



(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 I403610B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100135943

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 04 日

(51)Int. Cl. : C23C16/455 (2006.01)

C23C16/42 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/22 美國

12/910,540

2010/10/22 美國

12/910,553

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

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 479268

TW 200918450A

TW 201009138A1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：5 共 0 頁

(54)名稱

在實質上封閉迴路方法及系統中之多晶矽的製造

PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON IN SUBSTANTIALLY CLOSED-LOOP
PROCESSES AND SYSTEMS

(57)摘要

本發明揭示在實質上封閉迴路方法中之多晶矽的製造。該等方法通常包含使自治金級矽製造之三氯矽烷分解。

Production of polycrystalline silicon in a substantially closed-loop process is disclosed. The processes generally include decomposition of trichlorosilane produced from metallurgical grade silicon.

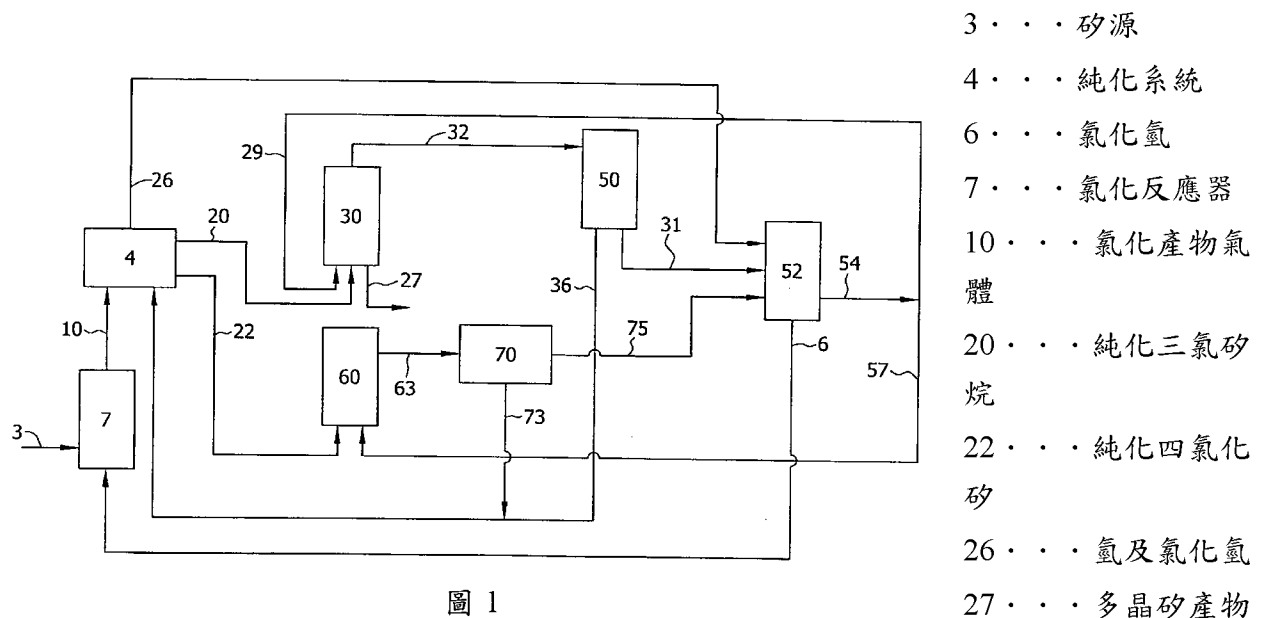


圖 1

- 29 . . . 氫
- 30 . . . 流化床反應器
- 31 . . . 氫(及可能存在之氯化氫)
- 32 . . . 排出氣體
- 36 . . . 四氯化矽及未反應三氯矽烷
- 50 . . . 排出氣體分離器
- 52 . . . 分離系統
- 54 . . . 氫
- 57 . . . 氫
- 60 . . . 氫化反應器
- 63 . . . 氫化氣體
- 70 . . . 氫化氣體分離器
- 73 . . . 三氯矽烷及未反應四氯化矽
- 75 . . . 氫及未反應氯化氫

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：| 00135943

※申請日：100.10.4

※IPC 分類：C23C 16/45 2006 01

一、發明名稱：(中文/英文)

C23C 16/45 2006 01

在實質上封閉迴路方法及系統中之多晶矽的製造

PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE SILICON IN
SUBSTANTIALLY CLOSED-LOOP PROCESSES AND SYSTEMS

二、中文發明摘要：

本發明揭示在實質上封閉迴路方法中之多晶矽的製造。

該等方法通常包含使自冶金級矽製造之三氯矽烷分解。

三、英文發明摘要：

Production of polycrystalline silicon in a substantially closed-loop process is disclosed. The processes generally include decomposition of trichlorosilane produced from metallurgical grade 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	矽源
4	純化系統
6	氯化氫
7	氯化反應器
10	氯化產物氣體
20	純化三氯矽烷
22	純化四氯化矽
26	氫及氯化氫
27	多晶矽產物
29	氫
30	流化床反應器
31	氫(及可能存在之氯化氫)
32	排出氣體
36	四氯化矽及未反應三氯矽烷
50	排出氣體分離器
52	分離系統
54	氫
57	氫
60	氫化反應器
63	氫化氣體
70	氫化氣體分離器

73 三氯矽烷及未反應四氯化矽

75 氫及未反應氯化氫

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：

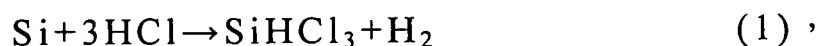
【發明所屬之技術領域】

本揭示內容之領域係關於在實質上封閉迴路方法中之多晶矽的製造，且特定而言係關於包含使自冶金級矽製造之三氯矽烷分解之方法。

【先前技術】

多晶矽係用於製造許多商業產物之重要原材料，該等商業產物包含(例如)積體電路及光伏打(亦即，太陽能)電池。多晶矽通常藉由化學蒸氣沈積機制製得，其中將矽自熱可分解矽化合物沈積於流化床反應器中之矽顆粒上或Siemens型反應器中之矽棒上。晶種顆粒之尺寸連續生長直至其以多晶矽產物(亦即，「粒狀」多晶矽)之形式離開反應器為止。適宜可分解矽化合物包含(例如)矽烷及鹵代矽烷(三氯矽烷)。

三氯矽烷可藉由使氯化氫與矽源接觸製得，如下文反應中所顯示，



或藉由使四氯化矽及氫與矽源接觸製得，如下文反應中所顯示，



在多晶矽之基於三氯矽烷之製造中，氯化氫及四氯化矽係相對昂貴之組份。

業內持續需要藉由三氯矽烷之熱分解來製造多晶矽且相對於習用方法所用氫及氯之量有所減小的方法；及能夠相

對於氯化氫在實質上封閉迴路方法中製造多晶矽之方法。業內亦持續需要用於利用該等方法來製造多晶矽之系統。

【發明內容】

本揭示內容之一態樣係關於製造多晶矽之實質上封閉迴路方法。將三氯矽烷及氫引入流化床反應器中以製造多晶矽及含有四氯化矽、氫及未反應三氯矽烷之排出氣體。將來自排出氣體之一定量四氯化矽及氫引入氯化反應器中以製造三氯矽烷及氯化氫。使氯化氫與矽接觸以製造三氯矽烷及四氯化矽。將藉由使氯化氫與矽接觸製得之三氯矽烷引入流化床反應器中以製造多晶矽。

本揭示內容之另一態樣係關於製造多晶矽之實質上封閉迴路方法。將三氯矽烷及氫引入第一流化床反應器中以製造多晶矽及含有四氯化矽、氫及未反應三氯矽烷之第一排出氣體。將矽及來自排出氣體之一定量四氯化矽及氫引入第二流化床反應器中以製造含有三氯矽烷及未反應氫及未反應四氯化矽之第二排出氣體。使氯化氫與矽接觸以製造三氯矽烷及四氯化矽。將藉由使氯化氫與矽接觸製得之三氯矽烷引入第一流化床反應器中以製造多晶矽。

本揭示內容之另一態樣係關於用於藉由三氯矽烷之分解來製造多晶矽之系統。該系統對於三氯矽烷而言係實質上封閉迴路。該系統包含氯化反應器，其中使氯化氫與矽接觸以製造三氯矽烷及四氯化矽。該系統包含流化床反應器，其中使三氯矽烷分解以製造多晶矽。該系統亦包含氯化反應器，其中引入四氯化矽及氫以製造三氯矽烷。

本揭示內容之又一態樣係關於用於藉由三氯矽烷之分解來製造多晶矽之系統。該系統對於三氯矽烷而言係實質上封閉迴路。該系統包含氯化反應器，其中使氯化氫與矽接觸以製造三氯矽烷及四氯化矽。該系統包含第一流化床反應器，其中使三氯矽烷分解以製造多晶矽。該系統包含第二流化床反應器，其中使四氯化矽與氫及微粒矽接觸以製造三氯矽烷。

應注意，關於以上提及之本揭示內容態樣，存在對該等特徵之各種改良。其他特徵亦可納入本揭示內容之上述態樣中。該等改進及其他特徵可個別地或以任一組合存在。舉例而言，下文針對本揭示內容之闡釋實施例中之任一者論述之各種特徵可單獨或以任一組合納入本揭示內容上述態樣中的任一者中。

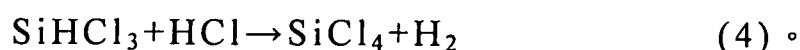
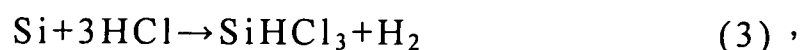
【實施方式】

根據本揭示內容，提供用於自三氯矽烷製造多晶矽之實質上封閉迴路方法及系統。本文所用之片語「實質上封閉迴路方法」或「實質上封閉迴路系統」係指如下方法或系統：其中在實質上封閉迴路系統或方法中之化合物除雜質外並不自該系統或方法排出，且除作為補充流者外並不供給至該系統或方法中。如本文所用，該等系統及方法對於除矽外之所有化合物(例如，三氯矽烷、四氯化矽、氯化氫及/或氫)而言係實質上封閉迴路。

製造多晶矽之封閉迴路方法

在本揭示內容及如圖1中所顯示之若干實施例中，將矽

源3及氯化氫6引入氯化反應器7中並進行接觸以製造氯化產物氣體10。氯化產物氣體10含有三氯矽烷及四氯化矽以及氫及未反應氯化氫。根據下列反應，可在氯化反應器7中製造三氯矽烷及四氯化矽，



就此而言，應理解，如本文所用，兩種或更多種反應性化合物之「接觸」通常使得各組份發生反應，且術語「接觸」及「反應」以及該等術語之衍生形式同義，且該等術語及其衍生形式不應視為具有限制意義。通常，矽源3係冶金級矽；然而，應理解，可使用其他矽源，例如，矽（亦即， SiO_2 ）、石英、火石、矽藻土、礦物矽酸鹽、氟矽酸鹽及其混合物。較佳地，矽之粒徑為約10 μm 至約750 μm 或約50 μm 至約250 μm 。增加粒徑會降低反應速率，而較小尺寸會導致更多顆粒夾帶於反應器排出氣體中且因較小直徑顆粒中之內聚力有所增加而難以流化。

氯化反應器7可為流化床反應器，其中將矽3懸浮於進入之氯化氫氣體6中。可在至少約250°C及（在其他實施例中）至少約300°C（例如，約250°C至約450°C或約300°C至約400°C）之溫度下操作反應器7。自反應(3)及(4)之放熱性質之角度考慮，氯化反應器7可包含冷卻構件（例如，與反應器床或冷卻套熱連通之冷卻管）以幫助控制反應器之溫度。就此而言，應理解，儘管氯化反應器7可為流化床反應器，但應理解，如本文所用，氯化反應器應與下文所述

之「第一流化床反應器」及「第二流化床反應器」區分開來。

反應器7可在至少約1巴之壓力(亦即，塔頂氣體壓力)下操作，例如，約1巴至約10巴、約1巴至約7巴或約2巴至約5巴。進入之氯化氫流6可包含一定量雜質，例如氯矽烷(例如，四氯化矽及/或三氯矽烷)。在本揭示內容之各個實施例中，氯化氫流6包括至少約80 vol%之氯化氫、至少約90 vol%、至少約95 vol%或甚至至少約99 vol%之氯化氫(例如，約80 vol%至約99 vol%或約90 vol%至約99 vol%)。

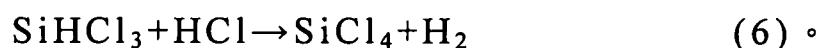
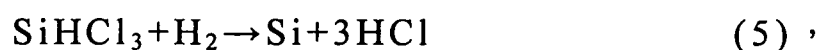
氯化反應器7可包含一定量之觸媒以相對於氯化產物氣體10中四氯化矽之形成促進三氯矽烷之形成。舉例而言，氯化反應器7可包含第VIII族金屬觸媒(例如，鐵、鈷、鎳、鈳及/或鉑)或含有鋁、銅或鈦金屬之觸媒，如美國專利第5,871,705號中所揭示，其出於所有相關及一致目的以引用方式併入本文中。反應器7亦可包含一定量之一或多種鹼金屬化合物(例如，氯化鋰、氯化鈉、氯化鉀、氯化銨、氯化銻、硫酸鈉及/或硝酸鈉)以增加對於三氯矽烷之選擇性。可以約1.1倍至約8倍於最小流化速度或約1.5至約4倍於最小流化速度之速度來操作反應器7。

氯化反應器7中氯化氫之轉化可端視反應條件而有所變化且通常為至少約50%、至少約65%、至少約80%、至少約90%，且在一些實施例中，轉化率可達到100%(例如，約50%至約100%或約80%至約100%)。對於三氯矽烷之選

擇性可為至少約 50%、至少約 65%或甚至至少約 80%(例如，約 50%至約 90%或約 70%至約 90%)。

將氯化產物氣體 10 引入純化系統 4 中以製造純化三氯矽烷流 20 及純化四氯化矽流 22。純化系統 4 亦可使氫及氯化氫 26 與純化三氯矽烷 20 及純化四氯化矽 22 分離且可使各種金屬雜質(例如，金屬氯化物)與氣體流 20、22 分離。三氯矽烷流 20 可經純化含有小於約 10 vol% 之除三氯矽烷外之化合物(例如，四氯化矽)且較佳地含有較少量之雜質(例如、小於約 5 vol%、小於約 1 vol%、小於約 0.1 vol% 或甚至小於約 0.001 vol% 之除三氯矽烷外之化合物)。通常，純化四氯化矽流 22 含有至少約 50 wt% 之四氯化矽及(在一些實施例中)至少約 60 wt%、至少約 70 wt%、至少約 80 wt% 或甚至至少約 90 wt% 之四氯化矽。就此而言，應理解，可以接受四氯化矽流 22 相對不純(例如，純度低至 50 wt% 或甚至更低)，此乃因將四氯化矽流進一步處理以形成下文所述之三氯矽烷。

將純化三氯矽烷流 20 引入流化床反應器 30 中，其中純化三氯矽烷流 20 使生長之矽晶種顆粒流化以製造多晶矽，多晶矽可自反應器 30 以多晶矽產物 27 形式排出。根據下列反應，多晶矽 27 係自三氯矽烷 20 製得且形成四氯化矽副產物，



除三氯矽烷 20 外，將氫 29 引入流化床反應器 30 中作為載

體氣體並用以改良至多晶矽27之總轉化率。可根據2010年10月22日提出申請之美國申請案第12/910,465號(公開為美國專利公開案第2012/0100059號，出於所有相關及一致目的其以引用方式併入本文中)來操作流化床反應器30。舉例而言，可將三氯矽烷20引導至反應器30之核心區域且引入反應器中之三氯矽烷之總濃度可為至少約20體積%(例如，約20體積%至約50體積%)。進入之進料氣體可具有小於約350°C之溫度。可在小於約90%之平衡及小於約10秒之滯留時間下來操作反應器30。可在約3巴至約8巴之壓力下操作反應器30且可將反應氣體加熱至至少約700°C(例如，約700°C至約1300°C)之溫度。通過流化床反應器30之氣體速度通常可維持於約1至約8倍於使顆粒在流化床內流化所需之最小流化速度的速度。自反應器30排出之微粒多晶矽之平均直徑可為約800 μm 至約1200 μm 。可將驟冷氣體引入反應器30中(例如，在反應器之乾舷區域)以在排出氣體32自反應器排放前減小其溫度，從而防止形成矽粉塵。流化床反應器可包含外殼，其中將惰性氣體維持於高於製程氣體壓力之壓力(例如，在約0.005巴至約0.2巴範圍內之壓力)以確保製程氣體並不流經反應室內之裂縫及孔。

在本揭示內容之一些實施例中，三氯矽烷在流化床反應器中之轉化率可為至少約40%、至少約55%、至少約70%或甚至至少約80%(例如，約40%至約90%或約55%至約90%)。對於沈積矽之選擇性可為至少約10%、至少約15%、至少約20%、至少約25%或甚至至少約30%(例如，

約15%至約40%或約20%至約30%)。

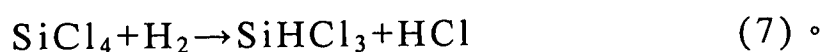
離開反應器30之排出氣體32包含四氯化矽、未反應三氯矽烷及氫。排出氣體32亦可含有少量其他氣體(例如，氯化氫)及矽粉塵。在本揭示內容之一些實施例中，排出氣體32可含有至少約10 vol%之四氯化矽、至少約15 vol%、至少約20 vol%或至少約30 vol%之四氯化矽(例如，約10 vol%至約40 vol%或約10 vol%至約20 vol%之四氯化矽)。排出氣體32可包含至少約10 vol%之未反應三氯矽烷、至少約15 vol%、至少約20 vol%或至少約30 vol%之未反應三氯矽烷(例如，約10 vol%至約40 vol%或約10 vol%至約20 vol%之未反應三氯矽烷)。大部分剩餘排出氣體通常係氫。舉例而言，離開流化床反應器30之排出氣體32可包含至少約40 vol%之氫、至少約50 vol%、至少約60 vol%、至少約70 vol%、至少約80 vol%或甚至至少約90 vol%之氫(例如，約40 vol%至約90 vol%或約60 vol%至約80 vol%)。排出氣體32中氯化氫之量可小於約5 vol%且通常小於約1 vol%(例如，約0.1 vol%至約5 vol%)。排出氣體中矽粉塵之量可為約0.1 wt%至約5 wt%。就此而言，應理解，所引用組份之上述包含百分比具有實例性，且可使用組份之其他相對量而不背離本揭示內容之範圍。

將排出氣體32引入排出氣體分離器50中以使氫(及可能存在之氯化氫)31與四氯化矽及未反應三氯矽烷36分離。在引入排出氣體分離器50中之前，氣體可通過微粒分離器(未顯示)以去除作為三氯矽烷熱分解之副產物製得之矽粉

塵。分離之四氯化矽及三氯矽烷36可循環返回純化系統4用於進一步應用。將氫(及任一氯化氫)31引入分離系統52中以使氫54與氯化氫6分離(在下文中更全面地進行闡述)。

可根據用於分離氣態組份之方法中之任一者來構造分離器50，如彼等熟習此項技術者所瞭解。在一些實施例中，分離器50係氣-液分離器。該等氣-液分離器之實例包含如下容器：其中減小進入氣體之壓力及/或溫度以使較低沸點氣體(例如，四氯化矽及三氯矽烷)冷凝並與較高沸點氣體(例如，氫及氯化氫)分離。適宜容器包含業內統稱為「別液槽」之容器。視需要，可冷卻容器以促進氣體之分離。另一選擇為，分離器50可為一或多個蒸餾管柱。

將自純化系統4去除之四氯化矽22引入氫化反應器60中以製造三氯矽烷。自純化系統4排放之四氯化矽22包含作為氯化反應器7中之副產物及作為多晶矽流化床反應器30中之副產物製得的四氯化矽。除四氯化矽22外，將來自分離系統52之氫57引入氫化反應器60中。根據下列反應將自純化系統22去除之四氯化矽4轉化成三氯矽烷，



氫化反應器60可為鼓泡器，其中使氫57鼓泡通過液體四氯化矽22以形成三氯矽烷。或者，將四氯化矽22汽化且加熱氫57及四氯化矽22並使其在加壓反應容器中反應。就此而言，彼等熟習此項技術者所瞭解之適於氫化反應之任一容器皆可使用而不加以限制。可將反應容器之內容物加熱至至少約800°C之溫度以將四氯化矽轉化成三氯矽烷。在

一些實施例中，將四氯化矽 22 及氫 57 加熱至以下溫度：至少約 900°C、至少約 1000°C 或甚至至少約 1100°C (例如，約 800°C 至約 1500°C、約 800°C 至約 1200°C 或約 1000°C 至約 1200°C)。較佳地，將反應容器加壓以促進三氯矽烷之形成。舉例而言，可在以下壓力下操作氫化反應器 60：至少約 2 巴及(在其他實施例中)至少約 5 巴、至少約 10 巴或甚至至少約 15 巴(例如，約 2 巴至約 20 巴或約 8 巴至約 15 巴)。引入反應器 60 中之氫與四氯化矽之比率可端視反應條件有所變化。使用化學計量過量之氫通常會增加至三氯矽烷之轉化。在各個實施例中，氫與四氯化矽之莫耳比率為至少約 1:1、至少約 2:1 或甚至至少約 3:1 (例如，約 1:1 至約 5:1 或約 1:1 至約 3:1)。

通常，在氫化反應器 60 中有至少約 20% 之四氯化矽轉化成三氯矽烷，且轉化率可為至少約 30%、至少約 40% 或甚至至少約 50% (例如，轉化率為約 20% 至約 60%)。所得氫化氣體 63 含有三氯矽烷、未反應四氯化矽、未反應氫及氯化氫。端視添加至反應器之過量氫 57 之量，氫化氣體 63 中三氯矽烷之量可為至少約 5 vol% 及(在其他實施例中)至少約 10 vol%、至少約 25 vol%、或至少約 40 vol% (例如，約 5 vol% 至約 40 vol%、約 5 vol% 至約 20 vol% 或約 5 vol% 至約 10 vol%)。同樣，氫化氣體中氯化氫之量可為至少約 5 vol% 及(在其他實施例中)至少約 10 vol%、至少約 25 vol%、或至少約 40 vol% (例如，約 5 vol% 至約 40 vol%、約 5 vol% 至約 20 vol% 或約 5 vol% 至約 10 vol%)。未反應四氯

化矽之量可為氫化氣體流之至少約 10 vol%、至少約 20 vol%、或至少約 30 vol%或至少約 40 vol%(例如，約 10 vol%至約 40 vol%、約 10 vol%至約 30 vol%或約 15 vol%至約 25 vol%)。氫化氣體 63 之剩餘部分通常為氫。舉例而言，氫化氣體 63 可包含至少約 40 vol%之氫或(在其他實施例中)至少約 50 vol%、至少約 60 vol%、至少約 70 vol%或甚至至少約 80 vol%之氫(例如，約 40 vol%至約 90 vol%、約 50 vol%至約 80 vol%或約 60 vol%至約 80 vol%)。

將氫化氣體 63 引入氫化氣體分離器 70 中以使三氯矽烷及未反應四氯化矽 73 與氫及未反應氯化氫 75 分離。將三氯矽烷及未反應四氯化矽 73 引入氣體純化系統 4 中以回收三氯矽烷 20 並將四氯化矽 73 重新引入氫化反應器 60 中。將分離之氫及氯化氫 75 引入下文所述之分離系統 52 中。氫化氣體分離器 70 可為氣-液分離器(例如別液槽)或可為蒸餾管柱，如上文參照分離器 50 所述。

分離系統 52 使氫 54 與氯化氫 6 分離。氫 54 可用於氫化反應器 60 及/或流化床反應器 30 中。將氯化氫 6 用於氯化反應器 7 中。引入分離系統 52 中之氫及氯化氫蒸汽包含來自純化系統 4 之氫及/或氯化氫 26、來自分離器 50 之氫及/或氯化氫 31 及來自氫化氣體分離器 70 之氫及/或氯化氫。

用於製造多晶矽之替代實施例顯示於圖 2 中。就此而言，應注意，圖 2 中所顯示與圖 1 類似之製程蒸汽及裝置由圖 1 之相應參考編號加「100」指示(例如，部件 4 變成部件 104)。圖 2 之方法與圖 1 實質上相同；然而，圖 2 包含第二

流化床反應器180而非氫化反應器60(圖1)。就此而言，應理解，在某些實施例中，該方法可使用串聯或平行操作之氫化反應器60(圖1)及第二流化床反應器180(圖2)，此並不背離本揭示內容之範圍。

在圖2之方法中，將自純化系統104去除之四氯化矽122引入第二流化床反應器180中。將來自分離系統152之氫157作為載體氣體引入流化床反應器180中。亦將矽源185引入第二流化床反應器180中。藉由引入反應器180中之氫157及四氯化矽氣體122使微粒矽185流化。將矽源引入流化床反應器180中使得四氯化矽直接氫化以根據下列反應製造三氯矽烷，



可根據已知操作參數來實施直接氫化反應(8)，例如彼等闡述於美國專利第4,526,769號或美國專利第4,676,967號中者，其皆出於所有相關及一致目的以引用方式併入本文中。流化床反應器180可在以下溫度下操作：至少約500°C及(在一些實施例中)至少約550°C、至少約600°C、至少約650°C或至少約700°C(例如，約500°C至約750°C或約550°C至約650°C)。可在引入流化床反應器180中之前將四氯化矽122及/或氫157預加熱，及/或可藉由使用外部加熱構件自外部向反應器180添加熱。可在高壓(例如至少約3巴或至少約6巴之壓力)下操作流化床反應器180；然而，可使用相對較高壓力(例如至少約20巴、至少約25巴、至少約30巴或至少約35巴(例如，約20巴至約35巴))來將腐蝕降至

最低並增加三氯矽烷產率。

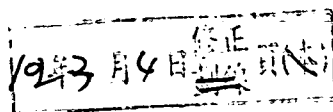
矽源185可為冶金級矽；然而，應理解，可使用其他矽源，例如，矽(亦即， SiO_2)、石英、火石、矽藻土、礦物矽酸鹽、氟矽酸鹽及其混合物。矽之粒徑可為約10 μm 至約500 μm 或約50 μm 至約300 μm 。可以實質上等莫耳量添加矽185、四氯化矽122及氫157；然而，氫可用作載體氣體且可以化學計量過量添加。氫與四氯化矽之莫耳比率可為至少約2:3、至少約1:1、至少約2:1、至少約3:1或至少約5:1(例如，約2:3至約5:1)。

在本揭示內容之一些實施例中，可向流化床反應器180中添加觸媒以達成至三氯矽烷之較高轉化。在一些實施例中，可向第二流化床反應器180中添加含銅觸媒。此一觸媒之實例包含銅氧化物及銅氯化物，例如， CuO 、 Cu_2O 、 CuCl 及 CuCl_2 。不論是否使用觸媒，至少約20%之四氯化矽在第二流化床反應器180中轉化成三氯矽烷且轉化率可為至少約30%、至少約40%或甚至至少約50%(例如，轉化率為約20%至約60%)。

如圖2中所顯示，將來自第二流化床反應器180之第二排出氣體164引入第二排出氣體分離系統190中。第二排出氣體164包含三氯矽烷、未反應四氯化矽、未反應氫且可含有諸如氯化氫及二氯矽烷等其他化合物。在本揭示內容之若干實施例中，可使用圖5中顯示之系統190。系統190包含去除被攜帶出第二流化床反應器180之矽微粒(例如，粉塵)193的微粒分離器192。適宜微粒分離器包含(例如)過濾

袋、旋風分離器及液體洗滌器。矽粉塵193可循環返回第二流化床反應器180以進一步轉化成三氯矽烷。將除粉塵排出氣體194引入分離器195中。分離器195可為上文參照分離器50(圖1)闡述之氣-液分離器(例如，剝液槽)或可為蒸餾管柱。分離器195將三氯矽烷及未反應四氯化矽173與氫及氯化氫(若存在)175分離。將三氯矽烷及未反應之四氯化矽173引入氣體純化系統104中(圖2)以回收三氯矽烷120並將四氯化矽122重新引入第二流化床反應器180中。將分離之氫及氯化氫175引入分離系統152中。

用於本揭示內容實施例中之實例性純化系統4顯示於圖3中。就此而言，應理解，純化系統104(圖2)可與圖3中所顯示之純化系統4相同或相似，此並不背離本揭示內容之範圍。純化系統4包含自氯化產物氣體10去除在三氯矽烷分解期間形成之矽粉塵13的微粒分離器11。適宜微粒分離器包含(例如)燒結金屬過濾器、過濾袋、旋風分離器及液體洗滌器。矽粉塵13可作為廢棄物抽出或可循環至第一流化床反應器30。將除粉塵氯化產物氣體19引入氯化氣體分離器16中以使三氯矽烷及四氯化矽12與氫及未反應氯化氫26分離。氯化氣體分離器16可為上文參照分離器50(圖1)闡述之氣-液分離器(例如，剝液槽)或可為蒸餾管柱。將氫及未反應氯化氫26引入分離系統52中(圖1)以分離氫及氯化氫。將分離之三氯矽烷及四氯化矽12引入四氯化矽分離器18中以使四氯化矽22與三氯矽烷分離並製造三氯矽烷進料氣體17。四氯化矽分離器18可為蒸餾管柱或適於自三氯矽烷去



除四氯化矽之任一其他裝置。將三氯矽烷進料氣體17引入三氯矽烷純化器15中以自進料氣體去除雜質。純化器15亦可為蒸餾管柱或適於自含有三氯矽烷之氣體去除雜質14之任一其他裝置。雜質14可作為廢棄物去除或可循環利用(例如藉由引入分離系統52中)。將純化三氯矽烷進料氣體20引入流化床反應器30中(圖1)以製造多晶矽27。

分離系統52之一實施例顯示於圖4中。就此而言，應理解，分離系統152(圖2)可與圖4中所顯示之分離系統52相同或相似。將來自純化系統4之氫及氯化氫26、來自分離器50之氫及氯化氫31及來自氫化氣體分離器70之氫及氯化氫75引入氫分離器42中以製造氫再循環氣體45及氯化氫再循環氣體47。就此而言，應理解，在引入氫分離器42中之前，可將氫及氯化氫氣體26、31、75中之一或多者首先引入純化器(未顯示)中(例如蒸餾管柱)以純化氫及氯化氫(例如，藉由去除任一氯化物，例如四氯化矽、三氯矽烷及/或二氯矽烷)。在使用此一純化器之實施例中，氯化物可循環至純化系統4。

將氫再循環氣體45引入氫純化器49中以自氫再循環氣體45去除雜質41。雜質41可作為廢棄物自系統去除或可循環利用(例如，引入純化系統4中)。將純化氫再循環氣體54引入流化床反應器30或氫化反應器60(圖1)或第二流化床反應器180(圖2)中。將氯化氫再循環氣體47引入氯化氫純化器44中以自氯化氫再循環氣體47去除雜質42。雜質42(例如，氯矽烷)可作為廢棄物自系統去除或可循環利用(例

如，引入純化系統4中)。將純化氯化氫再循環氣體6循環至氯化反應器7。

氫分離器42可為適於自氯化氫分離氫之分離器之任一種類。實例性分離器42係將氫及氯化氫鼓泡通過含有流體(例如，水)之容器且通常連續引入(未顯示)及去除流體的鼓泡器。氯化氫吸附於流體(例如，水)內，而以氣體形式自容器去除分離之氫。將氫45輸送至氫純化器49中，氫純化器49可為吸附器或適於自氫氣去除雜質之任一其他裝置。氯化氫純化器44可為一或多個蒸餾管柱。就此而言，應理解，可以任一組合使用(例如，串聯或平行)除彼等闡述於上文中者外之用於分離及純化氫及氯化氫的其他方法及裝置，此並不背離本揭示內容之範圍。

在本揭示內容之若干實施例中，作為補充物(make-up)添加之氯(亦即，基於氯原子(Cl)之莫耳數而非二原子氣體(Cl_2)之莫耳數，其包含氯氣本身及形成以補充流形式添加之其他含氯化合物(例如， HCl 、 SiHCl_3 及/或 SiCl_4)之一部分的氯原子)與所製造多晶矽產物(不包含矽粉塵)的莫耳比率小於約2:1，且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，約2:1至1:5或約1:1至約1:5)。此外或另一選擇為，作為補充物添加之氫(亦即，基於氫原子(H)之莫耳而非二原子氣體(H_2)之莫耳數，其包含氫氣本身及形成以補充流形式添加之其他含氫化合物(例如， HCl 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 及/或 SiH_4)添加之一部分的氫原子，但排除包含於用於在鼓泡器型系

統中分離氫與氯化氫之水內的氫)的莫耳比率可小於約1:1及(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，約1:1至1:20或約1:2至約1:10)。在一些實施例中，氫並不作為補充流添加於製程中。另外，在一些實施例中，並不向系統中添加三氯矽烷或四氯化矽；相反，該等化合物在系統本身內製得並消耗。

用於製造多晶矽之封閉迴路系統

可將上述方法納入實質上封閉迴路系統中以用於製造多晶矽。上述方法可對於三氯矽烷、氫及/或氯化氫而言係實質上封閉迴路。在本揭示內容中及圖1中顯示之若干實施例中，系統包含氯化反應器7，其中使氯化氫與矽接觸以製造三氯矽烷及四氯化矽。系統亦包含流化床反應器30(其中使三氯矽烷分解以製造多晶矽)及氫化反應器60(其中引入四氯化矽及氫以製造三氯矽烷)。系統可包含用於將三氯矽烷自氫化反應器60輸送至流化床反應器30之輸送裝置及用於將三氯矽烷自氯化反應器7輸送至流化床反應器30之輸送裝置。

系統亦可包含純化系統4，將三氯矽烷及四氯化矽引入純化系統4中以分離三氯矽烷及四氯化矽。系統包含用於將三氯矽烷自純化系統4輸送至流化床反應器30之輸送裝置及用於將四氯化矽自純化系統4輸送至氫化反應器60之輸送裝置。進一步參照圖1，系統可包含引入來自流化床反應器30之排出氣體之排出氣體分離器50、使氫與三氯矽烷及四氯化矽分離之排出氣體分離器50。輸送裝置將三氯

矽烷及四氯化矽自排出氣體分離器50輸送至純化系統4。

系統包含引入來自氫化反應器之氫化氣體之氫化氣體分離器70。氫化氣體分離器70使三氯矽烷及未反應四氯化矽與氫及未反應氯化氫分離。輸送裝置將三氯矽烷及未反應四氯化矽輸送至純化系統4。

系統亦可包含分離系統52，向分離系統52中引入來自氫化氣體分離器之氫及氯化氫以分離氫及氯化氫。輸送裝置將氯化氫自分離系統52輸送至氯化反應器7。輸送裝置將氫自分離系統52輸送至流化床反應器30及氫化反應器60中之至少一者中。

本揭示內容第二實施例之用於製造多晶矽之系統顯示於圖2中。該系統與圖1之系統相似；然而，圖2之系統包含第二流化床反應器180，其中添加矽以根據上述反應(8)製造三氯矽烷。系統包含氯化反應器107，其中使氯化氫與矽接觸以製造三氯矽烷及四氯化矽。系統亦包含第一流化床反應器130(其中使三氯矽烷分解以製造多晶矽)及第二流化床反應器180(其中將四氯化矽轉化成三氯矽烷)。輸送裝置將三氯矽烷自氯化反應器107輸送至第一流化床反應器130。

系統包含純化系統104，將三氯矽烷及四氯化矽引入純化系統104中以分離三氯矽烷及四氯化矽。輸送裝置將三氯矽烷自純化系統104輸送至第一流化床反應器130且輸送裝置將四氯化矽自純化系統104輸送至第二流化床反應器180。

系統可包含引入來自第一流化床反應器130之排出氣體之第一排出氣體分離器150。排出氣體分離器150使氫與三氯矽烷及四氯化矽分離。輸送裝置將三氯矽烷及四氯化矽自第一排出氣體分離器150輸送至純化系統104。

系統包含引入來自第二流化床反應器180之第二排出氣體之第二排出氣體分離器系統190。第二排出氣體分離器190使三氯矽烷及未反應四氯化矽與未反應氫分離。輸送裝置將三氯矽烷及未反應四氯化矽輸送至純化系統104。

本揭示內容第二實施例之系統亦可包含分離系統152，將來自第二排出氣體分離器190之氫及氯化氫引入分離系統152中以分離氫及氯化氫。輸送裝置將氯化氫自分離系統152輸送至氯化反應器107且輸送裝置將氫自分離系統152輸送至第一流化床反應器107及第二流化床反應器180中之至少一者中。

就此而言，用於圖1及圖2之系統中之適宜輸送裝置係習用裝置且為本技藝已眾所周知。用於轉移氣體之適宜輸送裝置包含(例如)再循環風扇或鼓風機，且用於轉移固體之適宜輸送裝置包含(例如)托桿、螺桿、皮帶及氣動運輸機。就此而言，應理解，在本文中使用的片語「輸送裝置」並不意指直接自系統之一個單元轉移至另一單元，而是僅意指藉由任一數量之間接轉移部件及/或機構將材料自一個單元轉移至另一單元。舉例而言，可將來自一個單元之材料輸送至另一處理單元(例如，純化)且然後輸送至第二單元。在此實例中，包含中間處理設備本身之每一輸送單

元皆可視為「輸送裝置」且片語「輸送裝置」不應視為具有限制意義。

較佳地，在系統中用於製造多晶矽之所有設備在包含暴露於系統內使用及製造之化合物的環境中皆具有耐腐蝕性。適宜構造材料係習用材料且在本發明領域中已眾所周知，且包含(例如)碳素鋼、不銹鋼、MONEL合金、INCONEL合金、HASTELLOY合金、鎳、石墨(例如，擠出或等壓模製(iso-molded))及碳化矽(例如，轉化石墨或擠出)。

如圖1及圖2中所顯示，該等系統及方法對於氫、氯化氫及三氯矽烷而言係實質上封閉迴路，其中該系統在入口流3(及圖2中之流103、185)中並不包含氫、氯化氫或三氯矽烷且該等化合物並不在出口流27(或圖2中之127)中自該系統去除。就此而言，應理解，一定量之氫、氯化氫或三氯矽烷可在吹掃流中自系統去除且可作為補充流供給至系統或方法中。可藉由將化合物添加至任一製程流中來達成該等化合物之補充，如藉由彼等熟習此項技術者可測得。

應理解，上述方法及系統可包含一個以上之所述單元中之任一者(例如，反應器及/或分離單元)且多個單元可串聯及/或平行操作，此並不背離本揭示內容之範圍。另外，就此而言，應理解，所述方法及系統具有實例性且該等方法及系統可不加限制地包含實施其他功能之其他單元。

在引入本發明要素或其較佳實施例時，冠詞「一」(「a」、「an」)、「該(the)」及「該(said)」意指具有一或多

個要素。術語「包括」、「包含」及「具有」意欲具有包含性且意指除所列要素外可存在其他要素。

因在不背離本發明範圍之情形下可對上文裝置及方法作出各種改動，故上文說明書所含有及附圖中所示之所有內容皆意欲理解為具有闡釋性而非具有限制意義。

【圖式簡單說明】

圖1係用於根據本揭示內容第一實施例藉由三氯矽烷之熱分解來製造多晶矽之系統的流程圖；

圖2係用於根據本揭示內容第二實施例藉由三氯矽烷之熱分解來製造多晶矽之系統的流程圖；

圖3係用於根據本揭示內容第一實施例來純化含有三氯矽烷及四氯化矽之排出氣體之純化系統的流程圖；圖4係用於根據本揭示內容第一實施例來分離及純化氫及氯化氫之分離系統的流程圖；且

圖5係用於純化自用於氫化四氯化矽之第二流化床反應器排放之第二排出氣體之第二排出氣體分離系統的流程圖。

在該等圖式中，相應之參考符號表示相應之部件。

【主要元件符號說明】

3	矽源
4	純化系統
6	氯化氫
7	氯化反應器
10	氯化產物氣體

11	微粒分離器
12	三氯矽烷及四氯化矽
13	矽粉塵
14	雜質
15	三氯矽烷純化器
16	氯化氣體分離器
17	三氯矽烷進料氣體
18	四氯化矽分離器
19	除粉塵氯化產物氣體
20	純化三氯矽烷
22	純化四氯化矽
26	氫及氯化氫
27	多晶矽產物(出口流)
29	氫
30	流化床反應器
31	氫(及可能存在之氯化氫)
32	排出氣體
36	四氯化矽及未反應三氯矽烷
41	雜質
42	氫分離器
44	氯化氫純化器
45	氫再循環氣體
47	氯化氫再循環氣體
49	氫純化器

50	排出氣體分離器
52	分離系統
54	氫
57	氫
60	氫化反應器
63	氫化氣體
70	氫化氣體分離器
73	三氯矽烷及未反應四氯化矽
75	氫及未反應氯化氫
103	入口流
104	純化系統
107	氯化反應器
120	三氯矽烷
122	四氯化矽
127	出口流
130	第一流化床反應器
150	第一排出氣體分離器
152	分離系統
157	氫
164	第二排出氣體
173	三氯矽烷及未反應四氯化矽
175	氫及氯化氫
180	第二流化床反應器
185	微粒矽(入口流)

190	第二排出氣體分離系統
192	微粒分離器
193	矽微粒
194	除粉塵排出氣體
195	分離器

七、申請專利範圍：

102年3月4日修正
第1條(本)

1. 一種用於藉由三氯矽烷之分解來製造多晶矽之系統，該系統對於三氯矽烷而言係實質上封閉迴路，該系統包括：

氯化反應器，其中使氯化氫與矽接觸以製造三氯矽烷及四氯化矽；

流化床反應器，其中使三氯矽烷分解以製造多晶矽；

氫化反應器，其中引入四氯化矽及氫以製造三氯矽烷；

氫化氣體分離器，於該氫化氣體分離器中直接引入來自該氫化反應器之氫化氣體，該氫化氣體包括三氯矽烷、氯化氫、未反應氫及未反應四氯化矽，其中該氫化氣體分離器將三氯矽烷及未反應四氯化矽與氫及未反應氯化氫分離；及

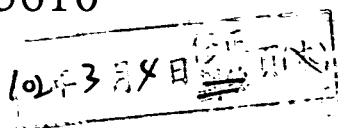
純化系統，於該純化系統中自該氯化反應器直接引入三氯矽烷及四氯化矽以分離三氯矽烷及四氯化矽。

2. 如請求項1之系統，其包括：

輸送裝置，其係選自由再循環風扇及鼓風機組成之群，且其用於將三氯矽烷自該氫化反應器輸送至該流化床反應器中；及

輸送裝置，其係選自由再循環風扇及鼓風機組成之群，且其用於將三氯矽烷自該氯化反應器輸送至該流化床反應器中。

3. 如請求項1之系統，其包括：



輸送裝置，其係選自由再循環風扇及鼓風機組成之群，且其用於將三氯矽烷自該純化系統輸送至該流化床反應器；及

輸送裝置，其係選自由再循環風扇及鼓風機組成之群，且其用於將四氯化矽自該純化系統輸送至該氫化反應器。

4. 如請求項1之系統，其包括排出氣體分離器，於該排出氣體分離器中引入來自該流化床反應器之排出氣體，該排出氣體包括四氯化矽、氫及未反應三氯矽烷，其中該排出氣體分離器將氫與三氯矽烷及四氯化矽分離。
5. 如請求項4之系統，其包括輸送裝置，其係選自由再循環風扇及鼓風機組成之群，且其用於將三氯矽烷及四氯化矽自該排出氣體分離器輸送至該純化系統。
6. 如請求項1之系統，其包括輸送裝置，其係選自由再循環風扇及鼓風機組成之群，且其用於將三氯矽烷及未反應四氯化矽自該氫化氣體分離器輸送至該純化系統。
7. 如請求項1之系統，其包括分離系統，於該分離系統中引入來自該氫化氣體分離器之氫及氯化氫以分離氫及氯化氫。
8. 如請求項7之系統，其包括：

輸送裝置，其係選自由再循環風扇及鼓風機組成之群，且其用於將氯化氫自該分離系統輸送至該氯化反應器；及

輸送裝置，其係選自由再循環風扇及鼓風機組成之

群，且其用於將氫自該分離系統輸送至該流化床反應器
及該氫化反應器中之至少一者中。

八、圖式：

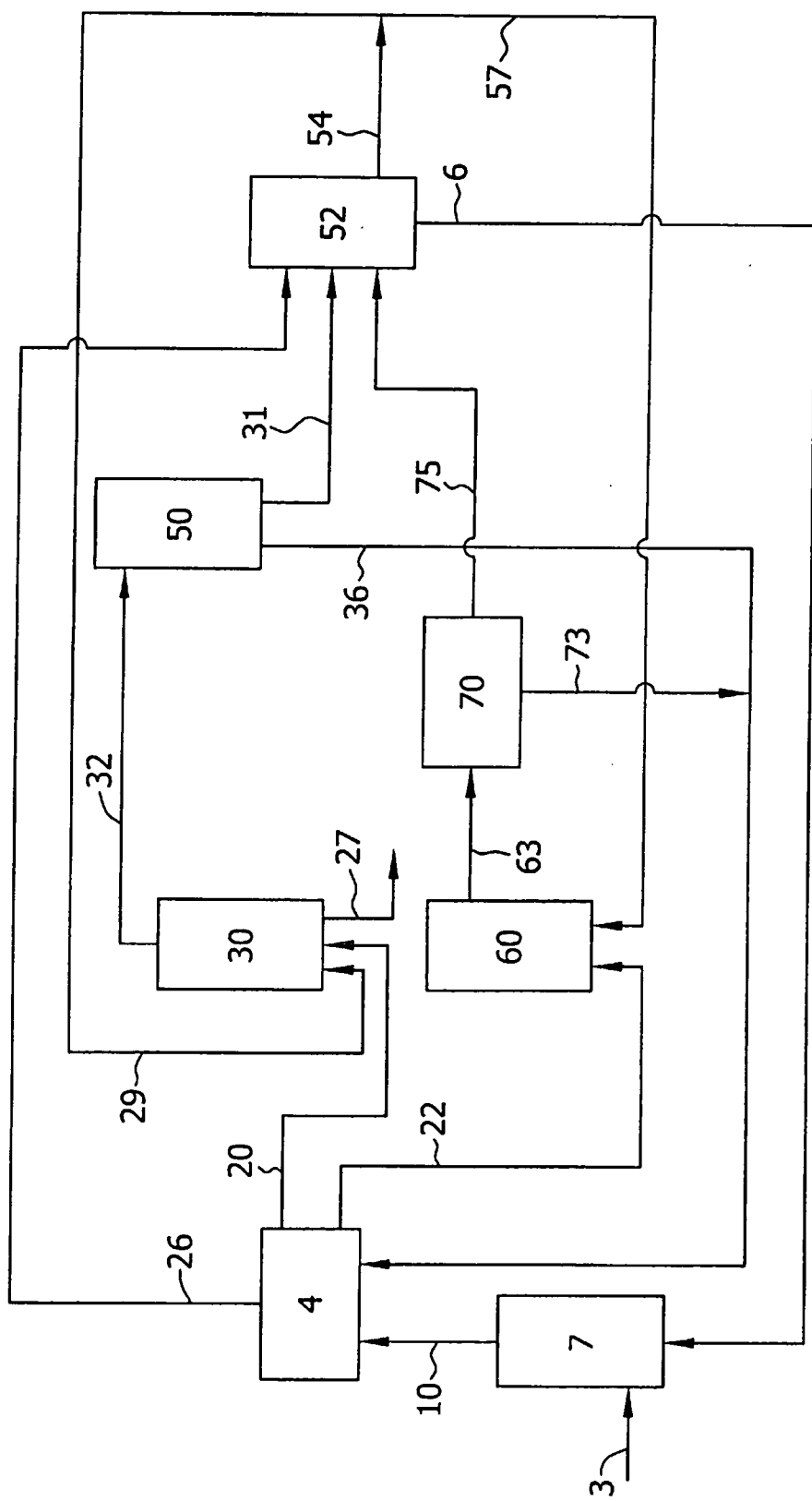


圖 1

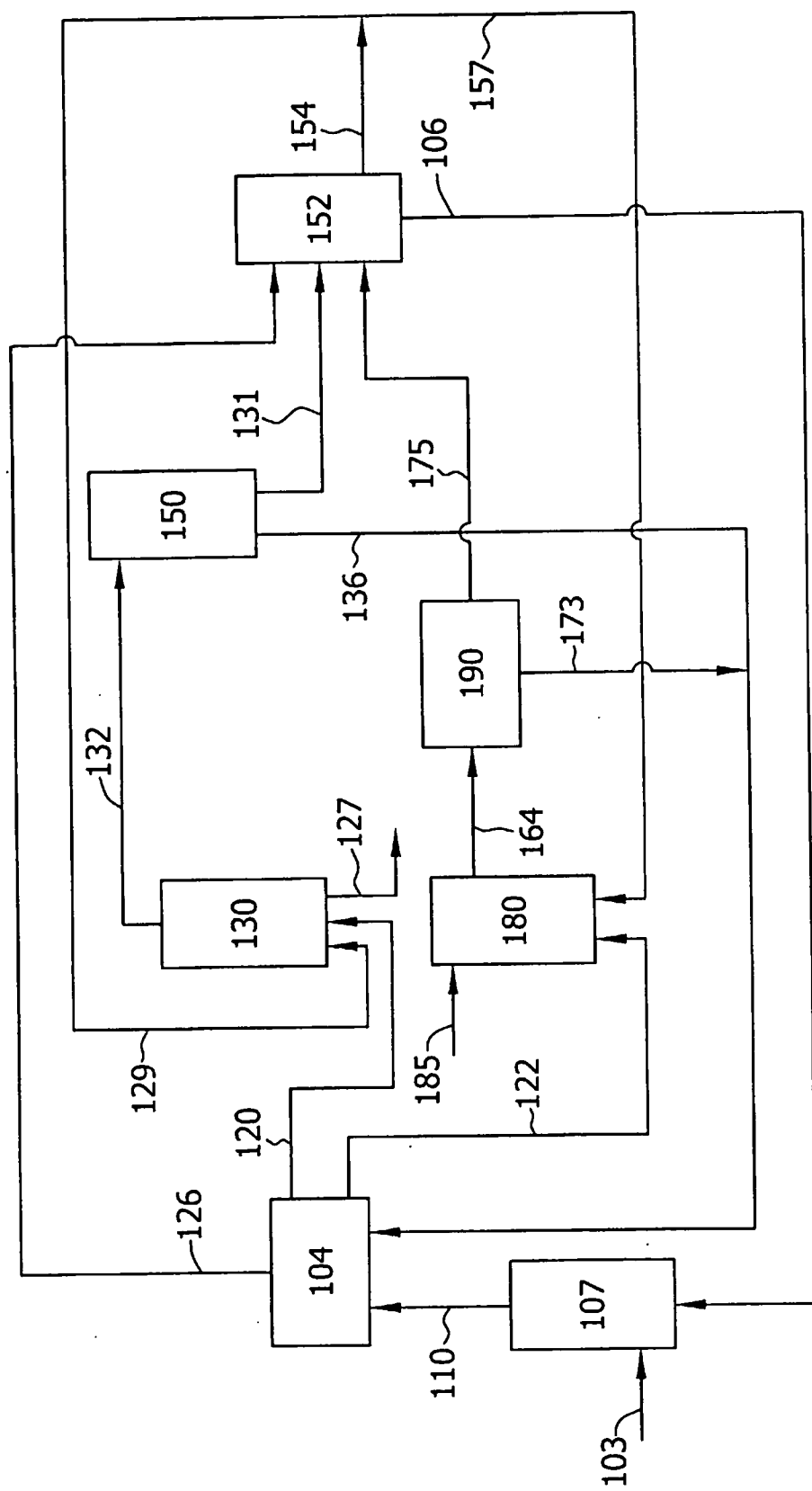


圖 2



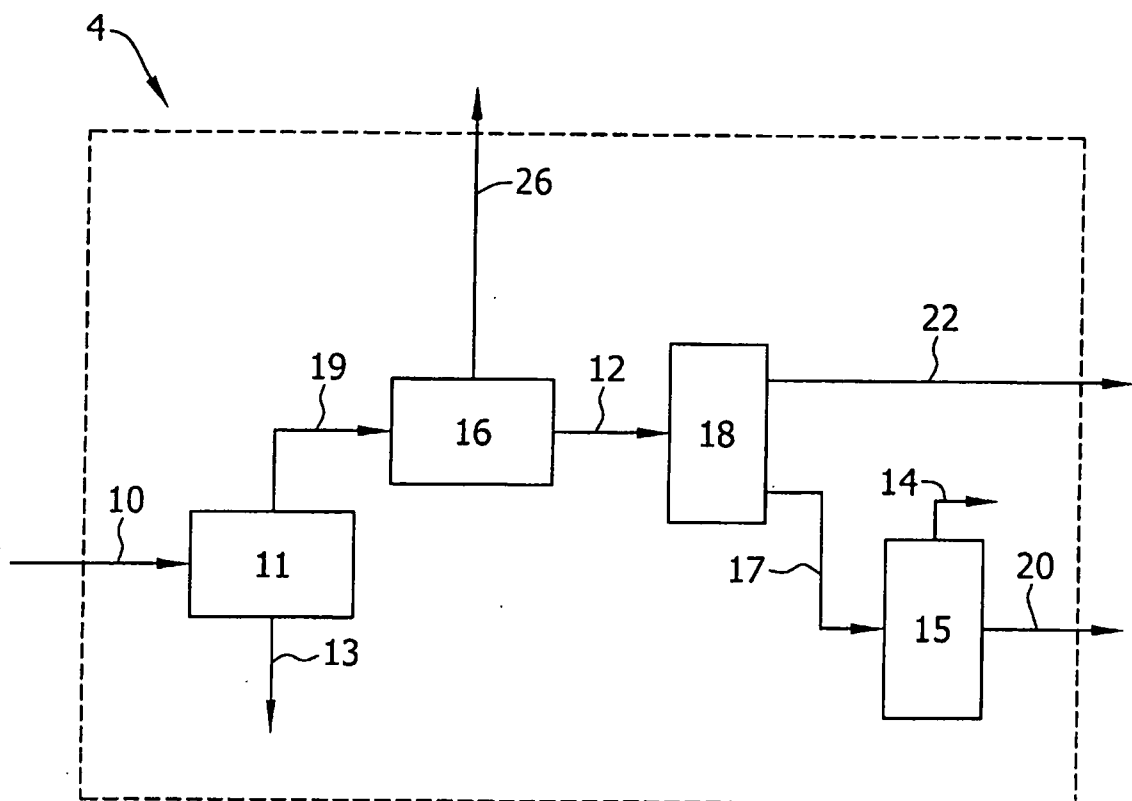


圖 3

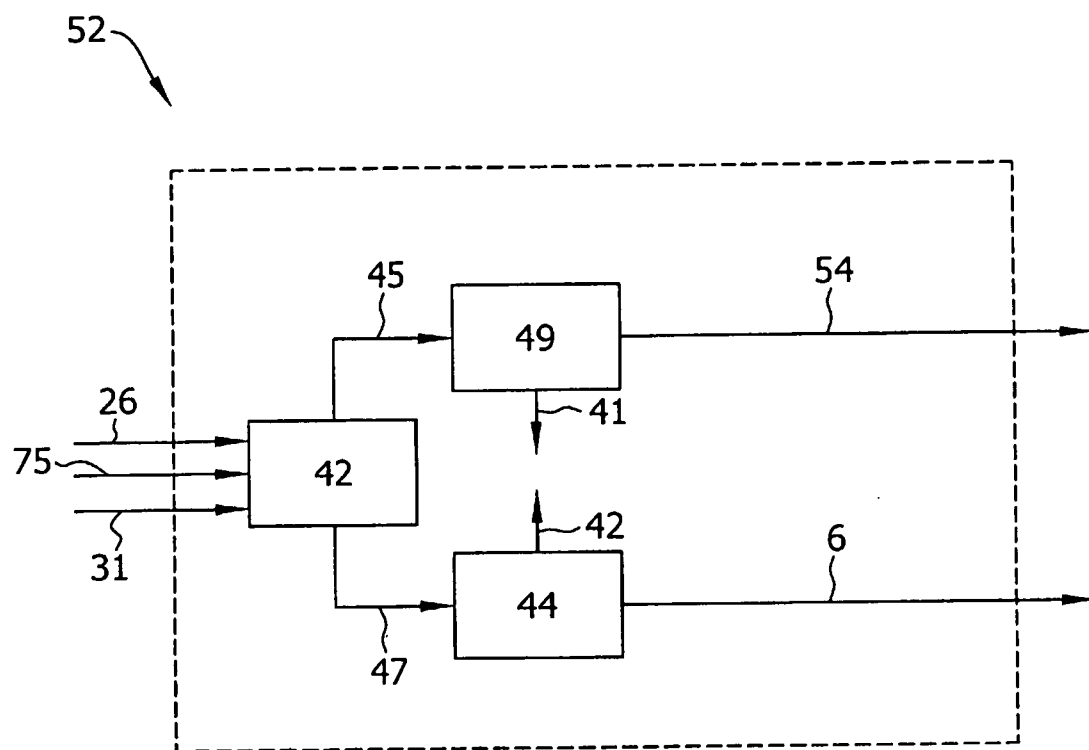


圖 4

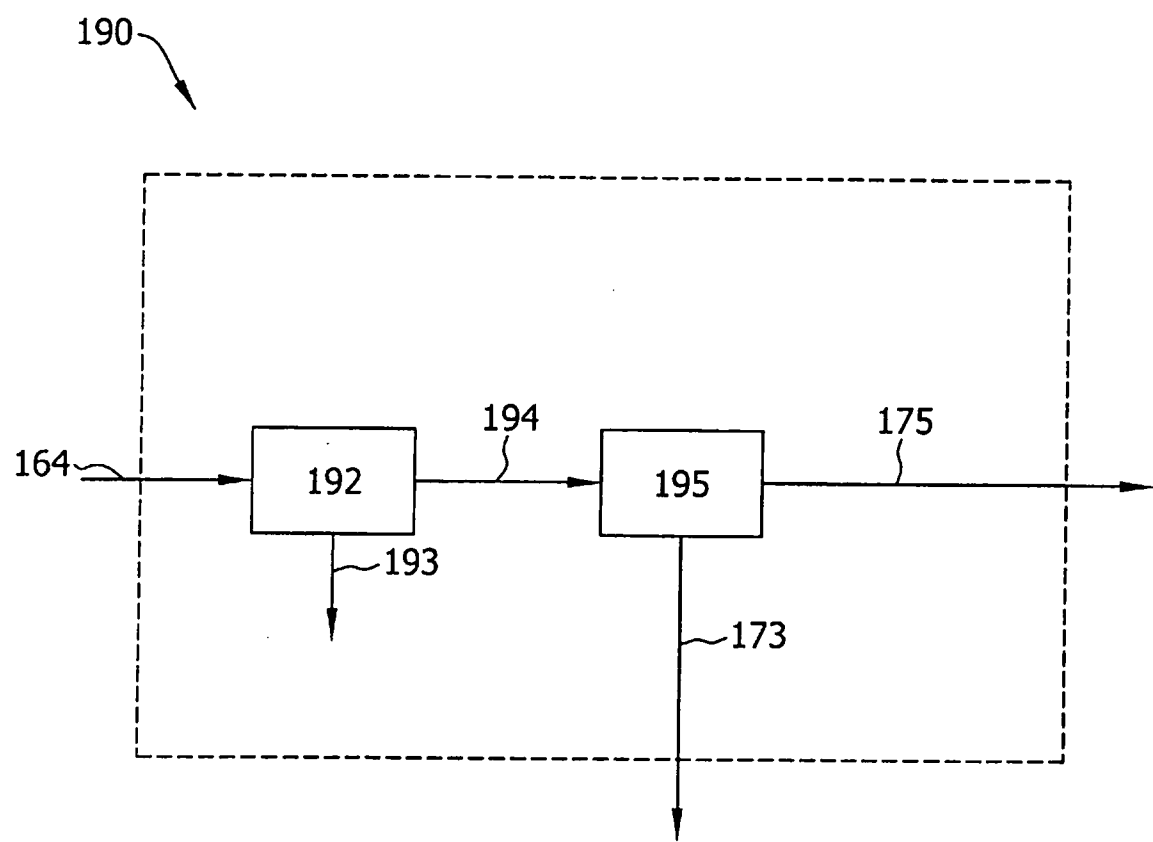


圖 5