

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955706号
(P4955706)

(45) 発行日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl. F I
CO1B 33/029 (2006.01) CO1B 33/029
CO1B 33/03 (2006.01) CO1B 33/03
BO1J 8/24 (2006.01) BO1J 8/24 321

請求項の数 26 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2008-554132 (P2008-554132)	(73) 特許権者	591199338
(86) (22) 出願日	平成19年2月7日(2007.2.7)		コリア リサーチ インスティテュート
(65) 公表番号	特表2009-525937 (P2009-525937A)		オブ ケミカル テクノロジー
(43) 公表日	平成21年7月16日(2009.7.16)		KOREA RESEARCH INST
(86) 国際出願番号	PCT/KR2007/000657		ITUTE OF CHEMICAL T
(87) 国際公開番号	W02007/091834		ECHNOLOGY
(87) 国際公開日	平成19年8月16日(2007.8.16)		大韓民国、ダエジオンーシ、ユセーグ、
審査請求日	平成20年8月8日(2008.8.8)		ジャンードン、100
(31) 優先権主張番号	10-2006-0011493	(74) 代理人	100094053
(32) 優先日	平成18年2月7日(2006.2.7)		弁理士 佐藤 隆久
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	キム, ヘ ヨン
			大韓民国 305-755 デジョン ユ
			ソンーグ エオンードン ハンビットアパ
			ート 101-203

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒状多結晶シリコン製造用流動層反応器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒状多結晶シリコン製造用流動層反応器であり、
 反応管と、

前記反応管を取り囲む反応器シェル(reactor shell)であって、内部領域は前記反応管内に形成され、外部領域は前記反応器シェルと前記反応管の間に形成され、前記内部領域内でシリコン粒子層が形成されてシリコン析出が起き、一方、前記外部領域内では前記シリコン粒子層が形成されず、シリコン析出が起きない、前記反応管を取り囲む反応器シェルと、

| P o - P i | の値を 0 パール (bar) 以上 1 パール以下の範囲内に維持する圧力差制御部であって、 P o は外部領域の圧力であり、 P i は内部領域の圧力である、圧力差制御部と、

を有する粒状多結晶シリコン製造用流動層反応器。

【請求項2】

前記シリコン粒子層に流動ガスを導入する流動ガス注入部、及び前記シリコン粒子層にシリコン原子含有反応ガスを導入する反応ガス注入部をさらに有する、請求項1に記載の反応器。

【請求項3】

前記内部領域で製造された多結晶シリコン粒子を前記流動層反応器から排出するためのシリコン粒子排出部、並びに流動ガス、未反応ガス及び副生成物ガスを含む排ガスを排出

10

20

するためのガス排出部をさらに有する、請求項 1 に記載の反応器。

【請求項 4】

前記内部領域および前記外部領域と、それぞれ空間的に接続される内部圧力制御部および外部圧力制御部をさらに有する、請求項 1 に記載の反応器。

【請求項 5】

前記内部圧力制御部は、前記内部領域に空間的に露出される、内部領域接続部、流動ガス注入部、反応ガス注入部、シリコン粒子排出部及びガス排出部からなる群から選択される少なくとも一つの部を通して、前記内部領域と空間的に接続される内部圧力制御部である、請求項 4 に記載の反応器。

【請求項 6】

前記外部圧力制御部は、前記反応器シェル 1 に又は該反応器シェルを通して設置され、直接又は間接的に前記外部領域に空間的に露出される、外部領域接続部及び不活性ガス接続部からなる群から選択される少なくとも一つの部を通して、前記外部領域と空間的に接続される外部圧力制御部である、請求項 4 に記載の反応器。

【請求項 7】

前記外部領域内で、不活性ガス雰囲気を維持する不活性ガス接続部をさらに有する、請求項 1 に記載の反応器。

【請求項 8】

前記不活性ガスは、水素、窒素、アルゴン及びヘリウムからなる群から選択される少なくとも一つのガスである、請求項 7 に記載の反応器。

【請求項 9】

前記反応管は、石英、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ケイ素、黒鉛、ケイ素及びガラス状炭素からなる群から選択される少なくとも一つの物質で作られている、請求項 1 に記載の反応器。

【請求項 10】

前記反応管は、単層構造又は各層が異なる物質で作られているその厚さ方向に多層構造である、請求項 9 に記載の反応器。

【請求項 11】

少なくとも一つの加熱部が前記内部領域及び / 又は前記外部領域に設置される、請求項 1 に記載の反応器。

【請求項 12】

前記加熱部は、前記反応器シェルに又は該反応器シェルを通して設置される電気エネルギー供給部と電氣的に接続される、請求項 11 に記載の反応器。

【請求項 13】

前記加熱部は、前記シリコン粒子層の内部に設置される、請求項 11 又は 12 に記載の反応器。

【請求項 14】

前記加熱部は、反応ガスを前記シリコン粒子層内に導入するための反応ガス注入部より低い位置に設置される、請求項 13 に記載の反応器。

【請求項 15】

前記内部領域の圧力及び前記外部領域の圧力は、各々 1 ~ 15 パールの範囲内である、請求項 1 に記載の反応器。

【請求項 16】

前記外部領域の圧力は、前記内部領域で測定可能な最大圧力値と最小圧力値との間の範囲に制御される、請求項 15 に記載の反応器。

【請求項 17】

前記内部圧力制御部および前記外部圧力制御部のいずれもが、

- (a) 空間的な接続用の接続管又はフィッティング部材 (f i t t i n g) と、
- (b) 手動式、半自動式又は自動式のバルブ類と、
- (c) デジタル又はアナログ方式の圧力計又は差圧計と、

10

20

30

40

50

- (d) 圧力表示器又は記録計と、
 (e) 信号変換器又は演算処理装置を備えた制御器を構成する要素と、
 からなる群から選択される少なくとも一つの部品を含む、請求項 4 に記載の反応器。

【請求項 18】

前記内部圧力制御部が前記外部圧力制御部と、機械的組立品又は信号回路の形で相互に接続される、請求項 4 に記載の反応器。

【請求項 19】

前記内部圧力制御部および前記外部圧力制御部のいずれもが、中央制御システム、分散制御システム及び局所制御システムからなる群から選択される制御システムと部分的又は全面的に一体化される、請求項 18 に記載の反応器。

10

【請求項 20】

前記内部圧力制御部および前記外部圧力制御部のいずれもが、流量、温度、ガス成分及び粒子濃度からなる群から選択される変数の測定又は制御のための手段と部分的又は全面的に一体化される、請求項 18 に記載の反応器。

【請求項 21】

前記内部圧力制御部および前記外部圧力制御部のいずれもが、粒子分離用のフィルター若しくは気体洗浄器、又は圧力緩衝用容器を有する、請求項 18 に記載の反応器。

【請求項 22】

前記圧力差制御部は、接続管、手動バルブ、自動バルブ、圧力計、圧力表示器、信号変換器、演算処理装置を備えた制御器及び粒子分離用フィルターからなる群から選択される少なくとも一つを有する、請求項 1 に記載の反応器。

20

【請求項 23】

前記圧力差制御部は、前記内部領域の圧力 (P_i) 及び前記外部領域の圧力 (P_o) を、 $|P_o^* - P_i^*|$ 1 パールの要件を満足するあらかじめ定められた圧力値すなわち P_i^* 及び P_o^* で各々維持する、請求項 1 に記載の反応器。

【請求項 24】

前記圧力差すなわち $P = |P_o - P_i|$ は、前記内部圧力制御部及び外部圧力制御部を相互接続することにより測定され、それによって、前記圧力差制御部が、前記内部圧力制御部及び/又は外部圧力制御部を手動、半自動又は自動で制御することにより P 値を 0 パール以上 1 パール以下の範囲内に維持する、請求項 4 に記載の反応器。

30

【請求項 25】

前記圧力差制御部は、前記内部圧力制御部及び外部圧力制御部に各々含まれる第 1 接続管及び第 2 接続管を空間的に相互接続する均等配管を有する、請求項 4 に記載の反応器。

【請求項 26】

前記均等配管は、チェックバルブ (逆止弁)、圧力均等化バルブ、3 方バルブ、粒子分離用フィルター、減衰容器、充填層、ピストン、補助制御流体 (assistant control fluid) 及び分離膜を使用する圧力補正装置からなる群から選択される少なくとも一つを有する、請求項 25 に記載の反応器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は粒状多結晶シリコン製造用流動層 (fluidized bed) 反応器に関し、詳しくは、比較的高反応圧力下であっても、反応管の長期安定性維持を可能とし、効率的に粒状多結晶シリコン (polycrystalline silicon) を製造できる粒状多結晶シリコン製造用流動層反応器に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、高純度多結晶シリコンは、半導体素子や太陽電池などを製造する基本的材料として使用されている。多結晶シリコンは、高純度シリコン原子含有反応ガスの熱分解及び/又は水素還元反応により、シリコン微粒子上への連続的シリコン析出を起こさせて製

50

造されている。

【0003】

多結晶シリコンの商業的大量生産のためには、鐘型 (bell-jar type) の反応器が主に使用されてきており、これにより、直径が約50～300mmの棒状 (rod-type) 多結晶シリコンが供給される。しかしながら、鐘型反応器は、基本的に電気抵抗加熱システムからなり、多結晶シリコン棒の達成し得る最大直径に不可避的な限界があるため、製品を連続的に生産することができない。この反応器はまた、シリコン表面が限られていること及び高い熱損失のため、シリコンの析出効率が低くかつ電力消費量が高いという重大な欠点を有することが知られている。

【0004】

その代わりとして、0.5～3mmの大きさの粒状多結晶シリコンを製造するために、近年、流動層反応器が開発された。この方法によれば、ガスの上昇流によりシリコン粒子の流動層が形成され、加熱された流動層に供給されるシリコン原子含有反応ガスからシリコン原子が該シリコン粒子上に析出し、それによって、シリコン粒子の大きさが増す。

【0005】

従来の鐘型反応器と同様、流動層反応器もまた、シリコン原子含有反応ガスとして、モノシラン (SiH_4)、二塩化シラン (SiH_2Cl_2)、三塩化シラン (SiHCl_3)、四塩化ケイ素 (SiCl_4) のような Si-H-Cl 系シラン化合物を単独又はそれらの混合物として使用し、この反応ガスには通常、水素、窒素、アルゴン、ヘリウムなどがさらに含まれている。

【0006】

シリコン析出のために、反応温度 (即ちシリコン粒子の温度) が高く維持されなければならない。モノシランを用いる場合の反応温度は約600～850、最も広く使用される三塩化シランの場合は約900～1,100であるべきである。

【0007】

シリコン原子含有反応ガスの熱分解及び/または水素還元反応により引き起こされる、シリコン析出の工程は多様な素反応を含み、シリコン原子が顆粒状粒子に成長していく経路も反応ガスに応じて複雑である。しかしながら、素反応及び反応ガスの種類に関わらず、流動層反応器の稼働により、粒状多結晶シリコン製品が供給される。

【0008】

ここで、より小さなシリコン粒子、すなわち種晶 (seed crystals) は連続的なシリコン析出又はシリコン微粒子の凝集によってその大きさがより大きくなり、それゆえ流動性を失って、最終的に下方へ移動する。種晶は流動層反応器の内部で製造若しくは発生させてもよく、又は流動層反応器の内部に連続的に、周期的に、若しくは断続的に供給してもよい。このようにして製造されたより大きな粒子、すなわち多結晶シリコン製品は反応器の下部から連続的に、周期的に、又は断続的に取り出し得る。

【0009】

前記流動層反応器系では、シリコン粒子の表面積が相対的に大きいため、鐘形反応器系によるよりも高い反応収率をもたらす。さらには、粒状製品は次工程のために更なる処理をすることなく直接使用可能である。すなわち、単結晶の成長、結晶塊の製造、表面処理及び改質、反応若しくは分離用化学物質の製造、又はシリコン粒子の成形若しくは粉状化などにそのまま直接使用することができる。このような次工程はこれまで回分式方法で運転されてきたが、粒状多結晶シリコンの製造によって、次工程を半連続式又は連続式方法で行うことが可能となる。

【0010】

粒状多結晶シリコンを安価に製造するためには、流動層反応器の生産性向上が必要である。この目的のためには、明確な低エネルギー消費量でのシリコン析出量の増加が最も効果的であり、それは、高圧下での流動層反応器の連続運転によって達成される。流動層反応器による工程の連続運転のためには、反応器の構成部品の物理的安定性を確保することが絶対的に不可欠である。

10

20

30

40

50

【0011】

従来の流動層反応器とは異なり、多結晶シリコン製造用流動層反応器の場合には、該反応器の構成部品の材料選択にあたり重大な制約に直面する。特に、所望の高純度多結晶シリコンを得ることを考えれば、流動層反応器壁の材料選択が重要である。該反応器壁は、高温化でシリコン粒子の流動と常に接触し、加えて、該シリコン粒子が流動することにより発生する不規則な振動と強力なせん断応力に曝されるため、反応器壁は物理的安定性において脆弱である。しかしながら、反応温度が高いこと及び反応ガスの化学的性質のため、金属材料が適していないので、比較的高圧条件に耐え得る高純度非金属系無機材料の中から適切な材料を選択することが非常に難しい。この理由のため、多結晶シリコン製造用流動層反応器は必然的に複雑な構造となっている。それゆえ、シリコン粒子を加熱させるために石英製の反応管が電気抵抗加熱器の内部に設置され、該反応管と加熱器の両者が金属シェル(metallic shell)で取り囲まれているのが一般的である。熱損失を減らすために、加熱器と反応器シェル(reactor shell)との間または反応器シェルの外側に断熱材を充填することも好ましい。

10

【0012】

例えば、米国特許第5,165,908号は、電気抵抗加熱器が石英製の反応管を取り囲み、この両者がジャケット形態(jacket-shaped)のステンレス鋼シェル(stainless-steel shell)で保護され、さらにシェル外側に断熱材が取り付けられた反応器系を開示している。

20

【0013】

米国特許第5,810,934号は、多結晶シリコン製造用流動層反応器であって、流動層を特徴付ける反応管である反応容器と、該反応管を取り囲む保護管である覆い(shroud)と、該覆いの外側に取り付けられた加熱器と、及び該加熱器と断熱材を取り囲む外部容器と、を備えている多結晶シリコン製造用流動層反応器を開示している。本特許は、反応管の割れと、それによる反応管内部の汚染を防止するために、石英製の保護管を反応管と加熱器との間に取り付けるべきことを強調している。

【0014】

その一方で、多結晶シリコン製造用流動層反応器は、加熱方法によっては、異なる構造をとり得る。

【0015】

例えば、米国特許第4,786,477号は、反応管の外側に従来の加熱器を設置する代わりに、石英製の反応管を通してマイクロ波を貫通させてシリコン粒子を加熱する方法を開示している。しかしながら、本特許はまだ反応器の構造が複雑であるという問題を有し、石英製反応管内の反応圧力の増加方法を開示することができていない。

30

【0016】

前記問題点を解決するために、米国特許第5,382,412号は単純な構造の多結晶シリコン製造用流動層反応器を開示しており、それによれば、円筒形反応管が金属製反応器シェルで垂直に固定されている。しかしながら、本特許もまだ、内部圧力が大気圧を超えることができず、マイクロ波の供給部が反応器シェルと組み合わせられなければならないという問題点を有しており、そのため、高圧反応下で予想される反応管の機械的脆弱性を克服する解決方法を提示することができない。

40

【特許文献1】米国特許第5,165,908号

【特許文献2】米国特許第5,810,934号

【特許文献3】米国特許第4,786,477号

【特許文献4】米国特許第5,382,412号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

従って、本発明の実施態様においては、(a)反応管と、(b)反応管を取り囲む反応器シェルと、(c)シリコン粒子層が形成されシリコン析出が起きる反応管内に形成され

50

る内部領域、及び不活性ガス雰囲気下に維持される反応器シェルと反応管の間に形成される外部領域と、並びに(d)内部領域と外部領域との間の圧力差が0バール(bar)以上1バール以下の範囲内に維持される制御部と、を備え、それによって、比較的高反応圧力下であっても反応管の物理的安定性を維持し、粒状多結晶シリコンを効率的に製造可能とする粒状多結晶シリコン製造用流動層反応器を提供する。

【0018】

さらに、本発明の別の実施態様においては、不純物汚染を最小化させながら高純度シリコン粒子の製造に好都合に適用し得る流動層反応器を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の特徴について以下に説明する。

【0020】

本発明は、(a)反応管と、(b)反応管を取り囲む反応器シェルと、(c)シリコン粒子層の形成とシリコン析出が起きる反応管内に形成される内部領域、及び当該粒子層の形成と析出が起きない反応器シェルと反応管の間に形成される外部領域と、(d)シリコン粒子層にガスを供給するガス注入部と、(e)シリコン粒子層から多結晶シリコン粒子と排ガスを各々排出する、シリコン粒子排出部及びガス排出部を有する排出部と、(f)外部領域を十分に不活性ガス雰囲気下に維持できるようにするための不活性ガス接続部と、(g)内部領域の圧力(Pi)及び外部領域の圧力(Po)を測定及び/又は制御するための圧力制御部と、並びに(h)|Po - Pi|値(PoとPiの差の絶対値)が0バール以上1バール以下の範囲内に維持されるようにする圧力差制御部と、を備える粒状多結晶シリコン製造用流動層反応器を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

添付図面を参照しつつ本発明の詳細を以下に示す。

【0022】

図1及び図2は粒状多結晶シリコン製造用高圧流動層反応器の断面図であり、本発明に従ったいくつかの実施態様が総合的に図示されている。

【0023】

本発明の流動層反応器の内部空間は、垂直に設置された反応管2を取り囲む反応器シェル1により外部空間から隔てられる。該反応管2は、内部空間を内部領域4及び外部領域5に区分する。内部領域では、シリコン粒子層が形成されシリコン析出が起きる。外部領域では、シリコン粒子層が形成されずシリコン析出が起きない。

【0024】

反応器シェル1は炭素鋼、ステンレス鋼又はその他の合金鋼のような、信頼できる機械的強度及び加工性を有する金属材料で製作され得る。反応器シェル1は製作、組立及び解体の便宜のため、図1及び図2に示すように1a、1b、1c及び1dのような複数個の部品に分割され得る。

【0025】

反応器シェル1の部品を、完全に密封できるようにガスケット又は封止(シーリング)材を使用して組み立てることが重要である。部品は、円筒形パイプ、フランジ、調整管(tube with fittings)、板、円錐体(cone)、楕円体(ellipsoid)及び二重壁の間を流れる冷却媒体を有する二重壁ジャケット(double-wall jacket)のような多様な構造を持ち得る。各部品の内部表面は、保護層でコーティングされてもよく、又は保護管又は保護壁を設置しても良い。該保護層、該保護管又は該保護壁は、金属製又は有機高分子、セラミック及び石英などのような非金属材料で作製され得る。

【0026】

図1及び図2で1a、1b、1c及び1dとして図示される反応器シェル1のいくつかの部品は、装置若しくは作業者の保護のため、又は装置内でのいかなる熱膨張若しくは事

10

20

30

40

50

故の防止のために、水、オイル、ガス及び空気のような冷却媒体で、ある一定温度以下に維持され得る。図 1 及び図 2 に示されてはいないが、冷却が必要な部品はその内部又は外壁に冷却液の循環部を有するように設計され得る。冷却の代りに、反応器シェル 1 はその外壁に断熱材を備えることもできる。

【 0 0 2 7 】

反応管 2 は、反応器シェル 1 の内部空間を内部領域 4 と外部領域 5 に区分することができるような形で、反応器シェル 1 により固定することができさえすればどのような形態でも構わない。反応管 2 は、図 1 のように単純な直管、図 2 のような成形管 (shaped tube)、円錐体又は楕円体の構造を取ることができ、さらに、反応管 2 の片端又は両端がフランジ形状に加工されても構わない。さらに、反応管 2 は複数個の部品から構成されることができ、これらの部品のうちのいくつかは反応器シェル 1 の内壁にライナー (liner) の形で取り付けられ得る。

10

【 0 0 2 8 】

反応管 2 は、石英、二酸化ケイ素 (silica)、窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ケイ素、黒鉛、ケイ素、ガラス状炭素、又はこれらの組み合わせのような比較的高温下で安定な無機材料で作製され得る。

【 0 0 2 9 】

その一方で、炭化ケイ素、黒鉛、ガラス状炭素などの炭素含有材料は炭素不純物を生成させ、多結晶シリコン粒子を汚染するおそれがある。それ故、反応管 2 が炭素含有材料製である場合には、該反応管 2 の内壁はケイ素、二酸化ケイ素、石英、又は窒化ケイ素のような材料でコーティング又はライニングされ得る。さらに、反応管 2 は多層形状 (multi-layered form) を有する構造にすることもできる。それ故、反応管 2 は単層構造又は各層が異なる物質で作られているその厚さ方向に多層となった構造である。

20

【 0 0 3 0 】

反応管 2 を安全に固定するために、封止部 4 1 a , 4 1 b が反応器シェル 1 に使用され得る。封止部 4 1 a , 4 1 b は 2 0 0 以上の温度で安定であることができ、有機高分子、黒鉛、二酸化ケイ素、セラミック、金属又はこれらの組み合わせから選択される物質で作製され得る。しかしながら、反応器の運転中の振動や熱膨張などを考慮すると、組立、運転及び解体過程で反応管 2 が破損する可能性を低くするために、封止部 4 1 a , 4 1 b をそれほど堅固でない程度に取り付けた方がよい。

30

【 0 0 3 1 】

反応器シェル 1 の内部空間を反応管 2 により区分することによって、内部領域 4 内のシリコン粒子が外部領域 5 へ漏洩するのを防止でき、内部領域 4 と外部領域 5 との機能及び状態に差異をつけることができる。

【 0 0 3 2 】

一方、シリコン粒子を加熱するために、反応器シェル 1 の内部に加熱部 8 a , 8 b を設置し得る。加熱部 8 a , 8 b の 1 個又は複数個を内部領域 4 及び / 又は外部領域 5 に多様な方法で設置し得る。例えば、図 1 に包括的に図示されているように、加熱部 8 a , 8 b を内部領域 4 及び外部領域 5 のみに設置し得る。その一方、複数個の加熱部 8 a , 8 b を内外両領域、又は図 2 に図示されるように外部領域 5 にのみ設置してもよい。さらに、図示されてはいないが、複数個の加熱部 8 a , 8 b を内部領域 4 のみに設置してもよい。その他に、1 個の加熱部を外部領域 5 のみに設置してもよい。

40

【 0 0 3 3 】

電気エネルギー (電力量) は、反応器シェル 1 に又はそれを通して設置される電気エネルギー供給部 9 a ~ 9 f を通して加熱部 8 a , 8 b に供給される。反応器内の加熱部 8 a , 8 b 及び反応器外の電源 E と接続している電気エネルギー供給部 9 a ~ 9 f は、ケーブル、棒、ロッド、成形物 (shaped body)、ソケット、又は連結器 (coupler) の形をとって、金属成分を含んでもよい。その他、電気エネルギー供給部 9 a ~ 9 f は、黒鉛、セラミック (例えば炭化ケイ素)、金属、又はこれらの混合物のような材

50

料から製造され、様々な形態に加工された電極を有してもよい。その他の方法として、エネルギー供給部は、加熱部 8 a , 8 b の一部を延長して作成することもできる。電気エネルギー供給部 9 a ~ 9 f を反応器シェル 1 に結合するうえにおいて、ガス漏れを防止する機械的シーリングに加えて、電氣的絶縁も重要である。さらに、水、オイル及びガスなどの循環する冷媒を使用して電気エネルギー供給部 9 を冷却することが望ましい。

【 0 0 3 4 】

一方、反応管 2 の内部、すなわち内部領域 4 の下部で、流動するシリコン粒子の表面にシリコンを析出させて多結晶シリコンを製造するため、ガスの流れによりシリコン粒子が動くことができる流動層を形成するように、流動層反応器にガス注入部が設置されなければならない。

10

【 0 0 3 5 】

ガス注入部は、シリコン粒子層に流動ガス 1 0 を導入する流動ガス注入部 1 4 、 1 4 ' 、及びシリコン原子含有反応ガス 1 1 を導入する反応ガス注入部 1 5 を備え、その両者は反応器シェル 1 b に結合して設置される。

【 0 0 3 6 】

本発明において「流動ガス 1 0」とは、シリコン粒子 3 の一部又はそのほとんどが、内部領域 4 の中で形成される流動層中で流動するように導入されるガスを指す。本発明の実施態様では、流動ガス 1 0 として水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、塩化水素 (H C l) 、四塩化ケイ素 (S i C l 4) 又はそれらの混合物を使用し得る。

20

【 0 0 3 7 】

本発明において「反応ガス 1 1」とは、多結晶シリコン粒子の製造に使用されるシリコン原子を含んだ原料ガスを指す。本発明の実施態様では、反応ガス 1 1 としてモノシラン (S i H 4) 、二塩化シラン (S i H 2 C l 2) 、三塩化シラン (S i H C l 3) 、四塩化ケイ素 (S i C l 4) 又はそれらの混合物を使用し得る。反応ガス 1 1 は、さらに、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム及び塩化水素の中から選択された少なくとも 1 種のガスを含み得る。さらに、反応ガス 1 1 はシリコン析出源としての機能を果たすことに加えて、流動ガス 1 0 と同様、シリコン粒子 3 の流動にも寄与する。

【 0 0 3 8 】

流動ガス注入部 1 4 , 1 4 ' 及び反応ガス注入部 1 5 は、各々、管又はノズル、チャンパー、フランジ、フィッティング部材 (f i t t i n g) 、ガスケットなどを備え得る。これらの部品の中で、反応器シェル 1 の内部、特に、シリコン粒子 3 と接触する可能性のある内部領域 4 の下部に曝される部分は、反応管 2 に適用できる材質から選択される材料による管、ライナー又は成形品からなることが好ましい。

30

【 0 0 3 9 】

さらに、内部領域 4 内の流動層 4 a の下部に、流動ガス 1 0 を分配するガス分配部 1 9 が、流動ガス注入部 1 4 , 1 4 ' 及び反応ガス注入部 1 5 と共に設置される。ガス分配部 1 9 は、多穴若しくは多孔性分配板、粒子層内に隠される充填剤物質、ノズル又はこれらの組み合わせを含む、あらゆる形状あるいは構造を持ち得る。

【 0 0 4 0 】

ガス分配部 1 9 の上部表面上へのシリコン析出を防止するために、反応ガス注入部 1 5 を通して流動層内部へ注入される反応ガス 1 1 の出口は、ガス分配部 1 9 の上部より高く配置され得る。

40

【 0 0 4 1 】

反応器の内部領域 4 の中へ、シリコン粒子の流動層 4 a の形成のために必要とされる流動ガス 1 0 は、流動ガス注入部 1 4 , 1 4 ' の構成に応じて多様な方法で供給され得る。例えば、図 1 に示すように、ガスチャンパーが板状ガス分配部 1 9 の下部に形成され得るようになるために、流動ガス 1 0 は、反応器シェル 1 と結合した流動ガス注入部 1 4 , 1 4 ' によって供給され得る。別の方法として、図 2 に示すように、一つ又は多数の流動ガスノズル出口が、それらの流動シリコン粒子以外の充填剤物質を含むガス分配部 1 9 に配置され得るようになるために、流動ガス 1 0 は反応器シェル 1 と結合した流動ガス注入部

50

14によって供給され得る。一方、ガス分配部19及び流動ガス注入部14、14'は、上記で説明した分配板及び充填剤物質の両者を使用して構成し得る。

【0042】

本発明の実施態様においては、多結晶シリコン粒子はシリコン析出に基づいて、反応器の内部領域4で製造される。反応ガス注入部15を通して反応ガス11が供給され、続いて、加熱部8a、8bによって加熱されるシリコン粒子3の表面上で、シリコン析出が起きる。

【0043】

粒子排出部16は、また、製造されたシリコン粒子を内部領域4から流動層反応器の外部へ排出するために、反応器シェル1と結合されることが必要である。

10

【0044】

粒子排出部16を構成する出口パイプは、図1に示したように、反応ガス注入部15と共に組み立てられ得る。別の方法として、図2に示すように、出口パイプは反応ガス注入部15とは独立して設置され得る。粒子排出部16を通して、必要なときにシリコン粒子3bが流動層4aから、連続的、周期的又は断続的な方法で排出される。

【0045】

図1に示したように、追加領域が反応器シェル1と結合され得る。追加領域は、反応器から排出される前に冷却の機会を備えるために、シリコン粒子3bが滞留できるスペースを確保するように、流動ガス注入部14'のある部分又は下部に準備することができる。

【0046】

20

シリコン粒子3、すなわち、本発明の実施態様によって内部領域4から排出されるシリコン製品粒子3bは、多結晶シリコン製品の貯蔵部又は運搬部に移送され得る。該貯蔵部又は該運搬部は直接反応器に接続される。一方、このように製造されたシリコン製品粒子3bは、流動層反応器の性質上粒度分布を有し、これに含まれるより小さな粒子はシリコン析出のための種晶3aとして使用され得る。従って、内部領域4から排出されるシリコン製品粒子3bを、粒子を寸法毎に分離できる粒子分離部に移送することも可能である。そして、より大きい粒子は貯蔵部又は運搬部に移送し、一方、より小さい粒子は種晶3aとして使用する。

【0047】

一方、シリコン粒子流動層4aの比較的高温を考慮すると、シリコン粒子3bは粒子排出部16を経て排出される間に、冷却され得る。この目的のため、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム若しくはこれらの混合ガスのような冷却ガスを粒子排出部16内に流すか、又は水、オイル若しくはガスのような冷却媒体を粒子排出部16の壁を通して循環させてもよい。

30

【0048】

別の方法として、図には示されていないが、反応器から排出される前に一定期間の冷却の機会を備えるために、滞留できる十分なスペースを確保するように、粒子排出部16は反応器シェル1の内部空間(例えば図1の14')又は該反応器シェルの下部(例えば図1及び2の1b)と組み合わせて構成し得る。

【0049】

40

粒子排出部16を経て反応器から排出される間に、シリコン製品粒子3bが汚染されるのを防ぐことが必要である。従って、粒子排出部16を構成する上で、高温のシリコン製品粒子3bと接触の可能性のある粒子排出部16の要素(elements)は、反応管2に適用可能な無機物質製であるか若しくは該無機物質でコーティングされている、管、ライナー又は成形品を有し得る。粒子排出部16のこれらの要素は、金属反応器シェル及び/又は保護管と連結されることが好ましい。

【0050】

比較的低温の製品粒子と接触しているか又はその壁に冷却部を有する粒子排出部16の部品は、その内壁がフッ素含有高分子物質でコーティング又はライニングされた、金属材料製管、ライナー又は成形品を有し得る。

50

【0051】

前述した通り、シリコン製品粒子3bは粒子排出部16を経て反応器内部領域4から、多結晶シリコン製品の貯蔵部又は運搬部に、連続的、周期的又は断続的な方法で排出され得る。

【0052】

一方、シリコン製品粒子3bを寸法毎に分離するため、及び小さい寸法の粒子を種晶3aとして使用するために、粒子分離部は反応器と製品貯蔵部の間に設置し得る。本発明の実施態様において、様々な商用機器が粒子分離部として使用され得る。

【0053】

シリコン製品粒子3bと接触し得る粒子分離部の要素は、粒子排出部16に使用されるものと同じ物質又は添加剤若しくは充填剤のいずれをも含まない純粋な高分子物質を使用することによって構成されることが望ましい

10

【0054】

流動層反応器の連続運転のために、反応器シェル1dと、流動層反応器から排ガス(off-gas)を排出するために設置されるガス排出部17を結合することが必要である。排ガス13は、流動ガス、未反応ガス及び生成物ガスを含み、内部領域の上部4cを流れて流れる。

【0055】

排ガス13中に同伴されてくるシリコン微粒子又は高分子量副生成物は追加の排ガス処理部34によって分離され得る。

20

【0056】

図1及び2に示されるように、粉体分離機(cyclone)、フィルター、充填カラム、気体洗浄器(scrubber)又は遠心分離機を有する排ガス処理部34は、反応器シェル1の外部又は反応器シェル1の内部領域の上部領域4cに設置され得る。

【0057】

このように排ガス処理部34によって分離されるシリコン微粒子は、他の目的のために又は反応器の内部領域で流動層4a中に再循環された後、シリコン粒子の製造のための種晶3aとして使用され得る。

【0058】

連続法によりシリコン粒子を製造する場合において、流動層4aを形成する該シリコン粒子の数及び平均粒子寸法を一定の範囲内に維持することが好ましい。このことは、排出されるシリコン製品粒子3bとほぼ同数の種晶を流動層4a内に補足することによって達成し得る。

30

【0059】

前述した通り、排ガス処理部34から分離されるシリコン微粒子又はシリコン粉末は種晶として再循環されるが、その量では十分ではない。そのため、流動層に必要とされるシリコン粒子の連続生産のために、追加的なシリコン種晶の生産、産出又は製造がさらに必要とされる。

【0060】

この点に関して、シリコン製品粒子3bの中でより小さい粒子をさらに分離し、それを種晶3aとして使用することが考慮され得る。しかしながら、流動層反応器の外部で製品粒子3bから種晶3aを分離するための追加的な工程は、不純物汚染の危険性が高く、かつ操作が困難であるという欠点を有する。

40

【0061】

製品粒子3bの追加的な分離の代わりに、シリコン製品粒子3bからより小さな粒子を分離し、流動層に種晶として当該より小さな粒子を循環させるために、シリコン製品粒子3bを冷却することも受け入れられる。この目的のために、追加の粒子分離部は、粒子排出部16内に含まれる排出経路の中央部に設置され得る。向流法で経路内にガスを供給することにより、製品粒子3bを冷却し、それらからのより小さな粒子を分離し、当該より小さな粒子が流動層4a内へ再循環される。これにより、種晶の製造又は供給の負担が軽

50

減され、さらに、シリコン粒度分布が減少すると共に最終製品粒子 3 b の平均粒径が増大する。

【 0 0 6 2 】

その他の実施態様として、粒子排出部 1 6 を経て排出されるシリコン製品粒子 3 b の一部を、別個の粉碎装置の中で種晶に粉碎することによって、シリコン種晶が製造され得る。このように製造された種晶 3 a は反応器の内部領域 4 へ、必要に応じて連続的、周期的又は断続的に導入され得る。種晶 3 a が内部領域 4 内の下方に導入される一つの例が図 1 に示されている。ここにおいて、種晶注入部 1 8 は反応器シェル 1 b の上側と結合されている。この方法は、平均粒径と種晶 3 a の供給速度の面で、必要に応じて効率的な制御を可能にするが、その反面、別個の粉碎装置が必要という欠点を有する。

10

【 0 0 6 3 】

一方、反応器シェルに結合した反応ガス注入部 1 5 の出口ノズル又は追加的に設置されたガスノズルを、流動層内で粒子の粉碎を可能にする高速ガス噴出し口として用いることにより、シリコン粒子は流動層 4 a の内部で種晶に粉碎され得る。この方法は追加の粉碎装置を必要としないため経済的利点を有しているが、その反面、反応装置内の種晶の寸法及び生成量を所定の満足できる範囲内に制御することが困難である。

【 0 0 6 4 】

本発明の実施態様において、内部領域 4 は、シリコン粒子層 4 a を形成し、流動ガス 1 0 及び反応ガス 1 1 をシリコン粒子層 4 a 内へ供給し、シリコン析出を可能にし、並びに流動ガス、未反応ガス及び副生成物ガスを含む排ガス 1 3 を排出するために必要なすべての空間を有する。それ故に、内部領域 4 は、シリコン粒子 3 の流動層内におけるシリコン析出及び多結晶シリコン生成物粒子製造のための基本的な役割を果たす。

20

【 0 0 6 5 】

内部領域 4 とは対照的に、外部領域 5 は反応管 2 の外壁と反応器シェル 1 の間に独立に形成される空間であり、そこでは反応ガスが供給されないのでシリコン粒子層 3 は形成されず、シリコン析出も起きない。

【 0 0 6 6 】

本発明の実施態様によると、外部領域 5 もまた下記のように重要な役割を果たす。第 1 に、外部領域 5 は、内部領域 4 と外部領域 5 との間の圧力差を一定の範囲内に維持することによって、反応管 2 を保護する空間を提供する。

30

【 0 0 6 7 】

第 2 に、外部領域 5 は、反応器からの熱損失を防止又は減少させる断熱材 6 を取り付けるための空間を提供する。

【 0 0 6 8 】

第 3 に、外部領域 5 は、反応管 2 の周囲に取り付ける加熱器のための空間を提供する。

【 0 0 6 9 】

第 4 に、外部領域 5 は、反応管 2 の外側を十分に不活性ガス雰囲気維持して酸素を含む危険なガス及び不純物が内部領域 4 内に導入されることを防止するための、及び反応管 2 を反応器シェル 1 の内部に安全に設置し、維持するための空間を提供する。

【 0 0 7 0 】

第 5 に、外部領域 5 は、運転中の反応管 2 のリアルタイム（実時間）追跡を可能にする。外部領域接続部 2 8 からの外部領域ガス試料の分析又は測定は、内部領域 4 内に存在し得るガス成分の存在又は濃度を明らかにすることができ、その変化によって、反応管の故障を間接的に明らかにすることができる。

40

【 0 0 7 1 】

第 6 に、外部領域 5 は、図 2 に示したように、シリコン析出運転によって反応管 2 の内壁に堆積したシリコン堆積物層を、加熱して化学的に除去するための反応管 2 を取り囲む加熱器 8 a を設置するための空間を提供する。

【 0 0 7 2 】

第 7 に、外部領域 5 は、反応管 2 及び内部領域 4 を効率良く組み立て又は分解するため

50

に必要な空間を提供する。

【0073】

本発明の実施態様によれば、外部領域5は前述したように多くの重要な役割を果たす。したがって、外部領域は垂直方向及びノ又は半径若しくは円周方向に、区分化部として一つ又はそれ以上の管、板、成形物又はフィッティング部材を利用していくつかの部分に区分し得る。

【0074】

外部領域5が本発明の実施態様に従ってさらに区分されるときは、その区分された部分は実質的に同じ雰囲気条件及び圧力を有するように、空間的に互いにつながっていることができる。

【0075】

輻射又は伝導による熱移動を大きく減少させるために外部領域5内に設置され得る断熱材6は、シリンダー、ブロック、織物、毛布、フェルト、発泡体又は充填剤物質の形として、工業的に受け入れられる無機物質から選択し得る。

【0076】

流動層内の反応温度を維持するために、反応器シェルと接続されている電気エネルギー供給部9に接続される加熱部8a, 8bは、外部領域5のみに、又は内部領域4、特にシリコン粒子層4aの内部に単独に設置され得る。加熱部8a, 8bは、必要ならば、図1に示したように内部領域4及び外部領域5の両方に設置し得る。さらに、図2は、複数の独立した加熱部8a, 8bが外部領域5に設置されている例を示している。

【0077】

複数の加熱部8a, 8bが流動層反応器に設置されるとき、それらは、電源Eに対して電氣的に直列又は並列に接続され得る。もう一つの方法としては、電源E及び電気エネルギー供給部9a~9fを有する電力供給システムは、図1及び図2に示されるように独立して構成され得る。

【0078】

図1に示したように、シリコン粒子層4aの内部に設置される加熱部8aは、流動層中のシリコン粒子を直接加熱するという利点を有し得る。この場合には、加熱部8aの表面上への累積的なシリコン堆積を防止するために、加熱部8aは、反応ガス注入部15の反応ガス出口よりも下部に位置付けられ得る。

【0079】

本発明の実施態様では、外部領域5でシリコン析出が起きないように十分に不活性ガス雰囲気を維持するために、不活性ガス接続部26a, 26bは内部領域4と独立して、反応器シェルに設置される。不活性ガス12は水素、窒素、アルゴン又はヘリウムから一つ又はそれ以上を選択し得る。

【0080】

反応器シェルに又はそれを通して設置され、外部領域5に空間的に接続される不活性ガス接続部26a, 26bは、不活性ガス12を供給又は排出するための配管接続機能を有し、管、ノズル、フランジ、バルブ、フィッティング部材又はそれらの組み合わせから選択し得る。

【0081】

一方、不活性ガス接続部26a, 26bとは別に、空間的に外部領域5に対して直接又は間接的に露出される反応器シェルは、外部領域接続部28を備え得る。このとき、外部領域接続部28は、温度、圧力又はガス成分の測定及び制御に使用し得る。不活性ガス接続部26a, 26bは1個のみでも、外部領域5での不活性ガス雰囲気の十分な維持を可能にするけれども、不活性ガスの供給又は排出は、二重管又は複数の不活性ガス接続部26a, 26bを使用することによって、独立して行うこともできる。

【0082】

さらに、不活性ガス接続部26a, 26bは外部領域5内を独立の不活性ガス雰囲気に維持し、外部領域接続部28の使用によっても行うことができる、流量、温度、圧力若し

10

20

30

40

50

くはガス成分の測定及び/又は制御にも使用し得る。

【0083】

図1及び図2は、不活性ガス接続部26a, 26b又は外部領域接続部28を使用して、外部領域5内の外部領域圧力 P_o を測定又は制御する多様な場合を例示している。

【0084】

外部領域接続部28は、不活性ガス接続部26a, 26bとは独立して、又はその代わりに、外部領域5の保守状態を測定及び/または制御するために設置され得る。外部領域接続部28は、配管接続機能を有し、管、ノズル、フランジ、バルブ、フィッティング部材又はそれらの組み合わせから選択し得る。もし、不活性ガス接続部26a, 26bが設置されなければ、外部領域接続部28が不活性ガス12の供給又は排出だけでなく、温度、圧力若しくはガス成分の測定又は制御にも使用され得る。それ故、形態及び機能の点で、不活性ガス接続部26a, 26bを外部領域接続部28と区別する必要は無い。

10

【0085】

位置と時間に関係なく圧力がほぼ一定に維持される外部領域5と異なり、シリコン粒子3の流動層4aの高さによって、内部領域4内には不可避免的に圧力差が存在する。それ故、内部領域4内の内部領域圧力 P_i は内部領域4の高さによって変化する。

【0086】

圧力損失は、流動層の高さによって決まる固体粒子流動層によって強制的に起こるが、流動層の高さが過度に高くなければ、流動層による圧力損失は約0.5~1パール以下に維持することが普通である。さらに、固体粒子流動層の性質上、経時と共に圧力の不規則な変動が生じることは避けられない。それ故、内部領域4では位置及び時間により圧力が変化し得る。

20

【0087】

このような性質を考慮して、内部圧力制御部、すなわち内部領域4内の内部領域圧力 P_i を直接的若しくは間接的に測定又は制御する内部圧力制御部30が、内部領域4に空間的に接続できる様々な位置の間のいずれかに設置され得る。

【0088】

本発明の実施態様による圧力制御部、すなわち内部圧力制御部30と外部圧力制御部31は、反応器の組み立ての詳細及び制御される運転変数によって、様々な位置に又は様々な位置を通して設置され得る。

30

【0089】

内部圧力の圧力制御部、すなわち内部圧力制御部30は、空間的に直接又は間接的に内部領域4に露出されている内部領域接続部24, 25、流動ガス注入部14、反応ガス注入部15、粒子排出部16、又はガス排出部17を通して内部領域4と空間的に接続され得る。

【0090】

一方、外部圧力の圧力制御部、すなわち外部圧力制御部31は、反応器シェル1に又はそれを通して設置され、及び空間的に直接または間接的に外部領域5に露出されている外部領域接続部28又は不活性ガス接続部26a, 26b等を通して外部領域5と空間的に接続され得る。

40

【0091】

本発明の実施態様によれば、内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31は、圧力を直接又は間接的に測定及び/又は制御するために必要な部品を備えることができる。

【0092】

内部及び外部圧力制御部30及び31はいずれも、(a)空間的な接続のための接続管又はフィッティング部材；(b)手動式、半自動式又は自動式バルブ；(c)デジタル又はアナログ方式の圧力計または差圧計；(d)圧力表示器又は記録計；及び(e)信号変換器又は演算処理装置を備えた制御器を構成する要素、からなる群から選択される少なくとも一つを有する。

【0093】

50

内部圧力制御部 30 は、機械的組立品又は信号回路の形で外部圧力制御部 31 と相互に接続される。さらに、内部及び外部圧力制御部はいずれも、中央制御システム、分散制御システム及び局所制御システムからなる群から選択される制御システムと部分的又は全面的に一体化され得る。

【0094】

内部圧力制御部 30 及び外部圧力制御部 31 は、圧力に関して独立に構成され得るが、内部及び外部圧力制御部 30 及び 31 はいずれも、流量、温度、ガス成分及び粒子濃度等からなる群から選択される変数を、測定又は制御するための部と部分的又は全面的に一体化され得る。

【0095】

一方、内部及び外部圧力制御部 30 及び 31 はいずれも、さらに、分離粒子用のフィルター又は気体洗浄器のような分離装置又は圧力緩衝用容器を有し得る。これは、内部及び外部圧力制御部 30 及び 31 の部品を不純物による汚染から保護し、圧力変化を緩衝するための手段も提供する。

【0096】

例として、内部圧力制御部 30 は、反応器シェルに又はそれを通して設置され、圧力、温度若しくはガス成分の測定のため、又は反応器内の観察のために、空間的に直接又は間接的に内部領域 4 に露出されている内部領域接続部 24, 25 に設置又は接続され得る。内部圧力制御部 30 を、それが内部領域接続部 24, 25 に接続され得るように組み立てることにより、シリコン粒子流動層による時間に依存した圧力変動を検出することは難しいけれども、内部領域 4 の上部空間 4c での圧力が安定的に測定及び / 又は制御され得る。流動層に関連する時間に依存した圧力変動のより正確な検出のために、内部領域接続部を、それが流動層の内部に空間的に接続され得るように設置し得る。内部圧力制御部 30 はまた他の適当な位置、すなわち、そのすべてが反応器シェル 1 と結合され、内部領域 4 と空間的に接続されているところの、流動ガス注入部 14、反応ガス注入部 15、粒子排出部 16 又はガス排出部 17 等に設置又は接続され得る。

【0097】

さらに、多数の内部圧力制御部 30 が、最終的に内部領域接続部 24, 25 を通して、内部領域 4 に空間的に接続可能な二つ又はそれ以上の適切な場所に、又はその他の場所に設置され得る。

【0098】

前述したように、シリコン粒子の存在は内部圧力 P_i に影響を及ぼす。したがって、 P_i の測定値は、内部圧力制御部 30 が設置されている位置によって変化する。本発明者らの観測によれば、 P_i の値は、流動層の特性によって、及び流動ガス注入部 14 又は反応ガス注入部 15 又は粒子排出部 16 又はガス排出部 17 の構造によって、影響を受ける。しかし、 P_i の圧力測定位置による位置偏差は 1 パール以下である。

【0099】

好ましい実施態様として、外部圧力制御部 31 は、外部領域 5 の圧力を直接又は間接的に測定及び / 又は制御し、空間的に外部領域 5 と接続され得るように設置され得る。外部圧力制御部 31 が接続又は設置される位置は、例えば、空間的に直接又は間接的に外部領域 5 に接続されている、反応器シェルに又はそれを通して設置される外部領域接続部 28 又は不活性ガス接続部 26a, 26b を有している。本発明の実施態様においては、外部領域 5 は十分に不活性ガス雰囲気下に維持されることが好ましい。従って、外部領域 5 へ不活性ガス 12 を供給する不活性ガス接続部 26a、又は外部領域 5 から不活性ガス 12 を排出する不活性ガス接続部 26b は、外部領域接続部 28 として使用し得る。それ故に、外部領域 5 を、不活性ガス接続部 26a, 26b 又は外部領域接続部 28 を通して、外部領域 5 の圧力を直接又は間接的に測定及び / 又は制御する外部圧力制御部 31 に空間的に接続することができる。

【0100】

本発明の実施態様において、内部圧力制御部 30 及び外部圧力制御部 31 は | $P_o - P$

10

20

30

40

50

$|P_i - P_o|$ 値、すなわち、内部領域と外部領域の圧力 (P_i) および (P_o) の差を、1 パール以内に維持するために使用され得る。しかしながら、内部圧力制御部 30 を構成する場合において、内部領域への接続に選択される位置によって P_i は変化し得ることに留意しなければならない。

【0101】

流動層内部又は下部と空間的に接続される位置に設置される、内部領域接続部 24, 25、流動ガス注入部 14、反応ガス注入部 15 又は粒子排出部 16 等を通して測定される P_i 値は、内部領域の上部 4c のような空間と空間的に接続される位置に設置され、シリコン粒子の流動層とは直接接触しない、内部領域接続部、ガス排出部 17 又はシリコン種晶注入部 18 等を通して測定される P_i 値より高い。

10

【0102】

特に、シリコン粒子流動層の下部と空間的に接続される内部領域接続部、流動ガス注入部 14 又は粒子排出部 16 を通して測定される圧力値は最大内部圧力値 $P_{i_{max}}$ を示す。これに反して、流動層とは直接接触しないガス排出部 17 又は内部領域接続部 24, 25 を通して測定されるときに、最小内部圧力値 $P_{i_{min}}$ が得られ得る。これは、前記シリコン粒子の流動層 4a の高さによって圧力差が存在し、 P_i 値が流動層の上部と比較して下部で常に高いためである。

【0103】

この圧力差は流動層の高さによって増加する。圧力差が 1 パール又はそれを超えるような過度に高い流動層は、反応器の高さが高くなりすぎて使用できないため、好ましくない。その一方、圧力差が 0.01 パール又はそれ以下と非常に浅い流動層も好ましくない。なぜならば、流動層の高さ及び容積が小さくなり過ぎて反応器の許容最小生産量を達成できないからである。

20

【0104】

したがって、流動層の圧力差は 0.01 ~ 1 パールの範囲以内であることが好ましい。すなわち、内部領域 4 での最大圧力値 ($P_{i_{max}}$) と最小圧力値 ($P_{i_{min}}$) の圧力差は 1 パール以内であることが好ましい。

【0105】

$|P_o - P_i|$ 値、すなわち、反応管 2 の内部と外部との圧力差を 0 ~ 1 パールの範囲に維持するとき、圧力差が反応管 2 の高さによって変化し得ることに留意すべきである。

30

【0106】

内部領域の上部 4c より圧力が高い、シリコン粒子の流動層内部又は下部と空間的に接続される内部領域接続部、流動ガス注入部 14、反応ガス注入部 15 又は粒子排出部 16 等を通して、内部圧力制御部 30 が内部領域 4 と空間的に接続される場合、 $P_o - P_i$ 及び 0 パール ($P_i - P_o$) 1 パールの要件を満足させることが好ましい。

【0107】

その一方、流動層の内部又は下部より圧力が低い、シリコン粒子の流動層と空間的に接続しないが内部領域の上部 4c と接続されるガス排出部 17、シリコン種晶注入部 18 又は内部領域接続部 24, 25 等を通して、内部圧力制御部 30 が内部領域 4 と空間的に接続される場合、 $P_i - P_o$ 及び 0 パール ($P_o - P_i$) 1 パールの要件を満足させることが好ましい。

40

【0108】

一ヶ所又はそれ以上の場所で測定した多数の圧力値の平均値で P_i 又は P_o が表されるように、内部圧力制御部 30 又は外部圧力制御部 31 が構成されることもまた許容でき得る。特に、内部圧力制御部 30 の接続位置によって内部領域 4 で圧力差が生じ得るため、内部圧力制御部 30 は、二つ又はそれ以上の圧力計で測定された圧力値から、平均圧力値を推定できる演算処理装置を持つ制御部を有し得る。

【0109】

それ故、 $|P_o - P_i|$ 値すなわち反応管 2 の内部と外部との圧力差を 1 パール以内に維持する場合、外部領域圧力 P_o を、それらの圧力制御部を内部領域 4 に空間的に接続す

50

ることによって測定できる、最大圧力値 ($P_{i \max}$) と、最小圧力値 ($P_{i \min}$) との間に維持されるようにすることが好ましい。

【0110】

本発明の実施態様による内部圧力制御部30及び/または外部圧力制御部31は、 $|P_o - P_i|$ 値を1パール以内に維持する圧力差制御部を有し得る。

【0111】

圧力差制御部は、内部圧力制御部30若しくは外部圧力制御部31の一つの中のみ備えられてもよく、又、該制御部の両方の中に独立して、若しくは二つの制御部30、31に共通に備えられてもよい。

【0112】

しかしながら、内部領域圧力 P_i 測定のために選択される位置によって、圧力値が変化することを考慮し、圧力差制御部を適用及び維持することが好ましい。内部領域の上部4cより圧力が高い、流動層の内部、特にその下部と空間的に接続される、流動ガス注入部14、反応ガス注入部15、粒子排出部16又は内部領域接続部等を通して P_i が測定される場合は、圧力差制御部は、 $P_o - P_i$ 及び0パール ($P_i - P_o$) 1パールの要件を満足するように運転され得る。その結果、圧力差制御部は、流動ガス注入部14、反応ガス注入部15、粒子排出部16又は内部領域接続部を通して流動層の内部と空間的に接続される、内部圧力制御部30によって、外部領域圧力 (P_o) と内部領域圧力 (P_i) が0パール ($P_i - P_o$) 1パールの要件を満足することを可能にする。

【0113】

その一方、もし、内部領域4のいろいろな部分のうちで、内部領域の上部4cと空間的に接続される場所で P_i が測定されるのであれば、 $P_i - P_o$ 及び0パール ($P_o - P_i$) 1パールの要件を満足するように圧力差制御部を適用及び維持することが好ましい。その結果、圧力差制御部は、シリコン粒子流動層と直接的には接触しない、ガス排出部17、シリコン種晶注入部18又は内部領域接続部24、25を通して内部領域4と空間的に接続される、内部圧力制御部30によって、0パール ($P_o - P_i$) 1パールの要件を満足することを可能にする。

【0114】

本発明の実施態様において、圧力差制御部が内部圧力制御部30若しくは外部圧力制御部31の一つの中のみ備えられるか、又は二つの制御部30、31の両方の中に独立して若しくは二つの制御部30、31に共通に備えられる場合は、圧力差制御部は、 $|P_o - P_i|$ 値を1パール以内に維持する。

【0115】

圧力差制御部を使用することによって、 P_o と P_i の差を1パール以内に維持する場合、反応管2の内部と外部との圧力差が小さいので、 P_i 又は P_o 値が非常に高いか又は低くても、反応管2に影響を及ぼさない。

【0116】

本発明の実施態様において、圧力を絶対圧力で表現するとすれば、反応圧力を1パール未満の真空状態の代わりに少なくとも1パール以上高く維持することが、生産性の点で好ましい。

【0117】

流動ガス10及び反応ガス11の供給速度は、単位時間当りのモル数または質量基準で、圧力にほぼ比例して増加する。それ故、反応圧力すなわち P_o 又は P_i の増加に伴って、反応ガスを注入温度から反応必要温度まで加熱するための、流動層4a内での熱負荷もまた増加する。

【0118】

反応ガス11の場合、初期分解温度である約350~400以上に該ガスを予熱して反応器に供給することは不可能である。一方、流動層反応器の外部での予熱の間に不純物汚染の危険性が高く、さらに、流動ガス注入部14を、ガスを反応温度以上に予熱できるように保温することもほとんどできないので、流動ガス10も必然的に、反応温度より低

10

20

30

40

50

い温度までしか予熱できない。それ故、加熱の困難さは圧力と共に増加する。反応圧力が約 15 パールを超える場合は、反応器シェルの内部空間に多数の加熱部 8 a , 8 b が付加的に設置されたとしても、流動層 4 a を必要とされる温度まで加熱することは困難である。このような現実的な制約を考慮し、外部領域圧力 (P o) 又は内部領域圧力 (P i) は、絶対圧基準で、約 1 ~ 15 パール以内にすることが好ましい。

【 0 1 1 9 】

内部圧力制御部 3 0 及び / 又は外部圧力制御部 3 1 は、反応器内の圧力に従って反応管 2 の内部と外部の圧力差を低減できる圧力差制御部を有し得る。これは、様々な方法で実行されるが、以下にいくつかの例を示す。

【 0 1 2 0 】

圧力差制御部を使用することによって、反応管 2 の安定性を悪化させること無く、反応圧力を高い水準に設定し得るので、流動層反応器の生産性及び安定性の両方を向上させることができる。

【 0 1 2 1 】

例えば、内部領域 4 への最終的な接続での内部圧力制御部 3 0 の設置位置に関係なく、内部領域圧力 (P i) 及び外部領域圧力 (P o) が $| P o^* - P i^* | < 1$ パールを満足するあらかじめ定められた圧力、すなわち、 P i * 及び P o * に各々制御され得るように、内部圧力制御部 3 0 及び外部圧力制御部 3 1 の両者は、各々個別の圧力差制御部を有し得る。

【 0 1 2 2 】

本目的のため、内部圧力制御部 3 0 は、 P i をあらかじめ定められた値 P i * に維持する圧力差制御部を有し得る。同時に、外部圧力制御部 3 1 もまた、高さに関係なく $| P o^* - P i^* | < 1$ パールの要件を満足するように P o をあらかじめ定められた値 P o * に維持する圧力差制御部を有し得る。同様に、外部圧力制御部 3 1 は、 P o をあらかじめ定められた値 P o * に維持する圧力差制御部を有し得る。同時に、内部圧力制御部 3 0 もまた、高さに関係なく $| P o^* - P i^* | < 1$ パールの要件を満足するように P i をあらかじめ定められた値 P i * に維持する圧力差制御部を有し得る。

【 0 1 2 3 】

他の実施態様として、内部領域 4 への最終的な接続での内部圧力制御部 3 0 の設置位置に関係なく、内部圧力制御部 3 0 は P i をあらかじめ定められた値 P i * に維持する圧力差制御部を有し得る。一方、外部圧力制御部 3 1 は、高さに関係なく $| P o - P i | < 1$ パールの要件を満足するように、リアルタイムの内部圧力の変化に従って外部圧力 P o を制御する圧力差制御部を有し得る。

【 0 1 2 4 】

一方、 P i と P o の圧力差を 1 パール以内に維持するためにあらかじめ定められる制御変数 P i * 及び P o * の値を設定するとき、不純物成分が反応管 2 の封止部 4 1 a , 4 1 b を通して移動し得るか否かを考慮する必要がある。

【 0 1 2 5 】

本発明の実施態様に従って運転するために流動層反応器を組み立てる上において、反応管 2 の封止部 4 1 a , 4 1 b で、十分な気密封止度が得られないかもしれないという実用的な限界がある。さらに、シリコン粒子 3 の流動により反応管 2 に加えられる剪断力によって封止部 4 1 a , 4 1 b の密封度が減少する可能性がある。本発明の実施態様において、封止部 4 1 a , 4 1 b を通して内部領域 4 と外部領域 5 との間で、不純物成分が移動する可能性があるという問題は、圧力差制御部によって、制御変数値すなわち P i * 及び P o * 値を事前に適切に設定することにより解決し得る。

【 0 1 2 6 】

本発明の実施態様によると、内部領域及び外部領域各々で圧力を制御する圧力差制御部で使用される圧力制御変数は、排ガス 1 3 又は外部領域 5 に存在するガスの成分分析に基づいて事前に規定され得る。例えば、封止部 4 1 a , 4 1 b を通しての内部領域 4 と外部領域 5 との間における不純物移動のパターンは、ガス排出部 1 7 若しくは排ガス処理部 3

10

20

30

40

50

4を通して採取した排ガス13の成分分析、又は外部領域接続部28若しくは不活性ガス接続部26bを通して採取した外部領域中のガスの成分分析に基づいて推定し得る。もし、排ガスが内部領域に供給されない不活性ガス12の成分を含有することが確認されれば、 P_{i^*} 値を P_{o^*} 値より高く、すなわち、 $P_{i^*} > P_{o^*}$ に事前に設定することによって、外部領域5から内部領域4への不純物成分の流入を減少又は防止することができる。対照的に、もし、外部領域5の外に排出されるガスが、不活性ガス12の成分に加えて内部領域4の排ガス13の成分を含有することが確認されれば、 P_{o^*} 値を P_{i^*} 値より高く、すなわち、 $P_{o^*} > P_{i^*}$ に事前に設定することによって、内部領域4から外部領域5への不純物成分の流入を減少又は防止することができる。

【0127】

前述したように、反応管2の封止部41a, 41bが、流動層反応器の組み立て又は運転中に満足のいくように設置又は維持されないとしても、圧力制御部に対する制御変数の適切な選択によって、前記二つの領域4及び5間で封止部を通しての不純物成分の望ましくない移動は最小化又は防止し得る。ここで、圧力差制御部内で、 P_{i^*} 及び P_{o^*} 値が事前にどのように設定され得るとしても、本発明の実施態様によれば、 $|P_{o^*} - P_{i^*}| < 1$ パールの要件は満足されなければならない。

【0128】

本発明の目的を達成するための別の例として、内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31を相互に接続することによって、圧力差すなわち $P = |P_{o^*} - P_{i^*}|$ を測定し得る。それにより、 P_{i^*} の測定のために選択される内部領域4の位置に関係なく、前記内部圧力制御部30及び/または外部圧力制御部31を手動、半自動又は自動で制御することによって、圧力差制御部は、 P 値を0~1パールの範囲内に維持し得る。

【0129】

本発明の目的を達成するためのさらに別の例として、圧力差制御部は、内部圧力制御部30に含まれる接続管と外部圧力制御部31に含まれる接続管とを、空間的に相互に接続する均等配管 (equalizing line) を有し得る。内部圧力制御部30に含まれ、均等配管23を構成する接続管は、内部領域4と空間的に接続するために選択された位置、すなわち、そのすべてが空間的に直接又は間接的に内部領域に露出される内部領域接続部24, 25、流動ガス注入部14, 14'、反応ガス注入部15、粒子排出部16、ガス排出部17、又は種晶注入部18を含むがこれに制限されない位置、に設置され得る。一方、外部圧力制御部31に含まれ、均等配管23を構成する接続管は、外部領域5と空間的に接続するために選択された位置、すなわち、そのすべてが反応器シェルと結合し、空間的に直接又は間接的に外部領域に露出される外部領域接続部28又は不活性ガス接続部26a, 26bを含むがこれに制限されない位置、に設置され得る。

【0130】

内部圧力制御部30と外部圧力制御部31とを空間的に相互に接続する均等配管23は、相互接続される二つの領域4、5の圧力差がほぼ0となるように常に維持するので、圧力差制御部の最も簡単な形態と称される。

【0131】

このような利点にも関わらず、均等配管23のみで圧力差制御部を構成すると、二つの領域4、5間でガス及び不純物成分の望ましくない交換が起き得る。この場合、外部領域5に設置された断熱材又は加熱部から発生又は排出される不純物が内部領域4を、特に、多結晶シリコン粒子を汚染するおそれがある。同様に、内部領域4から排出されるシリコン微粉末又は未反応ガス若しくは反応副生物の成分が外部領域5を汚染するおそれがある。

【0132】

それ故、均等配管23が圧力差制御部として使用される場合は、二つの領域4、5間で起こり得るガスと不純物成分の交換を低減又は防止することができる圧力均等化部を、均等配管23にさらに付け加え得る。圧力均等化部は、各々、チェックバルブ、圧力均等化バルブ、3方(3-way)バルブ、粒子分離用フィルター、減衰容器(damping

10

20

30

40

50

container)、充填層、ピストン、補助制御流体 (assistant control fluid)、及び分離膜を使用する圧力補正装置の中から選択される少なくとも一つを有し得る。圧力均等化部は、圧力均等化効果を悪化させることなく、起こり得るガスと不純物成分の交換を防止することができる。

【0133】

さらに、圧力差制御部は、圧力若しくは流量制御のための手動バルブを、又はさらに、圧力若しくは圧力差の規定値に従って(半)自動制御機能を実行する(半)自動バルブも有し得る。これらのバルブは圧力又は圧力差を示す圧力計又は圧力表示器と結合して設置され得る。

【0134】

圧力計又は圧力表示器は、アナログ、デジタル又はハイブリッド装置のいずれかの形で商業的に入手でき、もし、信号変換器又は信号処理装置等のようなデータ処理部と結合されれば、及び/又は算術演算を実行するための回路を含むローカル制御器、分散制御器若しくは中央制御器と結合されれば、データ収集、保存及び制御の集積システムの中に含まれ得る。

【0135】

粒状多結晶シリコン製造用高圧流動層反応装置内における、反応管2の内部と外部との圧力差を減少させるための圧力差制御部の適用に関し、その実施態様を図に従って以下に説明する。

【実施例】

【0136】

以下、本発明を下記の実施例によってさらに詳しく説明する。本実施例は本発明を例示するのみであり、請求項に記載された本発明の範囲はこれらに限定されない。

【0137】

実施例1

内部領域圧力 (P_i) 及び外部領域圧力 (P_o) を、各々あらかじめ定められた P_i^* 及び P_o^* 値で独立して制御し、それによって内部領域圧力値と外部領域圧力値との差を0~1パールの範囲内に維持する一つの実施例を以下に示す。

【0138】

図1及び図2に図示されるように、シリコン微粒子を除去する排ガス処理部34を通して、第1圧力制御バルブ30bとガス排出部17とを相互に接続することにより、内部圧力制御部30が構成され得る。第1圧力制御バルブ30bとガス排出部17は接続管により相互に接続される。圧力差制御部の要素として機能する第1圧力制御バルブ30bを使用することによって、内部領域4の上部圧力は、あらかじめ定められた値 P_i^* に制御され得る。

【0139】

一方、図1に図示されるように、外部圧力制御部31は、不活性ガス接続部26b、第4圧力計31a'及び第4圧力制御バルブ31b'を相互接続させることによって構成され得る。第4圧力計31a'と第4圧力制御バルブ31b'は、図1では分かれて設置されているが、回路及び圧力の測定と制御を同時に行うことができる単一機器として構成されることによって、互いに一体化され得る。

【0140】

内部圧力制御部30が、流動層の内部または下部より圧力が低い内部領域の上部空間4cと接続されるときは、 $P_o^* > P_i^*$ の条件を満足し得るように P_i^* 及び P_o^* を事前に設定することが好ましい。

【0141】

本実施例では、0パール ($P_o^* - P_i^*$) ~ 1パールの条件を満足し得るようにするため、圧力差制御部の要素として機能する第4圧力計31a'及び第4圧力制御バルブ31b'を使用して、外部領域での圧力をあらかじめ定められた値 P_o^* に制御し得る。

【0142】

10

20

30

40

50

しかしながら、図 2 に示すように設置され得るガス分析部 3 5 により、不活性ガスの成分が排ガス 1 3 中に検出されるときは、 $P_i^* < P_o^*$ の条件を満足し得るように P_o^* を低い値に事前に設定し得る。

【 0 1 4 3 】

一方、内部圧力制御部 3 0 及び外部圧力制御部 3 1 は、各々、さらに独自の圧力差制御部を有し得る。このようにして、外部領域 5 と内部領域 4 のいずれか任意の位置で各々接続して測定される圧力値 P_o 及び P_i が、0 パール $|P_o - P_i| < 1$ パールの条件を満足するようにすることができる。

【 0 1 4 4 】

実施例 2

内部領域圧力 (P_i) 及び外部領域圧力 (P_o) を、各々あらかじめ定められた P_i^* 及び P_o^* 値で独立して制御し、それによって内部領域圧力値と外部領域圧力値との差を 0 ~ 1 パールの範囲内に維持する別の実施例を以下に示す。

【 0 1 4 5 】

図 1 及び図 2 に図示されるように、シリコン微粒子を除去する排ガス処理部 3 4 を通して、第 1 圧力制御バルブ 3 0 b とガス排出部 1 7 とを相互に接続することにより、内部圧力制御部 3 0 が構成され得る。第 1 圧力制御バルブ 3 0 b とガス排出部 1 7 は接続管により相互に接続される。圧力差制御部の要素として機能する第 1 圧力制御バルブ 3 0 b を使用することによって、内部領域 4 の上部圧力は、あらかじめ定められた値 P_i^* に制御され得る。

【 0 1 4 6 】

一方、図 1 に図示されるように、外部圧力制御部 3 1 は、不活性ガス接続部 2 6 b、開閉バルブ 3 1 c、第 3 圧力計 3 1 a 及び第 3 圧力制御バルブ 3 1 b を相互接続させることによって構成され得る。第 3 圧力計 3 1 a と第 3 圧力制御バルブ 3 1 b は、図 1 では分かれて設置されているが、回路によって互いに一体化されても良く、したがって、圧力の測定と制御を同時に行うことができる単一機器として構成され得る。

【 0 1 4 7 】

実施例 1 とは異なり、不活性ガス接続部 2 6 a に第 4 圧力計 3 1 a' 及び第 4 圧力制御バルブ 3 1 b' のような圧力差制御部を接続させる代わりに、不活性ガス 1 2 の供給は P_o の制御と連動して第 3 圧力制御バルブ 3 1 b によって制御され得る。

【 0 1 4 8 】

内部圧力制御部 3 0 が、流動層の内部または下部より圧力が低い内部領域の上部空間 4 c と接続されるときは、 $P_o^* < P_i^*$ の条件を満足し得るように P_i^* 及び P_o^* を事前に設定することが好ましい。

【 0 1 4 9 】

本実施例では、0 パール $(P_o^* - P_i^*) < 1$ パールの条件を満足し得るようにするため、圧力差制御部の要素として機能する第 3 圧力計 3 1 a 及び第 3 圧力制御バルブ 3 1 b によって、外部領域での圧力をあらかじめ定められた値 P_o^* に制御し得る。

【 0 1 5 0 】

しかしながら、図 2 に示すように設置され得るガス分析部 3 5 により、不活性ガスの成分が排ガス 1 3 中に検出されるときは、 $P_i^* < P_o^*$ の条件を満足し得るように P_o^* を低い値に事前に設定し得る。

【 0 1 5 1 】

一方、内部圧力制御部 3 0 及び外部圧力制御部 3 1 は、各々、さらに独自の圧力差制御部を有し得る。このようにして、外部領域 5、及び内部領域 4 のいずれか任意の位置で各々接続して測定される圧力値 P_o 及び P_i が、0 パール $|P_o - P_i| < 1$ パールの条件を満足するようにすることができる。

【 0 1 5 2 】

実施例 3

内部領域圧力 (P_i) を外部領域圧力 (P_o) の変化に従って制御し、それによって内

10

20

30

40

50

部領域圧力値と外部領域圧力値との差を0～1バールの範囲内に維持する一つの実施例を以下に示す。

【0153】

図1及び図2に図示されるように、ガス排出部17、シリコン微粒子を除去する排ガス処理部34及び第1圧力制御バルブ30bは接続管によって互いに接続されている。その結果、内部圧力制御部30は、接続管を開閉バルブ27e及び差圧計32に相互接続させることによって構成され得る。

【0154】

一方、図1に図示されるように、外部圧力制御部31は、不活性ガス接続部26b及び差圧計32を接続管によって相互接続させることによって構成され得る。ここで、不活性ガス12は不活性ガス接続部26aを通して外部領域へ供給され得る。

10

【0155】

本実施例において、差圧計32は内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31の両者に共通の構成要素である。さらに、圧力制御バルブ31b, 31b'は省略されてもよい。

【0156】

内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31が前記のように構成されるとき、いずれもが圧力差制御部の構成要素として機能する差圧計32と第1圧力制御バルブ30bとを使用することによって、外部領域圧力 P_o と内部領域上部の内部領域圧力 P_i との差を、外部領域圧力 P_o の変化に関係なく、1パール以下に維持することが出来る。

【0157】

さらに、内部圧力制御部30は、流動層の内部または下部より圧力が低い内部領域の上部空間4cと接続され得る。そして、 $P_o > P_i$ の条件を満足し得るように第1圧力制御バルブ30bを制御するのが好ましい。

20

【0158】

しかしながら、図2に示すように設置され得るガス分析部35により、不活性ガスの成分が排ガス13中に検出され得るときは、 $P_i > P_o$ の条件を満足し得るように第1圧力制御バルブ30bを制御し得る。

【0159】

流動層反応器の前述したような構成と運転に従って、内部領域4のいずれの位置においても0パール $|P_o - P_i| < 1$ バールの条件を満足し得る。

30

【0160】

一方、本実施例の目的は、差圧計32及び第1圧力制御バルブ30bの集積回路の自動制御、又は差圧計32で測定される P 値に従った第1圧力制御バルブ30bの手動運転のいずれかによって達成し得る。

【0161】

差圧計32の代わりに、第1圧力計30a及び第3圧力計31aのみが、各々、内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31として設置され得る。もう一つの方法として、差圧計32に加えて、内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31内に第1圧力計30a及び第3圧力計31aを各々装備することによって、圧力差制御部をさらに修正又は改良し得る。

40

【0162】

実施例4

内部領域圧力(P_i)を外部領域圧力(P_o)の変化に従って制御し、それによって内部領域圧力値と外部領域圧力値との差を0～1バールの範囲内に維持する別の実施例を以下に示す。

【0163】

図1及び図2に図示されるように、シリコン微粒子を除去する排ガス処理部34を通して、第1圧力制御バルブ30bとガス排出部17とを相互に接続することにより、内部圧力制御部30が構成され得る。第1圧力制御バルブ30bとガス排出部17は接続管により相互に接続される。

50

【0164】

一方、図1に図示されるように、外部圧力制御部31は、不活性ガス12を供給する不活性ガス接続部26_a及び第4圧力計31_{a'}を接続管によって相互接続させることによって構成され得る。ここで、不活性ガス12は不活性ガス接続部26_bを通して排出され得る。さらに、図1の圧力制御バルブ31_b、31_{b'}は省略されてもよい。

【0165】

内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31が前記のように構成されるとき、いずれもが圧力差制御部の構成要素として機能する第4圧力計31_{a'}と第1圧力制御バルブ30_bとを使用することによって、外部領域圧力 P_o と内部領域の上部4_cの内部領域圧力 P_i との差を、外部領域圧力 P_o の変化に関係なく、1パール以下に維持することが出来る。

10

【0166】

さらに、内部圧力制御部30は、流動層の内部または下部より圧力が低い内部領域の上部4_cと接続され得るので、 $P_o = P_i$ の条件を満足し得るように第1圧力制御バルブ30_bを制御するのが好ましい。

【0167】

しかしながら、図2に示すように設置され得るガス分析部35により、不活性ガスの成分が排ガス13中に検出されるときは、 $P_i = P_o$ の条件を満足し得るように第1圧力制御バルブ30_bは制御され得る。

【0168】

流動層反応器の前述したような構成と運転に従えば、内部領域4のいずれの位置においても0パール $|P_o - P_i| < 1$ パールの条件が満足され得る。

20

【0169】

一方、本実施例の目的は、第4圧力計31_{a'}及び第1圧力制御バルブ30_bの集積回路の自動制御、又は第4圧力計31_{a'}で測定される圧力値に従った第1圧力制御バルブ30_bの手動運転のいずれかによって達成し得る。

【0170】

第4圧力計31_{a'}を不活性ガス接続部26に接続する代わりに、図1に示すように第5圧力計31_pを外部領域接続部28に接続することにより、又は図2に示すように外部領域接続部28_aに接続された第5圧力計31_p若しくは図2に示すように不活性ガス接続部26_bに接続された第3圧力計31_aによって、外部圧力制御部31はまた構成され得る。その結果、外部圧力制御部31で用いられる各圧力計は圧力差制御部のその他の要素としても機能し得る。従って、種々の外部圧力制御部31に含まれる圧力差制御部の他の要素に従い、内部圧力制御部30に含まれる圧力差制御部の一つの要素として機能する、第1圧力制御バルブ30_bを調整することによって、本実施例の目的は達成し得る。

30

【0171】

実施例5

外部領域圧力(P_o)を内部領域圧力(P_i)の変化に従って制御し、それによって内部領域圧力値と外部領域圧力値との差を0~1パールの範囲内に維持する一つの実施例を以下に示す。

40

【0172】

図1及び図2に図示されるように、開閉バルブ27_d及び差圧計32を、ガス排出部17の代りに外部領域接続部25と相互に接続することにより、内部圧力制御部30が構成され得る。開閉バルブ27_d、差圧計32及び外部領域接続部25は接続管により相互に接続される。

【0173】

一方、図1に図示されるように、外部圧力制御部31は、第3圧力制御バルブ31_b及び差圧計32を不活性ガス接続部26_bと相互接続させることによって構成され得る。第3圧力制御バルブ31_b、差圧計32及び不活性ガス接続部26_bは接続管により相互に接続される。この状況は、開閉バルブ27_c、27_eが閉まっている構造の場合に相当す

50

る。本実施例において、差圧計 3 2 は内部圧力制御部 3 0 及び外部圧力制御部 3 1 の両者に共通の構成要素である。

【 0 1 7 4 】

内部圧力制御部 3 0 及び外部圧力制御部 3 1 が前記のように構成されるとき、いずれもが圧力差制御部の構成要素として機能する差圧計 3 2 と第 3 圧力制御バルブ 3 1 b とを使用することによって、外部領域圧力 P_o と内部領域の上部 4 c の内部領域圧力 P_i との差を、内部領域圧力 P_i の変化に関係なく、1 パール以下に維持することが出来る。

【 0 1 7 5 】

さらに、内部圧力制御部 3 0 は、流動層の内部または下部より圧力が低い内部領域の上部 4 c と接続され得るので、 $P_o > P_i$ の条件を満足し得るように第 3 圧力制御バルブ 3 1 b は制御され得る。

10

【 0 1 7 6 】

しかしながら、図 2 に示すように設置され得るガス分析部 3 5 により、不活性ガスの成分が排ガス 1 3 中に検出されるときは、 $P_i < P_o$ の条件を満足し得るように第 1 圧力制御バルブ 3 0 b は制御され得る。

【 0 1 7 7 】

流動層反応器の前述したような構成と運転に従えば、内部領域 4 のいずれの位置においても 0 パール $| P_o - P_i | < 1$ パールの条件が満足され得る。

【 0 1 7 8 】

一方、本実施例の目的は、差圧計 3 2 及び第 3 圧力制御バルブ 3 1 b の集積回路の自動制御、又は差圧計 3 2 で測定される P 値に従った第 3 圧力制御バルブ 3 1 b の手動運転のいずれかによって達成し得る。

20

【 0 1 7 9 】

差圧計 3 2 の代りに、第 1 圧力計 3 0 a 及び第 3 圧力計 3 1 a のみが、各々、内部圧力制御部 3 0 及び外部圧力制御部 3 1 として設置され得る。もう一つの方法として、差圧計 3 2 に加えて、内部圧力制御部 3 0 及び外部圧力制御部 3 1 内に第 1 圧力計 3 0 a 及び第 3 圧力計 3 1 a を各々装備することによって、圧力差制御部をさらに修正又は改良し得る。

【 0 1 8 0 】

本実施例の外部圧力制御部は別の形態で構成され得る。例えば、図 1 の圧力制御バルブ 3 1 b 及び差圧計 3 2 を不活性ガス接続部 2 6 b に相互接続する代わりに、外部圧力制御部はまた、第 4 圧力制御バルブ 3 1 b' 及び差圧計 3 2 を、不活性ガスを注入する不活性ガス接続部 2 6 a と接続管によって相互接続させることによって、構成され得る。外部圧力制御部のそのような変更と共に、圧力差制御部の相当する要素がさらに置き換えられるならば、本実施例の目的は、それによってまた達成され得る。

30

【 0 1 8 1 】

実施例 6

外部領域圧力 (P_o) を内部領域圧力 (P_i) の変化に従って制御し、それによって内部領域圧力値と外部領域圧力値との差を 0 ~ 1 パールの範囲内に維持する別の実施例を以下に示す。

40

【 0 1 8 2 】

図 2 に図示されるように、第 2 圧力計 3 0 a' 及び差圧計 3 2 を、流動ガス注入部 1 4 と相互に接続することにより、内部圧力制御部 3 0 が構成され得る。第 2 圧力計 3 0 a'、差圧計 3 2 及び流動ガス注入部 1 4 は、接続管及び / 又は電氣的集積化 (electrical integration) により相互に接続される。

【 0 1 8 3 】

一方、図 2 に図示されるように、外部圧力制御部 3 1 は、いずれも不活性ガス接続部 2 6 b と接続された第 3 圧力計 3 1 a 及び差圧計 3 2 を、不活性ガス接続部 2 6 a と接続された第 2 圧力制御バルブ 3 0 b' と相互接続させることによって構成され得る。ここで、相互接続は接続管及び / 又は電氣的集積化によって達成され得る。

50

【0184】

本実施例において、差圧計32は内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31の両者に共通の構成要素である。差圧計32は、各々第2圧力計30a'及び第3圧力計31aで測定される P_i 及び P_o の差を物理的及び/又は電気的信号で示す。

【0185】

流動層内のシリコン粒子の流動が第2圧力計30a'で測定される P_i 値内で揺らぎを生じさせるので、揺らぎ低減部(fluctuation reducing part)33は、さらに差圧計に適用され得る。揺らぎ低減部33は、物理的装置、又は揺らぎ信号を既定の短時間(例えば1秒間)で P_i の平均値に変換するソフトウェアベース(software-based)の装置のような圧力変動減衰(又は緩衝)部を有し得る。

10

【0186】

その結果、いずれもが圧力差制御部の構成要素として機能する差圧計32と第2圧力制御バルブ30b'とを使用することによって、内部領域と接続している流動ガス注入部14を通して測定される内部領域圧力 P_i の変化に関係なく、外部領域圧力 P_o と内部領域圧力 P_i との差が1パール以下に維持される。

【0187】

さらに、内部圧力制御部30は、内部領域の上部空間4cより圧力が高い流動層の下部と接続され得るので、 $P_o > P_i$ の条件を満足し得るように第2圧力制御バルブ30b'は制御され得る。

【0188】

しかしながら、図2に示すように設置され得るガス分析部35により、排ガスの成分が不活性ガス12'中に検出されるときは、 $P_o > P_i$ の条件を満足し得るように第2圧力制御バルブ30b'は制御され得る。

20

【0189】

流動層反応器の前述したような構成と運転に従えば、内部領域4のいずれの位置においても0パール $|P_o - P_i| < 1$ パールの条件が満足され得る。

【0190】

一方、本実施例の目的は、差圧計32及び第2圧力制御バルブ30b'の集積回路の自動制御、又は差圧計32で測定される P 値に従った第2圧力制御バルブ30b'の手動運転のいずれかによって達成し得る。

30

【0191】

さらに、不活性ガス接続部26aと接続する第3圧力計31aの代わりに、本実施例の目的を達成するため、他の外部圧力計が差圧計32に接続され得る。例えば、外部領域接続部28aと接続する第5圧力計31p又は不活性ガス接続部26aと接続する第6圧力計31qから、該外部圧力計はまた選択され得る。

【0192】

実施例7

内部領域と外部領域とを空間的に相互接続する均等配管を使用することによって、内部領域圧力 P_i の値と外部領域圧力 P_o の値との差を0~1パールの範囲内に維持する一つの実施例を以下に示す。

40

【0193】

図1に図示されるように、均等配管23は、内部領域接続部25と不活性ガス接続部26aとを空間的に相互接続する接続管から構成され得る。

【0194】

この場合、内部圧力制御部30は基本的に内部領域接続部25及び接続管から構成され得る。さらに、図1に図示されるように、開閉バルブ27d及び第1圧力計30aを有し得る。一方、外部圧力制御部31は基本的に、不活性ガス接続部26a又は外部領域接続部28、及び接続管から選択される接続部から構成され得る。さらに、図1に図示されるように、開閉バルブ31c及び第3圧力計31aを有し得る。

【0195】

50

本実施例では、均等配管 23 は、各々内部圧力制御部 30 及び外部圧力制御部 31 を構成する二つの接続管から構成される。それ故、均等配管 23 はそれだけで圧力差制御部として機能する。内部領域の上部 4c と外部領域 5 とを空間的に相互接続させるので、均等配管 23 は必然的に、これら二つの領域間の明白な圧力差を防止する。

【0196】

流動層で P_i が最も高い流動層の下部 4a で測定される内部領域圧力 P_i と、内部領域の上部 4c で測定される内部領域圧力 P_i との圧力差は通常 1 パール以下である。従って、均等配管 23 が圧力差制御部として使用されるならば、 P_i と P_o との圧力差、すなわち反応管 2 の内部と外部の圧力差は、 P_i の測定位置に関係なく 1 パール以下に維持され得る。

10

【0197】

本実施例の目的は、内部圧力制御部 30 を構成するために、内部領域接続部 25 の代りにガス排出部 17 と接続する空間を選択することによっても達成され得る。

【0198】

一方、内部領域と外部領域との空間的分割を可能にする均等配管 23 に、圧力均等化バルブ 27c がさらに装備されるときは、本実施例での圧力差制御部である均等配管 23 による P_i 及び P_o の圧力均等化効果がまた得られ得る。

【0199】

実施例 8

内部領域と外部領域とを空間的に相互接続する均等配管を使用することによって、内部領域圧力値と外部領域圧力値との差を 0 ~ 1 パールの範囲内に維持する別の実施例を以下に示す。

20

【0200】

図 2 に図示されるように、均等配管 23 は、内部領域接続部 25 と外部領域接続部 28b とを空間的に相互接続する接続管から構成され得る。この場合、内部圧力制御部 30 は基本的に内部領域接続部 25 及び接続管から構成され得る。一方、外部圧力制御部 31 は基本的に外部領域接続部 28b 及び接続管から構成され得る。

【0201】

本実施例では、均等配管 23 は、各々内部圧力制御部 30 及び外部圧力制御部 31 を構成する二つの接続管から構成される。それ故、均等配管 23 はそれだけで圧力差制御部として機能する。内部領域の上部 4c と外部領域 5 とを空間的に相互接続させるので、均等配管 23 は必然的に、これら二つの領域間の明白な圧力差を防止する。

30

【0202】

流動層で P_i が最も高い流動層の下部 4a で測定される内部領域圧力 P_i と、内部領域の上部 4c で測定される内部領域圧力 P_i との圧力差は通常 1 パール以下である。従って、均等配管 23 が圧力差制御部として使用されるならば、 P_i と P_o との圧力差、すなわち反応管 2 の内部と外部の圧力差は、 P_i の測定位置に関係なく 1 パール以下に維持され得る。

【0203】

一方、均等配管 23 を通した不純物粒子及び成分の移動を防止するため、図 2 に図示されるように、フィルター 36 及び / 又は開閉バルブ 27d がさらに均等配管 23 に装備され得る。

40

【0204】

実施例 9

内部領域と外部領域とを空間的に相互接続する均等配管を使用することによって、内部領域圧力値と外部領域圧力値との差を 0 ~ 1 パールの範囲内に維持するさらに別の実施例を以下に示す。

【0205】

図 2 に図示されるように、均等配管 23 は、ガス排出部 17 と不活性ガス接続部 26b とを空間的に相互接続する接続管から構成され得る。

50

【0206】

この場合、内部圧力制御部30は基本的にガス排出部17、排ガス処理部34及び接続管から構成され得る。さらに、図2に図示されるように、第1圧力計30a、開閉バルブ31d、フィルター36等を有し得る。一方、外部圧力制御部31は基本的に、不活性ガス接続部26a又は外部領域接続部28、及び接続管から選択される接続部から構成され得る。さらに、図2に図示されるように、開閉バルブ31b, 31e, 31f, 31g、ガス分析部35及び第3圧力計31a等を有し得る。

【0207】

本実施例では、均等配管23は、各々内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31を構成する二つの接続管から構成される。それ故、均等配管23はそれだけで圧力差制御部として機能する。内部領域の上部4cと外部領域5とを空間的に相互接続させるので、均等配管23は必然的に、これら二つの領域間の明白な圧力差を防止する。

10

【0208】

流動層で P_i が最も高い流動層の下部4aで測定される内部領域圧力 P_i と、内部領域の上部4cで測定される内部領域圧力 P_i との圧力差は通常1パール以下である。従って、均等配管23が圧力差制御部として使用されるならば、 P_i と P_o との圧力差、すなわち反応管2の内部と外部の圧力差は、 P_i の測定位置に関係なく1パール以下に維持され得る。

【0209】

反応ガス注入部15が外部領域5と相互接続されるとき、本実施例の目的は、内部圧力制御部30を構成するために、ガス排出部17の代わりに反応ガス注入部15と接続する空間を選択することによっても達成され得る。

20

【0210】

一方、内部領域と外部領域との空間的分割を可能にする図2の圧力均等化バルブ27cが、均等配管23にさらに装備されるときは、本実施例での圧力差制御部である均等配管23による P_i 及び P_o の圧力均等化効果がまた得られ得る。

【0211】

実施例10

外部領域圧力(P_o)を内部領域圧力(P_i)の変化に従って制御し、それによって内部領域圧力値と外部領域圧力値との差を0~1パールの範囲内に維持するさらに別の実施例を以下に示す。

30

【0212】

本実施例において、内部領域圧力の平均値 $P_i(avg)$ は、流動ガス注入部14及びガス排出部17に独立して空間的に接続する二つ又はそれ以上の空間で測定される二つ又はそれ以上の圧力値から推定され得る。その結果、 $P_i(avg)$ の推定値によって P_o が制御され得る。このようにして、 P_i 値と P_o 値との差を1パール以内、好ましくは0.5パール以内に維持する。

【0213】

本実施例において、第2圧力計30a'及び第1圧力計30aは、各々流動ガス注入部14及びガス排出部17と接続して設置される。内部圧力制御部30は、図2の差圧計32、及び二つの圧力計30a', 30aの実時間測定に基づいた $P_i(avg)$ 推定値を発生する、演算処理装置の付いた制御器の集積回路として構成され得る。一方、図2に図示されるように、外部圧力制御部31は、各々不活性ガス接続部26a及び不活性ガス接続部26bに接続される、差圧計32と第2圧力制御バルブ30b'及び第3圧力計31aの集積回路として構成され得る。ここで、差圧計32は、 $P_i(avg)$ と P_o の差を示し、その差に相当する電氣的シグナルを発生する。このようにして、第2圧力制御バルブ30b'を作動させる。それ故、内部圧力制御部30及び外部圧力制御部31の両者に共通の構成要素であり、差圧計32のソフトウェアベースの機能は $P_i(avg)$ 推定のための制御器と連結され得る。

40

【0214】

50

第2圧力計30a'で測定される P_i 値は流動層の流動状態によって変動するので、 $P_i(a_{avg})$ 推定のための演算処理装置を有する制御器は、変動する P_i の実時間値に基づいて圧力の時間平均値 $P_i^*(a_{avg})$ を、例えば10秒又は1分間隔で発生するソフトウェアベースの減衰部をさらに有し得る。この減衰部は、変動する P_i 値に代わって、時間平均値に基づいた第2圧力制御バルブ30b'の円滑な運転を可能にし得る。

【0215】

演算処理装置を有する制御器及び第2圧力制御バルブ30b'を圧力差制御部として使用すれば、内部領域と接続する異なった位置で測定される、 P_i の平均値 $P_i(a_{avg})$ 又は P_i の時間平均値 $P_i^*(a_{avg})$ の変化に従って、外部領域圧力(P_o)を制御することができる。その結果、 P_o と $P_i(a_{avg})$ との差、又は P_o と $P_i^*(a_{avg})$ との差を0~1バールの範囲内に維持することができる。

10

【0216】

内部圧力の平均値 $P_i(a_{avg})$ 又は時間平均値 $P_i^*(a_{avg})$ に従って外部圧力を制御するための第2圧力制御バルブ30b'の操作は、ガス排出部17又は排ガス処理部34からの排ガスのガス成分分析、及び/又は外部領域接続部28又は不活性ガス接続部26bを通して外部領域から排出されるガスのガス成分分析に従って調整され得る。もし、多量の不活性ガス成分が排ガス中に検出される場合は、 P_o をより下げることが好ましい。このようにして、外部領域5から内部領域4への不純物の移動を減少させる。これに反して、もし、外部領域からのガス中に不活性ガス12に加えて排ガス13の成分が検出される場合は、 P_o を上げることが好ましい。このようにして、内部領域4から外部領域5への不純物の移動を減少させる。それにもかかわらず、本実施例に従えば、 P_o の制御条件に関係なく $|P_o - P_i^*(a_{avg})| < 1$ バールの条件を満足させるようにしなければならない。もし、不純物成分が検出されなければ、 P_o が $P_i^*(a_{avg})$ と実質的に同じであるように、第2圧力制御バルブ30b'を操作することが好ましい。その結果、流動層反応器の運転中に、反応管2の封止部41a, 41bが完璧に維持されなくとも、内部領域4と外部領域5との圧力差を制御することにより、望ましくない不純物の移動を最小化又は防止することができる。

20

【0217】

本実施例の目的は、異なる方法で外部圧力制御部31を構成することによってもまた達成し得る。例えば、不活性ガス接続部26bと接続される第3圧力計31aの代りに、各々外部領域接続部28a又は不活性ガス接続部26aと接続される第5圧力計31p又は第6圧力計31qが、差圧計32と接続される圧力計として選択され得る。さらに、不活性ガス接続部26aと接続される第2圧力制御バルブ30b'の代りに、不活性ガス接続部26bと接続される第3圧力制御バルブ31bが、圧力制御バルブとして選択され得る。

30

【0218】

一方、本実施例の目的は、異なる方法で内部圧力制御部30を構成することによってもまた達成し得る。例えば、流動ガス注入部14と接続される第2圧力計30a'の代りに、シリコン製品粒子排出部16と空間的に接続される圧力計が、ガス排出部17と接続する第1圧力計30aと共に、 $P_i(a_{avg})$ 測定のために選択され得る。

40

【0219】

前記実施例のほかにも、内部圧力制御部30、外部圧力制御部31及び圧力差制御部は、本発明による粒状多結晶シリコンの製造のために、多様な方法を構成し得る。

【産業上の利用可能性】

【0220】

前述した通り、本発明による粒状多結晶シリコン製造用高圧流動層反応器は以下のような優れた点を有する。

【0221】

1. 反応管の両側の圧力差が低く維持されるので、反応管の物理的安定性を悪化させることなく、高圧シリコン析出が可能である。それ故に、圧力差による反応管の損傷を根本

50

的に防止し、反応器の長期安定性を増加させることができる。

【0222】

2. 高圧力下でもシリコン析出反応が行われ得るので、流動層反応器当りの多結晶シリコンの生産収率を著しく増加させることができる。

【0223】

3. 反応管の材質及び厚さは圧力の影響を受けることなく決定され得るので、反応管の製造費用を低くすることができる。

【0224】

4. 内部と外部との圧力差は、反応器の外部領域に大量の不活性ガスを連続的に供給することなく、比較的¹⁰低費用であらかじめ定められた範囲内に維持され得る。

【0225】

5. 反応器の外部領域が不活性ガス雰囲気下に維持され、該不活性ガスが別の出口から排出され得る。それ故に、外部領域に断熱材及び任意に加熱器が設置され、さらに外部領域は円周方向又は垂直方向に付加的な区分化部を有し得るけれども、これらの部品からの不純物が内部領域に移動し、多結晶シリコン製品の品質を低下させる可能性を著しく低減することができる。

【0226】

6. 不活性ガス雰囲気下では、外部領域のそれらの付加的部品の化学的及び物理的性質に関していかなる熱分解も起きる可能性が低いので、反応器の長期安定性が著しく増加され得る。²⁰

【0227】

7. 流動ガス、反応ガス若しくは排ガス又はシリコン微粒子の成分が、内部領域から外部領域に偶発的に移動してくる場合であっても、不活性ガスを外部領域に導入することによって、それらを容易に除去し得る。それ故に、外部領域の汚染による運転の中断を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【0228】

【図1】粒状多結晶シリコン製造用流動層反応装置を示す断面図であり、包括的な方法で本発明のいくつかの実施態様を示している。

【図2】粒状多結晶シリコン製造用流動層反応装置を示す断面図であり、包括的な方法で本発明のその他いくつかの実施態様を示している。³⁰

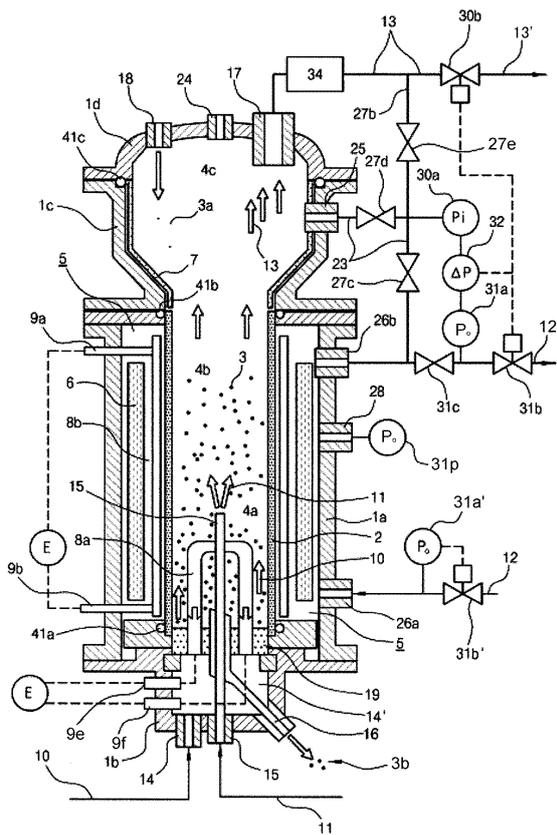
【符号の説明】

【0229】

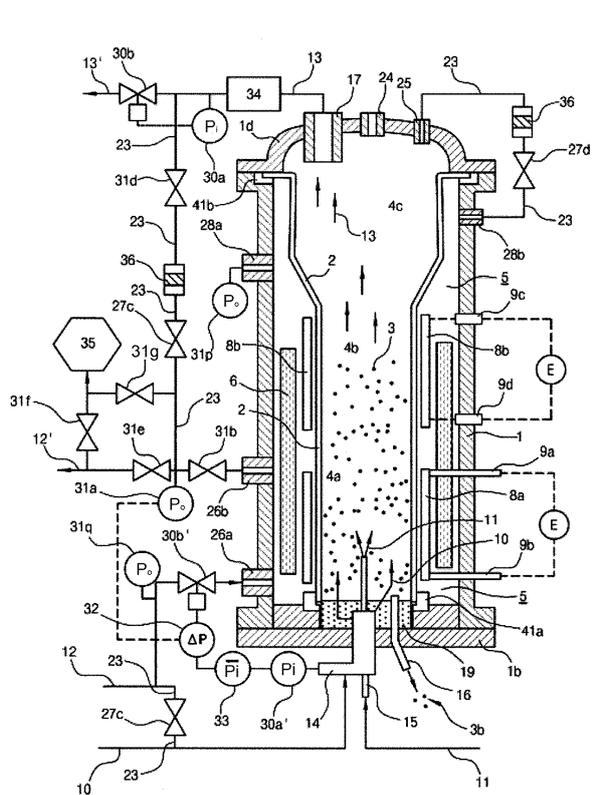
- 1 反応器シェル
- 2 反応管
- 3 シリコン粒子
- 3 a シリコン種晶
- 3 b シリコン製品粒子
- 4 内部領域
- 5 外部領域⁴⁰
- 6 断熱材
- 7 ライナー
- 8 加熱部
- 9 電気エネルギー（電力量）供給部
- 10 流動ガス
- 11 反応ガス
- 12 不活性ガス
- 13 排ガス
- 14 流動ガス注入部
- 15 反応ガス注入部⁵⁰

- 1 6 粒子排出部
- 1 7 ガス排出部
- 1 8 シリコン種晶注入部
- 1 9 ガス分散部
- 2 3 均等配管 (Equalizing line)
- 2 4 , 2 5 内部領域接続部
- 2 6 不活性ガス接続部
- 2 7 開閉バルブ
- 2 8 外部領域接続部
- 3 0 内部圧力制御部
- 3 1 外部圧力制御部
- 3 2 差圧計
- 3 3 揺らぎ低減部 (Fluctuation reducing part)
- 3 4 排ガス処理部
- 3 5 ガス分析部
- 3 6 フィルター
- 4 1 封止部 (Sealing part)
- E 電源

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヨン, キョン コ
大韓民国 305-755 デジョン ユソン-グ エオン-ドン ハンビットアパート 101
-306
- (72)発明者 パク, ヨン キ
大韓民国 305-755 デジョン ユソン-グ エオン-ドン ハンビットアパート 119
-302
- (72)発明者 チョイ, ウォン チュン
大韓民国 305-761 デジョン ユソン-グ ヨンミン-ドン エクスボアパート 210
-1202

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特開2001-146412(JP,A)
特開平02-021938(JP,A)
特開平03-215310(JP,A)
特開昭63-055112(JP,A)
特開平01-168333(JP,A)
特開2002-220219(JP,A)
特表平11-510560(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00-33/46

B01J 8/00-8/46