

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4290647号  
(P4290647)

(45) 発行日 平成21年7月8日(2009.7.8)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int.Cl. F I  
C O 1 B 33/035 (2006.01) C O 1 B 33/035

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-513175 (P2004-513175)	(73) 特許権者	000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
(86) (22) 出願日	平成15年6月17日(2003.6.17)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/007657	(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
(87) 国際公開番号	W02003/106338	(74) 代理人	100107043 弁理士 高畑 ちより
(87) 国際公開日	平成15年12月24日(2003.12.24)	(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
審査請求日	平成17年10月18日(2005.10.18)	(72) 発明者	中村 靖夫 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
(31) 優先権主張番号	特願2002-176653 (P2002-176653)		
(32) 優先日	平成14年6月18日(2002.6.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン製造用反応装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項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反応容器と、該壁の下端部を含む少なくとも一部分の上記空間に面する表面をシリコンの融点以上に加熱することが可能な加熱手段とを有し、上記反応容器の空間の上部より下部に向けてシリコン析出用原料ガスを流通させるようにした、上記壁の上記空間に面する加熱された表面にシリコンを析出・溶融せしめるシリコン製造用反応装置において、上記反応容器の空間が、横断面視で、該空間の幅(SD)に対する長さ(LD)の比(LD/SD)が1.5以上であるスリット形状を成していることを特徴とするシリコン製造用反応装置。

【請求項2】

上記スリット形状の幅(SD)が0.1m以下である請求項1に記載のシリコン製造用反応装置。

【請求項3】

上記上下方向に延在する壁が、高周波により加熱することが可能な材質よりなり、該上下方向に延在する壁の周囲に高周波発生用コイルを設けて加熱することを可能とした請求項1又は2に記載のシリコン製造用反応装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン製造用の新規な反応装置に関する。詳しくは、シリコンを長期間連

10

20

続いて工業的に製造する際に、原料ガスの反応率を高めることができ、かつ、副生成物の生成を抑制することによって、シリコンの収率を高く維持し、生産効率を向上させることのできるシリコン製造用反応装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、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 ( $\text{SiHCl}_3$ 、以下TCSという)やモノシラン ( $\text{SiH}_4$ )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】

この方法は高純度なシリコンが得られることが特徴であり、最も一般的な方法として実施されているが、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、等の極めて煩雑な手順を行わなければならないという問題点がある。

【0005】

上記問題に対して、特開2002-29726号公報には、長期間に亘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に加熱可能である筒状容器内に、シリコン析出用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せしめ、析出したシリコンを筒状容器の下端より連続的に溶融して落下せしめて回収するシリコン製造用の反応装置が提案されている。

【0006】

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が可能な極めて優れた装置である。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、特開2002-29726号公報の実施例に示された円筒形状等の反応容器をそのままの形状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。また、シリコンの微粉、シラン化合物の低分子量ポリマー等の副生成物が生成し易くなり、シリコンの収率も低下する傾向にあり、改善が望まれていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、前記装置において、上記課題の原因が、筒状容器内面の横断面視の形状に起因するという知見を得た。即ち、筒状容器の内面が横断面視で、単純な円状、正多角形状等である反応装置をスケールアップすると、筒状容器の加熱された内面から大きく離れた空間が存在し、原料ガスの反応率の低下、副生成物が生成し易くなる等の問題が生じる。かかる知見に基づき、検討を重ねた結果、上下方向に延在する壁と、該壁によって囲まれた空間とからなる反応容器において、上記反応容器の空間が、横断面視でスリット形状を成すことにより、該壁の空間に面する表面から大きく離れた空間を少なくし、つまり、シリコンの析出が可能な壁の表面と、原料ガスが該壁の表面と接触しにくい空間との距離を短くし、前記課題が全て解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【発明を解決するための手段】

【0008】

即ち、本発明は、上下方向に延在する壁により囲まれた空間を形成した反応容器と、該壁の下端部を含む少なくとも一部分の上記空間に面する表面をシリコンの融点以上に加熱することが可能な加熱手段とを有し、上記反応容器の空間の上部より下部に向けてシリコン析出用原料ガスを流通させるようにしたシリコン製造用反応装置において、上記反応容器の空間が、横断面視でスリット形状を成していることを特徴とするシリコン製造用反応

10

20

30

40

50

装置である。

【発明の効果】

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明をその代表的な実施形態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。

図1～図3は、本発明のシリコン製造用反応装置の基本的な態様の一部を示す概略図であり、図4は、本発明のシリコン製造用反応装置の代表的な実用態様を示す概略図である（図1～図3、図4とも該反応装置を縦断面視したときの図である）。また、図5～図9は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を、横断面視したときの代表的な形状の図面である。例えば、図1、図3に示されているシリコン製造用反応装置において、(E)-(E')面にて切断した場合の形状が、図7、図8、図9等で示され、同様に図2において、(E)-(E')面にて切断した場合の形状が、図6で示される。

10

【0010】

本発明のシリコン製造用反応装置を、図1を例に説明する。本発明のシリコン製造用反応装置は、反応容器1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4にシリコン析出用原料ガスA（以下「原料ガス」と記載することがある）を流通させ、壁aの空間4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2よりこれを落下せしめる構造を有する。

20

【0011】

本発明のシリコン製造用反応装置において、反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状を成すことが重要である。

即ち、本発明のシリコン製造用反応装置は、反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状を成すことにより、壁aの空間4に面する加熱された表面から大きく離れた空間を少なくする。つまり、上記壁aの表面と、原料ガスが上記壁aの表面と接触しにくい空間との距離を短くし、原料ガスの反応率を高め、かつ、副生成物の発生を抑制し、シリコンの生産効率を大幅に向上することができる。

【0012】

本発明において、反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状を成すことによる効果を、原料ガスが接触可能な部分の表面積が同一であって、反応容器1の空間4が、横断面視で幅(SD)と長さ(LD)が等しいもの、例えば、円状、正多角形状等のものと比較すると、該反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状のものは、壁aの空間4に面する加熱された表面から大きく離れた空間が少なくなるため、原料ガスが該壁の表面に接触する確率を高くすることができ、原料ガスの反応率を高めることができる。更に、原料ガスを上記壁aの表面に接触し易くした結果、上記空間4の原料ガスの温度を全体的に、十分に高くすることができ、副生成物が生成し易い温度領域を狭めることが可能となり、シリコンの収率も高めることができる。

30

【0013】

ここで原料ガスの反応率とは、反応容器1の空間4に供給した原料ガスが、該空間4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。またシリコンの収率とは、上記の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で定義される。

40

【0014】

また、同一のガス供給量で反応を実施する場合、反応容器1の空間4が、横断面視でスリット形状を成すものは、原料ガスの流速が速まり、該空間4内に原料ガスが滞在する時間が短くなるが、後述する原料ガスの滞在時間内においては、原料ガスの滞在時間が短くなっても、原料ガスの反応率が低下しない。これは即ち、本発明のシリコン製造用反応装置においては、従来のシーメンズ法と比較して、高い析出表面温度でシリコンの析出を実施することができ、かつ、原料ガスも十分に昇温されて活性化されるため、原料ガスが、

50

壁 a の空間 4 に面する加熱された表面と接触した際に、極めて短時間でシリコンへ転化する効果が発揮されるためであると考えられる。

【 0 0 1 5 】

本発明において、反応容器 1 の空間 4 が、横断面視でスリット形状を成すことによる効果を、同一容積であって、反応容器 1 の空間 4 が、横断面視で幅 ( S D ) と長さ ( L D ) が等しいもの、例えば、正多角形状、円状等のものと比較すると、同一のガス供給量で反応を実施する場合には、原料ガスが該空間 4 内に滞在する時間は同じになるが、反応容器 1 の空間 4 が、横断面視でスリット形状のものは、ガス供給量あたりのシリコンの析出が可能な部分の表面積を大きくすることができるため、原料ガスの反応率を高めることができ、同一規模の反応装置でも効率良く生産性を向上させることができる。

10

【 0 0 1 6 】

また、反応容器 1 の空間 4 が、横断面視でスリット形状を成しているものをスケールアップすることにより、上述した効果に加え、壁 a の空間 4 に面する加熱された表面の上下両端部での放射熱損失を効果的に防止し、加熱エネルギーを大幅に節減しうる効果も得ることができる。すなわち、本発明のシリコン製造用反応装置を用いると、壁 a の空間 4 に面する加熱された表面を互いに近接させて開口部の面積を小さくすることができる。そのため、外部への放射損失が大幅に低減すると共に該表面の上下両端部の温度低下も効果的に抑制し、少ない加熱エネルギーで反応部の均質な温度分布を得ることができる。この効果は、放射エネルギーが大きくなる 1 0 0 0 以上の高温条件で実施する本発明の実施においては特に有効である。

20

【 0 0 1 7 】

本発明において、上記スリット形状は、スリットが扁平形状のもの、スリットが周方向に連続した環状のものを含む。また、上記スリット形状の幅は、長手方向に対して一定であってもよいし、変化してもよいし、それらの組み合わせであってもよい。スリット形状の幅が一定のものを例示すると、図 6 に示すような環状のもの、図 9 に示すような直方体状のもの、図示はしていないが、直方体が湾曲した C 字型のもの等が挙げられる。スリット形状の幅が変化するものを例示すると、図 7 に示すような楕円状のもの、図示はしていないが、菱形のもの、三角形状のもの等が挙げられる。さらにそれらの組み合わせとして、図 8 に示すような直方体の四隅が円弧状のもの等が挙げられる。これら以外のものとしては、スリット形状が、図 5 に示すような直方体を組み合わせたコの字型のもの、図示はしていないが、L 字型、T 字型、十字型、星型のもの等、その他、曲線的な形状のもの、波状のもの等をあげることができる。

30

【 0 0 1 8 】

また、上記スリット形状の幅 ( S D )、長さ ( L D ) の決定例を図 5 ~ 図 9 に示す。スリットの長さ ( L D ) は、一般にスリット内の長手方向の最長距離を示す。一方、スリットの幅 ( S D ) は、スリットの長さ ( L D ) よりも短い関係にあり、スリット形状において幅が一定である場合には、幅 ( S D ) は壁と壁との間の距離を示す。また、長手方向に対して幅 ( S D ) が変化する形状の場合には、幅 ( S D ) は、長手方向を示す直線 ( L D 線 ) に対するスリット内の垂線の最大長さとして定義される。一方、スリット形状が、屈曲または湾曲している場合には、対向する壁同士の最短距離を示す線分の中点を結ぶことで定義される直線または曲線の長さを L D とする。

40

【 0 0 1 9 】

たとえば、図 5 では、幅 ( S D ) は、壁と壁との間の距離であり、長さ ( L D ) は、対向する壁の間を通るコの字型の線の長さである。また、図示はしていないが、T 字型の場合も、幅 ( S D ) は、壁と壁との間の距離であり、長さ ( L D ) は、対向する壁の間を通る T 字型の線の長さであり、十字型の場合も同様である。

【 0 0 2 0 】

図 6 では、幅 ( S D ) は、内側の壁 a' と外側の壁 a との距離であり、長さ ( L D ) は、内側の壁 a' と外側の壁 a との間を通る円の円周である。

図 8 では、幅 ( S D ) は、L D 線に対するスリット内の垂線の最大長であり、長さ ( L D

50

)は、長手方向の最長距離である。

【0021】

図9では、幅(SD)は、壁と壁との間の距離であり、長さ(LD)は、長手方向の最長距離である。

また、図7に示すように反応容器の横断面視形状が楕円状である場合には、幅(SD)は短径を示し、長さ(LD)は長径を示す。

【0022】

さらに、図示はしていないが、菱形の場合は、幅(SD)は、最短対角線長であり、長さ(LD)は最長対角線長である。また三角形の場合は、長さ(LD)は最長辺であり、幅(SD)は最長辺と対角との距離である。

10

【0023】

本発明のシリコン製造用反応装置において、上記スリット形状の幅(SD)に対する長さ(LD)の比(LD/SD)は、1.5以上であることが好ましい。LD/SDの比が1.5未満の場合は、原料ガスの反応率の改良効果が顕著に発揮されない傾向にある。一方、LD/SDの上限は、特に制限されるものではないが、反応装置の製作上、LD/SD=1000以下であることが好ましい。尚、上記スリット形状は、上記効果と反応装置の製作を勘案するとLD/SDは、2~400が好ましく、更に3~300であることが好ましい。

【0024】

また、上記スリット形状の幅(SD)は、0.1m以下であることが好ましい。SDが0.1mを超える場合は、原料ガスの反応率の改良効果が顕著に発揮されない傾向にある。一方、SDの下限は、特に制限されるものではないが、反応装置の製作上、SDが0.005m以上であることが好ましい。上記効果と反応装置の製作を勘案するとSDは0.01~0.08mが好ましく、更に0.01~0.06mであることが好ましい。

20

【0025】

上記スリット形状のLD、およびSDの関係において、シリコンを工業的に生産するためには、該スリット形状の長さ(LD)は、0.15m以上であることが好ましい。一方、LDの上限は、特に制限されるものではないが、反応装置の製作上、LDが5m以下であることが好ましい。すなわち、シリコンの生産量と反応装置の製作を勘案するとLDは0.16~4mが好ましく、更に0.18~3mであることが好ましい。

30

【0026】

本発明のシリコン製造用反応装置において、反応容器1の空間4の縦断面視における形状は、特に制限されるものではないが、製作を容易にするために、図1~図3に示すような直胴状にすることもできるし、開口部2に向かって徐々に径が減少するように絞り部を形成した態様等をとることができる。

【0027】

また、反応容器1の空間4の下端における開口部2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粒子状のシリコンを得るが、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とすることもできる。

【0028】

更に、上述した開口部2の周縁の形状において、シリコンを融液として回収する場合は、溶融シリコンが壁aより落下する時の液切れを良くするため、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。

40

【0029】

本発明のシリコン製造用反応装置において、上記スリット形状のLD/SDの比、SD、LD値は、反応容器1の空間4が縦断面視で、上述の通り、変化する態様をとる場合、原料ガスが壁aの空間4に面する表面と接触してシリコンの析出が可能な領域(以下「反応部I」と記載することがある)における平均値で示すものである。即ち、スリット形状のLD/SDの比、SD、LD値は、図1~図3の反応部Iの最上部から最下端部の空間4における平均値で示すものである。尚、図1~図2に示す通り、原料ガス吹き出し口6

50

の位置が、加熱手段3の最上部の位置よりも上方にある場合には、反応部Iの最上部の位置は、加熱手段3の最上部の位置と同じものとする。また、図3に示す通り、原料ガス吹き出し口6の位置が、加熱手段3の最上部の位置と同じ位置、または下方にある場合には、反応部Iの最上部の位置は、原料ガス吹き出し口6の位置と同じものとする。

**【0030】**

本発明のシリコン製造用反応装置は、反応容器1における上下方向に延在する壁aが、空間4に面する表面において、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することが重要である。上記壁aの空間4に面する表面において、シリコンの融点以上に加熱する範囲は、下端部が含まれば、特に制限されるものではなく、原料ガスの供給量、速度等を考慮して適宜決定してやればよいが、シリコンが析出する壁の表面全体（反応部I）をシリコンの融点以上に加熱できるように対応してやればよい。そのためには、上記シリコンの融点以上に加熱する範囲が、上下方向に延在する壁aの全長に対して、下端部から90%以下、好ましくは、80%以下の範囲にすることにより、反応容器1の上部におけるシリコンのスケール付着を防止することが容易となるため好ましい。また、上記シリコンの融点以上に加熱する範囲の下限は、上下方向に延在する壁aの全長に対して、シリコンの生産量を確保するためには、下端部から20%以上、好ましくは、30%以上の範囲である。

10

**【0031】**

本発明のシリコン製造用反応装置において、原料ガス供給管5は、反応容器1の空間4の上部から下部に原料ガスを流通させるためのものであり、原料ガス供給管5の原料ガス吹き出し口6の位置は、図1～図2に示す通り、壁aの空間4に面する表面をシリコンの融点以上に加熱する領域の最上部、反応部Iの最上部よりも上方に設けることもできるし、図3に示す通り、上記反応部Iの最上部の位置と同じか、それよりも下方に設けることもできる。

20

**【0032】**

本発明において、図1～図2に示す通り、原料ガス供給管5の原料吹き出し口6の位置を、壁aの空間4に面する表面をシリコンの融点以上に加熱する領域の最上部、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5によって奪われる熱が少なくなって、加熱手段3のエネルギー効率を向上させることができる。この場合、シリコンを溶融・析出させる方法としては、反応部Iにおける壁aの空間4に面する表面をシリコンが析出可能な温度に設定し、一度シリコンを析出させた後、上記表面をシリコンの融点以上に設定し、析出したシリコンを溶融落下させる方法を用いることができる。

30

**【0033】**

上記シリコンを溶融・析出させる方法において、加熱手段3の制御方法としては、壁aの空間4に面する表面を上部、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なうことが好ましい。具体的な加熱手段3の制御方法としては、シリコンの析出反応中に主として使用する第一の加熱手段と、伝熱によって壁aの空間4に面する表面が昇温されてシリコンが析出する部分を加熱する第二の加熱手段の少なくとも二段以上に分割し、それぞれ加熱出力が調整可能な加熱手段を設けて制御することが好ましい。即ち、第二の加熱手段は、シリコンの析出反応中には出力を低く、あるいはゼロに設定しておき、シリコンを溶融させる場合に出力を上昇させてシリコンを落下させることにより、反応容器1内のシリコンのスケール成長を防止することが可能となる。

40

**【0034】**

また、上記のシリコンを溶融・析出させる方法において、反応容器1内のシリコンのスケール付着物を除去する方法としては、上記の加熱手段3を制御する方法の他に、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る方法を採用することも可能である。

**【0035】**

本発明において、図3に示す通り、原料ガス供給管5の原料吹き出し口6の位置を、反応部Iの最上部と同じ位置、または下方に設けた場合、シリコンを析出・溶融させる方法

50

は、反応部 I における壁 a の空間 4 に面する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、または該表面をシリコンが析出可能な温度に設定し、一度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設定し、析出したシリコンを溶融落下させる方法等を用いることができる。尚、この場合は、後述の通り、上下方向に延在する壁 a と原料ガス供給管 5 の空間において、供給されたシリコン原料が、シリコンが固体状で析出する低温領域となる部分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 8）することが好ましい。

【0036】

上記シリコンを溶融・析出させる方法において、加熱手段 3 の制御方法としては、シリコンの析出に關与する壁の表面全てを同一温度に制御しても良いし、該表面を上部、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なうこともできる。また、上記温度制御は、反応容器 1 の加熱手段 3 全てを同一のもので行なっても良いし、複数段に各加熱手段を設けて制御することもできる。

【0037】

本発明のシリコン製造用反応装置において、加熱手段 3 は、壁 a の空間 4 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 4 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。

【0038】

これらの方法のうち、高周波を用いる加熱方法は、高周波を放出する加熱コイルの形状をシンプルにしなが、壁 a の空間 4 に面する表面を均質的な温度に加熱することが容易にできるため、好適に使用される。

【0039】

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 3 との間に断熱材を挿入することも可能である。

【0040】

本発明のシリコン製造用反応装置において、装置の規模に対して、シリコンの析出に關与する壁 a の表面積を有効に広げるためには、上記反応容器 1 の空間が、横断面視で図 6 に示すような環状の形態をとることが好ましい。この場合には、内側に配置された壁 a' の空間 4 に面する表面を十分に加熱するために、図 2、図 6 に示す通り、加熱手段 3' を設けることも可能である。

【0041】

また、その他の加熱方法として、外側の壁 a を肉厚 10 mm 以下のカーボン繊維強化炭素複合材料を用い、また内側の壁 a' に一般的な等方性のカーボンを用いる態様とすることにより、外側に配置された高周波等の加熱手段 3 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加熱することもできる。即ち、外側の壁 a を構成するカーボン繊維強化炭素複合材料は、一般的な等方性カーボンと比較して、強度が高く薄肉化ができること、および電気伝導率が低いために、加熱手段 3 から高周波エネルギーを適度に透過させることができ、内側の壁 a' の空間 4 に面する表面に十分な加熱エネルギーを供給することが可能となる。

【0042】

本発明のシリコン製造用反応装置において、上記原料ガス供給管 5 の形状は、特に限定されるものではなく、円筒状のものであってもよいし、その横断面視でスリット形状のものであってもよく、これらのものを反応容器 1 の空間 4 の横断面視における、スリット形状の長さ方向に複数本並列に配置して使用することもできる。中でも、原料ガスを空間 4 内により均一に分散させるためには、原料ガス供給管の形状は、円筒状のものを上記スリ

10

20

30

40

50

ット形状の長さ方向に複数本並列に配置させるか、または、原料ガス供給管の横断面視の形状が、反応容器 1 の空間 4 の横断面視の形状と相似であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

また、原料ガス供給管 5 は、該供給管の熱劣化を防止し、後に詳述する原料ガスである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を備えることが好ましい。冷却手段 7 の具体的態様は、特に制限されず、図 1 ~ 図 3 に示すような、原料ガス供給管の内部に水、熱媒油等の冷媒液体を D 1 から供給し、D 2 より排出するようにした流路を設けて冷却する液体ジャケット方式、図示されてはいないが、原料ガス供給管に多重環ノズルを設けることによる空冷ジャケット方式等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

原料ガス供給管 5 の冷却温度は、供給管を構成する材質が著しく劣化しない程度に冷却すればよく、一般には、供給する原料ガスの自己分解温度未満に設定してやればよい。

【 0 0 4 5 】

また、原料ガス供給管 5 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。

以下、本発明のシリコン製造用反応装置の実用態様の例を図 4 の例を用いて説明する。

【 0 0 4 6 】

本発明のシリコン製造用反応装置の他の構造は、公知の構造、例えば、特開 2 0 0 2 - 2 9 7 2 6 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。

具体的には、図 4 に示すように反応容器 1 は、排ガス G の排ガス排出管 9 を接続した密閉容器 1 0 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 1 0 は、下部に冷却室を設けてもよい。この冷却室には、開口部 2 から落下したシリコン 1 5 を回収する室が形成される。また、密閉容器 1 0 には上記排ガス排出管 9 の他、冷却媒体を F<sub>1</sub> から F<sub>2</sub>、F<sub>3</sub> から F<sub>4</sub> に流通させる冷却ジャケット 1 3、該ジャケットにより冷却される冷却空間 1 4 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 1 5 を冷却する冷却ガス H を供給する冷却ガス供給管 1 2 を設けることもできる。また、冷却空間 1 4 中に仕切り板 1 6 を設け、生成したシリコン 1 5 を取出口 1 7 から取り出す態様にもできる。

【 0 0 4 7 】

また、上記の通り、原料ガス吹き出し口 6 の位置が、壁 a の空間 4 に面する表面をシリコンの融点以上に加熱する領域の最上部と同位置、または下方にある場合には、該壁 a と原料ガス供給管 5 の空間において、供給されたシリコン原料が、シリコンが固体状で析出する低温領域となる部分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 8）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や水素が好適であり、排ガスを循環して使用する場合には、特に水素が好適である。また、反応容器 1 と密閉容器 1 0 の空間においても、シリコンの析出を防ぐため、シールガス供給管 1 1 から、上記シールガスを供給することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

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得るガス、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。

【 0 0 4 9 】

本発明において、反応容器 1 の上下方向に延在する壁 a は、シリコンの融点以上に加熱され、その内部は各種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を選択す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。

【 0 0 5 0 】

かかる材質としては、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

10

20

30

40

50

材料等の炭素材料、炭化ケイ素 ( S i C )、窒化ケイ素 ( S i <sub>3</sub> N<sub>4</sub> )、および窒化ホウ素 ( B N )、窒化アルミ ( A l N ) 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。

【 0 0 5 1 】

これら材質のうち、炭素材料を基材とする場合、析出するシリコンの汚染を防ぐために、少なくともシリコン熔融液と接触する部分を熱分解炭素、 S i <sub>3</sub> N<sub>4</sub>、 S i C を被覆することが好ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明のシリコン製造用反応装置において、原料ガス供給管 5 より供給される原料ガスは、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、トリクロロシラン ( T C S )、四塩化ケイ素 ( S T C )、モノシラン、ジクロロシランなどが挙げられる。中でもモノシランや T C S 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い。また、上記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、上記シールガスと同様、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、該希釈ガスは水素が好ましく、原料ガスの希釈する割合は、原料ガスが 1 ~ 3 0 モル %、好ましくは 3 ~ 2 0 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供給することもできる。

【 0 0 5 3 】

本発明のシリコン製造用反応装置において、壁 a の空間 4 に面する表面でシリコンを析出・熔融させる温度は、使用する原料ガスの組成や、シリコン熔融・析出方法等により適宜決定してやればよい。中でも高純度の安定したシリコンを得るためには、原料ガスに T C S を使用して、上記壁の表面を 1 3 0 0 ~ 1 7 0 0 の温度でシリコンの析出・熔融を行うことが好ましい。本発明のシリコン製造用反応装置において、壁 a の空間 4 に面する表面を 1 3 0 0 ~ 1 7 0 0 という高温でシリコンの析出・熔融を行うことにより、該壁 a によって囲まれた空間 4 が、横断面視で、スリット形状を成すことの効果が顕著に発揮される。

【 0 0 5 4 】

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 3 M P a G、好ましくは常圧 ~ 1 M P a G である。

【 0 0 5 5 】

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、一定容量の筒状容器に対して、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 . 0 0 1 ~ 6 0 秒、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 秒、更に好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 秒である。この範囲に設定することにより、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。

以下、本発明を詳細に説明するための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。

【実施例】

【 0 0 5 6 】

[実施例 1]

反応容器 1 は、上下方向に延在する壁 a がグラファイト製で、該壁によって囲まれた空間 4 が、横断面視で図 8 に示すような扁平形状を示し、その S D が 0 . 1 m、L D が 0 . 1 6 m、肉厚が 1 5 m m、長さが 1 . 0 m の直胴状であり、下部に開口部 2 を有するものを使用した。原料ガス供給管 5 は、ステンレス製で冷却手段 7 として通液可能なジャケット構造を有してなり、原料ガス吹き出し口 6 が 1 0 m m x 1 0 0 m m のスリット状のものをを使用した。

【 0 0 5 7 】

なお、原料ガス供給管 5 は、原料ガス吹き出し口 6 の中心と長径方向が、上記空間 4 の扁平形状のそれらと一致するようにし、原料ガス吹き出し口 6 の高さは、図 3 の反応部 I の長さが 0.6 m になるように、上記反応容器 1 に設置した。また、反応部 I における壁 a の空間 4 に面する表面をシリコンの融点以上に加熱しうるように、加熱手段 3 として、周波数 8 kHz の高周波を発生する（加熱法）加熱コイルを壁 a の上端から 0.3 m 下の位置から下端より更に 0.1 m 下の位置まで反応容器 1 を取り囲む形で設置した。尚、断熱材として、厚み 50 mm のカーボン繊維性断熱材を、壁 a の上端から 0.2 m 下の位置から下端より 0.03 m 上の位置まで反応容器 1 と加熱手段 3 を取り囲む形状で設置した。また、密閉容器 10 はステンレス製で内径 1 m、長さ 1.5 m のものを使用した。

【0058】

原料ガス供給管 5、密閉容器 10 を通水によって冷却し、シールガス供給管 8、シールガス供給管 11 から水素ガスをそれぞれ  $5 \text{ Nm}^3/\text{H}$  で流通させながら、高周波加熱手段 3 により壁 a の空間 4 に面する表面を  $1500$  に加熱した。原料ガス供給管 5 からトリクロロシランと水素を、それぞれ  $35 \text{ kg}/\text{H}$ 、 $100 \text{ Nm}^3/\text{H}$  の速度で供給したところ、シリコンを約  $1.3 \text{ kg}/\text{H}$  で安定的に得ることができた。このときのトリクロロシランの反応率は約 35% であった。このとき、微粉状シリコンの発生は少量であり、シリコンの収率も向上した。この結果を表 1 にまとめた。

【0059】

[実施例 2]

実施例 1 において、上下方向に延在する壁 a によって囲まれた空間 4 が、横断面視で SD を 0.04 m、LD を 0.2 m の扁平形状に変更し、原料ガス供給管 5 は、原料ガス吹き出し口 6 を  $10 \text{ mm} \times 170 \text{ mm}$  のスリット状に変更し、これに応じて加熱手段 3 の高周波加熱コイルの形状も、厚み 50 mm の断熱材を介して該反応容器 1 を取り囲む形状に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様の装置を用いながら同様の条件で反応を行った。結果を表 1 にまとめた。このとき、微粉状シリコンの発生は極めて少なかった。

【0060】

[実施例 3]

実施例 2 において、上下方向に延在する壁 a に囲まれた空間 4 が横断面視で SD を 0.04 m、LD を 1 m の扁平形状に変更し、またこれに応じて加熱手段 3 の高周波加熱コイルの形状も相応に変更した。さらに原料ガス吹き出し口 6 も  $10 \text{ mm} \times 970 \text{ mm}$  のスリット状に変更した。密閉容器 10 も内面が、横断面視で図 8 に示すような扁平形状とし、その短径が 0.5 m、長径が 3 m となるように変更し、該扁平形状の向きは、上記空間 4 の扁平形状と同じにした。

【0061】

シールガス供給管 8、シールガス供給管 11 から水素ガスをそれぞれ  $25 \text{ Nm}^3/\text{H}$  で流通させ、原料ガス供給管 5 からはトリクロロシランと水素を、それぞれ  $175 \text{ kg}/\text{H}$ 、 $500 \text{ Nm}^3/\text{H}$  の速度で供給して反応を行った。結果を表 1 にまとめた。このとき、微粉状シリコンの発生は極めて少なかった。

【0062】

[実施例 4]

外側の壁 a はカーボン繊維強化炭素複合材料製で内径 0.25 m、肉厚を 5 mm とし、内側の壁 a' は汎用の等方性グラファイト製で内径 0.2 m、肉厚を 15 mm のものを使用した。反応容器 1 は、壁 a と壁 a' によって囲まれた空間 4 が、横断面視で図 6 に示すような円状を示し、その SD が 0.025 m、LD が 0.71 m、長さが 1 m の直胴状であり、下部に開口部 2 を有するものを使用した。

【0063】

原料ガス供給管 5 はステンレス製で、冷却手段 7 として通液可能なジャケット構造を有しながら、反応容器 1 の上部をすべて覆いかぶせるように配置した。このとき、内側の壁 a' の上端は同様の材質で蓋状に閉塞させているため、結果として原料ガス吹き出し口 6 の位置は、壁 a と壁 a' の最上端の位置と一致している。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 4 】

また、壁 a と壁 a' の空間 4 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 3 としての周波数 1 k H z の高周波を発生する加熱コイルを壁 a の上端から 0 . 1 5 m 下の位置から下端よりさらに下に 0 . 1 m の位置まで外側の壁 a を取り囲む形で設置した。

## 【 0 0 6 5 】

なお厚み 5 0 m m のカーボン繊維性断熱材を外側の壁 a の最上端部から下端より 0 . 0 3 m 上の位置まで外側の壁 a と該加熱コイルの間、および内側の壁 a' の閉塞させている上端部蓋のさらに上部に設置した。また、密閉容器 1 0 はステンレス製で内径 1 m、長さ 1 . 5 m のものを使用した。

10

## 【 0 0 6 6 】

原料ガス供給管 5、密閉容器 1 0 を通水によって冷却し、高周波加熱手段 3 により壁 a および壁 a' の空間 4 に面する両表面の温度が 1 3 0 0 ~ 1 4 0 0 になるように加熱した。

## 【 0 0 6 7 】

原料ガス供給管 5 からトリクロロシランと水素を、それぞれ 1 7 5 k g / H、5 0 0 N m<sup>3</sup> / H の速度で供給して反応を行った。このとき、2 時間原料ガスを上記供給量で供給し、その後 1 5 分間原料ガス供給量を 1 / 3 に絞る操作を繰り返すと、ガス供給量を絞った際にシリコンが溶融して落下した。結果を表 1 にまとめた。このとき、微粉状のシリコンの発生は極めて少なかった。

20

## 【 0 0 6 8 】

## [ 比較例 1 ]

上下方向に延在する壁 a によって囲まれた空間 4 が、横断面視で内径 0 . 1 5 m の円状を示し、反応部 I の長さを 0 . 6 m とし、原料ガス吹き出し口も 4 0 m m の円状とした。またこれに応じて加熱手段 3 としての高周波加熱コイルの形状も厚み 5 0 m m の断熱材を介して該反応容器を取り囲む形状に変更した。上記以外は、実施例 1 と同様の装置を用いながら同様の条件で反応を行った。結果を表 1 にまとめた。このとき、微粉状シリコンの発生は、やや多く見られた。

## 【 0 0 6 9 】

## [ 比較例 2 ]

上下方向に延在する壁 a に囲まれた空間 4 が、横断面視で内径 0 . 2 3 m の円状を示し、反応部 I の長さを 0 . 6 m とし、原料ガス吹き出し口も 6 0 m m の円状とした。またこれに応じて加熱手段 3 としての高周波加熱コイルの形状も厚み 5 0 m m の断熱材を介して該反応容器を取り囲む形状に変更した。上記以外は、実施例 3 と同様の装置を用いながら同様の条件で反応を行った。結果を表 1 にまとめた。このとき、微粉状シリコンの発生は、やや多く見られた。

30

## 【 表 1 】

	SD [m]	LD [m]	LD/ SD	反応部 Iの長さ [m]	反応表 面積* [m <sup>2</sup> ]	反応 容積** [m <sup>3</sup> ]	ガス合計の 供給量*** [Nm <sup>3</sup> /H]	ガス滞 在時間 [S]	TCS反 応率 [%]	シリコンの 収率**** [mo%]	シリコン 生産量 [kg/H]
実施 例1	0.10	0.16	1.6	0.6	0.26	0.008	106	0.28	35	51	0.9
実施 例2	0.04	0.2	5	0.6	0.27	0.005	106	0.16	55	52	2.1
実施 例3	0.04	1.00	25	0.6	1.23	0.024	529	0.16	53	53	10
実施 例4	0.025	0.71	28.4	0.35	1.20	0.015	529	0.10	45	60	9.8
比較 例1	0.15	0.15	1	0.6	0.28	0.011	106	0.36	22	48	0.8
比較 例2	0.23	0.23	1	0.6	0.43	0.025	529	0.17	20	48	0.7

\*：反応部 I の長さにおける上下方向に延在する壁の内面の表面積

\*\*：反応部 I の長さにおける上下方向に延在する壁によって囲まれた空間の容積

\*\*\*：TCSと水素の合計の供給量

\*\*\*\*：反応したTCSのうち、シリコンへ転化した割合

#### 【0070】

表1に示す通り、実施例1、2と比較例1を比較すると、反応容器において、シリコンの生成に關与する部分の表面積が同程度の場合には、実施例1、2は、原料ガスの滞在時間が短いにもかかわらず、原料ガスの反応率がよく、加えて好ましくない微粉の発生量も低減でき、シリコンの収率がよいことがわかる。

#### 【0071】

また、実施例3と比較例2を比較すると、反応容器において、容積が同程度であって、ガスの滞留時間を同程度にした場合でも、実施例3は、原料ガスの反応率がよく、シリコンの生産量を大幅に向上させることができた。

#### 【0072】

本発明のシリコン製造用反応装置を用いると、反応容器をスケールアップした場合においても、原料ガスの高い反応率を維持し、シリコンの生産量をきわめて効率よく増大することができた。

#### 【0073】

以上の説明より理解されるように、本発明のシリコン製造用反応装置は、シリコンを長期間連続して製造する反応装置をスケールアップする場合において、原料ガスの反応率を高めることができ、かつ、副生成物の生成を抑制することによって、シリコンの収率を高く維持し、生産効率を大幅に向上させた。更に、上下方向に延在する壁によって囲まれた空間の両端部での輻射熱損失を効果的に防止できた。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0074】

図1は、本発明のシリコン製造用反応装置の基本的な態様の一部を示す概略図であって、該反応装置を縦断面視したときの図を示したものである。

図2は、本発明のシリコン製造用反応装置の基本的な態様の一部を示す概略図であって、該反応装置を縦断面視したときの図を示したものである。

図3は、本発明のシリコン製造用反応装置の基本的な態様の一部を示す概略図であって、該反応装置を縦断面視したときの図を示したものである。

図4は、本発明のシリコン製造用反応装置の代表的な実用態様を示す概略図であって、

10

20

30

40

50

該反応装置を縦断面視したときの図を示したものである。

図5は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

図6は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

図7は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

図8は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

図9は、本発明のシリコン製造用装置の上下方向に延在する壁によって囲まれた空間を横断面視したときの代表的な図を示したものである。

10

【符号の説明】

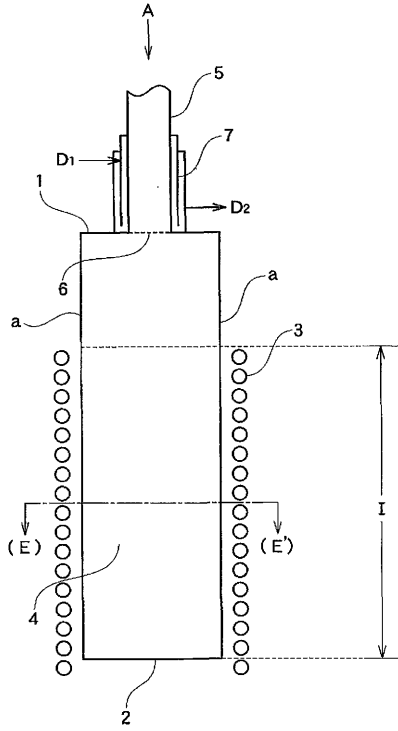
【0075】

- 1 ; 反応容器
- 2 ; 開口部
- 3 ; 加熱手段
- 3' ; 加熱手段
- 4 ; 空間
- 5 ; 原料ガス供給管
- 6 ; 原料ガス吹き出し口
- 7 ; 冷却手段
- 8 ; シールガス供給管
- 9 ; 排ガス排出管
- 10 ; 密閉容器
- 11 ; シールガス供給管
- 12 ; 冷却ガス供給管
- 13 ; 冷却ジャケット
- 14 ; 密閉容器の冷却空間
- 15 ; シリコン
- 16 ; 仕切り板
- 17 ; シリコン取出口
- A ; シリコン析出用原料ガス
- C ; シールガス
- I ; 反応部
- a ; 壁
- a' ; 壁

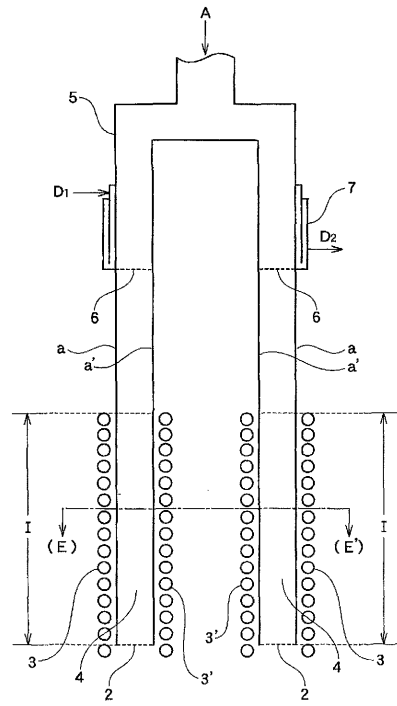
20

30

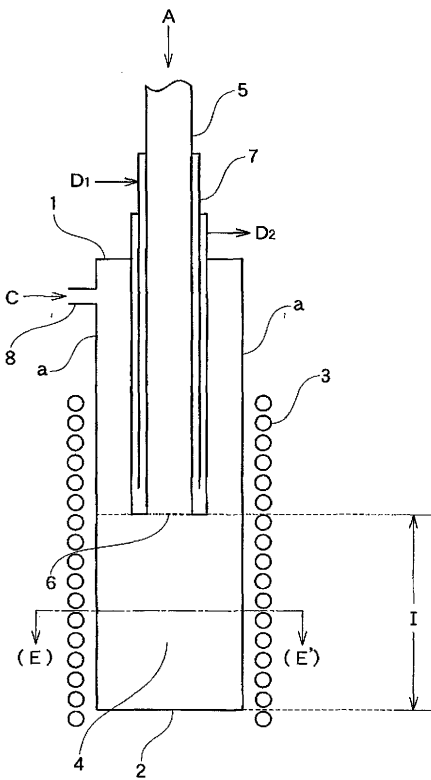
【図1】



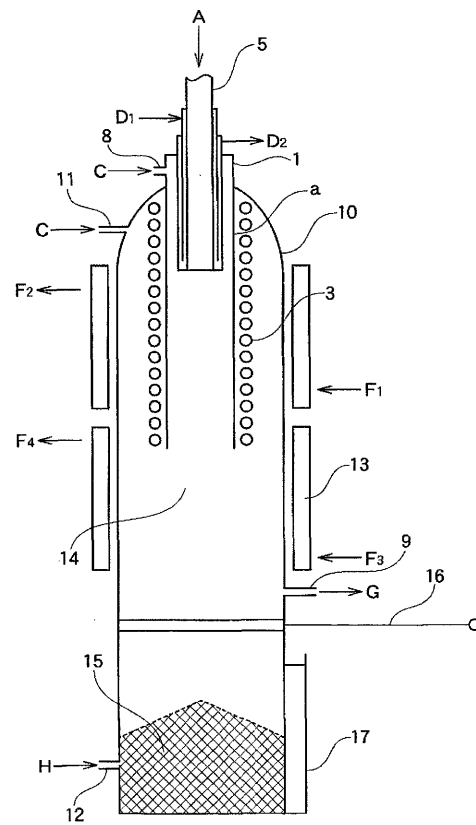
【図2】



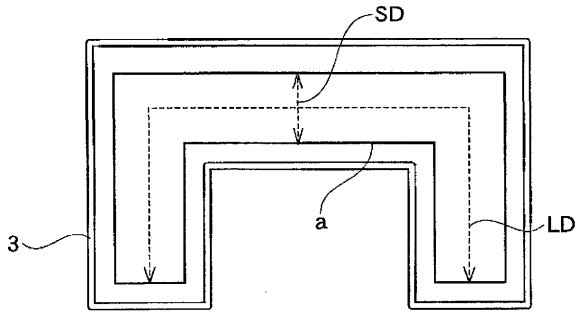
【図3】



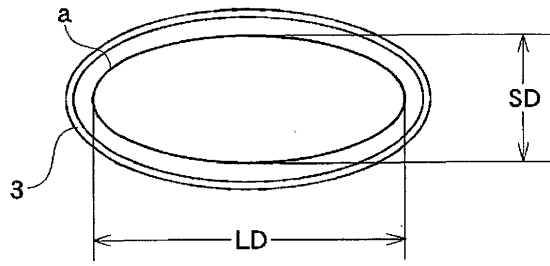
【図4】



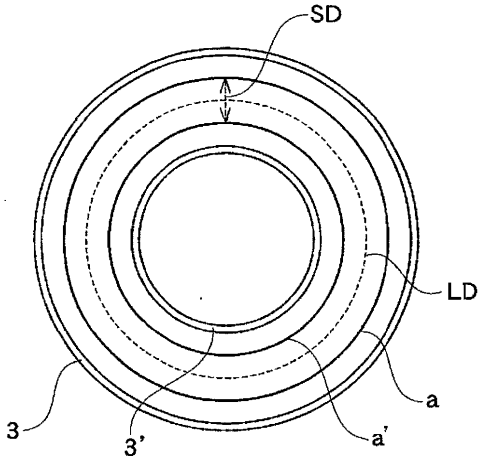
【図5】



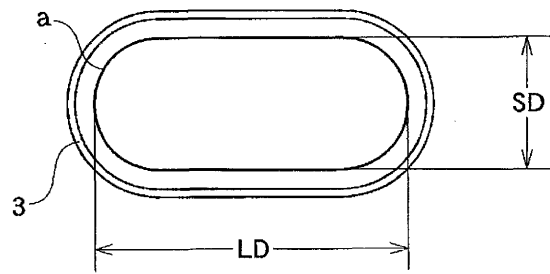
【図7】



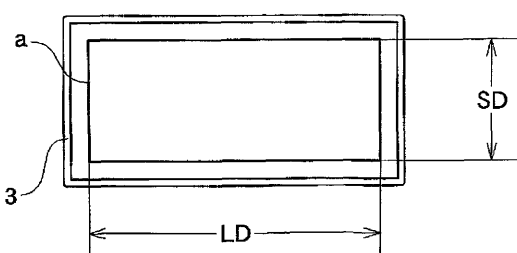
【図6】



【図8】



【図9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 若松 智  
山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開平03-086229(JP,A)  
特開2002-029726(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 33/02 - 33/035