

明 細 書

発明の名称：

多結晶シリコン破砕物、多結晶シリコン破砕物の製造方法および多結晶シリコン塊破砕装置

技術分野

[0001] 本発明は、多結晶シリコン塊を破砕して得られる多結晶シリコン破砕物に関し、さらに詳しくは粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有量が低減され、また微小シリコンダストが少なく、表面金属汚染も低減された多結晶シリコン破砕物に関する。さらに、本発明は、上記の多結晶シリコン破砕物の製造に好適に用いられる多結晶シリコン塊破砕装置に関する。

背景技術

[0002] ポリシリコンとも呼ばれる多結晶シリコンを製造する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。

[0003] 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砕、選別され、次工程へと搬送される。具体的には多結晶シリコンロッドを、炭化タングステンなどの硬質金属から構成されるハンマーなどにより砕き原料多結晶シリコン塊を得る。その後、原料多結晶シリコン塊をさらに、硬質ポリマーや硬質金属などから構成される破砕装置により所望の粒子サイズに破砕し、次いで必要に応じ、同様の材質からなる分級装置により所望のサイズに分級し、所望の粒子サイズを有する多結晶シリコン破砕物を得る。

[0004] 得られる多結晶シリコン破砕物は、そのサイズに応じ、ダスト、粉、チッ

プ、ナゲット、チャンクなどと呼ばれるが、厳密な分類の基準はない。本明細書では、粒子サイズが $500\mu\text{m}$ 未満のものを「シリコンダスト」と呼び、粒子サイズ $500\sim 1000\mu\text{m}$ のものを「多結晶シリコン粉」と呼び、これらシリコンダスト、多結晶シリコン粉および所望サイズの高結晶シリコン破砕片等を含む、多結晶シリコン塊を破砕して得られた破砕片を「多結晶シリコン破砕物」と呼ぶ。

[0005] 多結晶シリコンロッドの破砕、選別時には、ロッドおよび破砕物が破砕装置や選別装置に接触し、これら装置からの汚染物が表面の表面酸化層に付着する。また、破砕装置内部の摩耗などにより金属微粉が発生し、破砕物の表面酸化層に付着し、汚染することもある。これらを表面金属汚染と呼ぶ。表面金属汚染は、破砕物の粒子サイズが小さくなるほど増大する傾向にあり、特に粒子サイズの小さなシリコンダストや多結晶シリコン粉に汚染物が付着し、表面金属汚染を増大する。

[0006] 表面金属汚染を低減するため、多結晶シリコンに酸処理などの湿式化学処理を施すことは広く行われている。このような湿式化学処理により、シリコンダストや多結晶シリコン粉の小粒径のものは除去され、また、多結晶シリコン粉の大きめの粒径のものや多結晶シリコン破砕物の表面汚染も除去されるため、多結晶シリコン破砕物に同伴するシリコンダスト量および表面金属汚染はppbwのオーダー以下まで低減できる。したがって、シリコン単結晶の育成原料として極めて高い純度が求められる場合には、湿式化学処理を施し、多結晶シリコン破砕物における不純物レベルを可能な限り低減している。例えば、特許文献1（特開平6-144822）には、粉碎により微細粒子化され、粒径が $1000\mu\text{m}$ 以下の上記多結晶シリコン粉程度になると、粉碎機の摩耗等により生じる金属微粉等の不純物の混入が激しくなり、半導体用途を考慮すると湿式化学処理を施すことが必要になることが明記されている（段落〔0009〕参照）。しかし、湿式化学処理にはコストがかかる。また、半導体用途の場合、上記 $1000\mu\text{m}$ 以下までに粒径が小さくなったシリコンダストや多結晶シリコン粉に対しては、上記湿式化学処理でも

高純度化は十分に達成できないことが示されている。

- [0007] 一方、太陽光パネルの製造などの用途に用いられる多結晶シリコンには、上記のような極めて高い純度は要求されない。このため、用途によっては、シリコンダスト量や表面金属汚染が許容値以下であれば、過度に純度を高めずに、コストの低減を優先する場合がある。
- [0008] 比較的低コストで、表面金属汚染を低減しうる方法として、特許文献2（特開2012-46412）には、破碎、分級後の多結晶シリコンに圧縮空気またはドライアイス吹き付け、シリコンダストを除去する方法が提案されている。
- [0009] しかし、多結晶シリコン破碎物に圧縮空気を吹き付けると、その風圧によってシリコンダストは除去されるものの、同時にシリコンダストより粒径の大きいシリコン破碎物が飛び跳ねたり、破碎物同士が衝突するため、新たなシリコンダストや多結晶シリコン粉が発生することがある。また、シリコンロッドの破碎時には、破碎物の破断面に酸化膜が形成される。この酸化膜にシリコンダストや多結晶シリコン粉が付着すると、係る表層の酸化膜と破碎物破断面の酸化膜とが一体化し、これらシリコンダストや多結晶シリコン粉の除去が困難になることが予想される。さらに、分級後に多結晶シリコンを積み重ねた状態で圧縮空気を吹き付けても、積み重なる破碎物の隙間に入り込んだシリコンダストや多結晶シリコン粉を十分に除去できない。
- [0010] さらに、特許文献2では、粒子サイズが $400\mu\text{m}$ 未満のシリコンダストを除去対象としている。粒子サイズが $500\mu\text{m}$ （ 0.5mm ）以上の破碎物については、製品として認識され、除去対象とはされていない。しかし、粒子サイズが $500\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度の、本発明で「多結晶シリコン粉」と呼ぶ粒子サイズの微粒でも、前記特許文献1に示されるように、金属不純物の混入は依然として激しい他、本発明者らが検討したところ、以下のような不具合が見い出された。
- [0011] 多結晶シリコン破碎物は単結晶シリコンインゴットを製造するために使用されることがある。単結晶インゴット製造に際しては、溶融容器への多結晶

シリコン破砕物の充填を円滑に行う必要がある。しかし、 $500\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度の多結晶シリコン粉が含まれると、多結晶シリコン破砕物の流動性が損なわれ、溶融容器への円滑な投入が妨げられる場合がある。また、インゴット製造のためには、多結晶シリコン破砕物を溶融容器中で溶融し、引き上げを行う（チョクラルスキー（CZ）法と呼ばれる）。しかし、 $500\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度の粉体は融解し難いことがあり、結晶生成の核となり、インゴットが多結晶化することがある。このため、単結晶インゴットを製造するためには、多結晶化したインゴットを再溶融し、再度引き上げを行う必要があり、生産性の低下を招く。

[0012] また、シリコン破砕物が積み重なった状態では、圧縮空気を吹き付けても、微細なシリコンダストは除去できるものの、 $500\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の多結晶シリコン粉を除去することは困難である。圧縮空気の圧力を過度に強力にすると、前述のようにシリコン破砕物が飛び跳ねたり、破砕物同士が衝突するため、新たなシリコンダストや多結晶シリコン粉が発生する。

[0013] 特許文献3（特開2009-78961）には、帯電した多結晶シリコンにダストが付着することを防止するために、多結晶シリコンにイオン化した清浄空気を吹き付け、静電気を除去する技術が開示されている。

[0014] また、多結晶シリコンロッドの破砕時に、装置から破砕物表面に金属が付着することを極力防止することが望ましく、その破砕装置において、多結晶シリコンロッドに対する外力負荷部材、具体的にはジョークラッシャーであれば、可動歯や固定歯の材質を、炭化タングステンなどの硬質金属で構成することが試みられており（例えば、特開2004-161595）、特許文献4（特許第4351666号）には、超硬質粉砕工具を備えた粉砕機により多結晶シリコンを粉砕し、分級するシリコン粉砕物の製造装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開平6-144822

特許文献2：特開 2 0 1 2 － 4 6 4 1 2

特許文献3：特開 2 0 0 9 － 7 8 9 6 1

特許文献4：特許第 4 3 5 1 6 6 6 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 上述のように特許文献 2 では、圧縮空気またはドライアイス吹き付け器を用いて、多結晶シリコンから粒子サイズ $400\mu\text{m}$ 未満のシリコンダストを除去する技術が開示されている。特許文献 1 では、粒子サイズが $500\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度の多結晶シリコン粉は製品とみなされ、除去の対象とはしていない。しかし、粒子サイズが $500\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度のシリコン微粒は、特に単結晶シリコンインゴット製造の際の操作性、生産性を損なう要因となる。一方、積み重なった多結晶シリコン破砕物の集合に対して、圧縮空気またはドライアイスの吹き付けを行っても、粒子サイズが $500\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度のシリコン微粒を効率的に除くことは困難であり、吹き付け量を過度に高めて実施すると、逆に新たなシリコンダストや多結晶シリコン粉を生成することもある。

[0017] したがって、本発明は粒子サイズが $500\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度の多結晶シリコン粉が除去され、特に単結晶シリコンインゴット製造の際の操作性、生産性の向上に寄与しうる多結晶シリコン破砕物を提供することを目的としている。

[0018] また、従来技術に係る多結晶シリコン塊破砕装置において、外力負荷部材の材質を、炭化タングステンのような硬質金属で構成しても、得られる多結晶シリコン破砕物の表面金属汚染を十分に低減することはできず、満足できるレベルまで表面金属汚染を低減できる多結晶シリコン塊破砕装置は実現できていなかった。

[0019] したがって、本発明は破砕時における金属の多結晶シリコン破砕物への付着を低減することができ、上記多結晶シリコン破砕物の製造方法及びその製造に好適な多結晶シリコン塊破砕装置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

- [0020] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討したところ、破碎装置内で破碎された多結晶シリコンが、自由落下する過程で、吸引することで $500\mu\text{m}$ ～ 1mm 程度の多結晶シリコン粉を効率的に除去しうることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0021] 上記目的を達成する本願発明は、下記の要旨を含む。
- すなわち、多結晶シリコン破碎物は、多結晶シリコン塊を破碎して得られる多結晶シリコン破碎物であって、
- 粒子サイズ $500\sim1000\mu\text{m}$ の多結晶シリコン粉の含有割合が $0.1\sim40\text{ppmw}$ である。
- [0022] また、たとえば、多結晶シリコン破碎物は、粒子サイズ $500\mu\text{m}$ 未満のシリコンダストの含有割合が $3\sim140\text{ppmw}$ であってもよい。
- [0023] また、たとえば、多結晶シリコン破碎物は、前記多結晶シリコン破碎物の 90 質量%以上が $2\sim90\text{mm}$ の粒子サイズを有してもよい。
- [0024] また、たとえば、多結晶シリコン破碎物は、前記多結晶シリコン破碎物の 90 重量%以上が $4\sim60\text{mm}$ の粒子サイズを有し、粒子サイズ $500\sim1000\mu\text{m}$ の多結晶シリコン粉の含有割合が $1\sim30\text{ppmw}$ であり、さらに、粒子サイズ $500\mu\text{m}$ 未満のシリコンダストの含有割合が $10\sim60\text{ppmw}$ であってもよい。
- [0025] また、たとえば、多結晶シリコン破碎物は、前記多結晶シリコン破碎物の 90 重量%以上が $2\sim40\text{mm}$ の粒子サイズを有し、粒子サイズ $500\sim1000\mu\text{m}$ の多結晶シリコン粉の含有割合が $2\sim40\text{ppmw}$ であり、さらに、粒子サイズ $500\mu\text{m}$ 未満のシリコンダストの含有割合が $20\sim140\text{ppmw}$ であってもよい。
- [0026] また、たとえば、多結晶シリコン破碎物は、前記多結晶シリコン破碎物の 90 重量%以上が $20\sim90\text{mm}$ の粒子サイズを有し、粒子サイズ $500\sim1000\mu\text{m}$ の多結晶シリコン粉の含有割合が $0.5\sim25\text{ppmw}$ であり、さらに、粒子サイズ $500\mu\text{m}$ 未満のシリコンダストの含有割合が $5\sim5$

0 p p m wであってもよい。

[0027] また、たとえば、多結晶シリコン破砕物は、金属による表面汚染が0.5～50 p p b wであってもよく、表面汚染の金属が、Na、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、CoおよびWからなる群を包含してもよい。

[0028] 本発明に係る多結晶シリコン塊破砕装置は、

原料投入口から投入された原料多結晶シリコン塊を、外力負荷部材の可動により機械的に破砕して、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉を含む多結晶シリコン破砕物を生成し、これを排出口から出す破砕部と、

前記破砕部の下方に続いており、前記排出口から出た前記多結晶シリコン破砕物を重力に従って落下移動させる落下移動部と、

前記落下移動部の下方に位置し、前記落下移動部を前記落下移動した後の前記多結晶シリコン破砕物を受けとめる受け部と、を有し、

前記落下移動部は、前記多結晶シリコン破砕物に同伴する前記多結晶シリコン粉の少なくとも一部を、前記落下移動の方向とは異なる方向に吸引して除去する吸引除去部を、有することを特徴とする。

[0029] また、たとえば、前記外力負荷部材は、可動する可動歯と、固定された固定歯とを有し、前記破砕部は、上方の前記原料投入口から投入された前記原料多結晶シリコン塊を、前記可動歯と前記固定歯との間に挟んで破砕し、これを下方の前記排出口から出す構造であってもよい。

[0030] また、たとえば、多結晶シリコン塊破砕装置は、前記外力負荷部材の可動に伴い摺動する摺動部から生じる摺動塵埃を吸引する摺動塵埃吸引部を有してもよい。

[0031] また、たとえば、本発明に係る多結晶シリコン破砕物の製造方法は、上記の多結晶シリコン塊破砕装置を用いてもよい。

[0032] また、たとえば、多結晶シリコン破砕物の製造方法は、前記受け部で受けとめられた前記多結晶シリコン破砕物に、エアーを吹き付けるエアブロー工程を有してもよい。

[0033] また、たとえば、本発明に係る多結晶シリコン破砕物は、上記の多結晶シリコン破砕物の製造方法により得られる。

[0034] また、本発明者らは、多結晶シリコン塊破砕装置により得られる多結晶シリコン破砕物の表面金属汚染の原因は、上記多結晶シリコン塊を破砕する外力負荷部材に由来するだけでなく、係る外力負荷部材の可動により摺動する摺動部からの摺動塵埃が飛散して前記破砕物表面に付着する量も相当な量であることを突き止めた。そして、この知見をもとに、多結晶シリコン塊破砕装置において、該摺動塵埃を吸引する摺動塵埃吸引部を設けることにより、得られる多結晶シリコン破砕物の表面金属汚染は一層に低減できることを見出した。

[0035] このような多結晶シリコン塊破砕装置は、原料多結晶シリコン塊に対して外力を加える外力負荷部材の可動により、原料多結晶シリコン塊を機械的に破砕して多結晶シリコン破砕物を生成する多結晶シリコン塊破砕装置において、
前記外力負荷部材の可動により摺動する摺動部を有しており、前記摺動部から生じる摺動塵埃を吸引する摺動塵埃吸引部を有することを特徴とする。

発明の効果

[0036] 本発明によれば、多結晶シリコンロッドの粗破砕物である原料多結晶シリコン塊を破砕し、多結晶シリコン破砕物を得る際に、破砕された多結晶シリコン破砕物が破砕装置内を自由落下する間に、その落下方向とは異なる方向に吸引するため、微細なシリコンダストだけでなく、比較的粒子サイズの大きい多結晶シリコン粉までを効率的に除去できる。これは、多結晶シリコン破砕物が積み重なり、比較的大きい破砕物の間隙に多結晶シリコン粉やシリコンダストが入り込む前の状態であって、破砕物が落下空間に拡散し、上記多結晶シリコン粉やシリコンダストもほとんどが破砕物に散在する状態で吸引するため、上記多結晶シリコン粉も効率的に除去できるものであると考えられる。さらに、吸引時において、多結晶シリコン破砕物は破砕直後であり、破断面に酸化膜は形成されておらず、該表層の酸化膜に多結晶シリコン

粉やシリコンダストが一体化して付着することがないことも影響しているのではないかと考えられる。

[0037] 得られる多結晶シリコン破砕物は、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有量が大幅に低下するため、特に単結晶シリコンインゴットを製造する際の操作性、生産性の向上に寄与しうる。

[0038] また、破砕装置内部の摺動部から生じる摺動塵埃を吸引する摺動塵埃吸引部を有する実施形態を用いて原料多結晶シリコン塊を破砕した場合には、摺動部から生じる摺動塵埃は効率よく吸引除去される。従って、装置内を飛散する摺動塵埃量が低減でき、製造される多結晶シリコン破砕物表面への付着を大きく抑制できる。この結果、表面金属汚染が高度に低減された多結晶シリコン破砕物を効率的に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る多結晶シリコン塊破砕装置の概略斜視図である。

[図2]図2は、図1に示す多結晶シリコン塊破砕装置の断面構造を表す概念図である。

発明を実施するための形態

[0040] 以下、本発明についてさらに具体的に説明する。

本発明に係る多結晶シリコン破砕物は、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉を含有する。多結晶シリコン破砕物は、原料多結晶シリコン塊を所望の粒子サイズに破砕して得られる。原料多結晶シリコン塊は、如何なる方法により得たものであっても良いが、一般的にはシーメンス法により得られる多結晶シリコンロッドを、炭化タングステンなどの硬質金属から構成されるハンマーなどにより碎いて得られる。原料多結晶シリコン塊を、後述のような多結晶シリコン塊破砕装置により破砕することで多結晶シリコン破砕物が得られ、破砕時にはシリコンダストの他、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉が生成する。

[0041] 本発明の多結晶シリコン破砕物は、粒子サイズ500～1000 μ mの多

結晶シリコン粉の割合が0.1～40ppmw、好ましくは3～35ppmwにまで低減されている。

[0042] 本明細書において、多結晶シリコン粉の粒子サイズとは、1000 μ mのメッシュフィルターを通過し、500 μ mのメッシュフィルター上に捕集される粉状態を意味し、その含有量は、500 μ mのメッシュフィルターから回収された微粉の質量から算出される。具体的には後述の実施例で説明した方法により測定される。

[0043] また、本明細書においてppmwとは、重量基準での百万分率を意味し、ppbwは重量基準での十億分率を意味する。

[0044] 本発明の多結晶シリコン破砕物は、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉量が低減されているため、特に単結晶シリコンインゴット製造の際の操作性、生産性の向上に寄与しうる。粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉量を0.1ppmw未満とすることは高コストの湿式化学処理以外の手段では困難であり、またシリコンインゴット製造の際の操作性、生産性のさらなる向上も期待できず、経済的意義も低い。粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉量が40ppmwを超えると、その流動性が損なわれ、さらに、これを用いて得られる単結晶シリコンインゴットが多結晶化することがある。

[0045] 多結晶シリコン破砕物は、制御された粒度分布を有することが好ましい。多結晶シリコン破砕物は、シリコン単結晶の育成原料等として好ましく用いられ、溶融容器に充填され、融解、引き上げ等が行われる。制御された粒度分布を有する多結晶シリコン破砕物は、溶融容器への充填時に、流動性が一定し、安定した供給が可能になる。

[0046] 多結晶シリコン破砕物は、そのサイズに応じ、ダスト、粉、チップ、ナゲット、チャンクなどと呼ばれるが、厳密な分類の基準はない。本発明の多結晶シリコン破砕物は、一般にはチップ、チャンクと呼ばれるが、ナゲットも含む。

[0047] 多結晶シリコン破砕物は、溶融容器への供給装置に適した粒子サイズを有

することが好ましく、供給装置の仕様等により適宜に設定される。また多結晶シリコン破砕物は、その用途に応じた粒子サイズを有することが好ましい。多結晶シリコン破砕物は、破砕後に、所望の粒子サイズ、粒度分布を有するように選別、分級してもよい。ただし、分級後のシリコン破砕物にも、微量の多結晶シリコン粉が含まれる。

[0048] 多結晶シリコン破砕物の粒度分布は特に制限される物ではなく、通常、2～120mmの広い範囲から採択される。本明細書で開示した粒度分布の範囲は、範囲自体を開示するだけでなく、範囲の境界も含めて、その範囲に包含されるいかなる範囲をも開示するものである。例えば、2～40mmの範囲の開示には、2～40mmの範囲だけでなく、3mmも4mmも5mmも6mmも7mmも34mmも35mmもその他この範囲の中に含まれる他の数値も含まれる。また、例えば、2～40mmの範囲の開示には、2～5mm、2～35mmも、その他その範囲の中に含まれる他の部分範囲と同様に含まれるし、また、ここで開示した範囲と等価な範囲も同様に含まれる。

なお、本明細書において、多結晶シリコン破砕物の粒子サイズとは、破砕物の長径を意味し、その粒度分布は、ノギスなどの計測器具により5kg分の破砕物を測定することにより求められる。

[0049] さらに、本発明の多結晶シリコン破砕物は、前記粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有割合が少ないだけでなく、粒子サイズ500 μ m未満のシリコンダストの含有割合も少ない物が好ましく、その含有割合が3～140ppmwであるのが特に好ましい。シリコンダストの含有割合が少ないことにより、表面金属汚染が低減し易くなり好ましい。また、シリコンダストを上記下限値以下に減少させることは純度と経済性のバランスの観点から効率的でない。

[0050] なお、本明細書において、シリコンダストの粒子サイズとは、500 μ mのメッシュフィルターを通過する微小粒径の粉状態を意味し、その含有量は1 μ mメッシュの濾紙にて捕集した微粉の捕集前後の濾紙質量差より測定される。具体的には後述の実施例で説明した方法により測定される。

- [0051] 本発明の好ましい多結晶シリコン破砕物は、その90重量%以上が2～90mmの粒子サイズを有し、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有割合が0.1～40ppmw、特に好ましくは3～35ppmwであり、さらに、粒子サイズ500 μ m未満のシリコンダストの含有割合が3～140ppmw、特に好ましくは10～120ppmwである。上記の粒度分布を有することで、多結晶シリコンの流動性が一定し、溶融容器への安定した供給が可能になる。
- [0052] 本発明の他の好ましい多結晶シリコン破砕物は、その90重量%以上が4～60mmの粒子サイズを有し、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有割合が1～30ppmw、特に好ましくは5～25ppmwであり、さらに、粒子サイズ500 μ m未満のシリコンダストの含有割合が10～60ppmw、特に好ましくは15～50ppmwであることが好ましい。
- [0053] 本発明の他の好ましい多結晶シリコン破砕物は、その90重量%以上が2～40mmの粒子サイズを有し、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有割合が2～40ppmw、特に好ましくは5～35ppmwであり、さらに、粒子サイズ500 μ m未満のシリコンダストの含有割合が20～140ppmw、特に好ましくは30～120ppmwであることが好ましい。
- [0054] 本発明の他の好ましい多結晶シリコン破砕物は、その90重量%以上が20～90mmの粒子サイズを有し、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有割合が0.5～25ppmw、特に好ましくは3～20ppmwであり、さらに、粒子サイズ500 μ m未満のシリコンダストの含有割合が5～50ppmw、特に好ましくは10～40ppmwであることが好ましい。
- [0055] また、本発明の好ましい多結晶シリコン破砕物は、表面酸化層の金属汚染が低減されている。すなわち、金属による表面汚染が、0.5～50ppbw、さらに好ましくは2～40ppbwである。上述したように、多結晶シ

リコンから多結晶シリコン粉、さらにはシリコンダストを除去することで、表面金属汚染も低減される。特に、粒子サイズ $500\mu\text{m}$ 未満のシリコンダストには装置由来の金属が付着しやすいため、これを低減することで、表面金属汚染も大きく低減される。しかし、湿式化学処理を施して低減できる程に低い値とすることは通常困難である。太陽光パネルの製造など、多結晶シリコンの用途によっては、表面金属汚染が許容量以下であれば、過度に純度を高めずに、コストの低下を優先する場合がある。このため、表面金属汚染の下限値は、前記範囲であれば、こうした用途に有用に使用できる。

[0056] 本発明の多結晶シリコンの表面汚染の金属は、好ましくはNa、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、CoおよびWからなる群を包含する。表面金属汚染は後述する実施例に記載の方法によって測定する。

[0057] また、シーメンス法による多結晶シリコンでは、ホウ素、燐、炭素及び全ての金属のバルク不純物は、極めて低い濃度に抑制される。ここでバルク不純物は、表面金属汚染とは異なり、ロッドやシリコン塊、シリコン破碎物の内部に、製造条件に依存して不可避免的に含まれる不純物を意味し、表面金属汚染物質とは異なる。ただし、所定の金属に関するバルク不純物の濃度が、表面金属汚染物質に比べて十分に低い場合や、同じ多結晶シリコンロッドからシリコン破碎物を得たような場合は、バルク不純物の存在を、許容される誤差の範囲内とみなしてもよい。また、摺動部で使用されている金属元素に着目したり、多結晶シリコン破碎物の粒子サイズを変更することにより（粒子サイズが小さい方が、表面金属汚染の影響が大きくなる傾向がある）、摺動塵埃吸引部42、44、46による表面金属汚染の変化を分析することができる。

[0058] ここで、多結晶シリコン破碎物の金属による表面汚染は、破碎物の90重量%以上が $2\sim 90\text{mm}$ の粒子サイズを有する場合は、前記 $0.5\sim 50\text{ppbw}$ 、特に好適には $2\sim 40\text{ppbw}$ であるのが好ましい。また、破碎物の90重量%以上が $4\sim 60\text{mm}$ の粒子サイズを有する場合は、 $2\sim 30\text{ppbw}$ 、特に好適には $3\sim 15\text{ppbw}$ であるのが好ましい。また、破碎物

の90重量%以上が2～40mmの粒子サイズを有する場合は、10～50ppbw、特に好適には15～30ppbwであるのが好ましい。また、破砕物の90重量%以上が20～90mmの粒子サイズを有する場合は、1～10ppbw、特に好適には2～8ppbwであるのが好ましい。

[0059] 本発明の多結晶シリコン破砕物は、必要に応じ、粒子サイズに基づいて選別してもよく、また選別機や分級装置を用いて所望の粒子サイズ、粒度分布を達成してもよい。さらに、多結晶シリコン破砕物には、任意的な処理として、磁力やエアブローを用いた不純物除去処理を施してもよい。

[0060] 他方、酸を用いた湿式化学洗浄を施すことなく、前記多結晶シリコン粉の含有量や、さらには好適とするシリコンダストの含有量を達成しているのが、コスト的な面から好ましい。湿式化学洗浄を施さない場合、多結晶シリコン破砕物の表面金属汚染は前記下限値程度を超えて低減させ難くなるが、太陽光パネルの製造などの用途には良好に使用できる。

[0061] 本発明の多結晶シリコン破砕物を得る方法は、特に限定はされないが、以下に説明するような多結晶シリコン塊破砕装置を用いる方法により実施するのが好ましい。すなわち、原料投入口から投入された原料多結晶シリコン塊を、外力負荷部材の可動により機械的に破砕して、粒子サイズ500～1000μmの多結晶シリコン粉を含む多結晶シリコン破砕物を生成し、これを排出口から出す破砕部と、

前記破砕部の下方に続いており、前記排出口から出た前記多結晶シリコン破砕物を重力に従って落下移動させる落下移動部と、

前記落下移動部の下方に位置し、前記落下移動部を落下移動した後の前記多結晶シリコン破砕物を受けとめる受け部と、を有し、

前記落下移動部は、前記多結晶シリコン破砕物に含まれる前記多結晶シリコン粉の少なくとも一部を、前記落下移動方向とは異なる方向に吸引して除去する吸引除去部を、有することを特徴とする多結晶シリコン塊破砕装置を用いる方法である。

[0062] この多結晶シリコン塊破砕装置において、上記破砕部は、上方の投入口か

ら投入された原料多結晶シリコン塊を、可動する可動歯と固定された固定歯とを有する前記外力負荷部材により、前記可動歯と前記固定歯の間に挟んで破碎して、生成した破碎物を下方の排出口から出す構造をした、所謂、ジョークラッシャーと呼ばれる破碎装置の破碎部構造であるのが、破碎の効率性が高く好ましい。この他、多結晶シリコン塊破碎装置の破碎部は、原料多結晶シリコン塊を、前記外力負荷部材である、互いに逆方向に回転する２本のロール間を通して破壊する構造である、所謂、ロールクラッシャーと呼ばれる破碎装置の破碎部構造や、さらに、原料多結晶シリコン塊を、前記外力負荷部材である、揺動するハンマーの頭部で打撃して破壊する構造である、所謂、ハンマークラッシャーと呼ばれる破碎装置の破碎部構造等であっても良い。

[0063] なお、こうした多結晶シリコン塊破碎装置では、可動歯、ロール、ハンマー等の外力負荷部材を動かすための可動軸や可動軸を支える軸受け等で摺動が生じ、ここから摺動塵埃が飛散して多結晶シリコン破碎物表面の金属汚染の原因になることが考えられる。しかしながら、従来、可動軸や軸受け等を含む摺動部で発生する摺動塵埃が、得られる多結晶シリコン破碎物表面の金属汚染に対して、どの程度寄与しているのかを分析した事例はなく、対応もなされていなかった。そこで、実施形態に示す多結晶シリコン塊破碎装置において、その摺動部に、摺動塵埃を吸引する摺動塵埃吸引部を設けることにより、表面金属汚染に対する対応を実施した。

[0064] 以下、本発明の多結晶シリコン破碎物を得るのに使用される多結晶シリコン塊破碎装置について、上記破碎部が、前記ジョークラッシャーの破碎部構造である場合を例に説明する。図１は、こうした構造のジョークラッシャー１０の外観図であり、図２は、ジョークラッシャー１０の内部構造を示す模式断面図である。図２に示すように、ジョークラッシャー１０は、原料多結晶シリコン塊８３を破碎する破碎部３０と、破碎部３０で製造された多結晶シリコン破碎物９３が落下移動する落下移動部３２と、落下移動部３２を落下移動した後の多結晶シリコン破碎物８５を受けとめる受け部３４とを有す

る。

[0065] 破碎部 30 では、破碎部 30 上方の投入口 30 a から破碎部 30 に投入された原料多結晶シリコン塊 83 を、可動する可動歯 24 と固定された固定歯 14 との間に挟んで破碎して、落下移動部 32 を通過する前の多結晶シリコン破碎物 93 を生成する。この多結晶シリコン破碎物 93 には、多結晶シリコン粉 91 a とシリコンダスト 91 b が、後述する多結晶シリコン破碎物 85 より多く含有されている。ここで、原料多結晶シリコン塊 83 は、シーメンス法等で製造された多結晶シリコンロッドを、硬質金属のハンマー等を用いてジョークラッシャー 10 に投入可能な大きさまで粗割りして製造すれば良い。

[0066] 固定歯 14 は、フロントフレーム 12 に固定されている。これに対して、可動歯 24 は、ジョークラッシャー 10 中央部に設けられたスイングジョー 22 に固定されている。可動歯 24 が固定されたスイングジョー 22 の上部は、偏心軸 20 に取り付けられており、スイングジョー 22 及びこれに固定された可動歯 24 は、偏心軸 20 の偏心回転に併せて揺動する。偏心軸 20 の両側（図 2 の紙面奥行き方向の両側）は、偏心していない回転軸（不図示）を介して駆動用プーリ 60 に接続されている。駆動用プーリ 60 は、不図示の駆動用電動モータからの駆動力を受けて回転する。揺動するスイングジョー 22 及び可動歯 24 は両側から軸受けにて支持する。

[0067] スイングジョー 22 の下部先端部には、トグルプレート 50 及びテンションロッド 54 が接続されている。トグルプレート 50 は、スイングジョー 22 の先端下部とリアフレームに固定されたプレート受け 52 とを、相対移動可能に接続している。テンションロッド 54 には、スイングジョー 22 の下部先端部を、固定歯 14 に対して遠ざかる方向に付勢するテンションスプリング 56 が取り付けられている。

[0068] 破碎部 30 で生成された多結晶シリコン破碎物 93 は、破碎部 30 下方の排出口 30 b から排出される。落下移動部 32 は、排出口 30 b の下方に続いており、排出口 30 b から出た多結晶シリコン破碎物 93 は、落下移動部

32内を、重力に従って落下移動する。本実施形態では、落下移動部32は、排出口30bを覆う排出口カバー28で構成される。落下移動部32は、多結晶シリコン破砕物93の落下移動経路の途中に位置する吸引除去部40を有する。吸引除去部40の吸引方向は、多結晶シリコン破砕物93の落下移動方向とは異なる方向である。吸引除去部40の吸引方向は特に限定されないが、図2に示すように、落下方向が略鉛直方向であって、吸引除去部40の吸引方向が、矢印92で示すように略水平方向であることが好ましい。

[0069] 吸引除去部40は、多結晶シリコン破砕物93に含まれる多結晶シリコン粉91aおよびシリコンダスト91bの少なくとも一部を、残りの多結晶シリコン破砕物93の落下方向とは異なる方向に吸引して除去する。これにより、多結晶シリコン破砕物93に含まれる多結晶シリコン粉91aおよびシリコンダスト91bが減少し、多結晶シリコン破砕物93に含まれる微細な粒子および不純物の量を低減できる。さらに、重要な点は、この吸引除去部40からの吸引により、シリコンダスト91bだけでなく、多結晶シリコン破砕物93が落下し積み重なった後では除去し難い多結晶シリコン粉91aも高度に除去できることである。特に、破砕直後に落下中の多結晶シリコン破砕物93においては、多結晶シリコン破砕物93の表面酸化膜がほとんど形成されていないため、他の多結晶シリコン破砕物93とシリコンダスト91bや多結晶シリコン粉91aとが結合していないか、又は他の多結晶シリコン破砕物93とこれらとの結合力は非常に小さいと考えられ、これによりその除去性が高まるものと推定される。そのため、吸引除去部40は、破砕直後に落下中の多結晶シリコン破砕物93を吸引することにより、シリコンダスト91bはもちろん、多結晶シリコン粉91aも効果的に除去し、落下移動部32を通過した後の多結晶シリコン破砕物85に含まれる不純物量を低減できる。

[0070] 上記吸引除去部40からの吸引効果を良好に発揮させるためには、落下移動部32を落下する多結晶シリコン破砕物93の落下密度が適度であり、さらに、この落下密度で落下する多結晶シリコン破砕物93にかかる吸引力が

十分な強さであることが求められる。この観点から、落下移動部 32 に対する、多結晶シリコン破砕物 93 の供給量は、落下移動部 32 の単位断面積 (cm^2) 当たり $20 \sim 160 \text{ g/分}$ であるのが好ましく、 $30 \sim 130 \text{ g/分}$ であるのがより好ましい。さらに、吸引除去部 40 の口径は、その断面積が落下移動部 32 における該吸引除去部 40 が設けられた部分の断面積の $2 \sim 40\%$ であるのが好ましく、 $3 \sim 30\%$ であるのがより好ましく、この口径の吸引除去部 40 から $1 \sim 20 \text{ m}^3/\text{分}$ 、より好適には、 $2 \sim 15 \text{ m}^3/\text{分}$ の吸引量で吸気するのが好ましい。

[0071] また、落下移動部 32 は、 $20 \sim 80 \text{ cm}$ の長さ、より好適には $30 \sim 70 \text{ cm}$ の長さで設けるのが好ましい。なお、吸引除去部 40 は、落下移動部 32 の周方向および長さ方向に 2 箇所以上に設けても良い。

[0072] 吸引除去部 40 は、吸引力を発生又は伝達し、多結晶シリコン粉 91a を吸引可能なものであれば特に限定されず、例えば不図示の負圧形成ポンプに接続された吸引管等を、吸引除去部 40 として採用できる。

[0073] 落下移動部 32 を落下移動した後の多結晶シリコン破砕物 85 は、落下移動部 32 の下方に位置する受け部 34 によって受けとめられる。受け部 34 は、図 2 に示すように、多結晶シリコン破砕物 85 を搬送可能なベルトコンベアで構成されていても良いが、多結晶シリコン破砕物 85 を収納する収納箱等であっても構わない。

[0074] 以上により、粒子サイズ $500 \sim 1000 \mu\text{m}$ の多結晶シリコン粉の含有割合が $0.1 \sim 40 \text{ ppmw}$ である、本発明の多結晶シリコン破砕物 85 が製造できる。後述するように、受け部 34 に受けとめられた多結晶シリコン破砕物 85 は、分級工程等に搬送される。

[0075] また、図 1 及び図 2 に示すように、ジョークラッシャー 10 は、可動歯 24 の可動に伴い摺動する摺動部から生じる摺動塵埃を吸引する摺動塵埃吸引部 42、44、46 を有するのが好ましい。摺動塵埃吸引部の具体的構成は、摺動塵埃を吸引するものであれば特に限定されないが、例えば、摺動部を覆うカバー等に接続されており、摺動塵埃を吸引する吸引管を有する。ジョ

ークラッシャー 10 において、摺動塵埃吸引部 42 は、中央カバー 26 に接続された吸引管によって構成されている。中央カバー 26 は、ジョークラッシャー 10 の中央上部に設けられており、スイングジョー 22、偏心軸 20 及び回転軸等を覆っており、摺動塵埃吸引部 42 は、スイングジョー 22、偏心軸 20 及び回転軸から発生する摺動塵埃を吸引する。

[0076] 摺動塵埃吸引部 44 は、駆動用プーリ 60 を覆うサイドカバー 62 に接続された吸引管によって構成されており、駆動用プーリ 60 から発生する摺動塵埃を吸引する。また、摺動塵埃吸引部 46 は、トグルプレート 50 及びテンションロッド 54 等を覆うリアカバー 58 に接続された吸引管によって構成されており、トグルプレート 50 及びテンションロッド 54、又はこれらとスイングジョー 22 及びリアフレーム等の接続部分から発生する摺動塵埃を吸引する。

[0077] このような摺動塵埃吸引部 42、44、46 を備えるジョークラッシャー 10 は、生成される多結晶シリコン破砕物 85 に含まれる不純物量を低減することが可能であり、特に摺動塵埃に含まれる金属による多結晶シリコン破砕物 93、85 の表面汚染を効果的に防止できる。また、吸引除去部 40 がジョークラッシャー 10 内部で発生した摺動塵埃を吸引することにより、摺動塵埃と多結晶シリコン破砕物 93、85 との接触機会が増加する問題を防止できる。

摺動塵埃吸引部 42、44、46 からの摺動塵埃の吸引効果を十分に高めるためには、摺動塵埃吸引部 42 については、口径が、中央カバー 26 の内容量に対して、 $0.5 \sim 10 \text{ mm/L}$ が好ましく、 $1.5 \sim 8 \text{ mm/L}$ がより好ましく、この口径の摺動塵埃吸引部 42 から $1 \sim 15 \text{ m}^3/\text{分}$ 、より好適には、 $1 \sim 10 \text{ m}^3/\text{分}$ の吸引量で吸気するのが好ましい。また、摺動塵埃吸引部 44 の口径については、駆動用プーリ 60 を覆うサイドカバー 62 の内容量に対して、 $0.1 \sim 1.5 \text{ mm/L}$ が好ましく、 $0.3 \sim 1.3 \text{ mm/L}$ がより好ましく、この口径の摺動塵埃吸引部 44 から $0.5 \sim 5 \text{ m}^3/\text{分}$ 、より好適には、 $1 \sim 3 \text{ m}^3/\text{分}$ の吸引量で吸気するのが好ましい。また、摺動

塵埃吸引部46の口径については、トグルプレート50及びテンションロッド54等を覆うリアカバー58の容量に対して、0.2～5mm/Lが好ましく、0.5～4mm/Lがより好ましく、この口径の摺動塵埃吸引部46から1～20m³/分、より好適には、2～15m³/分の吸引量で吸気するのが好ましい。吸引量を上記下限値以下に減少させることは、十分な吸引効果が得られず、好ましくない。また、上記上限値以上に増加させることは、表面金属汚染と経済性のバランスの観点から効率的でない。

[0078] なお、摺動吸引部による吸引の対象となる摺動部の態様は特に限定されず、軸と軸受けによって構成される摺動部や、直線又は円弧状の往復運動を行う部材とこれを支持する部材によって構成される摺動部などが例示される。また、摺動吸引部による吸引の対象となる摺動部は、可動部材と静止部材の組み合わせによるものであっても、2つの可動部材で構成されるものであってもよい。

[0079] さらに、ジョークラッシャー10は、投入口30aを覆う投入口カバー16に接続された吸引管によって構成されており、破碎部30での破碎時に舞い上がる粉塵等を吸引する投入口吸引部48を有している。投入口吸引部48の吸引量は、好ましくは0.5～5m³/分であり、より好ましくは1～3m³/分である。なお、上述した吸引除去部40、摺動塵埃吸引部42、44、46及び投入口吸引部48の一部又は全部は、共通の負圧形成ポンプに接続されていてもよく、異なる負圧形成ポンプに接続されていてもよい。

[0080] 斯様にして得られる多結晶シリコン破碎物は、表面の金属汚染が低減されており好ましい。すなわち、実施形態に示すような摺動塵埃吸引部42、44、46を設けることにより、得られる多結晶シリコン破碎物の金属による表面汚染を0.5～50ppbw程度まで低減させることが可能である。

[0081] 本実施形態に係る摺動塵埃吸引部は、外力負荷部材（本実施形態では固定歯14、可動歯24）の材質を硬質金属とするなどの他の表面金属汚染の防止手段と組合せることで、得られる多結晶シリコン破碎物の表面金属汚染をさらに低減することが可能である。他の表面金属汚染の防止手段と組合せた

態様においても、摺動塵埃吸引部を有する多結晶シリコン塊破碎装置によって得られた多結晶シリコン破碎物の表面汚染は、好ましくは0.5～50ppbwであり、より好ましくは2～40ppbwである。

[0082] また、多結晶シリコン破碎物の表面金属汚染は、多結晶シリコン塊破碎装置で得られた破碎物に対して、酸による湿式化学処理を施すことにより、さらに低減させることが可能であり、例えば要求される不純物濃度の値が極めて小さい場合は、得られた破碎物に対してさらに湿式化学処理を施す。その場合も、湿式化学処理を施す前の破碎物を、本発明の多結晶シリコン塊破碎装置を用いて準備することにより、湿式化学処理の程度を減らすことができ好ましい。

[0083] また、多結晶シリコン破碎物には、例えば、太陽光パネルの製造原料などのように、過度な純度は求められず、コストが重視される用途もある。そのような用途に用いる多結晶シリコン破碎物を準備する場合、本発明の多結晶シリコン塊破碎装置によれば、たとえ湿式化学処理を施さなくても、得られる多結晶シリコン破碎物における表面金属汚染の値を、許容値以下とすることができ。すなわち、本発明の多結晶シリコン塊破碎装置により得られた多結晶シリコン破碎物は、上記湿式化学処理を施さなくても、こうした用途に対して有用に使用できるため、コストの低下や、製造に伴う環境負荷の低減を実現することができる。

[0084] 上記ジョークラッシャー10に供給する原料多結晶シリコン塊83は、シーメンス法等で製造された多結晶シリコンロッドを、硬質金属のハンマー等を用いてジョークラッシャー10に投入可能な大きさまで粗割りして製造すれば良い。その大きさはジョークラッシャー10に投入可能なサイズまで粗割りを行えばよく、特に限定されないが、長径が10～30cm程度、より好適には、15～25cm程度であるのが好ましい。

[0085] 前記の如くに本発明の多結晶シリコン塊破碎装置により製造された多結晶シリコン破碎物は、次いで、分級工程、エアブロー工程としての清浄化工程等に送られ処理されるのが好ましい。これら次工程への多結晶シリコン破碎

物の搬送は、搬送用ベルトコンベヤ等により行われる。分級工程では、多結晶シリコン破砕物は、所望の粒子サイズに分級される。分級工程で用いられる分級装置は、特に限定されないが、例えば振動篩別機やローラー式分級機等が用いられる。

[0086] 所望の粒子サイズに分級された多結晶シリコン破砕物は、搬送用ベルトコンベヤへの載置や搬送、さらには分級工程での各種分級機への投入、分級処理を受ける過程で、破砕物同士が衝突し合い、粒径の大きめの多結晶シリコン粉が生じるほどではないが、微細なシリコンダストについては若干量が再び生成する。従って、このシリコンダストの清浄化（除去）処理するのが好ましい。この清浄化工程では、多結晶シリコン破砕物にエアブローして含有されるシリコンダストを吹き飛ばすのが好ましい。具体的には、多結晶シリコン破砕物をベルトコンベアで搬送しつつ、上方若しくはベルトコンベアが網目状である場合は下方に設けた吹飛用気流噴射器を用いて、ベルトコンベア上の多結晶シリコン破砕物にエアーを吹き付けることにより、多結晶シリコン破砕物に含有されるシリコンダストを除去し、清浄化を行う。なお、こうしてベルトコンベア上に密集または積み重なった多結晶シリコン破砕物に対するエアブローでは、各破砕物に付着して含有される、粒径の大きめの多結晶シリコン粉を効果的に除去することが困難であることは前述のとおりである。

[0087] エアブロー処理において、吹飛用気流噴射器から噴射される気流は、噴射口単位面積（ mm^2 ）当たりの8～82 L／分の噴出量であるのが好ましく、16～60 L／分であるのがより好ましい。噴射される気流の温度は、20～25℃であるのが一般的である。多結晶シリコン破砕物を載置するベルトコンベアの走行速度は、1～15 m／分であるのが好ましく、2～9 m／分であるのがより好ましい。

実施例

[0088] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

[0089] (実施例 1)

シーメンス法により得たシリコンロッドを炭化タングステン製のハンマーにより砕いて、原料多結晶シリコン塊を得た。

図示する多結晶シリコン塊破碎装置としてのジョークラッシャー 10 の投入口に原料多結晶シリコン塊を投入し、多結晶シリコン破碎物の 90 質量%以上が 4 ~ 60 mm の粒子サイズとなるように破碎した。図示した構成の装置において、吸引の有無及び吸引箇所の変遷により、下記の 4 態様での試験を行った。

[0090] A : 吸引なし (比較例)

B : 落下移動部の吸引のみ行った。

C : 落下移動部およびトグルプレート周りの摺動部の吸引を行った。

D : 落下移動部、トグルプレート周りおよび偏心回転軸周りの摺動部、およびプーリーカバー部の吸引を行った。

なお、多結晶シリコン塊破碎装置 10 は、可動歯 24 と固定歯 14 の材質は炭化タングステンであり、落下移動部 32 は、50 cm の長さであった。多結晶シリコン塊破碎装置 10 の運転に際して、落下移動部 32 に対する、多結晶シリコン破碎物 93 の供給量は落下移動部 32 の単位断面積 (cm^2) 当たり 80 g / 分であった。また、吸引除去部 40 の口径は、その断面積が落下移動部 32 における該吸引除去部 40 が設けられた部分の断面積の 15 % であり、吸引除去部 40 から 5 m^3 / 分の吸引量で吸気して破碎を実施した。

他方、摺動塵埃吸引部 42 については 3 m^3 / 分の吸引量で吸気し、摺動塵埃吸引部 44 については 2 m^3 / 分の吸引量で吸気し、摺動塵埃吸引部 46 については 5 m^3 / 分の吸引量で吸気した。投入口吸引部 48 については 1 m^3 / 分の吸引量で吸気した。

[0091] 得られた多結晶シリコン破碎物について、粒子サイズ 500 ~ 1000 μm の多結晶シリコン粉の含有量、および 500 μm 未満のシリコンダスト量を測定した。また、表面金属汚染について、Na、Cr、Fe、Ni、Cu

、Zn、CoおよびWの含有量を測定した。結果を表1に示す。

なお、多結晶シリコン粉の量、シリコンダスト量、および表面金属汚染は以下のように測定した。

[0092] (1) 多結晶シリコン粉、およびシリコンダストの各含有量

約1kgの多結晶シリコン破砕物を2Lビーカーに入れ、該多結晶シリコン破砕物が完全に浸かるように超純水1Lを入れた。ビーカーを左右にゆっくり揺らし、多結晶シリコン破砕物の表面が完全に超純水と接触し、表面上の微粉を超純水中に浮遊させた。得られた微粉の浮遊液を1000 μ mメッシュフィルターに通液した後に、500 μ mメッシュフィルターに通液し、その後、1 μ mメッシュの濾紙にて微粉を捕集した。

捕集された500 μ mメッシュフィルター、および1 μ mメッシュの濾紙は110℃の乾燥庫にて12時間以上乾燥させ、500 μ mメッシュフィルターから回収された微粉の質量、および微粉の捕集前後の濾紙質量差にて500 μ m未満の微粉の質量を算出し、本分析にて使用された多結晶シリコンの質量を用いて多結晶シリコン粉およびシリコンダスト含有量を算出した。

この操作を再度実施し、新たに算出された多結晶シリコン粉およびシリコンダストの各含有量をそれぞれ、先に算出した値に加算し、さらに、該操作を、この加算による各々の増加量が、各加算前の含有量に対して5%以内に小さくなる一定値に達するまで繰り返し、これを最終値として多結晶シリコン粉の含有量およびシリコンダストの含有量を確定した。

[0093] (2) 表面金属汚染

表面金属汚染は、多結晶シリコン破砕物の表面酸化層をフッ硝酸混合溶液により分解除去し、サンプル中の各金属元素を誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)にて分析し、定量した。

[0094] [表1]

破砕物の粒子サイズ	吸引の態様	多結晶シリコン粉量 ppmw	シリコンダスト量 ppmw	表面金属汚染 ppbw								
				Na	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Co	W	計
90重量%以上が 4mm~60mm	A(比較例)	52	90	0.2	0.3	1	0.5	0.1	1	4.5	31	38.6
	B	15	31	0.2	0.3	1	0.1	0.1	1.1	4.7	10.6	18.1
	C	10	28	0.1	0.1	0.7	0.2	0.1	0.6	1.5	5.1	8.4
	D	12	34	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.8	4.7	6.2

[0095] (エアブローの比較例)

実施例 1 において、多結晶シリコン塊破碎装置の吸引態様 A で破碎して得た 90 質量%以上が 4 ～ 60 mm の粒子サイズである多結晶シリコン破碎物 5 kg を、960 cm² の範囲内に頂部が 10 cm の高さに円錐状に積み上げ、上記多結晶シリコン破碎物の頂部の上方 5 cm の高さに、口径 3 mm φ の噴射口を有するエア噴射ノズルを設置し、ここよりエアーを 200 L / min の噴出量で下方向に 5 秒間噴出させた。

かかるエアブロー処理後、上記多結晶シリコン破碎物の山積みの頂部付近の 1 kg 分について、多結晶シリコン粉、およびシリコンダストの各含有量を測定したところ、多結晶シリコン粉は 44 ppm の多さであり、シリコンダストは 32 ppm の多さであった。

[0096] (実施例 2)

実施例 1 において、多結晶シリコン塊破碎装置 10 による原料多結晶シリコン塊の破碎を、多結晶シリコン破碎物の粒子サイズが、90 質量%以上が 2 ～ 40 mm となるように破碎する以外、実施例 1 と同様に実施した。その結果を表 2 に示した。

[0097] [表 2]

破碎物の粒子サイズ	吸引の態様	多結晶シリコン粉量 ppmw	シリコンダスト量 ppmw	表面金属汚染 ppbw									
				Na	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Co	W	計	
90 重量%以上が 2mm～40mm	A(比較例)	60	145	2.7	0.7	4.2	1.7	0.7	2.2	10.8	38	61	
	B	28	98	0.7	0.5	3.3	1.1	0.6	1.6	8.3	20	36.1	
	C	23	88	0.4	0.2	3.2	0.8	0.1	0.6	2.6	16.6	24.5	
	D	25	83	0.4	0.3	0.9	0.5	0.1	0.7	2.5	15.8	21.2	

[0098] (実施例 3)

実施例 1 において、多結晶シリコン塊破碎装置 10 による原料多結晶シリコン塊の破碎を、多結晶シリコン破碎物の粒子サイズが、90 質量%以上が 20 ～ 90 mm となるように破碎する以外、実施例 1 と同様に実施した。その結果を表 3 に示した。

[0099]

[表3]

破碎物の粒子サイズ	吸引の態様	多結晶シリコン粉量 ppmw	シリコンダスト量 ppmw	表面金属汚染								
				Na	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Co	W	計
				ppbw								
90重量%以上が 20mm～90mm	A(比較例)	42	74	0.1	0.1	0.7	0.3	0.1	0.5	3	7.6	12.4
	B	7	19	0.1	0.1	0.6	0.2	0.1	0.5	1.1	5.8	8.5
	C	12	28	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.3	0.5	4.4	6.1
	D	10	27	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.2	0.4	2.6	3.9

符号の説明

[0100] 1 0…ジョークラッシャー（多結晶シリコン塊破碎装置）

1 4…固定歯

2 4…可動歯

3 0…破碎部

3 0 a…投入口

3 0 b…排出口

3 2…落下移動部

3 4…受け部

4 0…吸引除去部

4 2、4 4、4 6…摺動塵埃吸引部

請求の範囲

- [請求項1] 多結晶シリコン塊を破碎して得られる多結晶シリコン破碎物であって、
粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有割合が0.1～40ppmwである多結晶シリコン破碎物。
- [請求項2] 粒子サイズ500 μ m未満のシリコンダストの含有割合が3～140ppmwである請求項1に記載の多結晶シリコン破碎物。
- [請求項3] 前記多結晶シリコン破碎物の90質量%以上が2～90mmの粒子サイズである請求項1または請求項2に記載の多結晶シリコン破碎物。
- [請求項4] 前記多結晶シリコン破碎物の90重量%以上が4～60mmの粒子サイズを有し、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有割合が1～30ppmwであり、さらに、粒子サイズ500 μ m未満のシリコンダストの含有割合が10～60ppmwである請求項1に記載の多結晶シリコン破碎物。
- [請求項5] 前記多結晶シリコン破碎物の90重量%以上が2～40mmの粒子サイズを有し、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有割合が2～40ppmwであり、さらに、粒子サイズ500 μ m未満のシリコンダストの含有割合が20～140ppmwである請求項1に記載の多結晶シリコン破碎物。
- [請求項6] 前記多結晶シリコン破碎物の90重量%以上が20～90mmの粒子サイズを有し、粒子サイズ500～1000 μ mの多結晶シリコン粉の含有割合が0.5～25ppmwであり、さらに、粒子サイズ500 μ m未満のシリコンダストの含有割合が5～50ppmwである請求項1に記載の多結晶シリコン破碎物。
- [請求項7] 金属による表面汚染が0.5～50ppbwである請求項1～6の何れかに記載の多結晶シリコン破碎物。
- [請求項8] 表面汚染の金属が、Na、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Coお

よびWからなる群を包含する請求項 7 に記載の多結晶シリコン破砕物。

[請求項9] 原料投入口から投入された原料多結晶シリコン塊を、外力負荷部材の可動により機械的に破砕して、粒子サイズ $500 \sim 1000 \mu m$ の多結晶シリコン粉を含む多結晶シリコン破砕物を生成し、これを排出口から出す破砕部と、

前記破砕部の下方に続いており、前記排出口から出た前記多結晶シリコン破砕物を重力に従って落下移動させる落下移動部と、

前記落下移動部の下方に位置し、前記落下移動部を前記落下移動した後の前記多結晶シリコン破砕物を受けとめる受け部と、を有し、

前記落下移動部は、前記多結晶シリコン破砕物に含まれる前記多結晶シリコン粉の少なくとも一部を、前記落下移動の方向とは異なる方向に吸引して除去する吸引除去部を、有することを特徴とする多結晶シリコン塊破砕装置。

[請求項10] 前記外力負荷部材は、可動する可動歯と、固定された固定歯とを有し、前記破砕部は、上方の前記原料投入口から投入された前記原料多結晶シリコン塊を、前記可動歯と前記固定歯との間に挟んで破砕し、これを下方の前記排出口から出す構造である請求項 9 に記載の多結晶シリコン塊破砕装置。

[請求項11] 前記外力負荷部材の可動に伴い摺動する摺動部から生じる摺動塵埃を吸引する摺動塵埃吸引部を有することを特徴とする、請求項 9 または請求項 10 に記載の多結晶シリコン塊破砕装置。

[請求項12] 請求項 9 ～ 11 の何れかに記載の多結晶シリコン塊破砕装置を用いる多結晶シリコン破砕物の製造方法。

[請求項13] 前記受け部で受けとめられた前記多結晶シリコン破砕物に、エアを吹き付けるエアブロー工程を有することを特徴とする請求項 12 に記載の多結晶シリコン破砕物の製造方法。

[請求項14] 請求項 12 又は請求項 13 の製造方法で得られた多結晶シリコン破

碎物。