



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102076607 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 25

(21) 申请号 200980124574. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 06. 26

C01B 33/029 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/076, 371 2008. 06. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/048916 2009. 06. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02009/158650 EN 2009. 12. 30

(71) 申请人 MEMC 电子材料有限公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 M·S·库尔卡尼 S·金贝尔

J·伊布拉希姆 V·雷万卡尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 彭立兵

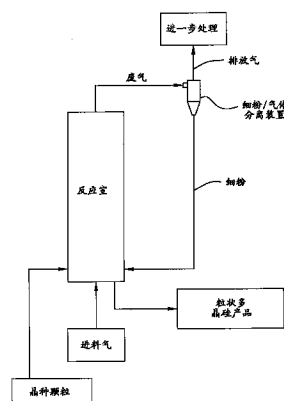
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

通过循环硅细粉来提高多晶硅反应器生产效率的方法

(57) 摘要

制备多晶硅的方法,其包括将硅颗粒与可热分解硅化合物在反应室内反应。一部分可分解硅化合物分解成硅粉,该硅粉排出反应室并重新引入反应室。该排出的硅粉与硅颗粒聚结在一起。



1. 一种制备多晶硅的方法,包括:

将硅颗粒与可热分解硅化合物在反应室中接触以使硅沉积在硅颗粒上,随着硅的沉积硅颗粒的颗粒度增大,其中一部分可分解硅化合物分解以制备硅粉尘;

将硅粉尘从反应室中排出;以及

将至少一部分排出的硅粉尘引入反应室中,以使排出的硅粉尘与硅颗粒发生团聚。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中将全部排出的硅粉尘引入反应室中。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中硅粉尘与废气一起排出反应室。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中将排出的硅粉尘从废气中分离出来。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其中将含有可分解硅化合物的原料气连续引入反应室中,并且在将原料气引入反应室之前,将排出的硅粉尘引入其中。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的方法,其中通过过滤将排出的硅粉尘由废气中分离出来。

7. 如权利要求 3-5 中任意一项所述的方法,其中部分排出的硅粉尘与部分废气一起被引入反应室。

8. 如权利要求 1-7 中任意一项所述的方法,其中部分硅颗粒作为多晶硅颗粒产品由反应室中移出。

9. 如权利要求 1-8 中任意一项所述的方法,其中颗粒的标称直径为约 800 μm 到约 1200 μm 之间。

10. 如权利要求 1-9 中任意一项所述的方法,其中硅粉尘的标称直径小于约 5 μm 。

11. 如权利要求 1-10 中任意一项所述的方法,其中反应室的温度为约 200°C 到 1400°C 之间。

12. 如权利要求 1-10 中任意一项所述的方法,其中反应室的温度为约 600°C 到 700°C 之间。

13. 一种制备多晶硅的方法,包括:使来自可热分解硅化合物的硅沉积在硅颗粒上以形成多晶硅颗粒产品;

将可热分解硅化合物分解以形成硅粉尘;以及

以基本上等于硅粉尘生成速率的速率以硅颗粒清除硅粉尘。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其中硅在反应室中沉积在硅颗粒上。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中将硅粉尘排出反应室。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中排出的硅粉尘循环回到反应室。

17. 如权利要求 15 或 16 所述的方法,其中硅粉尘与废气一起排出反应室。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中将排出的硅粉尘由废气中分离出来。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中将含有可分解硅化合物的原料气连续引入反应室中,其中在将原料气引入反应室之前,将排出的硅粉尘引入其中。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的方法,其中通过过滤将排出的硅粉尘从废气中分离出来。

21. 如权利要求 17-20 中任意一项所述的方法,其中将部分排出的硅粉尘与部分废气一起引入反应室。

22. 如权利要求 13-21 中任意一项所述的方法,其中部分硅颗粒作为多晶硅颗粒产品由反应室中移出。

23. 如权利要求 13-22 中任意一项所述的方法,其中颗粒产品的标称直径为约 800 μm 到约 1200 μm 之间。

24. 如权利要求 13-23 中任意一项所述的方法,其中硅粉尘的标称直径小于约 5 μm 。

25. 如权利要求 13-24 中任意一项所述的方法,其中反应室中的温度为约 200 $^{\circ}\text{C}$ 到 1400 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

26. 如权利要求 13-24 中任意一项所述的方法,其中反应室中的温度为约 600 $^{\circ}\text{C}$ 到 700 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

通过循环硅细粉来提高多晶硅反应器生产效率的方法

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及用于制备多晶硅的流化床反应器体系,同时,更特别地,还涉及在通过可热分解硅化合物,例如硅烷来生产多晶硅的过程中提高反应器生产效率的方法。

[0003] 多晶硅是一种用于生产多种商品的重要原料,包括,例如集成电路和光伏(也就是太阳能)电池。多晶硅通常通过化学气相沉积机理来生产,在该机理中,在流化床反应器中硅由可热分解硅化合物沉积在硅颗粒上。晶种颗粒(seed particle)尺寸持续加大,直到其以多晶硅颗粒产品的形式离开反应器(也即,“粒状”多晶硅)。合适的可分解硅化合物包括,例如,硅烷和卤代硅烷(例如,三氯硅烷)。

[0004] 可在反应室内加入多晶硅“晶种”颗粒来引发硅的沉积。晶种颗粒的颗粒度可为约 $50\mu\text{m}$ 到约 $800\mu\text{m}$,更为典型为约 $250\mu\text{m}$ 到约 $600\mu\text{m}$ 。通常使用两种形式的硅晶种颗粒,硅晶种颗粒的一个来源为反应器中收集的颗粒产品,其通常研磨至约 $250\mu\text{m}$ 到约 $350\mu\text{m}$ 的通常颗粒度。替换性地或在此之外,由粒状多晶硅产品中收集并分离出的颗粒度为约 $500\mu\text{m}$ 到约 $600\mu\text{m}$ 的小的多晶硅颗粒也可作为晶种颗粒。

[0005] 在反应室内会发生多种反应。在硅烷流化床反应器体系中发生的已知反应机理大致上如图1中所示。由于这些机理并不能构成在反应器体系中可能发生的全部反应,因此这些机理不能在任何程度上限制本发明的实施方式。

[0006] 关于图1,在硅烷体系中,硅烷非均相地沉积在生长中的晶体颗粒(1)上。硅烷也会分解生成硅蒸气(3),其会均匀成核以形成不希望的硅粉尘(也称为硅“细粉”或“粉末”)(4),且其会沉积在生长中的硅颗粒(6)上。硅细粉可通过硅从硅烷(2)或硅蒸气(5)沉积而在尺寸上长大。细粉能通过团聚来形成更大的细粉(7)。硅细粉还可以和较大的生长中的硅颗粒结合,即,可通过较大的生长中的硅颗粒(8)来清除(scavenge)硅细粉。

[0007] 通常,硅粉尘的颗粒度小于约 $50\mu\text{m}$,并且在某些实施方式中可小于约 $5\mu\text{m}$ 。粒状多晶硅产品的颗粒度通常为约 $600\mu\text{m}$ 到约 $2000\mu\text{m}$,并且更为典型是约 $800\mu\text{m}$ 到约 $1200\mu\text{m}$,并且更为典型是约 $900\mu\text{m}$ 到约 $1000\mu\text{m}$ 。

[0008] 随着硅从硅烷沉积在生长中的硅颗粒上,硅烷分子释放出氢。氢气、未反应的硅烷以及通常和硅烷一同加入反应器中的载气(统称为废气)将硅粉尘带出反应器。通过例如袋过滤、旋风分离器或液体洗涤器来将硅粉尘从离开反应器的废气中分离出来。

[0009] 回收的硅粉尘可作为工业应用,但是其价值小于粒状多晶硅。例如,可通过柴克拉斯基(Czochralski)方法来将硅粉尘制成单晶硅,该方法包括将晶种晶体与融化的多晶硅接触,进而从融化的多晶硅中拉伸出单晶硅。当在柴克拉斯基方法中使用硅粉尘时,硅粉尘难于融化,同时从熔体中提拉出晶体也更加困难。结果就是,相比于粒状多晶硅,硅粉尘的销售价格大打折扣。因此,需要一种能够在生产粒状多晶硅的反应器体系中减少硅粉尘的体系和方法。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明一方面涉及一种制备多晶硅的方法,其中硅颗粒与可热分解硅化合物在反应室中接触以使硅沉积在硅颗粒上,随着硅的沉积,硅颗粒尺寸增大。硅化合物热分解产生

的硅蒸气的一部分转化为硅粉尘（也称为细粉），并且从反应室中排出。至少一部分排出的硅粉尘循环至反应室，其中循环的硅粉尘至少部分被硅颗粒清除，使得硅粉尘的清除率随着循环而增加。

[0012] 本发明另一方面涉及一种制备多晶硅的方法，其中硅颗粒与可热分解硅化合物在反应室中接触以使硅沉积在硅颗粒上，随着硅的沉积，硅颗粒尺寸增大。硅化合物热分解产生的硅蒸气的一部分转化为硅粉尘，并且从反应室中排出。至少一部分或者接近全部排出的硅粉尘循环至反应室，其中循环的硅粉尘至少部分甚至全部被硅颗粒以基本上等于硅粉尘生成速度的速度清除，这样就能将粉尘净生成速率降至为 0 或约为 0。

[0013] 关于本发明上述各方面，存在着多种特征的改进。进一步的特征也可以与本发明的上述各发明结合。这些改进和附加的特征可独立或组合存在。例如，下述关于本发明任意实施方式中的各种特征可独立地、或以任意组合形式地加入到本发明前述的任意方面中。

附图说明

[0014] 图 1 为在粒状多晶硅反应器体系中发生的反应机理的示意图；

[0015] 图 2 为粒状多晶硅反应器体系的一个实施方式的流程图；

[0016] 图 3 为计算的流化床反应器细粉浓度对时间的函数图，其中时间零点为细粉开始循环至反应器的时间。

发明内容

[0017] 本发明的方法包括将包括可热分解的气态硅化合物的原料气和硅颗粒引入反应器中。通过引入的原料气使硅颗粒流化。在反应室内加热原料气以使硅化合物中的至少一部分硅通过化学气相沉积而沉积在硅颗粒上并使硅颗粒因此生长形成更大的颗粒，通常成为粒状多晶硅。除此之外，可热分解硅化合物中的另外一部分分解以形成特别是硅蒸气。

[0018] 硅蒸气的至少一部分可沉积在硅颗粒上，并因此对颗粒的生长做出贡献。但是，此外，硅蒸气通过均相成核会形成的细小的多晶硅晶体，其通常被称为多晶硅细粉，同时在此也被称为多晶硅粉尘。至少一部分多晶硅粉尘夹带在通过反应器反应室的流体中，并跟废气一起被排出。废气可通过处理来从废气流中分离出至少一部分硅粉尘，并且硅粉尘可重新投入反应室中。一旦再次引入反应室，硅粉尘通过附着在硅颗粒上而增加硅粉尘的清除率，并因此相对于硅颗粒表面附着硅粉尘前的颗粒，形成了增加了颗粒度的团聚体。有利地，本发明实施方式的方法会将通常以售价低于粒状颗粒的硅粉尘转化为将要作为团聚颗粒的一部分出售，因此提高了方法的收益率。

[0019] 需要指出的是，可以使用任何能够进行上述反应的反应器而不违背本发明的精神。这种反应器通常为流化床反应器。此外，本发明实施方式的方法可在单一流化床反应器中进行，或可将一个或多个流化床以串联或平行配置。流化床反应器可按照例如在美国专利公开号 No. 2006/0105105 描述的那样操作，出于相关和连续的目的，其全部内容作为参考结合于此。

[0020] 描述本发明实施方式的方法的一个实施方式的流程图参见图 2。

[0021] 原料气

[0022] 可热分解硅化合物包括通常能够热分解成气相进而生成硅的化合物。在分解过程

中还可产生其他附加产物而不违背本发明的精神,只要其能够为硅颗粒的生长提供硅源以形成多晶硅粒。可热分解硅化合物气包括所有含有硅的气体,其能过通过化学气相沉积非均相沉积,比如四氢化硅(通常称为硅烷)、三氯硅烷以及其他卤化硅,其中硅烷中的一个或多个氢原子被卤原子取代,比如氯、溴、氟和碘。

[0023] 在一个实施方式中,可热分解硅化合物为硅烷。硅烷的化学气相沉积(CVD)是轻微放热的,通常基本上进行至完全,并且接近不可逆,同时相对于卤化硅气,比如通常需要至少约 1100℃ 的温度的三氯化硅,硅烷的化学气相沉积可在较低的温度约 600℃ 下引发。此外,硅烷及其分解的产物,即硅蒸气和氢都是非腐蚀性和非污染的。作为对比,三氯化硅的分解为可逆且是不完全反应,这就导致生成的副产物是具有腐蚀性的。因此,总之,本发明实施方式优选的气为硅烷,虽然也可使用其他含有硅的可热分解气而不违背本发明的精神。

[0024] 可热分解化合物可引入反应器而不进行稀释,或者也可使用比如氢、氩、氦及其组合的载气来进行稀释。在分解过程中,如果需要,生成的副产物氢也可作为载气使用,以满足在反应器体系操作中额外量的可热分解原料气的需要。

[0025] 反应室

[0026] 反应室通常为流化床,在其中通过反应器中向上的流化气体使硅颗粒悬浮。流化床反应器提供在生长的硅颗粒和气相之间较高的传质和传热速率,这样能促进硅向颗粒上的沉积速率。流化床反应器通常为圆柱形的立式容器,但是,也可使用任何流化床操作能够接受的结构。反应器的特定尺寸主要取决于体系设计因素,其会随着不同的体系而变化,比如所需的体系产量、传热效率以及体系的流体动力学,而不违背本发明的精神。通常,需要额外的热量以使可热分解气体的温度升高到该气体发生分解的温度。加热的方法包括,例如,电容加热(capacitive heating)、感应线圈加热以及电阻加热。

[0027] 反应条件

[0028] 在反应体系的操作中,通过反应区的流化气体的速度要保持在高于硅颗粒的最低流化速度之上。通过反应器的气体的速度通常保持在流化床中颗粒流化必须的最低流化速度的约 1 倍到约 8 倍之间。在某些实施方式中,气体的速度为在流化床中颗粒流化必须的最低流化速度的约 2 倍到约 5 倍之间,在至少一种实施方式中为约 4 倍。最小流化速度会随着使用的气体和颗粒的性质而变化。最小流化速度可通过常规方法来测定(参见 Perry's Chemical Engineers' Handbook, 第 7 版, 第 17-4 页, 结合于此作为参考)。

[0029] 最小流化速度优选按照气体分布器附近的条件进行计算。使用这些条件时,所述的条件包括通常低于反应器其他部分的温度,可保证计算出的最小流化速度足够使整个床发生流化。在气体分布器之上的升高的温度,用来计算最小流化速度的粘度和速度变量具有温度敏感性,并且可能导致最小流化速度不足以流化那些处于较低温度下的床的较低的部分。因此,通过基于较冷的条件来计算最小流化速度,可以保证计算的最低流化气体速度能够流化整个床。虽然本发明并不限于特定的最小流化速度,本发明使用的最小流化速度的范围为约 0.7cm/秒到约 350cm/秒,或者为约 6cm/秒到约 150cm/秒。

[0030] 为了获得更高的生产率,通常希望气体速度要高于最小流化速度。随着气体的速度超过最小流化速度,过量的气体形成了气泡,这增加了床的空隙度。床可被看作是由气泡和含有与硅颗粒接触的气体的“乳液”组成。乳液的质量与最小流化条件下的床的质量类

似。乳液中的局部空隙度接近于最小流化床空隙度。因此,由于引入的气体超过了达到最小流化的量,气体产生了气泡。随着气体实际速度与最小流化速度之间比值的增加,气泡的生成也在加剧。当该比值很高时,在床中形成了气体的大的泡(slug)。当床空隙度随着总的气体流速增加时,固体和气体之间的接触效率逐渐减低。对于给定的床的体积,随着床空隙度的增加,与反应气体接触的固体的表面积也在减小。因此,对于给定的床的长度,可热分解气体的转化率也在降低。转化率还会由于气体停留时间的减小而减小。此外,不同的不希望的副反应会以更高的速度进行以产生更多的细粉。

[0031] 反应器中的温度维持在热分解化合物的分解温度和硅的熔点之间。反应器的温度可保持在约 200℃到约 1400℃之间,典型地为约 600℃到约 700℃,或甚从 625℃到 655℃。用于将反应区维持在上述温度之间的热量可通过通用的加热体系来提供,比如设置在反应容器外壁上的电阻加热器。反应器中的压力通常为在床的顶部为 1.73 大气压。

[0032] 细粉的回收与循环

[0033] 已发现在反应器废气中离开反应器的硅细粉可以回收并循环至反应器而不破坏反应器体系的动力学。已发现循环的细粉可以与较大的硅颗粒发生完全团聚。可将细粉部分或全部循环至反应器体系。在总细粉循环操作下,系统形成了稳定状态,其中反应器中细粉的总产生速率等于细粉被硅颗粒清除的总速率,同时有效净细粉产生被降至约为 0。

[0034] 如图 2 所示,与废气一起离开反应器的细粉被分离并循环回反应器。通过细粉/气体分离装置来将硅细粉从废气中分离出来,所述装置为比如,例如,袋过滤、旋风分离器或液体洗涤器。细粉/气体分离装置可有效地从废气中将在反应器中通过均相成核形成细粉分离出来。优选地,细粉/气体分离装置将废气中至少约 90%的细粉分离出来,更为优选,至少约 95%的细粉,最为优选,至少约 99%的细粉。

[0035] 细粉可通过传输装置(例如,气动运输、螺旋输送机、带式输送机或辊轮(rollerbelt))或其他适和的传输设备从细粉/气体分离装置运送至反应器。细粉可引入反应器的任何位置,但优选从反应器的底部区域引入。可通过气闸或其他合适的装置来将细粉引入反应器中。为了进一步的工艺控制的目的,离开细粉/气体分离装置的细粉可收集在分离容器或储罐中,并且细粉可从储罐供料给反应器。还可通过将细粉与原料气和/或载气混合来循环细粉。

[0036] 离开细粉/气体分离装置的排放气通常含有氢和载气,可对其进行后续处理。例如,排放气中的一部分可通过压缩在体系中的其他过程中使用。此外或作为替换,排放气的一部分可作为载气循环至反应器,在这种情况下,可通过将细粉与循环至反应器的排放气进行混合来循环部分或全部循环的细粉。

[0037] 细粉被颗粒清除的速率随着反应器中细粉浓度的增加而增加。在常规的流化床反应器体系中,细粉的总生成率通常要高于细粉的总清除率,结果导致废气中的细粉被排出。将这些细粉的部分或全部进行循环将会提高细粉的浓度,并相应提高清除速率。

[0038] 在某些实施方式中,只有一部分离开反应器的细粉被循环。反应器中细粉的净产率是有限的,但仍低于不进行细粉循环的除此之外同样的体系。可通过变化循环细粉的比例来控制体系的细粉选择性(也即,最后以细粉形式离开体系的转化了的可热分解气体的比例)。

[0039] 在一些实施方式中,离开反应器的全部细粉基本上都被循环回反应器。在其他实

施方式中,将部分或全部细粉供料进附加的流化床反应器中,而不是将其循环至其产生的反应器。

实施例

[0040] 实施例 1:在流化床体系中进行细粉循环时的稳态的计算机模拟。

[0041] 该实施例描述了在流化床反应器中进行细粉循环 (FRFBR) 时细粉总密度的演变。时间零点是指在循环开始时的 FRFBR 中的条件。其也代表在不进行细粉循环的标准流化床体系中的时间平均稳态。

[0042] 在计算机模拟的实施例中,其中 100% 的细粉被循环回生产粒状多晶硅的流化床反应器,计算了作为时间的函数的反应器中的细粉浓度。如图 3 所示,在时间零点的反应器细粉平均浓度代表了在进行细粉循环前的细粉稳态浓度。在时间零点,循环开始进行,同时通过计算机模拟计算了作为时间的函数的反应器中的细粉的平均浓度。浓度快速增加,但是在新的稳态处拉平。图 3 中的结果证实了细粉可被完全循环而不会在反应器中造成持续的细粉积累。换句话说,使用 100% 循环时,细粉浓度迅速达到了一个新的稳态,在该稳态下,细粉的清除速率等于细粉的生成速率。虽然在指定时间平均稳态下真实细粉密度会随着计算机模拟模型的近似处理而变化,然而体系中定性行为仍保持一致。

[0043] 在介绍本发明或优选实施方式中的要素时,冠词“一个”(a、an)、“该”(the) 以及“所述”指存在一个或多个要素。术语“包括”、“包含”及“具有”指包括在内,同时指还可存在与列出的要素不同的其他要素。

[0044] 如上所述,可以看出可达到本发明的多个目标并且同时获得其他的优异效果。

[0045] 由于在不背离本发明主旨的前提下可对上述的方法进行各种变形,上述说明书及说明书中附有的附图中的内容应理解为说明而非在任何意义上限制本发明。

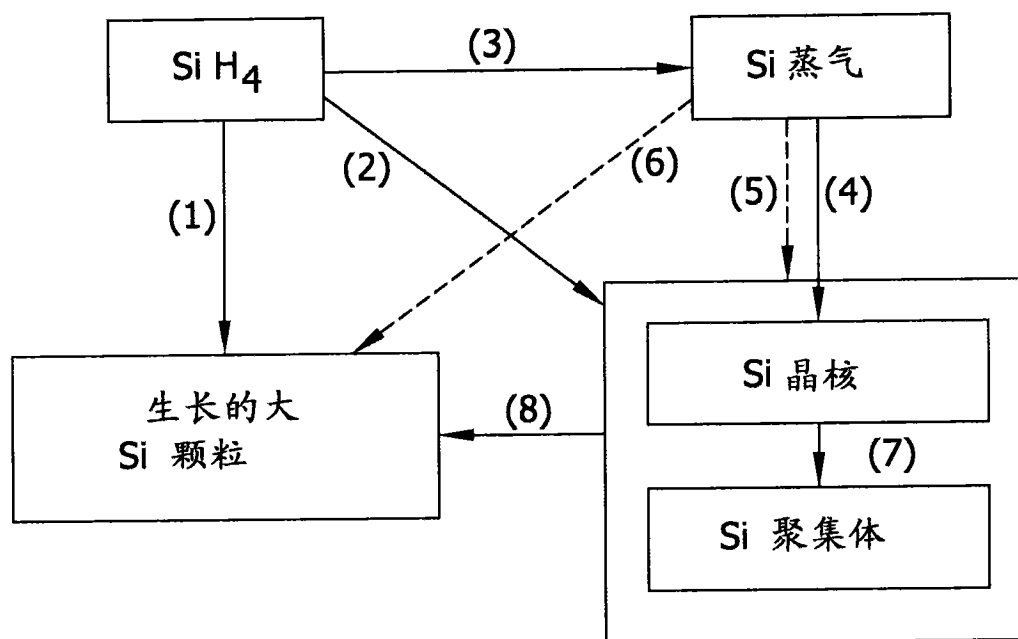


图 1

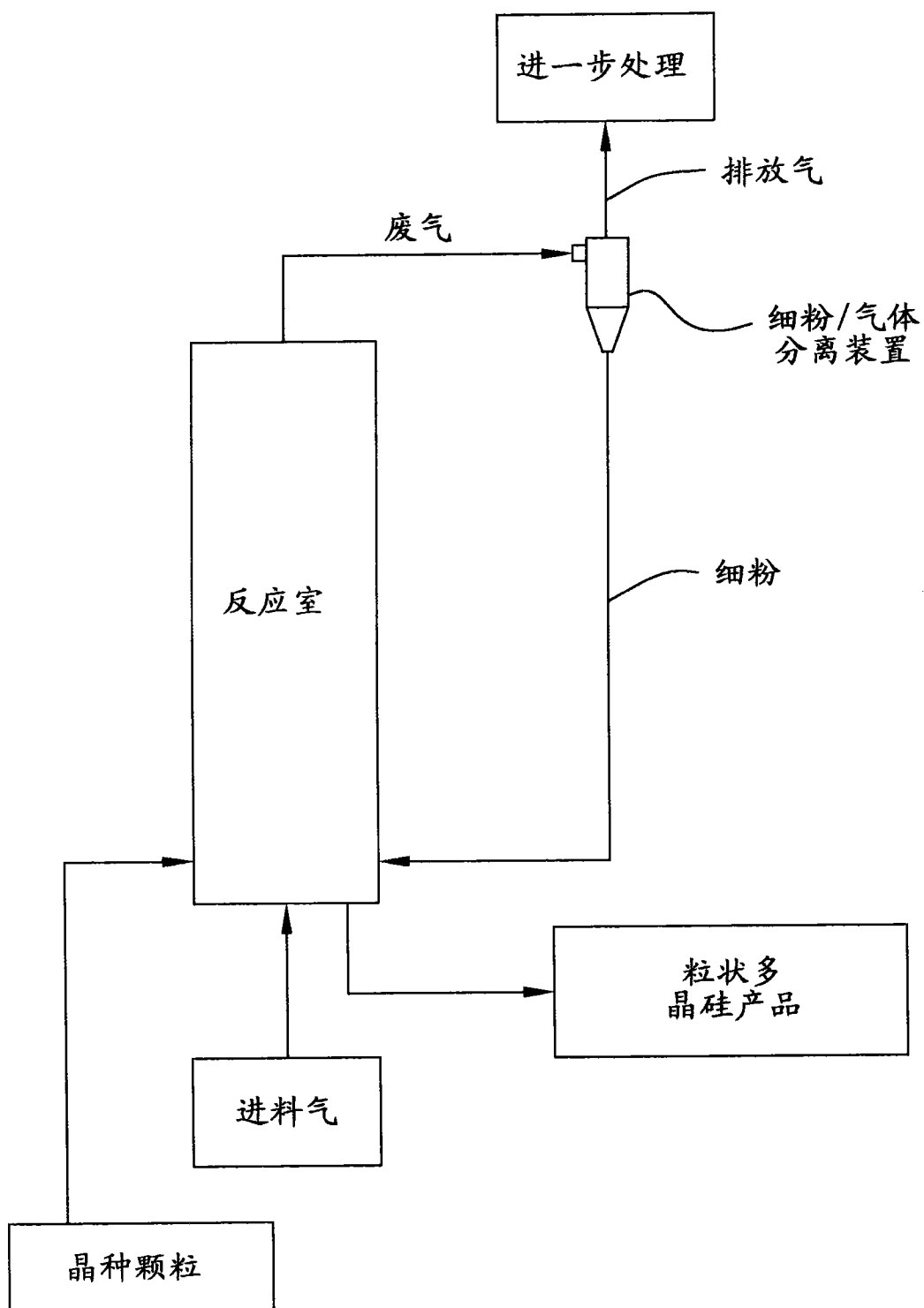


图 2

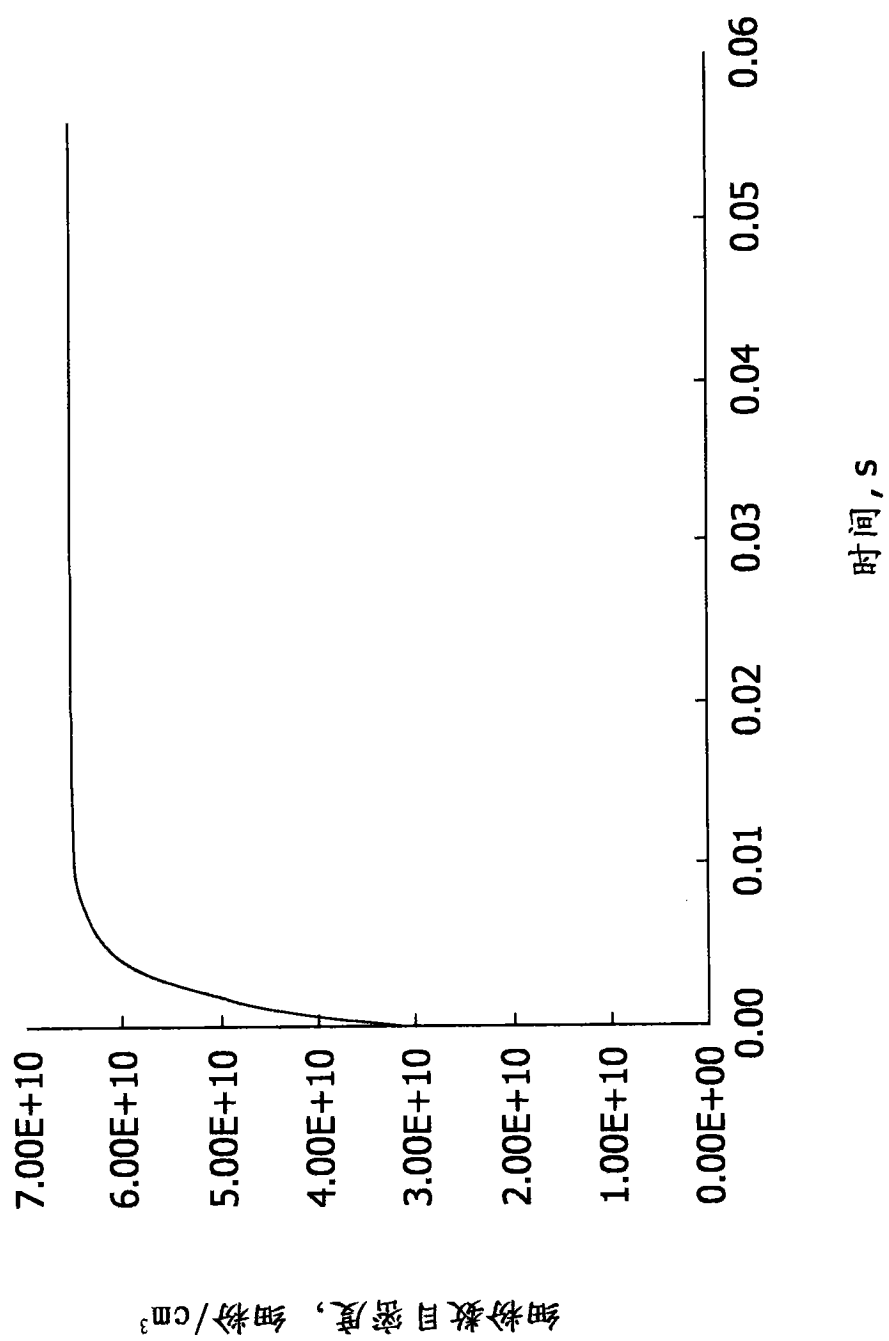


图 3