

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4357533号  
(P4357533)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月14日(2009.8.14)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>BO1J 19/00</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 19/00		N
<b>CO1B 33/029</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B 33/029		

請求項の数 18 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-541930 (P2006-541930)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成16年10月13日(2004.10.13)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2007-512949 (P2007-512949A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成19年5月24日(2007.5.24)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/052523		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02005/054130	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成17年6月16日(2005.6.16)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成19年2月16日(2007.2.16)	(74) 代理人	100094798
(31) 優先権主張番号	10357091.8		弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成15年12月6日(2003.12.6)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相から超微細な粒子を析出させるための装置および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

揮発化合物を熱分解し、次に形成された粒子を析出するための装置において、少なくとも次の特徴

圧力容器(1)、

少なくとも1個の反応管(2)、この場合この反応管の開放端部(2c)は、圧力容器中に伸び、前記開放端部の他の端部は、圧力容器の外側に位置し、ガス供給管(3)を備えており、反応管の長手方向の軸線は、重力方向に配向され、圧力容器の長手方向の軸線(1d)と平行に配向されており、反応管は、ガス入口側(2a)で加熱されることができ、ガス出口側(2b)で冷却されることができ、

圧力容器(1)、この場合この圧力容器の下部に捕集円錐部(1a)を備え、反応管の開放端部(2c)は、捕集円錐部(1b)のガス空間内に伸びていること、

捕集円錐部(1a)は、粒子(P)のための出口閉鎖ユニット(6)に接続されていること、および

ガス出口単位装置(7)、この場合このガス出口単位装置は、ガス案内部材(7a)を備えており、前記ガス出口単位装置のガス入口部(7b)は、捕集円錐部(1a)のガス空間(1b)、フィルター系(8)および圧力容器の外側に位置しているガス出口(9)と通じていることを含むことを特徴とする、揮発化合物を熱分解し、次に形成された粒子を析出するための装置。

【請求項2】

10

20

圧力容器(1)の外側壁面(1c)が冷却可能である、請求項1記載の装置。

【請求項3】

反応管(2)が60~700cmの長さを有する、請求項1または2記載の装置。

【請求項4】

反応管(2)が30~400mmの直径を有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項5】

反応管(2)が金属、窒化珪素、炭化珪素、Si浸潤された炭化珪素または石英ガラスから形成されている、請求項1から4までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項6】

反応管(2)がガス入口側で電気抵抗加熱装置(4)によって被覆されている、請求項1から5までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項7】

反応管(2)が開放側(2c)に向かって冷却単位装置(5)によって包囲されている(2b)、請求項1から6までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項8】

反応管(2)が長さの30~70%に亘って加熱されうる、請求項1から7までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項9】

2~36個の反応管(2)を含む、請求項1から8までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項10】

二重フラップ系(6a、6b)を備えた出口閉鎖ユニット(6)を含む、請求項1から9までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項11】

1個以上のフィルターキャンドルを備えたフィルター系(8)を含む、請求項1から10までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項12】

焼結金属、セラミック、繊維またはプラスチックから形成されたフィルターキャンドルを含む、請求項11記載の装置。

【請求項13】

反応管(2)およびガス出口単位装置(7)が水冷鋼製フランジにより圧力容器(1)に接続されている、請求項1から12までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項14】

請求項1から13までのいずれか1項に記載の装置を用いて、少なくとも1つの揮発性化合物を熱分解し、次に形成された粒子を析出させるための方法において、

相応する反応管(2)を入口側(2a)で揮発性化合物の分解温度に加熱し、反応管の下部(2b)を冷却し、

揮発性の熱分解可能な化合物を不活性のガスで希釈し、このガスまたはガス混合物(G)を相応するガス供給管(3)を介して反応管(2)に供給し、

分解中に形成され、捕集円錐部(1a)中に捕集された粒子(P)を出口閉鎖ユニット(6)を経て排出し、および

分解反応中に形成されたガスまたはガス混合物(G)をガス出口(9)を経て排出し、この場合圧力容器(1)中の圧力は、一定に維持されていることを特徴とする、請求項1から13までのいずれか1項に記載の装置を用いて、少なくとも1つの揮発性化合物を熱分解し、次に形成された粒子を析出させるための方法。

【請求項15】

反応管(2a)の入口側方部を基質の分解温度を上廻る温度に加熱し、揮発性化合物がSiH<sub>4</sub>の場合には、800 から1100 に加熱する、請求項14記載の方法。

【請求項16】

反応管(2b、2c)の下部を100 以下の温度に冷却する、請求項14または15

10

20

30

40

50

記載の方法。

【請求項 17】

希釈されていないモノシラン (G) または水素で希釈されたモノシラン (G) を熱分解反応器に供給する、請求項 14 から 16 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

高純度のシリコン粉末 (P) を製造し、この場合生成物 (P) は、捕集円錐部 (5) からバッチ法で出口閉鎖ユニット (6) の二重フラップ系 (6a、6b) を経て排出される、請求項 17 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、光起電力的用途および電子的用途のための殊に粉末状シリコンの超微細粒子を気相から析出させるための装置 (以下、機器、反応器または熱分解反応器とも呼ばれる) および方法に関する。

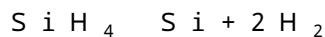
【0002】

モノシランの気相熱分解によって高純度のシリコンを製造することは、久しく公知である (なかんずく、米国特許第 4676967 号明細書、ドイツ連邦共和国特許第 3311650 号明細書、ドイツ連邦共和国特許第 752280 号明細書、ドイツ連邦共和国特許第 1180346 号明細書参照)。前記の全ての方法が通常抱えている問題は、超微細粒子をできるだけ効率的に製造し、次にこの超微細粒子をガスから分離し、捕集することである。この方法は、最近デュイスブルク大学 (the University of Duisburg) でさらに進展された (Wiggers, Starke, Roth: "Silicon Particle Formation by Pyrolysis of Silane in a Hot wall Gasphase Reactor", Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 3, 第261~264頁)。

20

【0003】

モノシランから出発し、粉末状シリコンは、次の一般的な反応式により製造される。



前記方法に適している装置は、一般に次のように構成されている：熱分解反応器は、場合によっては  $\text{SiSiC}$  または石英ガラスから形成された、垂直に配置された管を備えている。この熱分解反応器は、上側半分で加熱されることができ、内部には、冷却された特殊な鋼製ケーシングが装備されている。前記管の壁面上でのケーシングを阻止するために、この範囲は、上方から水素でパージされる。モノシランは、純粋な形で上方から注入されるかまたは適当なガスで上方から希釈され、熱い帯域中で分解される。形成される粒子は、凝集されて、さらに管を落下し、反応により形成された水素およびパージングに使用される水素と一緒に冷却される。シリコンおよび水素は、下部で管を去る。次に、窒素 100% は、吹き込まれ、水素/固体混合物が冷却され、固体を大きな成果をもって空気圧で運搬させることができる。こうして、シリコンは、管路を通過してダストフィルター中に移動し、このシリコンは、捕集され、金属製フィルターキャンドルによって水素から分離され、この場合この金属製フィルターキャンドルは、空気圧により清浄化される。水素は、フィルターを去り、一般に排ガス焼却工程に移動する。シリコンは、捕獲容器中で捕集され、排出される。

30

40

【0004】

この型の装置の欠点は、シリコンダストを反応器の管の出口で実質的に水平方向または上向きに配向された管路を通して輸送することである。これは、しばしば管が閉塞されることをまねく。更に、欠点は、急冷によって冷却することである。それというのも、ここでさらにガスが添加されなければならないからである。更に、単独の管の能力は、限定されており、それ故に、同時に個々の装備が必要とされることによって必然的に装置に対する費用は、相当なものになる。更に、フィルターケーシングからの排出の際に閉塞が幾度も起こる。更に、欠点は、形成されるシリコンが特殊鋼の磨耗によって汚染されるという事実にある。

50

## 【0005】

本発明の目的は、上記欠点を多少とも解消させることができる方法を提供することであった。

## 【0006】

本発明によれば、前記目的は、特許請求の範囲に記載の特徴により達成される。それ故に、次の有利な構成が見出された。

## 【0007】

新規の熱分解反応器は、1個以上の反応管、例えば5個の反応管を備え、これらの反応管は、互いに独立に加熱させることができ、好ましくは、冷却された圧力容器中に装備されている。生成物のための捕集円錐部は、実質的に垂直方向に配向された反応管の出口側の下方に配置されており、即ち、圧力容器は、この圧力容器の下部が分解反応中に形成される粒子を同時に捕捉および捕集するために役立ち、この場合この捕集円錐部は、有利に最も低い点で粉末、即ち生成物のための出口閉鎖ユニットにも接続されている。勿論、他の生成物のために、他の材料、例えば金属材料も適当である。管の長さおよび直径は、一般に所望の生産能力、目標の生成物および使用されるガス、ならびに希釈ガスに依存する。本明細書中の記載内容において、0.6~7mの長さおよび場合によっては30~400mmの直径を有する反応管を使用することは、好ましい。全ての管の上部は、1個以上、有利に2~6個の加熱帯域を備えている。電気抵抗加熱装置を使用することは、好ましく、この結果、反応管、即ち反応管中の分解部は、基質の分解温度を上回る温度、有利に800~1100に適度に加熱されうる。管中で達成されうる最大温度は、石英ガラスに対して1000であり、管の壁面で1100である。殊に、5個の反応管を装備することにより、本発明による装置の能力は著しく増大し、一方で同時に反応器ジャケットおよび周辺技術、例えばガス調整の取り扱いに必要とされる制御技術および安全技術は、費用有効的に使用される。反応管の下半分は、凝集帯域および融合帯域として役立ち、この場合固体/ガス混合物は、同時に適当な方法で、例えば二重ジャケットの水冷によって100未満に冷却される。それ故に、異質ガスを急冷部中に供給することは、不要である。こうして冷却されたガス/固体混合物は、個々の反応管を去り、一般に自由に流れる(粒子、固体または粉末とも呼ばれる)生成物は、捕集円錐部中に滴下される。それ故に、任意の輸送要素は不要であり、その結果、汚染および費用は、簡単に経済的方法で減少される。この場合、固体は、例えば有利に二重フラップ系を介して気密で不活性化可能な容器または溶融炉または他の後処理工程に下向きに排出されうる。

## 【0008】

空気圧による排出補助装置は、付加的な流動化補助装置として円錐部中に装備されていてよく、この空気圧による排出が重量測定法によって行なわれない場合には、この空気圧による排出補助装置は、固体を設定時間で水素流により、堅固に合体された容器または溶融炉中に排出する。容器または溶融炉のための入口側には、入口フラップが装備されていてよく、この入口フラップは、充填操作中、反応器(6a)の出口フラップと一緒に開放されるかまたは選択的に二重ゲートとして操作される。

## 【0009】

水素は、適当な方法で組み込まれ同心的に配置されたフィルターまたはガス出口単位装置を経て上部から熱分解反応器を去る。本発明により反応器中に組み込まれた前記フィルターは、有利に焼結金属、セラミック、繊維またはプラスチックから形成された1個以上のフィルターキャンドルを備えており、このフィルターキャンドルの1個以上は、そのつど同時に逆洗されてよく、それによって一定の圧力差に到達すると直ちにガスタンクからのガス圧の噴射によって清浄化されうる。清浄化は、場合によっては不活性ガス、例えばアルゴンまたは有利に分解反応からのガス、例えば水素で操作されてよい。ガスまたはガス混合物は、フィルターを去り、例えば排ガス処理工程に供給されることができ。

## 【0010】

生成物と接触する全ての表面は、有利に生成物を汚染しえない材料から形成されているかまたは該材料で被覆されている。生成物がシリコンである場合には、例えば有利にセラ

10

20

30

40

50

ミックまたはプラスチック、例えばポリエチレン（PE）、エチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）またはシリコンを使用することができる。これは、フィルターの取り扱いと一緒に、シリコンの金属汚染を回避する。

【0011】

本発明においては、管とジャケットが自由に上向きに膨張するという事実により管の熱膨張率とジャケットの熱膨張率との差が有利に考慮され、この場合この自由に上向きに膨張するという事実は、例えば管と接続片との間に適当なシールを備えさせることによって簡単に達成される。更に、反応管は、有利に水冷される鋼製フランジによって压力容器の鋼製ジャケット中に維持される。

10

【0012】

図1は、本発明の好ましい実施態様を詳説するために略図が使用されている。

【0013】

本発明の対象は、少なくとも次の特徴：

压力容器（1）、

少なくとも1個の反応管（2）、この場合この反応管の開放端部（2c）は、压力容器中に延び、前記開放端部の他の端部は、压力容器の外側に位置し、ガス供給管（3）を備えており、したがって開放端部（2c）は、生成物捕集円錐部（1b）中に突入しており、反応管の長手方向の軸線は、重力方向に配向され、压力容器の長手方向の軸線（1d）と平行に配向されており、反応管は、ガス入口側（2a）で加熱されることができ、ガス出口側（2b）で冷却されることができ、

20

压力容器（1）、この場合この压力容器の塔部に捕集円錐部（1a）を備え、反応管（2c）の開放端部は、捕集円錐部のガス空間（1b）内に延びていること、

捕集円錐部（1a）は、粒子（P）のための出口閉鎖ユニット（6）に接続されていること、

ガス出口単位装置（7）、この場合このガス出口単位装置は、ガス案内部材（7a）を備えており、前記ガス出口単位装置のガス入口部（7b）は、捕集円錐部（1a）のガス空間（1b）、フィルター系（8）および压力容器の外側に位置しているガス出口（9）と通じていることを含む、揮発化合物（以下、略示するために基質とも呼ばれている）を熱分解し、その際に形成される粒子を析出するための装置（以下、機器、反応器または熱分解反応器とも呼ばれている）である。

30

【0014】

本発明による装置において、压力容器（1）の外側壁面が例えば冷却剤としての水を使用している二重ジャケット（1c）によって冷却可能であることは、好ましい。

【0015】

更に、本発明による装置は、少なくとも1個の管状板（1e）を備えていてよく、この場合この管状板は、出口側に存在する反応管（2）を適度に包囲および安定化しており、ならびにフィルター管（7）を適度に包囲および安定化している。フィルター管（7）および反応管（2）は、有利に反応器（1）および管状板（1e）に関連してOリング（1f）によって封止されている。図1参照。

40

【0016】

本発明による装置の反応管（2）は、有利に60～700cm、特に有利に100～600cmの長さおよび30～400mm、特に有利に50～200mmの直径を有する。

【0017】

本発明による装置において、反応管（2）は、適当に金属、窒化珪素、炭化珪素、SiSiC、即ちSi浸潤された炭化珪素、または石英ガラスから形成されている。

【0018】

本発明による装置において、反応管（2）は、有利にそれぞれガス入口側で電気抵抗加熱装置（4）によって被覆されており、そのつど反応管（2）は、有利に長さの30～70%、特に有利に40～60%に亘って加熱されていてよい。

50

## 【0019】

更に、反応管(2)は、開放側(2b)に向かって冷却単位装置(5)によって包囲されている。

## 【0020】

更に、本発明による装置には、有利に2~36個、有利に3~18個、特に有利に4~6個、殊に5個の反応管(2)が装備されている。

## 【0021】

圧力容器(1)の軸線に関連した捕集円錐部(1a)の傾斜角度を設計する場合には、生成物の静置角度を考慮することは有利である。例えば、捕集円錐部(1a)の壁面と圧力容器の軸線(1d)との角度は、有利に70°~20°、特に有利に45°~15°である。

10

## 【0022】

更に、本発明による装置は、二重フラップ系(6a、6b)を備えた出口閉鎖ユニット(6)を有し、この結果、生成物は、こうして後処理のために提供されてもよく、生成物に対しても温和である、簡単で経済的な方法で排出されることができる。

## 【0023】

G + P + G による分解反応で生成されるガス混合物G、図1も参照、は、本発明によれば、有利に1個以上のフィルターキャンドルを有するフィルター系(8)を経て排出されることができ、この場合このフィルターキャンドルは、焼結金属、セラミック、繊維またはプラスチックから形成されている。

20

## 【0024】

本発明による装置において、反応管(2)およびガス出口単位装置(7)は、有利に水冷鋼製フランジにより圧力容器(1)に接続されている。

## 【0025】

また、本発明の対象は、本発明による装置を用いて、少なくとも1つの揮発性化合物を熱分解し、その際に形成された粒子を析出させるための方法であり、この方法は、相応する反応管(2)を入口側(2a)で揮発性化合物分解温度に加熱し、前記反応管の下部(2b)を冷却し、揮発性の熱分解可能な化合物、例えばSi、Ge、C、N、Fe、Ti、Zr、Al、Gaまたはその混合物から形成されている群から選択された元素を、本明細書中で不活性であるガス、有利にアルゴンまたは水素で希釈し、このガスまたはガス混合物(G)を相応するガス供給管(3)を経て反応管(2)に供給し、分解中に形成され、捕集円錐部(1a)中に捕集された粒子(P)を出口閉鎖ユニット(6)を経て排出し、分解反応中に形成されたガスまたはガス混合物(G) (以下、略示して分解ガスとも呼ばれる)をガス出口(9)を経て排出し、この場合圧力容器(1)中の圧力は、実質的に一定に維持されていることよりなる。

30

## 【0026】

前記方法において、有利に反応管(2a)の入口側部分が800~1100、特に有利に900~1000に加熱されることは、有利であり、反応管(2b、2c)の下部が100以下、有利に10~60に冷却されることは、有利である。

40

## 【0027】

殊に、本発明による方法においては、モノシランは、希釈されていない形(G)で熱分解反応器に供給されるかまたは水素(G)で希釈される。それ故、本発明による方法は、有利に高純度のシリコン粉末(P)を製造し、この場合生成物(P)は、有利に捕集円錐部(5)からバッチ法で出口閉鎖ユニット(6)の二重フラップ系(6a、6b)を経て排出される。

## 【0028】

更に、本発明による方法は、有利に揮発化合物の熱分解による他の超微細粒子、例えばSiH<sub>4</sub>およびNH<sub>3</sub>からの窒化珪素またはSiCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>および空気からのSiO<sub>2</sub>の製造に使用されてもよい。

50

## 【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の好ましい実施態様を詳説するための略示断面図。

【符号の説明】

【0030】

1 圧力容器、 1 a 捕集円錐部、 1 b 捕集円錐部のガス空間、 1 c 二重ジャケット、 1 d 圧力容器の長手方向の軸線、 1 e 管状板、 1 f オリング、  
 2 反応管、 2 a ガス入口側、 2 b ガス出口側、 2 c 開放端部、 3 ガス供給管、 4 電気抵抗加熱装置、 5 冷却単位装置、 6 出口閉鎖ユニット、 6 a、 6 b 二重フラップ系、 7 フィルター管、 7 a ガス案内内部材、 7 b ガス  
 10 入口部、 8 フィルター系、 9 ガス出口、 G ガスまたはガス混合物、 G 分解反応で生成されるガス混合物、 P 粒子

【図1】

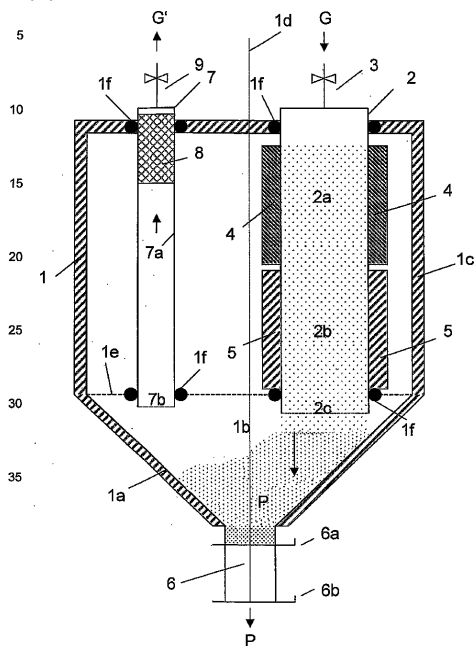


Fig. 1

## フロントページの続き

- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044  
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ペーター アードラー  
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン ディンケルベルクシュトラッセ 22
- (72)発明者 ヴォルフガング ピルツル  
ドイツ連邦共和国 ケルクハイム ヴィーゼンシュトラッセ 61
- (72)発明者 ライムント ソネンシャイン  
ドイツ連邦共和国 フランクフルト グローセ リッターガッセ 13

審査官 神田 和輝

- (56)参考文献 特開昭60-005013(JP,A)  
特表2006-502941(JP,A)  
実開平04-073939(JP,U)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 19/00-19/32  
B22F 9/00-9/30  
B82B 1/00-3/00  
C01B 33/00-33/193  
C09K 11/00-11/89