



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103842070 B

(45)授权公告日 2017.07.21

(21)申请号 201280047656.8

(72)发明人 S·布萨拉普 P·古普塔 Y·黄

(22)申请日 2012.09.27

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

11247

申请公布号 CN 103842070 A

代理人 徐国栋 林柏楠

(43)申请公布日 2014.06.04

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B01J 8/18(2006.01)

61/541,642 2011.09.30 US

C01B 33/03(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C01B 33/107(2006.01)

2014.03.28

F23C 10/18(2006.01)

G30B 28/14(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/US2012/057508 2012.09.27

CN 102083522 A, 2011.06.01,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/049314 EN 2013.04.04

CN 1216288 A, 1999.05.12,

CN 101298329 A, 2008.11.05,

CN 101258105 A, 2008.09.03,

(73)专利权人 MEMC电子材料有限公司

审查员 程莹莹

地址 美国密苏里州

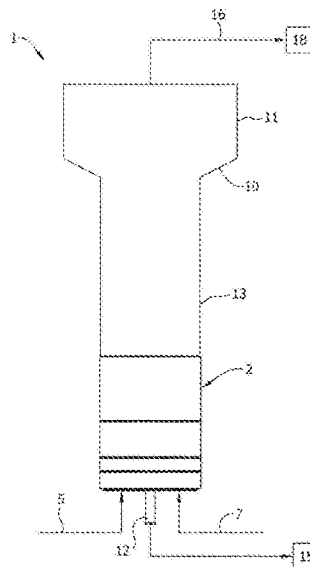
权利要求书5页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

通过使硅烷在流化床反应器中热分解而制备多晶硅

(57)摘要

公开了通过硅烷的热分解而制备多晶硅的方法。该方法一般性地涉及使硅烷在反应条件下操作的流化床反应器中热分解,其产生相对于常规制备方法的高生产率。



1. 一种通过使硅烷在具有反应室的流化床反应器中热分解而制备多晶硅的方法,所述反应室具有核心区域、外围区域和进料气通过的横截面,流化床反应器沉积至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面,所述方法包括:将一种或多种进料气与一种或多种包含硅烷的气体一起引入反应室中,供入反应室中的进料气中的总硅烷浓度为小于15体积%且其中将引入流化床反应器中的至少4%硅烷引导通过反应室的核心区域,反应室中的压力为至少4巴,且引入反应室中的进料气的平均停留时间为小于20秒,其中在进入反应室中以前硅烷浓度为至少1%的所有进料气的温度为小于350℃,和进一步其中硅烷在反应室中热分解以使至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面沉积于多晶硅颗粒上。

2. 根据权利要求1的方法,其中将多于一种进料气引入反应室中,各进料气包含小于20体积%的硅烷。

3. 根据权利要求1的方法,其中在进入反应室中以前硅烷浓度为至少1%的所有进料气的温度为小于300℃。

4. 根据权利要求1的方法,其中反应室中的压力为4至20巴。

5. 根据权利要求1的方法,其中将废气从流化床反应器中取出,废气的压力为4至20巴。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中将颗粒多晶硅从流化床反应器中取出,颗粒多晶硅的沙得平均直径为600至2000 $\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中将颗粒多晶硅从流化床反应器中取出,颗粒多晶硅的沙得平均直径为800至1300 $\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中引入反应室中的气体的平均停留时间为小于12秒。

9. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中每平方米反应室横截面,至少150kg/hr多晶硅沉积于多晶硅颗粒上。

10. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中每平方米反应室横截面,100至5000kg/hr多晶硅沉积于多晶硅颗粒上。

11. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中引入反应室中的进料气中的总硅烷浓度为小于12体积%。

12. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中引入反应室中的进料气中的总硅烷浓度为1体积%至15体积%。

13. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中不将反应室分隔成分离部分。

14. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中流化床反应器包含在反应室壁与外壳之间形成的环形内室,所述方法包括使环形内室中的压力保持在反应室内的压力以下大于1巴。

15. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中流化床反应器包含在反应室壁与外壳之间形成的环形内室,所述方法包括使环形内室中的压力保持在反应室内的压力以下1.1至20巴。

16. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中将反应室加热至至少500℃。

17. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中将反应室加热至600至800℃。

18. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中将不多于一种进料气引入反应室中。

19. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中将第一进料气和第二进料气引入反应室中。

20. 一种通过使硅烷在具有反应室的流化床反应器中热分解而制备多晶硅的方法, 反应室具有核心区域、外围区域和进料气通过的横截面, 流化床反应器沉积至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面, 所述方法包括:

将包含硅烷的第一进料气引入反应室的核心区域中, 反应室包含硅颗粒且第一进料气包含小于20体积%硅烷, 其中第一进料气的温度在进入反应室中以前为小于350℃, 和进一步其中硅烷在反应室中热分解以使至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面沉积于多晶硅颗粒上; 和

将第二进料气引入反应室的外围区域, 其中第一进料气中硅烷的体积浓度比第二进料气中硅烷的体积浓度大至少25%, 且反应室中的压力为至少4巴;

其中引入反应室中的进料气的平均停留时间为小于20秒。

21. 根据权利要求20的方法, 其中流化床反应器包含环形壁且具有具有中心和半径R的圆形横截面, 其中核心区域从中心延伸至小于0.975R, 且外围区域从核心区域延伸至环形壁。

22. 根据权利要求20的方法, 其中流化床反应器包含环形壁且具有具有中心和半径R的圆形横截面, 其中核心区域从中心延伸至小于0.6R, 且外围区域从核心区域延伸至环形壁。

23. 根据权利要求20的方法, 其中第一进料气的温度在进入反应室中以前为小于300℃。

24. 根据权利要求20的方法, 其中第二进料气的温度在进入反应室中以前为小于400℃。

25. 一种通过使硅烷在具有反应室的流化床反应器中热分解而将多晶硅沉积在多晶硅颗粒上的方法, 反应室具有核心区域、外围区域和进料气通过的横截面, 流化床反应器沉积至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面, 所述方法包括:

将包含硅烷的第一进料气引入反应室的核心区域中, 反应室包含硅颗粒且第一进料气包含小于20体积%硅烷, 其中第一进料气的温度在进入反应室中以前为小于350℃, 和进一步其中硅烷在反应室中热分解以使至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面沉积于多晶硅颗粒上; 和

将第二进料气引入反应室的外围区域, 其中第一进料气中的硅烷浓度超过第二进料气中的浓度, 和进一步其中第二进料气包含小于1体积%的硅烷, 且第二进料气的温度在进入反应室中以前为至少350℃, 且反应室中的压力为至少4巴;

其中引入反应室中的进料气的平均停留时间为小于20秒。

26. 根据权利要求25的方法, 其中第二进料气的温度在进入反应室中以前为450至600℃。

27. 根据权利要求25的方法, 其中反应室中的压力为4至20巴。

28. 根据权利要求25的方法, 其中将废气从流化床反应器中取出, 废气的压力为4至20巴。

29. 根据权利要求25的方法, 其中第一进料气的体积浓度比第二进料气中硅烷的体积浓度大至少35%。

30. 根据权利要求25的方法, 其中第一进料气的体积浓度比第二进料气中硅烷的体积浓度大25至200%。

31. 根据权利要求25的方法, 其中将引入流化床反应器中的至少4%硅烷引导通过核心区域。

32. 根据权利要求25的方法, 其中将引入流化床反应器中的至少50%硅烷引导通过核心区域。

33. 根据权利要求25的方法, 其中将颗粒多晶硅从流化床反应器中取出, 颗粒多晶硅的沙得平均直径为600至2000 $\mu\text{m}$ 。

34. 根据权利要求25的方法, 其中将颗粒多晶硅从流化床反应器中取出, 颗粒多晶硅的沙得平均直径为800至1300 $\mu\text{m}$ 。

35. 根据权利要求25的方法, 其中引入反应室中的气体的平均停留时间为小于12秒。

36. 根据权利要求25的方法, 其中每平方米反应室横截面, 至少150kg/hr多晶硅沉积于多晶硅颗粒上。

37. 根据权利要求25的方法, 其中每平方米反应室横截面, 100至5000kg/hr多晶硅沉积于多晶硅颗粒上。

38. 根据权利要求25的方法, 其中第二进料气包含小于15体积%的硅烷。

39. 根据权利要求25的方法, 其中第二进料气基本由不同于硅烷的化合物组成。

40. 根据权利要求25的方法, 其中第二进料气基本由一种或多种选自四氯化硅、氢气、氟气和氮气的化合物组成。

41. 根据权利要求25的方法, 其中第一进料气包含小于15体积%的硅烷。

42. 根据权利要求25的方法, 其中第一进料气包含1体积%至20体积%的硅烷。

43. 根据权利要求25的方法, 其中引入反应室中的进料气中的总硅烷浓度为小于15体积%。

44. 根据权利要求25的方法, 其中引入反应室中的进料气中的总硅烷浓度为1体积%至10体积%。

45. 根据权利要求25的方法, 其中不将反应室分隔成分离部分。

46. 根据权利要求25的方法, 其中流化床反应器包含在反应室壁与外壳之间形成的环形内室, 所述方法包括将环形内室中的压力保持在反应室内的压力以下大于1巴。

47. 根据权利要求25的方法, 其中流化床反应器包含在反应室壁与外壳之间形成的环形内室, 所述方法包括将环形内室中的压力保持在反应室内的压力以下1.1至20巴。

48. 根据权利要求25的方法, 其中将反应室加热至至少500 $^{\circ}\text{C}$ 。

49. 根据权利要求25的方法, 其中将反应室加热至600至800 $^{\circ}\text{C}$ 。

50. 一种通过将硅烷在流化床反应器中热分解而制备多晶硅的方法, 所述流化床反应器具有具有包含核心区域和外围区域的横截面的反应室和用于将气体分配到反应室中的分配器, 流化床反应器沉积至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面, 所述方法包括: 将一种或多种进料气引入分配器中以将气体分配到反应室中且其中将引入流化床反应器中的至少4%硅烷引导通过反应室的核心区域, 反应室含有硅颗粒, 且包含至少1体积%硅烷的各进料气的温度在引入分配器中以前为小于350 $^{\circ}\text{C}$ , 反应室中的压力为至少4巴, 且引入反应室中的进料气的平均停留时间为小于20秒, 其中硅烷在反应室中热分解以使至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面沉积于多晶硅颗粒上。

51. 根据权利要求50的方法, 其中包含至少1体积%硅烷的各进料气的温度在进入分配

器中以前为小于300℃。

52. 根据权利要求50的方法,其中反应室中的压力为4至20巴。

53. 根据权利要求50的方法,其中将废气从流化床反应器中取出,废气的压力为4至20巴。

54. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中将颗粒多晶硅从流化床反应器中取出,颗粒多晶硅的沙得平均直径为600至2000 $\mu\text{m}$ 。

55. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中将颗粒多晶硅从流化床反应器中取出,颗粒多晶硅的沙得平均直径为800至1300 $\mu\text{m}$ 。

56. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中引入反应室中的气体的平均停留时间为小于12秒。

57. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中每平方米反应室横截面,至少150kg/hr多晶硅沉积于多晶硅颗粒上。

58. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中每平方米反应室横截面,100至5000kg/hr多晶硅沉积于多晶硅颗粒上。

59. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中引入反应室中的进料气中的总硅烷浓度为小于15体积%。

60. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中引入反应室中的进料气中的总硅烷浓度为1体积%至10体积%。

61. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中不将反应室分隔成分离部分。

62. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中流化床反应器包含在反应室壁与外壳之间形成的环形内室,所述方法包括使环形内室中的压力保持在反应室内的压力以下大于1巴。

63. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中流化床反应器包含在反应室壁与外壳之间形成的环形内室,所述方法包括使环形内室中的压力保持在反应室内的压力以下1.1至20巴。

64. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中将反应室加热至至少500℃。

65. 根据权利要求50-53中任一项的方法,其中将反应室加热至600至800℃。

66. 一种通过使硅烷在具有反应室的流化床反应器中热分解而制备多晶硅的方法,反应室具有核心区域、外围区域和进料气通过的横截面,流化床反应器沉积至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面,所述方法包括:

将包含硅烷的第一进料气引入反应室的核心区域中,反应室包含硅颗粒且第一进料气包含小于20体积%硅烷,其中硅烷在反应室中热分解以使至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面沉积于多晶硅颗粒上;和

将第二进料气引入反应室的外围区域,其中第一进料气中的硅烷浓度超过第二进料气中的浓度,且反应室中的压力为至少3巴;

其中第一进料气中硅烷的体积浓度比第二进料气中硅烷的体积浓度大至少25%。

67. 根据权利要求66的方法,其中第一进料气的体积浓度比第二进料气中硅烷的体积浓度大25至200%。

68. 一种通过使硅烷在具有反应室的流化床反应器中热分解而制备多晶硅的方法,反

应室具有核心区域、外围区域和进料气通过的横截面,流化床反应器沉积至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面,所述方法包括:

将包含硅烷的第一进料气引入反应室的核心区域中,反应室包含硅颗粒且第一进料气包含小于20体积%硅烷,其中硅烷在反应室中热分解以使至少100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面沉积于多晶硅颗粒上;和

将第二进料气引入反应室的外围区域,其中第一进料气中的硅烷浓度超过第二进料气中的浓度,且反应室中的压力为至少3巴;

其中将引入流化床反应器中的至少4%硅烷引导通过核心区域。

69.根据权利要求68的方法,其中将引入流化床反应器中的至少50%硅烷引导通过核心区域。

## 通过使硅烷在流化床反应器中热分解而制备多晶硅

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请要求2011年9月30日提交的美国临时申请No61/541,642的权益,通过引用将其全部内容并入本文中。

[0003] 背景

[0004] 本公开内容的领域涉及通过将硅烷热分解而制备多晶硅的方法,特别是涉及硅烷在在反应条件下操作的流化床反应器中热分解的方法,其导致与常规制备方法相比的高生产率。

[0005] 多晶硅是用于生产许多商品,包括例如集成电路和光伏(即太阳能)电池的重要原料。多晶硅通常通过化学气相沉积机制制备,其中硅从可热分解的硅化合物中沉积于流化床反应器中的硅颗粒上。晶种颗粒的粒度连续生长直至它们作为多晶硅产物(即“颗粒”多晶硅)离开反应器。合适的可热分解硅化合物包括例如硅烷和卤代硅烷如二氯硅烷和三氯硅烷。

[0006] 在许多流化床反应器系统中,尤其是在其中来自流体相的材料化学分解以形成固体材料的系统中,例如在多晶硅制备系统中,固体材料可沉积于反应器壁上。壁沉积物通常改变反应器几何,这可降低反应器性能。另外,一部分壁沉积物可从反应器壁上脱落并落入反应器底部。通常必须关闭反应器系统以除去脱落的沉积物。为防止不合时宜地关闭反应器,必须定期将沉积物从反应器壁上浸蚀去,并且必须清洁反应器,由此降低了反应器的生产率。由于热冲击或热膨胀或收缩的差,浸蚀操作可导致对反应器系统的应力,其可导致反应器壁开裂,这需要重建装置。这些问题在多晶硅制备中所用流化床反应器系统中特别严重。减少反应器壁上的固体沉积的先前努力导致反应器生产率的损失(即更少的硅烷转化成多晶硅的转化率)并涉及相对更大的反应区以实现与常规方法相同的生产率。

[0007] 因此,仍需要制备多晶硅的方法,所述方法限制或降低反应器上沉积物的量,但产生相对于常规方法改进的生产率。

[0008] 概述

[0009] 本公开内容的一个方面涉及通过使硅烷在具有反应室的流化床反应器中热分解而制备多晶硅的方法。反应室具有进料气通过的横截面。流化床反应器产生至少约100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面。将一种或多种进料气与一种或多种包含硅烷的气体一起引入反应室中。供入反应室中的进料气中的总硅烷浓度为小于约15体积%,反应室中的压力为至少约3巴。硅烷在反应室中热分解以使一定量的硅沉积于硅颗粒上。

[0010] 本公开内容的另一方面涉及通过使硅烷在具有反应室的流化床反应器中热分解而制备多晶硅的方法。反应室具有核心区域、外围区域和进料气通过的横截面。流化床反应器产生至少约100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面。将包含硅烷的第一进料气引入反应室的核心区域中。反应室包含硅颗粒且第一进料气包含小于约20体积%硅烷。硅烷在反应室中热分解以使一定量的硅沉积于硅颗粒上。将第二进料气引入反应室的外围区域。第一进料气中的硅烷浓度超过第二进料气中的浓度,且反应室中的压力为至少约3巴。

[0011] 本公开内容的又一方面涉及通过将硅烷在流化床反应器中热分解而制备多晶硅

的方法。流化床反应器具有反应室和用于将气体分配到反应室中的分配器。流化床反应器产生至少约100kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面。将一种或多种进料气引入分配器中以将气体分配到反应室中。反应室含有硅颗粒,且包含至少约1体积%硅烷的各进料气的温度在引入分配器中以前为小于约400℃。反应室中的压力为至少约3巴。硅烷在反应室中热分解以使一定量的硅沉积于硅颗粒上。

[0012] 存在关于本公开内容的上述方面所述特征的各个细化。也可将其它特征并入本公开内容的上述方面中。这些细化和其它特征可单独或以任何组合存在。例如,可将下文关于本公开内容的任何所述实施方案讨论的各个特征单独或以任何组合并入本公开内容的任何上述方面中。

[0013] 附图简述

[0014] 图1为适用于本公开内容的方法的流化床反应器的示意图,其中显示流入反应器和从反应器中流出的流;

[0015] 图2为流化床反应器的反应室的径向截面图,其中显示核心区域和外围区域;和

[0016] 图3为流化床反应器的反应室的轴向截面图,其中显示反应器衬里和反应器外壳。

[0017] 在整个图中,相应参考符号表示相应部件。

[0018] 详述

[0019] 根据本公开内容的实施方案,发现硅烷在其中热分解以形成多晶硅的流化床反应器的生产率可在调整以降低反应器壁上硅沉积物的沉积的制备方法中保持或甚至增强。

[0020] 降低材料在反应器壁上沉积的方法

[0021] 在本公开内容的各个实施方案中,硅沉积物在反应器壁上的形成可如下降低:将进料气中的总硅烷浓度保持在约20体积%以下,和/或如在多气体体系中,将引入反应器核心中的气体的浓度保持在约15体积%以下。作为选择或者另外,在引入反应器的分配器中以前,将引入反应中的气体以及特别是含有至少约1体积%硅烷(或甚至至少约3%或至少约5体积%硅烷)的气体保持在约400℃以下以防止硅沉积于分配器上。

[0022] 现在参考图1,用于进行本公开内容的方法的典型流化床反应器1一般性地指定为1。反应器1包含反应室10和气体分配器2。将进料气5引入分配器2中以将进料气分配至反应室10的入口中。就这点而言,可将单进料气5引入反应室中或者还可包含其它气体如第二进料气7。尽管图1阐述了将第一进料气5和第二进料气7供入反应室10中,应当理解在一些实施方案中,仅引入一种进料气。在其它实施方案中,可将多于两种进料气引入反应室10中。就这点而言,在涉及双气体体系的实施方案中,应当理解如本文所用“第一进料气”为具有与“第二进料气”不同的组成的气体,反之亦然。第一进料气和第二进料气可包含多种气体化合物,条件是第一进料气中至少一种化合物的质量组成或摩尔组成与第二进料气中该化合物的组成不同。

[0023] 产物提取管12延伸通过分配器2。可将产物颗粒从管12中取出并输送至产物储存15。反应室10可包含下部区域13和可具有比下部区域13更大的半径的稀相区11。气体在反应室10中向上行进并进入稀相区(freeboard region)11中。在稀相区11中,气体速度降低,导致夹带的颗粒落回下部区域13中。废气16离开反应室10,并可引入另一加工单元18中。就这点而言,应当理解图1所示反应器1是示例性的,并可使用其它反应器设计而不偏离本公开内容的范围(例如不包含加宽稀相区的反应器)。



[0024] 在本公开内容的一些实施方案中,将引入流化床反应器的反应室中的总硅烷浓度保持在约15体积%以下,就这点而言,如本文所用短语“体积总浓度”指当将两种或更多种气体引入反应室中时在引入反应室中的所有气体的体积流速上求平均的浓度。如果将总硅烷浓度保持在约15体积%以下,则可使进入反应室中以前的硅烷分解(例如沉积在分配器上或者均匀的硅烷反应以形成硅粉)最小化,这使反应器更有效地操作而不需要显著量的停工时间以清除这类沉积物。在其它实施方案中,引入反应室中的总硅烷浓度为小于约12体积%或小于约8体积%、约1体积%至约15体积%、约1体积%至约10体积%、约5体积%至约15体积%或约10至约15体积%。其余量的气体可以为载气,例如选自四氯化硅、氢气、氩气和氦气的化合物。

[0025] 在一些实施方案中,在引入分配器中以前将进料气(以及在如下所述多气体体系中,包含多于约1%硅烷的气体)保持在约400°C以下的温度下以防止硅沉积于分配器或反应室的表面上。在其它实施方案中,进料气的温度在进入分配器中以前为小于约350°C、小于约300°C、小于约200°C或甚至小于约100°C。

[0026] 而不是前段所述单气体体系,在一些实施方案中,可使用多气体体系以使硅沉积,例如图1-3中所示双气体体系。在这类双气体体系中,将包含硅烷的第一进料气引入反应器的核心部分,并将具有比第一进料气更小的硅烷组成的第二进料气(例如当第二进料气不含任何量的硅烷时)引入接近反应室壁的反应室的外围区域。如果使用这类双气体体系,则优选在反应室壁附近,不将反应室10分隔成分离部分(例如将含有次要量的硅烷或者不含任何量的硅烷的进料气引入其中的分离部分)以使其中发生硅沉积的反应室部分最大化。然而,除非另外指出,反应室可包含一个或多个这类分区而不偏离本公开内容的范围。

[0027] 现在参考图2,其中显示流化床反应器1的横截面,流化床反应器1具有核心区域21,所述核心区域21从反应器的中心C延伸至外围区域23。外围区域23从核心区域21延伸至环形壁25。流化床反应器1具有半径R,其从反应器1的中心C延伸至环形壁25。在本公开内容的各个实施方案中,核心区域从中心C延伸至小于约0.975R、至小于约0.6R,在其它实施方案中,至小于约0.5R或甚至至小于约0.4R,在这些和其它实施方案中,核心区域从中心C延伸至至少约0.5R、至至少约0.6R、至至少约0.8R或甚至至至少约0.9R。就这点而言,应当理解可使用不同于图2所示流化床反应器设计而不偏离本公开内容的范围。不管流化床反应器的截面形状,核心区域的横截面表面积与外围区域的横截面表面积之比可以为小于约25:1、小于约15:1、小于约10:1、小于约5:1、小于约4:3,在其它实施方案中,为小于约1:1、小于约1:3、小于约1:4、小于约1:5或小于约1:25(例如约4:3至约1:10或约1:1至约1:10)。

[0028] 通常,在多气体体系中,引入反应室10的核心区域21中的硅烷浓度超过引入外围区域23中的浓度。通过将可热分解的化合物(例如硅烷)送入反应室的内部并远离反应器壁,材料(例如硅)在反应器壁上的沉积可降低。通常,可使用本领域技术人员可得到的任何方法将第一进料气送入流化床反应器的核心区域中,也可用于将第二进料气送入反应器的外围区域。例如,可使用将进料气送入反应器的不同部分中的分配器,如美国专利公开No. 2009/0324479和美国专利公开No. 2011/0158857所述,通过引用将其二者关于相关和一致目的的内容并入本文中。就这点而言,应当理解可使用其它方法和设备产生所需气体分配而不偏离本公开内容的范围。

[0029] 根据其中使用两种气体的本公开内容的实施方案,第一进料气中的硅烷浓度(体

积计)比第二进料气中的硅烷浓度大至少约25%(例如如果第二进料气中的硅烷浓度为约10体积%,则第一进料气中的浓度为约12.5体积%或更大)。在各个其它实施方案中,第一进料气中硅烷的浓度(体积计)比第二进料气中的硅烷浓度大至少约35%,或者比第二进料气中的硅烷浓度(体积计)大至少约50%、至少约75%、至少约100%、至少约150%或至少约200%(例如比第二进料气中的硅烷浓度(体积计)大约25至约200%、约25至约100%或约50至约200%)。在这些以及在将全部量的硅烷引入流化床反应器中的其它实施方案中,将至少约4%硅烷引入流化床反应器的核心区域中(其余96%引入外围区域中)。在其它实施方案中,将引入流化床反应器中的至少约25%、至少约50%、至少约75%、至少约85%、至少约95%或约100%硅烷引导通过核心区域。

[0030] 在这类双气体体系中,供入分配器中以分配到反应室的核心区域中的第一进料气包含小于约20体积%硅烷。在本公开内容的一些实施方案中,引入反应室的核心区域的第一进料气包含小于约15体积%硅烷、小于约12体积%、小于约8体积%、约1体积%至约20体积%、约5体积%至约20体积%或约1体积%至约10体积%硅烷。应当指出如以上关于单气体反应系统所述,优选将在多气体体系中供入反应室中的气体中的总硅烷浓度保持在约15体积%,如在其它实施方案中,小于约12体积%或小于约8%、约1至约15%、约1至约10%、约5至约15%或约10至约15体积%。

[0031] 第二气体可不含硅烷(和任选其它可热分解的硅化合物)或可包含一定量的硅烷。通常,引入反应室的外围区域的第二进料气中的硅烷浓度小于引入反应室的核心区域中的第一进料气的硅烷浓度。第二进料气可包含小于约15体积%硅烷,在其它实施方案中,包含小于约10体积%、小于约5体积%、小于约3体积%、小于约1体积%、约1体积%至约15体积%或约1体积%至约5体积%硅烷。就这点而言,应当理解第二进料气可基本由不同于硅烷的气体组成(即不含任何量的硅烷)。例如,第二进料气可基本由一种或多种选自四氯化硅、氢气、氩气和氦气的化合物组成(例如仅含这些化合物且不包含其它次要量的其它气体杂质)。此外,就这点而言,第二进料气可由一种或多种选自四氯化硅、氢气、氩气和氦气的化合物组成。

[0032] 引入流化床反应器中的第一进料气和第二进料气的温度可与常规方法相比相对低以降低材料在分配器和反应器壁上的沉积。优选在多气体体系中,将包含至少约1体积%硅烷(或至少约1体积%可热分解硅化合物)的各气体在引入反应室的分配器中以前保持在小于约400℃的温度下。在其它实施方案中,将包含至少约1体积%硅烷的各气体在进入分配器中以前保持在小于约350℃、小于约300℃、小于约200℃或甚至小于约100℃的温度。可将第一和/或第二进料气冷却以保持该温度,例如通过冷却液(例如水或熔盐)间接冷却。如果第一进料气或第二进料气的来源相对冷,则可通过任何合适的方法将气体加热,包括使用间接蒸汽或电加热和/或使用燃烧气体。

[0033] 在一些实施方案中,将第二进料气在比第一进料气相对更高的温度下引入反应器中以降低必须施加于反应器上的外部热量,在第二进料包含小于约1体积%硅烷且不包含其它可热分解硅化合物的实施方案中特别如此。例如,第二进料气可在至少约100℃、至少约200℃、至少约300℃、至少约350℃、至少约450℃或甚至至少约550℃(例如约100至约600℃、约300至约600℃或约至约600℃)的温度下引入。

[0034] 当进入反应室10中并加热时,硅烷根据以下反应热分解以产生多晶硅和氢气:

[0035]  $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$  (1)。

[0036] 就这点而言,应当理解可在反应室10中发生不同于以上所示反应(1)的反应,反应(1)应不视为限定性意义;然而,反应(1)可表示反应室中发生的主要反应。

#### [0037] 保持充分反应器生产率的方法

[0038] 发现当使用上述方法以降低材料在反应器壁上的沉积时,为保持可接受的生产率,或者甚至增强相对于常规制备方法的生产率,可使用一种或多种以下方法:(1)可将流化床反应器的压力控制在如下文所述指定范围内,(2)可将进料气在反应室中快速加热以促进多晶硅的沉积和/或(3)可将取出的多晶硅颗粒的直径控制在如下文所述指定范围内。

[0039] 在本公开内容的某些实施方案中,流化床反应器中的绝对压力为至少约3巴。发现通过将流化床反应器的压力保持在约3巴以上,可实现足够的反应器生产率。通常可使用明显更高的压力(例如至多约25巴);然而,较高的压力是较不理想的,因为这类压力可涉及在整个反应器壁上相对高的外部热(例如较高的温度)施加并可产生在反应器壁上不可接受量的硅沉积。在某些实施方案中,将反应器的压力控制为至少约4巴、至少约5巴、至少约10巴、至少约15巴、至少约20巴或甚至约25巴或更大(例如约3至约25巴或约4至约20巴)。

[0040] 就这点而言,应当理解当气体通过反应器时,反应器的压力通常降低。为解释该变化,可在气体排放附近测量反应器的压力以确保获得最小的压力(例如约3巴)。在本公开内容的某些实施方案中,测量从反应器中排出的废气的压力以确保流化床在所述压力范围内操作。例如,废气的压力可以为至少约3巴、至少约4巴、至少约5巴、至少约10巴、至少约15巴、至少约20巴或甚至约25巴或更大(例如约3至约25巴或约4至约20巴)。

[0041] 如上所述,引入流化床反应器中的进料气(以及在双气体体系中第一进料气和/或第二进料)的温度可以为小于约400°C。发现通过快速加热输入气体,可提高流化床反应器的生产率。现在参考图3,其中根据本公开内容的一个或多个实施方案显示流化床反应器的反应室10,流化床反应器的加热设备34可保持在在反应衬里32(即反应室壁)与反应器的外壳35之间形成的环形内室39内。通过将加热设备34位于外壳35的内部,加热设备可以在较低温度下操作,因为不将热输送通过外壳35和衬里32以达到反应室的内容物。该结构容许实现相对快的加热并且避免使用可降解反应器材料的高温梯度并限制可用于形成外壳35的材料。

[0042] 加热设备34可以为电阻式加热器或一个或多个感应线圈;然而可使用而不限于其它类型的加热设备(例如加热设备34可以为热气体如燃烧气体)。衬里32可由适于流化床反应器操作以及适于制备颗粒多晶硅的任何材料,特别是足够耐浸蚀和降解的材料构成,所述浸蚀和降解可导致多晶硅产物污染。这类材料包括例如石英、涂有硅或涂有碳化硅的石墨、涂有硅的碳化硅、锌合金和钽合金。外壳35可由任何数量的金属材料(例如金属合金,包括碳钢或不锈钢)构成。可选择衬里32和外壳32材料以经得起所需操作温度、压力和反应的差压且在用于使硅烷热分解以制备多晶硅的环境中是相对惰性的。

[0043] 在各个实施方案中,气体38(例如氩气、氢气、氮气和/或氦气)可包含在内室39中,并优选连续地引入内室中和从内室中取出。该气体38用于保护加热设备34以防硅由于通过反应衬里32漏至内室39中而沉积于各外表面上。可将气体38保持在工艺气体5、7的压力以下的压力下,使得如果衬里32显示出开口(例如裂纹或小孔),则工艺气体通过衬里32以防止气体38进入反应室中以避免污染物迁移至反应室中。在其中衬里32由石英组成(特别是基本仅由石英组成)的实施方案中,可控制气体38与工艺气体5、7之间的差压以避免反应衬

里32破裂。对于其它材料,可有利地将气体38的压力保持在工艺气体5、7的压力以下大于约1巴的压力下以防止污染物通过衬里32进入反应室中。可将气体38保持在工艺气体5、7压力以下大于约1巴、至少约1.1巴、至少约5巴、至少约10巴、至少约15巴或至少约20巴或更大(例如约1至约20巴、约1.1至约20巴、约1至约20巴或约5至约20巴)下。就这点而言,压降的上限可基于反应器壁的结构完整性确定,其又受结构材料、壁厚度和反应器直径影响。

[0044] 通常,较小直径的反应室10可经得起更大的差压。然而,较大直径的反应室可理想地实现通过反应器的更大通过量。在一些实施方案中,反应室10的直径可以为至少约10英寸、至少约20英寸、至少约30英寸或至少约40英寸或更大。

[0045] 也可使气体38保持在工艺气体5、7以下的温度下以防止腐蚀。另外,当将它从内室39中取出时可监控气体38以检测工艺气体(例如硅烷)的存在,而工艺气体的存在将表明衬里32显现出开口(例如裂纹或小孔)且可能需要修补。内室39(或其一部分)可包含绝缘材料以防止热损失。所用绝缘材料可以为如本领域技术人员所理解适于在高温下绝缘的任何材料(碳和无机材料),并可呈现多种形式,包括绝缘块、覆盖层或毡。

[0046] 根据本公开内容使用的典型流化床反应器包括美国专利公开No.2008/0299291、美国专利公开No.2008/0241046和美国专利公开No.2009/0095710中所公开的那些,通过引用将其关于所有相关和一致目的的内容并入本文中。就这点而言,应当理解可使用不同于图3所示和不同于所列出版物中所述的反应器设计而不偏离本公开内容的范围。

[0047] 当进入流化床反应器中时,将一种或多种进料气加热并在它们在反应室中上升时继续加热。可将反应气体在从流化床反应器中排出以前(或者在如下文所述骤冷以前)加热至至少约500℃,在其它实施方案中,加热至至少约600℃、至少约650℃、至少约700℃、至少约750℃、约600至约800℃或约700至约800℃。

[0048] 如图1所示,将颗粒多晶硅从产物取出管12中取出。可将颗粒多晶硅如在分批操作中从反应器中间歇式地取出;然而,优选可将颗粒产物连续地取出。不管使用硅产物的分批还是连续取出,发现从反应器中取出时产物颗粒的粒度影响反应器生产率。例如发现通常提高所取出的硅颗粒的粒度产生提高的反应器生产率;然而,如果容许产物颗粒生长地太大,则反应器中气相与固相之间的接触可降低,由此降低生产率。因此,在本公开内容的各个实施方案中,从反应器中取出的颗粒多晶硅的平均直径为约600至约2000 $\mu\text{m}$ 或约800至约1300 $\mu\text{m}$ 。就这点而言,除非另外指出,应当理解本文中提及各颗粒的平均直径指沙得(Sauter)平均直径。沙得平均直径可根据本领域技术人员通常已知的方法测定。

[0049] 上述方法中的一种或多种的使用可容许保持相对高反应器生产率,甚至是在其中使用也如上所述一种或多种降低反应器壁上材料的沉积的方法的实施方案中。如本领域技术人员所理解,反应器生产率可表示为多晶硅生产率/每反应器横截面面积。根据本公开内容,当使用用于提高反应器生产率的一种或多种上述方法时,每平方米流化床反应器横截面,至少约100kg/hr的硅沉积于反应器内的硅颗粒上。在其它实施方案中,每平方米流化床反应器横截面,至少约150kg/hr、至少约250kg/hr、至少约300kg/hr、至少约500kg/hr、至少约700kg/hr、至少约1000kg/hr、至少约2000kg/hr、至少约3000kg/hr、至少约4000kg/hr或约100至约5000kg/hr、约250至约5000kg/hr、约100至约4000kg/hr或约100至约1000kg/hr的硅沉积于反应器内的硅颗粒上。

[0050] 就这点而言,应当理解在其中流化床反应器的横截面沿着反应器的长度变化的实

施方案中,所列横截面面积指在反应器长度(例如发生至少约90%沉积的反应器长度)上求平均值的横截面。应当进一步理解反应器可具有其中生产率高于或低于所列值的局部区域而不偏离本公开内容的范围。

#### [0051] 流化床反应器的其它操作参数

[0052] 将硅晶种颗粒加入反应器中以提供多晶硅可以沉积的表面。晶种颗粒的粒度连续生长直至它们作为颗粒多晶硅产物离开反应器。晶种颗粒可分批或连续地加入反应器中。晶种颗粒的平均直径(即沙得平均直径)可以为约50至约800 $\mu\text{m}$ ,在一些实施方案中,为约200至约500 $\mu\text{m}$ 。硅晶种颗粒的来源包括从反应器中收集并研磨至所需粒度的产物颗粒,和/或与颗粒多晶产物聚集和/或分开的小多晶硅颗粒。

[0053] 在流化床反应器系统的操作期间,通过流化床反应器的反应区的流化气体速度保持在多晶硅颗粒的最小流化速度以上。通过流化床反应器的气体速度通常保持在将流化床内的颗粒流化所需最小流化速度的约1至约8倍。在一些实施方案中,气体速度为将流化床内的颗粒流化所需最小流化速度的约1.1至约3倍。最小流化速度取决于所涉及的气体和颗粒的性能变化。最小流化速度可通过常规方法(参见Perry的Chemical Engineers' Handbook,第7版的第17-4页,通过引用将其全部相关和一致目的并入本文中)测定。尽管本公开内容不限于具体最小流化速度,但本公开内容中有用的最小流化速度为约0.7至约250cm/sec或甚至约6至约100cm/sec。引入反应室中的气体的平均气体停留时间可以为小于约20秒,在其它实施方案中,小于约12秒、小于约9秒、小于约4秒、小于约0.1秒,或者约0.1秒至约20秒。

[0054] 通常需要比最小流化流速更高的气体速度以实现较高的生产率并防止局部反流化。当气体速度提高超过最小流化速度时,过量气体形成气泡,提高床空隙。该床可视为由气泡和含有与硅颗粒接触的气体的“乳液”组成。乳液的质量相当类似于最小流化条件下床的质量。乳液中的局部空隙接近最小流化床空隙。因此,气泡通过以超过实现最小流化所需的过量引入的气体产生。当实际气体速度与最小流化速度的比提高时,气泡形成增强。在非常高的比下,在床中形成大的气体栓。当床空隙随着总气体流速提高时,固体与气体之间的接触变得较无效。对于给定体积的床,与反应气体接触的固体的表面积随着提高的床空隙而降低,产生降低的多晶硅产物转化率。因此,应控制气体速度以保持可接受水平内的分解。

[0055] 在本公开内容的一些实施方案中以及如图1所示,流化床反应器1的反应室10包括“稀相”区11,其中提高反应室的直径以降低流化气体的速度并容许颗粒材料与气体分离。就这点而言,应当理解在其中反应器包括稀相区的实施方案中,除非另外指出(例如为测定反应器的平均半径、停留时间等),认为该区域是反应室的一部分。在从反应器中排出以前可将骤冷气体引入反应器的稀相区中(例如四氯化硅、氢气、氩气和/或氦气)以通过降低气体的温度而降低硅粉尘的形成并降低硅在反应器的出口和稀相区的沉积。使用这种骤冷气体的合适方法描述于美国专利No.4,868,013中,通过引用将其关于所有相关和一致目的的内容并入本文中。应选择骤冷气体的温度和流速以导致排放废气的温度小于约500 $^{\circ}\text{C}$ ,在其它实施方案中,小于约400 $^{\circ}\text{C}$ 、小于约300 $^{\circ}\text{C}$ 、约200至约500 $^{\circ}\text{C}$ 或约200至约400 $^{\circ}\text{C}$ 。骤冷气体的温度可以为小于约400 $^{\circ}\text{C}$ 、小于约300 $^{\circ}\text{C}$ 、小于约200 $^{\circ}\text{C}$ 或小于约100 $^{\circ}\text{C}$ (例如约10至约400 $^{\circ}\text{C}$ 、约10至约300 $^{\circ}\text{C}$ 或约100至约400 $^{\circ}\text{C}$ )。引入反应器中的工艺气体与骤冷气体的重量比可

以为约20:1至约700:1或约50:1至约300:1。

[0056] 在本公开内容的一些实施方案中,流化床反应器中的硅烷转化率可以为至少约20%、至少约40%、至少约50%、至少约80%、至少约90%、至少约95%或甚至至少约99%(例如约80至约100%、约90至约99%、约80至约99%)。就这点而言,应当理解转化率可取决于大量因素,包括反应器设计和操作参数(温度、压力等)。

## 实施例

[0057] 实施例1:在单气体高压流化床反应器中使硅烷分解而制备多晶硅

[0058] 使用硅烷和氢气的混合物将沙得平均直径为655 $\mu\text{m}$ 的硅颗粒的床流化。将进料气中的硅烷体积浓度保持在10.1%,其中在进入流化床反应室中以前将气体混合物预热至193 $^{\circ}\text{C}$ 。将反应气体排料的绝对压力保持在7.5巴,并将反应室保持在698 $^{\circ}\text{C}$ 。将床中的平均气体速度保持在最小流化速度的1.6倍使得计算的平均气体停留时间为0.6秒。将加热室(图3中的室38)中的气体压力保持在高于反应室中的压力0.01巴。测量气体排料中的硅烷浓度以评估反应器内的转化率。发现硅烷转化率为99.5%。该操作下的反应器的生产率计算为560kg/hr/平方米反应器。

[0059] 实施例2:模拟在双气体高压流化床反应器中使硅烷分解而制备多晶硅

[0060] 使用Computational Fluid Dynamics(计算机流化动力学)(CFD)软件模拟通过在高压流化床反应器使硅烷热分解而制备多晶硅,其中将氢气供入反应室的外围区域并将含硅烷气体引入反应室的核心。将供入反应器中的气体中的总硅烷浓度保持在2体积%。引入反应器的核心区域的气体含有4.8体积%并在395 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进入核心区域中。引入反应器的外围区域的气体不含硅烷并在600 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进入反应器中。核心区域的表面积与反应室的外围区域的表面积之比为1:2。将反应器气体排料的压力保持在20绝对巴并将反应室保持在700 $^{\circ}\text{C}$ 。模拟数据表明硅烷转化率为99.9%。该模拟反应器的生产率为180kg/hr多晶硅/平方米反应室横截面。

[0061] 当引入本公开内容的元件或其优选实施方案时,文字“一种/一个(a或an)”、“该(the)”和“所述(said)”意欲指存在一个或多个元件。术语“包含”、“包括”和“具有”意欲指包括在内的且意指可存在不同于所列元件的其它元件。

[0062] 当不偏离本公开内容的范围而做出以上设备和方法的各种改变时,意欲以上说明书中所含和附图中所示的所有物质应解释为说明性且不是限定性意义。

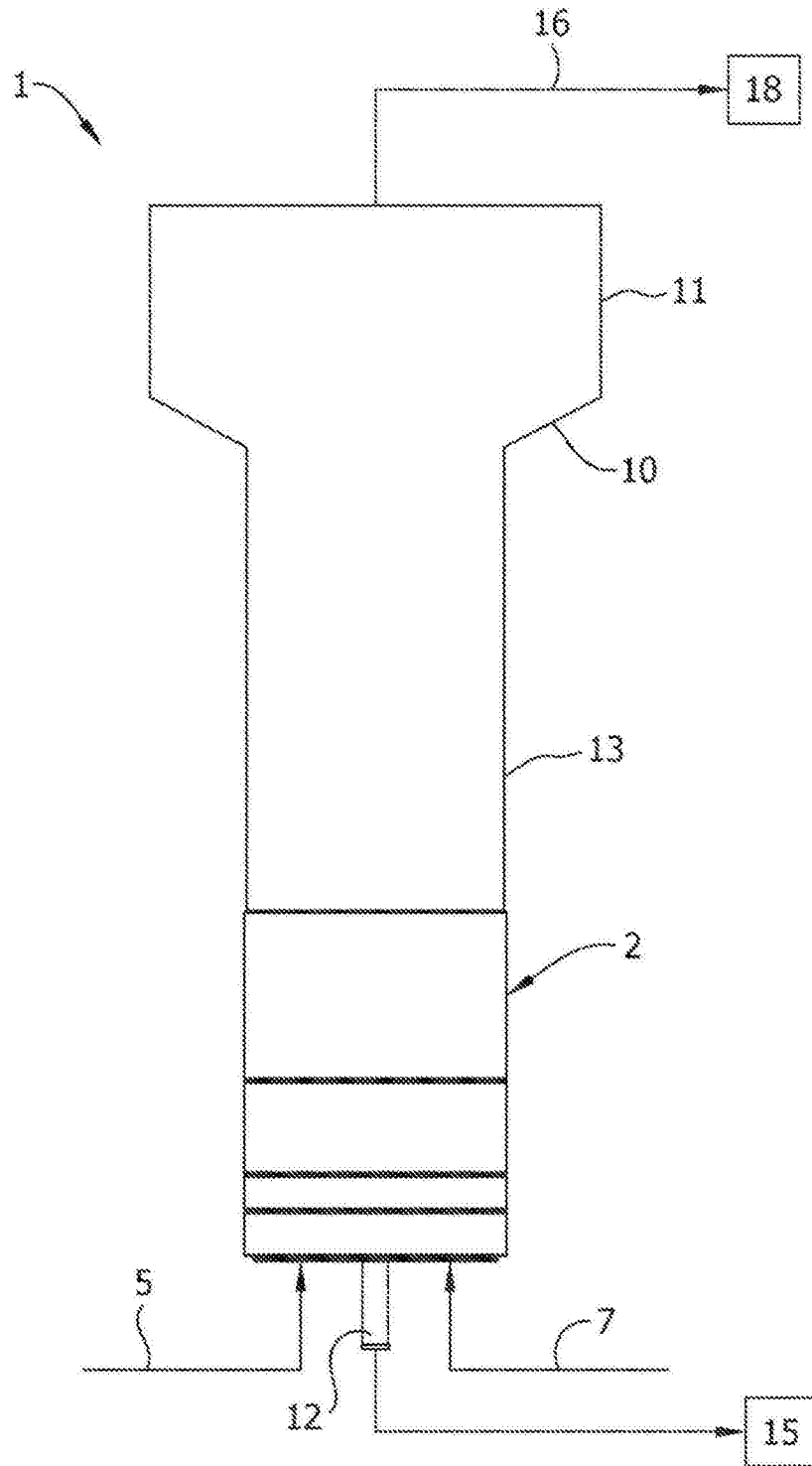


图1

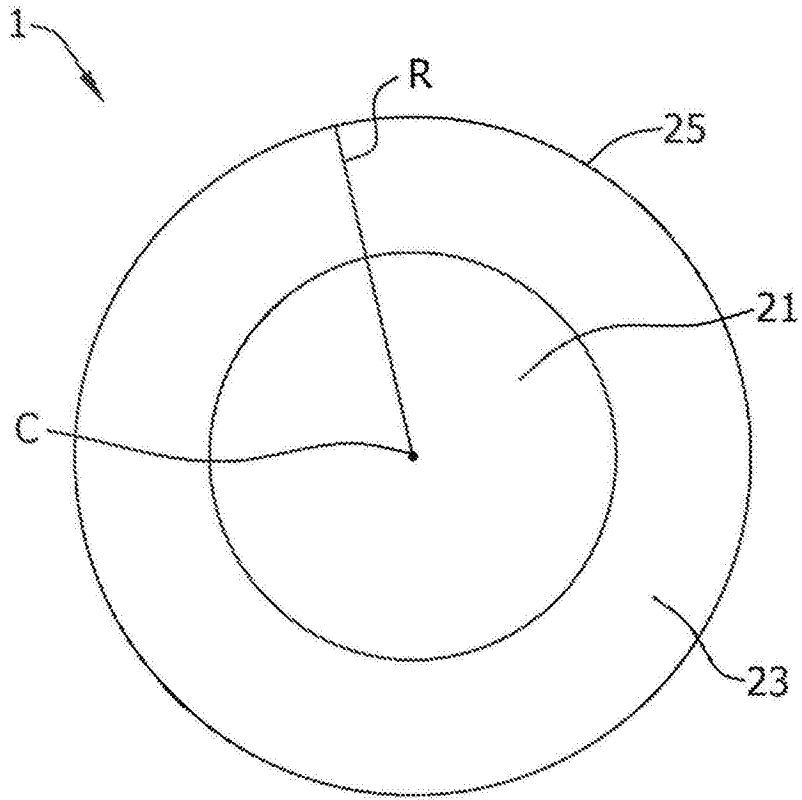


图2



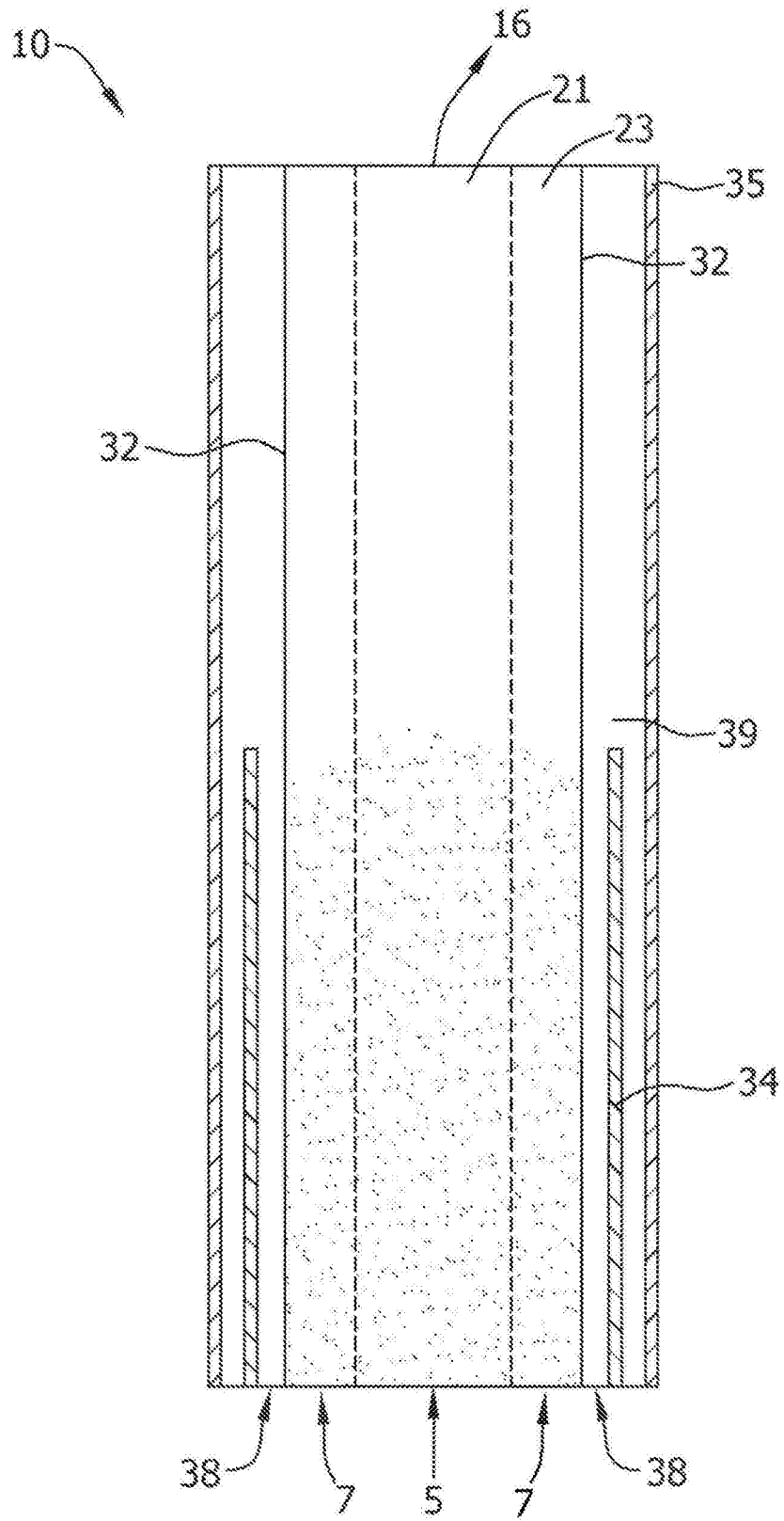


图3