

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6009557号  
(P6009557)

(45) 発行日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 1 B 33/04 (2006.01)	CO 1 B 33/04
CO 7 C 43/11 (2006.01)	CO 7 C 43/11
CO 7 C 9/14 (2006.01)	CO 7 C 9/14
CO 7 C 15/06 (2006.01)	CO 7 C 15/06

請求項の数 26 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2014-518647 (P2014-518647)
(86) (22) 出願日	平成24年6月20日 (2012.6.20)
(65) 公表番号	特表2014-531379 (P2014-531379A)
(43) 公表日	平成26年11月27日 (2014.11.27)
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/043302
(87) 国際公開番号	W02013/003148
(87) 国際公開日	平成25年1月3日 (2013.1.3)
審査請求日	平成27年6月19日 (2015.6.19)
(31) 優先権主張番号	61/502,145
(32) 優先日	平成23年6月28日 (2011.6.28)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	392026316 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 MEMC ELECTRONIC MATERIALS, INCORPORATED 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50 1番
(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(74) 代理人	100138863 弁理士 言上 恵一
(74) 代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】気泡塔でシランを製造する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

塔状反応容器においてシランを製造する方法であって、当該容器が下側入口、下側出口、上側入口、および上側出口を含み、反応混合物をその内部に有するものであり、

当該方法が、

反応容器の上側入口に水素化物を含む水素化物のフィードを導入すること、

ハロシランを含むフィードガスを反応容器の下側入口に導入して、フィードガスを泡立てて反応混合物を経由させ、水素化物をハロシランと反応させてシランおよびハロゲン化塩を生成すること、

シランを含む生成物ガスを上側出口から排出させること、および

ハロゲン化塩を含む流出物を下側出口から排出させることを含む、方法。

## 【請求項 2】

水素化物が、アルカリまたはアルカリ土類金属の水素化物、四水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

水素化物が、四水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩であり、ハロシランが四ハロゲン化ケイ素であり、ハロゲン化塩が四ハロゲン化アルミニウムのアル

カリまたはアルカリ土類金属の塩である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

排出される流出物がスラリーである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

水素化物のフィードおよびフィードガスが連続的に反応容器に導入され、生成物ガスおよび流出物が反応容器から連続的に排出される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

反応容器が機械的に攪拌されていない、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

水素化物のフィードが、溶媒および水素化物を含む溶液である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 8】

水素化物の転化が少なくとも8 0 % である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

ハロシランの転化が少なくとも8 0 % である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

反応混合物を内部に有する反応容器にてシランを製造する方法であって、容器が一または複数のバッフルを有し、バッフルが直列に接続された 2 またはそれよりも多い反応ゾーンを形成し、当該方法が、

20

水素化物を含む水素化物のフィードを反応容器に導入すること、

ハロシランを含むフィードガスを反応容器に導入して、フィードガスを泡立てて反応混合物を経由させ、水素化物をハロシランと反応させて、シランおよびハロゲン化物の塩を生成すること、

シランを含む生成物ガスを反応容器から排出させること、

ハロゲン化塩を含む流出物を反応容器から排出させること、および

反応混合物を攪拌すること

を含む、方法。

30

【請求項 11】

機械的な攪拌機が反応容器内に配置されている、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

攪拌機が容器の一または複数の反応ゾーンの内容物を攪拌し、各攪拌された反応ゾーンにおける水素化物とハロシランとの間の反応が、連續理想攪拌タンク反応器に近づく条件下で実施される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

機械的な攪拌機が、各攪拌された反応ゾーン内に配置された一または複数のブレードを有するインペラである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

容器が、水素化物のフィードが導入される上側入口、フィードガスが導入される下側入口、生成物ガスが排出される上側出口、および流出物が排出される下側出口を含み、

水素化物のフィードおよびフィードガスを反応容器に連続的に導入し、生成物ガスおよび流出物が反応容器から連続的に排出させられる、

請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

水素化物のフィードが溶媒および水素化物を含む溶液である、請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

溶媒が、ポリエーテル、炭化水素、およびそれらの混合物から成る群より選択される、

50

請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

水素化物のフィードが固体の水素化物を含む、請求項 1 0 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 8】

反応混合物を少なくとも一つの反応ゾーンにおいて冷却する、請求項 1 0 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 9】

反応容器が、下側反応ゾーンおよび上側反応ゾーンを規定するバッフルを含む、請求項 1 0 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 2 0】

上側反応ゾーンにて反応混合物を冷却する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

反応容器が下側反応ゾーン、中間反応ゾーン、および上側反応ゾーンを規定する、2 つのバッフルを含む、請求項 1 0 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 2】

上側反応ゾーンおよび中間ゾーンにて反応混合物を冷却する、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

反応混合物を気相の気泡作用により攪拌する、請求項 1 0 に記載の方法。

20

【請求項 2 4】

排出される流出物がスラリーである、請求項 1 0 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 5】

反応ゾーンの一つの内部の反応混合物の温度をモニターして、水素化物およびフィードガスの少なくとも一方の流量を制御する、請求項 1 0 ~ 2 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 6】

二つの反応ゾーンの間の温度差をモニターして、水素化物のフィードおよびフィードガスの少なくとも一方の流量を制御する、請求項 1 0 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0 0 0 1】

(関連出願の相互参照)

本願は、2011年6月28日に出願された米国仮特許出願第61/502,145の利益を要求するものであり、当該仮出願は引用により本明細書に組み込まれる。

【0 0 0 2】

本開示の分野は、シランを製造する方法に関し、特にフィードガス（または原料ガス）および水素化物のフィードが導入される柱状（または塔状）反応器の使用を含む方法に関する。

【背景技術】

40

【0 0 0 3】

いくつかの特定の形態は、シランを製造するために、ハロシラン（例えば、 $\text{SiF}_4$  のような四ハロゲン化ケイ素ガス）と水素化物（例えば、 $\text{NaAlH}_4$  のような水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩）とを反応させることを伴う方法に関する。

【0 0 0 4】

シランは、多くの工業的用途を有する多目的化合物である。半導体工業において、シランは半導体ウェハにエピタキシャルシリコン層を堆積させるのに用いることができ、また、多結晶シリコンの製造に用いることができる。多結晶シリコンは、多くの商用製品（例えば、集積回路、光起電力（即ち、太陽）電池を含む）を製造するのに用いられる、重要な原材料であり、それは流動床反応器にてシリコン粒子上でシランの熱的分解により製

50

造され得る。

#### 【0005】

シランは、米国特許4,632,816および第5,075,092（これらはともに引用によりすべての関連するおよび首尾一貫した目的のために本明細書に組み込まれる）に開示されているように、四フッ化ケイ素をアルカリまたはアルカリ土類金属アルミニウム水素化物（例えば、四水素化アルミニウムナトリウム）と反応させることにより製造することができる。このプロセスは、高いエネルギー効率により特徴づけられる。しかしながら、出発物質のコストは、そのような系の経済性に負の影響を及ぼし得る。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

10

#### 【0006】

したがって、シランを製造する経済的な方法に対して、また、反応器の生産性および種々の反応体の転化を比較的（または相対的に）向上させ得る方法に対して、継続的な要求が存在する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

#### （概要）

本開示の一つの要旨は、塔状反応容器においてシランを製造する方法に関する。容器は下側入口（または流入口）および下側出口（または流出口）、上側入口（流入口）および上側出口（流出口）を含み、また、容器内に反応混合物を含む。水素化物を含む水素化物のフィードは、反応容器の上側入口に導入される。ハロシランを含むフィードガスは、反応容器の下側入口に導入されて、フィードガスを泡立て反応混合物を経由させる。水素化物はハロシランと反応して、シランおよびハロゲン化塩を生成する。シランを含む生成物ガスは、上側出口から排出される。ハロゲン化塩を含む流出物は下側出口から排出される。

20

#### 【0008】

本開示の別の要旨は、容器内に反応混合物を有する反応容器内でシランを製造する方法に関する。容器は一または複数のバッフルを有し、当該バッフルは、直列に接続された2またはそれよりも多い反応ゾーンを形成する。水素化物を含む水素化物のフィードは、反応容器に導入される。ハロシランを含むフィードガスは反応容器に導入されて、フィードガスを泡立てて反応混合物を経由させる。水素化物はハロシランと反応して、シランおよびハロゲン化塩を生成する。シランを含む生成物ガスは、反応容器から排出させられる。ハロゲン化塩を含む流出物は、反応容器から排出させられる。反応混合物は攪拌される。

30

#### 【0009】

本開示の上記の要旨に関連して注目される特徴の種々の改良が存在する。別の特徴はまた、本開示の上記の要旨に同様に組み込まれてよい。これらの改良および追加の特徴は、個別に存在してよく、または任意の組み合わせで存在してよい。例えば、図示した本開示の形態のいずれかに関連して下記で説明する種々の特徴は、単独で又は任意の組み合わせで、本開示の上記の要旨のいずれかに組み込んでよい。

#### 【図面の簡単な説明】

40

#### 【0010】

【図1】図1は、シランを製造する反応容器の模式図であり、反応容器への及び反応容器からの反応体および生成物の流れを示す。

【図2】図2は、シランを製造する、2つの反応ゾーンを有する反応容器の模式図であり、反応容器への及び反応容器からの反応体および生成物の流れを示す。

【図3】図3は、シランを製造する、3つの反応ゾーンを有する反応容器の模式図であり、反応容器への及び反応容器からの反応体および生成物の流れを示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0011】

図面全体を通じて、対応する符号は対応する部分を示す。

50

## 【0012】

(詳細な説明)

本開示の実施形態によれば、シランは、当該分野において「気泡塔」と一般的に称される、塔状(または柱状)反応容器において、水素化物(例えば、 $\text{NaAlH}_4$ )をハロシラン(例えば、 $\text{SiF}_4$ )と反応させることにより製造される。いくつかの実施形態において、反応体は反応容器に向流の関係で導入され、場合によりカラムは、反応容器が気相に関してプラグ流反応器として実質的に作用するようなやり方で(例えば、機械的攪拌なしで)作動させられる。別法として、または加えて、反応容器にはバッフルが付けられて、2またはそれよりも多い反応ゾーンを反応容器内に形成する。いくつかの形態において、一または複数の反応ゾーンは、反応器が直列に接続された、連続的に攪拌される複数のタンク反応器(または槽型反応器)として機能するように攪拌される。必要に応じて、一または複数の反応ゾーンは冷却してよく、また、熱伝達は他の反応ゾーンから独立して制御してよい。さらに、ゾーンのうちの一つの温度(またはゾーンを横切る温度上昇)は、反応体の転化(または転化率)を測定するために、また、反応体の各流量を調節するために、モニターしてよい。反応ゾーンにおける、そのような温度変化に基づく制御スキームは、反応体の転化を、生成物または反応体の濃度を直接的に測定することなしに、最大限にし得ることを許容する。反応体または生成物の濃度の直接的な測定(それは、専門の技術者または検査技師を必要とする)と異なり、温度測定(およびその結果としての制御)は継続的に行うことができ、ほぼ瞬時にオペレータ又は自動制御プロセッサに伝達することができる。

10

20

## 【0013】

ここで図1を参照するに、水素化物のフィード7は、反応容器10(同義語的に「反応器」)の上側入口17に導入される。フィード7は、一または複数の水素化物化合物、例えば、アルカリもしくはアルカリ土類金属の水素化物(例えば、 $\text{NaH}$ )、または四水素化アルミニウムのアルカリもしくはアルカリ土類金属の塩(例えば、 $\text{NaAlH}_4$ )を含む。ここで用いられているように、「水素化物」は、アルカリまたはアルカリ土類金属および水素を含み、「水素化物」には水素化アルミニウムのアルカリもしくはアルカリ土類金属の塩も含まれ得る。水素化物の塩は、それらがアルミニウムを含まない場合には、一般式 $MH_y$ を有し得、あるいはそれらがアルミニウムを含む場合には、一般式 $M(\text{AlH}_4)_y$ を有し得、当該一般式において、Mはアルカリまたはアルカリ土類金属であり、yはMがアルカリである場合には1であり、Mがアルカリ土類金属である場合には2である。水素化物(および下記に説明する、結果として得られるアルカリまたはアルカリ塩副生物)のアルカリまたはアルカリ土類金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウムおよびそれらの混合物から成る群より選択してよい。水素化ナトリウム(例えば、 $\text{NaH}$ および $\text{NaIH}_4$ )が広く入手できることを考慮すると、ナトリウムが好ましいアルカリまたはアルカリ土類金属である。これに関して、任意のアルカリまたはアルカリ土類金属を本開示により使用できることを理解すべきである。アルカリまたはアルカリ土類金属の水素化物および四水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩は、それらの元素の前駆体(例えば、Na, AlおよびH)を高い圧力および温度の下で反応させることにより生成してよい。

30

40

## 【0014】

水素化物のフィード7は一般的には、その中に溶媒、例えば、一または複数のポリエーテル、炭化水素またはその混合物を含む。適切なポリエーテルには、ジグリム(diglyme)、モノグリム(monoglyme)、ジオキサンおよびその混合物が含まれ、適切な炭化水素にはトルエン、ペンタン、およびその混合物が含まれる。一般的には、水素化物は溶媒に溶解するが、いくつかの形態において、水素化物フィード溶液は、反応溶液中でスラリーにされた固体の水素化物を含む。これに関連して、(水素化物フィード溶液および下記で説明する他の「溶液」に関して)ここで用いられる「溶液」という用語は、全ての成分が溶媒に溶解した液体混合物にのみ限定される意図ではなく、当該用語には、固体が液体中でスラリーにされている液体混合物(例えば、水門(もしくはスルース(slubice)タイプ

50

のシステムにおけるようなもの)、または部分的にまたは完全に混和しない2つの液体を含む液体混合物が含まれる。同様に、下記に説明する流出物5は、部分的に又は完全にその中に溶解した塩を含んでよく、あるいは流出物中でスラリーにされた塩を含んでよい。

#### 【0015】

水素化物のフィード7の溶媒中の水素化物の濃度は変化してよく、水素化物が溶媒に溶解している形態において、濃度は好ましくは、選択した溶媒における水素化物の溶解限度未満である。しかしながら、市販の実用的な反応容器の寸法を使用できるように、濃度は比較的高い濃度に維持されるべきである。種々の形態において、水素化物の濃度は少なくとも約3%であってよく、少なくとも約5%であってよく、少なくとも約7%であってよく、少なくとも10%であってさえよい。これらの形態または他の形態において、濃度は約15%未満、約13%未満、または約11%未満であってよい。濃度は、上記のパラメータの任意の組み合わせによって制限されてよい(例えば、約5%~約13%)。使用するために選択した特定の濃度は、特定の溶媒および水素化物、ならびにフィード7の温度に応じて変化させてよい。水素化物のフィード7の温度もまた変化させてよく、典型的には、反応容器10への流入の前に、水素化物のフィードの加熱または冷却は必要とされない(例えば、水素化物のフィードはおおよそ室温にて導入されてよい)。しかしながら、いくつかの形態において、水素化物のフィードを(例えば、 $\text{NaAlH}_4$ を含む水素化物のフィードのように約20にまで)冷却して、水素化物が未反応のハロシラン(例えば、 $\text{SiF}_4$ )を生成物ガスから吸収するようにしてよい。

#### 【0016】

いくつかの形態において、水素化物のフィード7は、反応容器に計量供給される固体である。これらの形態において、溶媒(例えば、その中で反応が生じる反応媒体)を含む液体のフィードを反応容器10に導入して、溶媒および水素化物が反応容器内で(例えば、下記に説明するガスの気泡作用によって)混ざり合う。

#### 【0017】

ハロシランフィードガス3は、反応容器10に下側入口(または引き込み口)13を経由して導入される。スパージャー(または噴霧器)を用いて、ガス3が反応混合物中に分散するのを促してよく、あるいはガスは当業者が利用できる任意の他の方法(例えばノズル)によって容器中に導入してよい。フィードガス3には、四ハロゲン化ケイ素(例えば、 $\text{SiF}_4$ )、トリハロシラン(例えば、 $\text{SiHCl}_3$ )、ジハロシランまたはモノハロシランから選択されるガスが含まれる。この点に関し、ある種のハロシランは室温にて液体であり、そのようなハロシランがフィードガスとして用いられる形態において、フィードガスは、室温よりも高い温度にあってよく、典型的には使用のために選択されたハロシランの沸点よりも高い温度にある。一般的に、任意のハロゲン(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)を用いてよく、フッ素が好ましいハロゲンである。これは、得られる副生成物のフッ化塩が他のハロゲンと比較して、溶媒と錯体を形成しにくいためである。いくつかの形態において、ハロシランは四ハロゲン化ケイ素(例えば、 $\text{SiF}_4$ )である。これらの形態または他の形態において、水素化物のフィード7内で反応容器10中に導入される水素化物は、四水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩(例えば、 $\text{NaAlH}_4$ )であつてよい。

#### 【0018】

なお、フィードガス3の一部(例えば75%まで)は、下側入口13以外のポイントにて、反応容器10中に導入されてよく、そのことは、競合する副生成物反応の減少およびシランに対する選択性の向上に寄与し得る。いくつかの形態において、フィードガスの一部は、最も下側の反応ゾーンよりも上で(例えば、以下で説明する中間反応ゾーンで)、容器10の反応ゾーンに導入される。

#### 【0019】

一般的に、フィードガス3および水素化物のフィード7(例えば、フィード溶液)は、室温にて反応容器10に導入してよい。しかしながら、フィードガス3の温度は、ハロシランが気体のままである最小温度よりも高い温度に維持すべきである。さらに、フィード

10

20

30

40

50

ガス 3 および水素化物のフィード 7 の温度は、工業的に実際的な限度内で変化してよく、フィードガス 3 および水素化物のフィード 7 の加熱および冷却は一般的に必要とされない。フィードガス 3 が  $\text{SiF}_4$  を含むいくつかの実施形態および特定の実施形態において、フィードガス 3 は一般的に約 20 ~ 約 100 の温度にて導入してよい。水素化物のフィードが  $\text{NaAlH}_4$  を含むいくつかの形態および特定の形態において、水素化物のフィード 7 は少なくとも約 15 ( 例えば、約 15 ~ 約 55 ) の温度にて導入してよい。反応容器 10 は大気圧にて操作してよく、あるいは加圧してよい ( 例えば、約 0 ~ 約 300 Kpa )。

#### 【 0 0 2 0 】

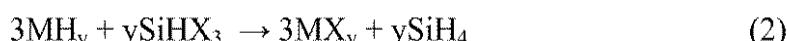
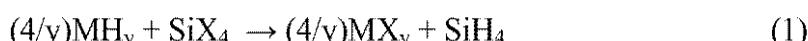
ハロシランおよび水素化物は、おおよそそれらの化学量論比にて ( 例えば、下記の反応 3i において  $\text{NaAlH}_4$  および  $\text{SiF}_4$  を反応体として用いるときには、約 1 : 1 のモル比にて ) 反応容器 10 に導入され、すべての反応体が消費されるようにすることが好ましい。尤も、過剰なハロシランまたは水素化物を本開示の範囲から逸脱しない限りにおいて使用してよい。一つの反応体を過剰に用いるいくつかの形態において、そのような反応体の余剰分は当該反応体の化学量論量の約 20 % 未満であってよく、あるいは約 10 % 未満であってよく、約 5 % 未満であってよく、約 2 % 未満であってよい。

#### 【 0 0 2 1 】

フィードガス 3 におけるハロシランは反応混合物中で水素化物 ( これは使用のために選択された水素化物に応じて、液体中に溶解していてよく、あるいは固体であってよい ) と反応して、シランおよびハロゲン化塩を生成する。水素化物がアルカリまたはアルカリ土類金属のハロゲン化物であり、ハロシランのフィードガスが四ハロゲン化ケイ素を含む形態において、反応は、下記の反応 ( 1 ) に従って進行し得、水素化物がアルカリまたはアルカリ土類金属のハロゲン化物であり、フィードガスがトリハロシラン化合物を含む場合、反応は下記の反応 ( 2 ) に従って進行し得る。

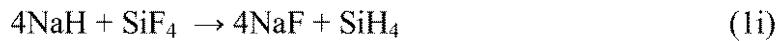
#### 【 0 0 2 2 】

##### 【 化 1 】



式中、 X はハロゲンであり、 M はアルカリまたはアルカリ土類金属であり、 M がアルカリの場合、 y は 1 であり、 M がアルカリ土類金属の場合、 y は 2 である。例えば、 M が N a であり、 X が F である場合、反応は下記のように進行する。

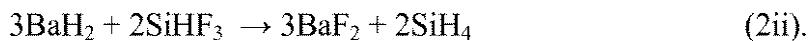
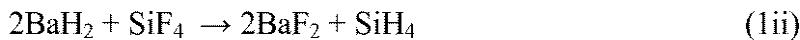
##### 【 化 2 】



#### 【 0 0 2 3 】

M が B a であり、 X が F である場合、反応は下記のように進行する。

##### 【 化 3 】



#### 【 0 0 2 4 】

水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩を用いる形態において、各々の反応は下記に示す反応 ( 3 ) および ( 4 ) に従って進行し得る。

10

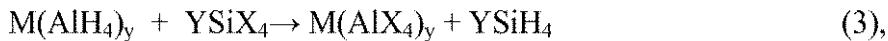
20

30

40

50

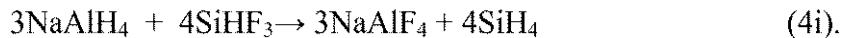
## 【化4】



式中、Mがアルカリである場合、yは1であり、Mがアルカリ土類金属である場合、yは2である。例えば、MがNaであり、XがFである場合、反応は下記のように進行する。

## 【化5】

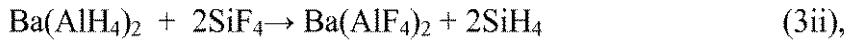
10



MがBaであり、XがFである場合、反応は下記のように進行する。

## 【化6】

20



## 【0025】

シランガスは反応容器10において生成され、このガスは容器の上側出口9から生成物ガス19として取り出してよい。容器10中の液体のレベルは一般に、入口17より下のレベルに維持されて、それにより、生成物ガス19を液体から分離させるガス遊離ゾーンが入口17の上方に形成されるようにする。シランガスに加えて、ハロゲン化塩（例えば、NaFまたはNaAlF<sub>4</sub>）が容器10において生成され、それは下側出口15を経由して流出物5に排出されてよい。ハロゲン化塩は、流出物5に懸濁した固体であってよく（および一部が溶解していてよく）、あるいは流出物の温度および生成されるハロゲン化塩に応じて全体が溶解していてよい。一般に、フィードガス3および水素化物のフィード7は、連続的に反応容器10に導入され、シラン含有生成物ガス19および流出物5は容器10から連続的に取り出される。本明細書における「連続的」および「連続的に」という用語の使用は、各反応体（すなわち、フィードガスおよび水素化物フィード）および生成物（すなわち、生成物ガスおよび流出物）のそれぞれが、他の反応体および生成物に対して同時に導入され、取り出されることを意味する。

30

## 【0026】

40

ここで用いられる「入口」および「出口」という用語は、一般に、流体（例えば、流動可能な固体、液体または気体）がそれを通じて輸送される、反応容器10中の開口部を指し、限定的な意味で考慮すべきではない。ここで用いられているように、「入口」または「出口」には、例えば、フランジを有する入口または出口であって、それを介して適切な供給源配管（またはソース配管もしくはソース・パイプ）が取り付けられたものが含まれ、また、反応容器の壁の開口部であって、供給源配管が直接的に（例えば溶接により）取り付けられ得る開口部もまた含まれる。さらに、ハロシランが導入される下側入口は、ガスを分散させるために用いられるガス噴霧器の一または複数の出口であってよく、あるいは一または複数のノズルの出口であってよい。

## 【0027】

50

ここで用いられているように、「下側入口13」または「下側出口15」において用いられている「下側」という用語は一般に、上側入口17および上側出口19に対して、反

応容器 10 の下端部 26 により近い（すなわち、地面により近くて、入口 13 を経由して導入された後で反応容器において気体が上向きに泡立つことを許容する）出口または入口を意味することを意図していることに留意すべきである。同様に、「上側入口 17」または「上側出口 9」における「上側」という用語の使用は、下側入口 13 および下側出口 15 に対して反応容器 10 の上端部 22 により近い入口または出口を意味する。

#### 【0028】

反応容器 10 は典型的には塔状（または柱状）の反応容器である（すなわち、容器の幅を超える高さを有する）。しかしながら、容器 10 は円筒形である必要はない。いくつかの形態において、容器 10 は円筒形であり、容器の中心から容器の壁まで延びる直径 D を有する。容器の直径に対する高さの比は少なくとも約 4 であってよく、少なくとも約 8 であってよく、あるいは少なくとも 10 でさえあってよい（例えば、約 4 ~ 約 10 であってよい）。

10

#### 【0029】

いくつかの形態において、図 1 の反応容器は機械的に攪拌されていない。反応混合物は気体が反応容器 10 の上側部分へ上昇するときの、反応混合物内の気体の「気泡作用」により攪拌されてよい。そのような「気泡作用」は、反応器の内容物の半径方向の均一性を与えるのに役立つ。ここで用いられる「機械的」攪拌は、反応混合物内の気体の気泡作用以外の任意の手段の使用により形成される攪拌を指す。

#### 【0030】

気体が上向きに泡立って反応混合物を経由する（または気体が反応混合物全体を通じて泡立つ）ように、フィードガス 3 および水素化物のフィード 7 を反応容器 10 中に向流関係で導入することによって、水素化物およびハロシランの転化が常套の反応システムよりも増加し得る。一般に、気体状の成分の観点からは、ハロゲン化物とハロシランガスとの間の反応は、理想的な向流プラグ流（または向流栓流）に近い条件にて実施されるが、本開示はプラグ流条件あるいはプラグ流に近づく又は近似する条件に限定されないことが理解されるべきである。液体の成分は反応容器内で局所的に再循環する場合があるので、液体の成分は典型的には、理想的なプラグ流のようには挙動しない。本開示の形態によれば、所望の反応転化は、複数の容器よりはむしろ、一つの反応容器（すなわち、気泡塔）内で達成され得る。しかしながら、本開示の範囲を逸脱しない限りで、複数の反応容器（すなわち、複数の気泡塔）を（例えば、直列でまたは並列で）用いてよいこと、および幾つかの形態においては反応容器 10 は並流の配置で、または部分的な向流式で作動させてよいことが理解されるべきである。

20

#### 【0031】

好ましい形態において、反応体および生成物の向流が反応混合物のゲル化を防止するのに役立つので、反応容器 10 は向流式で作動させられる。そのような形態において、一または複数のバッフル 30 が塔に組み込まれることが好ましい。一または複数のバッフルおよび攪拌の無い気泡塔における液相は、液体のフローが壁の近くで下向きに流れ、液体が容器の中央部でガスのフローによって上向きにされる再循環パターンを形成することがある。バッフル 30 および機械的な攪拌は、液体成分の上向きのフローを遮り、反応容器はバッフルが用いられない形態よりも、向流プラグ流により近づく。

30

#### 【0032】

典型的には、ハロゲン化物とハロシランとの間の反応を促進するための触媒は使用されないが、いくつかの形態において、一定量の触媒、例えば、トリエチルアルミニウム、種々のルイス酸、または痕跡量のアルカリ金属（例えば、金属塩化物のような不純物ルイス酸）を反応容器 10 に添加してよい。そのような触媒は、反応（1）～（4）が十分な転化を達成する温度を下げる。触媒が用いられない形態において、反応容器は少なくとも約 120（例えば、約 120 ~ 約 225、または約 140 ~ 約 200）の温度にて作動させてよい。一方、触媒が用いられる形態においては、反応容器は少なくとも室温（約 25）である比較的冷たい温度（例えば、約 25 ~ 約 125、約 40 ~ 約 100、または約 40 ~ 約 60）にて作動させてよい。この点に関して、反応混合物

40

50

の温度は典型的には反応容器 10 の長さに沿って変化し、引用される温度は例示的なものにすぎず、限定的な意味で考慮されるべきではないということに留意すべきである。

#### 【 0 0 3 3 】

反応容器 10 に加えられる液体物質の平均滞留時間は、約 5 分～約 60 分であってよく、気体（例えば、反応容器を上昇するについて組成が変化する気泡）の滞留時間は、約 5 秒～約 30 秒であってよい。

#### 【 0 0 3 4 】

容器 10 から取り出される生成物ガス 19 は、比較的純粋であり得る（例えば、約 5 体積 % 未満、または約 2 体積 % 未満のシラン以外の化合物を含み得る）。生成物ガス 19 が反応容器 10 から取り出された後、生成物ガス 19 はさらなる処理に付されてよい。例えば、ガス 19 は、米国特許第 5,211,931 号、米国特許第 4,554,141 号、または米国特許第 5,206,004 号に開示されているように（これらの各文献は引用により、すべての関連する且つ首尾一貫した目的のために組み込まれる）、不純物を取り除くために、一または複数の蒸留塔内および／またはモレキュラーシーブに導入することにより、または当業者が利用できる任意の他の既知の方法により、（ハロゲン化ホウ素またはハロゲン化リンのような化合物を取り除くために）精製してよい。10

#### 【 0 0 3 5 】

生成物ガス 19 を用いて、多結晶シリコン（例えば、粒状またはチャンクの多結晶シリコン）を作製してよく、あるいは一または複数のエピタキシャル層をウェハの上に作製してよい。シランは、使用する前に、当業者が理解しているように、貯蔵および／または輸送してよい。20

#### 【 0 0 3 6 】

反応容器 10 内にある反応混合物は気相、液相および／または固相成分を含んでよいこと、および反応混合物の組成は容器の長さ（すなわち、高さ）に沿って変化することに留意すべきである。したがって、ここで用いられる「反応混合物」という成句は、限定的な意味で考慮されるべきではない。

#### 【 0 0 3 7 】

本開示のいくつかの形態において、反応容器 10 における水素化物（例えば、 $\text{NaAlH}_4$ ）の転化は、少なくとも約 80 % である。いくつかの形態において、水素化物の転化は少なくとも 85 % であり、少なくとも約 90 % であり、少なくとも約 95 % であり、少なくとも約 99 % であり、少なくとも約 99.9 % であり、または約 100 % でさえある。これらのおよび他の形態において、反応容器 10 におけるハロシラン（例えば、 $\text{SiF}_4$ ）の転化は、少なくとも約 80 % であってよく、少なくとも約 85 % であってよく、少なくとも約 90 % であってよく、少なくとも約 95 % であってよく、少なくとも約 99 % であってよく、少なくとも約 99.9 % であってよく、または 100 % でさえあってよい。30

#### 【 0 0 3 8 】

本開示の且つ図 2 および図 3 に示される、いくつかの形態において、反応容器 10' は、直列に接続された 2 またはそれより多い反応ゾーンを規定する、一または複数のバッフル 30 を含む。図 2 に示すように、反応容器 10' は容器 10' を上側反応ゾーン 37 および下側反応ゾーン 35 に分割する単一のバッフル 30 を含み、図 3 の反応容器 10' は容器を下側反応ゾーン 35、中間反応ゾーン 36、および上側反応ゾーン 37 に分割する二つのバッフル 30 を含む。制限無く、容器は追加のバッフルおよび反応ゾーンを有してよいことが理解されるべきである。この点に関して、攪拌される反応ゾーンにおける反応条件は一般的に、連続理想攪拌タンク反応器（または槽型反応器）（continuously ideal ly-stirred tank reactor ; CSTR）のそれに近づき、それにより、反応容器は複数の CSTR のように作用する。2 またはそれより多い隣り合う反応ゾーンが攪拌される場合、隣り合うゾーンは、直列に作動させられる複数の CSTR として作用する。40

#### 【 0 0 3 9 】

バッフル 30 は、本開示の範囲から逸脱しない限りで、任意の種々の形状をとり得る。いくつかの形態、例えば容器 10' が円筒形である形態において、バッフル 30 は環状で50

あってよい。バッフルは、許容できる量の圧力損失なしで十分なフローを達成しながら、十分な分離をゾーンの間で提供するような寸法にされる。

#### 【0040】

フィードガス3、生成物ガス19、水素化物のフィード7および流出物5は、図1に示すものと同じ配置（すなわち、入口および出口の配置）で、反応容器10'に導入されてよく、あるいは容器10'から取り出してよいが、他の配置を制限無く使用することができる。

#### 【0041】

図2および図3に示すように、反応混合物は、機械的な攪拌機40を使用して混合される。攪拌機40は、シャフト49および複数のブレード44を有するインペラタイプの攪拌機であってよい。図2および図3に示すように、各反応ゾーンは少なくとも一つのブレード44を反応ゾーン内に有する。しかしながら、いくつかのゾーンは制限無くブレードを有していないなくてよい。一般に、機械的な攪拌機40はその内部にブレードを含むゾーンを混合するだけである。図2の下側反応ゾーンに示されるように、一または複数のゾーンは、制限無く、その内部に一よりも多いブレードを有してよいことが留意されるべきである。ブレード44は種々の形状を取り得、図2に示す矩形のブレード形状が限定的であると考えるべきではない。さらに、ブレード攪拌機以外の機械的な攪拌機（例えばリボン攪拌機）を、制限無く用いてもよい。いくつかの形態において、機械的な攪拌機が用いられず、反応ゾーンは反応混合物内で気体の気泡作用により混合される。

#### 【0042】

この点に関して、反応容器10'の反応ゾーン内の反応混合物は一般に異なる温度にある。反応(1)～(4)は発熱反応であり、熱の大部分は、水素化物溶液の最も高い組成を含む、上側反応ゾーン（典型的には頂部反応ゾーン）において生じる。一または複数の反応ゾーンの反応混合物は（例えば、ウォータジャケットまたは当業者が利用できる、当業者にとって適切な他の任意の方法により）冷却してよい。例えば、いくつかの形態において、図2および図3の容器10'の上側反応ゾーン37を冷却してよい（必要に応じて、図3の中間反応ゾーン36も冷却してよい）。シランおよびいくつかの溶媒からの蒸気の混合物は爆発性を有することがあり、上側反応ゾーンを冷却することは溶媒の蒸気圧および爆発の可能性を好都合に減少させる。必要に応じて、下側反応ゾーン35は冷却されない。

#### 【0043】

いくつかの形態において、反応混合物の温度（例えば、一または複数の反応ゾーンにおける温度）をモニターして、反応体の十分な転化が生じているかどうかを測定（または決定）してよい（例えば、反応が完了しているか、あるいは完了に向かっているかどうかを測定してよい）。例えば、下側反応ゾーン35（典型的には断熱的な条件にて作動させられる）における反応混合物の温度をモニターしてよい。各反応体の流量に基づいて100%の転化が達成される、下側反応ゾーン35における反応混合物の温度 $T_{100}$ 、および開始温度を（先行モデリングにより）測定してよい。 $T_{100}$ が達成されない場合、あるいは温度が $T_{100}$ から許容できる範囲内にない場合、流量を低下させて転化を増加させ、それにより温度を上昇させる。同様に、下側反応ゾーン35において $T_{100}$ が達成される場合（あるいは温度が $T_{100}$ から許容できる範囲内にある場合）、反応体の流量の1または両方を、 $T_{100}$ が達成されない（あるいは、温度が $T_{100}$ から許容できる範囲外に低下する）ポイントまで上昇させてよい。

#### 【0044】

別法として又は加えて、下側反応ゾーン35における温度上昇（例えば、中間反応ゾーン36から下側反応ゾーン35までの温度の上昇）をモニターしてよい。許容できる温度上昇内でこの下側反応ゾーン35において $T$ を測定してよく（例えば、少なくとも約5%の上昇、少なくとも約10%の上昇 $T$ 、または少なくとも約15%の上昇）、許容できる温度上昇が達成されない場合には、一または複数の反応体のフローを調節してよい（所望の温度が達成されない場合には、フローが増加させられる）。反応体の流量の調節に

10

20

30

40

50

関して、すべての反応体が消費されるように、ハロシランおよび水素化物は反応容器10'内に化学量論比で導入されることが好ましい。しかしながら、過剰のハロシランまたは水素化物を、本開示の範囲から逸脱しない限度で使用してよい。

#### 【0045】

開示されたように反応容器中でハロシランおよび水素化物を反応させることによりシランを生成する、本開示の一または複数の形態は、多結晶シリコンを製造する、より大きなプロセスの系（またはシステム）に組み込んでよい。例えば、本開示の一または複数の形態により製造されるシランは、その内部で流動化させられた粒状の多結晶を有する流動床反応器に導入してそのようなプロセスを実施するために当業者が利用できる任意の方法に従って、シランを熱的に分解し、かつシリコンを粒子に付着させてよい。別法として、シランは、いわゆるシーメンス反応器（Siemens reactor）に導入して、シーメンスプロセスを実施するために当業者が利用できる任意の方法に従って、加熱されたロッドにシリコンを付着させてよい。10

#### 【0046】

本開示の形態の一つに従ってシランを製造するプロセスは、2010年12月23日に出願された「シランを製造する方法」と題する米国特許出願12/978209（すべての関連し且つ首尾一貫した目的のために引用により本明細書に組み込まれる）に説明された、アルカリまたはアルカリ土類金属ハロゲン化塩から電気分解によりシランを製造する方法の一部を形成する、シラン反応器の作動のために用いてよい。別法として、または加えて、製造されるハロゲン化塩（例えば、 $\text{NaAlF}_4$ のようなハロゲン化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属塩）は、2010年12月15日に出願された「三フッ化アルミニウムを製造する方法」と題する米国特許出願12/969058で説明されるように、三フッ化アルミニウムを製造するために、シリコンの不存在下で酸と接触させてよく、あるいは2010年12月15日に出願された、「四フッ化シリコンを製造する方法」と題された米国特許出願12/969089で説明されるように、四フッ化シリコンを製造するために、シリコンの存在下で酸と接触させてよい。引用された文献はともに、すべての関連し且つ首尾一貫した目的のために、引用により本明細書に組み込まれる。20

#### 【0047】

本開示またはその好ましい形態の要素を紹介するとき、冠詞「a」、「an」、「the」および「said」は、一又は複数の要素があることを意味する意図である。「含む」および「有する」という用途は、包括的であって、リストで挙げた要素以外の追加の要素があり得ることを意味する意図である。30

#### 【0048】

開示の範囲を逸脱しない限度で上記の装置および方法において種々の変更がなされ得るので、上記説明に含まれ、かつ添付した図面に示されるすべての事項は、例示的なものとして解釈されるべきであり、限定的な意味で解釈されるべきではないことを意図している。。

#### 本発明の実施態様には以下のものが含まれる。

##### (態様1)

###### 塔状反応容器においてシランを製造する方法であって、

当該容器が下側入口、下側出口、上側入口、および上側出口を含み、反応混合物をその内部に有するものであり、

###### 当該方法が、

###### 反応容器の上側入口に水素化物を含む水素化物のフィードを導入すること、

ハロシランを含むフィードガスを反応容器の下側入口に導入して、フィードガスを泡立てて反応混合物を経由させ、水素化物をハロシランと反応させてシランおよびハロゲン化塩を生成すること、

###### シランを含む生成物ガスを上側出口から排出させること、および

ハロゲン化塩を含む流出物を下側出口から排出させることを含む、方法。

( 態様 2 )

水素化物が、アルカリまたはアルカリ土類金属の水素化物、四水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される、態様 1 の方法。

( 態様 3 )

ハロシランが、四ハロゲン化ケイ素、トリハロシラン、ジハロシラン、モノハロシランおよびそれらの組み合わせから成る群より選択される、態様 1 または 2 の方法。

( 態様 4 )

水素化物が、四水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩であり、ハロシランが四ハロゲン化ケイ素であり、ハロゲン化塩が四ハロゲン化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩である、態様 1 の方法。

10

( 態様 5 )

水素化物が四水素化アルミニウムのナトリウム塩であり、ハロシランが四フッ化ケイ素であり、ハロゲン化塩が四フッ化アルミニウムのナトリウム塩である、態様 1 の方法。

( 態様 6 )

排出される流出物がスラリーである、態様 1 ~ 5 のいずれかの方法。

( 態様 7 )

水素化物のフィードおよびフィードガスが連続的に反応容器に導入され、生成物ガスおよび流出物が反応容器から連続的に排出される、態様 1 ~ 6 のいずれかの方法。

20

( 態様 8 )

反応容器が機械的に攪拌されていない、態様 1 ~ 7 のいずれかの方法。

( 態様 9 )

水素化物のフィードが、溶媒および水素化物を含む溶液である、態様 1 ~ 8 のいずれかの方法。

( 態様 10 )

溶媒が、ポリエーテル、炭化水素およびそれらの混合物から成る群より選択される、態様 9 の方法。

30

( 態様 11 )

ポリエーテルが、ジグリム、モノグリム、ジオキサンおよびそれらの混合物から成る群より選択され、炭化水素が、トルエン、ペンタンおよびそれらの混合物から選択される、態様 10 の方法。

( 態様 12 )

水素化物のフィードが固体の水素化物を含む、態様 1 ~ 8 のいずれかの方法。

( 態様 13 )

水素化物の転化が少なくとも約 80 %、少なくとも約 85 %、少なくとも約 90 %、少なくとも約 95 %、少なくとも約 99 %、少なくとも約 99 . 9 %、または約 100 % である、態様 1 ~ 12 のいずれかの方法。

40

( 態様 14 )

ハロシランの転化が少なくとも約 80 %、少なくとも約 85 %、少なくとも約 90 %、少なくとも約 95 %、少なくとも約 99 %、少なくとも約 99 . 9 %、または約 100 % である、態様 1 ~ 13 のいずれかの方法。

( 態様 15 )

反応混合物を内部に有する反応容器にてシランを製造する方法であって、容器が一または複数のバッフルを有し、バッフルが直列に接続された 2 またはそれよりも多い反応ゾーンを形成し、当該方法が、

水素化物を含む水素化物のフィードを反応容器に導入すること、

ハロシランを含むフィードガスを反応容器に導入して、フィードガスを泡立てて反応混合物を経由させ、水素化物をハロシランと反応させて、シランおよびハロゲン化物の塩を生成すること、

シランを含む生成物ガスを反応容器から排出させること、

50

ハロゲン化塩を含む流出物を反応容器から排出させること、および  
反応混合物を攪拌すること  
を含む、方法。

(態様 16)

機械的な攪拌機が反応容器内に配置されている、態様 15 の方法。

(態様 17)

攪拌機が容器の一または複数の反応ゾーンの内容物を攪拌し、各攪拌された反応ゾーン  
における水素化物とハロシランとの間の反応が、連続理想攪拌タンク反応器に近づく条件  
下で実施される、態様 16 の方法。

(態様 18)

機械的な攪拌機が、各攪拌された反応ゾーン内に配置された一または複数のブレードを  
有するインペラである、態様 16 の方法。

(態様 19)

各反応容器の各反応ゾーンを攪拌する、態様 16 ~ 18 のいずれかの方法。

(態様 20)

容器が、水素化物のフィードが導入される上側入口、フィードガスが導入される下側入  
口、生成物ガスが排出される上側出口、および流出物が排出される下側出口を含む、態様  
15 ~ 19 のいずれかの方法。

(態様 21)

水素化物のフィードおよびフィードガスを反応容器に連続的に導入し、生成物ガスおよ  
び流出物が反応容器から連続的に排出させられる、態様 15 ~ 20 のいずれかの方法。

(態様 22)

水素化物のフィードが溶媒および水素化物を含む溶液である、態様 15 ~ 21 のいずれ  
かの方法。

(態様 23)

溶媒が、ポリエーテル、炭化水素、およびそれらの混合物から成る群より選択される、  
態様 22 の方法。

(態様 24)

ポリエーテルが、ジグリム、モノグリム、ジオキサンおよびそれらの混合物からなる群  
より選択され、炭化水素が、トルエン、ペンタンおよびそれらの混合物から選択される、  
態様 23 の方法。

(態様 25)

水素化物のフィードが固体の水素化物を含む、態様 15 ~ 21 のいずれかの方法。

(態様 26)

反応混合物を少なくとも一つの反応ゾーンにおいて冷却する、態様 15 ~ 25 のいずれ  
かの方法。

(態様 27)

反応容器が、下側反応ゾーンおよび上側反応ゾーンを規定するバッフルを含む、態様 1  
5 ~ 26 のいずれかの方法。

(態様 28)

上側反応ゾーンにて反応混合物を冷却する、態様 27 の方法。

(態様 29)

下側反応ゾーンにて反応混合物を冷却しない、態様 28 の方法。

(態様 30)

反応容器が下側反応ゾーン、中間反応ゾーン、および上側反応ゾーンを規定する、2つ  
のバッフルを含む、態様 15 ~ 26 のいずれかの方法。

(態様 31)

上側反応ゾーンにて反応混合物を冷却する、態様 30 の方法。

(態様 32)

中間反応ゾーンにて反応混合物を冷却する態様 31 の方法。

10

20

30

40

50

( 態様 3 3 )

下側反応ゾーンにて反応混合物を冷却しない、態様 3 2 の方法。

( 態様 3 4 )

反応容器が円筒形であり、バッフルが環状である、態様 1 5 ~ 3 3 のいずれかの方法。

( 態様 3 5 )

水素化物の転化が少なくとも約 8 0 %、少なくとも約 8 5 %、少なくとも約 9 0 %、少なくとも約 9 5 %、少なくとも約 9 9 %、少なくとも約 9 9 . 9 %、または約 1 0 0 %である、態様 1 5 ~ 3 4 のいずれかの方法。

( 態様 3 6 )

ハロシランの転化が少なくとも約 8 0 %、少なくとも約 8 5 %、少なくとも約 9 0 %、少なくとも約 9 5 %、少なくとも約 9 9 %、少なくとも約 9 9 . 9 %、または約 1 0 0 %である、態様 1 5 ~ 3 5 のいずれかの方法。

10

( 態様 3 7 )

反応混合物を気相の気泡作用により攪拌する、態様 1 5 の方法。

( 態様 3 8 )

水素化物が、アルカリまたはアルカリ土類金属の水素化物、四水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される、態様 1 5 ~ 3 7 のいずれかの方法。

( 態様 3 9 )

ハロシランが、四ハロゲン化ケイ素、トリハロシラン、ジハロシラン、モノハロシラン、およびそれらの組み合わせから成る群より選択される、態様 1 5 ~ 3 8 のいずれかの方法。

20

( 態様 4 0 )

水素化物が、四水素化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩であり、ハロシランが四ハロゲン化ケイ素であり、ハロゲン化塩が四ハロゲン化アルミニウムのアルカリまたはアルカリ土類金属の塩である、態様 1 5 ~ 3 7 のいずれかの方法。

( 態様 4 1 )

水素化物が、四水素化アルミニウムのナトリウム塩であり、ハロシランが四フッ化ケイ素であり、ハロゲン化塩が四フッ化アルミニウムのナトリウム塩である、態様 1 5 ~ 3 7 のいずれかの方法。

30

( 態様 4 2 )

排出される流出物がスラリーである、態様 1 5 ~ 4 1 のいずれかの方法。

( 態様 4 3 )

反応ゾーンの一つの内部の反応混合物の温度をモニターして、水素化物およびフィードガスの少なくとも一方の流量を制御する、態様 1 5 ~ 4 2 のいずれかの方法。

( 態様 4 4 )

温度を、各反応体の流量に基づいて 1 0 0 % の転化が達成される温度  $T_{100}$  と比較する、態様 4 3 の方法。

( 態様 4 5 )

二つの反応ゾーンの間の温度差をモニターして、水素化物のフィードおよびフィードガスの少なくとも一方の流量を制御する、態様 1 5 ~ 4 2 のいずれかの方法。

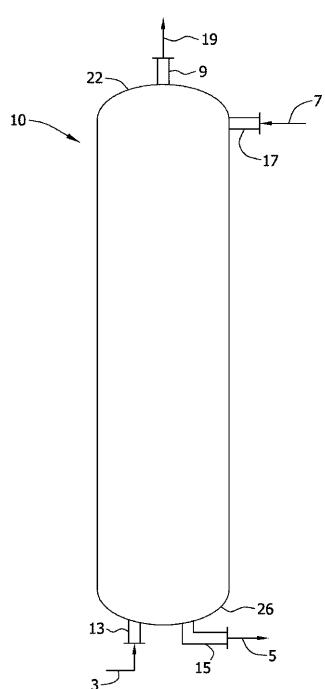
40

( 態様 4 6 )

温度差を、各反応体の流量に基づいて 1 0 0 % の転化が達成される温度差  $T$  と比較する、態様 4 5 の方法。

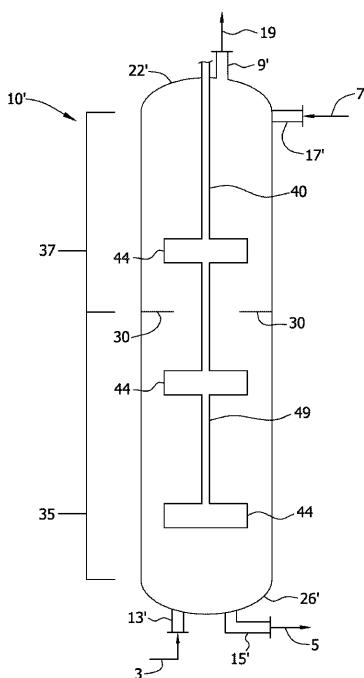
【図1】

FIG. 1



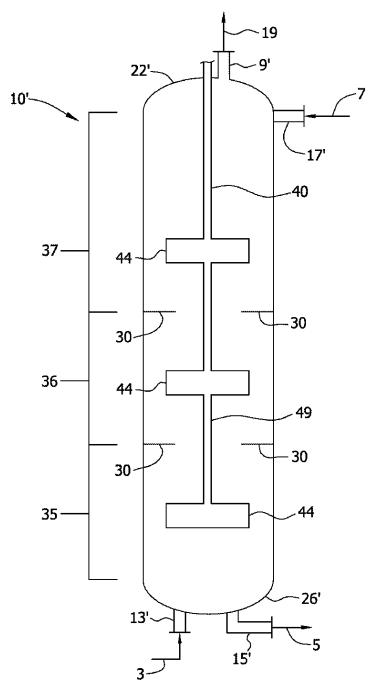
【図2】

FIG. 2



【図3】

FIG. 3



---

フロントページの続き

(74)代理人 100107180

弁理士 玄番 佐奈恵

(72)発明者 バイシェン・ズー

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピーターズ、パール・ドライブ 5 0 1 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 プニート・グプタ

アメリカ合衆国 6 3 3 7 6 ミズーリ州セント・ピーターズ、パール・ドライブ 5 0 1 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 森坂 英昭

(56)参考文献 特表 2 0 1 2 - 5 0 5 8 2 5 (JP, A)

特開昭 5 7 - 1 1 8 0 1 6 (JP, A)

特開昭 6 4 - 0 5 6 3 1 4 (JP, A)

特開昭 6 0 - 0 9 6 5 2 0 (JP, A)

特開昭 6 2 - 0 0 3 0 1 0 (JP, A)

特表 2 0 0 3 - 5 3 0 2 9 0 (JP, A)

特表 2 0 0 9 - 5 0 9 9 0 1 (JP, A)

中国特許出願公開第 1 0 1 3 4 8 4 9 7 (CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3

C 0 7 C 9 / 1 4

C 0 7 C 1 5 / 0 6

C 0 7 C 4 3 / 1 1

J S T P l u s ( J D r e a m I I I )

J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )

J S T C h i n a ( J D r e a m I I I )