



(21)申請案號：107100222

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 03 日

(51)Int. Cl. : C30B28/14 (2006.01)

C30B29/06 (2006.01)

H01L21/02 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/16 日本

2017-005439

(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：井上祐一 INOUE, YUICHI (JP)

(74)代理人：賴安國；王立成

(56)參考文獻：

CN 106276919A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 26 頁

(54)名稱

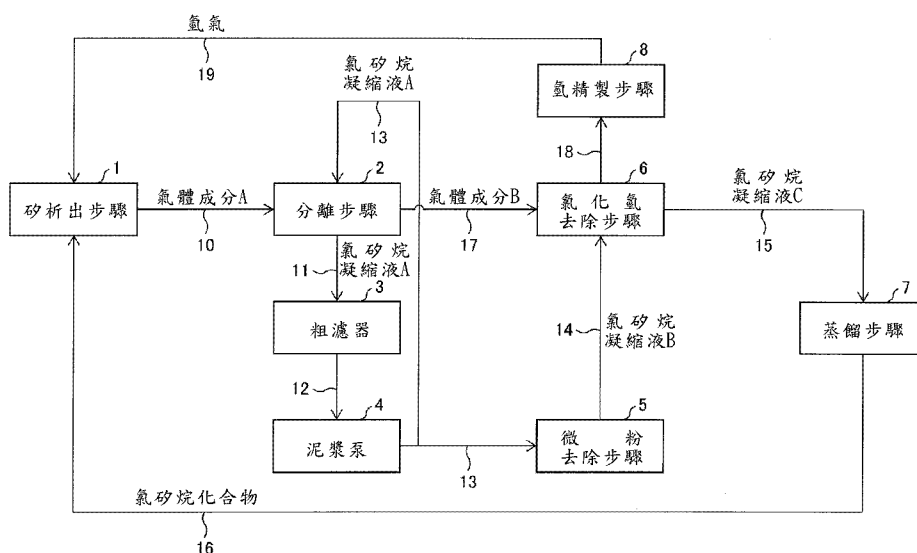
多晶矽的製造方法

(57)摘要

本發明實現一種方法，其係在防止被配置於過濾器後之後續步驟的分離裝置與配管中矽微粉的堆積以及泵浦的破損時，抑制矽烷類低聚物之朝過濾器的附著。本發明一實施形態之多晶矽的製造方法，其係包含：矽析出步驟；分離步驟；及微粉去除步驟，其係使氣矽烷凝縮液通過過濾器而去除矽微粉。

無。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1 . . . 矽析出步驟

2 . . . 分離步驟

3 . . . 粗濾器

4 . . . 泥漿泵

5 . . . 微粉去除步驟

6 . . . 氣化氫去除步驟

7 . . . 蒸餾步驟

8 . . . 氫精製步驟

10 . . . 氣體成分 A

11~13 . . . 氣矽烷凝縮液 A

14 . . . 氯矽烷凝縮
液 B

15 . . . 氯矽烷凝縮
液 C

16 . . . 氯矽烷化
物

17 . . . 氣體成分 B

18 . . . 氣體成分 C

19 . . . 氫氣



I753078

【發明摘要】

【中文發明名稱】 多晶矽的製造方法

【中文】

本發明實現一種方法，其係在防止被配置於過濾器後之後續步驟的分離裝置與配管中矽微粉的堆積以及泵浦的破損時，抑制矽烷類低聚物之朝過濾器的附著。本發明一實施形態之多晶矽的製造方法，其係包含：矽析出步驟；分離步驟；及微粉去除步驟，其係使氯矽烷凝縮液通過過濾器而去除矽微粉。

【英文】

無。

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 矽析出步驟 |
| 2 | 分離步驟 |
| 3 | 粗濾器 |
| 4 | 泥漿泵 |
| 5 | 微粉去除步驟 |
| 6 | 氯化氫去除步驟 |
| 7 | 蒸餾步驟 |
| 8 | 氫精製步驟 |
| 10 | 氣體成分A |

- 11~13 氯矽烷凝縮液A
- 14 氯矽烷凝縮液B
- 15 氯矽烷凝縮液C
- 16 氯矽烷化合物
- 17 氣體成分B
- 18 氣體成分C
- 19 氫氣

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 多晶矽的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於多晶矽的製造方法。

【先前技術】

【0002】 就因應日後發展及需求的期望之半導體元件與太陽光發電用電池等的原料而言，適用多晶矽(polysilicon)。在此多晶矽的製造中，使用一種多晶矽製造裝置，其係具備：反應爐，其係由氯矽烷類化合物與氫而成之混合氣體製造多晶矽；循環式精製系統，其係從反應爐產生之排放氣體中取出氫氣並將其導入反應爐。

【0003】 然而，在繼續多晶矽製造裝置的運轉時，於多晶矽製造過程中所副生成之矽微粉係產生下述問題：其係附著於配管，使配管阻塞，並更進一步使泵浦等機器損傷。

【0004】 針對前述問題，正開發著一種多晶矽製造方法，其係包含去除作為配管阻塞原因之矽微粉的步驟。舉例來說，正提案一種方法，藉由使自製造多晶矽之反應爐所產生之排放氣體通過過濾器，並去除該矽微粉(例如專利文獻 1)。若以此方式去除來自排放氣體的矽微粉，在過濾器的後續步驟中，能夠防止矽微粉堆積於配管及分離裝置等，且亦能夠防止因為阻塞所造成之泵浦的破損。

【0005】 在前述多晶矽的製造中，於長期地持續運轉並產生由矽微粉所造成之過濾器阻塞的情況下，變得必須進行過濾器的再生。然而，為了進行此再生作業，於使過濾器開放至外部氣體時，具有從過濾器產生點火的危險性。

此係因為，在前述排放氣體中，除了矽微粉之外，還含有矽烷類低聚物 ($\text{Si}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$)，在此過濾器處理中，不僅前述矽微粉附著於過濾器，前述矽烷類低聚物亦附著於過濾器。也就是說，在空氣中，矽烷類低聚物係呈現點火之非常危險的屬性。

【0006】 此外，如上述般，不僅是矽微粉附著於過濾器，若矽烷類低聚物亦同時附著於過濾器，此等物質係變得牢固地附著於過濾器。因此，相對於僅有前述矽微粉附著的情況，矽微粉與矽烷類低聚物同時附著的情況會使過濾器的阻塞更快產生，且去除矽微粉與矽烷類低聚物係變得特別的困難。結果，使前述過濾器再生的作業性下降，並提高前述點火的危險性。

【0007】 因此，在專利文獻 2 中，提案了下述方法，在前述過濾器阻塞時，作為將其開放至外部氣體且能夠降低點火之危險性的多晶矽製造方法。也就是說，前述多晶矽製造方法係包含下述步驟：排出步驟 1，其係在反應容器內，使氯矽烷類與氫在加熱下反應，且在析出矽的同時，排出含有氫、矽烷類低聚物及矽微粉之排放氣體；運送步驟 2，其係將自前述步驟 1 排出之排放氣體一邊維持在 105°C 以上的溫度一邊運送；混合氣體獲得步驟 3，其係將自前述步驟 2 所運送之排放氣體，以 105°C 以上的溫度供給至過濾器，且在 105°C 以上的溫度下，允許排放氣體從過濾器裝置排出，且從該排放氣體去除矽微粉，並獲得含有氫及矽烷類低聚物的混合氣體；分離步驟 4，其係冷卻自前述步驟 3 而得之混合氣體，且從該混合氣體中將氫作為氣體而分離。根據此方法，因為被供給至過濾器的排放氣體維持在前述 105°C 以上的溫度，故能夠使被含於前述矽烷類低聚物之朝過濾器的附著性抑制在較低程度。結果，即使在阻塞時將過濾器開放至外部氣體，亦能夠大幅降低產生點火的擔憂。

【0008】 [先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開 2005-8430 號公報

[專利文獻 2]特開 2009-256143 號公報

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決的課題]

然而，在上述方法中，具有下述課題：防止矽烷類低聚物之朝過濾器附著之效果並不充分，需要更高度防止附著的方法。又，在此方法中，將通過過濾器的排放氣體維持在前述 105°C 以上的溫度係必須在來自反應器的配管及過濾器，設置用於溫度保持的加熱部。因此，裝置變得複雜，更甚者，就操作此等加熱部並將前述排放氣體控制在 105°C 以上的溫度而言，此係繁雜的作業。

【0010】 本發明係鑑於前述的問題點而完成，其目的係實現下述方法：藉由過濾器去除被含於排放氣體之矽微粉，並在防止被配置於過濾器後之後續步驟的分離裝置與配管中矽微粉的堆積以及泵浦的破損時，藉由簡便的方法，而高度地抑制矽烷類低聚物之朝過濾器的附著。

【0011】 [用於解決課題之手段]

為了解決前述課題，本案發明人們在進行深入探討的結果，發現將在反應爐產生的排放氣體分離成含有矽微粉的氯矽烷凝縮液及氣體成分後，藉由使該氯矽烷凝縮液通過過濾器，而能夠在防止被配置於過濾器後之後續步驟的分離裝置與配管中矽微粉的堆積以及泵浦的破損之同時，能夠高度地抑制矽烷類低聚物之朝過濾器的附著，遂而完成本發明。也就是說，本發明包含以下方法。

【0012】 本發明一實施形態之多晶矽的製造方法，其係包含：矽析出步驟，其係使氯矽烷化合物與氫反應而使多晶矽析出；分離步驟，其係將自前述矽析出步驟排出的排放氣體，分離成含有矽微粉的氯矽烷凝縮液及氣體成分；及微粉去除步驟，其係使含有矽微粉的前述氯矽烷凝縮液通過過濾器(Filter)而去除該矽微粉。

【0013】 [發明的效果]

根據本發明之一實施形態，藉由過濾器過濾氯矽烷凝縮液，能夠在過濾器將被含於氯矽烷凝縮液中的矽微粉過濾分離。藉此，能夠防止將矽微粉配送至後面的步驟，且能夠防止被配置於過濾器後之後續步驟的分離裝置與配管中矽微粉的堆積以及泵浦的破損。

【0014】 又，根據前述構成，矽烷類低聚物係被溶解在氯矽烷凝縮液。因此，能夠高度地抑制朝過濾器之矽烷類低聚物的附著，且過濾器阻塞時的矽微粉去除性優異。結果，能夠更安全且簡便地實施用於過濾器的交換或再生之開放作業。

【圖式簡單說明】

【0015】 [圖 1] 係顯示多晶矽的製造中各步驟的概略圖。

【實施方式】

[用以實施發明之形態]

【0016】 雖然於以下說明本發明之一實施形態，但本發明並未限定於此。本發明並未被限定於以下說明的各構成，而於申請專利範圍所示的範圍內有各種變更的可能。即，適當組合各自揭示於不同實施形態的技術手段而獲得

的實施形態亦包含於本發明之技術範圍。又，本說明書中記載的專利文獻全部於本說明書中被引用作為參考文獻。又，於本說明書只要未特別記載，表示數值範圍的「A~B」係意指「A 以上(包含 A 及大於 A)B 以下(包含 B 及小於 B)」。

【0017】 本發明之一實施形態的多晶矽的製造方法(以下，稱為本製造方法)係包含：矽析出步驟，其係使氯矽烷化合物與氫反應而使多晶矽析出；分離步驟，其係將自前述矽析出步驟排出的排放氣體(氣體成分 A)，分離成含有矽微粉的氯矽烷凝縮液(以下，稱為「氯矽烷凝縮液 A」)及氣體成分(以下，稱為「氣體成分 B」)；及微粉去除步驟，其係使含有矽微粉的前述氯矽烷凝縮液 A 通過過濾器而去除該矽微粉。

【0018】 以下，針對本製造方法所含各步驟，參照圖 1 並進行詳細說明。圖 1 係顯示多晶矽的製造中各步驟的概略圖。

【0019】 <1. 矽析出步驟 1>

本製造方法係包含矽析出步驟 1，其係藉由使氯矽烷化合物與氫反應而使多晶矽析出。在矽析出步驟 1 中，氣體成分 A 10 作為被排出之排放氣體。

【0020】 於矽析出步驟 1 所使用的反應裝置之構造及反應條件並未特別限制，可採用習知之反應裝置及反應條件。具體而言，矽析出步驟 1 係例如可藉由西門子法(鐘罩法(bell jar method))、熔融析出法(VLD 法、氣相至液相沉積法(Vapor to Liquid Deposition method))等來進行。

【0021】 西門子法係如以下的方法。首先，於反應器(鐘罩)內，設置作為加熱基材之多晶矽芯線，將該多晶矽芯線通電加熱至多晶矽析出溫度以上的溫度。其次，使含有氯矽烷化合物及氫的原料氣體與經加熱的多晶矽芯線接

觸。藉此，使於該多晶矽芯線之表面析出多晶矽，結果，獲得經成長之多晶矽棒。

【0022】 在西門子法中，就經通電加熱的多晶矽芯線之溫度而言，雖然只要為多晶矽析出溫度以上即可，並未特別限制，但為了使多晶矽有效率地析出，較佳為 $600^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $900^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。

【0023】 於熔融析出法，有如以下之逐次方法及連續方法。逐次方法係首先將設置於反應器內的基材加熱至多晶矽析出溫度以上之高溫(例如 600°C 以上)。其次，藉由於前述基材上流通含有氯矽烷化合物及氫的原料氣體並與前述基材接觸。藉此，使多晶矽於該基材之表面析出。之後，藉由將前述基材維持於多晶矽之熔點以上的高溫(例如 $1450^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$)，使經前述析出的多晶矽熔融滴下而回收。連續方法係首先將設置於反應器內的基材加熱至多晶矽之熔點以上的高溫(例如 $1450^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$)。其次，藉由於前述基材上流通含有氯矽烷化合物及氫的原料氣體並與前述基材接觸。藉此，使多晶矽於該基材的表面析出的同時，使其熔融滴下而獲得多晶矽。

【0024】 為了使多晶矽有效率地析出，矽析出步驟 1 較佳係藉由西門子法來進行。

【0025】 於本說明書中，氯矽烷化合物係意指含有氯元素及矽元素的化合物。就在西門子法及熔融析出法中皆為原料氣體所含有的氯矽烷化合物而言，可列舉例如三氯矽烷、二氯矽烷等。

【0026】 在矽析出步驟 1 中，就原料氣體所含有的氯矽烷化合物而言，雖然可使用由後述之蒸餾步驟 7 所獲得的氯矽烷化合物 16，但不足的部分係可使用藉由習知之方法所製造而供給使用(圖未示)。就可作為氯矽烷化合物來使

用的三氯矽烷而言，一般可藉由金屬矽與氯化氫之習知反應來製造。為了自將利用該反應的生成物加以蒸餾而獲得的三氯矽烷去除硼、磷等之雜質，較佳係進一步蒸餾該三氯矽烷。能夠藉由蒸餾來獲得高純度的三氯矽烷。從獲得高純度之多晶矽的觀點來看，用於矽析出步驟 1 的三氯矽烷之純度較佳為 99.9% 以上。

【0027】 在矽析出步驟 1 中，作為原料氣體之氫的供給量，只要相對於氯矽烷化合物為過量即可，並未特別限制，但為了使多晶矽有效率地析出，相對於氯矽烷化合物 1 莫耳，氫的供給量較佳為 3 莫耳以上。

【0028】 在矽析出步驟 1 中，就原料氣體所含有的氫而言，幾乎可由氫氣 19 補充，但不足部分，可使用利用習知之製造方法所獲得的氫(圖未示)。例如，前述氫係可利用電解設備等，藉由水的電解而製造。具體而言，可允許電流通至無機酸金屬鹽及/或金屬氫氧化物作為電解質的電解質水溶液(即，含有以無機酸金屬鹽及/或金屬氫氧化物作為溶質的水溶液)來將水電解，並獲得氫。為了藉由電解從所獲得的氫中去除金屬雜質，將該氫水洗，進一步通過霧過濾器(mist filter)為較佳。經由水洗及使該氫通過霧過濾器，可獲得實質上不含金屬雜質的氫。前述氫較佳係進一步不含有氧及水蒸氣之類的氣體雜質。氧及水蒸氣的去除方法係可採用獲得工業用氫時所知悉的習知方法。就獲得高純度之多晶矽的觀點來看，矽析出步驟 1 所使用的氫之純度較佳為 99.99vol% 以上。

【0029】 藉由使用此等高純度之三氯矽烷及氫，能夠獲得純度 11N 以上之高純度的多晶矽。

【0030】 <2.分離步驟 2>

本製造方法係具有分離步驟2，其係將自矽析出步驟1排出的排放氣體(氣體成分A 10)，分離成氯矽烷凝縮液A 11及氣體成分B 17。

【0031】 於氣體成分A 10中，至少含有氯矽烷化合物、氫、氯化氫及矽微粉，進一步還含有矽烷類低聚物。氣體成分A 10中所含的氯矽烷化合物係由原料氣體中所含有氯矽烷化合物之熱分解生成物及未反應之氯矽烷化合物而成，例如包含四氯矽烷、三氯矽烷、二氯矽烷、單氯矽烷、六氯二矽烷及五氯二矽烷等中之1種以上。氣體成分A 10中所含的氫係包含由原料氣體中所含有的氯矽烷化合物之熱分解所產生的氫及未反應的氫。氣體成分A 10中所含的氯化氫係自多晶矽之析出反應所副生成的氯化氫。氣體成分A 10中之氯化氫濃度係例如0.1莫耳%~6莫耳%，特別是0.2莫耳%~3莫耳%。

【0032】 在本說明書中，矽微粉係指粒徑40 μm 以下，較佳係3~30 μm 的矽微粒子。矽微粉的平均粒徑通常係5~15 μm 。此等矽微粉主要是在前述多晶矽的製造過程中所副生成的。特別是，當被供給至反應裝置之氣體中的氫及四氯矽烷的比率變動，且使四氯矽烷的量相對於氫的量成為過剩時，矽微粉的產生變得顯著。又，矽微粉係藉由矽析出步驟1所獲得多晶矽棒之一部分的崩壞而產生，其亦含於氣體成分A 10中。

【0033】 就氣體成分A 10中所含的矽烷類低聚物而言，其係前述多晶矽製造過程中之副產物，具體而言，可舉出 Si_2HCl_5 、 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 及 Si_2Cl_6 等。再者，此等化合物的沸點比四氯矽烷高，故容易凝縮。

【0034】 在分離步驟2中所獲得之氯矽烷凝縮液A 11係能夠含有矽微粉。舉例來說，氯矽烷凝縮液A 11中矽微粉的含量係能夠為0.01質量%~0.3質量%，

特別是0.05質量%~0.2質量%。氯矽烷凝縮液A 11亦可被供給至後述之氯化氫去除步驟6等步驟，亦可用於本製造方法以外的用途。

【0035】 又，於分離步驟2所獲得的氣體成分B 17係含有氫氣及氯化氫作為主成分。氣體成分B 17係以數體積%左右的量，進一步含有未凝縮分離而作為氯矽烷凝縮液A 11殘存的氯矽烷化合物；又，雖極微量，但可含有來自金屬矽的硼及磷。

【0036】 在分離步驟2中，首先，較佳為冷卻氣體成分A 10。在剛從矽析出步驟1排出時，氣體成分A 10的溫度通常為200~270°C。除非如同前述專利文獻2般特別設置用於維持溫度的加熱部，否則在供給至該分離步驟2時，一般而言，移送上述氣體成分的配管係下降至未滿105°C的溫度。因此，於藉由在從矽析出步驟1連繫至分離步驟2之該配管的途中配置過濾器，並嘗試去除排放氣體所含有的矽微粉時，引起下述結果：在前述低溫下，具有高附著屬性的矽烷類低聚物的附著亦與該矽微粉一同顯著地產生。

【0037】 在分離步驟2中，氣體成分A 10的冷卻溫度係只要為氯矽烷化合物凝縮的溫度以下即可，並未特別限制，可考量所使用的冷卻裝置之冷卻能力等來適宜決定。冷卻溫度越低，具有氯矽烷化合物之凝縮效果越高的傾向。在分離步驟2中，從使氯矽烷凝縮液A 11與氣體成分B 17更有效率且有效果地分離的觀點來看，氣體成分A 10的冷卻溫度較佳為-10°C以下，更佳為-30°C以下。又，從生產成本的觀點來看，氣體成分A 10的冷卻溫度，較佳大於-60°C。

【0038】 就於分離步驟2所使用的分離方法而言，只要可分離成氯矽烷凝縮液A 11及氣體成分B 17即可，並未特別限制，但較佳係使用凝縮去除法。凝

縮去除法係藉由冷卻氣體成分A 10並使氯矽烷化合物凝縮，將氯矽烷凝縮液A 11及氣體成分B 17加以分離的方法。

【0039】 就於分離步驟2冷卻氣體成分A 10時所使用的冷卻方法而言，只要能夠將氣體成分A 10冷卻至前述之冷卻溫度即可，並未特別限制，可使用習知之冷卻方法。作為前述冷卻方法，具體而言，可舉出使氣體成分A 10通過經冷卻之熱交換器而冷卻的冷卻方法，或藉由經凝縮且冷卻的凝縮物而將氣體成分A 10冷卻的冷卻方法等。可各自單獨採用此等之方法，亦可併用。

【0040】 接著，分離步驟2較佳係例如於耐壓容器內，且在高壓力下進行。就分離步驟2中的壓力而言，只要能夠充分去除氯矽烷化合物即可，並未特別限制，可考量所用的凝縮去除裝置之能力等而適當決定。就該壓力而言，為了提高氯矽烷凝縮液A 11與氣體成分B 17之分離效果，較佳係400kPaG以上，更佳係500kPaG以上。

【0041】 在本製造方法中，以使供給於分離步驟2的氣體成分A 10之壓力上升為目的，於分離步驟2之前，亦可設置加壓機。又，本製造方法，為了該加壓機的保護，較佳為在加壓機的上游側，進行預備的氯矽烷凝縮。就此等特點來看，能夠採用作為工業之製程設計的通常方法。

【0042】 <3.微粉去除步驟5>

本製造方法係具有微粉去除步驟5，其係藉由使含有矽微粉的氯矽烷凝縮液A 11通過過濾器而去除該矽微粉。藉由過濾器過濾氯矽烷凝縮液A 11，能夠在過濾器將含於氯矽烷凝縮液A 11中的矽微粉過濾分離。結果，能夠防止將矽微粉配送至後面的步驟，且能夠防止被配置於過濾器後之後續步驟的分離裝置與配管中矽微粉的堆積以及泵浦的破損。

【0043】 又，前述微粉去除步驟5係能夠在分離步驟2之後進行。在分離步驟2後，矽烷類低聚物係溶解於氯矽烷凝縮液。因此，能夠抑制朝過濾器之矽烷類低聚物的附著。因為矽烷類低聚物在空氣中會產生點火，故其係非常危險之化合物，再者，若矽烷類低聚物附著於過濾器，其係變得固定在過濾器且無法簡單地去除。根據本發明，因為能夠如前述般高度地抑制朝過濾器之附著，故能夠更安全且簡便地實施過濾器的開放洗淨。相對於此，於將過濾器配置在分離步驟2之前時，具有上述排放氣體所含的矽烷類低聚物作為固體物質而附著於過濾器之虞。此等事項係本案發明人們獨自發現的。

【0044】 於氯矽烷凝縮液A 11中，能夠含有氯矽烷化合物、矽烷類低聚物及矽微粉。就氯矽烷凝縮液A 11中所含的氯矽烷化合物而言，雖然並未特別限制，但可列舉例如三氯矽烷、二氯矽烷、四氯矽烷等。

【0045】 就氯矽烷凝縮液A 11中所含的矽烷類低聚物與矽微粉而言，其係與在矽析出步驟1中所說明過的物質相同之物質。

【0046】 就過濾器的種類而言，只要能捕捉矽微粉即可，並未特別限制，能夠沒有限制地使用濾芯或旋風過濾器等。考慮被含於氯矽烷凝縮液A 11中之矽微粉的粒徑及去除率，過濾器的孔徑較佳係 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ ，特佳係 $2\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 。又，從耐熱性及耐腐蝕性的觀點來看，該過濾器的材質較佳係聚丙烯及聚乙烯等聚烯烴樹脂、聚苯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂、以及氟樹脂等樹脂材料，或不鏽鋼等金屬材料，且更佳係聚丙烯。

【0047】 在本製造方法中，因為長期使用而造成過濾器的性能下降時，為了不停止製造而進行替換過濾器，較佳係並列地配置複數過濾器(未圖示)。藉由切換此等過濾器裝置，能夠替換上述過濾器。

【0048】 又，在前述微粉去除步驟5之前，較佳係設置配送步驟，其係藉由泥漿泵4，將氯矽烷凝縮液A 11配送至前述過濾器。根據前述構成，即使混合有固體及液體之氯矽烷凝縮液A 11流入，泥漿泵4也不會故障，而能夠將氯矽烷凝縮液配送至過濾器。

【0049】 再者，如上述般，氯矽烷凝縮液A 11中矽微粉的含量係能夠為0.01質量%~0.3質量%，特別是0.05質量%~0.2質量%。此矽微粉的濃度，雖然低於一般能夠適用於泥漿泵之泥漿的固體成分濃度(1~5質量%左右)，但在使用通常的泵進行氯矽烷凝縮液A 11的配送時，因為矽微粉磨耗泵浦部件，並使其容易很快地破損。因此，就前述固體成分的濃度而言，儘管低於適用於通常之泥漿泵的濃度，但較佳係藉由適用該泥漿泵，而變得不需要擔憂前述的問題。

【0050】 就泥漿泵4而言，只要是用於移送固體與液體的混合物或具有黏性的液體之泵浦，並未特別限定，能夠使用習知之物。就泥漿泵4而言，舉例來說，可舉出密封泵(Canned pump)及遠心泵等。

【0051】 較佳係包含凝縮液循環步驟，其係將被運送至前述微粉去除步驟5之前述氯矽烷凝縮液A 11(即，從泥漿泵排出之氯矽烷凝縮液A 13)的一部分，循環至前述分離步驟2。根據此構成，即使在過濾器阻塞時，也變得不會對泵浦產生妨礙而使其能夠動作，故較佳。再者，雖然可將通過後述過濾器之氯矽烷凝縮液循環，但將通過過濾器之前的氯矽烷凝縮液循環，更能夠發揮在前述過濾器阻塞時不會對泵浦產生妨礙而使其能夠動作的效果，因而較佳。

【0052】 又，藉由將氯矽烷凝縮液的一部分循環至分離步驟2，能夠進行用於分離步驟2之裝置的洗淨。舉例來說，藉由將氯矽烷凝縮液的一部分噴霧成噴淋狀，能夠洗落附著在被用於分離步驟2之裝置的固體成分。

【0053】 又，較佳係使氯矽烷凝縮液A 11通過粗濾器(Strainer)3後，配送至泥漿泵4。根據前述構成，能夠在預先去除被含於前述氯矽烷凝縮液A 11的粗大矽粒子及矽以外的粗大異物之後，再將氯矽烷凝縮液A 11配送至泥漿泵4。因此，能夠防止泥漿泵4的破損。

【0054】 粗濾器3係用於去除較矽微粉還大的異物之過濾器。粗濾器3只要是較被用於前述微粉去除步驟的過濾器還粗糙的過濾器即可，並未特別限制，較佳係因應所使用泵浦之所能夠容許之異物的大小而選擇。舉例來說，粗濾器3的孔徑較佳係0.1mm~0.25mm，更佳係0.1mm~0.2mm。

【0055】 再者，在圖1中，將通過粗濾器3後之氯矽烷凝縮液A 11表示成氯矽烷凝縮液A 12，將通過泥漿泵4後之氯矽烷凝縮液A 11表示成氯矽烷凝縮液A 13，將藉由微粉去除步驟5所獲得之氯矽烷凝縮液表示成氯矽烷凝縮液B 14。

【0056】 <4.氯化氫去除步驟6>

本製造方法係具有氯化氫去除步驟6，其係藉由使氣體成分B 17與氯矽烷液接觸而去除氯化氫，並獲得氣體成分C 18。

【0057】 於氯化氫去除步驟6所使用的氯矽烷液係含有氯矽烷化合物的液體。就該氯矽烷化合物而言，雖然並未特別限制，但可舉出例如三氯矽烷、二氯矽烷、四氯矽烷等。

【0058】 在氯化氫去除步驟6所使用的氯矽烷液還可包含分離步驟2所獲得的氯矽烷凝縮液A 11之一部分。又，氯化氫去除步驟6所使用的氯矽烷液，可包含自微粉去除步驟5所獲得之氯矽烷凝縮液B 14。

【0059】 在氯化氫去除步驟6中，使含於氣體成分B 17的氯化氫與氯矽烷液接觸，藉由使該氯化氫被吸收於該氯矽烷液，氣體成分B 17中所含的氯化氫被去除。

【0060】 在氯化氫去除步驟6中，為了自氣體成分B 17有效率地去除氯化氫，較佳係使用經冷卻的氯矽烷液。為了自氣體成分B 17有效率地去除氯化氫，上述氯矽烷液之溫度較佳係-40°C以下，更佳係-50°C以下。

【0061】 在氯化氫去除步驟6中，為了有效率地去除氯化氫，就與氣體成分B 17接觸之氯矽烷液中所含的氯矽烷化合物之量而言，基於氯矽烷化合物中所含的矽烷之合計量，相對於氣體成分B 17中所含有的氯化氫之1莫耳，上述氯矽烷化合物中所含的矽烷之合計量較佳係成為130莫耳以上，更佳係成為140莫耳以上。又，從降低運轉成本的觀點來看，就該氯矽烷化合物的合計量而言，相對於氣體成分B 17中所含有的氯化氫之1莫耳，被含於氯矽烷化合物之矽烷的合計量較佳係150莫耳以下。

【0062】 在氯化氫去除步驟6中，就使氣體成分B 17與氯矽烷液接觸的方法而言，雖然並未特別限制，但可採用例如氣泡方式、填充塔方式、噴淋方式等習知的方法。又，氯化氫去除步驟6係可於氣液接觸塔等之習知設備中進行。

【0063】 將氣體成分B 17與氯矽烷液接觸後的氣體成分設為氣體成分C 18。在氯化氫去除步驟6所獲得的氣體成分C 18係包含氫氣作為主成分。氣體成分C 18在進一步含有數體積%左右的量之氯矽烷化合物的同時，還含有未被去除而殘存的氯化氫。氣體成分C 18中所含的氯化氫之濃度係較佳為1ppm以下，更佳為0.1ppm以下。

【0064】 <5.蒸餾步驟7>

本製造方法較佳係包含蒸餾步驟7，其係將經過微粉去除步驟5的氯矽烷凝縮液B 14加以蒸餾，並將獲得之氯矽烷化合物16循環至矽析出步驟1。藉此，能夠將蒸餾後所獲得之氯矽烷化合物16作為矽析出步驟1之原料而再利用。在蒸餾步驟中，如圖1所示，亦可將經過氯化氫去除步驟6的氯矽烷凝縮液C 15蒸餾。

【0065】 再者，將蒸餾後之氯矽烷化合物16供應至矽析出步驟1之前，若有必要亦可具備精製步驟。

【0066】 <6.氫精製步驟8>

本製造方法係具有氫精製步驟8，其係藉由使氣體成分C 18與活性碳接觸而去除氯矽烷化合物，並獲得氫氣19。

【0067】 氫精製步驟8係可藉由將氣體成分C 18供應至活性碳之層或填充活性碳的吸附塔者來進行。於該吸附塔內，藉由使氣體成分C 18與活性碳接觸，氣體成分C 18中之氯矽烷化合物係藉由活性碳而被吸附去除，結果，能夠獲得氫氣19。

【0068】 就氫精製步驟8所使用之活性碳而言，只要是能夠從氣體成分C 18去除氯矽烷化合物的活性碳即可，並未特別限制，能夠使用習知的活性碳。

【0069】 一般而言，活性碳係容易吸附空氣中的水分。若將吸附水分後的活性碳供應至氫精製步驟8，則有該水分與氣體成分C 18中之氯矽烷化合物反應而於活性碳上生成矽氧化物的情形。若在活性碳上生成矽氧化物，則因為產生配管的阻塞、汙染等之不便，故不佳。因此，於氫精製步驟8所使用的活性

碳較佳係在去除吸附的水分後再供應至氫精製步驟8。就水分之去除方法而言，可舉出減壓處理及加熱處理中之至少一者。

【0070】 為了充分去除活性碳中之水分，就前述減壓處理的絕對壓力而言，較佳為 $1 \times 10^4 \text{Pa}$ 以下，更佳為 $1 \times 10^3 \text{Pa}$ 以下的減壓度，可藉由保持一定時間來進行。

【0071】 為了充分去除活性碳中之水分，前述加熱處理較佳為能夠在 $80^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ 下，藉由保持一定時間來進行。為了充分去除活性碳中之水分，此加熱處理較佳係在惰性氣體的流通下或減壓下進行。就使用的惰性氣體而言，可舉出例如氮、氬、氫等。就於減壓下進行時之較佳減壓度而言，與前述減壓處理中的減壓度相同。

【0072】 較佳係進行減壓處理及加熱處理至活性碳中之水分被充分地去除為止。水分是否被充分去除，其係可藉由環境的露點測定來確認。為了充分去除活性碳中之水分，水分的去除較佳係進行至使環境的露點成為 -30°C 以下為止，更佳進行至 -40°C 以下為止。

【0073】 在氫精製步驟8中，就使氣體成分C 18與活性碳接觸而吸附去除於氯矽烷化合物的期間之吸附溫度及吸附壓力而言，只要是能夠充分去除氯矽烷化合物的溫度及壓力即可，並未特別限制。就該吸附溫度而言，較佳為 $-30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ ，更佳為 $-10^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 。就該吸附壓力而言，較佳為 1300kPaG 以上，更佳為 1500kPaG 以上。若前述吸附溫度及吸附壓力在前述範圍內，能夠自氣體成分C 18充分吸附去除氯矽烷化合物。

【0074】 在氫精製步驟8中，就使氣體成分C 18通過活性碳的層或填充活性碳的吸附塔內時之速度(即，通過速度)而言，只要是能夠充分吸附去除氣體

成分C 18中之氯矽烷化合物的速度即可，並未特別限制，前述通過速度係考量該吸附塔之能力而適當決定即可。就空間速度(SV)而言，氫精製步驟8中的氣體成分C 18之前述通過速度較佳為 $50\text{Hr}^{-1}\sim 500\text{Hr}^{-1}$ ，更佳為 $50\text{Hr}^{-1}\sim 150\text{Hr}^{-1}$ 。

【0075】 雖然氣體成分C 18具有含微量氯化氫的情形，但該微量氯化氫係於氫精製步驟8中，與氯矽烷化合物一起被吸附於活性碳。

【0076】 氫精製步驟8所獲得的氫氣19較佳係純度99.99體積%以上之氫氣。又，就氫精製步驟8所獲得的氫氣19中所含之氯矽烷化合物的含量而言，矽烷的合計量係較佳為3ppm以下，更佳為1ppm以下。藉由形成前述構成，氫精製步驟8所獲得的氫氣19成為高純度的氫氣。

【0077】 因為氫精製步驟8所獲得的氫氣19係高純度的氫氣，故能夠作為矽析出步驟1之原料氣體，直接循環利用。氫氣19係能夠進一步作為於從四氯矽烷還原至三氯矽烷的還原反應中所使用的氫、或作為將四氯矽烷作為原料的矽石(silica)之製造中的氫源(圖未示)。

【0078】 本製造方法係較佳包含將由氫精製步驟8所獲得的氫氣19循環至矽析出步驟1。若依據前述構成，則因為將氫氣再利用，故能夠提供環境負荷少、生產成本低之多結晶矽的製造方法。

【0079】 <小結>

本發明之一實施形態係可為如以下的構成。

【0080】 [1] 一種多晶矽的製造方法，其特徵為包含：

矽析出步驟，其係使氯矽烷化合物與氫反應而使多晶矽析出；

分離步驟，其係將自前述矽析出步驟排出的排放氣體，分離成含有矽微粉的氯矽烷凝縮液及氣體成分；及

微粉去除步驟，其係使含有矽微粉的前述氯矽烷凝縮液通過過濾器(Filter)而去除該矽微粉。

【0081】〔2〕如〔1〕所述之多晶矽的製造方法，其中，藉由泥漿泵將前述氯矽烷凝縮液配送至前述過濾器。

【0082】〔3〕如〔2〕所述之多晶矽的製造方法，其中，還包含凝縮液循環步驟，其係將自前述泥漿泵所排出的氯矽烷凝縮液之一部分，循環至前述分離步驟。

【0083】〔4〕如〔2〕或〔3〕所述之多晶矽的製造方法，其中，於前述氯矽烷凝縮液通過粗濾器後，配送至前述泥漿泵。

【0084】〔5〕如〔1〕至〔4〕中任一者所述之多晶矽的製造方法，其中，在含有矽微粉的前述氯矽烷凝縮液中，矽微粉的含量係0.01質量%~0.3質量%。

【0085】〔6〕如〔1〕至〔5〕中任一者所述之多晶矽的製造方法，其中，前述過濾器的孔徑係 $1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 。

【0086】〔7〕如〔1〕至〔6〕中任一者所述之多晶矽的製造方法，其中，使藉由蒸餾經過前述微粉去除步驟之氯矽烷凝縮液而獲得之氯矽烷化合物，循環至矽析出步驟。

【0087】〔實施例〕

以下，雖然基於實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不限於以下實施例。

【0088】（實施例1）

按照圖1所示的各步驟，製造多晶矽。在矽析出步驟1中，利用西門子法進行多晶矽之析出。於內容積 10m^3 之鐘罩(反應器)內，將逆U字型之多晶矽芯線50組設置於設於底盤的電極。前述鐘罩內之溫度係以多晶矽芯線之溫度被維持在約 1000°C 的方式，藉由朝向多晶矽芯線的通電量來調整。在前述條件下，於鐘罩內，藉由使氫比例(氫氣/氯矽烷化合物)成為7的方式，供給作為原料氣體之氫氣19、及成為氣體狀的氯矽烷化合物16，而進行多晶矽之析出。此處，氯矽烷化合物16之大部分為三氯矽烷。

【0089】 於矽析出步驟1，自前述鐘罩，以 $24000\text{Nm}^3/\text{小時}$ 之量獲得氣體成分A 10。此氣體成分A 10從鐘罩排出時的溫度為 230°C 。

【0090】 前述氣體成分A 10係在溫度下降至 100°C 的狀態下，移送至分離步驟2。接著，藉由冷水機(Chiller)(冷卻器)將氣體成分A 10冷卻至 -15°C ，並獲得具有表1所示之組成的氣體成分B 17與氯矽烷凝縮液A 11。再者，氣體成分B 17與氯矽烷凝縮液A 11中矽微粉以外的組成係藉由氣相色譜分析所得到的值。又，藉由雷射繞射確認粒徑為 $40\mu\text{m}$ 以下的矽微粉之存在狀態時，如表1所示的量般，在 $3\sim 30\mu\text{m}$ 的範圍內存在著矽微粉(平均粒徑 $10\mu\text{m}$)。

【0091】 [表1]

	TCS (莫耳%)	STC (莫耳%)	DCS (莫耳%)	氫氣 (莫耳%)	氯化氫 (莫耳%)	矽烷類 低聚物 (莫耳%)	矽微粉 (質量%)
氣體成分 B 17	1.5	0.3	0.4	97	0.8	-	-
氯矽烷凝 縮液A 11	60	29.5	9	0	1	0.5	0.05

【0092】 再者，於表1中，TCS係表示三氯矽烷；STC係表示四氯矽烷(四氯化矽)；DCS係表示二氯矽烷。

【0093】 在微粉去除步驟5中，使含有分離步驟2所獲得之矽微粉的氯矽烷凝縮液A 13通過之過濾器，係孔徑 $3\mu\text{m}$ 的聚丙烯製濾材(富士濾材工業股份有限公司製)。被供給至該過濾器之氯矽烷凝縮液A 13的液溫係 -15°C 。又，就作為供給氯矽烷凝縮液A 11至前述過濾器的泥漿泵而言，使用密封泵。

【0094】 多晶矽的製造係在過濾器的壓差從初期的約 50kPa 上昇至約 200kPa 為止的100小時中，相對於位於微粉去除步驟5後段之配管及設備(氯化氫去除步驟6等)，並未產生矽微粉的堆積與泥漿泵4的破損，而穩定地運轉。運轉100小時後，因為矽微粉而阻塞過濾器，故實施過濾器開放作業。於過濾器，並未確認到矽烷類低聚物的附著，且藉由拂拭與簡單的洗淨，能夠穩定地進行過濾器的再生作業。

【0095】 (比較例 1)

除了不將實施例 1 中微粉去除步驟 5 設置於氯矽烷凝縮液 A 13 的流路，而是將其設置於矽析出步驟 1 所排出之氣體成分 A 10 的流路途中以外，與該實施例 1 同樣地進行操作。再者，於此多晶矽的製造中，被供給至過濾器之氣體成分 A 10 的溫度為 100°C 。

【0096】 前述多晶矽的製造係在過濾器的壓差從初期的約 5kPa 上昇至約 15kPa 為止，僅花費 2 小時，之後亦產生劇烈的過濾器之壓差上昇。又，於過濾器進行再生時，因為具有矽烷類低聚物朝過濾器附著所造成之點火的危險性，故過濾器的開放作業係需要慎重地重複進行精細的洗淨作業。

【0097】 [產業上的可利用性]

本發明係能夠適用於多晶矽的製造方法。

【符號說明】

【0098】

1	矽析出步驟
2	分離步驟
3	粗濾器
4	泥漿泵
5	微粉去除步驟
6	氯化氫去除步驟
7	蒸餾步驟
8	氫精製步驟
10	氣體成分A
11~13	氯矽烷凝縮液A
14	氯矽烷凝縮液B
15	氯矽烷凝縮液C
16	氯矽烷化合物
17	氣體成分B
18	氣體成分C
19	氫氣

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種多晶矽的製造方法，其係包含：

矽析出步驟，其係使氯矽烷化合物與氫反應而使多晶矽析出；

分離步驟，其係將自前述矽析出步驟排出的排放氣體，分離成含有矽微粉的氯矽烷凝縮液及氣體成分；及

微粉去除步驟，其係使含有矽微粉的前述氯矽烷凝縮液通過過濾器而去除該矽微粉。

【第2項】 如請求項1所述之多晶矽的製造方法，其中，藉由泥漿泵將前述氯矽烷凝縮液配送至前述過濾器。

【第3項】 如請求項2所述之多晶矽的製造方法，其中，還包含凝縮液循環步驟，其係將自前述泥漿泵所排出的氯矽烷凝縮液之一部分，循環至前述分離步驟。

【第4項】 如請求項2或3所述之多晶矽的製造方法，其中，於前述氯矽烷凝縮液通過粗濾器後，配送至前述泥漿泵。

【第5項】 如請求項1至3中任一項所述之多晶矽的製造方法，其中，在含有矽微粉的前述氯矽烷凝縮液中，矽微粉的含量係0.01質量%~0.3質量%。

【第6項】 如請求項1至3中任一項所述之多晶矽的製造方法，其中，前述過濾器的孔徑係1 μm ~5 μm 。

【第7項】如請求項1至3中任一項所述之多晶矽的製造方法，其中，使藉由蒸餾經過前述微粉去除步驟之氯矽烷凝縮液而獲得之氯矽烷化合物，循環至矽析出步驟。

