

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410104972.1

[51] Int. Cl.

C01B 33/027 (2006.01)

C30B 28/14 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100522805C

[22] 申请日 2004.12.20

[21] 申请号 200410104972.1

[30] 优先权

[32] 2003.12.18 [33] DE [31] 10359587.2

[73] 专利权人 瓦克化学股份公司

地址 德国莫尼黑

[72] 发明人 迪特尔·维德豪斯 伊沃·克罗斯曼
弗朗茨·施瑞德尔

[56] 参考文献

US4883687A 1989.11.28

JP2001-146412A 2001.5.29

US4661335A 1987.4.28

CN1216288A 1999.5.12

审查员 魏 静

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

无粉尘且无微孔的高纯度粒状多晶硅

[57] 摘要

本发明公开了一种由颗粒组成的粒状多晶硅，
所述颗粒的密度大于理论固体密度的 99.9%，微孔
含量低于 0.1%，表面粗糙度 R_a 低于 150 纳米。

1、一种由颗粒组成的粒状多晶硅，其中所述颗粒的密度大于理论固体密度的 99.9%，微孔含量低于 0.1%，表面粗糙度 R_a 低于 150 纳米。

2、权利要求 1 的粒状多晶硅，其中所述颗粒的表面粗糙度 R_a 低于 100 纳米。

3、权利要求 1 或 2 的粒状多晶硅，其堆积密度为 1300—1550 千克/立方米。

4、权利要求 1 或 2 的粒状多晶硅，其中所述颗粒为球状，并且粒径为 100—3000 微米。

5、权利要求 1 或 2 的粒状多晶硅，其中超过 80 重量% 的颗粒是“生长状态的”，所述生长状态是指即使放大至 100 倍仍看不见机械加工的迹象。

6、权利要求 1 或 2 的粒状多晶硅，其中所述颗粒的粒径为 100—3000 微米，磷掺质含量低于 300 ppt_a，硼掺质含量低于 300 ppt_a，碳含量低于 250 ppba，以及铁、铬、镍、铜、钛、锌及钠的总含量低于 50 ppbw。

7、一种制备权利要求 1—6 之一的粒状多晶硅的方法，其中将硅晶种送入造泡流化床内，该流化床通过无硅流化气体流化，并且该流化床通过热辐射加热至 900—1050℃的反应温度，含硅反应气体通过

一个或多个喷嘴喷射入惰性气体进料上方的流化床内，从而使硅沉积在该处的晶种上，其中所述流化床中的压力为0.15MPa—0.7MPa，含硅反应气体的浓度为基于穿过流化床的气体的总量的15 mol%—40mol%，流化床中反应气体的平均停留时间为100ms—2s，并且所述流化床是造泡流化床。

8、权利要求1—6之一的粒状多晶硅在制备多晶硅锭或多晶硅薄片或单晶硅晶体中的用途。

无粉尘且无微孔的高纯度粒状多晶硅

技术领域

本发明涉及一种无粉尘且无微孔的高纯度粒状多晶硅，并涉及其制备方法及其用途。

背景技术

粒状多晶硅是用西门子法所制多晶硅的替代品。鉴于西门子方法所制多晶硅是呈圆柱状硅，该圆柱状硅必须加以破碎成为已知的晶片粒（chip poly）并（也许）再加以纯化，该方法是耗时且昂贵的方法，在进一步加工之前，粒状多晶硅具有松散材料特性且可直接用作原料，例如：用以制备光电及电子工业所用的单晶体。

粒状多晶硅是在流化床反应器内制得。该粒状多晶硅是借助于流化床内的气体流动所流化的硅颗粒制成，该流化床是借助于加热装置加热至高温。添加含硅反应气体导致热解反应在该热颗粒表面上实施。元素硅沉积在这些硅颗粒上，各个颗粒的直径继续成长。长成颗粒的常规萃取及较小硅颗粒作为晶种颗粒的添加可使该方法连续操作，具有所有相关的益处。所述含硅起始气体包含硅一卤素化合物（例如：氯硅烷或溴硅烷）、单硅烷（ SiH_4 ）及这些气体与氢的混合物。例如，此类沉积方法及对应的装置由 WO 96/41036、DE 3638931 C2（对应于 US 4,786,477）或 DE 19948395 A1 公开。

自沉积方法所制粒状硅以高纯度著称，即掺质（尤其硼及磷）、碳及金属类含量低。

US 4,883,687 公开了基于粒径分布所界定的粒状硅、硼、磷及碳含量、表面粉尘含量、其密度及堆积密度。

US 4,851,297 描述了一种掺杂粒状多晶硅，及 US 5,242,671 描述了一种氢含量减低的粒状多晶硅。

US 5,077,028 描述了一种方法，其中氯含量显著低的粒状多晶硅是由氯硅烷沉积。

现在大规模制备的粒状多晶硅具有多孔型结构，造成下列两种严重不良特性：

一 这些微孔内含有气体，此气体在熔化期间释放出来并破坏该粒状多晶硅的进一步加工。所以曾试图减低该粒状多晶硅的气体含量，但，如 US 5,242,671 中所述，此需另一个加工步骤，该步骤增加生产成本，而且更造成粒状多晶硅的额外污染。

一 该粒状多晶硅特别不耐磨。此意谓在处理该粒状多晶硅期间（即将其运输至使用者时）有细微硅粉尘形成。该粉尘在许多方面具有破坏性：

该粉尘影响粒状多晶硅的进一步加工，因为粒状多晶硅熔化时粉尘会浮起；

该粉尘影响制备设备内多晶硅的运输工作，

因为粒状多晶硅引起管线上形成沉积物且导致对阀及管件的阻塞；

由于其比表面积甚大，粉尘是潜在的污染载体。

甚至在流化床内制备粒状多晶硅期间，磨蚀也会导致损失。

除沉积方法中的磨蚀外，由于均匀气相反应之后具有再结晶作用，现在常用的主要以单硅烷作为含硅起始气体的制备方法也会有害地直接形成粉尘。

虽然一些此类超细粉尘可自产品中分离出来，但如此也产生额外工作、材料损失及（所以）成本增加。

发明内容

本发明的目的是提供一种无已知粒状多晶硅缺点的多晶型粒状硅。

本发明的主题是由颗粒组成的多晶型粒状硅，这些颗粒的密度大于理论固体密度的 99.9%，因此其微孔含量低于 0.1% 及其表面粗糙度 R_a 低于 150 纳米。

这些颗粒的表面粗糙度 R_a 以低于 100 纳米为佳。相反地，现有技术的粒状硅，其表面粗糙度 R_a 约为 250 纳米。

就此观点而言，该表面粗糙度是依照 EN ISO 4287 利用白光干涉量度学的测量及对应评估决定的。

由上述特性造成的本发明粒状硅的高度均匀性导致该材料的耐磨性极高。所以，在该材料处理期间所形成的粉尘相对地少。

该多晶型粒状硅的堆积密度以 1200 千克/立方米至 1550 千克/立方米为佳，尤以 1350 千克/立方米至 1550 千克/立方米更佳。

这些粒状硅的颗粒以呈球状及粒径为 100 至 3000 微米者为佳，尤以 300 至 2000 微米更佳。

“生长状态的”的粒状硅以超过 80 重量% 为佳，尤以超过 85 重量% 更佳。“生长状态的”的颗粒即使放大至 100 倍仍看不见机械加工的迹象，即无破损比缘。

这些颗粒的磷掺质含量以低于 300 ppt_a 为佳，尤以低于 150 ppt_a 更佳。

这些颗粒的硼掺质含量以低于 300 ppt_a 为佳，尤以低于 100 ppt_a 更佳。

这些颗粒的碳掺质含量以低于 250 ppba 为佳，尤以低于 100 ppba 更佳。

这些颗粒的金属铁、铬、镍、铜、钛、锌及钠的总含量以低于 50 ppbw 为佳，尤以低于 10 ppbw 更佳。

如 DE 19948395 A1 中所述，本发明的粒状多晶硅优选可在辐射加热的流化床反应器内制得。

本发明高纯度粒状多晶硅最好在流化床内通过将反应气体沉积在硅晶种上而制得。该反应气体以由氢及卤硅烷的混合物组成为佳，尤以氢及三氯硅烷的混合物更佳。沉积作用以在反应区内流化床温度 700°C 至 1200°C 下实施为佳。初始送入流化床的晶种是借助于无硅流化气体（尤以氢更佳）加以流化并借助于热辐射予以加热。热能是借助于扁平加热辐射体均匀地送至流化床的周边上。在反应区内，由于 CVD 反应，将含硅反应气体以元素型硅沉积在硅颗粒上。未反应的反应气体、流化气体及气体反应副产物自反应器内移除。将为沉积硅所提供的颗粒规律地自流化床移除并添加晶种可使加工连续地操作。

反应区内流化床的温度以 850°C 至 1100°C 为佳，尤以 900°C 至 1050°C 更佳。

该反应气体以经由一个或多个喷嘴喷入流化床为佳。

流化床内的压力以 0.1 兆帕斯卡至 1.1 兆帕斯卡为佳，但以 0.15 兆帕斯卡至 0.7 兆帕斯卡较佳，尤以 0.2 兆帕斯卡至 0.5 兆帕斯卡更佳。

含硅反应气体的浓度（以通过该流化床气体的总量为基准）以 10 摩尔% 至 50 摩尔% 为佳，尤以 15 摩尔% 至 40 摩尔% 更佳。

在反应气体喷嘴内的含硅反应气体浓度（以通过反应气体喷嘴的气体总量为基准）以 20 摩尔% 至 50 摩尔% 为佳。

反应气体在流化床内的平均驻留时间以 100 毫秒至 2 秒为佳，但以超过 150 毫秒至高达 1.5 秒较佳，尤以 200 毫秒至高达 1.5 秒更佳。

该流化床优选造泡流化床。最好采取若干措施，如选择床高度与床直径的最小比例（扁平床），或在流化床内设置若干机械式破泡器，以免发生腾涌模式，其中液化床内的气泡成长至流化床的直径大小，随后将坚实的流化床材料当作实心体向上移动直至这些气泡破灭。

依照本发明制备粒状多晶硅期间仅形成少量粉尘。此种情形连同

减低的磨蚀作用可提高产率，因为几乎没有任何微细粉尘自该流化床排除，但在若干已知方法中这些粉尘经常导致材料损失。已经提及的与粉尘形成有关的其他问题也不会随着本发明的粒状硅发生。由于该粒状硅内的微孔少，所以不再需要如 US 5,242,671 中所述的“排气步骤”。若使用三氯硅烷作为起始气体，以及用氢加以稀释及已经描述的合适程序（压力、温度、无腾涌作用），此种方式特别适用。

制备粒状硅时，微细部分可从产品中筛除并送回反应器。在此情况下，视分离极限而定，本发明的粒状硅内带有破边的颗粒所占比例可减至甚低（<5%，尤以<1%更佳），因此超过 95 重量%（尤以超过 99 重量%更佳）的此类粒状硅颗粒无破损边缘。当使用粒状多晶硅时，例如用于多晶锭熔铸、薄片提拉或单晶提拉，本发明的材料具有许多优点。加工问题如熔融速率低、浮尘、进料泵及管件受微细粉尘阻塞等则不再会发生。材料熔融期间的除气工作（可导致熔体表面发泡及飞溅）可以免除。

所以本发明的粒状硅可不发生问题的进一步加工，例如：制备光电或电子产品。该粒状硅特别适于下列诸产品的无破碎制备

- 多晶硅锭，例如：借助于锭熔铸；
- 多晶硅薄片，例如：借助于带熔铸（如：Silicon—Film®或“RFG”方法）或借助于带提拉（tape pulling 如“EFG”方法）；
- 用于光电及电子工业的单晶体（例如：利用 CZ 法或 FZ 法）。

所以本发明还涉及本发明的粒状硅在上述应用场合的用途。

附图说明

图 1 所示是实施例 1 所制本发明粒状多晶硅的表面蚀刻微断面（80 秒，HF/HNO₃ 1: 11）的放大 2000 倍扫描电子显微镜照片。

图 2 所示是硅烷（SiH₄）（由 MEMC Pasadena Inc. 以商品名“Dehydrogenated”购得）为主要原料的方法所制粒状多晶硅微断面

经表面蚀刻后（80 秒，HF/HNO₃ 1：11）的放大 2000 倍扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

将本发明粒状硅（实施例 1 所制）与现有技术所制粒状硅的扫描电子显微镜（SEM）照片加以比较，足以显示本发明粒状硅颗粒的高均匀性。观看预先蚀刻的微断面，清晰地显示出不同结构。

下列实施例将进一步说明本发明。

实施例 1

该反应器的结构实质上对应于 DE 19948395 A1 中所揭示的反应器结构，所以，为了解该反应器结构，请参阅该文献（尤其诸实施例）。将粒径分布为 150 微米至 1000 微米的粒状硅送入内径 204 毫米及高 2000 毫米的石英管内。该主床（bulk bed）是经由位于塔底喷嘴所送出的氢气加以流化且是借助于石英管外围的筒状辐射加热器加热。该由氢及三氯硅烷所组成的反应气体是经由位于底部气体喷射装置上方 200 毫米处的反应气体喷嘴喷射至流化床内。氢及三氯硅烷半导体工业惯用的纯净形式使用。

下列稳态加工条件经设定为：

床重 27 千克，对应于反应气体喷射装置上方约 0.55 米高的流化床高度；

流化床温度：950°C；

加工压力：0.18 兆帕斯卡；

通过底部诸喷嘴的惰性气体：13.7 立方米/小时（标准状况下）的氢：经由中央反应气体喷嘴的反应气体：27.5 千克/小时的三氯硅烷及 7 立方米/小时（标准状况下）的氢。

如此则形成在反应气体喷嘴内三氯硅烷的浓度为 39 摩尔% 及整

个气流内平均占 19 摩尔%。

该反应器是在所示流化床温度，辐射效率 27 千瓦的稳态状况下运作，通过将粒状材料自流化床循环取出，可将床重量保持在大约恒常不变。循环添加粒径分布为 150 微米至 500 微米的微细硅晶种可稳定该流化床内的粒径分布。历经整个沉积时段，该流化床的操作如同造泡流化床而毫无腾涌迹象。

在此试验中，于 384 小时内总共沉积 420 千克硅，对应于平均沉积速率 1094 克/小时。

本试验的材料样品所测试的项目包括：密度、表面粗糙度及外来物质的浓度：

单晶样品的掺质测定是依照 ASTM 1389—00。

单晶样品的碳含测量定是依照 ASTM F1391—93 (2000)。

通常所列诸金属（铁、铬、镍、铜、锌、钠）的测定是利用类似于 ASTM F1724—01 的 ICP—MS。

固体密度是利用密度测定的温度浮动法测量；其计算工作的实施是依照：A. Kozdon, H. Wagenbreth, D. Hoburg: Density difference measurements on silicon single-crystals by the temperature-of-flotation method. PTB report PTB-W-43。

表面粗糙度是利用白光干涉量度学的测量及依照 ENISO 4287 的对应分析决定。

粒状材料颗粒所具有的特性是：

密度： $\rho = 2328.4$ 千克/立方米 ± 2.0 千克/立方米

表面粗糙度： $R_a = 87.8$ 纳米 ± 34.4 纳米

金属浓度：10.4 纳克/克 ± 1.0 纳克/克 (纳克/克 = ppbw)

掺质浓度：207 ppt_a 硼 ± 15 ppt_a 硼

220 ppt_a 磷 ± 34 ppt_a 磷

碳浓度：87 ppba 碳 ± 9 ppba 碳

图 1 所示是金属的表面蚀刻微断面。

图 1

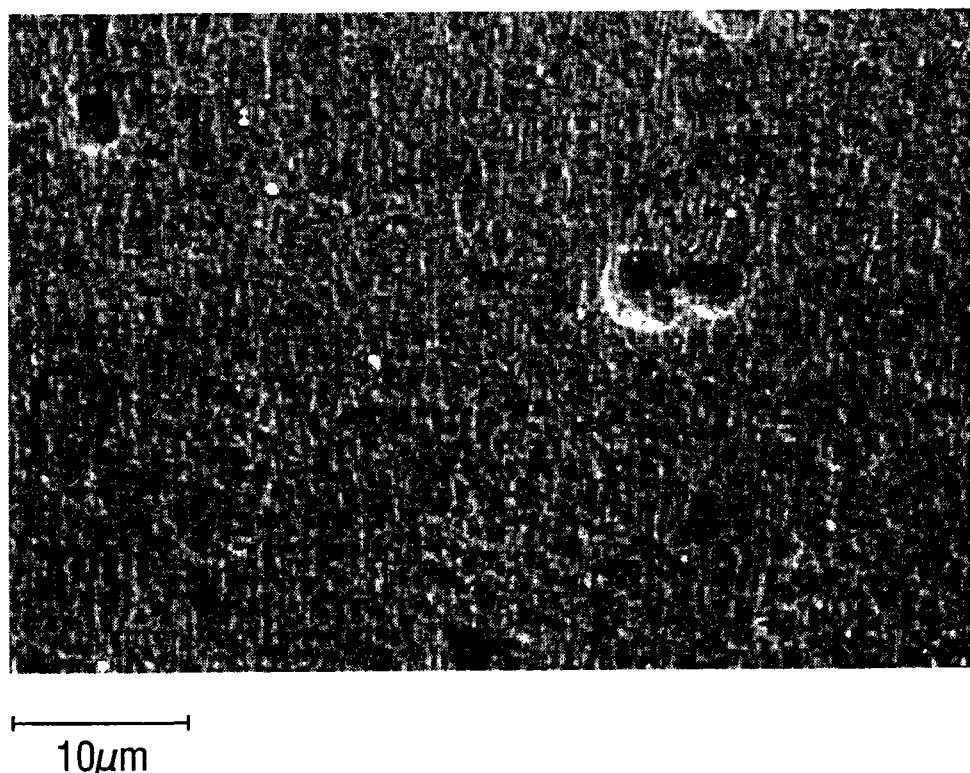


图 2

