

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4691213号

(P4691213)

(45) 発行日 平成23年6月1日(2011.6.1)

(24) 登録日 平成23年2月25日(2011.2.25)

(51) Int. Cl. F I
C O 1 B 33/107 (2006.01) C O 1 B 33/107 B

請求項の数 11 (全 13 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2010-535132 (P2010-535132) | (73) 特許権者 | 510051129 |
| (86) (22) 出願日 | 平成21年3月31日 (2009.3.31) | | ロード・リミテッド・エルピー |
| (65) 公表番号 | 特表2011-504452 (P2011-504452A) | | アメリカ合衆国カリフォルニア州92124, サン・ディエゴ, サント・ロード 6050, スイート 240 |
| (43) 公表日 | 平成23年2月10日 (2011.2.10) | (74) 代理人 | 100140109 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2009/002000 | | 弁理士 小野 新次郎 |
| (87) 国際公開番号 | W02009/126218 | (74) 代理人 | 100089705 |
| (87) 国際公開日 | 平成21年10月15日 (2009.10.15) | | 弁理士 社本 一夫 |
| 審査請求日 | 平成22年5月21日 (2010.5.21) | (74) 代理人 | 100075270 |
| (31) 優先権主張番号 | 12/080, 918 | | 弁理士 小林 泰 |
| (32) 優先日 | 平成20年4月7日 (2008.4.7) | (74) 代理人 | 100080137 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | 弁理士 千葉 昭男 |
| 早期審査対象出願 | | (74) 代理人 | 100096013 |
| | | | 弁理士 富田 博行 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロロシランから塩化アルミニウム及びその他の金属塩化物を除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液体のクロロシランから、塩化アルミニウム及びその他の部分的に可溶性金属塩化物を取り除くための方法であって、

ケイ素を製造する方法から得られたクロロシランを含む流出ガスを凝縮させて、気体と、純粋でない液体のクロロシランの溶液とを含有するストリームを形成する工程、ここで前記純粋でない液体のクロロシランの溶液は、溶解及び懸濁した塩化アルミニウムならびにその他の部分的に可溶性金属塩化物を不純物として含有する；

底部に液体含有チャンバーを有する処理容器を提供する工程；

該液体含有チャンバー内に攪拌器を提供する工程；

固体の種材料と前記ストリームとを該処理容器に導入する工程；

該処理容器から前記ストリーム中の気体を取り除き、該液体含有チャンバーにおいて前記ストリーム中の、該固体の種材料と該純粋でない液体のクロロシランの溶液とを収集する工程；

該固体の種材料及び該純粋でない液体のクロロシランの溶液を、該液体含有チャンバー内で、塩化アルミニウム及び金属塩化物の層を該固体の種材料上に堆積させてスラリーを形成させる条件の下で混合する工程；

該スラリーを固体除去容器に移し、ここで高い固体含有量の液体である第1のストリーム及び固体含有量の減少した液体溶液である第2のストリームを製造する工程；

固体含有量の減少した液体溶液である該第2のストリームを更なる方法又は容器に移し

10

20

、高い固体含有量の液体である該第1のストリームを廃棄物貯蔵容器又は更なる処理容器に移す工程；
を含む、前記方法。

【請求項2】

前記純粋でない液体のクロロシランの溶液は、 $AlCl_3$ 、 $SbCl_3$ 、 $InCl$ 、 $InCl_2$ 、 $GaCl$ 、 $GaCl_2$ 、 $GaCl_3$ 、 $SnCl_2$ 、 $TlCl$ 、 $ZnCl_2$ 、及び $ZrCl_4$ からなる化合物の第1の群から選択される一つ以上の除去可能で部分的に可溶性な金属塩化物を含有し、前記部分的に可溶性な金属塩化物は、該方法によって実質的に除去される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記純粋でない液体のクロロシランの溶液はまた、 BCl_3 、 $TiCl_4$ 、及び PCl_3 からなる第2の化合物の群から選択される一つ以上の完全に混和性の塩化物を含有し、前記第2の化合物は該方法によっては実質的に取り除かれない、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記混ざりもののある液体のクロロシランの溶液はまた、 PH_3 、 PH_4Cl 、 $POCl$ 、及び PCl_5 からなる化合物の群から選択される一つ以上の除去可能なリン化合物を含有し、前記除去可能なリン化合物は、該方法において該アルミニウム及びその他の塩化物に結合させることによって実質的に除去される、請求項2に記載の方法。

【請求項5】

前記攪拌器は、磁気駆動攪拌器である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記固体除去容器は、液体サイクロンである、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記廃棄物貯蔵容器は、少なくとも一つの蒸気放出口及び少なくとも一つの固体放出口を有する加熱された容器である、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

該各処理工程の一つ以上を繰り返す、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

固体含有量の減少した液体溶液である該第2のストリームに、そのストリームの温度を増加させることによって該固体を溶解させる工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

温度を減少させることにより、該混合工程において、該純粋でない液体のクロロシランの溶液中における該塩化アルミニウム及びその他の部分的に可溶性な金属塩化物の溶解度を減少させる、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

該クロロシランを気化することにより、該混合工程において、該純粋でない液体のクロロシランの溶液中における該塩化アルミニウム及びその他の部分的に可溶性な金属塩化物の溶解度を減少させる、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、一般的には、クロロシランの製造の分野に関し、及びより特定的には、クロロシランから塩化アルミニウム及びその他の金属塩化物を取り除くための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光起電力デバイスに関して需要が増加している高純度ケイ素の製造のための殆どの方法において、第1の工程は、純粋でない、冶金等級のケイ素 (metallurgical grade silicon) (MGS) として知られるおよそ99%のケイ素を、液体のクロロシラン、通常はトリクロロシラン ($SiHCl_3$) に変換することであり、こ

10

20

30

40

50

これは非常に高いレベルに精製でき、次いで非常に高純度の固体ケイ素に再変換可能である。典型的には流動床反応器中で行われるこの第1の工程において、純粋でない固体ケイ素を塩素を含有する気体と反応させ、多くの不純物をこの反応器中、又はサイクロンなどの除塵設備中において固体として捕捉する。しかしながら、アルミニウムやその他のいくつかの混入物質、例えばアンチモン、ホウ素、炭素、インジウム、ガリウム、リン、タリウム、錫、チタン、亜鉛、及びジルコニウムなどは、その性質により、揮発性化合物を形成し、目的のクロロシランと共に反応器外に運ばれる。それ故に、それらの混入物質は反応器からの流出気体中に存在し、次いで冷却されて、主な構成要素がジクロロシラン(SiH_2Cl_2)、トリクロロシラン(SiHCl_3)、及び四塩化ケイ素(テトラクロロシランとしても知られる)(SiCl_4)である液体のクロロシラン混合物を形成し、伝統的な手段、主として蒸留によって精製することができる。アルミニウムは、冶金等級の供給原料中に2000 - 10000 ppmと多量に存在し、ホウ素のように、高純度のケイ素中で電気的に活性なドーパントとして作用するので、特に重要であり、非常に低いレベルに減少させなければならない。ホウ素は、しかしながら、冶金等級の供給原料中に約20 - 100 ppmしか存在しない。更に、塩化アルミニウム(AlCl_3)は、大気圧で液相を形成しないという点で、独特の性質を有している。典型的に蒸留に用いられるであろう大気圧近傍で、塩化アルミニウムは直接固体から気体へと変換する。しかしながら、温度に依存して、クロロシランに部分的に可溶である。それ故に、蒸留によって塩化アルミニウムを取り除くことは可能ではあるが、蒸留系の内部で固体の堆積物を形成する傾向があるので非常に困難である。また、そのために高濃度のアルミニウムを伴う液体廃棄物を直接生成することが不可能であり、それ故に、より多くの廃棄物の廃棄が必要とされ、高いコストと高い環境への影響とを有する経済的、環境的影響は大きい。上述のように、同様に、揮発性化合物を形成し塩化物であるその他の金属も存在する。塩化物のうち、殆どであるアンチモン、インジウム、ガリウム、タリウム、錫、亜鉛、及びジルコニウムは、アルミニウムと同様に振る舞い、それ故に、アルミニウムと共に取り除かれる傾向があるが、一種類、チタンだけは違う。揮発性化合物を形成する残りの元素であるホウ素、炭素、及びリンのうち、ホウ素及び炭素の化合物はアルミニウムのように振舞わず、何らかのその他の方法で取り除かねばならない。リン化合物もまた、アルミニウムのように振舞わないが、一定のリン化合物、 PH_3 、 PH_4Cl 、 PCl_5 、及び POCl_3 は塩化アルミニウムと結合して付加物を形成し、アルミニウムと共に取り除かれる。一種類、 PCl_3 だけは違う。付加物はルイス酸とルイス塩基との弱く結合した混合物であり、そのため容易に形成し、乖離しうる。固体の塩化アルミニウム/ホスフィン付加物のこの乖離能力は、フィルター又はタンク中に捕捉された固体が予期せず気体の又は溶解したホスフィンを放出する可能性があり、リン濃度を鋭く上昇させる原因となるため、特に注目されている。

【0003】

クロロシランの製造に関する大抵の先行技術は、金属塩化物を除去することに言及しておらず、リンを塩化アルミニウムと結合させて除去することにも言及していない。Brenemanによる米国特許第4,676,967号明細書「高純度シラン及びケイ素の製造」において、金属塩化物の存在は、残存する冶金ケイ素粉末の除去を主な目的とする廃棄物ストリームの一部として付随的に除去されるものとして言及されている。固体はカラムの底部に沈降し、液体及び固体である底部内容物は定期的に排出して廃棄される。これは、「統合方法全体の唯一の廃棄物ストリーム」である(第5頁第40行)。

【0004】

Blockらによる米国特許出願第2004/0042949A1号明細書「クロロシランからアルミニウムを取り除くための方法」及び、Blockらの米国特許第6,887,448号明細書「高純度ケイ素の製造方法」の発明は、160より高い温度、及び高い圧力(25 - 40 bar (25×10^5 - 40×10^5 Pa))で蒸留を用いる。

【0005】

Lordによる米国特許出願第2007/0098612A1号明細書「ケイ素製造施

10

20

30

40

50

設から不純物を取り除くための一連の方法」は、種々の先行技術方法について議論し、ついでに、クロロシランをベースとした方法と、プロモシランをベースとした方法との違いは、クロロシランをベースとした方法においては、固体の塩化アルミニウムを取り除くために、追加のろ過工程を必要とする点であることに言及している。

【0006】

先行技術における分離手法の欠点もまた、アルミニウムを含有する廃棄物を処理するための先行技術の手法において議論されている。

Ruffによる米国特許第5,066,472号明細書の第1頁第28行によれば、「クロロシランは、通常は蒸留によって固体残渣から大まかに分離され、分離処理を必要とする懸濁液が残渣として残される」。同明細書は更に、第1頁第67行で、「それ故に、課題は、クロロシランを回収するとともに蒸留残渣を処理するための方法を見つけることにある」と述べている。

10

【0007】

第1の工程として、残渣はスクリュードライヤーにおける気化によって濃縮される。

同様の工程は、Brenemanによる米国特許第4,743,344号明細書、及びBrenemanによる米国特許出願第2006/0183958号明細書において行われている。

【0008】

それ故に、先行手法の主な欠点は、アルミニウムを含有する廃棄物ストリームが価値のあるクロロシランを過剰に含有しており、この材料を回収するために相当量のエネルギーを費やさなければならないことであることが明らかである。

20

【0009】

Blockによる米国特許出願第2004/0042949A1号明細書は、塩化アルミニウムが昇華によりカラム全体を通して気相中に拡散し、アルミニウムの分離が出来なくなり、カラム中に固体の塩化アルミニウムが堆積し、究極的には洗浄のためにカラムの運転を停止することになるという、先行技術における蒸留分離の更なる欠点を明らかにしている。この文献の発明の高い温度及び高い圧力(25 - 40 bar (25 × 10⁵ - 40 × 10⁵ Pa))での蒸留は、塩化アルミニウムを液体に保持するが、高い圧力のために、高いエネルギー消費及び高い資本コストという同様の欠点を有する。反応器からの流出物は、実際には全て沸騰してオーバーヘッドから出るために、そのエネルギー消費は高いことが知られている。同様に、プラントの流出物は全て蒸留されなければならないので、資本コストは高い。副生成物である四塩化ケイ素から目的とするトリクロロシランを分離するために、更なる蒸留がなお必要とされる。

30

【0010】

Lordによる米国特許出願第2007/0098612A1号明細書は、如何に塩化アルミニウムをろ過するか、又は、より重要な、如何に容易にろ過可能な適切な固体を形成させるかのいずれも明らかにしていない。ろ過方法はまた、高い資本コストを伴う回文式方法であることに悩まされている。

【0011】

先行手法の更なる欠点は、金属塩化物が四塩化ケイ素中よりもトリクロロシラン中により溶解難いという事実、又は、塩化アルミニウムを含有する捕捉された固体はホスフィン(PH₃)もしくは塩化アルミニウムと結合する他の可能性のあるリン化合物(PH₄Cl、POCl₃、PCl₅)を吸収し、放出する可能性があるという事実に関及していないことである。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許第4,676,967号明細書

【特許文献2】米国特許出願第2004/0042949A1号明細書

【特許文献3】米国特許第6,887,448号明細書

50

【特許文献4】米国特許出願第2007/0098612A1号明細書

【特許文献5】米国特許第5,066,472号明細書

【特許文献6】米国特許第4,743,344号明細書

【特許文献7】米国特許出願第2006/0183958号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の主な目的は、クロロシランから塩化アルミニウムを取り除くより良い方法を提供することである。

本発明の別の目的は、アルミニウムを固体としてその他の固体混入物質とともに取り除くことである。

10

【0014】

本発明の別の目的は、クロロシラン中に共通して存在し、同様に固体を形成するその他の揮発性の金属塩化物を取り除くことである。

別の目的は、リン化合物を塩化アルミニウムと結合させ、続くリン化合物のトリクロロシラン中への急激な再放出を防ぐことによって、リンを取り除くことである。

【0015】

本発明の更なる目的は、運転コストの低い方法を提供することである。

本発明のまた別の目的は、資本コストの低い方法を提供することである。

本発明の更にまた別の目的は、塩素の内容物の回収に適した形態で廃棄物ストリームを提供することである。

20

【0016】

本発明のその他の目的及び利点は、添付の図面に関連付けてなされた以下の記載から明らかになるだろう。ここでは、説明のため、及び例として、本発明のある実施態様を開示する。

【発明を解決するための手段】

【0017】

本発明の好ましい実施態様に従って、

攪拌手段を有する処理容器を提供する工程；

種材料と、純粋でない液体のクロロシランの溶液とを処理容器に導入する工程、前記純粋でない液体のクロロシランの溶液は、塩化アルミニウム及びその他の塩化物をその内部に有する；

30

液体のクロロシランの溶液中に溶解し、又は懸濁した塩化アルミニウム、及びその他の部分的に可溶性金属塩化物を維持し、一方で種及び液体のクロロシランの溶液を混合して、アルミニウム及び金属塩化物の層を種上に堆積させる工程、種及び液体のクロロシランの溶液の混合物を固体除去容器に移し、ここで固体含有量の高い液体である第1のストリーム及び固体含有量の減少した液体溶液である第2のストリームを製造する工程；

固体含有量の減少した液体溶液である第2のストリームを更なる方法又は容器に移し、固体含有量の高い液体である第1のストリームを廃棄物貯蔵容器又は更なる処理容器に移す工程；

40

を含む、液体のクロロシランからアルミニウム及びその他の金属塩化物を取り除くための方法を開示する。

【0018】

図面は、この明細書の一部を構成し、様々な形態で実施可能な本発明の例示的な実施態様を含む。いくつかの例において、本発明の理解を促進するために、本発明の様々な側面を誇張し、詳細に示し得ることが理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、本発明の方法、及び典型的なクロロシラン製造施設へのその統合を含む操作のフローチャートである。

50

【図2】図2は、トリクロロシラン（TCS）及び四塩化ケイ素（STC）中の三塩化アルミニウムの溶解度のチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

好ましい実施態様の詳細な記載を本明細書中に提供する。しかしながら、本発明は種々の形態で実施し得ることが理解されるべきである。それ故に、本明細書中に開示された特定の詳細は、限定的に解釈されるべきではなく、むしろ特許請求の範囲の根拠として、及び実際に任意の適切な詳細なシステム、構造、又は方法で本発明を使用することを当業者に教示するための代表的な根拠として解釈されるべきである。

【0021】

まず図1を見ると、これらに限定されないが、粉末のケイ素及びその他の固体、クロロシラン、水素、塩化水素、塩化アルミニウム、ならびにその他の金属塩化物を含む固体及び気体の混合物を含む流出物101を製造する典型的なクロロシラン製造反応器100が示されている。このストリーム101は、サイクロン又はフィルターシステムなどの固体除去手段102に入り、固体の大部分はここからストリーム103に放出される。しかしながら、種の外部供給源として役立つ十分な固体は、浄化された気体ストリーム104中に残る。浄化された気体104は、次いで、熱交換器又は冷却システムなどの熱除去手段105によって冷却され、ここで洗浄された気体ストリーム104の一部が凝縮されて固体、液体及び気体を含むストリーム106が形成される。このストリーム106は、次いで、最初の気体分離器/結晶化装置107に入る。気体ストリーム112は、冷却材供給118及びリターン119を有する熱除去システム113中で冷却される。大部分が水素及び塩化水素を含む状態の気体ストリーム112は、最初の気体分離器/結晶化装置107を出て再利用される。液体及び固体は最初の気体分離器/結晶化装置107の底部で収集され、ここで攪拌器108によって混合されて、固体は液体中に懸濁させて保持され、必要な場合の追加の種を提供する候補となり得る再利用ストリーム152中に混合される。ストリーム120中の液体及び固体の混合物は、最初の気体分離器/結晶化装置107を出て、熱交換器又は冷却システムなどの更なる熱除去手段121に入り、結果として過飽和溶液122を形成し、そして更に溶液122中に懸濁した種上に結晶化する。過飽和溶液122は、次いで制御バルブ123を通過し、より低い圧力のストリーム124として出て、第2の気体分離器/結晶化装置125に入る。全ての放出された気体及び蒸気128はオーバーヘッドに行き、次いで、第2の気体分離器/結晶化装置125における圧力を維持する制御バルブ129を通る。減少した圧力の気体ストリーム170は、次いで第1のクロロシラン蒸留カラム160に入る。第2の気体分離器/結晶化装置125に入る液体及び固体はその底部セクションに保持され、攪拌器126で混合される。スラリー127は、第2の気体分離器/結晶化装置125を出て、液体サイクロン又はフィルターなどの第1の固体分離手段130に入る。固体の大部分は、いくらかの液体のクロロシランと一緒に固体ストリーム131中に出る。このストリームは、次いで、液体サイクロン又はフィルターなどの第2の固体分離手段132中で更に処理され、高い固体分のストリーム140中に固体を更に濃縮し、追加の有用なクロロシランは主に液体のストリーム133に回収される。高い固体分のストリーム140はバルブ141を通過して、廃棄物タンク142に直接放出され、廃棄物タンク142は攪拌器143によって攪拌され、順に熱供給148及びリターンストリーム149を有するジャケット147によって加熱される。液体及び固体ストリーム144は、廃棄又は更なる処理に送られる。気体ストリーム145もまた、廃棄又は更なる処理に送ることが出来る。追加の廃棄物ストリーム146は、施設の別のところからタンクに案内される。

【0022】

低い固体分のストリーム136とともに回収された液体のクロロシランは、第1の固体分離手段130を出て、制御バルブ137を通過して、より低い圧力のストリーム138を形成する。低い固体分のストリーム133とともに回収された液体のクロロシランは、第2の固体分離手段132を出て、制御バルブ134を通過して、より低い圧力のストリーム

10

20

30

40

50

135を形成する。両方のストリームは合流して、典型的には2 - 10 bar ($2 \times 10^5 - 10 \times 10^5$ Pa) で動作する蒸留カラム160のための液体供給ストリーム139を形成する。1 ppb未滴の典型的なアルミニウム濃度で精製されたトリクロロシランはストリーム161中に出て、残りの $AlCl_3$ は、30 - 100 ppmの典型的な濃度で底部ストリーム162中に出る。供給ストリーム139は、一般的な蒸留の実施法のように、カラム160に入るより先に、任意の供給加熱器163によって加熱して、加熱されたストリーム159を形成しても良い。追加の吸引ライン150、ポンプ151、及び放出ライン152を用意することにより、スラリーのいくらかを第2の気体分離器/結晶化装置125から再利用することも可能である。更なる変更は、同じ目的に役立つ可能性がある。例えば、圧縮器164を用いて、第2の気体分離器/結晶化装置125における圧力を減少させ、それ故に液体が気化するにつれて冷却を生じさせても良い。これはまた、スラリーストリーム127を加圧するためのポンプ(図示せず)の使用を必要とするだろう。制御バルブ123は冷却手段121の手前に位置しても良い。

【0023】

図1に従った方法の応用例において、物質収支が表1に示されている。反応器100は30 bar (30×10^5 Pa) で動作し、固体除去手段102は96%の効率を有するサイクロンであり、流出物中に0.03 kg/時の種を製造する。気体と種との混合物はシェルアンドチューブ熱交換器105中で冷却され、プロセスに関する熱を回収して、次いで、1時間の滞留時間で、磁気駆動の攪拌器108を有する圧力容器である最初の脱気器/結晶化装置107に入る。出口液体ストリーム120は、クロロシラン及びメチルクロロシランに加えて、典型的には不純物を表2に示すような濃度で含有する。熱除去手段121は、付着を減らすために内部が磨かれているか、又はテフロン(登録商標)コートされているシェルアンドチューブ熱交換器である。出口温度は、 $AlCl_3 \cdot PH_3$ 付加物の融点である83より低いことを保証するために、好ましくは40 - 60の間に維持される。第2の脱気器/結晶化装置125もまた、1時間の滞留時間であり、10 bar (10×10^5 Pa) のより低い圧力を有する圧力容器であり、同様の磁気駆動攪拌器126で攪拌される。両方の攪拌器はまた、攪拌器のブレード、容器壁、及び種それ自身により存在する種結晶に衝撃を与えることによって種を生成することに注目すべきである。結晶のサイズ分布は、それ故に、5 ~ 200ミクロンの好ましいサイズの範囲内に制御することが出来る。スラリー127は、液体サイクロン又はハイドロクロンである第1の固体除去デバイス130に供給され、より一般的なガスサイクロンに類似したやり方で液体の圧力を用いて液体を回転させ、固体を取り除く。約98%の高い効率を達成するために、4つの直径1インチの液体サイクロンが共通の圧力容器内で集配管されている。動作は連続的であり、圧力差を調節する制御バルブ137及び134によって制御され、従って流れは分割される。サイクロンにおける腐食は、非常に硬いアルミナセラミックを壁及び/又は出口ノズルに使用し、容易に交換可能な消耗部品を用意することにより減少する。第2の固体除去デバイス132もまたハイドロクロンであるが、ただ一つの1/2インチの直径の液体サイクロンと、典型的には4 ~ 16時間毎の固体の定期的な放出により、高い固体濃度(典型的には40重量%)の蓄積を可能にする固体蓄積器とを有する。固体の放出の間でさえ、液体の放出はなお連続的である。廃棄物タンク142はいくらかのその他の廃棄物146を受け取り、これは固体分が少ないが、四塩化チタン及び三塩化ホウ素などのその他の不純物を有する。ジャケット147は150 psigの蒸気148によって加熱され、凝縮ストリーム149が存在する。蒸気ストリーム145、及び液体/固体ストリーム144は、更なる処理のために送られる。廃棄物タンク142は、リン付加物を含有し得る固体を隔離し、たとはいくらかのリンが放出されたとしても、リンがシステムに戻ることを防ぐ。表1に見ることが出来るように、固体ストリーム140はわずか1 kg/時の固体を有する。それ故に、たとえハイドロクロン132が16時間毎に一回の最大放出期間でのみ空にされたとしても、最大固体含有量はわずか16 kgであり、それ故に有意なリンの急激な上昇の機会は最小化される。

【0024】

10

20

30

40

50

図2を見ると、絶対温度の逆数に対してモル分率のログをプロットした場合に、塩化アルミニウム ($AlCl_3$) の溶解度がほとんど直線であることが見て取れる。重要なことは、トリクロロシラン (TCS) における溶解度は、四塩化ケイ素 (STC) における溶解度の3分の1～4分の1であることである。それ故に、 $AlCl_3$ の溶解度は、温度、ならびにクロロシランの混合物中のTCS及びSTCのモル分率に依存する。計算された供給濃度の $AlCl_3$ が供給される場合に、蒸留カラム160を通して溶液中に $AlCl_3$ が留まる事を確立することが重要である。これを成すための便利な方法は、第1に、各段で理想的な $AlCl_3$ 、TCS、及びSTC濃度を確立するために、 $AlCl_3$ が溶解されているとの仮定に基づいたクロロシラン及び塩化アルミニウムに関する標準的な性質を利用して、多段式蒸留カラムのプログラムを用いることである。第2に、 $AlCl_3$ 濃度10が温度及び組成に基づいた溶解度限界より低いことを確かめることである。固相の $AlCl_3$ はその全蒸気圧に影響を及ぼす一方、溶解した $AlCl_3$ は、その濃度に液体の $AlCl_3$ の全蒸気圧を掛けたものに基づいてその蒸気圧力に影響を及ぼす点が重要である。簡単なチェックは、本質的に全てのカラム中の $AlCl_3$ を含有する底部ストリーム162を溶液中に保ち得ることを保証することである。ストリーム159から、 $AlCl_3$ の量は $1.35E-3$ kgモルであり、STCは 28.8 kgモルである。これは、 $4.69E-5$ の濃度である。図2における式から、最小温度は以下の通りである。

$$STC \text{ におけるモル溶解度} = (1.35E-3) / 28.8 = 4.69E-5$$

$$STC \text{ における溶解度のログ} = -0.6221 * (1000 / T) - 2.5361$$

$$\text{Log}(4.69E-5) = -4.33 = -0.6221 * (1000 / T) - 2.5361 \quad 20$$

$$T = 346.9 \text{ K} = 73.8$$

それ故に、底部ストリーム162の最小温度は73.8 である。従って、塔の動作圧力は、底部温度がこの最小温度より上であることを保証するために設定することが出来る。この実施例における圧力は 8 bar ($8 \times 10^5 \text{ Pa}$) であり、底部温度は必要とされる温度を十分に上回る $140 \sim 150$ の間であろう。底部ストリーム162中に100%のSTCを想定すると、必要とされる最小圧力は 1.6 bar ($1.6 \times 10^5 \text{ Pa}$) であろう。同様の計算が、サイドローを用いる場合などのその他のカラム設計のために実施可能であることは、当業者には明らかであろう。更なる工程は、流入する供給ストリーム159に懸濁した固体が含まれていないことをチェックする工程である。図2における式から、 81.7 (354.85 K) の供給ストリームの温度での溶解度は以下の通りである。

$$\text{温度の逆数} \quad 1000 / T = 2.818$$

$$STC \text{ における溶解度のログ} = -0.6221 * 2.818 - 2.5361 = -4.289$$

$$STC \text{ におけるモル溶解度} = 10^{(-4.289)} = 5.14E-5$$

$$TCS \text{ における溶解度のログ} = -0.3609 * 2.818 - 3.8276 = -4.845$$

$$TCS \text{ におけるモル溶解度} = 10^{(-4.845)} = 1.43E-5$$

更なる工程は、各モル溶解度にSTC及びTCSのモル数を掛け(表1、ストリーム139を参照)、次いでこれらの結果を足し合わせてストリーム中に溶解可能な $AlCl_3$ の最大モル数を得ることである。

$$STC \text{ 中に溶解した } AlCl_3 \text{ の kgモル} = (5.14E-5) * 28.8 = 1.48E-3$$

$$TCS \text{ 中に溶解した } AlCl_3 \text{ の kgモル} = (1.43E-5) * 10.8 = 1.54E-4$$

$$\text{混合物中に溶解した } AlCl_3 \text{ の最大 kgモル} = 1.634E-3$$

表1のストリーム139を見ると、 $1.348E-3$ kgモルの総 $AlCl_3$ 含有量に関して、 $2.28E-4$ kgモルの懸濁した $AlCl_3$ 含有量、及び $1.12E-3$ kgモルの溶解した $AlCl_3$ 含有量が存在する。 81.7 のストリーム139の組成に関

10

20

30

40

50

して溶解する最大の $AlCl_3$ 含有量である 1.634×10^{-3} kgモルの、ストリーム 139 中の実際の $AlCl_3$ 含有量である 1.348×10^{-3} kgモルに対する比は 1.21 であり、滞留時間内に、ヒーター 163 によって提供され、その接続パイプが蒸留カラム 160 につながる固体分離デバイス中を運ばれる非常に細かい粒子を溶解するための十分な駆動力を提供する。より長い滞留時間ではより低い駆動力であっても十分であり、逆もまた同じである。

【0025】

好ましい実施態様に関連して本発明を記載してきたが、本発明の範囲を説明された特定の形態に限定することを意図するものではなく、反対に、かかる代替物、変更、及び均等物を添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の精神及び範囲内に含まれる物として包含することを意図している。

【0026】

【 表 1 】

| 名前 | 式 | 101 | 103 | 104 | 106 | 120 | 112 | 122 | 124 | 127 | 136 | 131 | 135 | 140 | 139 | 159 |
|-----------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ストリーム番号 | 101 | 103 | 104 | 106 | 120 | 112 | 122 | 124 | 127 | 136 | 131 | 135 | 140 | 139 | 159 | |
| 感測した固体 (kg/h) | 0.75 | 0.72 | 0.03 | 1.20 | 0.86 | 0.00 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 0.02 | 1.03 | 0.01 | 1.02 | 0.03 | 0.00 | |
| 温度 (°C) | 600.00 | 60.00 | 550.00 | 130.00 | 126.10 | 18.30 | 50.00 | 50.00 | 50.00 | 50.00 | 50.00 | 40.00 | 40.00 | 50.00 | 81.70 | |
| 圧力 (気圧) | 25.19 | 1.00 | 24.38 | 24.12 | 24.14 | 24.09 | 23.78 | 10.20 | 10.20 | 9.20 | 9.20 | 8.20 | 5.00 | 8.20 | 8.20 | |
| 総モルフロー (kmol/時) | 109.72 | 0.03 | 109.69 | 109.69 | 40.32 | 69.37 | 40.32 | 40.32 | 40.32 | 40.32 | 35.82 | 4.48 | 0.02 | 40.32 | 40.32 | |
| 分子量 g/mol | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | kmol/時 | |
| 気体/液体 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H2 | H2(g) | 6.95E+01 | 0.00E+00 | 6.95E+01 | 6.95E+01 | 7.00E-01 | 6.88E+01 | 7.00E-01 | 7.00E-01 | 6.22E-01 | 7.80E-02 | 7.79E-02 | 1.74E-04 | 7.00E-01 | 7.00E-01 | 7.00E-01 |
| STC | SiCH4(g) | 2.88E+01 | 0.00E+00 | 2.88E+01 | 6.92E+00 | 0.00E+00 | 2.77E-03 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| STC(I) | SiCH4(l) | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.19E+01 | 2.88E+01 | 0.00E+00 | 2.88E+01 | 2.88E+01 | 2.56E+01 | 3.21E+00 | 3.21E+00 | 7.18E-03 | 2.88E+01 | 2.88E+01 | 2.88E+01 |
| Total STC | SiCH4 (g+l) | 2.88E+01 | 0.00E+00 | 2.88E+01 | 2.88E+01 | 2.77E-03 | 2.88E+01 | 2.88E+01 | 2.88E+01 | 2.56E+01 | 3.21E+00 | 3.21E+00 | 7.18E-03 | 2.88E+01 | 2.88E+01 | 2.88E+01 |
| TCS | SiHC13(g) | 1.08E+01 | 0.00E+00 | 1.08E+01 | 4.09E+00 | 0.00E+00 | 7.81E-02 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| TCS(I) | SiHC13(l) | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 6.76E+00 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 9.57E+00 | 1.20E+00 | 1.20E+00 | 2.68E-03 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 1.08E+01 |
| Total TCS | SiHC13 (g+l) | 1.08E+01 | 0.00E+00 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 9.57E+00 | 1.20E+00 | 1.20E+00 | 2.68E-03 | 1.08E+01 | 1.08E+01 | 1.08E+01 |
| HCl | HCl(g) | 5.24E-01 | 0.00E+00 | 5.24E-01 | 5.24E-01 | 1.78E-02 | 5.08E-01 | 1.78E-02 | 1.78E-02 | 1.59E-02 | 1.99E-03 | 1.98E-03 | 4.44E-06 | 1.78E-02 | 1.78E-02 | 1.78E-02 |
| AlCl3 | AlCl3 (g) | 8.74E-03 | 0.00E+00 | 8.74E-03 | 4.37E-04 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 固体 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | Si | 2.67E-02 | 2.56E-02 | 1.07E-03 | 1.07E-03 | 1.07E-03 | 1.07E-03 | 1.07E-03 | 1.07E-03 | 2.14E-05 | 1.05E-03 | 1.05E-05 | 1.04E-03 | 3.18E-05 | 3.18E-05 | 3.18E-05 |
| AlCl3 (溶解した) | AlCl3 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 8.30E-03 | 2.52E-03 | 0.00E+00 | 1.12E-03 | 1.12E-03 | 9.95E-04 | 1.25E-04 | 1.25E-04 | 2.79E-07 | 1.12E-03 | 1.35E-03 | 1.35E-03 |
| AlCl3 (感測した) | AlCl3 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 6.26E-03 | 0.00E+00 | 7.65E-03 | 7.65E-03 | 1.53E-04 | 7.49E-03 | 7.49E-05 | 7.42E-03 | 2.28E-04 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |

表1. 方法の物質収支

10

20

30

40

【 0 0 2 7 】

【表 2】

| 揮発性塩化物の 名前 | 方法によって 除去可能 | 典型的なppm 原子基準 | 最低ppm 原子基準 | 最大ppm 原子基準 |
|---------------|----------------|-----------------|---------------|---------------|
| アルミニウム | 可 | 60 | 10 | 1000 |
| アンチモン | 可 | 1.5 | .2 | 20 |
| ホウ素 | 不可 | 6 | 1 | 100 |
| インジウム | 可 | 0.4 | .1 | 10 |
| ガリウム | 可 | 0.6 | .1 | 10 |
| リン | 可* | 0.2 | .05 | 5 |
| タリウム | 可 | 2.5 | .1 | 10 |
| 錫 | 可 | 0.4 | .05 | 50 ** |
| チタン | 不可 | 11 | 1 | 100 |
| 亜鉛 | 可 | 7.0 | 1 | 100 ** |
| ジルコニウム | 可 | 5.6 | 1 | 100 |

* 一定のリン化合物は可逆的にアルミニウム及びその他の塩化物と周囲温度近傍で結合することが出来るので、リンは取り除くことが出来る。

** これらは、通常冶金等級のケイ素に添加される銅触媒中に存在してもよく、その場合にはその濃度はより高くすることができる

表2. 液体ストリーム120における不純物の濃度範囲

【 図 1 】

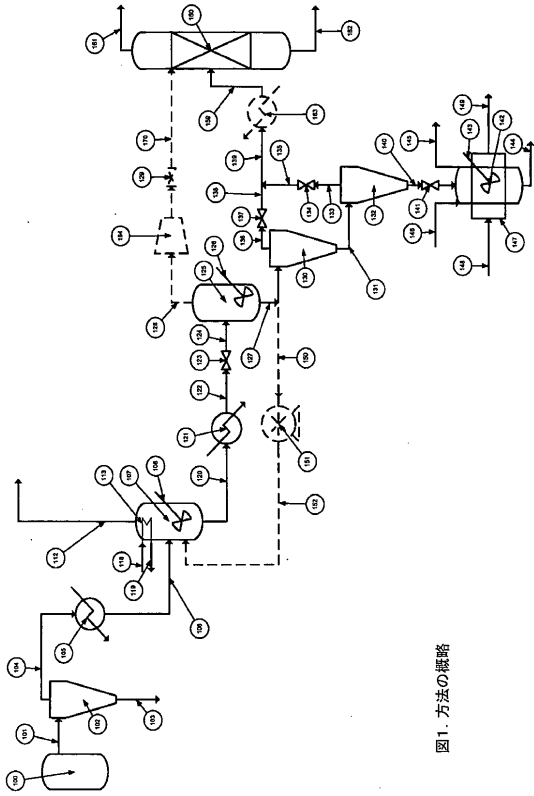


図1. 方法の概略

【 図 2 】

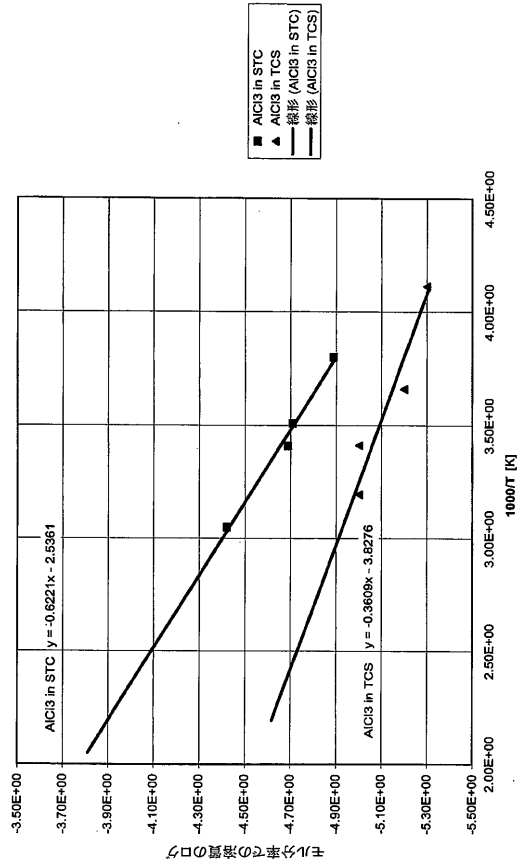


図2. TCS及びSTCにおけるAICI3のモル分率溶解度

フロントページの続き

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(74)代理人 100161595

弁理士 森下 梓

(72)発明者 ロード, スティーヴン・エム

アメリカ合衆国カリフォルニア州92024, エンシニータス, ペPPER-TREE・レイン 109

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 米国特許第06887448(US, B1)

特開2005-029428(JP, A)

特開2002-060213(JP, A)

特開2004-256338(JP, A)

特表2008-520535(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00-33/193