

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-149351

(P2004-149351A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 B 33/107

F I

C O 1 B 33/107

B

テーマコード (参考)

4 G O 7 2

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-315636 (P2002-315636)	(71) 出願人	397064944
(22) 出願日	平成14年10月30日 (2002.10.30)		住友チタニウム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-258694 (P2002-258694)		兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
(32) 優先日	平成14年9月4日 (2002.9.4)	(74) 代理人	100123467
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 柳 隆彦
		(74) 代理人	100059373
			弁理士 生形 元重
		(74) 代理人	100088498
			弁理士 吉田 正二
		(72) 発明者	岡本 昇
			兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
		F ターム (参考)	4G072 AA11 AA12 AA14 BB20 GG01
			GG03 HH07 MM08 MM09 MM11
			UU01 UU03

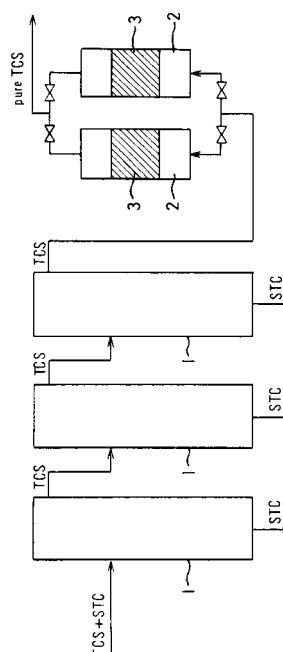
(54) 【発明の名称】 クロロシラン及びその精製方法

(57) 【要約】

【課題】カーボン不純物濃度を低コストで現状以下に低減する。

【解決手段】クロロシランを蒸留塔1で精製した後、吸着剤3を充填した処理容器2に通す。精製後のクロロシランを吸着剤3と接触させることにより、蒸留では除去が困難な炭素含有塩化珪素化合物が包括的かつ効率的に除去され、メチルジクロロシラン〔 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}_2$ 〕：0.3ppmw以下、トリメチルクロロシラン〔 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 〕：0.1ppmw以下、メチルトリクロロシラン〔 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}_3$ 〕：0.5ppmw以下、ジメチルジクロロシラン〔 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 〕：0.3ppmw以下が実現される。吸着剤としてはシリカゲル、特に粒度が100～5000 μm の範囲内で、内部比表面積が400 m^2/g 以上であるシリカゲルが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素含有塩化珪素化合物濃度のうち、メチルジクロロシラン量が 0.3 ppmw 以下、トリメチルクロロシラン量が 0.1 ppmw 以下、メチルトリクロロシラン量が 0.5 ppmw 以下、ジメチルジクロロシラン量が 0.3 ppmw 以下であるクロロシラン。

【請求項 2】

蒸留工程を経た精製クロロシランである請求項 1 に記載のクロロシラン。

【請求項 3】

クロロシランを蒸留塔で精製した後、吸着剤に接触させることを特徴とするクロロシラン精製方法。

【請求項 4】

前記吸着剤との接触により、クロロシラン中の炭素含有塩化珪素化合物濃度をメチルジクロロシラン：0.3 ppmw 以下、トリメチルクロロシラン：0.1 ppmw 以下、メチルトリクロロシラン：0.5 ppmw 以下、ジメチルジクロロシラン：0.3 ppmw 以下とする請求項 3 に記載のクロロシラン精製方法。

【請求項 5】

前記吸着剤は、シリカゲルである請求項 3 に記載のクロロシラン精製方法。

【請求項 6】

前記シリカゲルは、内部比表面積が $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である請求項 5 に記載のクロロシラン精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体級高純度多結晶シリコン又は光ファイバーの製造原料に好適に使用される四塩化珪素 (SiCl_4)、トリクロロシラン (SiHCl_3)、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2) などのクロロシラン及びその精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの製造原料となるシリコン単結晶中のカーボン不純物は、半導体デバイスの電気特性に悪影響を与えるため、そのカーボン不純物量を極力抑制することが望まれている。シリコン単結晶中へのカーボン不純物の混入の原因の一つは、シリコン単結晶の製造原料である多結晶シリコンに含まれるカーボン不純物である。このため、カーボン不純物の少ない多結晶シリコンが望まれている。

【0003】

シリコン単結晶の製造原料である多結晶シリコンは、工業的にはクロロシラン（通常はトリクロロシラン）と水素の混合ガスを原料とするシーメンス法により製造されている。このため、クロロシラン中のカーボン不純物を減少させることが、多結晶シリコン中のカーボン不純物を減らす上で重要になる。

【0004】

一般に、クロロシラン中においては、カーボン不純物は、メチルジクロロシラン [$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}_2$]、トリメチルクロロシラン [$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$]、メチルトリクロロシラン [$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$]、ジメチルジクロロシラン [$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2\text{Cl}_2$] などの塩化珪素化合物として存在する。クロロシラン中のこれら炭素含有塩化珪素化合物を除去するために、従来から蒸留による精製が実施されてきた。

【0005】

蒸留以外では、金属珪素と塩化水素を反応させてクロロシランを製造する際に、金属珪素中の炭素含有量を低減することにより、メチルクロロシラン類の副生を阻止する方法が特許文献 1 に記載されている。また、クロロシランではないが、メチルトリクロロシラン中に不純物として含まれるジメチルジクロロシランを吸着剤により除去する方法は、特許文献 2 に記載されている。

10

20

30

40

50

【0006】

【特許文献1】

特開平4-238805号公報

【0007】

【特許文献2】

特開平9-173701号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、蒸留操作は、物質間の沸点の差を利用する分離法であるため、沸点の近い物質においては分離が困難である。例えばトリクロロシランとメチルジクロロシランの大気圧下での沸点はそれぞれ約32℃と約40℃であり、比較的近い。このため、トリクロロシラン中のメチルジクロロシラン濃度を低下させるためには、還流比を大きくし且つ棚段数を多くした蒸留塔を幾本も通す必要があり、多大のエネルギー消費を余儀なくされる。

【0009】

ただ、現実問題として、クロロシラン中の炭素含有塩化珪素化合物は、カーボン不純物として総量的に規制されていればよく、メチルジクロロシラン濃度は高いものの、カーボン不純物濃度としては問題のないクロロシランが、複数の蒸留塔で連続的に精製を行うことで得られていた。ちなみに、メチルジクロロシラン以外の炭素含有塩化珪素化合物の大気圧下での沸点は、いずれもメチルジクロロシランより高く、トリメチルクロロシランで約58℃、メチルトリクロロシランで約66℃、ジメチルジクロロシランで約70℃である。

【0010】

しかしながら、半導体級高純度多結晶シリコンや光ファイバーの製造原料に使用されるクロロシランに要求される純度は年々高まっており、今後要求されることが予想される更に高い純度を考えると、膨大な設備投資と膨大なランニングコストが必要になり、製品は極めて高価になることが予想される。

【0011】

炭素含有量が少ない金属珪素を使用する方法は、メチルクロロシラン類の副生を阻止する方法であり、蒸留のようにメチルクロロシラン類を除去するものではない。また、原料である金属珪素の厳選が必要であるため、コスト的な負担が大きく、現実的な対策とは言えない。メチルトリクロロシラン中に不純物として含まれるジメチルジクロロシランを除去する方法は、純粋なクロロシランを得る方法ではなく、高純度のメチルトリクロロシランを得る方法であり、対象物が相違する。

【0012】

本発明の目的は、カーボン不純物濃度を現状以下に低減する場合も、これを比較的低コストで実現できるトリクロロシラン及びその精製方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

半導体級高純度多結晶シリコンや光ファイバーの製造原料に使用されるクロロシランに今後要求される超低レベルのカーボン不純物濃度を蒸留により実現するためには、そのクロロシランに沸点が近い炭素含有塩化珪素化合物の含有量を低減するのが必要であると考え、その方法について鋭意検討した。その結果、以下の事実が判明した。

【0014】

半導体級高純度多結晶シリコンの製造原料に使用される高純度トリクロロシランについて説明すると、この高純度トリクロロシランの精製には複数の蒸留塔が必要とされているが、 PCl_3 などのカーボン以外の主だった不純物は前半の数本の蒸留塔で検出限界以下に除去され、カーボン不純物である炭素含有塩化珪素化合物についても、比較的高沸点のトリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン及びジメチルジクロロシランは、この段階でほぼ検出限界以下に除去される。

【0015】

しかしながら、沸点が低く、トリクロロシランに近いメチルジクロロシランは、この段階でも、検出限界を大幅に超える1 ppm程度残留しており、これが総量としてのカーボン不純物濃度を押し上げる主因になっている。このために、更に後半数本の蒸留塔が使われていることが判明した。

【0016】

即ち、後半数本の蒸留塔は、主にカーボン不純物濃度を下げするため、より具体的には、実質的にトリクロロシランに沸点が近いメチルジクロロシランを除去するために使用されているのが実情であり、現状以上にカーボン不純物濃度を下げるには、更に相当数の蒸留塔が必要になる。

【0017】

このような状況下で、本発明者はトリクロロシラン中の炭素含有塩化珪素化合物を蒸留以外の手段で簡易に、且つ選択的に除去する方法について検討した。その結果、トリクロロシランをシリカゲルや活性炭などの吸着剤に接触させるのが有効なことが判明した。この方法によると、トリクロロシラン中の炭素含有塩化珪素化合物を、沸点に関係なく均等に一括除去することができ、その結果、後半数本の蒸留塔を省略しても、メチルジクロロシランを含む全ての炭素含有塩化珪素化合物濃度を検出限界以下に低下させることができ、その結果としてカーボン不純物濃度を更に低下させることも可能となる。

【0018】

本発明はかかる知見を基礎として完成されたものであり、そのクロロシランは、炭素含有塩化珪素化合物濃度のうち、メチルジクロロシラン量を0.3 ppm以下、トリメチルクロロシラン量を0.1 ppm以下、メチルトリクロロシラン量を0.5 ppm以下、ジメチルジクロロシラン量を0.3 ppm以下としたものであり、より具体的には、蒸留工程を経た高純度の精製クロロシランである。

【0019】

また、本発明のクロロシラン蒸留方法は、クロロシランを蒸留塔で精製した後、吸着剤に接触させるものである。これにより、簡易にメチルジクロロシラン量0.3 ppm以下、トリメチルクロロシラン量0.1 ppm以下、メチルトリクロロシラン量0.5 ppm以下、ジメチルジクロロシラン量0.3 ppm以下を実現することができる。

【0020】

吸着剤としてはシリカゲル、活性炭、モレキュラーシーブなどを使用することができ、そのなかでもシリカゲル、特に粒度が100～5000 μm の範囲内で、内部比表面積が400 m^2/g 以上のシリカゲルが好ましい。シリカゲルが好ましいのは、シリコン系の化合物であり、また高純度品の入手も容易であり、高純度クロロシランの品質低下を発生させないからである。また、シリカゲルが本発明における吸着剤として優れている理由として次のことも考えられる。一般にシリカゲルの表面はシラノール基を有している。そのため、シリカゲル表面のシラノール基と不純物のメチル基とが化学吸着するために、本発明における吸着効果が、物理吸着により吸着を行う他の吸着剤よりも大きいのではないかと推定される。

【0021】

このシリカゲルは粒度が大きいとクロロシランとの接触面積が小さくなり、吸着効率が低下する。逆に、この粒度が小さい場合はクロロシランとの接触面積は大きくなるが、シリカゲル充填層を固定するためのフィルターのメッシュが細くなり、液を流したときの圧損が増大したり、プロセスへのシリカゲルの混入が増加するなどの不具合を生じる。内部比表面積は大きいほど吸着面積が大きくなり好ましい。この観点から、粒度は100～5000 μm の範囲内が好ましく、内部比表面積は400 m^2/g 以上が好ましい。

【0022】

クロロシランを吸着剤に接触させる方法は、例えば吸着剤を充填した容器内にクロロシランを通す方法や、クロロシランを貯蔵している容器内に吸着剤を投入する方法などでもよく、特に限定するものではない。

【0023】

10

20

30

40

50

クロロシランとしては、トリクロロシランの他に、四塩化珪素、ジクロロシランなどを挙げることができる。

【0024】

なお、吸着剤を使用したカーボン不純物除去方法として、メチルトリクロロシラン中に不純物として含まれるジメチルジクロロシランを除去する方法は、特許文献2に記載されている。しかしながら、この方法は、特定の炭素含有塩化珪素化合物中から別の炭素含有塩化珪素化合物を選択的に除去するものであり、各種の炭素含有塩化珪素化合物を包括的に除去して純粋なクロロシランを得る本発明とは、目的が相違する。両者の吸着形態は以下のとおりである。

【0025】

メチルトリクロロシラン中のジメチルジクロロシランを除去する場合、ジメチルジクロロシランのみがシリカゲルに吸着しているのではなく、両者共にシリカゲルに吸着している。メチルトリクロロシランとジメチルジクロロシランがシリカゲルに同時吸着した場合、吸着後の液は、主成分であるメチルトリクロロシランの濃度が高くなり、副成分であるジメチルジクロロシランの濃度が低くなって、見かけ上、副成分のジメチルジクロロシランが選択的に吸着されたように見える。一方、本発明では、主成分であるクロロシラン中から数種類のカーボン塩化物が吸着される。この場合は、主成分のクロロシラン、副成分のカーボン塩化物の両方がシリカゲルに吸着し、吸着後の液では主成分のクロロシラン濃度が相対的に高くなり、カーボン塩化物が除去される。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は本発明の一実施形態を示すクロロシラン精製設備の概略構成図である。図中TCSはトリクロロシランの略称、STCは四塩化珪素の略称である。

【0027】

本実施形態では、半導体級高純度多結晶シリコンの製造原料に使用される高純度のトリクロロシランが製造される。この高純度トリクロロシランの製造では、クロロシラン液を複数本（ここでは3本）の蒸留塔1に順番に通し、トリクロロシラン中の不純物を分離除去する。

【0028】

各蒸留塔1では、供給されたトリクロロシラン液が塔底部で加熱され、沸点の低いトリクロロシランが、蒸気となって塔頂部から取り出され、凝縮器により液化されて次段へ送られる。塔頂部から取り出されるトリクロロシランは、温度制御のために一部が塔頂部に還流される。沸点の高いPCl₃などの不純物は四塩化珪素などと一緒に塔底部から抜き取られる。

【0029】

最終段の蒸留塔1から取り出されたトリクロロシランは、吸着剤を充填した処理容器2に通される。処理容器2は、内部の吸着剤3を再生又は交換するために、2個を並列に組み合わせ、一方を再生又は交換中に他方で処理を続ける構成になっている。吸着剤の再生プロセスでは、再生ガスが処理容器2内に被処理液の流通方向とは逆の方向に通されると共に、内部の吸着剤3が電気ヒーター或いはスチームなどにより加熱される。

【0030】

処理容器2では、前段の蒸留塔1で除去できなかった炭素含有塩化珪素化合物、なかでも特に沸点がトリクロロシランに近いメチルジクロロシランが主に除去される。これにより、多数本の蒸留塔1を用いずとも、トリクロロシラン中に残留する全ての炭素含有塩化珪素化合物が極低レベルに包括的に除去され、その除去率は多数本の蒸留塔1を用いた場合よりもむしろ高くなる。

【0031】

かくして、高純度のトリクロロシランが経済的に精製される。精製された高純度のトリクロロシランは、先に回収された水素と共に、還元炉に原料ガスとして供給される。

10

20

30

40

50

【0032】

次に、比較試験の結果を示し、本発明の効果を明らかにする。

【0033】

(実施例)

蒸留操作で、各炭化物含有塩化珪素化合物濃度を表1のようにしたトリクロロシランを、シリカゲル充填層（シリカゲル充填量：50g）に10ml/minの流量で通過させた。シリカゲル充填層におけるシリカゲルは、粒度800～1600 μ m、細孔径22オングストローム、内部比表面積720m²/gのものを使用した。

【0034】

トリクロロシランを通過させ初めて1時間後、シリカゲル充填層の入口と出口からトリクロロシランをサンプリングし、ガスクロマトグラフィによりトリクロロシラン中の炭化物含有塩化珪素化合物濃度を測定した。結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

	蒸留後のトリクロロシラン (処理前液)	シリカゲル充填層出口の トリクロロシラン (処理液)
メチルジクロロシラン	1.0ppmw	<0.3ppmw
トリメチルクロロシラン	0.5ppmw	<0.1ppmw
メチルトリクロロシラン	0.8ppmw	<0.5ppmw
ジメチルジクロロシラン	0.5ppmw	<0.3ppmw

【0036】

蒸留後の段階で多量に残留するメチルジクロロシランも含め、炭素含有塩化珪素化合物量は、全てが検出限界以下、即ちメチルジクロロシラン量が0.3ppmw以下、トリメチルクロロシラン量が0.1ppmw以下、メチルトリクロロシラン量が0.5ppmw以下、ジメチルジクロロシラン量が0.3ppmw以下となった。

【0037】

(比較例)

蒸留操作で、各炭化物含有塩化珪素化合物濃度を表2のようにしたトリクロロシラン（表1と同じ）を、引き続き蒸留操作により処理した。後半の蒸留を実段数50、還流比100の条件で行った場合のトリクロロシラン中の炭化物含有塩化珪素化合物濃度を表2に示す。

【0038】

【表2】

	蒸留前のトリクロロシラン	蒸留後のトリクロロシラン
メチルジクロロシラン	1.0ppmw	0.4ppmw
トリメチルクロロシラン	0.5ppmw	0.2ppmw
メチルトリクロロシラン	0.8ppmw	0.6ppmw
ジメチルジクロロシラン	0.5ppmw	0.4ppmw

【0039】

蒸留後のトリクロロシラン中には、トリクロロシランと沸点が最も近く分離が困難なメチ

ルジクロロシランが 0.4 ppm 残留した。他の炭化物含有塩化珪素化合物濃度も検出限界以下にはならなかった。メチルジクロロシランを含め、全ての炭化物含有塩化珪素化合物濃度を検出限界以下にするためには更に多い段数及び還流比が必要になる。

【0040】

【発明の効果】

以上に説明したとおり、本発明のクロロシランは、各種の炭素含有塩化珪素化合物量を包括的に低減させたことにより、カーボン不純物濃度を現状以下に低減する場合も、これを比較的低コストで簡単に実現することができる。

【0041】

また、本発明のクロロシラン精製方法は、トリクロロシランをシリカゲルや活性炭などの吸着剤と接触させることにより、各種の炭素含有塩化珪素化合物量を包括的に低減させることができ、カーボン不純物濃度を現状以下に低減する場合も、これを比較的低コストで簡単に実現することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態を示すクロロシラン精製設備の概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 蒸留塔
- 2 処理容器
- 3 吸着剤

【図1】

