



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201922335 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：107140847

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 16 日

(51)Int. Cl. : **B01D46/24 (2006.01)****B01D39/10 (2006.01)****C22C19/05 (2006.01)****C01B33/107 (2006.01)**

(30)優先權：2017/11/20 日本

2017-223144

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：弘田賢次 HIROTA, KENJI (JP)；荻原克弥 OGIHARA, KATSUYA (JP)

(74)代理人：賴安國；王立成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 17 頁

(54)名稱

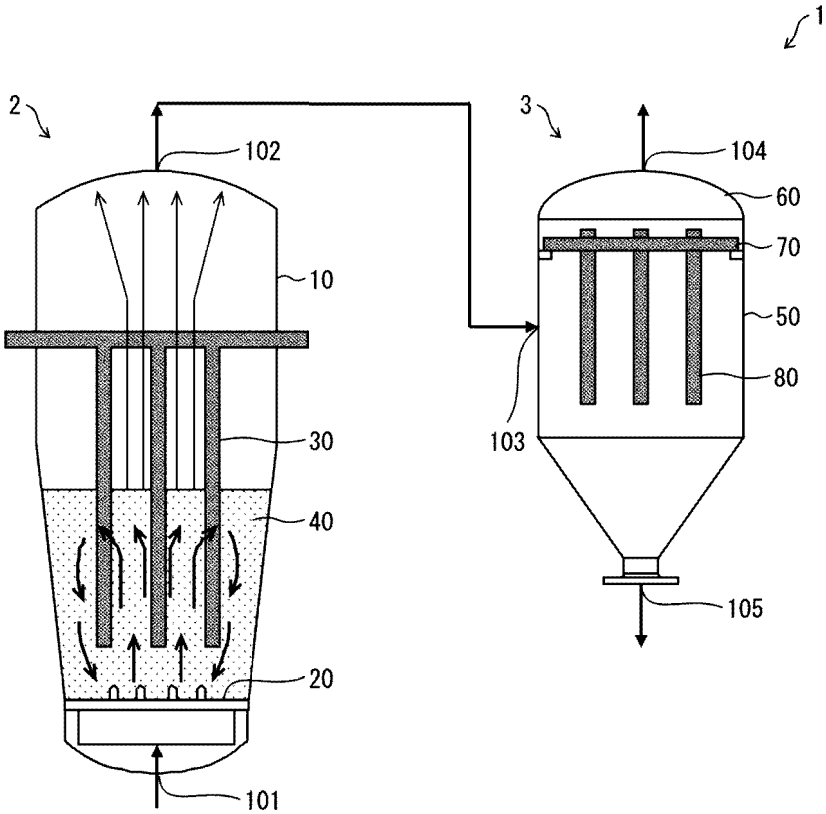
三氯矽烷製造裝置及三氯矽烷的製造方法

(57)摘要

發明目的為防止於過濾元件(80)部分產生的鹽酸所導致的腐蝕以及應力腐蝕破裂。三氯矽烷製造裝置(1)具備：產生三氯矽烷的反應裝置(2)；及除去反應殘渣的過濾裝置(3)，其中，該過濾裝置(3)具備由具耐蝕性材料所構成之過濾元件。

無。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 1 . . . 三氯矽烷製造裝置
- 2 . . . 反應裝置
- 3 . . . 過濾裝置
- 10 . . . 反應容器
- 20 . . . 分散板
- 30 . . . 熱媒管
- 40 . . . 流動層
- 50 . . . 下部過濾容器
- 60 . . . 上部過濾容器
- 70 . . . 隔板
- 80 . . . 過濾元件
- 101 . . . 氣體供給口
- 102 . . . 反應產物出口
- 103 . . . 過濾裝置入口
- 104 . . . 過濾裝置出口
- 105 . . . 殘渣回收口

【發明說明書】

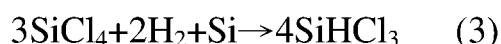
【中文發明名稱】 三氯矽烷製造裝置及三氯矽烷的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於三氯矽烷製造裝置及三氯矽烷的製造方法。

【先前技術】

【0002】 高純度的三氯矽烷(TCS、 SiHCl_3)用於製造用作半導體及太陽電池材料的多晶矽。三氯矽烷可透過例如以下的反應途徑獲得。首先，使金屬矽粉體(Si)與氯化氫(HCl)反應。於此情形下，雖然如式(1)所示般，作為主反應產生三氯矽烷，但也如式(2)所示般地作為副反應而產生四氯矽烷(STC、 SiCl_4)。四氯矽烷於回收後被再度利用，如式(3)般轉化為三氯矽烷。此外，也有不使用氯化氫，藉著式(3)的反應來製造三氯矽烷的情形。



【0003】 從進行上述反應的反應裝置所回收的反應產物中，含有包含三氯矽烷、低沸點矽烷及四氯矽烷等的氯矽烷化合物，因此，為了獲得高純度的三氯矽烷氣體，必須進行反應產物的精煉。然而，反應產物當中亦包含未反應的金屬矽粉體。因此，當從反應裝置就此狀態將反應產物往下游的精煉裝置供給時，會於精煉裝置中產生因金屬矽粉體導致的侵蝕及堵塞。此未反應的金屬矽粉體可藉由於反應裝置及精煉裝置之間設置過濾裝置來除去。

【0004】 於此，由於金屬矽粉體係極硬的物質，因此過濾裝置的磨耗被視為問題。專利文獻1當中，揭示了一種三氯矽烷的製造裝置，其具備固/氣分離裝置，該固/氣分離裝置設有耐磨耗材料之金屬製燒結金屬過濾元件。

【0005】

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1] 中國實用新型201643908號說明書

【發明內容】

【0006】

[發明欲解決問題]

然而，本案發明人獨自地發現到，為了防止過濾裝置的損傷，上述的習知技術中仍有改善的空間。

【0007】 本發明之一態樣為有鑑於前述的問題點，將以下事項作為目的：防止三氯矽烷製造裝置當中，因腐蝕及應力所造成的腐蝕破裂(以後稱為「應力腐蝕破裂」)。

【0008】

[解決問題之手段]

為了解決上述問題，本案發明人致力研究的結果，發現到藉著使用耐蝕性材料於過濾元件，可抑制過濾元件產生腐蝕及應力腐蝕破裂。也就是說，本發明包含以下之構成。

【0009】 一種三氯矽烷製造裝置，其特徵為具備：反應裝置，其使用金屬矽粉體以產生三氯矽烷；及過濾裝置，其從藉該反應裝置所產生出包含三氯矽烷及反應殘渣的反應產物中除去該反應殘渣，其中，該過濾裝置具備由耐蝕性材料所構成的過濾元件。

【0010】

[發明功效]

根據本發明之一態樣，可抑制產生於過濾元件部分的因鹽酸所致的腐蝕以及應力腐蝕破裂。

【圖式簡單說明】

【0011】

〔圖1〕係為本發明一實施型態中三氯矽烷製造裝置的示意圖。

【實施方式】

【0012】 關於本發明的實施型態進行以下詳細說明。此外，於本說明書中沒有另外特別記載的前提之下，表示數值範圍的「A～B」意指「A以上(包含A及大於A)B以下(包含B及小於B)」。

【0013】

[1.本發明概要說明]

在本案發明人致力研究之後，發現到上述習知技術中存在著以下的問題點。於專利文獻1所揭示的具備金屬燒結過濾元件的三氯矽烷製造裝置中，除了在過濾裝置的過濾元件部分中有因金屬矽粉體接觸所致磨耗以外，還發現了以下(i)

至(iii)的問題。(i)於定期檢查等情況中打開過濾裝置時，於過濾元件附近產生因空氣中水分所致鹽酸環境。(ii)因產生的鹽酸環境使得於過濾元件部分產生腐蝕進行，此外，若繼續使用過濾裝置，則會有應力施加於腐蝕處，而引起破裂問題。(iii)尤其是過濾裝置為縫隙細小之結構，因此容易殘留三氯矽烷及四氯矽烷，而在定期檢查等時打開的時候顯現(i)及(ii)所述問題。

【0014】 目前為止，對於所屬技術領域中具通常知識者來說，關於過濾元件部分的劣化，會特別擔心因與金屬矽粉體接觸所致磨耗，卻從未想到因打開時的腐蝕所產生的應力腐蝕破裂問題。而本案發明人令人驚訝地獨自發現到過濾元件部分的耐蝕性之重要。

【0015】 因此，本發明一實施型態中的三氯矽烷製造裝置為解決上述習知技術中的問題點而使過濾元件具備耐蝕性。以下進行詳細說明。

【0016】

[2.三氯矽烷製造裝置及三氯矽烷的製造方法]

本發明一實施型態中的三氯矽烷製造裝置具備：反應裝置，其使用金屬矽粉體以產生三氯矽烷；及過濾裝置，其從藉該反應裝置所產生出包含三氯矽烷及反應殘渣的反應產物中除去該反應殘渣，其中，該過濾裝置具備由耐蝕性材料所構成的過濾元件。此外，本發明的一實施型態中的三氯矽烷的製造方法之特徵為具有使用上述製造裝置製造三氯矽烷之製程。

【0017】

<2-1. 反應裝置>

關於本發明一實施型態所使用的反應裝置，只要是使用金屬矽粉體來合成包含三氯矽烷的反應產物之裝置即可，並無特別限制，可為習知之物。作為反

應裝置，可列舉例如流體化床式反應裝置。透過使用流體化床式反應裝置，可連續地供給金屬矽粉體及氯化氫，以連續地合成三氯矽烷。於下文中，作為流體化床式反應裝置的一例，雖列舉如圖1中使金屬矽粉體與氯化氫氣體反應而合成三氯矽烷的裝置，但除此之外亦可使用使金屬矽粉體與四氯矽烷反應而合成三氯矽烷之裝置。

【0018】 如圖1所示的三氯矽烷製造裝置1當中，反應裝置2具備反應容器10、分散板20及熱媒管30。反應裝置2當中，金屬矽粉體係供給至反應容器10之內部。與金屬矽粉體反應的氯化氫氣體係從形成於反應容器10之底部的氣體供給口101供給至反應容器10之內部。分散板20設置於反應容器10的氣體供給口101的上方，其使供給至反應容器10之內部的氯化氫氣體分散。

【0019】 反應裝置2係一邊使反應容器10之內部的金屬矽粉體因氯化氫氣體而流動，一邊使其反應(此後將產生該反應之處稱為流動層40)。由反應容器10的反應產物出口102取出反應產物，該反應產物包含：因金屬矽粉體與氯化氫氣體之間反應而合成出的三氯矽烷；以及反應殘渣。此外，反應容器10的內部中，沿著上下方向(平行於重力的方向)配置使熱媒體流通的熱媒管30。藉著使熱媒體流通於熱媒管30，以除去因金屬矽粉體與氯化氫氣體之間反應所致的反應熱。

【0020】 關於反應容器10的形狀(換言之即反應容器10之側壁的形狀)，並無特別限制。例如，關於反應容器10當中包圍流動層40的側壁，其垂直於反應容器10高度方向的橫截面之橫截面積可為特定的形狀(未示出)；也可為朝上方變大的錐體形狀(圖1)。例如，亦可為：從氣體供給口至流動層的上表面的高度中的至少80%以上範圍中，垂直於反應容器的高度方向的橫截面之橫截面積可為往

上方變大的椎體形狀。由可降低侵蝕風險及防止局部性溫度上升的觀點來看，反應容器10的形狀以錐體形狀為佳。

【0021】 此外，關於發展至反應裝置2的金屬矽粉體及氯化氫的流動，由於已經記載於例如日本公開專利公報「特開2011-184242號公報」，因此省略記載。此外，關於使用原料並無特別限制，可使用習知之物，關於合成條件若為習知的條件可不需特別限制。

【0022】 於本說明書當中「金屬矽粉體」係意指：包含冶金方式所製造金屬矽、矽鐵或是多晶矽等金屬狀態的矽元素的固體物質，可為習知物且無任何限制下使用。此外，此等金屬矽粉體中亦可包含鐵化合物等雜質，其成分及含量上並無特別限制。此處的金屬矽粉體通常使用平均粒徑為約 $150\text{-}350\ \mu\text{m}$ 的微細粉末型態。

【0023】 作為上述反應中所使用的氯化氫，可使用工業方式所得的各種氯化氫。

【0024】 關於金屬矽粉體以及氯化氫的供給量，只要是以可形成流動層之流量的速度來供給金屬矽粉體與氯化氫即可，並無特別限制。

【0025】 上述反應中的反應溫度，可考慮反應裝置的材質以及性能以及所使用的催化劑等來適當地決定，惟一般設定為 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，或是進一步設定於 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 範圍內。

【0026】

<2.2 過濾裝置>

過濾裝置為用於從反應產物中除去包含未反應的金屬矽粉體的反應殘渣之裝置，其中反應產物包含三氯矽烷及反應殘渣。過濾裝置具備形成有細孔的過

濾元件。據此，過濾裝置將反應產物分離成：可通過細孔之成分；以及無法通過細孔的成分(反應殘渣)。

【0027】 作為過濾裝置的一部分，以圖1所示過濾裝置3為例詳細說明。過濾裝置3具備：下部過濾容器50、上部過濾容器60、隔板70及過濾元件80。

【0028】 下部過濾容器50的底部為錐體狀，主幹部為圓柱狀，並具備過濾裝置入口103及殘渣回收口105。上部過濾容器60具備過濾裝置出口104。於過濾裝置3當中，由過濾裝置入口103依序地供給於反應裝置2中所合成出的反應產物。所供給的反應產物經過濾元件80分離，並從過濾裝置出口104及殘渣回收口105排出。下部過濾容器50與上部過濾容器60係設置為可開關式。

【0029】 隔板70將過濾裝置3的內部一分為二：一為設置有過濾裝置入口103的一側(此後稱作過濾裝置入口側)的空間；二為設置有過濾裝置出口104的一側(此後稱作過濾裝置出口側)的空間。例如，隔板70可設置於下部過濾容器50與上部過濾容器60之間的邊界處。此外，隔板70中具有用於保持過濾元件80的孔，孔的形狀、大小、數量及位置均無限制。

【0030】 過濾元件80係為形成有微細的細孔的圓柱形。過濾元件80係以被保持於隔板70的孔中之方式而設置於過濾裝置3。過濾元件80透過細孔將過濾裝置入口側的空間以及過濾裝置出口側的空間作連結，使得氣體流通。由過濾裝置入口103所供給的反應產物當中，能通過過濾元件80的細孔的成分(以後稱為氣體成分)係由過濾裝置出口104排出。由於反應產物係依序地供給至過濾裝置3，因此過濾裝置入口側為正壓，過濾裝置出口側比起入口壓力較低，氣體成分自動地被排出。

【0031】 另一方面，由於比過濾元件80的細孔的孔徑還要大尺寸的反應產物無法通過過濾元件80的細孔，因此滯留於過濾裝置3的過濾裝置入口側。

【0032】 若繼續地進行從反應產物除去反應殘渣，反應殘渣會附著於過濾元件80的細孔內。據此使得過濾元件80所致的壓力損失變大。因此，較佳地，可定期性地將過濾元件80替換成備用過濾件，由過濾裝置出口側噴射不會造成反應產物不良影響的氣體(包含 N_2 氣體、 H_2 氣體或Ar氣體)，將存在於過濾元件80的細孔內的反應產物吹回過濾裝置入口側，以進行逆向清洗作業。此外，由於滯留於過濾裝置3內部的反應殘渣使得除去反應殘渣的效率變低，因此，較佳地，可定期性地由殘渣回收口105回收反應殘渣。此外，作為回收的方法，較佳地，可將該過濾裝置3加壓至 N_2 氣體、 H_2 氣體或Ar氣體等的特定壓力，並且排出至位於殘渣回收口且保持於較該過濾裝置3低壓的其他容器，以進行排出作業。此外，較佳地，排出作業可在保持兩個容器的不同壓力之後迅速地打開連接的排管氣閥，以利用兩個容器的壓力差。

【0033】 此外，為了確認過濾元件80的狀態，或者是為了檢察過濾裝置3，有時候必須藉著將過濾裝置3的下部過濾容器50與上部過濾容器60分離，以使過濾裝置3開放至大氣。開放至大氣之前，雖藉由逆向清洗作業以及排出作業，將滯留於過濾元件80的細孔中的反應產物除去並且排出，但由於細孔為縫隙很細小的結構，因而使得一部分的反應產物殘留在縫隙中。由於殘留的反應產物包含有三氯矽烷等，因此，於開放至大氣時，因大氣中的水分與殘留的反應產物之間的反應，容易使得過濾元件80附近產生高濃度的鹽酸並腐蝕過濾元件80。

【0034】 因此，過濾元件80係由耐蝕性材料構成。本說明書當中所謂「耐蝕性材料」係意指以日本工業基準JIS G0576「不鏽鋼的應力腐蝕破裂測試方法」

以及JIS Z 2291「不鏽鋼的應力腐蝕破裂測試方法」判定為相較於不銹鋼之下，具有優越的應力腐蝕破裂之材料或是具有於高溫下的極優越耐氧化性之材料。此外，於本說明書當中所指部件「由耐蝕性材料構成」係包含部件被耐蝕性材料包覆以及部件由耐蝕性材料鍛造或鑄造而成等情況。

【0035】 用於過濾元件80的耐蝕性材料係以鎳為必須成分，此外，較佳地，可包含由鉻、鐵、鎢、鈮、鉭、鉬所構成群組中所選的至少一種以上。耐蝕性材料100重量%當中的鎳含量以20~80重量%為佳；以50~75重量%為較佳。此外，鉻的含量以10~25重量%為佳；以14~23重量%為較佳。鐵的含量以2~30重量%為佳；以3~8重量%為較佳。鎢的含量以0~5重量%為佳；以0~4重量%為較佳。鈮的含量以0~5重量%為佳；以0~4重量%為較佳；鉭的含量以0~5重量%為佳；以0~4重量%為較佳。鉬的含量以1重量%以上為佳；以5~20重量%為較佳。作為如此耐蝕性材料的具體例，可列舉如英科乃爾600(Inconel 600)、英科乃爾625、英科乃爾825、哈氏合金C-22(Hastelloy C-22)、哈氏合金C-276(Hastelloy C-276)及NAS254N等。

【0036】 其中，作為過濾元件80，可使用含有鉬的耐蝕性材料，藉此不僅可抑制腐蝕以及應力破裂，還可抑制晶間腐蝕(腐蝕係沿著晶界進行的腐蝕)。因此，較佳地，可使用含有鉬的耐蝕性材料。作為含有鉬的耐蝕性材料，可列舉如英科乃爾625、英科乃爾825、哈氏合金C-22(Hastelloy C-22)、哈氏合金C-276(Hastelloy C-276)及NAS254N等。

【0037】 本發明並不限於上述的各實施型態，可於請求項所示範圍內進行各種變更，將於不同實施型態分別揭示的技術手段進行適當組合而得的實施型態亦包含於本發明技術範圍內。

【0038】

[實施例]

以下關於本發明的方法揭示實施例以進行更具體的說明，但本發明並不限於此等實施例。

【0039】 使用圖1所示的過濾裝置3，來處理如圖1所示的三氯矽烷製造裝置1所排出的反應產物。

【0040】 反應產物係包含溫度約200℃以下氣體組成及粉塵成分。

- 氣體組成：H₂ 3重量%、TCS 17重量%、STC 80重量%以及微量成分(AlCl₃、高沸點成分等)
- 粉塵成分：Si、與Si共同形成的金屬間化合物、SiC、Al與Ca的溶渣、AlCl₃、CaCl₂及FeCl₂等。

【0041】 表1係表示過濾元件80的材質、材質的耐蝕性評測、實際運用後是否有應力腐蝕破裂。此外，表2係表示做為過濾元件80而使用的材質之組成。

【0042】 作為過濾元件80，使用了No.1～No.5所示材質所構成，且形成有微細的細孔的圓柱形(3mm厚、外徑60 φ *全長1300mm)的過濾元件。實際運用此過濾元件309天，確認是否有產生應力腐蝕破裂。

【0043】 應力腐蝕破裂係僅於JIS G0576及JIS Z2291皆未顯示具耐蝕性的SUS316L中產生。

【0044】 此外，於未產生應力腐蝕破裂的過濾元件內，雖然使用No.4及No.5又再進行了3年的實際運作，仍未產生應力腐蝕破裂。

【0045】 [表1]

No.	過濾元件材質	JIS G 0576	JIS Z 2291	應力腐蝕破裂
1	SUS316L	—	—	有

2	NAS254N	耐蝕性材料	耐蝕性材料	無
3	英科乃爾 825	耐蝕性材料	耐蝕性材料	無
4	英科乃爾 625	耐蝕性材料	耐蝕性材料	無
5	哈氏合金 C-276	耐蝕性材料	耐蝕性材料	無

【0046】

[表2]

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe
SUS316L	0.014	0.70	1.24	0.034	0.002	12.10	17.22	2.04	—	其餘
NAS254N	0.01	0.46	0.35	0.017	0.001	24.94	22.98	5.74	0.08	其餘
英科乃爾 825	0.04	0.26	0.46	—	0.001	42.45	22.68	2.71	1.87	28.60
英科乃爾 625	0.01	0.11	0.07	0.008	<0.001	60.64	21.98	9.03	—	4.20
哈氏合金 C-276	<0.01	0.05	0.49	0.011	0.001	56.47	15.93	16.01	—	5.83

【0047】 此外，表2的數值單位為重量%。

【0048】

(整理)

確認了藉由使用作為過濾元件80的耐蝕性材料，可以抑制過濾元件產生腐蝕以及應力腐蝕破裂。

【0049】 本發明一態樣中的三氯矽烷製造裝置具備：反應裝置，其使用金屬矽粉體以產生三氯矽烷；過濾裝置，其從藉該反應裝置所產生出包含三氯矽烷及反應殘渣的反應產物中除去反應殘渣，且其中該過濾裝置具備由耐蝕性材料所構成的過濾元件。

【0050】 此外，較佳地，本發明一態樣中的三氯矽烷製造裝置當中，該耐蝕性材料包含1重量%以上的鉬。

【0051】 此外，較佳地，本發明一態樣中的三氯矽烷製造裝置當中，該耐蝕性材料為英科乃爾625或哈氏合金。

【0052】 此外，較佳地，本發明一態樣中的三氯矽烷製造方法當中，具有使用如本發明任一態樣中所述的三氯矽烷製造裝置以製造三氯矽烷之製程。

【0053】

[產業利用性]

本發明可利用於三氯矽烷之製造。

【符號說明】

【0054】

1	三氯矽烷製造裝置
2	反應裝置
3	過濾裝置
10	反應容器
20	分散板
30	熱媒管
40	流動層
50	下部過濾容器
60	上部過濾容器
70	隔板
80	過濾元件
101	氣體供給口
102	反應產物出口
103	過濾裝置入口
104	過濾裝置出口

105 殘渣回收口



201922335

申請日：
IPC 分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】 三氯矽烷製造裝置及三氯矽烷的製造方法

【中文】

發明目的為防止於過濾元件(80)部分產生的鹽酸所導致的腐蝕以及應力腐蝕破裂。三氯矽烷製造裝置(1)具備：產生三氯矽烷的反應裝置(2)；及除去反應殘渣的過濾裝置(3)，其中，該過濾裝置(3)具備由具耐蝕性材料所構成之過濾元件。

【英文】

無。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1	三氯矽烷製造裝置
2	反應裝置
3	過濾裝置
10	反應容器
20	分散板
30	熱媒管
40	流動層
50	下部過濾容器
60	上部過濾容器
70	隔板
80	過濾元件
101	氣體供給口

102	反應產物出口
103	過濾裝置入口
104	過濾裝置出口
105	殘渣回收口

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種三氯矽烷製造裝置，其特徵為具備：

反應裝置，其使用金屬矽粉體以產生三氯矽烷；及

過濾裝置，其從藉該反應裝置所產生出包含三氯矽烷及反應殘渣的反應產物中除去該反應殘渣，

其中，該過濾裝置具備由耐蝕性材料所構成的過濾元件。

【第2項】 如請求項1所述之三氯矽烷製造裝置，其中，該耐蝕性材料包含1重量%以上的鋁。

【第3項】 如請求項1或2所述之三氯矽烷製造裝置，其中，該耐蝕性材料為英科乃爾625(Inconel 625)或哈氏合金(Hastelloy)。

【第4項】 一種三氯矽烷的製造方法，其特徵為具有：

使用如請求項1或2所述之三氯矽烷製造裝置，以製造三氯矽烷之製程。

