



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940448 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098106311

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C01B33/04 (2006.01)

C01B3/50 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/24 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/04

美國

61/033,665

2008/07/11

法國

0854746

(71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司 (法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：布里恩德 皮耶 BRIEND, PIERRE (FR)；爾本 布魯諾 ALBAN, BRUNO (FR)；

夏瑞爾 亨利 CHEVREL, HENRI (FR)；傑漢 丹尼絲 JAHAN, DENIS (FR)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 30 頁

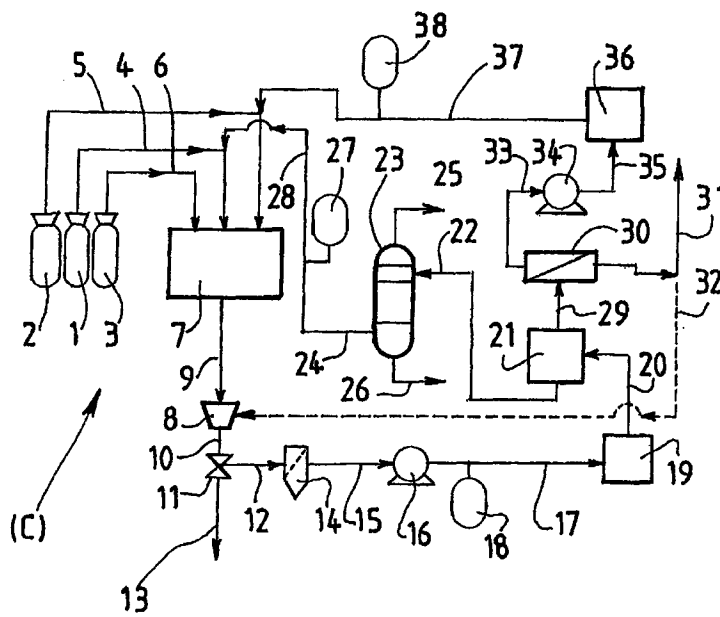
(54)名稱

矽烷 (SiH₄) 回收方法

SILANE (SIH) RECYCLING METHOD

(57)摘要

矽烷回收方法，包含下列連續步驟：a) 將純矽烷/純氫 (SiH₄/H₂) 混合物注入反應腔室內，以製造含矽薄膜；b) 藉由運用入料氣體之幫浦汲取包含步驟 a) 中未經使用的過量矽烷與氫之混合物 (SiH₄/H₂)；c) 藉由該幫浦在接近大氣壓力之壓力下傳送包含至少矽烷 (SiH₄)、氫 (H₂) 以及量不為零之該入料氣體的混合物；以及 d) 從步驟 c) 產生的混合物所產生的氫/入料氣體混合物中分離矽烷 (SiH₄)，所獲得的該矽烷係包含少於 100 ppm 入料氣體，較佳少於 10 ppm 入料氣體且較佳少於 1 ppm 入料氣體，其特徵在於步驟 b) 所產生的至少 50%、較佳 70% 且更佳 80% 的矽烷 (SiH₄) 係於步驟 d) 之後再次使用於新的步驟 a)。



- 1：矽前驅物源
- 2：氫源
- 3：摻雜氣體源
- 4：氣體管線
- 5：氣體管線
- 6：氣體管線
- 7：反應腔室
- 8：幫浦
- 9：管線
- 10：管線
- 11：三通閥
- 12：管線
- 13：管線
- 14：過濾器
- 15：管線
- 16：壓縮構件
- 17：管線
- 18：緩衝槽
- 19：分離構件
- 20：管線
- 21：低溫分離裝置
- 22：管線
- 23：蒸餾管柱
- 24：管線
- 25：管線
- 26：管線
- 27：緩衝槽
- 28：管線
- 29：管線
- 30：薄膜
- 31：排氣孔
- 32：回收管線
- 33：管線
- 34：壓縮構件
- 35：管線
- 36：純化系統
- 37：管線

38：槽

(C)：回收管路



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940448 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098106311

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C01B33/04 (2006.01)

C01B3/50 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/24 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/04

美國

61/033,665

2008/07/11

法國

0854746

(71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司 (法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：布里恩德 皮耶 BRIEND, PIERRE (FR)；爾本 布魯諾 ALBAN, BRUNO (FR)；

夏瑞爾 亨利 CHEVREL, HENRI (FR)；傑漢 丹尼絲 JAHAN, DENIS (FR)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 30 頁

(54)名稱

矽烷 (SiH₄) 回收方法

SILANE (SIH) RECYCLING METHOD

(57)摘要

矽烷回收方法，包含下列連續步驟：a) 將純矽烷/純氫 (SiH₄/H₂) 混合物注入反應腔室內，以製造含矽薄膜；b) 藉由運用入料氣體之幫浦汲取包含步驟 a) 中未經使用的過量矽烷與氫之混合物 (SiH₄/H₂)；c) 藉由該幫浦在接近大氣壓力之壓力下傳送包含至少矽烷 (SiH₄)、氫 (H₂) 以及量不為零之該入料氣體的混合物；以及 d) 從步驟 c) 產生的混合物所產生的氫/入料氣體混合物中分離矽烷 (SiH₄)，所獲得的該矽烷係包含少於 100 ppm 入料氣體，較佳少於 10 ppm 入料氣體且較佳少於 1 ppm 入料氣體，其特徵在於步驟 b) 所產生的至少 50%、較佳 70% 且更佳 80% 的矽烷 (SiH₄) 係於步驟 d) 之後再次使用於新的步驟 a)。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於矽烷 (SiH_4) / 氫 (H_2) 回收的設備與方法。首要預期應用係用於沉積薄矽膜。然而，此系統可用於規格類似的其他應用。

【先前技術】

太陽能的成本可藉由減少光伏電池的製造成本而降低。在所謂的「薄膜」科技中，尤其就矽係沉積作為薄膜的應用而言且更尤其就微晶非晶矽解決方案而言，減少用於沉積活性膜的氣體消耗係有助於降低整體製造成本。

以薄微晶及/或非晶矽膜生產光伏電池需要使用諸如 H_2 、 SiH_4 、摻雜氣體，例如 TMB (三甲基硼)、 PH_3 (磷)、 B_2H_6 (乙硼烷)，還有 N_2 、氫、等等之氣體。該等太陽能電池不久將在即將達到每年數億瓦產能的設備中生產。

生產供太陽能電池用的薄矽膜需要在基材上依序沉積 p-型摻雜矽膜、未摻雜矽膜、以及 n-型摻雜矽膜。各別矽沉積作用係於實行選自於 CVD (包括 MOCVD、PECVD、ALD、HWCVD、APCVD、VTD、等等) 或是 PVD (尤其是蒸鍍與濺鍍) 之方法的腔室中進行。

舉例來說，將基材放置於第一腔室內，其中係傳送含有矽烷、諸如 TMB 之摻雜物、以及作為載體氣體之氫的氣體混合物，以在基材上製造 p-型矽層。然後將基材移至第二腔室內，其中係傳送氫/矽烷氣體混合物，以形成未摻雜

膜。然後可將基材移至第三腔室內，其中係傳送包含作為載體氣體之氫、矽烷、以及諸如磷 PH_3 之摻雜物的氣體混合物，以在基材上製造 n-型摻雜膜。用於製造該樣裝置的此類方法方法有個趨勢，那就是上方沉積有該等膜的基材變得越來越大。於是，沉積腔室尺寸與引進的氣體體積，尤其是作為載體氣體的氫，亦必須增加。在現有設備中，沉積腔室內未被使用的氣體在被處理之前係藉由幫浦汲取，以便消除危險的流出物。

沉積目標活性膜所需的氣體量極大。因為預期設備以及和科技本質相關的氣體的固有需求，所以一就氫而言一必要流速將達到每小時幾十個或甚至幾百個 m^3 。就氫而言，還有就矽烷而言，氣體傳送因此變得有問題。該所需體積延滯了該等科技的發展。

降低矽烷 (SiH_4) 與氫 (H_2) 的傳送/運輸管理成本的一個方式是在排出沉積反應器後立即回收該等氣體。

然而，再次引進反應器的氣體必須符合用於獲得良好品質之膜所需的規格。

主要規格為下列：在 SiH_4 與 H_2 中的 H_2O 、 O_2 及 N_2 濃度 $< 1 \text{ ppm}$ ，以防止形成氧化物及/或氮化物；摻雜氣體，例如 PH_3 、 B_2H_6 、及 TMB 的濃度係根據所需摻雜類型與程度控制。此外，在反應期間可能會形成大量粉末；該等粉末的濃度於是必須降低至可接受的數值，亦即，降至足夠低而可和—舉例來說—含有該等粉末之氣體流入的各種構件的操作模式相容以及和預期應用（舉例來說，用於生產太

陽能電池的薄-膜沉積作用) 相容之位準。該等構件為，舉例來說，壓縮機、吸附單元、等等。不僅如此， SiH_4/H_2 比例與該等氣體的流速必須能夠受到調控。

由於目前科技的關係，上述問題是新的。然而，文獻揭露了一些特性。

一種廢棄氣體回收方法係，舉例來說，說明於文件 JP 58223612A "Apparatus for forming amorphous silicon film" 中。該專利申請案—發表於 1983 年—提供了用於增進在藉由 PECVD (電漿強化化學氣相沉積) 沉積非晶矽膜時矽烷之使用程度的解決方案：此涉及到將氫從沉積反應器出口所回收的氣體中分離並隨後將矽烷回收至此同一反應器入口。上述文件出示一種解決方案，其中分離與回收係需要用到—特別是一使用液態氫之冷凝捕集器。然而，該文件並未處理回收氫的問題。再者，該方法為一真空方法，因此代表在操作矽烷時很難完全控制的危險，矽烷是極易揮發的還原劑，於是對氧化劑—例如，舉例來說，在有可能返回方法之空氣內所含的氧—有高親和力。

在光伏領域中，上文所評論之詳述於專利申請案 JP 58223612A 中的解決方案迄今尚未被實行用於分離且隨後回收用作為薄-膜沉積前驅物之氣體。再者，現今並無工業級解決方案用於回收矽烷及/或氫氣並在矽膜沉積方法中再次使用該等氣體。排出的氣體僅經過處理並移除。

再者，專利 US 5 785 741 "Process and system for separation and recovery of perfluorocompounds gases" 出示

了一種用於分離 PFC 氣體以回收該等氣體的解決方案。此解決方案可運用於微電子工業。就回收該等 PFC 氣體而言，洗氣器、過濾器、薄膜、冷凝捕集器與 PSAs（壓力搖擺吸附器）是必需的。上述解決方案是有用的，但為了運用其他氣體（舉例來說，矽烷與氫）以及運用於另一領域（舉例來說，在光伏工業的情況中），此方法的改良與簡化形式是必要的。

為了從氫中分離矽烷，解決方案已說明於文件 EP 0 644 153 "Procédé de séparation du Silane à l'aide d'une membrane" [*method of separating silane using a membrane*] 以及 "Separation of hydrogen from silane 經由 membranes: a step in production of ultra-high purity silicon" 中，其係涉及使用薄膜從在製造高純度矽時的氫中分離矽烷。此元件可運用在為了回收用於關於非晶矽之薄-膜沉積的應用的矽烷與氫所發展的解決方案中。然而，這是為了進行此回收所設計的科技解決方案中的一個基本要件。再者，薄膜分離不能傳送高純度氣體，但是高純度氣體在上文所提到的預期應用中是不可或缺的。

最後，專利 EP 0 645 345 揭示了一種用於從含有至少氫、氮及/或氫的氣體混合物中分離氣態氫化物或氣態氮化物混合物（例如 PH_3 、 AsH_3 、 Si_2H_6 ）的薄膜分離方法。所提出的解決方案於是使得有可能—在一側—濃縮氣態氫化物（就光伏工業的一應用而言，在此情況中，該等氣體係用於摻雜）並且僅讓氫、氮及/或氫的混合物—在另一側，

亦稱作滲透側—通過薄膜。

該類分離作用係使用聚醯亞胺或聚芳醯胺類型的聚合物薄膜進行。

因此，迄今尚未實行令人滿意的解決方案，以有效率並完整地進行回收在製造尤其是藉由沉積矽薄膜—無論該等係經摻雜與否—形成的結構時所使用的氣體所需要的各式各樣步驟。

總而言之，為了減少在製造—舉例來說—藉由 CVD 或是 PVD 沉積的薄矽膜所製成的系統，例如尤其是由薄矽膜所製成的光伏電池時氫及/或矽烷的消耗，解決方案必須提供的好處為，舉例來說：

- 從氣態流出物（在用於沉積非晶矽薄膜的反應器出口回收的流出物）中分離粉末，
- 從矽烷/氫混合物中濃縮矽烷，
- 從抽吸單元內所使用的氫中分離欲回收的氣體，作為穩定物或（多個）腔室的經稀釋下游；
- 從矽烷或從氫中分離摻雜氣體；以及
- 收集矽烷與氫氣，以將彼等再次引進至沉積反應器並將彼等再次使用於該沉積方法。

【發明內容】

本發明的目標係減少先前技藝的所有或某些前述缺點。

為此，本發明之一標的為一種矽烷回收方法，其包含

下列連續步驟：

a) 將純矽烷/純氫 (SiH_4/H_2) 混合物注入一反應腔室內，以製造含矽薄膜；

b) 藉由運用一入料氣體之幫浦汲取包含步驟 a) 中未經使用的過量矽烷與氫之混合物 (SiH_4/H_2)；

c) 藉由該幫浦在接近大氣壓力之壓力下傳送包含至少矽烷 (SiH_4)、氫 (H_2) 以及量不為零之該入料氣體的混合物；以及

d) 從步驟 c) 產生的混合物所產生的氫/入料氣體混合物中分離矽烷 (SiH_4)，所獲得的該矽烷係包含少於 100 ppm 入料氣體，較佳少於 10 ppm 入料氣體且較佳少於 1 ppm 入料氣體，

其特徵在於步驟 b) 所產生的至少 50%、較佳 70% 且更佳 80% 的矽烷 (SiH_4) 係於步驟 d) 之後再次使用於新的步驟 a)。

該入料氣體是能使氫被輸出該反應腔室並提供幫浦令人滿意的潤滑作用的重質氣體。舉例來說，入料氣體為氮或氫。較佳地，入料氣體為氮。

「純氣體」一詞係理解為意指包含少於 1 ppm 雜質，舉例來說，少於 1 ppm 氮之氣體。摻雜物—例如上文所提到的那些摻雜物—並不被視為雜質。

本發明的另一標的為一種利用上文所定義之方法的矽烷/氫回收方法，該方法又包括步驟：

e) 以俾使氫中的入料氣體含量不大於 100 ppm、較佳

不大於 10 ppm 且較佳不大於 1 ppm 的方式純化步驟 d) 所產生的氫 (H_2)，

其特徵在於步驟 b) 所產生的至少 50%、較佳 70% 且更佳 85% 氫 (H_2) 係於步驟 e) 之後再次使用於新的步驟 a)。

藉由在真空中沉積金屬製造薄-膜的技術已廣泛實施。在極低壓力 (100 個帕斯卡等級) 時，金屬蒸氣分子以和其他分子碰撞之極低風險移動。將該金屬蒸氣濺鍍在無遭受擴散現象阻礙且無氧化風險的基材上。所獲得的膜於是極純且極規則。

再者，實行本發明方法的方式可包括一或多個下列特徵：

-如同上文所定義之方法，其特徵在於幫浦所利用的該入料氣體為氮 (N_2)；

-如同上文所定義之方法，其特徵在於步驟 c) 所產生的混合物係包含 30% 至 90% 氮 (N_2)，較佳 60% 至 80% 氮；

-如同上文所定義之方法，該方法又包括介在步驟 c) 與 d) 之間的壓縮步驟，在該步驟期間，接近大氣壓力的幫浦的傳送壓力係增大至介於 2 巴與 35 巴之間、較佳介於 5 巴與 15 巴之間且更佳介於 8 巴與 10 巴之間的壓力；

-如同上文所定義之方法，該方法又包括在步驟 d) 之前的過濾步驟，其係用於過濾步驟 c) 所產生的混合物內含的雜質；

-如同上文所定義之方法，該方法又包括在壓縮之後且在步驟 d) 之前的水吸附步驟。這是因為步驟 c) 所產生的

混合物內出現的雜質中可能有水。該吸附構件為一舉例來說—PSA 單元或是 TSA 單元，該吸附構件因而出現在利用根據本發明之方法的設備（定義於下文）中；

-如同上文所定義之方法，其特徵在於步驟 d) 係藉由低溫蒸餾及/或分離進行；

-如同上文所定義之方法，其特徵在於在步驟 a) 注入的混合物係包含在氫 (H_2) 中之少於 50% 且較佳少於 25% 的矽烷 (SiH_4)。根據本發明之方法亦可利用於在步驟 a) 注入、包含多於 50 % 矽烷的混合物；

-如同上文所定義之方法，其特徵在於矽烷 (SiH_4) 濃度對氫 (H_2) 濃度的比例—若有必要—係於將包含根據該方法所回收之至少矽烷 (SiH_4) 的矽烷/氫 (SiH_4/H_2) 混合物再次注入新的步驟 a) 之前經控制調整；以及

-如同上文所定義之方法，其特徵在於該反應腔室內的薄-膜製造係於真空中進行。

根據本發明之方法的一個基本特徵是矽烷回收—以及若有必要之氫回收—係不於真空中進行。這是因為矽烷是和空氣有極強烈反應的氣體，因此很難不藉由使用薄膜抑或藉由吸附操作，但是該等技術在對欲回收的氣體有純度要求時不夠令人滿意。此外，由於有空氣、氧或是濕氣進入的風險，所以在真空中操作矽烷就安全性而言代表著極大危險。

再者，一方法係於相對高壓（在大氣壓力或更高）運作的事實表示用於進行根據本發明之方法的設備元件可被

最佳化。

本發明的另一標的為一種於至少相等於大氣壓力之壓力下操作的設備，其係用於回收在薄-膜沉積方法期間利用於真空反應腔室內的至少一氣體，該設備係包含：

- 供給有入料氣體的真空幫浦；
- 至少一純化構件，用於純化該幫浦所汲取的氣體混合物；
- 至少一分離構件，用於分離經純化混合物所產生的氣體；以及
- 至少一回收構件，用於回收經分離氣體至該反應腔室內。

再者，根據本發明之設備的多個具體實例可包含一或多個下列特徵：

- 如同上文所定義之設備，該設備又包括位於純化構件下游與分離構件上游的壓縮構件；
- 如同上文所定義之設備，其特徵在於該分離構件係由低溫相分離及/或低溫蒸餾單元所構成；以及
- 如同上文所定義之設備，其特徵在於該入料氣體為氮（ N_2 ）。

本發明的另一標的為一種上文所定義之設備的用途，其係用於實行根據本發明所定義之方法。

本發明的再另一標的為一種利用根據上文所定義之方法回收的至少一氣體沉積含矽膜的方法。較佳地，此沉積方法係使用包含少於 50%—較佳少於 25%—矽烷的 SiH_4 （前

驅物) /H₂ 混合物進行。上文方法所說明利用於根據本發明之沉積方法的經回收氣體為前驅物矽烷或是前驅物矽烷與氫。

【實施方式】

其他特徵與優點在閱讀完參照第 1 圖所給定之下列說明後將變得顯明。

第 1 圖係展示回收管路 (C)，其包含矽前驅物——尤其是氣體矽烷 (SiH₄)——源 1，以及氫源 2。氫可利用作為載體氣體。該設備亦包括預期用於上述應用之薄-膜製造的摻雜氣體源 3，例如 TMB (三甲基硼)、PH₃ (磷) 或 B₂H₆ (乙硼烷)。視預期應用而定，可使用其他氣體。該等源之氣體輸出物隨後係經由氣體管線 4、5、6 注入反應腔室 7，其為薄-膜沉積作用發生的地方。

舉例來說，該混合物係包含——在氫中——最多 50% 矽烷，較佳少於 25% 矽烷。摻雜物元素的濃度通常少於 5% 並取決於所欲摻雜位準及所使用前驅物的摻雜效率。於是，H₂ 濃度對 SiH₄ 濃度的比例係精確地挑選且必須在混合物引進反應腔室 7 之前控制。

一旦將該混合物注入反應腔室 7 內，就發生沉積作用。在沉積期間，提前引進的一定量 (總計可能高達 85%) 的矽前驅物——尤其是矽烷——在腔室內部的反應期間並未被使用到。由於本發明的一個目標係回收所有或是幾乎所有此未使用量，所以該設備的其餘構件係用於回收此矽烷。依

據根據本發明之方法的變化例，除了矽烷以外，亦回收氫。幫浦 8 係置於反應腔室 7 的下游。此幫浦 8 係經由管線 9 取得包含在腔室 7 內未使用的過量矽烷/氫 (SiH_4/H_2) 的混合物，管線 9 內的壓力為數毫巴。該混合物可又包括雜質，例如，舉例來說， H_2O 、 O_2 、微量摻雜物，例如 PH_3 、 B_2H_6 、及 TMB，以及由於注入的電漿分解所造成而形成在反應器內的顆粒。幫浦 8 係，舉例來說，供給有氮 (N_2) (如上文所定義，此處係用作為「入料氣體」)，尤其是因其惰性特性、潤滑特性及輕質氣體逸入特性。此在幫浦 8 的出口產生包含尤其有氮、矽烷(一般為 0.01%至 15%)與氫(10%至 80%)的混合物，該混合物係以接近大氣壓力之壓力在管線 10 內流動。

可安裝三通閥 11，以便將混合物引導至管線 12 內，以便回收混合物，或是引導至管線 13 及再加工與排氣裝置內。這使得有可能，舉例來說，根據注入同一反應腔室 7 內的混合物來選擇欲回收之反應腔室 7 所排出的混合物。萬一回收管路失去作用，閥 11 亦可用於將來自管線 10 的混合物排放至管線 13，所以假使根據本發明之回收方法無法運作，來自反應腔室 7 的氣體輸出物可如同先前技藝的標準系統般被移除。

管線 12 內所流動的混合物亦可包括雜質，例如該等說明於上文者。本發明所預期應用的純度要求於是需要最大程度地移除該等雜質，這是可將過濾器 14 置於管線 12 末端的原因。該過濾器 14 係屬於，舉例來說，離心分離器、

慣性/沉降分離器、電分離器、電過濾器、袋狀過濾器、溼式分離器、或洗氣器類型。視壓縮構件 16 的特性而定，過濾器的位置可為壓縮構件 16（舉例來說，壓縮機）的下游或是上游。明確地說，假使壓縮機的吸力充足，過濾器可置於上游，然而，過濾器下游會有部份真空的風險。假使壓縮機的吸力不夠，過濾器則必須放置在壓縮機下游。

依此過濾的混合物在管線 15 內流至壓縮構件 16。從此壓縮構件 16 離去之包含至少矽烷、氫與氮的混合物的壓力係介於 2 巴與 35 巴之間，較佳介於 8 巴與 10 巴之間。較佳壓力是在根據本發明之設備（C）的裝置尺寸與提高工作壓力的能源成本之間取得最佳折衷的壓力。當壓力升高時，該裝置的尺寸就縮減，但須考慮到為了達到高壓所花費的能源成本。註記，1 巴 = 10^5 帕。

根據本發明一變化例，可安裝緩衝槽 18，以便勻化該壓縮構件 16 下游的管線 17 中所流動的混合物的流速差異。此槽 18 的尺寸與其連接至管線 17 的方式係取決於所使用的流速及取決於所欲操作模式。

根據本發明一變化例，可將一或多個雜質移除系統置於壓縮模組周邊。這是因為該確切位置能使對其餘方法有害的一或多種雜質的絕大部份被移除。

氟化化合物的存在可能會導致問題，舉例來說，根據本發明之設備中所存在材料的腐蝕問題或是機械強度問題。假使氟化化合物的存在需要使用特別適宜且因此昂貴的材料，成本亦可能極高。壓縮機 16 係尤其傾向於出現該

等可能的問題。因此，移除系統 19 將較佳置於壓縮系統 16 的上游。

當然，若無有害雜質，不需要添加移除系統。

根據本發明一變化例，為了吸附雜質，例如舉例來說， H_2O 、 O_2 或是氟化或甚至氯化化合物，以一舉例來說—吸附原理運作的分離構件 19（舉例來說，PSA（壓力搖擺式吸附）或是 TSA（溫度搖擺式吸附））係位於壓縮構件 16 的下游。在分離構件 19 下游的管線 20 中流動的是氮/矽烷/氮混合物，壓力為數巴。本發明的目標係回收氣體，例如純矽烷與純氮。「純氣體」一詞係理解為意指含有少於 100 ppm 雜質，舉例來說，少於 100 ppm 氮，或是甚至少於 1 ppm 雜質，舉例來說，少於 1 ppm 氮的氣體。該等規格係取決於所預期的應用。現在，在數巴之壓力下從可能含有高達 90% 氮的初始（矽烷/氮）混合物回收含有少於 100 ppm 氮、較佳少於 1 ppm 氮的氣體（矽烷/氮）混合物是本發明所要解決的技術問題。這是低溫分離裝置 21 置於該管線 20 下游的原因。低溫系統 21 係用於使矽烷（ SiH_4 ）凝結、或甚至凝固，於是確保 SiH_4 之分離。視分離條件（壓力與溫度）而定，凝結的矽烷相可含有較多或是較少量的氮及其他重質產物。視所需規格而定，可料想到另外的矽烷純化步驟（使用，舉例來說，蒸餾管柱或是 TSA）。尤其，可使用蒸餾管柱 23 有效地達到少於 1 ppm 的氮含量，該蒸餾管柱係經供給已凝結於分離器 21 並於管線 22 中流動的混合物。舉例來說，蒸餾管柱 23 可被構形成經由管線 25 移除

所謂的輕雜質以及經由管線 26 移除所謂的重雜質。具有所欲純度的矽烷則在管線 24 中回收。

有各式各樣方法將經純化的 SiH_4 再次注入反應器內：直接地，藉由將該流直接地送至 SiH_4 傳送系統內，或是間接地，藉由通過緩衝槽或甚至藉由填充瓶。較佳地，根據本發明之解決方案係利用緩衝槽（27），其能使來自該管柱的輸出流符合傳送系統的氣體要求。尤其，利用兩個並聯緩衝槽的系統能使一槽在被充填的同時，另一槽被清空，因此使得有可能讓來自管柱之輸出流與傳送系統所需求的流之間完全不相通。該等槽可以，舉例來說，藉由低溫充填法來充填，其為藉由低溫構件所生成之氣體領域的一個眾所周知方法。

根據本發明一變化例，依此回收和純化的矽烷係經由管線 28 再次注入管線 4。

經由管線 29 從系統 21 所進行的分離步驟浮現之呈數巴的 N_2/H_2 混合物可使用薄膜 30 分離，以便一假使有必要的話一回收氫 H_2 ，因為由於需要極低溫度的緣故，氫/氮混合物的蒸餾極為不易。含有少於 100 ppm 氮、或甚至少於 1 ppm 氮的純氫係慣常使用以吸附（PSA、低溫吸附、等等）為基礎的系統獲得。然而，為了完全地運作，該等類型的裝置需要具有有限氮含量（就 PSA 單元而言，少於約 20%，或是就低溫吸附系統而言，少於 5000 ppm）的進入流。藉由使用薄膜，有可能以較低成本去除混合物中的氮，以便使其符合位於下游的可能純化系統的規格。由和純氫分離

所產生的氮係較佳，舉例來說，藉由排氣孔 31 從系統 (C) 移除。由此分離所產生的若干氮亦可藉由將其回收利用，以藉由回收管線 32 供給幫浦 8。氮的再利用在財務上也許不值得，因為氮的成本極低。因此較佳的是使氮排至排氣孔 31，而非將其回收至反應腔室 7 的真空幫浦 8。

在經純化氮所流過的薄膜 30 出口，離開薄膜的氮可用於經由一管線 (第 1 圖未顯示) 再生分離系統 19 或是亦可一假使有必要一在已歷經額外的純化之後經由一管線 33 再次注入 (回收) 反應腔室 7。視所需純度規格而定，此額外的純化可，舉例來說，藉由 PSA 或藉由低溫吸附發生。根據本發明一變化例，在管線 33 中流動的氮係藉由壓縮構件 34 壓縮並經由管線 35 運送至純化系統 36 內。氣體經壓縮的事實能使純化最佳化。舉例來說，使用 PSA 單元，操作壓力大約為 25 巴。依此回收並純化的氮可以，舉例來說，經由管線 37 再次注入管線 5 內。根據本發明一變化例，可使用一或多個槽 38 儲存氮，於是回收的氮流和應用所需之流並不相通。根據本發明另一變化例，所回收的氮可再次注入該槽作為氮源 2。

根據本發明一變化例，回收氣體流的組成可藉由連接至管線 28 及/或 37 或連接至槽 27 及/或 38 的適宜系統 (FTIR、熱導計、等等) 來控制。所測量到的各種數量於是可回傳至監督系統，其可作用在所注入新鮮氣體的流速上，以便控制方法。控制回收氣體品質的另一方法係包含對來自管線 28 及/或 37 或來自槽 27 及/或 38 的該氣體取樣

並對該等樣本進行異地分析。

根據本發明一具體實例，該設備係包括混合槽或腔室（第 1 圖中未顯示）。該等腔室係預期用於混合經回收的氣體和來自一舉例來說一源 1 與 2 的純氣體。該等種類的混合物使得有可能在再次注入反應腔室 7 內之前一舉例來說一減少欲混合的經回收氣體之組成品質的變動。

為了使欲注入反應腔室 7 之矽烷/氫混合物呈現和在管線 4 與 5 中流動之含有來自源 1 與 2 之氣體輸出物的矽烷/氫混合物相同的比例，矽烷/氫濃度比例係於混合物注入反應腔室 7 內之前受到控制。

根據一變化例，低溫分離系統 21 係包括用於降低混合物溫度的交換器。該等交換器係以最佳化能源平衡來設計及製作大小。原理係以矽烷液化為基礎。要做到這一點，欲液化之含矽烷氣體的溫度係使用以利用一舉例來說一氮冷卻的交換器而降至低於矽烷液化溫度（氣泡溫度）之溫度，藉此能使此溫度易於調節。可使用其他冷卻源。當矽烷係顯著地呈液態形式時，則有必要從廢棄氣體分離液滴。隨後使用視情況設置有一或多個液滴回收系統的分離鍋，以回收大部份液滴。該氣體所內含的一些氮係液化及/或溶於液態矽烷中。然而，有必要回收高純度矽烷產物，因此較佳的是純化此（主要是）氮/矽烷混合物。較佳地，將使用出口之含有高純度矽烷的蒸餾管柱。

該類低溫分離系統使得根據本發明之方法可持續地進行。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係展示根據本發明並適用於實行本發明標的之方法之例示回收線路的圖示。

【主要元件符號說明】

1	矽前驅物源
2	氫源
3	摻雜氣體源
4、5、6	氣體管線
7	反應腔室
8	幫浦
9、10	管線
11	三通閥
12、13、15	管線
14	過濾器
15、17、20、22、24	管線
16	壓縮構件
18	緩衝槽
19	分離構件
21	低溫分離裝置
23	蒸餾管柱
25、26	管線
27	緩衝槽

28、29	管 線
30	薄 膜
31	排 氣 孔
32	回 收 管 線
33、35、37	管 線
34	壓 縮 構 件
36	純 化 系 統
38	槽
(C)	回 收 管 路

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98106311

※申請日：98.2.27

※IPC 分類：C01B 33/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

3/50 (2006.01)

矽烷(SiH_4)回收方法

C73C 16/455 (2006.01)

Silane (SiH_4) recycling method

16/24 (2006.01)

二、中文發明摘要：

矽烷回收方法，包含下列連續步驟：

a) 將純矽烷/純氫 (SiH_4/H_2) 混合物注入反應腔室內，以製造含矽薄膜；

b) 藉由運用入料氣體之幫浦汲取包含步驟 a) 中未經使用的過量矽烷與氫之混合物 (SiH_4/H_2)；

c) 藉由該幫浦在接近大氣壓力之壓力下傳送包含至少矽烷 (SiH_4)、氫 (H_2) 以及量不為零之該入料氣體之混合物；以及

d) 從步驟 c) 產生的混合物所產生的氫/入料氣體混合物中分離矽烷 (SiH_4)，所獲得的該矽烷係包含少於 100 ppm 入料氣體，較佳少於 10 ppm 入料氣體且較佳少於 1 ppm 入料氣體，

其特徵在於步驟 b) 所產生的至少 50%、較佳 70% 且更佳 80% 的矽烷 (SiH_4) 係於步驟 d) 之後再次使用於新的步驟 a)。

三、英文發明摘要：

Silane recycling method comprising following successive steps:

a) injection of a pure silane/pure hydrogen (SiH_4/H_2) mixture into a reaction chamber in order to fabricate thin films containing silicon;

b) extraction of mixture comprising excess silane unused in step a) and hydrogen (SiH_4/H_2) by means of a pump employing a feed gas;

c) delivery by said pump at a pressure close to atmospheric pressure of a mixture comprising at least silane (SiH_4), hydrogen (H_2) and a non-zero amount of said feed gas; and

d) separation of silane (SiH_4) from hydrogen/feed gas mixture resulting from mixture resulting from step c), said silane obtained comprising less than 100 ppm of feed gas, preferably less than 10 ppm of feed gas and preferably less than 1 ppm of feed gas,

characterized in that at least 50%, preferably 70% and more preferably 80% of silane (SiH_4) resulting from step b) is reused after step d) for a new step a).

七、申請專利範圍：

1. 一種矽烷回收方法，其包含下列連續步驟：

a) 將純矽烷/純氫 (SiH_4/H_2) 混合物注入反應腔室 (7) 內，以製造含矽薄膜；

b) 藉由運用入料氣體之幫浦 (8) 汲取包含步驟 a) 中未經使用的過量矽烷與氫之混合物 (SiH_4/H_2) ；

c) 藉由該幫浦 (8) 在接近大氣壓力之壓力下傳送包含至少矽烷 (SiH_4)、氫 (H_2) 以及量不為零之該入料氣體之混合物；以及

d) 從步驟 c) 產生的混合物所產生的氫/入料氣體混合物中分離矽烷 (SiH_4)，所獲得的該矽烷係包含少於 100 ppm 入料氣體，較佳少於 10 ppm 入料氣體且較佳少於 1 ppm 入料氣體，

其特徵在於步驟 b) 所產生的至少 50%、較佳 70% 且更佳 80% 的矽烷 (SiH_4) 係於步驟 d) 之後再次使用於新的步驟 a) 。

2. 一種運用申請專利範圍第 1 項所定義之方法的矽烷/氫回收方法，該方法又包括步驟：

e) 以俾使氫中的入料氣體含量不大於 100 ppm、較佳不大於 10 ppm 且更佳不大於 1 ppm 的方式純化步驟 d) 所產生的氫 (H_2)，

其特徵在於步驟 b) 所產生的至少 50% 氫 (H_2) 且較佳至少 85% 氫係於步驟 e) 之後再次使用於新的步驟 a) 。

3. 根據申請專利範圍第 1 與 2 項中任一項之方法，其

特徵在於幫浦（8）所運用的該入料氣體為氮（ N_2 ）。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於步驟 c) 所產生的混合物係包含 30%至 90%氮（ N_2 ），較佳 60%至 80%氮。

5. 根據申請專利範圍第 1 與 2 項中任一項之方法，該方法又包括介於步驟 c) 與 d) 之間的壓縮步驟，在該步驟期間，接近大氣壓力的幫浦（8）傳送壓力係增大至介於 2 巴與 35 巴之間、較佳介於 5 巴與 15 巴之間且更佳介於 8 巴與 10 巴之間的壓力。

6. 根據申請專利範圍第 1 與 2 項中任一項之方法，其特徵在於步驟 d) 係藉由低溫蒸餾及/或分離進行。

7. 根據申請專利範圍第 1 與 2 項中任一項之方法，其特徵在於該反應腔室（7）內的薄-膜製造係於真空中進行。

8. 根據申請專利範圍第 1 與 2 項中任一項之方法，其特徵在於矽烷（ SiH_4 ）濃度對氫（ H_2 ）濃度的比例—若有必要—係於將包含根據該方法所回收之至少矽烷（ SiH_4 ）的矽烷/氫（ SiH_4/H_2 ）混合物再次注入新的步驟 a) 之前經控制調整。

9. 一種於至少相等於大氣壓力之壓力下操作的設備（C），其係用於回收在薄-膜金屬沉積方法期間運用於真空反應腔室（7）內的至少一氣體，該設備係包含：

- 經供給入料氣體的真空幫浦（8）；

- 至少一純化構件（14，19），用於純化該幫浦（8）所汲取的氣體混合物；

-至少一分離構件（21，23，30），用於分離經純化混合物所產生的氣體；以及

-至少一回收構件，用於回收經分離氣體至該反應腔室（7）內。

10. 根據申請專利範圍第9項之設備（C），其進一步包括位於純化構件（14）下游與分離構件（21，23）上游的壓縮構件（16）。

11. 根據申請專利範圍第9或10項之設備（C），其特徵在於該分離構件（21，23）係由低溫蒸餾單元所組成。

12. 根據申請專利範圍第9與10項中任一項之設備（C），其特徵在於該入料氣體為氮（ N_2 ）。

13. 一種申請專利範圍第9至12項中任一項所定義之設備（C）的用途，其係用於實行申請專利範圍第1至8項中任一項所定義之方法。

14. 一種用於沉積含矽膜的方法，其係使用根據申請專利範圍第1至8項中任一項所定義之方法回收的至少一氣體。

八、圖式：

（如次頁）

-至少一分離構件（21，23，30），用於分離經純化混合物所產生的氣體；以及

-至少一回收構件，用於回收經分離氣體至該反應腔室（7）內。

10. 根據申請專利範圍第 9 項之設備（C），其進一步包括位於純化構件（14）下游與分離構件（21，23）上游的壓縮構件（16）。

11. 根據申請專利範圍第 9 或 10 項之設備（C），其特徵在於該分離構件（21，23）係由低溫蒸餾單元所組成。

12. 根據申請專利範圍第 9 與 10 項中任一項之設備（C），其特徵在於該入料氣體為氮（ N_2 ）。

13. 一種申請專利範圍第 9 至 12 項中任一項所定義之設備（C）的用途，其係用於實行申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所定義之方法。

14. 一種用於沉積含矽膜的方法，其係使用根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所定義之方法回收的至少一氣體。

八、圖式：

（如次頁）

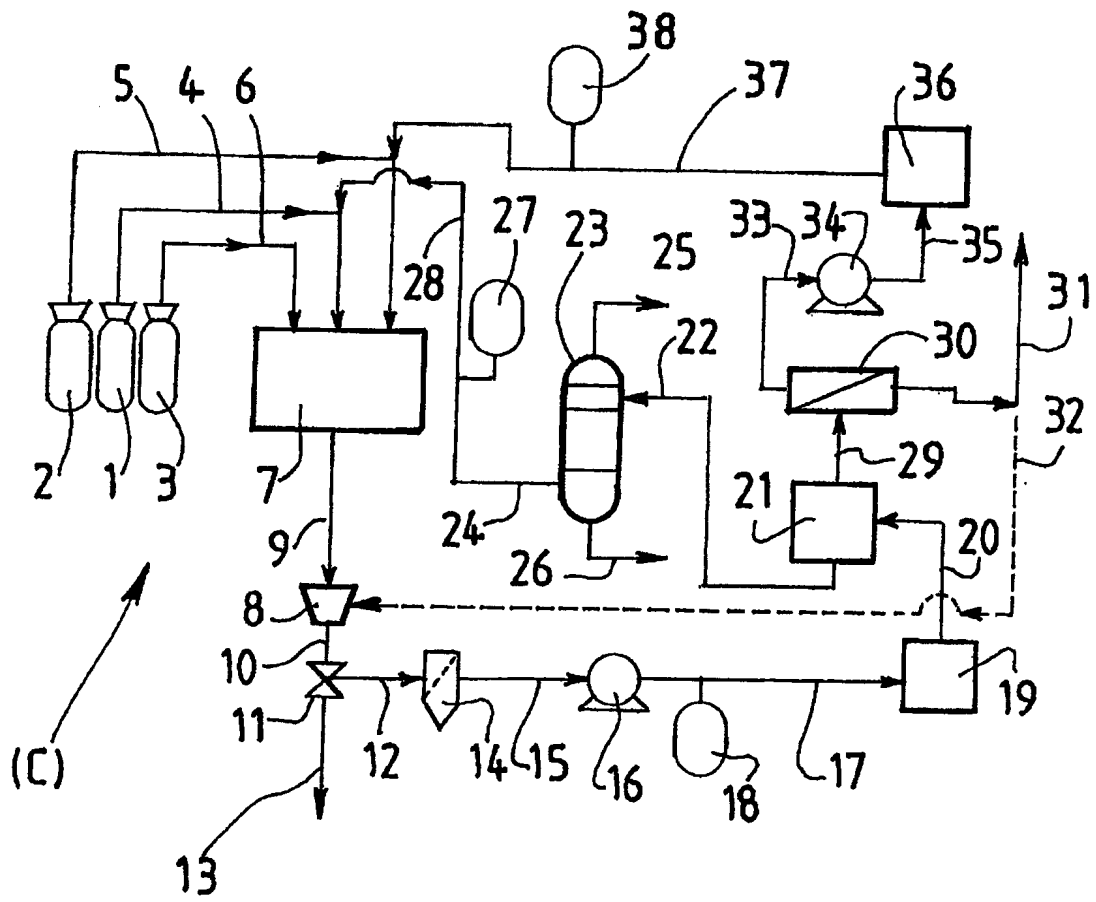


圖 1

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：

1	矽前驅物源
2	氫源
3	摻雜氣體源
4、5、6	氣體管線
7	反應腔室
8	幫浦
9、10	管線
11	三通閥
12、13、15	管線
14	過濾器
15、17、20、22、24	管線
16	壓縮構件
18	緩衝槽
19	分離構件
21	低溫分離裝置
23	蒸餾管柱
25、26	管線
27	緩衝槽
28、29	管線
30	薄膜

31	排氣孔
32	回收管線
33、35、37	管線
34	壓縮構件
36	純化系統
38	槽
(C)	回收管路

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