

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5219051号
(P5219051)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int. Cl. F I
C O 1 B 33/03 (2006.01) C O 1 B 33/03

請求項の数 18 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2009-510899 (P2009-510899)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月14日(2007.6.14)
 (65) 公表番号 特表2009-536915 (P2009-536915A)
 (43) 公表日 平成21年10月22日(2009.10.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2007/002880
 (87) 国際公開番号 W02007/145474
 (87) 国際公開日 平成19年12月21日(2007.12.21)
 審査請求日 平成20年11月12日(2008.11.12)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0053826
 (32) 優先日 平成18年6月15日(2006.6.15)
 (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、ダエジオンーシ、ユセーナク、
 ジャンードン、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】 流動層反応器を用いた多結晶シリコンの連続形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応管内部で形成されるシリコン粒子の層が、流動する状態である間にシリコン析出が起きるように、シリコン含有反応ガスを供給する反応ガス供給手段の反応ガスの出口が前記シリコン粒子の層内部に位置し、

前記反応ガスの出口の上端が、各々前記反応ガスによるシリコン析出のための反応領域と前記シリコン粒子の加熱のための加熱領域である前記反応管内部の上側と下側を分離する高さの基準となる、

粒状の多結晶シリコンを形成するための、流動層反応器を用いて、多結晶シリコンを形成する方法であり、

前記方法は、

(i) 前記反応領域を取り囲む前記反応管の内壁面にシリコン析出物が堆積される間、前記反応ガスと接触した、前記シリコン粒子の表面にシリコン析出が生じるように、前記反応ガス供給手段により前記反応ガスを供給する、シリコン粒子の形成工程と、

(ii) 前記シリコン粒子の形成工程後に、前記反応ガスを供給することなく、前記シリコン粒子の層の高さが、前記反応ガスの出口の高さを超過しないように、前記シリコン粒子の形成工程後に前記反応管内部に残留する前記シリコン粒子の層に含まれるシリコン粒子の一部を前記流動層反応器の外部に粒子排出手段により排出する、シリコン粒子の部分排出工程と、

(iii) 前記シリコン粒子の部分排出工程の後に、前記反応ガスを供給することなく、

10

20

前記シリコン析出物と反応して気相のシリコン化合物を生成するエッチングガスを前記反応領域に供給することでシリコン析出物を除去する、シリコン析出物の除去工程と、

(iv) 前記シリコン析出物を除去し、前記エッチングガスの供給を停止した後、前記反応管内部にシリコン粒子を補充する、シリコン粒子の補充工程と

を有する、

多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 2】

前記シリコン粒子の形成工程、前記シリコン粒子の部分排出工程、シリコン析出物の除去工程およびシリコン粒子の補充工程を繰り返すサイクルを含む、

請求項 1 に記載の流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

10

【請求項 3】

前記流動層反応器は、前記反応管を取り囲む反応器シェルを有し、前記反応管の内部空間は、前記シリコン粒子の層が存在し、前記加熱領域と前記反応領域を含む内部領域とし、前記反応管と前記反応器シェルとの間の空間は、前記シリコン粒子の層が存在せず、前記析出反応が起きない外部領域とする、

請求項 1 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 4】

(i) シリコン粒子の形成工程が、

前記反応領域に形成されるシリコン粒子の層が流動状態となるように、流動ガス供給手段を用いて、前記加熱領域の前記シリコン粒子の層に流動ガスを供給するサブ工程と、

前記反応管の内部領域及び/または外部領域に設置された加熱手段を用いて、前記シリコン粒子を加熱するサブ工程と、

前記粒子排出手段を用いて、前記内部領域で形成された前記シリコン粒子の一部を前記流動層反応器の外部に排出するサブ工程と、

前記シリコン粒子の層を通過する流動ガス、未反応ガス、副生成物を含む排ガスを、ガス排出手段を用いて前記流動層反応器の外部に排出する、サブ工程と、

を有する、

請求項 3 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

20

【請求項 5】

前記外部領域に、不活性ガスを供給する、

請求項 3 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

30

【請求項 6】

前記外部領域の圧力 (P_o) と前記内部領域の圧力 (P_i) の差を、 $0 \text{ パール} < | P_o - P_i | < 1 \text{ パール}$ の条件を満足するように維持する、

請求項 3 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 7】

前記エッチングガスが、四塩化ケイ素 ($SiCl_4$)、塩化水素 (HCl)、及び塩素 (Cl_2) から選択された少なくとも一の塩素含有物質を有する、

請求項 1 又は 2 に記載の流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 8】

前記エッチングガスが、水素、窒素、アルゴン、及びヘリウムから選択された少なくとも一の物質を更に有する、

請求項 7 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの製造方法。

40

【請求項 9】

前記シリコン粒子の形成工程及び/または前記シリコン析出物の除去工程において、前記反応領域の絶対圧力を $1 \sim 20$ パールの範囲内に維持する、

請求項 1 又は 2 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 10】

前記シリコン析出物の除去工程が、前記エッチングガスを用いて、反応ガスの出口の端に形成されたシリコン析出物を除去する工程を有する、

50

請求項 1 又は 2 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 1 1】

前記反応領域に前記エッチングガス供給部の出口が露出した、流動層反応器の反応ガス供給部及び/または流動層反応器のエッチングガス供給部により、前記エッチングガスを供給することで、前記シリコン析出物の除去工程を実施する、

請求項 1 又は 2 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 1 2】

前記シリコン析出物の除去工程において、前記シリコン粒子の層が、シリコン粒子が非流動化された固定層、または一部シリコン粒子が流動化されたままである流動層となるように、前記加熱領域に残留した前記シリコン粒子の層に流動ガスを供給する、

10

請求項 1 1 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 1 3】

前記流動ガスが、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、及び塩化水素から選択された少なくとも一の物質を有する、

請求項 4 に記載の流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 1 4】

前記流動ガスにより流動しない充填物の固定層が、前記加熱領域の下部において、前記シリコン粒子の層に更に形成される、

請求項 4 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 1 5】

20

前記シリコン析出物の除去工程において、前記シリコン粒子の層を通過する流動ガス、未反応エッチングガス及び/又はエッチング反応生成ガスを含むエッチング工程の排ガスを、前記流動層反応器の外部に排出する、

請求項 4 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 1 6】

前記反応ガスが、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)、及び四塩化ケイ素 (SiCl_4) から選択された少なくとも一のシリコン含有物質を有する、

請求項 1 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 1 7】

30

前記シリコン析出物の除去工程において、前記シリコン析出物の一部の温度を、 $500 \sim 1,250$ の範囲内に維持する、

請求項 1 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【請求項 1 8】

前記シリコン析出物の除去工程において、前記反応管の内部領域及び/または外部領域に設置された加熱器によりシリコン析出物を加熱する、

請求項 1 ~ 3 のいずれか又は 1 7 に記載の、流動層反応器を用いる多結晶シリコンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、流動層反応器を利用した多結晶シリコンの製造方法に関し、特に、多結晶シリコン (polycrystalline silicon、multicrystalline silicon、polysilicon または poly-Si) 形成装置の反応管の内壁面に堆積するシリコン析出物を効果的に除去することを可能にする多結晶シリコンの連続形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高純度多結晶シリコンは、化学又は工業原料として半導体素子、太陽電池などに広く使用される。また、精密機能装置及び小型高集積精密システムを製造するのにも使用される

50

。このような多結晶シリコンは、高純度シリコン含有反応ガスの熱分解及び/又は水素還元反応により、例えば、シリコン粒子への連続的なシリコンの堆積により形成される。

【0003】

多結晶シリコンの商業規模生産において、鐘型反応器が主に使用されてきた。前記鐘型反応器により製造された多結晶シリコン製品は、直径が約50～300mmである棒形状である。しかし、基本的に電気抵抗加熱システムからなる鐘形反応器は、棒の最大直径には必然的に限界があるため、連続的に作動させることができない。この反応器はまた、シリコン表面が制限的であり、熱損失が高いため、析出の効率が低く、電気エネルギーの消費が高いというような深刻な問題を持つことも知られている。

【0004】

前記のような問題点を解決するために、最近では、サイズが約0.5～3mmである粒子形態に多結晶シリコンを生産するための流動層反応器を用いるシリコン析出工程が開発されている。この方法によると、シリコン粒子の流動層は上部方向へのガスの流れにより形成され、シリコン粒子のサイズは、加熱された流動層に供給されるシリコン含有反応ガスから粒子にシリコン原子が堆積することで増加する。

【0005】

既存の鐘型反応器のように、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)又はこれらの混合物のようなSi-H-Cl系シラン化合物が、シリコン含有反応ガスとして流動層反応器に使用され、前記反応ガスは、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有し得る。

【0006】

多結晶シリコンを形成するためのシリコン析出に関し、反応温度、またはシリコン粒子の温度は、最も広く使用されているトリクロロシランは、約900～1,100に維持されなければならないが、モノシランは、約600～850に維持されなければならない。

【0007】

シリコン含有反応ガスの熱分解及び/または水素還元反応により発生するシリコン析出工程は多様な元素反応を含み、シリコン原子が顆粒状粒子に成長していく経路も、反応ガスによって複雑である。しかし、元素反応と反応ガスの種類に関わらず、流動層反応器の実施は、粒状の多結晶シリコン生成物、即ち、微粒子を生産する。

【0008】

ここで、より小さいシリコン粒子、即ち、微結晶は、連続的なシリコンの堆積又はシリコン粒子の凝集によりサイズが大きくなるにしたがって、流動性が失われ、最終的に下部に沈殿される。前記微結晶は、流動層内のその場で形成、発生するか、又は連続的、周期的、又は断続的に反応器の内部に供給される。このように、形成された更に大きい粒子、即ち、多結晶シリコン生成物は反応器の下部から連続的、周期的、又は断続的に排出される。

【0009】

シリコン粒子の表面積が比較的に広いこと、前記流動層反応器システムは、鐘形反応器の場合より高い反応収率を提供する。更に、生産された粒子は、単結晶成長、結晶ブロックの生成、表面処理及び改質、反応又は分離用化学素材の製造、又はシリコン粒子の成形及び粉砕のような後続工程なく、そのまま用い得る。このような後続工程はバッチ式で操作されてきたが、粒状の多結晶シリコンの製造は、半連続または連続的に行うことができる。

【0010】

流動層反応器を用いて粒子形態、即ち、粒状の多結晶シリコンを連続的に生産する際、最も大きな障害は、反応ガスによるシリコン析出が、高温に加熱したシリコン粒子の表面だけでなく、高温のシリコン粒子の接触または不可避に露出される反応器構成要素の表面で発生する点である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

シリコン析出は、反応ガスに露出されるシリコン粒子、反応管の内壁面、及び反応ガス供給部を有する流動層反応器内部の高温の固体表面で起こり、堆積される。堆積した析出層の厚さは、時間の経過と共に増加する。ここで、シリコン析出層の厚さがシリコン微結晶やシリコン粒子の表面で次第に増加することは、流動層析出工程の目的に附合する。しかしながら、シリコン粒子を除く、反応管の内壁面及び/または高温の流動性シリコン粒子への接触または露出する反応ガス供給部を含む反応器構成要素の固体表面において、シリコン析出物が許容水準を越えるときは大損害である。このような反応器構成要素でのシリコン析出物が、質量または厚さの許容範囲を超えると、機械的安定性が著しく低下し、長期にわたり、反応器の操作を中止しなければならない。

10

【 0 0 1 2 】

粒子形態、即ち、粒状の多結晶シリコンを経済的に製造するためには、流動層反応器の生産性の向上が必須である。更に、流動層シリコン析出工程の主要長所である流動層反応器の連続作動のためには、反応器構成要素の物理的安定性が確保されなければならない。従って、前記流動層反応器の生産性を向上させ、多結晶シリコン粒子を製造するシリコン析出工程の間、反応器の機械的安全性を確保するためには、継続的に高温のシリコン粒子および反応ガスへの露出、および接触により反応器構成要素に形成される、シリコン析出物を効果的に除去することを要する。このようなシリコン析出物の効果的な除去は、流動層反応器を用いた多結晶シリコン粒子の大量生産において、より重要である。しかし、これに関する技術は極めて少ない。

20

【 0 0 1 3 】

米国特許第 5 , 3 5 8 , 6 0 3 号 (1 9 9 4 年) は、流動層シリコン析出工程において、形成されたシリコン析出物、とりわけ流動層反応器の生成物排出手段に形成されたシリコン析出物を、エッチング法で除去する方法を開示している。このエッチングガスを利用した方法は、反応管の内壁面に形成されたシリコン析出物の除去に活用されたりもする。しかしながら、この方法の実施には、基本的に次のような段階を要する：まず、析出操作は停止されなければならない；流動層内のシリコン粒子全ては、反応器の外に排出されなければならない；それから、加熱手段は、エッチング反応用シリコン析出物を加熱するために、反応器内部に挿入されなければならない。このような煩雑で時間のかかる工程は、流動層析出工程における利用に限界がある。

30

【 0 0 1 4 】

米国特許第 6 , 5 4 1 , 3 7 7 号 (2 0 0 3 年) は、析出操作の途中に、反応ガス供給部の出口の表面におけるシリコン析出の防止、または形成されたシリコン析出物を除去する方法を開示しており、この目的は、塩化水素を含むエッチングガスを供給することで、反応ガスの供給に影響を及ぼすことなく達成される。この方法は、シリコン析出工程の操作に影響することなく、反応ガス供給部の出口でシリコンが析出される問題を解決することができる。しかし、エッチングガスが選択的に反応ガス供給部の出口付近に供給されるため、前記方法は、反応管の内壁面に形成され、堆積したシリコン析出物を除去するために利用することはできない。

40

【 0 0 1 5 】

米国特許第 4 , 9 0 0 , 4 1 1 号 (1 9 9 0 年) 及び第 4 , 7 8 6 , 4 7 7 号 (1 9 8 8 年) は、対応する構成要素の周りを冷却液が循環することで、ガス供給手段及び反応管の内壁面にシリコン析出物が堆積することを防止する方法を開示している。しかしながら、高温のシリコン粒子と継続して接触する反応器構成要素を過度に冷却するには、無駄に多大なエネルギーを消費するため、この方法は、追加の設備投資およびエネルギーの損失を補うべくシリコン粒子を加熱するための大量のエネルギー消費による高い製造コストを考慮すると、経済的に好ましくない。

【 0 0 1 6 】

一般的に化学工程に使用されている別の材料と異なり、高純度の多結晶シリコンを製造するための流動層反応器の構成要素、特に、シリコン粒子と接触する反応管は、不純物の

50

汚染が最大限排除されるように、使用される。従って、反応管の材料選択には多くの制約が伴う。高い反応温度と反応ガスの特性により、金属材料は反応管として使用され得ない。一方、シリコン粒子の不純物汚染を排除することができ、シリコン析出物が内壁面に甚だしく堆積されても、十分な機械的安全性を確保することができる非金属性無機材料を発見することは現実的に非常に難しい。

【0017】

高温の流動性シリコン粒子と継続して接触する多結晶シリコン形成用流動層反応器の反応管は、不規則な振動と重度の応力に対して脆弱である。従って、反応管の内壁面に析出されたシリコンの厚さが許容値を超える場合、シリコンの析出を継続することは極めて危険である。

10

【0018】

シリコン粒子を形成するためのシリコン析出の途中に、反応管の内壁面に形成されて堆積したシリコン析出物を、化学的反応またはエッチング反応により除去すると、反応管内部で流動するシリコン粒子の大部分も同時に除去され得る。即ち、シリコン析出物を選択的に除去することはほぼ不可能である。従って、シリコン析出を中断し、反応器内部を水素、窒素、アルゴン、ヘリウム及びこれらの混合物のような不活性ガスで浄化しながら冷却し、冷却されたシリコン粒子を反応器外部に排出または回収し、反応器を解体して反応管を新しい物に交換し、反応器を再び組み立てて、反応管の内部にシリコン粒子を充填し、シリコン粒子を十分に加熱し、反応ガスを再び供給してシリコン粒子の形成を再開することが一般的な方法である。しかしながら、流動層反応器を解体して再び組み立てる工程は多くの時間を要し、更に、シリコン析出物と反応管の材質の熱膨張度の差により、反応器が冷却されると、反応管が破裂する傾向がある。それ故に、反応管の内部に残っているシリコン粒子が汚染され、反応管の破片により解体工程が難しくなる。

20

【0019】

反応管の内壁面に堆積したシリコン析出物は、流動層反応器の生産性を低下させ、製造コストを増加させるため、このような問題の解決策が必要である。

【特許文献1】米国特許第5,358,603号

【特許文献2】米国特許第6,541,377号

【特許文献3】米国特許第4,900,411号

【特許文献4】米国特許第4,786,477号

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明の目的は、粒状の多結晶シリコンの形成過程で、流動層反応器の反応管の内壁面に形成されたシリコン析出物の効果的な除去を可能にすることで、長期間、安定的な操作が可能な多結晶シリコンの連続形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】

40

前記目的を達成するために、本発明は、反応管内部で形成されるシリコン粒子の層が流動する状態にいる間に、シリコン析出が起きるように、シリコン含有反応ガスを供給する反応ガス供給部の反応ガスの出口が前記シリコン粒子の層内部に位置し、前記出口の端を高さの基準として、前記反応間内部の上側と下側が、前記反応ガスによるシリコン析出のための反応領域と、前記シリコン粒子の加熱のための加熱領域に、各々区分される、粒状の多結晶シリコンを形成するための、流動層反応器を用いて、

(i) 前記反応領域を取り囲む反応管の内壁面にシリコン析出物が堆積される間、前記反応ガスと接触した、前記シリコン粒子の表面にシリコン析出が生じるように、前記反応ガス供給部により前記反応ガスを供給する、シリコン粒子の形成工程と、

(ii) 前記反応ガスを供給することなく、前記シリコン粒子の層の高さが、前記出口の

50

高さを超過しないように、前記反応管内部に残留するシリコン粒子の一部を前記流動層反応器の外部に排出する、シリコン粒子の部分排出工程と、

(iii) 前記シリコン析出物と反応して気相のシリコン化合物を生成するエッチングガスを前記反応領域に供給することでシリコン析出物を除去する、シリコン析出物の除去工程と

を有する多結晶シリコンの形成方法を提供する。

【0023】

本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、(iv) 前記シリコン析出物を除去し、前記エッチングガスの供給を停止した後、前記反応領域にシリコン粒子の層を形成させるために、前記反応管内部にシリコン粒子を補充する、シリコン粒子の補充工程を更に有する。

10

【0024】

また、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記(i)、(ii)、(iii)及び(iv)工程を有するサイクルを繰り返す。

【0025】

また、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記流動層反応器は、前記反応管を取り囲む反応器シェルを有し、前記反応管の内部空間は、前記シリコン粒子の層が存在し、前記加熱領域と前記反応領域を含む内部領域とし、前記反応管と前記反応器シェルとの間の空間は、前記シリコン粒子の層が存在せず、前記析出反応が起きない外部領域とする。

【0026】

20

また、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、(i)シリコン粒子の形成工程が、前記反応領域に形成されるシリコン粒子の層が流動状態となるように、流動ガス供給手段を利用して、前記加熱領域の前記シリコン粒子の層に流動ガスを供給するサブ工程と、前記反応管の内部領域及び/または外部領域に設置された加熱器により、前記シリコン粒子を加熱するサブ工程と、

粒子排出部により、前記内部領域で形成された前記シリコン粒子の一部を前記流動層反応器の外部に排出するサブ工程と、

前記シリコン粒子の層を通過する流動ガス、未反応ガス、副生成物ガスを含む排ガスを、ガス排出部により、前記流動層反応器の外部に排出する、サブ工程と、を有する。

【0027】

30

更に、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記外部領域を不活性ガス雰囲気に維持するため、前記外部領域に、窒素、アルゴン、及びヘリウムから選択された少なくとも一種を有する不活性ガスを供給する。

【0028】

また、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記外部領域の圧力(P_o)と前記内部領域の圧力(P_i)の差を、0バール $|P_o - P_i|$ 1バールの条件を満足するように維持する。

【0029】

また、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記エッチングガスが、四塩化ケイ素($SiCl_4$)、塩化水素(HCl)、及び塩素(Cl_2)から選択された少なくとも一の塩素含有物質を有する。

40

【0030】

更に、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記エッチングガスが、水素、窒素、アルゴン、及びヘリウムから選択された少なくとも一の物質を更に有する。

【0031】

更に、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記(i)シリコン粒子の形成工程及び/または(iii)前記シリコン析出物の除去工程において、前記反応領域の絶対圧力を1~20バールの範囲内に維持する。

【0032】

また、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記(iii)シリコン析出物の除去

50

工程が、前記エッチングガスを用いて、前記反応ガス供給部の反応ガスの出口に形成されたシリコン析出物を除去するサブ工程を有する。

【0033】

更に、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記反応領域に出口が露出した、前記反応ガス供給部及び/またはエッチングガス供給部により、前記エッチングガスを供給することで、前記(iii)シリコン析出物の除去工程を実施する。

【0034】

また、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記(iii)シリコン析出物の除去工程において、前記シリコン粒子の層が、粒子が非流動化された固定層、または一部粒子が流動化されたままである流動層となるように、流動ガス供給部を用いて、前記加熱領域に残留した前記シリコン粒子の層に流動ガスを供給する。

10

【0035】

更に、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記流動ガスが、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、及び塩化水素から選択された少なくとも一の物質を有する。

【0036】

更に、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記流動ガスにより流動しない充填物の固定層が、前記加熱領域の下部において、前記シリコン粒子の層に更に形成される。

【0037】

また、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記(iii)シリコン析出物の除去工程において、ガス排出部を用いて、前記シリコン粒子の層を通過する流動ガス、未反応エッチングガス及び/又はエッチング反応生成ガスを含むエッチング工程の排ガスを、前記流動層反応器の外部に排出する。

20

【0038】

更に、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記反応ガスが、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)、及び四塩化ケイ素(SiCl_4)から選択された少なくとも一のシリコン含有物質を有する。

【0039】

更に、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記(iii)シリコン析出物の除去工程において、前記シリコン析出物の一部の温度を、 $500 \sim 1,250$ の範囲内に維持する。

30

【0040】

更に、本発明は多結晶シリコンの形成方法に関し、前記(iii)シリコン析出物の除去工程において、前記反応管の内部領域及び/または外部領域に設置された加熱器によりシリコン析出物を加熱する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

以下、本発明について、添付図面を参照して詳しく説明する。

【0042】

図2に概略的に例示した通り、流動層反応器を利用した粒状の多結晶シリコンの形成において、高純度のシリコン粒子の形成のために不純物汚染を最小化することができるように、シリコン粒子の流動層は反応管の内部に形成されなければならない。

40

【0043】

シリコン含有反応ガス11rの熱分解及び/または水素還元反応を含む、シリコン析出反応Rdは、反応ガス11rと接触する高温のシリコン粒子3の表面だけでなく、反応管2の内壁面でも不可避に発生する。

【0044】

図2に例示した通り、本発明の実施例による流動層反応器において、反応管2の内部に形成されたシリコン粒子3の層が流動状態のまま、シリコン析出が起きるように、シリコン含有反応ガス11rを供給する反応ガス供給部15rの反応ガスの出口は、シリコン

50

粒子3の層内部に位置し、出口の端の高さを基準として、反応管内の上側と下側空間が、反応ガス11rによりシリコン析出反応Rdを行う反応領域Zrと、シリコン粒子3を加熱する加熱領域Zhに各々区分される。

【0045】

このような流動層反応器でシリコン粒子を形成する工程では、反応ガス11rは、反応ガス供給部15rを通して供給され、シリコン析出は、反応ガス11rと接触するシリコン粒子3の表面でおこる。このとき、シリコン析出は、反応領域Zrを取り囲む反応器構成要素、即ち、反応管2の内壁面及び/又は反応ガス供給部15rの反応ガスの出口の表面でもおこる。堆積したシリコン析出物Dの厚さは、時間の経過と共に増加し、それにもない反応領域Zrの内部直径は減少する。

10

【0046】

結果として、反応管2の構造安定性は、高温のシリコン粒子3の流動に露出されることで大きく毀損される。従って、堆積したシリコン析出物Dの厚さが事前に定められた許容値を超過すると、シリコン析出反応Rdによるシリコン粒子の製造は、反応ガス11rの供給を止めることにより中断されることとなる。

【0047】

流動層反応器の反応管2の直径が増加すると、内部空間の容積に対して内壁面の面積率が著しく低減し、結果的に、シリコン析出Rdによる堆積したシリコン析出物Dの堆積速度が減少する。それ故に、シリコン析出物Dの厚さが最大許容値に到達するまで所要する時間も長くなる。従って、商業的大量生産に活用される大型流動層反応器において、シリ

20

【0048】

堆積したシリコン析出物Dの厚さが最大許容値付近に到達する時、シリコン析出操作は停止しなければならない。既存の方式では、反応器の内部が、水素、窒素、アルゴン、ヘリウムなどのような不活性ガスで浄化して十分に冷却された後、冷却されたシリコン粒子3は、反応器の外部に全て排出され、反応器が解体され、新しい反応管2に交換された後、別のシリコン粒子の形成工程のために反応器を再び組み立てる。一方、本発明は、流動層反応器を解体なく、堆積したシリコン析出物Dを除去した後、シリコン析出工程を再開することができる。

【0049】

本発明の実施例によると、シリコン粒子の製造段階に次いで、シリコン粒子の部分排出段階が行われ、反応管内の残留シリコン粒子3の層の高さが反応ガス供給部15rの反応ガスの出口の高さを実質的に越えないように、反応管2内部に残留するシリコン粒子3の一部が、反応ガス11rの供給を要せず流動層反応器の外部に排出される。

30

【0050】

その後、堆積したシリコン析出物の除去工程に次いで、シリコン粒子の部分排出工程が行われる。図3または図5に例示した通り、堆積したシリコン析出物Dと反応して気相のシリコン化合物を生成することができるエッチングガス11eは、シリコン粒子の層が十分に除去された反応領域Zrの空間に、エッチング反応Reにより堆積したシリコン析出物Dを効率的に除去するために供給される。このような堆積したシリコン析出物の除去工程では、反応管2の内壁面に堆積したシリコン析出物Dが除去され、同時に、反応ガス供給部15rの反応ガスの出口の表面に堆積したシリコン析出物D'も、供給されるエッチングガス11eと自然に接触することで除去され得る。

40

【0051】

前述した通り、シリコン含有反応ガス11rを供給する反応ガス供給部15rの出口の反応ガスは、シリコン粒子の層の内部に位置し、シリコン粒子の形成工程にて、シリコン析出工程が反応管2内部のシリコン粒子3の流動層で起きるようにする。本発明の1の実施例によると、出口の端の高さを基準として、反応管内の上側と下側空間が、反応ガス11rによりシリコン析出反応Rdを行う反応領域Zrと、シリコン粒子3を加熱する加熱領域Zhに各々区分される。

50

【 0 0 5 2 】

シリコン生成物の粒子が、反応ガス供給部 1 5 r により供給された反応ガス 1 1 r と接触するシリコン粒子 3 の表面へのシリコン析出により製造されるシリコン粒子の形成工程は、流動層反応器において、できるだけ長時間持続されることが好ましい。しかし、この工程では必然的に、シリコン析出物 D は、反応領域 Z r を取り囲む反応管 2 の内壁面にも形成されて堆積する。

【 0 0 5 3 】

堆積したシリコン析出物 D を除去するためには、本発明の実施例の方法は、反応管 2 の内部に残留するシリコン粒子 3 の層の高さが出口の高さを超過しないように、シリコン粒子 3 の一部は、反応ガス 1 1 r の供給なく流動層反応器の外部に排出されるシリコン粒子の部分排出工程と、堆積したシリコン析出物 D を除去するために、堆積したシリコン析出物 D と反応して気相のシリコン化合物を形成するエッチングガス 1 1 e が、反応領域 Z r の空間に供給される堆積したシリコン析出物の除去工程とを含む。

10

【 0 0 5 4 】

一旦、反応管 2 の内壁面に堆積したシリコン析出物 D が、堆積したシリコン析出物の除去段階を通してエッチングガスにより十分に除去されると、エッチングガス 1 1 e を更に供給する必要がなくなる。

【 0 0 5 5 】

堆積したシリコン析出物の除去工程の完了及びエッチングガス 1 1 e を供給しないことにより、反応領域 Z r においてシリコン粒子 3 の層を形成するため、シリコン粒子の部分排出工程において、反応器の外部に排出されるシリコン粒子に相当するシリコン粒子 3 を反応管 2 に補充する、シリコン粒子の補充工程が続く。

20

【 0 0 5 6 】

その後、反応ガス供給部 1 5 r を利用して反応領域 Z r に反応ガス 1 1 r を供給することで、流動するシリコン粒子 3 の表面にシリコン析出が起きるシリコン粒子の形成工程が再び開始され得る。

【 0 0 5 7 】

要約すると、本発明は：シリコン粒子 3 の表面にシリコンが析出し、シリコン析出物 D が堆積することでシリコン粒子が形成されるように、反応ガスが反応管 2 の反応領域 Z r に供給する工程：反応ガスの供給なく、シリコン粒子の一部が流動層反応器の外部に排出される工程：堆積したシリコン析出物 D を除去するために、エッチングガスが反応領域 Z r に供給される工程：及びエッチングガスの供給が終了した後、シリコン粒子が反応管 2 内部の反応領域 Z r に補充される工程を行うことで多結晶シリコンを連続形成する方法を提供する。

30

【 0 0 5 8 】

シリコン析出反応 R d の反応温度付近の高温では、堆積したシリコン析出物 D とエッチングガス 1 1 e とのエッチング反応 R e の速度が非常に速くなる。従って、堆積したシリコン析出物の除去工程は、非常に早く、数分から数時間内で完了する。

【 0 0 5 9 】

更に、シリコン粒子の部分排出工程の間に排出されるシリコン粒子の量は、シリコン粒子の形成工程で反応管 2 に存在するシリコン粒子の総量に比べて非常に少ないため、堆積したシリコン析出物の除去工程及びシリコン粒子の補充工程に必要な時間は、シリコン粒子の形成工程と比べて非常に短く、反応器の生産性においても大した負担にならない。

40

【 0 0 6 0 】

多結晶シリコン粒子の形成工程で必然的に堆積したシリコン析出物 D を除去する方法を提示する本発明の実施例によると、図 1 に要約した通り、シリコン粒子の形成工程、シリコン粒子の部分排出工程、シリコン析出物の除去工程、シリコン粒子の補充工程を含む各サイクルでシリコン析出サイクルを反復しながら、シリコン粒子を形成することが可能である。この工程によると、シリコン粒子の形成工程で、シリコン析出物 D が反応管 2 の内壁面又は反応器の別の構成要素に堆積しても、反応器を解体する必要がなく、反応管 2 は

50

継続して使用し得る。これは、流動層反応器の解体を要せず、堆積したシリコン析出物Dが迅速に除去され得るためである。そのため、シリコン粒子の補充工程を経て、シリコン粒子の形成工程を迅速に再開することで、シリコン析出サイクルを反復することが可能となる。

【0061】

多結晶シリコン粒子の連続形成が、本発明によりシリコン析出サイクルを反復することで達成されれば、反応器構成要素へのシリコン析出物Dの堆積、流動層反応器の解体及び再組立に伴う反応器の生産性の低下、及びそれに伴う製造コストの増加などの不可避な問題を解決することができ、それにより、流動層析出工程による粒状の多結晶シリコンの形成の主要なメリットが具現化される。

10

【0062】

シリコン粒子の形成工程で、高温のシリコン粒子3と接触し、反応ガス11rに露出する反応器構成要素は、反応管2の内壁面及び/又は反応ガス供給部15rの反応ガスの出口付近のような固体表面を含む。堆積したシリコン析出物の除去工程で、エッチングガス11eが反応領域Zrに供給されると、反応管2の内壁面に堆積したシリコン析出物Dだけでなく、反応ガス供給部15rの反応ガスの出口に堆積したシリコン析出物D'もエッチングガス11eに露出し、エッチング反応Reにより除去される。従って、本発明の実施例によると、反応管2の内壁面に堆積したシリコン析出物Dだけでなく、反応ガス供給部15rの反応ガスの出口に堆積したシリコン析出物D'もエッチングガス11eにより除去され得る。

20

【0063】

前述した通り、本発明は、反応ガス供給部15rの出口の端の高さを基準として、シリコン粒子3の層が反応領域Zrと加熱領域Zhに区分される、あらゆるタイプの流動層反応器に利用され得る。従って、本発明は、粒状の多結晶シリコンの形成において広範囲に利用され得る。

【0064】

例えば、図4と図5に概略的に例示した通り、反応管2は反応器シェル内部に配置されると、反応器シェル1が反応管2を取り囲むことにより、優れた機械的強度を有する。反応管2の内部空間は、シリコン粒子3の層が存在する内部領域4とされる。内部領域4は、加熱領域Zhと反応領域Zrを含む。一方、反応管2と反応器シェル1との間の空間は、シリコン粒子が存在せず、シリコン析出反応Rdが起こらない外部領域5とされる。

30

【0065】

流動層反応器を用いて実施されるシリコン粒子の形成工程は：反応領域に生成されたシリコン粒子3の層が流動状態となるように、流動ガス供給部14によって加熱領域Zhにおけるシリコン粒子3の層に流動ガス10を供給し；反応管2の内部領域4及び/又は外部領域5に設置された加熱器8a, 8bによりシリコン粒子3を加熱し；粒子排出部16を用いて流動層反応器の外部に、内部領域4に形成されたシリコン粒子3bの一部を排出し；シリコン粒子の層を通過する流動ガス10、未反応ガス及び副生成物ガスを含む排ガス13rを、ガス排出部17によって排出するサブ工程を有し得る。

【0066】

堆積したシリコン析出物を除去する工程では、反応ガス供給部15r及び/または出口が反応領域Zrに露出するエッチングガス供給部15eによってエッチングガス11eを反応領域Zrに供給することで、堆積したシリコン析出物を除去することが可能である。例えば、図3に概略的に例示した通り、堆積したシリコン析出物の除去工程を実施するために、エッチングガス供給部15eとして反応ガス供給部15rを用いて、反応ガス11rの代りにエッチングガス11eが反応領域Zrに供給され得る。この場合、反応ガス供給部15r、即ち、エッチングガス供給部15eは、反応ガス11rとエッチングガス11eが同一経路またはノズルを通過し得るように、また、反応ガス11rとエッチングガス11eが互いに異なる経路またはノズルを通過し得るように構成され得る。一方、図5に概略的に例示した通り、エッチングガス11eは、流動層反応器の内部領域4に、反応

40

50

ガス供給部 15 r とは別に、出口が反応領域 Z r に露出するように装備された、エッチングガス供給部 15 e によって供給される。別の方法として、堆積したシリコン析出物の除去工程は、分離した、反応ガス供給部 15 r とエッチングガス供給部 15 e 双方によって、反応領域 Z r にエッチングガス 11 e を供給することで実施し得る。

【0067】

本発明は、各シリコン析出サイクル、即ち、シリコン粒子の形成工程；シリコン粒子の部分排出工程；堆積したシリコン析出物の除去工程；シリコン粒子の補充工程を有する全工程で、反応管 2 の内部の加熱領域 Z h の一部または全体に、シリコン粒子 3 の層が常に存在するという特徴がある。

【0068】

前記シリコン粒子の形成工程では、図 2 または図 4 に概略的に例示された通り、加熱領域 Z h だけでなく反応領域 Z r にもシリコン粒子 3 の層が形成されることを要し、前記 2 つの領域のシリコン粒子 3 は少なくとも流動状態で反応領域に存在する間、互いに混合され得る。

【0069】

加熱領域 Z h に存在するシリコン粒子 3 の層は、固定層であり得るが、少なくとも加熱領域 Z h の上部に存在する粒子が流動状態となり、2 つの領域 Z r , Z h の間でシリコン粒子が円滑に交換されるように、流動層ガス 10 が流動ガス供給部 14 により供給されることが好ましい。

【0070】

シリコン粒子の部分排出工程では、反応管 2 の内部のシリコン粒子 3 の層の高さは時間の経過によって、反応ガス供給部 15 r の反応ガスの出口の高さまたはそれより下に下がる。必要というわけではないが、粒子の円滑な排出のために、適量の流動ガス 10 が供給され得る。

【0071】

本明細書におけるシリコン粒子 3 の流動とは、シリコン粒子の空間的位置が、粒子を通るガスの流れ、ガス気泡の移動及び発生、及び/または周辺粒子の動きにより、時間とともに変化する可能性を意味する。

【0072】

堆積したシリコン析出物の除去工程で、加熱領域 Z h に存在するシリコン粒子の層の全体または一部は、流動ガス供給部 14 による流動ガス 10 の供給により、固定層又は一部流動層となり得る。

【0073】

そして、シリコン粒子の補充工程では、加熱領域 Z h に存在するシリコン粒子の層の全体または一部は、流動ガス供給部 14 による流動ガス 10 の供給により、固定層又は一部流動層となり得る。

【0074】

一方、図 5 に概略的に例示された通り、堆積したシリコン析出物の除去工程では、シリコン粒子 3 の層を通過した流動ガスを含むエッチング工程の排ガス 13 e は残留し、未反応エッチングガス及び/又はエッチング反応による生成ガスは、ガス排出部 17 を用いて流動層反応器の外部に排出されることを要する。

【0075】

図 2 ~ 図 7 に例示された通り、本発明によるシリコン析出サイクルを構成する一部または全体において、加熱領域 Z h に存在にするシリコン粒子 3 の層を通過して、使用されるため、流動ガス 10 は、シリコン粒子の汚染を避けるために精製されなければならない。本発明の 1 の実施例によると流動ガス 10 は、シリコン粒子と反応を起こさないガスであり得、水素、窒素、アルゴンおよびヘリウムの中から選択され得る。更に、流動ガス 10 は、多結晶シリコンの形成工程で得られる、または、反応複生成ガスに含まれる、四塩化ケイ素 (SiCl₄)、トリクロロシラン (SiHCl₃)、ジクロロシラン (SiH₂Cl₂)、塩化水素 (HCl) などのような、非反応性ガス成分より密度と粘度が高い塩

10

20

30

40

50

素化合物を更に有する。塩素化合物が非反応性ガスに追加される場合、シリコン析出反応又はシリコンエッチング反応が、加熱領域Z hに存在する高純度のシリコン粒子3と流動ガス10との間で検出可能な程度におこることがないように、熱力学的なバランス分析や簡単な予備実験を通して、塩素化合物成分の許容濃度範囲をあらかじめ設定することが必要である。このように、本発明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少なくとも1種の物質を有し得る。

【0076】

本明細書において流動ガス10とは、流動ガス供給部14により加熱領域Z hに存在するシリコン粒子3の層に供給するガスを表す。先に説明した通り、流動ガス10の供給速度は、シリコン析出サイクルを構成する工程ごとに、異なる速度に調節され得る。従って、流動ガス10の供給が必ずしも、シリコン粒子3の流動を起こすわけではない。

10

【0077】

反応領域Z r及び/または加熱領域Z hの少なくとも一部に、シリコン粒子3の流動層を形成するためには、多量の流動ガス10が供給されなければならない。それに応じてガスを加熱するための加熱器8 a, 8 bの負荷も増加する。それ故に、図4と図5に概略的に例示した通り、単位時間当りの流動ガス10の供給が過多にならないように、固定層、即ち、非流動充填物22の充填層が、加熱領域Z hの下部のシリコン粒子3の層に更に形成されるように、流動層反応器を構成しても構わない。充填物22の固定層を形成するために、充填物の個別単位の平均重量がシリコン粒子の約5~10倍以上であり、固定層が、シリコン粒子3の運動や流動により物理的に変形されず、充填物22は、シリコン粒子3の不純物による汚染が最小化され得るように、選択されることが必要である。シリコン析出サイクルが反復される間、充填物22は、シリコン粒子3と共に動いたり、排出されたりすることなく、ほぼ固定された状態で存在する。また、加熱領域Z hの下部で流動ガス10を更に均等に分散するためのガス分散部の機能を実行することができる。更に、これらの表面は、加熱器8 aと共に設置される場合は、加熱領域Z hで加熱器8 aの熱伝達面積を間接的に増加することができる。

20

【0078】

シリコン粒子の形成工程で、反応領域Z rに供給される反応ガス11 rは、シリコン析出が粒状の多結晶シリコン生成を起こし得るように、シリコン含有物質を有さなければならない。反応ガス11 rは、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)及び四塩化ケイ素(SiCl_4)から選択した、少なくとも1種の物質を有することができる。反応ガス11 rは、前述したシリコン析出物を得るための物質のみで構成することもできる。しかし、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム及び塩化水素から選択された少なくとも1種のガスを更に有することができる。シリコン析出物を得るための物質の供給をすることに加えて、反応ガス11 rは、流動ガス10と共に反応領域Z rでのシリコン粒子3の流動化にも寄与する。

30

【0079】

堆積したシリコン析出物の除去工程において、堆積したシリコン析出物Dとの反応によって気相のシリコン化合物を生成することで、堆積したシリコン析出物Dを除去するために、反応領域Z rに供給されるエッチングガス11 eは、四塩化ケイ素、塩化水

40

【0080】

エッチングガス11 eにより誘引されたエッチング反応R eは：四塩化ケイ素/シリコン金属/水素の混合物から構成されるトリクロロシラン；シリコン金属/塩化水素またはシリコン金属/塩化水素/水素の混合物から構成される塩化シラン；シリコン金属/塩素の混合物から構成される塩化シランとを有し得る。塩素含有物質以外に、シリコンとの反応を通して堆積したシリコン析出物を除去することができる化合物が多くある。しかし、反復するシリコン析出サイクルに関する化学反応をSi-H-Cl系内に制限することで、不純物汚染を防止する本発明においては、塩素含有物質が好ましい。本発明に使用されるエッチングガス11 eは、塩素含有物質のみを含むことができる。しかし、前記ガスは

50

、水素、窒素、アルゴン及びヘリウムから選択した少なくとも1種の物質を更に有することができる。希釈ガスを含むエッチングガス混合物内の塩素含有物質の含有量が低すぎると、エッチング反応の速度が減速する。従って、堆積したシリコン析出物の除去工程で供給されるエッチングガスは希釈しすぎないことが好ましい。例えば、塩化水素が塩素含有物質として用いられる場合、希釈ガスのモル濃度が塩化水素のモル濃度の約2～3倍を超過しないことが好ましい。

【0081】

シリコン粒子の製造工程において、シリコン析出のための反応温度、又はシリコン粒子の温度は、高温に維持されなければならない。モノシランの反応温度は約600～850であるが、商業目的で最も広く使用されているトリクロロシランの温度は、約900～1,150 という高温である。

10

【0082】

本発明の1の実施例によると堆積したシリコン析出物の除去工程において、エッチング反応Reの速度を著しく増加させるために、堆積したシリコン析出物Dの一部の温度が500～1,250の範囲内に維持され得る。500より低い温度では、高純度シリコンからなる堆積したシリコン析出物Dのエッチング反応Reは、あまり素早い開始はされにくい。1,250より高い温度では、エッチング反応Reの速度は非常に速いが、堆積したシリコン析出物Dにより覆われる反応管2の壁面が、発生した反応熱により物理的に損傷される危険性が大きい。エッチング反応Reの所要時間を短縮するために、本発明の1の実施例による堆積したシリコン析出物の除去工程においては、内部領域4及び/または外部領域5に設置された加熱器8a, 8bを用いて堆積したシリコン析出物Dを加熱し得る。加熱器8a, 8bを用いたシリコン析出物Dの加熱は、放射加熱により直接的に行われるだけでなく、流動ガス10、エッチングガス11e及び/またはシリコン粒子3の層が加熱器8a, 8bにより加熱されることにより間接的にも行われる。一旦、500～1,250に加熱されると、堆積したシリコン析出物Dの一部は、エッチングガス11eとのエッチング反応Reにより迅速に除去され、残留する堆積したシリコン析出物Dはエッチング反応Reによる反応熱によりその場で加熱され得る。従って、析出物D全体を均等に加熱する必要はない。

20

【0083】

本発明によるシリコン析出サイクルを反復することで多結晶シリコン粒子を大量生産するためには、流動層反応器でのシリコン析出速度、および堆積したシリコン析出物Dのエッチング反応Re速度を極大化することを要する。従って、シリコン粒子の形成工程及び/または堆積したシリコン析出物の除去工程において、反応領域Zrの絶対圧力を1～20バール以内に維持することが好ましい。反応領域Zrの絶対圧力(Pi)が1バールより低いと、シリコン析出速度とエッチング反応Reの速度が十分に速くならず、非生産的な工程となる。一方、20バールより高い場合、シリコン粒子3を加熱するために、反応器シェル1の内部空間に多数の加熱器8a, 8bが設置されても、シリコン粒子3を加熱する反応温度を維持することが難しい。従って、反応領域Zrの絶対圧力(Pi)は約1～20バールの範囲内から選択され得ることが好ましい。

30

【0084】

下記は、本発明によるシリコン粒子の形成工程；シリコン粒子の部分排出工程；堆積したシリコン析出物の除去工程；及びシリコン粒子の補充工程を効果的に行い、連続方式でシリコン析出サイクルを反復することで、多結晶シリコン粒子形成における生産性を向上することができる流動層反応器の構成を詳しく説明したものである。

40

【0085】

本発明のシリコン粒子の形成工程を基準に、図6と図7はそれぞれ、シリコン析出サイクルを反復することで粒状の多結晶シリコンを形成するのに使用され得る流動層反応器の本発明の様々な実施態様を包括的に表した概略図を例示している。

【0086】

本発明の実施例に従った流動層反応器は、反応管2と反応器シェル1を含む。反応器の

50

内部空間は、反応器シェル 1 により反応器の外部から分離される。前記反応器シェル 1 は、前記反応器の内部空間に垂直に設置される反応管 2 を取り囲む。即ち、反応管 2 は、反応器シェル 1 が反応管 2 を取り囲むように、反応器シェル 1 の内部に垂直に配置される。 反応管 2 の内部空間は、シリコン粒子 3 の層が形成され、シリコン析出反応が起きる内部領域 4 とする。 更に、反応管 2 と反応器シェル 1 との間の空間は、シリコン粒子 3 の層が形成されず、シリコン析出反応が起きない外部領域 5 とする。

【 0 0 8 7 】

反応器シェル 1 は、炭素鋼、ステンレス鋼またはその他の合金鋼のように機械的強度と容易加工性を有する金属材料から製造される。 図 6 及び図 7 で説明した通り、反応器シェル 1 は、製造、組立及び解体に便宜なように、様々な要素 1 a , 1 b、1 c および 1 d からなる。

10

【 0 0 8 8 】

反応器の内部をそれらの外部から徹底的に遮断するために、多様な材料で製造されたガasket またはシーリング材を用いて、反応器シェル 1 の構成要素を組み立てることが重要である。 反応器シェル 1 の構成要素は、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、円錐形、楕円形または二重壁の間に冷却媒体が流れる二重壁ジャケットなどのような形態となり得る。 各構成要素の内部の表面は、保護膜または、金属材料または有機高分子、セラミック又は石英などの非金属材質で製造され得るチューブ又は成形ライナー (l i n e r) の形態の保護壁を更に設置することでコーティングされ得る。

20

【 0 0 8 9 】

図 6 及び図 7 の図面符号 1 a、1 b、1 c 及び 1 d に例示された通り、反応器シェル 1 のいくつかの構成要素は、装置または作業者の保護、または装置内での熱膨張の防止、または安全な変化のために、水、オイル、ガス、及び空気のような冷媒を用いて一定温度範囲以下に維持され得る。 図 6 及び図 7 に表されていないが、本発明の 1 の実施例に従った冷却が必要な構成要素は、その内壁もしくは外壁に冷却剤を循環するための設計がなされ得る。 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 の外部表面にさらに断熱材が設置され得る。

【 0 0 9 0 】

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 に分離することができるように、反応器シェル 1 により固定されてさえいれば、いずれの形態でも良い。 反応管 2 は、図 6 に例示したような単純な直管の形態や、図 7 に例示したような管、円錐形又は楕円形を含む成形管の形態を持ち、反応管 2 の両先端又は一方の先端がフランジ形状に成形され得る。 更に、反応管 2 は複数個の構成要素を有することができ、それらの構成要素のうちいずれかは、反応器シェル 1 の内壁面に沿ってライナー (l i n e r) の形態で設置され得る。

30

【 0 0 9 1 】

本発明の 1 の実施例の反応管 2 は、比較的高温で安定的な、石英、シリカ、窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ケイ素、黒鉛、シリコン、ガラス状炭素及びこれらの複合材料のような無機材料から作られ得る。 この時、炭化ケイ素、黒鉛、ガラス状炭素などの炭素含有材料は、炭素不純物を発生し、多結晶シリコン粒子を汚染し得る。従って、シリコン粒子 3 と接触する反応管 2 が炭素含有材料から製造される場合は、反応管 2 の内壁面が、ケイ素、シリカ、石英又は窒化ケイ素のような材料で塗布または裏打ちされ得る。 それ故、反応管 2 は、厚さ方向に多層形状に構造され得る。 従って、本発明の 1 の実施例に従った反応管 2 は、その厚さ方向に 1 層又は多層構造であり、各層は異なる材料で作られる。

40

【 0 0 9 2 】

シーラント (s e a l a n t s) 4 1 a , 4 1 b の選択は、反応管 2 が反応器シェル 1 により安全に固定されるために重要となり得る。 シーラント (s e a l a n t s) は、約 2 0 0 以上の高温に耐えられることが好ましく、有機高分子、黒鉛、シリカ、セラミック、金属またはこれらの複合材料の中から選択し得る。 しかし、反応器の操作中の振動及び熱膨張などを考慮すると、組立、操作及び解体工程における反応管 2 の破損危険性が低

50

下され得るように、シーラント (sealants) 41a, 41b は、あまり堅固に設置されなくても良い。

【0093】

前述のとおり、反応管 2 による 反応器シェル 1 の内部空間の区分は、内部領域 4 内のシリコン粒子 3 が外部領域 5 に漏出することを防止し、内部領域 4 と外部領域 5 の間の機能と空間条件を異ならせることができる。

【0094】

本発明の 1 の実施例によるシリコン粒子の形成工程では、内部領域に存在するシリコン粒子 3 は、内部領域 4 及び / または外部領域 5 に設置された加熱器 8a, 8b により、シリコン析出に必要な温度まで加熱され得る。1 つ又は複数個の加熱器 8a, 8b は、様々な状態で内部領域 4 及び / または外部領域 5 に設置され得る。例えば、加熱器は、図 6 に例示されるように、内部領域 4 または外部領域 5 の一方のみにまたは両方に包括的に設置され得る。一方、図 7 に例示されるように、単数又は複数個の加熱器 は、両領域に、または、外部領域 5 に設置され得る。更に、図示してはいないが、複数個の加熱器 8a, 8b は、内部領域 4 に設置され得る。その他に、単数または複数個の加熱器は、外部領域 5 に設置され得る。

【0095】

電気エネルギーは、反応器シェル 1 に結合されて設置された電気エネルギー供給部 9a ~ 9f により、加熱器 8a, 8b に供給される。反応器の外部に位置する電源 E と反応器の内部の加熱器 8a, 8b とを接続する電力供給部 9 は、ケーブル、バー、棒、成形物、コンセント、結合器などの形態の伝導性の良い金属材料；加熱器により電源 E の電力線を接続する様々な電極形態である黒鉛、炭化ケイ素のようなセラミック、金属材質またはこれらの混合物のような様々な形態の電気導電体を有し得る。また、電気エネルギー供給部は、加熱器 8a, 8b の一部を延長することによって製造され得る。電気エネルギー供給部 9a ~ 9f と反応器シェル 1 と結合する際の、電気的な絶縁は、ガス漏出を防止するための機械的なシーリングとともに重要である。更に、加熱器 8 からの熱転移または熱の自然発生及び熱の蓄積により起こる過熱を防止するために、水、オイル又はガスなどのような循環冷媒を用いて、電気エネルギー供給部 9 を冷却することが望ましい。

【0096】

本発明の 1 の実施例によるシリコン粒子の形成工程において、ガスの流れにより動くシリコン粒子 3 の流動層は、反応管 2 の内部、少なくとも反応領域 Zr に形成され、シリコン析出は、シリコン粒子、即ち、粒状のシリコン生成物の形成の結果として、流動するシリコン粒子の表面で起こる。このために、シリコン粒子の層に流動ガス 10 を供給する流動ガス供給部 14, 14' とシリコン含有反応ガス 11r を供給する反応ガス供給部 15r が、反応器シェル 1b と結合して設置されることを要する。

【0097】

図 4 と図 5 に例示された通り、エッチングガス供給部 15e は、流動層反応器に設置され得る。一方、図 2 と図 3 に例示した通り、反応ガス供給部 15r は、堆積したシリコン析出物の除去工程で、エッチングガス 11e を供給するために用い得る。

【0098】

反応ガス供給部 15r は、図 2 ~ 図 7 に例示されるように、簡単な構造を有する。しかし、反応ガス 11r が高温に対して敏感であるため、多様で複雑な構造が採択されている [米国特許第 5, 810, 934 号；第 6, 541, 377 号参照]。

【特許文献 5】米国特許第 5, 810, 934 号 (1998 年)

【特許文献 6】米国特許第 6, 541, 377 号 (2003 年)

【0099】

堆積したシリコン析出物の除去工程で、エッチングガス 11e を供給するために、反応ガス供給部 15r を用いる場合、図 2、図 3、図 6 または図 7 に例示した通り、反応ガス 11r と エッチングガス 11e は同一経路やノズルを通過して供給される。これとは異なり、反応ガス 11r と エッチングガス 11e が互いに異なる経路やノズルを通過すること

10

20

30

40

50

ができるように、反応ガス供給部 15 r は複数個のガス経路やノズルを有し得る。

【0100】

流動ガス供給部 14, 14' と反応ガス供給部 15 r は各々、チューブやノズル、チャンパー、フランジ、フィッティング、ガスケットなどの要素で構成される。特に、反応器シェル 1 の内部、特に、内部領域 4 の下部でシリコン粒子 3 と接触し得る構成要素は、反応管 2 の製造に使用され得る無機物質からなるチューブ、ライナー (liner) または成形品からなることが好ましい。

【0101】

更に、反応器の内部領域 4 のシリコン粒子の流動層の下部 4 a において、流動層ガス 10 を分散するガス分散器 19 は、流動ガス供給部 14, 14' 及び反応ガス供給部 15 r に沿って設置されることが好ましい。記ガス分散器 19 は、多孔性分散板、充填物 22、ノズル、ガス分散用成形体またはこれらの複合体の形態に成形され、特別な形態に制限されない。シリコン粒子 3 と接触するガス分散器 19 の構成要素、例えばその上部表面は、反応管 2 の製造に使用され得る無機物質で製造され得る。

【0102】

流動層に反応ガス 11 r を導入、または、注入する反応ガス供給部 15 r の反応ガスの出口は、ガス分散器 19 の上部表面にシリコンが析出されることを防止するために、ガス分散器 19 の上部より高く位置することが好ましい。

【0103】

シリコン粒子の形成工程において、流動ガス 10 は、シリコン粒子 3 の流動層を形成するため、流動ガス供給部 14, 14' の構成に応じて、多様な方法で、少なくとも反応領域 Z r 内に供給されることを要する。例えば、図 4、図 5 及び図 6 に例示されるように、流動ガス 10 は、ガスチャンパー 14' を含み、板形態のガス分散器 19 の下部であり、反応器シェル 1 と結合されるように形成された、流動ガス供給部 14, 14' により供給され得る。一方、図 4 及び図 5 に例示されるように、流動ガス 10 により動かない充填物 22 の固定層は、ガス分散器の一部として利用し得る。別の例として、図 7 に例示されるように、流動ガス 10 は、1 つ又は複数個の流動ガスノズルの出口が、流動する粒状体のシリコン粒子 3 b に含まれない充填物の固定層からなるガス分散器 19 との間の中央に位置されるように、反応器シェル 1 と結合した流動ガス供給部 14 により供給され得る。一方、ガス分散器 19 は、分散板、ノズル、充填物 22 及びガス分散用成形物の中から選択された、少なくとも 2 つの構成要素を有し得る。例えば、ガス分散器 19 は、流動ガス供給用分散板及びノズルまたはノズルに追加して、シリコン生成物粒子 3 b に含まれるシリコン粒子 3 以外の充填物 22 の固定層を有し得る。

【0104】

この充填物 22 は、流動ガス 10 の流れにより動かない大きいサイズまたは十分な単位質量を有する。それらは、円形、楕円形、小粒、子塊、管、棒またはリングの形態を有し得る。充填物 22 は、高純度シリコン材料であり、平均直径が 5 ~ 50 mm の範囲内であり、少なくとも、平均サイズのシリコン粒子 3 の平均単位重量の約 5 ~ 10 倍であり、又は、反応管 2 に使用、または積層され得る無機物質であることが好ましい。

【0105】

本発明の 1 の実施例に従って、流動ガス 10 により移動しない充填物 22 の固定層がガス分散器 19 を構成する場合、この固定層は、反応ガス供給部 15 r の反応ガスの出口より低い位置に、即ち、加熱領域 Z h の下部にまたは全体に形成され得る。一旦、固定層が加熱領域 Z h 内に形成されると、シリコン粒子の移動及び流動ガスの流れは、充填物 22 の間の空間を通して起こる。しかし、加熱器 8 a, 8 b により加熱されたシリコン粒子 3 の層から反応器の下部に伝達される熱を、流動ガス 10 の予熱に利用し得るといふ長所も有する。

【0106】

シリコン粒子の形成工程において、加熱器 8 a, 8 b により直接的または間接的に加熱される流動シリコン粒子 3 は、反応領域 Z r の空間に一時的または長期的に、または、規

10

20

30

40

50

則的または不規則な周期で存在する間、反応ガス供給部 15 r により供給される反応ガス 11 r と接触して露出し得る。これにより、流動するシリコン粒子の表面にシリコンが析出され、粒状の多結晶シリコンは製造される。同時に、シリコン析出は、反応領域 Z r を取り囲み、高温のシリコン粒子 3 及び反応ガス 11 r と接触する反応管 2 の内壁面で起き、堆積されて、時間の経過と共に厚さおよび容量が増加するシリコン析出物 D が形成し、シリコン堆積する。

【0107】

シリコン粒子の形成工程だけでなく、シリコン粒子の部分排出工程、堆積したシリコン析出物の除去工程及び/又はシリコン粒子の補充工程においても、ガス分散器 19 及び流動ガス供給部 14 は、内部領域 4、特に加熱領域 Z h への流動ガス 10 の供給を可能とする。しかし、シリコン粒子の形成工程とは異なり、別の工程では、シリコン粒子が内部領域 4 で流動状態を常に維持する必要がないため、多量の流動ガス 10 を供給する必要はない。

10

【0108】

シリコン粒子の連続的な生産のためには、内部領域 4 のシリコン粒子 3 の個数と平均粒径を可能な限り一定に維持できるように、シリコン粒子の形成工程で形成されたシリコン粒子の一部を流動層反応器の内部領域 4 から排出または除去し、内部領域中のシリコン微結晶 3 a を内部領域 4 に補充することが好ましい。

【0109】

従って、多結晶シリコン粒子を排出するための粒子排出部 16 は、反応器シェル 1 と結合して設置されることが必要である。粒子排出部 16 の排出管は、シリコン粒子 3 b が、内部領域 4 から連続的に、周期的にまたは断続的に、必要な時点で排出され得るように、図 6 に示すとおり、反応ガス供給部 15 r に沿って組み立てられるか、または図 4、図 5 及び図 7 に示すとおり、反応ガス供給部 15 r とは独立的に設置される。この他にも、図 6 に示すとおり、反応器の外部に排出される前、シリコン粒子 3 b が冷却され得るように、分離した空間は、反応器シェル 1 と結合した流動ガス供給部 14' の空間の一部または底部に設置され得る。本発明の実施例によるシリコン粒子の形成工程において、内部領域 4 から排出されるシリコン粒子の一部、又はシリコン生成物の粒子 3 b は、反応器と直接連結された多結晶シリコン生成物貯蔵部または運搬装置 (conveyor) に移送され得る。

20

30

【0110】

シリコン粒子の形成工程で形成されるシリコン生成物の粒子 3 b に含まれる小さいサイズの粒子は、微結晶 3 a として容易に利用され得る。従って、大きい粒子を多結晶シリコン生成物貯蔵部または運搬装置 (conveyor) に移送し、小さい粒子を微結晶 3 a として利用するために、内部領域 4 から排出されるシリコン生成物の粒子 3 b をサイズによって区分することができる分級部に移送することも可能である。

【0111】

更に、反応器の内部領域 4 又はシリコン粒子の流動層 4 a は高温のため、シリコン粒子 3 b が粒子排出部 16 により排出される間に冷却されることが好ましい。前記目的を達成するために、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム又はその他のガスが、粒子排出部 16 を通して流れるか、水、オイル、ガスなどの冷媒が、粒子排出部 16 の壁面に沿って循環され得る。更に、図式化しなかったが、シリコン粒子 3 b が流動層 4 a に残留した状態で十分に冷却された後、流動層反応器の外部に排出されるように、十分な空間を提供するため、粒子排出部 16 が、反応器シェル 1 の内部 (例えば、図 6 の 14') または反応器シェルの下部 (図 6 または図 7 の 1b) と結合して設置される。

40

【0112】

シリコン生成物の粒子 3 b が粒子排出部 16 により反応器の外部に排出される間に、シリコン生成物の粒子 3 b が不純物で汚染されることを防止する必要がある。従って、高温のシリコン生成物の粒子 3 b と露出または接触し得る粒子排出部 16 の構成要素を、反応管 2 に使用し得る、無機材質からなるチューブ、ライナー (liner) または成形品の

50

形態で構成することが好ましい。

【0113】

このような粒子排出部16の構成要素は、反応管シェル1及び/または金属材質からなる保護管と結合して固定されることが必要である。無機材質の代りに、十分に冷却されたシリコン粒子、又は冷媒により冷却され得る壁面と接触する粒子排出部16の構成要素は、それらの内壁面がフッ素含有高分子物質で塗布または裏付けされた金属材質からなるチューブ、ライナー (liner) または成形品で構成されても良い。

【0114】

先に説明した通り、シリコン生成物の粒子3bは、粒子排出部16により、反応器の内部領域4から多結晶シリコン生成物貯蔵部または運搬装置 (conveyor) に、連続的に、周期的にまたは断続的に排出され得る。

10

【0115】

一方、反応器と生成物貯蔵部との間に分級部を設置して、シリコン生成物の粒子3bをサイズによって区分し、小さい粒子を微結晶3aとして利用することも可能である。

【0116】

産業的に利用可能な多様な粒子分離装置が、分級部として使用または適合され得る。しかし、粒子分離過程での汚染を防止するために、シリコン生成物の粒子3bと接触する分級部の構成要素は、粒子排出部16に使用される材料または添加剤や充填剤を含まない純粋高分子材料で製造され得る。

【0117】

20

粒子排出部16は、シリコン粒子の形成工程だけでなく、シリコン粒子の部分排出工程でも、残留するシリコン粒子3の層の高さが、反応ガス供給部15rの出口の高さを越えないように、内部領域4からシリコン粒子3の一部を排出する排出部として利用され得る。あるいは、反応ガス11rの供給を停止した後、部分排出工程が、粒子排出部16の代りに、反応ガス供給部15rを通して内部領域4からシリコン粒子3の一部を排出することも行われ得る。この場合、図面に図示はしなかったが、シリコン粒子3を一時的に貯蔵する容器は、反応領域Zrに残留するシリコン粒子が、反応ガス11rの代りに内部領域4に供給される、適当量の不活性ガスとともに、容器に落下し得るように、反応ガス供給部15rの底部に設置され得る。一方、内部領域に残留するシリコン粒子3の一部は、シリコン粒子の層の高さがあらかじめ定められた値より低くなり得るように、流動層ガス10を加熱領域Zhに供給することで、反応ガス供給部15rを通して容器に排出される。

30

【0118】

シリコン粒子形成工程において流動層反応器を連続的に操作するためには、流動層4aを通過する流動ガス、未反応ガス及び副生成物ガスを含む排ガス13を、内部領域4cの最上部を経て流動層反応器の外部に排出するために、ガス排出部17と反応器シェル1dを結合することを要する。

【0119】

排ガス13に伴うシリコン微粒子または高分子量の反応副産物が、排ガス処理部34により分離される。集塵機、フィルター、充填塔、気体洗浄器、遠心分離機などから選択された排ガス処理部34は、図6または図7に例示したように、反応シェル1の外部又は反応シェル1内の内部領域の上部空間4cのいずれかに設置され得る。排ガス処理部34により分離されたシリコン微粉末は、微結晶3aとして使用するために、反応器の内部領域の流動層4aに再循環されるか、別の用途として用い得る。

40

【0120】

ガス排出部17は、シリコン粒子の形成工程においてだけでなく、シリコン粒子の部分排出工程、堆積したシリコン析出物の除去工程及びシリコン粒子の補充工程においても、流動ガス10及び/または内部領域4に供給された不活性ガス及び内部領域4の残留ガス成分の排出を可能にする。特に、堆積したシリコン析出物の除去工程においては、未反応エッチングガス、エッチング反応Reの副生成物及び/または流動ガス10などの混合物が、ガス排出部17により排出され得る。

50

【 0 1 2 1 】

シリコン粒子の連続形成のためには、流動層 4 a を形成するシリコン粒子の個数及び平均粒径を一定範囲内に維持することが好ましい。従って、生成物として排出されたシリコン生成物の粒子 3 b の個数におおよそ相当する微結晶 3 a を流動層 4 a に補充することが好ましい。先に説明した通り、排ガス処理部 3 4 により分離された適当なサイズのシリコン微粒子または粉末は、微結晶として用い得るが、その量は限られていて、小さすぎる。従って、シリコン微結晶の準備または製造も、シリコン粒子の連続形成のために不可避である。これと関連し、生成物の粒子 3 b のうち、サイズが小さいシリコン粒子を分離して、微結晶 3 a として用いる方法が考慮され得る。しかし、流動層反応器の外部で生成物の粒子 3 b から微結晶 3 a を分離する工程は、複雑であり、不純物により汚染されやすい。

10

【 0 1 2 2 】

生成物の粒子 3 b の分離工程の代わりに、分級部は、サイズが小さいシリコン粒子が、排出工程で、生成物の粒子 3 b を冷却している間に上部方向に流れるガスにより、流動層 4 a に利用され得るように、粒子排出部 1 6 の粒子排出通路に設置し得、それにより、微結晶戻り再の供給を減らし、生成物の粒子 3 b の平均粒径を増大させ、生成物の粒子における粒径分布を減らすことができる。

【 0 1 2 3 】

一般的に、シリコン微結晶は、粒子排出部 1 6 により排出されたシリコン生成物の粒子 3 b のうち一部を粉砕機で粉砕して形成される。この微結晶 3 a は、図 6 に例示したように、反応シェル 1 d と結合して設置した微結晶供給部 1 8 を通して、反応器の内部領域 4 に連続的、周期的または断続的に、適時に供給され得る。この方法は、微結晶 3 a のサイズ及び供給速度が必要な程度制御され得る長所を持つ。しかしながら、分離した粉砕機が必要になるという短所がある。また、シリコン粒子は、反応ガス供給部 1 5 r の反応ガス出口ノズル、または、流動層の内部に別途に設置された、粒子粉砕を可能とする高速ガスジェット用ガスノズルを利用することで、流動層 4 a の内部の微結晶に粉砕される。この方法は、別途の粉砕機を要しないため経済的である。しかし、微結晶のサイズ及び発生速度を制御することが難しいという短所がある。

20

【 0 1 2 4 】

シリコン粒子の部分排出段階で排出されたシリコン粒子は、生成物の粒子 3 b に含まれるか、又は、別途に貯蔵しておき、シリコン粒子の補充工程において、微結晶供給部 1 8 を通して内部領域 4 に供給され得る。一方、シリコン粒子の補充工程における、シリコン粒子の部分排出工程において排出されたシリコン粒子の代わりに、個別に準備したシリコン微結晶 3 a が、微結晶供給部 1 8 を通して、内部領域 4 に供給され得る。

30

【 0 1 2 5 】

前述した通り、シリコン粒子の形成工程において、内部領域 4 は、シリコン析出を起すため、流動ガス 1 0 及び反応ガス 1 1 r が供給され、シリコン粒子 3 の層を形成し、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 を流して排出するために必要な全ての空間を含む。従って、内部領域 4 は、シリコン粒子 3 の流動層内でのシリコン析出による、多結晶シリコン粒子の形成において重要な機能として作用する。

【 0 1 2 6 】

これとは異なり、外部領域 5 は、シリコン粒子 3 の層が存在せず、シリコン析出反応が起きない、反応管 2 の外壁と反応管シェル 1 との間に独立的に形成された空間である。従って、本明細書で言及する外部領域 5 とは、内部領域 4 を除外する反応シェル 1 の内部空間、または反応管 2 と反応シェル 1 との間に形成される空間と定義される。

40

【 0 1 2 7 】

不活性ガスは、外部領域を不活性ガス雰囲気に維持するために外部領域 5 に供給される。外部領域 5 を不活性ガス雰囲気に維持する理由と、外部領域 5 のいくつかの重要な役割は次の通りである。第 1 に、外部領域 5 は、反応管 2 を保護するための空間を提供するが、これは内部領域 4 と外部領域 5 との間の圧力差を一定範囲内に維持することで達成する。第 2 に、外部領域 5 は、反応器からの熱損失を防止、減少させるための断熱材 6 を設置

50

するための空間を提供する。第3に、外部領域5は、必要の際、反応器を加熱するために、加熱器を反応管2の周囲に設置するための空間を提供する。第4に、外部領域5は、内部領域4に酸素を含む危険なガス成分と不純物成分が導入されることを防止するために、反応管2の外部を十分に不活性ガス雰囲気に維持するため、および、反応器シェル1の内部に反応管2を安全に設置して維持するための空間を提供する。第5に、外部領域5は、操作中に、反応管2の状態をリアルタイムで測定することができる。外部領域接続部28、28a、28bからの外部領域ガスサンプルの分析又は測定は、内部領域4に存在し得るガス成分の存在、濃度または温度を明らかにし、反応管内での変化を間接的に明らかにし得る。第6に、図7に例示するように、外部領域5は、反応領域Zrにエッチングガス11eを誘導することにより、析出物が素早く除去され得るように、反応管2の内壁面に堆積したシリコン析出物Dを加熱するための加熱器を設置するための空間を提供する。最後に、外部領域5は、反応管2と内部領域4の組み立て及び解体を容易にする。

10

【0128】

外部領域5は様々な重要機能として働くため、外部領域の空間は、1個以上のチューブ、板、成形物、フィッティング部材を分割部として利用し、上下及び/又は半径又は円周方向にいくつかの区域に分割される。外部領域5が本発明の実施例により更に分割される場合、同一のガス雰囲気と圧力を有するために、分割された区域を、空間的に相互に共有することが好ましい。

【0129】

放射と伝導による熱伝達を大幅に減少するために外部領域5に設置される断熱材6は、シリンダー、ブロック、布、毛布、フェルト、発泡体または充填材の形態である産業的に許容可能な無機材質から選択され得る。

20

【0130】

流動層反応器の反応温度を維持するために、反応器シェル1と結合された電気エネルギー供給部9に接続される加熱器8は、外部領域5又は内部領域4のいずれかに設置され得る。特に、加熱器は、シリコン粒子3の層内部に設置され得る。図6に例示するように、必要に応じて、加熱器8a、8bは、内部領域4と外部領域5の両方に設置され得る。その他にも、図7に例示するように、加熱器8bは、外部領域5のみに設置され得る。加熱器8a、8bの全体または一部は、堆積したシリコン析出物の除去工程においても、堆積したシリコン析出物Dを直接的にまたは間接的に加熱するのに利用され得る。

30

【0131】

複数個の加熱器8a、8bが流動層反応器に設置される時、電源Eに対して電氣的に直列及び/または並列に接続され得る。または、図6または図7に例示するように、電源Eを含む電力供給システムと電気エネルギー供給部9a、9b、9c、9d、9e、9fが独立に構成され得る。

【0132】

図6に例示するように、加熱器8aがシリコン粒子3の層内部に設置される場合、シリコン粒子が内部領域4で直接加熱され得る。この場合、加熱器8aの表面にシリコンが析出して蓄積するのを防止するために、加熱器8aは、反応ガス供給部15rの反応ガスの出口より低く位置されることが好ましい。

40

【0133】

更に、図6及び図7に概略的に例示した通り、外部領域5を不活性ガス雰囲気下に維持するために、外部領域5に窒素、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種の成分を含む不活性ガス12を供給することも好ましい。このような操作は、本発明の1の実施例によるシリコン析出サイクルの全ての工程にわたって実施されることが好ましい。この目的のため、図6及び図7に例示するように、内部領域4で起こるシリコン析出反応Rdまたはエッチング反応Reに関わらず、外部領域5を不活性ガス雰囲気下に維持するために、不活性ガス接続部26a、26bを反応器シェル1に設置することが要する。反応器シェル1に、または反応器シェル1を通して設置され、外部領域5と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の供給や排出のために必要

50

な配管接続機能を有する。これらは、チューブ、ノズル、フランジ、バルブやフィッティング部材など又はこれら組み合わせの形態であり得る。

【0134】

不活性ガス接続部26a, 26bとは別途に、外部領域接続部28, 28a, 28bは、外部領域5に直接的にまたは間接的に露出する反応器シェル1の一部に設置され、流量、温度、圧力及び/又はガス成分の測定及び/又は制御に用いることも可能である。

【0135】

外部領域5は、単一の不活性ガス接続部で不活性ガス雰囲気下に維持され得る。しかし、2以上の不活性ガス接続部26a, 26bは、不活性ガスの供給と排出を独立的に実施するのに使用し得る。不活性ガス接続部26a, 26bは、外部領域5を不活性ガス雰囲気下に維持することに加えて、外部領域接続部28, 28a, 28bを活用して実施され得る流量、温度、圧力及び/又はガス成分の測定及び/又は制御にも用い得る。

【0136】

図6及び図7に包括的に例示するように、不活性ガス接続部26a, 26bまたは外部領域接続部28, 28a, 28bを用いて、外部領域5の圧力(Po)を測定または制御することが可能である。不活性ガス接続部26a, 26bと独立的に設置される外部領域接続部28, 28a, 28bは、外部領域5の維持を測定及び/又は制御するために設置され得る。外部領域接続部28, 28a, 28bはまた、チューブ、ノズル、フランジ、バルブやフィッティング部材又はこれらの組み合わせの形態であり得る。不活性ガス接続部26a, 26bが設置されていない場合、外部領域接続部28, 28a, 28bは、温度、圧力及び/又はガス成分の測定及び/又は制御に加えて、不活性ガス12の供給や排出に利用し得る。従って、不活性ガス接続部26a, 26bと外部領域接続部28, 28a, 28bを、形態や機能面で区分する必要はない。

【0137】

位置と時間に関わらず、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4は、シリコン粒子3の流動層の高さによって、異なる圧力を有する。従って、内部領域4の圧力(Pi)は、位置によって異なる。固体粒子の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、流動層の高さが極端に高い場合を除き、流動層による圧力降下を約0.5~1パール以下に維持することが一般的である。更に、固体粒子の流動性のため、圧力の不規則な変動は、時間により避けられない。従って、圧力は、内部領域4での位置と時間によって変動する。

【0138】

このような特性を考慮し、内部領域4での圧力(Pi)を直接的、又は間接的に測定及び/または制御するための内部圧力制御装置、即ち内部圧力用圧力制御装置が、内部領域4と空間的に接続されるように、様々な位置のうち一ヶ所に設置される。本発明による圧力制御手段、即ち、内部圧力制御装置と外部圧力制御装置は、反応器の特性と制御しようとする操作変数により多様な位置に、又は多様な位置を通して設置される。内部圧力制御装置は、内部領域4に直接または間接に、空間的に露出する、内部領域接続部24, 25、流動ガス供給部14、反応ガス供給部15r、粒子排出部16またはガス排出部17などを通して内部領域4と空間的に接続される。一方、外部圧力用圧力制御装置、即ち、外部圧力制御装置は、外部領域5に直接または間接に、空間的に露出する反応器シェル1に設置されるか、又は反応器シェルを通して設置される外部領域接続部28, 28a, 28bまたは不活性ガス接続部26a, 26bなどを通して外部領域5と空間的に接続される。

【0139】

内部圧力制御装置及び/または外部圧力制御装置は、(i)空間的接続に必要な接続管またはフィッティング部材；(ii)手動式、半自動式または自動式バルブ；(iii)デジタルまたはアナログ方式の圧力計または差圧計；(iv)圧力計または記録計；(v)信号変換器または演算処理装置を備える制御装置を構成する要素の中から選択された少なくとも1種の形態であり得る。

10

20

30

40

50

【0140】

内部圧力制御装置及び/または外部圧力制御装置は、機械的アセンブリまたはシグナル回路の形状に相互接続される。更に、圧力制御装置は、中央制御システム、分散制御システム及び局部制御システムから選択した制御システムと部分的に、または完全に結合する。

【0141】

内部圧力制御装置及び外部圧力制御装置は、圧力の点からは、独立的に構成され得るが、圧力制御装置は、流量、温度、ガス成分、粒子濃度などからなる群から選択される変数を測定または制御するために必要な部と部分的に、または完全に結合され得る。一方、制御装置は、粒子分離用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更に有し得る。これは、不純物による汚染から圧力制御装置の構成要素を保護し、圧力変化を緩衝するための手段も供給する。

10

【0142】

例えば、内部圧力制御装置は、圧力、温度又はガス成分の測定や、反応器内部の観察の目的で内部領域4に直接または間接に空間的に露出した反応器シェル1に設置されるか、反応器シェルを通して設置された、内部領域接続部24, 25に設置されるか、接続され得る。シリコン粒子流動層による圧力の時間による変化を把握することは困難であるが、内部領域接続部24, 25に接続されるように、内部圧力制御装置を構成することで、内部領域の上部空間4cの圧力が安定的に測定及び/または制御される。流動層による圧力の時間による変化を更に正確に把握するために、内部領域接続部は、流動層の内部と空間的に接続されるように設置される。内部圧力制御装置は、その他にも適切な位置に、つまり、すべて反応器シェル1と結合され、それゆえ内部領域4と空間的に結合される、流動ガス供給部14、反応ガス供給部15r、粒子排出部16またはガス排出部17などに設置されるか、結合され得る。更に、複数個の内部圧力制御装置は、内部領域結合部24, 5及び/又は内部領域4と空間的に結合され得る2ヶ所以上の適切な位置に設置され得る。

20

【0143】

前述した通り、シリコン粒子の存在が、内部圧力(P_i)に影響を及ぼす。従って、測定される(P_i)値は、内部圧力制御装置30が設置される位置によって異なる。本発明の発明者の実験に基づく所見によると、(P_i)値は、流動層の特性と、流動ガス注入部14、反応ガス供給部15r、粒子排出部16またはガス排出部17の構造により左右されるが、その圧力測定位置による偏差は1パール以内である。従って、外部領域5での圧力(P_o)と内部領域4での圧力(P_i)との圧力差は、1パール以内に維持される必要があり、即ち、内部圧力制御装置により内部圧力4での圧力を直接的または間接的に測定及び/または制御する段階；外部圧力制御装置により外部領域5での圧力を直接的又は間接的に測定及び/または制御する段階；及び外部領域5と内部領域4との圧力差を圧力差制御装置で制御する段階を通して、 $0 \text{ パール} < |P_o - P_i| < 1 \text{ パール}$ の条件が満足されなければならない。

30

【0144】

本発明1の実施形態として、外部領域5での圧力を直接的又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装置は、外部領域5と空間的に接続される位置から選択した適切な位置に設置されなければならない。外部圧力制御装置が接続、または設置される位置は、例えば、外部領域5に直接または間接に空間的に露出され、反応器シェル1に設置される外部領域接続部28, 28a, 28bまたは不活性ガス接続手段26a, 26bを含む。外部領域5が不活性ガス雰囲気下に維持される必要があるため、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注入口26aおよび外部領域5から不活性ガス12を排出するための不活性ガス排出口26bは、不活性ガス接続部26a, 26bまたは外部領域接続部28, 28a, 28bとして利用することが可能である。不活性ガス注入口26aと不活性ガス排出口26bは、接続部26, 28に独立して設置、または、二重管形態に単一の接続手段で結合し得る。従って、外部領域5での圧力を直接的又は間

40

50

接的に測定及び/または制御するための外部圧力制御装置を、不活性ガス注入口26a又は不活性ガス排出口26bを含む不活性ガス接続部26a, 26b又は外部領域接続部28, 28a, 28bを通して外部領域5と空間的に接続するように設置することも可能である。

【0145】

高い反応圧力下においても、流動層反応器を連続して操作するために、外部領域5での圧力(P_o)と内部領域4での圧力(P_i)との差、即ち、反応管2の内部と外部の圧力差 $|P_o - P_i|$ は、0バール $|P_o - P_i|$ 1バールの条件を満足するように維持されることが好ましい。シリコン粒子の形成工程；シリコン粒子の部分排出工程；堆積したシリコン析出物の除去工程；シリコン粒子の補充工程、を含む本発明に実施例による各シリコン析出サイクルの間、内部領域4での圧力は1~20バール範囲内で変化し得る。しかし、反応管2の内部と外部の圧力差が1バール以下に維持されれば、堆積したシリコン析出物Dにより起こる反応管2の機械的な問題は著しく減少し得る。反応管2の両側の圧力差が1バール以下に維持されると、シリコン析出反応Rd及び/又はエッチング反応Reは、高い反応圧力下でも実施し得る。その結果、流動層反応器の生産性は、反復されるシリコン析出サイクルを通して最大化し、シリコン粒子の形成工程で堆積したシリコン析出物Dにより生じる反応管2に対する物理的負荷が減少され得るため、析出サイクルの間の反応管2の物理的安定性は向上し得る。

10

【0146】

内部圧力制御装置及び/または外部圧力制御装置は、このような理由により流動層反応器に設置される。好ましくは、各シリコン析出サイクルを構成する工程及び内部領域4の高さによって(P_i)値が変化し得ることを考慮すると、 $|P_o - P_i|$ 値を、可能な限り小さく維持することを要する。

20

【産業上の利用可能性】

【0147】

前述した説明から明らかな通り、本発明による流動層反応器を用い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。

【0148】

1) 粒状の多結晶シリコンの形成にあまり影響を及ぼさず、特に、反応器を解体せずとも、シリコン析出で形成される堆積したシリコン析出物を反応管の内壁面から周期的に容易に除去し得るため、反応器の機械的安定性を毀損することなく、流動層反応器の生産性は著しく向上され得る。

30

【0149】

2) 堆積したシリコン析出物の除去工程に要する時間は、シリコン粒子の形成工程に要する時間に比べて著しく減少し、シリコン析出サイクルを反復するのに要する反応器の操作が非常に簡便となり得る。

【0150】

3) 本発明は、シリコン粒子の層が反応領域と加熱領域に区分されるいずれのタイプの流動層反応器にも使用することができるため、粒状の多結晶シリコンの形成に広範囲に使用することができる。

40

【0151】

4) 本発明は、流動層反応器を用いた粒状の多結晶シリコンの大量生産を可能にする。

【0152】

5) 反応管の内部と外部の圧力差を、可能な限り小さく維持しうるため、シリコン析出粒の堆積にかかわらず、高圧力においても、反応管の機械的安定性を維持し得る。更に、反応管の内部と外部との圧力差により生じる反応管の破損を、根本的に防止し得る。

【0153】

6) 反応器の外部領域に不活性ガスを連続的に大量供給する必要がないため、反応管の内部と外部との圧力差を安価で一定範囲内に維持し得る。

【0154】

50

7) 多結晶シリコンの形成に必要な反応温度は、シリコン粒子加熱器により得ることができる。

【0155】

8) シリコン粒子の形成工程における不純物汚染を最小化することで、本発明は、生産性とエネルギー効率が良く、経済的な高純度の多結晶シリコン形成を可能とする。

【0156】

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および具体的実施態様は、この発明と目的を同じくする、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うるものであると認められる。

さらに、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。

【図面の簡単な説明】

【0157】

【図1】本発明による粒状の多結晶シリコンを形成する方法を概略的に例示する図である。

【図2】本発明によるシリコン粒子の形成工程を概略的に例示する図である。

【図3】本発明による堆積したシリコン析出物の除去工程を概略的に例示する図である。

【図4】本発明によるシリコン粒子の形成工程の別の例を概略的に例示する図である。

【図5】本発明による堆積したシリコン析出物の除去工程の別の例を概略的に例示する図である。

【図6】本発明により粒状の多結晶シリコンの形成に利用可能な流動層反応器の多様な構成を概略的に例示する図である。

【図7】本発明により粒状の多結晶シリコンの形成に利用可能な流動層反応器の別の多様な構成を概略的に例示する図である。

【符号の説明】

【0158】

1 反応器シェル

2 反応管

3 シリコン粒子

3 a シリコン微結晶

3 b シリコン生成物の粒子

4 内部領域

5 外部領域

6 断熱材

7 ライナー (liner)

8 加熱器

9 電気エネルギー供給部

10 流動ガス

11 r 反応ガス

11 e エッチングガス

12 不活性ガス

13 r 析出反応排ガス

13 e エッチング反応排ガス

14 流動ガス供給部

15 r 反応ガス供給部

15 e エッチングガス供給部

16 粒子排出部

17 ガス排出部

18 シリコン微結晶供給部

10

20

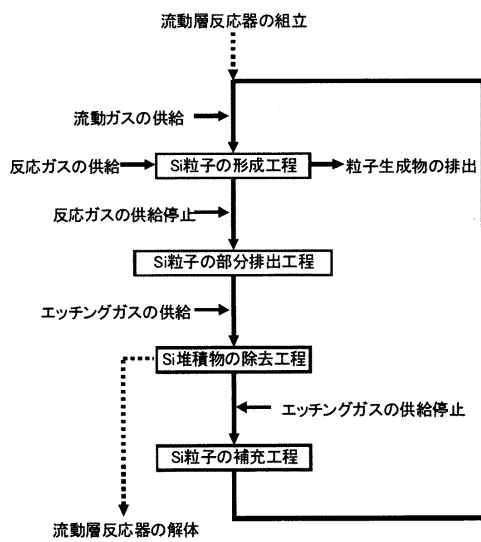
30

40

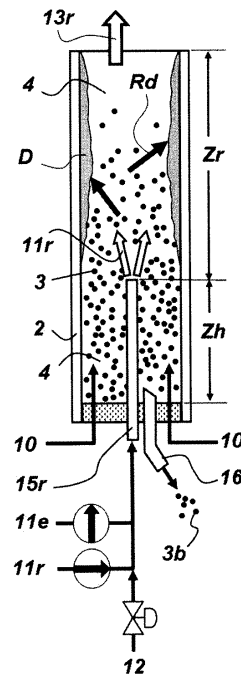
50

- 1 9 ガス分散部
- 2 2 充填物
- 2 4 , 2 5 内部領域接続部
- 2 6 不活性ガス接続部
- 2 8 外部領域接続部
- 3 4 排ガス処理部
- 4 1 シーリング材
- D シリコン析出物
- E 電力供給源
- R d シリコン析出反応
- R e エッチング反応
- Z h 加熱領域
- Z r 反応領域

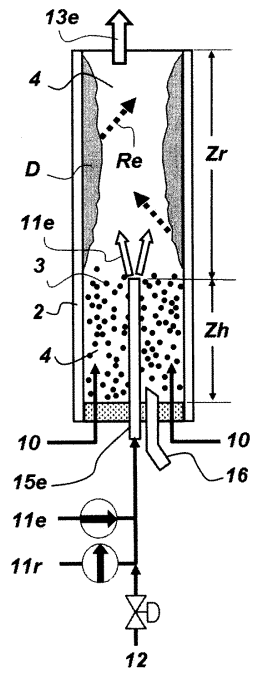
【 図 1 】



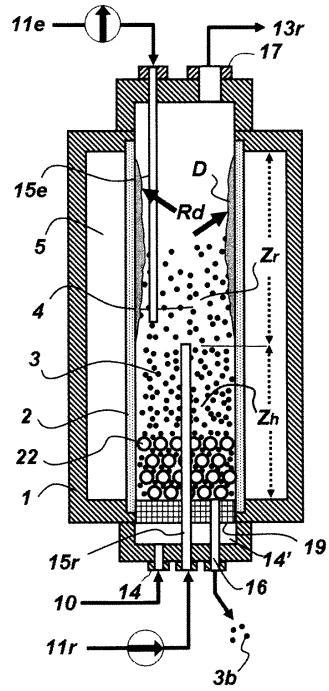
【 図 2 】



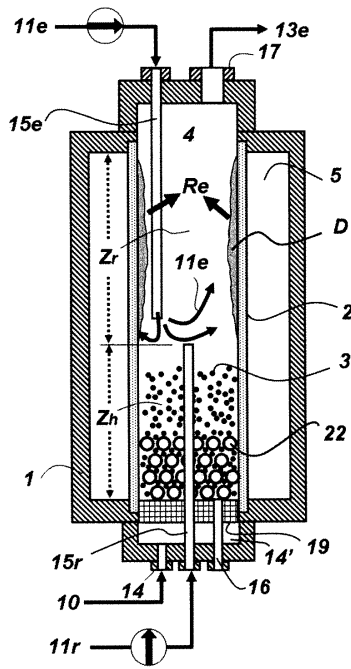
【 図 3 】



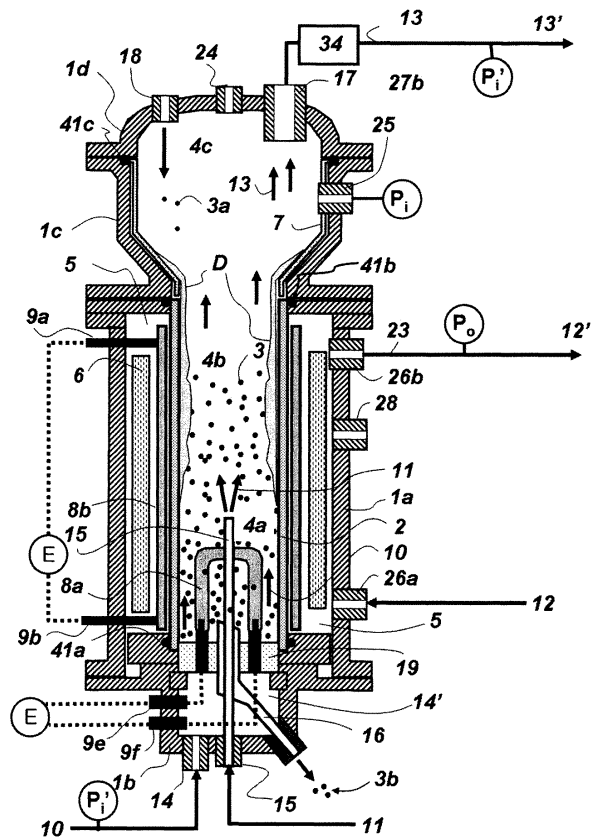
【 図 4 】



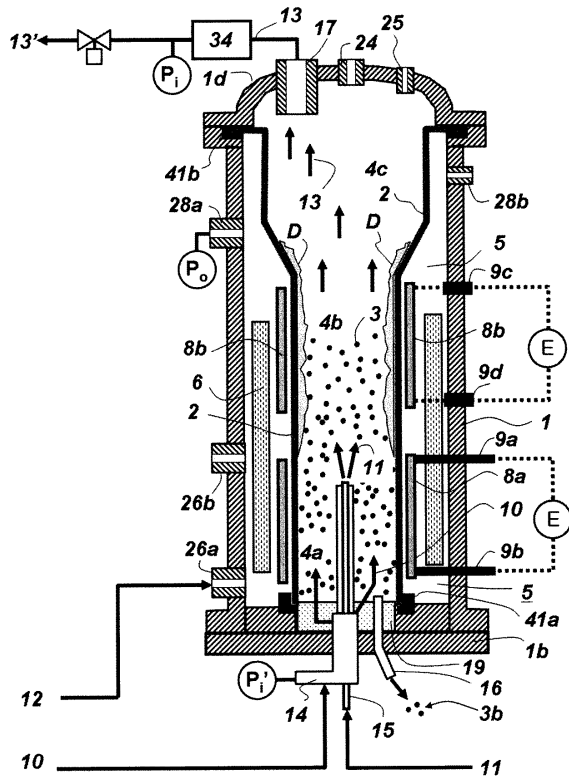
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヨン, キュン 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 押見 幸雄

- (56)参考文献 特開平11-139817(JP, A)
国際公開第2005/016820(WO, A1)
国際公開第2006/019110(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/03