



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I474976 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：100147559

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : C01B33/02 (2006.01)

C30B29/06 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/20 美國

61/425,069

(71)申請人：MEMC 電子材料公司 (美國) MEMC ELECTRONIC MATERIALS, INC. (US)
美國(72)發明人：古普塔 潘尼特 GUPTA, PUNEET (IN)；黃粵 HUANG, YUE (CN)；布沙拉普
薩堤區 BHUSARAPU, SATISH (IN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101143723A

EP 0921098A1

US 4092446

US 4318942

US 2004/0047797A1

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：3 共 31 頁

(54)名稱

在涉及歧化操作之實質上封閉迴路方法中之多晶矽製造

PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON IN SUBSTANTIALLY CLOSED-LOOP
PROCESSES THAT INVOLVE DISPROPORTIONATION OPERATIONS

(57)摘要

本發明揭示在實質上封閉迴路方法及系統中之多晶矽製造。該等方法及系統通常涉及三氯矽烷之歧化以產出矽烷或二氯矽烷及矽烷或二氯矽烷之熱分解以產出多晶矽。

Production of polycrystalline silicon in substantially closed-loop processes and systems is disclosed. The processes and systems generally involve disproportionation of trichlorosilane to produce silane or dichlorosilane and thermal decomposition of silane or dichlorosilane to produce polycrystalline silicon.

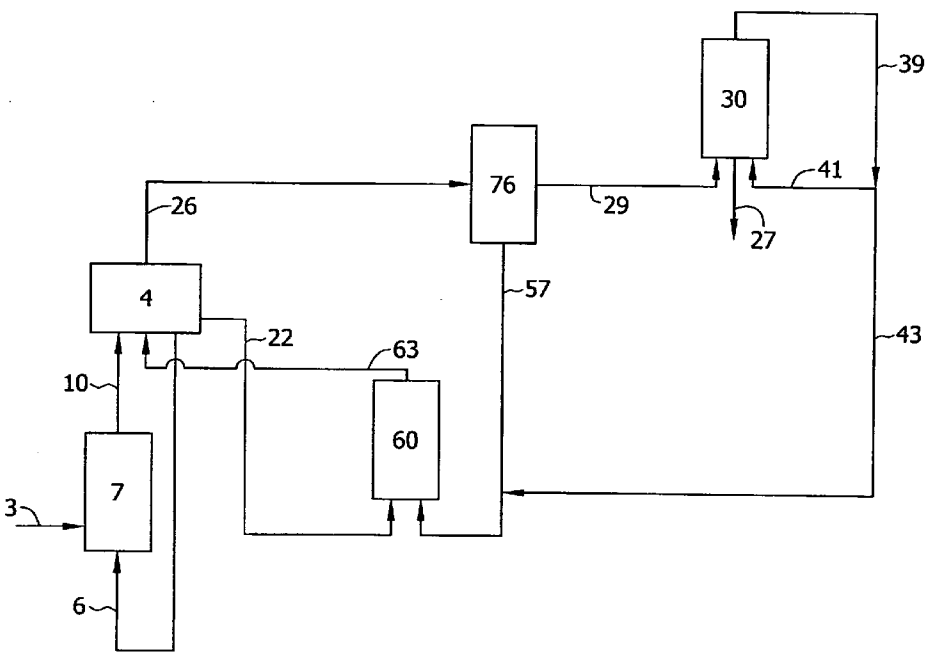
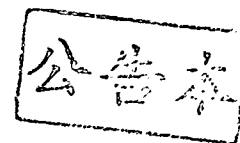


圖 1

- 3 . . . 矽
- 4 . . . 分離系統
- 6 . . . 氯化氫
- 7 . . . 氯化反應器
- 10 . . . 氯化氣體
- 22 . . . 氫
- 26 . . . 三氯矽烷及四氯化矽
- 27 . . . 多晶矽
- 29 . . . 矽烷
- 30 . . . 流化床反應器
- 39 . . . 廢氣
- 41 . . . 廢氣之一部分
- 43 . . . 廢氣之殘餘物
- 57 . . . 四氯化矽/塔底餾分
- 60 . . . 氫化反應器
- 63 . . . 氯化氣體
- 76 . . . 歧化系統

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：| 00147559

※ 申請日：100.12.20

※IPC 分類：C01B 33/02 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

C30B 29/06

2006.01

在涉及歧化操作之實質上封閉迴路方法中之多晶矽製造

PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON IN
SUBSTANTIALLY CLOSED-LOOP PROCESSES THAT INVOLVE
DISPROPORTIONATION OPERATIONS

二、中文發明摘要：

本發明揭示在實質上封閉迴路方法及系統中之多晶矽製造。該等方法及系統通常涉及三氯矽烷之歧化以產出矽烷或二氯矽烷及矽烷或二氯矽烷之熱分解以產出多晶矽。

三、英文發明摘要：

Production of polycrystalline silicon in substantially closed-loop processes and systems is disclosed. The processes and systems generally involve disproportionation of trichlorosilane to produce silane or dichlorosilane and thermal decomposition of silane or dichlorosilane to produce polycrystalline silicon.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

3	矽
4	分離系統
6	氯化氫
7	氯化反應器
10	氯化氣體
22	氫
26	三氯矽烷及四氯化矽
27	多晶矽
29	矽烷
30	流化床反應器
39	廢氣
41	廢氣之一部分
43	廢氣之殘餘物
57	四氯化矽/塔底餾分
60	氫化反應器
63	氫化氣體
76	歧化系統

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之領域係關於在實質上封閉迴路方法及特定言之，涉及產自冶金級矽的三氯矽烷之歧化的方法中製造多晶矽。

該申請案主張在2010年11月20日申請的美國臨時申請案第61/425,069號之權利，該案係以引用之方式併入文中。

【先前技術】

多晶矽係用以製造很多商業製品之重要的原材料，包括，例如積體電路及光伏(即，太陽能)電池。多晶矽係通常藉由化學氣相沉積機制生產，其中矽自可熱分解矽化合物沉積至流化床反應器中的矽粒子上或至Siemens型反應器的矽桿上。該等晶種粒子之尺寸連續增長直至其等作為多晶矽產物(即，「粒狀」多晶矽)離開該反應器。適宜之可分解矽化合物包括(例如)矽烷及鹵代矽烷，諸如三氯矽烷。

如於美國專利第4,632,816中所揭示，矽烷可藉由使四氯化矽與鹼或氫化鹼土金屬鋁(諸如四氫化鈉鋁)反應而製造，該專利案係出於所有相關及一致目標以引用之方式併入文中。或者矽烷可藉由所謂的「聯合碳化物方法」製造，其中如由Müller等人於「Development and Economic Evaluation of a Reactive Distillation Process for Silane Production,」 Distillation and Adsorption: Integrated Processes, 2002中所描述，冶金級矽係與氫及四氯化矽反

應以製造三氯矽烷，該文係出於所有相關及一致目標以引用之方式併入文中。該三氯矽烷隨後經過一系列歧化及蒸餾步驟以產出矽烷終產物。該矽烷製品之起始化合物係在基於矽烷製造多晶矽中相當昂貴之組分。

持續需要相對於習知方法減少使用氫及氯之量的生產多晶矽的方法及可在相關於氫或氯(例如，氯化氫)之實質上封閉迴路方法中生產多晶矽之方法。亦持續需要利用此等方法生產多晶矽之系統。

此部分意欲介紹給讀者可能相關於本發明之多種態樣的技術的多種態樣，其描述及/或主張如下。據信此討論有助於提供給讀者背景信息以促進更好地理解本發明之多種態樣。因此，應了解此等說明可以此角度來理解，且不作為先前技術之認可。

【發明內容】

本發明之一態樣係關於生產多晶矽之實質上封閉迴路方法。將三氯矽烷引入至歧化系統中以產出四氯化矽與矽烷及二氯矽烷之至少一者。將產自歧化系統之矽烷或二氯矽烷引入至流化床反應器以產出多晶矽及含有氫及未反應矽烷或二氯矽烷之廢氣。將一定量的產自歧化系統之四氯化矽及一定量的來自廢氣之氫引入至氫化反應器中以產出三氯矽烷及氯化氫。將一定量的產自氫化反應器之氯化氫及矽引入至氯化反應器以產出含有三氯矽烷及四氯化矽之氯化氣體。將產自氯化反應器之三氯矽烷引入至歧化系統中以產出四氯化矽與矽烷及二氯矽烷之至少一者。

本發明之另一態樣係關於生產多晶矽之系統。該系統係相關於氫及含氯化化合物之實質上封閉迴路。該系統包括氯化反應器，於其中氯化氫係與矽接觸以產出三氯矽烷及四氯化矽；及歧化系統，於其中三氯矽烷轉化成矽烷或二氯矽烷。該系統亦包括流化床反應器，於其中矽烷或二氯矽烷分解以產出多晶矽；及氫化反應器，將四氯化矽及氫引入其中以產出三氯矽烷。

存在相關於本發明之上述態樣提到特徵的多種改進。另外的特徵亦可併入至本發明之上述態樣中。此等改進及另外的特徵可單獨或組合存在。例如，以下討論的相關於本發明之任一闡述實施例的多種特徵可單獨或組合併入至本發明之任意上述態樣中。

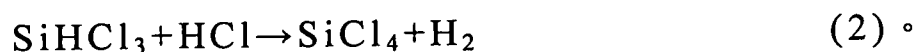
【實施方式】

依據本發明，提供了用於自矽烷生產多晶矽之實質上封閉迴路方法及系統。如文中所用，用語「實質上封閉迴路方法」或「實質上封閉迴路系統」意指其中相關於實質上封閉迴路之系統或方法的化合物並未自該系統或方法取出(除作為雜質取出外)且並未進料至該系統或方法(除補充流外)之方法或系統。如文中所用，該等系統及方法係相關於除矽以外的所有化合物(諸如例如三氯矽烷、四氯化矽、矽烷、氯化氫及/或氫氣)實質上封閉迴路。

生產多晶矽之封閉迴路方法

在本發明之若干實施例中及如圖1中所示，將矽3源及氯化氫6引入並於氯化反應器7中接觸以產出氯化氣體10。該

氯化氣體10含有三氯矽烷及四氯化矽與氫及未反應氯化氫。三氯矽烷及四氯化矽可在氯化反應器7中依據下列反應生產，



在這方面，應了解，如文中所用，兩種或更多種反應性化合物「接觸」通常導致該等組分反應，且術語「接觸」及「反應」與此等術語之衍生字具有相同意義且此等術語及其等衍生字不應視作具有限制意義。典型上，該矽3源係冶金級矽，然而，應了解可使用其他矽源，諸如(例如)砂石(即， SiO_2)、石英、打火石、矽藻土、礦物質矽酸鹽、熔融砂石、氟矽酸鹽及其等混合物。該矽之粒徑在引入至該反應器7之前可能介於自約10 μm 至約750 μm 或自約50 μm 至約250 μm 。增加粒徑通常會降低反應速率，而尺寸越小導致越多粒子挾帶在廢反應器氣體中且在更小直徑粒子當中的內聚力增加而導致流化困難。

該氯化反應器7可為流化床反應器，其中矽3係懸浮於引入的氯化氫氣體6中。該反應器7可在至少約250°C之溫度下操作，及在其他實施例中，在至少約300°C(例如，自約250°C至約450°C或自約300°C至約400°C)之溫度下操作。就反應(1)及(2)之放熱性質而言，該氯化反應器7可包括冷卻裝置(例如，與該反應器床或冷卻套熱相連的冷卻盤管)以輔助控制該反應器之溫度。在這方面，應了解雖然該氯化反應器7可為流化床反應器，但不限制使用其他反應器

設計。

該反應器7可在壓力(即，塔頂氣壓)至少約1巴，諸如(例如)自約1巴至約10巴，自約1巴至約7巴或自約2巴至約5巴下操作。該引入之氯化氫流6可包括一定量之雜質，諸如氯矽烷(例如，四氯化矽及/或三氯矽烷)。在本發明之多種實施例中，該氯化氫流6包括至少約80體積%氯化氫，至少約90體積%，至少約95體積%或甚至至少約99體積%氯化氫(例如，自約80體積%至約99體積%或自約90體積%至約99體積%)。

該氯化反應器7可包括一定量催化劑以促進在氯化氣體10中相對於四氯化矽形成之三氯矽烷形成。例如，如美國專利第5,871,705所揭示，該氯化反應器7可包括VIII族金屬催化劑(例如，鐵、鈷、鎳、鈳及/或鉑)或含鋁、銅或鈦金屬之催化劑，該專利案出於所有相關及一致之目標以引用之方式併入文中。該反應器7亦可包括一定量之一或多種鹼金屬化合物(例如，氯化鋰、氯化鈉、氯化鉀、氯化銨、氯化銻、硫酸鈉及/或硝酸鈉)以增加對三氯矽烷之選擇性。該反應器7可在該最小流化速度之自約1.1倍至約8倍或該最小流化速度之自約1.5至約4倍下操作。

在氯化反應器7中氯化氫之轉化率可依據反應條件而改變及典型上將為至少約50%，至少約65%，至少約80%，至少約90%及在一些實施例中，轉化率可達100%(例如，自約50%至約100%或自約80%至約100%)。對三氯矽烷之選擇性可為至少約50%，至少約65%或甚至至少約80%(例

如，自約50%至約90%或自約70%至約90%)。

將氯化氣體10引入至分離系統4中以自氫22及氯化氫6分離三氯矽烷及四氯化矽(整體稱為26)。將未反應之氯化氫6在氯化反應器7中回收使用。將氫22向前送入至下面進一步討論的氫化反應器60。將三氯矽烷及四氯化矽26引入至歧化系統76，其中四氯化矽57被分離出來並產出矽烷29。視情況，可先將三氯矽烷及四氯化矽26引入至分離器(未顯示)，諸如汽提塔，以自該等氣體分離一或多種雜質及，例如，以分離輕餾分雜質(即，沸點小於矽烷之化合物)，然後再引入至歧化系統中。此等汽提塔可在至少約3巴(例如，自約3巴至約10巴)之壓力下操作。

用於本發明之方法的示例性分離系統4係顯示於圖3中。該分離系統4包括氯矽烷分離器40以自氫及氯化氫42分離三氯矽烷及四氯化矽26。該氯矽烷分離器40可依據熟練該項技術者所了解的用於分離氣態組分之任意方法而構建。在一些實施例中，該分離器40係汽液分離器。此等汽液分離器之實例包括其中引入氣體(例如，下述氯化氣體10及氫化氣體63)之壓力及/或溫度降低而引起較高沸點之氣體(例如，四氯化矽及三氯矽烷)冷凝並自較低沸點氣體(例如，氫及氯化氫)分離之容器。適宜之容器包括在該項技術中常稱為「氣液分離罐(knock-out drums)」之容器。視情況，可冷卻該容器以促進氣體分離。或者，該分離器40可為一個或更多個蒸餾塔。

將氫及氯化氫42引入至氫分離器47中以產出引入至氯化

反應器7的氯化氫氣體6及引入至氫化反應器60的氫氣22。該氫分離器47可為適於自氯化氫分離氫之任意類型的分離器。一示例性分離器47係鼓泡器，其中氫及氯化氫鼓泡通過含有流體(例如，水)之容器，及典型上，其中該流體係被連續地引入(未顯示)及移除。氯化氫被吸附至流體(例如，水)中，而分離的氫作為氣體自該容器移除。或者，該氫分離器47可為汽液分離器(例如，氣液分離罐)且可先使該氫及氯化氫42部分冷凝，然後再引入至分離器47中。在另一實施例中，該氫分離器47包括使用一或多個蒸餾塔以分離氫22與氯化氫6。在這方面，應了解可在不脫離本發明之範圍內以任意組合(例如，串聯或並聯)使用除彼等以上引述者外的用於分離及純化氫及氯化氫之方法及裝置。

諸如於美國專利第4,676,967號中所揭示，經自分離系統引入四氯化矽及三氯矽烷的歧化系統76可包括為熟練該項技術者所了解的歧化操作中常用的任何單元操作，且特別是，適用於使三氯矽烷轉化成矽烷之設備，該專利案出於所有相關及一致目標以引用之方式併入文中。用於生產矽烷29之示例性歧化系統76係顯示於圖2中。該歧化系統76包括第一蒸餾塔65，第二蒸餾塔67，第三蒸餾塔56，第一歧化反應器50及第二歧化反應器52。將四氯化矽及三氯矽烷26引入至第一蒸餾塔65中以將四氯化矽分離成塔底餾分57並將三氯矽烷分離成塔頂餾分69。亦將產自下述第一歧化反應器50的二氯矽烷及四氯化矽9引入至第一蒸餾塔65

以將二氯矽烷分離成塔頂餾分69及將四氯化矽分離成塔底餾分57。該第一蒸餾塔65可在至少約2巴(例如, 自約2巴至約5巴)之壓力及在至少約-25°C, 至少約25°C或至少約75°C(例如, 自約-25°C至約150°C或自約0°C至約75°C)之塔頂溫度下操作。

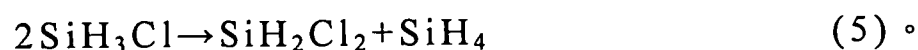
將產自第一蒸餾塔65的含三氯矽烷之塔頂餾分69引入至第二蒸餾塔67以使三氯矽烷分離成塔底餾分5及二氯矽烷分離成塔頂餾分15。該第二蒸餾塔67可在至少約10巴(例如, 自約10巴至約35巴或自約20巴至約25巴)之壓力及至少約-75°C, 至少約-50°C或至少約-25°C(例如, 自約-75°C至約100°C或自約-50°C至約50°C)之塔頂溫度下操作。

依據以下反應將該產自第二蒸餾塔67之含三氯矽烷之塔頂餾分5引入至第一歧化反應器50以產出含二氯矽烷及四氯化矽之第一歧化反應器產物氣體9,



該反應器50可包括一或多種催化劑在其中以促進反應(3), 包括, 例如, 聚合樹脂(例如, AMBERLYST A21)。

將第一歧化反應器產物氣體9引入至第一蒸餾塔65。依據下列反應將產自第二蒸餾塔67之含二氯矽烷之塔頂餾分15引入至第二歧化反應器52以產出含三氯矽烷及矽烷之第二歧化反應器產物氣體98,



該矽烷及三氯矽烷之淨轉化(即, 反應(4)及(5)之總和)係

藉由以下反應顯示，



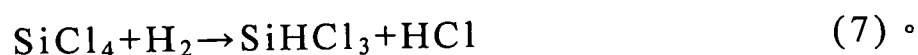
在這方面，應了解反應(3)至(6)並不表示可能在歧化系統76中發生的整個系列反應且可發生其他反應導致在系統76內產生其他中間物及副產物，包括(例如)一氯矽烷、三氯矽烷及/或矽烷。該反應器52可包括一或多種催化劑在其中以促進該反應，包括(例如)聚合樹脂(例如，AMBERLYST A21)。

將第二歧化反應器產物氣體98引入至第三蒸餾塔56以將矽烷分離成塔頂餾分29及將三氯矽烷分離成塔底餾分94。該第三蒸餾塔56可在至少約10巴(例如，自約10巴至約35巴或自約20巴至約25巴)之壓力及至少約-75℃，至少約-50℃或至少約-25℃(例如，自約-75℃至約100℃或自約-50℃至約50℃)之塔頂溫度下操作。使矽烷29蒸發並引入至流化床反應器30(圖1)用於製造多晶矽27。將含三氯矽烷之塔底餾分94引入至第二蒸餾塔67。在這方面，應了解不限使用除圖2中顯示以外的系統及方法，包括其中顯示在其中的反應器及/或塔被重排、添加或消除之系統及方法。

應了解雖然本文描述的實質上封閉迴路方法及系統係通常參照矽烷之製造及熱分解描述，但可調整該歧化系統76以生產二氯矽烷而不是矽烷。例如，圖2中顯示的系統76可在不使用第二歧化反應器及第三蒸餾塔56下操作。可使產自第二蒸餾塔67之含二氯矽烷之塔頂餾分15蒸發並引入

至流化床反應器30(圖1)用於製造多晶矽27。將二氯矽烷引入至其的流化床反應器30通常可按照下述基於矽烷的流化床反應器30操作。在此態樣中，二氯矽烷可分解以形成氫及/或氯化氫副產物且任何氫可被分離並引入至該氫化反應器60且任何分離的氯化氫可被引入至氯化反應器7。

再次參照圖1，將在歧化系統76中分離的四氯化矽57引入至氫化反應器60以產出包含三氯矽烷、氯化氫、未反應氫及未反應四氯化矽之氫化氣體63。將該氫化氣體63引入至分離系統4以分離其組分。依據以下反應使自歧化系統60移除的四氯化矽57與氫22反應以產出三氯矽烷，



該歧化反應器60可為鼓泡器，其中氫22通過液態四氯化矽57鼓泡以形成三氯矽烷。或者，使四氯化矽57蒸發並在加壓反應容器中使氫22及四氯化矽57受熱並反應。在這方面，可不受限制地使用為熟練該項技術者所了解的適用於氫化反應之任何容器。可將該反應容器之內容物加熱至至少約800°C之溫度，以使四氯化矽轉化成三氯矽烷。在一些實施例中，將四氯化矽57及氫22加熱至至少約900°C，至少約1000°C或甚至至少約1100°C(例如，自約800°C至約1500°C，自約800°C至約1200°C或自約1000°C至約1200°C)之溫度。亦可加壓該反應容器以促進形成三氯矽烷。例如，該氫化反應器60可在至少約2巴之壓力下操作，及在其他實施例中，在至少約5巴，至少約10巴或甚至至少約15巴(例如，自約2巴至約20巴或自約8巴至約15巴)之壓力

下操作。引入至反應器60的氫與四氯化矽之比可依據反應條件而變化。使用化學計量過量之氫典型地導致提高生成三氯矽烷之轉化率。在多種實施例中，氫與四氯化矽之莫耳比係至少約1:1，至少約2:1或甚至至少約3:1(例如，自約1:1至約5:1或自約1:1至約3:1)。

通常，至少約20%之四氯化矽在氫化反應器60中轉化成三氯矽烷，及至少約30%，至少約40%或甚至至少約50%之轉化率係可能的(例如，自約20%至約60%轉化率)。所得的氫化氣體63含有三氯矽烷、未反應之四氯化矽、未反應之氫及氯化氫。依據添加至該反應器的過量氫22的量，氫化氣體63中三氯矽烷的量可為至少約5體積%，及在其他實施例中，為至少約10體積%，至少約25體積%，或至少約40體積%(例如，自約5體積%至約50體積%，自約5體積%至約20體積%或自約5體積%至約10體積%)。同樣地，氫化氣體中氯化氫的量可為至少約5體積%，及在其他實施例中，為至少約10體積%，至少約25體積%，或至少約40體積%(例如，自約5體積%至約50體積%，自約5體積%至約20體積%或自約5體積%至約10體積%)。未反應四氯化矽之量可為氫化氣流63的至少約10體積%，至少約20體積%，至少約30體積%或至少約40體積%(例如，自約10體積%至約50體積%，自約10體積%至約30體積%或自約15體積%至約25體積%)。該氫化氣體63之殘餘物典型地為氫。例如，該氫化氣體63可包括至少約40體積%氫，或在其他實施例中，可包括至少約50體積%，至少約60體積%，至少

約70體積%或甚至至少約80體積%氫(例如，自約40體積%至約90體積%，自約50體積%至約80體積%或自約60體積%至約80體積%)。將該氫化氣體63引入至分離系統4以分離其組分。

將產自歧化系統76的矽烷29(或上述二氯矽烷)引入至流化床反應器30，其中其流化生長矽晶種粒子以產出可作為多晶矽產物27自反應器30取出的多晶矽。多晶矽27係依據以下熱解反應由矽烷29生產並形成氫副產物，



多晶矽27可通過產物提取管間歇地或連續地自反應器30取出，且包含氫、未反應矽烷(或二氯矽烷)及矽屑之廢氣39可自該反應器30之上部分取出。該廢氣39可含有多達約15重量%之矽屑及多達約5重量%之未反應矽烷。矽屑可藉由使用微粒分離器(未顯示)自該廢氣移除。適宜之微粒分離器包括(例如)袋形過濾器、氣旋分離器及液體洗滌器。如於美國專利公開案第2009/0324819所揭示，矽屑可在反應器30中回收利用，該公開案出於所有相關及一致目標以引用之方式併入文中。或者，當該矽屑含有低含量金屬雜質時，其可被處理或甚至作為產物收集(例如，當該微粒分離器系統包括陶瓷、石英或碳化矽表面)。該粉塵耗盡之廢氣可被壓縮(例如，自約5巴至約25巴)及/或純化，且該廢氣39之一部分41可作為矽烷29之載體被再次引入至反應器30。可將該廢氣之殘餘物43引入至氫化反應器60。可藉由該項技術中為熟練該項技術者所已知的任何方法(例

如，吸附)純化該粉塵耗盡之廢氣39。在本發明之若干實施例中，將至少一部分廢氣引入至分離系統4中。可使一定量氫(例如，一定量自純化系統取出的氫22)作為矽烷29之載體氣體返回至流化床反應器30。

該流化床反應器30可在自約3巴至約15巴之塔頂壓力下操作且引入氣體(矽烷29及回收的廢氣41)可預熱至至少約200°C(例如，自約200°C至約500°C或自約200°C至約350°C)之溫度。該反應器30可利用外部加熱裝置(諸如感應加熱)或利用電阻加熱元件而保持在至少約600°C(例如，600°C至約900°C或自約600°C至約750°C)之溫度。通過該流化床反應器30的氣體速度通常可保持在流化床內流化該等粒子所必需的最小流化速度之自約1至約8倍之速度。自反應器30取出的微粒多晶矽之平均直徑可為至少約600 μm (例如，自約600 μm 至約1500 μm 或自約800 μm 至約1200 μm)。該引入至反應器的矽晶種粒子之平均直徑可為小於約600 μm (例如，自約100 μm 至約600 μm)。可先將淬火氣體引入至反應器30(例如，在該反應器之出水高度區域)以降低該廢氣39之溫度，然後再自該反應器排出以抑制形成矽屑。該流化床反應器可包括一外殼，其中使惰性氣體保持在處理氣體之壓力以上的壓力下(例如，約0.005巴至約0.2巴之範圍內的壓力差)以保證處理氣體並不流過該反應腔室內的裂縫及洞。如於美國專利公開案第2009/0324479號及美國專利公開案第2011/0158888所揭示，矽烷可導至該反應器之核心區域且載體氣體(例如，氫)可導至接近該

反應器壁的反應器之周邊部分以減少矽在該反應器之壁面上的沉積，此二公開案皆出於所有相關及一致目標以引用之方式併入文中。在本發明之一些實施例中，在流化床反應器中矽烷之轉化率可為至少約70%，至少約80%，至少約90%或甚至至少約95%(例如，自約70%至約99%或自約90%至約99%)。

可將氫及/或氯(例如，氯化氫或四氯化矽)在一個或更多個補充流中引入至圖1中顯示的系統中以置換在產物流或雜質淨化流(未顯示)之任一者中作為雜質離開該系統之氫及氯。此等補充流可於任意數量之處理點供應氫及/或氯至該系統(或其他含有氫及/或氯原子之化合物)，包括(例如)添加氫至該氫化反應器60或作為載體氣體至該流化床反應器30或添加氯化氫至該氯化反應器7。在本發明之一些實施例中，作為補充物添加的氯化氫與在實質上封閉迴路系統中循環的氯化氫量之比係小於約1:10，小於約1:20，小於約1:50或甚至小於約1:100(例如，自約1:250至約1:10或自約1:100至約1:20)。此外或另一選擇為作為補充物添加的氫(即， H_2 氣體)與在實質上封閉迴路系統中循環的氯化氫量(即，氫氣、 H_2 及不包含在其他分子內的氫的量)之比係小於約1:10，小於約1:20，小於約1:50或甚至小於約1:100(例如，自約1:250至約1:10或自約1:100至約1:20)。

氫及/或氯補充物亦可以此等作為補充物添加的氣體與產出的多晶產物之莫耳比為特徵。在本發明之若干實施例

中，作為補充物添加的氯(即，基於氯原子(Cl)之莫耳數，包括氯氣本身(若有)及形成部分含氯化合物(例如， HCl 、 SiHCl_3 及/或 SiCl_4))與產出的多晶矽產物(不包括矽屑)之莫耳比係小於約2:1，及如在其他實施例中，小於約1:1，小於約1:1.2，小於約1:1.5，小於約1:2或小於約1:2.5(例如，自約2:1至1:5或自約1:1至約1:5)。作為補充物添加的氫(即，基於氫原子(H)之莫耳數，包括氫氣本身(若有)及形成部分其他含氫化合物之氫原子(例如， HCl 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 及/或 SiH_4 但排除包含在鼓泡型系統中用以自氯化氫分離氫的水中的氫))與產出的多晶矽產物之莫耳比可為小於約1:1，及如在其他實施例中，小於約1:2，小於約1:3，小於約1:5，小於約1:10(例如，自約1:1至1:20或自約1:2至約1:10)。在一些實施例中，未將氫作為補充流添加至該方法中。此外，未將三氯矽烷、四氯化矽或矽烷典型地添加至該系統；而在系統本自身內產出並消耗此等化合物。

應注意，除非另外聲明，否則各種濃度、濃度範圍、夾雜物百分比、比率、操作參數(例如，溫度、壓力、轉化率)及本文敘述的類似物係僅出於闡釋之目的提供並因此不應視作具有限制意義。此外，應注意組合物、濃度、夾雜物百分比、組分、操作參數及其類似物之所有各種組合及排列係意欲在本發明之範圍內並為本發明所支持。

用於生產多晶矽之封閉迴路系統

上述方法可被併入至用於生產多晶矽之實質上封閉迴路系統中。此等以上系統可為相關於三氯矽烷、四氯化矽、

矽烷、氯化氫及/或氫之實質上封閉迴路。在本發明之若干實施例中及如圖1所顯示，該系統包括氯化反應器7，其中氯化氫係與矽接觸以產出三氯矽烷及四氯化矽。該系統包括歧化系統76，其中三氯矽烷轉化成矽烷或二氯矽烷，及流化床反應器30，其中矽烷或二氯矽烷分解以產出多晶矽27。該系統包括氫化反應器60，將四氯化矽及氫引入其中以產出三氯矽烷。該系統可包括汽提塔(未顯示)以先移除輕餾分雜質，然後再將四氯化矽及三氯矽烷26引入至歧化系統76。

現參照圖2，該歧化系統76包括用於將四氯化矽分離成塔底餾分57及將二氯矽烷及三氯矽烷分離成塔頂餾分69之第一蒸餾塔65。第二蒸餾塔67將三氯矽烷分離成塔底餾分5及將二氯矽烷分離成塔頂餾分15。第一歧化反應器50產出含有二氯矽烷及四氯化矽之第一歧化反應器產物氣體9。第二歧化反應器52產出含有矽烷及三氯矽烷之第二歧化反應器產物氣體98。第三蒸餾塔56將矽烷分離成塔頂餾分29及將三氯矽烷分離成塔底餾分94。

該系統可包括多種輸送裝置用於在系統內轉移多種組分。該系統可包括一輸送裝置以自該氫化反應器60輸送三氯矽烷至該歧化系統76。一輸送裝置將矽烷或二氯矽烷自歧化系統76輸送至流化床反應器30且一輸送裝置將三氯矽烷自氯化反應器7輸送至歧化系統76。該系統亦可包括用於自歧化系統76輸送四氯化矽至歧化反應器60的輸送裝置。

該系統可包括分離系統4以分離氫、氯化氫、四氯化矽及三氯矽烷。一輸送裝置將三氯矽烷及四氯化矽自分離系統4輸送至歧化系統76且一輸送裝置將氯化氫自分離系統4輸送至氯化反應器7。一輸送裝置將氫自分離系統4輸送至氫化反應器60且一輸送裝置將氫化氣體自氫化反應器60轉移至分離系統4。另一輸送裝置將氯化氣體自該氯化反應器7輸送至分離系統4。

現參照圖3，該分離系統4可包括用於自氫及氯化氫42分離三氯矽烷及四氯化矽26之氯矽烷分離器40及用於自氯化氫6分離氫22之氫分離器47。如上所述，該氯矽烷分離器可為汽液分離器(例如，氣液分離罐)及該氫分離器可為汽液分離器或鼓泡器。

在這方面，在圖1至3之系統中使用的適宜之輸送裝置係於該項技術中習知並熟知的。用於轉移氣體之適宜的輸送裝置包括例如循環風機、壓縮機及吹風機。用於轉移液體之適宜輸送裝置包括(例如)泵及壓縮機及用於轉移固體之適宜的輸送裝置包括(例如)拖曳輸送機、螺旋輸送機、帶式輸送機及氣動輸送機。在這方面，應了解本文使用用語「輸送裝置」並不意在說明直接自該系統之一個單元轉移至另一單元，而僅說明藉由任意數量之間接轉移部分及/或機制使材料自一單元轉移至另一單元。例如，可使來自一單元之材料輸送至另一處理單元(例如，用以在連續或分批方法之間提供緩衝之純化或存儲單元)並接著輸送至第二單元。在此實例中，包括中間處理設備本身的每一單

元輸送可視為「輸送裝置」且用語「輸送裝置」不應視作具有限制意義。

所有在該等用於生產多晶矽之系統中使用的設備可在包括曝露該系統中使用及產出的化合物之環境中耐腐蝕。適宜之結構材料在本發明之領域中係習知及熟知的，且包括(例如)碳鋼、不銹鋼、MONEL合金、INCONEL合金、HASTELLOY合金、鎳及非金屬材料諸如石英(即，玻璃)及氟化聚合物，諸如TEFLON、KEL-F、VITON、KALREZ及AFLAS及鎳。

如圖1中顯示，本文描述的系統及方法係相關於三氯矽烷、四氯化矽、矽烷、氯化氫及/或氫之實質上封閉迴路，因為該系統在入口流3中並不包含三氯矽烷、四氯化矽、矽烷、氫、氯化氫或三氯矽烷且此等化合物並未在出口流27中自該系統移除。在這方面，應了解大量三氯矽烷、四氯化矽、矽烷、氯化氫及/或氫可在淨化流中自該系統移除並可在補充流中進料至該系統或方法。此等化合物之補充可由熟練該項技術者所決定的藉由添加該等化合物至任何處理流而獲得。

應了解上述方法及系統可包括多於一種之任何敘述單元(例如，反應器、塔及/或分離單元)且多重單元可在不脫離本發明之範圍內串聯及/或並聯操作。此外，在這方面，應了解描述的方法及系統係示例性的且該方法及系統可不受限制地包括另外實施附加功能的單元。

當介紹本發明之元件或其多種實施例時，冠詞「一

(a)」、「一(an)」、「該(the)」及「該(said)」意欲意指有一個或多個元件。術語「包含(comprising)」、「包括(including)」及「具有(having)」意欲包括的且意指可存在除所列元件之外的另外的元件。

由於在不脫離本發明之範圍內可對以上裝置及方法進行多種改變，期望在以上發明說明中包含及在附圖中顯示的所有內容應解釋為闡述性的且並不具有限制意義。

【圖式簡單說明】

圖1係藉由矽烷或二氯矽烷之熱分解生產多晶矽之系統的流程圖。

圖2係用於將三氯矽烷轉化成矽烷之歧化系統的流程圖。

圖3係用於分離氯矽烷、氫及氯化氫之分離系統的流程圖。

所有圖式中對應參考特徵表示對應部分。

【主要元件符號說明】

3	矽
4	分離系統
5	塔底餾分
6	氯化氫
7	氯化反應器
9	第一歧化反應器產物氣體
10	氯化氣體
15	塔頂餾分

22	氫
26	三氯矽烷及四氯化矽
27	多晶矽
29	矽烷；塔頂餾分
30	流化床反應器
39	廢氣
40	氯矽烷分離器
41	廢氣之一部分
42	氫及氯化氫
43	廢氣之殘餘物
47	氫分離器
50	第一歧化反應器
52	第二歧化反應器
56	第三蒸餾塔
57	四氯化矽/塔底餾分
60	氫化反應器
63	氫化氣體
65	第一蒸餾塔
67	第二蒸餾塔
69	塔頂餾分
76	歧化系統
94	塔底餾分
98	第二歧化反應器產物氣體

七、申請專利範圍：

1. 一種用於生產多晶矽之實質上封閉迴路方法，該方法包括：

將三氯矽烷引入至歧化系統中以生產四氯化矽與矽烷及二氯矽烷中之至少一者；

將產自歧化系統的矽烷或二氯矽烷引入至流化床反應器中，以產出多晶矽及包含氫及未反應之矽烷或二氯矽烷之廢氣；

將一定量產自歧化系統之四氯化矽及一定量來自廢氣之氫引入至氫化反應器中，以生產三氯矽烷及氯化氫；

將一定量產自氫化反應器的氯化氫及矽引入至氯化反應器中，以產出包含三氯矽烷及四氯化矽之氯化氣體；及

將產自氯化反應器的三氯矽烷引入至歧化系統，以產出四氯化矽與矽烷及二氯矽烷中之至少一者。

2. 如請求項1之方法，其中：

將三氯矽烷引入至歧化系統中，以產出四氯化矽及矽烷；

將產自歧化系統的矽烷引入至流化床反應器中，以產出多晶矽及包含氫及未反應矽烷之廢氣；及

將產自氯化反應器的三氯矽烷引入至歧化系統中，以產出四氯化矽及矽烷。

3. 如請求項2之方法，其中該歧化系統包含第一蒸餾塔、第二蒸餾塔、第三蒸餾塔、第一歧化反應器及第二歧化反應器，該方法包括：

將產自氯化反應器的三氯矽烷及四氯化矽及產自第一歧化反應器的二氯矽烷引入至第一蒸餾塔中，以將四氯化矽分離成塔底餾分並將二氯矽烷及三氯矽烷分離成塔頂餾分；

將產自第一蒸餾塔的塔頂餾分引入至第二蒸餾塔中，以將三氯矽烷分離成塔底餾分及將二氯矽烷分離成塔頂餾分；

將產自第二蒸餾塔的塔底餾分引入至第一歧化反應器中，以產出包含二氯矽烷及四氯化矽之第一歧化反應器產物氣體，將該第一歧化反應器產物氣體引入至第一蒸餾塔中；

將產自第二蒸餾塔之塔頂餾分引入至第二歧化反應器中，以產出包含矽烷及三氯矽烷之第二歧化反應器產物氣體；

將第二歧化反應器產物氣體引入至第三蒸餾塔中，以將矽烷分離成塔頂餾分及將三氯矽烷分離成塔底餾分；

將產自第三蒸餾塔的塔底餾分引入至第二蒸餾塔中；及

將產自第三蒸餾塔的塔頂餾分引入至流化床反應器中，以產出多晶矽。

4. 如請求項3之方法，其中將產自該第一蒸餾塔之該塔底餾分引入至該氫化反應器中，以產出三氯矽烷及氯化氫。
5. 如請求項1之方法，其中將四氯化矽及氫引入至該氫化反應器中，以產出包含三氯矽烷、氯化氫、未反應之氫

及未反應之四氯化矽之氫化氣體，將該氫化氣體引入至分離系統中，以自氫及未反應之氯化氫分離出三氯矽烷及未反應之四氯化矽，將該三氯矽烷及未反應之四氯化矽引入至歧化系統中。

6. 如請求項5之方法，其中該分離系統包括：

用於自氫及氯化氫分離三氯矽烷及四氯化矽之氯矽烷分離器；及

用於自氯化氫分離氫之氫分離器，將該分離的氯化氫引入至氯化反應器中，將該分離的氫引入至氫化反應器及流化床反應器之至少一者中。

7. 如請求項6之方法，其中該氯矽烷分離器係汽液分離器。

8. 如請求項6之方法，其中該氫分離器係汽液分離器或鼓泡器。

9. 如請求項5之方法，其中該氯化氣體包含三氯矽烷、四氯化矽、氫及未反應之氯化氫，且其中將該氯化氣體引入至該分離系統中。

10. 如請求項1之方法，其中將該氯化氣體引入至汽提塔中，以先移除輕餾分雜質，然後再引入至該歧化系統中。

11. 如請求項1之方法，其中作為補充物添加的氯化氫與在該實質上封閉迴路方法中循環的氯化氫的量之比係小於約1:10。

12. 如請求項1之方法，其中作為補充物添加之氫氣與在該

實質上封閉迴路方法中循環的氫的量之比係小於約1:10。

13. 如請求項1之方法，其中將氯加入該方法中作為補充物，作為補充物添加的氯與產出的多晶矽產物之莫耳比係小於約2:1。

14. 如請求項1之方法，其中作為補充物添加的氫與產出的多晶矽產物之莫耳比係小於約1:1。

15. 一種用於生產多晶矽之系統，該系統相對於氫及含氯化物係實質上封閉迴路，該系統包括：

氯化反應器，於其中氯化氫與矽接觸產出三氯矽烷及四氯化矽；

歧化系統，於其中三氯矽烷轉化成矽烷或二氯矽烷；

流化床反應器，於其中矽烷或二氯矽烷分解產出多晶矽；及

氫化反應器，於其中引入四氯化矽及氫以產出三氯矽烷。

16. 如請求項15之系統，其包括：

歧化系統，於其中三氯矽烷轉化成矽烷；及

流化床反應器，於其中矽烷分解產出多晶矽。

17. 如請求項16之系統，其包括：

用於自該氫化反應器輸送三氯矽烷至該歧化系統之輸送裝置；

用於自該歧化系統輸送矽烷至該流化床反應器的輸送裝置；

用於自該氯化反應器輸送三氯矽烷至該歧化系統之輸送裝置；及

用於自該歧化系統輸送四氯化矽至該氯化反應器之輸送裝置。

18. 如請求項15之系統，其包括經引入氫、氯化氫、四氯化矽及三氯矽烷，以分離氫、氯化氫及該等氯矽烷的分離系統。

19. 如請求項18之系統，其包括：

用於自該分離系統輸送三氯矽烷及四氯化矽至該歧化系統之輸送裝置；

用於自該分離系統輸送氯化氫至該氯化反應器之輸送裝置；

用於自該分離系統輸送氫至該氯化反應器之輸送裝置；

用於自該氯化反應器輸送氫化氣體至該分離系統之輸送裝置；及

用於自該氯化反應器輸送氯化氣體至該分離系統之輸送裝置。

20. 如請求項16之系統，其中該歧化系統包括：

用於將四氯化矽分離成塔底餾分並將二氯矽烷及三氯矽烷分離成塔頂餾分之第一蒸餾塔；

用於將三氯矽烷分離成塔底餾分及將二氯矽烷分離成塔頂餾分之第二蒸餾塔；

用於產出包含二氯矽烷及四氯化矽之第一歧化反應器

產物氣體的第一歧化反應器；及

用於產出包含矽烷及三氯矽烷之第二歧化反應器產物
氣體的第三歧化反應器；及

用於將矽烷分離成塔頂餾分及將三氯矽烷分離成塔底
餾分之第三蒸餾塔。

21. 如請求項18之系統，其中該分離系統包括：

用於自氫及氯化氫中分離出三氯矽烷及四氯化矽之氯
矽烷分離器；及

用於自氯化氫中分離出氫之氫分離器。

22. 如請求項21之系統，其中該氯矽烷分離器係汽液分離
器。

23. 如請求項21之系統，其中該氫分離器係汽液分離器。

24. 如請求項21之系統，其中該氫分離器係鼓泡器。

25. 如請求項15之系統，其包括汽提塔，以先移除輕餾分雜
質，然後再將四氯化矽及三氯矽烷引入至歧化系統中。

八、圖式：

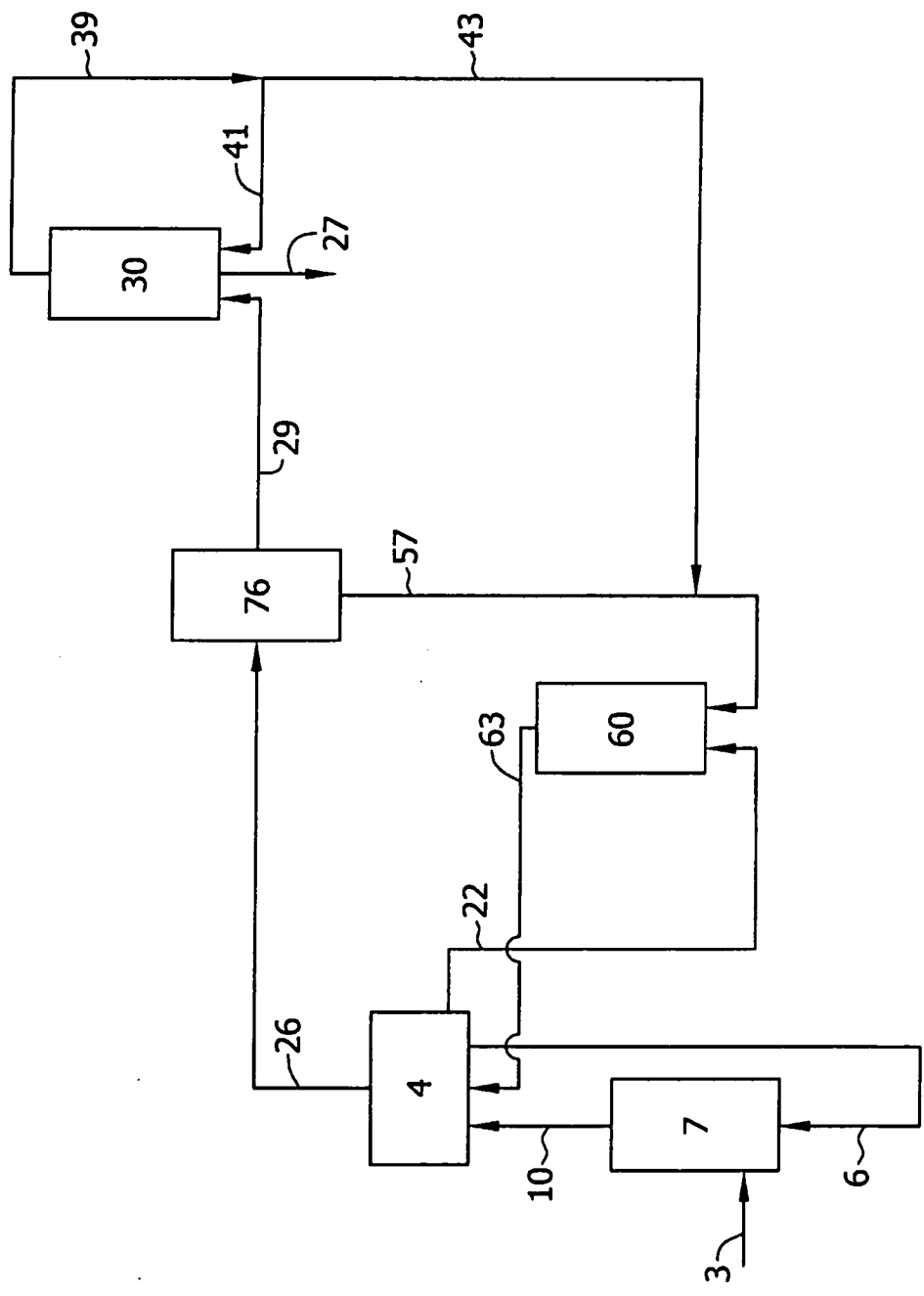


圖 1

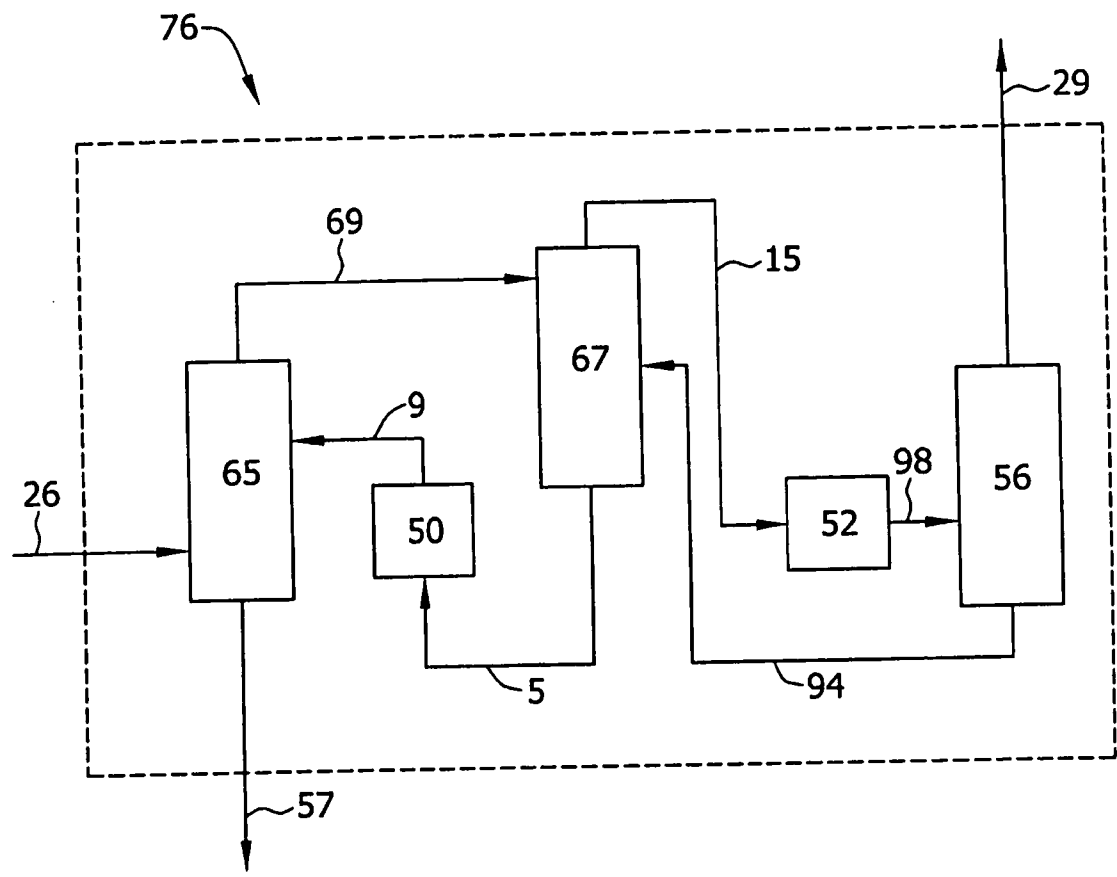


圖 2

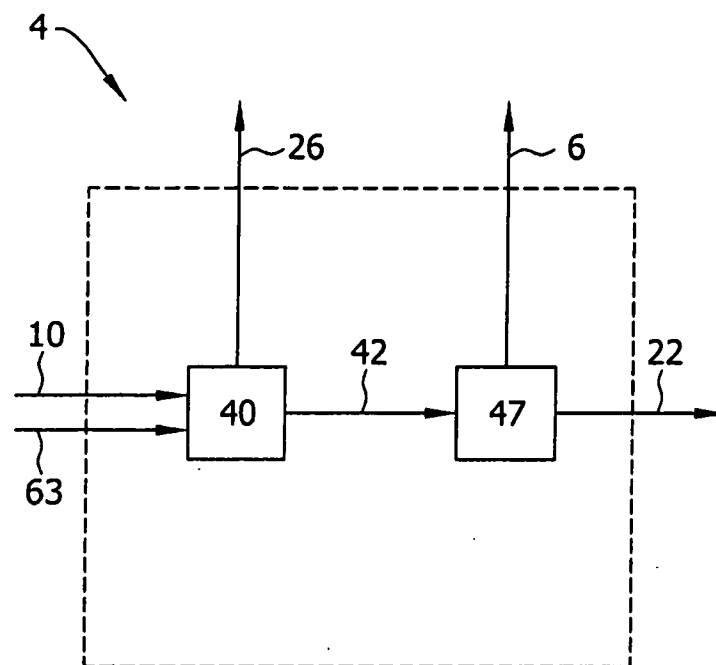


圖 3