

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5158609号
(P5158609)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 33/02 (2006.01) CO1B 33/02 E
CO1B 33/029 (2006.01) CO1B 33/029
CO1B 33/03 (2006.01) CO1B 33/03

請求項の数 54 (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願2009-523723 (P2009-523723)
 (86) (22) 出願日 平成19年8月9日(2007.8.9)
 (65) 公表番号 特表2010-500274 (P2010-500274A)
 (43) 公表日 平成22年1月7日(2010.1.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2007/003827
 (87) 国際公開番号 W02008/018760
 (87) 国際公開日 平成20年2月14日(2008.2.14)
 審査請求日 平成21年4月14日(2009.4.14)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0075897
 (32) 優先日 平成18年8月10日(2006.8.10)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 591199338
 コリア リサーチ インスティテュート
 オブ ケミカル テクノロジー
 KOREA RESEARCH INST
 ITUTE OF CHEMICAL T
 ECHNOLOGY
 大韓民国、ダエジオン-シ、ユセネク、
 ジャン-ドン、100
 (74) 代理人 100094053
 弁理士 佐藤 隆久
 (72) 発明者 キム, ヘ ヨン
 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 101-203

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒状の多結晶シリコンの形成方法及び形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応器シェルの内部に設置された加熱領域と加熱領域上の反応領域とを含む内部空間を有する反応管内部にシリコン粒子層を形成し、

反応ガス供給部と前記反応管の前記内壁面との間の空間に設置された内部加熱器を利用して電気抵抗加熱を実施し、

流動ガスを前記反応器シェルの供給し、

反応ガスを前記反応器シェルの供給し、

排ガスを前記流動層反応器の外部に排出する、

ステップを具備する、流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。 10

【請求項 2】

前記反応ガス供給部と前記反応管の内壁との間の空間に、前記流動ガスの流れにより流動されない充填材料を使用して、充填層が形成される、

請求項 1 に記載の、流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 3】

前記反応領域の反応温度は、600 ~ 1,200 の範囲内に維持される、

請求項 1 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 4】

前記反応管の内部は、前記内部加熱器に加えてマイクロ波により加熱される、

請求項 1 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。 20

【請求項 5】

前記流動ガスは、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、四塩化ケイ素、トリクロロシラン、ジクロロシラン、塩化水素、及びこれらの混合ガスからなる群から選択される、
請求項 1 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 6】

単位時間당り前記加熱領域に供給される前記流動ガスの供給速度は、前記シリコン粒子が、前記反応ガスを供給することなく、前記反応領域において、反応温度範囲内で流動され始める、最小の流動状態の供給速度の 1.0 ~ 5.0 倍である、

請求項 5 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 7】

前記反応ガスは、モノシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、四塩化ケイ素、及びこれらの混合ガスからなる群から選択される、

請求項 1 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 8】

前記反応ガスは、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、塩化水素、及びこれらの混合ガスからなる群から選択された少なくとも 1 種を更に含む、

請求項 7 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 9】

前記流動層反応器の外部に製造されたシリコン種晶は、前記反応管に供給される、

請求項 1 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 10】

前記反応器シェルの内部空間が、前記反応管内部に形成された内部領域と前記反応器シェルと前記反応管との間に形成された外部領域に分けられており、

前記内部領域には、前記シリコン粒子層が存在し、前記反応領域と前記加熱領域が含まれるが、

前記外部領域には、前記シリコン粒子層が存在せず、シリコン析出が生じない、

請求項 1 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 11】

水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びこれらの混合ガスからなる群から選択された不活性ガスが、前記外部領域に導入される、

請求項 10 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 12】

前記外部領域の圧力 P_o と前記内部領域の圧力 P_i の差が、0 パール $|P_o - P_i|$ 1 パールの範囲内に維持される、

請求項 10 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 13】

前記外部領域の圧力または前記内部領域の圧力が、1 ~ 20 パールの範囲内に維持される、

請求項 12 に記載の流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 14】

加熱領域と加熱領域上の反応領域とを含む内部空間を有する反応管と、

前記反応管を取り囲む反応器シェルと、

前記反応管内部に形成されたシリコン粒子層の下部に流動ガスを供給する流動ガス供給部と、

前記シリコン粒子層の内部に設置され、前記シリコン粒子層内へのシリコン析出に必要な反応ガスを供給する反応ガス供給部と、

前記反応ガス供給部と前記反応管の前記内壁との間の空間に設置され、前記流動ガスとシリコン粒子とを加熱する内部加熱器と、

排ガスを前記反応器シェルの外部に排出するガス排出部と、

前記反応管内部に形成された前記シリコン粒子の一部を排出する粒子排出部と

10

20

30

40

50

を有する、
粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 15】

前記反応領域および前記加熱領域は、前記反応ガスの出口の高さが基準高さとして選択されることで、それぞれ前記反応管の上部空間および下部空間に相当する、

請求項 14 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 16】

充填材料の充填層が、前記加熱領域内の、前記反応管の内壁、前記流動ガス供給部、前記反応ガス供給部及び前記内部加熱器により取り囲まれる空間に、前記流動ガスの流れにより流動されない充填材料を利用して形成される、

10

請求項 14 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 17】

前記シリコン粒子は、前記充填材料の間に形成された空間に滞留するか、前記空間を通して移動した後、前記粒子排出部によって排出される、

請求項 16 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 18】

前記充填材料は、平均直径が 5 ~ 50 mm であり、球体、ビーズ、ボール、顆粒、破片 (fragment)、塊、楕円体、多面体、小石 (pebble)、ペレット、リングまたは小塊、及びこれらの混合からなる群から選択された形態を有する、

請求項 16 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

20

【請求項 19】

前記充填材料は、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、ガラス状炭素、及びこれらの混合物からなる群から選択された物質からなる、

請求項 16 または 18 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 20】

前記充填材料は、単一成分物質、または厚さ方向に、各層が異なる原料で作られた複数の層からなる、

請求項 19 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 21】

前記反応管の内部空間は、前記シリコン粒子層が存在し、シリコン析出が生じる内部領域を含み、

30

一方、前記反応管と前記反応器シェルとの間の空間は、前記シリコン粒子層が存在せず、シリコン析出が生じない外部領域を含む、

請求項 14 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 22】

前記外部領域を十分に不活性ガス雰囲気維持する不活性ガス接続器と、前記内部領域の圧力 P_i 及び / または前記外部領域の圧力 P_o を測定及び / または制御する圧力制御器と、

前記外部領域の圧力 P_o 及び前記内部領域の圧力 P_i の差を 0 パール $|P_o - P_i|$

1 パールの範囲に維持する圧力差制御器と

をさらに具備する、請求項 21 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

40

【請求項 23】

前記外部領域に、断熱材が具備される、

請求項 21 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 24】

前記外部領域に、補助加熱器が更に設置される、

請求項 21 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 25】

前記補助加熱器の熱負荷は、前記内部加熱器の熱負荷の 10 ~ 100 % の範囲内である、請求項 24 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

50

【請求項 26】

マイクロ波発生器により発生したマイクロ波を伝達する導波管、またはマイクロ波発生器をさらに含み、

前記導波管または前記マイクロ波発生器は、前記内部領域にマイクロ波を供給するために前記反応器シェルと結合される、

請求項 21 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 27】

前記反応器シェルは、炭素鋼及びステンレス鋼の中から選択された少なくとも 1 種の金属で製造される、

請求項 14 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

10

【請求項 28】

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、ガラス状炭素、ケイ素、及びこれらの混合物からなる群から選択される単一成分物質、または複数の物質で製造される、

請求項 14 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 29】

前記反応管は、単一層、または厚さ方向に、各層が異なる物質で作られた複数の層からなる、

請求項 28 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 30】

前記内部加熱器は、1 つまたは複数個の加熱器ユニットを具備する、

請求項 14 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

20

【請求項 31】

前記複数個の加熱器ユニットは、直列及び/または並列に、電氣的に相互接続される、請求項 30 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 32】

前記加熱器ユニットは、前記反応器シェルと結合された電気接続器を通して、電力供給源と電氣的に接続される、

請求項 30 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 33】

前記電気接続器は、前記反応器シェルの内部及び/または外部に設置された電極を含み、前記加熱器ユニットは、前記電極により直列及び/または並列に、電氣的に相互接続される、

請求項 32 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

30

【請求項 34】

前記電極は、銅 (Cu)、アルミニウム (Al) 及びカドミウム (Cd) のの中から選択された少なくとも 1 種の金属元素を含む金属、または合金で製造されるか、表面が炭化ケイ素で処理された黒鉛で製造される、

請求項 33 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 35】

前記加熱器ユニットは、印加された電力に応じて熱を発生させる抵抗体を含み、当該抵抗体は、円形、楕円形または多角形の断面を有する棒、ワイヤー、フィラメント、バー、ストリップまたはリボン、または同心円形、楕円形または多角形の断面を有する導管、チューブ、シリンダーまたはダクトの形態であり、当該抵抗体の長さ方向に沿って前記断面の形状及び/またはサイズが不変または可変である、

請求項 30 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

40

【請求項 36】

前記抵抗体は、黒鉛、炭化ケイ素及びケイ素の中から選択された 1 種または 2 種の物質で製造される、

請求項 35 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成方法。

50

【請求項 37】

前記抵抗体は、タングステン(W)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、テクネチウム(Tc)、ハフニウム(Hf)、ロジウム(Rh)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、白金(Pt)、トリウム(Th)、ランタン(La)、チタン(Ti)、ルテチウム(Lu)、イットリウム(Y)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、及びこれらの混合物からなる群から選択された金属または合金で製造される、

請求項 35 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 38】

前記抵抗体は、ケイ化モリブデン(Mo-Si)、ランタンクロマイト(La-Cr-O)、ジルコニア、及びこれらの混合物からなる群から選択されたセラミック金属で製造される、

請求項 35 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 39】

前記加熱器ユニットは、前記抵抗体の外部に保護管を設置するか、1つまたは複数の分離層を前記抵抗体の表面に形成するか、または前記抵抗体上に前記分離層を形成した後、前記抵抗体の外部に保護管を設置することにより構成される、

請求項 35 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 40】

前記保護管は、厚さ方向に、同心円形、楕円形または多角形の断面を有する、

請求項 39 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 41】

前記分離層と、前記保護管とのうち少なくとも一つは、各々異なる障壁成分からなる1~5の層を含む、

請求項 39 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 42】

前記障壁成分は、前記抵抗体から前記シリコン粒子及び/または前記流動ガスへの不純物の移動を防止する成分を含む、

請求項 41 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 43】

前記障壁成分は、電気絶縁成分を含む、

請求項 41 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 44】

前記障壁成分は、ケイ素(Si)またはホウ素(B)の窒化物、酸化物、炭化物または酸窒化物を含む、

請求項 41 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 45】

前記障壁成分は、タングステン(W)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、テクネチウム(Tc)、ハフニウム(Hf)、ロジウム(Rh)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、白金(Pt)、トリウム(Th)、ランタン(La)、チタン(Ti)、ルテチウム(Lu)、イットリウム(Y)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、及びこれらの混合物からなる群から選択された1つまたは複数の金属元素の窒化物、酸化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物、酸窒化物または酸化ケイ素を含む、

請求項 41 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 46】

前記分離層の厚さの和は、1 μm ~ 5 mmの範囲内であり、および/または前記保護管の厚さは、1 mm ~ 20 mmの範囲内である、

10

20

30

40

50

請求項 4 1 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 4 7】

前記分離層は、ケイ素を障壁成分とし、 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \text{mm}$ の範囲内の厚さを有するシリコン層を更に含む、

請求項 4 1 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 4 8】

前記流動ガス供給部は、前記加熱領域の下部に前記流動ガスを分散するための、複数の穴を有する格子形板やディスクまたは円錐形板を有するガス分散板、またはガス分散アッセンブリを具備し、および/または複数の流動ガス供給ノズルを具備する、

請求項 1 4 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

10

【請求項 4 9】

前記加熱領域に露出される前記反応ガス供給部は、前記反応ガス供給用の反応ガスノズルが、1つまたは複数のノズルにより取り囲まれる同軸多重管の形態で構成される、

請求項 1 4 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 5 0】

前記同軸多重管の環状領域に、不活性ガスが流れる、

請求項 4 9 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 5 1】

前記不活性ガスに、連続的に、断続的に、または周期的に塩化水素が添加される、

請求項 5 0 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

20

【請求項 5 2】

前記粒子排出部は、前記反応ガス供給部にそって、同軸多重管の形態で、または前記反応ガス供給部と別に独立した形態で構成される、

請求項 1 4 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【請求項 5 3】

前記流動ガス供給部と、前記反応ガス供給部と、前記粒子排出部とのうち少なくとも一つを構成する物質は、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、ガラス状炭素、及びこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種を含む、

請求項 1 4 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

30

【請求項 5 4】

前記流動ガス供給部と、前記反応ガス供給部と、前記粒子排出部とのうち少なくとも一つは、単一成物質、または、厚さ方向に、各層が異なる物質で作られた複数の層からなる、

請求項 5 3 に記載の粒状の多結晶シリコンの形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコン (polycrystalline silicon、multicrystalline silicon、polysilicon または poly-Si) の形成方法及び形成装置に関し、更に詳しくは、シリコン粒子の表面にシリコンを析出するため、シリコン粒子を高温で加熱する間に生じる問題を最小化することによって、長期間安定的に反応器を運転することができる粒状の多結晶シリコンの形成方法及び形成装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

一般的に、高純度多結晶シリコンは、半導体性質又は高い純度を要求する、半導体素子、太陽電池、化学処理装置、産業システム、の原料として広く使用されている。また、総合精密装置及び小型の、高集積精密装置にも使用される。

【0003】

50

高純度多結晶シリコンは、高純度に精製されたケイ素含有反応ガスの熱分解及び/または水素還元反応に基づき、シリコン粒子の表面へのシリコン析出を繰り返すことで、形成される。

【0004】

多結晶シリコンの商業的大量生産においては、今日まで鐘型 (bell-jar type) 反応器が主に使用されてきた。この鐘型反応器を利用して製造された多結晶シリコン製品は、棒状であり、直径が約50～300mmである。電気抵抗加熱に基づく鐘型反応器を利用した多結晶シリコンの形成方法は、シリコン析出による棒の直径の増加に限界があるため、連続的に実施され得ない。更に、シリコン析出に必要な表面積が制限されているため、析出反応の効率が低く、過度の熱損失が製品の単位量当たりの高い電力消費量ももたらす。

10

【0005】

これらの問題を解決するために、最近は、微粒、即ち約0.5～3mmのサイズの粒子状の多結晶シリコンを生産し得る流動層反応器を利用したシリコン析出工程が開発されている。この方法によると、反応器の下部から上部方向に供給されるガスが、シリコン粒子が流動される流動層を形成する。シリコン粒子は、高温の流動層に導入されたケイ素含有反応ガスの外部にSi元素が析出することで、次第に増加する。

【0006】

前記鐘型反応器の場合、モノシラン (SiH_4)、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2)、トリクロロシラン (SiHCl_3)、四塩化ケイ素 (SiCl_4)、及びこれらの混合ガスのようなSi-H-Cl系シラン化合物が、ケイ素含有反応ガスとして、流動層反応器に使用される。通常この反応ガスは、水素、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの中から選択された少なくとも1種のガス成分を更に含む。

20

【0007】

多結晶シリコンの製造のためのシリコン析出を得るためには、反応温度、またはシリコン粒子の温度は、モノシランについては約600～850℃に、商業的大量生産に最も広範囲に使用されるトリクロロシランについては約900～1,100℃に維持されなければならない。

【0008】

シリコン析出工程の間、ケイ素含有反応ガスの熱分解及び/または水素還元反応工程において多様な素反応が起こる。更に、ケイ素元素は、反応ガスの組成により、異なる経路で粒子に成長する。素反応に含まれるもの、及び粒子の成長の経路に関わらず、流動層反応器により粒状の多結晶シリコン製品が生産される。

30

【0009】

シリコン析出及び/またはシリコン微粒子の結合が続けられると、小さいシリコン種晶は、サイズが増加し、流動層の下部に次第に沈殿する。前記種晶は流動層反応器の内部で直接生成され得るか、流動層反応器の外部で製造した後、流動層反応器の内部に連続的に、周期的に、または断続的に供給され得る。シリコン析出反応によりサイズが増大された多結晶シリコン生成物、またはシリコン粒子は、反応器の下部から連続的に、周期的に、または断続的に取り出される。

40

【0010】

前記流動層反応器は、シリコン析出が発生し得る表面積が広いこと、製造の収率において前記鐘型反応器の場合より優位である。更に、粒状の多結晶シリコン製品は、棒状製品とは異なり、単結晶成長、結晶ブロックまたは膜の製造、表面処理及び改質、反応または分離用化学物質の製造、シリコン粒子の成形または粉碎などを含むシリコン応用工程で容易に使用され得る。その上、粒状の多結晶シリコン生成物は、連続的または半連続的方法で運転されるこのような工程を可能とする。

【0011】

前記流動層反応器を利用して粒状の多結晶シリコンを連続的にまたは半連続的に生産するのに最も難しい工程の一つは、析出反応に必要な温度を維持するために、シリコン粒子

50

を加熱することである。流動層反応器の内部のシリコン粒子の不純物汚染を最小化しながら、析出反応に必要な温度を維持するためにシリコン粒子を加熱するにあたって、以下のような問題が伴う。前記流動層反応器に供給される反応ガスは、約300以上の温度でシリコン析出を発生させることができる。しかし、シリコン析出は、反応ガス加熱手段の壁面に発生し、運転の継続に伴ってシリコン析出物が堆積されるため、前記反応ガスが、流動層反応器に供給される前に十分に予熱され得ない。更に、シリコン析出が、高温の反応ガスに継続的に露出された反応器構成要素の表面で発生するため、シリコン析出物が自然にその上に堆積される。従って、反応器の内壁面を加熱する従来の方法によってシリコン粒子を十分に加熱することは難しく、反応器を長時間安定的に運転することも不可能である。更に、不純物汚染を最小化しながら、シリコン粒子の効果的な加熱を可能とする方法は稀である。

10

【0012】

このような問題を解決するために多様な技術的解決策が提示されている。主に、流動層反応器の内部空間を、析出反応がシリコン粒子の表面で起きる反応領域と、シリコン粒子を加熱するための加熱領域に区分することに基づき、前記加熱領域を通して前記反応領域を間接的に加熱することである。

【0013】

流動層反応器の内部空間を加熱領域と反応領域に区分する方法の一つとして、前記分離手段を取り囲む外部空間が外部加熱器により加熱され、分離手段の内部の空間が、シリコン析出が起きる反応領域となるように、シリコン粒子層の内部に、管状分離手段が設置される。この方法によると、特許文献1、特許文献2、特許文献3及び特許文献4などに説明されるとおり、加熱領域でシリコン粒子が下部に移動し、これらが反応ガスにより反応領域の上部に移動することで、継続的に循環する流動層が形成される。しかし、この方法は下記のような問題を持つ。反応領域と加熱領域に同心円状に区分する分離手段の直径は、加熱領域の外部直径より小さいため、シリコン析出と堆積が、反応領域に露出される分離手段の内表面に激しく発生し、反応器を長時間運転することが難しくなる。また、円周方向に沿ったシリコン粒子の循環が不均一であるため、前記方法は大量生産に適していない。

20

【0014】

流動層反応器の内部空間を加熱領域と反応領域に区分する別の方法として、上部及び下部空間が、反応ガスの出口の高さを基準として、各々反応領域と加熱領域に区分され得るように、シリコン粒子層に反応ガス供給部の反応ガスの出口を位置させることができる。前記加熱領域内のシリコン粒子は、前記反応領域の反応温度を維持するために加熱される。この方法によると、前記加熱領域内のシリコン粒子の全部または一部が流動されるように、水素のようなシリコン析出を起こさない流動ガスが、反応器の下部から上部に供給される。更に、前記反応領域内のシリコン粒子は、反応ガスにより流動される。シリコン粒子が2つの領域の接触部分で互いに混合されるため、熱が加熱領域から反応領域に継続的に伝達される。これに関して、特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9及び特許文献10には、シリコン粒子層の空間を、反応領域と加熱領域に区分し、加熱領域を電気抵抗加熱器、マイクロ波加熱手段などを利用した従来の方法により加熱することで、反応領域の内部の反応温度を維持する方法を開示している。しかしながら、流動層反応器の生産性の問題、すなわち大容量の反応器についての所定の反応温度にシリコン粒子層を維持することが難しいという事実を考慮して、流動層反応器を利用した多結晶シリコンの大量生産において、加熱領域をより効率的に加熱することができる方法が要求される。更に、加熱領域内の、高速で流れる流動ガスを加熱するには大量のエネルギーの使用を要するため、シリコン粒子の加熱は非効率的となる。

30

40

【0015】

これに関し、特許文献11は、加熱領域にシリコン粒子の流動が起きることなく、流動ガスが反応温度以上に加熱され得るように、シリコン粒子層内の上部空間と下部空間を反応領域と加熱領域に区分し、加熱器で加熱された加熱管が加熱領域に少量の流動ガスを供

50

給する、流動層反応システムを提案している。シリコン粒子が加熱領域と反応領域の接触部分で周期的に互いに混合され得るように、パルス生成装置がシリコン粒子を前後に振動させることで、析出反応温度は維持される。特許文献 11 で提案されたパルス生成装置を利用してシリコン粒子層に振動による物理的衝撃を加えると、加熱領域と反応領域でシリコン粒子の一部が強制的に混合されてしまう。しかし、この方法では、大容量の反応器内の 2 つの領域の温度差を最小化しながら粒子を均一に混合することは難しい。化学工程で一般的に使用される他の成分とは異なり、流動層反応器の構成要素の材料選択においては制限がある。特に、シリコン粒子と接触する反応管は、高純度多結晶シリコンの製造で不純物汚染の原因となってはならない。多結晶シリコンの製造用流動層反応器の本質的な構成要素である反応器は、常に高温の流動するシリコン粒子と接触しているため、一般的に、不純物汚染を防止するために高純度の石英またはケイ素で作られる。シリコン粒子の流動により起こる不規則な振動と強い応力により、反応管は機械的衝撃に対して脆弱である。従って、特許文献 11 に開示されたパルス生成装置を利用してシリコン粒子層に周期的に物理的衝撃を加えると、反応管の安定性を著しく毀損させ、流動層反応器の運転を安全に持続させることは難しい。

10

【0016】

従って、前述した問題を解決することができ、流動層反応器の機械的安定性に影響を及ぼすことなく、反応領域内の反応温度を安定的に維持し得る加熱領域の構成とこれらの操作方法は、粒状の多結晶シリコンの大量生産のための必須条件である。さらに、反応圧力を増加させて流動層反応器の生産性を著しく向上させるためには、十分な熱の供給が必要である。加熱領域での熱負荷を最大化することで、加熱領域から供給される熱が、反応領域に効果的に活用され得るように、流動層反応器を構成し、操作することが重要である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献 1】

特開昭 59 - 45917 号

【特許文献 2】

米国特許第 4,416,913 号 (1983 年)

【特許文献 3】

米国特許第 4,992,245 号 (1991 年)

【特許文献 4】

米国特許第 5,165,908 号 (1992 年)

【特許文献 5】

米国特許第 5,374,413 号 (1994 年)

【特許文献 6】

米国特許第 5,382,412 号 (1995 年)

【特許文献 7】

米国特許第 6,007,869 号 (1999 年)

【特許文献 8】

米国特許第 6,541,377 号 (2003 年)

【特許文献 9】

米国特許第 7,029,632 号 (2006 年)

【特許文献 10】

特開第 2001 - 146412 号

【特許文献 11】

米国特許第 6,827,786 号 (2004 年)

30

40

【0018】

従って、本発明の目的の一つは、流動層反応器の機械的安定性を毀損することなく、粒状の多結晶シリコンの形成に要求される熱を十分に供給することによって、シリコン析出

50

条件を安定に維持することにより、流動層反応器の生産性を改善することが可能な方法と装置を提供することである。

【0019】

前記目的を達成するために、本発明の発明者は、粒状の多結晶シリコン用流動層反応器の構成と運転は下記条件を満足させることが好ましいという実験的結果に基づいて本発明を完成するに至った。

(1) 反応管内部にシリコン粒子層を形成する空間は、反応ガス供給部により反応領域と加熱領域に区分されなければならない。

(2) 反応領域でのシリコン析出反応に必要な熱は、加熱領域のシリコン粒子と、この領域を継続的に通過する流動ガスを、加熱領域の内部空間に設置された内部加熱器を利用して、共に加熱することにより供給される。

(3) 加熱領域に供給された熱が反応領域に迅速に伝達され得るように、反応領域と加熱領域との間のシリコン粒子は、持続的に流動状態で混合される必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

前記目的を達成するために、本発明は、反応器シェルの内部に設置された加熱領域と加熱領域上の反応領域とを含む内部空間を有する反応管内部に、シリコン粒子層を形成し、前記反応ガス供給部と前記反応管の内壁との間の空間に設置された内部加熱器を利用した電気抵抗加熱を遂行し、流動ガスを前記反応器シェルに供給し、反応ガスを前記反応器シェルに供給し；および排ガスを、前記流動層反応器の外部に排出することを含む、流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成方法を提供する。

【0021】

選択的に、前記反応ガス供給部と前記反応管の内壁との間の空間に、前記流動ガスの流れにより流動されない充填材料を使用して、充填層が形成され得る。

【0022】

選択的に、前記シリコン製品粒子は、前記充填材料との間に形成された空間に滞留するか、移動した後、前記粒子排出部によって前記流動層反応器の外部に排出され得る。

【0023】

好ましい実施形態においては、反応温度は、 $600 \sim 1,200$ の範囲内に維持される。

【0024】

好ましい実施形態においては、前記内部加熱器は、1つまたは複数個の加熱器ユニットを含む。前記各加熱器ユニットは、電気抵抗加熱が発生する抵抗体を含む。前記抵抗体による前記シリコン粒子の汚染を防止または最小化するために、前記抵抗体は保護管の内部に設置され得る。その代わりに、1つまたは複数の分離層が前記抵抗体の表面に形成され得る。あるいは、前記加熱器ユニットは、前記抵抗体の上に分離層を形成し、保護管で取り囲むことで構成され得る。

【0025】

好ましい実施形態においては、前記流動ガスは、水素 (H_2)、窒素 (N_2)、アルゴン (Ar)、ヘリウム (He)、四塩化ケイ素 ($SiCl_4$)、トリクロロシラン ($SiHCl_3$)、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2)、塩化水素 (HCl) 及びこれらの混合ガスからなる群から選択された少なくとも1種を含むことができる。

【0026】

好ましい実施形態においては、前記反応ガスは、モノシラン (SiH_4)、ジクロロシラン、トリクロロシラン、四塩化ケイ素、及びこれらの混合ガスからなる群から選択された少なくとも1種のケイ素含有成分を含むことができる。

【0027】

選択的に、前記反応ガスは、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、塩化水素、及びこれらの混合ガスからなる群から選択された少なくとも1種を更に含むことができる。

【0028】

選択的に、前記流動層反応器の外部に製造されたシリコン種晶は、前記反応管に供給され得る。

【0029】

好ましい実施形態においては、単位時間당り前記加熱領域に供給される前記流動ガスの供給速度は、前記シリコン粒子が、前記反応ガスを供給することなく、前記反応領域内において、反応温度範囲で流動され始める、最小の流動状態における供給速度の1.0~5.0倍である。

【0030】

選択的に、加熱領域に露出される前記反応ガス供給部は、前記反応ガスノズルが保護され得るように、1つまたは複数のノズルが、前記反応ガスを供給するための反応ガスノズルを取り囲む同軸多重管の形態に構成される。

10

【0031】

選択的に、前記反応ガスノズルの内壁面におけるシリコン析出物の堆積が防止され得るように、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びこれらの混合ガスからなる群から選択された少なくとも1種を含む不活性ガスが、同軸多重管の環状領域に流れる。

【0032】

選択的に、前記反応ガスノズルの出口におけるシリコン析出物の堆積を防止するため、または形成されたシリコン析出部を除去するために、前記不活性ガスに、連続的、断続的、または周期的に、塩化水素が添加され得る。

【0033】

20

好ましい実施形態においては、反応管は、前記反応器シェルの内部空間が、前記反応管内部に形成された内部領域と、前記反応器シェルと前記反応管との間に形成された外部領域に分けられており、前記内部領域には、前記シリコン層が存在し、前記反応領域と加熱領域が含まれ、一方前記外部領域には、前記シリコン層が存在せず、シリコン析出が生じない。

【0034】

選択的に、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びこれらの混合ガスからなる群から選択された不活性ガスが、外部領域に導入される。

【0035】

好ましい実施形態においては、前記外部領域の圧力 P_o と前記内部領域の圧力 P_i の差が、0パール $|P_o - P_i|$ 1パールの範囲内に維持される。

30

【0036】

選択的に、前記外部領域の圧力 P_o 、または前記内部領域の圧力 P_i は、絶対圧力で1~20パールの範囲内に維持される。

【0037】

選択的に、前記内部領域を加熱するために、前記内部加熱器に加えて補助加熱器が、前記外部領域に備え付けられる。

【0038】

選択的に、前記補助加熱器の熱負荷は、前記内部加熱器の熱負荷の10~100%の範囲内である。

40

【0039】

選択的に、前記反応管の内部は、前記内部加熱器に加えてマイクロ波により加熱される。

【0040】

本発明の目的を達成するために、粒状の多結晶シリコンを形成するための流動層反応器は：加熱領域と加熱領域上の反応領域とを含む内部空間を有する反応管と；前記反応管を取り囲む反応器シェルと；前記反応管内部に形成されたシリコン粒子層の下部に流動ガスを供給する流動ガス供給部と；前記シリコン粒子層の内部に設置され、前記シリコン粒子層内へのシリコン析出に必要な反応ガスを供給する反応ガス供給部と；前記反応ガス供給部と前記反応管の内壁との間の空間に設置され、前記流動ガスとシリコン粒子とを加熱す

50

る内部加熱器と；排ガスを前記反応器シェルの外部に排出するガス排出部；及び、前記反応管内に形成された前記シリコン粒子の一部を、排出する粒子排出部とを具備する。好ましい実施形態においては、前記反応領域および前記加熱領域は、前記反応ガスの出口の高さが基準高さとして選択されることで、それぞれ前記反応管の上部空間および下部空間に相当する。好ましい実施形態においては、前記シリコン粒子は、前記充填材料の間に形成された空間に滞留するか、前記空間を通じて移動した後、前記粒子排出部によって排出される。

【 0 0 4 1 】

選択的に、充填材料の充填層は、前記加熱領域に具備され、前記反応管の内壁、前記流動ガス供給部、前記反応ガス供給部及び内部加熱器により取り囲まれる空間に、前記流動ガスの流れにより流動されない充填材料を利用して形成される。

10

【 0 0 4 2 】

好ましい実施形態においては、前記反応管の内部空間は、前記シリコン粒子層が存在し、シリコン析出が起こる内部領域を含み、一方、前記反応管と前記反応器シェルとの間の空間は、前記シリコン粒子層が存在せず、シリコン析出が生じない外部領域を含む。

【 0 0 4 3 】

好ましい実施形態においては、前記反応器シェルは、炭素鋼及びステンレス鋼の中から選択された少なくとも1種の金属で製造され得る。

【 0 0 4 4 】

好ましい実施形態においては、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、ガラス状炭素、ケイ素、及びこれらの混合物からなる群から選択された単一成分物質または複数の物質で製造され得る。

20

【 0 0 4 5 】

選択的に、前記反応管は、単一層またはその厚さ方向において、各層が異なる物質で作られた複数の層からなる。

【 0 0 4 6 】

好ましい実施形態においては、前記充填材料は、平均直径が5 mm ~ 50 mmであり、球体、ビーズ、ボール、顆粒、破片 (f r a g m e n t)、塊、楕円体、多面体、小石 (p e b b l e)、ペレット、リングまたは小塊、及びこれらの混合からなる群から選択された形態を有する。

30

【 0 0 4 7 】

好ましい実施形態においては、前記内部加熱器は、1つのまたは複数個の加熱器ユニットを含む。

【 0 0 4 8 】

選択的に、前記加熱器ユニットは、直列及び/または並列に、電氣的に相互に接続される。

【 0 0 4 9 】

好ましい実施形態においては、前記加熱器ユニットは、前記反応器シェルに結合された電気接続器を通して、電力供給源と電氣的に接続される。

【 0 0 5 0 】

好ましい実施形態においては、前記電気接続器は、前記反応器シェルの内部及び/または外部に設置された電極を含む。前記電極を通じて、前記加熱器ユニットは、電氣的に直列及び/または並列に相互接続される。

40

【 0 0 5 1 】

選択的に、前記電極は、銅 (C u)、アルミニウム (A l) 及びカドミウム (C d) の中から選択された少なくとも1種の金属元素からなる金属または合金で製作されるか、表面が炭化ケイ素として処理された黒鉛で製造され得る。

【 0 0 5 2 】

選択的に、前記内部加熱器に加えて、補助加熱器が、前記外部領域に更に設置され得る。選択的に、前記補助加熱器の熱負荷は、前記内部加熱器の熱負荷の10 ~ 100%の範

50

囲内である。

【 0 0 5 3 】

選択的に、前記内部加熱器に加えて、マイクロ波発生器により発生したマイクロ波を伝達する導波管、またはマイクロ波発生器をさらに含み、前記導波管又は前記マイクロ波発生器は、前記内部領域内のシリコン粒子を加熱するために、マイクロ波を供給する前記反応器シェルに結合される。

【 0 0 5 4 】

好ましい実施形態においては、前記流動ガス供給部は、前記加熱領域の下部に前記流動ガスを分散するための、複数の穴を有する格子形板かディスクまたは円錐形板の形態を有するガス分散板、またはガス分散アセンブリを具備し、および/または複数の流動ガス供給ノズルを具備する

10

【 0 0 5 5 】

選択的に、前記加熱領域に露出される前記反応ガス供給部は、前記反応ガス供給用ガスノズルが、1つまたは複数のノズルにより取り囲まれる同軸多重管の形態で構成される。選択的に前記同軸多重管の環状領域に、不活性ガスが流れる。選択的に、前記不活性ガスに連続的に、断続的に、または周期的に塩化水素が添加される。

【 0 0 5 6 】

選択的に、前記粒子排出部は、同軸多重管の形態で、前記反応ガス供給部と共に、または前記反応ガス供給部と別に独立した形態で構成される。

【 0 0 5 7 】

20

選択的に、前記流動ガス供給部と、前記反応ガス供給部と、前記粒子排出部とのうち少なくとも一つは、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、ガラス状炭素、及びこれらの混合物からなる群から選択された物質で製造される。

【 0 0 5 8 】

選択的に、前記流動ガス供給部と、前記反応ガス供給部と前記粒子排出部とのうち少なくとも一つは、単一成分物質、またはその厚さ方向において、各層が異なる物質で作られた複数の層からなる。

【 0 0 5 9 】

選択的に、本発明の装置は、前記外部領域を十分不活性ガス雰囲気_{に維持する不活性ガス接続器、前記内部領域の圧力 P_i 及び/または外部領域の圧力 P_o を測定及び/または制御する圧力制御部、前記外部領域の圧力 P_o 及び前記内部領域の圧力 P_i の差を 0 パール | P_o - P_i | 1 パールの範囲に維持する圧力差制御器を含む。}

30

【 0 0 6 0 】

選択的に、前記外部領域に断熱材が設置される。

【 0 0 6 1 】

好ましい実施形態においては、前記加熱器ユニットは、印加された電力に応じて熱を発生させる抵抗体を含み、

当該抵抗体は、円形、楕円形または多角形の断面を有する棒、ワイヤー、フィラメント、バー、ストリップまたはリボン、または同心円形、楕円形または多角形の断面を有する導管、チューブ、シリンダーまたはダクトの形態であり、当該抵抗体の長さ方向に沿って前記断面の形状及び/またはサイズが不変または可変である。

40

【 0 0 6 2 】

選択的に、前記抵抗体は、黒鉛、炭化ケイ素及びケイ素の中から選択された1種または2種の物質で製造される。

【 0 0 6 3 】

選択的に、前記抵抗体は、タングステン (W)、レニウム (Re)、オスミウム (Os)、タantal (Ta)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、テクネチウム (Tc)、ハフニウム (Hf)、ロジウム (Rh)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、白金 (Pt)、トリウム (Th)、ランタン (La)、チタン (Ti)、ルテチウム (Lu)、イットリウム (Y)、

50

鉄 (F e)、ニッケル (N i)、マグネシウム (M g)、アルミニウム (A l) 及びこれらの混合物からなる群から選択された金属または合金で製造される。

【 0 0 6 4 】

選択的に、前記抵抗体は、ケイ化モリブデン (M o - S i)、ランタンクロマイト (L a - C r - O)、ジルコニア、及びこれらの混合物からなる群から選択されたセラミック金属で製造される。

【 0 0 6 5 】

好ましい実施形態においては、前記加熱器ユニットは、前記抵抗体の外部に保護管を設置するか、1つのまたは複数の分離層を前記抵抗体の表面に形成するか、または前記抵抗体上に前記分離層を形成した後、前記抵抗体の外部に保護管を設置して構成される。

10

【 0 0 6 6 】

選択的に、前記保護管は、その厚さ方向に、同心円形、楕円形または多角形の断面を持つ。

【 0 0 6 7 】

選択的に、前記分離層と前記保護管とのうち少なくとも一つは、それぞれ異なる障壁成分からなる 1 ~ 5 の層を含み得る。

【 0 0 6 8 】

好ましい実施形態においては、前記障壁成分は、前記抵抗体から前記シリコン粒子及び/または前記流動ガスへの不純物の移動を防止する成分を含む。

【 0 0 6 9 】

好ましい実施形態においては、前記障壁成分は、電気絶縁成分を含む。選択的には、前記障壁成分は、ケイ素 (S i) またはホウ素 (B) の窒化物、酸化物、炭化物または酸窒化物を含む。

20

【 0 0 7 0 】

選択的に、前記障壁成分は、タングステン (W)、レニウム (R e)、オスミウム (O s)、タンタル (T a)、モリブデン (M o)、ニオブ (N b)、イリジウム (I r)、ルテニウム (R u)、テクネチウム (T c)、ハフニウム (H f)、ロジウム (R h)、バナジウム (V)、クロム (C r)、ジルコニウム (Z r)、白金 (P t)、トリウム (T h)、ランタン (L a)、チタン (T i)、ルテチウム (L u)、イットリウム (Y)、鉄 (F e)、ニッケル (N i)、マグネシウム (M g)、アルミニウム (A l) 及びこれらの混合物からなる群から選択される 1 種または複数個の金属元素の窒化物、酸化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物、酸窒化物または酸化ケイ素を含む。

30

【 0 0 7 1 】

選択的に、前記分離層の厚さは、1 μ m ~ 5 mm の範囲内であり、および/または前記保護管の厚さは、1 mm ~ 20 mm の範囲内である。

【 0 0 7 2 】

選択的に、前記分離層は、ケイ素を障壁成分とし、1 μ m ~ 5 mm 範囲内の厚さを有するシリコン層を更に含む。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 3 】

この発明の上記及び他の特徴について、特定の実施例に関して以下のような添付図面に図示し説明する。

40

【 図 1 】 本発明の実施例による粒状の多結晶シリコンの形成方法を概略的に示した例示図である。

【 図 2 】 本発明の実施例による粒状の多結晶シリコンの形成方法を概略的に示した別の例示図である。

【 図 3 】 本発明の実施例による粒状の多結晶シリコンを形成するための流動層反応器の構成を概略的に示した例示図である。

【 図 4 】 本発明の実施例による粒状の多結晶シリコンを形成するための流動層反応器の構成を概略的に示した別の例示図である。

50

【図5】マイクロ波発生器が内部領域に更に追加された、本発明の実施例による粒状の多結晶シリコンを形成するための流動層反応器の構成を概略的に示した例示図である。

【図6】抵抗体の断面が円形または同心円形である、本発明の実施例によるU型の内部加熱器の断面を概略的に示した例示図である。

【図7】本発明の実施例による放射管型の内部加熱器の断面を概略的に示した例示図である。

【発明を実施するための形態】

【0074】

次に、本発明の実施例について、添付図面を参照して更に詳しく説明する。

【0075】

本発明の実施例による粒状の多結晶シリコンの形成方法は、図1または図2に概略的に図示されているように、反応管2が反応器シェル1の内部に垂直に設置され、シリコン粒子3が前記反応管2内に存在し、前記反応管2の内部空間は反応領域Zr及び加熱領域Zhを含む点に基づく。

【0076】

本発明の実施例の流動層反応器に供給されるガスは、シリコン粒子層の下部に設置された流動ガス供給部14から加熱領域Zhを経て反応領域Zrに流れる流動ガス10と、反応ガス供給部15から反応ガスの出口を経て反応領域Zrに供給される反応ガス11を含む。

【0077】

更に、本発明の実施例の流動層反応器において、流動ガス10を供給する流動ガス供給部14上に形成され、シリコン粒子層内にシリコン析出に必要な反応ガス11を供給するために設置される反応ガス供給部15の反応ガスの出口は、前記反応管2の内部領域4内の上部空間と下部空間が、各々反応領域Zr及び加熱領域Zhと定義され得るように、流動ガス供給部14の流動ガスの出口より高く位置される。

【0078】

反応ガス供給部15の内部に流れる反応ガス11は、約300～350の範囲内の初期分解温度より低くならないため、反応領域Zrに供給される反応ガス11の温度は、シリコン析出に必要な、600～1,200の範囲内の反応温度より低くならない。

【0079】

本発明の実施例によると、反応温度を維持するために必要なシリコン粒子3及び流動ガス10の加熱は、主に、反応管2の内部で反応領域Zrと空間的に接続される加熱領域Zhで行われる。

【0080】

シリコン析出用流動層反応器の生産性は、多様な反応条件により決定される。どのような場合でも、反応領域Zrの温度、すなわち反応領域Zrで流動するシリコン粒子3の温度は、あらかじめ決定された温度範囲内にとどまらなければならない。

【0081】

従って、反応ガス11の供給に伴うシリコン粒子の冷却、シリコン析出による反応熱、反応管2の外部への熱損失などを考慮すると、シリコン析出に必要な反応温度を維持するために、加熱領域Zhから反応領域Zrに、多量の熱が素早く伝達される必要がある。

【0082】

持続的な加熱という要求を満足させる理想的な方法は、反応領域Zrに直接加熱のための加熱器を設置することである。しかし、この方法は、高温の加熱器の表面と反応ガス11が接触することにより、シリコン析出が加熱器の表面に過剰に起こるため、実際に適用することはできない。

【0083】

従って、所定の反応温度、圧力とガス成分において、単位時間当りの反応ガスの供給量を増加させながら流動層反応器の生産性を向上するためは、単位時間当りの加熱領域Zh

10

20

30

40

50

の熱負荷が十分であることが要求される。

【0084】

本発明の実施例は、反応ガス供給部15と反応管2の内壁との間に設置された加熱領域Zhにおいて、内部加熱器8aを利用した電気抵抗加熱を通して流動ガス10とシリコン粒子3を加熱することに重点を置く。

【0085】

本発明の実施例は、反応領域Zrと加熱領域Zhとの間で、シリコン粒子が持続的に流動状態で互いに混合され得るように、流動ガス10が連続的に供給されることをも特徴とする。結果として、加熱領域Zhに供給される熱は、反応領域Zrに速い速度で伝達され、反応領域Zr内の反応温度は、所定の反応温度範囲内に維持され得る。

10

【0086】

本発明の実施例により、反応領域Zrが加熱領域Zhを通して加熱されると、反応ガス供給部15を通して反応ガス11を供給することで、反応領域Zrでのシリコン析出反応により大きいサイズのシリコン粒子の形成が可能となる。

【0087】

反応領域Zrに供給された反応ガス11の大部分または一部は、反応により反応副生成物ガスに転換されるが、一部は未反応反応ガスとして残り得る。

【0088】

従って、反応領域Zrを通過する排ガスは、加熱領域Zhを通過した流動ガス10、未反応反応ガス11、反応副生成物ガスなどを含み、排ガス13は、内部領域4の内部に堆積されないように、ガス排出部17を利用して流動層反応器の外部に排出されることが必要である。

20

【0089】

排ガス13により運ばれた細かいシリコン粉末または高分子量の反応副生成物は、排ガス処理部34により分離される。前記排ガス処理部34は、粉末分離機、フィルター、充填塔、気体洗浄器、遠心分離機、またはこれらの組み合わせからなる。図2または図3に図示されるように、前記排ガス処理部34は、反応器シェル1の内部領域の上部空間4cに設置されるか、反応器シェル1の外部に、流動層反応器と別途に設置され得る。

【0090】

前記排ガス処理部34により分離されたシリコン粉末は、他の目的のために活用されるか、または、シリコン粒子の製造のための種晶3aとして、反応器内部領域4に再循環されることもできる。

30

【0091】

シリコン析出反応が進むと、シリコン粒子3の平均サイズ及びシリコン粒子層の高さが次第に増加する。従って、シリコン粒子層を許容範囲内に維持しながら粒状の多結晶シリコンを連続的または半連続的に形成するために、シリコン粒子3の一部をシリコン製品粒子3bとして、粒子排出部16を利用して流動層反応器の外部に排出することが必要である。

【0092】

以上説明した通り、本発明の実施例は、流動層反応器を利用して粒状の多結晶シリコンを形成する方法を提供する。前記流動層反応器において、反応ガス供給部15が、反応器シェル1内に垂直に設置された反応器2の内部に流動ガス10を供給する流動ガス供給部14上に形成されるシリコン粒子層内に、シリコン析出に必要な反応ガス11を供給する。前記反応ガス供給部15の反応ガスの出口は、前記反応ガスの出口の高さを基準として、前記反応管2の内部領域3内の上部空間と下部空間が反応領域Zrと加熱領域Zhに各々区分され得るように、流動ガス供給部14の流動ガスの出口より高く位置される。前記流動層反応器を利用して粒状の多結晶シリコンを形成する方法は、次のような段階を含む。反応ガス供給部15と反応管2の内壁との間の空間に設置された内部加熱器8aを利用して、加熱領域Zhにおいて、電気抵抗加熱を通して流動ガス10とシリコン粒子3を加熱し；シリコン粒子が反応領域Zrと加熱領域Zhとの間で、持続的に、流動状態で互い

40

50

に混合され得るように流動ガス10を供給することで、反応領域Zrの反応温度を所定の反応温度範囲内に維持し；反応領域Zrにおけるシリコン析出により、シリコン粒子のサイズが増加し得るように、反応ガス供給部15を利用して反応ガス11を供給し；ガス排出部17を利用して、反応領域Zrを通過する流動ガス10、未反応反応ガス11、反応副生成物ガスを含む排ガス13を流動層反応器の外部に排出し；粒子排出部16を利用して、シリコン粒子3の一部をシリコン製品粒子3bとして流動層反応器の外部に排出する段階を含む。

【0093】

加熱領域Zhにおいて、上部を流れるシリコン粒子3と流動ガス10が内部加熱器8aにより加熱されるため、高さとともに温度が増加する。

10

【0094】

一般的に、流動ガス10は、流動層反応器の外部に設置された予熱器を利用して予熱した後、流動ガス供給部14に供給されるか、ガス予熱部が、流動ガス供給部14に設置され得る。また、室温で加熱領域Zhに流動ガスを供給し、内部加熱器8aにより加熱することも可能である。不純物汚染、熱損失の問題などを考慮すると、流動ガス10は約200～300以下に予熱され得る。

【0095】

予熱に関係なく、流動ガス10は、加熱領域Zhを通過する間に、反応温度またはそれ以上の温度まで加熱される必要がある。従って、内部加熱器8aの熱負荷は、流動ガス10の流量が増加するに従って増加する。

20

【0096】

本発明の実施例により、シリコン粒子が、反応領域Zrと加熱領域Zhとの間で、持続的に、流動状態で互いに混合されるようにする流動ガス10の供給において、加熱領域Zhの上部における、流動ガスの流速、即ち u_h 値(c m / s e c)は、シリコン粒子の平均サイズに該当する最小流動化速度(u_{mf})より高くなければならない。

【0097】

この目的のために、加熱領域Zhの下部に単位時間当たり供給される流動ガス10の流量、即ちF値(m o l e s / s e c)は、加熱領域Zhから反応領域Zrにより多くの熱を供給するために増加し得る。

【0098】

しかし、内部加熱器8aの熱負荷が十分ではないにも関わらず、F値(m o l e s / s e c)が極端に増加すると、流動ガス10を反応温度、またはそれ以上の温度に加熱することが難しくなる。

30

【0099】

内部加熱器8aが十分な熱負荷を有するため、流動ガス10が十分に加熱されても、反応ガス11が不要な流動ガス10と混合され、結果的にスラッシング(s l u g g i n g)、またはシリコン粒子が不必要なほどの高温で反応領域Zrに流動することによる他の問題は、シリコン析出の低下を引き起こす。

【0100】

加熱領域Zhの上部で必要な u_h 値を小さいF値で得るために、加熱領域Zhを取り囲む反応管2の内径は減少され得る。しかし、この場合、内部加熱器8a、反応ガス供給部15、粒子排出部16などを設置する空間は十分ではない。

40

【0101】

更に、小さいF値は、加熱領域Zh、特に比較的溫度が低い下部空間で、シリコン粒子が十分に流動されず、内部加熱器8aによる流動ガス10及びシリコン粒子3の加熱も不十分であり、流動ガス10の流れも不均一となるという結果をもたらす。

【0102】

このような問題を最小化しながらF値を減らすために、加熱領域Zhの内部空間で流動ガス10が流れる断面空間を最小化すると同時に、加熱領域Zhに供給された熱を反応領域Zrに早く伝達することが必要である。

50

【 0 1 0 3 】

図 2 に概略的に図示されるように、充填層は、加熱領域に含まれ、反応管 2 の内壁、流動ガス供給部 1 4、反応ガス供給部 1 5 及び内部加熱器 8 a により取り囲まれる空間の全体または一部に、流動ガス 1 0 が充填層を通過しながら加熱され得るように、流動ガス 1 0 の流れにより流動されない充填材料 2 2 を利用して形成される。

【 0 1 0 4 】

充填材料 2 2 を利用して加熱領域 Z h に形成された充填層は、流動ガス 1 0 がほぼ均一に分散されること、および充填材料 2 2 の間に形成された空間で、流動ガス 1 0 とシリコン粒子 3 の接触する機会の増加を確実にする。

【 0 1 0 5 】

更に、充填材料 2 2 は内部加熱器 8 a の表面積を増加させることで、シリコン粒子 3 と流動ガス 1 0 をより効果的に加熱し、高温の加熱領域から反応器シェル 1 の下部に伝達される熱を最小化することができる。

【 0 1 0 6 】

更に、図 2 に概略的に図示されるように、シリコン析出工程において、シリコン粒子は、充填材料 2 2 の間に形成された空間に滞留するか、移動した後、加熱領域 Z h から流動層反応器の外部に断続的、周期的、または連続的に、シリコン製品粒子 3 b として、必要に応じて排出され得る。

【 0 1 0 7 】

この、加熱領域 Z h の下部に位置された流動ガス供給部 1 4 により相対的に低い温度で供給された流動ガス 1 0 によるシリコン製品粒子 3 b が冷却される機会の著しい増加は、シリコン製品粒子 3 b の更なる冷却という負荷を軽減させる。

【 0 1 0 8 】

シリコン粒子が連続的に流動される反応領域 Z r の単一温度を特定することは不可能であるため、温度の変動が観察される。従って、特定値の代わりに、所定の、許容可能な範囲に反応温度を処理することが必要である。

【 0 1 0 9 】

本発明の実施例によれば、内部加熱器 8 a は、反応領域 Z r での反応温度範囲が 6 0 0 ~ 1, 2 0 0 の範囲内で維持され得るように、シリコン粒子 3 と流動ガス 1 0 を加熱領域 Z h で加熱し得なければならない。

【 0 1 1 0 】

より明確な反応温度の範囲は、様々な圧力及び温度、流動ガス 1 0 と反応ガス 1 1 の成分及び組成、供給速度及び予熱温度、反応温度の測定基準などによる予備実験から容易に事前に定められ得る。

【 0 1 1 1 】

反応温度は様々な方法で測定され得る。例えば、反応領域 Z r の内部、反応管 2 の外壁面または反応器の上部の温度は、熱電対またはパイロメーターのような測定器を利用して直接測定され得る。一方、反応温度は、排ガス 1 3 の組成を分析することで間接的に推定され得る。

【 0 1 1 2 】

反応領域 Z r で所定の範囲内に反応温度を維持するために、加熱領域 Z h で流動ガス 1 0 とシリコン粒子 3 を、反応温度より高い温度まで加熱することができる。

【 0 1 1 3 】

加熱領域 Z h での電気加熱のために、内部加熱器 8 a は各々の加熱ユニットが電気抵抗加熱が発生する抵抗体を含む、1 つまたは複数個の加熱器ユニットを含み得る。

【 0 1 1 4 】

図 1、図 2 及び図 5 は、それぞれ、2 つの加熱器ユニットを含む内部加熱器 8 a を図示している。空間がさらに利用できるならば、熱負荷を増加するため、より多くの加熱器ユニットが設置され得る。

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

50

各加熱器ユニットは、シリコン粒子層で高温のシリコン粒子3と流動ガス10と接触せざるを得ないため、高純度多結晶シリコンの形成のためには、抵抗体38による粒子の汚染を最小化し、または防止することが重要である。

【0116】

本発明の実施例において、抵抗体38によるシリコン粒子3の汚染を防止または最小化するために、(i)抵抗体38は保護管40に設置されるか；(ii)それぞれ異なる障壁成分からなる1つまたは複数の分離層39が抵抗体38の表面に形成されるか；または(iii)前記分離層39が形成された抵抗体38の外部に保護管40が形成される。

【0117】

加熱領域Zhの上部の温度は、流動ガス供給部14の流動ガスの出口の温度より高いため、本発明の実施例に従って、反応領域Zrと加熱領域Zhのシリコン粒子が持続的に、流動状態で互いに混合される流速で流動ガス10が供給されたにもかかわらず、加熱領域Zhの下部におけるシリコン粒子が流動されないことがあり得る。

10

【0118】

本発明の実施例において、シリコン粒子3の流動とは、シリコン粒子の空間的位置が、ガスの流れ、ガス気泡の移動や変化、及び/または周辺粒子の移動により短時間で変化され得ることを意味する。

【0119】

シリコン粒子と反応を引き起こさない非反応性ガスが、流動ガス10として一般的に使用され、それらは、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びこれらの混合ガスの中から選

20

【0120】

流動ガス10は、前記非反応性ガス成分より密度と粘度が高いガス成分を更に含み得る。特に、四塩化ケイ素(SiCl_4)、トリクロロシラン(SiHCl_3)、ジクロロシラン(SiH_2Cl_2)、塩化水素(HCl)などのようなSi-H-Cl系塩素化合物成分が前記目的として使用され得る。

【0121】

流動ガス10が非反応性ガスと塩素化合物を含む場合、加熱領域Zhで得られた温度範囲内で、高純度シリコン粒子3と流動ガス10との間にシリコン析出またはシリコンエッチングの明らかな発生を避けるために、熱力学的平衡分析または予備実験を通して、塩素化合物の許容濃度範囲を決定する必要がある。

30

【0122】

従って、本発明の実施例で使用される流動ガス10は、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、四塩化ケイ素、トリクロロシラン、ジクロロシラン、及び塩化水素の中から選択された1つまたは複数の成分を含み得る。

【0123】

反応領域Zrに供給される反応ガス11は、シリコン析出反応を通じた粒状の多結晶シリコン製品を形成するSi元素の供給源であるため、Si元素含有成分を含まなければならない。

【0124】

本発明の実施例で使用される反応ガス11は、Si元素を含有する成分としてモノシラン(SiH_4)、ジクロロシラン(SiH_2Cl_2)、トリクロロシラン(SiHCl_3)、四塩化ケイ素(SiCl_4)の中から選択される1つまたは複数の成分を含み得る。

40

【0125】

本発明の実施例で使用される反応ガス11は、シリコン析出源としては、前述したシラン化合物などのみを含み得、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、塩化水素(HCl)、及びこれらの混合ガスからなる群から選択された少なくとも1種を更に含み得る。従って、反応ガス11は、シリコン析出源を提供し、流動ガス10と共に反応領域Zrでのシリコン粒子3の流動に寄与する。

【0126】

50

本発明の実施例による粒状の多結晶シリコンの連続的または半連続的形成において、流動層を構成するシリコン粒子3の個数と平均粒子サイズを一定範囲内に維持することが要求される。従って、製品として排出されるシリコン製品粒子3bの個数に相応する種晶3aを、反応管2の内部領域4に供給することができる。

【0127】

前述した通り、排ガス処理部34により分離されたシリコン微粒子または粉末の一部は種晶として再活用され得る。しかし、その量が限られており、サイズが非常に小さいため、シリコン粒子の連続生産のためには、シリコン種晶の追加的な製造が不可避である。

【0128】

これと関連して、製品粒子3bからサイズが小さいシリコン粒子を分離し、これを種晶3aとして使用することも考慮され得る。しかし、流動層反応器の外部で製品粒子3bからサイズが小さい種晶3aを分離する工程は、不純物汚染の可能性があるため、複雑で、慎重な処理を必要とする。

【0129】

このような製品粒子3bを分離する追加の工程に代り、サイズが小さいシリコン粒子がシリコン粒子層の内部に戻りながら、製品粒子3bが上部方向に流れるガスによって冷却され得るように、粒子排出部16の粒子排出経路に沿って分離手段をさらに含み得、それによって、種晶供給の負担を軽減させ、製品粒子3bの平均粒径を増大させ、同時に粒径分布を減少させる。

【0130】

シリコン製品粒子3bから種晶3aを製造する一般的な方法は、粒子排出部16を経て排出されるシリコン製品粒子3bのうち一部を、粉碎装置を利用して粉碎することである。このように流動層反応器の外部で製造されたシリコン種晶3aは、種晶供給部18を利用して反応管に供給され得る。

【0131】

図2に図示されているように、反応器シェル1bに結合されて設置された種晶供給部18は、種晶3aを反応器の内部領域4に、連続的、周期的、または断続的に必要に応じて供給することができる。この方法は、種晶3aのサイズ及び供給量を必要に応じて制御することができるという長所があるが、付加的な粉碎設備が必要とされる。

【0132】

反面、反応ガス供給部15に設置された反応ガス供給ノズル、流動ガス供給部14に設置された流動ガス供給ノズル、またはシリコン粒子層の内部のシリコン粒子を種晶に粉碎するために別途に設置された粒子粉碎ガスノズルを利用した、シリコン粒子層の内部で、高速のガス噴射が発生する。

【0133】

このような種晶3aを内部領域4で製造する方法は、シリコン粒子の温度が容易粉碎に十分な高温となっているため、シリコン粒子が、ガスノズルの出口で下位の超音波ガスの速度においてさえ容易に粉碎されるという長所がある。この方法は、種晶3aが不純物汚染なくシリコン粒子層に経済的に製造され得るという長所を持つため、粉碎装置を必要としない。しかし、種晶3aのサイズ及び生成量を必要範囲内で制御することが難しく、種晶3aとして活用され得ない微細粉末が大量に生成される可能性がある。

【0134】

前述した通り、シリコン種晶3aの製造及び供給方法において各々長所と短所を持っている。種晶3aは、製品粒子3bのサイズの半分またはそれ以下となる約0.2mm~0.8mmの範囲内の平均サイズを有するのが好ましい。

【0135】

種晶3aの平均サイズが0.2mmより小さい場合、供給される種晶3aの量は減少するが、種晶3aは流動ガス10、反応ガス11または排ガス13により容易に排出される。対照的に、平均サイズが0.8mmより大きい場合、非常に大量の種晶3aが供給されなければならない。

10

20

30

40

50

【0136】

反応領域 Z_r でシリコン粒子 3 の成長速度を向上させるために、反応領域 Z_r での反応温度は、製品粒子 3_b の生成速度を最大化するために、所定の反応温度内に維持されなければならない。

【0137】

この目的のために、シリコン粒子が、過度な供給速度をとまわず、反応領域 Z_r と加熱領域 Z_h との間で持続的に、流動状態で互いに混合され得るように、単位時間当りの加熱領域 Z_h に供給される流動ガス 10 の供給速度、即ち、F (m o l e s / s e c) 値を設定することが必要である。

【0138】

シリコン粒子層での粒子の流動の程度は、温度だけでなく、反応ガス 11 の供給速度によって決定されるため、流動ガス 10 の流速 (u ; c m / s e c) または F 値を、反応ガス 11 が供給されない状態と、反応温度範囲内での最小流動化状態となる流速 u_{m f} またはこれに該当する F 値、すなわち F_{m f} 値を基準として設定することが好ましい。

【0139】

本発明の実施例によると、単位時間当りの加熱領域 Z_h に供給される流動ガス 10 の供給速度 (F ; m o l e / s e c) は、反応ガスを供給することなく、反応領域 Z_r でのシリコン粒子が前記反応温度範囲内で流動され始める最小流動化状態となる供給速度 F_{m f} の 1 . 0 ~ 5 . 0 倍の範囲内であることが好ましい。

【0140】

F 値が F_{m f} より小さい場合、流動ガス 10 の供給速度と内部加熱器 8 a の熱負荷は減少するが、加熱領域 Z_h での加熱速度が低減し、2 つの領域 Z_h , Z_r の間での粒子の相互混合が不十分となるため、それ故に、熱伝達効率が低くなり、反応温度の維持が困難となる。

【0141】

反面、F 値が 5 倍の F_{m f} より大きい場合、加熱領域 Z_h での流動ガス 10 の加熱速度は速くなり得るが、内部加熱器 8 a の熱負荷が増加し、反応領域 Z_r におけるガスの流速が非常に高くなることでスラッキング現象が発生するため、シリコン析出の効率が低下する。

【0142】

シリコン粒子層の内部に設置される反応ガス供給部 15 は、反応領域 Z_r に反応ガス 11 を安定的に継続供給することができるような様々な構造で構成され得る。

【0143】

例えば、反応ガス供給部 15 は、加熱領域 Z_h に設置されたチューブ型反応ガスノズルのみを含む。ノズルの壁は、内部加熱器 8 a による放射加熱、または高温のシリコン粒子 3 に接触することにより加熱され、ノズルの内壁温度は、初期分解温度である約 300 ~ 350 以上に維持され得る。このことは、ノズルの内壁にシリコン析出と堆積を自然に引き起こす。また、単一管の形態に設置される場合、ノズルは、シリコン粒子 3 の流動により発生する衝撃及びノまたは振動により毀損され得る。

【0144】

このような問題を防止するために、図 2 または図 4 に概略的に図示するように、反応ガス供給部 15 は、反応ガス 11 を供給するための反応ガスノズルと、同軸多重管構造の 1 つまたは複数個のノズルを含み得る。1 つまたは複数個のノズルは、反応ガスノズルを取り囲み、反応ガスノズルの保護を提供する。

【0145】

図 2 に図示するように、水素、窒素、アルゴン及びヘリウムの中から選択された 1 つまたは複数の成分を含む不活性ガス 12 は、反応ガスノズルの内壁面にシリコン析出物の堆積を防止し、機械的脆弱性を補完するために、同軸多重管の環状領域に沿って反応ガスノズルを保護するためのガスとして導入され得る。

【0146】

10

20

30

40

50

前記反応ガスノズル保護用ガスの供給速度は、流動ガス10や反応ガス11に比べて非常に低くても構わない。シリコン粒子が同軸多重管の前記環状領域に存在しても、反応ガスノズル保護用ガスは、反応ガスノズルの不必要な過熱を防止することができる。

【0147】

そして、反応ガスノズル保護用ガスに供給される不活性ガス12に塩化水素を連続的、断続的、または周期的に追加することで、前記反応ガスノズルの出口にシリコン析出物が堆積されるのを防止し、または既に形成されたシリコン析出物を除去することができる。このような目的で、非常に多くの塩化水素が供給されると、反応領域Zr内のシリコン粒子3でさえエッチング反応によって塩化シランに気化され得る。従って、塩化水素の供給量が過多とならないように留意する必要がある。

10

【0148】

本発明の実施例によって流動層反応器が加熱領域Zhの内部に設置される内部加熱器8aにより加熱されると、従来の加熱方法と比べて多くの熱量が反応領域Zrに供給され得る。従って、流動層反応器の生産性が、高圧力下で単位時間当りの反応ガス11の供給速度を高めることで著しく向上され得る。

【0149】

高圧力下におけるシリコン析出のためには、加熱方法の改善に加えて、流動層反応器の機械的安定性、特に流動層内の高温のシリコン粒子に露出される反応管2の機械的安定性を確保することが必要である。

【0150】

20

本発明の実施例において、高圧力下でシリコン析出を行うために、図2、図3及び図4に概略的に図示するように、流動層反応器は、反応管2が反応器シェル1の内部に垂直に設置され、反応器シェル1により取り囲まれるように構成される。その結果、反応管の内部空間は、シリコン粒子3層が存在し、加熱領域Zhと反応領域Zrの両方が含まれる内部領域と定義される。更に、外部領域5は、シリコン粒子層が存在せず、シリコン析出が起きない反応管2と反応管シェル1との間の空間とされる。

【0151】

このように反応器シェル1の内部空間が反応管2により区分される理由は、反応管2の両側の圧力差が小さい場合、反応管2の機械的安定性が高い反応圧力下でも確保され得るためである。

30

【0152】

更に、高圧力下でのシリコン析出工程において、内部領域4に存在するシリコン粒子が外部領域5の外部の不純物により汚染されることを防止するために、図3及び図5に概略的に図示されているように、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びこれらの混合ガスの中から選択された不活性ガス12が外部領域5を不活性ガス雰囲気に維持するため外部領域5に導入される。

【0153】

外部領域5を不活性ガス雰囲気に維持し、圧力を制御するために、多量の不活性ガス12を供給する必要はない。

【0154】

40

従って、外部領域5内の不活性ガスの流れは、少量の不活性ガス12を連続的、断続的、または周期的に外部領域5に供給することで得られる。

【0155】

本発明の実施例によると、外部領域5の圧力と内部領域4の圧力が各々、外部領域の圧力 P_o と内部領域の圧力 P_i で表される場合、2つの領域の圧力差($P = |P_o - P_i|$)は、高圧力下におけるシリコン析出工程で、反応管2の安定性を確保するために、1パール以内に維持される。

【0156】

この方法によると、反応管2の安定性を毀損することなく、 P_i または P_o 値が無限に増加し得るが、反応圧力が絶対圧力で約20パールを超過する場合、内部加熱器8aに要

50

求される熱負荷が、時間単位当りの流動ガス10の供給速度(mole/sec)と反応ガス11に対して非常に大きくなり、反応温度の維持が実際的に不可能となる。

【0157】

従って、本発明の実施例の流動層反応器の加熱において、外部領域5の圧力 P_o または内部領域4の圧力 P_i を絶対圧力で1~20バール範囲内に維持することが好ましい。

【0158】

反応管2の直径が非常に大きい大量生産用流動層反応器を利用した、高圧下でのシリコン析出運転においては、内部加熱器8aのみで反応温度を維持することが難しい場合は、内部領域Zhを加熱するために、内部領域Zhに設置される内部加熱器8aに加えて補助加熱器8bが外部領域5に設置され得る。

10

【0159】

図3及び図4には、内部領域Zhに設置された内部加熱器8aに加えて、外部領域5に設置された補助加熱器8bを概略的に図示している。

【0160】

シリコン析出反応において、追加的な加熱のために、補助加熱器8bが内部領域4に設置される場合、反応管2の外部に設置される補助加熱器8bの加熱効率が、シリコン粒子層の内部に設置される内部加熱器8aに比べて劣るため、補助加熱器8bの熱負荷が内部加熱器8aの熱負荷の100%を超過しないことが好ましい。

【0161】

補助加熱器8bの熱負荷が内部加熱器8aの熱負荷の10%より低い場合、補助加熱器8bの追加は、加熱領域Zhの加熱において意義のある効果を提供せず、経済性の面で考慮されない。

20

【0162】

従って、補助加熱器8bがシリコン析出反応に使用するため外部領域5に設置される場合、補助加熱器8bの熱負荷が、内部領域Zhに設置される内部加熱器8aの熱負荷の10~100%の範囲内であることが好ましい。

【0163】

しかし、シリコン析出の間の補助加熱器8b, 8b'の使用の有無に関わらず、前記補助加熱器8b, 8b'は、シリコン析出物の除去工程の前または途中で、反応領域Zrに反応ガスを供給し、反応器加熱開始する前にシリコン粒子3層を加熱するか、および/またはシリコン析出運転で反応管2の内壁面に堆積されたシリコン析出物Dを選択的に加熱するために使用され得る。

30

【0164】

図3及び図4は、シリコン析出操作の間のシリコン析出物Dの形成において、反応領域Zrを囲む反応管2の内壁にシリコン析出反応が起こる事例を概略的に図示している。反応領域Zr内の反応管2の壁が外部領域5に設置された補助加熱器8bで加熱される場合、シリコン析出物Dの形成速度が非常に速くなる。

【0165】

従って、補助加熱器8bが活用される場合、反応ガス11が存在する反応領域Zrを取り囲む反応管の壁が補助加熱器8bにより不必要に加熱されないように、補助加熱器8bの高さは、加熱領域Zhの高さ、即ち反応ガスの出口の高さより低くすることが好ましい。

40

【0166】

加熱領域Zhに設置される内部加熱器8aに加えて、内部領域4に熱量を供給する補助加熱器8bを外部領域5に設置する代わりに、内部領域4に電磁放射エネルギーを供給して、シリコン粒子3を加熱することも可能である。

【0167】

反応管2の直径が大きい流動層反応器のためには、様々な電磁放射エネルギーの中でマイクロ波が最も効果的である。

【0168】

50

本発明によって、内部領域 4 を加熱するために、マイクロ波 3 7 が内部加熱器 8 a と共に活用される場合、マイクロ波 3 7 の供給は多様な方法で実施され得る。

【 0 1 6 9 】

例えば、図 5 に示すように、電気エネルギーからマグネトロンのようなマイクロ波発生器 3 5 a により発生したマイクロ波 3 7 を伝達する金属導波管 3 6 は反応器シェル 1 に接続され得る。一方、シリコン粒子 3 を加熱するためのマイクロ波 3 7 を内部領域 4 に供給するために、導波管を使用せずに、1 つまたは複数個のマイクロ波発生器 3 5 b が、反応管シェル 1 と結合されて設置され得る。

【 0 1 7 0 】

これによると、加熱領域 Z h の内部空間に設置される内部加熱器 8 a に加えて、反応器の外部または反応器シェル 1 の内部で発生したマイクロ波 3 7 を利用して内部領域 4 を加熱することが可能である。

10

【 0 1 7 1 】

内部領域 4 のマイクロ波の加熱のために、マイクロ波 3 7 は内部領域 4 の上部から反応領域 Z r に供給されるか、または反応管 2 のマイクロ波透過性壁を通して加熱領域 Z h に伝達され得る。

【 0 1 7 2 】

そして、マイクロ波発生器 3 5 または導波管 3 6 は、制限なく、反応器シェル 1 のいずれの位置にも設けられ得る。

【 0 1 7 3 】

20

図 5 に概略的に図示されているように、マイクロ波発生器 3 5 a により発生したマイクロ波 3 7 は、反応器シェル 1 と接続された導波管 3 6 を通して反応器に伝達され、反応管 2 のマイクロ波透過性壁を通して加熱領域 Z h に供給され得る。一方、導波管 3 6 を使用せずに、マイクロ波は、反応器シェル 1 と結合して外部領域 5 に設置されたマイクロ波発生器 3 5 b により反応器シェル 1 の内部に発生し、反応管 2 の壁を通して加熱領域 Z h 及び / または反応領域 Z r に供給されることもできる。

【 0 1 7 4 】

外部領域 5 での補助加熱器 8 b の設置または活用の有無に関わらず、マイクロ波の加熱は、反応器加熱始動の間で、反応領域 Z r に反応ガスを供給する前にシリコン粒子 3 層を加熱するか、またはシリコン析出物の除去工程の前または途中で、シリコン析出運転の間反応管 2 の内壁に堆積されたシリコン析出物 D を選択的に加熱するために使用され得る。

30

【 0 1 7 5 】

以下、本発明の目的を達成するため、粒状の多結晶シリコン形成のための流動層反応器について、添付図面を参照して詳しく説明する。

【 0 1 7 6 】

本発明の実施例の流動層反応器では、反応器の内部空間は反応器シェル 1 により反応器の外部空間から遮断される。

【 0 1 7 7 】

前記反応器シェル 1 は、反応器の内部空間に垂直に設置された反応器 2 を取り囲む。

【 0 1 7 8 】

40

好ましくは、前記反応器シェル 1 は、炭素鋼とステンレス鋼の中から選択された少なくとも 1 種の金属または遷移金属元素を更に含む多様な合金から製造され、それにより、優れた機械的強度と良好な加工性を持つ。

【 0 1 7 9 】

装置の製作、組立及び解体を考慮して、前記反応器シェル 1 は、図 1 ~ 図 4 の 1 a、1 b、1 c 及び 1 d などに例示されるように、様々な要素からなる。

【 0 1 8 0 】

前記反応器の内部が外部空間から完全に遮断され得るように、ガスケットまたは封止物質を利用して反応器シェル 1 の要素を組み立てることが重要である。

【 0 1 8 1 】

50

前記反応器シェル1の各要素は、円筒形パイプ、フランジ、チューブ及びフィッティング部材、板、円錐、楕円またはジャケットを含む多様な形態を持つ。

【0182】

各金属要素には、その内部表面に保護膜、ライナー(liner)または保護壁が設置され得る。前記保護膜、ライナー(liner)または保護壁は、金属材質、または有機高分子、セラミック、石英などのような非金属材質で製造され得る。

【0183】

図1～図4の1a、1b、1c、1dなどに例示されるように、反応器シェル1の要素の一部は、装置保護、熱膨張の防止、作業者の保護、事故防止などの目的のため、水、オイル、ガス、空気などのような冷却媒体を使用して、一定温度範囲以下に維持されることが好ましい。

10

【0184】

図面に図示されていないが、冷却が必要な反応器シェル1の要素は、その要素の内部もしくは外部を冷却媒体が循環することができるように設計され得る。このような冷却の代わりに、作業者の保護及び過大な熱損失の防止のために、反応器シェル1の外部表面に、更に断熱材を設けることもできる。

【0185】

本発明の実施例に使用される反応管2は、反応管シェル1により固定され得るのであれば、どのような形態でも良い。

【0186】

20

反応管2は、図1～図3に図示された単純な直管や、チューブ、円錐及び/または楕円部分を含む構造であり得る。図4に概略的に図示されるように、反応管の一先端部分がフランジの形態に加工され得る。更に、前記反応管2が複数の部分からなり、このうち一部は反応器シェル1の内壁にライナー(liner)の形態で形成されても良い。

【0187】

反応管2は、高温による変形に耐え得る無機材料で作られることが好ましい。材料は、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、ガラス状炭素、ケイ素、及びこれらの混合物からなる群から選択された単一成分材料または複数の材料で作られることができる。

【0188】

30

このような炭化ケイ素、黒鉛、ガラス状炭素などの炭素含有材料は、多結晶シリコン粒子を汚染する可能性があり、炭素含有材料が反応管に使用される場合は、シリコン粒子3, 3a, 3bが接触し得る反応管2の内壁を、ケイ素、二酸化ケイ素、石英、窒化ケイ素などのような材料で塗布または裏打ちすることで、反応管2の厚さ方向に複数の層が形成され得る。

【0189】

従って、本発明の実施例に使用される反応管2は、単一成分材質の形態の材料、即ち、単層またはその厚さ方向に各層が異なる材質である複数の層からなり得る。

【0190】

反応管2の内部領域4において、シリコン粒子層は、流動ガス10を供給する流動ガス供給部14の上に形成される。

40

【0191】

シリコン粒子3は、球、楕円体、多面体、ピース、顆粒、チップ、断片などを含む多様な形態を持つ。

【0192】

シリコン粒子3を粉砕することで得られる種晶3aは主に、角が鋭い半球、半楕円体、半多面体、チップまたは断片の形態である。しかし、シリコン析出が進められるにつれて、粒子サイズが増加し、鋭い角部分が滑らかになる。

【0193】

長いシリコン析出により粒子サイズが更に増大すると、粒子が最終的に球形に近くなる

50

。

【0194】

シリコン析出に必要な反応ガス11をシリコン粒子層の内部に供給する必要があるため、反応器シェル1に結合された反応ガス11を供給するための反応ガス供給部15は、シリコン粒子層の内部まで延長される必要がある。

【0195】

1つまたは複数個の、同一の反応ガス供給ユニットを含む反応ガス供給部15は、反応器の外部に位置する反応ガス製造及び/または、貯蔵及び/または供給システムとも接続されなければならない。

【0196】

従って、本発明の実施例の反応ガス供給部15は、シリコン粒子層の内部に位置された部分に加えて、反応管2の外部及び/または反応器シェル1の内部空間と外部空間に位置する部分も更に含む。

【0197】

反応ガス供給部15において、シリコン粒子層の内部に位置された部分は、反応管2と垂直にまたは斜めに接続され得る。

【0198】

しかし、反応管2及び反応ガス供給部15の機械的安定性と、反応器の組立及び解体の容易性を考慮すると、反応ガス供給部15はシリコン粒子層の内部で垂直に設置されることが好ましい。

【0199】

反応ガス供給部15に設置された1ヶ所または複数の反応ガスの出口は、流動ガス供給部14に設置された1ヶ所または複数の流動ガスの出口より上に位置されている。

【0200】

その結果、反応管2の内部領域4が、基準高さとしての、反応ガスの出口で、上部及び下部空間に区分される。内部領域4の上部空間および下部空間はそれぞれ反応領域Zrおよび加熱領域Zhと定義される。

【0201】

本発明の流動層反応器において、シリコン析出は、シリコン析出工程の間、反応ガス11が存在する反応領域Zr内のシリコン粒子3の表面に起き、流動ガス10とシリコン粒子3は、流動ガス10が流れる加熱領域Zhで加熱される。

【0202】

このように、反応領域Zrと加熱領域Zhは内部領域4の構造によりそれらの機能が異なり、反応管2の内部空間における高さに基づいて定義される。従って、2つの領域間を物理的に分離するための、反応ガス供給部15以外の機械的手段は必要ない。

【0203】

従って、加熱領域Zhの下部で流動ガス供給部14により供給された流動ガス10は、加熱領域を通過し、反応領域Zrへ上向きに流れる。

【0204】

本発明の実施例においては、反応管2と内部加熱領域8aと、反応ガス供給部15との間に空間が形成される。この空間で、反応領域と加熱領域との間で互いに混合される粒子が持続的に、流動状態で維持されるように、流動ガス10とシリコン粒子3が内部加熱器8aの電気抵抗加熱により加熱される。従って、流動ガス10とシリコン粒子3を加熱する内部加熱器8aは、反応ガス供給部15と反応管2の内壁面との間に、反応ガスの出口の高さより高くないように設置される。その結果、内部加熱器8aが反応ガス11と直接接触できず、シリコンは、内部加熱器8aの高温の表面に析出または堆積されない。

【0205】

流動層反応器を利用して多結晶シリコンを連続的にまたは半連続的に形成する際、反応管に供給されたガス及び析出反応で発生したガスが反応管2の内部に堆積され得ないように、排出する必要がある。

10

20

30

40

50

【0206】

同様に、過剰なシリコン粒子3が反応管2の内部に堆積され得ないように、シリコン析出によって、反応管2の内部に生成されたシリコン粒子3の一部を、シリコン製品粒子3bとして反応器の外部に排出することが必要である。

【0207】

従って、流動層反応器は、ガス排出部17と粒子排出部16とを含む。ガス排出部17は、反応領域Zrを通過する流動ガス10、未反応反応ガス11及び反応副生成物ガスを含む排ガス13を流動層反応器の外部に排出する。粒子排出部16は、シリコン析出によって反応管2の内部で製造されたシリコン粒子3の一部を、シリコン製品粒子3bとして流動層反応器の外部に排出する。

10

【0208】

前述した通り、本発明の実施例による流動層反応器は、反応管2と、反応器シェル1と、流動ガス供給部14と、反応ガス供給部15と、内部加熱器8aと、ガス排出部17と、粒子排出部16とを含む。反応器シェル1は、前記反応管2を取り囲む。流動ガス供給部14は、前記反応管2の内部に形成されたシリコン粒子層の下部に流動ガス10を供給する。反応ガス供給部15は、反応ガス供給部15の反応ガスの出口が流動ガス供給部14より高く位置され得るように、シリコン粒子層3内にシリコン析出に必要な反応ガス11を供給するために、シリコン粒子層3の内部に垂直に設置される。内部加熱器8aは、反応ガス供給部と反応管2の内壁面との間の空間に設置される。反応領域Zrおよび加熱領域Zhは、前記反応ガスの出口が基準高さとして選択されることで、それぞれ前記反

20

【0209】

前述した通り、流動ガス10が充填層を通過する間に加熱され得るように、前記加熱領域Zhの空間の一部または全体に流動ガス10の流れにより流動されない充填材料22で

30

【0210】

充填材料22を流動層反応器に活用しようとする場合、反応管2の内壁、流動ガス供給部14、反応ガス供給部15及び内部加熱器8aにより取り囲まれた空間の全体または一部に充填層を形成することが必要である。

【0211】

好ましくは、本発明の実施例に使用される充填材料22の平均直径Dfは、5~50mmの範囲内である。

【0212】

Df値が5mmより小さい場合、必要とする充填材料22の個数が非常に多く、充填材料22との間の空間が非常に小さくなり、シリコン粒子3と流動ガス10が流れることが

40

【0213】

反面、Df値が50mmより大きい場合、必要とする充填材料22の個数が非常に少なく、内部加熱器8aを設置するための加熱領域Zhの空間が不十分となり、流動ガス10の分散などのような充填材料22の活用効果が大きく毀損される。

【0214】

充填材料22は、球、ビーズ、ボール、顆粒、断片、塊、楕円体、多面体、小石(pebble)、ペレット、リングまたは小塊などの中から選択されたいずれかの形態であり得る。

50

【0215】

好ましくはシリコン粒子3と流動ガス10を充填材料22により汚染されることを防止するために、充填材料22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、ガラス状炭素、ケイ素、及びこれらの混合物の中から選択される1種または複数の成分から製造される。

【0216】

最も好ましくは充填材料22は、球形態に加工された高純度シリコンである。

【0217】

炭化ケイ素、黒鉛、ガラス状炭素などの炭素含有成分を含む充填材料22の場合、シリコン粒子3及び流動ガス10が炭素不純物により汚染され得る。従って、充填材料22が炭素含有材料を含む場合は、表面は、ケイ素、二酸化ケイ素、石英、窒化ケイ素などのような材料で塗布または裏打ちされ、充填材料22の厚さ方向に、各層が異なる材料からなる複数の層を形成する。

10

【0218】

従って、本発明の実施例で使用される充填材料22は、単一成分材料またはその厚さ方向に各層が異なる材料からなる複数の層からなり得る。

【0219】

充填材料22が多孔性構造である場合、衝撃に弱くなり、容易に磨耗して不純物微粒子を生成する。従って、充填材料22は、少なくとも物質の表面における気孔を最小化し、高密度であることが好ましい。

20

【0220】

本発明の実施例で使用される充填材料22の材質、構造、表面処理及び製造方法は、物理的性質と機械的強度の検査だけでなく、小規模実験装置を利用した不純物汚染と最適条件の実験的検証を通して決定されることが好ましい。

【0221】

本発明の実施例の反応器加熱方法を利用すると、必要な熱量は、反応領域Zrに容易に供給され得る。従って、流動層反応器の生産性は、高圧下で単位時間当りの反応ガス11の供給速度(mole/sec)を高めることで、著しく向上され得る。

【0222】

高圧下でシリコン析出を行うためには、加熱方法の改善に加えて、流動層反応器の機械的安定性、特に流動層で高温のシリコン粒子に持続的に露出される反応管2の機械的安定性を確保する必要がある。

30

【0223】

本発明の実施例において、高圧下でのシリコン析出を可能にする一つの方法として、流動層反応器は、図2、図3及び図4に概略的に図示しているように、反応管2が反応器シェル1により取り囲まれるように、反応器シェル1の内部に垂直に設置されるように構成される。その結果、反応管2の内部空間は、シリコン粒子3層が存在し、加熱領域Zhと反応領域Zrの両方が含まれる内部領域4と定義される。更に、反応管2と反応器シェル1との間の空間は、シリコン層が存在せず、分解が起きない外部領域5と定義される。

【0224】

反応器シェル1の内部空間が反応管2により区分される理由は、反応管2の両側の圧力差が小さい場合、反応管2の機械的安定性が高圧下においてさえ確保され得るからである。

40

【0225】

加熱領域Zhに設置された内部加熱器8aは1つまたは複数個の加熱器ユニットを含む。

【0226】

反応器の生産性を向上するために要求される加熱領域Zhでの熱負荷が、加熱領域Zhの内部空間に設置される加熱器ユニットの個数、即ち内部加熱器8aの表面を増加させるため、設置空間的に許容されさえすれば、加熱領域Zhに設置される加熱器ユニットの個

50

数に特別な制約はない。

【0227】

内部加熱器8aが複数個の加熱器ユニットを含む場合、この加熱器ユニットは電氣的に互いに独立させることも可能である。しかしながら、それらを電氣的に直列及び/または並列に接続するほうがより効率的かつ経済的である。

【0228】

図1及び図2は、内部加熱器8aが2つの加熱器ユニットを含み、加熱器ユニットが電力供給源Eと独立的に接続される場合と、電力供給源Eと直列に相互接続される場合を各々例示している。加熱領域Zhが大きくなるほど、熱負荷を増加するための加熱器ユニットがより多く設置され得る。

10

【0229】

前記加熱器ユニットは、反応器シェル1と結合されて設置される電気接続器9, 9a, 9'を通して電力供給源Eと電氣的に接続され、電気抵抗加熱によって反応器を加熱することができる。

【0230】

流動層反応器の外部に設置された電力供給源Eは、1つまたは複数の電力変換装置、配電箱、測定及び制御部などから選択され得る。内部加熱器8aに供給される電流は、DCまたはACのいずれかであり得る。通常、電流は数百~千アンペアの範囲である。

【0231】

好ましくは、電力供給源から内部加熱器8aに供給される電力は、反応領域Zr及び/または加熱領域Zhの温度が所定の範囲内に維持されるように制御される。

20

【0232】

内部加熱器8aと電力供給源Eの電気接続を提供するために、反応器シェル1と結合されて設置される電気接続器9, 9a, 9'は、各加熱器ユニット別に設置されることもできる。一方、いくつかのまたは全部の加熱器ユニットと接続されるように設置されることもできる。

【0233】

本発明において、電気抵抗加熱が行われる間、反応器シェル1と結合されて設置される電気接続器9, 9a, 9'は、高温まで加熱されないことが好ましい。

【0234】

従って、電気接続器9, 9a, 9'は、自発的な抵抗加熱を減少、または所定の温度以下に冷却させることができる電極部を含むことが望ましい。前記電極部は加熱器ユニットと電氣的に接続されることができさえすれば、反応器シェル1の内部及び/または外部のいずれの位置に設置されても構わない。

30

【0235】

加熱器ユニットに電気を供給することにより抵抗加熱を実施するために、加熱器ユニットは1対の電極部と接続されなければならない。複数個の加熱器ユニットは、対応する電極部を通して電氣的に相互接続され得る。

【0236】

従って、本発明の実施例の電気接続器9, 9a, 9'は、反応器シェル1の内部及び/または外部に設置される電極部を含み、加熱器ユニットは、前記電極部により電氣的に直列及び/または並列に相互接続され得る。

40

【0237】

電気接続器9, 9a, 9'は、以下の構成要素を一部または全部含み得る。(i) 電気抵抗が低く発熱が少ない金属導体で製作された電極; (ii) ケーブル、バー、チューブ、シャフト、導管、成形物などの電力伝達部と電極を接続する接続器; (iii) 個別加熱器ユニットを物理的に支持し、電極部を支持する一方で、電極部と電力伝達部を電氣的に接続する炭素系材質の支持体またはチャック; (iv) 電極部または前記支持体をガス、水、オイルなどの冷媒で冷却するための冷却手段; (v) 反応器シェル1を含む金属材質との電気絶縁のための絶縁手段; 及び(vi) 前述した構成要素の接続、封止、絶縁または組立の

50

ための部品、フィッティング部材など

【0238】

頻繁に、内部加熱器 8 a を構成する抵抗体 3 8 自体が電極として使用される。一方、別の材料または大きさが抵抗加熱を減少させるために選択され得る。

【0239】

電極部の形態及び大きさは、加熱領域 Z h の直径及び許容空間、加熱器ユニットの個数と空間的配置、電極部や電力伝達部に許容される空間、内部抵抗加熱を減少するのに必要な断面積などを考慮して決定されなければならない。

【0240】

電極部は、反応器シェル 1 の側面及び/または下部に設置され得る。構造を考慮すると、内部加熱器 8 a の電極部はシェル 1 下部の内部または外部に設置されることが好ましい。

10

【0241】

本発明の実施例においては、電極部は電力供給源と加熱器ユニットとの間を電氣的に接続する。各加熱器ユニットに対して、1 対の電極部が加熱器ユニットの入力端子と出力端子となる。電極部の相互接続または電気回路的構成は、加熱器ユニットの空間的配置と電力供給源 E の定められた仕様により予め定められる。

【0242】

電極部は互いに分離して設置され、電力伝達部に別途に接続されることもできる。一方、電力伝達部すなわち電極接続器は、複数の電極部を電氣的に接続するために設置され得る。

20

【0243】

図 2 及び図 5 は、反応器シェル 1 の内部に設置された電極接続器 9 ' が 2 つの加熱器ユニットを電氣的に接続する場合を例示している。前述した通り、電極接続器 9 ' は反応器シェル 1 の外部空間に、またはシェル 1 と結合するように設置され得る。

【0244】

この電極接続器は、激しい抵抗加熱を防止する抵抗体 3 8 (図 6 及び図 7) と同一材料で製作され得る。また、銅 (Cu)、アルミニウム (Al) 及びカドミウム (Cd) の中から選択された 1 つまたは複数の金属元素を含む金属または合金で製作されるか、または黒鉛で製作した後、炭化ケイ素 (SiC) などの機能性セラミック層を塗布することもできる。ここで、電極部及び/または電極接続器の、反応器シェル 1 の金属材質からの絶縁を防止することが必要である。

30

【0245】

電極部の一部は、高温の加熱領域 Z h の下部に露出され、電気絶縁または封止材の保護が必要であるため、金属材質の電極、絶縁部品またはこれと結合される反応器シェル 1 の全体または一部が冷媒を循環させることで冷却されることが好ましい。

【0246】

電極部は、電極接続器と同様に、激しい抵抗加熱を防止し得る仕様に応じて抵抗体 3 8 と同一材料で製作され得る。あるいは、銅 (Cu)、アルミニウム (Al) 及びカドミウム (Cd) の中から選択された 1 つまたは複数の金属元素を含む金属または合金で製作され得る。また、表面が炭化ケイ素で処理された黒鉛で製作し、電気絶縁及び/または不純物汚染の防止のために塗布されるか裏打ちされ得る。

40

【0247】

流動層反応器は、加熱領域 Z h に設置された内部加熱器 8 a だけで加熱され得る。しかしながら、前記内部加熱器 8 a に加えて補助加熱器 8 b が、内部領域 4 に熱を供給するために外部領域 5 に更に設置され得る。

【0248】

内部加熱器 8 a と同様に、補助加熱器 8 b も 1 つまたは複数個の加熱器ユニットからなり、反応器の加熱は、反応器シェル 1 と結合された電力供給源 E と接続された電気接続器 9 , 9 ' , 9 a を利用して電気抵抗加熱により行われ得る。

50

【0249】

この場合、補助加熱器8bの加熱器ユニットは、内部加熱器8aの加熱器ユニットから電氣的に独立しているか、内部加熱器8aの加熱器ユニットから電氣的に直列及び/または並列に相互接続され得る。図3及び図4に図示されているように、これらは、電気接統器9, 9', 9a及び/または電力供給源Eを共有することができ、また、互いに独立することもできる。

【0250】

前述したとおり、シリコン析出の間の補助加熱器8b, 8b'の使用の有無に関わらず、前記補助加熱器8b, 8b'は、シリコン析出物の除去工程の前または途中で、反応器開始操作中、反応領域Zrに反応ガス11を供給する前に、シリコン粒子3層を加熱するか、および/またはシリコン析出運転のあいだ反応管2の内壁に堆積されたシリコン析出物Dを選択的に加熱するために使用され得る。

10

【0251】

補助加熱器8bが反応器の加熱開始段階でシリコン粒子3層を加熱するために使用される場合、図3に図示されるように、補助加熱器8bの高さには特別な制限がない。

【0252】

しかし、反応領域Zrに反応ガス11が供給されるシリコン析出の間、内部加熱器8aの熱負荷を超過しない熱付加を有する補助加熱器8bが使用される場合、反応管2の内壁にシリコン析出物Dの堆積の速度が増加することができないように、図4に図示されるように、補助加熱器8bの高さを限定することが好ましい。より安全なのは、補助加熱器8bが加熱領域Z_hの高さ以下に設置されることである。

20

【0253】

図3及び図4に図示されるように、シリコン析出物Dの形成が過剰となる位置に設置される補助加熱器8b, 8b'は、シリコン析出工程では使用せず、反応器の加熱開始段階でシリコン粒子3層を加熱するか、および/またはシリコン堆積物の除去段階の前または途中でシリコン析出物Dを選択的に加熱するときに使用され得る。

【0254】

前述した通り、加熱領域Z_hに設置される内部加熱器8aに加えて、内部領域4に熱量を供給するために、補助加熱器8bが外部領域5に設置され得る。しかし、このような補助加熱の代りに、シリコン粒子3を加熱するために、内部領域4に電磁放射エネルギーが供給され得る。

30

【0255】

反応管2の直径が大きい流動層反応器のためには、様々な電磁放射エネルギーの中でマイクロ波が最も効果的である。

【0256】

本発明の実施例において、導波管36は、マイクロ波発生器35を利用して電気エネルギーから発生したマイクロ波37を伝達する。前記導波管36、またはマイクロ波発生器35が、前記内部領域4にマイクロ波37を供給して前記シリコン粒子3を加熱するために、反応器シェル1と結合して設置され得る。

【0257】

マグネトロンのようなマイクロ波発生器が反応器シェル1と結合して設置され(図5の図面符号35b参照)、電力が電力供給源Eから供給されると、マイクロ波37はシェル1の内部に直接放射され、導波管36は必要とされない。しかし、各マイクロ波発生器の容量が限られており、機械的安定性が良くないため、多数のマイクロ波発生器が必要であるという問題がある。マイクロ波発生器35が導波管36により反応器シェル1と結合されて反応器の外部に設置される場合、必要な容量が高い信頼性で得られるが、費用が非常に高くなる。

40

【0258】

マイクロ波37は、内部領域4の上部、即ち、ガス排出部17などが設置される反応器シェル1の覆い部分(図2の1bまたは図3及び図4の1d)から反応領域Zrの下部に

50

供給され得る。反応管 2 がマイクロ波を透過する石英、窒化ケイ素などで製作される場合、マイクロ波 37 は反応管 2 のマイクロ波透過壁を通して加熱領域 Z h に供給され得る。

【0259】

マイクロ波の加熱は、外部領域 5 における補助加熱器 8 b の設置または利用の可否に関わらず、反応器の加熱開始段階におけるシリコン粒子 3 の加熱、または、析出操作の間に、反応管 2 の内壁面に堆積したシリコン析出物 D を、シリコン析出物の除去工程の前にまたは途中で選択的に加熱するのに活用され得る。

【0260】

本発明の実施例において、シリコン粒子 3 層の内部にそれぞれ流動ガス 10 及び反応ガス 11 を供給するための流動ガス供給部 14 及び反応ガス供給部 15 は、チューブ、ノズル、平板、ディスクまたは円錐形板、チャンパー、フランジ、フィッティング部材、ライナー (l i n e r)、成形品、ガスケットなどの中から選択された構成要素を含み得る。

10

【0261】

本発明の実施例で使用される流動ガス 10 は、加熱領域 Z h から反応領域 Z r への熱の供給において重要な役割を果たす。

【0262】

加熱領域 Z h の下部に設置される流動ガス供給部 14 は、平板、ディスクまたは円錐形板の形態のガス分散板、または加熱領域 Z h の下部で流動ガス 10 を十分に均一に分散するための複数の穴を有するガス分散アッセンブリを含み得、および/または形態または構造に制限がない複数の流動ガス供給ノズルを含む。

20

【0263】

本発明の実施例による、流動ガス供給部 14 の流動ガスの出口よりも高い、反応ガス供給部 15 の反応ガスの出口の配置は、加熱領域 Z h による反応器の加熱に加えて、加熱領域 Z h に露出される流動ガス供給部 14 の表面にシリコンが析出される問題を防止するという利点を有する。

【0264】

シリコン析出反応に必要な流動ガス 10 は、流動ガス供給部 14 の構成によって多様な形態で供給され得る。

【0265】

図 1 は、ガス分散板を使用することなく、複数のノズル型ガス分散部 19 により、流動ガスが加熱領域 Z h の内部に供給される流動ガス供給部 14 の構成を例示している。流動ガス 10 の流れが反応管 2 の断面直径に実質的に均等に分散され得るように、複数ノズル型流動ガス分散部 19 が配置されることが好ましい。

30

【0266】

図 2 及び図 3 は、流動ガスチャンパー 19 ' に供給される流動ガス 10 が、円板型ガス分散部 19 を通して均等に分散されながら加熱領域 Z h に提供される流動ガス供給部 14 の構成を例示している。

【0267】

前記流動ガスチャンパー 19 ' は、反応器シェル 1 と結合され、必要な場合、流動ガス 10 を予熱するために、流動ガスチャンパー 19 ' の内部が加熱され得るように構成され得る。

40

【0268】

図 2 及び図 4 に図示されるように、加熱領域 Z h に充填材料 22 の固定層を形成し、この充填材料間に形成された空間を通して流動ガス 10 を流動させることも可能であり、それにより、更なるガス分散効果が得られる。

【0269】

流動ガス 10 の上昇する流れにより流動されない充填材料 22 の固定層が、本発明の実施例により流動ガス供給部 14 の上に形成される場合、この固定層は反応ガス供給部 15 の反応ガスの出口より低い位置に、即ち、加熱領域 Z h の全体または下部の一部に形成されることが好ましい。

50

【0270】

シリコン析出に必要な反応ガス11を反応領域Zrの内部に供給する反応ガス供給部15は、様々な形態で構成され得る。図2に例示されるように、単一反応ガスノズルまたは複数の反応ガスノズルを含み得る。あるいは、反応ガス11を供給するための各反応ガスノズルが、加熱領域Zhの内部で1つまたは複数のノズルにより取り囲まれる同軸多重管の形態で構成され得る。

【0271】

本発明の実施例による粒子排出部16が反応器シェル1の下部で流動ガス供給部14と結合される場合、粒子排出部16は反応ガス供給部15に沿って同軸多重管の形態に設置されて組み立てられる。そのほかに、粒子排出部16は反応ガス供給部とは別途に独立的に形成して構成され得る。

10

【0272】

加熱領域Zhの体積によって、1つまたは複数の同軸多重管があり得る。流動ガス供給部と粒子排出部と関連して、反応ガス供給部15の構造例が下記に表されている。

【0273】

図2は、加熱領域Zhにおける同軸多重管形態として反応ガス供給部15を構成する一例として、1セットの多重管を図示している。図に例示するように、チューブ型反応ガスノズルと保護用チューブ型保護ノズルは二重管の形態に形成され、二重管の下部が粒子排出部16と可能な限り同軸となるように組み立てられ得る。

【0274】

反応ガス供給部15は、水素、窒素、アルゴン及びヘリウムの中から選択された1つまたは複数の成分を含む不活性ガス12が反応ガスノズルと保護ノズルとの間の環状空間を通して導入されるように構成されることが好ましい。これは、反応ガスノズルの内壁面が、シリコン析出が可能な温度まで加熱されることを防止し、これにより、反応管ノズルの内壁面における明らかなシリコン析出と堆積が防止される。

20

【0275】

更に、反応ガスノズルの出口においてシリコンが析出され、堆積されることを防止し、または既に形成されたシリコン析出物を除去するために、反応ガス供給部15は、前記不活性ガス12に連続的に、断続的に、または周期的に塩化水素を追加することができる装置を含み得る。

30

【0276】

反応ガスノズルを取り囲むために設置する保護ノズルが1つのみでは、シリコン析出が開始される初期分解温度以下に反応ガスノズルの内壁面の温度を維持することが難しい場合、2つ以上の保護ノズルが同軸多重管の形態で設置され得る。

【0277】

本発明の実施例による粒子排出部16はどのようにも構成され得るが、水素、窒素、アルゴン及びヘリウムの中から選択された1つまたは複数の成分を含む不活性ガス12が、粒子排出部16の内部にシリコン製品粒子3bの流れの反対方向に導入され得るように構成されることが好ましい。この不活性ガスは粒子排出部16を通過した後、加熱領域Zhの内部に導入され得る。

40

【0278】

あるいは、図3に概略的に図示されるように、反応ガスノズルは、流動ガス10が、流動ガスチャンバー14'に供給され、ガス分散部19によって均等に分散させた後、加熱領域Zhに供給されるようにする流動ガス供給部14の中央に垂直に設置され得る。この反応ガスノズルの下部は、製品粒子3bが中央において、加熱領域Zhから下方向に移動し得るように、粒子排出部16と同軸二重管の形態で形成される。

【0279】

更に、図4に概略的に図示されるように、反応ガスノズルと保護ノズルは加熱領域Zhにおいて同軸二重管を形成し、同軸多重管の下部で反応ガスノズルと保護ノズルとはガス分散部19を含む組立型流動ガス供給部14に沿って同軸多重管を形成する。

50

【0280】

粒子排出部16は、反応ガス供給部15とは別途に、流動ガス供給部14に含まれるガス分散部19と結合されるように設置され得る。

【0281】

本発明の実施例による流動層反応器に設置された粒子排出部16は、連続的または半連続的に形成された多結晶シリコン製品粒子3bの一部またはシリコン析出工程で形成されたその他のシリコン粒子の一部を反応器の内部領域4から排出するのに使用される。

【0282】

粒子排出部16は、内部領域4からシリコン粒子3bを連続的に、周期的にまたは断続的に適切な時に排出されるようにすることができる。

10

【0283】

更に、図3に図示されるように、シリコン粒子3bが流動ガスチャンバー14'に残っている間に冷却され、それから反応器の外部に排出されるように、付加的な空間が反応器シェル1に具備され得る。

【0284】

本発明の実施例によると、内部領域4から排出されたシリコン粒子3の一部、即ち、シリコン製品粒子3bは、反応器と直接接続された多結晶シリコン製品の貯蔵部または移送部に移送され得る。

【0285】

流動層反応器を使用して形成されたシリコン製品粒子3bは、必然的に粒子サイズの分布を持つため、ここに含まれたサイズが小さい粒子は種晶3aとして活用され得る。

20

【0286】

従って、内部領域4から排出されるシリコン製品粒子3bをサイズによって分級する分級手段に移送し、大きい粒子を多結晶シリコン製品の貯蔵部または移送部に移送し、小さい粒子を種晶3aとして活用することが可能である。

【0287】

前記反応器の内部領域4、即ち、シリコン粒子層の高い温度を考慮するならば、シリコン製品粒子3bが粒子排出部16を通過する間、冷却されることが好ましい。従って、高温の粒子を冷却するために、水素、窒素、アルゴン、ヘリウムなどのようなガスが粒子排出部16内に導入されるか、水、オイル、ガスなどの冷媒が、粒子排出部16の壁に沿って循環される。

30

【0288】

この他にも、図式化されていないが、粒子排出部16は、シリコン製品粒子3bが流動層反応器の外部に排出される前、流動層反応器に残っている間に冷却され得るように、例えば、図3の流動ガスチャンバー14'または反応器シェル1の下部(図3の1b)と結合することで、十分な空間を有する構成され得る。

【0289】

シリコン製品粒子3bが前記粒子排出部16を通して反応器の外部に排出される間、シリコン製品粒子3bの不純物による汚染を防止することが必要である。従って、高温のシリコン製品粒子3bと接触する粒子排出部16の構成要素において、無機材質からなるチューブ、ライナー(liner)または成形品を使用することが好ましい。

40

【0290】

このような粒子排出部16の構成要素は、金属材質からなる反応器シェル1及び/またはライナーなどと結合されて固定されることが必要である。いくらか冷却された製品粒子と接触し、またはそれらの壁が冷却され得る粒子排出部16の構成要素の内壁は、無機材質の代りに、添加剤や充填剤を含んでいない高分子材料で塗布または裏打ちされた金属材質からなるチューブ、ライナー(liner)または成形品を具備され得る。

【0291】

前述した通り、シリコン製品粒子3bは、反応器の内部領域4から粒子排出部16を通して多結晶シリコン製品の貯蔵部または移送部により、連続的に、周期的にまたは断続的

50

に排出され得る。

【0292】

また、反応器と製品貯蔵部との間に分級手段を設置して、シリコン製品粒子3bをサイズによって分類し、小さい粒子を種晶3aとして活用することも可能である。

【0293】

産業的に活用される様々な粒子分級装置は、本発明の実施例において分級手段として使用され得る。好ましくは、シリコン製品粒子3bと接触する分級手段の構成要素は、粒子分級段階において不純物により汚染されることを防止するために、粒子排出部16に使用される材質または添加剤や充填剤を含まない高分子材料で製造される。

【0294】

図2～図4は、一つの同軸多重管セットが垂直に設置されるもっともシンプルな場合を概略的に例示しているが、このような構成は、複数の同軸多重管が加熱領域Zhの内部空間に設置され、複数の反応ガス管からなる反応ガス供給部15を構成しようとする際にも活用され得る。

【0295】

前述した流動ガス供給部14、反応ガス供給部15及び/または粒子排出部16の構成要素は、反応器シェル1に使用され得る金属に加えて、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の中から選択された1つまたは複数の材質で製作され得る。

【0296】

特に、シリコン粒子3及び/または製品粒子3bと接触する構成要素は、シリコン粒子3の不純物汚染を防止するために、ケイ素、窒化ケイ素、または石英などからなる単一層、または厚さ方向への複数層からなり得る。

【0297】

前述した通り、本発明の実施例によって反応管シェル1の内部空間が、反応管2を基準として内部領域4と外部領域5に各々定義される場合、反応管2の両側の圧力差を、操作によって低減させ、反応管2の安定性を毀損することなく反応圧力を十分に増大させることが可能である。

【0298】

この目的を達成するためには、流動層反応器が(i)外部領域5を不活性ガス雰囲気に維持するための不活性ガス接続器26；(ii)内部領域の圧力 P_i 及び/または外部領域の圧力 P_o を測定及び/または制御するための圧力制御器；及び(iii)圧力差を0パーセント $|P_o - P_i|$ 1パーセントの範囲内に維持するための圧力差制御器を含むことが要求される。

【0299】

流動層反応器の内部領域4に、シリコン粒子4a層が形成され、流動ガス10と反応ガス11がそれぞれ、流動ガスの出口及び反応ガスの出口を通してシリコン粒子4a層に供給され、結果的にシリコン析出が生じる。流動層反応器の内部領域4は、流動ガス10、未反応反応ガス11及び反応副生成物ガスを含む排ガス13が流れる空間を有する。

【0300】

従って、前記内部領域4は、シリコン粒子3の流動層でシリコンが析出されることによる、多結晶シリコン粒子の形成において基本的な役割を果たす。

【0301】

反面、外部領域5においてはシリコン粒子3層は形成されず、反応ガス11が流れない。従って、反応管2の外壁面と反応器シェル1との間に形成される外部領域5においては、シリコン析出反応は起きない。

【0302】

外部領域5は下記のような重要な役割を果たす。

【0303】

第1に、外部領域5は、内部領域4と外部領域5との間の圧力差を制限された範囲内に

10

20

30

40

50

維持することで反応管 2 を保護するための空間を提供する。

【 0 3 0 4 】

第 2 に、外部領域 5 は、反応器からの熱損失を防止または低減する断熱材 6 のための空間を提供する。

【 0 3 0 5 】

第 3 に、外部領域 5 は、内部領域 4 に設置される内部加熱器 8 a に加えて、反応管 2 の周囲に沿って設置される補助加熱器 8 b のための空間を提供する。

【 0 3 0 6 】

第 4 に、外部領域 5 は、反応管 2 の外部を不活性ガス雰囲気¹⁰に維持することにより、内部領域 4 の内部での爆発または腐食を誘発し得る有機または無機の気相または固相不純物を防止し、反応管 2 を反応器シェル 1 の内部に安全に設置および維持する空間を提供する。

【 0 3 0 7 】

第 5 に、外部領域 5 は、外部領域接続器 2 8 によって内部領域 4 に特定されるガスの成分、濃度、温度、圧力、粒子成分などの測定を可能とし、従って、反応管 2 の異常発生をリアルタイムで監視することが可能である。

【 0 3 0 8 】

第 6 に、外部領域 5 は、図 4 に図示されているように、反応管 2 の内壁面に堆積され、シリコン析出物の除去工程による化学的な除去を要するシリコン析出物を加熱するための加熱器 8 b ' の空間を提供する。²⁰

【 0 3 0 9 】

第 7 に、外部領域 5 は、反応管 2 と内部領域 4 を容易に組み立て、解体させることができる。

【 0 3 1 0 】

本発明の実施例による外部領域 5 は様々な機能を有するため、外部領域の空間は、チューブ、板、成形物、フィッティング部材などの少なくとも 1 種の分割要素を利用して、上下及び/または円周方向に分割され得る。

【 0 3 1 1 】

しかしながら、前記外部領域 5 が分割される場合、分割された空間が同一のガス雰囲気と圧力を確実にするため相互接続されることが好ましい。³⁰

【 0 3 1 2 】

外部領域 5 には、反応管 2 の外部に断熱材が設置され得る。断熱材 6 としては、シリンダー、ブロック、織物、毛布、フェルト、発泡体、充填層などの形態で、放射と伝導による熱伝達を抑制する目的で、無機材質の断熱材が産業的に使用され得る。

【 0 3 1 3 】

本発明の実施例では、内部領域 4 で起こるシリコン析出反応に関わらず、外部領域 5 を不活性ガス雰囲気³⁰に維持するために、反応器シェル 1 に不活性ガス接続器 2 6 a , 2 6 b が設置される。

【 0 3 1 4 】

不活性ガス 1 2 は、水素、窒素、アルゴン及びヘリウムの中から選択された少なくとも 1 種であり得る。⁴⁰

【 0 3 1 5 】

反応器シェル 1 に設置されて外部領域 5 と空間的に接続される不活性ガス接続器 2 6 a , 2 6 b は、不活性ガス 1 2 の供給や排出を可能とし、チューブ、ノズル、フランジ、バルブ、フィッティング部材などの中から選択された 1 つまたは複数の構成要素を備え得る。

【 0 3 1 6 】

不活性ガス接続器 2 6 a , 2 6 b に加えて、直接的または間接的な温度、圧力、ガス成分の測定及び制御のために、外部領域 5 に空間的に露出される外部領域接続器 2 8 を、反応器シェル 1 に設置することも可能である。⁵⁰

【0317】

1つの不活性ガス接続器26a, 26bによって、外部領域5は、十分不活性ガス雰囲気下に維持され得る。また、2つ以上の不活性ガス接続器26a, 26bが、不活性ガスの供給と排出を独立的に実施するのに使用され得る。

【0318】

不活性ガス接続器26a, 26bは、外部領域5での独立的な不活性ガス雰囲気の維持だけでなく、外部領域接続器28を活用して実施し得る流量、温度、圧力及びガス成分の測定及び制御にも活用され得る。

【0319】

図3及び図4は、外部領域の圧力 P_o が、前記不活性ガス接続器26a, 26b及び/または外部領域接続器28を利用して測定及び/または制御される多様な場合を例示している。

10

【0320】

不活性ガス接続器26a, 26bと別途に設置され得る外部領域接続器28は、外部領域5の状態を測定及び制御するために設置される。

【0321】

また、外部領域接続器28は、チューブ、ノズル、フランジ、バルブ、フィッティング部材などの中から選択される1または複数の構成要素を具備し得る。

【0322】

不活性ガス接続器26a, 26bが設置されていない場合、外部領域接続器28が温度、圧力、ガス成分の測定及び制御だけでなく、不活性ガス12の供給及び排出にも活用され得る。

20

【0323】

それ故、不活性ガス接続器26a, 26bと外部領域接続器28は、型や機能の面で必ずしも区分される必要はない。

【0324】

位置と時間によって圧力がほぼ一定に維持され得る外部領域5とは異なり、内部領域にシリコン粒子3層が存在するため、内部領域4では必然的に圧力差が発生する。即ち、内部領域の圧力 P_i は内部領域4の位置によって異なる。

【0325】

固体粒子流動層による圧力降下は、流動層の高さにより左右されるが、流動層の高さが過剰に高くない限り、圧力降下値は通常約0.5~1パール以下である。更に、固体粒子流動層の基本特性により、圧力は時間によって不規則に変化する。従って、内部領域の圧力 P_i は位置と時間によって変化し得る。

30

【0326】

このような特性を考慮して、内部領域の圧力 P_i を測定または制御するための内部圧力制御器は、直接的または間接的に適当な位置に設置され、内部領域4と空間的に接続される。

【0327】

本発明の実施例による内部圧力制御器及び/または外部圧力制御器は、反応器の特性と制御しようとする操作変数を考慮して、多様な位置に設置され得る。

40

【0328】

内部圧力制御器は、内部領域4に空間的に直接または間接的に露出される内部領域接続器24, 25、流動ガス供給部14、反応ガス供給部15、粒子排出部16またはガス排出部17を通して内部領域4と空間的に接続されるように設置され得る。

【0329】

外部圧力制御器は、外部領域5に空間的に直接または間接的に露出された、反応器シェル1に設置された外部領域接続器28または不活性ガス接続器26a, 26bを通して外部領域5と空間的に接続されるように設置される。

【0330】

50

本発明の実施例の好ましい実施形態において、内部圧力制御器及び／または外部圧力制御器は、圧力を直接的または間接的に測定及び／または制御するのに必要な構成要素を含む。

【0331】

内部圧力制御器及び／または外部圧力制御器は、空間的接続用の接続管またはフィッティング部材；手動式、半自動式または自動式バルブ；デジタルまたはアナログ方式の圧力計または差圧計；圧力指示器または記録器；信号変換器または演算処理装置などから選択された少なくとも1種の構成要素を含み得る。

【0332】

内部圧力制御器及び／または外部圧力制御器は、機械的にまたは信号回路的に相互接続され得る。また、それらは、中央制御システム、分散制御システム及び局部的制御システムのような制御部の一部または全てと接続され得る。

10

【0333】

内部圧力制御器及び／または外部圧力制御器は、圧力に関して独立的に構成され得るが、圧力だけでなく、流量、温度、ガス成分、粒子濃度などの測定及び／または制御に必要な手段と一部または全てにおいて接続され得る。

【0334】

更に、前記内部圧力制御器及び／または外部圧力制御器の構成要素が固体粒子などの不純物に汚染されることを防止、または圧力変化を減少させるために、制御部は粒子分離用フィルター、気体浄化装置などのような分離手段や圧力緩衝用容器を具備し得る。

20

【0335】

前記内部圧力制御器は、内部領域4に空間的に直接または間接的に露出される反応器シェル1の一部、例えば、圧力、温度またはガス成分の測定及び／または観察のために設置された内部領域接続器24、25に設置され得る。

【0336】

内部圧力制御器が内部領域接続器24、25と接続されるように設置されると、シリコン粒子の流動層に起因する時間による圧力変化の確認は難しいにもかかわらず、内部領域4cの上部空間の圧力は安定的に測定及び制御され得る。

【0337】

流動層に起因する時間による圧力変化を確認するために、内部領域接続器は、シリコン粒子層と空間的に接続されるように設置され得る。

30

【0338】

また、内部圧力制御器は、反応器シェルと接続されるように内部領域4と空間的に接続され得る位置、例えば、流動ガス供給部14、反応ガス供給部15、粒子排出部16またはガス排出部17と接続される位置に設置され得る。

【0339】

更に、内部圧力制御器は、内部領域接続器24、25及び内部領域4と空間的に接続され得る2ヶ所以上の位置に設置され得る。

【0340】

内部圧力制御器が設置される位置によって、シリコン粒子の存在により測定される P_i 値は異なる。本発明の発明者により遂行された実験によると、 P_i 値には、流動層の流動特性と流動ガス供給部14、反応ガス供給部15、粒子排出部16またはガス排出部17の構造によるが、異なる位置において、1パール以内の変化が生じる。

40

【0341】

本発明による好ましい実施形態において、外部圧力制御器は、外部領域の圧力 P_o を直接または間接的に測定及び／または制御するのに適したいくつかの中から選択した場所に位置し、外部領域5と空間的に接続されるように設置される。

【0342】

外部圧力制御器が設置され得る位置の例としては、外部領域5に空間的に直接または間接的に露出される反応器シェル1に設置される外部領域接続器28または不活性ガス接続

50

器 26a, 26b が含まれる。

【0343】

本発明の実施例において、外部領域5が不活性ガス雰囲気₅に維持されることが好ましい。従って、外部領域5に不活性ガス12を供給するための不活性ガス接続器26aと、外部領域5から不活性ガス12を排出するための不活性ガス接続器26bを、外部領域接続器28として利用することが可能である。

【0344】

従って、外部領域の圧力 P_o を直接または間接的に測定及び/または制御するための外部圧力制御器を不活性ガス接続器26a, 26bまたは外部領域接続器28を通して外部領域5と空間的に接続することも可能である。

【0345】

本発明の実施例において、内部圧力制御器及び/または外部圧力制御器は、内部領域の圧力 P_i と外部領域の圧力 P_o の差、即ち、 $|P_o - P_i|$ 値を0~1バールの範囲内に維持するのに利用され得る。

【0346】

しかし、内部圧力制御器を構成する際は、内部領域4における様々な位置によって P_i 値が変化することに留意しなければならない。

【0347】

流動層の内部または下部と空間的に接続される位置に設置される、流動ガス供給部14、反応ガス供給部15、粒子排出部16、または内部領域接続器で測定される P_i 値は、シリコン粒子の流動層と直接接触しない、ガス排出部17、シリコン種晶供給部18、または内部領域接続器で測定される P_i 値より大きい。

【0348】

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器、流動ガス供給部14または粒子排出部16で定められた圧力は、最大内部圧力値 $P_i(\max)$ となり得、流動層と接触しないガス排出部17または内部領域接続器24, 25で定められた圧力は、最小内部圧力値 $P_i(\min)$ となり得る。

【0349】

これは、シリコン粒子3層では高さによる圧力差が必然的に発生し、層の下部における P_i 値はシリコン粒子層の上部における P_i 値より常に高いためである。

【0350】

この圧力差は、シリコン粒子層の高さによって増加する。シリコン粒子層において1パール以上の圧力差を得るためには、反応器の高さは極端に増加されなければならない。一方、シリコン粒子層の上部と下部との圧力差が0.01パール以下の場合、シリコン粒子層の高さが非常に小さくなるため、生産性が低下する。

【0351】

従って、シリコン粒子層の高さによる圧力差は0.01~1バールの範囲内に維持されることが好ましい。

【0352】

言い換えれば、最大圧力値 $P_i(\max)$ と、最小圧力差 $P_i(\min)$ の差が0~1パール範囲内に維持されることが好ましい。

【0353】

本発明の実施例によって反応管2の両側の圧力差、即ち、 $|P_o - P_i|$ 値を0~1パール範囲内に維持するにあたって、反応管2の高さの違いによって圧力差の値が変化することに留意しなければならない。

【0354】

内部圧力制御器が、内部領域4cの上部より圧力が高いシリコン粒子層の内部または下部と空間的に接続された内部領域接続器、流動ガス供給部14、反応ガス供給部15または粒子排出部16を通して内部領域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バールの条件が満たされることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0355】

対照的に、内部圧力制御器が、シリコン粒子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と空間的に接続され、シリコン粒子の流動層と接触しないガス排出部17、シリコン種晶供給部18または内部領域接続器24, 25を通して内部領域4と空間的に接続される場合、 $P_i = P_o$ 及び0バール ($P_o - P_i = 1$ バールの条件)が満たされることが好ましい。

【0356】

更に、1ヶ所以上で測定された平均圧力値は、内部圧力制御器及び外部圧力制御器の構成において利用され得る。

【0357】

特に、前記内部領域の圧力 P_i は、接続される空間によって変化し得るため、内部圧力制御器は、圧力値の測定を可能とする1つ以上の圧力計を備えた制御装置を含み得、測定された圧力値の平均値を計算することもできる。

【0358】

それ故、本発明の実施例によって反応管2の両側の圧力差、即ち $|P_o - P_i|$ 値を0~1バール範囲内に維持するにあたって、外部領域の圧力 P_o が最大圧力値 $P_i(\max)$ と最小圧力値 $P_i(\min)$ との間に維持されることが更に好ましい。

【0359】

本発明の実施例による内部圧力制御器及び/または外部圧力制御器は、 $|P_o - P_i|$ 値を0~1バールに、即ち、0バール $|P_o - P_i| = 1$ バールの範囲内に維持する圧力差制御器を含むことが必要である。

【0360】

圧力差制御器は、内部圧力制御器または外部圧力制御器のうち一方または両方に含まれ得る。

【0361】

但し、 P_i 値が内部領域4における位置によって変化し得ることを考慮し、内部領域4において、流動ガス供給部14、反応ガス供給部15、粒子排出部16、内部領域接続器などのような内部領域の上部4cより圧力が高いシリコン粒子層の内部、特に圧力が最も高いシリコン粒子層の下部での P_i 値は、 $P_o = P_i$ 及び0バール ($P_i - P_o = 1$ バールの条件)を満たすように、圧力差制御器により調整されることが好ましい。

【0362】

内部圧力制御器は、圧力差制御器が外部領域の圧力 P_o と内部領域の圧力 P_i の差を0バール ($P_i - P_o = 1$ バールの範囲)内に維持し得るように、流動ガス供給部14、反応ガス供給部15、粒子排出部16または内部領域接続器を通してシリコン粒子層の内部と空間的に接続され得る。

【0363】

対照的に、内部領域4においては、内部領域の上部4cに空間的に接続される位置での圧力 P_i 値が、 $P_i = P_o$ 及び0バール ($P_o - P_i = 1$ バールの条件)を満たすように、圧力差制御器により調整されることが好ましい。

【0364】

内部圧力制御器が、シリコン粒子の流動層と接触しないガス排出部17、シリコン種晶供給部18、内部領域接続器24, 25などを通して内部領域4と空間的に接続されるため、圧力差制御器が外部領域の圧力 P_o と内部領域の圧力 P_i の差を0バール ($P_o - P_i = 1$ バールの範囲)内に維持することができる。

【0365】

本発明の実施例において、圧力差制御器は、内部圧力制御器、外部圧力制御器のいずれか一方、または両方に含まれ得、 $|P_o - P_i|$ 値を0~1バールの範囲内に維持するように相互連結され得る。

【0366】

本発明の実施例によって、外部領域の圧力 P_o と内部領域の圧力 P_i の差が、圧力差制

10

20

30

40

50

御器を利用して0～1バールの範囲内に維持されさえすれば、 P_i 値または P_o 値のいずれかは、非常に大きく、または非常に小さくなり得る。

【0367】

生産性の面においては、反応圧力が絶対圧力で少なくとも1バールであることが好ましい。

【0368】

単位時間当りのモル数または質量を基準とした、流動ガス10と反応ガス11の供給速度は圧力にほぼ比例して増加する。

【0369】

従って、反応圧力、即ち、 P_o または P_i 値が増加するほど、シリコン粒子層内のガスを反応温度まで加熱することが難しい作業となる。

10

【0370】

しかしながら、反応器に反応ガスを供給する前に、初期分解温度である約300～350まで反応ガス11を予熱することは難しい。更に、流動層反応器の外部で反応温度またはそれ以上の温度まで流動層を予熱することは、不純物汚染の可能性があるため、危険である。更に、流動ガス供給部14の完璧な断熱も実際には難しいため、予熱は反応温度より低い温度に制限される。

【0371】

更に、反応圧力が約20バールを超える場合は、たとえ熱負荷が最大となるように、内部加熱器8aが加熱領域Zhに設置されても、反応温度の維持に必要な熱量を供給することは現実的に不可能となる。

20

【0372】

このような制約を考慮して、外部領域の圧力 P_o または内部領域の圧力 P_i は、絶対圧力で約1～20バールの範囲内であることが好ましい。

【0373】

本発明の実施例によると、内部圧力制御器及び外部圧力制御器は、下記のとおり反応管2の両側の圧力差を低減させる圧力差制御器を含み得る。

【0374】

圧力差制御器を利用することで、反応管2の安定性を損なうことなく、反応圧力を増加することができるため、生産性を向上させ、流動層反応器の安定性を確保することができる。

30

【0375】

例えば、内部圧力制御器が内部領域4のいずれの位置に接続されても、内部領域の内部圧力 P_i と外部領域の外部圧力 P_o が、それぞれ0バール $|P_o^* - P_i^*|$ 1バールの条件を満たす制御基準値である P_i^* 及び P_o^* に制御され得るように、内部圧力制御器と外部圧力制御器は、それぞれの圧力差制御器を含み得る。

【0376】

このために、内部圧力制御器は、所定の内部圧力値 P_i^* を維持するための圧力差制御器を含み、外部圧力制御器は、反応管2の両側の圧力差を0バール $|P_o^* - P_i^*|$ 1バールの範囲内に維持する条件を満たす外部圧力値 P_o^* を維持するための圧力差制御器を含み得る。

40

【0377】

同様に、外部圧力制御器は、所定の外部圧力値 P_o^* を維持するための圧力差制御器を含み、内部圧力制御器は、反応管2の両側の圧力差を0バール $|P_o^* - P_i^*|$ 1バールの範囲内に維持する条件を満たす内部圧力値 P_i^* を維持するための圧力差制御器を含み得る。

【0378】

また、内部圧力制御器を内部領域4のいずれの位置に接続しても、内部圧力制御器が所定の内部圧力値 P_i^* を維持し得るように、圧力差制御器が含まれ得る。外部圧力制御器は、高さに関係なく、0バール $|P_o - P_i^*|$ 1バールの条件を満たすように、外

50

部圧力 P_o を制御するための圧力差制御器を含み得る。

【0379】

外部領域の圧力 P_o と内部領域の圧力 P_i の圧力差を 0 ~ 1 パールの範囲内に維持するために、圧力差制御器の P_i^* 及び P_o^* 値を設定する際には、反応管 2 の封止手段 4 1 a , 4 1 b を通した不純物成分の流出を考慮する必要性もある。

【0380】

本発明の実施例による流動層反応器の設置、操作において、反応管 2 の封止手段 4 1 a , 4 1 b を利用したガス封止を完璧に達成することは容易でない。一方、シリコン粒子 3 の流動により発生した反応管 2 の内因性熱膨張または反応管 2 に与えられる剪断応力により、封止手段 4 1 a , 4 1 b による封止が不十分となり得る。

10

【0381】

本発明の実施例によると、圧力差制御器の運転条件、つまり P_i^* 及び P_o^* 値を正確に設定することで、封止手段 4 1 a , 4 1 b を通して内部領域 4 と外部領域 5 との間に不純物成分が流出する問題を解消することができる。

【0382】

本発明の実施例によると、内部領域の圧力及び外部領域の圧力を各々制御するために、圧力差制御器の圧力制御条件は、排ガス 1 3 の成分や外部領域 5 に存在するガスの成分分析に基づいて設定され得る。

【0383】

例えば、ガス排出部 1 7 または排ガス処理部 3 4 を利用した排ガス 1 3 の成分分析、または外部領域接続器 2 8 または不活性ガス接続器 2 6 b を利用した外部領域に存在するガスの成分分析によって、内部領域 4 と外部領域 5 との間の封止手段 4 1 a , 4 1 b による不純物成分の移動を確認することができる。

20

【0384】

内部領域 4 に供給されない不活性ガス 1 2 の成分が排ガス 1 3 から検出される場合、外部領域 5 から内部領域 4 に不純物が混入するのを減少させ、または防止するために、 P_o^* 値が減少され得るか、 P_i^* 値が増加され得る。

【0385】

対照的に、不活性ガス 1 2 に含まれた成分のほかに、内部領域 4 内の排ガス 1 3 に含まれた成分が、外部領域 5 の外部に排出されたガスから検出される場合、内部領域 4 から外部領域 5 に不純物が混入するのを減少させ、または防止するために、 P_o^* 値が増加され得るか、 P_i^* 値が減少され得る。

30

【0386】

このように、圧力制御器の制御条件を適切に選択することで、流動層反応器の設置及び運転中に、反応管 2 の封止手段 4 1 a , 4 1 b が完璧に封止をしなくとも、2 つの領域との間の不純物混入を減少させ、または防止することが可能である。

【0387】

但し、圧力差制御器で、 P_i^* 値及び P_o^* 値がどのように設定されても、0 パール $|P_o^* - P_i^*| < 1$ パールの条件は満たされなければならない。

【0388】

本発明の目的を達成するための別の例として、内部圧力と外部圧力の圧力差、 $P = |P_o - P_i|$ が測定されるように、内部圧力制御器と外部圧力制御器は相互接続され、内部領域 4 のいずれの位置での圧力 P_i についても、 P 値が 0 ~ 1 パールの範囲内に維持され得るように、内部圧力制御器及び/または外部圧力制御器は、手動、半自動または自動で調節され得る。

40

【0389】

本発明の目的を達成するための別の例として、本発明の実施例による圧力差制御器は、内部圧力制御器に含まれる接続管と外部圧力制御器に含まれる接続管を空間的に相互接続する均等管路 (equalizing line) を含み得る。

【0390】

50

内部圧力制御器に含まれて均等管路に接続される接続管は、内部領域 4 に空間的に直接または間接的に接続され得る位置に設置され得る。その位置は、内部領域接続器 2 4 , 2 5、流動ガス供給部 1 4 , 1 4'、反応ガス供給部 1 5、粒子排出部 1 6、ガス排出部 1 7 及び種晶供給手段 1 8 を含む内部領域 4 と空間的に直接または間接的に接続され得る位置に設置され得る。

【 0 3 9 1 】

更に、外部圧力制御器に含まれて均等管路に接続される接続管は、外部領域 5 に空間的に直接または間接的に接続され得る位置に設置され得る。その位置は、外部領域接続器 2 8 と、不活性ガス接続器 2 6 a , 2 6 b を含む外部領域 5 と空間的に直接または間接的に接続され得る位置に設置され得る。

10

【 0 3 9 2 】

内部圧力制御器と外部圧力制御器を空間的に相互接続する均等管路は、2 つの領域 4 , 5 の間の圧力差がほぼ 0 パールに維持されるため、最も簡単なタイプの圧力差制御器と言える。

【 0 3 9 3 】

このような長所にも関わらず、圧力差制御器が均等管路のみで構成されると、ガス成分及び不純物が 2 つの領域 4 , 5 の間で相互混合され得る。

【 0 3 9 4 】

もしそうなら、外部領域 5 における断熱材及び補助加熱器から排出される不純物が、内部領域 4、特に、多結晶シリコン粒子を汚染し得る。また、内部領域 4 からのシリコン粒子、未反応反応ガスまたは反応副生成物も外部領域 5 を汚染し得る。

20

【 0 3 9 5 】

それ故、均等管路が圧力差制御器として利用される場合、2 つの領域 4 , 5 の間のガス成分と不純物の相互混合を減少、または防止するために、圧力均等化部が均等管路に具備され得る。

【 0 3 9 6 】

圧力均等化部は、2 つの領域 4 , 5 との間の圧力維持に影響を与えることなく、ガス及び不純物成分の相互混合を防止し得る圧力均等化弁、3 方弁、粒子分離用フィルター、減衰容器、充填層、ピストン、第 3 の流体、分離膜を利用する圧力補償装置等の逆止弁を 1 つ以上を含み得る。

30

【 0 3 9 7 】

この他にも、圧力差制御器は、圧力及び流速の調節及び制御が可能な手動弁、または事前に設定された圧力または圧力差により半自動で制御される半自動弁を更を含み得る。

【 0 3 9 8 】

これらの弁は、圧力または圧力差の値を表示する圧力計と表示装置に加えて、接続管と結合されて設置され得る。

【 0 3 9 9 】

商業的に利用可能な圧力計と表示装置は、アナログ型、デジタル型及びこれらの組み合わせがある。データの貯蔵及び制御が可能なシステムは、信号変換器、信号処理機などのデータ処理手段及び計算機能を備えるローカル制御装置、分散制御装置または中央制御装置と接続することで構成され得る。

40

【 0 4 0 0 】

反応領域 Z_r で必要な熱量を供給するためには、加熱領域 Z_h に設置される内部加熱器 8 a の選択、設計、構成、操作及び制御が重要である。これと関連して、産業的に確立した電気抵抗加熱技術は本発明で利用され得る。

【 0 4 0 1 】

例を挙げると、非特許文献 1 及びここで引用された参考文献で言及された電気抵抗加熱技術は本発明でも利用可能である。

【非特許文献 1】

M. Orfeuil , " Electric Process Heating : Technologies / Equipment / Applications ,

50

” Battelle Press , 1987 (ISBN 0-935470-26-3)

【 0 4 0 2 】

このような技術を活用する際、本発明の実施例で使用される内部加熱器 8 a は、少なくとも一部が流動状態を有する高純度のシリコン粒子 3 層と接触しながら、加熱領域 Z h の内部に設置される点を考慮する必要がある。

【 0 4 0 3 】

本発明の実施例で使用され得る内部加熱器 8 a は、時折不規則な流動状態を見せ、ガス気泡が爆発する反応管 2 におけるシリコン粒子 3 の動き、などに伴う流動層の衝撃、応力及び振動に耐えることができ、抵抗加熱のために電気接続器 9 , 9 ' , 9 a と電氣的に接続されさえすれば、いずれの形態も取り得る。

10

【 0 4 0 4 】

従って、この内部加熱器 8 a を構成する加熱器ユニットは、粒子の流動層の内部に設置され得、加熱領域 Z h における内部加熱器 8 a と継続して接触するシリコン粒子 3、流動ガス 1 0 及び充填材料 2 2 から不純物汚染されることを防止し得るように、十分な機械的安定性を有する電気抵抗加熱を提供する抵抗体 3 8 を含み得る。

【 0 4 0 5 】

本発明の実施例において、加熱器ユニットを構成し、電気抵抗加熱を提供する抵抗体 3 8 は、断面が、円形、楕円形または多角形である棒、ワイヤー、フィラメント、バー、ストリップまたはリボン、または断面が同心円形、楕円形または多角形の断面を有する導管、チューブ、シリンダーまたはダクトの形態であり得る。前記断面は、抵抗体 3 8 の長さ方向に沿って 1 つまたは複数の形態及び / またはサイズを有し得る。

20

【 0 4 0 6 】

抵抗体 3 8 の材料として、電流により重大な物性変化がなく、反応温度より最低約 1 0 0 以上高い融点を有し、加熱温度の範囲での比抵抗値が約 $1 \mu \text{ohm} \cdot \text{cm} \sim 0.1 \text{ohm} \cdot \text{cm}$ の範囲であるものが好ましい。前述した引用文献に言及された抵抗体の材料が本発明でも使用され得る。

【 0 4 0 7 】

抵抗体 3 8 の材料は、黒鉛、炭化ケイ素及びケイ素の中から選択された 1 つまたは 2 つを含み得る。

【 0 4 0 8 】

電気抵抗加熱器の抵抗体 3 8 としてたびたび使用される黒鉛は、必要な長さ、断面及び形態に加工された後、純粋成形物または複合物の形態で使用され得る。粒子不純物の形成を防止するために、約 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さの炭化ケイ素層が黒鉛の表面に形成されることが好ましい。

30

【 0 4 0 9 】

例えば、炭化ケイ素層は、シリコン単結晶成長装置におけるシリコン溶融体るつぼを加熱するために使用されるような抵抗体 3 8 として使用されるように、曲折溝 (meandering slot) を形成するように加工された、直径が大きい黒鉛管の表面に形成され得る。

【 0 4 1 0 】

ケイ素は、高純度シリコン粒子 3 層の内部に設置される内部加熱器 8 a 用抵抗体 3 8 として好ましい。しかし、高純度シリコンは低い温度範囲では比抵抗が高すぎるため、不純物成分でドーピングするか、比抵抗が低い抵抗体 3 8 を複合体形態に形成するか、または低温で抵抗加熱が良い成分の複数の層を有する構造に形成することができる。

40

【 0 4 1 1 】

電気抵抗加熱にたびたび使用される抵抗材料は、金属や合金を含み得る。

【 0 4 1 2 】

抵抗体 3 8 を含む材料は、タングステン (W)、レニウム (Re)、オスミウム (Os)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、テクネチウム (Tc)、ハフニウム (Hf)、ロジウム (Rh)、パ

50

ナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、白金(Pt)、トリウム(Th)、ランタン(La)、チタン(Ti)、ルテチウム(Lu)、イットリウム(Y)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)及びアルミニウム(Al)の中から選択された1つまたは複数の金属元素または合金を含み得る。

【0413】

更に、抵抗体38は、ケイ化モリブデン(Mo-Si)、ランタンクロマイト(La-Cr-O)、ジルコニア及びそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種と共に、非炭素系セラミック成分と金属元素を含み得る。

【0414】

内部加熱器8aの加熱器ユニットのサイズは、加熱領域Zhの内部に設置されても反応ガス11との接触を避けることができ、シリコン粒子3の流動により発生する衝撃、応力及び振動に耐え、電気接続器9, 9', 9aと電氣的に接続されるように抵抗加熱を行うことができさえすれば、特別に限定されない。

【0415】

しかしながら、個々の内部加熱器ユニットの性能は、特別な物質だけでなく、電流の流れによって断面積により直接影響を受ける電気抵抗値のような電氣的特性によっても決定されるため、抵抗加熱特性を最適化することが好ましい。

【0416】

この加熱器ユニットを構成する抵抗体38は、電極部を含む電気接続器9, 9', 9aを通して電力供給源Eと電氣的に接続される。

【0417】

前述した通り、抵抗体38を構成する成分の大部分が、高純度のシリコン粒子3を汚染する不純物成分であるため、シリコン粒子3との直接接触を防止することが重要である。

【0418】

それ故、抵抗体38とシリコン粒子3との直接接触を防止するために、(i)保護管40が抵抗体38の外部に設置されるか；(ii)各々異なる障壁成分で製作された1つまたは複数の分離層39が、抵抗体38の表面に形成されるか；または(iii)保護管40が、分離層39が形成された抵抗体38の外部に設置され得る。

【0419】

保護管40は、2つの方法で抵抗体38の外部に設置され得る。第1に、保護管40は、図1または図3に図示されるW型、またはU型内部加熱器8aのように、抵抗体38の長さ方向の全部、または一部を、厚さ方向に取り囲み得る。または、図2、図4及び図5に図示される埋没型内部加熱器8aのように、抵抗体38は、放射管形態に密閉した保護管40の内部に設置され得る。

【0420】

U型またはW型加熱器ユニット8aの場合、保護管40は、抵抗体38の形態によってチューブ、導管、成形品などの多様な形態であり、抵抗体38と接触するか、保護管40と抵抗体38との間の空間に設置され得る。

【0421】

更に、抵抗体38及び/または保護管40は、単一ユニットで構成され得、または複数の構成要素を含み得る。

【0422】

例えば、図1は、加熱器ユニットが、電気接続器9、即ち電極部に設置された2つの垂直の構成要素および水平の仲介部分と電氣的に接続することで構成される場合を概略的に図示している。

【0423】

抵抗体38及び/または保護管40を構成する複数の構成要素は、(i)抵抗体38の接続器を機械的に加工するか、(ii)溶接手段またはプラズマ/アークなどを利用して溶接するか、(iii)接続用フィッティング部材または部品を使用するか、または(iv)上記の方法の組合せを通して結合され得る。

10

20

30

40

50

【0424】

構成要素は、同一の大きさ、同一材料からなり得る。しかし、断面積、長さなどのような要素の物理的特性が温度による電氣的性質を考慮して選択され、構成要素が容易にかみ合うように加工されさえすれば、異なる大きさ、または材料であっても使用され得る。

【0425】

フィラメント/ワイヤー放熱器、石英管放熱器、セラミック放熱器などを含む埋没型、即ち放射管型加熱器ユニット8aは、抵抗体38が密閉されて安全に保護され得るため、抵抗体38の選択において有利である。本発明の実施例の加熱器ユニット8aで使用され得る保護管40は、厚さ方向に、同心円形、楕円形、多角形などを含む多様な断面形態を持つことができる。このような保護管40はシリコン粒子3と接触するため、内部加熱器8a及び/または保護管40自体からの不純物によるシリコン粒子3の汚染を防止し得るように、単一層、すなわち単一成分材質、または複数の分離層39で作られるべきである。更に、保護管40を構成する分離層39または材料は、抵抗体38から高温において電気伝導性を有する高純度のシリコン粒子3への電流の流れを防止する電気絶縁性を提供する必要がある。

10

【0426】

保護管40を使用することなく、加熱器ユニット8aを利用してシリコン粒子3と流動ガス10を加熱するためには、不純物汚染を防止するために、抵抗体38の表面に1または複数の分離層39を形成することが好ましい。更に、保護管40においても、抵抗体38から高純度のシリコン粒子3へ電流が流れるのを防止する電気絶縁性を提供するために、好ましくは分離層39が必要である。この場合、分離層39は、抵抗体38を保護するという、保護管40の機能も果たす。

20

【0427】

電気絶縁性を確保し、シリコン粒子3の不純物汚染を防止するためには、加熱器ユニット8aは、上に分離層39が形成された抵抗体38を取り囲むように、保護管40を設置することで構成され得る。この場合、保護管40は長さ方向に沿って加熱器ユニット8aの全部または一部に設置され得る。

【0428】

前述した通り、本発明の実施例による内部加熱器8aの加熱器ユニットは、分離層39の数、保護管40の可否などにより様々な方法で構成され得る。

30

【0429】

最も簡単な例の形態は、抵抗体38及び/または保護管40は、円形または同心円形であり、加熱器ユニットの断面は図6(a)~(i)に図示したような様々な形態で構成され得る。

【0430】

図6(a)は、棒型の抵抗体38の表面に2種の分離層39', 39"が形成される場合を図示し; 図6(b)は、棒型の抵抗体38が保護管40により取り囲まれて接触する場合を例示し; 図6(c)は、棒型の抵抗体38が保護管40により間隔をあけて取り囲まれる場合を図示し; 図6(d)は、分離層39aが形成された棒型の抵抗体38の外側の表面が、別の分離層39bが形成された保護管40の内側の表面と接触する場合を図示し; 図6(e)は、分離層39aが形成された棒型の抵抗体38が、外側の表面に別の分離層39bが形成された保護管40内に間隔をあけて挿入される場合を図示し; 図6(f)は、分離層39aが形成された棒型の抵抗体38が、内側の表面に別の分離層39bが形成された保護管40内に間隔をあけて挿入される場合を図示し; 図6(g)は、2つの分離層39', 39"がチューブ型の抵抗体38の外側の表面に形成され、1つの分離層39''が内側の表面に形成される場合を図示し; 図6(h)は、外側の表面に分離層39a, 39a'が形成されたチューブ型の抵抗体38が、外側の表面に別の分離層39bが形成された保護管40の内部と接触する場合を図示し; 図6(i)は、外側の表面に分離層39aが、及び内側の表面に分離層39a'が各々形成されたチューブ型の抵抗体38が、保護管40内に間隔をあけて挿入される場合を図示している。

40

50

【 0 4 3 1 】

更に、U型またはW型加熱器ユニットは、抵抗体 3 8 によりシリコン粒子の不純物汚染を防止するために、図 6 に図示された、いくつかの例の組合せを利用した様々な方法で構成され得る。

【 0 4 3 2 】

また、埋没型、つまり、放射管型内部加熱器 8 a は、産業的に活用される様々な方法で構成され得る。図 7 (a) ~ (d) は、抵抗体 3 8 の厚さ方向の断面の例をいくつか概略的に図示している。

【 0 4 3 3 】

図 7 (a) は、ワイヤー、棒またはフィラメント形抵抗体 3 8 が保護管 4 0 の内部で絶縁体 4 2 により支持される場合を図示し；図 7 (b) は、抵抗体 3 8 が断面が四角形となるように加工され、保護管 4 0 の内部に設置される場合を図示し；図 7 (c) は、断面が半円形である抵抗体 3 8 が、内表面上に追加の分離層 3 9 b が形成された、保護管 4 0 の内部の分離層 3 9 a により完全に取り囲まれる場合を図示し；図 7 (d) は、カットされたチューブの形態に加工された抵抗体 3 8 が、外表面上に追加の分離層 3 9 b が形成された保護管 4 0 の内部に設置される場合を図示している。

10

【 0 4 3 4 】

分離層 3 9 は、抵抗体 3 8 及び/または保護管 4 0 の表面に更に形成され得る。

【 0 4 3 5 】

U型またはW型の加熱器ユニットと同様に、放射管型加熱器ユニットに含まれる抵抗体 3 8 も、不純物汚染及び/または腐食を防止するために、表面を分離層 3 9 でコーティングすることもできる。

20

【 0 4 3 6 】

放射管型加熱器ユニットは、各ユニット別に電気入口端子と出口端子が必要である。また、図 7 (a) ~ (d) に図示されたような抵抗体 3 8 の構成要素は、入力端子から供給された電流が外部端子を通して出て行くことができるように、保護管 4 0 の内部に電氣的に相互接続されることが必要である。

【 0 4 3 7 】

前述したように、加熱器のタイプに関係なく、抵抗体 3 8 及び/または保護管 4 0 の構成は、多様に選択され得る。しかし、不純物汚染を最大限防止することが必要な場合、分離層 3 9 を適切に形成することが非常に重要である。

30

【 0 4 3 8 】

本発明の実施例による分離層 3 9 及び/または保護管 4 0 は、1または複数の層からなりえる。しかし、それが、5層以上からなる場合、分離層 3 9 の障壁成分の間の熱膨張の差が深刻となり、分離層 3 9 を形成するのにかなりの時間、労力及び費用を要する。従って、分離層 3 9 及び/または保護管 4 0 は 1 ~ 5 層からなることが好ましい。

【 0 4 3 9 】

本発明の実施例の障壁成分は、抵抗体 3 8 からシリコン粒子 3 及び/または流動ガス 1 0 に不純物の拡散を防止する成分を含む必要がある。

【 0 4 4 0 】

内部加熱器 8 a に供給された電流が、高温で電気伝導性を有する高純度のシリコン粒子 3 に流れると、シリコン粒子 3 は瞬時に溶けるか、互いに引っ付き合う。

40

【 0 4 4 1 】

このような問題を防止するために、障壁成分は、分離層 3 9 及び/または保護管 4 0 が少なくとも 1 の電気絶縁層を含むように、電気絶縁成分の中から選択され得る。

【 0 4 4 2 】

本発明の実施例の分離層 3 9 及び/または保護管 4 0 を構成する障壁成分は、電気絶縁層及び/または抵抗体 3 8 に含まれた不純物がシリコン粒子 3 及び/または流動ガス 1 0 に拡散されることを防止し得る層を形成し得る成分の中から選択され得る。

【 0 4 4 3 】

50

障壁成分の例は、ケイ素 (Si) またはホウ素 (B) のように、室温で非金属性質を有する元素の窒化物、酸化物、炭化物または酸化窒化物を含む。

【0444】

更に、障壁成分は、室温で金属性質を持つ、タングステン (W)、レニウム (Re)、オスミウム (Os)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、テクネチウム (Tc)、ハフニウム (Hf)、ロジウム (Rh)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、白金 (Pt)、トリウム (Th)、ランタン (La)、チタン (Ti)、ルテチウム (Lu)、イットリウム (Y)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni) 及びアルミニウム (Al) の中から選択された少なくとも1の元素の窒化物、酸化物、ケイ素化物、ホウ素化物、炭化物、酸化窒化物または酸化ケイ素化物を含み得る。

10

【0445】

窒化物系障壁成分は、Si-N、W-N、Os-N、Ta-N、Mo-N、Nb-N、Ir-N、Ru-N、Tc-N、Hf-N、Rh-N、V-N、Cr-N、Zr-N、Pt-N、Th-N、Ti-N、Lu-N、Y-N などのような単一成分窒化物と、W-V-N、W-Si-N、Ta-Si-N、Ti-Si-N、Ti-C-N、Hf-Ta-Mo-N などのような混合金属窒化物を含む。

【0446】

このような窒化物系成分は、ほとんどが2,000以上の融点を有しており、その他の物理的性質が抵抗体38と異なり、抵抗体38からの不純物成分と結合し得るため、分離層39としての使用に適用できる。窒化物系分離層39の窒素成分は加熱領域Zhをほとんど汚染させないため、単一または複数の分離層39に使用され得る。更に、電気絶縁性を示すSi-N結合を有する窒化ケイ素成分は、酸化物系、酸化窒化物系、炭化物系、ケイ素化物系または酸化ケイ素化物系分離層39と共に、加熱器ユニットを形成するのに使用され得る。

20

【0447】

酸化窒化物障壁成分は、Si-O-N、W-O-N、Os-O-N、Ta-O-N、Mo-O-N、Nb-O-N、Ir-O-N、Ru-O-N、Tc-O-N、Hf-O-N、Rh-O-N、V-O-N、Cr-O-N、Zr-O-N、Pt-O-N、Th-O-N、Ti-O-N、Lu-O-N、Y-O-N などのような単一成分酸化窒化物と、Si-Al-O-N、Hf-Zr-O-N、Mo-W-O-N、V-Mo-W-O-N などのような混合金属酸化窒化物を含む。

30

【0448】

このような酸化窒化物系成分は、ほとんどが2,000以上の融点を有しており、その他の物理的性質が抵抗体38と異なり、抵抗体38からの不純物成分と結合し得るため、分離層39としての使用に適用できる。酸化窒化物系分離層39の窒素及び酸素成分は析出領域をほとんど汚染させないため、単一または複数の分離層39に使用され得る。更に、電気絶縁性を示すSi-O-N結合を有する酸化窒化ケイ素成分は、窒化物系、酸化物系、炭化物系、ケイ素化物系または酸化ケイ素化物系分離層39と共に、加熱器ユニットを形成するのに使用され得る。

40

【0449】

酸化物障壁成分は、Si-O、W-O、Ta-O、Nb-O、Hf-O、Zr-O、Ti-O などのような単一成分酸化物と、W-V-O、Ti-Si-O、Sr-Ti-O、Sr-Ti-Nb-O、Sr-La-Al-O、La-Mn-O、Sr-Hf-O、Nb-Ta-O、Ba-Zr-O、Ba-Mo-O、Ba-Ce-O、Ba-Ti-O、Ca-Ti-O、Sr-Zr-O、Sr-Mn-O、Hf-Ta-Mo-O、Y-Zr-O などのような混合金属酸化物を含む。

【0450】

このような酸化物系成分は、ほとんどが1,420以上の融点を有しており、その他の物理的性質が抵抗体38と異なり、抵抗体38からの不純物成分と結合し得るため、分

50

分離層 39 としての使用に適用できる。酸化物系分離層 39 の酸素成分は加熱領域 Zh をほとんど汚染させないため、単一または複数の分離層 39 に使用され得、窒化物系、酸化窒化物系、炭化物系、ケイ素化物系または酸化ケイ素化物系分離層 39 と共に、加熱器ユニットを形成するのに使用され得る。

【0451】

炭化物障壁成分は、Si-C、W-C、Os-C、Ta-C、Mo-C、Nb-C、Ir-C、Ru-C、Tc-C、Hf-C、Rh-C、V-C、Cr-C、Zr-C、Pt-C、Th-C、Ti-C、Lu-C、Y-C などのような単一成分炭化物と、Si-W-C、Ta-Hf-C、Si-Ti-C などのような混合金属炭化物と、W-C-N、Ta-C-N、Zr-C-N、Ti-C-N のような遷移金属炭化窒化物などを含む。

10

【0452】

このような炭化物系成分は、ほとんどが 2,000 以上の融点を有しており、その他の物理的性質が抵抗体 38 と異なり、抵抗体 38 からの不純物成分と結合し得るため、分離層 39 としての使用に適用できる。炭化物系分離層 39 の炭素成分は加熱領域 Zh を汚染させる傾向があるため、炭化物系分離層を単一分離層 39 として使用するよりは、加熱領域 Zh から炭化物系分離層を遮蔽するために、窒化物系、酸化窒化物系、ケイ素化物系、酸化ケイ素化物系分離層 39 を使用することが好ましい。

【0453】

ケイ素化物障壁成分は、W-Si、Os-Si、Ta-Si、Mo-Si、Nb-Si、Ir-Si、Ru-Si、Tc-Si、Hf-Si、Rh-Si、V-Si、Cr-Si、Zr-Si、Pt-Si、Th-Si、Ti-Si、Lu-Si、Y-Si、Mg-Si などのような単一成分ケイ素化物と、W-V-Si、W-Ti-Si-N、Ti-Zr-Si-C、Hf-Ta-Si-N などのような混合金属ケイ素化物を含む。ケイ素化物と結合する酸素原子を有する酸化ケイ素もケイ素化物系成分に含まれ得る。

20

【0454】

このようなケイ素化物系または酸化ケイ素化物系成分は、融点が 1,420 以上となるように調節され得る。更に、その他の物理的性質が抵抗体 38 と異なり、抵抗体 38 からの不純物成分と結合し得るため、単一または複数の分離層 39 として使用され得る。また、窒化物系、酸化物系、酸化窒化物系または炭化物系分離層 39 と共に、加熱器ユニットに形成され得る。

30

【0455】

更に、分離層 39 をなす障壁成分には、ホウ素の窒化物、酸化物、炭化物、酸化窒化物などのように、優れた物性を有するホウ素含有物質も含み得る。ホウ素系分離層 39 のホウ素成分は、高温で加熱領域 Zh を汚染させ得るため、ホウ素系分離層 39 を単一分離層 39 として使用するより、加熱領域 Zh からホウ素系分離層を遮蔽するために、窒化物系、酸化窒化物系、ケイ素化物系または酸化ケイ素化物系分離層 39 を使用する必要がある。

【0456】

本発明の実施例によって抵抗体 38 の表面に分離層 39 を形成することにより加熱器ユニットを構成することは、様々な方法で実施され得る。

40

【0457】

例えば、先で説明したように、加熱器ユニットは、分離層 39 を形成するために、分離層 39 の障壁成分を含む構成ユニットを使用して、抵抗体 38 の表面を取り囲むようにして、同軸多重管の形態に構成され得る。

【0458】

このような分離層 39 の構成ユニットは分離層 39 を形成するのに使用される場合、加熱器ユニットは、所定のサイズ、形態及び個数によって決まる各分離層 39 の構成ユニットを塗布または製造し、分離層 39 で抵抗体 38 を取り囲むことで構成され得る。

【0459】

この方法は、複数の分離層 39 の構成ユニットを組み立てて加熱器ユニットを構成する

50

場合に適合する。分離層 39 の各構成ユニットは、それぞれの障壁成分を含む各層が、厚さ方向に断面が円形、多角形、同心円形または同心多角形の形態であり、抵抗体 38 の表面を取り囲むことができる、1 または複数の分離層 39 を含み得る。

【0460】

この方法によると、抵抗体 38 の表面と分離層 39 との間、分離層 39 と分離層 39 との間、または分離層 39 の構成ユニット間に微細な空間が存在し得るが、これらは加熱器ユニットの作用を妨害しない。

【0461】

これとは異なり、分離層 39 は、選択された各障壁成分を抵抗体 38 の表面に所定の厚さにコーティングすることで形成され得る。このような分離層 39 の直接コーティングにて、複数の層からなる分離層 39 は単一コーティング装置または種々のコーティング装置を利用して形成され得る。

10

【0462】

この方法によると、分離層 39 は、抵抗体 38 の表面と分離層 39 との間、または分離層 39 間に不必要な空間なく密接に形成され得る。

【0463】

更に、加熱器ユニットは、分離層 39 の構成ユニットを組立て、直接コーティングにより分離層 39 を形成することで構成され得る。

【0464】

本発明の実施例に従った抵抗体 38 の表面の全体または一部への分離層 39 の形成は、別途の反応器やコーティング装置を利用して実施され得る。その他に、本発明の実施例で利用される流動層において、または既存の利用可能な鐘型析出反応器の内部空間において実施することもできる。

20

【0465】

抵抗体 38 は対応する反応器の電極部セットに接続され、抵抗体 38 を加熱するためにこの電極部を通して電気が供給される。更に、加熱ユニットは、抵抗体 38 の表面に分離層 39 を形成するため、析出反応器に分離層 39 形成用原料ガスを提供することで製造され得る。

【0466】

その他、分離層 39 の一部が、別途の装置を利用して抵抗体 38 の表面に形成され、残りの分離層 39 が、本発明の実施例で利用される析出反応器または既存の析出反応器を利用して更に形成され得る。

30

【0467】

この場合、1 つまたは複数の未完成加熱器ユニットが、電極部と接続して析出反応器の内部に配置された後、未完成加熱器ユニットを加熱するために電極部を通して電気が供給され得る。更に、析出反応器の内部に分離層 39 を形成するための原料ガスは、分離層 39 を形成し、本発明の実施例で活用され得る加熱器ユニットを完成させるために導入される。

【0468】

更に、本発明の実施例において、単一層または複数の層からなる分離層 39 は、(i) 物理的蒸着法 (PVD) (スパッタリング蒸着法、パルスレーザー蒸着法、イオン注入法及びイオンめっき法など含む); (ii) 化学的蒸着法 (CVD) (常圧 CVD、金属有機 CVD、プラズマ化学気相成長法など含む); (iii) 溶融体噴霧法 (Melt Spray Coating; 各種噴霧法及びエアゾール蒸着法を含む); (iv) 熱反応析出拡散法 (溶融塩法及び粉末法を含む); そして (v) ゼル - ゲル法及び溶液法により形成され得る。

40

【0469】

本発明の実施例において、分離層 39 の厚さの合計は、1 μm ~ 5 mm の範囲内であることが好ましく、および / または保護管 40 の厚さは、1 mm ~ 20 mm の範囲内であることが好ましい。

50

【0470】

分離層39の厚さの合計が1 μ mより小さい場合、障壁成分は十分な分離効果を示さない。対照的に、厚さの合計が5mmより大きい場合、分離層39の形成が難しく、熱膨張の差により層分離が発生し得るため、保護管40を使用することがむしろ便利となる。

【0471】

更に、保護管40の厚さの合計が1mmより小さいと、シリコン粒子3との接触や、外部衝撃により容易に破損され得る。反対に、厚さの合計が20mmより厚い場合、加熱領域Zhにおいて内部加熱器8aにとられる空間が不必要に大きくなり、シリコン粒子3の加熱効率の面でも望ましくない。

【0472】

前述したように、分離層39及び/または保護管40からなる障壁成分と分離層39の個数、物性などの選択は、不純物拡散防止効率、電気絶縁性能、物理的安定性などをテストして事前に決定され得る。

【0473】

前述したように、抵抗体38の表面に分離層39を形成することで、加熱器ユニットによるシリコン粒子3の不純物汚染をより完全に防止するために、分離層39は、ケイ素を障壁成分として含む1 μ m~5mmの範囲内の厚さのシリコン層を、更に含み得る。

【0474】

分離層39へのシリコン層追加の必要性、および追加されるシリコン層の厚さ、位置などは、予備実験を通して決定され得る。

【0475】

必要な場合、分離層39へのシリコン層の追加は、シリコン析出用反応ガスを使用して、本発明の実施例による析出反応器、または既存の析出反応器の内部において、または別途のコーティング、膜形成または反応装置を利用して実施され得る。

【0476】

この場合、シリコン層のコーティングは、対応する分離層39としっかり結合し得る反応条件下で行うことが好ましい。

【0477】

前述した通り、加熱器ユニット製造の間、抵抗体38の加工前後、分離層39の形成前後、またはシリコン析出操作の前に、残留不純物の除去、または化学的改質のために、400~3,000の温度範囲内で加熱器ユニットを熱処理することが好ましい。

【0478】

更に、加熱器ユニットの熱処理は、真空下または水素、窒素、アルゴン、ヘリウムなどのガス雰囲気下で実施されるのが好ましい。

【0479】

この熱処理は、本発明の実施例に使用される析出反応器または既存の析出反応器で実施され得る。その他、別途の熱処理装置またはコーティング装置を利用して実施することもできる。

【0480】

全ての実施形態を図面に図示しなかったが、本明細書と図1~図4に例示された必要な構成及び要素を選択して組み合わせることで、本発明の実施例による方法及び装置は様々な想定され得る。

【産業上の利用可能性】

【0481】

上述の説明から明らかなように、本発明による流動層反応器及びこれを利用した多結晶シリコンの形成方法は、下記のような長所を提供する。

【0482】

(1) 反応管内部にシリコン粒子層が形成された空間が、反応ガス供給部により反応領域と加熱領域に区分されるため、加熱領域でシリコンが析出及び堆積され、その結果反応器の運転が中断されるといった問題が防止され得る。

10

20

30

40

50

【 0 4 8 3 】

(2) シリコン粒子が加熱領域内にある間に 2 つの領域間のシリコン粒子が、流動状態で継続的に相互混合され得、領域を通過する流動ガスが加熱領域の内部空間に設置された内部加熱器により加熱されるため、シリコン析出に必要な熱量が反応領域に素早く供給され得る。

【 0 4 8 4 】

(3) 内部加熱器が加熱領域の内部に設置されるため、不必要な熱損失が最小化され、高収率でのシリコン析出に必要な反応温度が容易に維持され得る。

【 0 4 8 5 】

(4) 加熱領域の内部に設置された内部加熱器の周辺に充填材料で充填層が形成される場合、2 つの領域間の早い熱伝達のために要求される、加熱領域内の流動ガスを加熱するために必要な熱量の消費は、加熱速度増加の間、加熱領域の下部方向への熱損失の減少およびシリコン粒子の流動を妨害しないことにより最小化され得る。

10

【 0 4 8 6 】

(5) 反応ガスの注入により継続的に冷却されることが必要な反応領域に、十分な熱量が供給され得るため、反応圧力が増加され得、流動層反応器の生産性が最大化され得る。

【 0 4 8 7 】

(6) 本発明は、シリコン粒子層が反応ガス供給部の出口を基準として反応領域と加熱領域に区分されさえすれば、いずれの形態または構造の流動層反応器に適用され得るため、粒状の多結晶シリコンの製造に広範囲で活用され得る。

20

【 0 4 8 8 】

(7) 反応管の内部と外部の圧力差が小さい範囲に維持され得るため、高圧力下におけるシリコン析出物の形成に関わらず、反応管の機械的安定性が確保され、反応管の両サイドの圧力差により生じる反応管の損傷が防止され得る。

【 0 4 8 9 】

(8) 不純物汚染を最小化すると同時に、シリコン粒子が効率的に加熱され得るため、本発明は、高純度の多結晶シリコン粒子の大量生産に利用され得る。

【 0 4 9 0 】

この技術分野における、上記明細書において開示されているこれらの技術の概念及び具体的実施態様は、本発明と同目的の、他の実施態様における実施のための修正または設計の基礎として容易に利用し得るものと認められる。また、この技術分野における、このような同等の実施形態にかかるこれらの技術は、クレームに付随するこの発明の特質や範囲から外れるものではないと認められる。

30

【 符号の説明 】

【 0 4 9 1 】

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

40

4 内部領域

5 外部領域

6 断熱材

7 ライナー(l i n e r)

8 a 内部加熱器

8 b 補助加熱器

9 電気接続器

1 0 流動ガス

1 1 反応ガス

1 2 不活性ガス

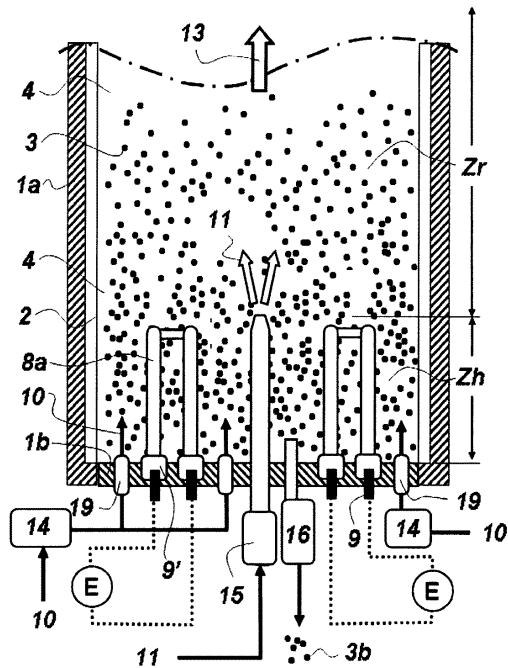
50

- 1 3 排ガス
- 1 4 流動ガス供給部
- 1 5 反応ガス供給部
- 1 6 粒子排出部
- 1 7 ガス排出部
- 1 8 種晶供給部
- 1 9 ガス分散部
- 2 2 充填材料
- 2 4 , 2 5 内部領域接続器
- 2 6 不活性ガス接続器
- 2 8 外部領域接続器
- 3 4 排ガス処理部
- 3 5 マイクロ波発生器
- 3 6 導波管
- 3 7 マイクロ波
- 3 8 抵抗体
- 3 9 分離層
- 4 0 保護管
- 4 1 封止材
- 4 2 絶縁材
- D シリコン析出物
- E 電力供給源
- Z h 加熱領域
- Z r 反応領域

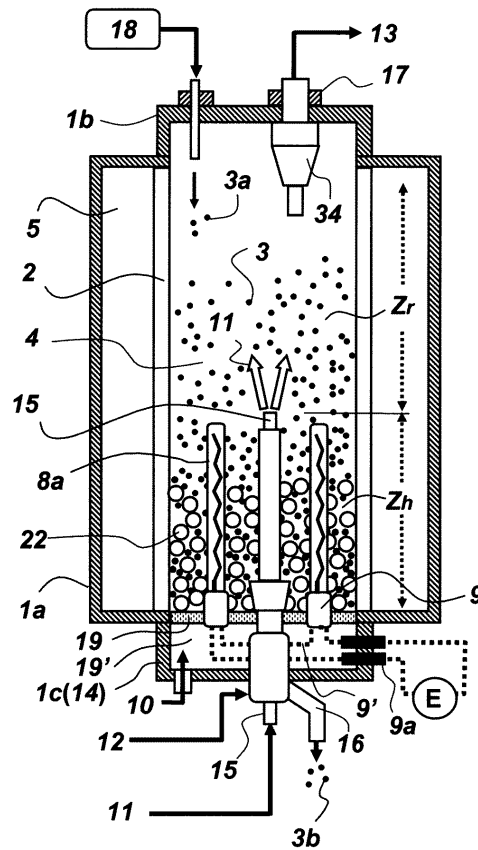
10

20

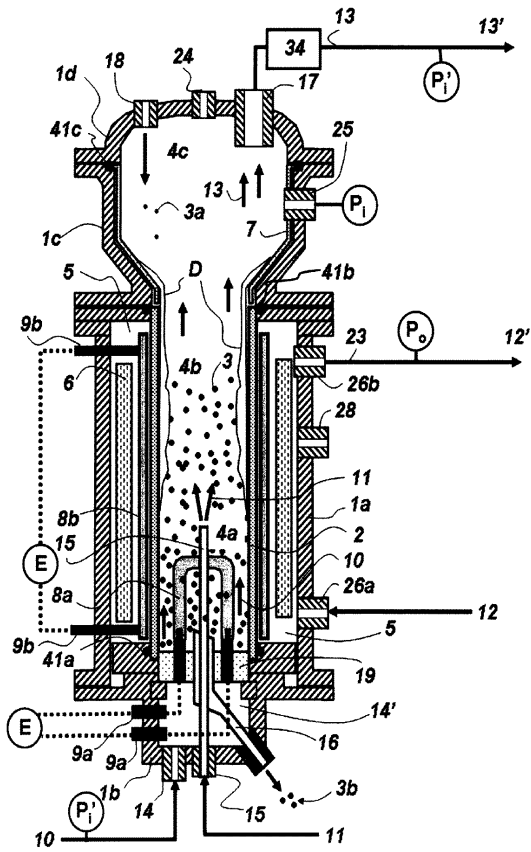
【図1】



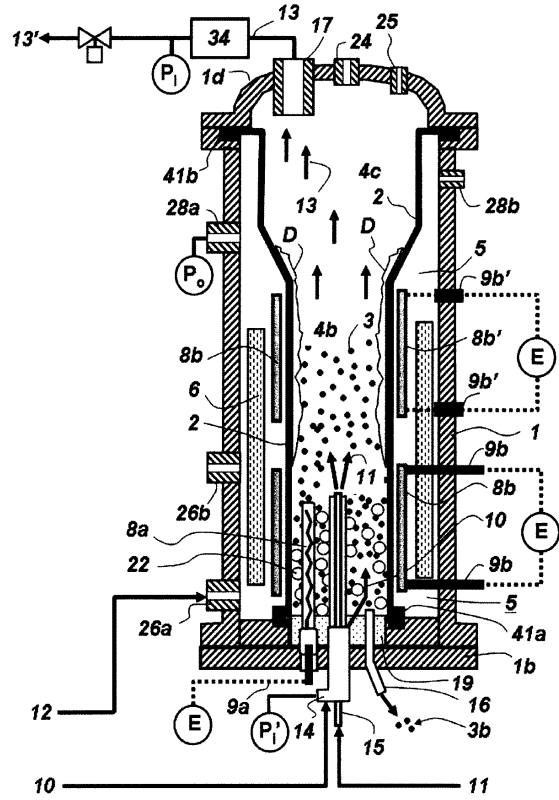
【図2】



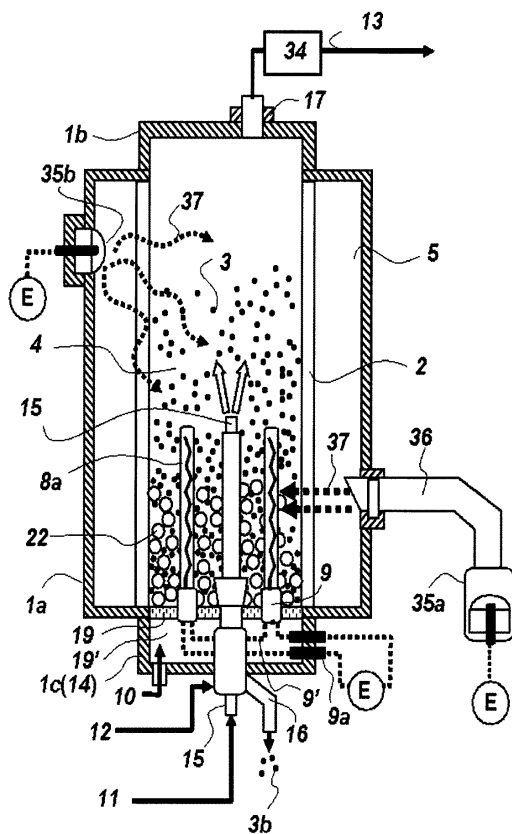
【 図 3 】



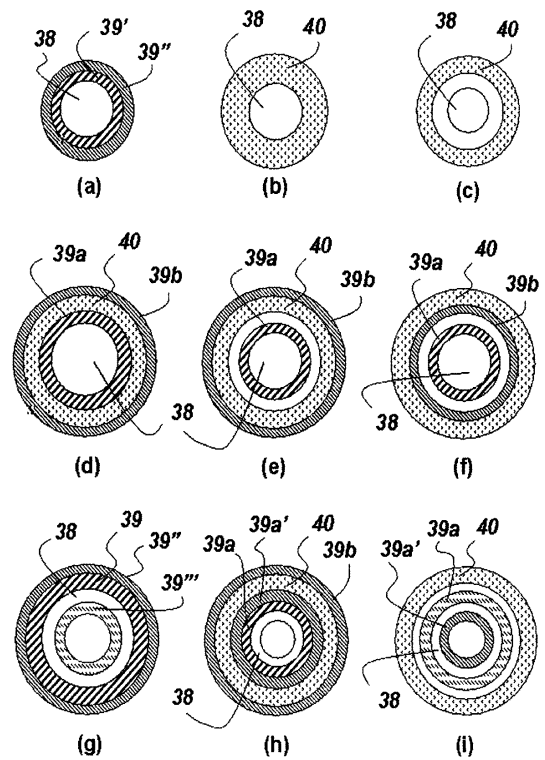
【 図 4 】



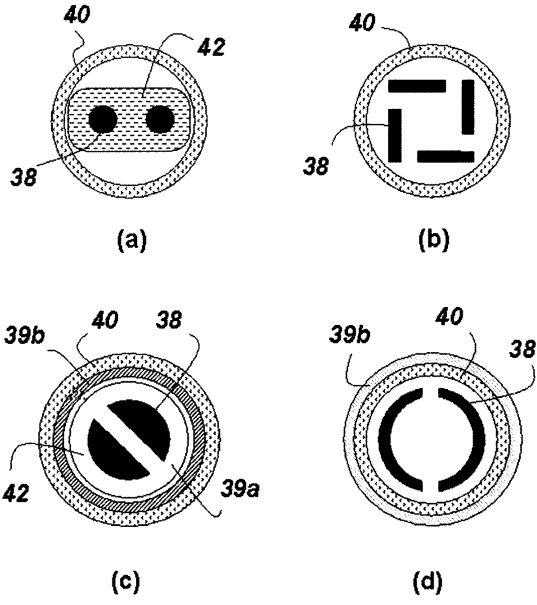
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



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 永田 史泰

- (56)参考文献 特開2001-146412(JP,A)
特開平2-21938(JP,A)
特開平3-215310(JP,A)
特開昭63-55112(JP,A)
特開平1-168333(JP,A)
特開2002-220219(JP,A)
特表平11-510560(JP,A)
特開昭63-147814(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B33/00-33/039
B01J8/18-8/46