

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5158608号
(P5158608)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int.Cl.
C O 1 B 33/035 (2006.01)

F I
C O 1 B 33/035

請求項の数 32 (全 45 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-509442 (P2009-509442) (86) (22) 出願日 平成19年5月11日 (2007.5.11) (65) 公表番号 特表2009-536914 (P2009-536914A) (43) 公表日 平成21年10月22日 (2009.10.22) (86) 国際出願番号 PCT/KR2007/002345 (87) 国際公開番号 W02007/133025 (87) 国際公開日 平成19年11月22日 (2007.11.22) 審査請求日 平成20年11月12日 (2008.11.12) (31) 優先権主張番号 10-2006-0042301 (32) 優先日 平成18年5月11日 (2006.5.11) (33) 優先権主張国 韓国 (KR)</p>	<p>(73) 特許権者 591199338 コリア リサーチ インスティテュート オブ ケミカル テクノロジー KOREA RESEARCH INST ITUTE OF CHEMICAL T ECHNOLOGY 大韓民国、ダエジオンーシ、ユセーナク、 ジャンードン、100 (74) 代理人 100094053 弁理士 佐藤 隆久 (72) 発明者 キム, ヘ ヨン 大韓民国 305-755 デジョン ユ ソング エオンードン ハンビットアパ ート 101-203</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 混合されたコア手段を使用した高純度シリコン棒の製造装置及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法であって、
 (a) 電流の誘導による誘導加熱で発熱する抵抗性材料で製造された第1コア手段と、
 シリコン材料で製造された第2コア手段を析出反応器の内部空間にともに設置し、
 (b) 前記第1コア手段を電氣的に加熱し、そして電氣的に加熱された前記第1コア手段
 により前記第2コア手段を予熱し、
 (c) 前記予熱された第2コア手段を電氣的に加熱し、及び
 (d) シリコンの析出のために、前記第1コア手段と前記第2コア手段を電氣的に加熱し
 ている状態で、内部空間に反応ガスを供給することを具備する
 混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

10

【請求項2】

前記予熱された第2コア手段を電氣的に加熱する工程において、前記第2コア手段全体
 が同時に電氣的に加熱されるか、又は前記第2コア手段が複数の第2コアグループに分類
 されて、グループで異なる開始時間で電氣的に加熱を始める

請求項1に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項3】

前記第2コア手段を予熱する段階において、前記第1コア手段が400~3,000
 の範囲内の温度で電氣的に加熱されることにより、前記第2コア手段は350~1,000
 の範囲内の温度で予熱される

20

請求項 1 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 4】

前記第 2 コア手段を予熱する工程において、前記第 2 コア手段は、内部空間内で 1 ~ 20 パールの絶対圧力の範囲内で、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム及びそれらの混合物からなる群から選択される雰囲気下で予熱される

請求項 1 又は 3 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 5】

前記反応ガスはシリコン析出反応のために反応圧力及び反応温度で供給され、それにより析出生成物が前記第 1 コア手段及び / 又は前記第 2 コア手段の外側に形成され、それにより、第 1 析出生成物及び / 又は第 2 析出生成物が各々形成される

10

請求項 1 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 6】

前記反応ガスは、モノシラン (SiH_4)、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2)、トリクロロシラン (SiHCl_3)、四塩化ケイ素 (SiCl_4) 及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つのシリコン含有成分を含む

請求項 5 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 7】

前記反応ガスは、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、塩化水素及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つのガス成分を更に含む

20

請求項 6 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 8】

前記シリコンの析出は、内部空間内で、1 ~ 20 パールの絶対圧力の範囲内における反応圧力、及び前記第 1 析出生成物及び / 又は第 2 析出生成物の表面温度に基づく $650 \sim 1,300$ の範囲内の反応温度で起こる

請求項 5 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 9】

太陽電池として使用されるソーラー用 (solar-grade) 多結晶シリコンは、前記第 1 析出生成物に形成され、半導体素子として使用される電子用 (electronic-grade) 多結晶シリコンは、前記第 2 析出生成物に形成される

30

請求項 5 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 10】

前記抵抗性材料は、タングステン (W)、レニウム (Re)、オスmium (Os)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、テクネチウム (Tc)、ハフニウム (Hf)、ロジウム (Rh)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、白金 (Pt)、トリウム (Th)、ランタン (La)、チタン (Ti)、ルテチウム (Lu)、イットリウム (Y)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、アルミニウム (Al) 及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属元素を備える金属又は合金である

請求項 1 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

40

【請求項 11】

前記抵抗性材料は、ケイ化モリブデン (Mo-Si)、ランタン-クロム酸化物 (La-Cr-O)、ジルコニア及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの成分を含むセラミック金属材料である

請求項 1 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 12】

前記抵抗性材料は、無定形炭素、黒鉛、炭化ケイ素 (SiC) 及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの成分を備える炭素系材料である

請求項 1 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 13】

50

前記シリコン材料は、真性多結晶シリコン、真性単結晶シリコン、ドーパされたシリコン (doped silicon) 及びそれらの混合物からなる群から選択される

請求項 1 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法。

【請求項 14】

シリコン析出反応が実行される析出反応器を備え、混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置であって、前記析出反応器がベースユニット (base unit) とシェルによりその中に形成された密閉された内部空間を有し、前記内部空間内に反応ガスを供給するためのガス供給手段、前記内部空間から排ガスを排出するためのガス排出手段と、前記シリコン析出反応に必要な電気加熱手段を備え；前記電気加熱手段は電極手段及びコア手段で構成され、

10

前記コア手段は電流の誘導による誘導加熱で発熱する抵抗性材料から作られた第 1 コア手段と、シリコン材料で作られた第 2 コア手段に分類され、

そして、前記電極手段は、前記第 1 コア手段及び前記第 2 コア手段各々に接続され、互いに電氣的に独立している第 1 電極手段と第 2 電極手段に分類されることを特徴とする混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項 15】

前記第 1 電極手段及び / 又は前記第 2 電極手段が前記ベースユニットに設置される

請求項 14 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項 16】

前記第 1 電極手段が 1 又は複数の第 1 電極グループに分類され、前記第 2 電極手段が 1 又は複数の第 2 電極グループに分類され、

20

前記第 1 電極グループ及び前記第 2 電極グループに電力が独立的に供給される

請求項 14 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項 17】

前記第 1 電極手段は、第 1 コア手段を加熱するために必要な電力が第 1 電力伝達手段により第 1 電力供給源から独立的に供給されるように構成され、そして、前記第 2 電極手段は、前記第 2 コア手段を加熱するのに必要な電力が第 2 電力伝達手段により第 2 電力供給源から独立的に供給されるように構成される

請求項 14 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項 18】

前記第 1 電力供給源と前記第 2 電力供給源が、独立した電力変換システムとして別々に構成されるか、又は一つの統合された電力変換システムとして構成される

30

請求項 17 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項 19】

前記第 1 コア手段又は前記第 2 コア手段は、円、楕円又は多角形の断面形状を有する棒、ワイヤー (wire)、フィラメント (filament)、バー (bar)、ストリップ (strip) 及びリボン (ribbon) と、同心円、同心楕円形又は同心多角形の断面形状を有する導管、チューブ (tube)、シリンダー (cylinder) 及びダクト (duct) からなる群から選択される形状を有する

請求項 14 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

40

【請求項 20】

前記抵抗性材料は、タングステン (W)、レニウム (Re)、オスミウム (Os)、 tantalum (Ta)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、テクネチウム (Tc)、ハフニウム (Hf)、ロジウム (Rh)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、白金 (Pt)、トリウム (Th)、ランタン (La)、チタン (Ti)、ルテチウム (Lu)、イットリウム (Y)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、アルミニウム (Al) 及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属元素を備える金属又は合金である

請求項 14 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項 21】

50

前記抵抗性材料は、ケイ化モリブデン (Mo - Si)、ランタン - クロム酸化物 (La - Cr - O)、ジルコニア及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの成分を含むセラミック金属材料である

請求項14に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項22】

前記抵抗性材料は、無定形炭素 (amorphous carbon)、黒鉛、炭化ケイ素 (SiC) 及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの成分を備える炭素系材料である

請求項14に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項23】

前記シリコン材料は、真性多結晶シリコン、真性単結晶シリコン、ドーパされたシリコン及びそれらの混合物からなる群から選択される

請求項14に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項24】

前記第1コア手段は、前記抵抗性材料で作られた第1コア要素の表面に、障壁成分で作られた1又は複数の分離層を形成することにより構成される

請求項14に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項25】

前記分離層の数が1個から5個の範囲内である

請求項24に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項26】

前記分離層の各層を構成する障壁成分が、真性の窒化ケイ素、酸化ケイ素、炭化ケイ素、酸窒化ケイ素及びそれらの混合物からなる群から選択される

請求項24に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項27】

前記分離層の各層を成す障壁成分が、タングステン (W)、レニウム (Re)、オスミウム (Os)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、テクネチウム (Tc)、ハフニウム (Hf)、ロジウム (Rh)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、白金 (Pt)、トリウム (Th)、ランタン (La)、チタン (Ti)、ルテチウム (Lu)、イットリウム (Y) 及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの金属元素を備える窒化物、酸化物、ケイ化物、炭化物、酸窒化物又は酸ケイ化物 (oxysilicide) から選択される

請求項24に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項28】

前記第1コア手段の前記第1コア要素に形成される分離層の全体の厚さが、10nm ~ 20mmの範囲内である

請求項24に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項29】

前記第1コア手段を構成する第1コアユニットは、400 ~ 3,000 の範囲内の温度で加熱処理される

請求項14又は24に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項30】

前記第1コア手段を構成する前記第1コアユニットは、析出反応器内で電気的に加熱されることにより加熱処理される

請求項29に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項31】

前記第1コア手段は、前記障壁成分から作られた複数の分離層構成ユニットで前記第1コア要素の表面を取り囲むことにより構成される

10

20

30

40

50

請求項 2 4 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【請求項 3 2】

前記分離層は、前記障壁成分を前記第 1 コア要素の表面に被覆することにより形成される

請求項 2 4 又は 3 1 に記載の混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は棒状の多結晶シリコン（又はケイ素）を製造するための方法と装置に関する。更に詳しくは、本発明は、棒状の多結晶シリコン（silicon polycrystal、multicrystalline silicon、polysilicon又はpoly-Si）を大量生産するために使用されるシリコン析出反応器内に設置されるコア手段を加熱するための電気加熱システムの構成と運転の困難さを最小化し得る方法と装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

一般的に、高純度多結晶シリコンは、半導体素子、太陽電池、化学処理装置、産業システム、又は小型及び他の高集積精密装置用の重要な原料として使用され、各々、高純度又は半導体の特性を有する材料から構成される。

20

【0003】

多結晶シリコンは、高純度シリコン原子含有反応ガスの熱分解及び/又は水素還元により、シリコンの表面にシリコン原子を連続的に析出させるシリコン析出方法を利用して製造される。

【0004】

多結晶シリコンの大量生産のためには、鐘型（bell-jar type）、チューブ型（tube type）又はチャンバー型の析出反応器が主に使用されている。前記析出反応器によれば、多結晶シリコンは一般的に、直径が約 50 ~ 300 mm の範囲の円形又は楕円形の断面を有する棒状に製造される。

【0005】

30

析出反応器内に、コア手段が基本的にシリコン棒の製造のために設置される。商業的生産のためには、コア手段は、析出反応温度で電気が流れることができる、各々コア材料（即ち、コア要素）で製造された複数のコアユニット（core units）からなる。コア手段を構成するコアユニットは、電極ユニットに各々連結されて、反応器シェル内に電気加熱手段が完成する。そして、シリコンは、シリコン含有成分からなる反応ガスの析出反応により電気的に加熱されたコア手段の表面に連続的に析出する。上記のように、シリコン析出生成物は、厚さ方向、即ち、析出生成物の同心円の横断面の半径方向の外側に形成され、そして拡大され、このようにして、棒状の多結晶シリコン製品が最終的に得られる。

【0006】

40

不純物の汚染を最小限にした高純度製品を得るために、コア手段により表されるコアユニットが、汚染されていないコア要素で製造又は加工され得る。望ましいコア要素用材料は、棒、ワイヤー又はフィラメント、中空ダクト（hollow duct）又はチューブ、ストリップ（strip）又はリボン（ribbon）、又はシート（sheet）のように形成される高純度シリコンである。

【0007】

前記コア手段の周辺に析出生成物を形成させることによって最終的に得られた前記多結晶シリコン棒は、(i) 大きい塊、小さい塊、断片又は粒子の形態に分割され、又は粉碎され、(ii) 大きさに従ってグループ化され、(iii) 必要に応じて洗浄工程を追加的に受けさせて、粉碎工程の間、シリコンの断片の表面に形成された不純物成分を除去し、（

50

iv) シリコンの溶融点以上まで加熱されるつばで溶融させ、その後、(v) その用途に従ってインゴット、ブロック、シート、リボン又はフィルムなどに形成される。

【0008】

析出反応器シェルの内部に構成される電気加熱手段は、電氣的に加熱されるコア手段と、該コア手段を、シェル外部に位置する電力供給源に電氣的に接続し、及び/又はコアユニットと互いに電氣的に接続させる電極手段からなる。この電気加熱手段は(i) 析出反応温度を維持するために必要な電気加熱、(ii) シリコンを析出するための開始基材 (starting substrate)、及び(iii) 連続的な析出によって直径と重量が増加するシリコン棒を安定的に支持するための機械構造を提供するのに役立つ。

【0009】

コア手段を構成する各コアユニットは、コア手段の機能と役割を満足させるコア要素材料などで製造するか、又は加工されるべきである。この目的を達成するために、(i) 高純度シリコンがそれ自体又はドーパント成分とともに溶融され、(ii) シリコン溶融物が結晶成長又は成型され、そして(iii) コア要素は、成形及び/又は機械加工により製造され、その結果、その断面を円形、楕円形、同心円又は多角形、三角形、四角形又は六角形などに成形し、その直径又は対角線の長さが各々約3~30mm又は約5~100mmの範囲内であり、コア要素の長さが約0.5~6mとなる。

【0010】

コア要素を製造するいくつかの方法がある。コア要素各々は、順次の態様で製造され得る。又、均一なサイズ及び形状を有する複数のコア要素は、大型の単結晶インゴットに容易に切断することにより同時に製造され得る。更に、長いシリコンコア要素は、洗浄雰囲気下で、複数の短いコア要素の一部を溶融結合することで製造され得る。

【0011】

参照文献W.C.O'Hara, R.B. Herring and L.P. Hunt, "Handbook of Semiconductor Silicon Technology", pp. 46-48, Noyes Publications, 1990における記述によると、析出反応器を使用した多結晶シリコン棒の製造処理において、直径が小さいコアロッド (Core rod)、スリムロッド又は開始用フィラメントのような高純度シリコン材料からなるコア要素を準備することは、非常に大きな経済的及び技術的負担を伴う。抵抗率 (resistivity) が室温で非常に高く、温度の増加によって急激に減少する高純度シリコンでコア要素が製造されるとき、シリコン低効率の値を十分に下げたための付加的な加熱手段によりコア手段を構成するコアユニットが一定温度以上に予熱された後だけ、1対の電極手段に接続され、固定された各コアユニットによる明らかな電流の発生に起因して、コア手段が電氣的に加熱され始める。米国特許第4,179,530号(1979)及び第5,895,594号(1999)に開示されたように、多結晶シリコン棒を製造するためにコア手段を予熱することは、別の付加的な予熱手段と複雑な手順を必要とする。

【0012】

一方、米国特許第3,941,900号(1976)及び第4,215,154号(1990)は、技術的解決法を開示して、高純度シリコンコア要素を別の付加的な予熱手段で予熱することに代り、適切に構成された電力供給システムを使用して、コア手段を室温から直接電氣的抵抗加熱を加える。しかしながら、この方法も電力供給回路及びシステムが高度で、高価であり、そして非常に複雑で緻密な運転及び制御を必要とするという欠点を有する。

【0013】

コア手段が別の加熱手段により予熱されたり、精密な電力供給システムを使用する抵抗加熱により室温で直ちに加熱される方法とは異なり、低効率が非常に低くなったシリコンコア要素に高濃度のn型又はp型ドーパントを人為的に組み込むことが、コア手段を室温で高電圧の電気により直接電氣的に加熱することができる。所定の温度範囲まで予熱した後、コア手段は、必要に応じて低電圧及び高電流の電気で、容易に加熱され得る。この方法は、複雑な電力供給手段と、広い範囲の電圧と電流によって緻密な運転を必要とする

10

20

30

40

50

いう欠点を有する。

【0014】

一方、コア要素が、シリコンに比べて非常に低い低効率の値を有する金属又は炭素系材料のような非シリコンの抵抗性材料で製造されるならば、個々のコアユニットに形成されるシリコン析出生成物は、非シリコン材料で製造されたコア要素から発生し、拡散された不純物成分により汚染され得る。しかしながら、低電圧の電気を供給することにより、コア手段が、別の付加的な予熱工程なしに、室温から析出反応温度を超える抵抗加熱により容易に加熱され得る利点がある。米国特許第5,277,934号(1994)及び第5,284,640号(1994)によると、シリコンの代りに、タングステン又はタンタルはコア要素として使用され得る。一方、米国特許第5,327,454号(1994)は、高純度シリコン材料の代りに、モリブデン、タングステン又はジルコニウムで製造されたコア要素を図解する。

10

【0015】

上記のように、抵抗性材料から作られた非シリコンコア手段は、都合よく、そして費用効率よく製造され得る。しかしながら、シリコン析出により得られた析出生成物は、コア手段を構成する各コアユニットのための非シリコンコア要素に含まれる不純物成分により汚染されることから回避することができない。従って、最近では、半導体グレード(semiconductor-grade)品質の純度要求がさらに厳しくなっているため、高純度多結晶シリコン棒の商業的生産に非シリコンコア手段を使用する前記方法を適用することは難しい。このような基本的な問題は、上記O'Haraなどの参考文献(1990)記載されたように先行技術でも確認されている。シリコン系コア手段の代りに、ワイヤー型非シリコン、金属コアユニットがコア手段として使用される場合、シリコン棒製品がより都合よく得られることができる利点がある。しかしながら、この方法もまた、いくつかの欠点を有する。第1に、シリコン棒が最終的に要求に応じて形成される場合、シリコン棒に含まれる析出生成物とコア手段はシリコン製品として収集されるため、互いに分離されるであろう；第2に、高温でのシリコン析出工程を経て形成される析出生成物は、金属コア要素からの不純物成分により汚染されるであろう。

20

【0016】

シリコンコア手段の予熱に困難さがなく、鐘形析出工程に基づく妥当な費用で高純度多結晶シリコンを製造するために、コア材料の代替に起因する前記問題点を解決することによって、コア要素用抵抗性材料である非シリコンを適用する価値があり、前記問題は、非シリコンコア材料からの金属不純物成分により起こり得る製品の汚染はもちろん、製品としてシリコン析出生成物を集めるためにシリコン棒製品からコア手段を分離する場合によって困難な工程をも含む。しかしながら、コア手段の予熱の重要性にもかかわらず、単純で費用効率的な解決法は非シリコンコア手段を適用することにより発生するそれらの問題を克服するのに有効ではない。

30

【0017】

上記のように、鐘型反応器内でコア手段を予熱することにおいて、改良された方法と手段は、棒状の多結晶シリコンの商業的に大量生産のための重要な技術的課題である。かいらりょうのために必要となる技術的解決法は、電力供給及び制御システム、コア手段を製造し、機械加工する工程に対する投資費用を減らし、析出反応器の容易な操作及び制御を可能とし、反応器の生産性を高め、そして最終的に製造コストを下げる。

40

【特許文献1】米国特許第4,179,530号

【特許文献2】米国特許第5,895,594号

【特許文献3】米国特許第3,941,900号

【特許文献4】米国特許第4,215,154号

【特許文献5】米国特許第5,277,934号

【特許文献6】米国特許第5,284,640号

【特許文献7】米国特許第5,327,454号

【非特許文献1】W.C.O'Hara, R.B.Herring and L.P.Hunt, "Handbook of Semicondu

50

ctor Silicon Technology ” , pp . 46-48 , Noyes Publications , 1990

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 8 】

従って、本発明の目的は、コア手段の予熱に関して、析出工程装置、工程操作及び制御、反応器の生産性及び製造コストのための投資費用に否定的な影響を及ぼす要因を除去したり、軽減するための方法と手段を提供することにある。

【 0 0 1 9 】

本発明の別の目的は、棒状の多結晶シリコンを製造するための商業規模の工程を構成して利用するために、(a) 抵抗性材料で製造された第 1 コア手段と、シリコン材料で製造された第 2 コア手段をとともに、析出反応器の内部空間に設置し；(b) 前記第 1 コア手段を電氣的に加熱し、そして電氣的に加熱される前記第 1 コア手段により前記第 2 コア手段を予熱し；その後(c) 予熱された第 2 コア手段を電氣的に加熱することにより、シリコンで製造された前記第 2 コア手段を電氣的に容易に加熱することである。

10

【 0 0 2 0 】

本発明の更なる目的は、前記第 2 コア手段の予熱器としての機能を果たしている前記第 1 コア手段で、前記第 1 及び第 2 コア手段の外側方向に析出生成物を形成することによって、析出反応器の生産能力を低下させることなく、前記コア手段を予熱することで直面する問題を解決することにある。

【 0 0 2 1 】

20

本発明の更なる目的は、多結晶シリコンで製造されたコア手段を予熱することで直面する問題を解決することができ、棒状の多結晶シリコンを製造するための既存の析出反応器を用いられ得る方法と手段を提供することにある。

【 0 0 2 2 】

本発明の更なる目的は、半導体素子と太陽電池各々に使用される多結晶シリコン製品の 2 つのグレード(two - grade) を同時に産することができる析出反応器の構成、析出反応器を操作する方法と手段を提供することにある。

【 0 0 2 3 】

本発明の更なる目的は、各々の要素(即ち、コア要素) が高純度シリコン以外の材料で作られて、それ故に、製品汚染の源として不純物成分を発生させ得る複数のコアユニットからなり、また相当する第 1 コア手段の外側、放射方向にシリコンの析出によって拡散される析出生成物の汚染を最小限にすることができる方法と手段を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 4 】

前記目的を達成するために、本発明は、混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法であり：抵抗性材料で製造された第 1 コア手段と、シリコン材料で製造された第 2 コア手段をとともに、析出反応器の内部空間に設置し；前記第 1 コア手段を電氣的に加熱して、電氣的に加熱された前記第 1 コア手段により前記第 2 コア手段を予熱し、；前記予熱された第 2 コア手段を電氣的に加熱し。；シリコンの析出のために前記第 1 コア手段と前記第 2 コア手段を電氣的に加熱している状態で、内部空間に反応ガスを供給することを具備する混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造する方法を提供する。

40

【 0 0 2 5 】

選択的に、前記予熱された第 2 コア手段を電氣的に加熱する工程において、前記第 2 コア手段全体は、同時に電氣的に加熱され、又は前記第 2 コア手段が複数の第 2 コアグループに分けられて、グループで異なる開始時間で電氣的に加熱され始める。

【 0 0 2 6 】

好ましい実施形態として、前記第 2 コア手段を予熱する工程において、前記第 2 コア手段は、400 ~ 3,000 の範囲内の温度で電氣的に加熱された前記第 1 コア手段で、350 ~ 1,000 の範囲内の温度で予熱される。

50

【0027】

選択的に、前記第2コア手段を予熱する工程において、前記第2コア手段は、内部空間で絶対圧力1～20バールの範囲内の反応圧力で、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム及びそれらの混合物からなる群から選択された雰囲気下で予熱される。

【0028】

好ましい実施形態として、前記反応ガスは、シリコン析出反応のために供給され、析出生成物は、反応圧力及び反応温度で各々形成された第1析出生成物及び/又は第2析出生成物を有する前記第1コア手段及び/又は前記第2コア手段上で外側に形成される。

【0029】

好ましい実施形態として、前記反応ガスは、モノシラン(SiH_4)、二塩化シラン(SiH_2Cl_2)、三塩化シラン(SiHCl_3)、四塩化シラン(SiCl_4)及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種のシリコン含有成分を含む。

10

【0030】

選択的に、前記反応ガスは、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、塩化水素及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種のガス成分を更に含む。

【0031】

好ましい実施形態として、前記シリコン析出は、絶対圧力1～20バールの範囲内の反応圧力、及び前記第1析出生成物及び/又は第2析出生成物の表面温度に基づく650～1,300の範囲内の反応温度である内部空間で起こる。

【0032】

選択的に、太陽電池として使用される太陽電池用(solar-grade)多結晶シリコンは、前記第1析出生成物内に形成され、半導体素子として使用される電子用(electronic-grade)多結晶シリコンは、前記第2析出生成物内に形成される。

20

【0033】

本発明は、混合されたコア手段を使用して多結晶シリコン棒を製造し、また析出反応器を含む装置であり、シリコン析出反応が実施され、前記析出反応器がベースユニット(base unit)とシェルにより、その中に形成された密閉された内部空間を有し、前記内部空間内に反応ガスを供給するガス供給手段と、前記内部空間から排ガスを排出するガス排出手段と、前記シリコン析出反応に必要な電気加熱手段を含む点において特徴づけられ、;前記電気加熱手段は電極手段とコア手段からなり、;前記コア手段は抵抗性材料で作られた第1コア手段と、シリコン材料で作られた第2コア手段に分けられ;そして、前記電極手段は、前記第1コア手段と前記第2コア手段とに分けられ、第1コア手段と第2コア手段各々接続され、互いに電氣的に独立されることを特徴とする、混合されたコア手段を使用する多結晶シリコン棒を製造する装置に関する。

30

【0034】

好ましい実施形態として、前記第1電極手段及び/又は前記第2電極手段が前記ベースユニットに設置される。

【0035】

選択的に、前記第1電極手段は1又は複数の第1電極グループに分けられ、第2電極手段は1又は複数の第2電極グループに分けられ、各電極手段グループに電力が独立的に供給される。

40

【0036】

好ましい実施形態として、前記第1電極手段は、第1コア手段を加熱するのに必要な電力が第1電力伝達手段によって第1電力供給源から独立的に供給されるように構成され、また、前記第2電極手段は、前記第2コア手段を加熱するのに必要な電力が第2電力伝達手段によって第2電力供給源から独立的に供給されるように構成される。

【0037】

選択的に、前記第1電力供給源と前記第2電力供給源が、独立した電力変換システムとして別々に構成されるか、又は一つの統合された電力変換システムとして構成される。

50

【0038】

選択的に、1又は複数の析出反応器に含まれる前記第1コア手段が、前記第1電力供給源により電氣的に互いに相互連結される。

【0039】

選択的に、1又は複数の析出反応器に含まれる前記第2コア手段が、前記第2電力供給源により電氣的に互いに接続される。

【0040】

好ましい実施形態として、前記第1コア手段又は前記第2コア手段は、円形、楕円形又は多角形の断面形状を有する棒、ワイヤー、フィラメント、バー、ストリップ及びリボンと、同心円、同心楕円形又は同心多角形の断面形状を有する導管、チューブ、シリンダー及びダクトからなる群から選択された形状を有する。

10

【0041】

好ましい実施例として、前記抵抗性材料は、タングステン(W)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、テクネチウム(Tc)、ハフニウム(Hf)、ロジウム(Rh)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、白金(Pt)、トリウム(Th)、ランタン(La)、チタン(Ti)、ルテチウム(Lu)、イットリウム(Y)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種の金属元素を備える金属又は合金である。

【0042】

選択的に、前記抵抗性材料は、ケイ化モリブデン(Mo-Si)、ランタン-クロム酸化物(La-Cr-O)、ジルコニア及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種の成分を含むセラミック金属材料である。

20

【0043】

選択的に、前記抵抗性材料は、アモルファス炭素、黒鉛、炭化ケイ素(SiC)及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種の成分を含む炭素系材料である。

【0044】

好ましい実施形態として、前記シリコン材料は、真性多結晶シリコン、真性単結晶シリコン、ドーパされたシリコン及びそれらの混合物からなる群から選択される。

【0045】

また、前記第1コア手段は、抵抗性材料で製造された第1コア要素の表面に、障壁成分で製造された1又は複数の分離層を形成することにより構成される。

30

【0046】

ここで、前記分離層の数が1種以上5種以下の範囲であり、従って、前記第1コア手段は1から5種の実層からなる。

【0047】

好ましい実施形態として、前記分離層の各層を構成する障壁成分は、窒化ケイ素、酸化ケイ素、炭化ケイ素、酸窒化ケイ素及びそれらの混合物からなる群から選択される。

【0048】

ここで、前記分離層の各層を構成する障壁成分は、タングステン(W)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、テクネチウム(Tc)、ハフニウム(Hf)、ロジウム(Rh)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、白金(Pt)、トリウム(Th)、ランタン(La)、チタン(Ti)、ルテチウム(Lu)、イットリウム(Y)及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種の金属元素を備える窒化物、酸化物、ケイ化物、炭化物、酸窒化物又は酸ケイ化物(oxysilicide)から選択される。

40

【0049】

選択的に、前記第1コア手段の前記第1コア要素に形成される前記分離層の全体の厚さが10nm~20mmの範囲である。

50

【 0 0 5 0 】

選択的に、前記分離層の形成及び熱処理が上記析出反応器又は既存の析出反応器内で電氣的に過熱されることにより実行され得るにも関わらず、前記第 1 コア手段を構成する第 1 コアユニットは、400 ~ 3,000 の範囲内の温度で熱処理される。

【 0 0 5 1 】

しかしながら、前記第 1 コア手段においてシリコン層は前記分離層に形成され、シリコン層の厚さが 1 μm ~ 10 mm の範囲であり、障壁成分としてシリコンが選択される。

【 0 0 5 2 】

この時、前記第 1 コア手段は、前記障壁成分で製造された複数の分離層構成ユニット (u i n t) で前記第 1 コア要素の表面を取り囲むことにより構成される。

10

【 0 0 5 3 】

一方、前記分離層は、前記障壁成分を前記第 1 コア要素の表面にコーティングすることにより形成される。

【 0 0 5 4 】

選択的に、前記分離層の一部又は前記分離層全体が、上記析出反応器又は既存の析出反応器内に形成され得る。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 5 5 】

本発明の前記目的、別の特徴及び利点は、添付する図面を参照して好ましい実施形態について記述することにより更に明らかになる。

20

【 0 0 5 6 】

添付した図面を参照にして、本発明の好ましい実施形態について更に詳しく図解する。

【 0 0 5 7 】

本発明は例えば、鐘型、チューブ型又はチャンバー型などの析出反応器の形状と構造に関わらず棒状の多結晶シリコンを製造するために使用される全ての析出反応器に適用され得る。シーメンス反応器とも称される鐘型析出反応器が商業的目的として最も広く利用されているので、本発明は本明細書でもこのような鐘型析出反応器 (以下、' 鐘型反応器 ' と称する) を参照して説明される。

【 0 0 5 8 】

図 1 に示されるように、析出反応器はシェル R s とベースユニット R b により形成された密閉された内部空間 R i と、前記内部空間 R i に設置された 1 又は複数のコアユニットからなるコア手段 C 1 及び C 2 とを含む。

30

【 0 0 5 9 】

コアユニットは各電極ユニットに機械的に固定され、電極ユニット E 1 及び E 2 により互いに電氣的に連結される。電力は、シェル R s 及びベースユニット R b の外部に設置された電力供給源 V 1 及び V 2 から電力伝達手段 T 1 及び T 2 を通して電極ユニット E 1 及び E 2 に供給される。

【 0 0 6 0 】

小型で実験室規模の析出反応器において、コア手段は一又は少数のコアユニットのみからなり、各コアユニットがその両端で 1 対の電極ユニットに連結される。一方、多結晶シリコンの大規模の商業的生産のために利用される析出反応器において、コア手段は数十 ~ 数百個のコアユニットからなり、慣習的に材料又は形状で互いに同一である。

40

【 0 0 6 1 】

本発明におけるキーワード (k e y w o r d) 及び説明は下記定義に基づく：「コア手段は、析出反応により引き起こされるシリコン析出生成物形成の始点である基面を構成する 1 又は複数の「コアユニット」のグループを表し；各コアユニットは、「コア要素」により表される材料からなり、構成され、又は加工される。

【 0 0 6 2 】

そして、複数の完全にグループ化されたコアユニットは、直列及び / 又は並列で電氣的に互いに接続され、シリコン析出が完全に同一のグループ化されたコアユニットにほぼ同

50

様的手段で起き得るため、個別のコアユニットで得られた操作方法及び現象又は特性は、本発明で、完全に同一のグループ化されたコアユニットのグループを表す「コア手段」に関して集合的に記述される。

【0063】

コア手段C1及びC2がシリコンの析出に必要な温度以上加熱され、反応ガスGfが内部空間Riに供給されるとすぐに、コア手段C1及びC2の表面にシリコン析出が最初に始まる。それから、シリコン析出生成物D1、D2がコア手段C1及びC2の各々外側方向に形成され、棒状の多結晶シリコンが最終的に製造される。この工程では、各コアユニットが、反応器の操作により得られる多結晶シリコン棒の各ユニットの構造骨組として働く。

10

【0064】

析出反応器の内部空間に設置される複数のコア手段C1、C2がシリコン材料又は非シリコン系材料から選択される1種の材料で製造される従来の方式とは異なり、本発明の特徴は、コア手段が電極ユニットとともに、析出反応器内に電気加熱手段を構成する、2種以上の異なるコア手段からなり、即ち、非シリコンの抵抗性材料で製造されたコア要素の各々からなる第1コアユニットのグループに相当する第1コア手段C1と、シリコン系材料のコア要素からなる第2コアユニットのグループに相当する第2コア手段C2のような少なくとも2種のコア手段が存在する点である。

【0065】

本発明において、特定の重要性は、各々のコアユニットを構成するコア要素間の材料の差を基準に、コア手段、例えば、C1及びC2を異なるグループにすることである。本発明のグループ化によると、第1コアユニットを構成する非シリコン、抵抗性コア材料は最初に電氣的に加熱され、自然に起こることはあらかじめ電氣的に加熱された第1コアユニットの周辺に設置された、1又は複数のシリコン材料系第2コアユニットの予熱であり、予熱は主に放射伝熱により起こる。自然に予熱工程を生じた結果、第2コアユニットの電気(抵抗)加熱が適度の電気条件で開始され得るように温度の上昇とともに、シリコン自体の抵抗率が十分に低くなり、それ故に、急速に加熱する事ができる。

20

【0066】

一方、異なる電氣的特性を有する、2あるいはそれ以上の異なる種の非シリコン性の抵抗性材料もまた、本発明に適用され得る。そして、抵抗性材料系コア手段は更に複数の第1コア手段に区分され得る。例えば、2つの異なる抵抗性材料が非シリコンコア手段を構成するために適用される時、第1コア手段は2つのグループ即ち第1aコア手段及び第1bコア手段に区分され得る。この場合、第1aコア手段と第1bコア手段を同時に又は順次に電気を供給して加熱した後、電氣的に加熱された第1aコア手段と第1bコア手段の周辺に設置された複数のシリコン系第2コアユニットが、主に輻射熱伝達作用により自然に予熱されるはずである。上記のように予熱工程により、シリコン自体の比抵抗値は十分に低くなるので、第2コア手段が容易で急速に電氣的に加熱され得る。

30

【0067】

以下、本発明は、非シリコン、抵抗性材料で作られたそれぞれのコア要素から成る第1コアユニットの全グループを表す第1コア手段C1と、高純度シリコン材料で作られたそれぞれのコア要素から成る第2コアユニットの全グループを表す第2コア手段C2が析出反応器の内部空間Riにとともに設置される代表する特別の場合を基準として更に詳しく説明される。ここで、高純度シリコン材料は、真性シリコン又は人為的に添加されたドーパントを含有するドーパされたシリコン(doped silicon)を意味し、不必要な不純物成分の濃度が許容範囲以下となるように制御される。

40

【0068】

第1コア手段C1と第2コア手段C2を構成するコアユニットは、第1コア手段と第2コア手段を構成する第1電極ユニットE1と第2電極ユニットE2に各々電氣的に接続されて機械的に固定され、個別のコアユニットは1対の電極ユニットと接続される。

【0069】

50

本発明において、抵抗性材料系第1コア手段C1と対応する第1電極手段E1は、析出反応器内部に第1電気加熱手段を構成する。それ故に、第1コア手段は、適度な電位差で電流を誘導することにより、室温から第2コア手段を予熱するために必要な温度まで容易に、そして急速に電氣的に加熱され得る。ここで、電力は、析出反応器外部に設置された第1電力供給源V1から第1電力伝達手段T1を経由して(through)第1電極手段E1に供給される。

【0070】

一方、シリコン系第2コア手段C2と対応する第2電極手段E2は、析出反応器内部に第2電気加熱手段を構成する。ここで、電力は、析出反応器外部に設置された第2電力供給源V2から第2電力伝達手段T2を経由して第2電極手段E2に供給される。

10

【0071】

室温で、高純度シリコンの抵抗率は高いので、異常に高い電位差が両端に適用されない限り、材料が電氣的に加熱され得る。これは、特定の温度範囲以上第2コア手段を予熱することなく、共通の電力供給源を使用して複数の第2コアユニットからなる第2コア手段C2を電氣的に加熱することを非常に難しくさせる原因となる。本発明によって室温から析出反応器の加熱運転を始めるために、第2コア手段C2には電力を供給することなく、第1コア手段C1を予め電氣的に加熱することが必要である。予め電氣的に加熱された第1コア手段が近く又は周囲に設置されるので、第2コア手段C2は自然に予熱されて、電気供給なくその後温度が上昇する。

【0072】

20

一方、混合コア手段C1及びC2を予熱するための代替方法があり得る。十分に高温まで加熱された後、反応ガス又はシリコン含有成分を含まない高温の不活性ガスは、第1コア手段C1及び/又は第2コア手段C2を加熱するために、ガス供給手段Nf又は追加のガス供給手段により(through)析出反応器の内部空間Riに供給される。しかしながら、電氣的でなく媒体を加熱する時に、このような高温の不活性ガスだけを利用することにより、体積が大きい商業用反応器内に、シリコンの比抵抗率が2~5ohm~cm以下まで十分に低くなる約350~400から、シリコンが導体、抵抗特性を十分に表す1,000までの範囲内の所定の予熱温度で設置された混合コア手段、特に、第2コア手段を許容可能な時間範囲内で加熱することは実質的に不可能である。

【0073】

30

本発明において提案されるように、第2コア手段C2は、あらかじめ電氣的に加熱しておいた第1コア手段C1により350~1,000の範囲内の温度まで予熱されると、大した困難なく第2コア手段C2に電流が流れ得り、従って、第2コア手段C2の電氣的抵抗加熱を始めることが可能となる。ここで、予熱温度が高くなるほど、より低い電位差(電圧)でも第2コア手段は容易に電氣的に加熱されるようになる。

【0074】

上記のように、予め電氣的に加熱した第1コア手段C1により第2コア手段C2を予熱する工程において、内部空間の圧力には特別な制約は課されない。更に精巧な設備を要求する高真空の代わりに、予熱は常圧で実行され得る。その他の点では、圧力はシリコン析出の運転が実行される1~20パールの絶対圧力の範囲内で予め選択され得る。そして、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム及びそれらの混合物からなる群から選択された雰囲気下で第2コア手段C2の予熱が行われることが好ましい。前記雰囲気を維持するために選択されるガスは、ガス供給手段Nf又は追加のガス供給手段によって内部空間に誘導され得る。この場合、ガスの流量はコア手段C1、C2が冷却されない範囲に設定されるのが好ましい。

40

【0075】

温度が上昇するほど、異なる温度を有する二つの固体表面間の放射伝熱が行われることを考慮すると、第2コア手段C2の予熱があらかじめ電氣的に加熱された第1コア手段C1からの放射伝熱により開始されて維持され、その後、第2コア手段における温度上昇は予熱工程の経過とともに、第2コア手段の近接したユニット自身間の放射によっても影響さ

50

れるようになる。

【0076】

予熱された第2コア手段C2の温度 $T(C2)$ が $350 \sim 1,000$ の温度範囲内に達するのに十分となるように、第1コア手段C1の温度 $T(C1)$ が高く制御されるとき、予熱温度 $T(C2)$ が高くなるほど第2コア手段C2の電気加熱が容易に開始され得ることを考慮するならば、第1コア手段C1の電気加熱を制御することにより2つのコア手段間の温度差、 $[T = T(C1) - T(C2)]$ を適切に選択して、調整することが好ましい。

【0077】

本発明において、第2コア手段C2の予熱工程の間、第1コア手段C1が $400 \sim 3,000$ の範囲内で電氣的に加熱されるのが好ましい。工程の間、第1コア手段C1と第2コア手段C2との温度差 T が $50 \sim 2,650$ の範囲内に維持されることが好ましい。

10

【0078】

$T < 50$ であり、 $T(C1) < 400$ の場合、温度が $T(C2) = 350$ となるように第2コア手段C2を予熱するのは実質的に不可能である。一方、第1コア手段の温度 $T(C1)$ が $3,000$ より高く維持されて T が $2,700$ より高い予熱工程初期に輻射加熱の速度を増加させると、第1コア手段C1自体はその融点が近くなり、第1コア手段の近接に、また周辺に設置されたシリコン材料系第2コア手段C2は溶ける可能性が高くなり得る。

20

【0079】

第2コア手段C2は約 $400 \sim 900$ の範囲で予熱されて、シリコンの抵抗率を約 $0.03 \sim 20 \text{ ohm-cm}$ の範囲内としても問題はない。第2コア手段C2は、シリコンの抵抗率が約 0.10 ohm-cm より小さくなり、より明白な導体特性を有する $750 \sim 850$ の温度範囲内で予熱されるのが更に好ましい。上記のような予熱条件は、シリコンコア要素の溶融危険性を防止し、予熱工程に必要な時間を減少し、適度な電圧で第2コア手段C2の電気加熱の開始を可能とする。このような予熱条件は、第1コア手段C1を好ましくは $500 \sim 2500$ の範囲、より好ましくは $800 \sim 2000$ の範囲内の温度になるまであらかじめ電気加熱することにより得られる。

【0080】

本発明による予熱工程において、電氣的に加熱された第1コア手段C1及び/又は予熱された第2コア手段C2の表面温度は、深刻な問題なく、何らかの形でシリコンの析出のための反応温度より少し高く維持され得る。例えば、シリコン含有成分として、モノシラン(SiH_4)を含む反応ガスGfが析出反応のための原料として、温度が約 $650 \sim 800$ の範囲内で使用される場合、第2コア手段C2が所定の反応温度より高い温度で予熱され、その電気加熱はその後問題なく開始され得る。更に、反応ガスの供給により、2つのコア手段C1、C2の両方に並列に供給される電力を必要な反応温度の維持とともに制御することは難しくない。

30

【0081】

上記のように、シリコンの抵抗率を十分に下げるために、 $T(C2)$ を $350 \sim 1,000$ の範囲内になるまで第2コア手段C2を予熱した後、第2電極手段E2を介して第2電力供給源V2から適度な電位差で電気が供給され得る。その結果、第2コア手段C2は、電氣的に加熱されて、必要なシリコン析出反応を維持するために、その温度が、所定の許容温度範囲である反応温度 T_r に制御され得る。

40

【0082】

ここで、いくつかの要因が、第2コアユニットが直列及び/又は並列回路に電氣的に相互接続されてなる第2コア手段C2の電気加熱に影響を及ぼす。シリコンの抵抗率のような電気特性のほかに、第2コア手段C2を構成する第2コアユニットの数、各コアユニットとそれに相応する電極ユニット(electrode unit)との間の接触抵抗などのような析出反応器の電気回路の構成と組立細部が、 T_r の水準で第2コア手段C2の

50

温度を維持及び調節するために電気加熱が遂行されるべきかどうかを決定する。

【0083】

この様な理由により、電圧及び電流の許容範囲内で第2コア手段C2を電氣的に加熱するために、必要な予備実験の後に混合されたコア手段を加熱するための詳細な条件を見積もって最適化する。第2コア手段C2の最終予熱温度が350～1,000の範囲内で最適化され得り；あらかじめ電氣的に加熱された第1コア手段C1の温度は400～3,000の範囲内で時間によって選択又は変化され得り；2つのコア手段との間の温度差T値は、最善の方法で少なくとも約50又は高くまで、時間によって一定に維持又は変化させ得る。

【0084】

予熱工程が完了した後、第2コア手段C2の温度T(C2)は、電気加熱をするために電気を供給することにより急速に上昇する時、反応温度Trが時間によって一定に維持又は変化され得るように、第1電力供給源V1と第2電力供給源V2が制御されて、対応するコア手段C1とC2に必要な電気を供給する。反応ガス組成及び操作手順のような詳細な析出条件によって、Tr値は650～1,300の範囲に見積もられ得る。

【0085】

本発明において、前記第1コア手段C1は1又は複数の第1コアユニットからなり、第2コア手段C2は1又は複数の第2コアユニットからなり、各コアユニットは1対の電極ユニットに接続される。コア手段により表されるコアユニットが直列及び/又は並列に相互接続され、又はコアユニットが個別の電気ユニットで構成される形式で、電力供給システムが構成され得る。例えば、図1は、第1コア手段C1が1つの第1コアユニットからなり、第1電極手段E1、即ち1対の第1電極ユニットE1を通して第1電力供給源V1に電氣的に接続され、一方、第2コア手段C2が直列に互いに接続された2個のコアユニットからなり、第2電極手段E2、即ち2対の第2電極ユニットE2を通して第2電力供給源V2に電氣的に接続された電力供給システムを図解する。

【0086】

本発明が図1に示される析出反応器に適用されると、抵抗性材料から作られる第1コア手段C1とシリコン材料から作られる第2コア手段C2が、ともに析出反応器の内部空間Riに設置され、前記第1コア手段C1が最初に電氣的に加熱され、電氣的に加熱された第1コア手段C1からの放射伝熱により第2コア手段C2が予熱される。予熱工程が完了した後、予熱された第2コア手段C2は電気の供給により電氣的に加熱され始め、多結晶シリコン棒の製造が反応ガスGfの供給により開始され得る。

【0087】

少数のコアユニットからなる図1の例とは異なり、本発明が棒状の多結晶シリコンの大量生産を商業規模で適用される時、一般的に、コア手段は数十～数百のコアユニットからなる事実を考慮する必要がある。多数のコアユニットが設置され得る大容量の反応器セルRsにおいて、コアユニットの設置位置、電力供給のための電気回路の構造と運転条件によってコアユニット間に相当な温度差が生じる可能性があり得る。コアユニット間の温度差の問題は、シリコン析出工程のみでなく、第1コア手段C1の最初の電気加熱から予熱された第2コア手段C2のさらなる電気加熱までの全工程にも発生し得る。従って、そのような温度差が起こり得ることを析出反応器の設計及び運転において考慮する必要がある。

【0088】

第1コア手段C1が少数の第1コアユニットからなるとき、第1コア手段C1全体の電気加熱が同時に開始され得る。その他の点では、多数の第1コアユニットが設置されるとき、第1コア手段C1は更に、各々の第1コアグループがグループに従って、所定の異なる時間で電氣的に加熱され始めるように、複数の第1コアグループに分けられ得る。その結果、最初の電気加熱及び予熱工程で、第1コアユニット間の相当な温度差による問題を軽減又は防止することもできる。

【0089】

第2コア手段C2が多数の第2コアユニットからなるとき、第2コアユニット間の相当な温度差も観察され得る。そして、いくつかの差は第2コアユニット間の予熱の度合いによって起こり得る。必要に応じて十分に予熱される別の第2コアユニットと違って、十分に予熱されない、いくつかの第2コアユニットは、対応する1対の第2電極ユニットに課される所定の電位差に応じてその中に明らかな電流が生じ得ない。これは予熱された第2コア手段の電気加熱の開始を阻止し、予熱工程の延長を必要とする。

【0090】

また、第2コア手段C2が少数の第2コアユニットからなるとき、予熱工程後の第2コア手段C2全体の電気加熱が同時に開始され得る。その他の点では、多数の第2コアユニットが設置される時、第2コア手段C2は更に、第2コアグループがグループに従って、所定の異なる時間で電氣的に加熱され始めるように、複数の第2コアグループに分けられ得る。

10

【0091】

本発明において、多くの予熱された第2コアユニットへの電気の供給は、予熱された第2コア手段の電気加熱が第2コアグループに基づいて、独立的で連続的に進むことができるようにグループで開始するように配置され得る。その後、電氣的に加熱された第1コアユニットの周囲では十分に予熱されない位置にある第2コアグループの予熱は、より早い予熱の達成の後、容易に電氣的に加熱され始めた別の第2コアグループからの付加的な放射伝熱により効果的に促進され得る。グループにおける第2コアユニットの独立的で連続的な開始に基づく促進された予熱工程は、コア手段全体の電気加熱のより早い開始に繋がるはずである。

20

【0092】

シリコン系第2コアユニットの抵抗率が予熱工程により十分に低下された後、その電気加熱が開始されるとすぐに、断面積が小さいため、その温度は急激に上昇し、析出反応温度範囲に到達する。結局、本発明において、各第2コアグループが電氣的に加熱を始める開始時間の間には無視できるほどの時間間隔がある。

【0093】

異なるグループに各コアユニットを分けることによって、個々の電気加熱操作と、第1コア手段C1及び/又は第2コア手段C2の制御の時間を区別するために、下記の処理が伴われる：電力供給システムがグループで電力供給の個々の切り替え及び/又は制御を可能とする、コア手段のグループ化に対応する多量の細分化されたシステムで構成される必要がある。細分化された電力供給システムに対する付加的な費用を考慮すると、コア手段を不必要に多数のコアグループに区分しないことが好ましい。

30

【0094】

図2～7に例示されるように、コアユニット及び対応する電極ユニットは、規則的に配置され得る。それ故に、コアユニットの相互平面位置が左右対称及び/又は上下対称となり得る。このような配置は、第2コア手段C2の予熱に非常に大きく影響を及ぼし得る。従って、これらコアグループの数と空間的配置だけでなく、本発明による電力供給システムも析出反応器の製造において考慮することが重要である。

【0095】

本発明が、シリコン材料で作られたコア手段を予熱するために、付加的な予熱手段を含む既存の析出反応器に適用される時、第2コア手段C2の予熱工程で付加的な予熱手段の適用可能性を考慮した後、第1コア手段C1を構成する第1コアユニットの数と配置を決定することが好ましい。

40

【0096】

前記のように、第1及び第2コア手段C1, C2を析出反応器の内部空間R_iに設置した後、先ず第1コア手段C1の電気加熱を開始することにより、主に提供される第2コア手段C2を予熱する工程を、水素、窒素、アルゴン及びヘリウムからなる群から選択されたガス雰囲気下で実施することが好ましい。しかしながら、第1コア手段C1及び/又は第2コア手段C2の表面上にシリコン析出をするために、予熱工程の間、前記内部空間R

50

i に反応ガス G f を供給することは容認される。例えば、約 500 ~ 600 以上の温度 T (C 2) まで第 2 コア手段 C 2 がかなり予熱されると、第 2 コア手段 C 2 の電気加熱を始める前でも、前記内部空間 R i に反応ガス G f が供給される。これは、シリコン析出工程が、第 2 コア手段 C 2 を予熱する工程と同時に開始し得り、シリコン析出は主に、温度の高い第 1 コア手段 C 1 の表面で開始し得ることを意味する。しかしながら、第 2 コア手段の温度 T (C 2) がまだ低かったり、又は反応ガス G f が十分に加熱されずに内部空間 R i に導入されるならば、第 2 コア手段 C 2 が反応ガス G f の注入により冷却され、その結果、第 2 コア手段 C 2 の電気加熱の開始時間が著しく遅延され得る。従って、シリコン析出の開始時間は、シリコン析出の早期開始が考慮されるならば、慎重に決定されなければならない。

10

【 0 0 9 7 】

より安全で完全な運転のために、第 2 コア手段 C 2 の予熱工程に続いて、第 2 コア手段 C 2 の電気加熱の開始後、シリコン析出工程が開始されることが好ましい。第 1 電力供給源 V 1 と第 2 電力供給源 V 2 の対応する調整に基づいて、第 1 及び第 2 コア手段 C 1、C 2 の全てが反応温度の許容範囲以内で安定的に維持された状態で、内部空間 R i に反応ガス G f の供給を開始することによりシリコン析出を開始することが更に好ましい。

【 0 0 9 8 】

本発明による析出反応器は、電極手段 E 1 及び E 2 とコア手段 C 1 及び C 2 からなる電気加熱手段を含み、シリコン析出工程に必要な電力量を供給するのに必要とされる。ここで、コア手段は、抵抗性材料から作られている第 1 コア手段 C 1 と、シリコン材料から作られている第 2 コア手段 C 2 に分けられる。そして、電極手段を構成する電極ユニットの全ては、第 1 電極手段 E 1 により表される第 1 電極ユニットと、第 2 電極手段 E 2 により表される第 2 電極ユニットに分けられ、各々第 1 コア手段 C 1 と第 2 コア手段 C 2 の両方に接続される。第 1 及び第 2 電極手段 E 1 及び E 2 は互いに電氣的に独立されている。反応ガス G f が 1 又は複数のガス供給手段 N f によって上記のように構成される析出反応器内に供給されるとき、多結晶シリコン棒が電極手段 E 1、E 2 各々に接続され電氣的に独立したコア手段 C 1、C 2 の外側のシリコン析出により製造され得る。

20

【 0 0 9 9 】

第 1 及び第 2 コア手段 C 1、C 2 を構成するコアユニットの熱伝達及び熱損失の特性は、ともかく電気特性、物理的仕様及び設置配列（平面配置）によれば互いに異なるため、2 つのコア手段 C 1、C 2 との間に温度差が観察され得る。

30

【 0 1 0 0 】

シリコン析出のための鐘型析出反応器において、反応温度 T r を特定温度値に限定するより実質的な許容温度範囲で表すことがより妥当である。反応ガス G f が本発明による析出工程のための反応器内に供給されるとき、第 1 及び第 2 コア手段 C 1、C 2 に独立的に供給される電力を各々調整して、2 つのコア手段 C 1、C 2 との間の温度差が 0 ~ 200 の範囲内に維持されるように反応温度 T r を維持することが好ましい。

【 0 1 0 1 】

析出工程において温度は、シリコン析出速度；反応特性；各々のコア手段の外側に形成される析出生成物の断面サイズ、即ち、第 1 及び第 2 コア手段各々の外側に形成された析出生成物の最大直径 d 1 (t) 及び d 2 (t)（ここで、d 1 (t) は、第 1 コア手段の外側に形成された析出生成物の縦断面及び横断面の様々な形状を図解する図 8 ~ 12 に示される）；そして、厚さの増加速度などを含むがこれに限定されず、多数の要因に影響を及ぼす。したがって、個別のコア手段を構成するコアユニット間だけでなく、2 つのコア手段間のいかなる温度差も最小限にすることが好ましい。シリコン析出工程において、200 より大きい温度差及び第 1 及び第 2 コア手段 C 1、C 2 に含まれるコアユニット間の温度分布が存在する場合、d 1 (t) と d 2 (t) との差が時間の経過とともに増加する。コアユニットのいずれか一つの d 1 (t) 又は d 2 (t) が最大許容値に到達する時、残りのコアユニットで他の析出生成物が十分に形成されなくとも、析出運転は停止されなければならない。結局、このような問題は反応生産性の減少を引き起こす。

40

50

【 0 1 0 2 】

従って、本発明を更に効果的に実施するための析出反応の新しい設計において、下記の特長を反映させる：第2コア手段C2の予熱が前もって電氣的に加熱される第1コア手段C1により実施されなければならない；そして、シリコン析出工程においてコア手段間だけでなく個別のコア手段を構成するコアユニット間に発生され得る温度差及び温度分布をできる限り減らすことが重要である。

【 0 1 0 3 】

これらの特徴を満足するために、各コア手段を含むコアユニットは、シェルRs、ベースユニットRb；ガス供給手段Gf；ガス排出手段No；温度測定及び温度制御システムなどの析出反応器を構成する要素の仕様又は特性を考慮して、適切に配列されなければならない。更に、析出生成物の成長による刑事的な空間変化、内部空間での時間依存性のガスフローのパターン、反応器シェルRsを介した(through)熱伝達による冷却などがコアユニットの配列(空間的配置)に影響し得る。

10

【 0 1 0 4 】

全てのコア手段、コアグループ又はコアユニットに正確に制御された電力を供給するためには、制御される電気回路での電圧-電流特性の変化を活用することが重要である。しかしながら、電力供給システムを制御するために、測定される温度を活用することも重要であるため、パイロメーター、温度分布測定器などのような商業的に活用される、1又は複数の非接触式温度測定手段が、シェルRs及び/又はベースユニットRbの適正位置に設置することにより活用され得るように、析出反応器を設計することが必要である。

20

【 0 1 0 5 】

一方、制御変数及び手順は普通、必要に応じて電力それぞれの供給を制御するために、電力供給源V1及びV2の各々にあらかじめ定められる。電力供給源V1、V2は、析出反応器の運転の間、2つのコア手段間の温度差を許容反応温度の範囲内で最小化されるように、コア手段C1、C2に十分に制御された電力を供給する。

【 0 1 0 6 】

図1に図解されるように、電力伝達手段T1、T2によって対応するコア手段C1、C2に電力を供給するための電力供給源V1、V2は、2つの個々の独立した電力供給システムであるV1-T1-C1及びV2-T2-C2として構成され得る。一方、2つの電力供給源は、電力が対応する電力伝達手段T1、T2によりコア手段C1、C2に独立的に供給される結合された単一装置として統合され得る。本発明において、「独立した電力供給」は、電力供給源の配置に関係なく、電流又は電圧が各コア手段、コアグループ又はコアユニットの各々に独立的に調節及び供給され得ることを意味する。

30

【 0 1 0 7 】

更に、対応するコア手段を構成するコアユニットの個数、規格及び電気特性を考慮した後、各コア手段に対して、コアユニット及び対応する電極手段は、直列及び/又は並列回路に電氣的に互いに相互接続され得る。コア手段に対して形成される電気回路に従って、個別コアユニットに適用される電圧及び電流値と、その中で発生した抵抗加熱力が決定される。

40

【 0 1 0 8 】

本析出反応器の基本特性を受けて、析出工程の反応時間tによって析出生成物の断面の大きさ、即ち、 $d_1(t)$ 及び $d_2(t)$ は増加し、コアユニットの設置配列に従って、シリコン析出生成物の温度及び物理的形狀に差が観察され得る。従って、析出反応器のための電力供給システムを構築及び運転する際、コアユニット、コアグループ又はコア手段の間の電気特性に差が存在し、電気特性が刑事的に変化し得ることを考慮する価値がある。

【 0 1 0 9 】

本発明において、コア手段C1及びC2に供給される電気の種類として、直流又は交流のうちいずれかを選択することが許容される。

【 0 1 1 0 】

50

棒状の多結晶シリコンを製造するためのシリコン析出反応が実施される、本発明による析出反応器は、ベースユニットR_bとシェルR_bにより形成される内部空間R_i；前記内部空間R_iに反応ガスG_fを供給するためのガス供給手段N_f；内部空間R_iから排ガスG_oを排出するためのガス排出手段N_o；及びシリコン析出反応に必要な電気加熱手段から構成される。

【0111】

電極手段と対応するコア手段とからなる全ての電気加熱手段が、抵抗性材料から作られる第1コア手段C₁と、シリコン材料からなる第2コア手段C₂として分けられる。該電極手段は、第1電極ユニットからなる第1電極手段E₁と、第2電極ユニットからなる第2電極手段E₂に分けられる。第1及び第2電極手段E₁及びE₂は、第1コア手段C₁及び第2コア手段C₂に各々に接続される。ここで、第1電極ユニットE₁及び第2電極ユニットE₂が互いに電氣的に独立されている。

10

【0112】

第1電極手段E₁、E₂を析出反応器のシェルR_s又はベースユニットR_bのいずれかに設置することは許容される。しかしながら、対応するコア手段C₁、C₂及び電極手段E₁、E₂にかけられるシリコン棒生成物の重量（荷重）が反応時間の経過とともに継続的に増加するため、図1に図解されたように、設置されるコアユニットの形状が単純又は線状である場合には、第1および第2電極手段E₁、E₂をベースユニットR_bに設置することが構造的側面で有利であり得る。コアユニットのグループの形状及び構造が、各コアユニットが各シリコン棒生成物の重量に耐えることができるように設計されると、電極ユニットE₁、E₂を冷却手段が備えられたシェルR_s及びベースユニットR_bの一方又は両方に設置することは許容される。

20

【0113】

本発明において、電極手段E₁、E₂は、コア手段C₁、C₂を構成する対応するコアユニットによって電気を流すことができる電気接続手段として振る舞う。ここで、各電力は、析出反応器シェルの外部に設置される電力供給源V₁、V₂から、電力伝達手段T₁、T₂各々によって供給される。電極手段によって流れる電気の詳細は、個別に所定の電気加熱手段のために構成される直列及び/又は並列回路により決定される。

【0114】

各コアユニットに接続された1対の電極ユニットは、単一コアユニットの入力及び出力端子としての機能を果たす。電極ユニット間の相互接続又は全ての電極ユニットの電気回路の構成は、設置配列即ちコア手段C₁、C₂の空間的配置だけでなく、それらに対応する電力供給システムを構成することが予め定められた設計書により決定される。

30

【0115】

従来の鐘型反応器に活用される様々な形態の電極手段が本発明でも使用され得る。電極手段によって表される各電極ユニットは下記素子の全部又は一部からなる：(i)電気自己発熱が弱いことによって低電気抵抗である金属導電材料から作られる電極；(ii)電極と、電力供給用ケーブル、バー、チューブ、シャフト、導管、形成物などのような当該電力伝達手段T₁、T₂とを互いに相互接続し得る電気連結ユニット（unit）又は電気接続ユニット（unit）；(iii)物理的に各コアユニットを支持したり、電極を固定することにより、電極又は電力伝達手段T₁、T₂にコアユニットを電氣的に接続する炭素系材質で作られる連結支持体又はチャック；(iv)電極又は連結支持体をガス、水又はオイルなどの冷媒で冷却するための冷却手段；(v)析出反応器のシェルR_sやベースユニットR_bを構成する金属材料を電氣的に絶縁するための絶縁手段；及び(vi)個別の電極ユニットを構成するための前記のような素子の結合、封止、絶縁及び組み立てのための部品及びフィッティング類など。

40

【0116】

電極手段E₁、E₂の対応電極ユニットの形態及び寸法は、最終的に製造されるシリコン棒の直径、コアユニットの個数と設置配列、要求される電極ユニットE₁、E₂及びそれらに対応する電力伝達手段T₁、T₂全ての設置に使用できる空間、及び電気自己発熱

50

が弱い電極ユニットの電極断面積などを考慮して決定され得る。電極手段 E 1 , E 2 のいずれかを構成する電極ユニットと対応する電力伝達手段 T 1 , T 2 は、別々に設置され、最終的に、互いに機械的及び電氣的に接続される。しかしながら、複数の電極ユニットと対応する電力伝達手段をより単純化されて一体化したボディとして設計、製造して、あらかじめ組み立てることも可能である。これは、複数の電力伝達手段が電気接続手段の例として、電気伝導性電力伝達ボディに統合されるとき達成され得る。そして、統合された電力伝達ボディと対応する電極ユニットは、簡単な設置のためにより一体化された小型化の方法で製造又はあらかじめ組み立てられる。

【 0 1 1 7 】

電極手段を構成する連結支持及び / 又は電気連結ユニットは一般的に、容易に製造され得る高純度の黒鉛材料で製作される。シリコン析出生成物の炭素の汚染を防止又は減少させるために、炭化ケイ素 (S i C) などの機能性セラミック材料層が黒鉛系要素の表面に形成させることが多い。電極ユニットの組立及び設置において、電気絶縁が、導電素子と、金属系の析出反応器のシェル R s 及び / 又はベースユニット R b との間で確保されなければならない。

10

【 0 1 1 8 】

反応器の運転の間、各電極ユニットの一部は、設置された電気絶縁材料又は封止用材料が、熱劣化から保護される必要がある高温の内部空間 R i に曝される。従って、ベースユニット R b 、金属材質から創られる電極、絶縁部品などの一部の領域又は全域を、循環される冷却媒体を使用して冷却することが好ましい。

20

【 0 1 1 9 】

本発明において、第 1 及び第 2 コア手段 C 1 , C 2 に対応する第 1 及び第 2 電極手段 E 1 , E 2 は、一又は複数の第 1 及び第 2 電極手段グループの各々に分けられ得る。そして、第 1 及び / 又は第 2 電極グループの各々に電気を独立的に供給することができる。結果として、個別のコア手段により表される複数のコアユニットは、電極グループの分類に基づいて複数のコアグループに区分され得る。そして、個別のコア手段の場合のように、コア手段の各々を構成する複数のコアグループは、互いに直列及び / 又は並列回路で電氣的に接続され得る。このような接続方式 (s c h e m e) によって、対応する電力供給源を電極ユニットにだけでなく、電極ユニットを互いに電気接続のための電力伝達手段は、析出反応器と対応する電力供給システムに設置され、また組み立てられ得る。

30

【 0 1 2 0 】

電力供給源と電極ユニットとを電氣的に接続する電力伝達手段は、析出反応器のシェル R s とベースユニット R b の内部又は外部に設置され得る。更に、電極ユニット E 1 , E 2 の相互接続のために使用される電力伝達手段又は電気接続手段は、適切な電気絶縁が反応器の金属材料に対して固定されるとき、いずれかの位置即ち、反応器の内部や外部のいずれかに設置され得る。析出反応器の外側に設置されるとき、電力伝達手段は、商業的に活用可能な接続手段又はケーブル、バー又は成形品のような少ない電力損失を有する導電性金属を含み得る。

【 0 1 2 1 】

適切な電気絶縁の後、前記電力伝達手段又は電気接続手段が析出反応器内、例えば、複数の電極ユニット E 1 , E 2 を電氣的に接続するためのベースユニット R b の真上に設置される場合、所望する形状に黒鉛材料を機械加工によってその目的により製造されたボディが金属材料の代りに使用され得る。それ自体から不純物又は微細粉末の発生を防止するために、黒鉛系導電性ボディの表面は、物理的及び / 又は化学的処理を受けて、炭化ケイ素 (S i C) のような機能性セラミック層を形成することが好ましい。

40

【 0 1 2 2 】

電極ユニットを相互接続するのに使用される電力伝達手段自体又は電気接続手段自体は、断面積が大きく、際立った抵抗加熱なく電気が流れるという共通点を有するため、拡張した電極ユニットと見なされることができる。従って、複数の電極ユニット E 1 , E 2 だけでなく、電極ユニットを相互接続するための電力伝達手段又は電気接続手段は、一体化

50

された単一ボディ又は複数の一体化された要素の組立の形態に設計、製造及び設置され得る。この方法は、ベースユニット R b の上部又は下部に設置される複数の電極ユニットのための電力伝達手段 T 1 , T 2 を設置するために必要な空間を大幅に減少させ、電極ユニットと対応する電力伝達手段間を接触させるために、電気接触抵抗の要因を排除し、反応器の用意かつ便利な組立と解体を可能にし、そして安全性に関する信頼性を強化する。

【 0 1 2 3 】

第 1 及び第 2 コア手段 C 1 , C 2 の各々に電極グループを電氣的に接続する方式 (s c h e m e) は、上記のように、対応するコアグループの電気回路を構成する方式を決定する。本発明に従って、電気が各電極グループの各々に独立的に供給され得るならば、電気加熱の各々の開始時間が各電極グループで異に設定することができる。必要ならば、電圧 - 電流条件をコアグループの各々で互いに異に制御されることもできる。

10

【 0 1 2 4 】

電極グループ各々に独立的な電力供給を可能にする電力供給システムは、グループが直列及び / 又は並列回路に電氣的に接続されるように構成され得る。このような電気方式は、各コアユニットに要求される電力、設置配列 (空間的配置) 及び電極ユニットの相互接続方法、電力供給源の仕様などに基づいて決定され得る。

【 0 1 2 5 】

一般的に、第 1 コア手段 C 1 を加熱するために必要な電気は、第 1 電力伝達手段 T 1 によって第 1 電力供給源 V 1 から第 1 電極ユニット E 1 に独立的に供給される。同様に、第 2 コア手段 C 2 を加熱するために必要な電気は、第 2 電力伝達手段 T 2 によって第 2 電力供給源 V 2 から第 2 電極ユニット E 2 に独立的に供給される。

20

【 0 1 2 6 】

第 1 電力供給源 V 1 と第 2 電力供給源 V 2 は、高電圧 - 低電流特性を有する入力電気を低電圧 - 高電流特性を有する出力電気に変換させる機能を有する電力変換システムを各々含む。必要ならば、交流を直流に変換させる機能もまた各電力供給源 V 1 , V 2 に含まれ得る。これら V 1 , V 2 は個々の独立的に設置された電力変換システムとして構成されたり、又は一つの結合された電力変換システムとして構成され得る。

【 0 1 2 7 】

シリコン析出工程の間、各コアユニットの電気加熱は、コアユニット及びシリコン析出生成物に流れる電流間の相互依存性、導電体の電気抵抗、及び対応する 1 対の電極ユニット間に課される電位差に左右される。電気特性に基づいて、各コア手段、各コアグループ又は各コアユニットの電気加熱速度を刑事的に制御することが可能である。これは上記のように、制御パラメーターとして選択される電流と電圧のうちいずれかによる、第 1 電力供給源 V 1 と第 2 電力供給源 V 2 の運転及び制御によって達成され得る。

30

【 0 1 2 8 】

一方、1つの析出反応器のための第 1 電力供給源 V 1 は、他の析出反応器に含まれる他の第 1 コア手段 C 1 に割り当てられることが可能である。この場合、対応する第 1 コアグループ、第 1 コアユニット及び第 1 電極ユニットを含む 1 又は複数の析出反応器に含まれる 1 又は複数の第 1 コア手段 C 1 は、1つの電力供給源 V 1 を基に、直列及び / 又は並列回路で対応する電力伝達手段 T 1 により電氣的に互いに接続され得る。1つの析出反応器のための第 2 電力供給源 V 2 は、他の析出反応器に含まれる他の第 2 コア手段 C 2 に割り当てられることも可能である。この場合、対応する第 2 コアグループ、第 2 コアユニット及び第 2 電極ユニットを含む 1 又は複数の析出反応器に含まれる 1 又は複数の第 2 コア手段 C 2 は、1つの電力供給源 V 2 を基に、直列及び / 又は並列回路で対応する電力伝達手段 T 2 により電氣的に互いに接続され得る。

40

【 0 1 2 9 】

本発明において、第 1 コア手段 C 1 を構成する第 1 コアユニットの各々に使用される第 1 コア要素は、真性又はドーピングされたシリコン以外の金属系材料又は炭素系材料などの抵抗性材料からなる。

【 0 1 3 0 】

50

第1コア手段は、円形、楕円形又は多角形（三角形、四角形、六角形、八角形など）の断面形状を有する棒、ワイヤー、フィラメント、バー、ストリップ及びリボンと、同心円、同心楕円又は同心多角形の断面形状を有する導管、チューブ、シリンダー及びダクトからなる群から選択された形状を有し得る。

【0131】

第1コア手段C1を構成するために使用される抵抗性材料は、約 $1\ \mu\text{ohm}\cdot\text{cm}$ から数 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ の範囲内の比抵抗値を有することが好ましい。

【0132】

好ましい実施形態として、前記抵抗性材料は、(i) タングステン(W)、レニウム(Re)、オスmium(Os)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、テクネチウム(Tc)、ハフニウム(Hf)、ロジウム(Rh)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、白金(Pt)、トリウム(Th)、ランタン(La)、チタン(Ti)、ルテチウム(Lu)、イットリウム(Y)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種の金属元素を含む金属又は合金；(ii) ケイ化モリブデン(Mo-Si)、ランタン-クロム酸化物(La-Cr-O)、ジルコニア及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種の成分を含むセラミック金属材料；又は(iii) 無定形炭素(amorphous carbon)、黒鉛、炭化ケイ素(SiC)及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種の成分を含む炭素系材料であり得る。上記のように、第1コア手段C1を構成するために使用される抵抗性材料は、広範囲の材料の中から選択され得る。

【0133】

本発明で使用されるために優れた電氣的性質を有するほかに、望ましくは、第1コア要素は有機又は無機不純物成分をできるだけ少なく含む高純度材料の中から選択される必要がある。これは、コア要素の外側に形成される第1析出生成物D1の不純物汚染を最小限にもたらし得る。

【0134】

そして、第1コア手段C1を構成する第1コアユニットが、 $400\sim 3,000$ の範囲の温度で熱処理されることも好ましい。高純度のヘリウム、窒素、アルゴン又はヘリウムの雰囲気下での熱処理は、残留不純物成分を除去し、又は化学的に変換し得る。この作業は、第1コアユニットを製造する工程において、又はシリコン析出の前に実行され得る。前記熱処理は、本発明に使用される析出反応器又は先行技術にて利用可能な既存の析出反応器に設置した後、それらの電気加熱により実行されても構わない。

【0135】

一方、第2コア手段C2を構成する第2コアユニットは、真性多結晶シリコン、真性単結晶シリコン、n型やp型ドーパントを含むドーブされたシリコン及びそれらの混合物からなる群から選択されたシリコン材料で製造され得る。

【0136】

第1コア手段C1のように、第2コア手段C2は、円形、楕円形又は多角形（三角形、四角形、六角形、八角形など）の断面形状を有する棒、ワイヤー、フィラメント、バー、ストリップ及びリボンと、同心円、同心楕円又は同心多角形の断面形状を有する導管、チューブ、シリンダー及びダクトからなる群から選択される形状を有し得る。

【0137】

本発明において、シリコン析出の初期段階でシリコン系コアユニットの形状に依存するが、多結晶シリコン棒の断面形状は、析出時間の経過とともに拡その大きさ（即ち厚さ）が拡大して、幾分（rather）円形又は楕円形に次第に変形する。

【0138】

対応するコア要素の断面に関して、コア手段C1、C2の形状は、商業的に利用可能な要素材料、製造可能性、成形又は加工費用、電極手段とコア手段の設置配列（平面配置）を満足させるものの中から選択され得る。両方のコア手段C1、C2を構成する全てのコア

10

20

30

40

50

ユニットは全く同一の断面形状を有し得るが、それらの形状もまた互いに異なり得る。更に、いずれかのコア手段C1, C2は、異なる形状のコアグループ又はコアユニットから構成され得る。図4と図6は、異なる形状のコア手段及び/又はコアグループを図解する。

【0139】

円形断面を有する棒状のコアユニットは一般的に、対応するコア手段C1, C2を構成するために選択され得る。代りに、棒状のコアユニットの全部又は一部は、ストリップ(又はリボン)形状のコアユニットのいずれか、又はチューブ形中空コアユニットに置き替えられ得る。いずれの場合でも、対応する電極ユニットE1, E2の適切な製造は、断面の形状に関わらず、コアユニットの安定的な設置と対応する電極との電気接触が確保されるように要求される。

10

【0140】

既存の鐘型反応器のように、本発明で使用され得るコア手段C1, C2の寸法は、以下のようにそれらの断面に関して選択され得る。：円形断面の視直径が約3~30mmの範囲内であり、一方最長の対角線の長さ及び最短の長さがそれぞれ約5~100mm、及び約0.5~6mmの範囲内である。一方、2つのコア手段の縦の長さは、好ましくはそれら両方がほぼ同一高さで設置され得るように、選択され得る。

【0141】

断面の厚さと縦の高さ以外にコア手段C1, C2の個別の寸法を決定することは、単一コアユニットを構成する垂直に設置された1対のコア要素の間隔(space)である。図2に図解されるように、間隔は、1A-1と1A-1'又は2A-1と2A-1'の間の配置幅、即ち単一コアユニットを構成し、支持する1対の電極ユニットの隣り合った中心間隔に対応する。円形断面を有するコア要素の場合、一般的に、製造されるシリコン棒生成物の平均直径の約1.2~1.8倍の範囲内となるのが、間隔(即ち、配置距離)にとって好ましい。

20

【0142】

一方、コアユニットは、析出反応器の内部空間Riにできるだけ多く設置される必要があり、そのため反応収率と生産性が析出反応の表面積の増加により高められ得る。そして、所定の大きさを有する最大数のシリコン棒生成物がその中に製造され得る。この目的のために、異なるコア手段の2つの垂直コア要素の間の最短間隔に基づく、隣接したコアユニット間の間隔が、製造されるシリコン棒生成物の平均直径の約1.2~2.4倍の範囲内であることが好ましい。

30

【0143】

反応器の生産性と本発明による好ましい効果を実質的に高めるために、共平面配置、即ちコアユニットと対応する電極ユニットをできるだけ多くベースユニットRbに設置することができるように、コアユニットと対応する電極ユニットの設置配列を最適化することが重要である。コア手段C1, C2、対応する各コアグループ及び対応するコアユニットをの分類された配置は、最適化された設置配列を満足させることができる。

【0144】

本発明において、それぞれのコア手段C1, C2、コアグループ及びコアユニットに電力供給を独立的に制御するための電力供給システムを構成するのに、電気回路及び電流の流れの順序は、コアユニットと電極ユニットの設置配列だけでなく、直列-並列の組み合わせの接続配線図によって設置され得る。ここで、要求される電圧-電流条件が全てのコアユニット又は対応する電極ユニットを満足するならば、直列又は並列接続のいずれかは、コアユニットの電気接続に適用され得る。

40

【0145】

しかしながら、全てのコアユニットが互いに並列で接続される場合、全てのコアユニットに適用される電圧が非常に低くなり、それ故に、非常に高い電流が提供されなければならないという問題が生じる。その他の点では、非常に多くのコアユニットが互いに直列で接続されるならば、回路の入力端と出力端との間の電位差が非常に高く、したがって、全

50

てのコアユニットの電流が低くなるという結果をもたらす。

【0146】

互いに直列に接続されたコアユニットの数は、コアユニットの寸法及びその電気的性質に依存する。約100～200Vの範囲を超過する高い電位差を防止するために、電力供給システムは、コアユニットの直列及び並列接続のいずれも適切に組み合わせることにより構成される必要がある。

【0147】

一方、コアユニットの縦方向に基づいて、1つのコア要素は直線形、U形、W形などに成形され、その両端は1対の対応する電極ユニットに固定されて設置され得る。例えば、図1に第1コア手段C1について図解されているように、コアユニットがU形（以下、10‘一体型’と称する）のコアユニットC1が1対の対応する電極ユニットE1によく固定されるように設置され得る。また、図1に第2コア手段C2について図解されているように、1対の垂直コア要素部分と、垂直部分の両端をブリッジ接続する役割を果たす水平コア要素部分が、一緒に組み立てられ、1対の対応する電極ユニットE2に良く固定される電氣的に接続されたコアユニットC2（以下、10‘組立形’と称する）を形成する。

【0148】

個別コア手段を構成するコアユニットは、一体型（U形）コアユニットのような単一コア要素を直接形成することにより製造され得るか、又は、複数のコア要素部分が互いに接続され、一体型（U形）コアユニットを形成する。これらの方法は図1に図解されているように、第1コア手段C1を構成し、表される第1コアユニットを製造するために主に適用され得る。20シリコン材料で製造されたコア要素部分が、U形単一ボディを形成することが実質的に難しいプラズマ/アーク溶接手段により、高純度雰囲気下で互いに接続されなければならないため、いずれの方法も第2コア手段C2を構成し、表される第2コアユニットを製造するためにほとんど活用され得ない。

【0149】

各2つのコア手段C1、C2のためのコアユニットが複数の直線形コア要素部分からなる組立型コアユニットの場合、1対の対応する電極ユニットE1、E2に垂直に組み込まれる2つの垂直コア要素部分が、ブリッジ（bridge）としての役割を果たす水平コア要素部分と物理的及び電氣的に接続されなければならない。これは、（i）コア要素部分の接続部位を機械的に加工するか；（ii）溶接手段又はプラズマ/アークを使用することにより接続部位を溶接又は接続するか；（iii）ワイヤー形状の結合材料などの接続部品又は結合補助具を使用してコア要素部分を結合するか；又は（iv）前述した方法を組み合わせた手段を適用することにより実行され得る。30

【0150】

組立型コアユニットを製造する前記方法は、第1及び第2コアユニット全てに適用され、垂直及び水平コア要素部分にとって同一材料及び同一断面寸法であることが好ましい。しかしながら、垂直及び水平コア要素部分が互いに異なる材料で作られ、異なる寸法を有していても、本発明を実施するのに問題がない。例えば、第2コアユニットが、シリコンで作られた1対の垂直コア要素部分を使用して組立型コアユニットとして構成されるならば、垂直コア要素部分と同様の断面の形状と面積を有するシリコン材料が、ブリッジの役割を果たす水平コア要素部分を製造するのに使用され得る。40また、シリコン系ブリッジを使用する代わりに、垂直コア要素部分と異なる断面の形状と面積を有する、非シリコンの抵抗性材料を使用するか否かは問題ではない。

【0151】

第1コア手段C1に適用される抵抗性材料で作られる水平コア要素部分で組立型第2コア手段C2を製造するときには、その温度依存性の電気的性質を考慮し、断面寸法、長さなどを含む物理的仕様を決定することが好ましい。更に、垂直コア要素部分の両端部を水平コア要素部分とよく結合されるように加工することがより好ましい。

【0152】

本発明において、反応ガスGfが析出反応器の内部空間Riに供給されると、シリコン50

析出が生じて、第1コア手段C1及び/又は第2コア手段C2の各々外側方向に、第1析出生成物D1及び/又は第2析出生成物D2を形成する。

【0153】

ここで、「外側方向」とは、コアユニットの表面に対しての垂直方向、即ちその断面の厚さ方向又は半径方向を意味する。シリコン析出がシリコン析出の運転により行われるとき、各析出生成物D1及びD2の直径又は対角線の長さが次第に増加し、その結果、最終的には所望するサイズが多結晶シリコン棒が反応器内に形成される。

【0154】

本発明で使用され得る反応ガスGfは、モノシラン(SiH₄)、二塩化シラン(SiH₂Cl₂)、三塩化シラン(SiHCl₃)、四塩化ケイ素(SiCl₄)及びこれら 10
の混合物からなる群から選択された少なくとも1種のシリコン含有成分を含む。シリコン含有成分の熱分解及び/又は水素還元は、シリコン析出生成物を形成する、シリコン析出をもたす。

【0155】

棒状の多結晶シリコンを製造するために、シリコン含有成分だけで構成されるが、反応ガスGfは、水素(H₂)、窒素(N₂)、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)、塩化水素(HCl)及びこれらの混合物からなる群ら選択された少なくとも1種のガス成分を更に含んで、析出反応の特性と排ガスGoの組成を制御することができる。

【0156】

第1及び第2析出生成物D1、D2の表面に起こる好ましいシリコンの析出にとって、 20
シリコン析出が、1~20パールの絶対圧力の範囲内の反応圧力と、第1析出生成物D1及び/又は第2析出生成物D2の表面温度に基づいて、650~1,300の範囲内の反応温度で析出反応器の内部空間Riで行われることが好ましい。

【0157】

反応圧力が1パールの絶対圧力より低い場合、シリコン析出生成物D1、D2でのシリコン析出速度と反応器の生産性が非常に低くなる。一方、反応圧力が高くなるほど、析出反応器が生産性の面で更に有利となる。この特性は、三塩化シランがモノシランの場合よりシリコン含有成分として選択される時、特に優れている。しかしながら、反応圧力が、反応器の生産性を著しく増加させるために、20パールを越える水準に維持される場合、 30
下記のような深刻な問題と直面する：析出反応器自体だけでなく反応器と接続する補助ユニットの製作費用が高くなり；工程の安全を守ることが更に難しくなり；そして原料の供給速度(moles/hr)が、析出生成物D1、D2の表面温度にとって高くなりすぎて前記コア手段C1、C2の電気加熱により反応温度許容範囲内に維持され得ない。

【0158】

温度測定の便宜性と信頼性を基に、シリコンが析出生成物の表面にコア手段C1、C2の外側方向へ連続的に析出されなければならない、そして表面温度が内部空間Ri内の析出生成物D1、D2の設置位置によって異なる事実を考慮し、析出生成物D1、D2の表面の温度が反応温度の標準としてみなされることが好ましい。

【0159】

反応温度は使用される反応ガスGfの成分によって変わるが、反応器の生産性が非常に 40
低下する反応温度が650より低い温度で、シリコン析出速度が著しく低かったり、ごくわずかである。そうでなければ、析出速度は反応温度によって増加する。しかしながら、1,300を超える温度では、排ガスGo中の再利用が不可能な成分の含量が過度に増加する。更に、コア手段C1、C2の中心部の温度、即ち、1,400を超過するコア要素の温度が、析出工程の途中にシリコン棒の崩壊と、析出反応器シェルRsによる莫大な熱損失度を引き起こし得る。従って、反応ガスGf及び排ガスGoの組成、圧力、シリコンの析出速度、エネルギー効率などのような条件を考慮して、650~1,300の範囲内でシリコン析出のための許容温度範囲である反応温度を設定することが勧められる。

【0160】

10

20

30

40

50

本発明によって棒状の多結晶シリコンを製造する回分式 (batch) 工程において、シリコン析出生成物 D1, D2 の直径及び表面積、コア手段 C1, C2 の熱負荷、析出反応器のシェル R_s による熱損失が、運転時間の経過とともに増加する。従って、反応ガス G_f の供給速度及び組成、反応温度、反応圧力、電力供給などのような運転条件をあらかじめ設定することが好ましい。また、運転時間とともに変化させることにより前記条件を最適化することも重要である。

【0161】

本発明によって予め電氣的に加熱された第1コア手段 C1 により第2コア手段 C2 を予熱する工程において、第2コア手段 C2 と離れて間隔がつけられた第1コア手段 C1 を構成する抵抗性材料により、シリコン系第2コア手段 C2 の汚染の可能性がある。ここで、
10
下記のような見解が要求される：本発明による予熱工程は、常圧又は高圧、即ち、非真空条件で実行され；第1コア手段 C1 の温度が約 3,000 より低い、即ち、温度が抵抗性材料の融点以下であり；高エネルギーを有するイオンが内部空間に存在し得ない。それから、不純物成分の蒸発又はスパッタリングが、適切に熱処理された第1コア要素の表面で発生し得ず、第2コア要素、即ち、第2析出生成物の純度を低下させないと考えられる。

【0162】

一方、第2析出生成物 D2 に比べて、抵抗性材料で作られる第1コア要素の外側に形成された第1析出生成物 D1 は、抵抗性材料に含まれる不純物成分により引き起こされる汚染の相対的に高い危険性を有する。従って、混合コア手段に基づく本発明によると、太陽電池として使用される太陽用 (solar-grade) 多結晶シリコンは第1析出生成物 D1 に形成され、半導体素子として使用される電子用多結晶シリコンは第2析出生成物 D2 に形成され得る。同一析出反応器内で2つのグレード (grade) の多結晶シリコンを同時に製造することに代って、太陽電池または半導体素子のいずれかで使用される多結晶シリコンのうち1種のみが、第1及び第2析出生成物 D1, D2 を形成することによって製造され得る。
20

【0163】

シリコンの析出工程が本発明によって十分に実行されると、シリコン棒の直径又は対角線長さが最大許容値に至り、析出生成物がもう1つの隣接した析出生成物に接触する前に、析出運転は中断される。その後、反応器は解体され、析出生成物の棒が回収される。
30

【0164】

抵抗性材料の第1コア要素 C1a の外側方向に形成される第1析出生成物 D1 の品質を向上させるために、本発明による第1コア手段 C1 が、抵抗性材料から作られる第1コア要素 C1a の表面に1又は複数の分離層 C1b, C1b', C1b'' を形成することにより構成されることが好ましい (図8 ~ 図12 参照)。これは、第1コア要素 C1a に含まれる成分により第1析出生成物 D1 が汚染されるからを防止するか、又は、第1析出生成物 D1 の汚染の可能性を最小化することが可能である。第1コアユニットが第1コア要素 C1a の表面に分離層 C1b を形成することにより構成され得る場合、本発明による第1及び第2コア手段 C1, C2 の両方に、太陽電池及び/又は半導体素子に使用され得る高純度のシリコン析出生成物 D1, D2 を製造することが可能である。
40

【0165】

既存のシリコン析出反応器において、1種のコア手段が、抵抗性材料系の第1コア手段 C1 及びシリコン系の第2コア手段 C2 のうちから選択される。しかしながら、本発明によれば、図8 ~ 図12 に図解されたように、第1コア要素 C1a に分離層 C1b を形成することにより構成される第1コア手段 C1 は、シリコン材料から作られる第2コア手段 C2 とともに析出反応器内に設置され；第2コア手段 C2 はあらかじめ電氣的に加熱される第1コア手段 C1 により予熱され；その後、予熱された第2コア手段 C2 の電気加熱が開始されて、コア手段 C1, C2 各々の外部にシリコン析出生成物 D1, D2 を形成し；そして棒状の高純度多結晶シリコンが最終的に製造され得る。

【0166】

10

20

30

40

50

従って、第1コア要素C1aの表面に形成された分離層C1bは、第1析出生成物D1の形成が始まる基材としての役割を果たし、析出工程の間、第1コア要素C1aから第1析出生成物D1に不純物成分の拡散を防ぐ。分離層C1bは、その物質の種類、構造及び物性面において、第1析出生成物D1に形成される多結晶シリコンとは異なる。従って、分離層は、シリコン棒の製造が完了した後、第1析出生成物D1kから容易に分離され得る。

【0167】

分離層C1bは1層又は複数の層からなり得る。層の数が5を超えると場合、分離層C1bの形成のための多くの時間、作業、費用が必要とされ、本発明の経済的長所を低下させる。従って、分離層の数は、好ましくは1～5の範囲であり、即ち、分離層C1bが5種類以下の層からなることが推奨される。

10

【0168】

本発明による分離層C1bは、高温で2つの金属接触領域の間に特定成分または元素の拡散を防止するための拡散障壁の機能を有する。ここで、分離層C1bの各層を構成する障壁成分は、(i)窒化ケイ素、酸化ケイ素、炭化ケイ素又は酸窒化ケイ素、又は(ii)タングステン(W)、レニウム(Re)、オスmium(Os)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、テクネチウム(Tc)、ハフニウム(Hf)、ロジウム(Rh)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、白金(Pt)、トリウム(Th)、ランタン(La)、チタン(Ti)、ルテチウム(Lu)、イットリウム(Y)及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の金属元素からなる窒化物、酸化物、ケイ化物、炭化物、酸窒化物又は酸ケイ化物から選択され得る。

20

【0169】

本発明による分離層C1bを構成する障壁成分は、シリコン又は第1コア要素C1aを構成する金属から選択される元素の窒化物からなる物質を含み、このような窒化物には、Si-N、W-N、Os-N、Ta-N、Mo-N、Nb-N、Ir-N、Ru-N、Tc-N、Hf-N、Rh-N、V-N、Cr-N、Zr-N、Pt-N、Th-N、Ti-N、Lu-N、Y-Nなどのような単一成分窒化物と、W-V-N、Ti-Si-N、Ti-C-N、Hf-Ta-Mo-Nなどのような混合された金属窒化物を含み得る。

【0170】

このような窒化物系成分の大部分は、2,000 またはそれより高い融点を有し、窒化物系成分のその他の物理的性質が第1コア要素C1aや第1析出生成物D1とは異なる。このような窒化物系成分は、第1コア要素C1aの金属不純物イオンと結合し得り、このような窒化物成分が分離層C1bを形成するために使用され得るようにする。しかしながら、高い反応温度で窒化物系分離層C1bの窒素成分により、第1析出生成物D1を汚染する可能性はほとんどなく、そのため窒化物系分離層は、1又は複数の分離層C1bを形成するために使用され得り、酸化物系、酸窒化物系、炭化物系、ケイ化物系又は酸ケイ化物系分離層C1bとともに第1コア手段C1を構成し得る。

30

【0171】

本発明による分離層C1bを構成する障壁成分は、シリコン又は第1コア要素C1aを構成する金属から選択される元素の酸窒化物からなる物質を含み、このような酸窒化物には、Si-O-N、W-O-N、Os-O-N、Ta-O-N、Mo-O-N、Nb-O-N、Ir-O-N、Ru-O-N、Tc-O-N、Hf-O-N、Rh-O-N、V-O-N、Cr-O-N、Zr-O-N、Pt-O-N、Th-O-N、Ti-O-N、Lu-O-N、Y-O-Nなどのような単一成分酸窒化物と、Si-Al-O-N、Hf-Zr-O-N、Mo-W-O-N、V-Mo-W-O-Nなどのような混合された金属酸窒化物を含み得る。

40

【0172】

このような酸窒化物系成分の大部分は2,000 またはそれより高い融点を有し、酸窒化物系成分のその他の物理的性質が第1コア要素C1aや第1析出生成物D1とは異な

50

る。このような酸窒化物系成分は、第1コア要素C1aの金属不純物イオンと結合し得り、このような酸窒化成分を、分離層C1bを構成するために使用され得るようにする。しかしながら、高い反応温度で酸窒化物系分離層C1bの窒素成分により第1析出生成物D1を汚染させる可能性はほとんどなく、そのため酸窒化系分離層は、1又は複数の分離層C1bを形成するために使用され得り、窒化物系、酸化物系、炭化物系、ケイ化物系又は酸ケイ化物系分離層C1bとともに第1コア手段C1を構成し得る。

【0173】

本発明による分離層C1bを構成する障壁成分は、シリコン又は第1コア要素C1aを構成する金属から選択される元素の酸化物からなる物質を含み、このような酸化物には、Si-O、W-O、Ta-O、Nb-O、Hf-O、Zr-O、Ti-Oなどのような単一成分酸化物と、W-V-O、Ti-Si-O、Sr-Ti-O、Sr-Ti-Nb-O、Sr-La-Al-O、La-Mn-O、Sr-Hf-O、Nb-Ta-O、Ba-Zr-O、Ba-Mo-O、Ba-Ce-O、Ba-Ti-O、Ca-Ti-O、Sr-Zr-O、Sr-Mn-O、Hf-Ta-Mo-O、Y-Zr-Oなどのような混合された金属酸化物を含み得る。

10

【0174】

このような酸化物系成分の大部分は1420 またはそれより高い融点を有し、このような酸化物系成分のその他の物理的性質が第1コア要素C1aや第1析出生成物D1とは異なり、このような酸化物系成分を第1コア要素C1aの金属不純物イオンと結合させることを可能にする。それだから、このような酸化物系成分は、分離層C1bを形成するために使用され得る。しかしながら、高い反応温度で酸化物系分離層C1bの酸素成分により第1析出生成物D1を汚染する可能性はほとんどなく、それだから、酸化物系分離層は、1又は複数の分離層C1bを形成するために使用され得り、窒化物系、酸窒化物系、炭化物系、ケイ化物系又は酸ケイ化物系分離層C1bとともに第1コア手段C1を構成し得る。

20

【0175】

本発明による分離層C1bを構成する障壁成分は、シリコン又は第1コア要素C1aを構成する金属から選択される元素の炭化物からなる物質を含み、このような炭化物には、Si-C、W-C、Os-C、Ta-C、Mo-C、Nb-C、Ir-C、Ru-C、Tc-C、Hf-C、Rh-C、V-C、Cr-C、Zr-C、Pt-C、Th-C、Ti-C、Lu-C、Y-Cなどのような単一成分炭化物と、Si-W-C、Ta-Hf-C、Si-Ti-Cなどのような混合された金属炭化物と、W-C-N、Ta-C-N、Zr-C-N、Ti-C-Nのような遷移金属窒化炭素を含み得る。

30

【0176】

このような炭化物系成分の大部分は2,000 またはそれより高い融点を有し、このような炭化物系成分のその他の物理的性質が第1コア要素C1aや第1析出生成物D1とは異なる。このような炭化物系成分は、第1コア要素C1aからの金属不純物イオンと結合することができ、分離層C1bを形成するために使用され得るようにする。しかしながら、高い反応温度で炭化物系分離層C1bの炭素成分により第1析出生成物D1を汚染する可能性もあり、それだから、単一分離層C1bの形成に適用するよりは、窒化物系、酸窒化物系、ケイ化物系又は酸ケイ化物系分離層C1bにより第1析出生成物D1を分離させることも望ましい。

40

【0177】

本発明による分離層C1bを構成する障壁成分は、シリコン又は第1コア要素C1aを構成する金属から選択される元素のケイ化物からなる物質を含み、このようなケイ化物には、W-Si、Os-Si、Ta-Si、Mo-Si、Nb-Si、Ir-Si、Ru-Si、Tc-Si、Hf-Si、Rh-Si、V-Si、Cr-Si、Zr-Si、Pt-Si、Th-Si、Ti-Si、Lu-Si、Y-Siなどのような単一成分ケイ化物と、W-V-Si、W-Ti-Si-N、Ti-Zr-Si-C、Hf-Ta-Si-Nなどのような混合された金属ケイ化物を含み、このようなケイ化物系成分は、前述したケ

50

イ化物に酸素元素を添加することで得られる酸ケイ化物を含み得る。

【0178】

このようなケイ化物系又は酸ケイ化物系成分が1, 420 またはそれより高い融点を有するように成分含量はある程度調節され得り、このようなケイ化物系又は酸ケイ化物系成分の物理的性質が第1コア要素C1aや第1析出生成物D1とは異なり、このようなケイ化物系又は酸ケイ化物系成分は、第1コア要素C1aの金属不純物イオンと結合し得り、それだから、このようなケイ化物系又は酸ケイ化物系成分は1又は複数の分離層C1bを形成するために使用され得る。ケイ化物系又は酸ケイ化物系分離層は、窒化物系、酸化物系、酸窒化物系又は炭化物系分離層C1bとともに第1コア手段C1を形成し得る。

【0179】

上記のように、分離層C1bを構成する障壁成分は、窒化物、酸化物、炭化物又は酸窒化物などのような優れた物性を有するホウ素含有成分を含み得る。高い反応温度でホウ素系分離層C1b内のホウ素成分により第1析出生成物D1を汚染する可能性もあるため、単一分離層C1bの形成に適用されるよりも、窒化物系、酸窒化物系、ケイ化物系又は酸ケイ化物系分離層C1bにより、第1コア要素C1aが第1析出生成物D1から完全に分離されなければならない。

【0180】

本発明によれば、第1コア要素C1aの表面に分離層C1bを形成することにより第1コア手段C1を構成するためには、多様な方法で遂行させ得る。

【0181】

分離層C1を形成する例として、第1コア手段C1は、前述したような障壁成分から作られる複数の分離層構成ユニットにより第1コア要素C1aの表面を取り囲むことにより構成され得る。

【0182】

分離層C1bが上記のような分離層構成ユニットの組立方法により形成される場合、障壁ユニットは、所定の大きさ、形態及び個数で障壁成分から作られる事前に組み立てられたユニットを製造することによって、及び/又は事前に組み立てられた各ユニットに障壁成分を塗布することによって準備される必要がある。それから、分離層C1bを取り囲む第1コア要素C1aは、層ごとに組み立てたり、あらかじめ組み立てられた分離層構成ユニットを適切に接続し、または形成することにより完成され得る。この方法は、複数の第1コア要素ユニットを組み立てることにより、組立型第1コアユニットが構成される場合に、特に適している。厚さ方向に障壁成分を有する一つ又は複数の分離層C1bからなる場合、ユニットからなる各々の分離層が、断面において円形、多角形、同心円又は同心多角形の断面形状を有するように予め別々に製造され得る。第1コアユニットは、層ごとに組み立てられ、第1要素を製造された分離層構成ユニットとともに同心に接続されることにより構成され得る。この方法によると、第1コア要素C1aの表面と分離層との間、分離層間又は分離層構成ユニット間に微小な間隔が存在し得る。しかし、前記微細な空間の存在は、本発明に従ってコア要素の外側方向に析出生成物の形成に不利な影響を与えない。

【0183】

上記は異なり、分離層C1bは第1コア要素C1aの表面に障壁成分をコーティングすることにより形成される。選択された各障壁成分の直接コーティングは、所定の厚さでその表面に塗布される。前述したように直接コーティング法が適用されるならば、複数の層からなる分離層C1bが同一のコーティング装置の範囲内で順次形成させることもでき、又は多くの分離コーティング装置で形成させることもできる。この方法によると、要求される分離層は緻密に形成され得り、第1コア要素C1aの表面と分離層との間又は分離層間の微小な間隔の発生が多少起こり得る。析出生成物の形成において全く問題はない。

【0184】

一方、上述のように、コア要素に分離層構成ユニットを適用する方式(scheme)と直接コーティングを適用する方式(scheme)とを合わせることによって、コア要

10

20

30

40

50

素に分離層を形成することにより第1コア手段C1を構成することも可能である。

【0185】

本発明によれば、分離層C1bの一部又は分離層C1bの全体が、第1コア要素C1aの表面に別の反応器やコーティング装置で形成され得る。その他の点では、同一の仕事(same work)が析出反応器で構成され得り、その仕事は本発明で使用される析出反応器又は利用可能な既存の析出反応器の内部空間Riで実施され得る。この場合、1又は複数の第1コア要素C1aは対応する析出反応器の電極ユニットに設置され、それらは電極ユニットにより電気を供給することで加熱されるようになり；それから原料ガスが析出反応器の内部空間に供給されて、第1コア要素C1aの表面に分離層C1bを形成し；完成された一組の第1コア手段C1が最終的に得られる。

10

【0186】

更に、析出反応器と他の種類のコーティング装置の両方を使用することにより分離層形成工程を順々に遂行することも可能であり；例えば、特別なコーティング装置で分離層の一部を形成した後、本発明又は既存の析出反応器に従って、析出反応器に残りの分離層C1bを更に形成することができる。この場合、一又は複数の未完成の第1コア要素C1aが、対応する析出反応器の電極ユニットに設置され、電極ユニットによって電気を供給することで加熱し；その後、原材料ガスが析出反応器の内部空間に供給され、未完成の第1コア要素C1aの表面に残った分離層C1bを更に形成し；第1コア手段C1により表される完成された一組の第1コアユニットが最終的に得られる。

【0187】

本発明による単一層又は複数の層からなる分離層C1bを形成する工程において、分離層を形成する方法は、(i)物理的気相蒸着法(PVD)(スパッタリング蒸着法、パルスレーザー蒸着法、イオン注入法及びイオンめっき法など含む)；(ii)化学的気相蒸着法(CVD)(常圧化学基層蒸着法、金属有機化学基層蒸着法、プラズマ化学気相蒸着法など含む)；(iii)溶融体噴霧法(Melt Spray Coating)；(各種噴霧法及びエアゾール蒸着法を含む)；(iv)熱反応析出拡散法(溶融塩法及び粉末法を含む)；および(v)ゾル-ゲル法及び溶液法などのような多くの安定したコーティング方法の中から選択され得る。

20

【0188】

本発明によって第1コア手段C1を形成するために、第1コア要素C1aの表面に形成される個別の分離層C1bの厚さは、第1コア要素C1aの種類又は材料、不純物成分の特性、分離層を構成する障壁成分及び分離層を形成する方法などの要因により左右される。個別の分離層の厚さは、数nmから数mmの範囲内であり得る。

30

【0189】

一般的に、分離層が厚いほど、第1コア要素C1aから第1析出生成物D1まで不純物成分の拡散を確実に防止すると考えられる。しかしながら、約20mmより厚い分離層C1bは、分離層C1bに沿って(along)過度な費用負担、及び不必要なほど大きな温度勾配を課し、必要な第1析出生成物D1の表面の温度を維持することが非常に困難となる。一方では、原子層又は数nmの厚さを有する薄膜を形成するために最近発達され、使用されている先進技術をここで用いることもできる。このような高度な方法によって形成された10nmまたはそれより薄い層は、不純物成分の拡散を防止することもできる。しかしながら、第1コア要素C1aと分離層C1bの表面に見られる構造上の欠陥及び第1コア要素と分離層との間の界面の現実の粗さの特徴を考慮すると、分離層C1bの厚さは、10nm以上とならなければならない。従って、本発明において、第1コア手段C1の第1コア要素C1aに形成される分離層C1bの合計の厚さが10nm~20mmの範囲となるのが好ましい。

40

【0190】

分離層C1bは電気伝導性又は電気絶縁性のいずれかを有することができる。これは対応する高い伝導性の電極ユニットに連結されて、固定される時、第1コア手段C1の最外部の分離層C1bの電気的特性を注意深く考慮する必要がある。第1コア手段C1を構成

50

する分離層C 1 bが優れた電気伝導性を有している場合、第1コア要素C 1 aが分離層C 1 bによって電極ユニットと接触しても問題はない。しかしながら、分離層C 1 bが電気絶縁性を有する障壁成分を含む場合、分離層は第1コアユニットの両端に形成されてはならず、従って、伝導性電極ユニットは、深刻な接触抵抗を引き起こす分離層の代わりに、抵抗性第1コア要素と直接接触する。

【0191】

第1コア要素C 1 aから第1析出生成物D 1への移動の間、不純物成分はシリコン原子と良く反応するか、または結合することができる。それ故に、分離層C 1 bが障壁成分としてシリコンを含有するシリコン分離層を更に含んで、第1コア手段C 1を構成しても問題はない。第1析出生成物D 1を不純物成分により汚染されることから防止するために、シリコン分離層は、第1コア要素C 1 aと分離層C 1 bとの間、分離層C 1 b間、又は分離層C 1 bの最も外側に設置され得る。この場合、追加されるシリコン層の厚さは、1 μ m ~ 10 mmの範囲であることが好ましい。その厚さが1 μ mより薄い場合、不純物汚染を防止し得る障壁が不十分となる。しかしながら、その厚さが10 mmより大きい時、障壁が不必要に大きくなり、費用及び反応器の生産性など様々な面で深刻な犠牲を必要とする。障壁成分としてシリコンを含むシリコン分離層C 1 bに関し、分離層C 1 bが原料ガスとして反応ガスG fを使用することにより形成されるシリコン分離層C 1 bを含んでも問題はない。ここで、シリコン分離層C 1 bの形成は、シリコン析出生成物D 1がシリコン分離層から容易に分離され得るように、結晶構造と熱膨張特性に関して最適化される必要がある。

【0192】

従って、障壁成分及び/又はシリコン成分の層C 1 bの一部又は全体の分離層は、本発明による析出反応器又は先行技術により構成された既存の析出反応器内の第1コア要素C 1 aの表面に形成され得る。同一の仕事は専用のコーティング装置又は薄膜形成用設備又は別種の反応器を使用することにより実施され得る。

【0193】

分離層がコア要素C 1 aの表面に形成されるかの否かに関わらず、本発明を使用して、第1コアユニットを製造する工程の間、コア要素C aを加工する前後、又は分離層C 1 bの形成前後や途中、又はシリコン析出運転前に、400 ~ 3,000の範囲内の温度で熱処理を行い、残留不純物成分を除去したり、化学的に変化させることが好ましい。そして、第1コアユニット又は第1コア要素の熱処理のために真空下、又は水素、窒素、アルゴン又はヘリウムなどのようなガス雰囲気下で遂行されるのが好ましい。熱処理は本発明に使用される析出反応器、先行技術で構成された既存の析出反応器、又は専用の熱処理装置又はコーティング装置で遂行され得る。

【0194】

本発明によって第1コア要素C 1 aに形成される分離層C 1 bは、第2コア手段を予熱するための重要な手段としての第1コア手段の役割に悪影響を及ぼさない。その他の点では、分離層C 1 bは、高温でのシリコン析出工程において、第1コア要素からシリコン析出生成物D 1に不純物成分の拡散を防止又は遮断することができる。これは、第1コア手段を使用することにより高純度の多結晶シリコンの製造をもたらす。

【0195】

上記のように、第1及び第2コア手段の両方に電気加熱が開始されるとすぐに、シリコン析出生成物は、反応ガスの供給によってコア手段の外側方向に形成される。このシリコン析出の過程は、既存の析出反応器の場合と実質的に同一である。

【0196】

本発明によって製造された多結晶シリコン生成物を多結晶又は単結晶インゴット、ブロック、シート又はフィルムを製作する原料として使用するために、第2コア手段C 2の外側に形成された第2析出生成物の場合にとって、コア手段と析出生成物を互いに分離する必要はない。第2析出生成物の場合に反して、第1析出生成物の場合にとって、第1コア要素及び/又は分離層C 1 bを第1コア手段C 1の外側に形成された第1析出生成物D 1

10

20

30

40

50

から分離する必要がある。本発明の結果、第1コア要素C1a、分離層C1b及び第1析出生成物D1は成分、結晶構造又は物理的特性の面から互いに異なる。従って、第1析出生成物D1を本発明によって得られた棒状の多結晶シリコンから分離及び収集することはそれほど困難ではない。このような分離工程において、第1コア要素C1a又は分離層C1bが損傷したり、破損する傾向があり得る。しかしながら、分離層形成工程が最適条件で実行される場合、第1コア要素C1a及び/又は分離層C1bを現状に戻し、そして繰り返し使用してそれらを再利用することが可能である。

【0197】

本発明によって製造される多結晶シリコン生成物は、要求される大きさに基づいて円筒形又は六面体形に加工され、包装され得る。更に、多結晶シリコン生成物は、大きい塊(chunk)、小さい塊(nugget)、小片(chips)又は粒子形状のシリコン製品に粉砕され得る。必要ならば、製品は、さらに洗浄及び乾燥させて、粉砕工程で汚染されたそれらの表面から不純物成分を除去する。

10

【0198】

円筒形に加工された製品はフローティングゾーン方法によって単結晶の成長に使用され得る。不規則な形態及び様々な大きさを有する粉砕された製品は、るつぼ内で溶融させて、そして単結晶又は多結晶インゴット、ブロック、シート又はフィルム形態物品に成形され得る。

【0199】

本発明の基本的特性と使用方法は、第1コアユニットと第2コアユニットの配列を平面図形式に概略的に表した図2～図7を参照にして、以下に詳しく説明する。しかしながら、本発明がそれらに限定されるわけではない。

20

【0200】

第1実施形態

図2は、円の断面を有する棒又はワイヤー形状のコアユニットの合計8セットが析出反応器に設置された設置配列を概略的に示す平面図である。

【0201】

この例では、第1コア手段C1は4セットの第1コアユニットからなり、第1コアユニット1A-1、1A-2、1B-1及び1B-2は2つの第1コアグループに分けられ、コアユニット1A-1と1A-2は第1コアグループAと称され、コアユニット1B-1と1B-2は第1コアグループ-Bと称される。

30

【0202】

一方、第2コア手段C2も4セットの第2コアユニットからなり、第2コアユニット2A-1、2A-2、2B-1及び2B-2は2つの第2コアグループに分けられ、コアユニット2A-1と2A-2は第1コアグループAと称され、コアユニット2B-1と2B-2は第1コアグループ-Bと称される。

【0203】

各コアグループに含まれるコアユニットに対応する電極ユニットは互いに直列に接続され、各コア手段に含まれるコアグループは互いに並列に接続される。従って、対応するコア手段C1、C2が電力供給源V1、V2各々に電氣的に接続されるように、電力供給システムが構成される。

40

【0204】

上記のように構成される析出反応器を運転するために、第1コア手段C1と第1コアユニットに対応する電極手段E1からなる第1電気加熱手段に電力は供給され、第1コアグループ-Aでは、1A-1、1A-1'、1A-2、1A-2'の経路に沿って電流が流れ、そして、第1コアグループ-Bでは、1B-1、1B-1'、1B-2、1B-2'の経路に沿って電流が流れる。その結果、第1コア手段C1は電氣的に加熱され始めるとすぐに、隣接した第1コアユニット周辺に配置された第2コアユニットは自然に予熱される。

【0205】

図2に図解されるように、ガスを供給し、排出するために使用されるガスノズルの設置

50

に必要な空間を除外して、電氣的に加熱される第1コア手段C1により第2コア手段C2の予熱が最も効果的に遂行されるように、コアグループ及びコアユニットが空間に配置される。即ち、コアグループとコアユニットは、第2コアユニット2A-1が第1コアユニット1B-1及び1B-2により容易に予熱され得り、第2コアユニット2B-1が第1コアユニット1A-1及び1A-2により容易に予熱され得り、第2コアユニット2A-2が第1コアユニット1A-1及び1B-1により容易に予熱され得り、第2コアユニット2B-2が第1コアユニット1A-2及び1B-2により容易に予熱されるように配置される。

【0206】

350~1,000の範囲内ではできるだけ高い温度で予熱される時、第2コア手段C2は適度な電圧の下、電気加熱をする状態となる。第2コアグループ-Aと第2コアグループ-Bの電気加熱が始められるとすぐに、電量が2A-1 2A-1' 2A-2 2A-2'の経路と、2B-1 2B-1' 2B-2 2B-2'の経路に沿って各々流れる。全てのコア手段、及び全てのコアグループへの電力供給の制御をすることによって、2つのコア手段C1及びC2の温度は必要な反応温度範囲内に維持され得る。

10

【0207】

続いて起こるシリコン析出工程に従って、シリコン棒が2つのコア手段C1, C2に形成され、そして図2は、2つのコアユニットのみを例として、シリコン棒生成物の大きさが目標値に達成し、第1析出生成物D1と第2析出生成物D2の析出反応が終了される時点で、対応する析出生成物の断面の形状を表している。

20

【0208】

ここで、図に図解されるように、第2コア手段C2の予熱が反応器の内部空間のいずれの位置で効果的に遂行され得り、シリコン析出生成物D1, D2が目標寸法まで均一に形成され得り、その結果、反応器の生産性が最大化され得るように、コア手段、グループ、ユニット及び対応する電極手段、グループ及びユニットが最適の位置に配置されることが要求される。

【0209】

第2実施形態

図3は、断面が円である棒又はワイヤー形状のコアユニットの合計8セットが析出反応器に設置され、第1コアユニットの数が第2コアユニットの数と異なる他の設置配列を概略的に示す平面図である。

30

【0210】

この例では、第1コア手段C1は3セットの第1コアユニットからなり、第1コアユニット1A-1~1A-3は単一コアグループとして配置される。

【0211】

一方、第2コア手段C2は5セットの第2コアユニットからなり、第2コアユニット2A-1~2A-5もまた単一コアグループとして配置される。

【0212】

各コア手段C1, C2のためのコアユニットに対応する電極ユニットは電氣的に互いに直列に接続され、対応する電力供給源V1, V2に各々に独立して接続されて、電力供給システムを構成する。

40

【0213】

上記のように構成される析出反応器を運転するために、電力は第1コア手段C1と第1コアユニットに対応する電極手段E1からなる第1電気加熱手段に供給され、電流が1A-1 1A-1' 1A-2 1A-2' 1A-3 1A-3'の経路に沿って流れる。第1コア手段C1が電氣的に加熱され始めるとすぐに、隣接した第1コアユニット周辺に配置された第2コアユニットが自然に予熱される。

【0214】

図3に図解されるように、ガスを供給し、排出するために使用されるガスノズルの設置に必要な空間を除外して、電氣的に加熱される第1コア手段C1により第2コア手段C2

50

の予熱が最も効果的に遂行されるように、コアグループ及びコアユニットが空間に配置される。即ち、コアグループとコアユニットは、第2コアユニット2A-1が第1コアユニット1A-2及び1A-3により主に予熱され得り、第2コアユニット2A-2が第1コアユニット1A-3により主に予熱され得り、第2コアユニット2A-3が第1コアユニット1A-1及び1A-3により主に予熱され得り、第2コアユニット2A-4が第1コアユニット1A-1により主に予熱され得り、第2コアユニット2A-5が第1コアユニット1A-1及び1A-2により主に予熱され得るように配置される。

【0215】

350~1,000の範囲内でできるだけ高い温度で予熱される時、第2コア手段C2が適度な電圧でも電気加熱をする状態となる。第2コア手段C2の電気加熱が始められるとすぐに、第2コア手段で、電流が2A-1 2A-1' 2A-2 2A-2' 2A-3 2A-3' 2A-4 2A-4' 2A-5 2A-5'の経路に沿って流れる。全てのコア手段に電力の供給を制御することにより、2つのコア手段C1, C2の温度は必要な反応温度範囲内に維持され得る。

10

【0216】

上記のように、第1コアユニットの数が第2コアユニットの数と異なっても、反応器の内部空間のいずれの位置で第2コア手段C2の予熱が効果的に遂行され得り、それで第2コア手段C2の電気加熱が容易に開始され得る。更に、2つのコア手段C1, C2が必要な反応温度範囲内に維持されるように、コア手段別に電力供給を制御しながら、反応ガスGfを供給することで、シリコン析出生成物D1, D2が目標寸法まで均一に成長され、その結果、反応器の生産性が最大化され得る。

20

【0217】

第3実施形態

図4は、合計12セットのコアユニットが析出反応器に設置され、コア手段C1とC2が互いに異なる数のコアグループとコアユニットからなる場合を概略的に示す平面図である。

【0218】

この実施形態では、第1コア手段C1は円の断面を有する棒状の4セットの第1コアユニットからなり、第1コアユニット1A-1から1A-4までは単一コアグループとして配置される。

30

【0219】

一方、第2コア手段C2は8セットの第2コアユニットからなり、2つの第2コアグループに分類される：円の断面を有する棒状であるコアユニット2A-1, 2A-2, 2A-3及び2A-4からなる第2コアグループ-A；そして、長方形の断面を有する棒又はリボン形状のコアユニット2B-1, 2B-2, 2B-3及び2B-4からなる第1コアグループ-B。

【0220】

各コアグループに含まれるコアユニットに対応する電極ユニットは互いに直列に接続され、第2コアグループ-Aと第2コアグループ-Bは互いに並列に接続され、それに対応するコア手段C1, C2が電力供給源V1, V2の各々に電氣的に接続されるように電力供給システムが構成される。

40

【0221】

上記のように構成される析出反応器を運転するために、電力は第1コア手段C1と各第1コアユニットに対応する第1電極手段E1からなる第1電気加熱手段に供給され、電流が1A-1 1A-1' 1A-2 1A-2' 1A-3 1A-3' 1A-4 1A-4'の経路に沿って流れ、それで第1コア手段C1が電氣的に加熱され始め、その結果、隣接された第1コアユニット周辺の第2コアユニットが自然に予熱され始める。

【0222】

図4に図説されるように、ガスを供給し、排出するために使用されるガスノズルの設置に必要な空間を除外して、電氣的に加熱される第1コア手段C1により第2コア手段C2

50

の予熱が最も効果的に遂行されるように、コアグループ及びコアユニットが左右／上下対称の態様に配置される。例えば、コアグループ及びコア手段は、第2コアユニット2A-1が第1コアユニット1A-2により主に予熱され、第2コアユニット2A-2が第1コアユニット1A-1、1A-2及び1A-3により主に予熱され、第2コアユニット2A-2が第1コアユニット1A-1、1A-2及び1A-3により主に予熱され、第2コアユニット2B-2が第1コアユニット1A-2及び1A-3により主に予熱され、第2コアユニット2B-1が第1コアユニット1A-3及び1A-4により主に予熱され得るように配置される。

【0223】

350～1,000の範囲内でできるだけ高い温度で予熱される時、第2コア手段C2が適度な電圧でも電気加熱をする状態となる。第2コアグループAとBの電気加熱が始まると、2A-1 2A-1' 2A-2 2A-2' 2A-3 2A-3' 2A-4 2A-4'の経路に沿って、2B-1 2B-1' 2B-2 2B-2' 2B-3 2B-3' 2B-4 2B-4'の経路に沿って各々流れる。全てのコア手段及び全てのコアグループへの電力の供給を制御することにより、2つのコア手段C1、C2の温度は必要な反応温度範囲内に維持され得る。

10

【0224】

この時、第2コアグループ-Aと第2コアグループ-Bを同時に電気的に加熱することが許容されるが、その予熱がより早く成し遂げられるならば、第2コアグループ-Aの電気加熱が最初に始められても問題はない。それから、第2コアグループ-Bの予熱が第1

20

【0225】

後に続く析出工程に従って、シリコン棒が2つのコア手段C1、C2に形成されるが、図4は、3つのコアユニットのみを例として、シリコン棒生成物の大きさが目標値に達成し、そして第1析出生成物D1と第2析出生成物D2の析出反応が終了される時点での、対応する析出生成物の断面の形状を示す。

【0226】

上記のように、コアグループと、コア手段C1、C2を構成するコアユニットの各々の数と、各コア要素の断面が互いに異なるが、第2コア手段C2の予熱が反応器の内部空間のいずれの位置でも効果的に行われ、それで、その電気加熱は同時に又は順に開始することができる。予熱工程によって、シリコン析出生成物D1、D2は目標寸法まで均一に成長され得り、その結果、反応器の生産性が最大化され得る。

30

【0227】

第4実施形態

図5は、円の断面を有するコアユニットの合計16セットが析出反応器に設置され、コア手段C1、C2が互いに異なる数のコアグループとコアユニットからなる場合を概略的に示す平面図である。

【0228】

この例では、第1コア手段C1が4セットの棒状の第1コアユニットからなり、第1コアユニット1A-1から1A-4までは単一コアグループとして配置される。

40

【0229】

一方、第2コア手段C2は12セットの棒状の第2コアユニットからなり、2つのコアグループに分類される。：コアユニット2A-1、2A-2、2A-3、2A-4、2A-5及び2A-6からなる第2コアグループ-A；コアユニット2B-1、2B-2、2B-3、2B-4、2B-5及び2B-6からなる第2コアグループ-B。

【0230】

コアグループの各々を構成するコアユニットに対応する電極ユニットは互いに直列に接続され、第2コアグループ-Aと第2コアグループ-Bは互いに並列に接続され、それに対応するコア手段C1、C2が電気的に電力供給源V1、V2各々に接続されるように、

50

電力供給システムが構成される。

【0231】

上記のように構成される析出反応器を運転するために、電力が第1コア手段C1と各第1コアユニットに対応する電極手段E1からなる第1電気加熱手段に供給されるとすぐに、電流が1A-1 1A-1' 1A-2 1A-2' 1A-3 1A-3' 1A-4 1A-4'の経路に沿って流れる、それで第1コア手段C1が電氣的に加熱され始め、その結果隣接した第1コアユニットの周辺に設置された第2コアユニットが自然に予熱され始める。

【0232】

図5に図解されるように、ガスを供給し、排出するために使用されるガスノズルの設置に必要な空間を除外して、電氣的に加熱される第1コア手段C1により第2コア手段C2の予熱が効果的に遂行されるように、コアグループ及びコアユニットが左右/上下対称の態様に配置される。しかしながら、第2コアグループ-Bに比べ、第1コア手段C1による予熱に関して、設置配列は第2コアグループ-Aに不利である。例えば、予め電氣的に加熱される、それぞれの第1コアユニットの隣接する1対の縦断面により容易に予熱され得るので、第2コアグループ-Bのコアユニットは、第1コアユニットと並列に設置される。しかしながら、第2コアグループ-Aのコアユニットは、ともかく垂直に配置され、そして、これらコアユニットの予熱がより遅れるように、第1コアユニットからより離れた位置に垂直に置かれる。

【0233】

350~1,000の範囲内でできるだけ高い温度で予熱される時、第2コアグループ-Bは適度な電圧の下、電気加熱する状態となる。第2コアグループ-Bの電気加熱が始められるとすぐに、電流が2B-1 2B-1' 2B-2 2B-2' 2B-3 2B-3' 2B-4 2B-4' 2B-5 2B-5' 2B-6 2B-6'の経路に沿って流れる。この場合、第2グループ-Aのコアユニットは、隣接した第1コアユニットだけでなく第2コアグループ-Bに含まれる周辺の第2コアユニットによっても予熱されることで、第2コアグループ-Aの予熱はより早く終了され、電気加熱が容易に開始され得る。

【0234】

上記のように、析出反応器内のコアユニット全てが順に電気加熱を始めた後、2つのコア手段C1, C2の温度は、全てのコア手段及び、全てのコアグループへの電力の供給を制御することにより、必要な反応温度範囲内に維持され得る。

【0235】

上記のように、第1コアユニットと第2コアユニットの数が互いに異なり、第2コアグループは上記のように異なる予熱環境に配置されるが、第2コア手段C2の電気加熱は順に開始することができる。

その上、全てのコア手段に電力の供給を制御することにより、2つのコア手段C1, C2の温度を必要な反応温度の範囲内に維持しながら反応ガスGfを供給することにより、シリコン析出生成物D1, D2は目標の大きさまで均一に成長されることができ、その結果、反応器の生産性が最大化され得る。

【0236】

第5実施形態

図6は、合計12セットのコアユニットが析出反応器に設置され、コア手段C1, C2が互いに異なる断面形状と異なる数のコアユニットからなる場合を概略的に示す平面図である。

【0237】

この実施形態では、第1コア手段は、同心(中空)長方形の断面を有する4セットの導管又はチューブ形状の第1コアユニットからなり、第1コアユニット1A-1から1A-4までが単一コアグループとして配置される。

【0238】

10

20

30

40

50

一方、第2コア手段C2は、長方形の断面を有する8セットのリボン又はストリップ形状の第2コアユニットからなり、第2コアユニット2A-1から2A-8までもまた単一コアグループとして配置される。

【0239】

各コア手段C1, C2を構成するコアユニットに対応する電極ユニットは互いに直列に接続され、それで、対応するコア手段C1, C2が電力供給源V1, V2各々に電氣的に接続されるように、電力供給システムが構成される。

【0240】

上記のように構成される析出反応器を運転するために、電力が第1コア手段C1と各第1コアユニットに対応する電極手段E1からなる第1電気加熱手段に供給され、電流が1A-1 1A-1' 1A-2 1A-2' 1A-3 1A-3' 1A-4 1A-4'の経路に沿って流れ、それで第1コア手段C1が電氣的に加熱され始め、その結果、隣接した第1コアユニット周辺に配置された第2コアユニットが自然に予熱され始める。

【0241】

図6に図解されるように、ガスを供給し、排出するために使用されるガスノズルの設置に必要な空間を除外して、電氣的に加熱される第1コア手段C1により第2加熱手段C2の予熱が最も効果的に遂行されるように、コアグループ及びコアユニットが左右/上下対称の態様に配置される。例えば、第2コアユニット2A-1, 2A-2は、第1コアユニット1A-1及び1A-4の隣接した部分及び、第1コアユニット1A-1の隣接した部分各々により主に予熱され得る。

【0242】

350~1,000の温度範囲内でできるだけ高い温度で予熱される時、第2コア手段C2は適度な電圧の下、電気加熱をする状態となる。第2コア手段C2の電気加熱が始まるとすぐに、電流がコアユニット2A-1から2A-7までを通過して順を追って流れ、2つのコア手段C1及びC2の温度は、全てのコア手段に体操する電力の供給を制御することにより、必要な反応温度範囲内に維持され得る。

【0243】

続いて起こるシリコン析出工程によって、ほぼ同一の厚さを有する析出生成物D1, D2が2つのコア手段C1, C2各々に形成される場合、2つの異なる大きさのシリコン棒が得られる。図6は、シリコン棒生成物の大きさが目標値に達し、析出反応が完了される時点での析出生成物の断面形状を図解している。

【0244】

上記のように、第1コアユニット及び第2コアユニットの数と断面の形状が互いに異なっても、反応器の内部空間内のいずれの位置でも第2コア手段C2の予熱が効果的に実行され、第2コア手段C2の電気加熱もまた容易に開始され得る。また、全てのコア手段への電力の供給を制御することにより、必要な反応温度範囲内に維持される2つのコア手段C1, C2の温度を有する反応ガスGfを供給することにより、シリコン析出生成物D1, D2は目標の大きさまで均一に成長され得り、その結果、反応器の生産性が最大化され得る。

【0245】

第6実施形態

図7は、図5に図解された反応器より大きい直径の析出反応器に、円の断面を有する合計36セットのコアユニットが設置される時、平面図の第1象限である。ここで、コア手段C1, C2各々は、互いに異なる数のコアグループとコアユニットからなる。

【0246】

この反応器において、第1コア手段C1は16セットの棒状の第1コアユニットからなり、第1コアユニットは、2つの第1コアグループに分類される。：コアユニット1A-1から1A-8からまでなる第1コアグループ-A；コアユニット1B-1から1B-8からまでなる第1コアグループ-B。図7は、第1象限に対応する第1コアグループ-Aに含まれるコアユニットの4分の1の部分だけを図解する。

10

20

30

40

50

【 0 2 4 7 】

一方、第2コア手段C2は20セットの棒状の第2コアユニットからなり、第2コアユニットは、4つの第2コアグループに分類される。コアユニット2A-1から2A-4までからなる第2コアグループ-A1；コアユニット2A-5から2A-8までからなる第2コアグループ-A2；コアユニット2B-1から2B-6までからなる第2コアグループ-B1；そしてコアユニット2B-7から2B-12までからなる第2コアグループ-B2。図7は、第1象限に対応する第2コアグループ-A1と第2コアグループ-B1に含まれるコアユニットの4分の1の部分だけを図解する。

【 0 2 4 8 】

各コアグループを構成するコアユニットに対応する電極ユニットは互いに直列に接続され、第1コアグループ-A及び-B、ならびに第2コアグループ-A1、-A2、-B1及び-B2は互いに並列に接続され、それに対応するコア手段C1、C2が電力供給源V1、V2各々に電氣的に接続されるように、電力供給システムが構成される。

10

【 0 2 4 9 】

上記のように構成される析出反応器を運転するために、第1コア手段C1と各第1コアユニットに対応する電極手段E1からなる第1電気加熱手段に電力は供給され、電流が第1コアグループ-Aでは1A-1から1A-8の経路に沿って流れ、第1コアグループ-Bでは1B-1から1B-8の経路に沿って流れ、それで第1コア手段C1が電氣的に加熱され始め、その結果、隣接した第1コアユニット周辺に配置された第2コアユニットが自然に予熱され始める。

20

【 0 2 5 0 】

ここで、第1コア手段C1の電気加熱は、第1コアグループに従って同時に、又は順に始められ得る。

【 0 2 5 1 】

図7に図解されるように、ガスを供給し、排出するために使用されるガスノズルの設置に必要な空間を除外して、電氣的に加熱される第1コア手段C1により第2加熱手段C2の予熱が最も効果的に遂行されるように、コアグループ及びコアユニットが左右/上下対称の態様に配置される。しかしながら、第2コアグループ-B1及び-B2に比べ、第1コア手段C1による予熱に関して、設置配列は第2コアグループ-A1及び-A2に不利である。例えば、第2コアグループ-B1及び-B2を構成する2B-2又は2B-3のような第2コアユニットは、予め電氣的に加熱される第1コアユニットと隣接して並行に配置される。しかしながら、第2コアグループ-A1及び-A2を構成するコアユニットは第1コアユニットと隣接して配置されているが、これらのコアユニットは、それらが第2コアグループ-B1及び-B2よりも難しく予熱されるように配置され、それ故に、第2コアグループ-A1及び-A2の予熱はともかく第2コアグループ-B1及び-B2より遅れる可能性がある。

30

【 0 2 5 2 】

第2コアグループ-B1及び-B2が350～1,000の温度範囲内でできるだけ高い温度で予熱される時、これらの第2コアグループは適度な電圧の下、電氣的に加熱される状態となる。それらに電気の供給を始める上で、電流が、第2コアユニット2B-1から2B-6の順に経路に沿って、そして第2コアユニット2B-7から2B-12の順に他の経路に沿って対応するグループに流れる。そして、第2コアグループ-A1及び-A2の予熱は、隣接した第1コアユニットに加えて、第2コアグループ-B1及び-B2を構成する隣接する第2コアユニットによって促進され得る。順次加熱方式(scheme)によって、第2コアグループ-A1及び-A2の予熱はより速く完了し、その結果、電気加熱の開始が促進され得る。それらに電気の供給を始める上で、電流が第2コアユニット2A-1から2A-4の順に経路に沿って、そして第2コアユニット2A-5から2A-8の順に経路に沿って対応するグループに流れる。

40

【 0 2 5 3 】

上記のように、析出反応器内の全てのコアユニットが順に電氣的に加熱され始めた後、

50

全てのコア手段、及び全てのコアグループへの電力の供給を制御することにより、2つのコア手段C1, C2の温度は必要な反応温度範囲内に維持され得る。

【0254】

予熱工程において、第2グループ間の予熱の程度が明らかでないならば、第2コア手段C2全体、即ち、第2コアグループ全体の電気加熱が同時に始まり得る。

【0255】

上記のように、第1コアユニットと第2コアユニットの数が互いに異なり、第2コアグループが異なる予熱環境に配置されても、第2コア手段C2の電気加熱は順に開始され得る。また、全てのコア手段への電力の供給を制御することにより、必要な反応温度範囲内に維持される2つのコア手段C1とC2の温度を有する反応ガスGfを供給することにより、シリコン析出生成物D1, D2は目標の大きさまで均一に成長され得り、反応器の生産性を最大化させる。

10

【0256】

第7実施形態

図8～図12は、シリコン析出生成物D1が本発明に従って形成される状態を概略的に示す説明図であり；これらの図は、水平方向及び垂直方向にシリコン棒生成物を切断することにより観察され得る横断面図(a)及び縦断面図(b)を概略的に示す。

【0257】

各図面に示されたように、第1コアユニットが構成されることにより、第1コア要素C1aの表面に分離層C1b, C1b', C1b"が形成される。シリコン析出生成物D1が、第1コアユニットの表面の外側に形成されて、シリコン棒生成物が製造される。

20

【0258】

図8は、円形の断面を有する棒状の第1コア要素の表面に1つの分離層を形成することにより構成される第1コアユニットの表面の外側にシリコン析出生成物を形成する過程でのシリコン棒の横断面(a)及び縦断面(b)を概略的に示す説明図である。

【0259】

図9は、円形の断面を有する棒状の第1コア要素の表面に2種の分離層を形成することにより攻勢される第1コアユニットの表面の外側にシリコン析出生成物を形成する過程におけるシリコン棒の横断面(a)及び縦断面(b)を概略的に表した説明図である。

【0260】

図10は、中空、同心四角形の断面を有する導管状又はチューブ状の第1コア要素の表面に2種の分離層を形成することにより構成される第1コア手段の表面の外側にシリコン析出生成物を形成する過程でのシリコン棒の横断面(a)及び縦断面(b)を概略的に示す説明図である。

30

【0261】

図11は、円形の断面を有する棒状の第1コア要素の表面に3種の分離層を形成することにより構成される第1コアユニットの表面の外側にシリコン析出生成物を形成する過程でのシリコン棒の横断面(a)及び縦断面(b)を概略的に示す説明図である。

【0262】

そして、図12は、長方形の断面を有するストリップ(又はリボン)形状の第1コア要素の表面に2種の分離層を形成することにより構成される第1コアユニットの表面の外側にシリコン析出生成物を形成する過程でのシリコン棒の横断面(a)及び縦断面(b)を概略的に示す説明図である。

40

【0263】

図に示されたように、第1コア要素C1aの表面に1又は複数の分離層C1b, C1b', C1b"を形成することにより第1コア手段を構成する手順及び方法は、詳細に上述されたのと同じである。

【産業上の利用可能性】

【0264】

上記のように、多結晶シリコン棒を製造する方法及び装置は、本発明に従って下記のと

50

うな地点を有する。

【0265】

1) 既存のベルジャー工程とは異なり、高純度シリコン材料で作られた第2コア手段は、抵抗性材料で作られた、予め電氣的に加熱される第1コア手段により予熱され、それ故に第2コア手段の電気加熱が、別途の予熱手段、高価で複雑な電力供給装置又は複雑な予熱手順なしに、容易にかつ素早く実行され得る。

【0266】

2) 既存の鐘型析出工法において、電力供給及び制御設備が最も重要な役割を果たし、経済的負担が主にシリコンコア手段の予熱に係る費用に帰することを考慮するならば、本発明は、析出工程設備に対する投資費用及び棒状の多結晶シリコンを製造するための製造コストを大きく節減する利点を有する。

10

【0267】

3) 本発明によると、シリコン析出生成物は、第2コア手段の表面だけでなく、第2コア手段の予熱手段としての機能を果たす第1コア手段の表面の外側方向にも独立的に形成され、それ故に、コア手段の予熱問題は析出反応器の生産能力を低下させることなく解決され得る。

【0268】

4) 本発明の方法は、新しく設計された析出反応器と同様に、既存の析出反応器でもシリコンコア手段の予熱問題を容易に早く解決することができ、それ故に、棒状の多結晶シリコンの製造において、広範囲に利用することができる。

20

【0269】

5) 本発明による析出反応器において、異なる材料品質を有する2つのコア手段が用いられるので、太陽電池及び半導体素子の両方で使用される2つの異なるグレード(grade)の多結晶シリコン製品を同時に製造することが可能である。

【0270】

6) 本発明に従って第1コア要素の表面に形成される分離層は、第1コア要素から析出生成物に不純物成分の拡散を抑制したり、阻止することができ、それ故に非シリコンの第1コア手段を使用することによってでさえ、高純度多結晶シリコンを製造することが可能となる。

本発明が好ましい実施形態を参照して、ここに記述され、図解される間、様々な変更及び変化が本発明の真意及び範囲から離れることなしにそこで作られ得ることは当業者に明白である。それ故に、添付された特許請求の範囲及びそれらに相当するものの範囲内となる本発明がこの発明の変更及び変化をカバーすることが意図されている。

30

【図面の簡単な説明】

【0271】

【図1】本発明による棒状の多結晶シリコンを製造するための析出反応器の内部空間の例を表す例示的な概略図である。

【図2】本発明による棒状の多結晶シリコンを製造するための析出反応器において、第1コア手段と第2コア手段の配置例を概略的に表す横断面図である。

【図3】本発明による棒状の多結晶シリコンを製造するための析出反応器において、第1コア手段と第2コア手段の配置状態を概略的に表す横断面図である。

40

【図4】本発明による棒状の多結晶シリコンを製造するための析出反応器において、第1コア手段と第2コア手段の配置状態を概略的に表す横断面図である。

【図5】本発明による棒状の多結晶シリコンを製造するための析出反応器において、第1コア手段と第2コア手段の配置状態を概略的に表す横断面図である。

【図6】本発明による棒状の多結晶シリコンを製造するための析出反応器において、第1コア手段と第2コア手段の配置状態を概略的に表す横断面図である。

【図7】図7は、本発明による棒状の多結晶シリコンを製造するための析出反応器において、第1コア手段と第2コア手段の配置状態を概略的に表す横断面図である。

【図8】図8は、本発明による第1コア要素の表面に分離層を形成させることにより構成

50

される第1コアユニットの表面の外側に、シリコン析出生成物が形成された状態を表す横断面図(a)及び縦断面図(b)であり、円形断面を有する棒状の第1コア要素の表面に1つの分離層を形成することにより構成される第1コアユニットの表面の外側に、シリコン析出生成物を形成する過程でのシリコン棒の横断面(a)及び縦断面(b)を概略的に示す説明図である。

【図9】図9は、本発明による第1コア要素の表面に分離層を形成させて構成される第1コアユニットの表面の外側方向に、シリコン析出生成物が形成された状態を表す横断面図(a)及び縦断面図(b)であり、円形断面を有する棒状の第1コア要素の表面に2種

10

の分離層を形成することにより構成される第1コアユニットの表面の外側に、シリコン析出生成物を形成する過程でのシリコン棒の横断面(a)及び縦断面(b)を概略的に示す説明図である。

【図10】本発明による第1コア要素の表面に分離層を形成させて構成される第1コアユニットの表面の外側方向に、シリコン析出生成物が形成された状態を表す横断面図(a)及び縦断面図(b)であり、中空で同心多角形断面を有する導管状又はチューブ状の第1コア要素の表面に2種

20

の分離層を形成することにより構成される第1コアユニットの表面の外側方向に、シリコン析出生成物が形成される過程でのシリコン棒の横断面(a)及び縦断面(b)を概略的に表した例示図である。

【符号の説明】

30

【0272】

C1 第1コア手段

C2 第2コア手段

C1a 第1コア要素

C1b, C1b', C1b" 分離層

D1 第1析出生成物

D2 第2析出生成物

E1 第1電極手段

E2 第2電極手段

Gf 反応ガス

40

Go 排ガス

Nf ガス供給部

No ガス排出部

Rb 析出反応器ベースユニット

Ri 析出反応器の内部空間

Rs 析出反応器シェル

T1 第1電力伝達手段

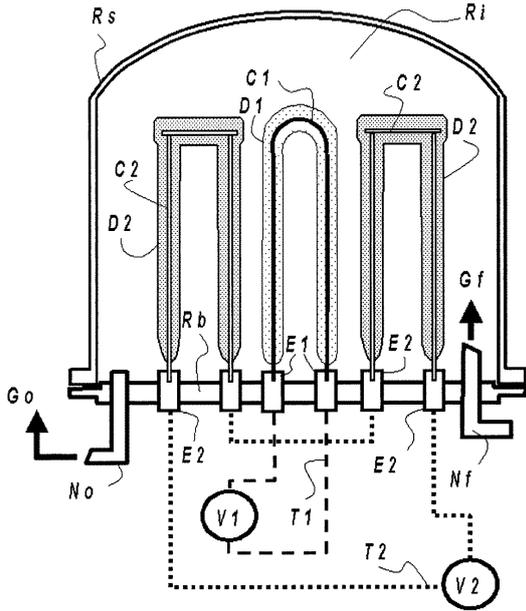
T2 第2電力伝達手段

V1 第1電力供給源

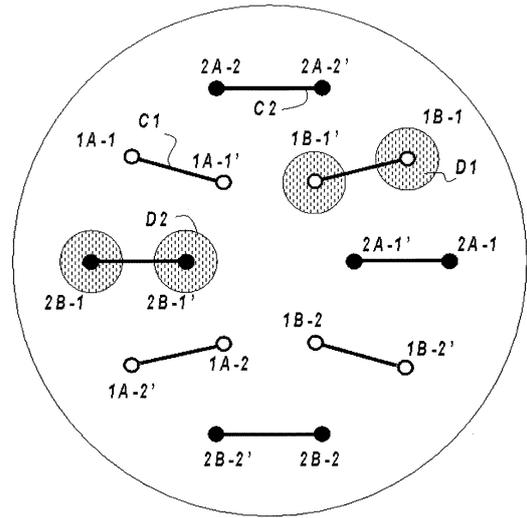
V2 第2電力供給源

50

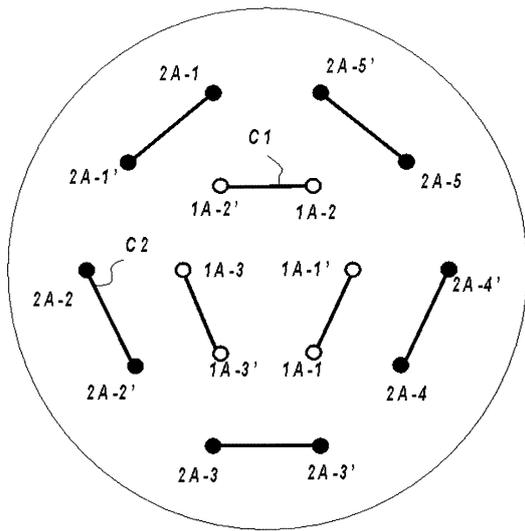
【 図 1 】



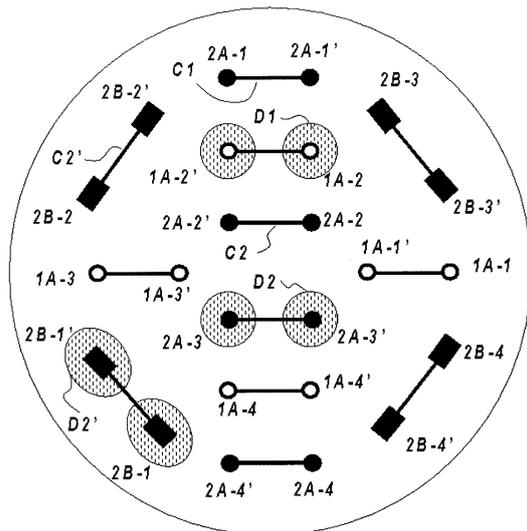
【 図 2 】



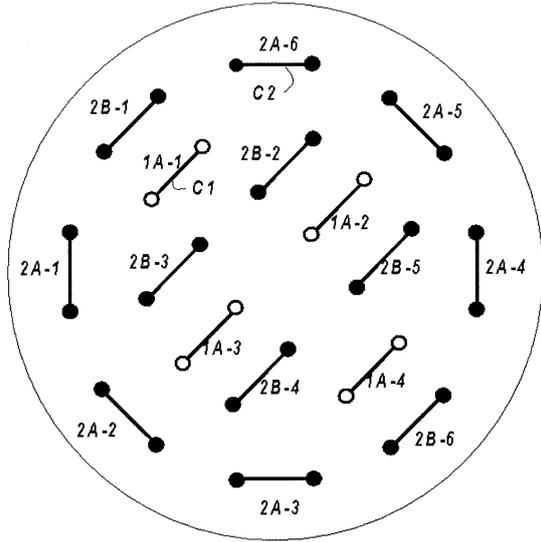
【 図 3 】



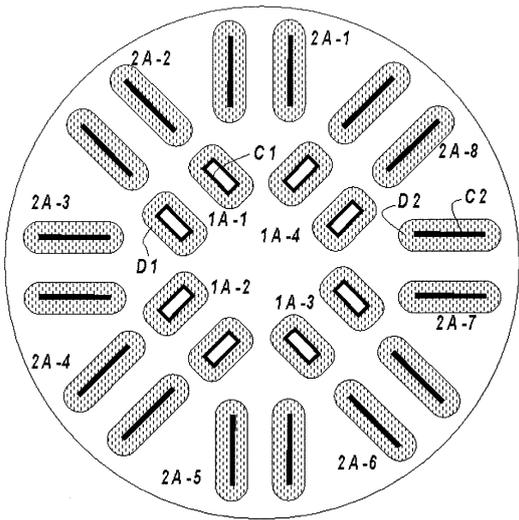
【 図 4 】



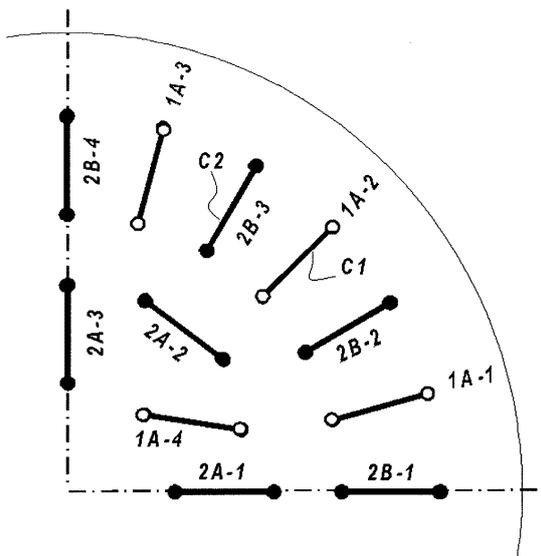
【 図 5 】



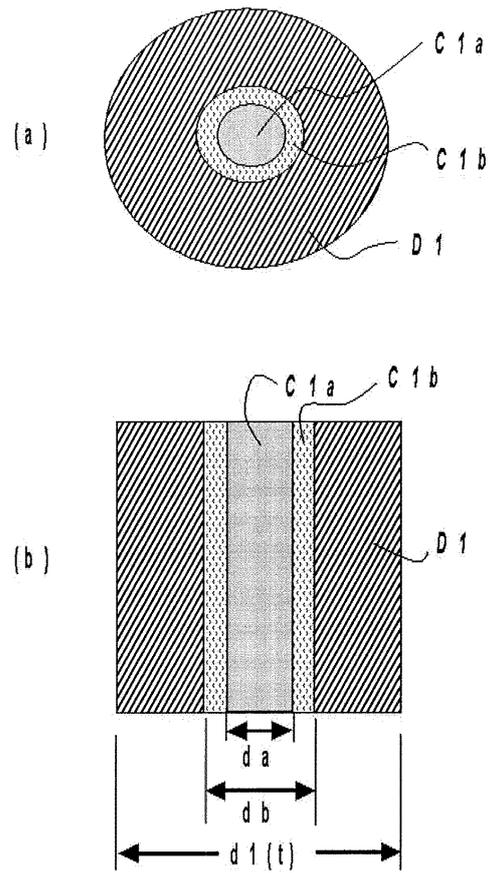
【 図 6 】



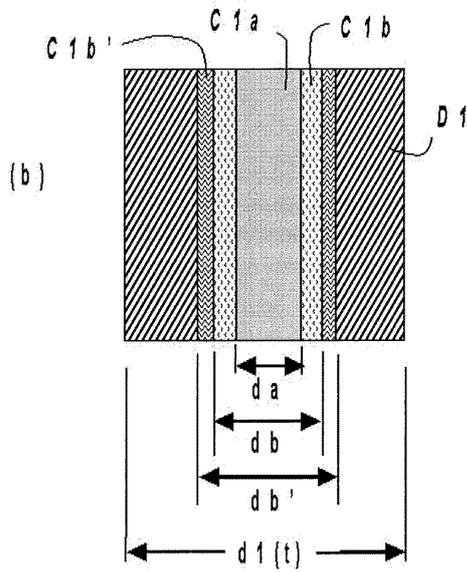
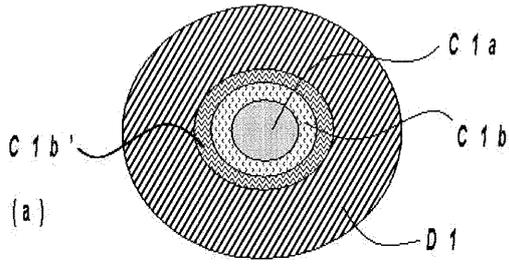
【 図 7 】



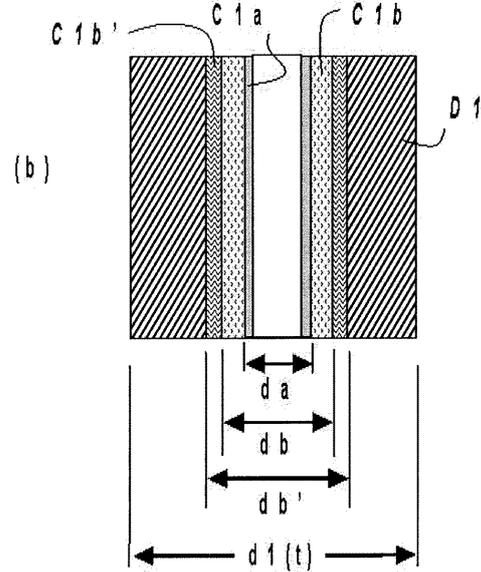
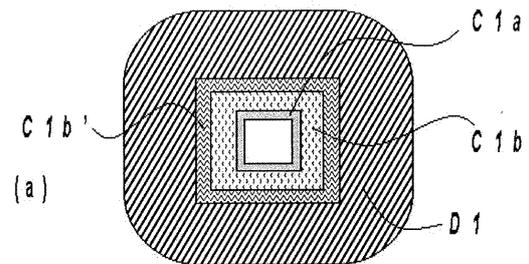
【 図 8 】



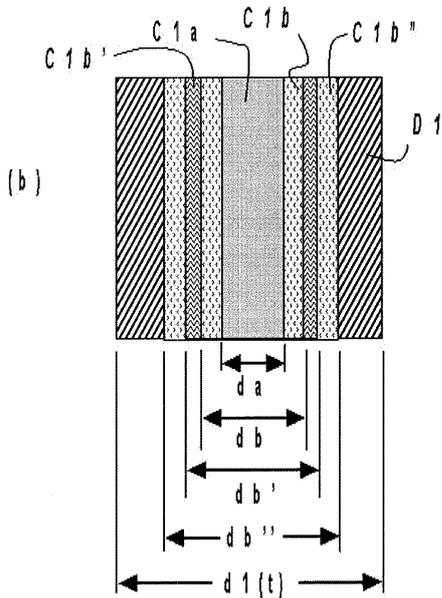
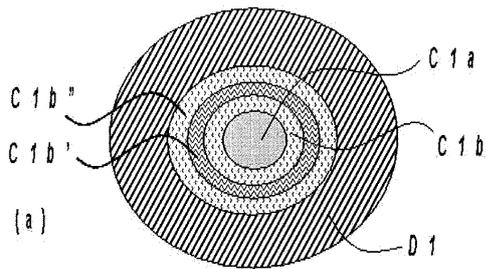
【 図 9 】



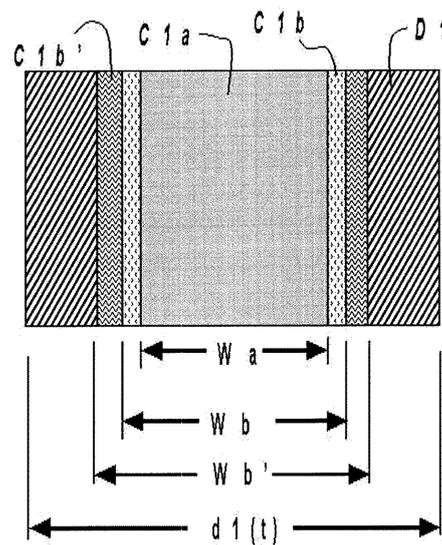
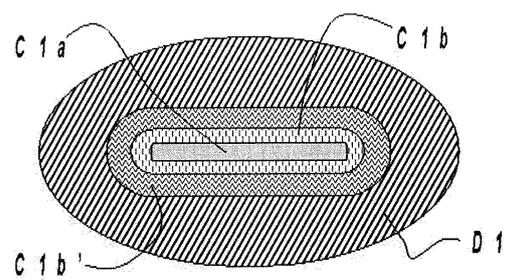
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヨン, キョン コ
大韓民国 305-755 デジョン ユソン-グ エオン-ドン ハンビットアパート 101
- 306
- (72)発明者 パク, ヨン キ
大韓民国 305-755 デジョン ユソン-グ エオン-ドン ハンビットアパート 119
- 302
- (72)発明者 ソ, ウォン ウク
大韓民国 305-755 デジョン ユソン-グ エオン-ドン ハンビットアパート 125
- 404
- (72)発明者 チョイ, ウォン チュン
大韓民国 305-761 デジョン ユソン-グ ヨンミン-ドン エクスボアパート 210
- 1202

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開昭52-128826(JP, A)
特開昭61-101410(JP, A)
特表2002-508294(JP, A)
特開2004-043301(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00 - 33/193