意の位置及び任意の個数で開口すれば足りる（図中では、一例として、内管 250 の内壁に対向して 1 個のみ開口するものを示す）。これは、亜鉛ガスと四塩化珪素ガスとの混合性の観点からは、四塩化珪素ガスが水平方向に吐出されるものであれば足りるからである。

[0121] 以上の構成のシリコン製造装置 4 を用いて多結晶のシリコンを製造するシリコンの製造方法においては、還元反応工程で、内管 250 の内壁面に画成される析出領域 S に多結晶シリコンを堆積させた後、ショックブロー工程で、析出領域 S の多結晶シリコンを剥離してバルブ装置 230 のバルブ 230a 上に堆積させ、このように堆積したシリコンをバルブ 230a を開いてシリコン回収槽 240 に落下させて回収することになる。そして、かかるシリコンの製造方法を一連の工程を何回か繰り返し、その繰り返し回数が規準回数を超えた内管 250 については、反応器 100 から取り外して、新たな内

管 250 に交換することになる。

[0122] 以上の本実施形態の構成によれば、反応器が、円筒状であり、亜鉛ガス供給管が、反応器の上蓋を介して反応器の内部に連絡して、鉛直方向における反応器の中心軸と同軸に延在することにより、装置全体の構成をよりコンパクトにしながら、相対的に沸点が高い亜鉛から成るために高温に維持する必要がある、かつ通常は多くのガス量を必要とする亜鉛ガスを確実に反応器内の径方向の中央部に集中的に導入すると共に、四塩化珪素ガスをその周囲に分散的に導入し得て、四塩化珪素を亜鉛で還元する還元反応をより効率的に実行してより収率よく多結晶のシリコンを生成することができる。

[0123] また、四塩化珪素ガス供給口及び亜鉛ガス供給口が、内管の上端よりも鉛直方向について下方にあることにより、四塩化珪素ガス及び亜鉛ガスが混合しながら拡散して、反応器の縦内壁と内管の縦外壁との間に不要に侵入することを効果的に抑制でき、四塩化珪素を亜鉛で還元する還元反応をより効率的に実行してより収率よく多結晶のシリコンを生成することができる。

[0124] なお、第 4 の実施形態における亜鉛ガス供給管 280 及び四塩化珪素ガス供給管 160 を内包する不活性ガス供給管 14 の配設構成は、第 1 の実施形態の構成や第 2 の実施形態の構成に適用可能であることはもちろんである。

[0125] また、以上の各実施形態において、反応器、上蓋、底板、不活性ガス供給管、四塩化珪素ガス供給管、亜鉛ガス供給管、排気管、ショックブローガス供給管及び内管等の各構成要素の材質としては、950℃以上もの高温において、原料の四塩化珪素ガスや亜鉛ガス、副生する塩化亜鉛ガス等に耐える材質でなければならないので、石英、炭化珪素、窒化珪素等が挙げられるが、析出したシリコン中への炭素や窒素の混入を避ける見地からは、石英、具体的には石英ガラスが最も好ましい。

[0126] また、以上の各実施形態において、不活性ガスとしては、He ガス、Ne ガス、Ar ガス、Kr ガス、Xe ガス、Rn ガス等の希ガスや窒素ガス等が挙げられるが、析出したシリコン中への窒素の混入を避ける見地からは希ガスが好ましく、中でも低価格である Ar ガスが最も好ましい。

[0127] さて、以下、各実施形態に対応する実験例について、詳細に説明する。

[0128] (実験例 1)

本実験例では、第 1 の実施形態のシリコン製造装置 1 を用いて、多結晶シリコンを製造した。

[0129] 具体的には、シリコン製造装置 1 において、石英製の反応器 10 は、外径 D を 56 mm (肉厚は 2 mm で、内径は 52 mm) 及び長さ L を 2050 mm に設定し、石英製の不活性ガス供給管 14 は、外径を 16 mm (肉厚は 1 mm で、内径は 14 mm) に設定し、不活性ガス供給口 14 a の開口位置 (不活性ガス供給管 14 の反応器 10 内における端部位置) は、反応器 10 の上蓋 12 への合わせ面からの長さ L1 が 10 mm になるように設定し、石英製の四塩化珪素ガス供給管 16 は、外径を 9 mm (肉厚は 1 mm で、内径は 7 mm) に設定し、四塩化珪素ガス供給口 16 a の開口位置 (四塩化珪素ガス供給管 16 の反応器 10 内における端部位置) は、反応器 10 の上蓋 12 への合わせ面からの長さ L2 が 750 mm になるように設定し、石英製の亜鉛ガス供給管 18 は、外径を 20 mm (肉厚は 2 mm で、内径は 16 mm) に設定し、亜鉛ガス供給口 18 b の開口位置 (亜鉛ガス供給管 18 の反応器 10 内における端部位置) は、反応器 10 の上蓋 12 への合わせ面からの長さ L3 が 550 mm になるように設定し、反応器 10 の下部に連絡する排気導入口 20 a を有する石英製の排気管 20 は、外径を 56 mm (肉厚は 2 mm で、内径は 52 mm) に設定した。

[0130] 以上の具体的構成において、まず、不活性ガス供給管 14 の不活性ガス供給口 14 a より 1.56 SLM の流量の Ar ガス、四塩化珪素ガス供給管 16 の四塩化珪素ガス供給口 16 a より 0.50 SLM の流量の Ar ガス、及び亜鉛ガス供給管 18 の亜鉛ガス供給口 18 b より 2.04 SLM の流量の Ar ガス (計 4.10 SLM の流量の Ar ガス) を反応器 10 の内部に吐出した。

[0131] 次に、このように Ar ガスを反応器 10 の内部に供給している状態で、加熱器 22 を通電して、第 1 加熱部 22 a により反応器 10 の対応する縦壁及

びその内部の領域が 1200°C になるように昇温して維持し、第2加熱部22bにより反応器10の対応する縦壁及びその内部の領域が 1100°C になるように昇温して維持し、第3加熱部22cにより反応器10の対応する縦壁及びその内部の領域が 1000°C になるように昇温して維持した。

[0132] 次に、このように加熱器22を通電して、第1加熱部22a、第2加熱部22b及び第3加熱部22cが、反応器10の各々対応する縦壁及びその内部の領域を加熱して維持した状態で、亜鉛ガス供給管18にArガスに加えて亜鉛ガスをも供給すべく、 1.93 g/min の速度で亜鉛線を導入してガス化し、亜鉛ガス供給口18bより 2.04 SLM の流量のArガスに加えて亜鉛ガスを混合した混合ガスを反応器10の内部に吐出した。同時に、不活性ガス供給管14の不活性ガス供給口14aより 1.56 SLM の流量のArガスを反応器10の内部に吐出しながら、四塩化珪素ガス供給管16のガスをArガスから四塩化珪素ガスに切り替えて、四塩化珪素ガス供給口16aより 0.33 SLM の流量の四塩化珪素ガスを反応器10の内部に吐出して、15分の間、反応させた。

[0133] 次に、このように15分間反応させた後、反応の原料である四塩化珪素ガス及び亜鉛ガスの供給を停止すると共に、加熱器22の通電を停止して、不活性ガス供給管14の不活性ガス供給口14a等から不活性ガスのみを供給する状態で、残存する四塩化珪素ガスや亜鉛ガスや副生した塩化亜鉛ガスを排気管20から排気しつつ、常温まで冷却した。

[0134] そして、反応器10に装着した底板13を取り外し、反応器10の内壁面を観察したところ、四塩化珪素ガス供給口16aの開口位置（四塩化珪素ガス供給管16の反応器10内における端部位置）の下方 400 mm あたりから排気導入口20a直上あたりに至る反応器10の内壁面の領域において生成された析出層が確認でき、これは剥離部材で剥離することができて、剥離物を確認したところ針状の多結晶シリコンであった。

[0135] （実験例2）

本実験例では、第2の実施形態のシリコン製造装置2を用いて、多結晶シ

リコンを製造した。

[0136] 具体的には、シリコン製造装置 2 において、反応器 10、不活性ガス供給管 14、四塩化珪素ガス供給管 16、亜鉛ガス供給管 18、排気管 20 及び加熱器 22 の構成は、実験例 1 におけるシリコン製造装置 1 のものと同じであり、反応器 10 の内部に Ar ガスを供給して、反応器 10 の縦壁及びその内部を加熱器 22 で加熱して維持した後、四塩化珪素を亜鉛で還元する還元反応を実施する各工程も、実施例 1 のものと同じである。但し、本実験例で用いるシリコン製造装置 2 は、ショックブローガスを供給するものであるもので、これに関連する構成や工程が異なっている。

[0137] つまり、中心軸 C について軸対称に 4 個設けられる石英製のショックブローガス供給管 200 は、外径を 6 mm（肉厚は 1 mm で、内径は 4 mm）に設定し、ショックブローガス供給口 200 a の開口位置（ショックブローガス供給管 200 の反応器 10 内における端部位置）は、反応器 10 の上蓋 130 への合わせ面からの長さ L4 が 1050 mm になるように設定した。

[0138] 以上の具体的構成において、反応器 10 の内部を外部から遮断するために、バルブ装置 230 のバルブ 230 a を閉じた状態で、反応器 10 の内部に Ar ガスを供給して、反応器 10 の縦壁及びその内部を加熱器 22 で加熱して維持した後、四塩化珪素を亜鉛で還元する還元反応を実施したならば、加熱状態を維持した状態で、亜鉛ガス供給管 18 に対する亜鉛線の導入及び四塩化珪素ガス供給管 16 に対する四塩化珪素ガスの供給を共に停止した。その後、再び、不活性ガス供給管 14 の不活性ガス供給口 14 a より 1.56 SLM の流量の Ar ガスを反応器 10 の内部に吐出すると共に、四塩化珪素ガス供給管 16 の四塩化珪素ガス供給口 16 a より 0.50 SLM の流量の Ar ガス及び亜鉛ガス供給管 18 の亜鉛ガス供給口 18 b より 2.04 SLM の流量の Ar ガスを反応器 10 の内部に吐出して、反応器 10 の内部を Ar ガスで 5 分間置換した。

[0139] 次に、このように Ar ガスで置換した後、ショックブローガス供給管 200 のショックブローガス供給口 200 a より Ar ガスを高圧で吐出して、シ

ショックブローを行った。この際のショックブローの条件は、A r ガスの圧力を 0. 4 M P a として 1 回のショックブロー時間を 0. 5 秒に設定し、次のショックブローまでの間隔を 3. 0 秒間空けて、合計 2 0 回のショックブローを実行したものである。

[0140] そして、以上の 1 5 分間の反応、5 分間の A r ガスによる置換及び A r ガスによる 2 0 回のショックブローの一連の工程を合計 4 回繰り返した後で、反応器 1 0 の下方で連絡するバルブ装置 2 3 0 のバルブ 2 3 0 a を開けて、シリコン回収槽 2 4 0 にバルブ 2 3 0 a 上の堆積物を落下させ、シリコン回収槽 2 4 0 の中の回収物を確認したところ、針状の多結晶シリコンであった。これは、反応器 1 0 の内壁面にシリコンが析出した後、ショックブローによって剥離されてバルブ装置 2 3 0 のバルブ 2 3 0 a 上に堆積したものが回収されたものと考えられる。また、かかる針状の多結晶シリコンの重量を計測したところ 8. 7 g であり、反応に供した四塩化珪素ガスの反応率は 3 5 % であった。

[0141] (実験例 3)

本実験例では、第 2 の実施形態のシリコン製造装置 2 を用いて、多結晶シリコンを製造したことは実施例 2 と同様であるが、実験例 2 に対して、ショックブローガス供給管 2 0 0 を短くしてショックブローガス供給口 2 0 0 a の開口位置（ショックブローガス供給管 2 0 0 の反応器 1 0 内における端部位置）は、反応器 1 0 の上蓋 1 3 0 への合わせ面からの長さ L 4 が 8 0 0 m m になるように設定し、不活性ガス供給管 1 4 の不活性ガス供給口 1 4 a より供給される A r ガスの流量を 0. 1 2 S L M に設定し、かつ、反応時間を 3 0 分に設定して、3 0 分間の反応、5 分間の A r ガスによる置換及び A r ガスによる 2 0 回のショックブローの一連の工程を合計 2 回繰り返したことが相違する。

[0142] 以上の具体的構成において、一連の工程を行って、シリコン回収槽 2 4 0 にバルブ 2 3 0 a 上の堆積物を落下させ、シリコン回収槽 2 4 0 の中の回収物を確認したところ、針状の多結晶シリコンであった。また、かかる針状

の多結晶シリコンの重量を計測したところ 11.1 g であり、反応に供した四塩化珪素ガスの反応率は 45% であった。

[0143] (実験例 4)

本実験例では、第 2 の実施形態のシリコン製造装置 2 を用いて、多結晶シリコンを製造したことは実施例 3 と同様であるが、実験例 3 に対して、不活性ガス供給管 14 の不活性ガス供給口 14 a からは Ar ガスを供給せず、反応時に四塩化珪素ガス供給管 16 の四塩化珪素ガス供給口 16 a より供給される四塩化珪素ガスの流量を 0.66 SLM に設定し、亜鉛ガス供給管 18 の亜鉛ガス供給口 18 b より供給される Ar ガスの流量を 0.22 SLM に設定し、亜鉛ガス供給管 18 に Ar ガスに加えて亜鉛ガスをも供給すべく亜鉛線の導入速度を 3.85 g/min に設定してガス化し、かつ、反応時間を 15 分に設定して、15 分間の反応、5 分間の Ar ガスによる置換及び Ar ガスによる 20 回のショックブローの一連の工程を合計 4 回繰り返したことが相違する。

[0144] 以上の具体的構成において、一連の工程を行って、シリコン回収槽 240 にバルブ 230 a 上の堆積物を落下させ、シリコン回収槽 240 中の回収物を確認したところ、針状の多結晶シリコンであった。また、かかる針状の多結晶シリコンの重量を計測したところ 29.7 g であり、反応に供した四塩化珪素ガスの反応率は 60% であった。

[0145] (実験例 5 から実験例 7)

実験例 2 から実験例 4 の条件で、第 3 の実施形態のシリコン製造装置 3 を用いて、多結晶シリコンを製造するための一連の工程を行い、シリコン回収槽 240 にバルブ 230 a 上の堆積物を落下させ、シリコン回収槽 240 中の回収物を確認したところ、針状の多結晶シリコンであり、それらの回収率も実験例 2 から実験例 4 に対応して同等であった。これは、反応器 10 に装着された内管 250 の内壁面に多結晶シリコンが析出した後、ショックブローによって剥離されてバルブ装置 230 のバルブ 230 a 上に堆積したものが、回収されたものと考えられる。

[0146] (実験例 8)

本実験例では、第 4 の実施形態のシリコン製造装置 4 を用いて、多結晶シリコンを製造した。

[0147] 具体的には、シリコン製造装置 4 において、石英製の反応器 100 は、外径 D を 226 mm (肉厚は 3 mm で、内径は 220 mm) 及び長さ L を 2330 mm に設定し、石英製の内管 250 は、外径を 206 mm (肉厚は 3 mm で、内径は 200 mm) 及び反応器 100 の上蓋 140 への合わせ面からの端部 250 a の長さ L_5 を 50 mm に設定し、石英製の亜鉛ガス供給管 280 は、外径を 42 mm (肉厚は 3 mm で、内径は 36 mm) に設定し、亜鉛ガス供給管 280 の下端を塞いで縦壁のみに中心軸 C について 120° の等間隔になるように径 16 mm で 3 個設けた亜鉛ガス供給口 280 a の開口位置 (開口の中心位置) は、反応器 100 の上蓋 140 への合わせ面からの長さ L_3 が 300 mm になるように設定し、かつ、反応器 100 の下部に連絡する排気導入口 20 a を有する石英製の排気管 20 は、外径を 56 mm (肉厚は 2 mm で、内径は 52 mm) に設定した。

[0148] また、石英製の不活性ガス供給管 14 及びその内部に配設される石英製の四塩化珪素ガス供給管 160 は、中心軸 C から 85 mm の距離で 120° の均等な間隔で 3 個配設し、石英製のショックブローガス供給管 200 は、3 個の不活性ガス供給管 14 を対応して挟んで中心軸 C から 85 mm の距離で 120° の均等な間隔で 3 個配設した。

[0149] ここで、各不活性ガス供給管 14 は、外径を 16 mm (肉厚は 1 mm で、内径は 14 mm) に設定し、不活性ガス供給口 14 a の開口位置 (不活性ガス供給管 14 の反応器 100 内における端部位置) は、反応器 100 の上蓋 140 への合わせ面からの長さ L_1 が 10 mm になるように設定し、各四塩化珪素ガス供給管 160 は、外径を 9 mm (肉厚は 1 mm で、内径は 7 mm) に設定し、四塩化珪素ガス供給管 160 の下端を塞いで縦壁のみに径 4 mm で内管 250 の内壁に対向するように 1 個設けた四塩化珪素ガス供給口 160 a の開口位置 (開口の中心位置) は、反応器 100 の上蓋 140 への合

わせ面からの長さL₂が500mmになるように設定し、かつ、各ショックブローガス供給管200は、外径を9mm（肉厚は1mmで、内径は7mm）に設定し、ショックブローガス供給口200aの開口位置（ショックブローガス供給管200の反応器100内における端部位置）は、反応器100の上蓋140への合わせ面からの長さL₄が600mmになるように設定した。

[0150] 以上の具体的構成において、反応器100の内部を外部から遮断するために、バルブ装置230のバルブ230aを閉じた状態で、まず、不活性ガス供給管14の不活性ガス供給口14aより0.83SLMの流量のArガス、四塩化珪素ガス供給管160の四塩化珪素ガス供給口160aより1.00SLMの流量のArガス、及び亜鉛ガス供給管280の亜鉛ガス供給口280aより0.84SLMの流量のArガス（計2.67SLMの流量のArガス）を反応器100の内部に吐出した。

[0151] 次に、このようにArガスを反応器100の内部に供給している状態で、加熱器22を通电して、第1加熱部22aにより反応器100の対応する縦壁及びその内部の領域が1200℃になるように昇温して維持し、第2加熱部22bにより反応器100の対応する縦壁及びその内部の領域が1100℃になるように昇温して維持し、第3加熱部22cにより反応器100の対応する縦壁及びその内部の領域が1000℃になるように昇温して維持した。

[0152] 次に、このように加熱器22を通电して、第1加熱部22a、第2加熱部22b及び第3加熱部22cが、反応器100の各々対応する縦壁及びその内部の領域を加熱して維持した状態で、Arガスに加えて流量が10.00SLMの亜鉛ガスを混合した混合ガスを10.84SLMの流量で亜鉛ガス供給管280の亜鉛ガス供給口280aより反応器100の内部に吐出した。同時に、不活性ガス供給管14の不活性ガス供給口14aより0.83SLMの流量のArガスを反応器100の内部に吐出しながら、四塩化珪素ガス供給管160のガスをArガスから四塩化珪素ガスに切り替えて、四塩化

珪素ガス供給口 160a より 5.00 SLM の流量の四塩化珪素ガスを反応器 100 の内部に吐出して、100 分の間、反応させた。

[0153] 次に、このように 100 分間反応させた後、加熱器 22 の通電を維持した状態で、反応の原料である四塩化珪素ガス及び亜鉛ガスの供給を停止した。その後、再び、不活性ガス供給管 14 の不活性ガス供給口 14a より 200 SLM の流量の Ar ガス、四塩化珪素ガス供給管 160 の四塩化珪素ガス供給口 160a より 200 SLM の流量の Ar ガス、亜鉛ガス供給管 280 の亜鉛ガス供給口 280a より 200 SLM の流量の Ar ガスを、反応器 100 の内部にそれぞれ吐出して、反応器 100 の内部を Ar ガスで 5 分間置換した。

[0154] 次に、このように Ar ガスで置換した後、ショックブローガス供給管 200 のショックブローガス供給口 200a より Ar ガスを高圧で吐出して、ショックブローを行った。この際のショックブローの条件は、Ar ガスの圧力を 0.4 MPa として 1 回のショックブロー時間を 0.5 秒に設定し、次のショックブローまでの間隔を 3.0 秒間空けて、合計 15 回のショックブローを実行したものである。

[0155] そして、以上の 100 分間の反応、5 分間の Ar ガスによる置換及び Ar ガスによる 15 回のショックブローの一連の工程を合計 2 回繰り返した後で、反応器 100 の下方で連結するバルブ装置 230 のバルブ 230a を開けて、シリコン回収槽 240 にバルブ 230a 上の堆積物を落下させ、シリコン回収槽 240 中の回収物を確認したところ、針状の多結晶シリコンであった。これは、反応器 100 内の内管 250 の内壁面にシリコンが析出した後、ショックブローによって剥離されてバルブ装置 230 のバルブ 230a 上に堆積したものが回収されたものと考えられる。かかる針状の多結晶シリコンの重量を計測したところ、619.8 g であり、反応に供した四塩化珪素ガスの反応率は 50% であった。

[0156] 以上の各実験例からは、反応器 10、100 の内壁面や反応器 10、100 の内部に装着された内管 250 の内壁面にシリコンが多結晶の状態で析出

することが確認でき、更に実験例 2 から実験例 8 では、反応器 10、100 の内壁面や反応器 10、100 の内部に装着された内管 250 の内壁面に析出したシリコンをショックブローで剥離して、バルブ装置 230 のバルブ 230a を介しシリコン回収槽 240 に、十分な収量で回収できることが確認できた。

[0157] なお、本発明においては、部材の種類、配置、個数等は前述の実施形態に限定されるものではなく、その構成要素を同等の作用効果を奏するものに適宜置換する等、発明の要旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能であることはもちろんである。

産業上の利用可能性

[0158] 以上のように、本発明においては、低コストで収率よく多結晶のシリコンを生成することができ、連続的かつ効率的に多結晶のシリコンを生成して回収することも可能にする、又はその構成を実現し得る拡張性があるシリコン製造装置及びシリコン製造方法を提供することができるものであり、その汎用普遍的な性格から、太陽電池用シリコン等の製造装置に広範に適用され得るものと期待される。

請求の範囲

[請求項1]

鉛直方向に立設する反応器と、

前記反応器に連絡して四塩化珪素ガス供給口を有すると共に、前記四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを前記反応器内に供給する四塩化珪素ガス供給管と、

前記反応器に連絡して亜鉛ガス供給口を有すると共に、前記亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを前記反応器内に供給する亜鉛ガス供給管と、

前記反応器を加熱する加熱器と、
を備え、

前記亜鉛ガス供給口は、前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について上方にあり、前記加熱器で、前記反応器の一部の温度をシリコンの析出温度範囲に設定しつつ、前記四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを前記反応器内に供給すると共に、前記亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを前記反応器内に供給して、前記反応器内で四塩化珪素を亜鉛で還元して、前記反応器内において前記シリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応した壁部にシリコンが析出するシリコン析出領域を形成するシリコン製造装置。

[請求項2]

前記シリコン析出領域は、前記シリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応する前記反応器の内壁面である請求項1に記載のシリコン製造装置。

[請求項3]

前記反応器の内側に装脱自在に挿入された内管を備え、前記シリコン析出領域は、前記シリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応する前記反応器内の前記内管の内壁面である請求項1に記載のシリコン製造装置。

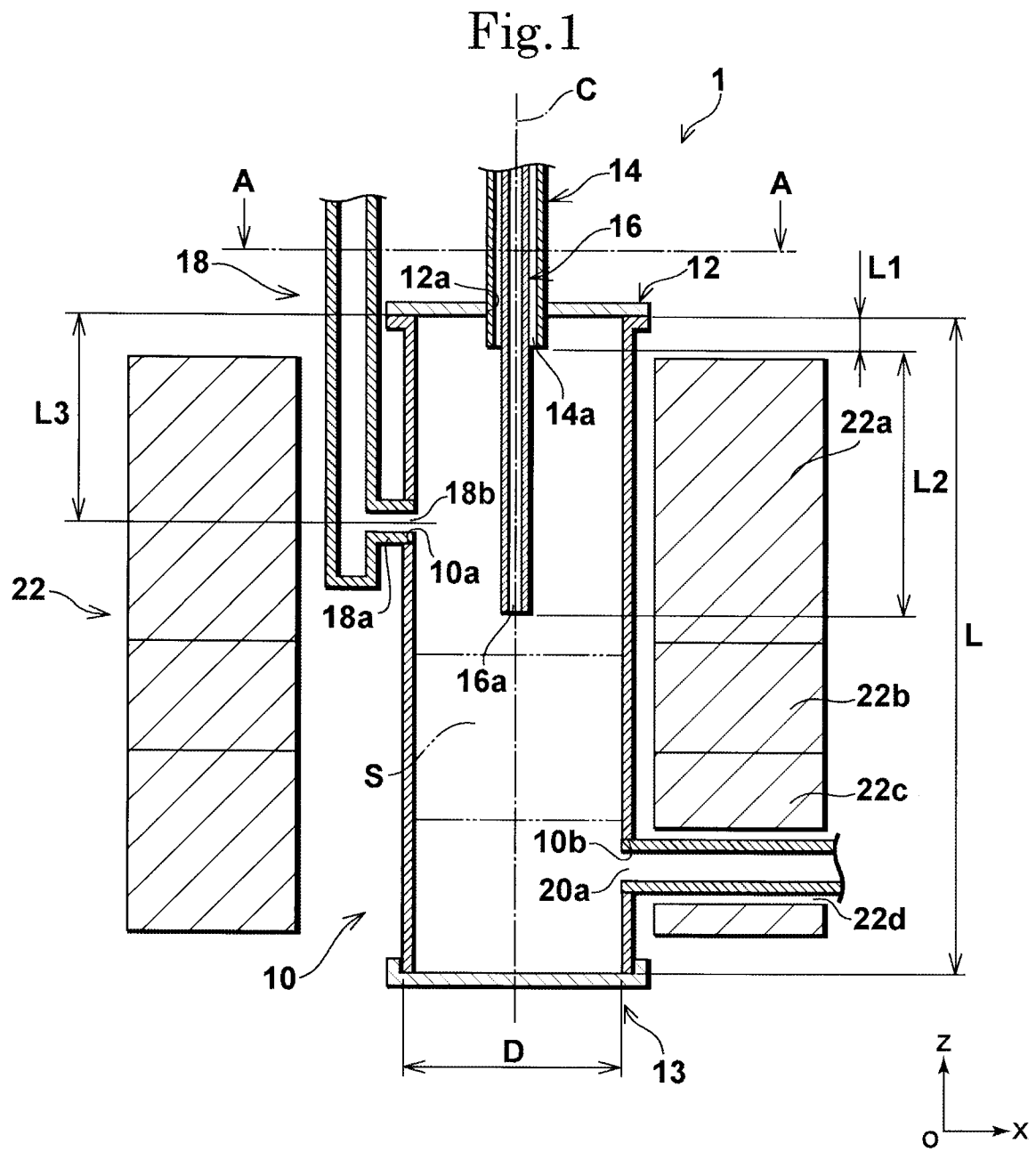
[請求項4]

前記四塩化珪素ガス供給口及び前記亜鉛ガス供給口は、前記内管の上端よりも前記鉛直方向について下方にある請求項3に記載のシリコン製造装置。

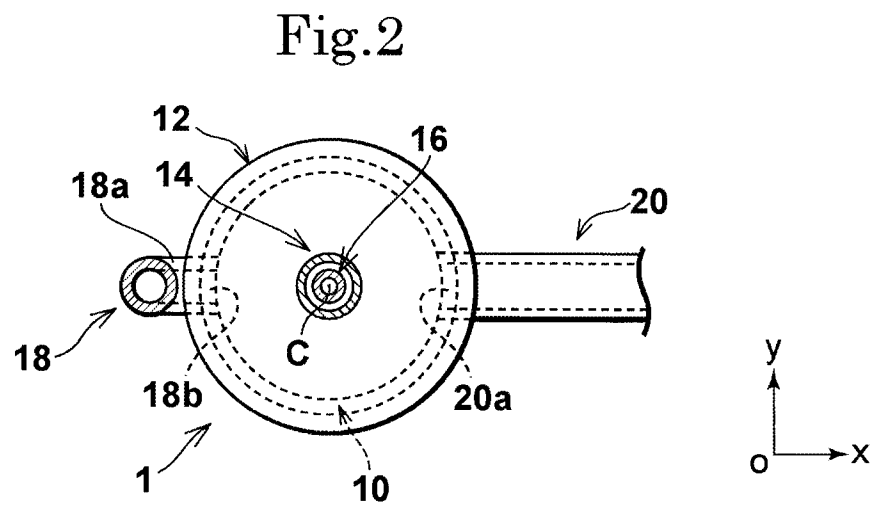
- [請求項5] 前記反応器に連絡してショックブローガス供給口を有すると共に、前記ショックブローガス供給口からショックブローガスを前記反応器内に供給するショックブローガス供給管を備え、前記ショックブローガス供給口からショックブローガスを前記反応器内に供給して、前記シリコン析出領域に析出したシリコンを剥離する請求項1に記載のシリコン製造装置。
- [請求項6] 前記ショックブローガス供給口は、前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について下方にある請求項5に記載のシリコン製造装置。
- [請求項7] 前記反応器の前記鉛直方向についての下方に連絡されたシリコン回収槽を備え、前記シリコン析出領域から剥離されたシリコンは、前記シリコン回収槽に回収される請求項5に記載のシリコン製造装置。
- [請求項8] 前記反応器と前記シリコン回収槽との間に前記反応器の内部と外部とを遮断自在なバルブを備え、前記シリコン析出領域から剥離されたシリコンは、前記バルブ上に堆積した後、前記バルブを開くことにより前記シリコン回収槽に回収される請求項7に記載のシリコン製造装置。
- [請求項9] 前記加熱器は、前記反応器における前記四塩化珪素ガス供給口から前記鉛直方向について上方の領域を前記シリコンの析出温度範囲を超える温度に加熱する加熱部と、前記反応器における前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について下方の領域を前記シリコンの析出温度範囲の温度に加熱する加熱部と、を有する請求項1に記載のシリコン製造装置。
- [請求項10] 前記反応器に前記四塩化珪素ガス供給管と同軸に連絡して不活性ガス供給口を有すると共に、前記不活性ガス供給口から不活性ガスを前記反応器内に供給する不活性ガス供給管を備え、前記不活性ガス供給口は、前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について上方にある請求項1に記載のシリコン製造装置。

- [請求項11] 前記亜鉛ガス供給管は、前記反応器の縦壁及び上蓋の少なくとも一方から前記反応器に連絡する請求項1に記載のシリコン製造装置。
- [請求項12] 前記反応器は、円筒状であり、前記亜鉛ガス供給管は、前記反応器の上蓋を介して前記反応器の内部に連絡して、前記鉛直方向における前記反応器の中心軸と同軸に延在する請求項1に記載のシリコン製造装置。
- [請求項13] 鉛直方向に立設する反応器と、
前記反応器に連絡して四塩化珪素ガス供給口を有すると共に、前記四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを前記反応器内に供給する四塩化珪素ガス供給管と、
前記反応器に連絡して亜鉛ガス供給口を有すると共に、前記亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを前記反応容器内に供給する亜鉛ガス供給管と、
前記反応器を加熱する加熱器と、
を備え、前記亜鉛ガス供給口は、前記四塩化珪素ガス供給口よりも前記鉛直方向について上方にあるシリコン製造装置を用いてシリコンを製造するシリコン製造方法であって、
前記加熱器で、前記反応器の一部の温度をシリコンの析出温度範囲に設定しつつ、前記四塩化珪素ガス供給口から四塩化珪素ガスを前記反応器内に供給すると共に前記亜鉛ガス供給口から亜鉛ガスを前記反応容器内に供給して、前記反応器内で四塩化珪素を亜鉛で還元して、前記反応器内において前記シリコンの析出温度範囲に設定された領域に対応した壁部にシリコンを析出するシリコン製造方法。

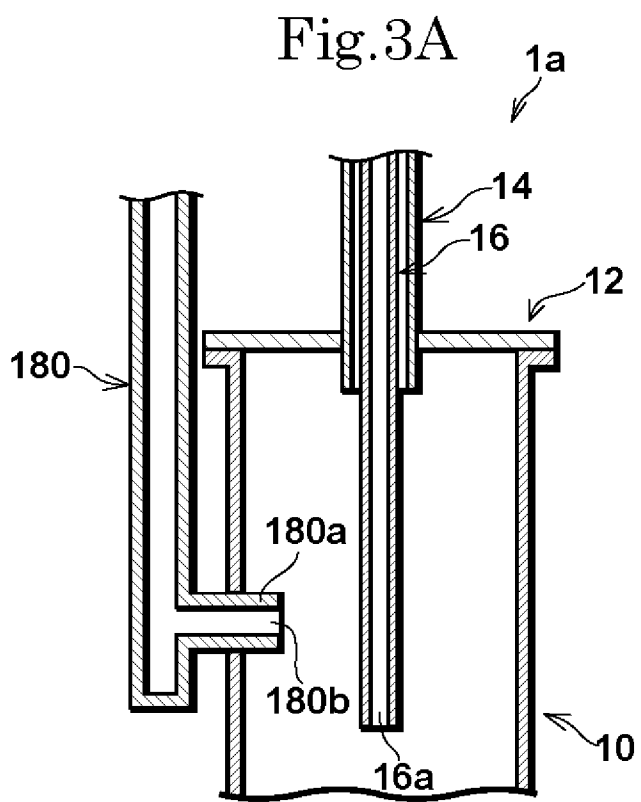
[図1]



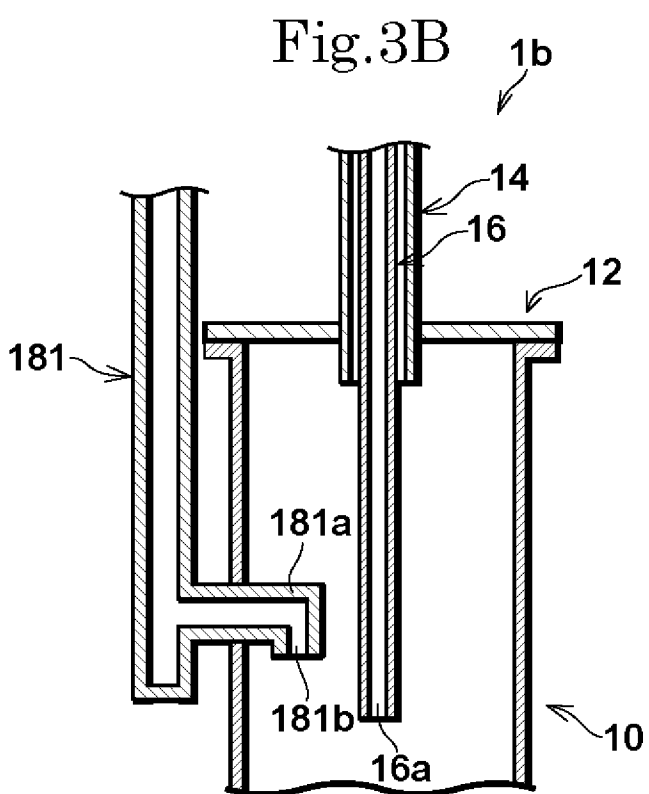
[図2]



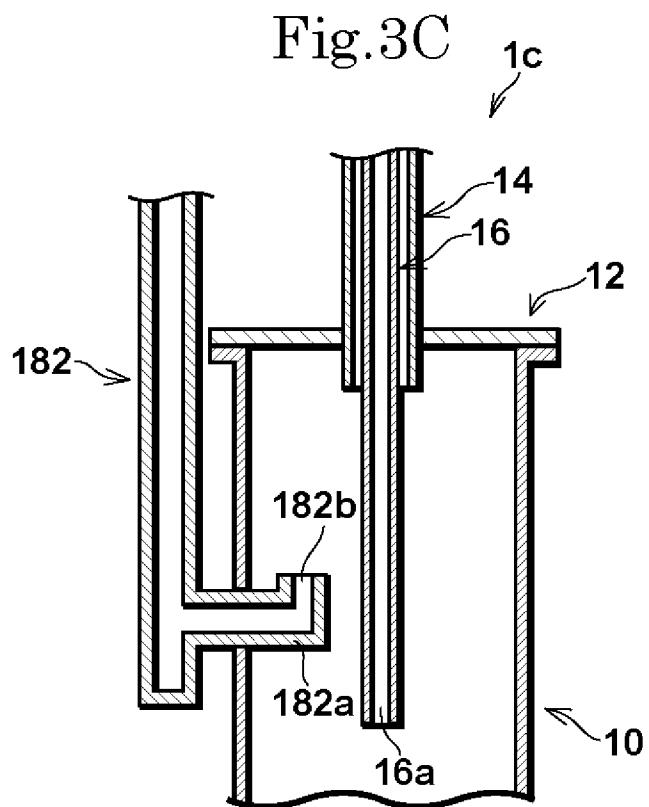
[図3A]



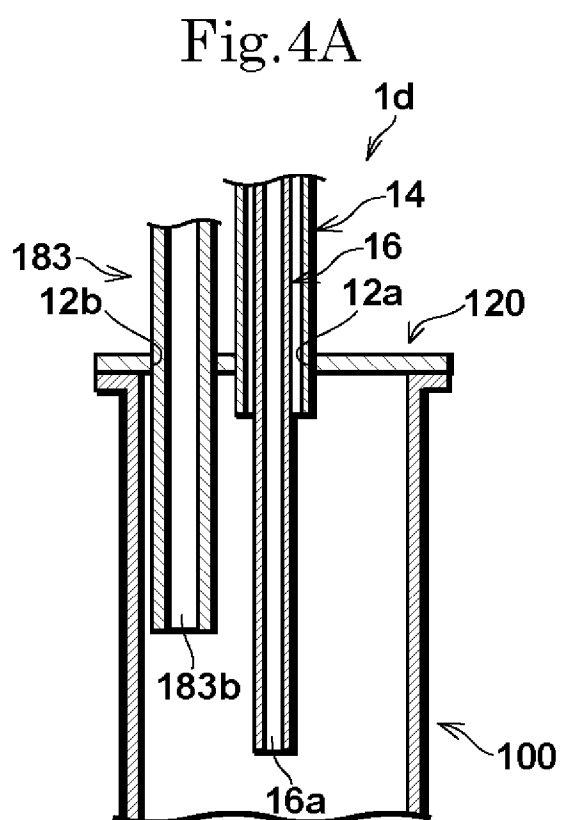
[図3B]



[図3C]

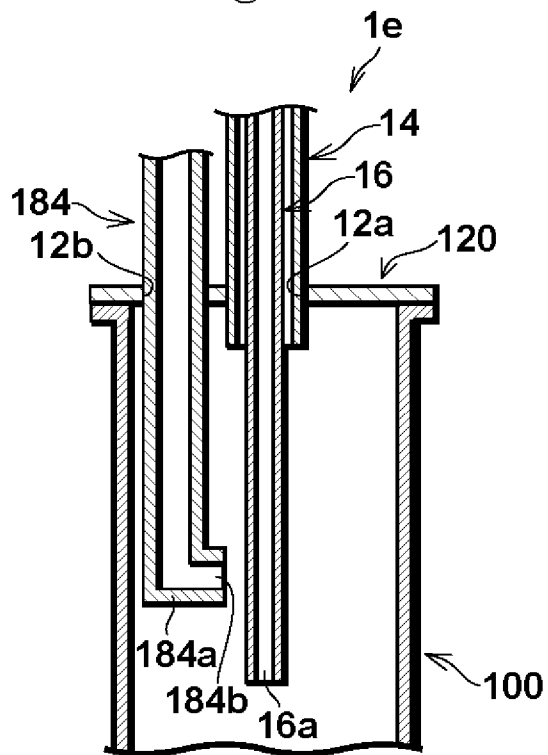


[図4A]



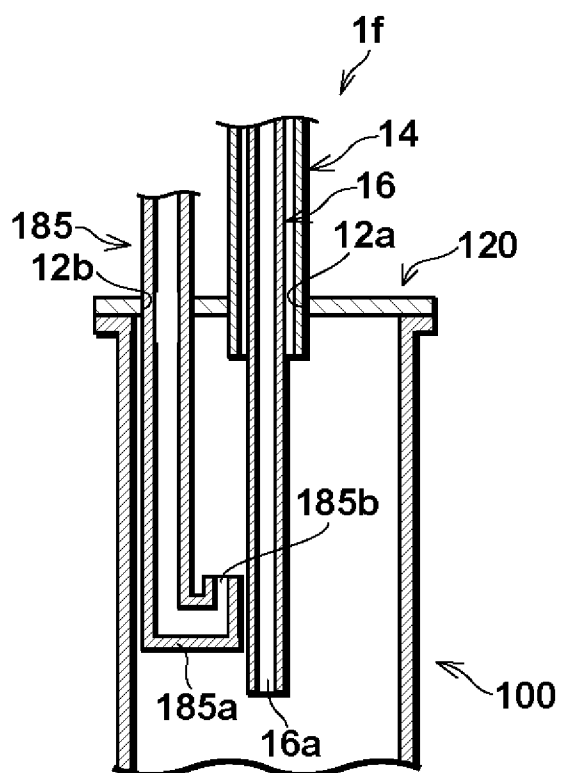
[図4B]

Fig.4B



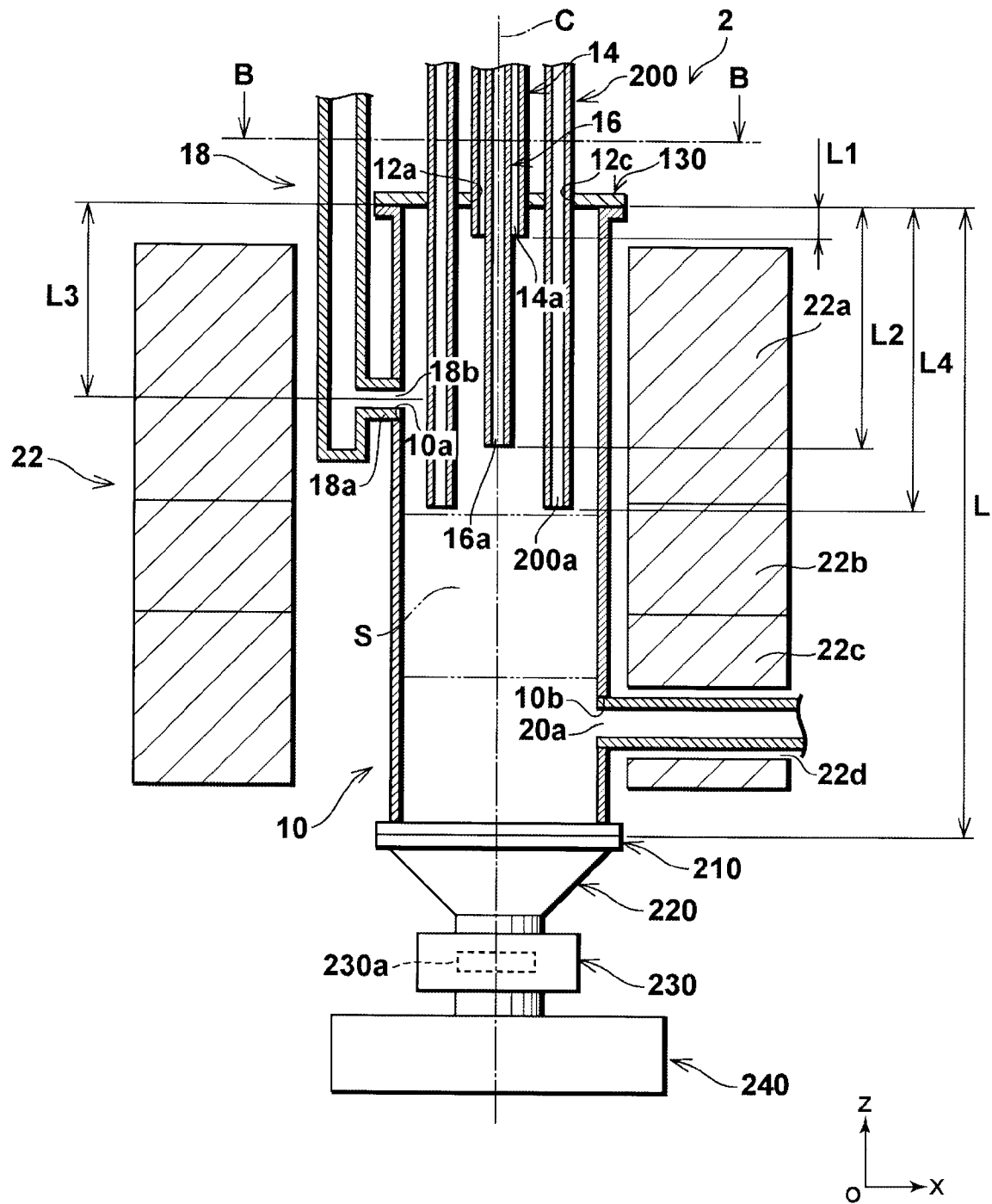
[図4C]

Fig.4C



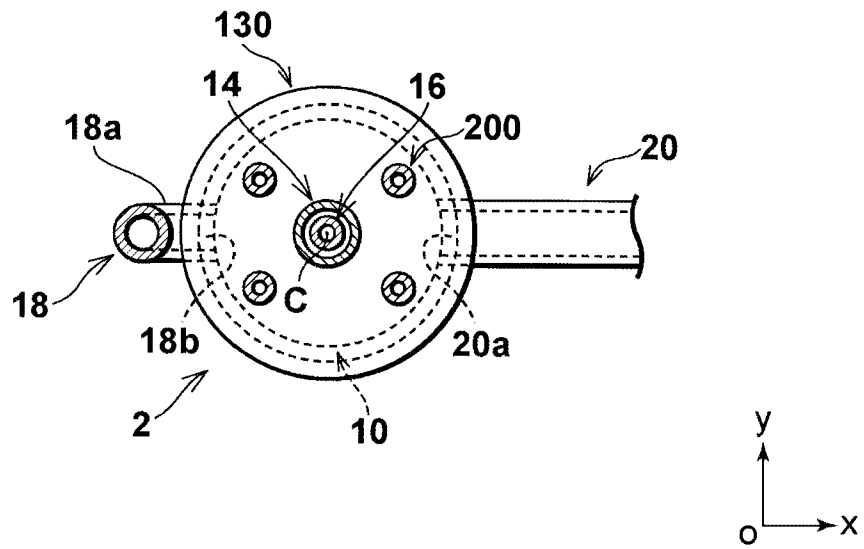
[図5]

Fig.5



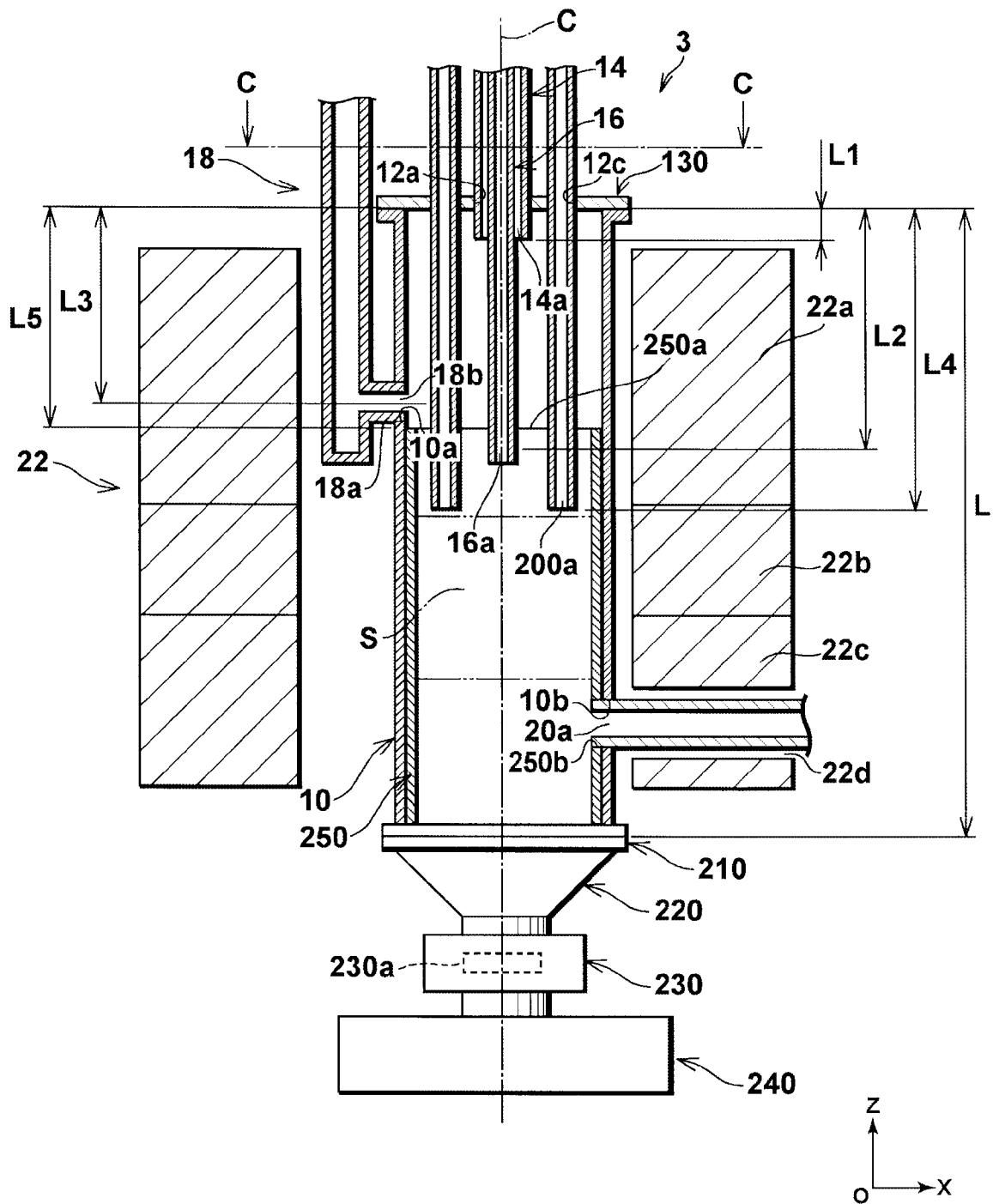
[図6]

Fig.6



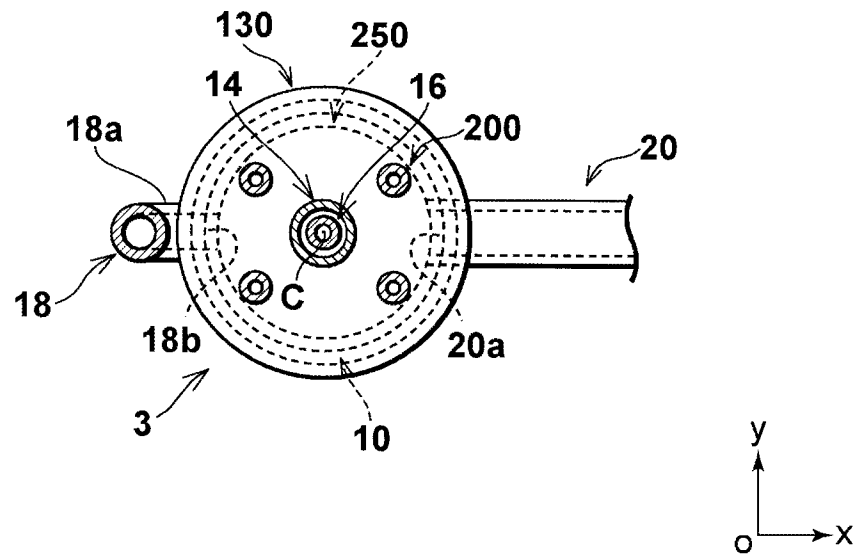
[図7]

Fig.7



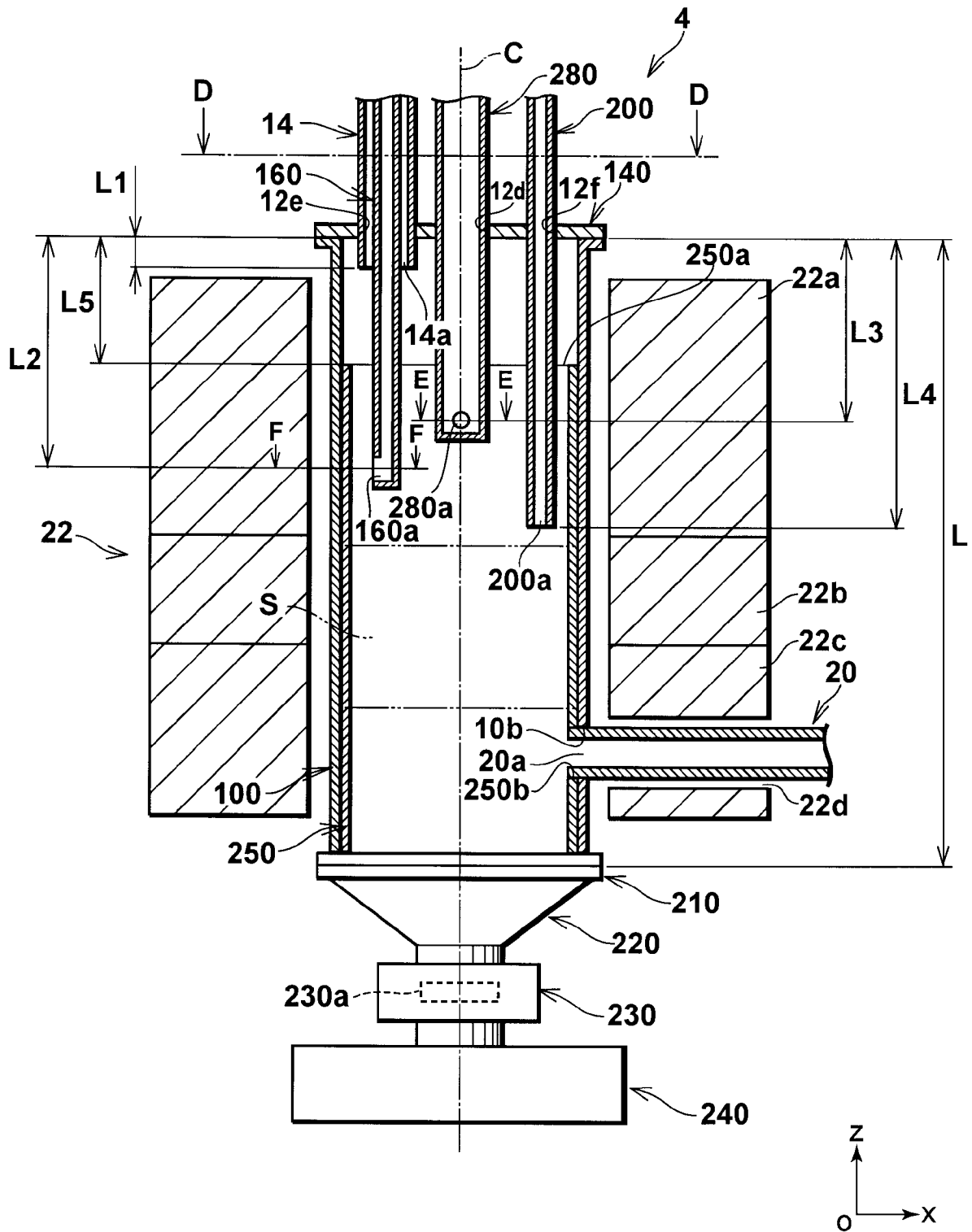
[図8]

Fig.8



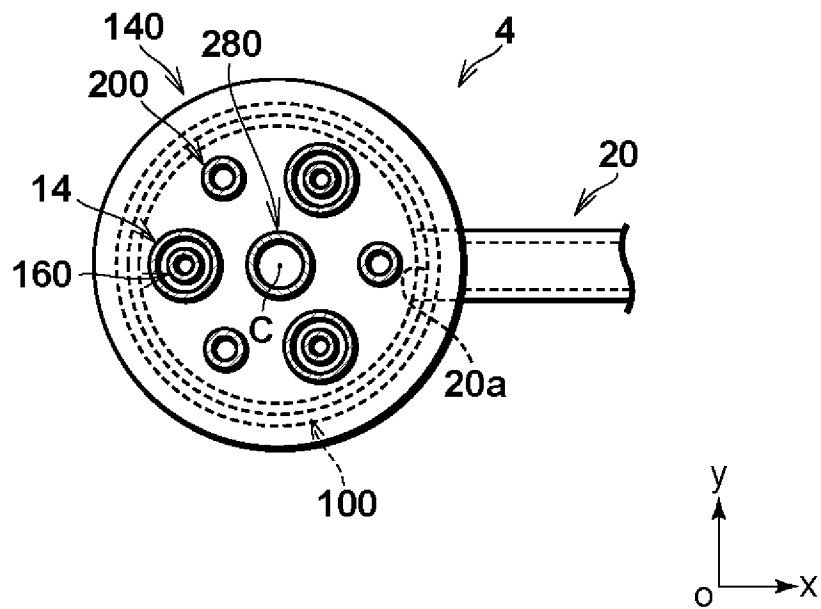
[図9]

Fig.9



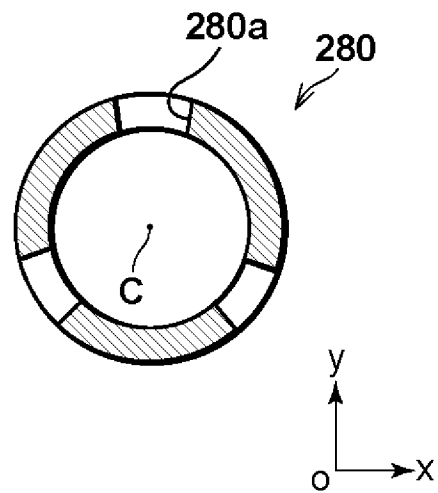
[図10]

Fig.10



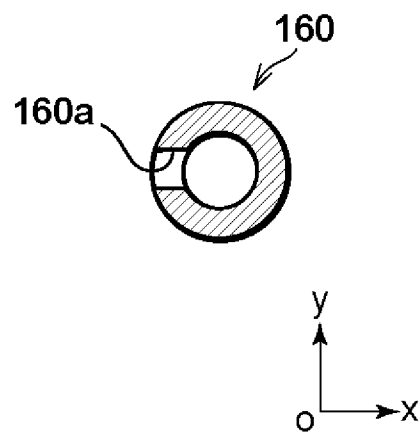
[図11A]

Fig.11A



[図11B]

Fig.11B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/033(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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-285343 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), claim 1; paragraphs [0014] to [0018], [0027]; fig. 1 (Family: none)	1-13
Y	JP 2004-196642 A (Yutaka KAMACHI), 15 July 2004 (15.07.2004), claim 1; paragraph [0003] (Family: none)	1-13
Y	JP 2008-230871 A (Chisso Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), paragraph [0021]; fig. 1, 2 & US 2008/0233038 A1 & DE 102008012711 A1	1-13



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

09 June, 2010 (09.06.10)

Date of mailing of the international search report

22 June, 2010 (22.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058446

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 2008-184349 A (Kyocera Corp.), 14 August 2008 (14.08.2008), claim 1; paragraphs [0013], [0033]; fig. 1 (Family: none)	3, 4
Y	JP 56-114815 A (Ko Jundo Silicon Kabushiki Kaisha), 09 September 1981 (09.09.1981), claims (Family: none)	5-8
Y	WO 2009/054117 A1 (Kinotech Solar Energy Corp.), 30 April 2009 (30.04.2009), claim 5 & JP 2009-102190 A	8
Y	JP 2004-2138 A (Tokuyama Corp.), 08 January 2004 (08.01.2004), paragraphs [0026], [0035]; fig. 1 & US 2004/0052716 A1 & EP 1437327 A1 & WO 2003/040036 A1	8, 10
Y	JP 2005-8430 A (Tokuyama Corp.), 13 January 2005 (13.01.2005), paragraph [0024]; fig. 1 (Family: none)	10
Y	JP 2007-145663 A (Chisso Corp.), 14 June 2007 (14.06.2007), fig. 1 to 3 & US 2007/0123011 A1 & DE 102006055064 A1	12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B33/033 (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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

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	JP 2008-285343 A (住友電気工業株式会社) 2008. 11. 27, 【請求項 1】、段落【0014】-【0018】、【0027】、図1 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2004-196642 A (蒲池豊) 2004. 07. 15, 【請求項 1】、段落【0003】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2008-230871 A (チッソ株式会社) 2008. 10. 02, 段落【0021】、図1, 2 & US 2008/0233038 A1 & DE 102008012711 A1	1-13

☒ 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

0 9 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 0

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)

小野 久子

4 G

4 0 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 2008-184349 A (京セラ株式会社) 2008.08.14, 【請求項1】、段落【0013】、【0033】、図1 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 56-114815 A (高純度シリコン株式会社) 1981.09.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-8
Y	WO 2009/054117 A1 (株式会社キノテック・ソーラーエナジー) 2009.04.30, 特許請求の範囲 [5] & JP 2009-102190 A	8
Y	JP 2004-2138 A (株式会社トクヤマ) 2004.01.08, 段落【0026】、【0035】、図1 & US 2004/0052716 A1 & EP 1437327 A1 & WO 2003/040036 A1	8, 10
Y	JP 2005-8430 A (株式会社トクヤマ) 2005.01.13, 段落【0024】、図1 (ファミリーなし)	10
Y	JP 2007-145663 A (チッソ株式会社) 2007.06.14, 図1-3 & US 2007/0123011 A1 & DE 102006055064 A1	12