

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6038201号  
(P6038201)

(45) 発行日 平成28年12月7日(2016.12.7)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016.11.11)

(51) Int.Cl. F I  
**BO1J 8/24 (2006.01)** BO1J 8/24 311  
**CO1B 33/027 (2006.01)** CO1B 33/027

請求項の数 17 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-21536 (P2015-21536)	(73) 特許権者	392026316
(22) 出願日	平成27年2月5日(2015.2.5)		エムイーエムシー・エレクトロニック・マ
(62) 分割の表示	特願2011-516787 (P2011-516787)		テリアルズ・インコーポレイテッド
原出願日	平成21年6月29日(2009.6.29)		MEMC ELECTRONIC MAT
(65) 公開番号	特開2015-120160 (P2015-120160A)		ERIALS, INCORPORATED
(43) 公開日	平成27年7月2日(2015.7.2)		アメリカ合衆国63376ミズーリ州 セ
審査請求日	平成27年3月6日(2015.3.6)		ント・ピーターズ、パール・ドライブ50
(31) 優先権主張番号	61/076,886	(74) 代理人	100100158
(32) 優先日	平成20年6月30日(2008.6.30)		弁理士 鮫島 睦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100145403
			弁理士 山尾 憲人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応炉壁へのシリコンの析出を低減する流動層反応炉システム及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応炉の反応チャンパーに第1ガス及び第2ガスを導入するプロセスであって、  
 上記反応炉は、少なくとも1つの反応チャンパー壁と、上記反応チャンパーに上記第1  
 ガス及び上記第2ガスを分配するガス分配ユニットと、を有し、  
 上記ガス分配ユニットは、少なくとも1つの外周開口部及び少なくとも1つの中央開口  
 部を含む、複数の分配開口部を有する、分配装置を有し、  
 上記分配開口部は、チャンネル部と、拡径部と、上記チャンネル部と上記拡径部との間  
に配置されたスロットル部と、を有し、  
 上記ガス分配ユニットは、さらに、入口側ブロックと、外部環状リングと、上記外部環  
 状リングと同心上にある内部環状リングと、上記外部環状リング及び上記内部環状リン  
 状リングと同心上にある製品回収チューブと、を有し、  
 上記製品回収チューブは、上記分配装置と、上記入口側ブロックと、を通過し、上記分  
 配装置と上記入口側ブロックと上記外部環状リングと上記内部環状リングとの間のスペ  
 ースは第1ガスプレナムを規定し、上記分配装置と上記入口側ブロックと上記内部環状リン  
 グと上記製品回収チューブとの間のスペースは第2ガスプレナムを規定し、  
 当該プロセスは、  
 上記第1ガスを上記第1ガスプレナムへ供給し上記外周開口部を介して上記反応チャン  
 パーに導入し、上記分配開口部の上記チャンネル部、拡径部及び上記スロットル部に上記  
 第1ガスを通過させる工程と、

10

20

上記第 2 ガスを上記第 2 ガスプレナム及び上記中央開口部を介して上記反応チャンパーに導入し、上記分配開口部の上記チャンネル部、拡径部及び上記スロットル部に上記第 2 ガスを通過させる工程と、を有するプロセス。

【請求項 2】

上記第 1 ガスは、水素、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ガスを含む請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 3】

上記第 2 ガスは、シラン、トリクロロシラン、及びそれらの混合物からなる群から選択されたガスを含む請求項 2 記載のプロセス。

【請求項 4】

上記分配装置は、複数のコーンを有し、  
上記拡径部は、上記分配開口部のスロットル部及び上記コーンと流体的に接続されており、

上記ガスは、上記コーンを通過する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5】

上記外周分配開口部の上記拡径部に流体的に接続されている上記コーンは、上記反応チャンパーに連通している請求項 4 記載のプロセス。

【請求項 6】

少なくとも 1 つの反応チャンパー壁を有する反応チャンパーに第 1 ガス及び第 2 ガスを分配する分配装置であって、

上記分配装置は、少なくとも 1 つの外周開口部と、上記外周開口部に関して内側にある少なくとも 1 つの中央開口部と、を含む複数の分配開口部を備え、

各分配開口部は、チャンネル部と、拡径部と、上記チャンネル部と上記拡径部との間に配置されたスロットル部と、を備え、

上記外周開口部は、第 1 ガスソースと流体的に接続するように構成され、上記中央開口部は、第 2 ガスソースと流体的に接続するように構成された分配装置。

【請求項 7】

上記外周開口部は、上記第 2 ガスソースとは流体的に接続されないように構成された請求項 6 記載の分配装置。

【請求項 8】

上記中央開口部は、上記第 1 ガスソースとは流体的に接続されないように構成された請求項 7 記載の分配装置。

【請求項 9】

反応チャンパーに第 1 ガス及び第 2 ガスを分配するガス分配ユニットであって、

上記ガス分配ユニットは、請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の分配装置と、入口側ブロックと、外部環状リングと、上記外部環状リングと同心上にある内部環状リングと、上記外部環状リング及び上記内部環状リングと同心上にある製品回収チューブと、を有し、

上記製品回収チューブは、上記分配装置と、上記入口側ブロックと、を通過し、上記分配装置と上記入口側ブロックと上記外部環状リングと上記内部環状リングとの間のスペースは第 1 ガスプレナムを規定し、上記分配装置と上記入口側ブロックと上記内部環状リングと上記製品回収チューブとの間のスペースは第 2 ガスプレナムを規定し、

上記中央開口部は、上記第 2 ガスプレナムのみと流体的に接続されることにより、上記第 2 ガスソースと流体的に接続され、上記第 1 ガスソースとは流体的に接続されないように構成され、

上記外周開口部は、上記第 1 ガスプレナムのみと流体的に接続されることにより、上記第 1 ガスソースと流体的に接続され、上記第 2 ガスソースとは流体的に接続されないように構成されたガス分配ユニット。

【請求項 10】

少なくとも 1 つの反応チャンパー壁を有する反応チャンパーと、

上記反応チャンパーへガスを分配する分配装置であって、第 1 ガスソース及び第 2 ガス

10

20

30

40

50

ソースの両方と、上記反応チャンバーとの間で流体的に接続された複数の分配開口部を有する分配装置と、を含む流動層反応炉システムであって、

各分配開口部は、チャンネル部と、拡径部と、上記チャンネル部と上記拡径部との間に配置されたスロットル部と、を有し、

上記複数の分配開口部は、複数の外周開口部と、複数の中央開口部と、を有し、

上記外周開口部は、第1ガスソースと流体的に接続され、第2ガスソースと流体的に接続されていない流動層反応炉システム。

【請求項11】

上記中央開口部は、第2ガスソースと流体的に接続され、第1ガスソースと流体的に接続されていない請求項10記載の流動層反応炉システム。

10

【請求項12】

上記第1ガスソースは、第1ガスプレナム内にあり、上記第2ガスソースは、第2ガスプレナム内にある請求項10記載の流動層反応炉システム。

【請求項13】

さらに、入口側ブロックと、外部環状リングと、上記外部環状リングと同心上に配置された内部環状リングと、を備え、

上記第1ガスプレナムは、上記分配装置、上記入口側ブロック、上記外部環状リング及び上記内部環状リングの間のスペースにより規定された請求項12記載の流動層反応炉システム。

【請求項14】

20

上記外部環状リング及び上記内部環状リングと同心上に配置され、上記分配装置及び上記入口側ブロックを貫通して延在する製品回収チューブをさらに有し、

上記第2ガスプレナムは、上記分配装置、上記入口側ブロック、上記内部環状リング、及び上記製品回収チューブ間のスペースにより規定された請求項13記載の流動層反応炉システム。

【請求項15】

上記入口側ブロックは、上記第1ガスプレナムに流体的に接続された第1ガスチャンネルと、上記第2ガスプレナムに流体的に接続された第2ガスチャンネルと、を有する請求項14記載の流動層反応炉システム。

【請求項16】

30

上記分配装置は複数のコーンを有し、上記拡径部は上記分配開口部のスロットル部及び上記コーンと流体的に接続されている請求項10～15のいずれかに記載の流動層反応炉システム。

【請求項17】

上記外周分配開口部の上記拡径部と流体的に接続された上記コーンは、上記反応チャンバーに連通している請求項16記載の反応炉システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、流動層反応炉システムに関し、例えば、シラン等の熱分解可能なシリコン化合物から多結晶シリコンを作製することに関する。

40

【背景技術】

【0002】

多相反応(multiphase reactions)を実行するため流動層反応炉が用いられている。典型的な流動層反応炉システムにおいて、触媒若しくは成長中の製品粒子等の粒状材料の流動層に流体を通過させる。流体のフローにより、当該反応炉において粒状材料の流動層は流動化される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

50

多くの流動層反応炉システムにおいて、特に液相からの材料が化学的に分解され固体材料が形成されるシステムにおいて、固体が反応炉壁に析出しうる。壁部への析出は、反応炉の形状を変更してしまい、これにより、通常、反応炉の性能を低下させる可能性がある。さらに、壁部への析出物の一部は、反応炉壁から剥離し、反応炉の底部まで落下しうる。通常、剥離した析出物を取り除くため、反応炉システムの操業が停止される。反応炉の不慮の中断を防止するため、定期的に、析出物を反応炉壁からエッチング除去し反応炉を洗浄しなければならない、そのため、反応炉の生産性は低下する。これらの問題は、多結晶シリコンの生産において用いられる流動層反応炉システムにおいて特に深刻である。

【0004】

そのため、反応炉壁に形成された析出量を制限若しくは減少させる、多結晶シリコンを製造するための反応炉システム及び方法に対するニーズが存在する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一の側面は、反応チャンバー及び該反応チャンバーにガスを均一に分配するための分配装置を有する反応炉内において多結晶シリコン製品を製造するプロセスに関する。当該反応チャンバーは、少なくとも一つの反応チャンバー壁を有する。上記分配装置は、ガスソースと反応チャンバーとの流体的接続を提供する複数の分配開口部を有し、複数の分配開口部は、少なくとも一つの外周開口部と、少なくとも一つの中央開口部と、を有する。本発明のプロセスによれば、キャリアガス及び熱分解可能なシリコン化合物は、分配装置の分配開口部を介して反応チャンバーまで供給される。当該反応チャンバーにおいて、外周開口部を介して供給されたガス中のキャリアガスの濃度は、反応炉壁に析出されるシリコン量を低減するため、中央開口部を介して供給されたガス中のキャリアガスの濃度を上回る。シリコン粒子上にシリコンを析出させるため、反応チャンバー内において上記熱分解可能なシリコン化合物をシリコン粒子と接触させ、これによりシリコン粒子のサイズが増加する。

【0006】

本発明の別の側面は、少なくとも一つの反応チャンバー壁を有する反応チャンバーに第1ガス及び第2ガスを分配するための分配装置であって、少なくとも一つの外周開口部と少なくとも一つの中央開口部とを含む複数の分配開口部を備え、上記外周開口部は、第1ガスソースとは流体的に接続されるが第2ガスソースとは流体的に接続されないように構成された分配装置に関する。

【0007】

本発明のさらに別の側面は、少なくとも一つの反応チャンバー壁を有する反応チャンバーと、上記反応チャンバーにガスを分配し、第1ガスソース及び第2ガスソースの両方と上記反応チャンバーとの間を流体的に接続する複数の分配開口部を備える分配装置と、を備え、上記複数の分配開口部は、少なくとも一つの外周開口部と少なくとも一つの中央開口部とを備え、上記外周開口部は、第1ガスソースと流体的に接続されているが、第2ガスソースとは流体的に接続されていない流動層反応炉システムに関する。

【0008】

本発明の上記側面について言及された特徴に関して様々な限定が存在する。また同様に、別の特徴を本発明の上記側面に加えてもよい。例えば、本発明の例示された実施の形態のいずれかに関連して以下に議論される様々な特徴を本発明の上述の側面のいずれかに、単独で若しくはいずれかと組み合わせて組み込んでもよい。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、流動層反応炉システムに注入及び排出されるフローの概略である。

【図2】図2は、ガス分配ユニットの一実施の形態に係る長手方向断面である。

【図3】図3は、ガス分配ユニットの第2の長手方向断面である。

【図4】図4は、ガス分配ユニットの分配装置の下面図である。

【図5】図5は、ガス分配ユニットの分配装置の上面図である。

10

20

30

40

50

【図6】図6は、ガス分配ユニットの長手方向斜視図である。

【図7】図7は、粒状多結晶シリコン反応炉システムにおいて起こる反応メカニズムの概略図である。

【図8】図8は、従来の析出方法及び図1～6の流動層反応炉及び分配ユニットを含む本発明の方法に係る反応炉壁への析出率のコンピューターシミュレーションのグラフ図である。対応する参照文字は、図面を通して、対応する部材を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

ここに記載された流動層反応炉システム及びガス分配ユニットは、第1ガス及び第2ガスを流動層反応炉に分配し、複数のガスのうち1つから流動化された粒子の表面上に化合物を析出させるに適している。当該反応炉システム及び分配ユニットは、反応炉壁に熱分解可能な化合物の析出（具体的には、シランからのシリコンの析出）の速度を低減させるのに特に適している。反応システムの分配装置は、上記反応炉壁への材料（具体的にはシリコン等）の析出を防止するため、上記反応炉壁から反応炉の中央部分まで上記熱分解可能な化合物を方向付けるように構成されている。当該システムは、表題の“多結晶シリコンを製造するためのプロセス”の下、以下に言及しているように、熱分解可能なシリコン化合物から多結晶シリコンを作製するために使用される。

10

【0011】

#### I. 流動層反応炉システム

以下、図1を参照する。本発明の実施の形態により構成された流動層反応炉を、概して1により示す。反応炉システム1は、反応チャンバー10とガス分配ユニット2とを含む。第1ガスソース5と第2ガスソース7とは分配ユニット2に導入され、それぞれのガスを反応チャンバー10の入口に均一に分配する。分配ユニット2は、反応チャンバー10を介した反応性ガスを均一に分配することを助力し、これにより、上記反応チャンバー10において、流動化された粒子への材料の析出速度を最小化する。

20

【0012】

ここで使用されているように、“第1ガス”は、“第2ガス”と異なる成分を有するガスであり、逆も言える。上記第1ガス及び第2ガスは、上記第1ガスにおける少なくとも1種の化合物の質量組成若しくはモル組成が、第2ガスにおける化合物の組成と異なる限り、複数の気体の混合物から構成されていてもよい。製品回収（抜取）チューブ12は、ガス分配ユニット2を通過して延びる。製品粒子をチューブ12から抜き出し製品貯蔵庫15に搬送してもよい。使用済みガス16は、反応チャンバー16から排出され、これをさらに別のプロセスユニット18に導入してもよい。

30

【0013】

図2にガス分配ユニット2をより詳細に示す。ガス分配ユニット2は、第1ガス及び第2ガスを流動層反応炉へ分配するのに適しており、特に、キャリアーガス及び熱分解可能なガスを流動層反応炉に分配するのに適している。

【0014】

ガス分配ユニット2は、入口側ブロック21、分配装置25、及びテイパーライナー28を有する。外部環状リング37及び同心円上にある内部環状リング39は、入口側ブロック21と分配装置25との間に配置されている。第1ガスプレナム32は、外部環状リング37と内部環状リング39との間に規定されている。製品回収チューブ12は、外部環状リング37及び内部環状リング39と同心円上にある。チューブ12は、入口側ブロック21の下に延びる。第2ガスプレナム34は、内部環状リング39とチューブ12との間に規定されている。

40

【0015】

テイパーライナー28は、ライナーチャンバー45を規定する。ライナーチャンバー45は、反応チャンバー（不図示）の円柱部分に向かって開口し、分配装置25から反応チャンバーの円柱部分まで外側に向かって拡径している。粒子及び流入したガスがライナーチャンバー45に接触し、システム反応の大部分が当該ライナーチャンバーにおいて起こ

50

るため、当該ライナーチャンバーは、反応チャンバーの一部であると見なされる。応用のために、ここで使用される“反応チャンバー”には、ライナーチャンバー45が含まれる。

【0016】

一連の外周分配開口部42及び中央分配開口部44を分配装置25内に配置する。ここで使用されているように、“外周分配開口部”若しくは“外周開口部”は、実質的に、中央開口部に関して、反応チャンバーの外側の壁部近くにある分配開口部を意味し、“中央分配開口部”若しくは“中央開口部”は、実質的に、外周開口部に関して内側にある分配開口部を意味する。外周開口部42は、第1ガスプレナム32及び反応チャンバー10と流体的に接続されている。中央開口部44は、第2ガスプレナム34及び反応チャンバー10と流体的に接続されている。一般的に、外周開口部は、第2ガスと流体的に接続されておらず、中央開口部は、第1ガスと流体的に接続されていない。

10

【0017】

第1ガスが、粒子上への材料の析出に寄与しないとき（若しくは第2ガス程寄与しないとき）（具体的には、第1ガスが水素、若しくは希ガス等の不活性ガスであるとき）、外周開口部が第1ガスと流体的に接続されるように構成することにより、内部スペースと比較して、より大きな濃度の第1ガスを反応チャンバー壁部に存在させることができる。これにより、第1及び第2ガスが分配装置25を介して均一に分配される構成と比較して、第2ガスから反応炉壁上に析出される材料を減少させることができる。

【0018】

いくつかの実施の形態において、外周開口部の一部は、第2ガスと流体的に接続されており、中央開口部の一部は、第1ガスと流体的に接続されている。これらの実施の形態において、上記第1ガスに流体的に接続された外周開口部の割合は、概して、第1ガスと流体的に接続された中央開口部の割合より大きい。また、当該構成により、反応チャンバーの内部スペースと比較して、より大きな濃度の第1ガス（具体的には、水素若しくは希ガス等のキャリアーガス）を反応チャンバーの壁部に存在させることができる。

20

【0019】

中央開口部44及び外周開口部42は、チャンネル部60と、スロットル部62、及び拡径部（flare out）64を有する。拡径部64は、コーン66に向かって開口している。スロットル部62は、流動に対する抵抗を提供すること、及び、各開口部42、44を介してガスを反応チャンバー10の入口に均一に分配することを助力する。コーン66は、ガスを開口部42、44から反応チャンバー10へ分配することを助力する。コーン66の形状は略六角形である（図5）。

30

【0020】

ガス分配ユニット2の他の長手方向断面を図3に示す。当該断面にはユニットの他のいくつかの特徴が示されている。第1ガス入口チューブ50は、入口側ブロック21を通過して延び、第1ガスプレナム32及び第1ガスソース（不図示）と流体的に接続されている。第2ガス入口チューブ52は、入口側ブロック21を通過して延び、第2ガスプレナム34及び第2ガスソース（不図示）と流体的に接続されている。

【0021】

冷却チャンネル55は、分配装置25内に配置されている。第1若しくは第2ガスが熱的に分解され物質が生成される温度未満に分配装置25を冷却するため、流体（具体的には、空気若しくは冷却用液体）を冷却チャンネル55を介して循環させる。冷却チャンネル55により、物質が分配装置開口部42、44に析出することが防止される。

40

【0022】

図4に分配装置25の下面図を示し、図5に分配装置25の上面図を示す。図4から明らかなように、外周開口部42は、分配装置の底部において中央開口部44から離間されている。外周開口部42は、分配装置25の底部から上部まで中央開口部44に向かって傾斜している。図5から明らかなように、外周開口部42は、分配装置25の上部において、中央開口部44に近接する。

50

## 【 0 0 2 3 】

## 11. 多結晶シリコンの製造プロセス

多結晶シリコンは、例えば、集積回路及び太陽電池（すなわちソーラーセル）を含む多くの市販の製品を製造するために使用される必要不可欠な原料である。多結晶シリコンは、典型的には、化学気相成長法により作製される。当該方法において、流動層反応炉において熱分解可能なシリコン化合物からシリコン粒子上にシリコンが析出する。シード粒子は、多結晶シリコン製品（すなわち、“粒状”の多結晶シリコン）として反応炉から排出されるまで、サイズが増大する。適当な分解可能シリコン化合物には、具体的には、シラン及びハロシラン（具体的には、トリクロロシラン）が含まれる。

## 【 0 0 2 4 】

シリコン析出を開始させるため、例えば、約50 μm～800 μmの粒子サイズを有する多結晶シリコン粒子を反応チャンバーに投入する。シード粒子の粒子サイズは、約50 μm～約800 μmであってもよく、より典型的には、約250 μm～約600 μmである。2つのタイプのシリコンシード粒子が一般的に用いられる。上記反応炉から収集された製品粒子を約250 μm～約350 μmの典型的な粒子サイズとなるまで切削し粉砕することにより得られたシリコンシード粒子を用いてもよい。これとは別に若しくはこれに加えて、約500 μm～約600 μmの粒子サイズを有する粒状多結晶製品とともに収集されこれから分離された微小の多結晶粒子をシード粒子として用いてもよい。

## 【 0 0 2 5 】

反応チャンバーにおいて様々な反応が起こりうる。シランの流動層反応炉システムにおいて起こることが知られている反応機構を概して図7に示す。これらの機構は、反応炉システムにおいて採用されうる一連の反応の全部を構成するものではないため、全く本発明の実施の形態を限定するものではない。

## 【 0 0 2 6 】

図7を参照すると、シラン系（silane system）において、シリコンは、成長中のシラン粒子（1）上に不均一に析出する。またシランは分解されシリコン蒸気（3）が生成される。当該シリコン蒸気は均一に核形成され、不所望のシリコンダスト（同義的にシリコン“微粒子”若しくは“粉末”）が形成される（4）。また、当該シリコン蒸気は、成長中のシリコン粒子（6）上に析出しうる（6）。シリコン微粒子は、シラン（2）から若しくはいずれかのシリコン蒸気（5）からシリコンを析出させることによりサイズが増大しうる。微粒子は結合され、より大きな微粒子（7）が形成されうる。シリコン微粒子は、シリコン粒子（8）が成長するとともに凝集しうる。微粒子及び粒子の照射により凝集が引き起こされ、微粒子が一旦粒子と接触すると、分子間力によりそれらが凝集すると考えられている。

## 【 0 0 2 7 】

典型的には、シリコンダスト粒子のサイズは、約50 μm未満であり、いくつかの実施の形態では、約5 μm未満である。粒状の多結晶製品は、典型的には、約600 μm～約2000 μm、より典型的には、約800 μm～約1200 μm、さらに典型的には、約900 μm～約1000 μmの粒子サイズを有する。

## 【 0 0 2 8 】

シリコンがシランから成長中のシリコン粒子に析出するとともに、付加的な水素がシラン分子から放出される。シリコンダストは、反応炉から放出される水素ガス及び未反応のシラン（集散的に“使用済みガス”）とともに反応炉から排出される。シリコンダストは、例えばバックフィルトレーション、サイクロン分離若しくは液体スクラバーにより反応炉から排出された使用済みガスから分離される。

## 【 0 0 2 9 】

回収されたシリコンダストを工業的に使用してもよいが、しかしながら、これは粒状の多結晶シリコンより価値が低い。例えば、単結晶シリコンをチョクラルスキー法（すなわち、溶融多結晶シリコンと接触したシード結晶を引き上げることにより、当該溶融多結晶シリコンから単結晶シリコンを引き上げることを含む方法）により作製するため、シリコ

10

20

30

40

50

ンダストを使用してもよい。シリコンダストをチョクラスキー法において使用する際、シリコンダストは上手く融解させるのが困難であり、当該融液から結晶を引き上げるのはさらに困難である。その結果、シリコンダストは、粒状の多結晶シリコンと比較して、大きくディスカウントして販売されている。別の態様では、シリコンダストは、反応炉内に再循環され及び/又は1以上の付加的な流動層反応炉に供給されてもよい。当該流動層反応炉において、シリコンダストは、少なくとも部分的にシリコン粒子により取り除かれる。

#### 【0030】

本発明のプロセスは、熱分解可能な気相のシリコン化合物を含むフィードガスを反応炉に導入する工程を含む。フィードガスを反応チャンバー内で加熱し、反応チャンバー内において、シリコン化合物中のシリコンの少なくとも一部を化学気相成長法によりシリコン粒子上に析出させ、それにより、シリコン粒子を成長させ、一般的に粒状ポリシリコンと称されるより大きな粒子とする。熱分解可能なシリコン化合物の他の部分は分解され、とりわけ、シリコン蒸気が生成される。

10

#### 【0031】

本発明のプロセスは、一の流動層反応炉において反応を実行してもよいし、若しくは、直列又は並列に配置された1以上の流動層反応炉を組み込んでよい。本発明の範囲を逸脱しない限り、供給物及び生産物が連続的に導入され当該反応炉から排出される連続的な方法で流動層反応炉を操作してもよいし、バッチプロセスで操作してもよい。

20

#### 【0032】

図1に本発明のプロセスのある実施の形態を例示した概略図を示す。

#### 【0033】

### III. フィードガス

以下、多結晶シリコンを作製するプロセスを、図1に示した流動層反応炉システム1を参照しながら述べる。熱分解可能な化合物7及びキャリアーガス5を各ソースから反応炉システム1へ供給する。キャリアーガス5には、水素、若しくは例えばアルゴン若しくはヘリウム及びこれらの混合物等の希ガスが含まれていてもよい。

#### 【0034】

熱分解可能なシリコン化合物には、概して、熱分解されシリコンを生成しうる化合物が含まれる。多結晶粒子を成長させポリシリコン粒状物を形成するためにシリコンソースが提供される限り、本発明の範囲を逸脱しない範囲で、分解プロセスから別の生成物を生成させてもよい。熱分解可能なシリコン化合物ガスには、化学気相成長法により不均一に析出したシリコンを含有する全てのガス、例えば、シリコンテトラヒドライド(一般的にシランと称する)、トリクロロシラン、及び、シランの水素原子の一以上が、塩素、臭素、フッ素及びヨウ素等のハロゲンにより置換された他のハロゲン化ケイ素が含まれる。

30

#### 【0035】

熱分解可能な化合物を希釈することなく反応炉に導入してもよいし、若しくはガスを水素、アルゴン、ヘリウム若しくはこれらの混合物等のキャリアーガスで当該ガスを希釈してもよい。分解の間、水素の副生成物が生成される。当該副生成物の水素は、必要であれば、反応炉システムのエベレーションにおいて、さらなる熱分解可能なフィードガスのためのキャリアーガスとして使用するためにリサイクルされる。

40

#### 【0036】

### IV. 反応チャンバー

反応チャンバーは、典型的には、流動層であり、当該流動層において、シリコン粒子が反応炉内において流動ガスの上方流により浮遊する。流動層反応炉により、成長中のシリコン粒子と、気相との間の高熱量輸送及び熱輸送率が提供され、これにより、シリコンの上記粒子への析出率が上昇する。しかしながら、流動層反応炉は、概して、円柱状の垂直容器であり、しかしながら、流動層オペレーションを受け入れ可能な限り如何なる構成を用いてもよい。システムデザインファクターは、システム毎に異なるが、反応炉の特定の寸法は、本発明の範囲を逸脱しない限り、所望のシステムアウトプット、熱輸送効率、及

50

びシステム流体ダイナミクス等のシステムデザインファクターに主に依存するであろう。

【0037】

典型的には、外部からの熱を用いて、熱分解可能なガスの温度を、ガスが分解されるポイントまで増加させる。加熱方法には、例えば、容量加熱、インダクションコイル、及び電気抵抗素子が含まれる。

【0038】

以下、図2～6を参照する。キャリアーガスは第1ガス入口チューブ50を介して供給され、第1ガスプレナム32まで移送される。キャリアーガスは、一連の外周分配開口部42を介して第1ガスプレナム32からライナーチャンバー45及び反応チャンバー10まで移送される。

10

【0039】

熱分解可能な化合物は第2ガス入口チューブ52を介して供給され、第2ガスプレナム34まで移送される。本発明の開示の範囲を逸脱しない限り、熱分解可能な化合物以外のガス(具体的には、所定量のキャリアーガス)を熱分解可能な化合物とともに第2ガス入口チューブ52を介して供給してもよい。熱分解可能な化合物は、一連の中央分配開口部44を介して第2ガスプレナム32からライナーチャンバー45及び反応チャンバー10まで移送される。キャリアーガスは反応チャンバー壁近くにおいて反応チャンバー10に導入され(テイパーライナー28近くにおいてライナーチャンバー45に導入される)るので、キャリアーガスと、反応炉壁に接触する熱分解可能なシリコン化合物とを組み合わせたものは、反応チャンバーの内部におけるガスと比較して、より大きな濃度のキャリアーガスを含む。当該構成により、反応炉壁上へのシリコンの望ましくない析出が防止される。

20

【0040】

本発明の他の実施の形態によれば、外周分配開口部42を介して供給されたキャリアーガスは、所定量の熱分解可能な化合物を含んでいてもよいし、及び/又は中央分配開口部44を介して供給された熱分解可能なガス7は、所定量のキャリアーガスを含んでいてもよい。当該実施の形態において、外周開口部を介して供給されたガス中のキャリアーガス濃度は、反応炉壁に析出するシリコンの量を減少させるため、中央開口部を介して供給されたガス中のキャリアーガス濃度を上回る。

【0041】

#### V. 反応条件

反応システムのオペレーションの間、反応ゾーンを通過するガス速度は、シリコン粒子の最小流動速度より大きくなるように維持される。反応炉を通過するガス速度は、概して、流動層内において粒子を流動化させるために必要な最小流動速度の約1～約8倍の速度に維持される。いくつかの実施の形態において、ガス速度は、流動層内において粒子を流動化させるために必要な最小流動速度の約2～約5倍の速度に維持され、少なくとも1つの実施の形態においては、約4倍である。最小流動速度は、含まれるガス及び粒子の特性に依存して変動する。最小流動速度は従来手法により決定してもよい(ペリーの化学技術者のためのハンドブック第7版の第17～4頁参照。ここに引用して援用する)。

30

【0042】

最小流動条件は、好ましくは、ガス分配装置近くに存在するような条件の下計算される。通常反応炉の他の部分より低い温度を含むこれらの条件を用いて、全流動層において最小流動を確実なものとするのが可能である。本発明は、特定の最小流動速度に限定される訳ではないけれども、本発明において有用な最小流動速度は、約0.7cm/秒～約350cm/秒、さらに好ましくは約6cm/秒～約150cm/秒である。

40

【0043】

より高い生産性を達成するためには、通常、最小流動フローレートより高いガス速度が望ましい。ガス速度が最小流動速度を超えて増加すると、過剰のガスによりバブルが形成され、流動層においてボイドが増加する。当該流動層は、シリコン粒子に接触するガスを含むバブル及び"エマルジョン"から構成されると考えられる。当該エマルジョンの質は

50

、最小流動条件における流動層の質と極めて似ている。当該エマルジョンにおける局所的なボイドは、最小流動層ボイドに近い。そのため、バブルは、最小流動を達成するために必要とされる量を超えて導入されたガスにより発生する。最小流動速度によって除された実効ガス速度の比率が増加するにしたがって、バブルの形成が増加する。非常に高い比率では、大きなガスのスラグが流動層に形成される。流動層のボイドが全ガス流量とともに増加するに伴い、固体とガスとの接触が効率的でなくなる。所定の体積の流動層については、反応ガスと接触する固体の表面積は、流動層ボイドが増加するに従って減少する。そのため、所定の流動層長さでは、熱分解可能なガスの変換が低減される。また、反応チャンパーを通過するガス滞留時間が減少するに従って、変換が減少しうる。さらに、より多くの微粒子を生成するより大きな速度で、別の不所望の反応が起こりうる。

10

#### 【0044】

反応炉における温度は、熱分解可能な化合物の熱分解温度範囲であってシリコンの融点の範囲内に維持される。反応炉の温度は、約200～約1400、典型的には、約600～約700、さらに典型的には、約625～約655に維持される。反応ゾーンをこのような温度に維持するために用いられる熱は、従来の加熱システム、例えば、反応炉の容器の壁面の外部に配置された電気抵抗ヒーター等により与えてもよい。反応炉内における圧力は、流動層の上部において、典型的には約1.73気圧である。

#### 【実施例】

#### 【0045】

実施例1：従来の析出と本発明の実施の形態に係る析出とのコンピューターシミュレーションによる比較

20

反応チャンパー（ライナーチャンパーのテイパーライナーの内面に析出させることも含む）の壁面への反応炉長さに亘るシリコンの析出率を図8に示す（2つのコンピューターシミュレーション）。ポジション"0"は、テイパーライナー28の下面を示す（図6）。三角により示されたデータポイント（すなわち、より高いピークを有するデータライン）は、従来の方法によりオペレートされた流動層反応炉長さに亘る析出率を示し、丸により示されたデータポイント（すなわち、より低いピークを有するデータライン）は、図1～6に図示され上述された流動層反応炉長さに亘る析出率を示している。両方のシミュレーションは、キャリアーガスとして水素を、熱分解可能な化合物としてシランを用いた。従来の析出方法によりオペレートされる反応炉において、水素及びシランを、当該分配装置に亘って均一に導入した。本発明の実施の形態にしたがってオペレートされた反応炉において、水素のみを外周開口部を介して供給し、水素とシランの混合物を中央開口部を介して供給した。外周開口部を介して供給されたガス量は、反応チャンパーに供給された全ガス量の約16.3質量%であるとシミュレートされた。反応炉に導入されたシラン及び水素の全レートは、両方のシミュレーションにおいて同じであった。

30

#### 【0046】

簡略化のため、壁面析出は、当該システムにおいて微粒子ダイナミクスを明らかにすることなく決定した。シミュレーションの始めにおいて設定された最初の流動層温度は、長い間オペレートされている反応炉の時間平均全温度に近く、実時間の数秒間における流動層の計算されたダイナミクスは、少なくとも定性的に、長い時間オペレートされている流動層のダイナミクスを表しているであろう。

40

#### 【0047】

図8から明らかのように、壁部への最大析出レートは、周辺ガスとして水素を用いる反応炉においてより低い。このため、反応炉の停止を引き起こしうる、壁面析出物の反応炉底部への落下の可能性を低減する。

#### 【0048】

本発明若しくはその実施の形態の構成要素を加えるとき、冠詞"a"、"an"、"the"及び"said"は、1以上の構成要素が存在することを意味することを意図している。"含む(comprising)"、"包含する(including)"、"有する(having)"なる用語は、包括的であることを意図しており、列挙された構成

50

要素以外の別の要素が存在してもよいことを意味している。

【0049】

上記に鑑み、本発明のいくつかの目的は達成され、他の有利な結果が得られることは理解されよう。

【0050】

本発明の範囲を逸脱しない限り、上記方法において様々な変更を加えることができるため、上記記載に含まれ添付の図面に示された全ての事項は、例示であると解釈すべきであり、これに限定するものではない。

【0051】

(態様1)

反応チャンバーと該反応チャンバーにガスを均一に分配する分配装置とを有する反応炉において多結晶シリコン製品を作製するためのプロセスであって、

上記反応チャンバーは、少なくとも1つの反応チャンバー壁を有し、

上記分配装置は、ガスソースと上記反応チャンバーとの間を流体的に接続する複数の分配開口部を有し、

上記複数の分配開口部は、少なくとも1つの外周開口部と、少なくとも1つの中央開口部と、を有し、

当該プロセスは、

反応炉壁へ析出するシリコン量を低減するため、上記外周開口部を介して供給されるガスにおけるキャリアーガスの濃度は、上記中央開口部を介して供給されるガスにおけるキャリアーガスの濃度より大きくなるように、上記ガスソースから、上記分配装置の分配開口部を介して反応チャンバーへキャリアーガス及び熱分解可能シリコン化合物を供給する工程と、

シリコン粒子上にシリコンを析出させサイズを増大させるため、上記反応チャンバーにおいて、シリコン粒子に熱分解可能なシリコン化合物を接触させる工程と、を有するプロセス。

(態様2)

上記外周開口部を介して供給されるガスは、実質的にキャリアーガスからなる態様1記載のプロセス。

(態様3)

上記中央開口部を介して供給されるガスは、実質的に熱分解可能な化合物からなる態様1又は態様2記載のプロセス。

(態様4)

上記熱分解可能な化合物は、シラン、トリクロロシラン、及びこれらの混合物からなる群から選択された態様1～3のいずれかに記載のプロセス。

(態様5)

上記熱分解可能な化合物には、シランが含まれる態様4記載のプロセス。

(態様6)

上記キャリアーガスは、水素、アルゴン、ヘリウム及びこれらの混合物からなる群から選択された態様1～5のいずれかに記載のプロセス。

(態様7)

上記キャリアーガスには、水素が含まれる態様6記載のプロセス。

(態様8)

上記シリコン微粒子の公称直径が、約800 $\mu\text{m}$ ～約2000 $\mu\text{m}$ の大きさまで増加することを特徴とする態様1～7のいずれかに記載のプロセス。

(態様9)

少なくとも1つの反応炉壁を有する反応チャンバーに第1ガス及び第2ガスを分配する分配装置であって、

上記分配装置は、少なくとも1つの外周開口部と、少なくとも1つの中央開口部と、を有する複数の分配開口部を備え、

10

20

30

40

50

上記外周開口部は、上記第 1 ガスのソースとは流体的に接続され、上記第 2 ガスのソースとは流体的に接続されないように構成された分配装置。

( 態様 1 0 )

上記中央開口部は、上記第 2 ガスのソースとは流体的に接続され、上記第 1 ガスのソースとは流体的に接続されないように構成された態様 9 記載の分配装置。

( 態様 1 1 )

反応チャンパーと、

上記反応チャンパーにガスを分配するための態様 9 又は態様 1 0 記載の分配装置と、を有する流動層反応炉システムであって、

上記反応チャンパーは、少なくとも 1 つの反応チャンパー壁を有する流動層反応炉システム。

10

( 態様 1 2 )

少なくとも 1 つの反応チャンパー壁を有する反応チャンパーと、

上記反応チャンパーへガスを供給する分配装置であって、第 1 ガスのソース及び第 2 ガスのソースの両方と、上記反応チャンパーとの間で流体的に接続された複数の分配開口部を有する分配装置と、を含む流動層反応炉システムであって、

上記複数の分配開口部は、少なくとも 1 つの外周開口部と、少なくとも 1 つの中央開口部と、を有し、

上記外周開口部は、第 1 ガスのソースと流体的に接続され、第 2 ガスのソースと流体的に接続されていない流動層反応炉システム。

20

( 態様 1 3 )

上記中央開口部は、第 2 ガスのソースと流体的に接続され、第 1 ガスのソースと流体的に接続されていない態様 1 2 記載の流動層反応炉システム。

( 態様 1 4 )

上記第 1 ガスのソースは、第 1 ガスプレナム内にあり、上記第 2 ガスのソースは、第 2 ガスプレナム内にある態様 1 2 若しくは態様 1 3 記載の流動層反応炉システム。

( 態様 1 5 )

さらに、入口側ブロック、外部環状リング及び上記外部環状リングと同心円上に配置された内部環状リングと、を備え、

上記第 1 ガスプレナムは、上記分配装置、入口側ブロック、外部環状リング及び内部環状リングの間のスペースにより画定された態様 1 2 ~ 1 4 のいずれかに記載の流動層反応炉システム。

30

( 態様 1 6 )

さらに、上記外部環状リング及び内部環状リングと同心円上に配置され、上記分配装置及び入口側ブロックを貫通して延在する製品抜取チューブを有し、

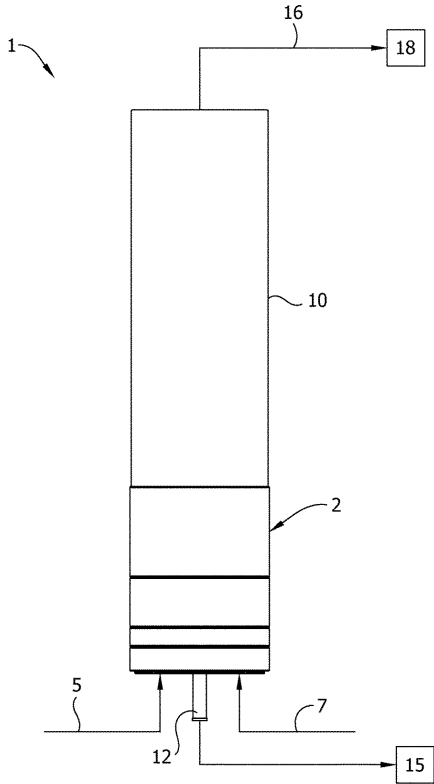
上記第 2 ガスプレナムは、上記分配装置、入口側ブロック、内部環状リング、及び上記製品抜取チューブ間のスペースにより画定された態様 1 5 記載の流動層反応炉システム。

( 態様 1 7 )

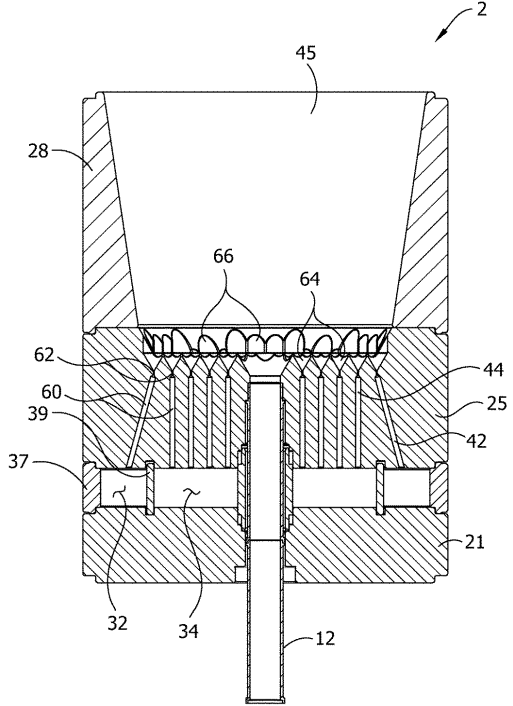
上記入口側ブロックは、上記第 1 ガスプレナムに流体的に接続された第 1 ガスチャンネルと、上記第 2 ガスプレナムに流体的に接続された第 2 ガスチャンネルと、を有する態様 1 6 記載の流動層反応炉システム。

40

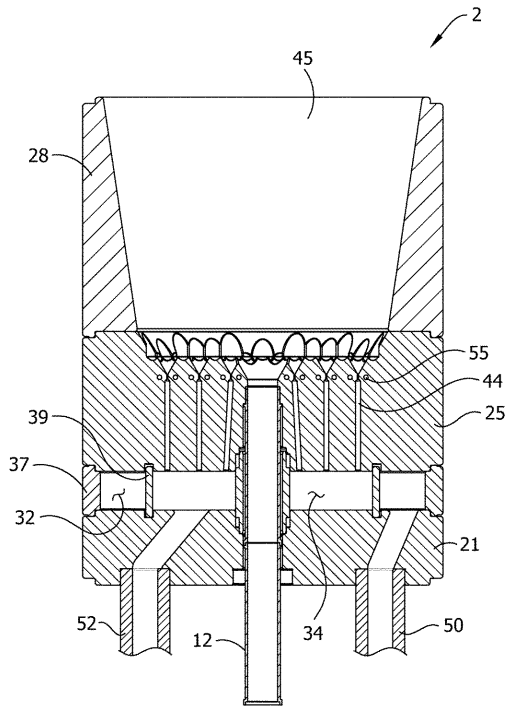
【図1】



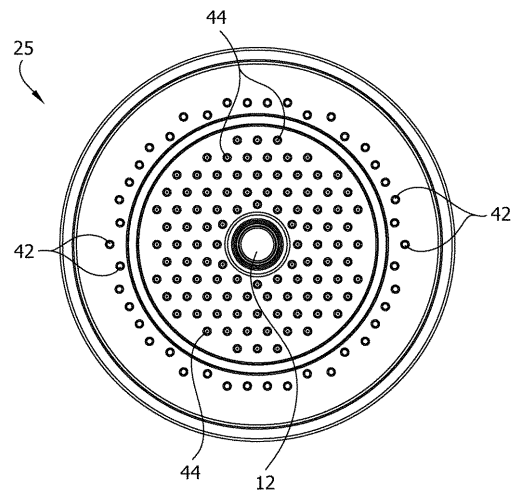
【図2】



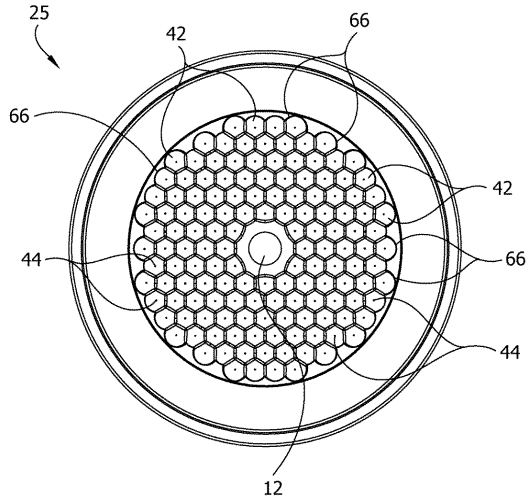
【図3】



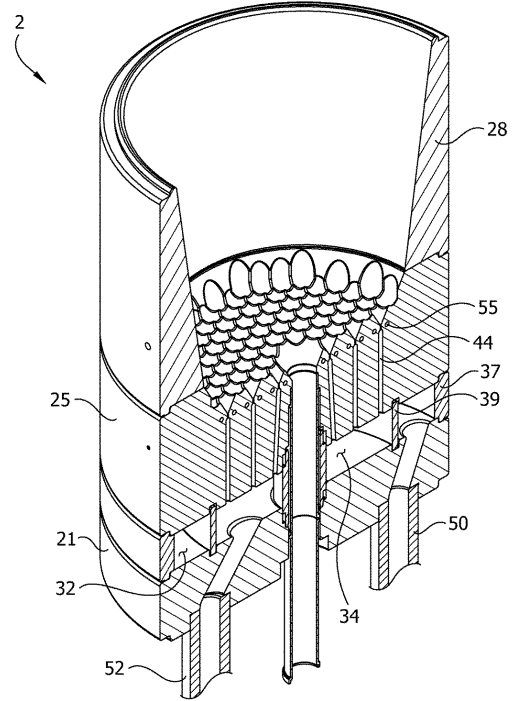
【図4】



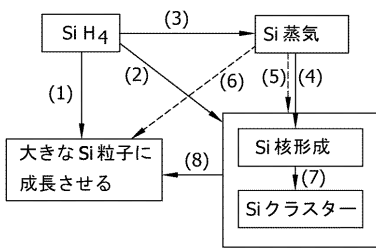
【図5】



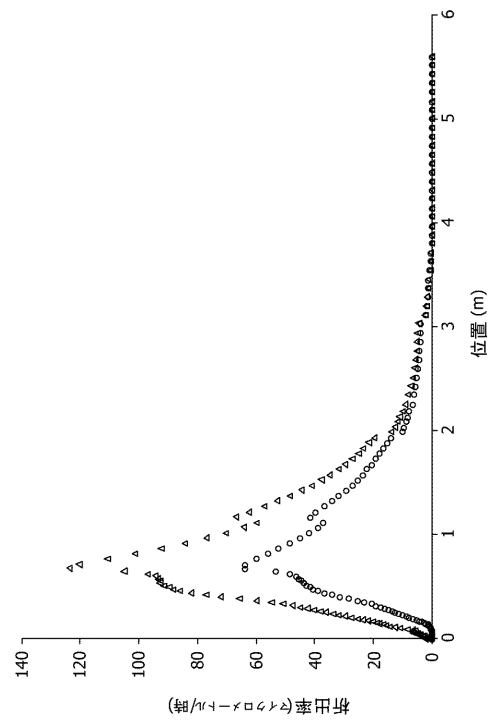
【図6】



【図7】



【図8】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ミリンド・エス・クルカーニ  
アメリカ合衆国63376ミズーリ州セント・ピーターズ、パール・ドライブ501番、エムイー  
エムシー・エレクトロニック・マテリアルズ・インコーポレイテッド内
- (72)発明者 プネート・グプタ  
アメリカ合衆国63376ミズーリ州セント・ピーターズ、パール・ドライブ501番、エムイー  
エムシー・エレクトロニック・マテリアルズ・インコーポレイテッド内
- (72)発明者 バラジ・デブラパリ  
アメリカ合衆国63376ミズーリ州セント・ピーターズ、パール・ドライブ501番、エムイー  
エムシー・エレクトロニック・マテリアルズ・インコーポレイテッド内
- (72)発明者 ジャミール・イブラヒム  
アメリカ合衆国63376ミズーリ州セント・ピーターズ、パール・ドライブ501番、エムイー  
エムシー・エレクトロニック・マテリアルズ・インコーポレイテッド内
- (72)発明者 ビタル・レバンカル  
アメリカ合衆国63376ミズーリ州セント・ピーターズ、パール・ドライブ501番、エムイー  
エムシー・エレクトロニック・マテリアルズ・インコーポレイテッド内
- (72)発明者 クワシ・フォリ  
アメリカ合衆国63376ミズーリ州セント・ピーターズ、パール・ドライブ501番、エムイー  
エムシー・エレクトロニック・マテリアルズ・インコーポレイテッド内

審査官 森井 隆信

- (56)参考文献 特開平06-191818(JP,A)  
特開平02-279512(JP,A)  
国際公開第2007/028776(WO,A2)  
米国特許出願公開第2004/0052692(US,A1)  
米国特許第03016624(US,A)  
米国特許第02487984(US,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 8/24  
B01J 4/00  
C01B 33/00-33/193