



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103648980 B

(45)授权公告日 2017. 10. 13

(21)申请号 201280031623.4

(22)申请日 2012.06.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103648980 A

(43)申请公布日 2014.03.19

(30)优先权数据

61/502,145 2011.06.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.12.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/043302 2012.06.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/003148 EN 2013.01.03

(73)专利权人 MEMC电子材料有限公司

地址 美国密苏里州

(72)发明人 B·邹 P·古普塔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 林柏楠

(51)Int.Cl.

C01B 33/04(2006.01)

B01J 8/22(2006.01)

B01J 10/00(2006.01)

B01J 19/00(2006.01)

B01J 19/18(2006.01)

(56)对比文件

WO 2010046751 A2, 2010.04.29,

WO 2010046751 A2, 2010.04.29,

US 5075092 A, 1991.12.24,

US 4374111 A, 1983.02.15,

CN 85101821 A, 1987.01.10,

审查员 周洋

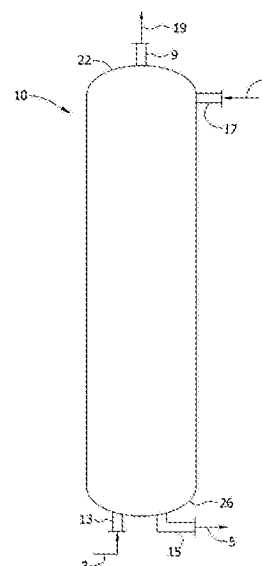
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

在泡罩塔中制备硅烷的方法

(57)摘要

公开了通过使氢化物与卤代硅烷反应而制备硅烷的方法。一些实施方案涉及使用不机械搅拌且其中反应物可以以逆流配置引入的塔。一些实施方案涉及使用具有多个反应区的挡板塔。



1. 一种在其中具有反应混合物的反应容器中制备硅烷的方法,所述容器具有一个或多个挡板,挡板产生两个或更多个串联连接的反应区,其中挡限定下部反应区和上部反应区,将上部反应区冷却,所述方法包括:将包含氢化物的氢化物进料引入反应容器中;

将包含卤代硅烷的进料气体引入反应容器中以将进料气体鼓泡通过反应混合物,氢化物与卤代硅烷反应以制备硅烷和卤化物盐;

将包含硅烷的产物气体从反应容器中排出;

将包含卤化物盐的流出物从反应容器中排出;和

搅拌反应混合物。

2. 根据权利要求1的方法,其中反应容器内置有机械搅拌器。

3. 根据权利要求2的方法,其中搅拌器搅拌容器的一个或多个反应区的内容物,各搅拌反应区中氢化物与卤代硅烷之间的反应在接近连续理想搅拌釜反应器的条件下进行。

4. 根据权利要求2的方法,其中机械搅拌器为叶轮,所述叶轮具有置于各搅拌反应区中的一个或多个叶片。

5. 根据权利要求2-4中任一项的方法,其中搅拌反应容器的反应区。

6. 根据权利要求1的方法,其中容器包含将氢化物进料引入其中的上部入口、将进料气体引入其中的下部入口、从中排出产物气体的上部出口和从中排出流出物的下部出口。

7. 根据权利要求1的方法,其中将氢化物进料和进料气体连续地引入反应容器中,并将产物气体和流出物连续地从反应容器中排出。

8. 根据权利要求1的方法,其中氢化物进料为包含溶剂和氢化物的溶液。

9. 根据权利要求8的方法,其中溶剂选自聚醚、烃及其混合物。

10. 根据权利要求9的方法,其中聚醚选自二甘醇二甲醚、乙二醇二甲醚、二噁烷及其混合物,且烃选自甲苯、戊烷及其混合物。

11. 根据权利要求1的方法,其中氢化物进料包含固体氢化物。

12. 根据权利要求1的方法,其中不将下部反应区中的反应混合物冷却。

13. 根据权利要求1的方法,其中反应容器为圆柱形的且挡板为环形的。

14. 根据权利要求1的方法,其中氢化物的转化率为至少80%。

15. 根据权利要求1的方法,其中卤代硅烷的转化率为至少80%。

16. 根据权利要求1的方法,其中通过气相鼓泡作用搅拌反应混合物。

17. 根据权利要求1的方法,其中氢化物选自碱或碱土金属氢化物、四氢化铝的碱或碱土金属盐及其组合。

18. 根据权利要求1的方法,其中卤代硅烷选自四卤化硅、三卤代硅烷、二卤代硅烷、单卤代硅烷及其组合。

19. 根据权利要求1的方法,其中氢化物为四氢化铝的碱或碱土金属盐,卤代硅烷为四卤化硅,且卤化物盐为四卤化铝的碱或碱土金属盐。

20. 根据权利要求1的方法,其中氢化物为四氢化铝的钠盐,卤代硅烷为四氟化硅,且卤化物盐为四氟化铝的钠盐。

21. 根据权利要求1的方法,其中排出的流出物为淤浆。

22. 根据权利要求1的方法,其中监控一个反应区内反应混合物的温度以控制氢化物进料和进料气体中至少一种的流速。

23. 根据权利要求22的方法, 其中将所述温度与基于各反应物流速实现100%转化率时的温度 T_{100} 比较。

24. 根据权利要求1的方法, 其中监控两个反应区之间的温差以控制氢化物进料和进料气体中至少一种的流速。

25. 根据权利要求24的方法, 其中将所述温差与基于各反应物流速实现100%转化率时的温差 T_{Δ} 比较。

26. 根据权利要求1的方法, 其中氢化物的转化率为至少90%。

27. 根据权利要求1的方法, 其中氢化物的转化率为至少99%。

28. 根据权利要求1的方法, 其中卤代硅烷的转化率为至少90%。

29. 根据权利要求1的方法, 其中卤代硅烷的转化率为至少99%。

在泡罩塔中制备硅烷的方法

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请要求2011年6月28日提交的美国临时专利申请No. 61/502,145的利益,通过引用将其并入本文中。

[0003] 背景

[0004] 本公开内容的领域涉及制备硅烷的方法,特别是包括使用柱形反应区的方法,其中引入进料气体和氢化物进料。一些特定实施方案涉及这样的方法,所述方法涉及使卤代硅烷(例如四卤化硅气体如 SiF_4)与氢化物(例如氢化铝的碱或碱土金属盐如 NaAlH_4)反应以制备硅烷。

[0005] 硅烷为具有许多工业用途的通用化合物。在半导体工业中,硅烷可用于使外延硅层沉积于半导体片上以及用于制备多晶硅。多晶硅为用于制备许多商品,包括例如集成电路和光伏(即太阳能)电池的重要原料,其可通过在流化床反应器中使硅烷热分解成硅颗粒而制备。

[0006] 硅烷可通过使四氟化硅与碱或碱土金属铝氢化物如四氢化铝钠反应而制备,如美国专利Nos. 4,632,816和5,075,092所述,通过引用将其二者关于所有相关和一致目的并入本文中。该方法的特征是高能量效率;然而,原料成本可能负面影响该体系的经济性。

[0007] 因此,持续需要制备硅烷的经济方法和可相对改进反应器生产率和各反应物转化率的方法。

[0008] 概述

[0009] 本公开内容的一个方面涉及在柱形反应容器中制备硅烷的方法。容器包含下部入口、下部出口、上部入口和上部出口,且包含在容器内的反应混合物。将包含氢化物的氢化物进料引入反应容器的上部入口。将包含卤代硅烷的进料气体引入反应容器的下部入口以使进料气体鼓泡通过反应混合物。氢化物与卤代硅烷反应以制备硅烷和卤化物盐。将包含硅烷的产物气体从上部出口排出。将包含卤化物盐的流出物从下部出口排出。

[0010] 本公开内容的另一方面涉及在反应容器中制备硅烷的方法,所述反应容器具有在容器内的反应混合物。该容器具有一个或多个挡板,所述挡板产生两个或更多个串联连接的反应区。将包含氢化物的氢化物进料引入反应容器中。将包含卤代硅烷的进料气体引入反应容器中以将进料气体鼓泡通过反应混合物。氢化物与卤代硅烷反应以制备硅烷和卤化物盐。将包含硅烷的产物气体从反应容器中排出。将包含卤化物盐的流出物从反应容器中排出。搅拌反应混合物。

[0011] 存在关于本公开内容的上述方面指出的特征的各种细化。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地或以任何组合存在。例如,可将下面关于本公开内容的任何所述实施方案所公开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。

[0012] 附图简述

[0013] 图1为制备硅烷的反应容器的示意图,其显示流入反应容器中以及从反应容器中流出的反应物和产物流;

[0014] 图2为用于制备硅烷的具有两个反应区的反应容器的示意图,其显示流入反应容器中以及从反应容器中流出的反应物和产物流;和

[0015] 图3为用于制备硅烷的具有三个反应区的反应容器的示意图,其显示流入反应容器中以及从反应容器中流出的反应物和产物流。

[0016] 在整个图中,相应的参考符号表示相应的部件。

[0017] 详述

[0018] 根据本公开内容的实施方案,硅烷通过使卤化物(例如 NaAlH_4)与卤代硅烷(例如 SiF_4)在柱形反应容器中反应而制备,所述柱形反应容器在本领域中通常称为“泡罩塔”。在一些实施方案中,将反应物以逆流关系引入反应容器中,且任选,塔以一定方式(例如不机械搅拌)操作使得反应容器基本充当相对于气相的塞流反应器。作为选择或者另外,将反应容器加隔板以在反应容器内产生两个或更多个反应区。在一些实施方案中,将一个或多个反应区搅拌使得反应器充当多个串联连接的连续搅拌釜反应器。任选,可将一个或多个反应区冷却并独立于其它反应区而控制热传递。另外,可监控一个区的温度(或整个区上的温升)以测定反应物的转化率和调整反应物各自的流速。基于反应区中这类温度变化的控制方案容许使反应物的转化率最大化而不直接测量产物或反应物浓度。不同于可能需要专业技术人员或实验室人员的反应物或产物浓度的直接测量,温度测量(和所得控制)可连续进行并可几乎瞬时地传达给操作员或自动控制处理器。

[0019] 现在参考图1,将氢化物进料7引入反应容器10(同义地,“反应器”)的上部入口17。进料7包含一种或多种氢化物化合物如碱或碱土金属氢化物(例如 NaH)或四氢化铝的碱或碱土金属盐(例如 NaAlH_4)。如本文所用,“氢化物”含有碱或碱土金属和氢,还可包含氢化铝的碱或碱土金属盐。卤化物盐在它们不含铝时可具有通式 MH_y ,或者在它们包含铝时具有通式 $\text{M}(\text{AlH}_4)_y$,其中M为碱或碱土金属且当M为碱金属时,y为1,当M为碱土金属时,y为2。氢化物(和下文所述所得碱或碱性盐副产物)的碱或碱土金属可选自锂、钠、钾、镁、钡、钙及其混合物。鉴于钠氢化物(例如 NaH 和 NaAlH_4)的广泛可用性,钠是优选的碱或碱土金属。就这点而言,应当理解根据本公开内容,可使用任何碱或碱土金属。碱或碱土金属氢化物和四氢化铝的碱或碱土金属盐可通过它们的元素前体(例如Na、Al和H)在高压力和温度下反应而制备。

[0020] 氢化物进料7通常包含在其中的溶剂,例如一种或多种聚醚、烃或其混合物。合适的聚醚包括二甘醇二甲醚、乙二醇二甲醚、二噁烷及其混合物,合适的烃包括甲苯、戊烷及其混合物。通常将氢化物溶于溶剂中,然而,在一些实施方案中,氢化物进料溶液包含在反应溶液中浆化的固体氢化物。就这点而言,如本文(关于氢化物进料溶液以及下文所述其它“溶液”)所用术语“溶液”不意欲限于仅其中所有组分溶于溶剂中的液体混合物,并且包括其中将固体在液体中(例如在水闸型系统中)浆化或甚至含有两种部分或甚至完全不溶混的液体的液体混合物。类似地,下文所述流出物5可包含部分或完全溶于其中的盐并可包含在流出物中浆化的盐。

[0021] 氢化物进料7中氢化物在溶剂中的浓度可变化,并且在其中氢化物溶于溶剂中的实施方案中,浓度优选小于氢化物在所选择溶剂中的溶解度极限。然而,浓度应保持在相对高浓度下使得可使用商业上可行的容器尺寸。在各个实施方案中,氢化物的浓度可以为至少约3%、至少约5%、至少约7%或甚至至少约10%。在这些以及在其它实施方案中,浓度可以为小于约15%、小于约13%或小于约11%。浓度可受上述参数中的任何组合束缚(例如约5至约

13%)。应当指出选择使用的特定浓度可取决于特定溶剂和氢化物以及进料7的温度而变化。氢化物进料7的温度也可变化,并且通常在进入反应容器10中以前不需要氢化物进料的加热或冷却(例如氢化物进料可在约室温下引入)。然而,在一些实施方案中,优选将氢化物进料冷却(例如至约20℃,如同含有NaAlH₄的氢化物进料)以容许氢化物从产物气体中吸收未反应的卤代硅烷(例如SiF₄)。

[0022] 在一些实施方案中,氢化物进料7为固体,将其计量加入反应容器中。在这些实施方案中,将包含溶剂(例如进行反应的反应介质)的液体进料引入反应容器10中并将溶剂和氢化物在反应容器内混合(例如通过如下文所述其中气体的鼓泡作用)。

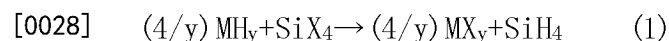
[0023] 将卤代硅烷进料气体3通过下部入口13引入反应容器10中。可使用分布器以帮助气体3分布于反应混合物中或者可通过本领域技术人员可得到的任何其它方法(例如喷嘴)将气体引入容器中。进料气体3包含选自四卤化硅(例如SiF₄)、三卤代硅烷(例如SiHCl₃)、二卤代硅烷或单卤代硅烷的气体。就这点而言,一些卤代硅烷在室温下为液体,在其中该卤代硅烷用于进料气体中的实施方案中,进料气体可在室温以上的温度下,通常在选择使用的卤代硅烷的沸点以上的温度下。通常,可使用任何卤素(例如氟、氯、溴或碘),其中氟是优选的卤素,因为所得副产物氟化物盐与其它卤素相比很少可能与溶剂形成配合物。在一些实施方案中,卤代硅烷为四卤化硅(例如SiF₄)。在这些以及在其它实施方案中,引入反应容器10中的氢化物进料7内的氢化物可以为四氢化铝的碱或碱土金属盐(例如NaAlH₄)。

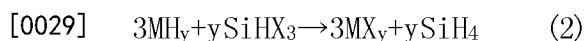
[0024] 应当指出,可将一部分(例如至多75%)进料气体3在不同于下部入口13的点处引入反应容器10中,这可帮助降低竞争副反应和改进硅烷选择性。在一些实施方案中,将一部分进料气体在最低反应区以上的容器10的反应区(如下文所述中间反应区)中。

[0025] 通常,可将进料气体3和氢化物进料7(例如进料溶液)在室温下引入反应容器10中;然而,进料气体3的温度应保持在卤代硅烷保持为气体时的最小温度以上。另外,进料气体3和氢化物进料7的温度可在商业时间极限内变化并且通常不需要进料气体3和氢化物进料7的加热和冷却。在一些实施方案中,以及特别是在其中进料气体3包含SiF₄的实施方案中,通常可将进料气体3在约20至约100℃的温度下引入。在一些实施方案中,以及特别是在其中氢化物进料包含NaAlH₄的实施方案中,可将氢化物进料7在至少约15℃(例如约15至约55℃)的温度下引入。反应容器10可在常压下操作或者可加压(例如约0至约300Kpa)。

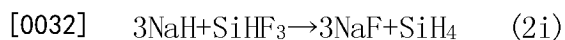
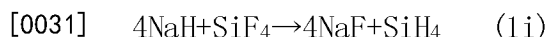
[0026] 优选将卤代硅烷和氢化物以大约其化学计量比(例如当NaAlH₄和SiF₄用作反应物时,约1:1摩尔比,如以下反应3i所示)引入反应容器10中使得所有反应物被消耗;然而,可使用过量卤代硅烷或氢化物而不偏离本公开内容的范围。在其中使用过量的一种反应物的实施方案中,该反应物的过量可以为该反应物的化学计量量的小于约20%或者小于约10%、小于约5%或小于约2%。

[0027] 进料气体3中的卤代硅烷与反应混合物中的氢化物(取决于选择使用的氢化物,其可溶于液体中或者可以为固体)反应以形成硅烷和卤化物盐。在其中氢化物为碱或碱土金属卤化物且卤代硅烷进料气体包含四卤化硅的实施方案中,反应可根据以下反应(1)进行,在其中氢化物为碱或碱土金属卤化物且进料气体包含三卤代硅烷化合物的实施方案中,它可根据一些反应(2)进行:

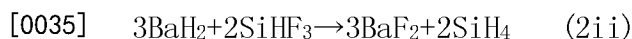
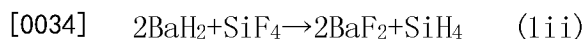




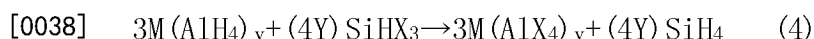
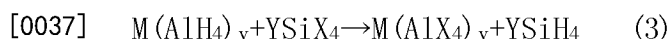
[0030] 其中X为卤素,M为碱或碱土金属,当M为碱金属时y为1,当M为碱土金属时y为2。例如,当M为Na时且X为F时,反应如下进行:



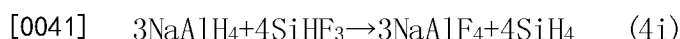
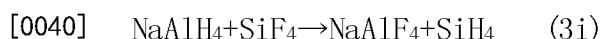
[0033] 当M为Ba且X为F时,反应如下进行:



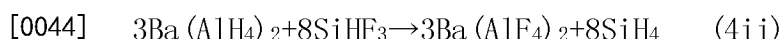
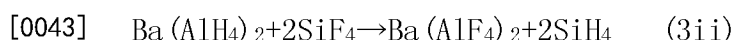
[0036] 在其中使用氢化铝的碱或碱土金属盐的实施方案中,各个反应可根据以下所示反应(3)和(4)进行:



[0039] 其中当M为碱金属时y为1,当M为碱土金属时y为2。例如,当M为Na且X为F时,反应如下进行:



[0042] 当M为Ba且X为F时,反应如下进行:



[0045] 硅烷气体在反应容器10中产生且该气体可作为产物气体19从容器的上部出口9取出。通常将容器10中的液位保持在入口17以下的水平使得在入口17以上形成气体脱离区,其容许产物气体19与液体分离。除硅烷气体外,卤化物盐(例如NaF或NaAlF₄)在容器10中产生,其可在流出物5中通过下部出口15排出。卤化物盐可以为固体,其取决于流出物温度和产生的卤化物盐,在流出物5中浆化(并可部分地溶解),或者可完全溶解。通常,将进料气体3和氢化物进料7以连续方式引入反应容器10中并将含硅烷产物气体19和流出物5连续地从容器10中取出。应当指出此处“连续”和“连续地”意指各相应反应物(即进料气体和氢化物进料)和产物(即产物气体和流出物)与其它反应物和产物同时引入和取出。

[0046] 应当进一步指出如本文所述术语“入口”和“出口”通常指反应容器10中的开口,流体(如可流动固体、液体或气体)传送通过所述开口,且不应认为是限定性意义。如本文所用,“入口”或“出口”包括例如附着有合适来源管的法兰式入口或出口,还包括来源管可直接附着(例如通过焊接)其上的反应容器壁中的开口。另外,引入卤代硅烷的下部入口可以为用于分布气体的气体分布器的出口或者一个或多个喷嘴的出口。

[0047] 还应当指出,如本文所用,如“下部入口13”或“下部出口15”中使用的“下部”意欲表示相对于上部入口17和上部出口9通常更接近反应容器10的低端26(即更接近底部,其容许在通过入口13引入以后,气体在反应容器中鼓泡向上)的出口或入口。类似地,如“上部入口17”或“上部出口9”中术语“上部”的使用表示相对于下部入口13和下部出口15,更接近反应容器10的顶端22的入口或出口。

[0048] 反应容器10通常为柱形反应容器(即具有超过容器宽度的高度);然而,容器10不需要为圆柱形。在一些实施方案中,容器10为圆柱形且具有从容器中心延伸至容器壁的直

径D。容器的高度与其直径之比可以为至少约4、至少约8或甚至至少约10(例如约4至约10)。

[0049] 在一些实施方案中,不机械搅拌图1的反应容器。当气体上升至反应容器10的上部时,反应混合物可通过反应混合物内气体的“鼓泡作用”搅拌。该“鼓泡作用”帮助提供反应器内容物径向均匀性。如本文所用,“机械”搅拌指通过使用不同于反应混合物内气体的鼓泡作用的任何工具而产生的搅拌。

[0050] 通过将进料气体3和氢化物进料7以逆流关系引入反应容器10中使得气体鼓泡向上通过反应混合物,氢化物和卤代硅烷的转化率可相对于常规反应系统而提高。通常,就气体组分而言,卤化物与卤代硅烷气体之间的反应在接近理想逆流活塞流的条件下进行,然而,应当理解本公开内容不限于活塞流条件或接近或近似活塞流的条件。液体组分通常不以理想活塞流方式行为,因为液体组分可在反应容器内局部再循环。根据本公开内容的实施方案,所需反应转化率可在一个反应容器(即泡罩塔)中而不是在多个容器中实现。然而,应当理解可使用多个反应容器(即泡罩塔)(例如串联或并联)而不偏离本公开内容的范围,如在一些实施方案中,反应容器10可以以并流配置或部分逆流方式操作。

[0051] 在优选实施方案中,反应容器10以逆流方式操作,因为反应物和产物的逆流帮助防止反应混合物胶凝。在这类实施方案中,优选将一个或多个挡板30结合到塔中。不具有一个或多个挡板和搅拌的泡罩塔中的液相可形成再循环模式,其中液体接近壁向下流且液体通过容器中心的气流而被迫向上。挡板30和机械搅拌打断液体组分的向上流且反应容器比其中不使用挡板的实施方案更接近地近似逆流活塞流。

[0052] 通常不使用催化剂促进卤化物与卤代硅烷之间的反应,然而,在一些实施方案中,可将一定量的催化剂如三乙基铝、各种路易斯酸或痕量碱金属(例如杂质路易斯酸如金属氯化物)加入反应容器10中。这类催化剂降低反应(1)-(4)实现足够转化率时的温度。在其中不使用催化剂的实施方案中,反应容器可在至少约120℃(例如约120至约225℃或约140至约200℃)的温度下操作;而在其中使用催化剂的实施方案中,反应容器可在至少约室温(约25℃)(例如约25至约125℃、约40至约100℃或约40至约60℃)的相对较冷温度下操作。就这点而言,应当指出反应混合物的温度通常沿着反应容器10的长度变化,且所述温度仅为示例性的且不应认为是限定性意义。

[0053] 加入反应容器10中的液体材料的平均停留时间可以为约5至约60分钟,且气体(例如当在反应容器中上升时改变组成的气泡)的停留时间可以为约5至约30秒。

[0054] 从容器10中取出的产物气体19可以为相对纯的(例如含有小于约5体积%或甚至小于约2体积%的不同于硅烷的化合物)。在将产物气体19从反应容器10中除去以后,可使产物气体19经受进一步加工。例如,可将气体19通过引入一个或多个蒸馏塔和/或分子筛中以除去杂质,如美国专利No.5,211,931、美国专利No.4,554,141或美国专利No.5,206,004所述,通过引用将其各自所有相关和一致目的并入本文中,或者通过本领域技术人员可得到的其它已知方法而提纯(例如以除去化合物如硼卤化物或磷卤化物)。

[0055] 产物气体19可用于制备多晶硅(例如颗粒或大块多晶硅)或者可用于在硅片上制备一层或多层外延层。如本领域技术人员所理解,硅烷可在使用以前储存和/或运输。

[0056] 应当指出在反应容器10内的反应混合物可包含气相、液相和/或固相组分,且反应混合物的组成沿着容器的长度(即高度)变化。因此,如本文所用短语“反应混合物”不应认为是限定性意义。

[0057] 在本公开内容的一些实施方案中,反应容器10中氢化物(例如 NaAlH_4)的转化率为至少约80%。在一些实施方案中,氢化物的转化率为至少约85%、至少约90%、至少约95%、至少约99%、至少约99.9%或甚至约100%。在这些以及在其实施方案中,反应容器10中卤代硅烷(例如 SiF_4)的转化率可以为至少约80%、至少约85%、至少约90%、至少约95%、至少约99%、至少约99.9%或甚至约100%。

[0058] 在本公开内容的一些实施方案中以及如图2和3所示,反应容器10' 包含一个或多个挡板30,所述挡限定两个或更多个串联连接的反应区。如图2所示,反应容器10' 包含单一挡板30,所述挡板将容器10' 分成上部反应区37和下部反应区35,且图3的反应容器10' 包含两个挡板30,所述挡板将容器分成下部反应区35、中间反应区36和上部反应区37。应当理解容器可具有而不限于其它挡板和反应区。就这点而言,搅拌的反应区中的反应条件通常接近连续理想搅拌釜反应器(CSTR)的条件,使得反应容器充当多个CSTR。当搅拌两个或更多个相邻反应区时,相邻反应区充当多个串联操作的CSTR。

[0059] 挡板30可采取多种形状中的任一种而不偏离本公开内容的范围。在一些实施方案,例如其中容器10' 为圆柱形的实施方案中,挡板30可以为环形的。应按大小排列挡板使得它们提供区之间的充分分隔,同时实现足够的流量而不具有可接受量的压力损失。

[0060] 可将进料气体3、产物气体19、氢化物进料7和流出物5以与图1所示相同的配置(即入口和出口的配置)引入反应容器10' 中或从反应容器10' 中取出,然而可使用而不限于其它配置。

[0061] 如图2和3所示,通过使用机械搅拌器40将反应混合物混合。搅拌器40可以为具有轴49和大量叶片44的叶轮型搅拌器。如图2和3所示,各反应区具有在反应区内的至少一个叶片44;然而,应当指出一些区可但但不限于不包含叶片。通常,机械搅拌器40仅混合其中含有叶片的区。应当指出一个或多个区可包含在其中的多于一个叶片,如但不限于图2的下部反应区中所示。叶片44可采取多种形状且图2所示矩形叶片形状不应认为是限定性的。另外,可使用而不同于叶片搅拌器的机械搅拌器(例如带状搅拌器)。在一些实施方案中,不使用机械搅拌器且反应区通过反应混合物内气体的鼓泡作用而混合。

[0062] 就这点而言,反应容器10' 的反应区内的反应混合物通常可在不同的温度下。反应(1)-(4)为放热反应,且大多数热在含有最高氢化物溶液组成的上部反应区(通常顶部反应区)中产生。可将一个或多个反应区中的反应混合物冷却(例如通过水套或通过本领域技术人员可得到且合适的任何其它冷却方法)。例如,在一些实施方案中,可将图2和3的容器10' 的上部反应区37冷却(和任选图3的中间反应区36)。硅烷和来自一些溶剂的蒸气的混合物可以为爆炸性的且冷却上部反应区有利地降低溶剂的蒸气压力和爆炸的可能性。任选,不将下部反应区35冷却。

[0063] 在一些实施方案中,可监控反应混合物的温度(例如一个或多个反应区中的温度)以确定是否存在反应物的充分转化(例如以确定反应处于还是正接近完成)。例如,可监控下部反应区35(其通常在绝热条件下操作)中反应混合物的温度。可测定(例如通过先前模型)基于各反应物流速和起始温度实现100%转化率时下部反应区35中反应混合物的温度 T_{100} 。如果未实现 T_{100} ,或者温度不在自 T_{100} 起的可接受范围内,则可降低流速以提高转化率,这产生温度提高。类似地,如果在下部反应区35中实现 T_{100} (或在自 T_{100} 起的可接受范围内的温度),则可将反应物流速中的一个或两个提高至不实现 T_{100} 时(或其中温度降至自 T_{100} 起的

可接受范围外)的点。

[0064] 作为选择或者另外,可监控下部反应区35中的温升(例如从中间反应区36至下部反应区35的温度提高)。如果可测定该底部反应区35中可接受的温升 T_{Δ} (例如至少约5℃提高、至少约10℃提高 T_{Δ} 或至少约15℃提高)以及如果未实现可接受的温度提高,则可调整一种或多种反应物的流量(例如如果未达到所需温度,则流量提高)。关于反应物流速的调整,优选将卤代硅烷和氢化物以化学计量比引入反应容器10'中使得所有反应物被消耗;然而,可使用过量卤代硅烷或氢化物而不偏离本公开内容的范围。

[0065] 所公开的关于通过使卤代硅烷和氢化物在反应容器中反应而形成硅烷的本公开内容的一个或多个实施方案可并入用于制备多晶硅的更大工艺体系中。例如,可根据本公开内容的一个或多个实施方案所制备的硅烷引入其中具有流化的颗粒多晶的流化床反应器中以根据本领域技术人员可得到的进行该方法的任何方法将硅烷热分解并使硅沉积于颗粒上。作为选择,可将硅烷引入所谓的Siemens反应器中以根据本领域技术人员可得到的进行Siemens方法的任何方法使硅沉积于热棒中。

[0066] 根据本公开内容的一个实施方案的制备硅烷的方法可用于操作硅烷反应器,其形成通过电解由碱或碱土金属卤化物盐制备硅烷的方法的一部分,如2010年12月23日提交的标题为“Methods for Producing Silane”的美国专利申请No.12/978,209所述,通过引用将其所有相关和一致目的并入本文中。作为选择或者另外,可使产生的卤化物盐(例如卤化铝的碱或碱土金属盐如 NaAlF_4)与酸在不存在硅下接触以制备三氟化铝,如2010年12月15日提交的标题为“Methods for Producing Aluminum Trifluoride”的美国专利申请No.12/969,058所述,或者可与酸在硅的存在下接触以制备四氟化硅,如2010年12月15日提交的标题为“Methods for Producing Silicon Tetrafluoride”的美国专利申请No.12/969,089所述,通过引用将其二者的所有相关和一致目的并入本文中。

[0067] 当介绍本公开内容或其优选实施方案的元素时,冠词“一个/一种(a/an)”、“该”和“所述”意指存在元素中的一个或多个。术语“包含”、“包括”和“具有”意欲为包括的,且意指可存在不同于所列元素的其它元素。

[0068] 由于可不偏离本公开内容的范围而做出以上设备和方法的各种变化,意欲以上说明书中所含和附图所示所有物质应当理解为说明性而不是限定性意义。

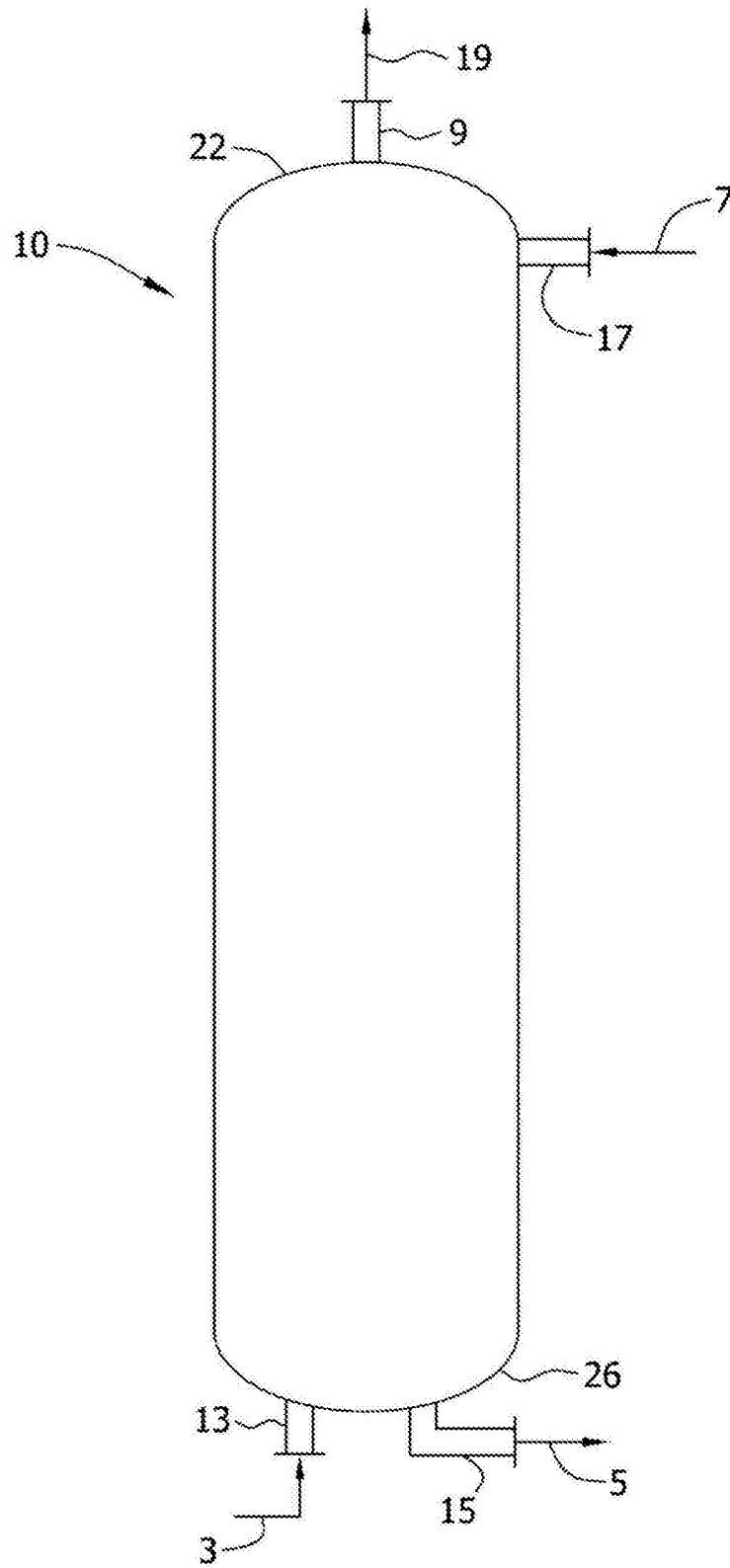


图1

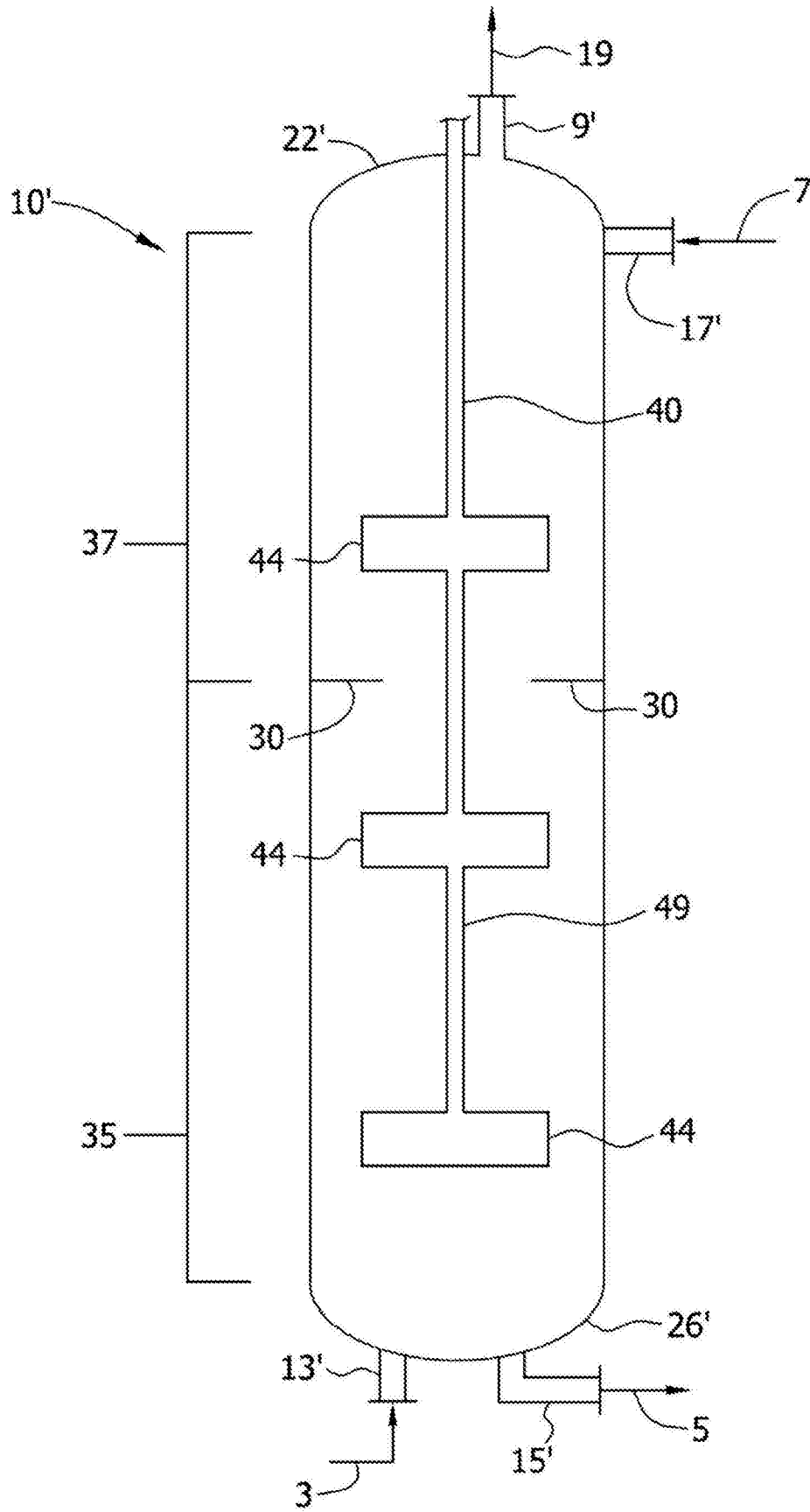


图2

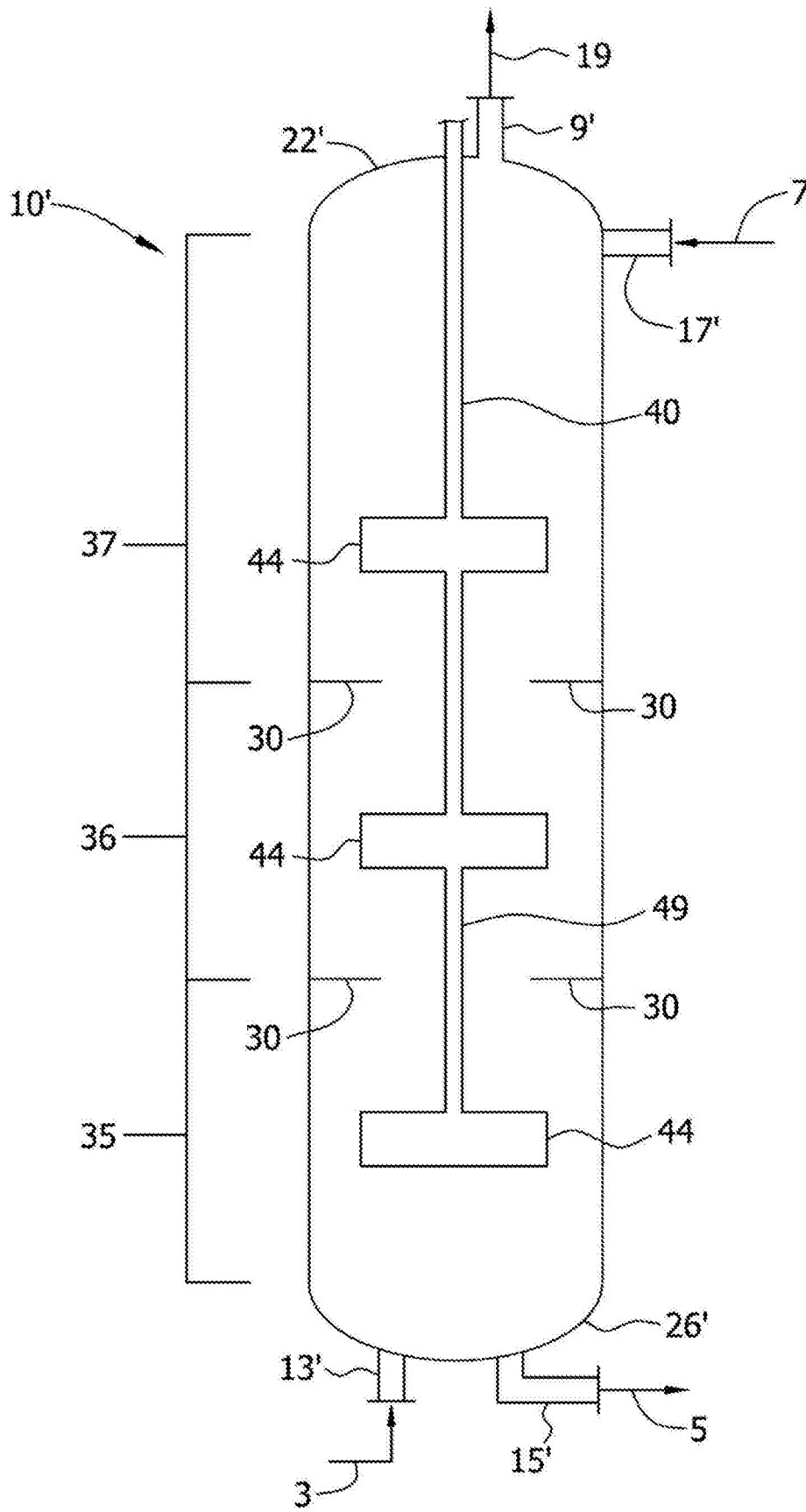


图3