(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-256338
(P2004-256338A)
(43)公開日　平成16年9月16日(2004.9.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C01B 33/107	C01B 33/107	B	4G072

審査請求 有　請求項の数 2　OL　（全 11 頁）

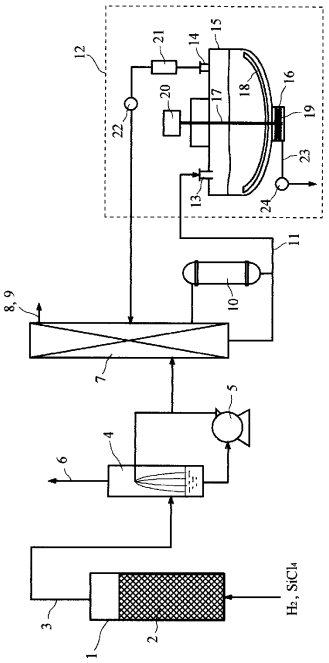
(21)出願番号　特願2003-47372(P2003-47372)
(22)出願日　平成15年2月25日(2003.2.25)

(71)出願人　397064944
住友チタニウム株式会社
兵庫県尼崎市東浜町１番地
(74)代理人　100103481
弁理士　森　道雄
(72)発明者　松永　省三
兵庫県尼崎市東浜町１番地
住友チタニウム株式会社内

Ｆターム(参考)　4G072 AA11 GG02 GG03 HH01 HH08
JJ01 JJ14 MM03 MM06 MM08
MM09 RR07 UU01

(54)【発明の名称】クロロシラン類の製造方法

(57)【要約】
【課題】金属シリコンの微粉や塩化アルミニウム等を効率的に除去し、配管詰まり等を発生させず、高純度のクロロシラン類を高収率で製造する方法を提供する。
【解決手段】金属シリコン２と塩化水素、または金属シリコンと四塩化珪素および水素を反応させた後、冷却し、得られるクロロシラン類の未精製混合液を蒸留塔７で蒸留してクロロシラン類を回収する方法において、未精製混合液中の不純物（微粉や塩化アルミニウム等）が濃縮した不純物濃縮液１１を蒸留塔から抜き出し、再濃縮装置１２で加熱することにより前記濃縮液に残存するクロロシラン類を回収するとともに、濃縮した不純物を再濃縮装置から抜き出すに際し、前記反応させる金属シリコン量１ｋｇに対して、蒸留塔からの不純物濃縮液の抜き出し量を１～２０ｋｇとし、再濃縮装置からの濃縮不純物の抜き出し量を０．０５～０．４５ｋｇとする。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属シリコンと塩化水素、または金属シリコンと四塩化珪素および水素を反応させた後、冷却し、得られるクロロシラン類の未精製混合液を蒸留塔で蒸留してクロロシラン類を回収するクロロシラン類の製造方法であって、未精製混合液中の不純物が濃縮した不純物濃縮液を蒸留塔から抜き出し、再濃縮装置で加熱することにより前記濃縮液に残存するクロロシラン類を回収するとともに、濃縮した不純物を再濃縮装置から抜き出すに際し、前記反応させる金属シリコン量１ｋｇに対して、蒸留塔からの不純物濃縮液の抜き出し量を１～２０ｋｇとし、再濃縮装置からの濃縮不純物の抜き出し量を０．０５～０．４５ｋｇとすることを特徴とするクロロシラン類の製造方法。
【請求項２】
再濃縮装置内の温度が８０℃以下であることを特徴とする請求項１に記載のクロロシラン類の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、トリクロロシラン（$SiHCl_3$）と四塩化珪素（$SiCl_4$）を主体とするクロロシラン類の製造方法、詳しくは、前記製造の過程で発生するシリコン（Ｓｉ）の微粉（原料として用いた金属シリコンの未反応微粉）や、金属シリコンまたは金属シリコンに含まれるＡｌ、Ｆｅ等が塩素化されて発生する高沸点物質を効率的に除去し、高純度のクロロシラン類を製造する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
半導体デバイスの製造に用いられるシリコン単結晶は、多結晶シリコンから種々の育成法によりつくられているが、このとき出発原料として用いられる多結晶シリコンは、極めて高い純度が要求される。そのため、多結晶シリコンは、通常、純度９５％以上の金属シリコンが充填された層（固定層、流動層）に塩化水素（ＨＣｌ）、または、四塩化珪素（$SiCl_4$）とH_2を送気してトリクロロシラン（$SiHCl_3$）を生成させ、これを蒸留法により精製し、得られた高純度トリクロロシラン（$SiHCl_3$）をＣＶＤ炉内で高純度水素により還元する方法により製造されている。
【０００３】
前記の高純度トリクロロシラン（$SiHCl_3$）を製造するプロセスでは、先ず、反応炉で、金属シリコンに作用させるガスの違いに応じて、主に下記▲１▼式または▲２▼式のような反応が起こる。
【０００４】
$Si+3HCl \rightarrow SiHCl_3+H_2$ ・・・▲１▼
$Si+3SiCl_4+2H_2 \rightarrow 4SiHCl_3$ ・・・▲２▼
前記反応後のガス中には、生成したトリクロロシランや副生物としての四塩化珪素、水素、未反応ガス等の他、金属シリコンの微粉や、金属シリコンまたは金属シリコンに含まれるシリコン以外の物質（Ａｌ、Ｆｅ等）が塩素化されて発生する固体状およびガス状の高沸点物質（以下、単に「高沸点物質」ともいう）が含まれている。
【０００５】
続いて、反応後のガスは冷却され、ガス中のトリクロロシラン（沸点：３１．８℃）、四塩化珪素（沸点：５７．６℃）等の沸点の低いシリコンの塩化物（以下、これらを「クロロシラン類」ともいう）は凝縮液化し、液化しない水素、未反応ガスは別途回収される。一方、前記の微粉や塩素化されて生じた固体状の高沸点物質は、冷却前にフィルターで除去されるか、またはそのままクロロシラン類の凝縮液中に取り込まれる。しかし、フィルターによる除去は、微粉に対してはある程度の効果はあるが、完全ではなく、またフィルターを通過するガス状の高沸点物質に対しては効果がなかった（前記の微粉や高沸点物質を、以下、「不純物」ともいう）。

【０００６】
その後、凝縮液は蒸留塔へ導かれ、蒸留を受ける間に、クロロシラン類の純度が向上する。一方、凝縮液中に取り込まれた微粉や塩化アルミニウム、塩化鉄等の高沸点物質（不純物）は塔底に濃縮、蓄積されるが、これら高沸点物質の濃度が上昇することはクロロシラン類の品質低下につながるため好ましくなく、また、あまり高濃度に濃縮すると、金属シリコンに含まれるＡｌ、Ｆｅ等が塩素化されて発生した塩化アルミニウム、塩化鉄等が蒸留塔のリボイラーおよび配管等の内壁に固着し、場合によっては閉塞させるため、プロセス自体が機能しなくなることがあった。
【０００７】
そのため、微粉や高沸点物質を蒸留塔の塔底から抜き出し、それを加水分解処理した後、産業廃棄物として処理する方法が採られる場合が多いが、この塔底から抜き出した液中にはクロロシラン類が含まれているので、有用成分の損失が大きい。また、抜き出し後の加水分解処理等に要する費用も嵩み、経済的にも不利である。
【０００８】
また、特許文献１には、塩化アルミニウムを含有するクロロシラン類液からクロロシラン類を蒸発させて回収する際に、前記蒸発を薄膜蒸発法により行い、かつ、塩化アルミニウムの濃縮物を液状で取り出す方法が開示されている。しかし、前記濃縮物を液状で取り出そうとすると、微粉の影響が大きく、制御が困難になるという難点がある。
【０００９】
そのため、微粉や高沸点物質（不純物）を含むクロロシラン類の凝集液からクロロシラン類を回収するに際し、配管等の閉塞を引き起こす原因となる高沸点物質等を除去し、高い収率で高純度のクロロシラン類を回収する技術の開発が望まれていた。
【００１０】
【特許文献１】
特開２００１－２６１３２４号公報
【００１１】
【発明が解決しようとする課題】
本発明はこのような状況に鑑みなされたもので、その目的は、金属シリコンの微粉や、金属シリコンまたは金属シリコンに含まれるＡｌ、Ｆｅ等が塩素化されて発生する高沸点物質を含むクロロシラン類（トリクロロシランや四塩化珪素）から前記の微粉、高沸点物質（不純物）を効率的に除去し、配管等の詰まりを発生させずに、高い収率で高純度のクロロシラン類を製造する方法を提供することにある。
【００１２】
【課題を解決するための手段】
上記の課題を解決するため、本発明者は、蒸留塔の底に塔底液として濃縮された微粉や高沸点物質の一定量を抜き出して、別容器で加熱し、有用成分であるトリクロロシランおよび四塩化珪素をガス化分離して蒸留塔に戻し、この別容器（再濃縮装置）の底部に濃縮した（すなわち、蒸留塔の底に濃縮された塔底液が再濃縮した）微粉や高沸点物質を系外へ抜き出す方法について検討した。
【００１３】
その結果、蒸留塔の底に溜まる塔底液の抜き出し量、再濃縮装置から系外への抜き出し量を適正な範囲に設定すれば、上記の目的を達成できることを知見した。
【００１４】
本発明の要旨は、下記のクロロシラン類の製造方法にある。
【００１５】
金属シリコンと塩化水素、または金属シリコンと四塩化珪素および水素を反応させた後、冷却し、得られるクロロシラン類の未精製混合液を蒸留塔で蒸留してクロロシラン類を回収するクロロシラン類の製造方法であって、未精製混合液中の不純物が濃縮した不純物濃縮液を蒸留塔から抜き出し、再濃縮装置で加熱することにより前記濃縮液に残存するクロロシラン類を回収するとともに、濃縮した不純物を再濃縮装置から抜き出すに際し、前記

反応させる金属シリコン量１ｋｇに対して、蒸留塔からの不純物濃縮液の抜き出し量を１～２０ｋｇとし、再濃縮装置からの濃縮不純物の抜き出し量を０．０５～０．４５ｋｇとするクロロシラン類の製造方法。前記の「クロロシラン類」とは、先にも述べたように、ここでは、トリクロロシランおよび副生品として生成する四塩化珪素をいう。なお、四塩化珪素には、原料として用いられ未反応のまま排出されるものが含まれる場合もある。

【００１６】

また、「不純物」とは、前記の金属シリコンと塩化水素、または、金属シリコンと四塩化珪素および水素との反応における、未反応の金属シリコンの微粉や、反応の際に生成する金属シリコンまたは金属シリコンに含まれるシリコン以外の物質（Ａｌ、Ｆｅ等）が塩素化されて発生する高沸点物質をいう。

【００１７】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のクロロシラン類の製造方法を図面を用いて詳細に説明する。

【００１８】

図１は、本発明の方法を実施するためのトリクロロシランの製造設備の一例の概略構成図で、破線で囲んだ部分が本発明の方法において実施する工程である。

【００１９】

図１において、符号１は前記の▲２▼式の反応を生じさせる反応炉であり、前記反応炉１から排出されるガスを冷却するクエンチャー４と、クエンチャー４から供給される凝縮液を蒸留してクロロシラン類を回収する蒸留塔７が順に連結されている。図１に例示した設備では、この蒸留塔７から原料（金属シリコン）の微粉や高沸点物質が濃縮した塔底液を抜き出し、加熱して、混在しているクロロシラン類を分離回収するとともに、さらに濃縮（つまり、再濃縮）させた不純物を系外へ抜き出すための再濃縮装置１２が取り付けられている。

【００２０】

このトリクロロシランの製造設備において、反応炉１に原料である金属シリコン２（純度約９５％以上）を装入し、約６００℃に加熱された水素（H_2）および四塩化珪素（$SiCl_4$）を送入して流動層とする。反応炉１内では下記の反応（前記▲２▼の反応）が起こる。

【００２１】

$Si+3SiCl_4+2H_2 \rightarrow 4SiHCl_3$

反応炉１からの出口ガス３中には、反応生成物である$SiHCl_3$の他に、未反応のH_2、$SiCl_4$および未反応の金属シリコンの微粉や、金属シリコンまたは金属シリコンに含まれるシリコン以外の物質（Ａｌ、Ｆｅ等）が塩素化されて発生した高沸点物質が存在している。

【００２２】

続いて、前記出口ガス３をクエンチャー４で冷却し、$SiHCl_3$、$SiCl_4$等を凝縮、液化するとともに、金属シリコンの微粉や液化しない高沸点物質を$SiHCl_3$、$SiCl_4$等の凝縮液中に捕集する。冷却方法は、$SiHCl_3$、$SiCl_4$等の凝縮液に前記の微粉や液化しなかった高沸点物質が捕集された状態の液（これを「混合液」という）を冷却しながらポンプ５で強制循環する方法である。クエンチャー４で凝縮せず、または捕集もされないH_2および未反応ガス６はクエンチャー４の上方部から回収され、反応炉１の原料ガスとして再利用される。一方、前記混合液は強制循環経路から一部が抜き出され、蒸留塔７へ送られる。

【００２３】

蒸留塔７では、前記の抜き出された混合液がリボイラー１０でスチーム加熱され、$SiHCl_3$、$SiCl_4$は蒸発して高沸点物質や金属シリコンの微粉と分離される。分離された$SiHCl_3$ ８はその用途に応じてさらに精留され、$SiCl_4$ ９は反応炉１へ送入する原料として再利用される。一方、$SiHCl_3$、$SiCl_4$から分離された金属シリコンの微粉や高沸点物質は、分離されずに残留している$SiHCl_3$、$SiCl_4$の凝縮液

に濃縮した状態（これを「不純物濃縮液」という）で蒸留塔７の底部に溜まり、再度底部から抜き出され、リボイラー１０での加熱、分離が繰り返される。

【００２４】

従来のトリクロロシランの製造方法においては、このリボイラーでの加熱、分離が繰り返される間に、高沸点物質である金属シリコン中のＡｌ、Ｆｅ等が塩素化されて発生した塩化アルミニウム、塩化鉄等が濃化し、過飽和になって、配管等の内壁に析出、固着し、配管を閉塞させる場合もあったのであるが、本発明の方法においては、リボイラー１０と蒸留塔７の間の循環経路から一部が不純物濃縮液１１として抜き出され、再濃縮装置１２へ送られる。

【００２５】

再濃縮装置１２は、上部に不純物濃縮液送入口１３とクロロシラン類排出口１４を備え、円筒形でその下方が凸状をなす蒸発容器１５で、この容器１５の内側には攪拌手段が設けられている。蒸発容器１５は二重壁構造をなし（図示せず）、内壁と外壁の間を蒸気が通過して、容器１５内へ供給される不純物濃縮液１１を加熱できるように構成され、さらに、底部には、不純物濃縮液１１が再濃縮されて生じた不純物（以下、「濃縮不純物」という）を系外へ抜き出すために一時溜め置く濃縮不純物溜まり１６が設けられている。符号２３は濃縮不純物を系外へ抜き出すための排出管で、定量ポンプ２４が取り付けられている。

【００２６】

攪拌手段は、蒸発容器１５の中央に垂直に取り付けられた回転軸１７と、その回転軸１７の下方に放射状に、かつ蒸発容器１５の下方の内壁に沿うように設けられた攪拌羽根１８と、濃縮不純物溜まり１６内を攪拌し、系外への抜き出しを円滑に行うための攪拌羽根１９を有し、回転軸１７の上部に連結されたモータ２０により正逆両方向に回転できるように構成されている。

【００２７】

攪拌羽根１８を前記のように内壁に沿うように設けるのは、蒸発容器１５内を攪拌することによって容器１５の内壁面における濃縮不純物の固着を防止するためである。攪拌羽根１８の下端に、例えば、真鍮（ＢｓＢＭ）等の材質ででき、自重で前記内壁面に接触し、攪拌羽根１８が一方の方向へ回転するときは壁面の液を掻き上げ、それとは逆の方向へ回転するときは液を掻き下げるように溝、または角度を付与された、羽根１８の長手方向で複数に分割されたスクレーパーブロック（図示せず）が設けられていれば、前記の固着防止効果はより大きくなる。

【００２８】

クロロシラン類排出口１４は回収されたクロロシラン類を凝縮させるための凝縮器２１に接続され、流量計２２を経て蒸留塔７に連結されている。

【００２９】

再濃縮装置１２へ送られた不純物濃縮液１１は、蒸発容器１５内で容器の内外壁間を通過する蒸気により加熱され、不純物濃縮液１１に残留するクロロシラン類はガス化して、クロロシラン類排出口１４から蒸発容器１５外へ排出される。蒸発容器１５内の不純物濃縮液１１は再濃縮されるが、蒸発容器１５の下方の内壁（加熱面）に沿うように設けられた攪拌羽根１８により攪拌されているので、濃縮液１１中の塩化アルミニウム等の高沸点物質が内壁面に固着することはない。

【００３０】

蒸発容器１５外へ排出されたクロロシラン類は凝縮器２１で液化し、流量計２２を経て蒸留塔７へ戻され、$SiHCl_3$ 8、$SiCl_4$ 9として回収される。一方、再濃縮された不純物濃縮液１１は濃縮不純物溜まり１６内で攪拌羽根１９により攪拌されつつ排出管２３から系外へ抜き出される。

【００３１】

前記の不純物濃縮液１１の抜き出し量、すなわち濃縮液１１の再濃縮装置１２への移送量は、反応させる金属シリコン量、すなわち反応炉１における金属シリコンの消費量１ｋｇ

に対して１～２０ｋｇとする。不純物濃縮液１１の抜き出し量が２０ｋｇより多ければ経済的に不利であり、１ｋｇより少なければ再濃縮装置１２の処理量が少なく、高沸点物質を十分抜き出しできず、配管、塔の詰まりの原因になる。なお、詰まりが生じやすいため、再濃縮装置１２に不純物濃縮液１１の抜き出し量を測定する流量計は設置されていないが、流量計２２でクロロシラン類の回収量を知ることができ、次に述べるように、定量ポンプ２４で再濃縮装置１２からの抜き出し量を管理できるので、両者の和として不純物濃縮液１１の抜き出し量を求めることができる。

【００３２】

再濃縮装置１２からの濃縮不純物の抜き出し量は前記金属シリコンの消費量１ｋｇに対して０．０５～０．４５ｋｇとする。この濃縮不純物の抜き出し量は、金属シリコン中の高沸点物質、特にＡｌの濃度、および金属シリコンの微粉の発生量によっても大きく左右されるが、これらについて考慮しつつ濃縮不純物の抜き出し量を前記範囲内で適宜設定すれば、再濃縮装置１２の円滑な運転が可能である。なお、抜き出し量の管理は、粘性の高い物質でも排出可能な定量ポンプ２４を例えばコンピュータで断続運転させることにより行うことができる。

【００３３】

前記の抜き出し量が０．０５ｋｇより少なければ、再濃縮装置１２内での高沸点物質の濃度が高くなり、排出管２３に詰まりが発生し、さらに高沸点物質の濃度が高くなることによって濃縮不純物の液自体の沸点が上昇するため、塩化アルミニウム等が蒸気として蒸留塔７に戻る場合も生じる。また、抜き出し量が０．４５ｋｇより多い場合は、クロロシラン類の分離、回収が十分ではなく、系外への排出損失が大きくなる。

【００３４】

再濃縮装置１２から系外へ抜き出された濃縮不純物は、加水分解後、産業廃棄物として処理される。

【００３５】

再濃縮装置１２内の運転時の圧力は、大気圧～０．２ＭＰａ（絶対圧）とするのが好ましい。より好ましくは、大気圧～０．１５ＭＰａ（絶対圧）である。装置内の圧力が高すぎると、撹拌手段の回転軸１７と蒸発容器１５とのシール部からクロロシラン類の漏れが発生しやすく、メンテナンス頻度が増加するからである。

【００３６】

再濃縮装置１２内の運転時の温度は、８０℃以下とするのが好ましい。運転温度がこれより上昇すると、高沸点物質（塩化アルミニウム等）の蒸気圧が上昇するため、蒸気として蒸留塔７に戻る場合が生じるからである。なお、再濃縮装置１２内の温度は、不純物濃縮液１１を沸騰させ、トリクロロシラン（沸点：３１．８℃）の分離を促進できるように、４０℃以上とするのが好ましい。

【００３７】

前記本発明のクロロシラン類の製造方法で使用する原料としての金属シリコンは、比較的純度が高いものが望ましく、具体的にはＡｌの濃度が５００～６０００ｐｐｍ程度のものが望ましい。

【００３８】

また、金属シリコンの反応炉への投入は、連続投入、断続投入（例えば、数時間毎の投入）のいずれでもよい。断続投入の場合、本発明における「金属シリコンの反応量（すなわち、投入量）」は、例えば、金属シリコンの１日当たりの投入量を「２４時間平均」の投入量に換算して求めればよい。この場合、蒸留塔からの不純物濃縮液の抜き出し量も、同様に「２４時間平均」の量として求める。

【００３９】

再濃縮装置からの濃縮不純物の抜き出しも、連続、断続のいずれでもよいが、断続抜き出しの場合、その間隔が長すぎると、再濃縮装置の容量によっては蒸発容器内の濃縮不純物の濃度が上昇して粘性が増すため排出管に詰まりが生じ、抜き出しが困難となる場合もある。そのため、本発明で規定する「反応させる（投入する）金属シリコン量１ｋｇに対し

て、濃縮不純物の抜き出し量を０．０５～０．４５ｋｇとする」を、長いスパンで考えて、例えば、金属シリコン投入量６０００ｋｇに対して濃縮不純物の抜き出し量を３００～２７００ｋｇとし（前記の１ｋｇに対する０．０５～０．４５ｋｇと同じ比率である）、この３００～２７００ｋｇを、前記６０００ｋｇを投入するのに要した時間で平均化して抜き出せば、断続抜き出しでその間隔が比較的長くなった場合でも、抜き出し量が平均されるので、前記排出管の詰まり防止の観点から望ましい。

【００４０】

上述した本発明のクロロシラン類の製造方法では、蒸留塔の底部に溜まる不純物濃縮液中のクロロシラン類を回収し、高沸点物質等の不純物を除去するために、図１に例示した再濃縮装置を用いているが、必ずしもこれに限定されない。前記不純物濃縮液を処理して所期の目的（クロロシラン類の回収および不純物の除去）を達成できるもの（蒸発装置）であればよく、蒸留塔からの不純物濃縮液の抜き出し量（すなわち、前記蒸発装置への移送量）および再濃縮した不純物の前記蒸発装置からの抜き出し量を上述した範囲内で適宜調整すれば、蒸留塔のリボイラー、配管等の詰まりを発生させずに、円滑な運転を行うことが可能である。

【００４１】

上記本発明のクロロシラン類の製造方法によれば、金属シリコンの微粉や、金属シリコンまたは金属シリコンに含まれるＡｌ、Ｆｅ等が塩素化されて発生する高沸点物質を含むクロロシラン類（四塩化珪素やトリクロロシラン）から前記微粉、高沸点物質を効率的に除去し、蒸留塔のリボイラー、配管等の詰まりを発生させずに、高い収率で高純度のクロロシラン類を製造することができる。

【００４２】

【実施例】

前記の図１に示した構成のトリクロロシランの製造設備を用いて本発明の方法を実施した。

【００４３】

先ず、反応炉１に、純度が９８％の金属シリコン２を装入し、５５０℃に加熱された水素（H_2）および四塩化珪素（$SiCl_4$）を送入して流動層とし、下記の反応を生じさせた。

【００４４】

$Si+3SiCl_4+2H_2 \rightarrow 4SiHCl_3$

次いで、反応炉１からの出口ガス３（$SiHCl_3$、H_2、$SiCl_4$および金属シリコンの微粉、高沸点物質が含まれる）をクエンチャー４で冷却し、凝縮液に前記の微粉や液化しなかった高沸点物質が捕集された状態の混合液の強制循環経路から一部を抜き出して蒸留塔７へ送り、リボイラー１０でスチーム加熱して、$SiHCl_3$、$SiCl_4$をガス化回収した。

【００４５】

蒸留塔７の底部に溜まった高沸点物質や金属シリコンの微粉がガス化していない$SiHCl_3$、$SiCl_4$の凝縮液に濃縮した状態の不純物濃縮液１１を、反応炉１における金属シリコンの消費量１ｋｇに対して１ｋｇの割合で再濃縮装置１２へ送った。

【００４６】

再濃縮装置１２では、攪拌しつつ加熱処理を行って不純物濃縮液１１中に残留しているクロロシラン類をガス化回収し、再濃縮させて得られた濃縮不純物を反応炉１における金属シリコンの消費量１ｋｇに対して０．０５ｋｇの割合で再濃縮装置１２から抜き出した。なお、再濃縮装置１２内の圧力は０．１５ＭＰａ（絶対圧）とし、運転温度は６５℃とした。

【００４７】

上記のように、１２ヶ月間にわたってトリクロロシランの製造設備の運転を行った結果、蒸留塔のリボイラーや配管の詰まりは皆無であった。

【００４８】

表１に、上述した運転条件および配管等の閉塞状況、ならびにクロロシラン類の損失量等をまとめて示す（実施例）。表１において、「蒸気使用量」とは、再濃縮装置１２の蒸発容器１５での使用量であり、「クロロシラン類の損失量」とは、再濃縮装置１２から抜き出された濃縮不純物中に含まれているクロロシラン類の損失量をいう。

【００４９】

上記の実施例に対して、比較のために、不純物濃縮液１１の再濃縮装置１２への移送量、濃縮不純物の再濃縮装置１２からの抜き出し量を種々変更して運転を行った（比較例１～５）。運転条件、配管等の閉塞状況、クロロシラン類の損失量、問題点等を、前記の表１に併せて示す。

【００５０】

【表１】

表　1

	実施例	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	従来例１
不純物濃縮液の再濃縮装置への移送量 シリコン消費量１kgに対する量(kg)	1	*0.2	*0.5	*30	1	1
濃縮不純物の再濃縮装置からの抜き出し量 シリコン消費量１kgに対する量(kg)	0.05	*0.01	0.05	0.05	*0.01	*ー
配管、蒸留塔リボイラーの詰まり	無し	有り	有り	無し	有り	無し
蒸気使用量 （実施例での使用量を１とした場合の比）	1	0.2	0.5	30	1	0
クロロシラン類の損失量 （実施例での損失量を１とした場合の比）	1	0.2	1	1	0.2	20
再濃縮装置の運転温度（℃）	65	110	70	90	92	ー
問題点	ー	詰まり発生	詰まり発生	蒸気使用量大	詰まり発生	クロロシラン類の損失大

（注）*印：本発明で規定する条件から外れることを表す。

【００５１】

表１において、比較例１は、不純物濃縮液１１の再濃縮装置１２への移送量および濃縮不純物の再濃縮装置１２からの抜き出し量のいずれも、本発明の方法で規定する量より少なかった場合であるが、再濃縮装置１２の運転温度が高すぎて装置１２内の圧力が０．４M

Ｐａ（絶対圧）まで上昇したため、攪拌手段の回転軸１７と蒸発容器１５とのシール部からの漏れが発生し、２ヶ月経過した段階で、再濃縮装置１２への移送量がさらに低下し、３ヶ月目には配管の閉塞が発生した。また、蒸留塔７のリボイラー１０中の伝熱管の約半数は完全に閉塞していることが確認された。

【００５２】

比較例２は、不純物濃縮液１１の再濃縮装置１２への移送量が本発明で規定する量より少なかった場合、比較例４は濃縮不純物の再濃縮装置１２からの抜き出し量が本発明で規定する量より少なかった場合であるが、いずれも配管等の詰まりが発生した。

【００５３】

比較例３は、不純物濃縮液１１の再濃縮装置１２への移送量が本発明で規定する量より多かった場合であるが、配管等の詰まりはなかったが、蒸気使用量が多く、経済性が悪かった。

【００５４】

従来例１は、不純物濃縮液１１を再濃縮装置１２を通さずに、そのまま加水分解処理したものである。この場合、配管等の詰まりはなく、再濃縮装置１２を加熱する蒸気も必要ないが、加水分解処理の費用が嵩み、有効成分であるクロロシラン類の損失も極めて大きいため、経済的に不利であった。

【００５５】

【発明の効果】

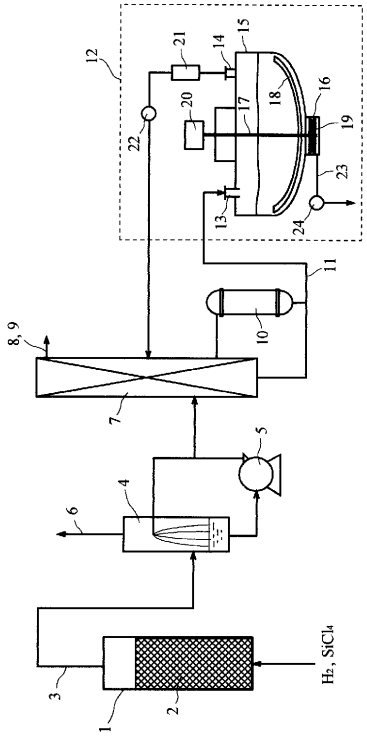
本発明のクロロシラン類の製造方法によれば、金属シリコンの微粉や、金属シリコンまたは金属シリコンに含まれるＡｌ、Ｆｅ等が塩素化されて発生する高沸点物質を含むクロロシラン類（四塩化珪素やトリクロロシラン）から前記微粉、高沸点物質を効率的に除去し、蒸留塔のリボイラー、配管等の詰まりを発生させずに、高い収率で高純度のクロロシラン類を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の方法を実施するためのトリクロロシランの製造設備の一例の概略構成図である。

【符号の説明】

１：反応炉
２：金属シリコン
３：出口ガス
４：クエンチャー
５：ポンプ
６：H_2 および未反応ガス
７：蒸留塔
８：$SiHCl_3$
９：$SiCl_4$
１０：リボイラー
１１：不純物濃縮液
１２：再濃縮装置
１３：不純物濃縮液送入口
１４：クロロシラン類排出口
１５：蒸発容器
１６：濃縮不純物溜まり
１７：回転軸
１８：攪拌羽根
１９：攪拌羽根
２０：モータ
２１：凝縮器
２２：流量計

２３：排出管
２４：定量ポンプ

【図１】