

明 細 書

発明の名称：多結晶シリコン破碎塊及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多結晶シリコン破碎塊に関し、詳しくは多結晶シリコンロッドを破碎して得られる、表面が清浄な多結晶シリコン破碎塊に関する。また、本発明は多結晶シリコン破碎塊の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高密度集積電子回路は高純度の単結晶シリコンウェーハが必要である。通常において、単結晶シリコンウェーハは、CZ法（チョクラルスキー法）により製造した単結晶シリコンロッドから切り出すことで得られる。このCZ法単結晶シリコンロッドを製造するための原料として、ポリシリコンとも呼ばれる多結晶シリコンが用いられている。

[0003] こうした多結晶シリコンの製造方法として、シーメンス法が知られている。シーメンス法は、ベルジャー型の反応容器内部に配置されたシリコン芯線を通電によってシリコンの析出温度に加熱し、ここにトリクロロシラン（ SiHCl_3 ）やモノシラン（ SiH_4 ）等のシラン化合物のガスと水素を供給し、化学気相析出法によりシリコン芯線上に多結晶シリコンを析出させ、高純度の多結晶シリコンロッドを得る。

[0004] 得られた多結晶シリコンロッドは、次工程に使用する装置または次工程での製造対象物の製造に適した大きさに破碎、選別され、次工程へと搬送される。その際、多結晶シリコン破碎塊の表面は、金属不純物により汚染されることが避けられない。而して、金属不純物は、少量であっても、高密度集積電子回路等に用いられる単結晶シリコンウェーハにおいて欠陥部位を生じさせ、それが最終的にデバイスの性能を劣化させると共に回路密度を制限させてしまう。このため多結晶シリコン破碎塊において、前記表面の金属不純物濃度を可能な限り低減させる必要性があり、洗浄などを行い、表面の金属不純物を除去し表面清浄度を高くすることが行われている。

[0005] シリコンの表面を洗浄する方法としては、フッ酸水溶液による洗浄処理を行った後、フッ硝酸水溶液によるエッチング処理を行うことが効果的として知られている（例えば、特許文献 1 参照）。ここで、第一洗浄処理で使用するフッ酸水溶液は、強い酸性溶液であるため金属を溶解しイオン化させる作用が強い。また、フッ酸は、多結晶シリコン表面の自然酸化膜を除去させる機能も有するため、該酸化膜に取り込まれていた金属不純物も良好に粗落とす。その上で、第二洗浄処理で使用するフッ硝酸水溶液は、上記フッ酸による洗浄作用に加えて、硝酸による、シリコン表面の溶解(エッチング)も進行し、斯くして多結晶シリコンの表面の金属不純物汚染は、可成りの程度で改善される。

[0006] しかしながら、上記フッ酸による金属のイオン化による除去性は、前述のとおり多くの金属元素に対して優れるものの、銅に対しては低いことが知られている(例えば、非特許文献 1、第 16 頁右欄参照)。これは、銅は高い酸化還元電位を有するため、イオン化しても、再度、シリコンに接触して還元されて、シリコン表面に再付着するためである。而して、銅は、シリコン中の熱拡散速度が非常に速い金属であり、このため前記除去性の低さから原料である多結晶シリコン破碎塊に少量でも残存すると、これが最終製品である単結晶基板表面のデバイス領域に拡散し、電子回路の性能劣化や信頼性低下を招く懸念があった(非特許文献 2、第 3 段落参照)。

[0007] このため上記銅も高度に除去可能な、シリコン表面の洗浄方法が求められており、本発明者は、これを満足する方法として、

- a) 多結晶シリコンロッドの破碎工程
- b) 得られた多結晶シリコンロッドの破碎塊をフッ硝酸水溶液と接触させる第一洗浄工程
- c) 第一洗浄工程を経た多結晶シリコン破碎塊の洗浄物を、過酸化水素を含むアルカリ水溶液と接触させる第二洗浄工程
- d) 第二洗浄工程を経た多結晶シリコン破碎塊の洗浄物を、フッ硝酸水溶液と接触させる第三洗浄工程

を含んでなる、多結晶シリコン破砕塊の製造方法を提案している(特許文献2)。即ち、特許文献2の方法によれば、上記フッ硝酸水溶液による第一洗浄工程に続けて、第二洗浄工程として、過酸化水素を含むアルカリ水溶液による洗浄を施すことにより、タングステンやコバルトによる表面汚染が大きく低減された多結晶シリコン破砕塊が得ることができている。そして、この方法によれば、上記タングステンやコバルト以外の表面金属も多くは良好に低減でき、その総濃度は15.0ppmであり、上記銅濃度も実施例では0.30ppm以下に低下できている。

[0008] 特許文献3には多結晶シリコン破砕塊の洗浄方法として、弗化水素酸、塩酸および過酸化水素を含有する酸性清浄化溶液を用いた第一洗浄工程および、硝酸および弗化水素酸を含有する清浄化溶液を用いた第二洗浄工程を含む方法が開示されている。また、特許文献3の実施例では、洗浄工程の詳細が下記のとおり開示されている。

[0009] ポリシリコン断片は、次の処理で清浄化された：

1. 前清浄化：25+/-5℃で水と共にHF 5質量%、HCl 8質量%およびH₂O₂ 3質量%を含有するHF/HCl/H₂O₂水溶液で20分間の酸洗。シリコンの腐蝕による剥削は、約0.02μmであった。
2. 22℃で5分間の洗浄。
3. 主要な清浄化：水と共にHF 3質量%およびHNO₃ 6.5質量%を含有するHF/HNO₃水溶液中での8℃で5分間の腐蝕。腐蝕による剥削は、約12μmであった。
4. 22℃で5分間の洗浄。
5. 22℃で水と共にHCl 8質量%およびH₂O₂ 2質量%を含有するHF/HCl/H₂O₂水溶液で5分間の親水性化。
6. 22℃での洗浄。
7. 80℃で等級100の最も純粋な空気での乾燥。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2006-327838号公報

特許文献2：国際公開第2019/189001号パンフレット

特許文献3：特表2009-544564号公報 (W02008/012215)

非特許文献

[0011] 非特許文献1：菅野至,「ウェハ洗浄技術」,表面技術,1999年,第50巻,第10号,p15-20

非特許文献2：“半導体デバイス特性に及ぼす銅の影響を解明”、[online]、2002年12月11日、HITACHI ニュースリリース、[令和2年6月3日検索]、インターネット<URL;<https://www.hitachi.co.jp/New/cnews/2002/1211c/index.html>>

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 上記特許文献2で提案される方法は、洗浄された多結晶シリコン破砕塊において、表面金属濃度を大幅に低減でき、特に、前記フッ酸を用いた洗浄では除去性が低い銅濃度も、上記実施例での値まで低減できる優れた方法であるが、一方で、鉄及び亜鉛の除去性において、今一步満足できるものではなかった。即ち、特許文献2の洗浄方法において、多くの表面金属濃度が低減できるのは、第二洗浄工程の過酸化水素を含むアルカリ水溶液による洗浄の作用が大きい。これは前記フッ酸の作用では除去が十分でない金属も、該過酸化水素と接触させることで、酸化されてアルカリ水溶液(好ましくはpH9~14)への溶解性が高まるためである。

[0013] ところが、表面金属の中においても、前記鉄及び亜鉛は、前記非特許文献1(第16頁右欄第8行~第17頁左欄第6行目、図2参照)に説明されているように、シリコン表面に形成されている酸化膜表面への付着性が、洗浄液のpH変化に大きく依存し、酸性域~中性域の洗浄液では表面濃度は低く抑えることができるにも係わらず、洗浄液がアルカリ性を呈するとシリコンの酸化膜表面への付着性が大きく増加する性状を呈している。これは、当該鉄及び亜鉛は、酸性溶液中では、金属イオンは H_2O と水和イオンを形成し易い

のに対して、アルカリ性溶液中では OH^- と錯イオンを形成して、前記酸化膜表面に付着し易くなるためと考えられている。

[0014] このことから前記特許文献2の第一洗浄では、鉄及び亜鉛は、洗浄液に溶解してイオン化しても、その後の第二洗浄での強アルカリ性の液環境では再度の析出作用が働き、これがシリコン表面での濃度を十分に低減できなくさせていると推定される。よって、特許文献2の多結晶シリコン破砕塊の洗浄においては、前記表面の銅濃度だけでなく、さらに鉄及び亜鉛の表面濃度を十分には低下できなかった。したがって、表面の銅濃度が十分に低下し、かつ鉄及び亜鉛の濃度も低い多結晶シリコン破砕塊を提供することが大きな課題であった。

[0015] 特許文献3の洗浄工程は、後述する本願の洗浄工程と似ているが、第一洗浄工程において、弗化水素酸および過酸化水素に加えて、塩酸を含む洗浄用水溶液を用いる点で異なる。フッ酸水溶液は強い酸性溶液であり、多くの金属をイオン化して溶解することで、高い除去性を示す。しかし、この作用は他の酸、特に塩酸の共存下では減殺され、特に多結晶シリコンに付着した $\text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Mo}$ 、中でも Fe 、 Zn の除去性が不十分であることが本発明者らの検討により判明した。

課題を解決するための手段

[0016] 上記課題に鑑み、本発明者等は鋭意検討を続けてきた。その結果、多結晶シリコン破砕塊の洗浄において、第一洗浄として、過酸化水素およびフッ酸を含み、塩酸の含有量が所定値以下の洗浄用水溶液による洗浄を施し、その後、第二洗浄として、フッ硝酸水溶液による洗浄を施すことにより、前記の課題が解決できること見出し本発明を完成させるに至った。

[0017] 即ち、本発明は、表面金属濃度が 15.0 pptw 以下であり、該表面金属濃度のうち、銅濃度が 0.30 pptw 以下である多結晶シリコン破砕塊であって、

さらに、該表面金属濃度のうち、鉄及び亜鉛の合計濃度が 2.00 ppt

w以下であることを特徴とする多結晶シリコン破碎塊を提供する。

[0018] また、本発明は、上記多結晶シリコン破碎塊の製造方法として、

(a) 多結晶シリコンロッドの破碎工程、

(b) 得られた多結晶シリコンロッドの破碎塊を、過酸化水素およびフッ酸を含み、フッ酸以外の酸の含有量が3質量%以下である第一洗浄用水溶液と接触させる第一洗浄工程、

(c) 第一洗浄工程を経た多結晶シリコン破碎塊の洗浄物を、フッ硝酸からなる第二洗浄用水溶液と接触させる第二洗浄工程、
を含んでなる、前記製造方法も提供する。

発明の効果

[0019] 本発明の多結晶シリコン破碎塊は、表面が高度に清浄化されており、金属不純物濃度が15.0ppwt以下、特に、銅濃度が0.30ppwt以下でありながら、鉄及び亜鉛の合計濃度も2.00ppwt以下の低さにある。而して、鉄及び亜鉛も、シリコンの表面に残存すると欠陥の原因になり、電子回路の性能劣化や信頼性低下を引き起す主要な金属になる。従って、これらが上記銅と両立して低減された、本発明の多結晶シリコン破碎塊は、回路の高密度化が進む半導体分野において、欠陥の少ない単結晶シリコンウェーハを切り出すためのCZ法単結晶シリコンロッド製造原料として、極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について、さらに具体的に説明する。

[0021] 〔多結晶シリコン破碎塊〕

本発明に係る多結晶シリコン破碎塊は、多結晶シリコンロッドを破碎し分級して得られる。上記多結晶シリコンロッドは、製造方法が制限されるものではないが、通常は、シーメンス法によって製造されたものが対象になる。ここで、シーメンス法とは、トリクロロシランやモノシラン等のシラン原料ガスを加熱されたシリコン芯線に接触させることにより、該シリコン芯線の表面に多結晶シリコンをCVD (Chemical Vapor Deposition) 法により気相

成長（析出）させる方法である。

- [0022] 得られた多結晶シリコンロッドを破碎し、多結晶シリコン破碎塊を得る。
多結晶シリコン破碎塊の大きさは、少なくとも90質量%が、長径の長さが2～160mmの範囲内であるのが好ましい。この範囲において、粒度に応じて分けられるのが一般的で、具体的には、少なくとも90質量%が、長径の長さが90～160mmの範囲内のもの、少なくとも90質量%が、長径の長さが10～120mmの範囲内のもの、少なくとも90質量%が、長径の長さが10～60mmの範囲内のもの、又は少なくとも90質量%が、長径の長さが2～10mmの範囲内のもの等に分けられる。
- [0023] 多結晶シリコンロッドには、原材料や周辺装置由来の不純物が多結晶シリコンロッドの製造時に混入する。これはバルク汚染と呼ばれる。多結晶シリコン破碎塊は、バルク汚染に加えて、多結晶シリコンロッドを製造後、該破碎塊に破碎し、これを包装するまでの後処理工程、例えば、破碎、分級、洗浄、搬送、包装等の各工程において、装置や取扱い部材との接触により、さらなる種々の金属汚染を受ける。これらの金属は、多結晶シリコン表面に付着し、さらに、その表面に形成される酸化膜に取り込まれて残留する。これは表面汚染と呼ばれる。本発明で、多結晶シリコン破碎塊の表面金属濃度の対象とする元素は、Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, W, Ti, Moの14元素が挙げられる。
- [0024] 本発明に係る多結晶シリコン破碎塊は、上記表面金属濃度が15.0ppwt以下である。表面金属濃度は、7.0～13.0ppwtであるのがより好ましい。表面金属濃度が、斯様に少ないため、欠陥の少ない単結晶シリコンウェーハを切り出すためのCZ法単結晶シリコンロッド製造原料として有用である。
- [0025] 本発明に係る多結晶シリコン破碎塊は、上記表面金属濃度が低濃度であり、特に、銅濃度が0.30ppwt以下の低さである。前述したとおり、銅がに残留すると、電子回路の性能劣化や信頼性低下を格別に引き起しやすい金属でありながら、他方で、洗浄液の汎用的な有効成分であるフッ酸では洗

浄効果が十分に発揮されにくい金属であるため、該表面銅濃度が十分に低い、本発明の多結晶シリコン破砕塊の価値は大きい。前記表面銅濃度は、0.20 pptw以下であるのが特に好ましい。また、該表面銅濃度の下限値は、通常は0.05 pptw、好ましくは0.10 pptwである。

[0026] そして、さらに本発明に係る多結晶シリコン破砕塊の最大の特徴は、上記フッ酸を含む洗浄液では除去し難い銅の表面濃度が0.30 pptw以下の低さでありながら、これと両立して、表面鉄濃度及び表面亜鉛濃度も、その合計濃度で示して2.00 pptw以下に低下している点にある。即ち、上記低減させ難い表面銅濃度であるが、前記特許文献2で施されている、過酸化水素を含むアルカリ水溶液による洗浄によれば、これを前記所望程度まで低減させることは可能であるが、他方で、上記洗浄液がアルカリ水を呈することにより、該鉄及び亜鉛の表面金属濃度を低く保つことが困難になる。

[0027] こうした状況にあって、本発明の多結晶シリコン破砕塊では、前記表面銅濃度が低だけでなく、表面鉄濃度及び表面亜鉛濃度も低下している。表面金属濃度のうち、鉄及び亜鉛の合計濃度は、1.80 pptw以下であるのがより好ましい。また、該表面鉄濃度及び表面亜鉛濃度の合計濃度の下限値は、通常は、0.60 pptw、好ましくは1.00 pptwである。

[0028] ここで、表面金属濃度のうち、鉄濃度は1.25 pptw以下であるのが好ましく、1.00 pptw以下であるのがより好ましい。表面鉄濃度の下限値は、通常は、0.50 pptw、好ましくは0.80 pptwである。さらに、亜鉛濃度は0.75 pptw以下であるのが好ましく、0.60 pptw以下であるのがより好ましい。表面亜鉛濃度の下限値は、通常は0.10 pptw、好ましくは0.20 pptwである。

[0029] また、前記鉄及び亜鉛に比べれば穏やかであるが、ニッケルもアルカリ性環境下で、シリコン表面への付着性が増加する金属である。本発明に係る多結晶シリコン破砕塊は、係るニッケル濃度も0.30 pptw以下であるのが好ましく、0.20 pptw以下であるのがより好ましい。表面ニッケル濃度の下限値は、通常は0.05 pptw、好ましくは0.10 pptwで

ある。

[0030] なお、洗浄を繰り返すことで表面金属濃度をさらに低減することは可能である。しかしながら、コスト、作業負荷および市場で要求される純度等の観点から、表面金属濃度の合計の下限值、表面の銅、鉄、亜鉛、ニッケルの濃度の下限値は上記の範囲であってもよい。

[0031] なお、本発明において、上記多結晶シリコン破碎塊の表面金属濃度は、以下の方法により測定した値を言う。即ち、測定対象の多結晶シリコン破碎塊表面の金属濃度分析は、多結晶シリコン塊破碎物の表面を分解除去し、得られたサンプル液中の各金属元素を誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）にて分析定量する方法である。具体的には、多結晶シリコン破碎塊約400gを500mlの清浄なテフロン（登録商標）ビーカに移し、溶解液100ml（50質量％－HF：10ml、70質量％－硝酸：90ml）を加えて25℃で15分間の抽出を行った。テフロンビーカー中の液分及び多結晶シリコン破碎塊の表面を、超純水100mlを用いて洗った洗浄液を、清浄なテフロンビーカーに移し多結晶シリコン破碎塊の表面抽出液とした。係る多結晶シリコン破碎塊の表面抽出液を蒸発乾固させ、3.5質量％－硝酸水溶液を加え20.0ml定容化しICP-MS測定を行い、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、W、Ti、Moの各表面金属濃度を求め、多結晶シリコン破碎塊の全重量当りの濃度の値として算出した値である。

[0032] 〔多結晶シリコン破碎塊の製造方法〕

斯様に表面が清浄な多結晶シリコン破碎塊は、その製造方法が制限されるものではないが、好適な製造方法を示せば、以下の方法になる。即ち、

（a）多結晶シリコンロッドの破碎工程、

（b）得られた多結晶シリコンロッドの破碎塊を、過酸化水素およびフッ酸を含み、フッ酸以外の酸の含有量を3質量％以下である第一洗浄用水溶液と接触させる第一洗浄工程、

（c）第一洗浄工程を経た多結晶シリコン破碎塊の洗浄物を、フッ硝酸から

なる第二洗浄用水溶液と接触させる第二洗浄工程、
を含んでなる方法である。この方法によれば、（a）破碎工程までに受けた表面汚染が、続く（b）～（c）の洗浄工程で、前記本発明が規定する範囲に、高度に清浄化させることが可能になる。

[0033] <（a）多結晶シリコンロッドの破碎工程>

多結晶シリコンロッドの破碎工程は、CZ法多結晶シリコンロッドを、破壊具を用いて常法に従い、前記所望の大きさに破碎すれば良い。これら破壊具は、手動式のハンマーの他、ジョークラッシャー、ロールクラッシャー、ハンマーミル等の機械式衝撃工具が挙げられる。これら破壊具の材質は、硬質金属の内でも、通常、WC／Co合金が使用される。WC／Co合金において、炭化タングステンの含有量は好適には78～90質量%、より好適には80～88質量%で、コバルトの含有量は好適には10～22質量%、より好適には12～20質量%である。

[0034] 多結晶シリコンロッドを前記破碎した後、得られた破碎塊は、前記大きさのものに分級するのが好ましい。

[0035] <（b）第一洗浄工程>

第一洗浄工程では、上記（a）工程で得られた多結晶シリコンロッドの破碎塊を、第一洗浄用水溶液と接触させ、洗浄する。第一洗浄用水溶液は、過酸化水素とフッ酸とを含む。フッ酸水溶液は強い酸性溶液であり、強い金属溶解性を有し多くの金属をイオン化させる。補足すれば、斯様に酸性溶液であるため、鉄及び亜鉛も、上記イオン化したままの状態 で除去され、シリコン表面への再付着は抑制される。また、多結晶シリコン表面の酸化膜の除去性も有する為、これに取り込まれた金属不純物も除去できる。

[0036] しかも、第一洗浄用水溶液には、過酸化水素が含まれているため、破碎塊の表面金属不純物に、酸化還元電位が高い銅が含有されていても、過酸化水素は上記銅よりも酸化還元電位の高いため、第一洗浄用水溶液中に溶解した銅イオンが、シリコンと接触しても還元されずにイオン状態を保ち、破碎塊表面に再付着されることが良好に防止される。

- [0037] フッ酸水溶液において、フッ酸の濃度は、表面金属濃度を低下させる効果の高さを勘案すると、1.0～20.0質量%であるのが好ましく、2.0～10.0質量%であるのがより好ましい。また、該フッ酸水溶液に含有される過酸化水素は、表面銅濃度の低下効果から、1.0～10.0質量%であるのが好ましく、2.0～7.0質量%であるのがより好ましい。
- [0038] 第一洗浄用水溶液は、フッ酸以外の酸を含むことがある。フッ酸以外の酸は、たとえば塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸である。フッ酸以外の酸が含まれると、フッ酸による金属溶解性が損なわれることがあるため、その含有量は第一洗浄用水溶液の全質量に対し、3質量%以下であり、好ましくは1質量%以下であり、実質的に含まれていないことがさらに好ましい。
- [0039] 上記以外の残部は水である。第一洗浄用水溶液に用いる水は、当然に、金属含有量の少ない水を使用するのが好ましく、通常、超純水が使用される。
- [0040] 洗浄方法は、多結晶シリコン破砕塊を第一洗浄用水溶液と接触させればよい。具体的な方法としては、多結晶シリコン破砕塊に第一洗浄用水溶液を吹付ける等であっても良い。しかしながら、多結晶シリコン破砕塊の表面にできるだけ均一に第一洗浄用水溶液を接触させる観点から、多結晶シリコン破砕塊を第一洗浄用水溶液に浸漬する方法が採用される。浸漬槽は、箱型の構造のものなどを適宜に用いれば良い。浸漬においては、多結晶シリコン破砕塊を揺動させながら接触させるのが好ましく、該揺動の方法は特に限定されず、上下動及びスイング運動等が挙げられる。
- [0041] 第一洗浄工程における洗浄は多段階で実施することもできる。各段階での洗浄用水溶液のフッ酸濃度や過酸化水素の濃度は、同じであっても、異なってもよい。
- [0042] 第一洗浄用水溶液の温度は、特に制限されるものではないが、5～40℃が好ましく、さらには10～30℃が好ましい。第一洗浄用水溶液と多結晶シリコン破砕塊との接触時間は、通常、1～20分であり、2～15分であることが好ましい。

[0043] < (c) 第二洗浄工程 >

第二洗浄工程では、上記 (b) 第一洗浄工程で得られた多結晶シリコン破砕塊の洗浄物を、第二洗浄用水溶液と接触させ、洗浄する。第二洗浄用水溶液はフッ硝酸水溶液からなる。フッ硝酸は、フッ酸と硝酸との混酸である。前記第一洗浄工程では、シリコンの多結晶シリコン破砕塊の表面に付着及び該表面に形成された酸化膜に取り込まれている金属不純物が、前記銅、さらには鉄及び亜鉛も含めて良好に除去できる。金属不純物の中には、多結晶シリコンロッドの破砕時のハンマーによる衝撃や、分級時の篩による振動により、シリコン表面層に埋入しているものもある。そして、これらの表層部に埋入する金属不純物は、上記 (b) 第一洗浄工程での洗浄では完全には除去できずに、微量が残留している。

[0044] 而して、第二洗浄工程における第二洗浄用水溶液の前記フッ硝酸水溶液は、フッ酸水溶液による前述の金属不純物の溶解性の高さ、及び酸化膜の除去作用に加えて、硝酸による新たな酸化膜の形成作用も有する。したがって、第二洗浄工程においては、多結晶シリコン破砕塊の表面では、酸化膜の除去と酸化膜の形成とが同時進行しつつ、表層部がエッチングされる。斯くして前記 (b) 第一洗浄工程で除去できなかった破砕塊の表層部に埋入した金属不純物が高度に取り除かれ、多結晶シリコン破砕塊は前記清浄な表面状態のものとして得られる。

[0045] 第二洗浄用水溶液において、フッ酸濃度は、表面金属濃度を低下させる効果の高さを勘案すると、0.1～3.0質量%であるのが好ましく、0.2～2.5質量%であるのがより好ましい。また、硝酸濃度は、破砕物表面に対する溶解性の高さから、40～70質量%であるのが好ましく、50～70質量%であるのがより好ましい。

[0046] 第二洗浄用水溶液に用いる水も、当然に、金属含有量の少ない水を使用するのが好ましく、通常、超純水が使用される。

[0047] 第二洗浄工程における洗浄方法も、前記 (b) 第一洗浄工程での、多結晶シリコン破砕塊と第一洗浄用水溶液との接触と同様の方法を用いることがで

きる。なお、当該第二洗浄工程では、シリコンとの反応により洗浄液が消費する為、必要に応じて、洗浄液の追加若しくは交換を実施するのが好ましい。

[0048] 第二洗浄工程における洗浄は多段階で実施することもできる。各段階での洗浄用水溶液のフッ酸濃度や硝酸濃度は、同じであっても、異なってもよい。

[0049] 洗浄用水溶液の温度は、特に制限されるものではないが、 $0\sim70^{\circ}\text{C}$ となることが好ましく、さらには $5\sim40^{\circ}\text{C}$ となることが好ましく、特に $10\sim30^{\circ}\text{C}$ となることが好ましい。

[0050] こうした第二洗浄工程において、多結晶シリコン破砕物表面のエッチング代は、洗浄対象となる多結晶シリコンのサイズや形状、破砕工程における汚染量に応じて適宜決定すればよい。しかし、酸化膜の除去を十分に行い、金属汚染を十分に低減させる観点からは、上記エッチング代は、 $1\sim15\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらには $3\sim13\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、フッ硝酸水溶液と多結晶シリコン破砕塊との接触時間で示せば、通常、 $1\sim20$ 分であり、 $2\sim15$ 分であることが好ましい。

[0051] なお、本発明において、多結晶シリコン破砕塊のエッチング代は、エッチングにより除去されるシリコンの量（厚み）を意味し、後述するように、多結晶シリコン破砕塊と共にエッチング処理された多結晶シリコン小片群のエッチング前後の重量差によって求めた値をいう。

[0052] <（d）第三洗浄工程>

以上の洗浄により、表面金属濃度が、前記説明した状態に低減された多結晶シリコン破砕塊が製造可能であるが、その表面の清浄性を一層に高めるためには、更に追加して、

（d）第二洗浄工程を経た多結晶シリコン破砕塊の洗浄物を、過酸化水素およびフッ酸を含み、フッ酸以外の酸の含有量が3質量%以下の第三洗浄用水溶液と接触させる第三洗浄工程、を施すのが好ましい。

[0053] 斯様に（d）第三洗浄工程を施すのは、前記（c）第二洗浄工程を終えた

洗浄液中には、かなり高濃度で金属不純物が溶解している場合があり、該工程を終えた多結晶シリコン破砕塊には、その表面に新たに形成される酸化膜に、該洗浄液中に含まれる金属不純物の一部が、再び微量に取り込まれてしまうことがあるからである。即ち、多結晶シリコン破砕塊に対して、再度に、過酸化水素およびフッ酸を含む第三洗浄用水溶液との接触を施して、この新たな酸化膜に取り込まれた金属不純物を除去する。

[0054] 第三洗浄工程における、洗浄の詳細は、前記（b）第一洗浄工程と同じである。第三洗浄用水溶液の好ましい態様も、前記第一洗浄用水溶液と同じである。なお、この（d）第三洗浄工程を終えて排出される、過酸化水素およびフッ酸を含む水溶液は、洗浄の上流工程の（b）第一洗浄工程と液組成は同じであり、しかも該第一洗浄工程に使用される洗浄液に要求される清浄性からすれば、十分に許容できる状態にあるため、この工程に再使用するのが効率的である。すなわち、第三洗浄工程から排出される洗浄液を、前記第一洗浄工程に循環させ、第一洗浄用水溶液の一部または全部として再使用してもよい。

[0055] <（e）第四洗浄工程>

さらに、上記多結晶シリコン破砕塊の製造方法では、更に追加して、（e）第三洗浄工程を経た多結晶シリコン破砕塊の洗浄物を、フッ硝酸からなる第四洗浄用水溶液と接触させる第四洗浄工程、を実施するのが好ましい。

[0056] （d）第三洗浄工程において酸化膜を除去された多結晶シリコンは大気中で徐々に酸化膜を形成し得る。大気中で徐々に形成された酸化膜は多結晶シリコンの表面に不均一に発生し、これにより汚染物質を取り込む場合もある。そこで、（e）第四洗浄工程において、硝酸の作用により、破砕塊の表面に酸化膜を予め形成することにより、大気中の汚染物質を取り込むことを、より抑制するものである。なお、すでに（b）～（d）までの洗浄工程によって金属不純物は高度に除去されているので、第四洗浄工程で形成され酸化膜内に金属不純物が残存するおそれはほとんどない。

[0057] 第四洗浄工程における、洗浄の詳細は、前記（c）第二洗浄工程と同じである。第四洗浄用水溶液の好ましい態様も、前記第二洗浄用水溶液とほぼ同じであるが、第四洗浄工程では、酸化膜を残留させるため、フッ酸の濃度は低くても良い。したがって、第四洗浄用水溶液において、フッ酸濃度は、表面酸化物層を残留させ、かつ金属不純物を確実に除去する観点から、第二洗浄用水溶液よりも少し低濃度としてもよい。

[0058] 第四洗浄工程は、フッ硝酸の濃度を違えて2回以上の洗浄工程に分けて、特に、後段洗浄において酸化膜を確実に残留させるため、フッ酸濃度を低下させた洗浄用水溶液を用いることが好ましい。なお、係る第四洗浄工程での多結晶シリコン破碎物表面のエッチング代は、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、前記（c）第二洗浄工程でのエッチング代と併せて、その合計エッチング代が $30 \mu\text{m}$ を超えない範囲とするのが好ましい。

[0059] なお、この（e）第四洗浄工程を終えて排出される、フッ硝酸水溶液は、洗浄の上流工程の（c）第二洗浄工程と液組成は同じであり、しかも該第二洗浄工程に使用される第二洗浄用水溶液に要求される清浄性からすれば、十分に許容できる状態にあるため、この工程に再使用するのが効率的である。すなわち、第四洗浄工程から排出される洗浄液を、前記第二洗浄工程に循環させ、第二洗浄用水溶液の一部または全部として再使用してもよい。

[0060] <その他の工程>

前記（a）工程で得られた多結晶シリコンロッド破碎塊の表面には、通常、シリコン微粉が多く付着している。これらシリコン微粉は不純物を多く含むばかりか、（b）第一洗浄工程での洗浄性を阻害する為、可能な限り除去してから、（b）第一洗浄工程に供するのが好ましい。具体的には、多結晶シリコン破碎塊を第一洗浄用水溶液に接触させる前に、純水や超純水に予備接触させ、表面に付着したシリコン微粉を取り除くことが好ましい。

[0061] また、各洗浄工程間及び／または洗浄終了後に水洗工程を含んでもよい。水洗工程を含むことにより、洗浄液の次工程への持込みを抑制することができ、且つ、多結晶シリコン破碎塊の表面に付着した汚染物質を取り除く観点

からも効果的である。一方、水洗することにより次工程に水分を持込み、洗浄液中の洗浄成分の濃度が低下し、それにより、洗浄液による金属不純物の除去能が低下する場合もある。この観点から、水洗工程を省略してもよい。また、洗浄工程に用いる水は、水中に含まれる金属不純物が少ない、精製した水を用いることが好ましく、超純水を用いることがより好ましい。

[0062] この他、前記（b）～（e）の各洗浄工程を経ても、金属不純物の表面濃度の十分な低減ができないときは、さらに追加して、前記（b）第一洗浄工程と（c）第二洗浄工程とを組合せてなる洗浄を必要回数繰り返して施しても良い。

[0063] また、上記多結晶シリコン破砕塊の最終洗浄工程の後に、乾燥工程を含んでもよい。これにより、多結晶シリコン破砕塊の表面に付着した水分を除去することができる。乾燥方法として、自然乾燥、通気乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられる。乾燥方法として、複数の方法を組み合わせもよい。また、乾燥とともに冷却を行ってもよい。

[0064] 以上により得られた多結晶シリコン破砕塊は、樹脂製袋に収納して多結晶シリコン破砕塊梱包体とするのが好ましい。上記樹脂製袋は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ナイロン等の樹脂材質が使用できる。袋の形状は、多結晶シリコン破砕塊を収納し、密閉できる形状であれば特に制限されない。

実施例

[0065] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、多結晶シリコン破砕塊のエッチング代及び表面金属汚染量は、それぞれ以下のようにして求めた値である。

[0066] 1) 多結晶シリコン破砕塊のエッチング代

エッチング代測定用として一辺が約7mmの立方体である多結晶シリコン50個から成る多結晶シリコン小片群を用意した。多結晶シリコン小片群の乾燥状態の総質量を事前に測定しておき、ポリテトラフルオロエチレン（PT

F E)製ネット内に収めた状態で、多結晶シリコン破砕塊と共に洗浄に供した。次に、洗浄処理後の多結晶シリコン小片群の総質量を測定し、洗浄処理前後の質量差と該多結晶シリコン小片群の全表面積をもとに、除去された表面層の厚み（エッチング代）を算出した。

[0067] 2) 多結晶シリコン破砕塊の表面金属汚染量

多結晶シリコン破砕塊約400gを500mlの清浄なポリテトラフルオロエチレン製ビーカーに移し、溶解液100ml（50質量％－HF：10ml、70質量％－硝酸：90ml）を加えて25℃で15分間の抽出を行った。上記ビーカー中の液分、及び多結晶シリコン破砕塊の表面を超純水100mlを用いて洗った洗浄液を、清浄なポリテトラフルオロエチレン製ビーカーに移し多結晶シリコン破砕塊の表面抽出液とした。係る多結晶シリコン破砕塊の表面抽出液を蒸発乾固させ、3.5質量％－硝酸水溶液を加え20.0ml定容化しICP-MS測定を行い、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、W、Ti、Moの各表面金属質量を測定した。この各表面金属質量の測定値を、抽出前の多結晶シリコン破砕塊の質量で除することにより、多結晶シリコン破砕塊の単位質量当たりの含有量(ppmw)として評価した。なお、ICP-MSの測定装置は、Agilent社製「8900」を使用した。各実施例及び比較例で4回の測定を行い、平均値を算出した。

[0068] 実施例1

<(a) 破砕工程>

還元反応炉内でシーメンス法により多結晶シリコンロッドを製造し、炉内に、HEPA (High Efficiency Particulate Air) フィルタを通した空気を導入した後、炉を大気開放し、前記多結晶シリコンロッドを炉外に取り出した。取り出した多結晶シリコンロッドを、打撃部の材質が、炭化タングステン／コバルト合金（炭化タングステンの含有量82質量％、コバルトの含有量18質量％）からなるハンマーで、少なくとも90質量％が、長径の長さ10～120mmの範囲である破砕塊であるように砕いた。

[0069] < (b) 第一洗浄工程 >

得られた多結晶シリコン破砕塊の約 5 k g を、過酸化水素を 3 質量%、フッ酸を 5 質量%の濃度で含む第一洗浄用水溶液と接触させる第一洗浄工程に供した。即ち、多結晶シリコン破砕塊 5 k g を樹脂製のカゴに入れ、これを前記第一洗浄用水溶液が収容された洗浄槽に浸漬した。浸漬は 20℃の液温下 3 分間行われた。

[0070] < 水洗工程 >

上記 (b) 第一洗浄工程後、洗浄槽より多結晶シリコン破砕塊を取り出し、超純水（液温 20℃）が収容された水洗槽に 3 分間浸漬させた。水洗後、洗浄槽より多結晶シリコン破砕塊を取り出し送風乾燥した。(c) 第二洗浄工程を行う前に水洗を行うことにより (b) 第一洗浄工程で用いたフッ酸及び過酸化水素の第二洗浄工程への混入を防ぐことができる。

[0071] < (c) 第二洗浄工程 >

続いて、(b) 第一洗浄工程を経た前記多結晶シリコン破砕塊の洗浄物を、フッ酸濃度が 3 質量%で、硝酸濃度が 66 質量%のフッ硝酸水溶液である第二洗浄用水溶液と接触させる第二洗浄工程に供した。即ち、多結晶シリコン破砕塊 5 k g を樹脂製のカゴに入れ、これを 50 質量%弗酸と 70 質量%硝酸を 1 : 14 の体積比で混合した第二洗浄用水溶液が収容された洗浄槽に浸漬した。浸漬は 20℃の液温下、多結晶シリコン破砕塊のエッチング代が 9 μ m に測定される時間で行われた。なお、(c) 第二洗浄工程の洗浄槽には、エッチング代測定用の多結晶シリコン小片群も収容し、この洗浄でのエッチング代の測定を行った。

[0072] < 水洗工程 >

上記 (c) 第二洗浄工程後、洗浄槽より多結晶シリコン破砕塊を取り出し、超純水（液温 20℃）が収容された水洗槽に 3 分間浸漬させた。水洗後、洗浄槽より多結晶シリコン破砕塊を取り出し送風乾燥した。(d) 第三洗浄工程を行う前に水洗を行うことにより (c) 第二洗浄工程で用いたフッ硝酸、特に硝酸の (d) 第三洗浄工程への混入を防ぐことができる。

[0073] < (d) 第三洗浄工程 >

続いて、(c) 第二洗浄工程を経た前記多結晶シリコン破砕塊の洗浄物は、(d) 第三洗浄工程として、再度、(b) 第一洗浄工程と同じく、過酸化水素を3質量%、フッ酸を5質量%の濃度で含む第三洗浄用水溶液を洗浄液とした洗浄に供した。洗浄操作の詳細は、(b) 第一洗浄工程と同様とした。

[0074] < 水洗工程 >

上記 d) 第三洗浄工程後、洗浄槽より取り出した多結晶シリコン破砕塊は、前記 b) 第一洗浄工程後の水洗工程と同じく、水洗及び送風乾燥した。

[0075] < (e) 第三洗浄工程 >

続いて、(d) 第三洗浄工程を経た前記多結晶シリコン破砕塊の洗浄物を、フッ酸濃度が2質量%で、硝酸濃度が67質量%のフッ硝酸水溶液である第四洗浄用水溶液と接触させる第四洗浄工程に供した。即ち、多結晶シリコン破砕塊5kgを樹脂製のカゴに入れ、これを50質量%弗酸と70質量%硝酸を1:20の体積比で混合した第四洗浄用水溶液が収容された洗浄槽に浸漬した。浸漬は20℃の液温下、多結晶シリコン破砕塊のエッチング代が3μmに測定される時間で行われた。なお、第四洗浄工程でも洗浄槽には、エッチング代測定用の多結晶シリコン小片群も収容し、この洗浄でのエッチング代の測定を行った。

[0076] < 水洗工程 >

上記 (e) 第四洗浄工程後、洗浄槽より取り出した多結晶シリコン破砕塊は、前記 b) 第一洗浄工程後の水洗工程と同じく、水洗及び送風乾燥した。

[0077] 以上の洗浄方法を経て得た多結晶シリコン破砕塊について、その表面金属汚染量を測定した後、樹脂製袋に収納した。表面金属汚染量の測定結果を表1に示した。なお、表中の合計エッチング代には、第二洗浄工程および第四洗浄工程のエッチング代に加え、第一洗浄工程および第三洗浄工程において除去した酸化膜の厚みを含む。

[0078] 実施例 2

(d) 第三洗浄工程で排出された洗浄液（過酸化水素を3質量%、フッ酸を5質量%の濃度で含む第三洗浄用水溶液）を、前記（b）第一洗浄工程に再使用する以外は、前記実施例1と同様の方法により、多結晶シリコン破砕塊の洗浄を行った。得られた多結晶シリコン破砕塊について、表面金属汚染量を測定した結果を表1に併せて示した。

[0079] 実施例3

(b) 第一洗浄工程及び(d) 第三洗浄工程で使用する、過酸化水素を3質量%、フッ酸を5質量%の濃度で含む洗浄用水溶液を、夫々に、過酸化水素を5質量%、フッ酸を5質量%含む洗浄用水溶液に変更する以外は、前記実施例1と同様の方法により、多結晶シリコン破砕塊の洗浄を行った。得られた多結晶シリコン破砕塊について、表面金属汚染量を測定した結果を表1に併せて示した。

[0080] 実施例4

(c) 第二洗浄工程で使用する、フッ酸濃度が3質量%で、硝酸濃度が6質量%の第二洗浄用水溶液を、フッ酸濃度が5質量%で、硝酸濃度が6質量%の洗浄用水溶液に変更して、この洗浄工程での多結晶シリコン破砕塊のエッチング代が10 μm になるように変更する以外は、前記実施例1と同様の方法により、多結晶シリコン破砕塊の洗浄を行った。得られた多結晶シリコン破砕塊について、表面金属汚染量を測定した結果を表1に併せて示した。

[0081] 実施例5

(b) 第一洗浄工程における洗浄時間を、3分間から10分間に変更する以外は、前記実施例1と同様の方法により、多結晶シリコン破砕塊の洗浄を行った。得られた多結晶シリコン破砕塊について、表面金属汚染量を測定した結果を表1に併せて示した。

[0082] 比較例1

(b) 第一洗浄工程及び(d) 第三洗浄工程で使用する、過酸化水素を3質量%、フッ酸を5質量%の濃度で含む第一洗浄用水溶液を、夫々に、5質

量%フッ酸水溶液に変更する以外は、前記実施例 1 と同様の方法により、多結晶シリコン破砕塊の洗浄を行った。得られた多結晶シリコン破砕塊について、表面金属汚染量を測定した結果を表 1 に併せて示した。

[0083] 比較例 2

第一洗浄工程として、フッ酸濃度が 3 質量%で、硝酸濃度が 6.6 質量%のフッ硝酸水溶液を洗浄液として用いて、前記実施例 1 の (c) 第二洗浄工程と同じ操作をした。

次いで、第二洗浄工程として、過酸化水素を 2 質量%の濃度で含む、2 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液を洗浄液として用いて、前記実施例 1 の (b) 第一洗浄工程と同じ操作をした。

さらに、第三洗浄工程として、フッ酸濃度が 2 質量%で、硝酸濃度が 6.7 質量%のフッ硝酸水溶液を洗浄液として用いて上記第一洗浄工程と同じ操作をし、洗浄工程を終えた。

上記以外は、前記実施例 1 と同様の方法により、多結晶シリコン破砕塊の洗浄を行った。得られた多結晶シリコン破砕塊について、表面金属汚染量を測定した結果を表 1 に併せて示した。

[0084] 比較例 3

第一洗浄工程として、塩酸濃度が 8 質量%、過酸化水素濃度が 3 質量%、フッ酸濃度が 5 質量%の洗浄用水溶液を用いた以外は、実施例 1 の (b) 第一洗浄工程と同じ操作をした。

次いで、第二洗浄工程として、フッ酸濃度が 3 質量%で、硝酸濃度が 6.5 質量%の洗浄用水溶液を用いた以外は、実施例 1 の (c) 第二洗浄工程と同じ操作をした。

さらに、第三洗浄工程として、塩酸濃度が 8 質量%、過酸化水素濃度が 3 質量%の洗浄用水溶液を用いた以外は、実施例 1 の (d) 第三洗浄工程と同じ操作をした。

上記以外は、前記実施例 1 と同様の方法により、多結晶シリコン破砕塊の洗浄を行った。得られた多結晶シリコン破砕塊について、表面金属汚染量を

測定した結果を表1に併せて示した。

[0085] [表1]

工程	処理内容	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
第一洗浄	洗浄液組成	HF: 5% H ₂ O ₂ : 3%	HF: 5% H ₂ O ₂ : 3% 第3洗浄工程から循環	HF: 5% H ₂ O ₂ : 5%	HF: 5% H ₂ O ₂ : 3%	HF: 5% H ₂ O ₂ : 3%	HF: 5%	HF: 3% HNO ₃ : 66%	HF: 5% HCl: 8% H ₂ O ₂ : 3%
	洗浄時間	3min	3min	3min	3min	10min	3min	エッチング代: 9 μm	3min
水洗	超純水浸漬	3min	3min	3min	3min	3min	3min	3min	3min
第二洗浄	洗浄液組成	HF: 3% HNO ₃ : 66%	HF: 3% HNO ₃ : 66%	HF: 3% HNO ₃ : 66%	HF: 5% HNO ₃ : 63%	HF: 3% HNO ₃ : 66%	HF: 3% HNO ₃ : 66%	TMAH: 2% H ₂ O ₂ : 2%	HF: 3% HNO ₃ : 65%
	エッチング代	9 μm	9 μm	9 μm	10 μm	9 μm	9 μm	洗浄: 3min	9 μm
水洗	超純水浸漬	3min	3min	3min	3min	3min	3min	3min	3min
第三洗浄	洗浄液組成	HF: 5% H ₂ O ₂ : 3%	HF: 5% H ₂ O ₂ : 3%	HF: 5% H ₂ O ₂ : 3%	HF: 5% H ₂ O ₂ : 3%	HF: 5% H ₂ O ₂ : 3%	HF: 5%	HF: 2% HNO ₃ : 67%	HCl: 8% H ₂ O ₂ : 2%
	洗浄時間	3min	3min	3min	3min	3min		エッチング代: 3 μm	3min
水洗	超純水浸漬	3min	3min	3min	3min	3min	3min	3min	3min
第四洗浄	洗浄液組成	HF: 2% HNO ₃ : 67%	HF: 2% HNO ₃ : 67%	HF: 2% HNO ₃ : 67%	HF: 2% HNO ₃ : 67%	HF: 2% HNO ₃ : 67%	HF: 2%	無し	HF: 2% HNO ₃ : 67%
	エッチング代	3 μm	3 μm	3 μm	3 μm	3 μm	3 μm		3 μm
	合計エッチング代	12.5 μm	12.5 μm	12.5 μm	13.5 μm	12.5 μm	12.5 μm	12.5 μm	12.5 μm

[0086] [表2]

元素	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
表面金属 14元素合計	pptw	11.04	11.16	9.04	10.83	10.91	11.91	12.52	18.2
表面金属 FeZn合計	pptw	1.55	1.8	1.37	1.61	1.53	2.13	3.54	2.59
Na	pptw	0.99	1.03	1.16	1.04	1.44	1.1	1.05	2.97
Mg	pptw	1.13	1.13	0.87	0.75	0.62	0.89	0.75	0.74
Al	pptw	0.6	0.5	0.58	0.71	0.89	0.77	1.09	0.61
K	pptw	1.06	0.9	0.24	0.97	0.88	0.64	0.41	0.52
Ca	pptw	1.13	1.2	0.7	0.97	0.7	0.85	0.73	1.73
Cr	pptw	0.2	0.18	0.22	0.36	0.31	0.41	1.56	1.16
Fe	pptw	0.99	1.2	0.94	1.02	0.98	1.27	2.03	1.9
Ni	pptw	0.09	0.11	0.12	0.18	0.15	0.23	0.21	0.15
Co	pptw	1	1.03	0.87	0.9	0.58	0.87	0.68	0.46
Cu	pptw	0.11	0.18	0.06	0.2	0.14	0.89	0.27	0.28
Zn	pptw	0.56	0.6	0.43	0.59	0.55	0.86	1.51	0.69
W	pptw	1.11	1.24	0.93	0.7	1.33	1.25	0.78	4.32
Ti	pptw	1.08	0.9	1.13	1.34	1.48	1.02	0.78	1.78
Mo	pptw	0.99	0.96	0.79	1.1	1.06	0.86	0.69	0.89

請求の範囲

- [請求項1] 表面金属濃度が15.0ppwt以下であり、該表面金属濃度のうち、銅濃度が0.30ppwt以下である多結晶シリコン破砕塊であって、
- さらに、該表面金属濃度のうち、鉄、及び亜鉛の合計濃度が2.00ppwt以下であることを特徴とする多結晶シリコン破砕塊。
- [請求項2] 表面金属濃度のうち鉄濃度が1.25ppwt以下である、請求項1記載の多結晶シリコン破砕塊。
- [請求項3] 表面金属濃度のうち亜鉛濃度が0.75ppwt以下である、請求項1又は請求項2記載の多結晶シリコン破砕塊。
- [請求項4] さらに、表面金属濃度のうちニッケル濃度が0.30ppwt以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の多結晶シリコン破砕塊。
- [請求項5] 前記表面金属濃度がNa, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, W, TiおよびMoの合計濃度である、請求項1～4のいずれか一項に記載の多結晶シリコン破砕塊。
- [請求項6] (a) 多結晶シリコンロッドの破砕工程、
- (b) 得られた多結晶シリコンロッドの破砕塊を、過酸化水素およびフッ酸を含み、フッ酸以外の酸の含有量が3質量%以下である第一洗浄用水溶液と接触させる第一洗浄工程、
- (c) 第一洗浄工程を経た多結晶シリコン破砕塊の洗浄物を、フッ硝酸からなる第二洗浄用水溶液と接触させる第二洗浄工程、
- を含んでなる、請求項1記載の多結晶シリコン破砕塊の製造方法。
- [請求項7] さらに、追加して
- (d) 第二洗浄工程を経た多結晶シリコン破砕塊の洗浄物を、過酸化水素およびフッ酸を含み、フッ酸以外の酸の含有量が3質量%以下である第三洗浄用水溶液と接触させる第三洗浄工程、
- が行われてなる、請求項6記載の多結晶シリコン破砕塊の製造方法。

- [請求項8] （d）第三洗浄工程を行うに際して、該（d）第三洗浄工程で排出された第三洗浄用水溶液を、前記b）第一洗浄工程の第一洗浄用水溶液の一部または全部として再使用する、請求項7記載の多結晶シリコン破碎塊の製造方法。
- [請求項9] さらに、追加して
 （e）第三洗浄工程を経た多結晶シリコン破碎塊の洗浄物を、フッ硝酸からなる第四洗浄用水溶液と接触させる第四洗浄工程、
 が行われてなる、請求項7または請求項8記載の多結晶シリコン破碎塊の製造方法。
- [請求項10] （e）第四洗浄工程を行うに際して、該（e）第四洗浄工程で排出された第四洗浄用水溶液を、前記（c）第二洗浄工程の第二洗浄用水溶液の一部または全部として再使用する、請求項9記載の多結晶シリコン破碎塊の製造方法。