

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258105 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 07

(21) 申请号 200680032961. 4
 (22) 申请日 2006. 09. 04
 (30) 优先权数据
 102005042753. 7 2005. 09. 08 DE
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2008. 03. 07
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/EP2006/065943 2006. 09. 04
 (87) PCT申请的公布数据
 W02007/028776 DE 2007. 03. 15
 (73) 专利权人 瓦克化学股份公司
 地址 德国慕尼黑
 (72) 发明人 H·赫特莱因 R·豪斯维特
 (74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
 72002
 代理人 过晓东

(51) Int. Cl.
C01B 33/029 (2006. 01)
C01B 33/03 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 CN 1216288 A, 1999. 05. 12, 全文.
 EP 1223145 A, 2002. 07. 17, 全文.
 JP 6127914 A, 1994. 05. 10, 说明书 2-3 页,
 图 1.
 US 5374413 A, 1994. 12. 20, 全文.
 审查员 王源

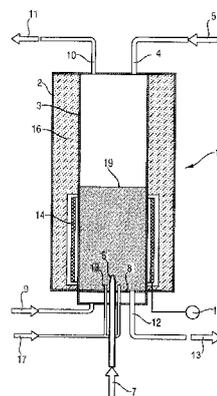
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 6 页

(54) 发明名称

在流化床反应器中制备颗粒状多晶硅的方法和装置

(57) 摘要

本发明涉及用于制备颗粒状多晶硅的方法，其中使包含气态硅化合物的反应气体于 600 至 1100℃ 的反应温度下在具有热表面的流化床反应器内在借助于流化气体流化形成流化床的硅颗粒上作为硅金属沉积，将具有沉积硅的颗粒以及未反应的反应气体和流化气体从该反应器除去，包含 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物存在于该反应器的表面上，且该反应器的表面的温度为 700 至 1400℃，该温度相当于该硅颗粒的温度或者高于该硅颗粒的温度。



1. 用于制备颗粒状多晶硅的方法,其中在具有热表面的流化床反应器内使包含气态硅化合物的反应气体于 600 至 1100°C 的反应温度下作为硅金属沉积在借助于流化气体流化形成流化床的硅颗粒上,将该具有沉积硅的颗粒以及未反应的反应气体和流化气体从该反应器中除去,包含 95 至 99.5 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物存在于该反应器的表面上,且该反应器的表面的温度为 700 至 1400°C,该温度相当于该硅颗粒的温度或者高于该硅颗粒的温度。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,该方法连续地实施。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,包含 97 至 99 摩尔%氢气和 1 至 3 摩尔%气态硅化合物的气体组合物存在于所述反应器的表面上。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述反应器的表面上的温度为 800 至 1100°C。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述流化气体为氢气。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述反应气体包含单硅烷或氯硅烷化合物。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述反应气体包含三氯硅烷。

在流化床反应器中制备颗粒状多晶硅的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及在流化床反应器中制备颗粒状多晶硅的方法和装置。

背景技术

[0002] 高纯度多晶硅尤其是用于制备电子元件和太阳能电池。其是通过含硅的气体或含硅的气体混合物的热分解获得的。该过程称作化学气相沉积 (CVD)。该过程以工业规模在所谓的西门子反应器中实施。

[0003] 最近有许多使用连续的流化床法作为非连续的西门子法的替代的尝试。在此使用由通常接近直径为 200 至 3000 μm 的球形颗粒的硅颗粒组成的流化床。将颗粒加热至优选 600 至 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的沉积温度,并使含硅的气体或气体混合物例如三氯硅烷或三氯硅烷 / 氢气混合物通过流化床。由此元素硅沉积在所有的热表面上,并且硅颗粒的尺寸生长。例如在 DE 19948 395 A1 中描述了该方法及合适的反应器。通过有规律地提取生长的颗粒并添加更小的颗粒作为种子颗粒,该方法在理论上可以连续地以所有与之相关的优点来实施。但实际上硅在诸如反应器壁、安装的部件和喷嘴的热反应器部件上沉积,由于反应器表面上的热阻滞而导致反应器的热机械负荷并因此导致反应器故障。使在热的反应器表面上沉积硅的问题最小化对于经济地实施流化床法具有决定性意义。

[0004] 美国专利申请 US 2002/0102850 A1 (Kim) 中描述了通过连续、非连续或受控制地按计量加入 HCl+ 惰性气体 (H_2 、 N_2 、He、Ar) 或惰性气体 H_2 而避免或除去进料气体喷嘴上的硅沉积物的方法和装置。因为在按计量加入 HCl 时降低了转化率和反应器的空间-时间产率,该方案不利地增加了操作成本。此外使用电子级 HCl 需要额外的用于提纯和保持纯度的加工步骤,并因此承担增加的污染风险和更高的起始原料成本。

[0005] 德国专利 DE 43 27 308 C2 (对应于 US 5,382,412) 描述了一种其中加热区与反应区分离的反应器,并用微波加热反应器。微波加热用于避免器壁过热并因此在壁上沉积,因为提高的器壁温度导致 Si 在器壁上沉积增加。该专利还公开了在高于 400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下于器壁上沉积,并且由于能量损失所以冷却器壁是不经济的。

[0006] US 4,868,013 (Allen) 描述了一种通过喷入冷的惰性气体 (例如 H_2) 来冷却反应器表面从而减少器壁上沉积的方法。

[0007] EP 0 832 312 B1 或 US 2002/0081250 A1 描述了一种使用含有卤素的气态蚀刻剂,如氯化氢、氯气或四氯化硅在流化床反应器的操作温度下或者操作温度附近将器壁上的沉积物蚀刻除去或部分地蚀刻掉。所有所述的蚀刻剂均导致原本的目标反应发生局部逆转,因而降低了反应器的空间-时间产率,并因此降低了该方法的经济性。

[0008] DE 39 10 343 A1 (Union Carbide 公司) 描述了一种通过反应器的双层壁以防止器壁上沉积的反应器。仅有流化气体但无反应气体喷入反应器壁的外环。该申请描述了反应器壁的温度高于流化床的问题,这导致硅沉积于器壁上,从而损害进入反应器内的热量传输。双层壁实现了加热区和反应区的分离,良好地保持热量传输至加热区内。

[0009] 用于避免硅沉积于反应器表面上的所有所述的解决方案的缺点在于,操作成本增

加。按计量加入 HCl/ 惰性气体时,降低了转化率并因此降低了反应器的空间 - 时间产率,因为按计量加入 HCl/ 惰性气体对沉积硅的原本目标具有反作用。此外,如同其他进料气体(氢气、氯硅烷),通常不是供应高纯度的氯化氢。为了使用氯化氢,需要额外的系统以使其具有对应的品质。在冷却器壁时,该方法的能量需求显著升高,以至于使该方法变得不经济。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供用于在具有加热的表面的流化床反应器中制备颗粒状多晶硅的经济的方法,其中减少硅在流化床反应器表面上的沉积。

[0011] 该目的是通过以下方法实现的,其中在具有热表面的反应器内使包含气态硅化合物的反应气体于 600 至 1100°C 的反应温度下以硅金属的形式沉积在硅颗粒上,该颗粒借助于流化气体被流化形成流化床并加热至反应温度,将该具有沉积硅的颗粒以及未反应的反应气体和流化气体从反应器除去,其中包含 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物存在于反应器的表面上,且所述反应器表面的温度为 700 至 1400°C,该温度相当于硅颗粒的温度或者高于硅颗粒的温度。

[0012] 令人十分惊讶地发现,通过将高反应器表面温度与反应器表面上的包含 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物相结合,可以调节反应平衡,其中几乎不再发生硅在反应器表面上的沉积,并因此能够甚至优选地连续实施该方法。

[0013] 根据本发明的方法与现有技术中所述的冷却反应器壁或反应气体喷嘴的方法相比具有更低的能量消耗。此外与现有技术中按计量加入卤化氢的方法相比具有提高的时间 - 空间产率。因此也是经济上有利的。

[0014] 优选包含 97 至 99 摩尔%氢气和 1 至 3 摩尔%气态硅化合物的气体组合物存在于反应器表面上。

[0015] 反应器表面上的气体组合物可以包含其他化合物,例如来自反应器废气的内容物,如循环气体。循环气体是反应器的废气,其中优选通过冷凝除去所有沸点高于 -60°C 的组成份。

[0016] 反应器表面上的温度优选为 800 至 1100°C。

[0017] 流化气体优选为氢气、循环气体或这些气体的混合物。

[0018] 包含气态硅化合物的反应气体优选为单硅烷或氯硅烷化合物或单硅烷 - 氢气混合物或氯硅烷 - 氢气混合物,特别优选为三氯硅烷或三氯硅烷 - 氢气混合物。

[0019] 通过相应地按计量加入定量比例的流化气体和反应气体而调节反应器表面上的局部浓度比。通过喷入具有不同组成的由流化气体和反应气体组成的气体混合物可以在反应器内不同位置处各自不同地调节局部气体组成。根据本发明通过调节气体的量而控制反应器内的气体组成,从而使包含 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物存在于反应器表面上。在剩余的反应空间内存在高比例的,优选 20 至 80 摩尔%,特别优选 30 至 50 摩尔%气态硅化合物在氢气中的气体混合物。

[0020] 在所有气体的总量中,在反应器横截面内的气体组合物优选包含 15 至 60 摩尔%气态硅化合物和 40 至 85 摩尔%氢气,更优选 20 至 50 摩尔%气态硅化合物和 50 至 80 摩尔%氢气。

- [0021] 根据本发明的方法优选在 1 至 20 巴,更优选 1 至 6 巴的绝对压力范围内实施。
- [0022] 本发明还涉及用于实施本发明方法的装置。
- [0023] 该装置为流化床反应器 (1),其包括:
- [0024] a) 耐压套 (2),
- [0025] b) 由热辐射传导率高的材料制成的反应器内管 (3),
- [0026] c) 硅颗粒 (5) 的入口 (4),
- [0027] d) 用于导入包含气态或蒸汽态硅化合物的反应气体 (7) 的入口装置 (6),
- [0028] e) 用于导入流化气体 (9) 的气体分配装置 (8),
- [0029] f) 在流化床表面 (19) 上方收集的未反应的反应气体、流化气体以及反应的气态或蒸汽态产物 (11) 的出口 (10),
- [0030] g) 产物 (13) 的出口 (12),
- [0031] h) 加热装置 (14),
- [0032] i) 加热装置 (14) 的电源 (15),
- [0033] 其特征在于,在待保护的反应器表面的区域内设置有额外的喷嘴 (18),经过该喷嘴将包含 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物 (17) 引入反应器中。
- [0034] 优选将隔热材料 (16) 安装于反应器内管 (3) 的周围以减少能量损失。
- [0035] 加热装置 (14) 优选为热辐射的辐射源,其以环形安装于反应器内管 (3) 的外部而不与其直接接触。
- [0036] 热辐射传导率高优选理解为,反应器管对于由加热器发射的热辐射具有优选大于 80% 的传导率。
- [0037] 在本发明的一个实施方案中,入口装置 (6) 被设计为环状形,并将流化床分为加热区和位于其上的反应区。在该实施方案中,优选地设计加热装置 (14),使得借助于热辐射将加热区内的硅颗粒加热至反应区内被调节为反应温度的温度。
- [0038] 在本发明的范畴内,“反应器表面”和“反应器的表面”优选理解为,反应器壁朝向反应空间的表面(在流化床反应器 (1) 中反应器内管 (3) 朝向反应空间的表面)、入口装置朝向反应空间的表面以及若存在的反应器内安装的部件朝向反应空间的表面。安装的部件为对于流化床反应器常用的部件,如挡流板 (Strömungsbrecher),或气泡破裂 (Gasblasenzerstörer) 部件,如孔底 (Lochböden) 或 Z 字形物体 (Zick-Zack-Körper)。
- [0039] 除了传统的流化床加热之外优选还加热反应器表面。这例如可以通过入口装置表面内的电加热条 (Heizschlangen) 或者通过提高的反应器壁的辐射加热来实施。
- [0040] 通过其他喷嘴、喷枪或部件可以促进反应器中气体组合物的局部浓度调节,如图所示。

附图说明

- [0041] 图 1 所示为根据本发明的反应器的一个实施方案的纵截面,其中将高比例的气态硅化合物在氢气中的气体混合物 (7) 通过喷嘴形式的中心入口装置 (6) 引入反应器中,并将比例为 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体混合物 (17) 通过

周围的喷嘴 (18) 引入反应器 (1) 中。

[0042] 图 2a 和 2b 所示为根据本发明的反应器的一个实施方案的纵截面和横截面,其具有用于导入包含氢气中的气态或蒸汽态硅化合物的反应气体的多个中心喷嘴 (6) 的形式中心入口装置和环形缝隙 (20),通过该环形缝隙将包含 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物引入反应器内管 (3) 中。

[0043] 图 3a 和 3b 所示为根据本发明的反应器的一个实施方案的纵截面和横截面,其具有用于导入包含氢气中的气态或蒸汽态硅化合物的反应气体的多个中心喷嘴 (6) 作为中心入口装置和多个短的或长的底部喷嘴 (21),通过该底部喷嘴将包含 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物引入反应器内管 (3) 中。

[0044] 图 4a 和 4b 所示为根据本发明的反应器的一个实施方案的纵截面和横截面,其中为了防止硅沉积于安装的部件 (22) 及中心喷嘴 (6) 上,通过该中心喷嘴将含有高比例的气态硅化合物的气体混合物引入反应器内管 (3) 中,在安装的部件 (22) 和中心喷嘴 (6) 附近设置有额外的喷嘴 (18),通过该额外的喷嘴将包含 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物引入反应器内管 (3) 中。

[0045] 图 5a 和 5b 所示为根据本发明的反应器的一个实施方案的纵截面和横截面,其中设置有用于保护中心喷嘴 (6) 的表面的环形缝隙喷嘴 (23) 和用于保护反应器内管 (3) 的表面的反应器顶部喷嘴 (24),将包含 99.5 至 95 摩尔%氢气和 0.5 至 5 摩尔%气态硅化合物的气体组合物通过该环形缝隙喷嘴 (23) 和反应器顶部喷嘴 (24) 引入反应器内管 (3) 中。

[0046] 图 6 所示为根据本发明的反应器中反应气体浓度的降低的测量。为此将在反应器外部设置有刻度尺 (28) 的直径为 6mm 的试样吸管 (27) 径向穿过反应器内管 (3) 以不同的深度插入反应器中。因此可以测量特定的反应器高度的径向浓度分布。为了获得关于反应器内轴向浓度分布的信息,在反应器的不同高度处设置多个用于插入试样吸管的孔,并进行相同的测量(未示出)。在具有毛细管柱(OV1 柱)的气相色谱(29)中进行气体浓度测量分析。在此通过气态流动相与液态静止相之间的倍增分布(multiplikative Verteilung)分离单独的气体组成份。使用热传导检测器在洗出液中检测分离出的组成份。在所有反应器内管表面和所有安装在反应器内部的部件如喷嘴等邻近,反应气体浓度下降至 20 至 80 摩尔%。浓度下降在最初的 6 个颗粒层中,即在其中平均颗粒直径为 0.75mm 的 4.5mm 的边界层中,具有 S 形分布。测量器壁距离为 0mm(25) 处的浓度为 0.5 至 5%,作为极限值。在距离为 1、2、3、4、5mm 等处进行进一步测量。在距离大于或等于 5mm 处(25) 测量时,该位置位于反应气体浓度为 20 至 80 摩尔%的反应空间(26)内。

[0047] 图 7 所示为在图 6 中示出的最初的 6 个颗粒层内的浓度降低情况的 S 形分布。

具体实施方式

[0048] 以下实施例用于进一步阐述本发明:

[0049] 实施例 1:

[0050] 反应器内管,即内径为 600mm 且长度为 2200mm 的石英管,位于内径为 770mm 的耐压不锈钢容器内。在石英管底端,具有开口的石英板形成用于流化气体的气体分配器。在直径为 250mm 的中心环中安装内径为 20mm 且长度为 250mm 的 4 个其他的石英管,其从气体分配板延伸进入反应器内管中作为导入含硅的气体或气体混合物的入口装置。此外,石英

板还具有 2 个开口以取出产物。

[0051] 具有辐射加热器以借助于热辐射将能量输入反应器中。其包括彼此环状相连的围绕着反应器内管而不与之接触的石墨板。该辐射加热器通过可调的电压源供电。其最大功率为 200kW。

[0052] 该反应器的起始装料为 225kg 平均粒径为 600 μm 的硅颗粒。

[0053] 在反应器中调节以下的条件：

[0054] 流化气体（氢气）： 290 m^3/h （标准条件）

[0055] 流化气体的初始温度： 400 $^{\circ}\text{C}$

[0056] 反应气体三氯硅烷： 270kg/h

[0057] 操作温度： 900 $^{\circ}\text{C}$

[0058] 反应器内压力： 200kPa（绝对）

[0059] 反应器壁温度： 910 $^{\circ}\text{C}$

[0060] 喷嘴壁温度： 910 $^{\circ}\text{C}$

[0061] 加热功率： 190kW

[0062] 借助气相色谱测量法在所述的参数设置下测量反应器管内侧和反应气体喷嘴外侧的氢气中的反应气体浓度为 0.1 摩尔%三氯硅烷。流化床以约 1.5 倍的流化速度 (Lockerungsgeschwindigkeit) u_{mf} 运行 700 小时。然后分离出的颗粒的粒径分析显示, 平均粒径为 665 μm 。反应器管内侧和反应气体喷嘴外侧在 700 小时后实施局部硅沉积。沉积于器壁上的最大厚度为 0.8mm。沉积于喷嘴上的最大厚度为 0.9mm。

[0063] 实施例 2 至 9：

[0064] 与实施例 1 相似, 但是改变参数操作温度、喷嘴壁温度、反应器壁温度以及器壁上或喷嘴上的反应气体浓度, 其他条件保持相同, 并测定器壁上和入口装置上的最大沉积 /h。表 1 列出改变的条件以及器壁上的最大硅沉积。表 2 列出改变的条件以及入口装置上的最大硅沉积。

[0065] 表 1 操作参数的改变和 2 巴（绝对）的反应器压力下反应器壁上的硅沉积

[0066]

实施例	操作温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反应器壁温度 ($^{\circ}\text{C}$)	器壁上局部的 反应气体浓度 (摩尔%)	器壁上的沉积 ($\mu\text{m}/\text{h}$)
1(对比)	900	910	0.1	0.8
2	900	910	5	0.02
3(对比)	900	800	0.1	2.0
4(对比)	900	800	5	1.1
5(对比)	1000	1010	0.1	1.0
6	1000	1010	5	0.01

7(对比)	1000	900	0.1	2.5
8(对比)	1000	900	5	1.2
9	950	950	2	0.02

[0067] 表 2 操作参数的改变和 2 巴（绝对）的反应器压力下喷嘴上的硅沉积

[0068]

实施例	操作温度 (°C)	喷嘴壁温度 (°C)	喷嘴上周部的 反应气体浓度 (摩尔%)	喷嘴上的沉积 ($\mu\text{m}/\text{h}$)
1(对比)	900	910	0.1	0.9
2	900	910	5	0.01
3(对比)	900	800	0.1	2.1
4(对比)	900	800	5	1.0
5(对比)	1000	1010	0.1	0.8
6	1000	1010	5	0.01
7(对比)	1000	900	0	2.3
8(对比)	1000	900	5	1.0
9	950	950	2	0.01

[0069] 非本发明的实施例 3、4、7 和 8（比较例）表明在反应器壁温度低于操作温度时，局部硅沉积增加。此外，非本发明的实施例 1、3、5 和 7 表明在反应气体浓度低于 0.5% 时，器壁上的沉积令人惊讶地增加。这同样适用于喷嘴壁上的沉积。

[0070] 实施例 10 至 16：

[0071] 以下部件安装在根据实施例 1 的反应器中：

[0072] 实施例 10、11 和 12：

[0073] 安装额外的喷嘴，如图 5 中 (24) 所示。输送流量为每个喷嘴 $10\text{m}^3(\text{stp})$ 的包含 99.9 至 95 摩尔%氢气和 0.1 至 5 摩尔%三氯硅烷的气体组合物通过横截面直径为 3mm 的额外的喷嘴。

[0074] 实施例 13、14 和 15：

[0075] 安装其中流过气体的环形缝隙，如图 2 中 (20) 及图 5A 中 (23) 所示。通过横截面直径为 2mm 的环形缝隙将包含 99.9 至 95 摩尔%氢气和 0.1 至 5 摩尔%三氯硅烷的气体组合物的流速调节为 $2\text{m}/\text{s}$ 。

[0076] 实施例 16：

[0077] 安装其中流过气体的环形缝隙,如图 2 中 (20) 及图 5A 中 (23) 所示。通过横截面直径为 2mm 的环形缝隙将包含 98 摩尔%氢气和 2 摩尔%三氯硅烷的气体组合物的流速调节为 2m/s。将流化床的操作温度和安装的部件的温度调节至 950℃。

[0078] 与实施例 1 相似,但是改变参数操作温度、安装的部件的温度以及部件上的反应气体浓度,其他条件保持相同。表 3 列出改变的条件和部件上的最大硅沉积。非本发明的实施例 12 和 13 证明,在反应气体浓度低于 0.5% 时,令人惊讶地增加了器壁上的沉积。

[0079] 表 3 操作参数的改变和 1 巴 (绝对) 的反应器压力下安装的部件上的硅沉积

[0080]

实施例	操作温度 (℃)	部件的温度 (℃)	部件上局部的 反应气体浓度 (摩尔%)	部件上的沉积 ($\mu\text{m}/\text{h}$)
10	700	700	5	0.05
11	700	700	2	0.02
12(对比)	700	700	0.1	0.8
13(对比)	1200	1200	0.1	1.0
14	1200	1200	2	0.01
15	1200	1200	5	0.04
16	950	950	2	0.01

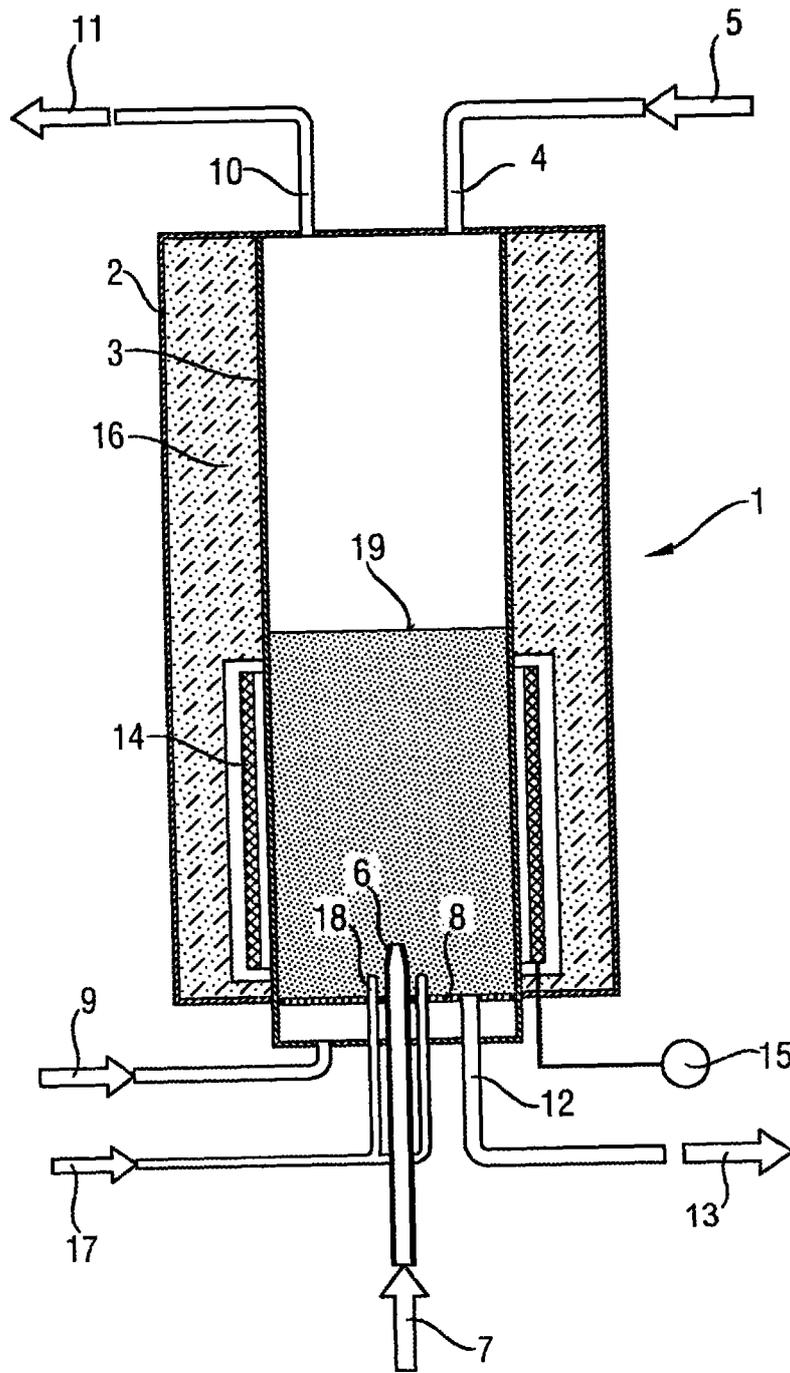


图 1

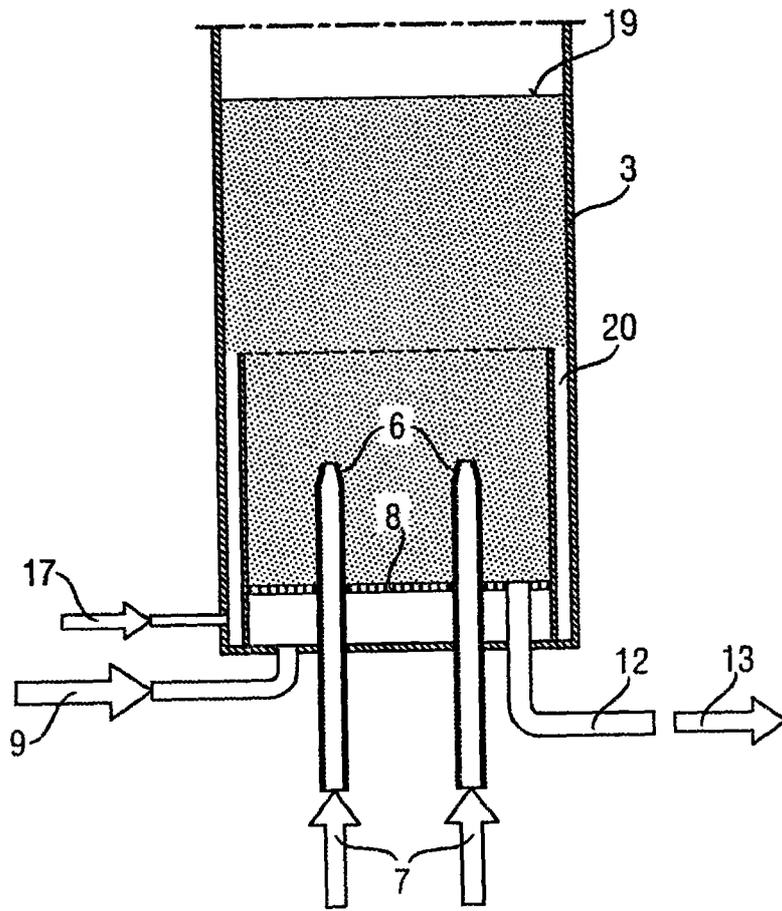


图 2a

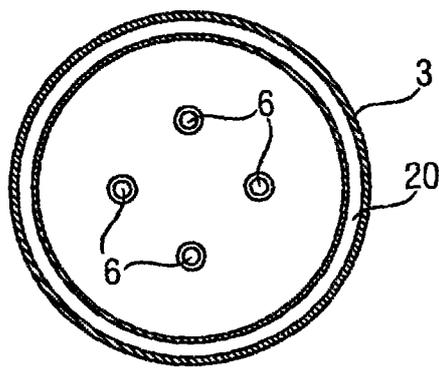


图 2b

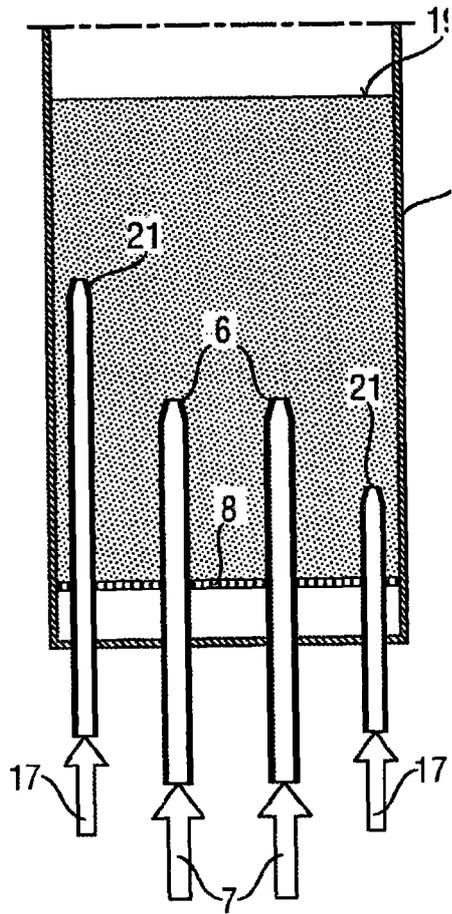


图 3a

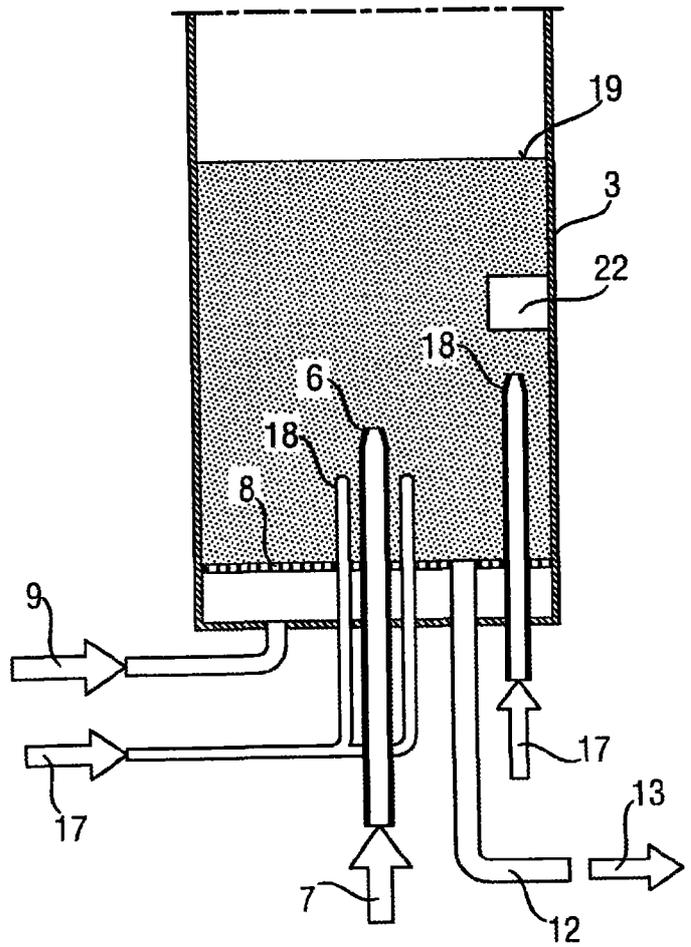


图 4a

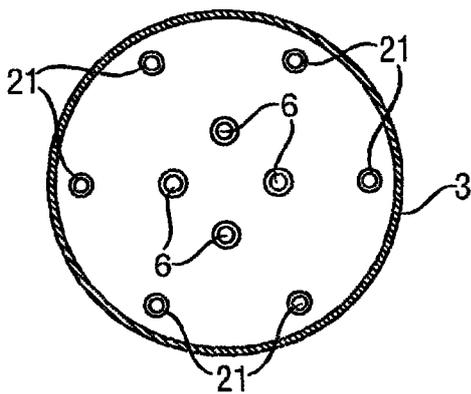


图 3b

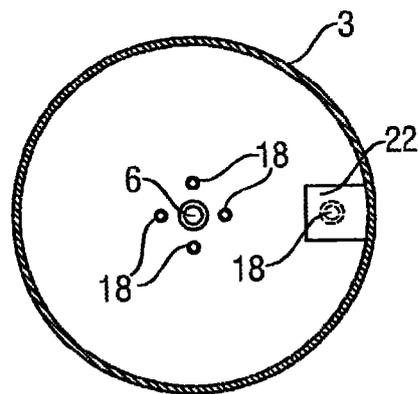


图 4b

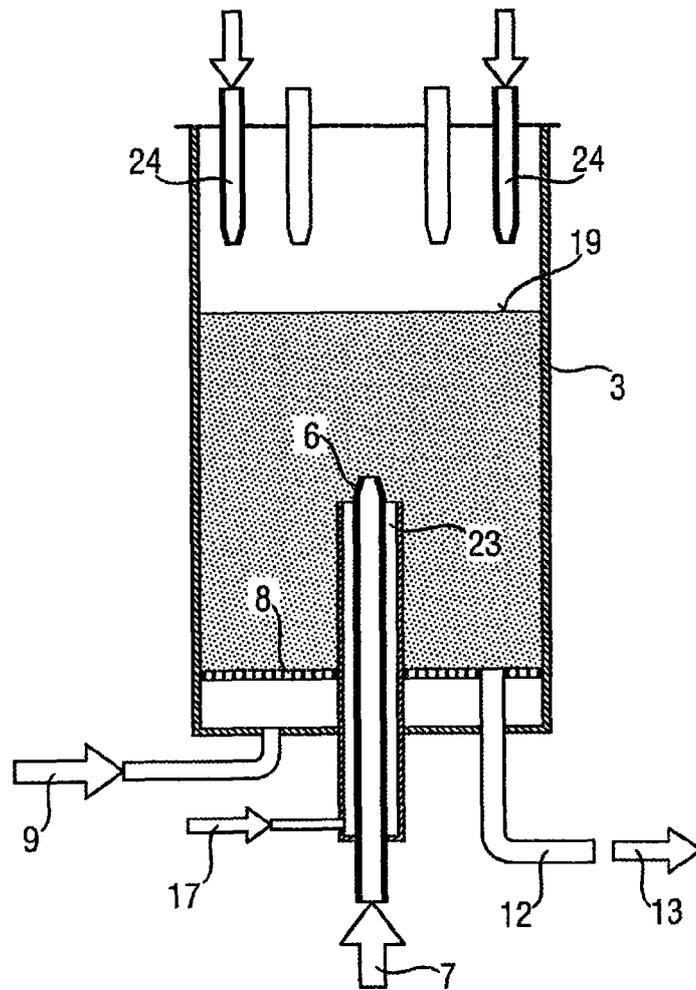


图 5a

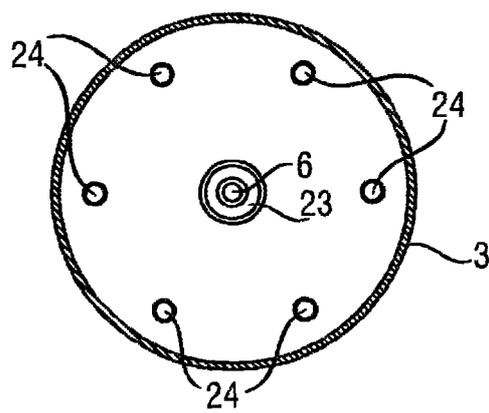


图 5b

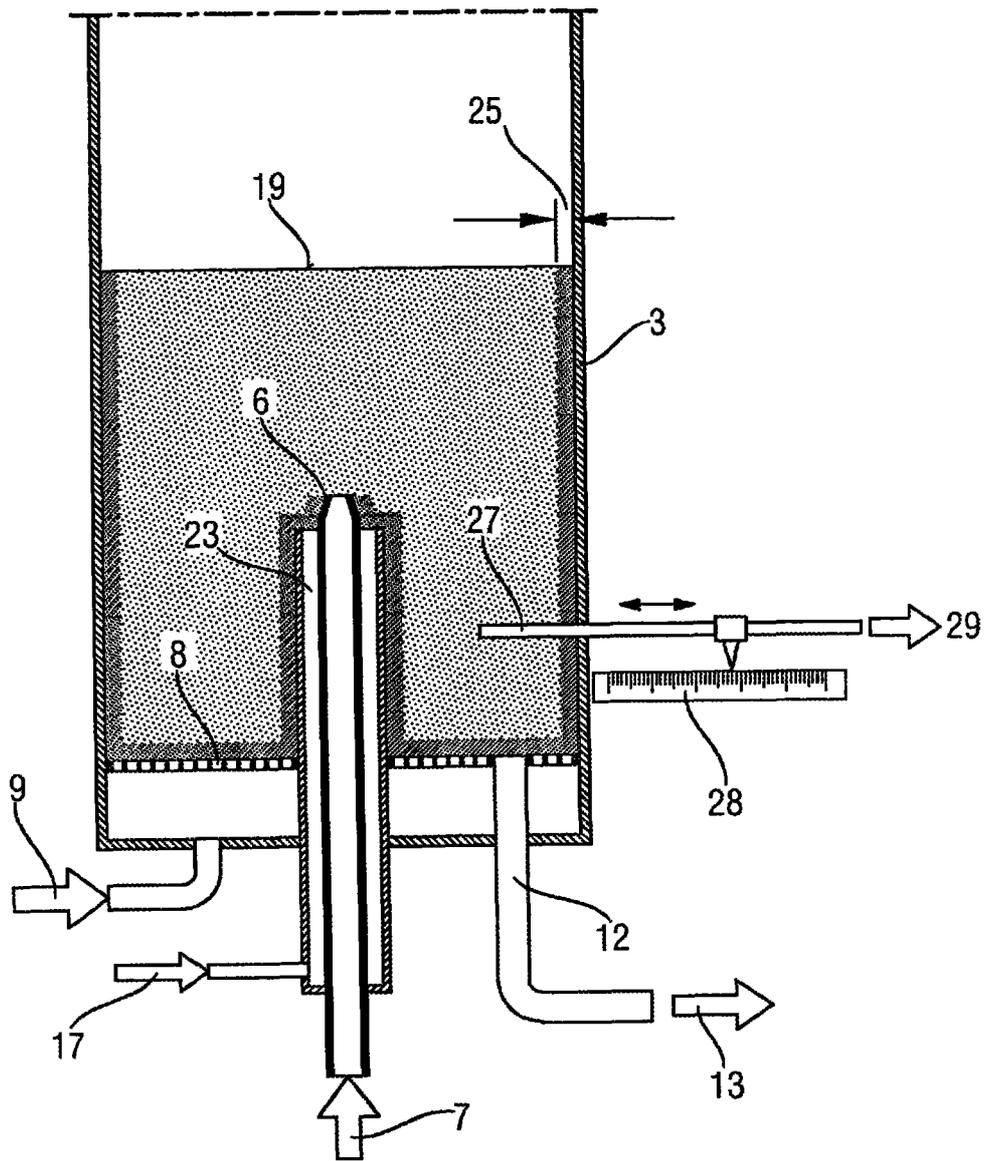


图 6

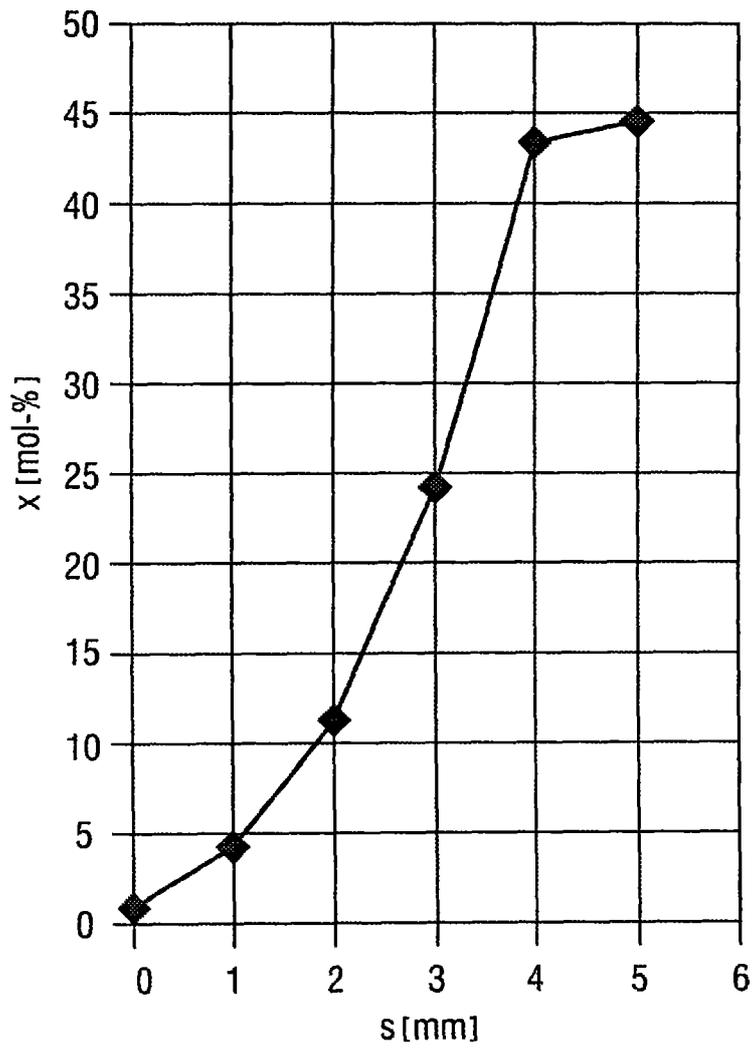


图 7