(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005 年2 月24 日 (24.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/016820 A1

(51) 国際特許分類⁷: C01B 33/02, 33/03

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011542

(22) 国際出願日: 2004 年8 月11 日 (11.08.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-293197 2003 年8 月13 日 (13.08.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 若松 智 (WAKAMATSU, Satoru) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 杉村 繁樹 (SUGIMURA, Shigeki) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 中村 靖夫 (NAKAMURA, Yasuo) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 辻尾 賢一 (TSUJIO, Kenichi) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

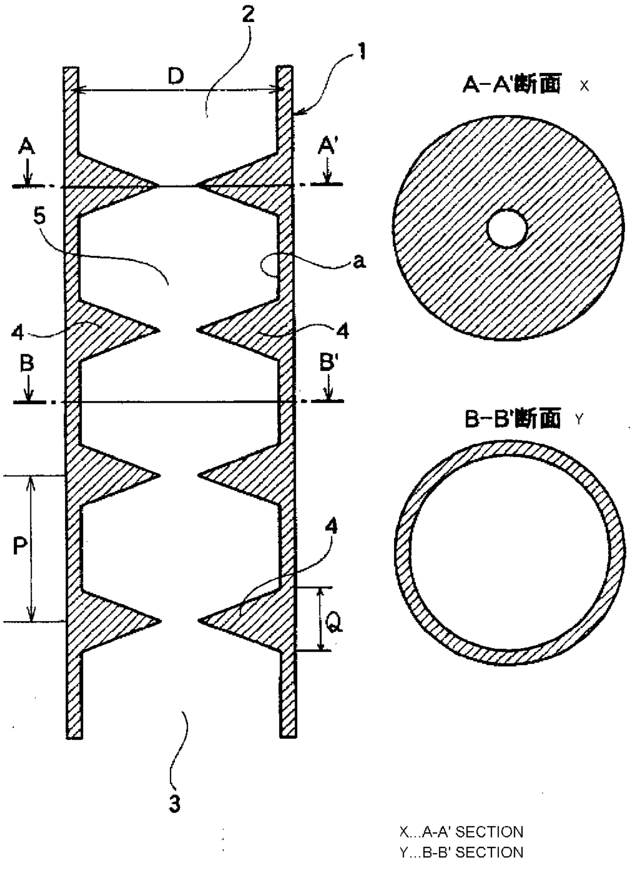
(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目１３番６号 五反田山崎ビル６階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: TUBULAR REACTION VESSEL AND PROCESS FOR PRODUCING SILICON THEREWITH

(54) 発明の名称: 管型反応容器および該反応容器を用いたシリコンの製造方法



(57) Abstract: A reaction vessel that avoids excessive temperature load on constituent members thereof, enabling smooth fall and recovery of formed silicon and that even when scaled up to industrially large-dimension production facilities, ensures efficient reaction of raw gases for silicon precipitation and inhibits the occurrence of silicon micropowder and silane oligomer components, thereby realizing long-term industrial production of silicon. In particular, there is provided a tubular reaction vessel having a space surrounded by a vertically extending wall, characterized in that an inflow port for raw gases for silicon precipitation is disposed at an upper part thereof and a precipitated silicon discharge port at a lower end thereof and that flow resistance increase sites are provided on a wall surface of tubular reaction vessel brought into contact with raw gases. The flow resistance increase sites are each at least one selected from among a protrusion, depressed portion and inclination.

(57) 要約: 反応容器の構成部材に過剰な温度負荷をかけることなく、生成したシリコンをスムーズに落下回収し、また、工業的に大規模な製造設備にスケールアップしてもシリコン析出用原料ガスを効率よく反応させ、かつシリコン微粉やシラン類オリゴマー成分の発生も抑制し、長期間にわたって工業的にシリコンの製造が可能な反応容器を提供する。
上下方向に延在する壁により囲まれた空間を形成した管型反応容器であり、上部にシリコン析出用原料ガス流入口と、下端に析出シリコン排出口とを備え、前記管型反応容器の原料ガスと接触する壁面に流通抵抗増加部位が形成されていることを特徴とする管型反応容器。流通抵抗増加部位が、突起、凹部、または傾斜から選ばれる少なくとも1種である。

WO 2005/016820 A1

LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 *(*表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能*)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

管型反応容器および該反応容器を用いたシリコンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、クロロシラン類および水素などのシリコン析出用原料ガスからシリコンを製造するための新規な反応容器に関する。より詳しくは、長期間にわたって安定的かつ効率的にシリコンの製造が可能であり、副生物の生成を極めて抑制することが可能な反応容器、および、該反応容器を用いたシリコンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、半導体或いは太陽光発電用電池の原料として使用される多結晶シリコンを製造する方法は種々知られており、そのうちのいくつかは既に工業的に実施されている。

[0003] 例えば、その一つはシーメンス法と呼ばれる方法であり、通電によりシリコンの析出温度に加熱したシリコン棒をベルジャー内部に配置し、ここにトリクロロシラン（$SiHCl_3$、以下TCSともいう）やモノシラン（SiH_4）を、水素等の還元性ガスと共に接触させてシリコンを析出させる方法である。

[0004] この方法によれば高純度なシリコンが得られ、もっとも一般的な方法として実施されている。しかしながら、析出がバッチ式であるため、種となるシリコン棒の設置、シリコン棒の通電加熱、析出、冷却、取り出し、ベルジャーの洗浄などの極めて煩雑な手順を行う必要があるという問題点があった。

[0005] 上記問題点に対して、長期間にわたってシリコンを連続して安定に製造できる反応装置として、シリコンの融点以上の加熱可能である筒状反応容器内に、シリコン析出容原料ガスを供給するとともに、この筒状容器を加熱してシリコンを析出させ、析出したシリコンを筒状容器の下端より連続的に溶融させて落下せしめ、回収するシリコン製造用の反応装置が、本願出願人によって提案されている。（特許文献1、特開2002−29726号公報）

上記反応装置は、従来のシーメンス法の種々の問題点を解決し、連続的にシリコンを製造することを可能にした極めて優れたものである。しかしながら、年間数百トン以

上の工業的規模でシリコンを生産するために、特許文献1の実施例に開示された内部構造が単純な断面円状または多角形状の筒状容器を、そのままの形式でスケールアップした場合には、原料ガスの反応率が低下することが判明した。

[0006] また、スケールアップした場合、シリコン微粉、シラン類オリゴマー等の副生物が生成しやすくなり、シリコンの収率が低下する傾向があった。さらに副生物が反応排出ガスラインに付着して閉塞することがあり、改善が望まれていた。

[0007] 原料ガスの反応効率を高める方法としては、反応容器内に充填物等を充填する方法が知られている(例えば特許文献2、特開昭59−162117号公報)。

[0008] しかしながら、通常、シリコン析出用反応容器は、外部加熱手段を用いて熱伝導により反応容器内を加熱するようになっているため、充填層内部までは十分に加熱することができず、結果として反応容器壁近傍の充填層と充填層中心軸部では、大きな温度差を発生してしまうことがあった。

[0009] 特に、大口径にスケールアップする場合には、比較的内部にまで加熱しやすい加熱手段、たとえば高周波誘導加熱方式、誘電加熱方式等を採用したとしても、中心軸部を十分に加熱することが困難となり、固体析出物によって最終的に充填層が閉塞状態になることがあった。これを防止するため、加熱出力を上昇させれば、加熱手段に近い部分、例えば反応容器の外壁等が極めて高い温度になってしまい、反応容器の構成材が著しく劣化するため、長期間の運転が困難であるという問題点もあった。

特許文献1:特開2002−29726号公報

特許文献2:特開昭59−162117号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] したがって、本発明の目的は、反応容器の構成部材に過剰な温度負荷をかけることなく、生成したシリコンをスムーズに落下回収し、また、工業的に大規模な製造設備にスケールアップしてもシリコン析出用原料ガスを効率よく反応させ、かつシリコン微粉やシラン類オリゴマー成分の発生も抑制し、長期間にわたって工業的にシリコンの製造が可能な反応容器を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特許文献1の反応容器をスケールアップする際に課題となったシリコン析出用原料ガス(以下、原料ガスともいう)の反応率低下および副生成物の増大は、操作条件に由来した特有の現象により発生していることを突き止めた。

[0012] すなわち、特許文献1で使用されていた反応容器をスケールアップしても、レイノルズ数で示すガス流れの状態は乱流となるため、本来ならば、充分に原料ガスが乱れて接触効率は維持されるものと考えられる。しかしながら、高温の反応容器壁面(すなわちシリコン析出表面)、特に1200℃以上の高温壁面を有する反応容器内に、低温の原料ガスを下方流通させると、その析出表面近傍に原料ガスの流れ方向(下降流)とは反対方向の強い流れ(上昇流)が発生していることを、本発明者は発見した。上記傾向は壁面温度とガス温度との差が大きいほど顕著となる。

[0013] 結果的にこの上昇流が、原料ガスの析出表面への拡散を阻害する膜となって原料ガスの反応効率を低下させるだけではなく、偶然発生する部分的なガス乱れによって高温の上昇流の一部と低温の原料ガスの一部が接触して副生物を発生させ、さらには発生した副生物を析出表面に再接触させる機会も少なくさせて、副生物の大部分をそのまま反応容器外に排出させていた。

[0014] 本発明者は、特許文献1の反応容器をスケールアップしても、反応効率を維持しながら、副生物の発生を抑制すべくさらに検討した結果、該反応容器内壁に流通抵抗増加部位を形成することによって、拡散を阻害する膜となる上昇流を効果的に減少させ、さらには反応容器の中心軸部の原料ガスを効果的に上昇流に混和させることができ、原料ガスの反応効率向上と副生物抑制を同時に達成することに成功した。

[0015] このように原料ガスを効果的に析出表面に接触させることにより、発生したシリコン微粉などが析出表面に再接触して析出物内に取り込まれ、また、シラン類オリゴマーも、供給された原料ガスが全体的に高温に昇温されることによって、再分解され、反応容器外に排出される副生物量を劇的に減少しうることを本発明者らは見出した。

[0016] さらに、本発明者らは検討を続け、流通抵抗増加部位の形状、大きさ、配置を適切に設定することにより、反応効率向上と副生物抑制を両立しながら、反応容器内壁の

加熱ムラを減少し、原料ガスの流通抵抗を低減し、さらに生成したシリコンの溶融落下もスムーズに行い得ることを見出し、ついに、本発明を完成するに至った。

[0017] さらにまた、反応容器の入口から出口に亘って原料ガスの反応容器壁面への接触効率も平準化できるようになったことから、加熱装置の出力配分も平準化して装置コスト低減を達成した。

[0018] すなわち、本発明に係る管型反応容器は、上下方向に延在する壁により囲まれた空間を形成した管型反応容器であり、上部にシリコン析出用原料ガス流入口と、下端に析出シリコン排出口とを備え、前記管型反応容器の原料ガスと接触する壁面に流通抵抗増加部位が形成されていることを特徴としている。このような本発明によれば、反応容器内部のきわめて広い析出表面を利用しながら原料ガスを全体的に十分に昇温できるため、副生成物を抑制しながら原料ガスの潜在的なシリコン生産能力を十分に引き出すことができ、高いシリコン生産効率と長期間の安定運転を両立することができるようになった。

[0019] 流通抵抗増加部位は、突起、凹部、または傾斜から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。このような流通抵抗増加部位を有していると、シリコン析出用反応容器を工業的に大規模な製造設備にスケールアップしてもシリコン析出用原料ガスを効率よく反応させ、かつ長期間安定してシリコンを大量に製造することが可能となる。

流通抵抗増加部位が、管型反応容器において突起を設置することによって形成され、該突起が設けられた部位において、外壁面側から反応容器壁の厚みを減少せしめたことが好ましい。また、流通抵抗増加部位が、管型反応容器に突起を設置することによって形成され、該管型反応容器を高周波加熱コイルによって加熱するようにした反応容器であり、該突起が設けられた部位において、高周波加熱コイルからの高周波エネルギーを、他の部位よりも減少させる手段を有することが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、発生した上昇流が管型反応容器内壁に設けられた流通抵抗増加部位と接触することで、流れ方向が変化するので、上昇流を効果的に減少させることができる。また、この流通抵抗増加部位によって、管型反応容器の中心軸部の原料ガスを効果的に上昇流に混和させることができる。

その結果、境膜となっていた上昇流が解消され、原料ガスと管型反応容内壁との接触効率が向上し、原料ガスを均一に加熱することが可能となる。さらに、原料ガスを効果的に析出表面に接触させることが可能となるので、シリコン微粉などが発生していても析出したシリコン表面と再接触して析出物内に取り込まれるとともに、原料ガスが全体的に高温に昇温されることによって、発生したシラン類オリゴマーも再分解され、反応容器外に排出される副生物量を劇的に減少させることができる。そして、反応効率向上と副生物抑制を同時に達成できる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明をその代表的な実施態様を示す添付図面に従って説明するが、本発明はこれらの添付図面に一概に限定されるものではない。

[0022] 図1ー図16は本発明に係る管型反応容器の態様例を示す概略図である。

[0023] 図1は、本発明の管型反応容器の基本的な態様を示す概略断面図を示す(なお、図1は該管型反応容器を縦断面視したときの図である)。

[0024] 図1中、符号1は管型反応容器、2はシリコン析出用原料ガス流入口、3は析出シリコン排出口、4は流通抵抗増加部位、5はシリコン析出用原料ガスが流通する空間を示す。図1では、シリコン析出用原料ガス流入口2と析出シリコン排出口3とを有する管型反応容器1において、原料ガスと接触する壁面に流通抵抗増加部位4が形成されている。図中、AーA'断面は長手方向に対して直角に切断したときに、流通抵抗増加部位が設けられた部位で切断した場合の形状を示し、BーB'断面は、流通抵抗増加部位が設けられていない部位で切断した場合の形状を示す。

[0025] また、図2は、本発明の管型反応容器の別態様を示す概略断面図を示す。図2中の符号は図1と同じである。

[0026] 図1では、流通抵抗増加部位として、断面三角形のリング状の突起(以下、管型反応容器内周部を周回するリング状の突起をオリフィスと呼ぶことがある)が内壁面に周回するようにして設けられたものであり、図2では断面矩形のオリフィスが内壁面に周回するようにして設けられたものである。

[0027] 流通抵抗増加部位4は、管型反応容器内壁面に1つ以上設けられていればよく、管型反応容器の大きさに応じて複数設けられてもよい。かかる流通抵抗増加部位の

設置間隔は、図1および図2に示されるように、等間隔で設けられてもよいが、特定の間隔で設置されてもよい。図1および2中、オリフィスの高さをH、裾野の幅をQ、オリフィスの設置間隔をPとする。なお、詳しくは後述する。

[0028] 管型反応容器

管型反応容器1は、上下方向に延在する壁により囲まれた空間を形成した管型反応容器であり、上部にシリコン析出用原料ガス流入口と、下端に析出シリコン排出口とを備え、前記管型反応容器の原料ガスと接触する壁面に流通抵抗増加部位が形成されていることを特徴とするものである。上部のシリコン析出用原料ガス流入口2より、シリコン析出用原料ガスを流通させ、反応容器の壁面(a)の空間5に面する加熱された表面でシリコンを析出・溶融せしめ、下端部にシリコンが自然流下により容器外に落下せしめる開口部(排出口3)を有するものであればその形状は特に制限されない。

[0029] 管型反応容器1の断面形状は特に制限されるものではない。例えば、空間5の横断面視(すなわち、B−B'断面)は、図1や図2に示されるような円状を基本的な態様とするが、三角形、正方形など多角状等の任意の形状も採用することができる。

[0030] また断面形状の別の態様として、空間5の横断面視が、図13に例示するようなスリット形状をなすものも挙げられる。スリット形状とは、反応容器1の空間5が横断面視で、図13に例示する長方形状のほか、図示はしないが、角を丸くした多角形状、楕円形状、直方体が湾曲したC字型状、菱型状、コの字型状、L字型、T字型、十字型、星型、S字状、渦巻き状などが例示できる。

[0031] さらにスリット形状の別の態様としては、図14に例示するようにスリットが周方向に連続した環状のものも挙げられる。

[0032] 本発明で提案する反応容器の大きな特長の一つは、そのスケールアップ特性である。すなわち、本発明の反応容器は、実験室規模の小さなスケールをほぼ相似的にスケールアップすることによって、驚くべきことに、工業的レベルの大規模な反応容器スケールでも実験室と同様な反応結果を得ることができる。

[0033] このような反応容器は通常、公知の成形方法で製造することが可能である。また反応容器は一体物であっても、2個以上のパーツからなり、継ぎ目で接合されたもので

あってもよい。工業的に実施する大型の反応器では、管型反応容器材料の機械的物性をできるだけ均質なものとするために、1.5mの長さを上限として、管型反応容器を構成する複数のパーツに分割し、接続することが好ましい。複数のパーツの接続は、フランジ方式でもよいが、好適には、管型反応容器自体をネジとして、ネジ接続することが望ましい。ネジ接続する場合、管型反応容器のない表面に段差をできないようにすることが望ましく、段差があると、そこにシリコンの析出が偏在し、そこから反応容器が破損することがある。

[0034] すなわち、管型反応容器の直径Dは特に制限がなく、構成材料の製作制限範囲内でシリコンの製造規模に応じて適宜選択することができる。また反応容器の長さLは反応容器本体をねじ加工して次々に接続して長くすることができる。このとき、本発明の管型反応容器の長さLと直径Dの比(L／D)は、適切な流通抵抗増加部位の設置態様にもよるが、原料ガスの十分な反応率およびシリコンの収率を得るために、1ー30、好ましくは3ー20がよい。

[0035] 管型反応容器の管の直径Dは図1ー図16に示すように、どの位置も一定の直径Dを持つこともできるし、図示はしないが、途中で直径が変化する態様とすることもできる。上記スリット形状の場合には、その幅は反応容器の長手方向(長さLの方向)に対して一定であっても、変化していてもよい。

[0036] 管型反応容器の肉厚は特に制限されるものではなく、反応容器の自重を支える程度の強度があればよく、不必要に厚くする必要はない。すなわち、肉厚は5ー100mm、好ましくは10ー50mmの範囲とすることができる。

[0037] 反応容器1のシリコン排出口3は、その周縁が水平となるように構成する態様でも問題なくシリコンを排出し得るが、周縁が傾斜するように構成する態様、周縁を波状に構成する態様も好適に採用できる。このとき、溶融シリコンを排出口3から液切れ良く落下させるため、排出口3は先端部に向かって肉厚が次第に薄くなる刃物状にすることがより好ましい態様である。

[0038] 上記管型反応容器1は、シリコンの融点以上に加熱され、その内部はクロロシラン類やシリコン溶融液に接触するため、これらの温度条件や接触物に対して十分に耐える材質により構成されることが長期間の安定したシリコンの製造を行う上で望ましい

。

[0039] このような材質としては、例えば、グラファイト、熱分解炭素、カーボン繊維強化炭素複合材料等の炭素材料、炭化ケイ素(SiC)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、および窒化ホウ素(BN)、窒化アルミニウム(AlN)等のセラミックス材料の、単独材料または複合材料が挙げられる。

[0040] これら材質のうち、反応容器の壁aの材料には等方性のグラファイトを用いることが好ましい態様である。また析出するシリコンへの汚染を減少するために、少なくともシリコン溶融液と接触する部分を熱分解炭素、Si_3N_4、SiCを被覆することがより好ましい。

[0041] 流通抵抗増加部位

流通抵抗増加部位は、管型反応容器内で、拡散を阻害する膜となる上昇流を効果的に減少させ、さらには管型反応容器の中心軸部の原料ガスを効果的に上昇流に混和させる目的で形成する。このような流通抵抗増加部位を設けることで、原料ガスの反応率向上と副生物抑制を同時に達成するが可能となる。ここで原料ガスの反応率とは、管型反応容器1の空間5に供給した原料ガスが、該空間5から排出されるまでの間に何らかの物質に転化した割合で定義される。また以下で述べるシリコンの収率とは、原料ガスが反応して何らかの物質に転化した原料ガスのうち、シリコンへ転化したものの割合と定義する。

[0042] 流通抵抗増加部位4としては、具体的には、以下に詳述する突起、凹部、または傾斜が挙げられる。

[0043] 1)突起

本発明の流通抵抗増加部位として最も好適な態様は突起である。突起とは、管型反応容器壁面から空間5に向かって突出したものを指す。

[0044] 突起の態様として最も好ましくは、図1のA－A'断面に示される管型反応容器内壁面を周回するリング状の突起(オリフィス)である。以下、オリフィスを突起の典型例としてその態様を詳細に説明する。

[0045] オリフィスの場合、突起部分を縦方向(管型反応容器の長手方向)に切断したときの断面形状は、特に制限されるものではない。図1に示されるような三角形、図2に示

される矩形(長方形)、または図示しないが同様に多角形、さらには、および突起の頂部角を曲線加工したものであってもよい。

[0046] オリフィスの断面形状は、ガスのよどみが少なく、またシリコン融液がなだらかに流下するような形状とすることがより好ましい。

角があると流れにくくなるので、このようなオリフィスのうち、図1に示すような、断面が三角形のものがより好ましい。なお、三角形状は、直角三角形状や二等辺三角形状のような規則を持った形状であってもよいし、特に規則を持たない三角形であってもよい。しかしながら、オリフィスを流通抵抗増加部位として有効に機能させ、かつオリフィス下流域でのガスのよどみやこれによる温度上昇を抑制するためには、上記流通抵抗増加部位は、ガス流の下流側が上流側よりもなだらかな傾斜で形成される三角形であることが最も好ましい。すなわち、図3に示されるように、三角形と壁面との外角は、ガス流の上流側よりも下流側が鈍角であることが望ましい。また縦断面視でみる突起と管型反応容器との接点は、直線的に交わる形状であっても特に問題はないものの、表面張力の大きいシリコン融液がより滑らかに流下するように、図3に示すような曲線形状、すなわち、JISに準拠した図面記号で示されるRをつけた形状であることがより好ましい。Rは5ー10程度であればよい。

[0047] オリフィスのガスが流通する開口部の形状は、図1や図2に示すような円形であってもよいし、図示はしないが楕円形、多角形の形状とすることもできる。

[0048] また、オリフィスのガスが流通する開口部は、図1や図2に示すように管型反応容器1のちょうど中心部に位置すること、すなわち、オリフィスの開口部の中心が、管型反応容器のガス流路の中心軸に位置することが好ましいが、図示はしないが開口部が偏心した態様とすることもできる。なお、開口部が偏心した状態では、加熱のバラツキが生じることがあり、より好ましくは開口部がガス流路の中心軸に位置することが望ましい。

[0049] このようなオリフィスによってガスの一部の流路が遮られるので、流通するガスの流速が局所的に速くなり、その結果、上昇流の発生自体が抑制されるとともに、該オリフィスの下流域での上昇流と原料ガスとの混和も効率的に行うことが可能となる。

[0050] オリフィスの管型反応容器内壁面から先端部までの突起高さHとしては、突起によ

ってガスの流路が遮られる面積が、該突起の設置された壁面を基準とする管型反応容器1の流路断面積の10〜95%、より好ましくは30〜95%、最も好ましくは50〜95%となるように設定することが望ましい。このような範囲にあれば、原料ガスの拡散を阻害する膜となる上昇流を効果的に減少させ、さらには管型反応容器中心軸部の原料ガスを効果的に上昇流に混和させることができ、原料ガスの反応効率向上と副生物抑制を同時に達成しうる。

[0051] オリフィスの裾野の幅Q(図1および図2に図示)は、突起高さHに対して、50〜600%、より好ましくは100〜400%の長さであることが望ましい。裾野の幅Qは、大きすぎると突起を設けた効果が小さくなり、また小さすぎると突起物の強度の低下が懸念される。

[0052] オリフィスの設置数は、管型反応容器の大きさ、原料ガスの流入速度・流量、および所望する反応結果に応じて適宜選択され、1個以上、好ましくは複数設置される。最も好ましくは、3〜10個の範囲で設置する態様である。

[0053] オリフィスを複数設置する場合、その設置間隔Pは、管型反応容器1の内径Dの100〜500%、より好ましくは200〜400%であることが望ましい。設置間隔Pは狭すぎると突起の効果が小さくなり、広すぎるとガスを壁面に接触させる機会が少なくなる。ここで設置間隔Pは、オリフィス断面形状が三角形や曲線などの場合には、図2に示すようにその高さHが最も高くなる位置の間隔で、そして断面形状が四角形以上の多角形で先端が平坦な場合には、図1に示すようにその平坦な部分の中央の位置で間隔Pを規定するものとする。

[0054] 次に、オリフィスの高さH、裾野の幅Q、および設置間隔Pの変化の組み合わせに関する突起の設置態様を示す。

[0055] まず基本態様としては、図1および図2に示されるように、同じ突起の高さH、同じ裾野幅Q、同じ間隔Pで設置する態様が挙げられる。

[0056] 別の態様として、図4に示されるように、裾野の幅Qだけを変化させていく態様も挙げられる。図4はガスの下流ほど裾野の幅Qを大きくしているが、その逆に、図示はしないが、図4の上下を逆転させて、ガスの下流ほど裾野の幅Qを小さくする態様も採用できる。

[0057] さらに別の態様として、図5に示されるように、突起の高さHを変化させていく態様(順次、大きくする態様)もある。また図示はしないが、図5の上下を逆転させる態様(順次、間隔を狭める態様)も採用できる。さらに別の態様として、図6に示されるように、設置間隔Pだけを変化させていく態様もある。また図示はしないが、図6の上下を逆転させる態様も採用できる。

[0058] さらに別の態様として、突起の高さH、裾野の幅Q、および設置間隔Pの変化態様を任意に組み合わせて採用することも可能である。一例として、図7に示すように、突起の高さHを次第に高くしていき、裾野の幅Qも次第に大きくしていき、さらには設置間隔Pも次第に広げていくといった態様がある。

オリフィスが設けられた部位は、加熱手段にもよるが、例えば、高周波加熱する場合、高周波が集中しやすく、このため内部温度が高くなってしまうことがある。内部温度が高くなると、そこから、管型反応容器が破損することがある。このため、オリフィスが設けられた部位の外壁面側から反応器壁の厚みを減少させることにより、過熱状態とならないようにしておくことが望ましい。

例えば、図26に示されるように、半円溝状に外壁面を削っておくことが望ましい。削った溝の深さは特に制限されるものではなく、たとえば、半円形溝再深部から、オリフェス頂点までの距離が、管型反応容器の厚さに相当するように削ってもよく、さらに溝の深さが浅くとも差し支えない。溝は半円状であってもよいが、熱は、オリフェス下面に集中して、過熱状態となることが多いので、オリフェス下面付近にあたる反応容器の壁の厚さを薄くするために、半紡錘状であってもよい。このように外壁面から反応容器壁の厚みを減少させておくと、オリフェスでの熱の集中が抑制されるので、オリフェス内部の高温化が抑制され、管型反応容器の耐久性が向上する。

[0059] 上記の突起の設置態様において最も好ましいのは、反応管径やガス供給速度に応じてシリコンの析出効率が最もよくなるように、上述の変化態様範囲内で適切に選択・調整することである。

[0060] すなわち本発明の工業的な利点は、上述のように流通抵抗増加部位の設置態様を適切に選択・調整することによって、管型反応容器1の内部でのガス昇温過程を任意に設計する手段を獲得したことにある。このことはすなわち、管型反応容器1に与

えるべき加熱エネルギーの分布も平準化させることができて装置コストを低減しうる手段を獲得しただけでなく、最も重要な結果としては、ガス昇温度や原料ガスの反応消費が連続的に変化するシリコン析出反応過程において、管型反応容器1の析出表面(壁面)の各部で最大効率を得る状態を提供し、最終的には析出表面の全域を最大効率で利用できる設計手段を獲得したことにある。

[0061] 前記したように横断面視が周方向に連続した環状のスリット形状を有する反応容器は、反応容器は外管と内管とから構成されるが、本反応容器形状において流通抵抗増加部位を設ける場合、例えば突起を例にとると、図15に示されるように内管外壁面および外管内壁面の双方に設けられる態様、図16に示されるように内管外壁面にのみ設けられる態様、および図示はしないが外管内壁面に設けられる態様、のいずれも好適に採用できる。

[0062] 突起の別の態様としては、上述したオリフィスのほかに、図8や図9のように、内壁面を周回しない突起(邪魔板ということもある)とすることもできる。このような形状でも図1に示す突起と同じ作用効果を奏する。図9の変化態様として、図示はしないが、ガスタービンのブレードのようにそれぞれの突起物を斜めに設置し、流通するシリコン析出用原料ガスのガス流全体を反応容器内で旋回させたり、あるいは右旋回や左旋回を任意に組み合わせてガスの混和度を拡大させる態様も好適に採用できる。

[0063] 上記邪魔板の態様においても、オリフィスの態様と同様に、突起の断面形状、高さH、幅Q、設置の数、および設置間隔Pを設定することができる。

[0064] 突起を構成する材質としては、前記した反応容器を構成しうる材質として例示したものを適宜選択して使用すれば、不純物等が析出したシリコンに混入を低減するために好適である。より好適には、反応容器1と同様な材質特性をもつもので構成することが望ましい。

以上のような突起の中でも本発明ではオリフィスが好ましく、その縦断面視は三角形であることが、シリコン融液の落下という点で好適であり、さらに、その開口部は、反応容器の中心軸であると、原料ガスが反応容器のどこからも均一に加熱できるので、より好適である。

[0065] 2)凹部

凹部は、内壁表面より凹んだ部分をいう。すなわち、凹部はその深さを反応容器1の肉厚より深くすることができないため、場合によっては突起よりもその1つあたりの効果が小さくなることがあるが、原料ガスが析出表面への拡散を阻害する上昇流を減少させ、反応容器の中心軸部の原料ガスを上昇流に混和させる機能は有する。

[0066] 凹部の断面形状は、上述のオリフィスや邪魔板の態様と実質的に同様のものが例示され、前記突起が突出する代わりに凹んだものである。具体例としては、図10および図11に示す。

[0067] 凹部の深さHと間口の幅Qは、突起で言うところの高さHと裾野の幅Qに対応させて考えることができるが、より効果的には、深さHと間口の幅Qの関係において、Q／Hが0．5ー5、好ましくは1ー3になるようにすることが望ましい。このとき深さHは反応容器1の肉厚より深くすることはできない。

[0068] 凹部の場合、設置間隔Pは小さいほど効果が高い。図示はしないが、凹部の設置間隔に関する態様としては、ゴルフボール表面のディンプルのように、析出表面の全域に凹部を配置させることが好ましい。

[0069] 3)傾斜

傾斜は、管型反応容器そのものの一部または全部が流通抵抗増加部位となる態様であるといえる。すなわち、傾斜としては、シリコン析出用ガス流の流れ方向を変化させることができるものであれば特に制限されるものではないが、例えば図12のような蛇行形状が挙げられる。図示はしないが、蛇行は螺旋状に行われていてもよい。

[0070] このような傾斜は管型反応容器内に連続的な曲がり部として設けられていてもよく、また、直線部と曲がり部とが組み合わされていてもよい。

[0071] 本発明では、以上のような突起、凹部、傾斜を任意に組み合わせて設けてもよい。また、その大きさ（高さ、深さ、幅、蛇行の強さ）、設置数、および設置間隔は適宜選択され、任意に組み合わせて配置されてもよい。

[0072] ［シリコンの製造方法］

本発明に係るシリコンの製造方法は、前記管型反応容器を用いて、前記シリコン析出用原料ガス流入口を介して、シラン類を含むシリコン析出用原料ガスを導入して、加熱した反応容器内でシラン類を含むシリコン析出用原料ガスから多結晶シリコンを

製造することを特徴としている。

[0073] 上記シラン類としては、公知のシリコン原料ガスとして使用される各種シラン類が挙げられる。具体的には、モノシラン、トリクロロシラン(TCS)、四塩化ケイ素(STC)、モノクロロシラン、ジクロロシランなどが挙げられる。中でもモノシランやTCSが工業的に高純度のものを大量に入手可能であるために好ましく、さらにシリコン微粉の発生が少ないTCSを主成分とすることが最も好ましい。

[0074] 上記の原料ガスは希釈して使用することもでき、この希釈ガスは、シリコンの製造に悪影響を与えないガスが好適である。特に未反応の原料ガスを循環して使用する場合には、該希釈ガスは水素を主成分とすることが好ましい。

[0075] 原料ガスを希釈する程度は、原料ガスが1～30モル%、好ましくは3～20モル%の割合にすることが好ましい。この希釈ガスを使用する場合は、予め原料ガスを希釈して、上記原料ガス供給管から供給してもよいし、原料ガスとは別に希釈ガスの供給管を設けて反応容器に供給することもできる。

[0076] 本発明のシリコン製造用反応装置において、原料ガスを反応させる圧力は、工業的な生産が可能であり、安定した生産を確保できる範囲であれば、特に制限されるものでなく、常圧から3MPaG、好ましくは常圧～1MPaGである。

[0077] 本発明のシリコン製造用反応装置において、各種ガスの滞在時間は、一定容量の反応容器に対して、反応時の温度、圧力等の条件によって適宜調整してやればよいが、平均的な滞在時間は0．001～60秒、好ましくは0．01～10秒、更に好ましくは0．05～1秒である。この範囲に設定することにより、流通抵抗増加部位の効果を高めながら、十分に経済的な原料ガスの反応率を得ることが可能となる。

[0078] 本発明におけるシリコンの製造条件は、上記管型反応容器を使用するものであれば特に制限されないが、好ましくない副生物を抑制するために、前記製造装置にシラン類原料ガスを供給し、該シラン類の反応率が25%以上、好ましくは、30%以上となるように、管型反応容器のサイズ、および流通抵抗増加部位の態様等の反応容器構造、および、シラン類と水素との供給比率、ガス供給量、析出表面温度、操作圧力等の反応操作条件を決定することが好ましい。

[0079] 以下、本発明で使用されるシリコン製造用反応装置および操作方法を、図17を例

に説明する。図17は前記本発明に係る管型反応容器を使用したシリコン製造用反応装置の概略断面図を示す。シリコン製造用反応装置は、反応容器21を構成する上下方向に延在する壁aにより囲まれた空間24にシリコン析出用原料ガスAを流通させ、壁aの空間24に面する加熱された表面でシリコンを析出・溶融せしめ、下端の開口部(析出シリコン排出口)22よりこれを落下せしめる構造を有する。

[0080] 図17に示されるシリコン製造用反応装置の反応容器外壁には、加熱手段23が反応容器の外壁を巻回するように配設されている。

[0081] 本発明のシリコン製造用反応装置において、加熱手段23は、壁aの空間24に面する表面をシリコンの融点以上に加熱することができるものであれば、公知の手段が特に制限なく採用される。ここで、シリコンの融点は1410～1430℃の範囲にあると考えられている。具体的な加熱手段は、外部からのエネルギーにより壁aの空間24に面する表面を加熱する手段が挙げられ、より具体的には、高周波加熱コイルなどを用いた高周波による加熱方法、電熱線を用いる加熱手段、赤外線を用いる加熱手段等が挙げられる。これらのうち、本発明においては、少ないエネルギーで効率よく反応容器を加熱することができる高周波加熱装置を用いることが最も好ましいが、方式の異なる複数の加熱手段を組み合わせて使用してもよい。

[0082] 加熱手段23の制御方法としては、シリコン析出反応部Iの全てを同一の温度制御手段によって制御しても良いし、あるいは加熱手段23を上部、下部の二段、またはそれ以上の複数段に分けて、各段の温度制御を行うこともできる。

また、流通抵抗増加部位として突起、特にオリフェスが設けられた場合、突起と突起の間を1ゾーンとし、加熱手段を少なくとも1ゾーンごとに分割して配置し、該突起間で反応ガスが奪う熱量に応じて最適な熱エネルギーを供給するように制御することが好ましい。

さらに、流通抵抗増加部位として突起、特にオリフェスが設けられた場合、加熱すると、突起が設けられた部位に熱が集中して2000℃以上となってしまうことがある。このような過熱状態におかれると、管型反応容器が破損して、反応容器の部材の一部が溶出して析出シリコン中に多量に混入するなどの問題点がある。

そこで、このような突起での過熱を防止するため、前記のように、突起が設けられた

部位において外壁面側から反応容器壁の厚みを減少させた管型反応容器を使用してもよい。

また、他の態様として、高周波(すなわち電磁波)による加熱方法を用いて加熱する場合には、上記突起が設けられた部位における発熱量が他の部位より小さくなるように加熱手段を設ける態様が採用される。例えば、突起が設けられた部位の外壁面における加熱コイルの間隔を、他のところ(すなわち、突起が設けられていないところ)に比べて広げたり、突起が設けられた部位を避けるように加熱コイルを設置したりする態様が挙げられる。

また、高周波を遮蔽するシールドを、突起が設けられた部位の外壁面に設け、高周波を伝わりにくくさせてもよい。具体的には、高周波を遮蔽する方法として、銅板を挟み込めば、その部分への高周波エネルギー量を減少できるので、突起部位での過熱を抑制することができる。前述の反応容器壁の厚みを減少させる態様と、高周波による加熱を行う加熱コイルからの高周波エネルギー量を減少させる態様は、単独あるいは組み合わせて実施することができる。

[0083] また、本発明のシリコン製造用反応装置において、高周波を加熱手段に用いる場合には、加熱のエネルギー効率を向上させるために、壁aと加熱手段23との間に断熱材を挿入することが望ましく、また電熱線や赤外線による加熱手段を用いる場合には、加熱手段23のさらに外周部に断熱材を設置することが望ましい。

[0084] 図17において、原料ガス供給管25より前記した原料ガスが供給される。原料ガス供給管25は、反応容器21からの伝導伝熱、あるいは輻射伝熱によって該供給管が熱せられ、前述した各種シラン類が分解するのを防ぐため、該供給管を冷却する冷却手段27を備えることが好ましい。

[0085] すなわち冷却手段27は、原料ガス供給管25の内壁面温度が供給する原料ガスが自己分解しない程度の温度、すなわちおおよそ500℃以下とすることが好ましい。このとき、供給する原料ガスの温度が100〜500℃、好ましくは200〜400℃になるように原料ガスの予熱、および冷却手段27の態様を選択することが、反応部Iの入口付近での熱負荷を低減するためにより好ましい。

[0086] 冷却手段27の具体的な態様としては、図17に示すように、原料供給管25の周囲

に冷媒をD1からD2に流通させるジャケットを設置する方法が簡便であり、好適である。冷媒としては、水、熱媒油のほか、水蒸気やその他の気体等を好適に使用できる。ジャケット方式のほかには、図示されてはいないが、原料ガス供給管25を多重環ノズルとし、希釈ガスを冷却媒して使用することも可能である。また原料ガス供給管25の周囲に放熱板を設ける方法でもよい。

[0087] 原料ガス供給管25の材質としては、後述する上下方向に延在する壁aと同様の材質の他、鉄およびステンレス鋼等も使用することができる。

[0088] 原料ガス供給管25から供給されたシリコン析出用原料ガスは、反応容器21の反応部Iにおいてシリコンを析出させる。このとき、反応部Iにおける壁aの内表面をシリコンの融点以上の温度に設定して、シリコン融液を連続的に落下させる方法こともできるし、あるいは該表面をシリコンが析出可能な温度でシリコンの融点未満に設定し、一度固体状のシリコンを析出させた後、該表面をシリコンの融点以上に上昇させて、析出したシリコンの一部または全部を溶融落下させる方法等を用いることができる。一度固体上のシリコンを析出させる方法を採用する場合でも、部分的にシリコンが溶融する温度を超えていても特に差し支えない。

[0089] シリコンは、通常600℃以上の表面に析出するが、シリコンの析出効率を向上させるためには、好ましくは、1100℃以上、さらに好ましくは1250℃以上、最も好ましくは1300℃以上である。また、シリコン析出温度の上限は、反応容器21の耐久性を考慮し、好ましくは1700℃以下、より好ましくは1600℃以下に制限することが望ましい。

本発明に係る管型反応容器を使用すれば、流通抵抗増加部位によって、ガス流が乱されているので、平均ガス温度を均一に高めることができる。

原料ガスの高い反応率、析出シリコンの高収率、および好ましくない副生物の低減を達成するためには、管型反応容器から排出されるガスの単位ガス量当りの平均温度は700℃以上、好ましくは、800から1500℃、より好ましくは900ー1400℃の範囲とすることが望ましい。前述した本発明に係る管型反応容器の構造、およびシリコン製造条件を採用することにより、前記ガス温度が達成され、効率よくシリコンを製造することが可能となる。なお、突起などの流通抵抗増加部位が設けられていないと均

一に加熱できず、加熱されずにそのまま通過してしまうが原料が増えるので、平均ガス温度は600℃程度と低くなってしまう。

[0090] 一度固体で析出したシリコンを溶融させて落下回収する方法としては、加熱手段23の出力を増加させる方法、および／または、ガス供給量を低減させて結果的に壁面温度を上昇させる方法を単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。

[0091] 反応容器21の壁aは、下端部を含む少なくとも一部分の表面をシリコンの融点以上に加熱しうることが重要である。上記壁aの空間24に面する表面において、シリコンの融点以上に加熱しうる範囲は、下端部が含まれれば特に制限されるものではないが、十分なシリコン生産量を得るために、全長に対して下端部から20％以上、好ましくは、30％以上の範囲であることが好ましい。また除去しにくいシリコンの析出物を少なくして長期間に亘って安定的な運転を行うためには、全長に対して下端部から90％以下、好ましくは、80％以下の範囲にすることが好ましい。ここで示した範囲は、本発明においては図17のように原料ガス吹き出し口26の位置が加熱手段23の最上部の位置よりも上方にある場合には、加熱手段23の最上部の位置から規定される反応部Iの長さとする。

[0092] 本発明において、図17に示す通り、原料ガス吹き出し口26の位置を、反応部Iの最上部よりも上方に設けた場合には、原料供給管25によって奪われる熱が少なくなって、加熱手段23のエネルギー効率を向上させることができる。しかしながら、この場合、反応部Iの熱が壁aの上方に伝導するため、反応部Iよりもさらに上部にシリコンが析出することがある。このような状態で析出反応を長期間継続すると、シリコンのスケーリングが成長し、最終的には閉塞状況に至ることがある。

[0093] この状況を回避するためには、図18のように、反応部を2つに分け、通常的にシリコンを析出させるべき主（析出）反応部IA、および該主反応部IAの加熱手段23Aと、これらよりさらに上部に伝熱によるシリコンの析出を前提とした補助反応部IBおよび該補助反応部の加熱手段23Bを設置することがより好ましい。

[0094] すなわち図18において、加熱手段23Aと加熱手段23Bは別々の出力制御行うことができるようにしておき、通常は主反応部IAの加熱手段23Aを主として用いながら反応管21を加熱する。一方、補助析出部IBの加熱手段23Bは、通常、出力をゼロまた

は小さくしておく。このとき、補助反応部IBの壁面も、加熱手段23Aからの伝導伝熱によって温度上昇し、部分的にシリコン析出温度以上となってシリコンが少量析出することがある。このため、加熱手段23Bをときおり出力アップし、補助反応部IBに析出したシリコンを溶融落下させる。このような手段によって長期間安定的にシリコンのスケーリングを防止することができる。

[0095] 上述のように、主反応部IAと補助反応部IB設定する場合、それぞれの反応部において流通抵抗増加部位24A、24Bを設置することがより望ましい態様となる。すなわち補助反応部IBに設置する流通抵抗増加部位42Bは、この部分での原料ガスと反応壁面の接触効率を増大させ、加熱手段23Aからの伝導伝熱が際限なく反応管上部に伝わることを防止し、シリコン析出部分を補助反応部IB内に閉じ込めることを可能にする。この結果、上部に損失していた熱エネルギーも最大限回収し、シリコンスケーリングの成長もいっそう効果的に抑制しうる。

[0096] 図18の加熱手段23Bによるシリコンスケールの除去する方法のほかに、塩化水素などのエッチング性ガスを間欠的に供給して、スケール付着物を反応除去する方法も採用することができ、またこれらを組み合わせた方法を採用することも可能である。

[0097] 図19は原料ガス吹き出し口26の位置が、加熱手段23の上端部と同じ位置、または下方にある場合の態様である。

[0098] 図19のような構造の反応容器によるシリコン製造方法では、後述するように上下方向に延在する壁aと原料ガス供給管25の空間にシリコン析出用原料ガスがまわりこんでのシリコンの析出・成長が起こるのを防止するため、該低温領域にシールガスを供給(シールガスC、シールガス供給管28)することが好ましい。このシールガスは、シリコンの製造に悪影響を与えないガスが好適であり、具体的にはアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスのほか、水素や窒素が好適である。

[0099] 更に、シールガスの効果を高めるために、シリコンをエッチングしうるガス、例えば塩化水素などをシールガスに適宜混合することもより好ましい態様である。

[0100] 図20は、本発明で使用されるシリコン製造用反応装置の管型反応容器が、二重の環状形状である場合の反応装置の概略断面図を示す。反応容器を構成する外管21aの内壁aと内管21a’の外壁a’により囲まれた空間24に原料ガスを流通させ、空間2

4に面する加熱された表面でシリコンの析出・溶融せしめ、下端の開口部22よりこれを落下せしめる構造を有している。外管外部には高周波等の加熱手段23Aが配置されている。

[0101] 図20に示される環状形態の反応容器では、内側に配置された壁a'の空間24に面する表面を十分に加熱するために、内管の内側に補助的加熱手段23Cを設けることも可能である(なお、加熱手段23Cは必ずしも設けられていなくともよい)。加熱手段23Cは加熱手段23Aと同様に高周波等を利用するものであってもよく、また、電熱線や赤外線を用いる加熱手段であってもよい。

[0102] また、内側の壁a'を効果的に加熱するその他の加熱方法として、外側の壁aを肉厚10mm程度の薄肉のカーボン材料を用い、また内側の壁a'には20mm以上の厚肉のカーボンを用いる態様とすることができる。このような態様にすることにより、外側に配置された高周波等の加熱手段23Aのみで、外側の壁aと内側の壁a'の空間に面する両表面を同時に効果的に加熱することができる。また外側の壁aとして、カーボン繊維強化炭素複合材料を用いることはより好適な態様である。

さらに、本発明では、複数本の管型反応容器を並設し、且つ、高周波等を利用する加熱手段は前記複数本の反応容器によって形成される反応容器群部の外周に、各反応管と間隙をあけて巻回して設けられてもよい。具体的には、図27に示すように、反応容器112を水平方向へ一列に配置して、この一列に並ぶ反応容器群部112a(一点鎖線内)の外周に沿って高周波加熱コイル113を巻回している。複数の管型反応容器を、その全体を囲うように巻回した一つの高周波加熱コイルで加熱することにすると、装置サイズがコンパクトなシリコン製造装置を提供することができる。高周波加熱手段の内周に沿った位置に複数本の反応容器が水平方向に並設されていれば、並設される仕方は、図27のような直線状に限られず、二列状、環状など特に限定されないが、高周波加熱手段からの高周波によって効率的に加熱を行うためには、各反応容器の管壁の少なくとも一部を高周波加熱手段内周面と近接させることが好ましい。

[0103] 本発明で使用されるシリコン製造用反応装置では、上記反応容器以外の構造は、公知の構造、例えば、特開2002−29726号公報などに記載された構造が特に制限

無く採用される。

[0104] 具体的には、図21に示すように反応容器21は、排ガスGの排ガス排出管29を接続した密閉容器30中に設けられ、外気と遮断することにより、純度の高いシリコンを得ることができ、さらに排ガスを効率よく回収することができる。また、上記密閉容器30は、下部に冷却室を設けてもよい。この冷却室には、反応容器21から落下したシリコン35を回収する室が形成される。また、密閉容器30には上記排ガス排出管29の他、冷却媒体をF_1からF_2、F_3からF_4に流通させる冷却ジャケット33、該ジャケットにより冷却される冷却空間34を設けてもよい。さらに、下部の冷却室には得られたシリコン35を冷却する冷却ガスHを供給する冷却ガス供給管32を設けることもできる。また、冷却空間34中に仕切り板36を設け、生成したシリコン35を取出口37から取り出す態様にすることもできる。仕切り板36はシリコンを取り出す際の安全性を向上させるため、複数段設置することが好ましい。

[実施例]

以下、本発明を詳細に説明するために実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0105] [実施例1]

以下、図22の概略図に従って説明する。

[0106] 管型反応容器41は汎用的な等方性グラファイト製で、内径150mm、反応部の長さIが600mm、肉厚が15mmの円筒状でかつ長手方向に直胴状のものを使用した。

[0107] 加熱手段43は高周波加熱法を用いた。反応部Iの加熱手段43としての高周波加熱コイルは、管型反応容器41の反応部Iおよび反応部Iよりさらに上部および下部に100mmずつ長く設置した。高周波加熱装置の周波数は8kHzとした。また反応容器41の下端から30mm上部の位置から加熱手段43の上部位置まで、厚み50mmのカーボン繊維性断熱材を、該反応容器41と加熱手段43の間に設置した。

[0108] 管型反応容器41の内部に設置された流通抵抗増加部位は、反応容器内壁面を周回するリング状突起(オリフィス)であって、断面が三角形状であり、材質は反応容器と同じ物を用いた。このとき突起の高さHは60mm、突起の裾野の幅Qは30mmであり、突起の設置間隔Pは125mmとし、反応容器41の内壁面に3カ所配置した。

[0109] 原料ガス供給管45は水冷ジャケット式の冷却機構を備えたものを使用した。原料ガス流入口46は内径40mmの円状であり、原料ガス流入口46の位置は加熱手段43の上端より100mm下の位置まで挿入し、結果として原料供給管45の流入口46から反応容器41の下端部の析出シリコン排出口42までの距離が反応部の長さIに等しくなるようにした。

[0110] 原料ガス供給管45の冷却手段47に通水し、シールガス供給管48から水素を5Nm^3／H流通させ、加熱手段43によって反応容器41の内壁面を1300～1400℃に加熱・維持しながら、原料ガス供給管45からトリクロロシラン35kg／Hと水素100Nm^3／Hの混合ガスを供給した。反応圧力は約50kPaGであった。

[0111] 反応排ガスをガスクロマトグラフィーによって組成分析したところ、トリクロロシランの反応率は約43％であり、シリコンの析出速度は約1．5kg／Hであった。上記の析出反応を2時間継続した後、トリクロロシランの供給を停止し、さらに水素供給量を半分に減少させ、加熱出力を20％上昇させたところ、約15分間の間に析出したシリコンが溶融落下した。反応容器の下部容器に回収されたシリコンは約3kgであった。またシリコン微粉とシラン類オリゴマーの合計生成量は回収したシリコン量に対し0．5％未満であり、きわめて少量であった。

[0112] ［実施例2］

以下、図23に示す概略図に従って説明する。

[0113] 管型反応容器51は、外管51(a)とそれより内径の小さい内管51(a')とからなる環状の横断面視を有する反応容器を使用した。外管51(a)は等方性グラファイト製で、内径250mm、肉厚5mmの円筒状であり、内管51(a')は汎用の等方性グラファイト製で内径200m、肉厚15mmの円筒状のものを使用した。反応部の長さIは1mの直胴状であり、下部に開口部52を有するものを使用した。

[0114] また、外管51(a)と内管51(a')との間の空間54に面する表面で原料ガスが接触可能な部分を、シリコンの融点以上に加熱しうるように、加熱手段53としての周波数1kHzの高周波を発生する加熱コイルを反応容器外管51(a)の上部から0．15mの位置から下端よりさらに下に0．1mの位置まで該外管の51(a)を取り囲む形で設置した。また反応容器の外管51(a)の最上部から下端より0．03mの位置まで反応容器の

外管51(a)と該加熱コイルの間、および反応容器内管51(a')を閉塞させている上部部蓋のさらに上部に、厚み50mmのカーボン繊維性断熱材を設置した。

[0115] 流通抵抗増加部位58は反応容器の内管51(a')の外周壁面のみに設置した。流通抵抗増加部位58は、等方性カーボン製で、反応容器の内管51(a')の外壁面を周回するリング状突起物とした。このとき、該突起は、縦方向の断面が三角形であり、設置された反応容器内管51(a')の壁面からの高さHが12mm、突起の裾野の幅Qは20mmとした。また突起の設置間隔Pは250mmとし、4カ所に設置した。

[0116] 原料ガス供給管55は、ステンレス製で、冷却手段57として通液可能なジャケット構造を有し、かつ反応容器の外管51(a)の上部をすべて覆いかぶせるように配置された。

[0117] 反応容器の内管51(a')の上部は反応容器と同様の材質の蓋で閉塞させた。このため原料ガス流入口56は外管51(a)と内管51(a')の最上部の隙間部に一致している。

[0118] 原料ガス供給管55を通水によって冷却し、高周波加熱手段53により反応容器の外管51(a)および内管51(a')の温度が1300-1400℃になるように加熱した。

[0119] 原料ガス供給管55からトリクロロシラン175kg/Hと水素500Nm^3/Hの混合ガスを供給した。反応圧力は約50kPaGであった。その結果、反応排ガスをガスクロマトグラフィーによって組成分析したところ、シリコンの析出速度は9.5kg/Hであり、トリクロロシランの反応率は約55%であった。

[0120] 上記の析出反応を2時間継続した後、トリクロロシランの供給を停止し、さらに水素供給量を半分に減少させ、加熱出力を20%上昇させたところ、約15分間の間に析出したシリコンが溶融落下した。反応容器の下部容器に回収されたシリコンは約19kgであった。またシリコン微粉とシラン類オリゴマーの合計生成量は回収したシリコン量に対し0.5%未満であり、きわめて少量であった。

[0121] [実施例3]

以下、図24の概略図に従って説明する。

[0122] 管型反応容器41は汎用的な等方性グラファイト製で、内径210mm、肉厚が25mm、および全長が4000mmの円筒状ものを用いた。反応容器41の下端部から2800

mmの高さまでを主反応部IA、また該主反応部IAのさらに上部に長さ560mmの補助反応部IBを設けた。加熱手段は高周波加熱法を用いた。このとき、主反応部IAの加熱手段としての高周波加熱コイル43Aは、主反応部IAの上端部から反応容器41の下端部よりさらに下方に50mmの位置まで設置し、補助反応部IBの加熱手段としての高周波加熱コイル43Bは、該補助反応部IBと同じ高さに同じ長さだけ設置した。高周波加熱装置の周波数は5kHzであり、加熱コイル43Aと43Bはそれぞれ独立して出力を調整しうる装置を用いた。また反応容器41の下端から30mm上部の位置から反応容器41の上端部位置まで、厚み50mmのカーボン繊維性断熱材を、該反応容器41と加熱手段43Aおよび43Bの間に設置した。

[0123] 管型反応容器41の内部に設置された流通抵抗増加部位49Aおよび49Bは、該反応容器内壁面を周回するリング状突起(オリフィス)であって、断面が三角形状であり、材質は反応容器と同じものを用いた。このとき突起の高さHは70mm、突起の裾野の幅Qは80mmであり、突起の設置間隔Pは580mmで、補助反応部IBの上端部の位置から開始して反応容器41内の主反応部IBの下端まで、49A(主反応部)および49B(補助反応部)として合計6ヶ所等間隔に設置した。

[0124] 原料ガス供給管45は内径が150mmのステンレス製で、ジャケット式の冷却手段47に250℃の熱媒油を流通させた。また加熱手段43Bの出力を0にしながら、加熱手段43Aの出力を上昇させ、反応部IAの反応空間44に面する表面温度を1450〜1500℃に調整した。

[0125] 原料ガス供給管45から、トリクロロシラン600kg/Hと水素1000Nm^3/Hの混合ガスを、反応容器41に供給して反応を開始したところ、シリコンの溶融液が連続的に落下し始めた。反応圧力は約50kPaGであった。

[0126] 上記の条件で2時間反応を行うごとにトリクロロシランのみ供給を停止し、補助反応部IBの内表面温度が約1500℃になるように加熱手段43Bの出力を上昇させた。該操作を15分実施した後は再び加熱手段43Bの出力を0にして、トリクロロシランの供給も開始した。このサイクルを6日間、全運転時間として144時間継続したが、反応容器41内でのシリコンの閉塞等によるトラブルはなかった。

[0127] 上記トリクロロシランを供給している間の析出反応中に反応排ガスをガスクロマトグラ

フィーによって組成分析したところ、トリクロロシランの反応率は約52％であり、シリコン析出速度は約19．5kg／Hであった。すなわち、全144時間の反応の結果、シリコンの収量は約2500kgであった。またシリコン微粉とシラン類オリゴマーの合計生成量は回収したシリコン量に対し0．5％未満であり、きわめて少量であった。

[0128] ［実施例4］

リング状突起（オリフィス）の外周部を図26のようにした以外は実施例3と同様にして、シリコン析出反応を行った。

図26は、リング状突起部の周辺を拡大断面視した図である。図に示すように、リング状突起（オリフィス）の外周部を半径30mmの半円溝状に削り取り、また高周波加熱コイルは突起部を避けて設置した。この実施態様を実施例3で使用される管型反応容器の全てのリング状突起部に適用し、その他の装置、反応条件は実施例3と同様にした。

その結果、リング状突起部の表面温度は、1500℃以下に抑制され、管型反応容器材料である、等方性カーボンの劣化はほとんど観察されず、また生成したシリコン製品中のカーボン濃度も低減した。

［比較例1］

図25に示す反応容器41の内壁面に流通抵抗増加部位49を設置しない反応容器を用いるほかは、実施例1と同様な反応装置（図22参照、符号も同じ）を用い、同様な反応条件においてシリコン析出反応を行った。その結果、トリクロロシランの反応率は22％であり、シリコンの回収量は約1．6kgであった。また反応中、またシリコン微粉とシラン類オリゴマーの合計生成量は回収したシリコン量に対し3％以上であった。

図面の簡単な説明

[0129] [図1]本発明に係る管型反応容器について代表的な態様を示す概略断面図である。

[図2]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図3]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図4]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図で

ある。

[図5]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図6]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図7]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図8]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図9]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図10]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図11]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図12]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図13]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図14]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図15]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図16]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

[図17]本発明におけるシリコン製造装置を示す概略断面図である。

[図18]本発明におけるシリコン製造装置を示す概略断面図である。

[図19]本発明におけるシリコン製造装置を示す概略断面図である。

[図20]本発明におけるシリコン製造装置を示す概略断面図である。

[図21]本発明におけるシリコン製造装置を示す概略断面図である。

[図22]実施例1で使用されるシリコン製造装置の概略断面図である。

[図23]実施例2で使用されるシリコン製造装置の概略断面図である。

[図24]実施例3で使用されるシリコン製造装置の概略断面図である。

[図25]比較例1で使用されるシリコン製造装置の概略断面図である。

[図26]本発明に係る管型反応容器について突起部分の別態様を示す概略断面図である。

[図27]本発明に係る管型反応容器について他の代表的な態様を示す概略断面図である。

符号の説明

[0130] 1･･･管型反応容器

2･･･シリコン析出用原料ガス流入口

3･･･析出シリコン排出口

4･･･流通抵抗増加部位

5･･･空間

21･･反応容器

21a'･･内管

21a ･･外管

22･･下端開口部(析出シリコン排出口)

23、23A、23B、23C･･加熱手段

24･･空間

24A、24B･･流通抵抗増加部位

a･･･壁

I、IA、IB･･･反応部

25･･原料ガス供給管

26･･原料ガス吹き出し口

27･･冷却手段

28・・シールガス供給管

29・・排ガス排出管

30・・密閉容器

31・・シールガス供給管

32・・冷却ガス供給管

33・・冷却ジャケット

34・・冷却空間

35・・シリコン

36・・仕切り板

37・・取出口

41・・・管型反応容器

42・・・析出シリコン排出口

43・・・加熱手段

45・・・原料ガス供給管

46・・・原料ガス流入口

47・・・冷却手段

48・・・シールガス供給管

49・・・流通抵抗増加部位

51・・・環状反応容器

51(a)・・・外管

51(a')・・・内管

52・・・析出シリコン排出口

53・・・加熱手段

55・・・原料ガス供給管

56・・・原料ガス流入口

57・・・冷却手段

58・・・流通抵抗増加部位

112・・・反応容器

112a・・・容器群部112a（一点鎖線内）

113・・・高周波加熱コイル

請求の範囲

[1] 上下方向に延在する壁により囲まれた空間を形成した管型反応容器であり、上部にシリコン析出用原料ガス流入口と、下端に析出シリコン排出口とを備え、前記管型反応容器の原料ガスと接触する壁面に流通抵抗増加部位が形成されていることを特徴とする管型反応容器。

[2] 流通抵抗増加部位が、突起、凹部、または傾斜から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の管型反応容器。

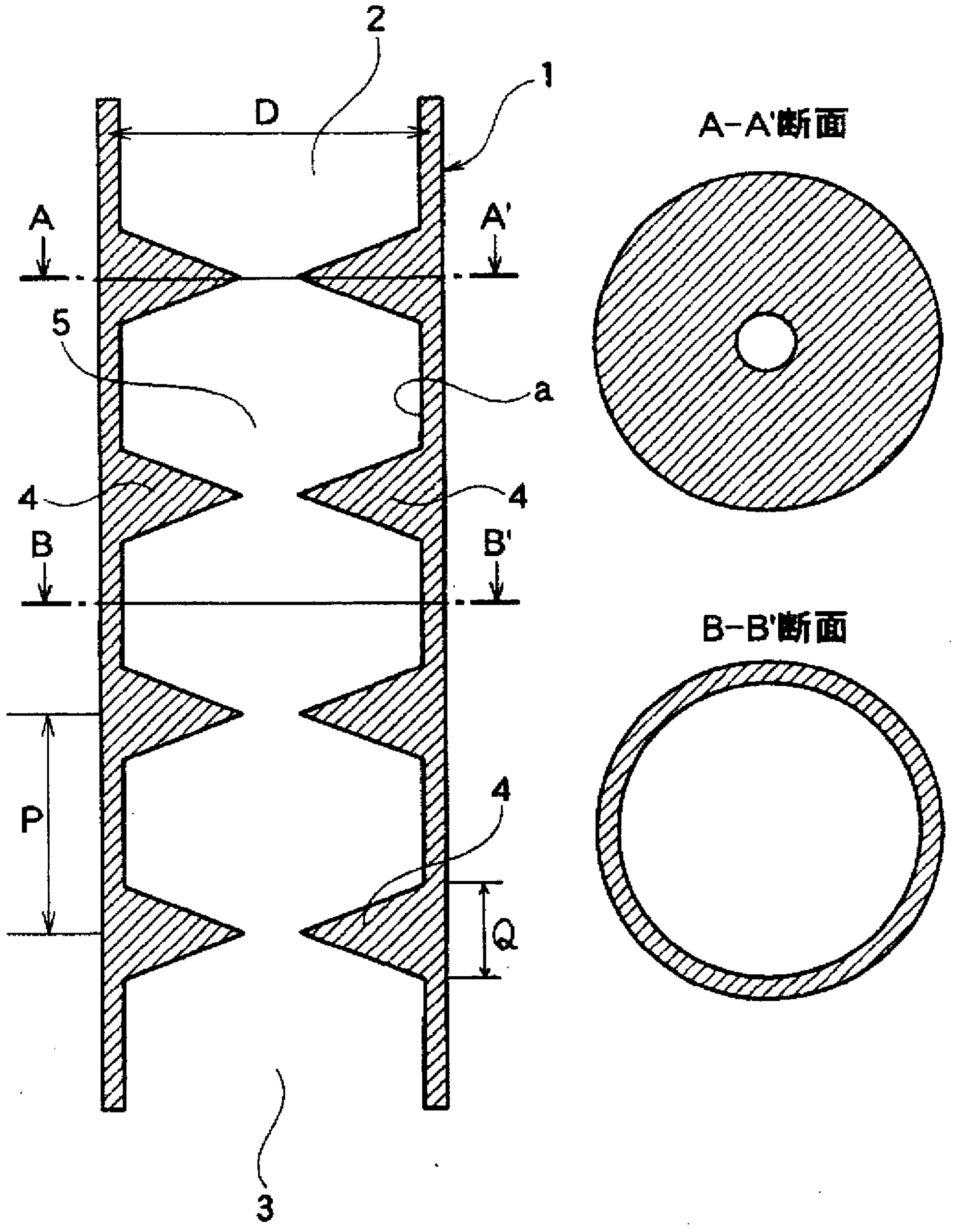
[3] 流通抵抗増加部位が、管型反応容器において突起を設置することによって形成され、該突起が設けられた部位において、外壁面側から反応容器壁の厚みを減少せしめたことを特徴とする請求項1に記載の管型反応容器。

[4] 流通抵抗増加部位が、管型反応容器に突起を設置することによって形成され、該管型反応容器を高周波加熱コイルによって加熱するようにした反応容器であり、該突起が設けられた部位において、高周波加熱コイルからの高周波エネルギーを、他の部位よりも減少させる手段を有することを特徴とする請求項1に記載の管型反応容器。

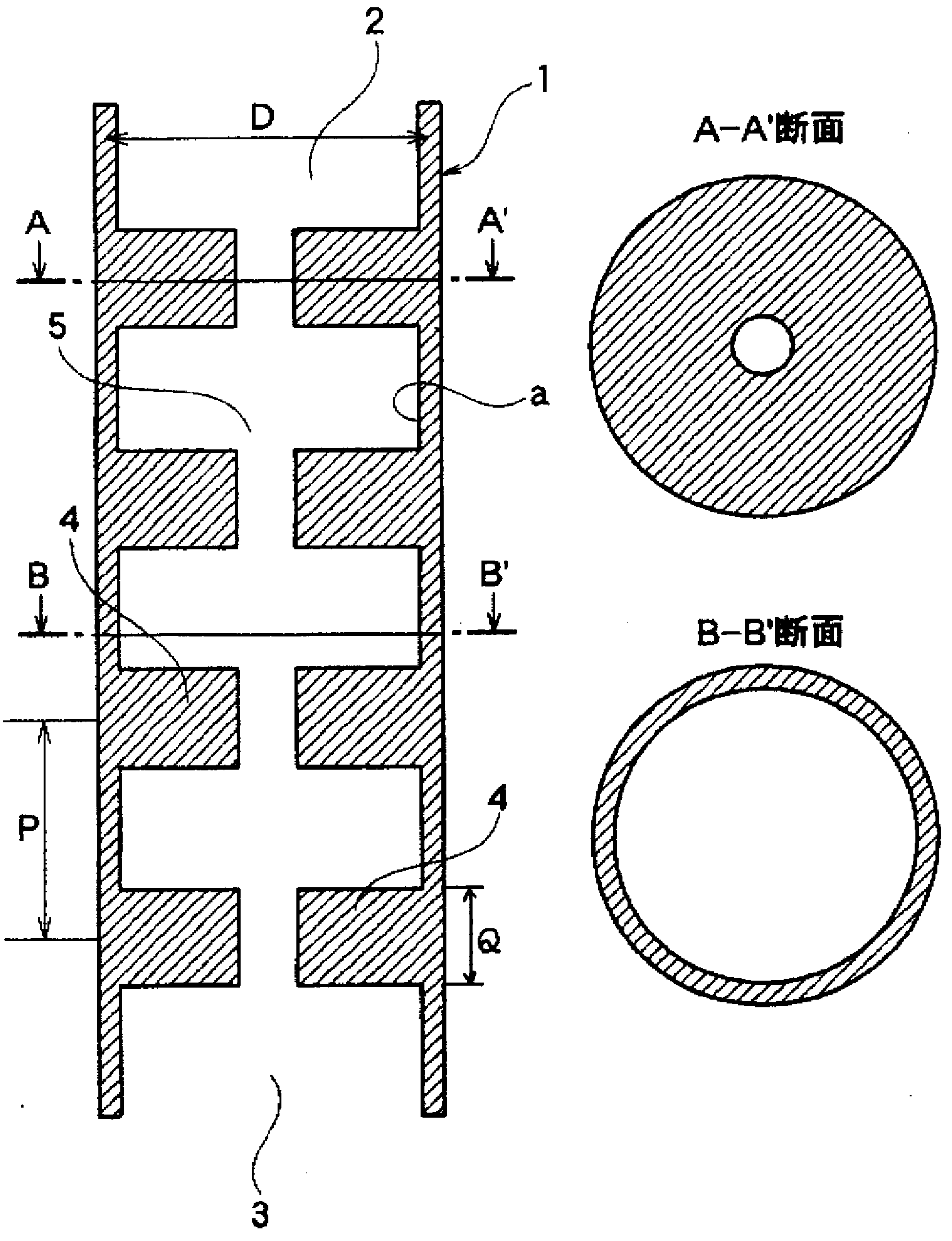
[5] 上下方向に延在する壁により囲まれた空間を形成した管型反応容器であり、上部にシリコン析出用原料ガス流入口と、下端に析出シリコン排出口とを備え、前記管型反応容器の原料ガスと接触する壁面に流通抵抗増加部位が形成されている管型反応容器を用いて、前記シリコン析出用原料ガス流入口を介して、クロロシラン類を含むシリコン析出用原料ガスを導入して、加熱した反応容器内でクロロシラン類を含むシリコン析出用原料ガスから多結晶シリコンを製造することを特徴とするシリコンの製造方法。

[6] 流通抵抗増加部位として突起、凹部、または傾斜から選ばれる少なくとも1種を有するものであることを特徴とする請求項5に記載のシリコンの製造方法。

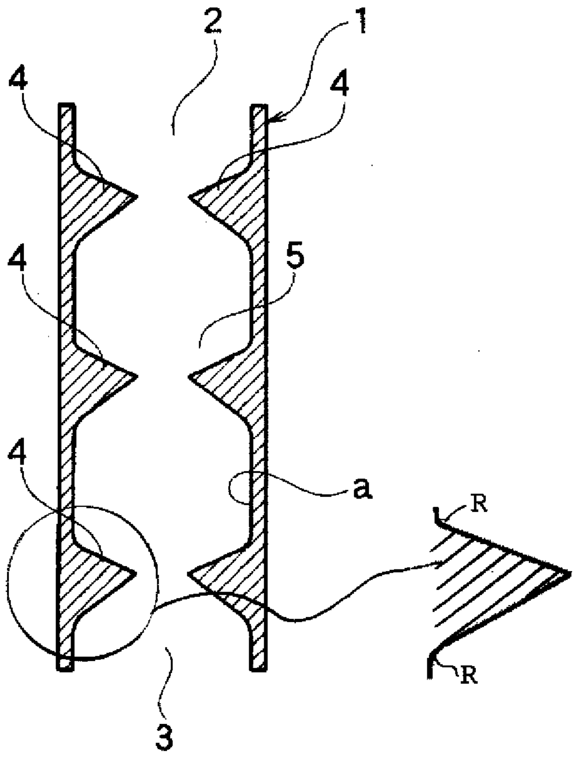
[図1]



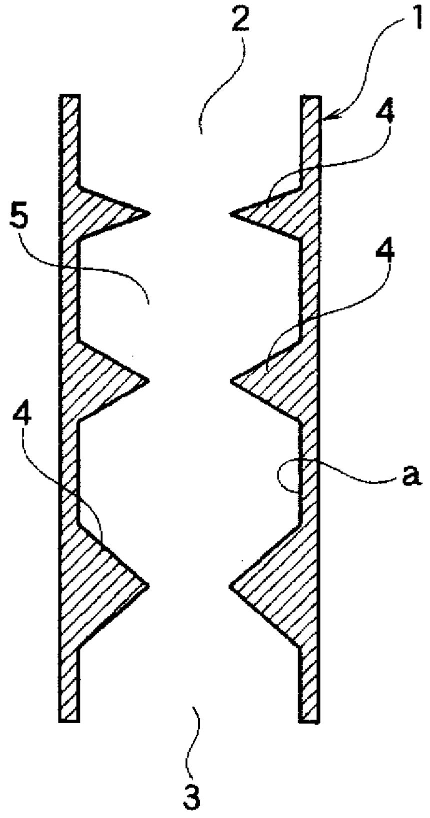
[図2]



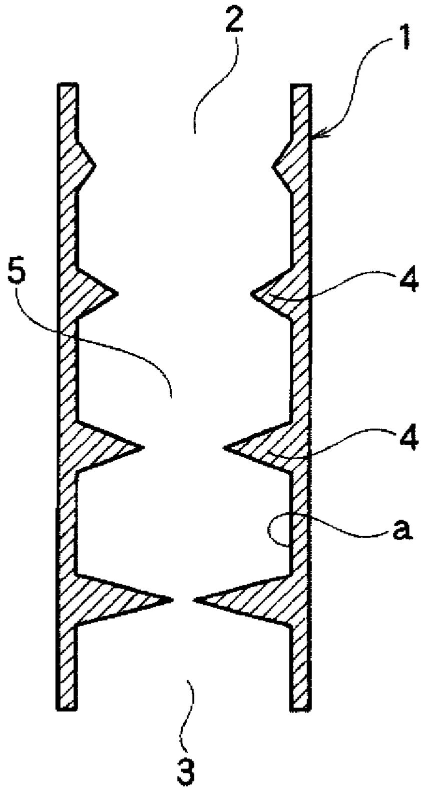
[図3]



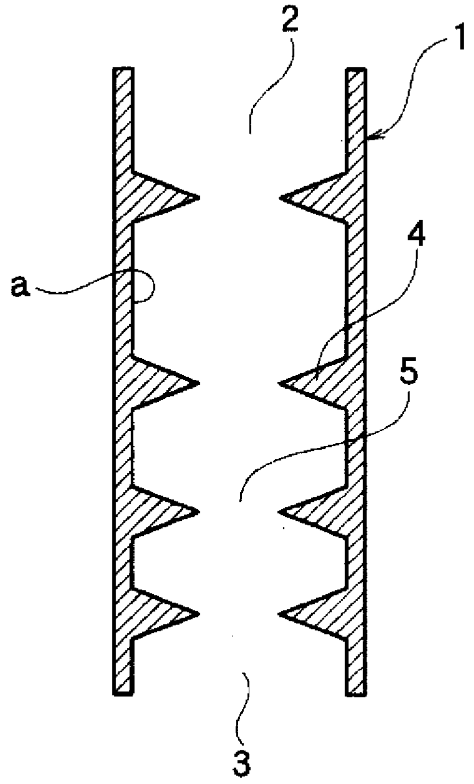
[図4]



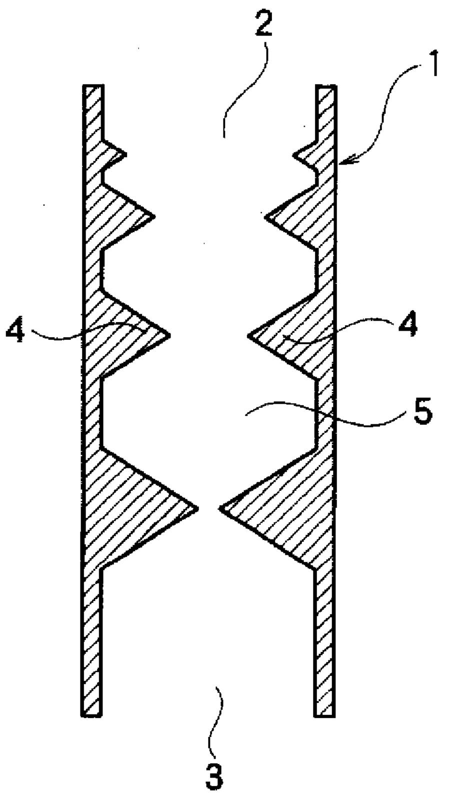
[図5]



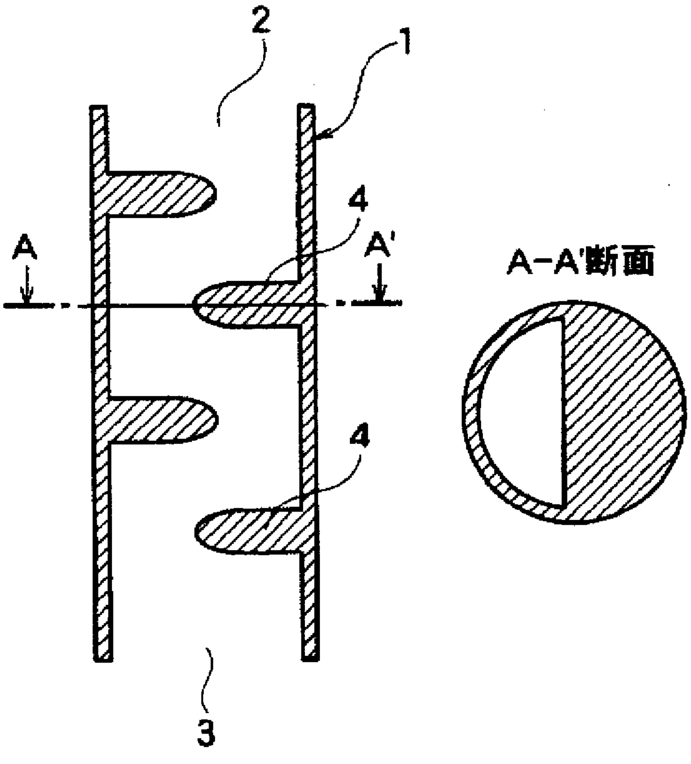
[図6]



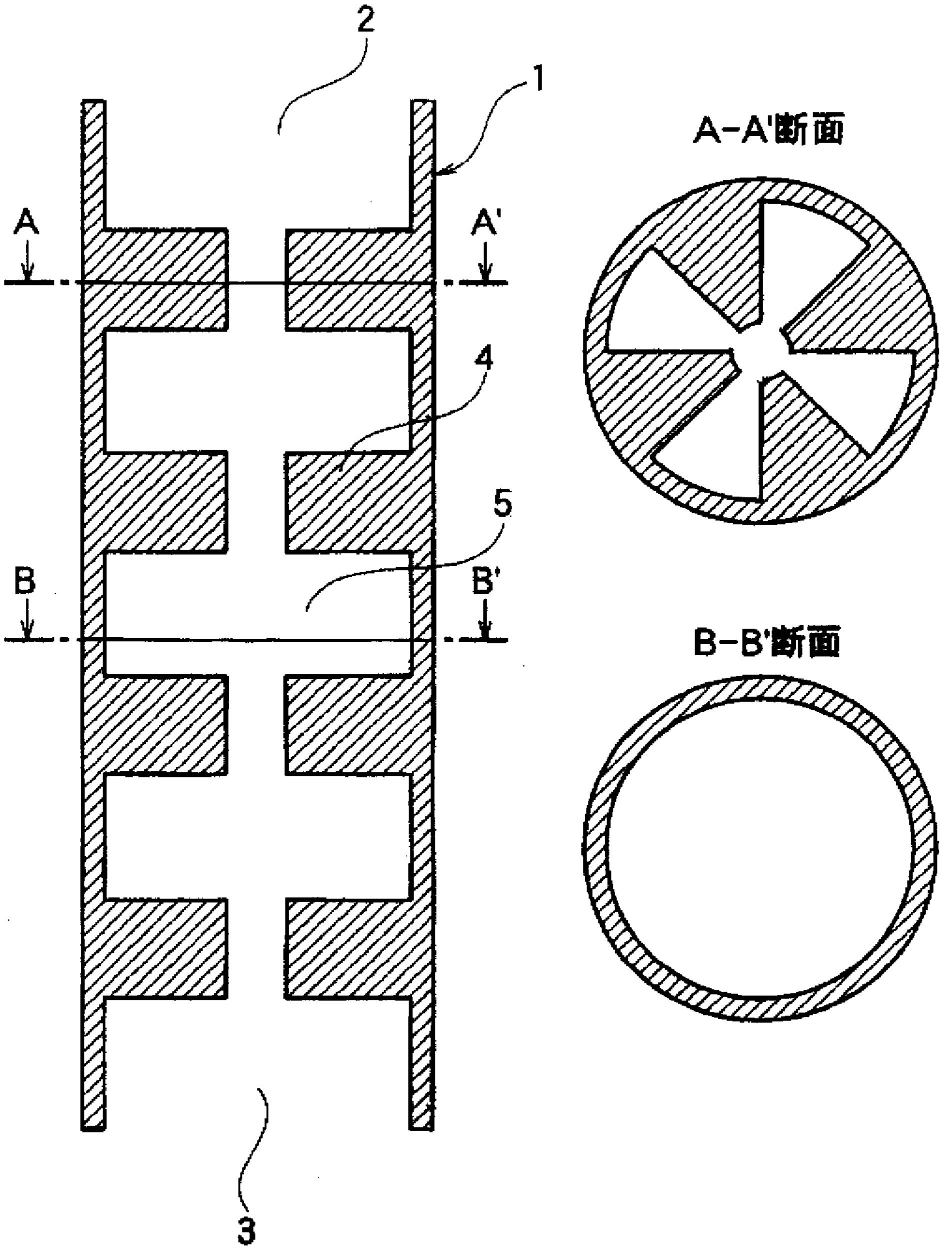
[図7]



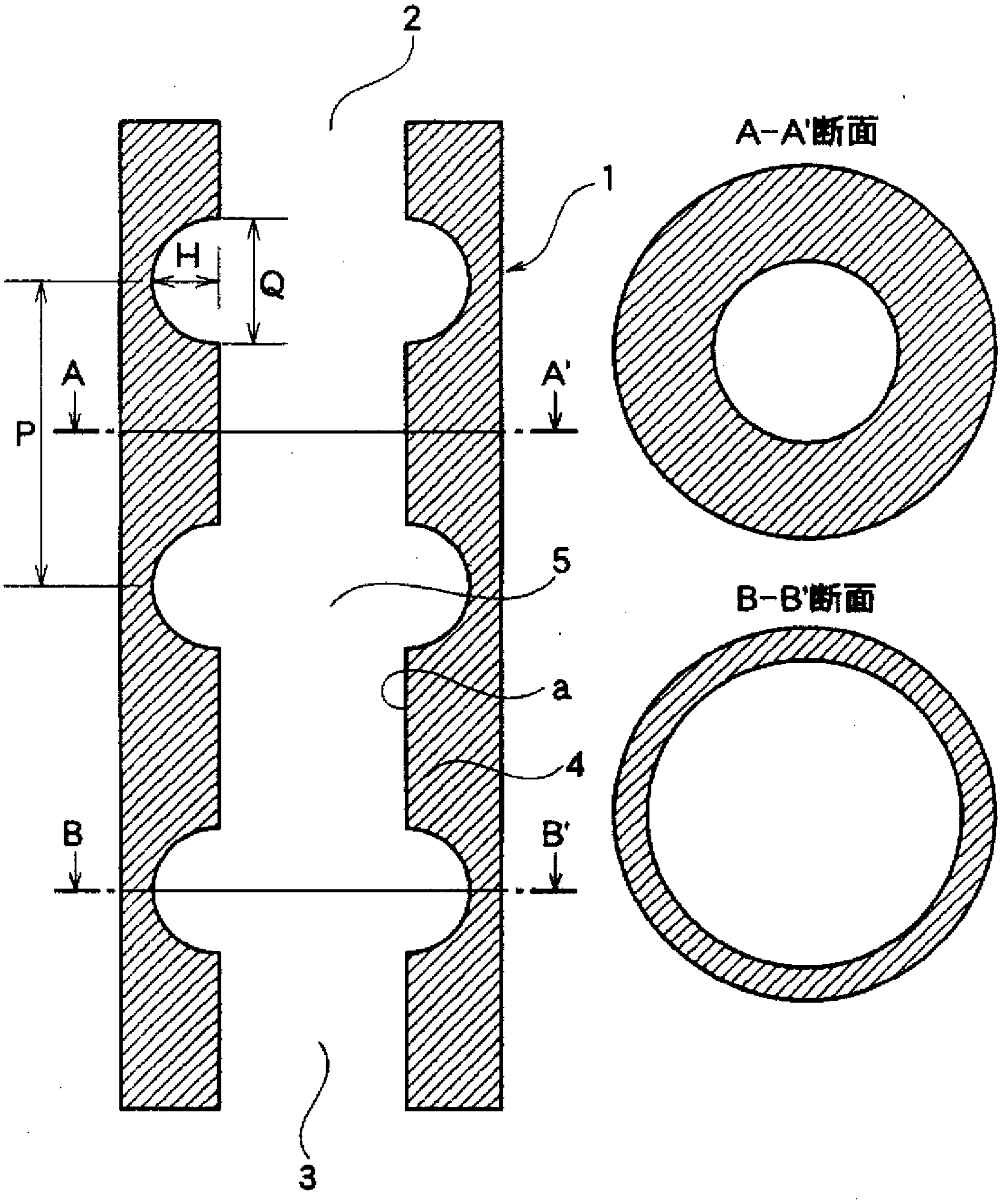
[図8]



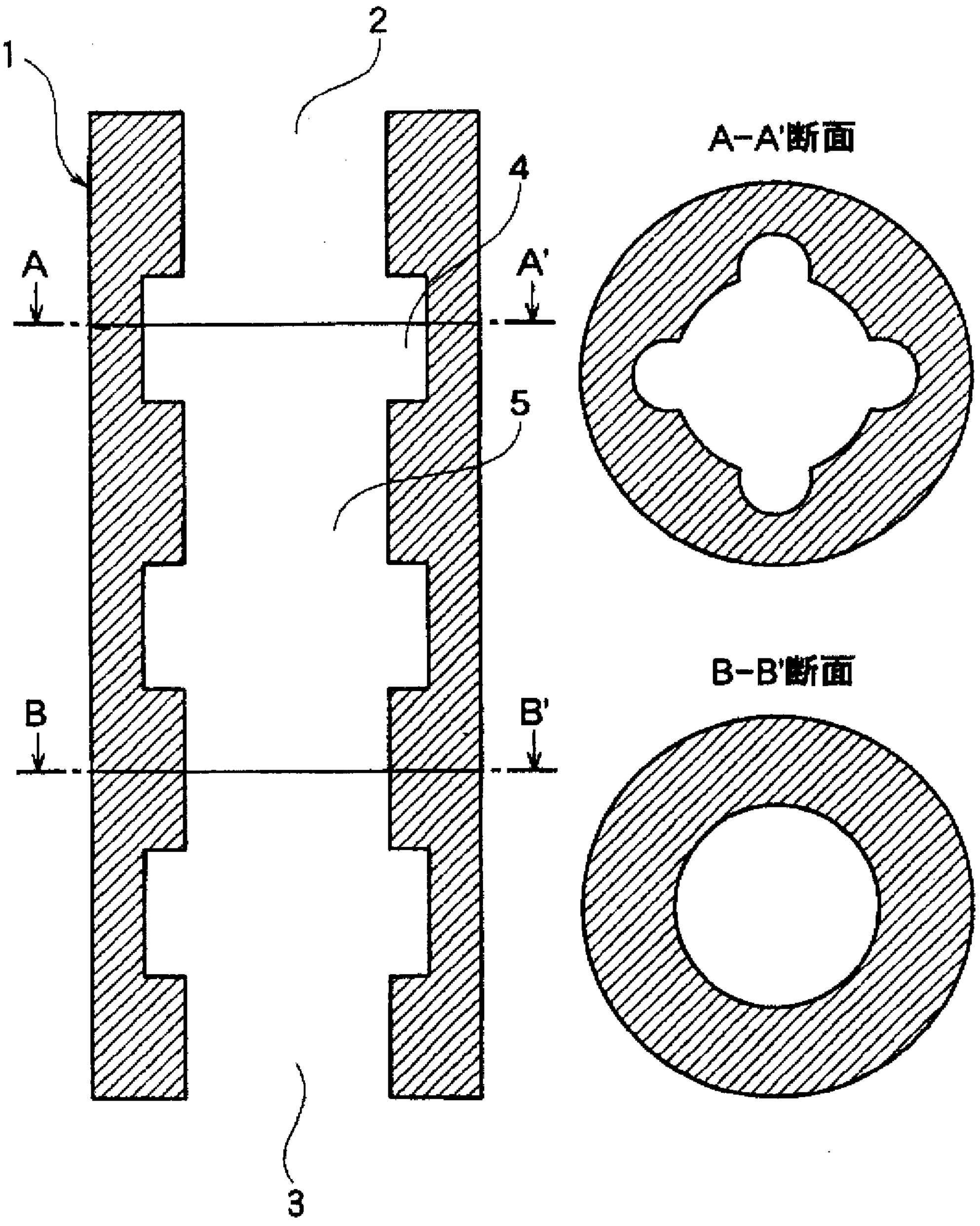
[図9]



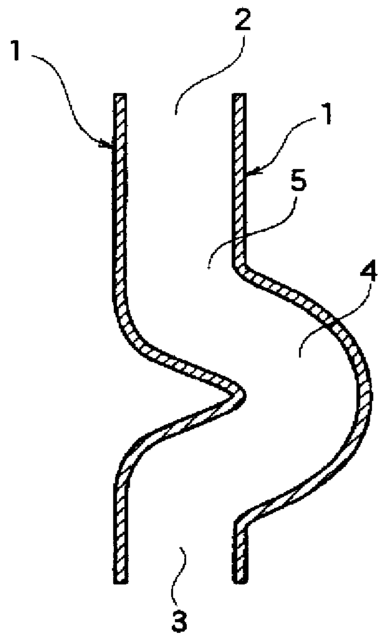
[図10]



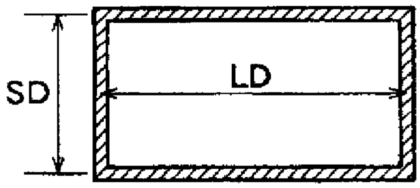
[図11]



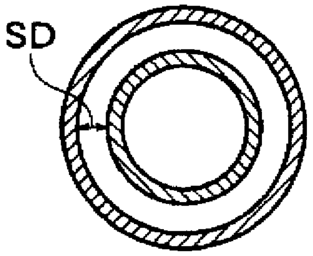
[図12]



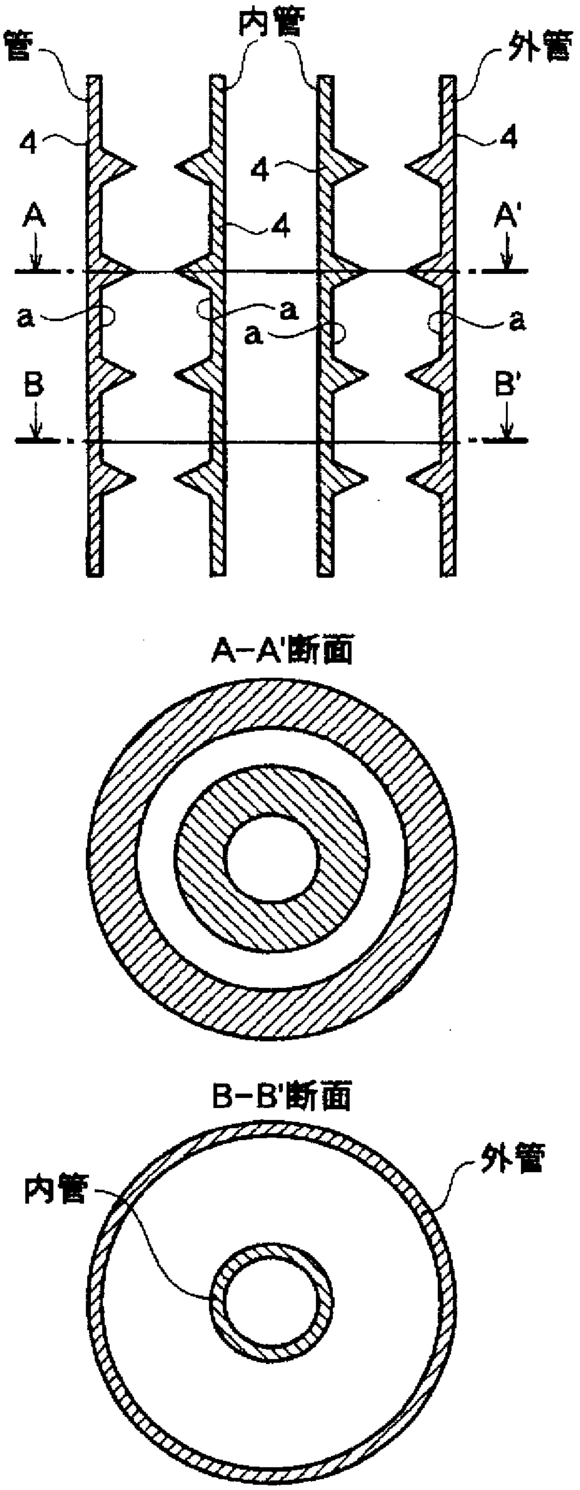
[図13]



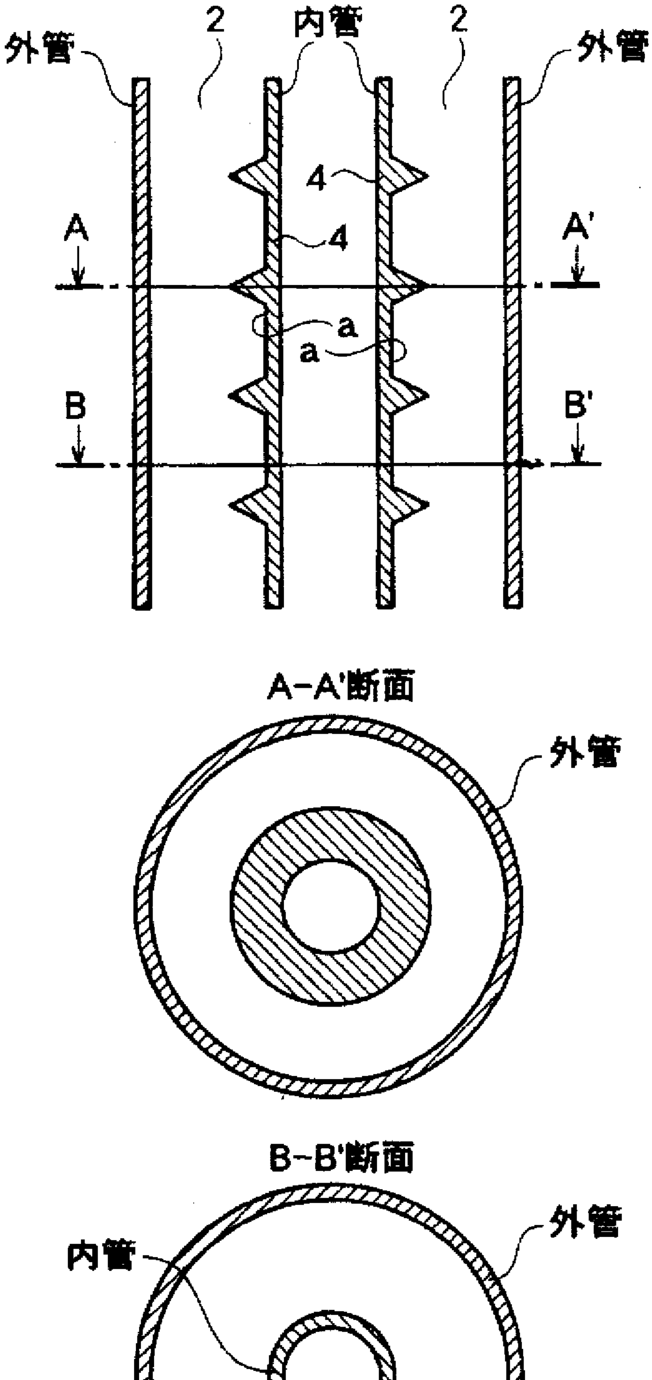
[図14]



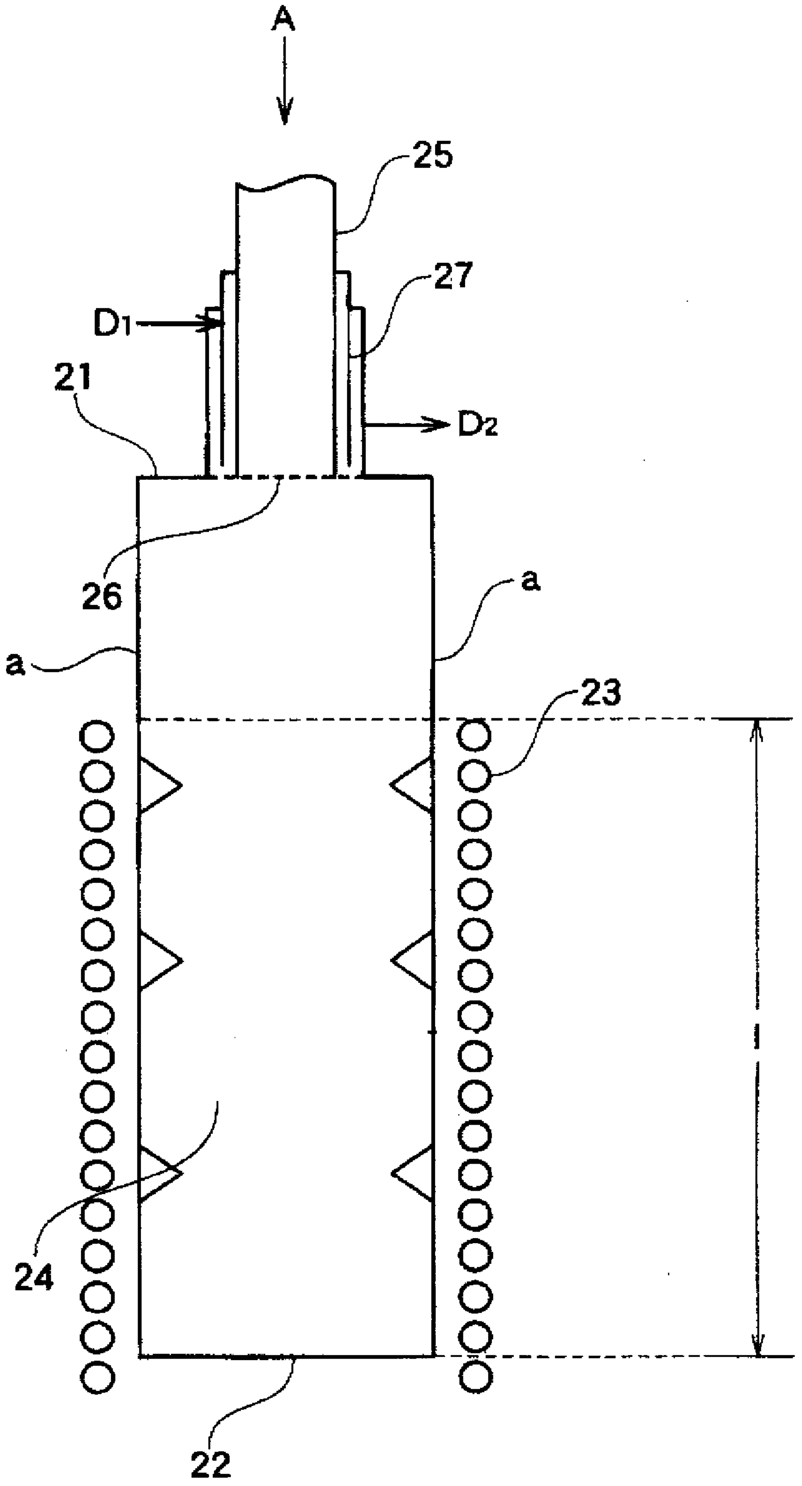
[図15]



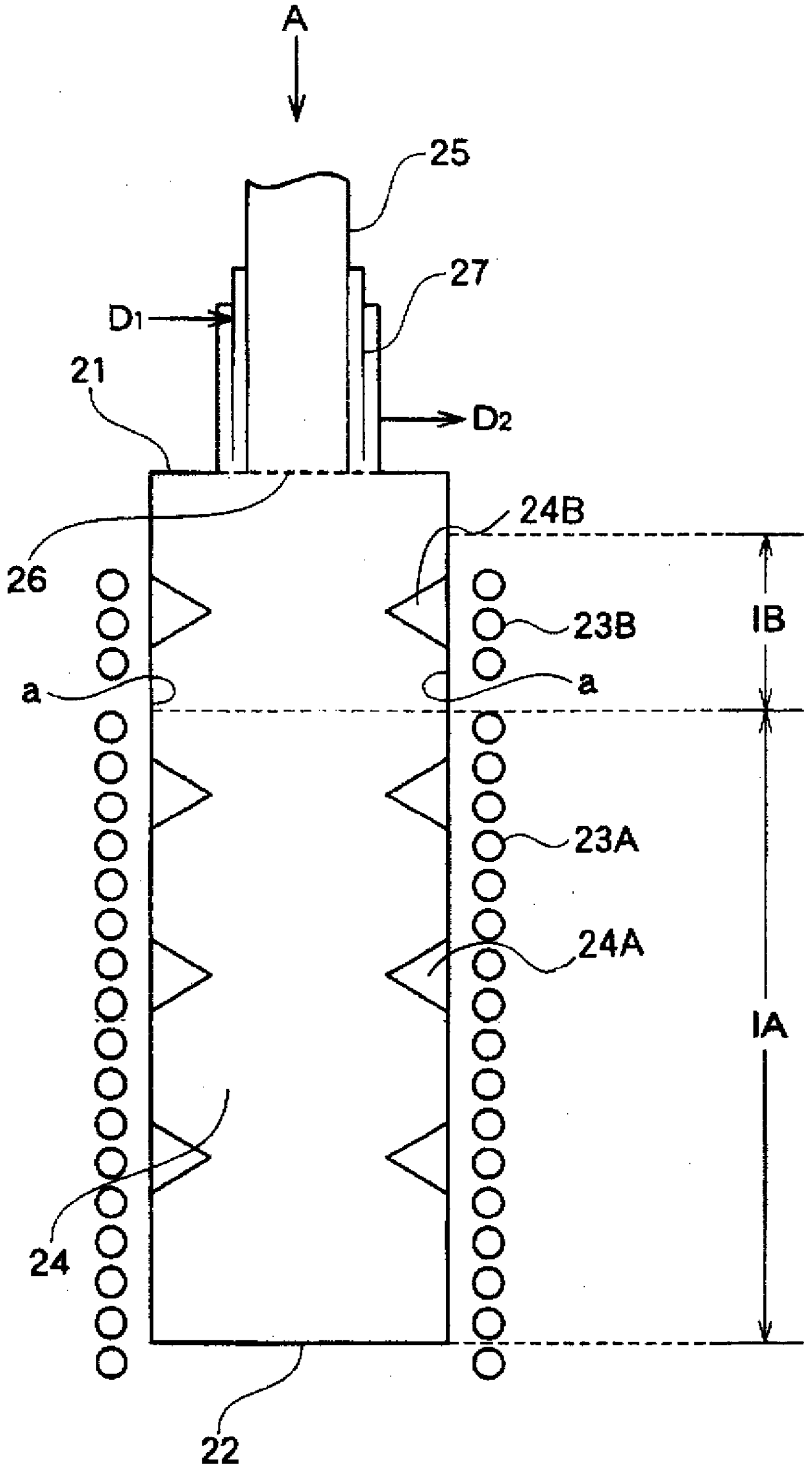
[図16]



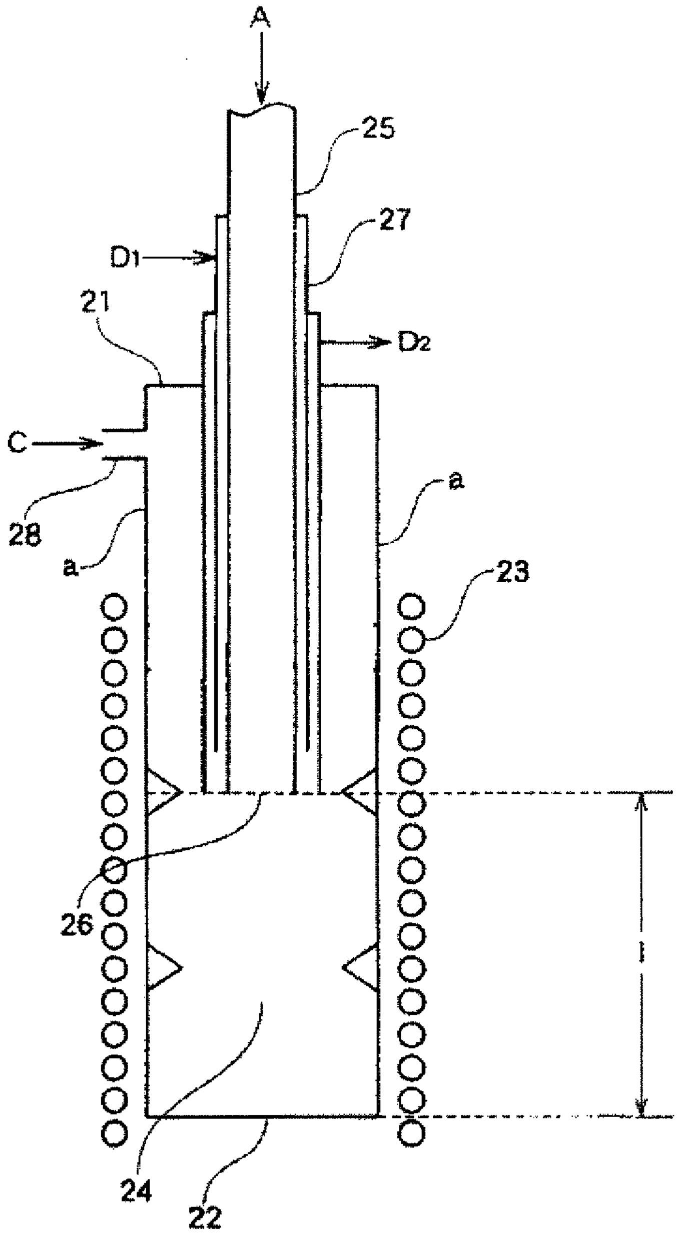
[図17]



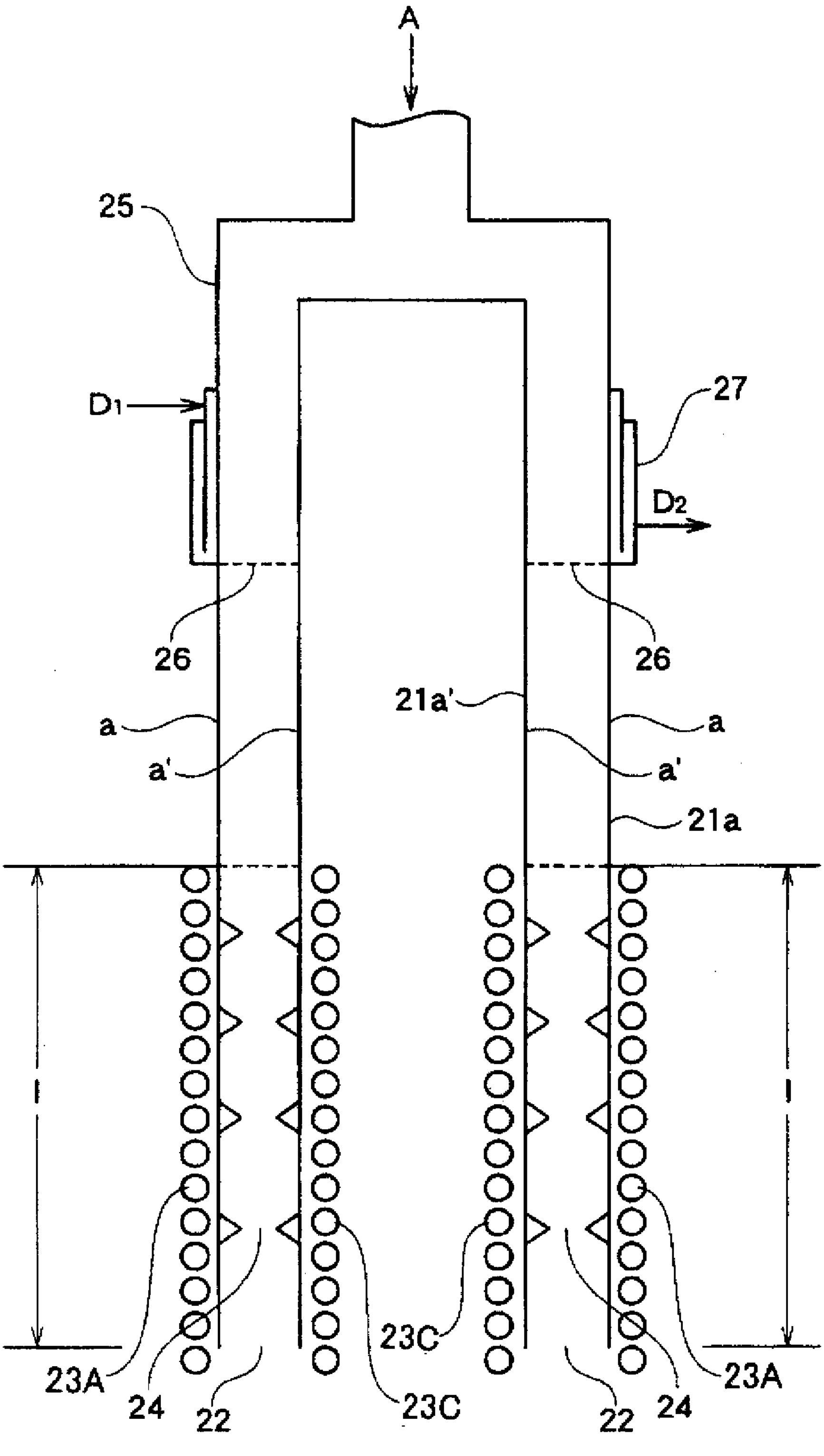
[図18]



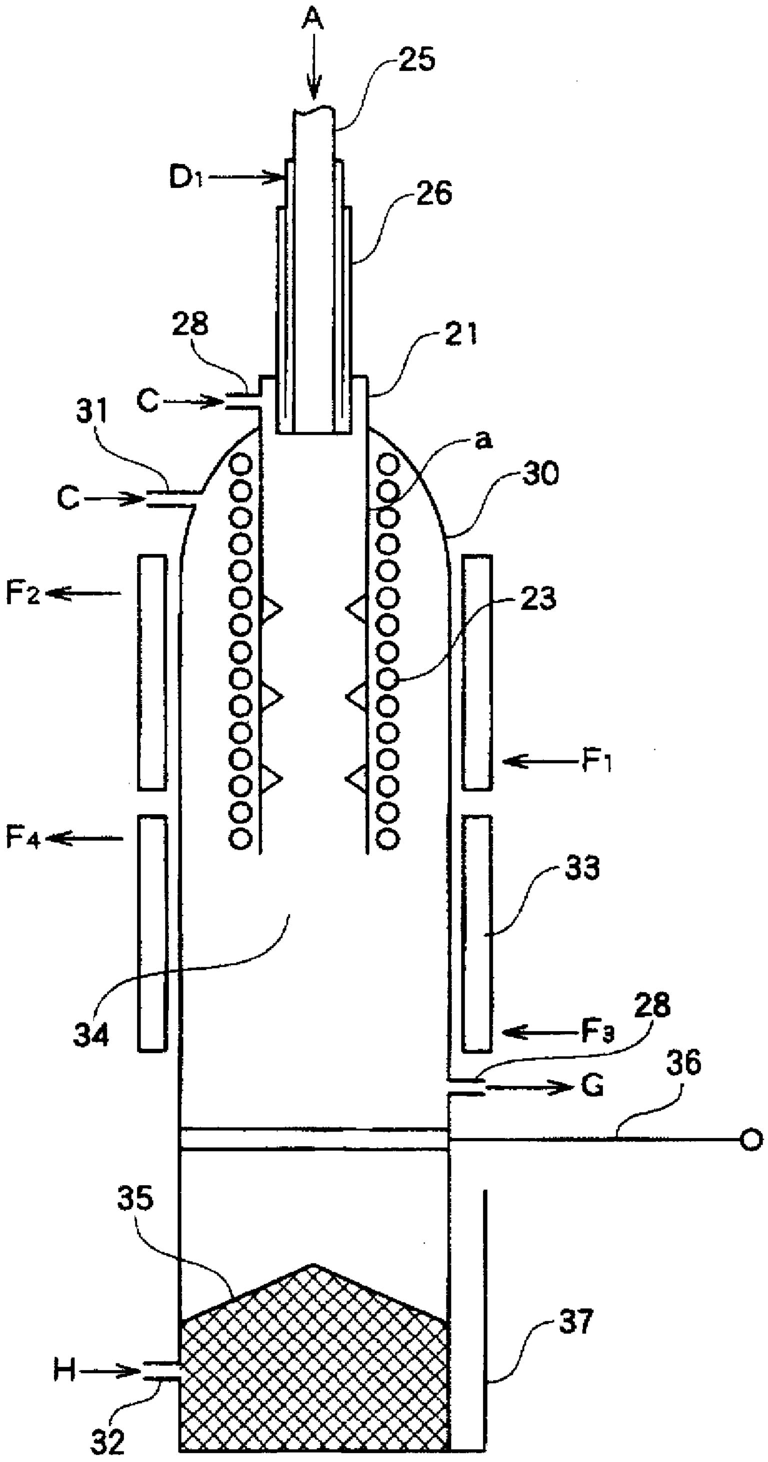
[図19]



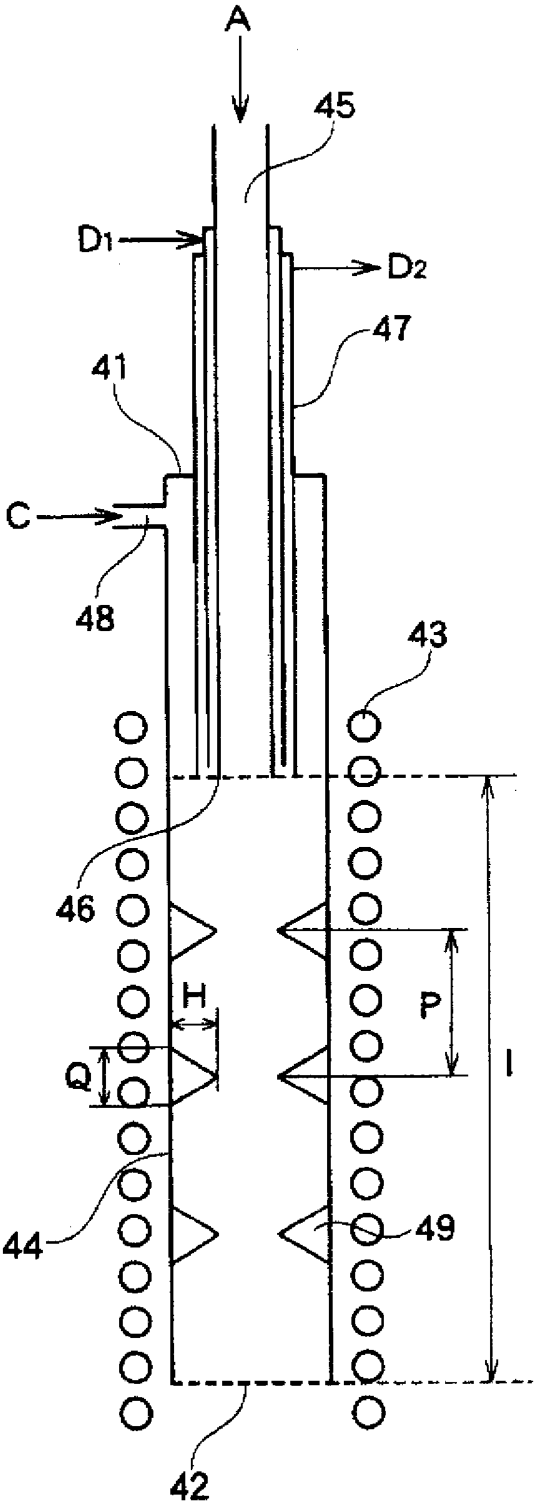
[図20]



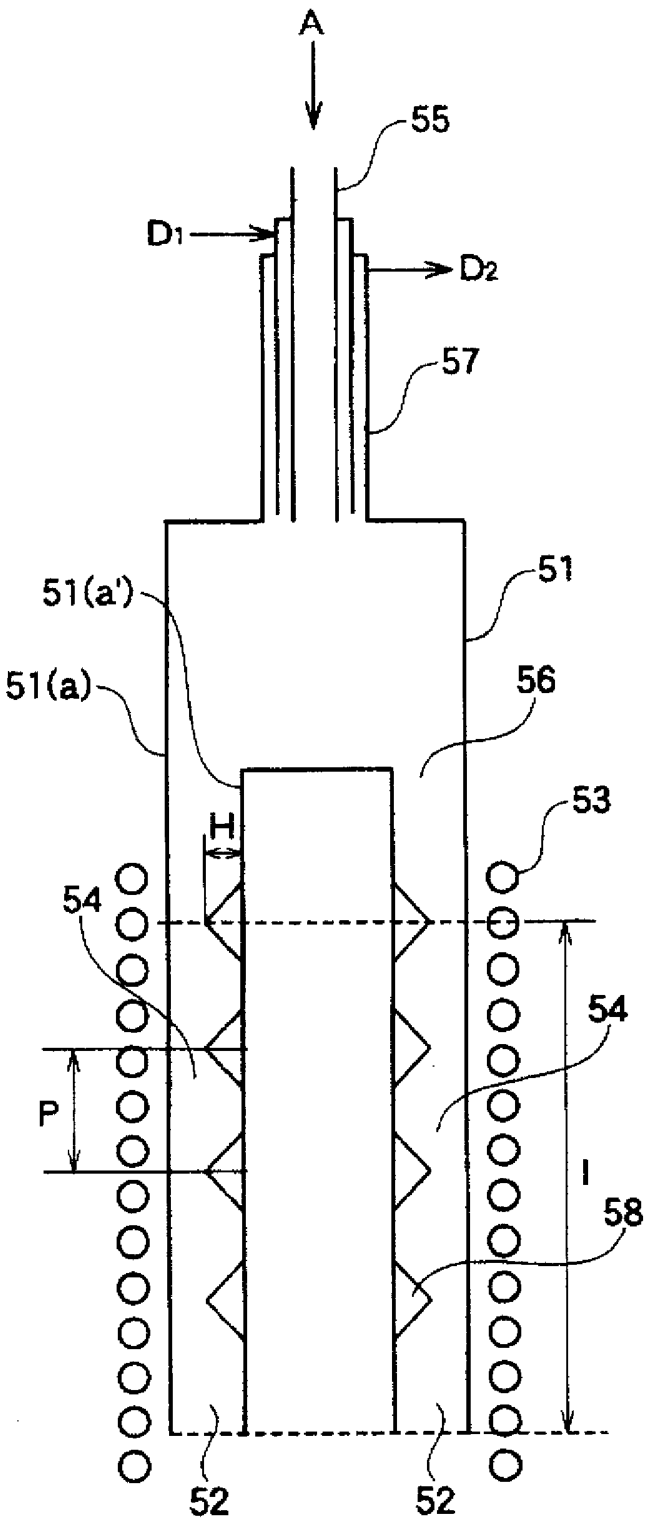
[図21]



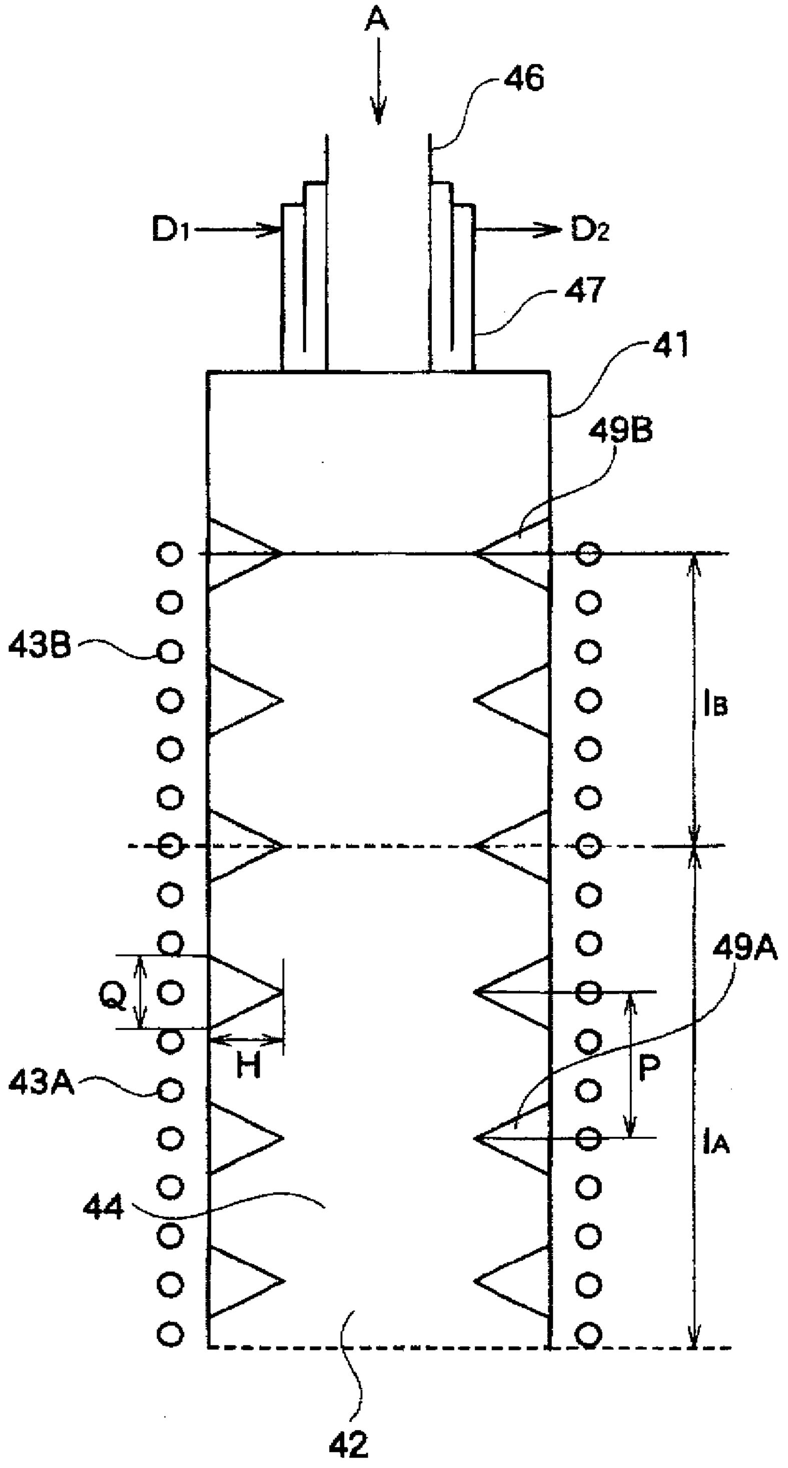
[図22]



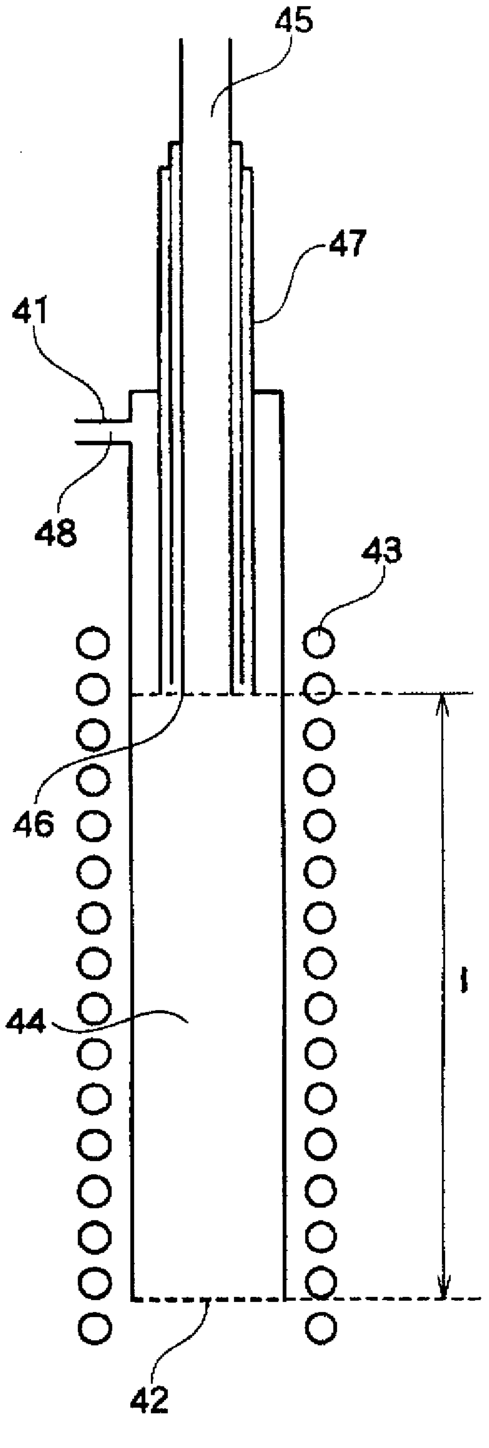
[図23]



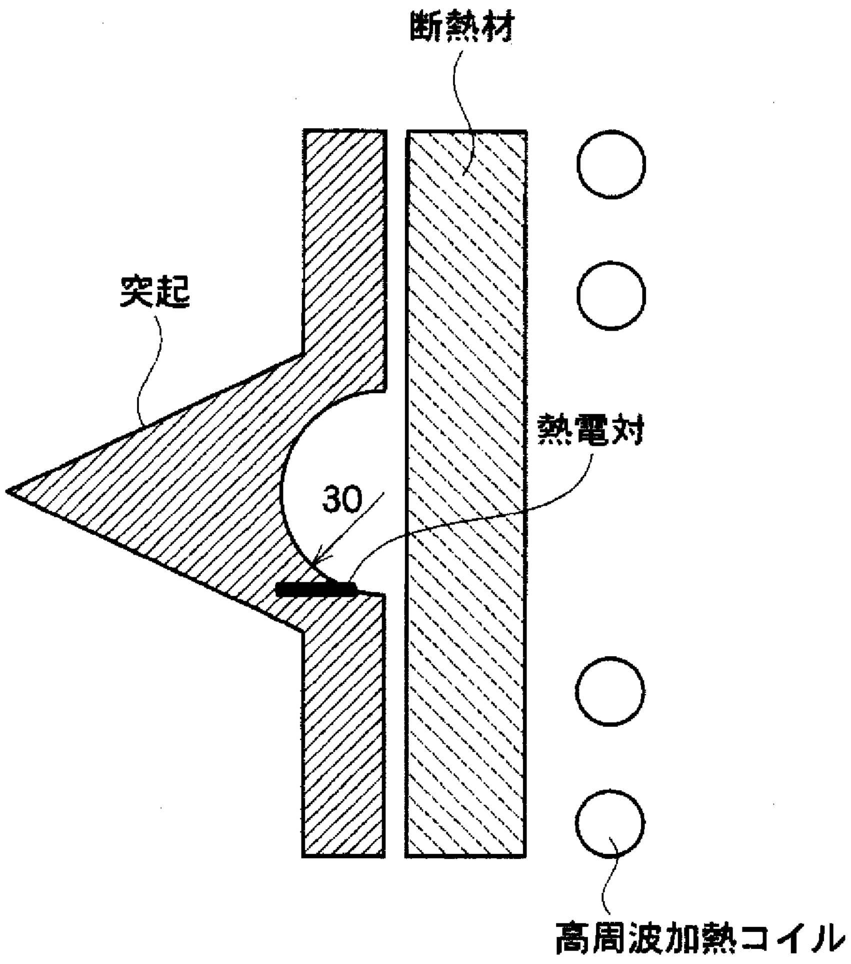
[図24]



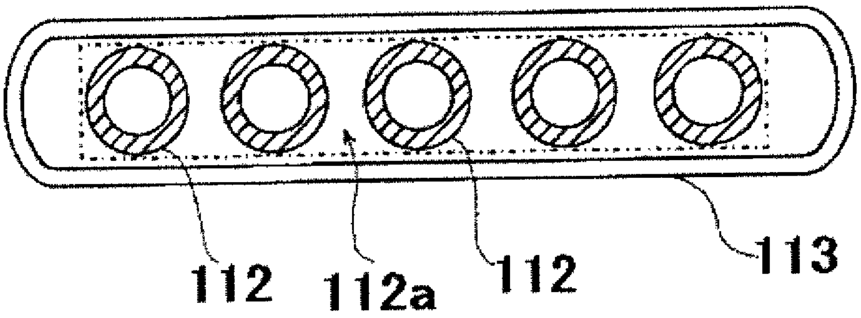
[図25]



[図26]



[図27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/011542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C01B33/02, C01B33/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C01B33/00-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-29726 A (Tokuyama Corp.), 29 January, 2002 (29.01.02), Claim 1; Par. No. [0020]; Fig. 4 & EP 1285880 A1 Claim 11; Par. No. [0073]; Fig. 4 & US 2002/104474 A1	1,2,5,6 3,4
Y	JP 2003-20217 A (Tokuyama Corp.), 24 January, 2003 (24.01.03), Par. No. [0006] (Family: none)	3,4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22 October, 2004 (22.10.04)	Date of mailing of the international search report 09 November, 2004 (09.11.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／０１１５４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０１Ｂ３３／０２，Ｃ０１Ｂ３３／０３

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０１Ｂ３３／００－３３／１９３

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＯＩＳ）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ｙ	ＪＰ　２００２－２９７２６　Ａ（株式会社トクヤマ） ２００２．０１．２９，請求項１，【００２０】，【図４】 ＆ＥＰ　１２８５８８０　Ａ１，請求項１１，[0073]，FIG. 4 ＆ＵＳ　２００２／１０４４７４　Ａ１	1,2,5,6 3,4
Ｙ	ＪＰ　２００３－２０２１７　Ａ（株式会社トクヤマ） ２００３．０１．２４，【０００６】（ファミリーなし）	3,4

□ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　22. 10. 2004

国際調査報告の発送日　09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３１２９
廣野　知子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６