



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098322
(43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.

C30B 29/06 (2006.01) C01B 33/00 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0041232

(22) 출원일자 2008년05월02일

심사청구일자 2008년05월02일

(30) 우선권주장

10 2007 021 003.7 2007년05월04일 독일(DE)

(71) 출원인

와커 헤미 아게

독일연방공화국 81737 문헨 한스-사이텔-플라츠 4

(72) 발명자

디터 바이트하우스

독일 84489 부르크하우젠 헤르만 힐러 슈트라쎈 59

라이너 하우스비르트

독일 84375 키르히도르프 베르크 8

하랄트 헤르틀라인

독일 84489 부르크하우젠 비홀러슈트라쎈 34

(74) 대리인

김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 다결정질 고순도 실리콘 과립의 연속 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 유동상 반응기에서 반응 가스를 실리콘 과립 상에 증착시켜 고순도 폴리실리콘 과립을 제조하는 방법으로서,

(I) 반응기는 차례로 배치된 2 이상의 구역을 포함하는 반응기 공간을 구비하고,

(II) 개별 노즐을 이용하여 실리콘 과립에 실리콘 무함유 가스를 도입하여 하부 구역을 약하게 유동화시키며,

(III) 추가 구역을 제1 구역과 직접 접촉하도록 연결하고,

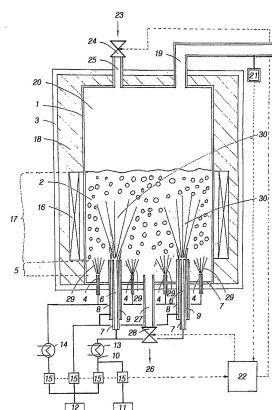
(IV) 이 구역을 외측으로 경계를 이루는 벽을 통해 가열하며,

(V) 1개 또는 다수의 노즐을 사용하여 실리콘 함유 반응 가스를 반응기에 형성된 반응 구역에 수직 상향 가스 제트로서 고속으로 도입하고(여기서 노즐 위쪽에서 국소 반응 가스 제트는 기포 형성 유동상 형태로 둘러싸이고, 유동상 내에서 실리콘 함유 가스는 입자 표면에서 분해되어 입자 성장을 초래함),

(VI) 이 경우 반응 가스가 유동상 벽 또는 유동상 표면에 도달하기 전에 화학 평형 전환 상태로 거의 완전히 반응하도록, 반응 가스를 도입하는 것

을 포함하는, 고순도 폴리실리콘 과립의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

유동상 반응기에서 반응 가스를 실리콘(silicon) 과립 상에 증착시켜 고순도 폴리실리콘(polysilicon) 과립을 제조하는 방법으로서,

(I) 반응기는 차례로 배치된 2 이상의 구역을 포함하는 반응기 공간을 구비하고,

(II) 개별 노즐을 이용하여 실리콘 과립에 실리콘 무함유 가스를 도입하여 하부 구역을 약하게 유동화시키며,

(III) 추가 구역을 제1 구역과 직접 접촉하도록 연결하고,

(IV) 이 구역을 외측으로 경계를 이루는 벽을 통해 가열하며,

(V) 1개 또는 다수의 노즐을 사용하여 실리콘 함유 반응 가스를 반응기에 형성된 반응 구역에 수직 상향 가스 제트로서 고속으로 도입하고(여기서 노즐 위쪽에서 국소 반응 가스 제트는 기포 형성 유동상 형태로 둘러싸이고, 유동상 내에서 실리콘 함유 가스는 입자 표면에서 분해되어 입자 성장을 초래함),

(VI) 이 경우 반응 가스가 유동상 벽 또는 유동상 표면에 도달하기 전에 화학 평형 전환 상태로 거의 완전히 반응하도록, 반응 가스를 도입하는 것

을 포함하는, 고순도 폴리실리콘 과립의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응 가스가 하부 구역의 유동화를 위한 회석 가스용 노즐까지 역유동하여 벽 증착에 의해 노즐을 차단할 수 없도록 하부 구역의 높이를 설계하는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 하부 구역의 높이는 50 내지 300 mm의 범위에 있는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하부 구역 내 가스 속도가 최소 유동화 속도의 1.2 내지 2.3 배가 되도록 하는 양으로 회석 가스를 공급하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 노즐로부터 나오는 회석 가스의 최대 출구 속도는 20 내지 200 m/s 범위에 있는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 가스로서 일반적인 화합물 SiH_xCl_y 의 1 이상의 실리콘 함유 가스, 또는 회석 가스로서 수소, 질소 및 아르곤으로 구성된 군에서 선택되는 1 이상의 실리콘 무함유 가스와 상기 가스의 혼합물을 사용하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수소로 회석한 SiH_4 , SiCl_4 또는 SiHCl_3 을 반응 가스로서 사용하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 가스 중 트리클로로실란의 몰 분율은 0.2 내지 0.8 범위에 있는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 전체 반응기 횡단면에 걸쳐 하부 구역으로부터 나오는 회석 가스를

포함하는 평균 물 분율은 0.15 내지 0.4 범위에 있는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 노즐 시스템의 출구에서 가스 또는 가스 혼합물의 국소 가스 속도는 1 내지 140 m/s 범위에 있는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 구역에서 평균 가스 속도는 최소 유동화 속도의 2 내지 8 배 범위에 있는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 노즐 거리(제트 축 사이의 수평 거리) 대 노즐 직경(유동상으로 나가는 가스 출구 위치에서의 노즐의 내부 직경)의 비가 7.5를 초과하도록 노즐 사이의 최소 거리를 선택해야 하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 환상 노즐에서의 출구 속도는 중앙 노즐에서의 출구 속도 미만인 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 환상 노즐에서의 속도는 하기 범위에 있는 것인 방법:

$$0.4 \cdot V_{\text{중앙 노즐}} < V_{\text{환상 노즐}} < 0.8 \cdot V_{\text{중앙 노즐}}.$$

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유동상의 상부 구역에서 가스의 체류 시간은 0.1 내지 10 초 범위에 있는 것인 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유동상의 상 온도는 890 내지 1400℃ 범위에 있는 것인 방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기 압력은 0 내지 7 바 과압(excess pressure) 범위에 있는 것인 방법.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유동상의 작동은 정상 상태의 입자 크기 분포를 가지며, 입자의 크기는 150 내지 7000 μm 이고, 분포의 사우터(Sauter) 직경은 850 내지 1500 μm 범위에 있는 것인 방법.

청구항 19

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 온라인 배기 가스 분석 시스템을 반응 전환의 측정에 사용하며, 이는 반응기 내 소정의 입자 크기 분포 및 유동상 내 과립의 양이 장기간에 걸쳐 안정하게 그리고 정상 상태로 유지될 수 있도록, 반응 및 공급된 희석 가스의 양의 검출 및 입자 개체에 대한 전산 모델과 조합하여, 시드 입자의 첨가 및 생성물 분리(take-off)를 제어할 수 있는 것인 방법.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 추가의 분류 단계가 필요 없이, 150 μm 보다 작은 소형 입자의 분율이 0.1 질량% 미만인 것인 방법.

청구항 21

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 증착된 폴리실리콘 파립은 구형도 값(sphericity value)이 0.85 내지 1 [-] 범위인 뚜렷한 구체 형상을 갖는 것인 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 가스상으로부터의 고체 증착에 의한 실리콘(silicon) 파립의 제조를 위한 유동상 공정은 다수의 공개물 및 특허로부터 공지되어 있다.

배경 기술

- <2> 간단히 설명하자면, 반응기 내 유동상 증착 동안, 실리콘 입자 상을 우선 도입하고, 상기 상을 가스에 의해 유동화한 후, 적절한 장치에 의해 증착 반응에 필요한 온도로 가열한다. 가스에 함유된 실리콘 함유 화합물, 일반적으로 실란 SiH_4 또는 할로실란 SiH_xX_y (Cl, Br, I, F)는 유동상에서 실리콘 입자의 표면 상에 증착하는 실리콘 원소가 형성되면서 열분해 반응으로 고온 입자 표면에서 분해되어, 상기 입자의 크기를 성장시킨다. 크기가 성장한 입자를 생성물로서 유동상으로부터 연속 제거하고 크기가 작은 입자, 소위 실리콘 시드 입자를 유동상으로 재차 공급하는 경우, 공정을 정상 상태로 연속 작동시킬 수 있다.
- <3> 일반적으로, 실리콘 함유 화합물 뿐 아니라, 이하 회석 가스라고 지칭하는 실리콘 무함유 가스를 유동상에 공급한다. 상기 회석 가스의 예로는 수소, 질소 또는 아르곤이 있다. 그 자체로 또는 회석 가스와 혼합하여 공급하는 실리콘 함유 화합물을 이하 반응 가스라고 지칭한다.
- <4> 실리콘의 유동상 증착에 있어서 중요한 문제는 실리콘 함유 가스 화합물이 고온 입자 표면에서 뿐 아니라, 바람직하지 않게 고온 반응기 구성 요소에서도 반응한다는 사실이다. 이는 특히 유동상의 벽에 영향을 미친다. 특별한 조치가 없으면, 실리콘층이 상기 벽에 증착하여 반응기 작동 시간 동안 더욱더 두꺼워져서 반응기의 최대 작동 시간을 제한한다. 유동상이 일반적으로 정확히 상기 벽을 통해 가열되고, 유동상이 열 절연체로 작용하여 성장하는 실리콘층이 가열 기능을 손상시키기 때문에, 이 문제는 특히 심각하다. 성장한 실리콘층과 벽 재료의 상이한 열 팽창으로 인한 기계적 응력으로 또한 실리콘층의 일부의 치핑(chipping) 또는 심지어는 유동상 벽의 파손이 발생할 수 있다. 유동상 벽 상에 증착되는 것 이외에, 추가의 문제는 반응 가스, 즉 실리콘 함유 가스 또는 가스 혼합물을 유동상에 수용하는 역할을 하는 반응기 구성 요소 상에 고상 실리콘이 증착된다는 것이다. 여기서, 벽 증착은 입구의 차단까지 초래할 수 있다.
- <5> 유동상 증착에서 기본적인 인자는 유동상의 순 발열 필요량(net heating requirement), 즉 반응기 벽을 통해 반응기에 공급되는 발열량이다. 이는 공정 비용에 크게 영향을 미친다. 반응기 부품 상에 증착이 증가하면, 에너지 필요량이 증가하고, 심한 경우에는 반응기를 더 이상 가열할 수 없어 휴업해야 한다. 순 발열 필요량은 대부분 유동상 온도와 공급 가스 온도 사이의 차이로부터 생기는 것이다. 대조적으로, 가스상 증착의 반응 엔탈피는 2차적으로 중요하다. 유동상 온도는 열분해 반응에 필요한 반응 온도에 해당하고, 실리콘 함유 화합물의 유형 및 농도에 따라 크게 달라진다.
- <6> 유동상 증착의 생성물의 주요 특징은 매우 높은 순도가 요구된다는 것이다. 일반적으로, 금속에 의한 오염물은 100 ppbw 미만이어야 하고, 도펀트 붕소 및 인에 의한 오염물은 1000 pptw 미만이어야 하며, 탄소에 의한 오염물은 1000 ppbw 미만이어야 한다.
- <7> 설명한 문제를 해결하기 위한 다양한 접근법이 문헌에 언급되어 있다:
- <8> US 3,963,838은 석영으로 제조된 반응기 벽 상의 코팅이 공정 중에 석영 벽으로부터 계속적으로 치핑되는 공정을 개시한다. 이 공정의 단점은 벽 치핑 물질이 구체 파립과는 상이한 특성을 가져서, 치핑 과정에서 석영 유리를 파손시킬 위험이 있다는 것이다. 파립도 마찬가지로 벽 치핑의 결과로 나오는 바람직하지 않은 석영을 함유할 수 있다.
- <9> JP 2279513은 구조가 간단한 유동상을 이용하는 공정을 개시한다. 반응 가스는 유동상의 기저에서 분배기 판을 거쳐 흐른다. 유동상은 통상적으로 벽을 통해 가열된다. 가스 분배기의 기저가 벽 증착에 의해 차단되는 것을 방지하기 위해, 소량의 HCl을 반응 가스에 계량한다. 환원 반응의 결과, 이에 따라 반응 가스의 유입 영역에서

Si가 클로로실란으로 환원되고, 이에 따라 상기 영역에서 벽 증착이 감소 또는 방지된다. 그러나, 이 방법의 단점은 반응기 가열 영역에서 벽 증착이 방지되지 않고, 유동상의 기저에서 높은 열 손실이 발생한다는 것이다. 또한, 이 절차의 경우, 실리콘 과립이 반응 가스 대기에서 분리되어, 그 결과 추가로 퍼징(불활성화)해야 한다는 것이다.

<10> US 4,992,245는 유동상을 내부 반응 구역 및 고리 형상 방식으로 유동상을 둘러싼 가열 구역으로 나눔으로써, 유동상의 가열이 벽 증착에 의해 손상되는 것을 방지하는 것을 개시한다. 이 경우, 원통형 관에 의해 분배를 실시한다. 반응 구역을 반응 가스에 의해 유동화시키고, 가열 구역을 회석 가스로 플러싱한다. 과립이 가열 구역과 반응 구역 사이를 순환하고, 이에 따라 가열 구역으로부터 반응 구역으로 열을 운반한다. 그러나, 이 공정의 단점은 유동상 순환이 매우 복잡한 구조를 가지며, 불활성 물질(석영 등)로부터 매우 어렵게만 제조할 수 있다는 것이다. 게다가, 구조상 반응 가스가 가열 구역의 영역으로 통과하는 것을 방지할 수 없어 가열 구역에서 벽 증착이 발생하고, 이것이 반응기 가열을 손상시킨다. 이 공정 배열에서 가스 공급도 매우 복잡하다.

<11> US 5,374,413은 상이한 방법을 개시한다. 유동상의 가열이 벽 증착에 의해 손상되지 않게 하기 위해, 여기서는 유동상을 반응 구역 및 가열 구역에 대해 수직 또는 수평으로 나눈다. 벽 또는 원통형 관에 의해 분배를 실시한다. 가열 구역에서의 가열은 마이크로파에 의해 실시하며, 반응기의 벽은 석영으로 제조되어 마이크로파에 투명하다. 그러나, 열이 입자 및 가스 대류에 의해 가열 구역으로부터 반응 구역으로 운반되어야 한다는 단점이 있다. 수직 분리(반응 구역 상부 - 반응 구역 하부)의 경우, 반응 영역에서 다량의 기포가 형성되거나 또는 슬러깅 모드(slugging mode)에 대한 체인지오버(changeover)가 발생할 위험을 갖고 유동화 정도가 매우 높은 상이 생긴다. 소정 구역으로 분리하기 위한 구성 요소 상의 벽 증착도 이 공정에서 발생할 수 있다. 주요 단점은, 반응기의 형태 및 크기에 상당히 영향을 받는 마이크로파 가열의 효율이 낮아서 산업적인 이점이 매우 적다는 것이다.

<12> DE 19948395는 가열 구역 및 위에 있는 반응 구역으로 유동상을 수직 분리하는 것을 개시한다. 반응 가스에 대한 공급 장치에 의해 분리를 실시한다. 가열 구역은 회석 가스에 의해서만 유동화시킨다. 유동상 벽이 열 방사에 대해 거의 투명하도록 구체화된 가열 구역의 영역에서 복사 가열기에 의해 가열을 실시한다. 생성물을 가열 구역으로부터 분리한다. 이 공정 실시의 경우 복잡한 인자는, 가열 구역으로부터 반응 구역으로의 입자 및 가스 대류에 의해 열을 운반해야만 한다는 것이다.

<13> US 6,827,786도 가열 구역 및 위에 있는 반응 구역으로 유동상을 수직 분리하는 것을 개시한다. 회석 가스만이 유동상의 기저에서 흐르게 하고, 반응 가스만이 방사상으로 배열된 노즐을 통해 더 위쪽에서 흐르게 하여 분리를 실시한다. 가열은 하부 영역(가열 구역)에서 벽 가열을 통해 실시한다. 반응 구역에서도 벽 가열에 의해 가열을 실시할 수 있다. DE 19948395A1 및 US 5,374,413의 한계는, 회석 가스를 맥동 방식으로 가열 구역으로 공급하고, 이 맥동으로 인해 가열 구역으로부터 반응 구역으로의 열 운반이 개선된다는 사실에 있다. 테트로클로로실란을 전환시키기 위한 추가의 가열된 반응 구역도 반응 구역 위쪽에 배열할 수 있다. 여기서의 단점도, 가열 구역으로부터 반응 구역으로 입자 및 가스 대류(맥동)에 의해 열이 운반되어야 하고, 특히 벽 가까이로 공급되는 (복사) 반응 가스로 인해 반응 구역에서 벽 증착이 여전히 발생할 수 있다는 것이다.

<14> 종래 기술에 언급된 모든 공정은 실리콘의 벽 증착이 반응기의 다양한 구성 요소에서 발생하고, 작동 시간이 증가하면서 공정에 필요한 절연물 또는 구성 요소가 증착에 의해 차단된 결과 가열 용량이 감소한다는 단점이 있다. 이 효과는 휴업 및 증착된 층의 기계적 제거로 인한 에너지 비용, 부정적인 안전성 측면(설치물 차단) 및 설치물의 사용 불능 시간 증가와 관련되어 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<15> 따라서, 본 발명의 목적은 벽 증착이 크게 감소되거나 완전히 억제되어, 유동상을 효율적으로 가열할 수 있고 반응기 작동 시간을 늘릴 수 있는, 고순도의 균질한 다결정질 실리콘 과립의 연속 제조 방법을 제공하는 것이다. 이 경우, 해당하는 장치는 한정된 구조적 가능성을 달성하는 가장 간단한 가능한 구조를 가지게 하여, 유동상의 발열 필요량이 가능한 한 최소화된다.

<16> 동시에, 본 발명의 목적은 반응 수행을 적절히 선택하여 유동상으로부터 나오는 실리콘 분진의 형성 및 배출을 추가의 조치를 생략할 수 있을 정도로 감소시키는 것이다. 이 경우, 얻어진 생성물은 추가의 처리 단계 없이 고순도로, 소정의 입자 크기 분포로, 임의의 공극 및 임의의 분진 없이 제조하고자 한다.

과제 해결수단

- <17> 본 발명은 유동상 반응기에서 반응 가스를 실리콘(silicon) 과립 상에 증착시켜 고순도 폴리실리콘(polysilicon) 과립을 제조하는 방법으로서,
- <18> (I) 반응기는 차례로 배치된 2 이상의 구역을 포함하는 반응기 공간을 구비하고,
- <19> (II) 개별 노즐을 이용하여 실리콘 과립에 실리콘 무함유 가스를 도입하여 하부 구역을 약하게 유동화시키며,
- <20> (III) 추가 구역을 제1 구역과 직접 접촉하도록 연결하고,
- <21> (IV) 이 구역을 외측으로 경계를 이루는 벽을 통해 가열하며,
- <22> (V) 1개 또는 다수의 노즐을 사용하여 실리콘 함유 반응 가스를 반응기에 형성된 반응 구역에 수직 상향 가스 제트로서 고속으로 도입하고(여기서 노즐 위쪽에서 국소 반응 가스 제트는 기포 형성 유동상 형태로 둘러싸이고, 유동상 내에서 실리콘 함유 가스는 입자 표면에서 분해되어 입자 성장을 초래함),
- <23> (VI) 이 경우 반응 가스가 유동상 벽 또는 유동상 표면에 도달하기 전에 화학 평형 전환 상태로 거의 완전히 반응하도록, 반응 가스를 도입하는 것
- <24> 을 포함하는, 고순도 폴리실리콘 과립의 제조 방법에 관한 것이다.
- <25> 본 발명에 따른 방법에서, 유동상의 2개의 유동화 구역 내 평균 가스 속도의 공정 변수, 노즐 시스템의 출구에서의 가스 또는 가스 혼합물의 국소 가스 속도, 유동상의 압력 및 온도, 서로에 대한 그리고 유동상 벽에 대한 노즐 위치 및 유동상의 유동화 구역 내 가스의 체류 시간을 적절히 선택함으로써, 반응 가스가 유동상 벽 또는 유동상 표면에 도달하기 전에 화학 평형 전환 상태로 실질적으로 완전히 반응하는 것을 보장하는 반응 과정 및 이에 따른 농도 프로필이 생성된다. 그 결과, 유동상 벽 상의 벽 증착이 매우 소량으로 감소되어, 장기간에 걸쳐 반응 구역의 영역에서 유동상의 가열을 손상시키지 않을 수 있다.
- <26> 이 경우, 본 발명에 따르면, 정확하게는 1 이상의 국소 반응 영역이 유동상 내 공급 노즐 위쪽에 형성되고, 반응 영역에서 반응 가스가 유동상 벽 또는 유동상 표면에 도달하기 전에 화학 평형 상태로 실질적으로 완전히 반응하도록, 반응 가스를 회석 가스에 의해 약하게 유동화된 유동상으로 1 이상의 수직 상향 가스 제트로서 도입한다. 이로써 벽 증착이 일어나지 않고 종래와 같이 벽을 통해 반응 영역의 준위에서 유동상을 영구 가열할 수 있다.
- <27> 회석 가스에 의해서만 하부 구역을 유동화시키고 반응 가스를 더 높은 준위에서만 노즐에 의해 유동상에 도입함으로써, 2개 구역에 유동상이 있는 구체예를 달성한다. 노즐에 의해 반응 가스를 도입하는 준위 아래에 있는 영역에서, 유동상은 회석 가스에 의해 단지 약하게 유동화된다. 이 기본적인 유동화를 생략하는 경우, 순수한 제트 유동상이 반응 가스 노즐을 통해 형성되는데, 이는 공정 진행에 도움이 되지 않는다.
- <28> 반응 가스가 하부 구역의 유동화를 위한 회석 가스용 노즐까지 역유동하여 벽 증착에 의해 노즐을 차단할 수 없도록 하부 구역의 높이를 설계하며, 하부 구역의 높이는 50 내지 300 mm의 범위에 있다.
- <29> US 5,374,413, DE 19948395 및 US 6,827,786으로부터 공지된 방법과는 대조적으로, 본 발명에 따른 방법에서 하부 구역의 높이는 유동상의 가열에 중요하지 않으며, 더욱이 가열을 고려하여 설계할 필요가 없다. 상기 구역은 매우 평평하게 제조할 수 있음이 밝혀졌다. 50 mm를 초과하는 높이라도 충분하다. 그러나, 상기 구역의 추가 가열이 원칙적으로 가능하며, 이 영역에서 유동상으로의 전체적인 열 공급을 증가시키거나 열 손실을 보상할 수 있다.
- <30> 하부 구역에 공급되는 회석 가스의 양은 유동상이 조금 그러나 그래도 확실하게 유동화되도록 적은 양으로 선택해야 한다. 바람직하게는, 하부 구역 내 가스 속도가 최소 유동화 속도의 1.2 내지 2.3 배, 바람직하게는 1.2 내지 1.7 배가 되도록 하는 양으로 회석 가스를 공급한다.
- <31> 최소 유동화 속도는 입자 크기 및 고체 및 가스의 물질 데이터에 따라 달라지며, 예컨대 문헌["Fluidization Engineering"; D. Kunii, O. Levenspiel; Butterworth-Heinemann; Second Edition 1991]의 제3장에 기재된 하기 식(18)에 따라 계산할 수 있다:

$$\frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2}$$

<32>

<33>

상기 식 중,

<34>

ϵ_{mf} 는 최소 유동화 지점에서의 공극의 비율이고,

<35>

ϕ_s 는 입자의 구형도이고,

<36>

d_p 는 입자 직경이며,

<37>

ρ_g 는 가스 밀도이고,

<38>

ρ_s 는 고체 밀도이고,

<39>

μ 는 가스의 동적 점도이며,

<40>

g 는 중력으로 인한 가속도이다.

<41>

가스 처리량이 더 낮으면 상부 구역에서 바람직하지 않은 제트 유동상이 생성되며, 처리량이 더 높으면 가스 및 에너지 소비가 증가하여 반응 구역의 형성에 역효과를 미칠 수 있는데, 이 때 과량의 회석 가스로 인해 더 큰 기포가 형성되고 노즐에 의한 반응 가스 도입으로 노즐 상에 역류 및 벽 증착이 국소적으로 발생하거나 무정질 분진이 형성될 수 있다.

<42>

하부 구역으로 각각 공급되는 회석 가스를 유동상 온도 이상으로 가열한 다음, 유동상으로 열을 추가 운반할 수 있다. 실제 적용시, 상기 가스를 바람직하게는 생성되는 생성물을 확실하게 오염시키지 않고 금속 가열 부재를 구비한 통상적인 열 교환기에서 500℃ 이상, 특히 바람직하게는 700℃ 이상의 온도로 예열한다.

<43>

회석 가스는 바람직하게는 유동상의 횡단면에 걸쳐 다수의 개별 노즐을 통해 가능한 한 균일하게 공급한다. 그 결과, 고도의 난류가 이 약하게 유동화된 영역에서 형성되어, 이에 따라 응집물 형성을 효과적으로 방지할 수 있다. 증착된 생성물 과립도 이 영역으로부터 유동상에서 분리되기 때문에 이는 특히 중요하다.

<44>

이 경우, 국소 제트 영역이 각각의 경우에 생기도록 노즐로부터 나오는 회석 가스의 출구 속도를 선택해야 한다. 최대 제트 속도는 20 내지 200 m/s 범위, 바람직하게는 50 내지 180 m/s 범위, 특히 바람직하게는 75 내지 170 m/s 범위에 있다. 속도가 너무 낮게 선택되는 경우, 과립이 노즐을 통과하여 노즐을 차단하거나 또는 노즐 제트가 너무 적은 난류를 하부 구역에 도입할 수 있어, 응집물이 확실하게 파괴되지 않거나 이의 형성이 방지되지 않는다. 속도가 너무 높게 선택되는 경우, 가스 제트는 실리콘 과립을 기계적으로 분쇄하거나 고체 마모 속도를 매우 높인다.

<45>

반응 가스로서 실리콘 함유 가스(예, SiH_4 , SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_xCl_y), 또는 회석 가스로서 실리콘 무함유 가스, 예컨대 수소, 질소 또는 아르곤과 상기 가스의 혼합물을 사용한다. 수소(H_2)로 회석한 트리클로로실란(SiHCl_3)을 바람직하게는 반응가스로서 사용한다.

<46>

반응 가스 내 트리클로로실란의 몰 분율은 0.2 내지 0.8 범위, 특히 바람직하게는 0.3 내지 0.6 범위에 있다. 이 경우, 가능한 경우 반응 가스 노즐을 둘러싼 환상 갭 노즐로부터 나온 혼합된 회석 가스도 동시에 고려한다. 하부 구역으로부터 나오는 회석 가스와 함께, 전체 반응기 횡단면에 걸친 평균 몰 분율은 바람직하게는 0.15 내지 0.4 범위에 있다.

<47>

가스를 유동상에 도입하기 전에 예열하여, 이에 따라 유동상에 대한 발열 필요량을 낮게 유지하는 것이 유리하다. 그러나, 이러한 예열은 제한되어 있다. 반응 가스의 경우, 실리콘 함유 화합물의 각각의 분해 온도가 예열을 제한한다. 유동상에 도입하기 전에 분해를 일으키지 않고, 실질적으로 문헌에 이전에 명시된 온도(트리클로로실란의 분해 온도 = 350℃, "Machine for production of granular silicon"; Lord; 2004; US 6,827,786) 이상으로 반응 가스를 통상적인 가열 기술에 의해 예열할 수 있고, 이에 따라 유동상의 발열 필요량을 감소시킬 수 있음이 놀랍게도 실험에서 밝혀졌다.

<48>

예컨대 금속 가열 부재를 구비하는 통상적인 열 교환기를 이용하여 반응 가스를 예열할 수 있다. 이 경우, 가스

혼합물(트리클로로실란 및 수소)을 바람직하게는 350 내지 590℃로 예열한다.

<49> 이 경우 제트 영역이 생기도록 반응 가스 노즐로부터 나오는 반응 가스의 출구 속도를 선택해야 한다. 노즐 시스템의 출구에서의 가스 또는 가스 혼합물의 국소 가스 속도는 1 내지 140 m/s 범위, 바람직하게는 10 내지 120 m/s의 범위, 특히 바람직하게는 40 내지 70 m/s 범위에 있다. 적절한 노즐 단면적을 선택하여 제트 속도를 설정할 수 있다. 속도가 너무 낮게 선택되는 경우, 국소적으로 범위를 정한 제트 영역이 형성되지 않으며, 오히려 반응 가스가 개별 기포로서 노즐로부터 유동상으로 멀리 흐르고, 바람직하지 않은 방식으로 전체 횡단면에 걸쳐 재빨리 분산되며, 그 다음 바람직하지 않은 벽 증착을 초래할 수 있다. 게다가, 과립은 반응 가스 노즐을 통과하여 이를 차단할 수 있다. 속도가 너무 높게 선택되는 경우, 실리콘 과립을 기계적으로 분쇄하거나 고체 마모 속도를 매우 높여, 바람직하지 않은 실리콘 분진을 생성시킨다.

<50> 반응 구역에서 평균 가스 속도는 최소 유동화 속도의 2 내지 8 배 범위, 바람직하게는 3 내지 6 배 범위에 있다.

<51> 노즐당 반응 가스의 처리량은 제한된다. 실리콘 함유 화합물의 열 분해에 의해 제한되는 반응 가스가 유동상 온도(= 불균질 열분해에 필요한 반응 온도)보다 훨씬 낮은 온도로 흐르기 때문에, 유동상의 국소적 과냉각이 제트 영역에서 일어난다. 이 영역에서의 과냉각 및 이 영역의 크기도 노즐 처리량이 증가하면서 증가한다. 이 영역이 너무 차가워지거나 너무 커지는 경우, 무정질 실리콘 분진이 형성되면서 반응 선택도가 바라는 불균질 가스상 반응에서 바라지 않는 균질 가스상 반응으로 전이한다. 실험으로부터 도출된 바의 최대 노즐 처리량에 대한 한계치는 노즐당 가스 처리량, 반응 가스의 열 용량, 및 존재하는 유동상 온도와 유입되는 반응 가스 사이의 온도 차로부터 계산된 최대 히트 싱크(heat sink)에 가장 특징이 있을 수 있으며, 이는 노즐당 5 내지 25 kW 범위에 있다:

$$\dot{Q}_{sink} = \dot{m}_{RG} * C_{PRG} * (T_{WS} - T_{RG}) \text{ 식 중,}$$

$$\dot{Q}_{sink} \text{ 히트 싱크 [W]}$$

$$\dot{m}_{RG} \text{ 반응 가스의 질량 유량 } \left[\frac{kg}{s} \right]$$

$$C_{PRG} \text{ 반응 가스의 열 용량 } \left[\frac{kJ}{kg K} \right]$$

$$T_{FB} \text{ 유동상 온도 [K]}$$

$$T_{RG} \text{ 반응 가스 온도 [K]}$$

<52>

<53> 반응 가스가 유동상 벽에 도달하기 전에 가능한 한 완전히 화학 평형 상태로 반응하도록 노즐과 유동상 벽 사이의 거리를 선택해야 한다. 실험으로부터, "반응 전면(front)"에 대한 각을 제트 흐름의 제트 각과 실질적으로 동일한 방식으로 결정하였다. 상기 각은 9.5 내지 18° 범위에 있다. 최소 필요 체류 시간 및 반응 구역의 높이와 조합하여, 벽과 노즐 사이의 최소 필요 거리를 하기 식(B)에 기초하여 결정할 수 있다.

$$A_{W-D} \geq h_{RZ} * \tan \alpha$$

<55> (식 중, A_{W-D} 는 벽 - 노즐 거리[m]이고, α 는 반응 전면의 각임)

<56> 개별 노즐은 또한 서로 너무 가까워서는 안 되며, 그렇지 않으면 개별 제트가 함께 융합되어 실질적으로 1개의 제트를 형성하여, 특정 환경 하에서 열 부하에 대한 한계가 초과될 위험이 있다. 노즐 거리(제트 축 사이의 수평 거리) 대 노즐 직경(유동상으로 나가는 가스 출구 위치에서의 노즐의 내부 직경)의 비가 7.5 초과, 특히 바람직하게는 8.5 초과가 되도록 최소 거리를 선택해야 한다.

<57> 유동상의 벽 상에 증착되는 것 이외에, 반응 가스를 유동상에 수용하는 역할을 하는 반응기 구성 요소 상에 실리콘이 증착된다는 추가의 문제가 있다. 노즐 상의 이러한 증착은 입구의 차단까지 초래할 수 있다.

<58> 노즐 상의 증착을 방지하기 위해, 종래 기술로부터 공지된 바와 같이 노즐을 냉각시킬 수 있거나(US 5,810,934, US 6,827,786) 또는 소량의 염화수소 가스를 반응 가스에 첨가하여 증착을 방지하거나(JP 2279513), 균일 가스상 반응에 의해 미세 분진의 형성을 추가로 감소시킨다. US 5,798,137(페이지 30, 줄 26-49; 페이지 28, 줄 44-47)도 환상 노즐 시스템의 사용을 개시하는데, 여기서 반응 가스는 내부 노즐을 통해 공급하고, 환상 겹은 이를

통해 할로겐 가스 또는 희석 gas와 할로겐 가스의 혼합물이 통과하는 상기 노즐을 둘러싼 환상 노즐에 의해 형성되어, 가스 입구 영역에서 구성 요소 상에 증착되는 것을 방지한다.

<59> 환상 노즐 시스템에 의해 증착에 대한 보호 및 냉각을 유리하게 달성하는데, 여기서 반응 가스는 중앙 노즐을 통과시키고 희석 가스만 환상 노즐을 통과시킨다. 환상 노즐로부터 나오는 희석 가스가 냉각 뿐 아니라 차폐 효과도 가져오도록, 환상 노즐에서의 출구 속도는 놀랍게도 반드시 중앙 노즐에서의 출구 속도보다 더 낮게 선택해야 한다. 환상 노즐에서의 속도는 이 경우 바람직하게는 $0.4 \cdot v_{\text{중앙 노즐}} < v_{\text{환상 노즐}} < 0.8 \cdot v_{\text{중앙 노즐}}$ 범위로 선택한다.

<60> 상기 추가로 언급한 속도 및 처리량 제한은 달리 적용할 수 있다. 환상 노즐로부터 나오는 가스 제트가 너무 느린 경우, 중앙 노즐에 대한 보호 효과가 없어지고, 환상 노즐로부터 나오는 가스 제트가 중앙 제트보다 빠른 경우, 이는 반응 구역의 형성에 부정적인 결과를 초래하면서 중앙 가스 제트를 팽창시키는 효과가 있다.

<61> 이 경우, 중앙 노즐이 벽 증착에 대해 확실히 보호되도록 하는 정도로, 환상 갭을 통과하는 희석 가스의 양을 선택해야 한다.

<62> 하부 영역에서의 약한 유동화 및 제트 특성으로 인해, 노즐 영역에서 반응 가스가 노즐 개구부의 준위 아래쪽에서 흘러, 거기에서 벽 증착이 확실히 방지된다.

<63> 반응 가스가 유동상 표면에 도달하기 전에 가능한 한 화학 평형 상태에 90%를 초과하는 정도로 반응하도록, 반응 가스 출구의 준위 위쪽으로 유동상의 높이를 선택한다. 이는 하기 식(A)를 기초로 하는 유동상 내 반응 가스의 평균 체류 시간에 가장 특징이 있다:

$$\bar{t} = \frac{u_{RZ}}{\varepsilon \cdot h_{RZ}}$$

<64> 상기 식 중,

<65> \bar{t} 평균 체류 시간[s]

<66> u_{RZ} 반응 구역 내 표면 가스 속도 $\left[\frac{m}{s} \right]$

<67> ε 유동상의 공극도

<68> h_{RZ} 반응 구역의 높이[m]

<69> 유동상의 상부 구역 내 가스의 체류 시간은 0.1 내지 10 초, 바람직하게는 0.1 내지 3 초, 특히 바람직하게는 0.2 내지 2 초 범위에 있다. 체류 시간이 과도하게 짧은 경우, 반응 가스가 완전히 반응하지 않으며, 여전히 벽 증착의 형태로 또는 균일 가스상 반응에 의해 유동상의 유출 영역에서 전환되어 분진을 형성할 수 있다. 대조적으로, 체류 시간이 과도하게 길면 이에 따라 바람직하지 않은 거동을 나타내는 불필요하게 많이 유동화된 상이 생성된다.

<70> 본 발명에 따른 방법에 의하면, 반응 영역의 바로 부근에서, 장기간에 걸쳐 벽 증착에 의한 가열을 수행하지 않고 유동상을 통상적으로 그리고 이에 따라 비용 효율적으로 가열할 수 있다. 일반적으로, 반응 구역의 높이는 이 구역에서 벽을 통해 유동상을 가열하기에 충분하다. 매우 특이적이고 복잡한 유형의 가열 기구(마이크로파, 레이저), 복잡한 반응기 배열 또는 작동 모드(가열 및 반응의 수직 분리, 가스 공급의 맥동, 순환 시스템)가 필요 없다. 놀랍게도 US 7,029,632에 개시된 바의 가열기 배열이 특히 적절함이 실험에서 밝혀졌다.

<71> 실란으로부터 출발시, 사용되는 실리콘 함유 화합물의 염소 농도가 증가함에 따라, 최소 필요 유동상 온도가 크게 증가한다. 공정에 필요한 유동상의 상 온도는 890 내지 1400°C 범위에 있으며, 특히 바람직한 구체예(트리클로로실란 사용)에서는 890 내지 1100°C 범위에 있으며, 특히 바람직하게는 930 내지 1000°C 범위에 있다.

<72> 반응기 압력에 관해서는, 0 내지 7 바 과압(excess pressure) 범위, 바람직하게는 0.3 내지 4 바 범위, 특히 바람직하게는 0.5 내지 3 바 과압 범위에서 수행할 수 있다.

<73> 실험에서, 설명한 공정을 조작하고, 유동상 내 입자 크기 분포를 상이하게 하여 조사하였다. 반응 전환 및 이에 따른 증착 속도가 평균 입자 직경이 아니라 사우터(Sauter) 직경 d_{32} 와만 상관 관계에 있음이 놀랍게도

밝혀졌다. 정상 상태의 입자 크기 분포를 갖는 유동상을 조작하는 것이 특히 유리한 것으로 밝혀졌는데, 이 때 입자의 크기는 150 내지 7000 μm 이고, 분포의 사우터 직경은 850 내지 1500 μm 범위, 특히 바람직하게는 950 내지 1400 μm 범위에 있다.

<75> 유동상 내 입자 크기 분포를 안정하게 그리고 정상 상태로 제어하는 것은 종래 기술에서 매우 어려운 것으로 간주되었다(US 5,798,137, 페이지 6, 줄 57-65). 그러나, 본 발명에 따른 방법을 이용한 실험에서, 반응 및 공급된 회석 가스의 양의 검출 및 입자 개체에 대한 전산 모델과 조합하여 반응 전환을 측정하기 위한 온라인 배기 가스 분석 시스템을 이용시, 반응기 내 소정의 입자 크기 분포 및 유동상 내 과립의 양을 장기간에 걸쳐 안정하게 그리고 정상 상태로 유지할 수 있도록, 시드 입자의 첨가 및 생성물 분리(take-off)를 제어할 수 있다. 이에 대한 필요 조건은 시드 입자의 안정하고 일정한 입자 크기 분포이다. 이 경우, 시드 입자를 연속적으로 또는 주기적으로 첨가할 수 있다.

<76> 본 발명에 따라 그리고 트리클로로실란을 사용하여 방법을 수행함으로써, 마모의 결과 생기는 분진의 형성 및 균일 가스상 증착이 최소로 감소되고, 특히 "고비점 물질"로도 치칭하는 배기 가스 내 중합체 실리콘 화합물이 생기지 않는다. 결과적으로, 추가의 조치가 생략될 수 있고, 추가의 처리 단계 없이, 순도가 높고 밀도가 상당히 높으며 소정의 입자 크기 분포를 갖고 공극이 없고 분진 함량이 매우 낮으며 염소 함량이 적은 실리콘 과립이 얻어진다.

<77> 회석 가스만이 흐르는 하부 구역을 통해 유동상의 약하게 유동화된 하부 구역으로부터 생성물 과립을 분리한 결과, 벽 증착으로 인해 분리 장치가 너무 커질 위험이 없어지고, 적은 경비로 분리된 생성물 과립을 효과적으로 냉각 및 불활성화시킬 수 있다. 예컨대 각각의 수집 용기에서 질소로 퍼징함으로써 매우 간단한 방식으로 이는 가능하다. 따라서, 반응 가스 또는 가스 반응 생성물을 분리하기 위한 복잡한 퍼징 장치는 필요 없는데, 이는 실리콘 함유 가스가 소정 공정 조건 하에서 생성물 분리를 거칠 가능성이 매우 낮기 때문이다.

<78> 설명한 배열(구역)로 인해 입자가 분리되어, 작은 입자는 바람직하게는 상부 구역에 남고, 큰 입자는 바람직하게는 하부 구역을 통과하여 이로부터 분리될 수 있음이 놀랍게도 밝혀졌다. 이로써 작은 입자를 적은 비율로 함유하는 생성물이 얻어져서, 미세 분획의 분류 및 분리를 위한 추가 작업 단계를 생략할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서, 추가의 분류 단계가 필요 없이, 150 μm 보다 작은 소형 입자의 분율은 0.1 질량% 미만이다.

<79> 개별 가열 구역이 필요 없기 때문에, 슬러깅이 없어서 실리콘 입자의 마모 및 파쇄도 없는 상태로 유동상의 안정한 작동 상태를 달성할 수 있을 정도의 트리클로로실란의 전환, 및 반응 가스의 동일한 체류 시간을 제공하면서 종래 기술에 비해 유동상의 높이를 감소시킬 수 있다. 따라서, 이에 따라 증착된 폴리실리콘 과립은 구형도 값(sphericity value)이 0.85 내지 1 [-] 범위, 특히 바람직하게는 0.9 내지 0.99 [-] 범위의 뚜렷한 구체 형태를 갖는다. 입자가 등글기 때문에 현저하게 양호한 유동 특성(자유 유동)이 생기고, 태양열 및 반도체 산업에서 추가 처리시 중요한 이점을 제공한다.

<80> 본 방법에 의해 제조된 실리콘 과립의 추가의 이점은 공극 없는 증착 및 입자 내포에 있다. 따라서, 추가 처리에서 생성물은 내마모성이 더 높고 용융 동안 기체 감소 정도가 낮으며 벌크 밀도가 높은 데에 주요 이점이 있다.

<81> 통상적인 공정("지멘스 공정")과 달리, 유동상 내 과립, 공급 시스템 내 실리콘 시드 입자 및 분리 시스템 내 생성물이 연속 벽 접촉에 노출된다. 이 경우 생성물의 오염을 방지하기 위해, 가능한 구성 재료, 특히 매우 높은 온도에 노출되는 영역에 대한 가능한 구성 재료의 선택은 매우 제한된다. 반응 공간(유동상 벽, 회석 가스 및 반응 가스에 대한 노출, 생성물 분리부)은 바람직하게는 고순도 석영으로부터 제조한다. 대안적으로, 흑연, 탄소 섬유 보강 흑연, 탄화실리콘 또는 탄소 섬유 강화 탄화실리콘과 같은 재료를 실리콘으로 코팅하여, 특히 탄소로 또는 탄화실리콘 입자로 생성물이 오염되는 것을 방지할 수 있다. 이들 재료 모두의 독특한 특성으로 인해 구성 가능성은 크게 제한되는데, 이는 간단한 구성의 유동 증착 시스템이 본 발명에 따른 방법에 관해서 특히 유리하기 때문이다.

<82> 도 1은 공정을 수행하기 위한 장치의 구체예를 도시한다:

<83> 반응 공간은 반응관(1)에 의해 형성되고, 여기에 유동상(2)이 위치하고, 이를 통해 반응 가스 및 회석 가스가 통과한다. 반응관은 압력 견딜 용기(3)로 둘러싸이며, 이는 가능한 한 순수하고 실리콘 과립을 가능한 한 적게 오염시키는 재료, 바람직하게는 고순도 석영으로 구성된다. 관은 직경이 일정하거나 또는 직경이 상부를 향해 증가하는 원통형 방식으로 구체화될 수 있다. 회석 가스를 개별 노출(4)을 통해 유동상의 하부 구역(5)으로 통과시키고, 국소 제트 영역(29)이 각각의 노출에 형성된다. 이 개별 제트가 위쪽으로 분산되어 기포 형성 유동상

(2)을 형성시킨다. 반응 가스를 반응기 베이스(37)를 통해 1 이상의 반응 가스 공급부(6)를 거쳐 반응기에 통과시키고, 이는 회석 가스 노즐(4)의 준위 위쪽의 소정 높이에서 유동상으로 흐른다. 그 결과, 회석 가스만이 흐르는 유동상 영역(5)이 반응 가스의 가스 출구와 회석 가스 노즐로부터 나오는 가스 출구 사이에 형성된다. 회석 가스 노즐(4) 및 반응 가스 공급부(6)도 가능한 한 순수하고 실리콘 과립을 가능한 한 적게 오염시키는 재료, 바람직하게는 고순도 석영으로부터 제조한다. 반응 가스 공급부는 각각 중앙 반응 가스 노즐(7) 및 이 노즐을 둘러싼 환상 노즐(8)을 포함하여, 환상 챔(9)이 공급 회석 가스에 대해 형성된다.

<84> 반응 가스(10)를 실리콘 함유 가스(11) 및 회석 가스(12)와 혼합하고, 열 교환기(13)에 의해 예열한다. 환상 챔으로 가는 회석 가스를 각각 공급하며, 하부 구역의 유동화를 위한 회석 가스는 열 교환기(14)에 의해 예열한다. 가스의 전량을 검출하고, 계량 및 제어 장치(15)에 의해 제어한다.

<85> 반응 가스 공급부(6)로부터 출발하는 배열에 의해, 제트 영역(30)이 각각의 경우에 기포 형성 유동상(2) 내에 형성된다. 적절한 가열 장치(16)를 반응관(1)의 외부에 배열하고, 상부 구역(17)의 전체 높이에 걸쳐 유동상을 가열하는 데에 사용할 수 있다. 열 손실을 감소시키기 위해, 가열 장치 위쪽 및 아래쪽의 반응기 관(1) 및 또한 가열 장치 자체를 열 절연물(18)로 둘러싸이게 한다. 상 표면으로부터의 복사를 통한 열 손실이 최소화되도록 유동상 위쪽의 반응관(1)의 열 절연물(18)을 구체화 측면(유형/두께/형태/재료)에서 변화시킬 수 있으며, 동시에 완전히 도달하지 않은 가스 혼합물까지도 벽 증착을 일으키지 않도록, 상 표면과 가능한 한 가까운 분해 온도 이하의 온도로 관 벽이 이미 냉각된다. 유동상으로부터 유출되는 가스가 배기 가스 개구부(19)를 통해 반응기의 가스 공간(20)으로부터 배출된다. 배기 가스 흐름으로부터, 배기 가스 조성물(21)의 온라인 측정을 위한 분석 장치를 거쳐 부분 흐름이 통과한다. 공급된 반응 가스 및 회석 가스의 양을 계량 장치(15)를 이용하여 검출하고, 배기 가스 조성물과 함께 실리콘 시드 입자의 첨가를 제어하고 생성물 과립을 분리시키기 위한 컴퓨터 유닛(22)으로 보낸다.

<86> 실리콘 시드 입자(23)는 계량 장치(24) 및 공급 관(25)에 의해 반응기의 가스 공간(20)으로 계량할 수 있고, 상기 가스 공간으로부터 상기 입자는 유동상(2)으로 하강한다. 실리콘 과립(26)이 분리 관(27) 및 계량 장치(28)를 통해 유동상의 하부 구역(5)으로부터 분리되고, 반응기 베이스(37)를 거쳐 반응기로부터 배출된다.

효 과

<87> 본 발명에 의하면, 다결정질 고순도 실리콘 과립의 연속 제조 방법이 제공된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<88> 실시예 1: 공정 A(이상적인 공정 수행)

<89> 직경이 400 mm인 반응기에, 하부 구역을 통한 회석 가스량 120 Nm³/h 수소 및 반응 가스량 44 Nm³/h 수소 및 240 kg/h 트리클로로실란, 반응 가스 노즐의 출구에서의 제트 속도 60 m/s, 반응기 압력 1.4 바 과압, 상 온도 960°C, 입자 크기 분포 150 μm 내지 7000 μm(사우어 직경 d₃₂ 950 μm) 및 전기 가열기 전력 120 kW를 제공하여, 하기 결과를 달성하였다. 9 kg/h를 초과하는 실리콘 과립이 태양열 용도에 적절한 품질로 증착되었다. 이에 의해 이 반응의 수행으로 화학 평형 전환의 85%를 초과하는 반응 전환이 달성되었다. 이 경우, 유동상 영역에서의 벽 증착은 0.05% 미만이었으며, 균일 가스상 반응의 결과 분진 형성은 2% 미만이었다. 마모의 결과 배기 가스 분진 중 분진 성분을 검출할 수 없었다. 반응기 작동 시간을 4 주로 그리고 생산량을 5 톤 초과로 하여, 가열 및 공정 개념의 적절성을 증명할 수 있었다.

<90> 비교예 1: (반응 가스 너무 빠름)

<91> 직경이 400 mm인 반응기에, 하부 구역을 통한 회석 가스량 100 Nm³/h 수소, 반응 가스량 44 Nm³/h 수소 및 240 kg/h 트리클로로실란, 반응 가스 노즐의 출구에서의 제트 속도 120 m/s, 반응기 압력 1.0 바 과압, 상 온도 960°C, 입자 크기 분포 150 μm 내지 7000 μm(사우어 직경 d₃₂ 950 μm) 및 전기 가열기 전력 114 kW를 제공하여, 하기 결과를 달성하였다. 7 kg/h를 초과하는 실리콘 과립이 태양열 용도에 적절한 품질로 증착되었다. 배기 가스 분진의 분석으로 이 공정에서 마모 비율이 매우 높음이 밝혀졌다. 이는 반응 가스 노즐에서 (공정 A에 비해 압력이 낮기 때문에) 가스 출구 속도가 높아서 입자 충돌이 일어난 결과 분쇄 효과가 생겼기 때문에 18%였다.

<92> 비교예 2: (반응 가스 너무 느림)

<93> 직경이 400 mm인 반응기에, 하부 구역을 통한 회석 가스량 120 Nm³/h 수소, 반응 가스량 환상 챔 10 Nm³/h 수소

중 34 Nm³/h 수소 및 중앙 반응 가스 노즐 내 200 kg/h 트리클로로실란, 반응 가스 노즐의 출구에서의 제트 속도 20 m/s, 반응기 압력 1.4 바 과압, 상 온도 960℃, 입자 크기 분포 150 μm 내지 7000 μm(사우어 직경 d₃₂ 950 μm) 및 전기 가열기 전력 110 kW를 제공하여, 하기 결과를 달성하였다. 6.5 kg/h를 초과하는 실리콘 과립이 태양열 용도에 적절한 품질로 증착되었다. 이 경우, 유동상 영역에서의 벽 증착은 3%를 초과하였고, 균일 가스상 반응의 결과 분진 형성은 15%를 초과했다. 배기 가스 분진의 분석으로 마모 비율이 무시할 정도로 작고 무정질 분진 형성만이 수반됨이 밝혀졌다. 선택된 반응 가스 속도에서 고체 순환 선회가 일어나서 고온 반응기 벽 표면에 반응 가스의 비말 동반을 초래함이 메트로로지적으로(metrologically) 측정되었다. 그 다음 이 반응 가스가 고온 반응기 표면에 증착되었다. 이 공정의 추가의 문제는 균일 가스상 반응의 비율이 바람직하지 않게 높다는 것인데, 이는 클로로실란의 물 분율이 국소적으로 매우 높기 때문에 생기는 것이다.

<94> 비교예 3: (기저 가스 너무 많음)

<95> 직경이 400 mm인 반응기에, 유동화 가스량 240 Nm³/h 수소, 반응 가스량 44 Nm³/h 수소 및 240 kg/h 트리클로로실란, 반응 가스 노즐의 출구에서의 제트 속도 60 m/s, 반응기 압력 1.4 바 과압, 상 온도 960℃, 입자 크기 분포 150 μm 내지 7000 μm(사우어 직경 d₃₂ 950 μm) 및 전기 가열기 전력 145 kW를 제공하여, 하기 결과를 달성하였다. 5 kg/h의 실리콘 과립이 증착되었다. 이 경우, 유동상 영역에서의 벽 증착은 1%였고, 균일 가스상 반응의 결과 분진의 형성은 21%였다. 배기 가스 분진의 분석으로, 마모 비율이 약 9%이고 무정질 분진 형성이 약 14%임이 밝혀졌다. 이 공정에서, 다량의 유동화 가스로 인해 가스 기포 크기가 크게 증가했는데, 기포의 직경은 반응기 횡단면에 상당한다. 기포 직경이 커서, 소정량의 과립이 쌓이고 이에 따라 기계적 진동이 발생하였다. 장치 위에 걸리는 기계적 부하가 큰 것 외에도, 과립 입자의 파쇄 및 마모도 확인할 수 있어서, 실리콘 과립의 구형도를 0.9 이하로 감소시킬 수 있었다. 기포 내에서 반응 가스가 과립의 표면과 접촉할 수 없기 때문에, 균일 가스상 증착 증가 및 반응 가스 전환 저하가 일어났다. 증착 속도 더 낮아진 결과, 분진의 발생이 증가하고 반응기 작동 시간이 감소하여, 이러한 공정을 이용하여 실리콘 과립을 경제적으로 적절하게 제조할 수 없었다.

<96> 비교예 4: (기저 가스 거의 없음; 제트 유동상)

<97> 직경이 400 mm인 반응기에, 유동화 가스량 90 Nm³/h 수소, 반응 가스량 44 Nm³/h 수소 및 240 kg/h 트리클로로실란, 반응 가스 노즐의 출구에서의 제트 속도 60 m/s, 반응기 압력 1.4 바 과압, 상 온도 960℃, 입자 크기 분포 150 μm 내지 7000 μm(사우어 직경 d₃₂ 950 μm) 및 전기 가열기 전력 110 kW를 제공하여, 하기 결과를 달성하였다. 8 kg/h를 초과하는 실리콘 과립이 태양열 용도에 적절한 품질로 증착되었다. 이 경우, 유동상 영역에서의 벽 증착은 0.5% 미만이었으며, 균일 가스상 반응의 결과 분진 형성은 10% 미만이었다. 반응기 작동 시간 2 일 후, 국소 온도 과열로 인해 반응기 벽이 변형되어 반응기를 폐쇄해야 했다. 분석으로, 소량의 기저 가스로 인해 유동상의 가장자리 영역에서 실리콘 과립의 운동이 정체되었고, 그 결과로 국소적인 과열이 일어나서 과립이 소결되었다. 중심에서 제트 유동상이 형성되었다. 이 공정을 이용하여 비교적 장시간에 걸쳐 안정하게 그리고 따라서 경제적으로 반응기를 작동시킬 수 없었다.

도면의 간단한 설명

<98> 도 1은 공정을 수행하기 위한 장치의 구체예를 도시한다.

도면

도면1

