



(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2023/074872**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2022 004 239.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2022/040486**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.10.2022**

(87) PCT-Veröffentlichungstag: **04.05.2023**

(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **27.06.2024**

(51) Int Cl.: **C01B 33/107** (2006.01)
C01B 33/03 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2021-178607 **01.11.2021** **JP**

(71) Anmelder:
**Tokuyama Corporation, Shunan-shi, Yamaguchi,
JP**

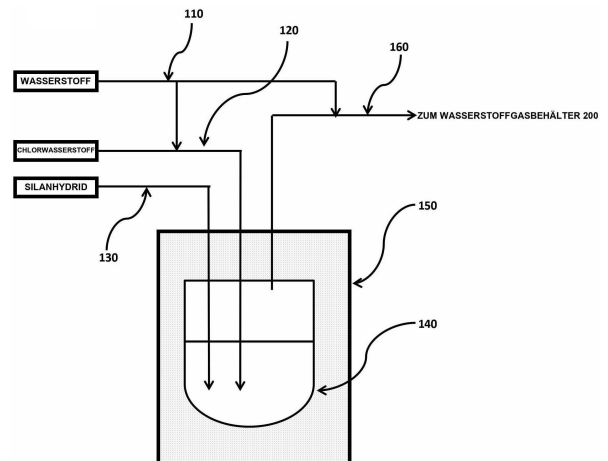
(74) Vertreter:
**Canzler & Bergmeier Patentanwälte Partnerschaft
mbB, 85055 Ingolstadt, DE**

(72) Erfinder:
**Sakai, Junya, Shunan-shi, Yamaguchi, JP; Iiyama,
Shoji, Shunan-shi, Yamaguchi, JP; Matsumura,
Kunihiko, Shunan-shi, Yamaguchi, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan und Verfahren zur Herstellung von Polykristallinem Siliciumstab**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren bereitgestellt, das eine effektive industrielle Verwendung eines Abgases ermöglicht, das Wasserstoff enthält, um während der Herstellung von Trichlorsilan abgeführt zu werden. Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan bereitgestellt, wobei das Verfahren umfasst: Reagieren von metallischem Silicium und Tetrachlorsilan mit einem Mischgas, das Wasserstoff enthält, um Trichlorsilan zu erzeugen. Das Mischgas, das Wasserstoff enthält, enthält 1 bis 500 Mol-ppm Chlorwasserstoff und 100 bis 10000 Mol-ppm Silanhydrid, und das Mischgas wird auf 100 °C bis 450 °C erhitzt und dann zur Reaktion gebracht.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan, das Abgas, das abgeführt werden soll, effektiv verwendet.

Technischer Hintergrund

[0002] Trichlorsilan (SiHCl_3) ist eine nützliche Verbindung als Rohmaterial zur Herstellung von polykristallinem Silicium und wird mit Wasserstoff bei einer hohen Temperatur von 1000°C oder höher umgesetzt, so dass Reaktionen der folgenden Formeln (1) und (2) hauptsächlich auftreten und hochreines polykristallines Silicium abgeschieden wird.



[0003] Solches Trichlorsilan wird im Allgemeinen durch Reagieren von metallischem Silicium mit Chlorwasserstoff hergestellt. Zum Beispiel offenbart Patentliteratur 1 ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reagieren von metallischem Silicium und Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, der Eisen und Aluminium enthält, durch Verwenden eines Wirbelschichtreaktors.

[0004] In dem vorstehenden Herstellungsverfahren wird Trichlorsilan aus metallischem Silicium und Chlorwasserstoff durch eine Reaktion der folgenden Formel (3) hergestellt.



[0005] Ferner wird Tetrachlorsilan (SiCl_4), das ein Nebenprodukt während der Herstellung von polykristallinem Silicium ist, in Trichlorsilan umgewandelt und zur Herstellung von polykristallinem Silicium wiederverwendet. Zum Beispiel offenbart Patentliteratur 2 ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reagieren von metallischem Silicium mit Tetrachlorsilan und Wasserstoff in einer Wirbelschicht in Gegenwart eines Kupfersilicidkatalysators. In dem Herstellungsverfahren wird Trichlorsilan aus metallischem Silicium, Tetrachlorsilan und Wasserstoff gemäß der folgenden Reaktionsformel (4) hergestellt.



[0006] Das Herstellungsverfahren erfordert eine hohe Reaktionstemperatur im Vergleich zu dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan und hat Nachteile, dass eine Reaktionsgeschwindigkeit langsam ist und die Herstellungskosten hoch sind. Daher wird die Herstellung von Trichlorsilan hauptsächlich durch die Reaktion des metallischen Siliciums mit dem Chlorwasserstoff durchgeführt, und das Herstellungsverfahren der Formel (4) wird zusätzlich zur Wiederverwendung von Tetrachlorsilan durchgeführt, das ein Nebenprodukt während der Herstellung von polykristallinem Silicium ist.

[0007] In dem Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch die Reaktion der Formel (3) durch Reagieren des Chlorwasserstoffs mit dem metallischen Silicium wird eine Nebenreaktion der folgenden Formel (5) verursacht, und Tetrachlorsilan wird als Nebenprodukt erzeugt und Dichlorsilan wird auch als Spurenebenprodukt erzeugt.



[0008] Daher wird ein Gas, das durch die Reaktion des metallischen Siliciums mit dem Chlorwasserstoff erzeugt wird, auf eine vorbestimmte Temperatur oder niedriger abgekühlt, um ein Gemisch von Chlorsilan, das Trichlorsilan enthält, zu kondensieren und abzuscheiden, das Trichlorsilan wird abgeschieden und aus dem erhaltenen Kondensat durch Destillation zurückgewonnen, und das zurückgewonnene Trichlorsilan wird als Rohmaterial zur Herstellung von polykristallinem Silicium verwendet. Das durch Destillation abgeschiedene Tetrachlorsilan wird hauptsächlich in einem Herstellungsverfahren von Trichlorsilan durch die Reaktion der Formel (4) wiederverwendet, die zusätzlich durchgeführt wird.

[0009] Ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden des Chlorsilans aus einem Reaktionsproduktgas erhalten wird, enthält Wasserstoff als Hauptkomponente, enthält jedoch eine kleine Menge an Bor oder dergleichen, die als unvermeidliche Verunreinigung in dem metallischen Silicium zusätzlich zu nicht umgesetztem Chlorwasserstoff enthalten ist, und eine kleine Menge an Chlorsilan, die verbleibt, ohne kondensiert und abgeschieden zu werden. Da solche Verunreinigungen die Qualität von polykristallinem Silicium verschlechtern, ist es notwendig, die Verunreinigung von Verunreinigungen in Trichlorsilan, das als Rohmaterial zur Herstellung von polykristallinem Silicium verwendet wird, so weit wie möglich zu unterdrücken. Daher wird ein Teil des Abgases, das Verunreinigungen enthält, als Trägergas in einem Reaktionssystem zirkuliert, das das Abgas erzeugt, aber der größte Teil des Abgases wird durch eine geeignete Behandlung verworfen. Wenn jedoch eine Herstellungsmenge an Trichlorsilan zunimmt, nimmt auch eine Menge an Abgas, die verworfen werden soll, nachdem das Chlorsilan abgeschieden wurde, zu, und es wurde gewünscht, ein effektives Verfahren zur Wiederverwendung eines solchen Abgases zu etablieren.

[0010] Ferner schlägt Patentliteratur 3 ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan vor, bei dem metallische Siliciumpartikel, Chlorwasserstoff, Tetrachlorsilan und Wasserstoff in einen Wirbelschichtreaktor zugeführt werden, der mit den metallischen Siliciumpartikeln gefüllt ist, und eine Reaktion zur Herstellung von Trichlorsilan durch metallisches Silicium und den Chlorwasserstoff und eine Reaktion zur Herstellung von Trichlorsilan durch eine Reaktion des metallischen Siliciums mit dem Tetrachlorsilan und dem Wasserstoff gleichzeitig in dem Reaktor ablaufen.

Liste der Zitierungen

Patentliteratur

Patentliteratur 1: JP3324922B

Patentliteratur 2: JP3708648B

Patentliteratur 3: JPS56-73617A

Patentliteratur 4: JP2011-168443A

Zusammenfassung der Erfindung

Technisches Problem

[0011] Das Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan, das in Patentliteratur 3 vorgeschlagen wird, hat die Vorteile, dass, da zwei Trichlorsilanerzeugungsreaktionen gleichzeitig in demselben Reaktor ablaufen, Tetrachlorsilan und Wasserstoff, die als Nebenprodukt der Reaktion (Erzeugungsreaktion durch metallisches Silicium und Chlorwasserstoff) hergestellt werden, in einer Trichlorsilanerzeugungsreaktion in der anderen Reaktion verbraucht werden, und die Erzeugung von Tetrachlorsilan, das in einem Abgas enthalten ist, so weit wie möglich unterdrückt werden kann. Das erzeugte Abgas kann zirkuliert und dem Reaktor zugeführt werden, und ein Problem, das mit einer großen Menge des Abgases verbunden ist, kann effektiv gelöst werden.

[0012] In dem obigen Verfahren müssen jedoch zwei Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gleichzeitig ablaufen, und daher gibt es ein fatales Problem, wie beispielsweise eine Verringerung der Umwandlungsrate zu Trichlorsilan.

[0013] Zum Beispiel neigt in der Reaktion der Formel (3), in der Trichlorsilan durch die Reaktion von metallischem Silicium mit Chlorwasserstoff erzeugt wird, eine Umwandlungsrate zu Trichlorsilan, wenn eine Reaktionstemperatur steigt, zu sinken, und die Reaktionstemperatur wird in einem Bereich von 250°C bis 400°C eingestellt. Ferner wird in der Reaktion zur Herstellung von Trichlorsilan durch die Reaktion von Tetrachlorsilan mit metallischem Silicium und Wasserstoff, um eine geeignete Reaktionsrate und Selektivität sicherzustellen, die Reaktionstemperatur auf einen Bereich von 400°C bis 700°C, vorzugsweise 450°C bis 600°C eingestellt. Wie daraus zu verstehen ist, sinkt in einem Gehäuse, in dem zwei Reaktionen gleichzeitig in demselben Reaktor ablaufen, wenn die Reaktionstemperatur an eine Reaktion angepasst ist, eine Umwandlungsrate in der anderen Reaktion, und wenn die Reaktionstemperatur an die andere Reaktion angepasst ist, sinkt eine Umwandlungsrate in der einen Reaktion. Infolgedessen wird die Reaktionstemperatur in der Nähe eines Grenzbereichs zwischen beiden Reaktionen (etwa 400°C) eingestellt. Da die Reaktionstemperatur jedoch für keine Reaktion in einem optimalen Bereich liegt, können beide Reaktionen nicht unter einer optimalen Bedingung durchgeführt werden.

[0014] Als Verfahren zur Lösung des Problems, das in Patentliteratur 3 beschrieben ist, schlägt Patentliteratur 4 ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan vor. Das Verfahren umfasst ein erstes Herstellungsverfahren zum Reagieren von Chlorwasserstoff mit metallischem Silicium, um Trichlorsilan zu erzeugen, und ein zweites Herstellungsverfahren zum Reagieren von Tetrachlorsilan und Wasserstoff mit metallischem Silicium, um Trichlorsilan als voneinander unabhängige Verfahren zu erzeugen. Das Trichlorsilan wird kondensiert und von einem Reaktionsproduktgas abgeschieden, das das Trichlorsilan enthält, das durch das erste Herstellungsverfahren erhalten wird, und ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden des Trichlorsilans erhalten wird, wird dem zweiten Herstellungsverfahren als Wasserstoffquelle zugeführt.

[0015] Das Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan, das in Patentliteratur 4 vorgeschlagen wird, hat die Vorteile, dass das Abgas, das Wasserstoff als Hauptkomponente enthält, das im ersten Herstellungsverfahren erzeugt wird, als Wasserstoffquelle dem zweiten Herstellungsverfahren zugeführt werden kann, wie es ohne Durchführung einer speziellen Raffinationsbehandlung ist, und das zweite Herstellungsverfahren kann auch wie im Stand der Technik ohne neues Hinzufügen einer speziellen Raffinationsvorrichtung oder dergleichen durchgeführt werden.

[0016] Die vorliegenden Erfinder haben jedoch durch Studien herausgefunden, dass, wenn das Abgas, das Wasserstoff als Hauptkomponente enthält, das durch das in Patentliteratur 4 beschriebene Verfahren zurückgewonnen wird, als Wasserstoffquelle für das zweite Herstellungsverfahren verwendet wird, das heißt zum Erzeugen von Trichlorsilan durch Reagieren von metallischem Silicium mit Tetrachlorsilan und Wasserstoff, Erosion oder Korrosionsrissbildung in einer Herstellungsvorrichtung auftreten kann, die für die Reaktion verwendet wird. Insbesondere haben die vorliegenden Erfinder herausgefunden, dass Erosion oder Korrosionsrissbildung in bemerkenswertem Maße auftritt, wenn das zweite Herstellungsverfahren kontinuierlich für einen langen Zeitraum durchgeführt wird, und es aus der Sicht der kontinuierlichen Verwendung des Abgases als Wasserstoffquelle für einen langen Zeitraum noch Raum für Verbesserungen gibt.

[0017] Daher ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, das eine effektive industrielle Verwendung eines Abgases ermöglicht, das Wasserstoff enthält, das während der Herstellung von Trichlorsilan abgeführt werden soll.

Lösung des Problems

[0018] Die vorliegenden Erfinder haben intensive Studien zu den obigen Problemen durchgeführt. Zunächst wurde die Ursache von Erosion oder Korrosionsrissbildung in der Herstellungsvorrichtung untersucht. Infolgedessen wurde festgestellt, dass Trichlorsilan kondensiert und von einem Reaktionsproduktgas abgeschieden wird, das das Trichlorsilan enthält, und ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden des Trichlorsilans erhalten wird, Wasserstoff als Hauptkomponente enthält, jedoch auch eine kleine Menge Chlorwasserstoff enthält. Es wurde festgestellt, dass Erosion oder Korrosionsrissbildung in der Herstellungsvorrichtung auftritt, wenn das Gas, das Chlorwasserstoff enthält, auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird. Ferner wurde auch festgestellt, dass Erosion oder Korrosionsrissbildung weniger wahrscheinlich auftritt, wenn Silanhydrid zusätzlich zu Wasserstoff und Chlorwasserstoff enthalten ist.

[0019] Basierend auf diesen Feststellungen haben die vorliegenden Erfinder als Ergebnis der Durchführung von Studien zu Bedingungen, wenn das Abgas, das durch Kondensieren und Abtrennen des Trichlorsilans erhalten wird, als Wasserstoffquelle zum Erzeugen von Trichlorsilan durch Reagieren von Tetrachlorsilan und Wasserstoff mit metallischem Silicium verwendet wird, festgestellt, dass das Auftreten von Erosion oder Korrosionsrissbildung in einer Herstellungsvorrichtung unterdrückt werden kann und das Gas kontinuierlich für einen langen Zeitraum verwendet werden kann, indem Konzentrationen von Chlorwasserstoff und Silanhydrid, die in dem Gas enthalten sind, innerhalb eines spezifischen Bereichs eingestellt werden und das Gas weiter auf eine vorbestimmte Temperatur erhitzt wird, bevor das Gas der Reaktion unterzogen wird, und haben die vorliegende Erfindung abgeschlossen.

[0020] Das heißt, die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan, wobei das Verfahren umfasst: Reagieren von metallischem Silicium und Tetrachlorsilan mit einem Mischgas, das Wasserstoff enthält, um Trichlorsilan zu erzeugen, wobei das Mischgas, das Wasserstoff enthält, 1 bis 500 Mol-ppm Chlorwasserstoff und 100 bis 10000 Mol-ppm Silanhydrid enthält, und das Mischgas auf 100°C bis 450°C erhitzt und dann reagiert wird.

[0021] Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung kann vorzugsweise die folgenden Aspekte annehmen.

[0022] (1) Das Mischgas, das Wasserstoff enthält, wird für mindestens 3 Sekunden bei 100°C bis 450°C gehalten und dann reagiert.

[0023] (2) Das Mischgas, das Wasserstoff enthält, wird mit Tetrachlorsilan gemischt, und dann wird das Mischgas, das Tetrachlorsilan enthält, auf 100°C bis 450°C erhitzt.

[0024] (3) Das Mischgas, das Wasserstoff enthält, enthält ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden von Trichlorsilan aus einem Reaktionsproduktgas erhalten wird, das das Trichlorsilan enthält, das durch Reagieren von metallischem Silicium mit Chlorwasserstoff erhalten wird, um das Trichlorsilan zu erzeugen.

[0025] (4) Das Mischgas, das Wasserstoff enthält, enthält ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden von Trichlorsilan aus einem Reaktionsproduktgas erhalten wird, das das Trichlorsilan enthält, das durch Reagieren von metallischem Silicium und Tetrachlorsilan mit Wasserstoff erhalten wird, um das Trichlorsilan zu erzeugen.

[0026] (5) Das Mischgas, das Wasserstoff enthält, enthält ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden von Trichlorsilan aus einem Abgas erhalten wird, das durch Reagieren des Trichlorsilans mit Wasserstoff erhalten wird, um polykristallines Silicium zu erzeugen.

[0027] (6) Das Verfahren umfasst: Erhalten eines Reaktionsproduktgases, das Trichlorsilan enthält, durch ein Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung, und dann Kondensieren und Abscheiden des Trichlorsilans aus dem Reaktionsproduktgas.

[0028] Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen eines polykristallinen Siliziumstabs, wobei das Verfahren umfasst: Verwenden eines Reaktionsofens mit einer Struktur, in der ein Innenraum mit einem Glockengefäß und einer Bodenplatte abgedichtet ist, wobei die Bodenplatte mit einem Elektrodenpaar zum Halten einer Vielzahl von Siliciumkerndrähten und Bestromen der Siliciumkerndrähte versehen ist, und eine Vielzahl von Gaszufuhrdüsen zum Zuführen eines Rohmaterialgases zur Siliciumabscheidung zu einem Innenraum des Glockengefäßes vorgesehen sind; und Ausstoßen des Rohmaterialgases zur Siliciumabscheidung aus den Gaszufuhrdüsen, während die Siliciumkerndrähte bestromt werden, um polykristallines Silicium auf den Siliciumkerndrähten abzuschneiden, wobei das Rohmaterialgas zur Siliciumabscheidung das Trichlorsilan enthält, das durch das Verfahren nach oben (6) erhalten wird.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

[0029] Gemäß dem Verfahren zum Herstellen von Trichlorsilan der vorliegenden Erfindung kann ein Abgas, das hauptsächlich Wasserstoff enthält, das durch Abscheiden von Trichlorsilan aus einem Reaktionsproduktgas, das Trichlorsilan enthält, bei der Herstellung von Trichlorsilan erhalten wird, als Wasserstoffquelle zum Herstellen von Trichlorsilan durch Reagieren von metallischem Silicium mit Tetrachlorsilan und Wasserstoff verwendet werden. Insbesondere, da es möglich ist, das Auftreten von Erosion oder Korrosionsrissbildung in der Herstellungsvorrichtung bei der Reaktion zu unterdrücken, ist es möglich, das Abgas für einen langen Zeitraum stabil zu verwenden.

[0030] Wie oben beschrieben, kann, da das Abgas während der Herstellung von Trichlorsilan effektiv verwendet werden kann, eine Menge an Wasserstoff, der verwendet werden soll (Wasserstoff, der neu zugeführt werden soll), der von dem Wasserstoff verschieden ist, der in dem Abgas enthalten ist, signifikant reduziert werden, und die Herstellungskosten davon können signifikant reduziert werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[Fig. 1] Fig. 1 ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel einer Zusammensetzungsjustiervorrichtung zum Justieren einer Zusammensetzung eines Mischgases zeigt, das in Beispielen verwendet wird; und

[Fig. 2] Fig. 2 ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel einer Konfiguration einer Herstellungsvorrichtung in Beispielen und Vergleichsbeispielen zeigt.

Beschreibung von Ausführungsformen

[0031] In einem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung, wenn ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden von Trichlorsilan erhalten wird, als Wasserstoffquelle zum Erzeugen des Trichlorsilans durch Reagieren von Tetrachlorsilan und Wasserstoff mit metallischem Silicium verwendet wird, werden Kon-

zentrationen von Chlorwasserstoff und Silanhydrid, die in dem Gas enthalten sind, auf einen spezifischen Bereich eingestellt, und das Gas wird weiter auf 100°C bis 450°C erhitzt, bevor das Gas einer Reaktion unterzogen wird. Durch Verwenden eines solchen Herstellungsverfahrens der vorliegenden Erfindung ist es möglich, das Auftreten von Erosion und Korrosionsrissbildung in einer Herstellungsvorrichtung zu unterdrücken, wenn das Abgas als Wasserstoffquelle verwendet wird, und somit ist es möglich, Trichlorsilan für einen langen Zeitraum stabil herzustellen. Die Details des Grunds, warum das Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung das Auftreten von Erosion und Korrosionsrissbildung in der Herstellungsvorrichtung unterdrücken kann, sind unklar, aber die vorliegenden Erfinder gehen von Folgendem aus. Das heißt, eine Hauptkomponente des Abgases, das durch Kondensieren und Abscheiden des Trichlorsilans erhalten wird, ist Wasserstoff, jedoch enthält das Abgas eine kleine Menge Chlorwasserstoff. Daher wird, wenn das Abgas als Wasserstoffquelle bei der Herstellung von Trichlorsilan verwendet wird, bei dem das Tetrachlorsilan und der Wasserstoff mit dem metallischen Silicium reagiert werden, da eine Reaktionstemperatur bei der Herstellung eine hohe Temperatur (450°C bis 600°C) ist, angenommen, dass die Erosion oder Korrosionsrissbildung in der Herstellungsvorrichtung aufgrund einer kleinen Menge Chlorwasserstoff in dem Abgas auftritt. Ferner wird in dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung das Abgas, das eine vorbestimmte Menge Chlorwasserstoff und Silanhydrid enthält, auf eine vorbestimmte Temperatur erhitzt und dann zur Herstellung von Trichlorsilan verwendet. In diesem Gehäuse wird angenommen, dass eine kleine Menge Silanhydrid wie Dichlorsilan oder Trichlorsilan in dem Abgas enthalten ist, das Silanhydrid mit dem Chlorwasserstoff durch das Erhitzen reagiert wird und ein Gehalt des Chlorwasserstoffs in dem Abgas reduziert wird. Daher wird angenommen, dass der Gehalt des Chlorwasserstoffs in dem Abgas nach dem Erhitzen reduziert wird, und selbst wenn das Abgas zur Herstellung von Trichlorsilan verwendet wird, kann das Auftreten von Erosion oder Korrosionsrissbildung in der Herstellungsvorrichtung unterdrückt werden, und das Trichlorsilan kann für einen langen Zeitraum stabil hergestellt werden.

[0032] In der vorliegenden Beschreibung bedeutet, sofern nicht anders angegeben, die Schreibweise „A bis B“ für die numerischen Werte A und B „A oder mehr und B oder weniger“. In der Schreibweise wird, wenn eine Einheit nur zu dem numerischen Wert B hinzugefügt wird, die Einheit auch auf den numerischen Wert A angewendet. Im Folgenden wird ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan der vorliegenden Erfindung ausführlich beschrieben.

<Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan>

[0033] In dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung wird Trichlorsilan durch Reagieren von metallischem Silicium und Tetrachlorsilan mit einem Mischgas, das Wasserstoff enthält, hergestellt. Die Reaktion zur Herstellung von Trichlorsilan zu diesem Zeitpunkt wird durch die folgende Formel (4) ausgedrückt, wie vorstehend beschrieben:



<Mischgas>

[0034] In dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung wird ein Mischgas, das Wasserstoff als eine Hauptkomponente, 1 bis 500 Mol-ppm Chlorwasserstoff und 100 bis 10000 Mol-ppm Silanhydrid enthält, als eine Wasserstoffquelle zur Herstellung des Trichlorsilans verwendet. Durch Verwenden des Mischgases, das Chlorwasserstoff und Silanhydrid in den vorstehenden Bereichen enthält, nachdem es im Voraus auf eine vorbestimmte Temperatur erhitzt wurde, ist es möglich, das Auftreten von Erosion und Korrosionsrissbildung in der Herstellungsvorrichtung zu unterdrücken, und somit ist es möglich, Trichlorsilan für einen langen Zeitraum stabil herzustellen.

[0035] Ein Gehalt des Chlorwasserstoffs, der in dem Mischgas enthalten ist, ist aus der Sicht des Auftretens von Erosion oder Korrosionsrissbildung in der Herstellungsvorrichtung vorzugsweise klein, bevorzugter in einem Bereich von 1 bis 400 Mol-ppm und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 200 Mol-ppm.

[0036] Das Silanhydrid, das in dem Mischgas enthalten ist, ist Silan, das mindestens eine Si-H-Bindung in einem Molekül aufweist. Spezifische Beispiele für das Silanhydrid umfassen SiH_4 , SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , $\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$, $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$, $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$, $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)$, $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_3)$, $\text{SiHCl}(\text{CH}_3)_2$, Si_2H_6 und Si_3H_8 . Diese Silanhydride können allein enthalten sein oder eine Vielzahl von Silanhydriden kann gemischt sein. Aus der Sicht der effektiven Verwendung eines Abgases bei der Herstellung von polykristallinem Silizium und des Abgases bei der Herstellung von Trichlorsilan enthält das Silanhydrid vorzugsweise mindestens eines ausgewählt aus Monochlorsilan (SiH_3Cl), Dichlorsilan (SiH_2Cl_2) und Trichlorsilan (SiHCl_3). Ferner ist ein Gehalt des Silanhyd-

rids vorzugsweise in einem Bereich von 100 bis 2000 Mol-ppm und besonders bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 1000 Mol-ppm aus der Sicht, dass der Chlorwasserstoff durch Erhitzen effizienter verbraucht werden kann.

[0037] Aus der gleichen Sicht ist ein Molverhältnis des Chlorwasserstoffs zu dem Silanhydrid in dem Mischgas, das in dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, vorzugsweise in einem Bereich von Silanhydrid/Chlorwasserstoff = 1,0 bis 100, bevorzugter in einem Bereich von 1,1 bis 30 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1,5 bis 10.

[0038] Beispiele für das Mischgas, das den Wasserstoff als eine Hauptkomponente, den Chlorwasserstoff und das Silanhydrid enthält, umfassen:

1. ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden von Tetrachlorsilan aus dem Abgas erhalten wird, das das Tetrachlorsilan enthält, das als ein Nebenprodukt während der Herstellung von polykristallinem Silicium hergestellt wird;
2. ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden von Trichlorsilan erhalten wird, das durch Reagieren von metallischem Silicium mit Chlorwasserstoff hergestellt wird; und
3. ein Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden von Trichlorsilan erhalten wird, das durch Reagieren von metallischem Silicium und Tetrachlorsilan mit Wasserstoff hergestellt wird.

[0039] Eine Khltemperatur des Gases, wenn das Tetrachlorsilan oder Trichlorsilan kondensiert und aus dem Abgas abgeschieden wird, kann gleich oder niedriger als eine Temperatur sein, bei der das Tetrachlorsilan oder Trichlorsilan kondensiert wird, und wird in geeigneter Weise unter Berücksichtigung der Kühlkapazität einer Kühlvorrichtung und dergleichen bestimmt. Die Kühltemperatur wird im Allgemeinen auf -10°C oder niedriger und insbesondere -30°C oder niedriger eingestellt. Dasselbe gilt für einen Druck während der Kondensation und Abscheidung, und der Druck wird üblicherweise auf 300 kPaG oder mehr und insbesondere 500 kPaG oder mehr eingestellt. Das Abgas, das durch Kondensieren und Abscheiden des Tetrachlorsilans oder Trichlorsilans erhalten wird, ist üblicherweise 95 bis 99 Mol-% Wasserstoff und enthält 100 bis 6000 Mol-ppm Chlorwasserstoff und 5000 bis 50000 Mol-ppm Silanhydrid. Das Abgas kann allein als der Wasserstoff der vorliegenden Erfindung verwendet werden oder kann gemischt und als der Wasserstoff der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Wenn Gehalte des Chlorwasserstoffs und des Silanhydrids in dem Abgas nicht in den vorstehenden Bereichen liegen, können die Gehalte des Chlorwasserstoffs und des Silanhydrids in geeigneter Weise justiert werden, um in den vorstehenden Bereichen zu liegen, indem beispielsweise hochreiner Wasserstoff, der keinen Chlorwasserstoff enthält, in das Abgas gemischt wird.

<Tetrachlorsilan>

[0040] Das Tetrachlorsilan, das in dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht besonders beschränkt, aber Tetrachlorsilan, das als ein Nebenprodukt in einem Herstellungsverfahren von polykristallinem Silicium aus Trichlorsilan hergestellt wird, wird verwendet. Ferner umfassen Beispiele für das Tetrachlorsilan Tetrachlorsilan, das als ein Nebenprodukt hergestellt wird, wenn Trichlorsilan aus metallischem Silicium und Chlorwasserstoff durch die oben beschriebene Reaktion der folgenden Formel (3) erzeugt wird, und das durch Destillation in einem Kondensat, das Chlorsilan enthält, abgeschieden und zurückgewonnen wird:



und Tetrachlorsilan, das als ein Nebenprodukt hergestellt wird, wenn Trichlorsilan aus metallischem Silicium und Chlorwasserstoff durch die oben beschriebene Reaktion der folgenden Formel (5) erzeugt wird, und das durch Destillation in einem Kondensat, das Chlorsilan enthält, abgeschieden und zurückgewonnen wird:



<Metallisches Silicium>

[0041] Als das metallische Silicium, das in dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird jede bekannte feste Substanz, die Siliciumelement in einem metallischen Zustand enthält, wie metallurgisches metallisches Silicium, Ferrosilicium oder polykristallines Silicium, ohne Einschränkung verwendet. Außerdem sind Verunreinigungen, wie Eisenverbindungen, die in metallischem Silicium enthalten sind, hinsichtlich der Arten und Gehalte nicht besonders beschränkt. Ferner wird solches metallisches Sili-

cium auch in Form von feinem Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 100 µm bis 300 µm verwendet.

<Katalysator>

[0042] Ferner wird in dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung ein Katalysator vorzugsweise aus der Sicht der Erhöhung einer Reaktionsgeschwindigkeit und der effizienten Herstellung von Trichlorsilan mit hoher Selektivität verwendet. Als solcher Katalysator werden diejenigen verwendet, die herkömmlicherweise in dem Reaktionssystem verwendet werden, zum Beispiel ein Katalysator auf Kupferbasis, wie Kupferpulver, Kupferchlorid oder Kupfersilicid. Es ist auch möglich, eine Eisenkomponente oder eine Eisenkomponente und eine Aluminiumkomponente in Kombination mit diesen Katalysatoren zu verwenden. Ein solcher Katalysator wird in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Kupfer in Bezug auf metallisches Silicium, verwendet.

<Herstellungsvorrichtung>

[0043] Als die Herstellungsvorrichtung zum Durchführen des Herstellungsverfahrens der vorliegenden Erfindung kann eine bekannte Herstellungsvorrichtung verwendet werden. Zum Beispiel kann ein Festbettreaktor, ein Wirbelschichtreaktor oder dergleichen als ein Reaktor verwendet werden. Insbesondere wird vorzugsweise ein Wirbelschichtreaktor verwendet, da Trichlorsilan kontinuierlich durch kontinuierliches Zuführen von metallischem Silicium, Tetrachlorsilan und Wasserstoff als reaktive Spezies hergestellt werden kann. In dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung wird Wasserstoff auf eine vorbestimmte Temperatur erhitzt und dann dem Reaktor zugeführt. Das Verfahren zum Erhitzen von Wasserstoff ist nicht beschränkt, und ein bekanntes Verfahren kann angewendet werden. Beispiele dafür umfassen ein Verfahren, bei dem eine Einrichtung zum externen Erhitzen einer Wasserstoffversorgungsleitung, die mit dem Reaktor verbunden ist, angebracht ist, und der Wasserstoff, der durch die Versorgungsleitung fließt, durch die Heizeinrichtung erhitzt wird, ein Verfahren, bei dem ein Wasserstoffspeichertank installiert ist und Wasserstoff in dem Speichertank durch die Einrichtung zum Erhitzen des Speichertanks erhitzt wird, und dann der Wasserstoff dem Reaktor zugeführt wird, und ein Verfahren, bei dem Wasserstoff durch Austausch von Wärme mit Abgas aus dem Reaktor in einem Wärmetauscher erhitzt wird, und dann der Wasserstoff dem Reaktor zugeführt wird.

<Erhitzen von Mischgas>

[0044] In dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung wird, wenn Trichlorsilan durch Reagieren von metallischem Silicium, Tetrachlorsilan und Wasserstoff hergestellt wird, das Mischgas als Wasserstoffquelle verwendet, und das Mischgas wird auf 100°C bis 450°C erhitzt und dann reagiert. Wie vorstehend beschrieben, wird angenommen, dass, wenn das Mischgas, das das Silanhydrid und den Chlorwasserstoff enthält, im Voraus auf 100°C bis 450°C erhitzt wird, das Silanhydrid mit dem Chlorwasserstoff reagiert, um den Gehalt des Chlorwasserstoffs zu reduzieren. Aus der Sicht des zuverlässigen Reagierens des Silanhydrids mit dem Chlorwasserstoff wird das Mischgas daher vorzugsweise für mindestens 3 Sekunden, besonders bevorzugt 5 Sekunden oder mehr und bevorzugt 7 Sekunden oder mehr in dem Bereich von 100°C bis 450°C gehalten. Eine Obergrenze der Zeit, für die das Mischgas in dem Bereich von 100°C bis 450°C gehalten wird, kann jede Zeit sein, solange der Gehalt an Chlorwasserstoff ausreichend reduziert werden kann, und kann in geeigneter Weise unter Berücksichtigung der Herstellungsbedingungen, der Fähigkeit der Vorrichtung und dergleichen bestimmt werden. Aus der Sicht des zuverlässigen Reagierens des Silanhydrids mit dem Chlorwasserstoff während des Erhitzens des Mischgases, insbesondere als die Erhitzungszeit für das Mischgas in dem Bereich von 100°C bis 450°C, ist es ausreichend, die Erhitzungszeit auf 1 Stunde oder mehr in einem Erhitzungstemperaturbereich von 100°C bis 200°C, 30 Sekunden oder mehr in einem Temperaturbereich von 200°C bis 300°C, 10 Sekunden oder mehr in einem Temperaturbereich von 300°C bis 400°C und 3 Sekunden oder mehr in einem Temperaturbereich von 400°C bis 450°C einzustellen. Die Zeit, für die das Mischgas in dem Bereich von 100°C bis 450°C gehalten wird, gibt eine Zeit an, für die der Wasserstoff in dem Temperaturbereich ist. Wenn daher die Temperatur des Mischgases in dem Bereich von 100°C bis 450°C erhöht wird, ist die Temperaturerhöhungszeit auch in der Haltezeit enthalten. Wenn daher das Mischgas erhitzt wird, während die Temperatur von 100°C auf 450°C erhöht wird, kann eine Temperaturerhöhungsrate in geeigneter Weise bestimmt werden, solange die Zeit in dem Temperaturbereich 3 Sekunden oder mehr beträgt, und insbesondere ist es bevorzugt, dass der Temperaturbereich von 400°C bis 450°C 3 Sekunden oder mehr beträgt.

[0045] In dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung kann das Mischgas auf 100°C bis 450°C erhitzt werden, bevor das metallische Silicium, das Tetrachlorsilan und das Mischgas reagiert werden, und

die Reihenfolge der Zugabe des metallischen Siliciums, des Tetrachlorsilans und des Mischgases ist nicht besonders beschränkt. Daher kann das Mischgas auf 100°C bis 450°C erhitzt und dann mit dem metallischen Silicium und dem Tetrachlorsilan in Kontakt gebracht werden, oder das Mischgas und das Tetrachlorsilan können gemischt werden, um ein Mischgas zu erhalten, und dann kann das Mischgas, das Tetrachlorsilan enthält, auf 100°C bis 450°C erhitzt und dann mit dem Mischgas und dem metallischen Silicium in Kontakt gebracht werden. Die Reaktion des metallischen Siliciums, des Tetrachlorsilans und des Mischgases kann bei einer Temperatur über 450°C durchgeführt werden.

<Herstellungsbedingung von Trichlorsilan>

[0046] In dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung, wie vorstehend beschrieben, wird das Mischgas, das Wasserstoff als eine Hauptkomponente und eine vorbestimmte Menge Silanhydrid und Chlorwasserstoff enthält, auf die vorstehende Temperatur erhitzt und dann mit metallischem Silicium und Tetrachlorsilan reagiert. Die Zufuhrmenge jeder reaktiven Spezies kann in geeigneter Weise unter Berücksichtigung der Art und Kapazität des Reaktors bestimmt werden. Ein Verhältnis von Tetrachlorsilan zu Wasserstoff ist im Allgemeinen 1 bis 5 Mol Wasserstoff pro Mol Tetrachlorsilan und bevorzugter 1 bis 3 Mol Wasserstoff pro Mol Tetrachlorsilan. Eine Zufuhrrate davon kann auf einen geeigneten Bereich gemäß der Art und Größe des zu verwendenden Reaktors eingestellt werden. Wenn zum Beispiel ein Wirbelschichtreaktor verwendet wird, wird die reaktive Spezies mit einer Strömungsrate zugeführt, bei der eine Wirbelschicht gebildet werden kann. Ferner können das Tetrachlorsilan und der Wasserstoff zugeführt werden, nachdem sie mit einem Inertgas verdünnt wurden, das nicht an der Reaktion beteiligt ist, zum Beispiel Stickstoffgas oder Argongas.

[0047] Die Reaktionstemperatur in dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung wird in geeigneter Weise unter Berücksichtigung des Materials und der Kapazität der Herstellungsvorrichtung, des zu verwendenden Katalysators und dergleichen bestimmt, aber die Reaktionstemperatur wird im Allgemeinen in einem Bereich von 400°C bis 700°C, insbesondere 450°C bis 600°C eingestellt.

[0048] Das Gas, das durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, enthält hergestelltes Trichlorsilan, nicht umgesetztes Tetrachlorsilan, Wasserstoff und Silan und Chlorwasserstoff, die aus dem Abgas stammen. Das Reaktionsproduktgas kann durch einen Filter geleitet werden, um Feststoffe wie metallische Siliciumpartikel zu entfernen, das Chlorsilan wird durch Kondensation aufgrund von Kühlung abgeschieden, und dann wird das Kondensat einer Destillation unterzogen, wodurch das erzeugte Trichlorsilan mit hoher Reinheit zurückgewonnen werden kann.

[0049] Das heißt, eine Kühltemperatur des Reaktionsproduktgases, wenn das Chlorsilan kondensiert und abgeschieden wird, kann gleich oder niedriger als eine Temperatur sein, bei der das Chlorsilan kondensiert wird, und wird in geeigneter Weise unter Berücksichtigung der Kühlkapazität der Kühlvorrichtung und dergleichen bestimmt. Die Kühltemperatur wird im Allgemeinen auf -10°C oder niedriger und insbesondere -30°C oder niedriger eingestellt. Dasselbe gilt für einen Druck während der Kondensation und Abscheidung, der Druck wird üblicherweise auf 300 kPaG oder mehr und insbesondere 500 kPaG oder mehr eingestellt, und das Chlorsilan wird kondensiert und durch Kühlung abgeschieden.

[0050] Das durch Kondensation gesammelte Chlorsilan enthält Tetrachlorsilan und Dichlorsilan zusätzlich zu dem erzeugten Trichlorsilan, und das Tetrachlorsilan und das Dichlorsilan werden durch Destillation von dem Trichlorsilan abgeschieden.

<Verwendung von Trichlorsilan>

[0051] Das in der vorliegenden Erfindung hergestellte Trichlorsilan wird als Rohmaterial zur Abscheidung in einem Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Silicium verwendet. Das heißt, das Trichlorsilan kann als Rohmaterialgas bei der Herstellung von polykristallinem Silicium durch das Siemens-Verfahren verwendet werden, bei dem ein Siliciumkerndraht im Inneren eines Reaktionsofens vorgesehen ist, der Siliciumkerndraht durch Bestromen auf eine Abscheidungstemperatur von Silicium erhitzt wird, ein Rohmaterialgas zur Siliciumabscheidung, das aus Trichlorsilan und einem reduzierenden Gas besteht, in diesem Zustand in eine Reaktionskammer zugeführt wird, und Silicium durch ein chemisches Gasphasenabscheidungsverfahren auf dem Siliciumkerndraht abgeschieden wird.

[0052] Eine bekannte Herstellungsvorrichtung kann verwendet werden, um polykristallines Silicium durch das Siemens-Verfahren herzustellen. Insbesondere umfassen Beispiele davon einen Reaktionsofen mit einer Struktur, in der ein Innenraum mit einem Glockengefäß und einer Bodenplatte abgedichtet ist, wobei

die Bodenplatte mit einem Elektrodenpaar zum Halten einer Vielzahl von Siliciumkerndrähten und Bestromen der Siliciumkerndrähte versehen ist, und eine Vielzahl von Gaszufuhrdüsen zum Zuführen eines Rohmaterialgases zur Siliciumabscheidung zu einem Innenraum des Glockengefäßes vorgesehen sind.

[0053] Ein polykristalliner Siliciumstab kann hergestellt werden, indem der Reaktionsofen verwendet wird und das Rohmaterialgas zur Siliciumabscheidung, das Trichlorsilan enthält, das durch das Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, von den Gaszufuhrdüsen zugeführt wird, während die Siliciumkerndrähte bestromt werden, um polykristallines Silicium auf den Siliciumkerndrähten abzuscheiden. Als die Herstellungsbedingungen und dergleichen bei der Herstellung von polykristallinem Silicium können bekannte Bedingungen ohne besondere Einschränkung verwendet werden.

[Beispiele]

[0054] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele weiter beschrieben, aber die vorliegende Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt.

(Beispiel 1)

<Herstellung von Mischgas>

[0055] Ein Mischgas, das in Beispielen verwendet wird, wurde unter Verwenden einer in **Fig. 1** gezeigten Zusammensetzungsjustiervorrichtung hergestellt. In der in **Fig. 1** gezeigten Zusammensetzungsjustiervorrichtung sind ein Behälter für Gasblasen 140, eine Kühlvorrichtung 150, die in der Lage ist, den Behälter für Gasblasen 140 zu kühlen, eine Chlorwasserstoff-Versorgungsleitung 120 zum Zuführen von Chlorwasserstoff zu dem Behälter für Gasblasen 140 und eine Silanhydrid-Versorgungsleitung 130 verbunden. Ein Gas, das aus dem Behälter für Gasblasen abgeführt wird, wird aus der Gasabzugsleitung 160 abgeführt. Eine Wasserstoffgas-Versorgungsleitung 110 ist mit der Chlorwasserstoff-Versorgungsleitung 120 und der Gasabzugsleitung 160 verbunden. Ein Thermometer (nicht gezeigt) zum Messen einer Temperatur in dem Behälter für Gasblasen 140 ist installiert, und ein Druckmesser (nicht gezeigt) ist in der Gasabzugsleitung 160 installiert.

[0056] Der Behälter für Gasblasen 140 wurde mit etwa 3 kg einer Silanhydridlösung mit einer Zusammensetzung von 5 Gew.-% Dichlorsilan, 85 Gew.-% Trichlorsilan und 10 Gew.-% Tetrachlorsilan gefüllt, und der Behälter für Gasblasen 140 wurde auf -40°C gekühlt.

[0057] Ein Mischgasstrom, der 0,1 NL (normaler Liter)/min 5 Mol-% Chlorwasserstoff enthaltenden Wasserstoff und 2,0 NL/min 9,99 Mol-% Wasserstoff enthält, wurde in die Silanhydridlösung geblasen, so dass eine Verweilzeit in der Silanhydridlösung 30 Sekunden betrug. Das Gas, das aus dem Behälter für Gasblasen mit einer Strömungsrate von 2,1 NL/min abgeführt wurde, wurde durch das Blasen zurückgewonnen und durch Gaschromatographie analysiert, und als Ergebnis enthielt der Wasserstoff 0,24 Mol-% Chlorwasserstoff, 0,029 Mol-% Dichlorsilan, 0,37 Mol-% Trichlorsilan und 0,013 Mol-% Tetrachlorsilan.

[0058] Das Wasserstoffgas, das aus dem Behälter für Gasblasen abgeführt wurde (eine Strömungsrate von 2,1 NL/min), und 99,99 Mol-% Wasserstoff (17 NL/min) wurden gemischt, und das erhaltene Mischgas wurde in einem Wasserstoffgastank gespeichert.

[0059] Das Wasserstoffgas, das in dem Wasserstoffgastank gespeichert wurde, wurde durch Gaschromatographie analysiert, und als Ergebnis enthielt das Wasserstoffgas 99,71 Mol-% Wasserstoff, 270 Mol-ppm Chlorwasserstoff, 458 Mol-ppm Silanhydrid und 15 Mol-ppm Tetrachlorsilan.

<Erhitzen von Mischgas>

[0060] **Fig. 2** ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel einer Konfiguration einer Herstellungsvorrichtung in Beispielen und Vergleichsbeispielen zeigt. In **Fig. 2** umfasst die Herstellungsvorrichtung eine Zusammensetzungsjustiervorrichtung 100 zum Justieren einer Zusammensetzung von Wasserstoffgas, einen Wasserstoffgasbehälter 200 zum Speichern des vorbereiteten Wasserstoffgases, einen Mischer 300 zum Mischen des Wasserstoffgases, das von dem Wasserstoffgasbehälter 200 zugeführt wird, und Tetrachlorsilan, einen Vorheizer 400 zum Erhitzen des Mischgases auf 100°C bis 450°C und einen Reaktor 500 zum Reagieren des erhitzten Wasserstoffs und Tetrachlorsilans mit metallischem Silicium. In **Fig. 2** umfasst der Vorheizer 400 drei Vorheizer (einen ersten Vorheizer 410, einen zweiten Vorheizer 420 und einen dritten Vorheizer 430). Der Wasserstoffgasbehälter ist mit einer Leitung (nicht gezeigt) zum Extrahieren von Gas verse-

hen. Das extrahierte Gas ist mit einem Gasprobennehmer (nicht gezeigt) für Gaschromatographie verbunden, und das Gas im Behälter wird online analysiert.

[0061] Das Wasserstoffgas, das von dem Wasserstoffgasbehälter 200 zugeführt wurde, wurde dem Mischer 300 mit 19 NL/min zugeführt, und 99,99 Mol-% Tetrachlorsilan wurde mit 7 NL/min zugeführt und gemischt. Das Mischgas wurde dem ersten Vorheizler 410 zugeführt und auf 100°C erhitzt. Das Mischgas von dem ersten Vorheizler 410 wurde dann dem zweiten Vorheizler 420 zugeführt und auf 450°C erhitzt. Eine Erhitzungszeit in dem zweiten Vorheizler betrug 5,1 Sekunden als Ergebnis der Berechnung durch Teilen eines Volumens (Liter) einer Erhitzungszone durch eine Gasströmungsrate (NL/min).

[0062] Das Mischgas von dem zweiten Vorheizler 420 wurde dem dritten Vorheizler 430 zugeführt und auf eine Reaktionstemperatur (500°C) des Reaktors erhitzt. In einer Erhitzungszone des dritten Vorheizlers 430 wurden Teststücke, die aus SUS304 und SUS316 hergestellt sind, an Abschnitten installiert, an denen erwartet wird, dass die Gastemperatur 450°C bis 500°C beträgt. Die Teststücke waren Plattenstücke mit einer Länge von etwa 10 mm, einer Breite von etwa 50 mm und einer Dicke von etwa 2 mm. Zehn Teststücke wurden für jedes Material vorbereitet, kleine Löcher wurden in jedem der Teststücke gebildet und die Teststücke wurden in der Leitung durch einen Draht suspendiert.

<Reaktion von metallischem Silicium, Tetrachlorsilan und Wasserstoff>

[0063] Als Reaktor 500 wurde ein Edelstahlwirbelschichtreaktor mit einem Innendurchmesser von 25 mm verwendet, 240 g metallisches Siliciumpulver (Reinheit: 98 %, Verunreinigungen, einschließlich Eisen, Aluminium, Kohlenstoff und dergleichen) und 15 g Kupferchloridpulver wurden zunächst auf eine Gasdispersionsplatte in dem Reaktor gefüllt, die Reaktionstemperatur wurde auf 500°C eingestellt und der Druck wurde auf 0,7 MPa (Messdruck) eingestellt. Das metallische Siliciumpulver wurde in die Wirbelschicht mit einer Rate von 300 g/h zugeführt. Die Temperatur der Leitung, durch die das Gas strömte, wurde so gehalten, dass die Temperatur des Abgases aus dem Reaktor bei 500°C gehalten wurde. Die obige Reaktion wurde kontinuierlich für 500 Stunden durchgeführt. Nach Abschluss der Reaktion wurden die Teststücke herausgenommen und eine Korrosionsrate wurde gemessen. Die Korrosionsrate wurde durch Teilen einer Gewichtsänderungsmenge vor und nach der Reaktion durch die Reaktionszeit berechnet, und als Ergebnis war die Korrosionsrate weniger als 0,1 mm/Jahr in beiden Teststücken, die aus SUS304 und SUS316 hergestellt sind.

<Beispiele 2 und 3 und Vergleichsbeispiel 1>

[0064] Das in Tabelle 1 gezeigte Mischgas wurde vorbereitet und das Mischgas wurde unter den in Tabelle 1 gezeigten Bedingungen erhitzt und dann mit metallischem Silicium und Tetrachlorsilan auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 reagiert. Beispiel 2 ist ein Beispiel, in dem der Behälter für Gasblasen 140 auf -20°C gekühlt wurde, und Beispiel 3 ist ein Beispiel, in dem die Menge von 99,99 Mol-% Wasserstoff, gemischt mit dem Wasserstoffgas, das aus dem Behälter für Gasblasen abgeführt wurde, verdoppelt wurde. Vergleichsbeispiel 1 ist ein Beispiel, in dem das Silanhydrid nicht enthalten ist. Die Verweilzeit im zweiten Vorheizler und die Korrosionsrate des Teststücks, das im dritten Vorheizler installiert ist, sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 1
Zusammensetzung eines Mischgases					
Wasserstoff	Mol-%	99,91	99,78	99,96	99,97
Chlorwasserstoff	Mol-ppm	270	290	135	270
Dichlorsilan	Mol-ppm	33	215	17	0
Trichlorsilan	Mol-ppm	425	1.100	213	0
Tetrachlorsilan	Mol-ppm	15	45	7	0
Erhitzen von Mischgas					
Haltezeit des zweiten Vorheizlers	Sekunden	5.1	8.1	2.6	5.1

Erhitzen von Mischgas					
Temperatur um das Teststück	°C	495~498	495~498	495~498	495~498
Korrosionsrate des Teststücks					
SUS304	mm/Y	0,1 oder weniger	0,1 oder weniger	0,1 oder weniger	0,25
SUS316	mm/Y	0,1 oder weniger	0,1 oder weniger	0,1 oder weniger	0,15

Liste der Bezugszeichen

100	Zusammensetzungsjustiervorrichtung
110	Wasserstoffgas-Versorgungsleitung
120	Chlorwasserstoff-Versorgungsleitung
130	Silanhydrid-Versorgungsleitung
140	Behälter für Gasblasen
150	Kühlvorrichtung
160	Gasabzugsleitung
200	Wasserstoffgasbehälter
300	Mischer
400	Vorheizer
410	Erster Vorheizer
420	Zweiter Vorheizer
430	Dritter Vorheizer
500	Reaktor

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 3324922 [0010]
- JP 3708648 B [0010]
- JP S5673617 A [0010]
- JP 2011168443 A [0010]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan, wobei das Verfahren umfasst:
Reagieren von metallischem Silicium und Tetrachlorsilan mit einem Wasserstoff enthaltenden Mischgas, um Trichlorsilan zu erzeugen, wobei
das Wasserstoff enthaltende Mischgas 1 bis 500 Mol-ppm Chlorwasserstoff und 100 bis 10000 Mol-ppm Silanhydrid enthält, und
das Mischgas auf 100°C bis 450°C erhitzt und dann zur Reaktion gebracht wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan nach Anspruch 1, wobei das Mischgas mindestens 3 Sekunden lang bei 100°C bis 450°C gehalten und dann zur Reaktion gebracht wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan nach Anspruch 1, wobei das Mischgas mit Tetrachlorsilan gemischt wird und dann das Tetrachlorsilan enthaltende Mischgas auf 100°C bis 450°C erhitzt wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan nach Anspruch 1, wobei das Mischgas ein Abgas enthält, das durch Kondensieren und Abscheiden von Trichlorsilan aus einem das Trichlorsilan enthaltenden Reaktionsproduktgas erhalten wird, das durch Reagieren von metallischem Silicium mit Chlorwasserstoff erhalten wird, um das Trichlorsilan zu erzeugen.
5. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan nach Anspruch 1, wobei das Mischgas ein Abgas enthält, das durch Kondensieren und Abscheiden von Trichlorsilan aus einem das Trichlorsilan enthaltenden Reaktionsproduktgas erhalten wird, das durch Reagieren von metallischem Silicium und Tetrachlorsilan mit Wasserstoff erhalten wird, um das Trichlorsilan zu erzeugen.
6. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan nach Anspruch 1, wobei das Mischgas ein Abgas enthält, das durch Kondensieren und Abscheiden von Trichlorsilan aus einem Abgas erhalten wird, das durch Reagieren des Trichlorsilans mit Wasserstoff erhalten wird, um polykristallines Silicium zu erzeugen.
7. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan, wobei das Verfahren umfasst:
Erhalten eines Trichlorsilan enthaltenden Reaktionsproduktgases durch das Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und dann Kondensieren und Abscheiden des Trichlorsilans aus dem Reaktionsproduktgas.
8. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Siliziumstabs, wobei das Verfahren umfasst:
Verwenden eines Reaktionsofens mit einer Struktur, in der
ein Innenraum mit einem Glockengefäß und einer Bodenplatte abgedichtet ist,
die Bodenplatte mit einem Elektrodenpaar zum Halten einer Mehrzahl von Siliciumkerndrähten und Bestromen der Siliciumkerndrähte versehen ist, und
eine Vielzahl von Gaszufuhrdüsen zum Zuführen eines Rohmaterialgases zur Siliciumabscheidung in einen Innenraum des Glockengefäßes vorgesehen sind; und
Ausstoßen des Rohmaterialgases zur Siliciumabscheidung aus den Gaszufuhrdüsen, während die Siliciumkerndrähte bestromt werden, um polykristallines Silicium auf den Siliciumkerndrähten abzuscheiden, wobei
das Rohmaterialgas zur Siliciumabscheidung das durch das Herstellungsverfahren nach Anspruch 7 erhaltene Trichlorsilan enthält.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

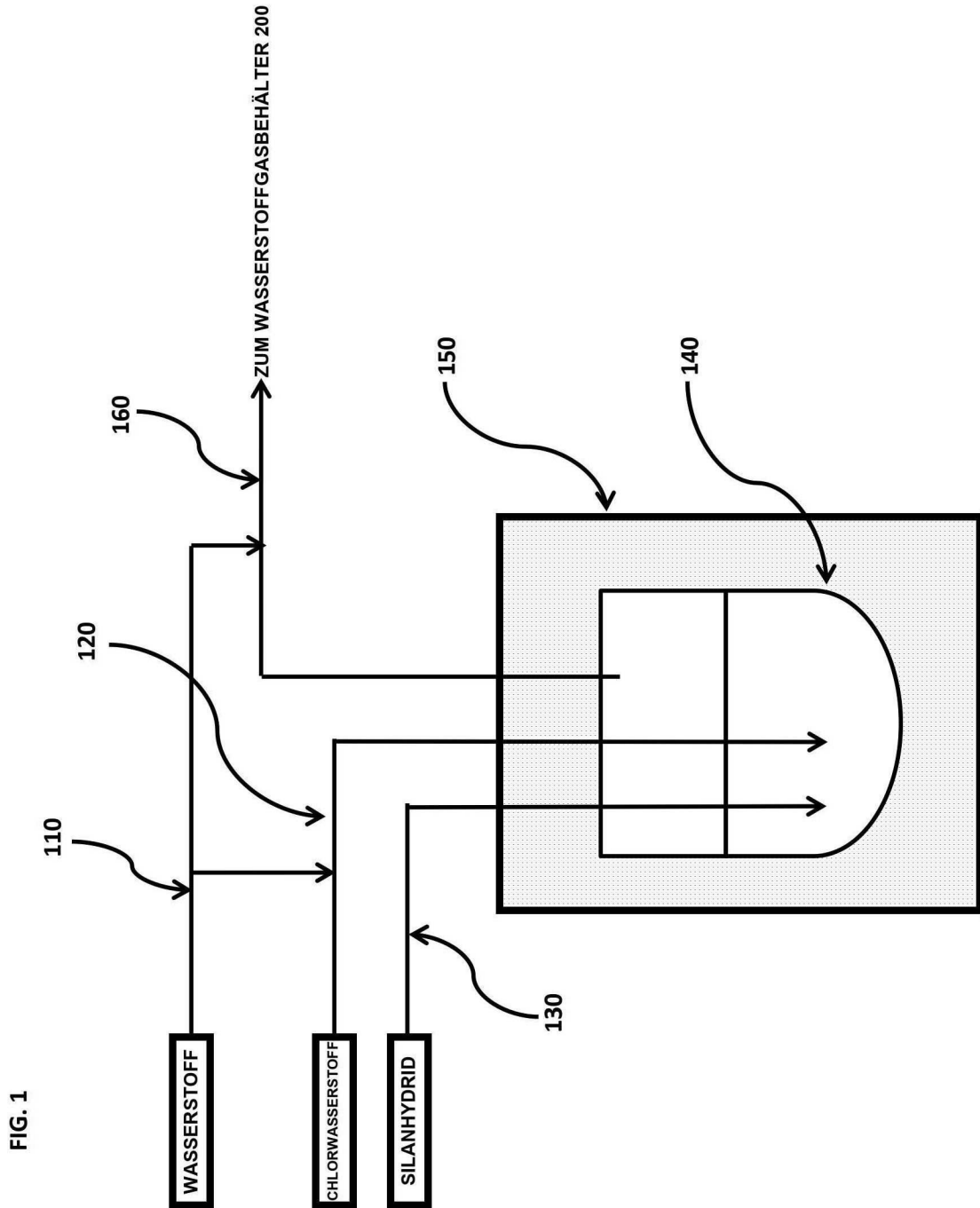


FIG. 1

FIG. 2

