

明 細 書

発明の名称：ポリシリコン破砕物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規なポリシリコン破砕物に関する。詳しくは、ポリシリコン破砕物を、ポリエチレン包装袋を代表とする樹脂袋に充填する時、充填後の輸送時、及び樹脂袋からの取出し時における樹脂汚染を、極めて低いレベルまで抑制することが可能なポリシリコン破砕物に関する。また本発明は該ポリシリコン破砕物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリシリコンをシーメンズ法によって製造する場合、生成物はロッド状で得られる。このポリシリコンロッドは、直径が80～150mm、長さが1000mm以上の大きさであるため、他工程、例えば、CZ（チョクラスキー）法による単結晶製造設備で使用する場合、一般には、適当な大きさに破砕され、また、必要に応じて分級して製品とされる。更に、上記ポリシリコン破砕物は、表面の不純物を除去するためのエッチング工程等の精製工程を経た後、清浄な樹脂袋に詰めて出荷されている。

[0003] ところが、ポリシリコン破砕物を充填した樹脂袋は、開封してポリシリコン破砕物を取り出す際に樹脂袋から発生した樹脂粉が付着することがあり、これが単結晶製造工程において、炭素汚染源となり問題とされてきた。

[0004] 従来、上記樹脂粉付着の問題は、輸送中の振動によりポリシリコン破砕物が振動することで、樹脂袋の内面がポリシリコン破砕物に接触して削られることが大きな原因と考えられ、これに対して、種々の対策が検討されてきた。

[0005] 例えば、樹脂袋にポリシリコン破砕物を充填した状態で、袋内の気体を除去してポリシリコン破砕物と樹脂袋とを密着して、振動の影響を低減して樹脂袋の削れを防止する方法（特許文献1）、樹脂袋の容量に対するポリシリコン破砕物の充填率を特定の範囲とすることにより、ポリシリコン破砕物の

汚染を最小限に食い止める方法（特許文献2）などが提案されている。そして、上記対策により、樹脂袋内での樹脂粉の発生を防止することが可能となった。

[0006] しかし、これらの技術により、樹脂による炭素汚染が有効に防止されるものの、更に改善の余地があることが、本発明者らの確認により明確となった。即ち、前記樹脂袋の削れにより発生する樹脂粉は、前記樹脂袋内面とポリシリコン破砕物との摺動箇所の低減によりある程度防止でき、また、輸送後に樹脂粉を風選等の手段により除去することも可能であるが、このようにして樹脂粉が低減あるいは除去された状態としたポリシリコン破砕物においても、数ppm程度のオーダーで樹脂が検出されることが、本発明者らの検討により明らかになった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許3496021号公報

特許文献2：特許5726984号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明の目的は、ポリシリコン破砕物を樹脂袋に充填する時、充填後の輸送時、及び、樹脂袋からの取出し時における樹脂汚染を、極めて低いレベルまで抑制することが可能なポリシリコン破砕物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた。その結果、ポリシリコン破砕物を樹脂袋に充填して輸送後、樹脂袋より取り出されたポリシリコン破砕物を構成するポリシリコン破砕片（以下、単に破砕片ということもある。）について表面の樹脂成分の分析を行った結果、樹脂袋の成分が確認された。更に、ポリシリコン破砕物の表面を詳細に確認した結果、

樹脂袋の樹脂が、ポリシリコン破砕物の表面に強固に付着していることが判った。更に詳細に確認を行った結果、付着樹脂は、ポリシリコン破砕物において、破砕によって形成される稜部、特に鋭利な稜部に集中して付着することが判明した。

[0010] 上記知見に基づき、更に検討を重ねた結果、上記稜部における曲率半径を特定の値以上となるように処理することにより、ポリシリコン破砕物への前記付着樹脂量を飛躍的に低減することに成功し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明によれば、ポリシリコンロッドの破砕によって生成した稜部を有する破砕片よりなり、上記破砕片における、 70° 以下の角度を有する稜部（以下、特定稜部ともいう。）先端の平均曲率半径（ r ）が $50\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするポリシリコン破砕物が提供される。

[0012] 上記特徴的構成は、平均粒子径が $20\sim 100\text{mm}$ であるポリシリコン破砕物において特に効果が高いため好ましい。

[0013] また、本発明によれば、前記ポリシリコン破砕物を樹脂袋に充填したポリシリコン包装体も提供される。

[0014] 更に、本発明の前記ポリシリコン破砕物は、ポリシリコンロッドを破砕して破砕片とする破砕工程、上記破砕工程で得られる破砕片をエッチング液に浸漬して、 $2.5\mu\text{m}/\text{分}$ 以下のエッチング速度で、エッチング深さが $5\mu\text{m}$ 以上となるようにエッチングを行うエッチング工程を含む方法により好適に製造することができる。

発明の効果

[0015] 本発明のポリシリコン破砕物は、前記特定稜部の先端における曲率半径が特定の値以上とするようにポリシリコン破砕物が処理されているため、樹脂袋の内面との接触によるポリシリコン破砕物への樹脂の付着を極めて効果的に防止することができる。それ故、かかるポリシリコン破砕物の樹脂袋への充填時、輸送時、または、取出時において、該樹脂袋内面の樹脂のポリシリコン破砕物表面への付着量を効果的に低減することができる。また、前記特

定稜部の先端の曲率半径を大きくすることにより、前記樹脂袋の削れによる樹脂粉の発生も有効に防止することができるという効果も発揮することができる。

[0016] 本発明は、従来の樹脂袋内でのポリシリコン破砕片の振動を制限する工夫をした樹脂汚染防止手段とは別の観点より、ポリシリコン破砕物の樹脂汚染の防止手段を提案するものであり、極めて画期的なものであるといえる。

[0017] 勿論、本発明の手段と共に、従来の包装形態を工夫した従来の樹脂汚染防止手段とを組み合わせることで実施することにより、より高い樹脂汚染防止効果を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の対象とするポリシリコン破砕物を構成する破砕片の一例を示す概略図である。

[図2]稜部先端の角度および曲率半径（ r ）を求める際の断面の取得方法を示す概略図である。

[図3]図2のA-A'線断面図であり、稜部先端の角度の求め方を示す概略図である。

[図4]稜部先端の曲率半径（ r ）の求め方を示す概略図である。

[図5]実施例1で得られたポリシリコン破砕物の稜部先端部の状態を示す30倍の代表的なSEM写真である。

[図6]比較例1で得られたポリシリコン破砕物の稜部先端部の状態を示す30倍の代表的なSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0019] （ポリシリコン破砕物）

本発明のポリシリコン破砕物は、ポリシリコンロッドを破砕して得られる破砕片により構成されるものであれば特に制限されない。例えば、シーメンズ法によって得られる、ポリシリコンロッドを後述する公知の破砕方法により破砕することによって得られた破砕片より構成されるものが一般的である。

[0020] 図1は、本発明のポリシリコン破砕物を構成する破砕片の代表的な形態を示す概略図である。

[0021] 上記図1を参照して本発明を説明すると、前記シリコンロッドの破砕により得られるポリシリコン破砕物1は、ポリシリコンロッドの破砕により、破砕面3とポリシリコンのロッド表面4、或いは、破砕面同士（図示せず）によって形成される稜部2を有する。ポリシリコン破砕物1は、不定形な多面体であり、表面は稜部2と、破砕面3あるいはポリシリコンのロッド表面4（以下、これらを「破砕物表面」と呼ぶことがある）とから構成される。上記稜部2は破砕のされ方により、種々の角度 θ を有する。角度 θ は、稜角とも呼ばれ、稜部2の稜線に対して垂直な面で切断して得られる切断面から測定される。切断面では、稜部2は頂点となり、破砕物表面は辺として現れる。稜角 θ は、破砕物表面に由来する2つの辺の交差角である。本発明は、ポリシリコン破砕片に存在するこれらの稜部のうち、稜部の角度が 70° 以下の、鋭利な特定稜部2について、先端の平均曲率半径（ r ）が、 $50\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $60\mu\text{m}$ 以上となるようにしたことを特徴とする。また、上記先端の曲率半径は、後述する測定方法における全測定値について、曲率半径が $30\mu\text{m}$ 以下の稜部の割合が、 20% 以下、特に、 10% 以下であることが更に好ましい。このような稜部を有することにより、本発明のポリシリコン破砕物は樹脂袋の内面との接触による樹脂袋の削れによる樹脂粉の発生を抑制するのみでなく、ポリシリコン破砕物への樹脂の付着をも極めて効果的に防止することができる。

[0022] 本発明において、ポリシリコン破砕片を構成する破砕片の特定稜部は、稜部を垂線とする切断面について、稜部を挟んで成す角度が 70° 以下の稜部をいう。ここで、切断面は、稜部の稜線に対し、垂直な面をいう。図2の右側に示すように稜線が直線状の部分では、該直線に対する垂直面（ $A-A'$ ）を切断面とする。また、図2の左側に示すように、稜線が曲線状の場合には、測定箇所における曲線の接線に対し垂直に交わる面（ $A-A'$ ）を切断面とする。図2の $A-A'$ 線断面図を図3に示す。図3の頂部は稜線の切断

点であり、稜線から続く曲線（辺）は、破砕物表面の切断部を示す。稜角 θ は、破砕物表面に由来する2つの辺の交差角である。稜角 θ を測定する際には、切断面の等倍（1倍）の写真を撮影し、この画像から稜角 θ を測定する。切断面の観察倍率が高すぎると、破砕物表面に由来する辺の凹凸が強調され、直線を引けないことがある。したがって、観察倍率を等倍として、頂部から少なくとも5 mm程度までの箇所での辺がほぼ直線となる画像を得て、2つの辺の交差角から稜角 θ を求める。また、特定稜部の先端の曲率半径の測定は、後述の実施例に詳細に示すが、ポリシリコン破砕物より特定稜部を有する破砕片を任意に複数個選択し、前記切断面について、走査型電子顕微鏡（SEM）写真による30倍の画像を取得し、これより稜部の先端における曲率半径の平均値を求めることによって行われる。稜角 θ および曲率半径の測定は、1つのポリシリコン破砕片について任意に選択した3箇所以上の切断面で行われ、また合計で20個以上の破砕片について測定する。平均曲率半径（ r ）は、稜角 θ が70°以下の稜部における曲率半径の平均値である。

[0023] その際、稜部先端の曲率半径（ r ）は、図4に示すように、稜部先端の弧と一致する半径を有する円を描き、その半径を曲率半径とした。観察倍率が高すぎると、ポリシリコン中の結晶粒が観察されるため、円を描く際のノイズとなるが、30倍程度であれば、かかるノイズは観察されず、稜部先端に沿って滑らかな円を描くことができる

[0024] 本発明において、前記稜部先端の曲率半径が前記範囲を満足することが、ポリシリコン破砕物の樹脂袋との接触による樹脂の付着量、更には、ポリシリコン破砕物による樹脂体の削れによる樹脂粉の発生量を低減するために必要である。

[0025] 従来、ポリシリコン破砕物は、ポリシリコンロッドを破砕し、エッチングを含む洗浄工程を経て得られるが、稜部先端の曲率半径は、破砕直後と殆ど変わらず、鋭利な角度を有している。これに対して、本発明は、ポリシリコンロッドを破砕して得られるポリシリコン破砕物を、後述する特殊なエッチ

ング処理を施すことにより前記特定の曲率半径を有する稜部とすることに成功した。

[0026] 本発明において、ポリシリコン破砕物の大きさは特に制限されるものではないが、前記本発明の効果は、ある程度の質量があり、且つ、樹脂袋に充填したときの動き易い破砕片に対して効果的であるため、粒子の長径を測定して算出される平均粒子径が20～100mm、特に、30～80mmであるものが好適である。

[0027] 本発明のポリシリコン破砕物は、前記したように、樹脂袋との接触による樹脂の付着が起こり難い稜部を有しているため、これを樹脂袋に充填して包装し、輸送後、使用のため樹脂袋より取り出した際、樹脂の付着量が極めて少ないポリシリコン破砕物として使用することができる。因みに、樹脂の付着量を、2質量ppm以下、更に、0.5質量ppm以下まで低減することが可能であり、CZ法等の原料として、好適に使用することができる。ここで、前記樹脂の付着量は、樹脂の質量を炭素原子の質量に換算して算出したものである。

[0028] また、本発明のポリシリコン破砕物において、鉄、クロム、ニッケル、銅、亜鉛、ナトリウム、カルシウム、タングステン等の金属不純物の表面の濃度は、個々の金属で0.1ppb（元素換算値）以下、総量で、2ppb（元素換算値）以下であることが好ましい。

[0029] 本発明のポリシリコン破砕物は、樹脂袋との接触による樹脂の削れにより発生する樹脂粉の量も極めて少ないが、樹脂袋から取り出されたポリシリコン破砕物に対して、微粉を除去する工程を設けることが付着樹脂量を確実に低減し、これにより次工程、例えば、CZ法における坩堝への投入工程に同伴される樹脂量をも極めて少なく抑えることが可能である。

[0030] 本発明において、前記樹脂袋の材質としては、製袋が可能な公知の樹脂が特に制限なく使用されるが、添加剤無添加のポリエチレン樹脂が最も一般的に使用される。また、上記樹脂袋のポリシリコン破砕物と接触する面は、可及的に平滑とすることが、ポリシリコン破砕物の稜部との接触時の摩擦が小

さく、本発明のポリシリコン破砕物の効果が顕著であり、ポリシリコン破砕物への樹脂の付着量を一層低減することができるため好ましい。

[0031] また、前記樹脂袋を構成するフィルムの厚みも特に制限されるものではないが、150～900 μm 程度が一般的である。

[0032] (ポリシリコン破砕物の製造方法)

本発明のポリシリコン破砕物を得る方法は、特に制限されない。例えば、ポリシリコン破砕物の70°以下の角度を有する稜部をヤスリ掛けする方法を採用することもできるが、効率的ではなく、また、金属汚染の原因にもなるため、ポリシリコン破砕物の表面を清浄化するためのエッチング処理において、稜部を処理する方法が好適に採用される。

[0033] 即ち、本発明によれば、ポリシリコンロッドを破砕して破砕片を得る破砕工程、上記破砕工程で得られる破砕片をエッチング液に浸漬して、2.5 μm /分以下のエッチング速度で、エッチング深さが5 μm 以上となるようにエッチングを行うエッチング工程を含むことを特徴とする

[0034] 本発明の上記製造方法において、破砕工程では、ポリシリコンロッドを公知の破砕手段により破砕する方法が特に制限なく採用される。具体的には、破砕の対象となるポリシリコンロッドは、好ましくはシーメンズ法によって製造される。このポリシリコンロッドは、U字形状で得られた生成物の繋ぎの部分をカットして得られるものであり、析出直径が80～150 mm、長さが1000～2000 mm程度の大きさのものが一般的である。勿論、上記U字状の形状のまま破砕に供することも可能である。

[0035] また、ポリシリコンロッドの破砕方法も特に限定されるものではなく、公知の破砕方法が特に制限なく採用される。例えば、ジョークラッシャー、ロールクラッシャー等の破砕装置を使用する方法、ハンマーにより破砕する方法などが挙げられる。

[0036] 上記破砕後、用途に応じて分級を行うことも可能であり、本発明においては、前記したように、平均粒子径が20～100 mm、特に、30～80 mmの範囲に分級されたものが好適に使用される。かかる分級においては、特

に、10 mm以下の粒径を有する破砕片を除去することが好ましい。

[0037] 本発明の製造方法において、上記破砕工程で得られる破砕物をエッチング液に浸漬して、2.5 μm /分以下、好ましくは、1.1～2.5 μm /分のエッチング速度で、エッチング深さが5 μm 以上、好ましくは、8～15 μm となるようにエッチングを行うことが、目的とするポリシリコン破砕物を得るために重要である。

[0038] 尚、前記エッチング深さは、エッチング量から算出される平均エッチング厚みである。

[0039] 本発明者らは、エッチング処理において、上記特定の条件を採用すれば、ポリシリコン破砕物の他の部分の溶出を最小限に抑えながら、前記稜部先端を優先的に溶出することができることを見出した。即ち、エッチング速度が前記範囲より早い場合、或いはエッチング深さが前記範囲より少ない場合は、特定稜部において目的とする曲率半径を達成することが困難となる。

[0040] また、エッチング液のエッチング速度は、エッチング液の組成、温度等の条件により調整することが可能である。ここで、エッチング液は、公知のものが特に制限無く使用されるが、フッ酸と硝酸を含むエッチング液であって、フッ酸濃度が0.5～10質量%、硝酸濃度が4.8～6.8質量%のものを使用することが好適である。また、エッチング温度は、15～30℃が好ましい。なお、エッチング速度の算出は、WO2018/198947に記載の方法により行う。具体的には、エッチング浴中に形状、サイズが制御されたポリシリコン試験片を共存させ、ポリシリコン試験片の重量変化からエッチング量を求めて、エッチング時間とエッチング量からエッチング速度を算出する。

[0041] 本発明の上記エッチング工程において、前記エッチング条件を採用すると共に、処理される破砕物を、エッチング液中で、揺動をさせながら処理することによりその稜部先端をより優先的に溶出することができるため、より再現性よく本発明のポリシリコン破砕物を得ることができ好ましい。なお、稜部先端を優先的に溶出するとは、稜部先端のエッチング深さが他の部分もよ

りも深くなることを意味する。エッチングの具体的条件には、振動数が3～10回／分、振幅5～1000mm、特に、10～500mmの揺動を与えながら、エッチングを行う方法が好適である。上記エッチング液中でのポリシリコン破砕物の振動数や振幅を大きくすると、ポリシリコン破砕物同士、あるいはポリシリコン破砕物と洗浄用籠との摩擦、衝突により新たな稜部が発生する虞がある。また、ポリシリコン破砕物をエッチング液に静置した場合は、稜部を優先的にエッチングする効果が低減する傾向にある。

[0042] 従って、エッチング液中の破砕物に、前記適度な揺動を加えて、エッチングを行うことにより、稜部の先端がより効果的にエッチングされ、目的とする稜部を有するポリシリコン破砕物をより確実に得ることができる。

[0043] 前記方法において、振動は縦方向振動でも、横方向振動でも、縦横複合振動でも効果が得られる。また、前記エッチングは、処理されるポリシリコン破砕物を公知の洗浄籠に入れて行う方法が一般的である。

[0044] 本発明の方法によれば、エッチングにより稜部先端を処理するため、先端の除去に伴う微粉の発生がなく、しかもエッチング時に洗浄されることにより、得られるポリシリコン破砕物における微粉の存在量を極めて微量に抑えることができる。具体的には、ポリシリコン破砕物中の微粉の含有量を、500～1000 μ mの微粉について、200ppmw以下、特に、100ppmw以下、500 μ m未満の微粉について20ppmw以下、特に、10ppmw以下とすることが可能である。

[0045] 本発明の製造方法において、エッチング工程におけるエッチング後の処理は、公知の処理が特に制限なく採用される。例えば、超純水による洗浄処理、乾燥処理を経てポリシリコン破砕物として出荷される。

[0046] また、出荷方法も公知の包装方法、輸送方法が特に制限なく採用することができる。例えば、ポリシリコン破砕物は、自動又は手動により樹脂袋に充填され、開口部をシールされ、必要に応じて段ボール箱に収納後、出荷される。

実施例

[0047] 以下、本発明を更に具体的に説明するため実施例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0048] 尚、実施例において、各種測定は、以下の方法によって行った。

[0049] (1) ポリシリコン破砕物の特定稜部先端の曲率半径 (r)

ポリシリコン破砕物 5 kg より、角度 (θ) が 70° 以下の稜部 (特定稜部) を有する任意の破砕片 20 個を取り出し、1 個ずつアクリル樹脂により封止し、前記特定稜部の稜線に対する接線と垂直に交差する切断面が生成するように 3 カ所で切断し、それぞれの切断面について、倍率 30 倍の SEM 写真を撮影し、得られた画像において稜部の角度 (θ) と稜部の先端における曲率半径 (r) を測定した。上記稜部先端の曲率半径 (r) は、図 4 に示すように、稜部先端の弧の形状に合致する円を描き、その円の半径とした。

[0050] (2) 樹脂付着試験

ポリシリコン破砕物 5 kg を、ポリエチレン樹脂よりなる、厚み $250\ \mu\text{m}$ 、底面 $130\ \text{mm}$ 角のガゼット形状の樹脂袋に充填し、開口部を融着した後、更に、ポリエチレン樹脂よりなる厚み $250\ \mu\text{m}$ 、底面 $160\ \text{mm}$ 角のガゼット形状の樹脂外袋に收容し、開口部を融着した。長さ $550\ \text{mm}$ 、幅 $370\ \text{mm}$ 、高さ $270\ \text{mm}$ の段ボール箱よりなる外箱の中に、底面 $175\ \text{mm}$ 角、高さが $240\ \text{mm}$ の段ボール箱を 6 個詰め、それぞれの段ボール箱にポリエチレン樹脂袋に充填したポリシリコン破砕物を収納した後、トラックに積み込み、片道 $200\ \text{km}$ の輸送テストを行った。尚、輸送中の振動度を振動度計で測定したところ合力での振動加速度が最大 $5\ \text{Gal}$ であった。輸送テスト完了後、段ボールからポリエチレン樹脂袋に入ったポリシリコン破砕物を取り出し、樹脂の付着量測定を行った。

[0051] (3) ポリシリコン破砕物のポリエチレン樹脂の付着量の測定

ポリエチレン樹脂が付着したポリシリコン破砕物を不活性ガス雰囲気下、 250°C の温度に 30 分以上保持して有機揮発成分を除去した後、不活性ガスの流通下、該ポリシリコン破砕物の温度を 380°C に上昇せしめ、発生する樹脂分解物を捕集し、該樹脂分解物について、ポリエチレン樹脂に固有の

分解物である直鎖状不飽和炭化水素に由来するピーク強度を測定し、別途、既知量のポリエチレン樹脂が付着したポリシリコン破砕物試料の加熱発生ガスの捕集分析により作成した検量線に基づき、前記ポリシリコン破砕物の付着樹脂量を求めた。

[0052] 上記ポリエチレン樹脂の付着量の測定を樹脂付着試験の実施前と実施後に行い、実施後の測定値から実施前の測定値を引いた値を、付着樹脂量として示した。

[0053] (4) ポリシリコン破砕物中のシリコン微粉の量

約1 kgのポリシリコン破砕物を2 Lビーカーに入れ、該ポリシリコン破砕物が完全に浸かるように超純水1 Lを入れた。ビーカーを左右にゆっくり揺らし、ポリ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1 0 0 0 μ mメッシュフィルターに通液した後に、5 0 0 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5 0 0 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1 1 0℃の乾燥庫にて1 2時間以上乾燥させ、5 0 0 μ mメッシュフィルターから回収された5 0 0～1 0 0 0 μ mの微粉の質量、および微粉の捕集前後の濾紙質量差にて5 0 0 μ m未満の微粉の質量を算出し、本分析にて使用されたポリシリコンの質量を用いてポリシリコン微粉含有量を算出した。この操作を再度実施し、新たに算出されたポリシリコン微粉含有量をそれぞれ、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ポリシリコン微粉の含有量を確定した。

[0054] 実施例 1

直径1 5 0 mm、長さ1 0 0 0 mmのポリシリコンロッドを、ハンマーにより破砕後、分級して得られた、粒子径が4 0～8 0 mmの範囲にある平均粒子径6 4 mmのポリシリコン破砕物を以下の条件でエッチング処理した後、超純水により水洗し、乾燥してポリシリコン破砕物を得た。

- [0055] 電子工業用硝酸 50%、電子工業用フッ酸 1.5%の混合液中にて、シリコン破砕物を入れたエッチング籠を上下方向に 25 回/分、揺動幅 150 mm で揺動させ、液温が 20~28℃となるように混合液の温度制御を行いながらエッチングを行った。
- [0056] 上記エッチング工程において、シリコン破砕物とともにエッチング籠に入れたポリシリコン試験片の重量変化より算出された、エッチング速度は 2.1 μm /分であり、エッチング深さが 8 μm となった時点でエッチングを終了し、超純水による洗浄を行った後、乾燥してポリシリコン破砕物を得た。
- [0057] 得られたポリシリコン破砕物について、前記破砕片の稜部の角度 (θ)、上記特定稜部先端の曲率半径 (r) を測定し、その平均値、曲率半径が 30 μm 以下の稜部の割合を算出した。結果を表 1 に示す。また、上記得られたポリシリコン破砕物の稜部先端を観察した 30 倍の代表的な SEM 写真を図 5 に示す。更に、ポリシリコン破砕物中のシリコン微粉の量も表 1 に併せて示す。
- [0058] また、上記得られたポリシリコン破砕物について、樹脂付着試験を実施し、付着樹脂量を測定した。結果を表 1 に併せて示す。
- [0059] 比較例 1
- 実施例 1 において、エッチング深さを 3 μm となるようにエッチング処理した以外は、同様の操作で処理してポリシリコン破砕物を得た。
- [0060] 得られたポリシリコン破砕物について、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。また、上記得られたポリシリコン破砕物の稜部先端を観察した 30 倍の代表的な SEM 写真を図 6 に示す。
- [0061] 実施例 2
- 実施例 1 において、ポリシリコン破砕物として、粒子径が 70~110 μm の範囲にある平均粒子径 92 μm のポリシリコン破砕物を使用した以外は同様にして、ポリシリコン破砕物を得た。
- [0062] 得られたポリシリコン破砕物について実施例 1 と同様の評価を行った結果を表 1 に併せて示す。

[0063] 実施例 3

実施例 1 において、ポリシリコン破砕物のエッチング深さを $11\ \mu\text{m}$ となるようにエッチング処理した以外は、同様の操作で処理してポリシリコン破砕物を得た。

[0064] 得られたポリシリコン破砕物について、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 に併せて示す。

[0065] [表1]

	エッチング条件		ポリシリコン破砕物				シリコン微粉含有量		樹脂付着試験
	エッチング速度	エッチング深さ	平均粒子径	稜部の角度	平均曲率半径	曲率半径 $30\ \mu\text{m}$ 以下の稜部割合	$500\sim 1000\ \mu\text{m}$	$500\ \mu\text{m}>$	
	$\mu\text{m}/\text{分}$	μm	mm	$^{\circ}$	μm	$\%$	ppbw	ppbw	ppbw
実施例 1	2.1	8	64	23~52	99	8	80	7	70
比較例 1	2.1	3	64	24~56	31	60	82	8	184
実施例 2	2.1	8	92	22~53	97	8	74	6	57
実施例 3	2.1	11	64	23~51	115	6	77	6	60

符号の説明

- [0066] 1 ポリシリコン破砕片
 2 稜部
 3 破砕面
 4 ロッド表面