

明 細 書

発明の名称：ポリシリコンロッドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリシリコンロッドの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子および太陽光発電用電池等の原料として用いられるポリシリコンの製造では、例えば、反応炉中にクロロシラン類と水素との原料ガスを注入しポリシリコンロッドを析出させる方法が知られている。

[0003] 例えば特許文献1には、クロロシラン流量を、析出の開始から15時間以内に、シリコン表面1m²当たり毎時460kgのクロロシラン(kg/(h・m²))とし、残りの装入所要時間にわたって一定に維持するポリシリコンロッドの製造方法が開示されている。また、特許文献2には、析出反応の初期段階において原料ガス量を一定の流量に維持し、その後、次第に流量を上昇させ、最大流量を初期流量の3～6倍にするポリシリコンロッドの製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特表2010-540395号公報

特許文献2：日本国特開2014-028747号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述の特許文献1や特許文献2に記載の方法を含め、ポリシリコンロッドの製造方法においては、一般的に、成長期間の初期に析出されたポリシリコンロッドは比抵抗値が低い場合がある。また、成長期間の初期では、ポリシリコンロッドのロッド径が細く、反応器に投入する混合ガスの投入割合によっては、ポリシリコンロッドが揺れて倒壊するおそれがある。

[0006] 本発明の一態様は、成長期間の初期のポリシリコンロッドの倒壊を防ぎつ

つ、成長期間の初期に析出されたポリシリコンロッドの比抵抗値を改善することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るポリシリコンロッドの製造方法は、反応炉の内部に立設され、通電加熱されてなるシリコン芯線にクロロシラン類を含む原料ガスを供給することにより、前記シリコン芯線の表面にポリシリコンを析出させ、直径が80mm以上のポリシリコンロッドとして成長させるポリシリコンロッドの製造方法であって、前記シリコン芯線の表面へのポリシリコンの析出開始から1時間が経過するまでの、ポリシリコンロッドの成長開始期間における、前記反応炉の体積に対する前記反応炉への原料ガスの投入量であるガス交換回数が8回以上35回未満となるように、前記原料ガスを前記反応炉に投入する。

発明の効果

[0008] 本発明の一態様によれば、成長期間の初期のポリシリコンロッドの倒壊を防ぎつつ、成長期間の初期に析出されたポリシリコンロッドの比抵抗値を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施形態1に係るポリシリコンロッドの製造装置を示す概略図である。

[図2]各析出時間に対する析出中のポリシリコンロッドの直径の一例を示すグラフである。

[図3]本発明の実施例および比較例について、析出時間と投入ガス量の関係を示すグラフである。

[図4]本発明の実施例および比較例について、析出時間とガス交換回数の関係を示すグラフである。

[図5]本発明の実施例および比較例のポリシリコンロッドの比抵抗値の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の一実施形態について、詳細に説明する。ただし、以下の説明は本発明に係るポリシリコンロッドS 1の製造装置1およびその製造方法の一例であり、本発明の技術的範囲は、発明を実施するための形態の欄および図示された例に限定されるものではない。

[0011] [ポリシリコンロッドの製造方法の概要]

ポリシリコンロッドS 1の製造方法として、反応炉10の内部に立設され、通電加熱されてなるシリコン芯線（図示無）にクロロシラン類を含む原料ガスG 1を供給することにより、シリコン芯線の表面にポリシリコンを析出させポリシリコンロッドS 1として成長させる製造方法がある。このようなポリシリコンロッドS 1の製造方法においては、シリコン芯線表面へのポリシリコンの析出開始から1時間が経過するまでの、ポリシリコンロッドの成長開始期間T 1（図2参照）に析出されたポリシリコンロッドS 1の比抵抗値が低い場合がある。また、成長開始期間T 1では、ポリシリコンロッドS 1のロッド径が細く、反応炉10に投入する原料ガスG 1の投入割合によっては、ポリシリコンロッドS 1が揺れて倒壊するおそれがある。

[0012] 本発明に係るポリシリコンロッドS 1の製造方法は、反応炉10のガス交換回数を本願発明者らの鋭意研究により見出したガス交換回数とすることで、成長開始期間T 1におけるポリシリコンロッドS 1の倒壊を防ぐとともに、析出されたポリシリコンロッドS 1の比抵抗値の改善を実現するものである。

[0013] [ポリシリコンロッドの製造装置の構成]

図1は、本発明の実施形態1に係るポリシリコンロッドS 1の製造装置1を示す概略図である。図1に示すように、ポリシリコンロッドS 1の製造装置1は、制御部2と、ミキサー3と、反応炉10と、供給配管20と、供給ノズル40と、電極50と、排出配管60と、を備えている。

[0014] ここで、供給ノズル40の口径および反応炉10に設置される供給ノズル40の本数は特に限定されないが、一例として、供給ノズル40の口径を1

4φ以上18φ以下、供給ノズル40の本数を10～30本としてもよい。

[0015] 反応炉10は、ポリシリコンロッドS1が配置される底部11と、底部11に対して着脱自在に連結されるベルジャー型の蓋部12と、から構成されている。反応炉10は、底部11に対して蓋部12が連結された状態でシリコン析出用の原料ガスG1を収容する。原料ガスG1は混合ガスであり、クロロシラン類と水素(H₂)とがミキサー3により混合されて反応炉10に投入される。クロロシラン類は、例えば、ガス状のモノクロロシラン(SiH₃Cl)、ジクロロシラン(SiH₂Cl₂)、トリクロロシラン(SiHCl₃)、テトラクロロシラン(SiCl₄)の単体、または混合物である。

[0016] 底部11には、反応炉10内に原料ガスG1が流入するための流入口111と、反応炉10内の反応後の排ガスを排出するための排出口112と、が形成されている。流入口111から、底部11を貫通する貫通孔H1が延伸している。排出口112から、底部11を貫通する貫通孔H2が延伸している。図1では、流入口111が底部11に2つ形成され、排出口112が底部11に1つ形成されているが、底部11に形成される流入口111および排出口112の数は、特に限定されない。

[0017] 供給配管20は、貫通孔H1の反応炉10の内部とは反対側の端部に接続され、貫通孔H1に原料ガスG1を供給する。供給ノズル40は、流入口111から反応炉10内に突出するノズルである。供給ノズル40は、流入口111から流入する原料ガスG1を反応炉10内の上部に到達させ、ポリシリコンロッドS1を均一に成長させるために底部11に設けられている。また、供給ノズル40の先端部の高さは、原料ガスG1が電極50の近傍に直接当たらないようにするために、電極50の最頂部より高くなっている。供給ノズル40先端のガス線速を調整することにより、ポリシリコンロッドS1が折れやすくなることを防止できる。供給ノズル40は、原料ガスG1に対する耐腐食性が高い材料から構成されることが好ましく、例えばカーボン製である。

[0018] 電極50は、電源(図示せず)とシリコン芯線とを電氣的に接続する部材

である。ポリシリコンの析出温度は、約600℃以上である。シリコン芯線上にポリシリコンを迅速に析出するという観点から、シリコン芯線が900～1000℃程度の温度に保持されるように、シリコン芯線を通電加熱する。電極50は、底部11に少なくとも一対設けられている。電極50の数は、反応炉10の内部に設置されるシリコン芯線の数に対応して決定される。

[0019] 排出配管60は、シリコン析出工程にて形成されるガスを、反応炉10の外部へ排出するための配管である。排出配管60は、反応炉10の外部と、貫通孔H2における排出口112とは反対側の端と、の間を延伸している。シリコン析出工程から排出されるガスは、クロロシラン類、水素(H₂)、塩化水素(HCl)、副生成物および汚染物質が含まれる。シリコン析出工程にて形成されて排出されるガスは回収され処理される。

[0020] 制御部2は、反応炉10への原料ガスG1の投入を制御する。制御部2は、析出時間、ポリシリコンロッドS1の直径、供給ノズル40先端のガス線速等に基づき、反応炉10への原料ガスG1の投入を制御する。制御部2の機能は、記憶部(図示なし)に記憶されたプログラムを、CPU(Central Processing Unit)が実行することで実現されてよい。

[0021] [ポリシリコンロッドの製造方法]

本願のポリシリコンロッドS1の製造方法は、反応炉10の内部に立設され、通電加熱されてなるシリコン芯線にクロロシラン類を含む原料ガスG1を供給することにより、シリコン芯線の表面にポリシリコンを析出させ、直径が80mm以上のポリシリコンロッドS1として成長させるものであり、原料ガスG1を反応炉10に投入する工程を含む。

[0022] 図2は、各析出時間に対する析出中のポリシリコンロッドS1の直径の一例を示すグラフである。ポリシリコンロッドS1の直径は、工業的な利用価値を勘案して、80mm以上であり、90～180mmであるのが好ましい。成長期間は、一般には50時間以上であり、60～150時間が好ましい。図2に示すように、ポリシリコンロッドS1は一例として、直径が約130mmとなるまで約100時間かけて析出される。以降の説明においてポリ

シリコンロッドS 1の析出開始から析出完了までの時間（図2では0時間から100時間まで）を成長期間T 3（成長全期間）として説明を行う。

[0023] なお、本明細書において、特記がない場合は「ポリシリコンロッドS 1の直径」は「芯線にポリシリコンが析出された状態」における直径を示し、ポリシリコンロッドS 1の直径には芯線が含まれる。この直径は、ベルジャー型の蓋部12の側面に設けた反応炉10内を観察するための視窓（図示せず）を通して、反応炉10外に設けた距離計測計（図示せず）でポリシリコンロッドS 1の右端と左端間の距離を測定することにより得られる。

[0024] （ガス交換回数）

＜成長開始期間T 1＞

上述したように、成長開始期間（シリコン芯線の表面へのポリシリコンの析出開始から1時間が経過するまでの期間）T 1に析出されたポリシリコンロッドS 1の比抵抗値は低い場合がある。これは、以下の理由によると推定される。

[0025] 通常、反応炉10は、（1）運転停止時には、水素や窒素等の高純度ガスを充填させて保持され、（2）ポリシリコンロッドS 1の製造開始時には、これら高純度ガスや原料ガスにより反応炉10の内気を置換して浄化処理を施してから、ポリシリコンの析出が実施に供される。

[0026] しかしながら、上記の浄化処理を行っても、反応炉10の運転停止中に反応炉10内壁等から放出され反応炉10内に蓄積された汚染物質の全てを、反応炉10外に排出させることは困難であり、一部が反応炉10内に残留することが避けられない。そのため、反応炉10内に残留した汚染物質が、ポリシリコンロッドS 1の成長開始期間T 1において、析出するポリシリコンに取り込まれる。その結果、当該箇所の比抵抗値が低下すると推定される。

[0027] また、成長開始期間T 1では、ポリシリコンロッドS 1の径が細く、反応炉10に投入する原料ガスG 1の投入度合によっては、ポリシリコンロッドS 1が揺れて倒壊するおそれがある。具体的には、成長開始期間T 1では、ポリシリコン芯線は、その直径が通常5～15mmの細さであり、成長開始

期間 T 1 の経過時において、ポリシリコンロッド S 1 の直径は 6 ～ 18 mm の細さにある。

[0028] 本件発明者らは、鋭意研究の結果、成長開始期間 T 1 における、反応炉 10 のガス交換回数を 8 回以上 35 回未満、好ましくは 10 回以上 30 回未満とすることにより、成長開始期間 T 1 におけるポリシリコンロッド S 1 の倒壊を防ぐとともに、析出されたポリシリコンロッド S 1 の比抵抗値を改善できることを見出した。

[0029] 従来、成長開始期間 T 1 における、ガス交換回数は 8 回より少ないのが普通であるが、本件発明者らは、ガス交換回数を 8 回以上に増加させることにより、反応炉 10 から発生する汚染物質を適切に排出できることを見出した。これにより、成長開始期間 T 1 において析出されたポリシリコンロッド S 1 の比抵抗値を大きく改善することができる。

[0030] 他方で、ガス交換回数を増加させると、供給ノズル 40 先端のガス線速が大きくなり、成長開始期間 T 1 での細い直径のポリシリコンロッド S 1 に対して負荷が大きくなる。それに対して、本件発明者らは、ガス交換回数を 35 回未満に抑えることで、ポリシリコンロッド S 1 が倒壊するほどに、上記負荷が高まることが防止されることを見出した。

[0031] しかも、このように、ガス交換回数を増加させ投入ガス量を多めとしたことで、ポリシリコンロッド S 1 の直径の成長速度は大きくなり、その直径が倒壊し難いだけの太さに、より早期に達するようになり、さらにポリシリコンロッド S 1 の生産性も向上する。なお、成長開始期間 T 1 において、ガス交換回数が 35 回以上では、ポリシリコンロッド S 1 の倒壊発生率が高くなり、生産性が悪くなる。

[0032] ここで、ガス交換回数は、1 時間当たりの反応炉 10 の内部の体積に対する反応炉 10 への原料ガス G 1 の投入量であり（反応炉 10 への原料ガス G 1 の投入量）／（反応炉 10 の内部の体積）で求められ、単位は、回／h である。

[0033] ポリシリコンロッド S 1 の成長開始期間 T 1 において、反応炉 10 に投入

する原料ガスG1の、供給ノズル40あたりの線速が $40\text{Nm}^3/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 以下であるのが好ましい。それにより、ポリシリコンロッドS1の倒壊の防止効果をより高めることができる。原料ガスG1の、供給ノズル40あたりの線速は、 $35\text{Nm}^3/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 以下であるのがより好ましい。

[0034] 線速の下限は供給ノズル40の口径により適宜決定される。例えば、線速の下限値は、 $5.0\text{Nm}^3/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 以上 $20.0\text{Nm}^3/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 以下の範囲で適宜決定される。供給ノズル40の線速を、上記範囲を超える値とすることで、反応炉10の上部に十分に原料ガスG1を行き渡らせることができる。

[0035] なお、「線速」は「投入ガス量/(ノズルの断面積×ノズルの本数)」で算出される供給ノズル40先端のガス線速である。

[0036] <成長初期期間T2>

ポリシリコンロッドS1の製造方法では、成長期間T3において、ポリシリコンロッドS1が80mm以上の所望の直径に成長するまで、成長開始期間T1の以降も、原料ガスG1が反応炉10に投入される。原料ガスG1の投入量は、成長開始期間T1の以降、ポリシリコンの析出完了まで大局的には増加されていく。その成長期間T3において、1時間当たりのガス交換回数の最大値は80回以上100回以下であるのが好ましい。

[0037] なお、成長期間T3における任意の1時間を任意期間TEとし、任意期間TEの直前の1時間を任意期間TE-1とすると、成長開始期間T1の以降の原料ガスG1の投入量は、析出開始からの時間経過に応じて、一時的には、任意期間TEの投入量が任意期間TE-1の投入量と同じ投入量で維持されたり、任意期間TEの投入量を任意期間TE-1の投入量から減少させたりする期間があり得る。

[0038] 成長期間T3において成長開始期間T1の経過後も、成長開始期間T1に続く一定期間は、成長開始期間T1ほどではないにせよ、反応炉10内に汚染物質が僅かながらも残留している。そのため、成長開始期間T1に続く一定期間においても反応炉10内に残留している汚染物質が析出するポリシリ

コンに取り込まれ比抵抗値を低下させるおそれがある。

[0039] 特に、ポリシリコンロッドS 1の成長開始期間T 1経過後に続く、その直径が30mmに達するまでの成長初期期間T 2（図2参照）においては、この比抵抗値の低下は生じ易い。

[0040] そのため、この成長初期期間T 2において、反応炉10への原料ガスG 1の投入は、（1）成長初期期間T 2の1時間ごとのガス交換回数の増加倍率が0.6以上5.0以下の範囲内であり、且つ、（2）ポリシリコンロッドS 1の直径が30mmに達する前1時間において、該ガス交換回数が30以上50回以下に増加している態様で実施するのがより好ましい。これにより、成長初期期間T 2においても、ポリシリコンロッドS 1の倒壊防止を持続しつつも、汚染物質のポリシリコンへの取り込みをより低減させることができる。ここで、「1時間ごとのガス交換回数の増加倍率」は、「（任意期間TEにおけるガス交換回数）／（任意期間TE－1におけるガス交換回数）」で算出される。

[0041] 成長初期期間T 2において、上述の範囲でガス交換を実施すれば、ガス交換回数を8回以上35回未満とする成長開始期間T 1に続けて、成長初期期間T 2においてもポリシリコンロッドS 1の倒壊を防止しつつ、比抵抗値を低く抑えることができる。

[0042] 成長初期期間T 2において、ガス交換回数の増加倍率は0.6以上5.0以下の範囲内、より好ましくは0.7以上3.5以下の範囲内、特に好ましくは0.8以上3.4以下の範囲としてガス交換を実施する。

[0043] また、成長初期期間T 2のガス交換回数は、増加倍率が0.6以上であれば、任意期間TEのガス交換回数を、任意期間TE－1に対して少なくすることもできる。しかしながら、こうした減少期間は一時的なものに留め、ポリシリコンロッドS 1の直径が30mmに達する前1時間においては、ガス交換回数は30回以上50回以下、より好ましくは35以上45回以下に増加させる必要性がある。

[0044] ここで、シリコン芯線表面へのポリシリコンの析出を開始してから、成長

初期期間 T 2 の終時に達するまで、換言すれば、ポリシリコンの析出を開始してから、ポリシリコンロッド S 1 の直径が 30 mm に達するまでの時間は、通常、10～30 時間である。

[0045] なお、成長初期期間 T 2 において、反応炉 10 に投入する原料ガス G 1 の、供給ノズル 40 あたりの線速は $15 \text{ Nm}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 以上 $150 \text{ Nm}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 以下であるのが好ましい。それにより、ポリシリコンロッド S 1 の倒壊の防止効果をより高めることができる。原料ガス G 1 の、供給ノズルあたりの線速は、 $20 \text{ Nm}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 以上 $120 \text{ Nm}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 以下であるのがより好ましい。

[0046] (実施例 1)

図 3 から図 5 に基づき、本発明の実施例 1 について説明する。図 3 は、本発明の実施例および比較例について、析出時間と投入ガス量の関係を示したグラフである。より詳しくは、図 3 は、析出開始から 1 時間が経過するごとの、その 1 時間での反応炉 10 に対する投入ガス量を示したグラフである。

[0047] 図 4 は、本発明の実施例および比較例について、析出時間とガス交換回数との関係を示したグラフである。より詳しくは、図 4 は、析出開始から 1 時間が経過するごとの、その 1 時間でのガス交換回数を示したグラフである。図 5 は、本発明の実施例および比較例のポリシリコンロッド S 1 の比抵抗値の測定結果を示したグラフである。なお、図 3 から図 5 においては、a 1-1 は実施例 1 の結果、a 1-2、b 1-1 及び b 1-2 はそれぞれ、後述する実施例 2、比較例 1、及び、比較例 2 の結果を示した。

[0048] 実施例 1 では、図 1 に示した製造装置 1 を用いてポリシリコンロッド S 1 を製造した。反応炉 10 は、10 本の多結晶シリコンロッド（5 対の逆 U 字型のポリシリコンロッド S 1）を立てることが可能であり、実施例 1 では、高さが 2000 mm である逆 U 字型のシリコン芯線を 5 対、反応炉 10 の底部 11 に立設した。

[0049] 反応炉 10 の各シリコン芯線を、温度が約 1000°C になるように通電加熱し、原料ガス G 1 としてトリクロロシランと水素の混合ガスを用い供給ノ

ズル40から原料ガスG1を投入して、シーメンス法によるシリコン析出反応を100時間実施した。供給ノズル40は6本、底部11の上面のほぼ全域に均等な間隔で分散配置した。

[0050] その結果、図2のグラフに示すように、ポリシリコンロッドS1の直径は成長し、直径130mmのポリシリコンロッドS1を得た。なお、上記直径は製造したポリシリコンロッドS1、10本の平均であり、本実施例において、以後のポリシリコンロッドS1の物性も同様に10本の平均で評価した。

[0051] ポリシリコンロッドS1の製造において、析出開始から1時間が経過するまでの成長開始期間T1は、原料ガスG1を、図3のa1-1に示したように $243\text{ Nm}^3/\text{h}$ の投入ガス量で反応炉10に投入した。

[0052] 成長開始期間T1のガス交換回数は、図4のa1-1に示したように19回であった。成長開始期間T1の終時において、反応炉10に投入する原料ガスG1の、供給ノズル40あたりの線速は $30.9\text{ Nm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ であった。

[0053] 成長開始期間T1の経過時において、成長するポリシリコンロッドS1の倒壊は1本もなかった。成長開始期間T1の経過時において、ポリシリコンロッドS1の直径は11mmに達していた。

[0054] 成長開始期間T1に続けて、ポリシリコンロッドS1の直径が30mmに達するまでの成長初期期間T2を、図3のa1-1に示したような投入ガス量、及び図4に示したようなガス交換回数で、反応炉10に原料ガスG1を投入した。析出開始から、ポリシリコンロッドS1の直径が30mmに達するまでの経過時間は21時間であった。

[0055] 成長初期期間T2において、1時間ごとのガス交換回数の増加倍率は0.9~2.0の範囲であった。また、ポリシリコンロッドS1の直径が30mmに達する前1時間における、ガス交換回数は45回に増加していた。なお、この成長初期期間T2中において、反応炉10に投入する原料ガスG1の、供給ノズル40あたりの線速は $30.9\sim 72.7\text{ Nm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ の

範囲であった。この成長初期期間 T 2 においても、ポリシリコンロッド S 1 の倒壊は 1 本も生じなかった。

[0056] さらに、成長初期期間 T 2 に続けて、析出開始から 1 0 0 時間が経過するまでの間は、析出開始から 4 2 時間においてガス交換回数は最大値の 9 5 回に達するように徐々に増加させ、その後は、1 時間ごとのガス交換回数の増加倍率を 0. 0 以上 1. 5 以下の範囲として、原料ガス G 1 を反応炉 1 0 に投入した。また、成長終了時の最後の 1 時間はガス交換回数を 0 回とした。上述のように析出開始から 1 0 0 時間が経過したところで成長を終了させ、直径が約 1 3 0 m m のポリシリコンロッド S 1 を得た。

[0057] 以上のポリシリコンロッド S 1 の製造後、得られたポリシリコンロッド S 1 について、ロッド S 1 の長さ方向に対して垂直方向に、且つ、芯線部を含むように直径 1 9 m m のコアロッドをくり抜き、そのコアロッドの長さ方向の比抵抗値を測定して、ポリシリコンロッド S 1 の半径方向の比抵抗値を求めた。その結果を、図 5 に a 1 - 1 として示した。図 5 の横軸において、例えば「芯線 + 2 c m」は、芯線の周囲に約 1 c m の厚さ（すなわち、芯線の直径よりも 2 c m 大きな直径）でポリシリコンが析出した状態を示した。

[0058] 図 5 の a 1 - 1 の比抵抗値において、ポリシリコンの析出開始から 1 時間が経過した成長開始期間 T 1 終了時の直径 X のポリシリコンロッド S 1 の比抵抗値 X a 1 - 1 は約 1 7 0 0 (Ω c m) の高い値であった。また、ポリシリコンロッド S 1 の直径が 3 0 m m (直径 Y) に達した、成長初期期間 T 2 の終了時のポリシリコンロッド S 1 の比抵抗値 Y a 1 - 1 は約 3 6 0 0 (Ω c m) であり、高い比抵抗値が良好に維持されていた。

[0059] (比較例 1)

図 3 から図 5 に基づき、本発明の比較例 1 について説明する。比較例 1 では、成長開始期間 T 1 及び成長初期期間 T 2 における、原料ガス G 1 の投入量を下記に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてポリシリコンロッド S 1 の製造を実施した。比較例 1 は、従来一般的に実施されている投入ガス量に沿ったポリシリコンロッド S 1 の製造方法である。

- [0060] 比較例 1 では、成長開始期間 T 1 の原料ガス G 1 の投入量を、図 3 の b 1 - 1 に示した $8.8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ に低下させ、成長開始期間 T 1 のガス交換回数を、図 4 の b 1 - 1 に示した 7 回に小さくした。成長開始期間 T 1 の終時において、反応炉 10 に投入する原料ガス G 1 の、供給ノズル 40 あたりの線速は $9.7 \text{ Nm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ であった。
- [0061] また、成長初期期間 T 2 では、図 3 の b 1 - 1 に示したような投入ガス量、及び図 4 に示したようなガス交換回数で、反応炉 10 に原料ガス G 1 を投入した。析出開始から、ポリシリコンロッド S 1 の直径が 30 mm に達するまでの経過時間は 21 時間であった。
- [0062] 成長初期期間 T 2 において、1 時間ごとのガス交換回数の増加倍率は $0.9 \sim 1.6$ の範囲であった。また、ポリシリコンロッド S 1 の直径が 30 mm に達する前 1 時間における、ガス交換回数は 27 回に増加していた。なお、成長初期期間 T 2 中において、反応炉 10 に投入する原料ガス G 1 の、供給ノズル 40 あたりの線速は $9.7 \sim 37.8 \text{ Nm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ の範囲であった。
- [0063] 比較例 1 のポリシリコンロッド S 1 の製造において、成長開始期間 T 1 の経過時におけるポリシリコンロッド S 1 の倒壊は 1 本もなかった。成長開始期間 T 1 の経過時において、ポリシリコンロッド S 1 の直径は約 11 mm に達していた。
- [0064] 続く、成長初期期間 T 2 の経過時におけるポリシリコンロッド S 1 の倒壊は 1 本もなかった。成長初期期間 T 2 の経過時において、ポリシリコンロッド S 1 の直径は約 30 mm に達していた。
- [0065] 得られたポリシリコンロッド S 1 について、実施例 1 と同様に、コアロッドくり抜き、その長さ方向の比抵抗値を求め、図 5 において b 1 - 1 として示した。成長開始期間 T 1 終了時の直径 X のポリシリコンロッド S 1 の比抵抗値 $X \cdot b 1 - 1$ は約 $480 (\Omega \cdot \text{cm})$ であり、実施例 1 に比べて、約 28% の低い値であった。また、ポリシリコンロッド S 1 の直径が 30 mm (直径 Y) に達した、成長初期期間 T 2 の終了時のポリシリコンロッド S 1 の比抵抗

抗値 Y_{b1-1} は約 980 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であり、実施例 1 に比べて、約 27% の低い値であった。

[0066] (比較例 2)

図 3 から図 5 に基づき、本発明の比較例 2 について説明する。比較例 2 では、成長開始期間 T_1 における、原料ガス G_1 の投入量を、下記に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてポリシリコンロッド S_1 の製造を実施した。

[0067] 比較例 2 では、成長開始期間 T_1 における、原料ガス G_1 の投入量を、図 3 の b_{1-2} に示した $518 \text{ Nm}^3/\text{h}$ に増加させ、成長開始期間 T_1 のガス交換回数を、図 4 の b_{1-2} に示した 40 回に大きくした。成長開始期間 T_1 において、反応炉 10 に投入する原料ガス G_1 の、供給ノズル 40 あたりの線速は $65.7 \text{ Nm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ であった。

[0068] 比較例 2 では、成長開始期間 T_1 の経過時において、ポリシリコンロッド S_1 は、10 本のうちの 1 対 (2 本) が倒壊し、倒れたポリシリコンロッド S_1 が他のポリシリコンロッド S_1 にもたれかかることで、全てのポリシリコンロッド S_1 が倒壊する結果であった。

[0069] (実施例 2)

図 3 から図 5 に基づき、本発明の実施例 2 について説明する。実施例 2 では、成長開始期間 T_1 及び成長初期期間 T_2 における原料ガス G_1 の投入量を、下記に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてポリシリコンロッド S_1 の製造を実施した。

[0070] 実施例 2 では、成長開始期間 T_1 の投入ガス量を、図 3 の a_{1-2} に示した $162 \text{ Nm}^3/\text{h}$ に低下させ、成長開始期間 T_1 のガス交換回数を、図 4 の a_{1-2} に示した 13 回に小さくした。成長開始期間 T_1 の終時において、反応炉 10 に投入する原料ガス G_1 の、供給ノズル 40 あたりの線速は $20.6 \text{ Nm}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ であった。

[0071] また、成長初期期間 T_2 では、図 3 の a_{1-2} に示したような投入ガス量、及び図 4 に示したようなガス交換回数で、反応炉 10 に原料ガス G_1 を投入した。析出開始から、ポリシリコンロッド S_1 の直径が 30 mm に達する

までの経過時間は21時間であった。

- [0072] 成長初期期間T2において、1時間ごとのガス交換回数の増加倍率は0.8～2.2の範囲であった。また、ポリシリコンロッドS1の直径が30mmに達する前1時間における、ガス交換回数は30回に増加していた。なお、この成長初期期間T2中において、反応炉10に投入する原料ガスG1の、供給ノズル40あたりの線速は20.6～48.7 $\text{Nm}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ の範囲であった。
- [0073] 実施例2のポリシリコンロッドS1の製造において、成長開始期間T1の経過時におけるポリシリコンロッドS1の倒壊は1本もなかった。成長開始期間T1の経過時において、ポリシリコンロッドS1の直径は約11mmに達していた。
- [0074] 続く、成長初期期間T2の経過時におけるポリシリコンロッドS1の倒壊は1本もなかった。成長初期期間T2の経過時において、ポリシリコンロッドS1の直径は約30mmに達していた。
- [0075] 得られたポリシリコンロッドS1について、実施例1と同様に、コアロッドくり抜き、その長さ方向の比抵抗値を求め、図5においてa1-2として示した。成長開始期間T1終了時の直径XのポリシリコンロッドS1の比抵抗値X a1-2は約940 (Ωcm) の高い値であった。また、ポリシリコンロッドS1の直径が30mm (直径Y) に達した、成長初期期間T2の終了時のポリシリコンロッドS1の比抵抗値Y a1-2は約2050 (Ωcm) であり、高い比抵抗値が良好に維持されていた。
- [0076] [まとめ]

本発明の態様1に係るポリシリコンロッドの製造方法は、反応炉(10)の内部に立設され、通電加熱されてなるシリコン芯線にクロロシラン類を含む原料ガス(G1)を供給することにより、前記シリコン芯線の表面にポリシリコンを析出させ、直径が80mm以上のポリシリコンロッド(S1)として成長させるポリシリコンロッド(S1)の製造方法であって、前記シリコン芯線の表面へのポリシリコンの析出開始から1時間が経過するまでの、

ポリシリコンロッドの成長開始期間（Ｔ１）における、前記反応炉（１０）の体積に対する前記反応炉（１０）への原料ガス（Ｇ１）の投入量であるガス交換回数が８回以上３５回未満となるように、前記原料ガス（Ｇ１）を前記反応炉（１０）に投入する。

[0077] 本件発明者らは、鋭意研究の結果、反応炉（１０）のガス交換回数を、単位時間あたり８回以上３５回未満とすることにより、成長開始期間（Ｔ１）におけるポリシリコンロッド（Ｓ１）の倒壊を防ぐとともに、析出されたポリシリコンロッド（Ｓ１）の比抵抗値を改善できることを見出した。

[0078] そのため、上記構成によれば、成長開始期間（Ｔ１）のポリシリコンロッド（Ｓ１）の倒壊を防ぎつつ、成長開始期間（Ｔ１）に析出されたポリシリコンロッド（Ｓ１）の比抵抗値を改善することができる。

[0079] 本発明の態様２に係るポリシリコンロッドの製造方法は、上記態様１において、前記ポリシリコンロッドの成長開始期間（Ｔ１）経過後に続く、前記ポリシリコンロッド（Ｓ１）が直径３０ｍｍに達するまでの、ポリシリコンロッド（Ｓ１）の成長初期期間（Ｔ２）において、前記反応炉（１０）への前記原料ガス（Ｇ１）の投入が、（１）前記ポリシリコンロッドの成長初期期間（Ｔ２）の１時間ごとの前記ガス交換回数の増加倍率が０．６以上５．０以下の範囲内であり、且つ、（２）前記ポリシリコンロッド（Ｓ１）の直径が３０ｍｍに達する前１時間において、該ガス交換回数が３０回以上５０回以下に増加している態様で実施されてなってもよい。

[0080] 析出開始時は、ポリシリコンロッド（Ｓ１）の直径が小さいため、投入ガスを増加させるとポリシリコンロッド（Ｓ１）の倒壊を招来しかねない。上記構成によれば、ポリシリコンロッド（Ｓ１）が析出によって成長して太くなり強度があがっていくことに応じて投入ガスを増やしていくことができる。これにより、ポリシリコンロッド（Ｓ１）の倒壊とポリシリコンロッド（Ｓ１）の適切な析出とを両立させることができる。

[0081] 本発明の態様３に係るポリシリコンロッドの製造方法は、上記態様１または２において、前記成長開始期間（Ｔ１）において、前記原料ガス（Ｇ１）

は供給ノズル（４０）により前記反応炉（１０）に投入され、前記反応炉（１０）に投入する前記原料ガス（Ｇ１）の、供給ノズル（４０）あたりの線速が $40\text{Nm}^3/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 以下であってもよい。

[0082] ポリシリコンロッド（Ｓ１）の成長開始期間（Ｔ１）において、反応炉（１０）に投入する原料ガス（Ｇ１）の供給ノズル（４０）あたりの線速が高すぎると、ポリシリコンロッド（Ｓ１）の倒壊の要因となる場合がある。上記の構成によれば、ポリシリコンロッド（Ｓ１）の自立を維持できる供給ノズル（４０）あたりの線速で原料ガス（Ｇ１）が投入されるため、成長開始期間（Ｔ１）におけるポリシリコンロッド（Ｓ１）の倒壊の可能性をさらに軽減させることができる。

[0083] 本発明の態様４に係るポリシリコンロッドの製造方法は、上記態様１から３のいずれかにおいて、前記ポリシリコンロッド（Ｓ１）の成長全期間（成長期間Ｔ３）において、１時間当たりの前記ガス交換回数の最大値が８０回以上１００回以下であってもよい。

[0084] 上記の構成によれば、ポリシリコンロッドの成長全期間（成長期間Ｔ３）において、ポリシリコンロッド（Ｓ１）が倒壊しないように、原料ガス（Ｇ１）を反応炉（１０）に投入することができる。

[0085] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

符号の説明

[0086] １ 製造装置

１０ 反応炉

４０ 供給ノズル

Ｇ１ 原料ガス

Ｓ１ ポリシリコンロッド

- T 1 成長開始期間
- T 2 成長初期期間
- T 3 成長期間（成長全期間）

請求の範囲

- [請求項1] 反応炉の内部に立設され、通電加熱されてなるシリコン芯線にクロロシラン類を含む原料ガスを供給することにより、前記シリコン芯線の表面にポリシリコンを析出させ、直径が80mm以上のポリシリコンロッドとして成長させるポリシリコンロッドの製造方法であって、
前記シリコン芯線の表面へのポリシリコンの析出開始から1時間が経過するまでの、ポリシリコンロッドの成長開始期間における、前記反応炉の体積に対する前記反応炉への原料ガスの投入量であるガス交換回数が8回以上35回未満となるように、前記原料ガスを前記反応炉に投入する、ポリシリコンロッドの製造方法。
- [請求項2] 前記ポリシリコンロッドの成長開始期間経過後に続く、前記ポリシリコンロッドが直径30mmに達するまでの、ポリシリコンロッドの成長初期期間において、前記反応炉への前記原料ガスの投入が、（1）前記成長初期期間の1時間ごとの前記ガス交換回数の増加倍率が0.6以上5.0以下の範囲内であり、且つ、（2）前記ポリシリコンロッドの直径が30mmに達する前1時間において、該ガス交換回数が30回以上50回以下に増加している態様で実施されてなる、請求項1記載のポリシリコンロッドの製造方法。
- [請求項3] 前記成長開始期間において、前記原料ガスは供給ノズルにより前記反応炉に投入され、
前記反応炉に投入する前記原料ガスの、前記供給ノズルあたりの線速が $40\text{Nm}^3/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 以下である、請求項1または2に記載のポリシリコンロッドの製造方法。
- [請求項4] 前記ポリシリコンロッドの成長全期間において、1時間当たりの前記ガス交換回数の最大値が80回以上100回以下である、請求項1または2に記載のポリシリコンロッドの製造方法。