(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
2018年4月26日(26.04.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/074268 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/107 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/036491

(22) 国際出願日： 2017年10月6日(06.10.2017)

(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 2016-204660 2016年10月18日(18.10.2016) JP

(71) 出願人: 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: 山下 功(**YAMASHITA, Isao**); 〒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).

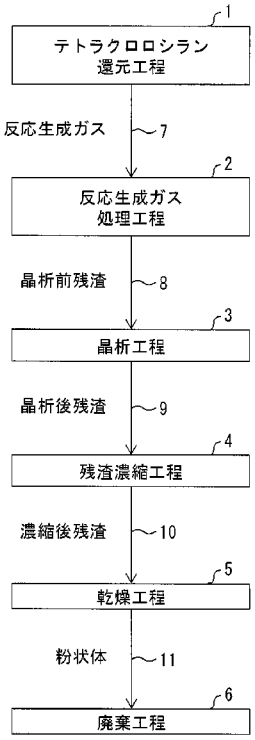
(74) 代理人: 特許業務法人ＨＡＲＡＫＥＮＺＯ ＷＯＲＬＤ ＰＡＴＥＮＴ ＆ ＴＲＡＤＥＭＡＲＫ (**HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK**); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

WO 2018/074268 A1

(54) **Title:** RESIDUE DISPOSAL METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING TRICHLOROSILANE

(54) 発明の名称： 残渣廃棄方法及びトリクロロシランの製造方法



1 Step for reducing tetrachlorosilane
2 Step for processing reaction product gas
3 Crystallization step
4 Residue concentration step
5 Drying step
6 Disposal step
7 Reaction product gas
8 Residue before crystallization
9 Residue after crystallization
10 Residue after concentration
11 Powder

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to achieve a residue disposal method which efficiently disposes of a residue without blocking a pipe, and which is capable of recovering a chlorosilane compound at an even higher recovery rate. In this method for disposing of a residue discharged as a result of a reaction product gas processing step in a method for producing trichlorosilane, a powder is obtained by performing drying such that the chlorosilane compound content in the residue is 10 mass% or lower.

[続葉有]

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:配管を閉塞させることなく、残渣を効率よく廃棄するとともに、クロロシラン化合物をより高い回収率にて回収できる残渣廃棄方法を実現する。本発明は、トリクロロシランを製造する方法において反応生成ガス処理工程より排出される残渣を廃棄する方法であって、前記残渣中のクロロシラン化合物の含有量が１０質量%以下となるように乾燥させて粉状体を得る。

明　細　書

発明の名称 ： 残渣廃棄方法及びトリクロロシランの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、残渣廃棄方法及びトリクロロシランの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高純度のトリクロロシラン（ＳｉＨＣｌ$_3$）は、半導体及び太陽電池の材料として用いられる多結晶シリコンの製造に使用される。トリクロロシランは、例えば、以下の反応によって得られる。まず、原料のシリコン（Ｓｉ）と塩化水素（ＨＣｌ）とを反応させる。その場合に、主反応として、式（１）に示すようにトリクロロシランが生成されるが、副反応として式（２）に示すようにテトラクロロシラン（ＳｉＣｌ$_4$）が生じる。テトラクロロシランは回収後再利用され、式（３）に示すようにトリクロロシランへと転化される。また、塩化水素を用いずに、式（３）の反応によってトリクロロシランを製造する場合もある。

$$Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2 \quad (1)$$

$$Si + 4HCl \rightarrow SiCl_4 + 2H_2 \quad (2)$$

$$3SiCl_4 + 2H_2 + Si \rightarrow 4SiHCl_3 \quad (3)$$

上記反応により生じる反応生成ガス中には、トリクロロシランの他に、副生物である低沸シラン及びテトラクロロシラン等のクロロシラン化合物が含まれている。さらに、上記反応生成ガス中には、副生する水素と、金属シリコンに由来する不純物が含まれ得る。トリクロロシラン及び再利用されるテトラクロロシラン等を高い量回収するためには、上記反応生成ガスから不純物を極力排除する必要がある。また、不純物に含まれるアルミニウムは、クロロシラン化合物または塩化水素等と反応して塩化アルミニウム（ＡｌＣｌ$_3$）となる。この塩化アルミニウムは、トリクロロシランの製造工程に用いられる装置を繋ぐ配管を閉塞させる原因となる。その結果、トリクロロシランの製造効率が低下するため、配管閉塞を防ぐ目的で塩化アルミニウムを含む

金属塩化物を除去する方法が求められている。

[0003] 例えば、特許文献１においては、液体のクロロシランから塩化アルミニウム及びその他の金属塩化物を取り除くための方法が開示されている。該方法とは、具体的に、液体のクロロシランから種上に塩化アルミニウム及びその他の金属塩化物を結晶化させて得られた液体及び固体の混合物のうち、固体含有量の高い液体を廃棄物濃縮デバイスへ移す方法である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－５０４４５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述のような従来技術は、配管を閉塞させることなく、残渣を効率よく廃棄するという観点からは、改善の余地があった。また、上述のような従来技術は、廃棄物に含まれるクロロシラン化合物が極めて少なくなるように、クロロシラン化合物をより高い回収率にて回収するという観点からも、改善の余地があった。

[0006] 本発明は、前記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、配管を閉塞させることなく、残渣を効率よく廃棄するとともに、クロロシラン化合物をより高い回収率にて回収する方法を実現することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために、本発明者が鋭意研究を行った結果、残渣中のクロロシラン化合物の含有量が特定の値以下となるように、残渣を乾燥させることにより、配管を閉塞させることなく、残渣を効率よく廃棄するとともに、クロロシラン化合物をより高い回収率にて回収できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 本発明の一実施形態に係る残渣廃棄方法は、金属シリコン、テトラクロロシラン及び水素を反応させてトリクロロシランを製造する方法において、反

応生成ガスの処理工程より排出される、塩化アルミニウムを含む残渣を廃棄する方法であって、前記残渣中のクロロシラン化合物の含有量が１０質量％以下となるように乾燥させて粉状体を得る乾燥工程を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、残渣を十分に乾燥させて粉状体とすることができる。従って、スラリーとして残渣を廃棄する場合に比べ、配管を閉塞させることがない。また、例えば、キャリアガスによる気流輸送により、残渣を効率よく廃棄することができる。また、本発明では、廃棄物（粉状体）に含まれるクロロシラン化合物が極めて少なくなるように乾燥させる。すなわち、クロロシラン化合物を高い回収率にて回収することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]トリクロロシランの製造において生じた残渣が廃棄されるまでの工程を示す概略図である。

[図2]実施例における縦型撹拌乾燥機内の温度、得られた残渣の固形分濃度及び金属シリコン重量、撹拌翼の動力、並びに攪拌機モーターの電流値の経時変化を示した図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の実施の形態について、以下に詳細に説明する。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「Ａ～Ｂ」は、「Ａ以上（Ａを含みかつＡより大きい）Ｂ以下（Ｂを含みかつＢより小さい）」を意味する。

[0012] 本発明の一実施形態に係る残渣廃棄方法は、金属シリコン、テトラクロロシラン及び水素を反応させてトリクロロシランを製造する方法において反応生成ガス処理工程より排出される、塩化アルミニウムを含む残渣を廃棄する方法であって、前記残渣中のクロロシラン化合物の含有量が１０質量％以下となるように乾燥させて粉状体を得る乾燥工程を含む。また、本発明の一実施形態に係るトリクロロシランの製造方法は、前記残渣廃棄方法を一工程として含む。

[0013] 図１は、トリクロロシランの製造において生じた残渣が廃棄されるまでの工程を示す概略図である。以下では、まず、前記トリクロロシランの製造方法の概要を説明し、その次に、前記残渣廃棄方法を説明する。

[0014] 〔１．トリクロロシランの製造方法〕

前記トリクロロシランの製造方法は、テトラクロロシラン還元工程１と反応生成ガス処理工程２とを主に含み得る。

[0015] ＜１－１．テトラクロロシラン還元工程１＞

まず、原料である金属シリコンに、テトラクロロシラン及び水素を、反応装置等を用いて反応させる。本明細書においては、この反応が行われる工程をテトラクロロシラン還元工程１と称する。テトラクロロシラン還元工程１における主な反応は、下記式（３）で表される。

$$3SiCl_4+2H_2+Si\rightarrow 4SiHCl_3 \qquad (3)$$

前記反応に用いられる金属シリコンとしては、冶金製金属シリコン、珪素鉄、或いはポリシリコン等の金属状態の珪素元素を含む固体物質が挙げられ、公知のものが何ら制限なく使用される。また、それら金属シリコンには鉄化合物等の不純物が含まれていてもよく、その成分及び含有量において特に制限はない。かかる金属シリコンとしては、通常、平均粒径が１００～３００μｍ程度の微細な粉末の形態のものが使用される。

[0016] なお、金属シリコン中のボロン含有量は、通常数ｐｐｍ～数百ｐｐｍ程度のものが工業的に入手可能である。テトラクロロシラン還元工程においては、前記ボロン含有量の金属シリコンが特に制限なく使用できる。しかしながら、後述する反応生成ガスの凝縮によりクロロシラン化合物を分離する際に、クロロシラン化合物中にボロンが取り込まれる場合がある。従って、ボロン含有量が可能な限り低い金属シリコンを用いたほうが、分離後のクロロシラン化合物中に取り込まれるボロンの含有量が低下し、蒸留効率が高まるため、または蒸留装置への負荷が低減されるため、好ましい。それゆえ、用いる金属シリコン中のボロン含有量としては、数～百ｐｐｍ、さらに好ましくは数～５０ｐｐｍが好ましい。

[0017] 前記反応に用いられる水素としては、工業的に入手し得る種々の水素を使用することができ、ポリシリコンの製造過程で排出される水素等を適宜精製して使用することもできる。

[0018] 前記反応におけるテトラクロロシランとしては、金属シリコンと塩化水素とを反応させた際に、副生成物として生じるテトラクロロシラン、またはポリシリコンの製造過程で排出され、適宜回収されたテトラクロロシランを再利用して用いることができる。

[0019] また、前記反応に際しては、反応速度を速くし、効率よく且つ高い選択率でトリクロロシランを製造するという観点から、触媒を用いることが好ましい。かかる触媒としては、この反応系で従来から使用されているものを用いてもよく、例えば、銅粉、塩化銅、銅シリサイド等の銅系触媒が使用される。かかる触媒は、銅換算で、金属シリコンに対して、０．１～４０重量％、特に０．２～２０重量％の量で使用される。また、これらの触媒に、鉄成分、または鉄成分とアルミニウム成分とを併用することも可能である。

[0020] 前記反応に用いられる反応装置は、公知の反応装置を特に制限なく用いることができる。かかる反応装置として具体的には、固定床式反応装置及び流動床式反応装置等が挙げられる。連続的に金属シリコン、テトラクロロシラン及び水素を供給して、連続的にトリクロロシランを製造することが可能である点からは、前記反応装置の中でも流動床式反応装置を用いることが好ましい。

[0021] 金属シリコン、テトラクロロシラン及び水素の供給量は、反応装置の種類及び能力等を勘案して適宜決定すればよい。テトラクロロシラン及び水素の比は、テトラクロロシラン１モルに対して水素１～５モルが一般的であるが、テトラクロロシラン１モルに対して水素１～３モルであることがより好ましい。また、その供給速度は、用いる反応装置の種類及び大きさに応じて適宜設定すればよい。例えば、流動床式反応装置を用いる場合、流動層が形成可能な流量となるような速度でテトラクロロシラン及び水素が供給される。さらに、テトラクロロシラン及び水素は反応に関与しない不活性ガス（窒素

ガスまたはアルゴンガス等）により希釈して供給することもできる。

[0022] 前記反応における反応温度は、反応装置の材質及び能力、並びに用いる触媒等を勘案して適宜決定されるが、一般に、４００～７００℃、特に４５０～６００℃の範囲に設定される。

[0023] 本明細書においては、テトラクロロシラン還元工程１によって得られる結果物を反応生成ガス７と称する。

[0024] 反応生成ガス７には、金属シリコン粒子が含まれ得る。従って、前記反応装置には、集塵装置が備えられていることが好ましい。これにより、反応生成ガスを集塵装置へ通し、金属シリコン粒子などの固形物を除去することができる。集塵装置としては、フィルター及び遠心力式集塵装置等が挙げられる。なかでも、集塵装置は、遠心力式集塵装置であることが好ましい。遠心力式集塵装置としては、例えば、サイクロン式粉体分離器が挙げられる。サイクロン式粉体分離器では、内壁に沿って気流がらせん状に降下する。これにより、除去する対象の粒子は、内壁に接触して当該サイクロン式粉体分離器の下端に集められる。サイクロン式粉体分離器は、細かい粒子を除去できること、設置及び維持管理が容易であること、並びに高圧及び高温での使用が可能であることから好ましい。

[0025] ＜１－２．反応生成ガス処理工程２＞

反応生成ガス７には、トリクロロシランの他に、未反応のテトラクロロシラン及び水素、その他のクロロシラン化合物、並びに集塵装置で除去できなかった金属シリコン粒子等が含まれ得る。また、上述のテトラクロロシラン還元工程１において、原料として用いられる金属シリコンには、通常０．０１～１０重量％のアルミニウム等の不純物が含まれ得る。そのため、反応生成ガス７には、塩化アルミニウム等が含まれ得る。従って、トリクロロシランの製造方法は、前記反応生成ガスからトリクロロシランを精製するために、反応生成ガスを更に処理する工程を含むことが好ましい。本明細書においては、この工程を反応生成ガス処理工程２と称する。

[0026] なお、本明細書において、クロロシラン化合物とは、塩素元素とケイ素元

素とを含む化合物を意味する。クロロシラン化合物としては、トリクロロシラン及びテトラクロロシランの他に、ジクロロシラン、ペンタクロロシラン及びヘキサクロロシラン等が挙げられる。

[0027] 例えば、反応生成ガス処理工程２は、反応生成ガス７を洗浄する工程を含むことが好ましい。これにより、反応生成ガス７に含まれ得る固形分（例えば、集塵装置で除去できなかった金属シリコン）をトラップすることができる。洗浄方法としては、例えば、バブリング方式及びシャワー方式が挙げられる。バブリング方式では、反応生成ガス７をシラン液層に吹き込んでバブリングすることによって、反応生成ガス７の洗浄が行われる。シャワー方式では、反応生成ガス７をシャワー状に噴霧されたシラン液の中にくぐらせることによって、反応生成ガス７の洗浄が行われる。このような洗浄は多段で行うこともでき、例えば、バブリング方式で反応生成ガス７を洗浄した後に、シャワー方式によって反応生成ガス７の洗浄を行ってもよい。この場合、反応生成ガス７に含まれる不純物をより効果的に除去できるという点で好ましい。

[0028] 前記シラン液は、トリクロロシラン、テトラクロロシラン及びその他クロロシラン化合物等を含み得る。シラン液の温度は、洗浄を効率よく行うために４０～５０℃であることが好ましい。

[0029] また、反応生成ガス処理工程２は、反応生成ガス７を冷却し、トリクロロシランを凝縮分離する工程を含むことが好ましい。ここで、凝縮を行う為の冷却手段としては、各種のクロロシラン化合物が凝縮される温度以下に冷却することが可能であれば、特に制限なく、公知の冷却手段を用いて行うことが可能である。冷却を行う装置（例えばバッファードラム）内の温度は、－１０℃以下であることが好ましく、－６０～－３０℃であることがより好ましい。これにより、凝縮を効率よく行うことができる。

[0030] さらに、反応生成ガス７から得られた凝縮液を蒸留することによってクロロシラン化合物類を単離することが好ましい。蒸留にはリボイラーを有する蒸留塔等を使用することができる。蒸留塔トレイとしては、通常使用されて

いるものが制限なく使用でき、例えば、規則充填物または不規則充填物等を充填した充填式、バブルキャップ式、多孔板式等が挙げられる。前記凝縮液は蒸留塔のどの部分に供給することもできるが、トレイの汚れを防止するために蒸留塔の塔底部に直接供給することがより好ましい。クロロシラン化合物が蒸発するエネルギーを印加するリボイラーは、蒸留塔塔底の周囲をジャケット式にして直接加熱する方式でもよいし、蒸留塔塔底の外部に熱交換器を設置する方式でもよい。また、蒸留塔塔底の内部に熱交換器を設置する方式も採用可能である。

[0031] 熱交換器としては、一般的には伝熱面積を稼ぐためにシェルアンドチューブ方式が好適に採用されるが、蛇管式または電熱ヒーター等も採用可能である。なお、蒸留のエネルギーを印加する熱交換器には、クロロシラン液が滞留して塩化アルミニウムが高度に濃縮されるとスケーリングが生じる場合がある。そのため、熱交換器は、クロロシラン液が滞留し難い構造であることが好ましい。クロロシラン液が滞留し難い方式としては、加熱による対流を利用する方法でもよいし、ポンプなどを利用して強制的にクロロシラン液を流す方法も好適に採用できる。

[0032] 回収及び精製すべきクロロシラン化合物と分離除去すべき不純物との沸点差はかなり大きいため、蒸留は特に高度な精留を行う必要はない。即ち、蒸留操作を維持できる範囲で蒸留を行うことができ、還流比も０．１～１程度でもよい。

[0033] なお、後述の晶析工程で晶析する固体塩化アルミニウムの量は、塔底液中の溶解塩化アルミニウム濃度と冷却後の飽和溶解濃度との差による。それゆえ、塔底液中の溶解塩化アルミニウム濃度はできるだけ高い方が、処理循環量を少量にしながら塩化アルミニウムの除去効率を高くすることができるため好ましい。

[0034] 一方、リボイラーへの塩化アルミニウム析出及び閉塞を防止し、長期間の安定的な運転を達成するためには、塔底液中に溶解した塩化アルミニウム濃度は、その塔底液の温度における飽和溶解度未満に調整することが好ましい

。例えば、塔底液の温度が５０℃以上である場合、塔底液中の溶解塩化アルミニウム濃度を好ましくは０．５～１．８重量％、より好ましくは０．８～１．５重量％の範囲に維持する。

[0035] なお、ここで分離されたクロロシラン化合物類に含まれるテトラクロロシランは、精製工程を経て上述のテトラクロロシラン還元工程１にて再利用され得る。また、トリクロロシランは、ポリシリコンを製造するための原料として使用され得る。また、上述の塩化アルミニウムは、クロロシラン化合物と比べて沸点が高いため、固形分として分離することができる。

[0036] 前記洗浄及び／または蒸留によって分離された固形分は、液体のクロロシラン化合物を含む残渣（スラリー）として回収される。本明細書では、前記洗浄及び／または蒸留を含む反応生成ガス処理工程２によって得られた残渣であって、後述の晶析工程に移送される前の残渣を、晶析前残渣８と称する。

[0037] 〔２．残渣廃棄方法〕

本発明の一実施形態に係る残渣廃棄方法は、金属シリコン、テトラクロロシラン及び水素を反応させてトリクロロシランを製造する方法において反応生成ガス処理工程より排出される、塩化アルミニウムを含む残渣を廃棄する方法であって、前記残渣中のクロロシラン化合物の含有量が１０質量％以下となるように乾燥させて粉状体を得る乾燥工程を含む。また、前記トリクロロシランの製造方法は、本発明の一実施形態に係る残渣廃棄方法を一工程として含んでいることが好ましい。

[0038] 前記構成によれば、残渣を十分に乾燥させて粉状体とすることができる。従って、スラリーとして残渣を廃棄する場合に比べ、配管を閉塞させることなく、残渣を効率よく廃棄することができる。また、本方法では、廃棄物（粉状体）に含まれるクロロシランが極めて少なくなるように乾燥させる。すなわち、クロロシランを高い回収率にて回収することができる。

[0039] ＜２－１．晶析工程３＞

前記残渣廃棄方法または前記トリクロロシランの製造方法は、反応生成ガ

ス処理工程２から得られた晶析前残渣８を冷却し、塩化アルミニウムの一部を晶析させる晶析工程３を含んでいてもよい。晶析工程３によって晶析された塩化アルミニウムは後の工程で加熱されても再溶解せずに固形分として安定した状態で存在する。また、晶析された塩化アルミニウムは再分散性も非常に良いため、残渣を滞らせることがなければリボイラー等に沈着して閉塞するトラブルを起こすことは殆どない。このように得られた晶析された塩化アルミニウムを含む残渣を、本明細書においては、晶析後残渣９と称する。

[0040] なお、上述の蒸留を経ていない残渣（例えば、洗浄のみを経た残渣）と、蒸留を経た残渣とのいずれを晶析工程３へ移送してもよいが、その両方を晶析工程３へ移送することが好ましい。

[0041] 晶析工程３を行う装置としては、装置の内部または外部に冷媒を流通させる液冷却装置を用いることができる。なお、このとき、冷却された装置壁面には塩化アルミニウムが僅かに析出してスケーリングし、冷却のための熱交換能力が徐々に低下する場合もある。しかしながら、生じたスケールは極めて除去し易い。そのため、冷却される壁面にはスケールを掻き取る手段を設けることが好ましい。これにより、スケールが生じた場合でも、容易に除去することができる。上記スケールを掻き取る方法としては、パドルもしくはヘリカルリボン等を電動機で回転させる方法、またはスポンジボール等を残渣と一緒に流通させる方法などがあり、いずれも好適に採用できる。

[0042] 晶析工程３を行う装置内の温度は、１０℃以下であることが好ましく、５℃以下であることがより好ましく、－１０℃以下であることがさらに好ましい。このように十分に低温で晶析させれば、冷却後の配管が冬場の外気等でさらに冷却された場合においても、さらに晶析が進んでスケーリングすることを防止でき、後工程で再加熱時の液中への再溶解を抑制できる。また、晶析を行う装置内の圧力は、晶析の観点からは特に限定されないが、次の工程へポンプなしで送液することができるという観点からは６００～４００ｋＰａ（ゲージ圧）であってもよく、４５０～５５０ｋＰａ（ゲージ圧）であってもよい。

[0043] ＜２－２．残渣濃縮工程４＞

前記残渣廃棄方法または前記トリクロロシランの製造方法は、晶析工程から得られた残渣（晶析後残渣９）を加熱して濃縮する残渣濃縮工程４を含んでいてもよい。これにより、残渣に含まれる液体を蒸発させ、固形分をさらに濃縮することができる。すなわち、利用可能なクロロシラン化合物をさらに回収したうえで、残渣を廃棄することができる。このように濃縮した残渣を、本明細書においては、濃縮後残渣１０と称する。

[0044] 残渣濃縮工程４を行う装置内の温度としては、７０～９０℃であることが好ましく、８０～８５℃であることがより好ましい。残渣濃縮工程４を行う装置内の圧力は、８０～１２０ｋＰａ（ゲージ圧）であることが好ましく、９０～１１０ｋＰａ（ゲージ圧）であることがより好ましい。上記温度及び圧力であれば、温度差を生じ易いため、前記装置の伝熱面積を小さくすることができる。すなわち、前記装置をコンパクトにすることができる。従って、残渣をより効率的に濃縮させることができる。

[0045] 濃縮工程において用いられる加熱装置としては、濃縮工程を行うことが可能である上記温度を設定できる装置であれば、公知の装置を特に制限なく用いることができる。

[0046] 濃縮後残渣１０の固形分濃度は、塩化アルミニウムの晶析物を含んだ状態で、２０～３０質量％となることが好ましく、２５～３０質量％となることがより好ましい。上記残渣濃縮工程によれば、塩化アルミニウムなどの金属塩化物を高濃度にて廃棄することができる。なお、従来技術では、配管の閉塞を防ぐという観点からは、このように固形分濃度が高い状態へ残渣を濃縮することはできなかった。前記残渣廃棄方法によれば、後述のように最終的に粉状体として処理するため、このように固形分濃度が高い状態へ残渣を濃縮しても、配管の閉塞を防ぐことができる。

[0047] ＜２－３．乾燥工程５＞

前記残渣廃棄方法または前記トリクロロシランの製造方法は、残渣中のクロロシラン化合物の含有量が１０質量％以下となるように乾燥させて粉状体

１１を得る乾燥工程５を含む。

[0048] 本明細書において粉状体１１とは、粉末状に乾燥された残渣を意味する。粉状体１１におけるクロロシラン化合物の含有量は１０質量％以下であり、８質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましい。これにより、クロロシラン化合物を高回収率にて回収できる。粉状体１１におけるクロロシラン化合物の含有量の下限値は特に限定されないが、例えば、０質量％を超えてもよく、３質量％以上であってもよい。残渣を粉状体にすることにより、後述の廃棄工程６においてキャリアガスを介した粉状体１１の輸送が可能となる。

[0049] 粉状体１１の嵩密度は、６００～８００ｋｇ／ｍ^{3}であってもよく、６６０～７１０ｋｇ／ｍ^{3}であってもよい。また、粉状体１１の安息角は４０～７０°であってもよく、５０～７０°であってもよい。

[0050] なお、乾燥工程５に移送される残渣は、晶析前残渣８、晶析後残渣９または濃縮後残渣１０のいずれであってもよいが、塩化アルミニウムなどの金属塩化物を高濃度にて廃棄するという観点からは、濃縮後残渣１０であることがより好ましい。すなわち、前記残渣廃棄方法または前記トリクロロシランの製造方法は、乾燥工程５の前に残渣濃縮工程４を含むことが好ましい。

[0051] 乾燥工程５は、例えば、前記残渣を加熱することによって、残渣に含まれるクロロシラン化合物等を蒸発させて、乾燥させる工程であってもよいし、遠心分離またはフィルター等の固液分離によって前記残渣からクロロシラン化合物を除去する工程であってもよい。加熱を行う装置内の温度は、５０℃以上であることが好ましい。また、加熱を行う装置内の温度は、１３０℃以下であることが好ましく、１００℃以下であることがより好ましい。１３０℃以下の加熱であれば、残渣を十分に乾燥させることができる。また、１００℃以下の加熱であれば、塩化アルミニウムの昇華を効果的に抑制することができる。

[0052] 乾燥工程５においては、残渣を乾燥させるための加熱機構または遠心分離機構を備え、固体と液体とを分離可能な固液分離装置を用いることができる

。加熱機構としては、例えば、熱媒（温水または水蒸気等）を流通させることによって加熱する機構が挙げられる。また、遠心分離機構としては、例えば、残渣に遠心力を与える回転胴を備えた機構が挙げられる。

[0053] 加熱機構におけるスチームは、（例えば、縦型撹拌乾燥機の）伝熱面積の確保および塩化アルミニウムの昇華抑制の観点から、０．２ＳＴ以下であることが好ましい。なお、０．２ＳＴとは、０．２ＭＰａ（ゲージ圧）の圧力のスチームを意味する。

[0054] このような固液分離装置としては、例えば、加圧濾過乾燥機、振動乾燥機、縦型乾燥機、遠心デカンター等が挙げられる。加圧濾過乾燥機は、残渣を加圧するとともに濾過した後、加熱によって乾燥させるものである。振動乾燥機は、振動によって残渣を流動化させながら加熱によって乾燥させるものである。縦型乾燥機は、残渣を上側から投入し、加熱によって乾燥させ、下側から排出するものである（すなわち、重力方向へ粉状体を排出する）。遠心デカンターは、円筒型の回転胴を回転させることにより、遠心力によって残渣から液体を分離するものである。なお、加圧濾過乾燥機、振動乾燥機及び縦型撹拌乾燥機はバッチプロセスであり、遠心デカンターは連続プロセスである。

[0055] 残渣からトリクロロシランをほぼ完全に蒸発させ、トリクロロシランの回収率を上げるという観点からは、加圧濾過乾燥機、振動乾燥機または縦型乾燥機が好ましい。さらに、装置内に残存する固形分が少なく、粉状体をスムーズに排出できるという観点及び残渣を効率よく乾燥させるという観点からは、縦型乾燥機が好ましい。連続的に処理できるという観点及び加熱による塩化アルミニウムのスケーリングが生じないという観点からは遠心デカンターが好ましい。

[0056] 前記固液分離装置は、内部に攪拌翼を備えていることが好ましい。残渣が撹拌翼によって撹拌されることにより、固液分離装置内が残渣により閉塞することがない。前記固液分離装置は、撹拌翼を備えた縦型乾燥機（すなわち、縦型撹拌乾燥機）であることがより好ましい。縦型撹拌乾燥機であれば、

撹拌によって装置内における固形分の残存を防ぐとともに、重力方向へ粉状体をスムーズに排出することができる。

[0057] なお、撹拌翼を有さない固液分離装置も、撹拌翼の腐食の懸念が無いという観点及び軸シール構造が不要であるため、メンテナンスが容易であるという観点からは利点がある。

[0058] ＜２－４．廃棄工程６＞

前記残渣廃棄方法または前記トリクロロシランの製造方法は、粉状体１１を廃棄する廃棄工程６を含んでいてもよい。廃棄工程６は、例えば、粉状体１１を廃棄ピット等の設備へキャリアガスを介して移送することによって行われる。上述のように粉状体１１は、クロロシラン化合物の含有量が１０質量％以下となるように乾燥されているため、キャリアガスによって移送しやすい。

[0059] 粉状体１１を移送するキャリアガスの種類として、特に限定されないが、粉状体１１と不要な反応を生じない不活性なキャリアガスが好ましい。また、安全に且つ効率よく粉状体を廃棄することができるという観点からは、キャリアガスの温度は露点が－７０℃以下であることが好ましい。このようなキャリアガスとしては、例えば、窒素等が挙げられる。

[0060] ＜まとめ＞

本発明の一実施形態は、以下のような構成であってもよい。

[0061] 〔１〕金属シリコン、テトラクロロシラン及び水素を反応させてトリクロロシランを製造する方法において、反応生成ガスの処理工程より排出される、塩化アルミニウムを含む残渣を廃棄する方法であって、前記残渣中のクロロシラン化合物の含有量が１０質量％以下となるように乾燥させて粉状体を得る乾燥工程を含むことを特徴とする残渣廃棄方法。

[0062] 〔２〕前記乾燥工程の前に、前記残渣を、塩化アルミニウムの晶析物を含んだ状態で、固形分濃度が２０～３０質量％となるように濃縮する残渣濃縮工程を含むことを特徴とする〔１〕に記載の残渣廃棄方法。

[0063] 〔３〕前記乾燥工程における温度が１３０℃以下であることを特徴とする

、〔１〕または〔２〕に記載の残渣廃棄方法。

[0064] 〔４〕前記乾燥工程によって得られた粉状体を、露点が－７０℃以下である不活性なキャリアガスによって移送して廃棄することを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の残渣廃棄方法。

[0065] 〔５〕前記乾燥工程は縦型乾燥機によって行われることを特徴とする〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の残渣廃棄方法。

[0066] 〔６〕〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の残渣廃棄方法を一工程として含むことを特徴とするトリクロロシランの製造方法。

[0067] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0068] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0069] 〔１．残渣中のクロロシラン化合物の含有量について〕

残渣中のクロロシラン化合物の含有量と、残渣の流動性との関係を調べるため、以下の実験を行った。

[0070] （１）残渣の調製

既存の晶析工程を経た残渣濃縮工程より濃縮後残渣を得た。すなわち、図１のテトラクロロシラン還元工程１から残渣濃縮工程４までを経た濃縮後残渣１０を用いた。

[0071] （２）固液分離装置

固液分離装置として、縦型撹拌乾燥機を用いた。縦型撹拌乾燥機に上述の濃縮後残渣を初期仕込み時に２００ｋｇ投入した。その後、乾燥工程により内容物が蒸発し、内部液面が低下するので、液面を保持できるように、随時、上述の濃縮後残渣を追加で３～１１回、３０ｋｇずつ追加投入した。

[0072] （３）測定項目

・温度

熱電対によって測定した。

・スラリー濃度推算値（固形分濃度）

縦型撹拌乾燥機から蒸発した液を凝縮器により凝縮させ、その凝縮液量と、仕込み量とからスラリー濃度を算出した。

・Ｍ－Ｓｉ（金属シリコン）重量

あらかじめ、仕込み前の上述の残渣を蒸発乾固させ、上述の濃縮後残渣のＭ－Ｓｉ濃度を算出した。そして、その濃度と総仕込み量とから縦型撹拌乾燥機に投入されたＭ－Ｓｉ重量を算出した。

・動力

電流計によって測定した電流値から推算式によって算出した。

・電流値

電流計によって測定した。

[0073] （４）結果

図２は、縦型撹拌乾燥機内の温度、得られた残渣の固形分濃度及び金属シリコン重量、撹拌翼の動力、並びに攪拌機モーターの電流値の経時変化を示した図である。

[0074] 撹拌翼の動力のピーク時（図２中のＡ）には、固体の粘りが強いため、残渣の流動性が悪くなっていると考えられる。このピーク後の低位安定時（図２中のＢ）において、残渣は乾燥された粉状体となり、流動性が確保され、キャリアガスによる移送が可能になると考えられる。図２中の、実験の終了点（換言すれば、２４０ｍｉｎの点）において、スラリー濃度換算値を１００％としているが、上記点の固形分濃度の実測値は、９８質量％であった。つまり、推定値と実測値との間に、２％の差が生じていた。従って、図２中の、Ｃの固形分濃度は９４質量％程度を示しているが、Ｃの実際の固形分濃度は９２質量％程度（クロロシラン化合物の含有量は約８質量％）であると考えられる。

[0075] 以上のことから、残渣中のクロロシラン化合物の含有量が１０質量％以下

とすれば、残渣は十分に乾燥された粉状体となり、キャリアガスによる移送が可能であると考えられる。

[0076] 〔２．シラン液を用いたテスト〕

（１）シラン液の調製

既存の晶析工程を経た残渣濃縮工程より得られた濃縮後残渣（すなわち、図１のテトラクロロシラン還元工程１から残渣濃縮工程４までを経た濃縮後残渣１０）に原料Ｍ－Ｓｉを添加することによって、固形分濃度が５０質量％であるシラン液を得た。

[0077] （２）固液分離装置

固液分離装置として、加圧濾過乾燥機、振動乾燥機、縦型撹拌乾燥機または遠心デカンターを用いた。各装置に、上述のシラン液を仕込み量１６．２ｋｇとして投入し、以下の条件にて作動させた。

・有効容量：１０Ｌ

・伝熱面積：０．２５ｍ^2

・ジャケット熱源：０．３ＳＴ

・容器内圧：大気圧

なお、加圧濾過乾燥機、縦型撹拌乾燥機及び遠心デカンターは攪拌翼（スクリュー）を有する。縦型撹拌乾燥機の撹拌翼の作動条件を以下に示す。

・攪拌翼形式：ダブルリボン型

・モーター動力：０．２ｋＷ

・撹拌翼回転数：８５ｒｐｍ

（３）測定項目

・残渣中のクロロシラン化合物の含有量

乾燥法によって測定した。

・残渣から分離した液体における固形分濃度

乾燥法によって測定した。

・塩化アルミニウムのスケーリング

各装置内における塩化アルミニウムのスケーリングを目視によって確認し

た。

[0078] （４）結果

得られた結果を、各装置の性能等とともに表１に示す。

[0079] [表1]

	加圧濾過乾燥機		振動乾燥機		縦型撹拌乾燥機		遠心デカンター	
残渣中のクロロシラン化合物の含有量（質量%）	5~6	○	0~5	○	0~5	○	10~26	△
残渣から分離した液体における固形分濃度（ｐｐｍ）	2,000~4,000	△	-	◎	-	◎	1,000	○
塩化アルミニウムのスケーリング	あり	△	あり	△	あり	△	なし	○
装置の運転	容易	○	容易	○	容易	○	容易	○
装置本体のプロセス	バッチプロセス	△	バッチプロセス	△	バッチプロセス	△	連続プロセス	○
エロージョン	撹拌翼を定期交換可能	○	内部構造物なし	○	撹拌翼を定期交換可能	○	スクリューを定期交換可能	○
金属シリコンの排出	撹拌翼による強制排出機能保持	○	振動のみによる排出	△	撹拌翼による強制排出機能保持	○	スクリューによる強制排出機能保持	○
メンテナンス	軸シール構造あり	△	軸シール構造なし	○	軸シール構造あり	△	軸シール構造あり	△
総合評価	△		△		◎		○	

[0080] 表１中、各装置を好ましく採用可能である場合に○、より好ましく採用可能である場合に◎、採用可能であるが改善することが好ましい場合に△とした。

[0081] 振動乾燥機及び縦型撹拌乾燥機においては、残渣中のクロロシラン化合物の含有量を極めて低くすることが可能であり、すなわち、残渣中のクロロシラン化合物をほぼ完全蒸発させることが可能であった。また、加圧濾過乾燥機においても濾過後に乾燥することにより、残渣中のクロロシラン化合物をほぼ完全蒸発させることが可能であった。遠心デカンターにおいては、固形分中にクロロシラン化合物が多少残存した。また、振動乾燥機及び縦型撹拌乾燥機においては、残渣から分離した液体中の固形分もほぼ存在せず、より好ましい結果となった。

[0082] 各装置の運転はいずれも容易であった。なお、遠心デカンターは高速回転するスクリューを有する等、構造が複雑であるが、運転条件を確立すれば、容易に運転することが可能である。装置の本体プロセスとしては、バッチプロセスである加圧濾過乾燥機、振動乾燥機及び縦型撹拌乾燥機よりも、連続プロセスである遠心デカンターのほうがより好ましい。

[0083] また、遠心デカンターは加熱しないプロセスによるものであるため、塩化アルミニウムのスケーリングが生じない。なお、加圧濾過乾燥機及び縦型撹拌乾燥機は、撹拌翼を有するため、塩化アルミニウムのスケーリングは一定である。

[0084] 表１における「エロージョン」は、各装置の摩耗への対策を表す。加圧濾過乾燥機、縦型撹拌乾燥機及び遠心デカンターにおいては、撹拌翼またはスクリューを定期交換することにより、エロージョンに対応することができる。また、振動乾燥機は撹拌翼またはスクリューのような内部構造物がないため、エロージョンの懸念がない。

[0085] また、残渣に含まれ得る金属シリコンを効率よく排出できるという観点からは、撹拌翼またはスクリューを有する加圧濾過乾燥機、縦型撹拌乾燥機及び遠心デカンターは、振動乾燥機に比べてさらに好ましい。

[0086] 撹拌翼またはスクリューにおいて軸シール構造を要する加圧濾過乾燥機、縦型撹拌乾燥機及び遠心デカンターに比べると、軸シール構造が不要である振動乾燥機はメンテナンスが容易である。

[0087] 以上のことを踏まえて総合的に評価すると、固液分離装置として、縦型撹拌乾燥機及び遠心デカンターがより好ましく、中でも縦型撹拌乾燥機がさらに好ましい。

[0088] 〔３．ベンチテスト〕

有効容量を１００Ｌ規模としたデータを取得するため、以下のベンチテストを行った。

[0089] （１）残渣の調製

既存の晶析工程を経た残渣濃縮工程より濃縮後残渣を得た。すなわち、図１のテトラクロロシラン還元工程１から残渣濃縮工程４までを経た濃縮後残渣１０を用いた。なお、濃縮後残渣における固形物濃度（推算値）は１６質量％であった。

[0090] （２）残渣の乾燥及び移送

上記（１）のようにして得られた残渣を、仕込み量３０ｋｇ／バッチにて、縦型撹拌乾燥機に投入し、以下の条件にて作動させた。

・有効容量：１００Ｌ
・伝熱面積：０．９４ｍ^2
・攪拌翼形式：ダブルリボン型
・軸封：シングルメカニカルシール
・モーター動力：２．２ｋＷ
・ジャケット熱源：０．２ＳＴ
・コンデンサ冷媒：工業用水（ＩＷ）
・容器内圧：大気圧
・撹拌翼回転数：４８ｒｐｍまたは６２ｒｐｍ

得られた粉状体を窒素圧送ドラムに移送した後、廃棄ピットへ排出した。

[0091] （３）結果

熱源０．２ＳＴの場合に、粉状体におけるクロロシラン化合物の含有量は２～８質量％であった。また、Ｕ値は、３５０Ｗ／ｍ^{2}であった（定率乾燥時）。粉状体の嵩密度は、６６４～７０７ｋｇ／ｍ^{3}であり、安息角は４０～７０°であった。以上のように、得られた粉状体を窒素によって移送して廃棄可能であることを確認した。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明は、トリクロロシランの製造方法に好適に利用することができる。

符号の説明

[0093] １　テトラクロロシラン還元工程

２　反応生成ガス処理工程

３　晶析工程

４　残渣濃縮工程

５　乾燥工程

６　廃棄工程

７　反応生成ガス

８　晶析前残渣

９　晶析後残渣

１０　濃縮後残渣

１１　粉状体

請求の範囲

[請求項1] 金属シリコン、テトラクロロシラン及び水素を反応させてトリクロロシランを製造する方法において反応生成ガス処理工程より排出される、塩化アルミニウムを含む残渣を廃棄する方法であって、

前記残渣中のクロロシラン化合物の含有量が１０質量％以下となるように乾燥させて粉状体を得る乾燥工程を含むことを特徴とする残渣廃棄方法。

[請求項2] 前記乾燥工程の前に、前記残渣を、塩化アルミニウムの晶析物を含んだ状態で、固形分濃度が２０～３０質量％となるように濃縮する残渣濃縮工程を含むことを特徴とする請求項１に記載の残渣廃棄方法。

[請求項3] 前記乾燥工程における温度が１３０℃以下であることを特徴とする請求項１または２に記載の残渣廃棄方法。

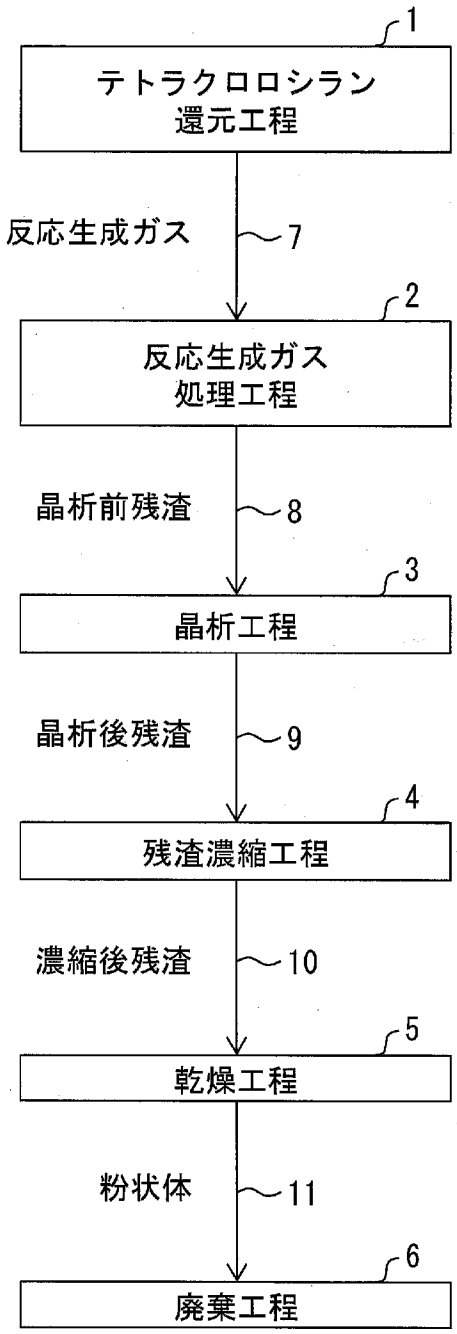
[請求項4] 前記乾燥工程によって得られた粉状体を、露点が－７０℃以下である不活性なキャリアガスによって移送して廃棄することを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の残渣廃棄方法。

[請求項5] 前記乾燥工程は縦型乾燥機によって行われることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の残渣廃棄方法。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の残渣廃棄方法を一工程として含むことを特徴とするトリクロロシランの製造方法。

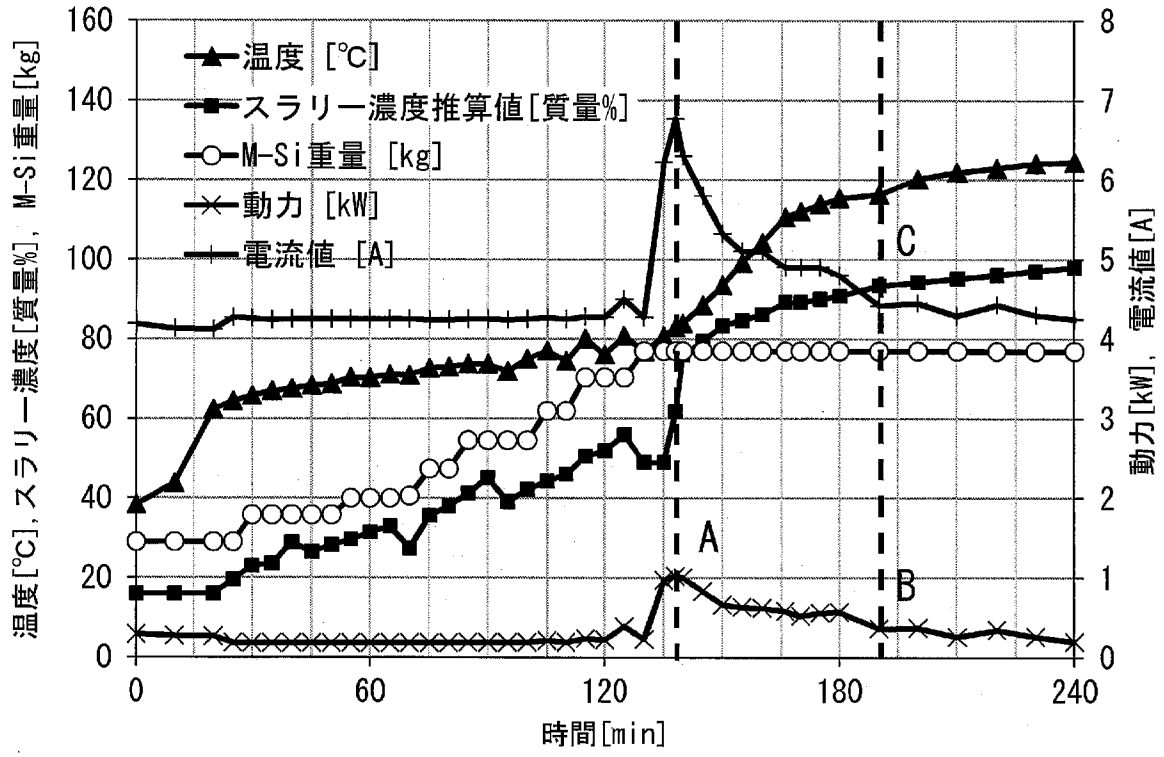
[図1]

図 1


1
テトラクロロシラン
還元工程
反応生成ガス
7
2
反応生成ガス
処理工程
晶析前残渣
8
3
晶析工程
晶析後残渣
9
4
残渣濃縮工程
濃縮後残渣
10
5
乾燥工程
粉状体
11
6
廃棄工程

[図2]

図 2


温度 [℃]
スラリー濃度推算値[質量%]
M-Si重量 [kg]
動力 [kW]
電流値 [A]
温度[℃], スラリー濃度[質量%], M-Si重量[kg]
動力[kW], 電流値[A]
時間[min]
A
B
C
0
20
40
60
80
100
120
140
160
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
60
120
180
240

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/036491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B33/107(2006.01)i

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)
C01B33/107

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-10648 A (Mitsubishi Materials Corp.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; paragraphs [0014] to [0028]; fig. 1 & US 2013/0004404 A1 claims; paragraphs [0019] to [0044]; fig. 1 & EP 2540666 A1	1-6
Y	JP 2006-1804 A (Sumitomo Titanium Corp.), 05 January 2006 (05.01.2006), claims; paragraph [0060]; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2013-231555 A (Toshiba Corp.), 14 November 2013 (14.11.2013), paragraph [0002] (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 October 2017 (23.10.17)	07 November 2017 (07.11.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/036491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-271022 A (Toshiba Corp.), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraph [0004] (Family: none)	1-6
Y	JP 2008-93523 A (Nippon Sharyo, Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-29428 A (Tokuyama Corp.), 03 February 2005 (03.02.2005), claims; paragraphs [0023] to [0056]; fig. 1 (Family: none)	2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３６４９１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/107(2006.01)i

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.Cl.　C01B33/107

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

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	関連する請求項の番号
Y	JP 2013-10648 A（三菱マテリアル株式会社）2013.01.17, 特許請求の範囲、［００１４］－［００２８］、図１ & US 2013/0004404 A1, 特許請求の範囲、［００１９］－［００４４］、図１ & EP 2540666 A1	1-6
Y	JP 2006-1804 A（住友チタニウム株式会社）2006.01.05, 特許請求の範囲、［００６０］、図１（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2013-231555 A（株式会社東芝）2013.11.14, ［０００２］（ファミリーなし）	1-6

☑ 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	国際調査報告の発送日
２３．１０．２０１７	０７．１１．２０１７

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　５０８３
手島　理
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　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	関連する請求項の番号
Y	JP 2009-271022 A（株式会社東芝）2009.11.19, ［０００４］（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2008-93523 A（日本車輌製造株式会社）2008.04.24, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2005-29428 A（株式会社トクヤマ）2005.02.03, 特許請求の範囲、［００２３］－［００５６］、図１（ファミリーなし）	2