

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：**97109569**

※ 申請日期：**97.7.19**

※IPC 分類：**C01B 33/033 (2006.01)**

H01L 31/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造高純度矽的方法及反應器

A method and a reactor for production of high-purity silicon

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

挪斯克·海德羅公司

NORSK HYDRO ASA

代表人：(中文/英文)

安德列 伯格 / Berg, Andre

住居所或營業所地址：(中文/英文)

挪威 N-0240 奧斯陸

N-0240 Oslo, Norway

國 籍：(中文/英文)

挪威 / Norway

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

克里斯珍 羅珊契爾德

ROSENKILDE, CHRISTIAN

國 籍：(中文/英文)

挪威 / Norway

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

挪威、2007.04.02、20071763

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭示係關於藉液態鋅金屬還原四氯化矽 (SiCl_4) 之反應，以製造高純度矽金屬之方法及設備。

【先前技術】

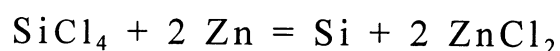
高純度矽金屬具有許多應用，其中用於電子工業和用以自光產生電力的光伏打電池之半導體材料最為重要。目前，商業上，藉高純度氣態矽化合物之熱分解反應製造高純度矽。最常用的方法使用 SiHCl_3 或 SiH_4 。這些氣體可以在熱的高純度 Si 基板上熱分解成矽金屬和氣態副產物。

目前的方法，特別是熱分解步驟，消耗極多能量且工業產製設備大且昂貴。因此，非常須要針對這些問題且同時能夠供應純度足夠的 Si 金屬之任何新穎方法。

長久以來，已經知道以高純度 Zn 金屬產製高純度 SiCl_4 具有得到高純度 Si 金屬的潛能。在 1949 年，D. W. Lyon, C.M. Olson and E. D. Lewis，皆屬於 DuPont，在 J. Electrochem. Soc. 印行的文獻 (1949, 96, p.359) 中描述自 Zn 和 SiCl_4 製備超高純度矽。他們使氣態 Zn 與氣態 SiCl_4 於 950°C 反應，並得到高純度 Si。之後，在 Batelle Columbus Laboratories 的研究人員進行類似但規模大得多的試驗。氣態 SiCl_4 和氣態 Zn 供應至流體化床反應器，於此處形成 Si 顆粒 (請參考，如，D. A. Seifert and M. Browning, AIChE Symposium Series (1982), 78(216), p.104-115)。眾多專利案中亦曾描述 SiCl_4 在熔融的 Zn 中之還原反應。US4,225,367 描述一

種產製矽金屬薄膜之方法。氣態之含有 Si 的物種被引導進入一個室中，其含有含有合金的液態 Zn。此氣態 Si 物種在合金表面上被還原並於該處以薄 Si 膜形式沉積。JP1997-246853，"Manufacture of high-purity silicon in closed cycle (高純度矽於密閉循環中之產製)"，描述製造高純度矽之方法。液態或氣態 SiCl_4 被熔融的 Zn 所還原而得到多晶狀 Si 和 ZnCl_2 。藉蒸餾法自 Si 分離 ZnCl_2 ，此 ZnCl_2 被供應至電解池並於此處製得 Zn 和 Cl_2 。此 Zn 用於分離的反應器中之 SiCl_4 的還原反應，同時氯以 H 處理而得到 HCl，此 HCl 被用以將冶金級的 Si 加以氯化。Zn 和 Cl 二者藉此於方法中被回收。所得的 Si 具有適用於太陽能電池的品質。類似的方法述於 WO2006/100114。此與 JP1997-246853 之間的差異在於來自 SiCl_4 與 Zn 之還原反應的 Si 被熔解，並藉此而自 Zn 和 ZnCl_2 純化，此在與用於 SiCl_4 還原反應之相同的容器中進行。不須要 JP1997-246853 所述的密閉循環。

在所有前述藉 SiCl_4 與 Zn 之還原反應來製造高純度矽的方法中， ZnCl_2 以氣體形式離開反應器。於操作溫度下，Zn 金屬的蒸汽壓亦顯著，且一些 Zn 會因此而跟隨 ZnCl_2 。此外，由於反應



於高於 ZnCl_2 的沸點之溫度下，未完全移至右側，所以，來自還原反應的廢氣也會含有一些 SiCl_4 。在廢氣的冷卻期間內， SiCl_4 會與 Zn 反應而得到 Si 和 ZnCl_2 。在反應

器中的此優勢平衡條件因而會得到含有 Zn 和 Si 金屬二者的 ZnCl_2 凝結物。此使得藉電解作用的 ZnCl_2 之回收變得複雜。此外。須處理液態和固態 Zn 和 ZnCl_2 二者。

【發明內容】

有鑑於已由先前技術得知的解決方案，本發明提供藉液態鋅金屬進行四氯化矽(SiCl_4)之還原反應，隨著前述還原反應完全向右移動及隨著 Zn 和 ZnCl_2 二者之處理的最小化，而製造太陽能級(solar grade)(高純度)矽金屬之方法和設備之新穎且巨大的改良。根據本發明之方法有效且設備簡單且建構和操作成本低廉。

根據本發明之方法之特徵在於所附申請專利範圍第 1 項中定義之特徵。

此外，根據本發明之設備之特徵在於所附申請專利範圍第 11 項中定義之特徵。

申請專利範圍第 2-10 和 12-19 項定義本發明之有利的具體實例。

下文中，將藉實例及參考附圖地描述本發明。

【實施方式】

應瞭解的是，本發明不限於圖 1-4 所示的設計。這些圖僅藉一個可能的構造例示本發明。參考圖 1，其為截面圖，所示者為用以藉電解作用所製造的 Zn 進行 SiCl_4 之還原反應之具有電解室 2、一個相鄰的室 1 和第三個室 13 之反應器 / 電解器。圖 2 所示者為相同反應器 / 電解器自陰極高度觀看的頂視圖，其具有相同的元件符號。圖 3 所示

者為沿著牆 7 和 8 的截面圖，而圖 4 所示者為沿著牆 15 的截面圖。在圖中，元件符號 3 和 4 分別是陽極和陰極。在圖所示的具體實例中，插入通過頂部的陽極 3 連接至位於頂部的各個電力供應連接器(未示)，而自側面插入的陰極 4 類似地自側面連接至電力供應連接器(亦未示)。應瞭解的是，相反的構造亦可行，即，具有僅自頂部插入的電極、僅自側面插入的電極之構造，或具有自底部插入電極的構造。就底部或側面插入電極而言，電極前端的適當冷卻有其重要性，此用以防止電解液自池漏出。雙極電極構造亦可行。這樣的情況中，僅單極陰極和陽極須插入池中。亦可為雙極電極，其使得電極得以傾斜且傾向接近水平的電極構造具可行性。當使用傾斜的電極時，在面向下的電極表面上製造氯，且在面向上的表面上製造 Zn。

製造 Zn 時，將會因為其較高密度，如初時的符號 5 所示者，而被收集在池的底部於室 1 和 2 中且於之後流經隔牆 15 的孔 14 向下到達室 13 的底部。在室 2 的上部處備有出口 6 以收集和排放在 ZnCl_2 之電解作用下製造的氯。反應器 / 池頂部處的開口 9 可用以添加電解液組份、移除電解液和觀察池。配備於還原反應室 13 頂部的開口 10 主要用以移除所製得的 Si 11，但有須要時，亦可用以添加 Zn，和添加或移除其他物質及觀察。元件符號 7 和 8 是指隔開電解室 2 和中間室 1 的隔牆(截面圖中)，而元件符號 15 所示者為隔開中間室和 SiCl_4 還原反應室的牆。中間室 1 的目的是要確保電解液在室 2 中之適當循環。在陽極上釋出

的氯氣泡會在陽極和陰極之間製造電解液的向上流。介於隔牆 7 和 8 之間的開口 19 使得電解液在室 2 中向下流動，藉此而製造出電解液在牆 7 附近之循環流如箭頭所示者。這樣的循環流有利於 ZnCl_2 電解作用之進行。在室 13 中， SiCl_4 的還原反應藉由使得 SiCl_4 氣泡通過液態 Zn 池 5 而進行。 SiCl_4 可以氣體或會在供應期間內蒸發的液體供應。液態 Zn 金屬，如前述者，通過牆 15 中的孔 14 進入室 13 並藉此而連續地自電解室 1 供應至還原反應室 13。 SiCl_4 經由管 12 添加。管 12 可為可以具有用以確保 SiCl_4 和 Zn 之間之良好反應的任何形狀。一或數個管、旋轉氣體分散器或歧管設計為確保 SiCl_4 有效率地分佈至位於室 13 底部之液態 Zn 20 之可能的解決例子。此方法的期間內，源自於 Zn 和 SiCl_4 之間之反應的 Si 以層 21 形式收集介於電解液和 Zn 之間。基本上，此 Si 層由 Si 和 Zn 之混合物所組成，其可藉抽取或藉抓斗以機械方式以規則的時間間隔或連續地移除。來自 SiCl_4 和 Zn 之間之反應的其他產物， ZnCl_2 ，溶解於電解液中並藉循環作用經由孔 16 運送至室 1。自室 1， ZnCl_2 與電解液流至室 2，於此處發生 ZnCl_2 電解成 Zn 和 Cl_2 之電解作用。

圖 3 所示者為通過隔牆 7 和 8 的側視截面圖，其中的元件符號與圖 1 和 2 相同。藉由足夠地沒入隔牆 8，達到分隔室 2 中之氛圍的目的。之後，電解室主要含有氯，而相鄰的室主要含有空氣或適當的惰性氣體。隔牆 7 有助於產生圖 1 中的箭頭所示的電解液流循環。可以藉由調整牆

7 和 8 之間の間隙和 / 或牆 7 和池的底部之間の間隙而控制電解液的速度。參考圖 3，元件符號 17 和 18 為用於較上方和較下方的隔牆之承載支柱。

圖 4 所示者為介於室 1 和 13 之間之穿透牆 15 的截面。孔 16 有助於電解液流動於室 1 和 13 之間，而孔 14 則是有助於 Zn 流動於相同的室之間。

圖 5 所示者為根據本發明之方法的程序圖示。如前述者，本發明大幅改良以前已知的方法之處在於還原反應 $\text{SiCl}_4 + 2 \text{Zn} = \text{Si} + 2 \text{ZnCl}_2$ 完全向右移動，藉此而使得 Zn 和 ZnCl_2 之處理最小化。此藉由在相同的設備中，在合併的同步的方法中，進行 ZnCl_2 之電解作用和 SiCl_4 之還原反應而達到，此如圖 5 中所示者。 SiCl_4 與液態 Zn 金屬反應，藉此而製得 Si 和 ZnCl_2 。 ZnCl_2 於之後循環至設備的電解部分並形成沉在室底部的 Zn 金屬和 Cl_2 ，其適當地經收集並可能地經純化和再用於例如製造 SiCl_4 之方法(未示於圖 5)。在這樣的反應器 / 電解器中， ZnCl_2 被電解成 Zn 和 Cl_2 。此氯以氣體形式離開反應器 / 電解器，而熔融的 Zn 金屬則沉至底部。藉由反應器 / 電解器之適當設計， SiCl_4 可直接加至反應器 / 電解器內側的 Zn 池中，其於此處還原成 Si 金屬。在還原反應期間內製造的 ZnCl_2 將溶解於電解液中且可用於電解作用。在反應器 / 電解器中製造的 Si 以連續或於規則的時間間隔移除。離開反應器 / 電解器的氯可以例如用以藉不純的矽金屬之直接氯化反應、二氧化矽的直接碳氯化反應製造 SiCl_4 ，或者用以合成 HCl，此 HCl 亦可

用於不純的矽金屬之氯化反應。

在組合的反應器 / 電解器中，數種材料可供選擇。由於本發明的目的是要製造高純度矽，所以必須使用不會產生過高 Si 污染的材料。較佳地，陽極為碳材料。以石墨為較佳，此因其相當低的電阻率和其對於氯的低反應性之故。陰極亦以碳材料為較佳，但不排除其他導電性材料。

此反應器 / 電解器本身可製自襯有適當磚牆(如，以氧化鋁為基礎、以二氧化矽為基礎、碳材料、以氯化矽為基礎、以碳化矽為基礎、以氯化鋁為基礎或這些的組合)的鋼殼。較佳地，與電解液或金屬直接接觸的材料是以矽為基礎者，即，二氧化矽、氯化矽、碳化矽或這些的組合。在高導電性不是問題時，也可以使用碳(例如室 13)。相同材料亦可用於無電解器之反應器。

電解液必須含有 $ZnCl_2$ 。較佳地，此 $ZnCl_2$ 必須沒有水氣、氧化物和氫氧化物，但可以容忍一些污染物。此外，較佳地，使用一或更多種其他的氯化物以提高 $ZnCl_2$ 的導電性、降低黏度、吸濕性和蒸汽壓。可添加之典型的氯化物為 $LiCl$ 、 $NaCl$ 和 KCl ，但亦可使用鹼土金屬氯化物(如， $CaCl_2$)和其他鹼金屬氯化物。 $ZnCl_2$ 濃度可由幾重量百分比高至 80 重量%。電解作用的溫度可由 Zn 的熔點($420^\circ C$)至其沸點。

反應器 / 電解器之操作相當簡單。在首次啟動之前，必須添加電解液和 Zn 金屬至池至所欲高度。此電解作用較佳以連續進行。 $SiCl_4$ 還原反應可以批次或連續方式進

行。但是，重要的是要確保電解液中之足夠安定的 $ZnCl_2$ 濃度和反應器 / 電解器中的 Zn 金屬高度，且此限制了以批次方式進行時之 $SiCl_4$ 添加之間的時間。製得的矽金屬以規則的時間間隔移除。反應器 / 電解器中的 Si 和電解液高度決定 Si 移除之最長時間間隔。會有一些 Zn 和電解液與 Si 一起被移除。較佳地，藉如，Si 的蒸餾作用，回收這些構份。Zn 和電解液組份二者的揮發性比 Si 高得多。回收的電解液和 Zn 可回送至反應器 / 電解器。有時，可能須要添加或自反應器 / 電解器移除 Zn 和電解液以調整此材料之耗損或累積。所有的情況中，必須確保所添加的材料具有足夠的純度，以免污染所製得的 Si。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示根據本發明之具有三個隔室的反應器 / 電解器的主要元件，其以截面端視圖表示，

圖 2 表示圖 1 所示之反應器 / 電解器的主要元件，其以截面俯視圖表示，

圖 3 表示圖 1 所示之反應器 / 電解器的主要元件，其以一個截面側視圖表示，

圖 4 表示圖 1 所示之反應器 / 電解器的主要元件，其以另一個截面側視圖表示，

圖 5 表示反應器 / 電解器中之物質流動的簡圖。

【主要元件符號說明】

- 1 室或隔室
- 2 室或隔室

- 3 陽極
- 4 陰極
- 5 液態 Zn 池
- 6 出口
- 7 牆或隔牆
- 8 牆或隔牆
- 9 開口
- 10 開口
- 11 Si
- 12 管
- 13 室或隔室
- 14 孔
- 15 牆或隔牆
- 16 孔
- 17 承載支柱
- 18 承載支柱
- 19 開口
- 20 液態 Zn
- 21 層

五、中文發明摘要：

藉液態鋅金屬還原四氯化矽(SiCl_4)之反應以製造高純度矽(Si)金屬之方法和設備。

SiCl_4 的 Zn 還原反應和藉 ZnCl_2 電解製造 Zn 的反應發生於一個共同的組合反應器與使用熔融鹽作為電解液的電解池中。

較佳地，此反應器和電解池可配備於共同的罩殼中，該罩殼藉第一或多個隔牆(15, 8, 7)分成二或更多個相通的隔室(13, 1, 2)。此外，藉適當的電極進行之 ZnCl_2 的電解作用發生於至少一個隔室(1, 2)中而 SiCl_4 的 Zn 還原反應發生於至少一個其他隔室(13)中，其中 Zn 金屬流動於 ZnCl_2 電解作用的室(1,2)和 SiCl_4 還原反應的室(13)之間，且其中電解液循環於 ZnCl_2 電解作用的室和 SiCl_4 還原反應的室之間。發生電解作用的室中的氛圍較佳地藉第一隔牆(15)與其他室的氛圍隔開。

六、英文發明摘要：

Method and equipment for production of high purity silicon (Si) metal from reduction of silicon tetrachloride (SiCl_4) by liquid zinc metal.

The Zn reduction of SiCl_4 and the production of Zn by electrolysis of ZnCl_2 take place in a common, combined

reactor and electrolysis cell using a molten salt as electrolyte.

The reactor and electrolysis cell may preferably be provided in a common housing which is divided into two or more communicating compartments (13, 1, 2) by a first or more partition walls (15, 8, 7). Further, the electrolysis of ZnCl_2 , performed by means of suitable electrodes, is taking place in at least one compartment (1, 2) and the Zn reduction of SiCl_4 takes place in at least one other compartment (13), where Zn metal flows between the chamber/s (1,2) of the ZnCl_2 electrolysis to the chamber/s (13) of SiCl_4 reduction, and where the electrolyte circulates between the chamber/s of ZnCl_2 electrolysis to the chamber/s of SiCl_4 reduction. The atmosphere in the chamber/s where electrolysis takes place is preferably separated from the atmosphere in the other chamber/s by the first partition wall (15).

十、申請專利範圍：

1.一種藉液態鋅金屬(Zn)還原四氯化矽(SiCl_4)之反應以製造高純度矽(Si)金屬之方法，其特徵在於 SiCl_4 的 Zn 還原反應及藉 ZnCl_2 電解製造 Zn 的反應發生於一個共同的組合反應器與較佳地使用熔融鹽作為電解液的電解池中。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於 SiCl_4 以氣體或液體形式以連續或半連續的方式供應至組合反應器與電解池中之液態 Zn 中。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於 SiCl_4 係經由一或數個噴槍供應至液態 Zn。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於 SiCl_4 係經由旋轉氣體分散器供應至液態 Zn。

5.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於 SiCl_4 係經由具有數個氣體出口孔的歧管供應至液態 Zn。

6.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於所製得的 Si 係藉抽取而自該池移除。

7.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於所製得的 Si 係藉抓斗裝置以機械方式自該池移除。

8.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於操作溫度落於 Zn 的熔點和沸點之間。

9.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於 ZnCl_2 溶解於包含鹼金屬鹵化物中之任何者、鹼土金屬鹵化物中之任何者或它們的混合物之熔融鹽中。

10.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於

藉 ZnCl_2 之電解作用製得的氯係經純化以便再用以製造 SiCl_4 。

11. 一種藉鋅金屬還原四氯化矽 (SiCl_4) 之反應以製造高純度矽 (Si) 金屬之設備，其特徵在於 SiCl_4 之 Zn 還原反應及藉 ZnCl_2 電解製造 Zn 的反應發生於一個共同的組合反應器與使用熔融鹽作為電解液的電解池中。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之設備，其特徵在於反應器與電解池係配備於共同的罩殼中，該罩殼係藉第一或多個隔牆 (15, 8, 7) 分成二或更多個相通的隔室 (13, 1, 2)，其中藉電極 (3, 4) 進行之 ZnCl_2 的電解作用發生於至少一個隔室 (1, 2) 中而 SiCl_4 的 Zn 還原反應發生於至少一個其他隔室 (13) 中，其中 Zn 金屬流動於 ZnCl_2 電解作用的室 (1, 2) 和 SiCl_4 還原反應的室 (13) 之間，且其中電解液循環於 ZnCl_2 電解作用的室和 SiCl_4 還原反應的室之間，且其中發生電解作用的室中的氛圍係藉第一隔牆 (15) 與其他室的氛圍隔開。

13. 根據申請專利範圍第 11 或 12 項之設備，其特徵在於電解作用係藉至少兩個單極電極進行。

14. 根據申請專利範圍第 11 或 12 項之設備，其特徵在於電解作用係使用至少兩個單極電極和一或多個雙極電極來進行。

15. 根據申請專利範圍第 11 或 12 項之設備，其特徵在於單極電極係藉諸如水的冷卻介質冷卻。

16. 根據申請專利範圍第 11 或 12 項之設備，其特徵在

於電極以石墨材料為基礎。

17.根據申請專利範圍第 11 或 12 之設備，其特徵在於反應器和 / 或電解器的裏襯中之材料含有超過 50% SiO_2 。

18.根據申請專利範圍第 11 或 12 項之設備，其特徵在於反應器和 / 或電解器的裏襯中之材料含有超過 5% 氮化矽。

19.根據申請專利範圍第 11 或 12 項之設備，其特徵在於反應器和 / 或電解器的裏襯中之材料含有超過 5% 碳化矽。

十一、圖式：

如次頁

於電極以石墨材料為基礎。

17.根據申請專利範圍第 11 或 12 之設備，其特徵在於反應器和 / 或電解器的裏襯中之材料含有超過 50% SiO_2 。

18.根據申請專利範圍第 11 或 12 項之設備，其特徵在於反應器和 / 或電解器的裏襯中之材料含有超過 5% 氮化矽。

19.根據申請專利範圍第 11 或 12 項之設備，其特徵在於反應器和 / 或電解器的裏襯中之材料含有超過 5% 碳化矽。

十一、圖式：

如次頁

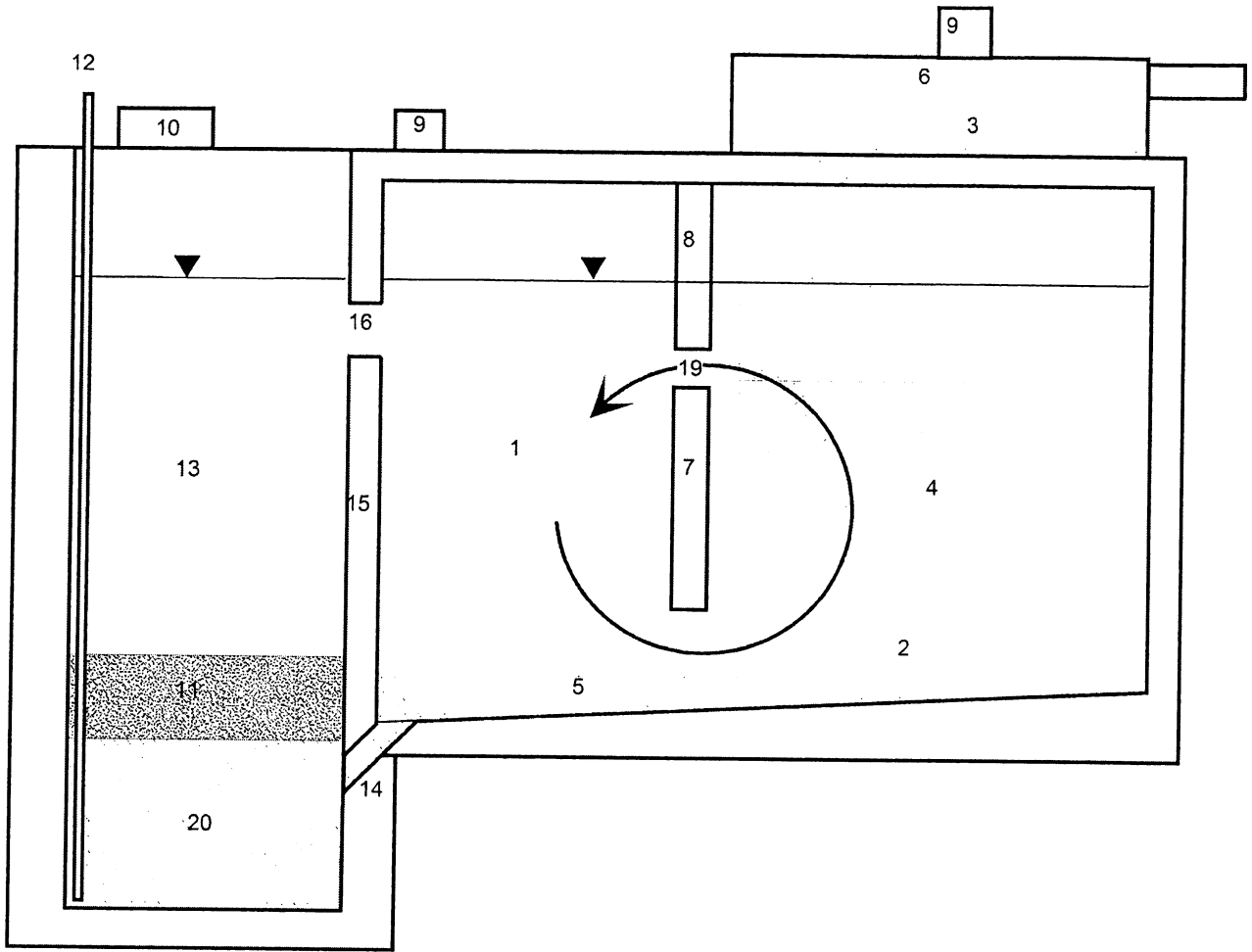


圖 1

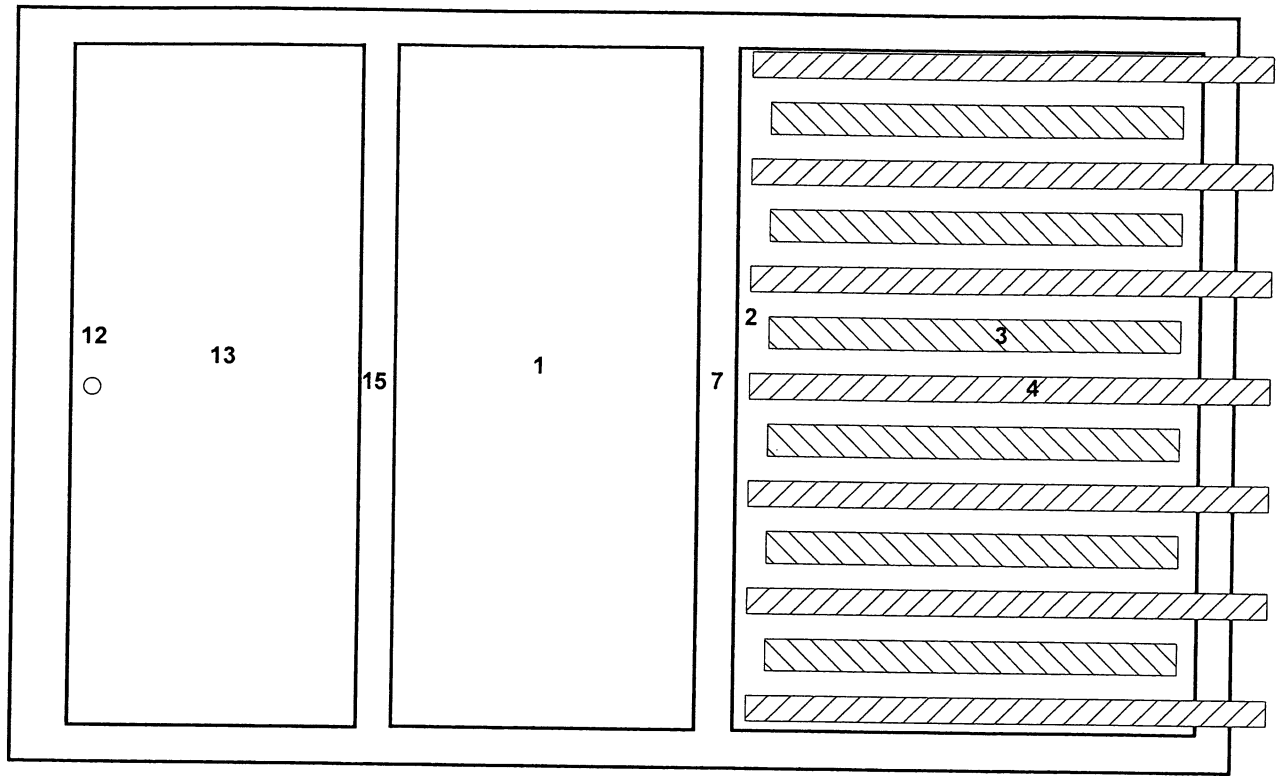


圖 2

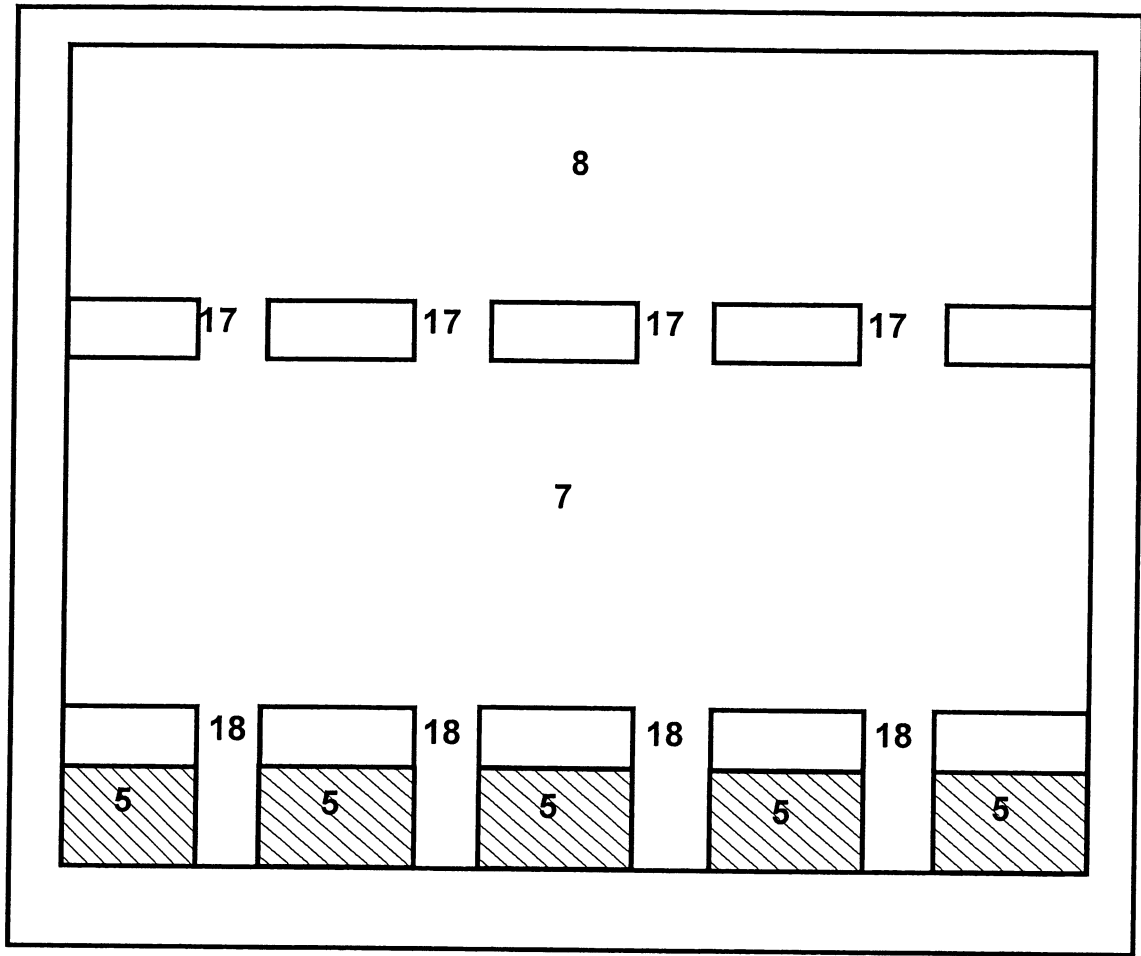


圖 3

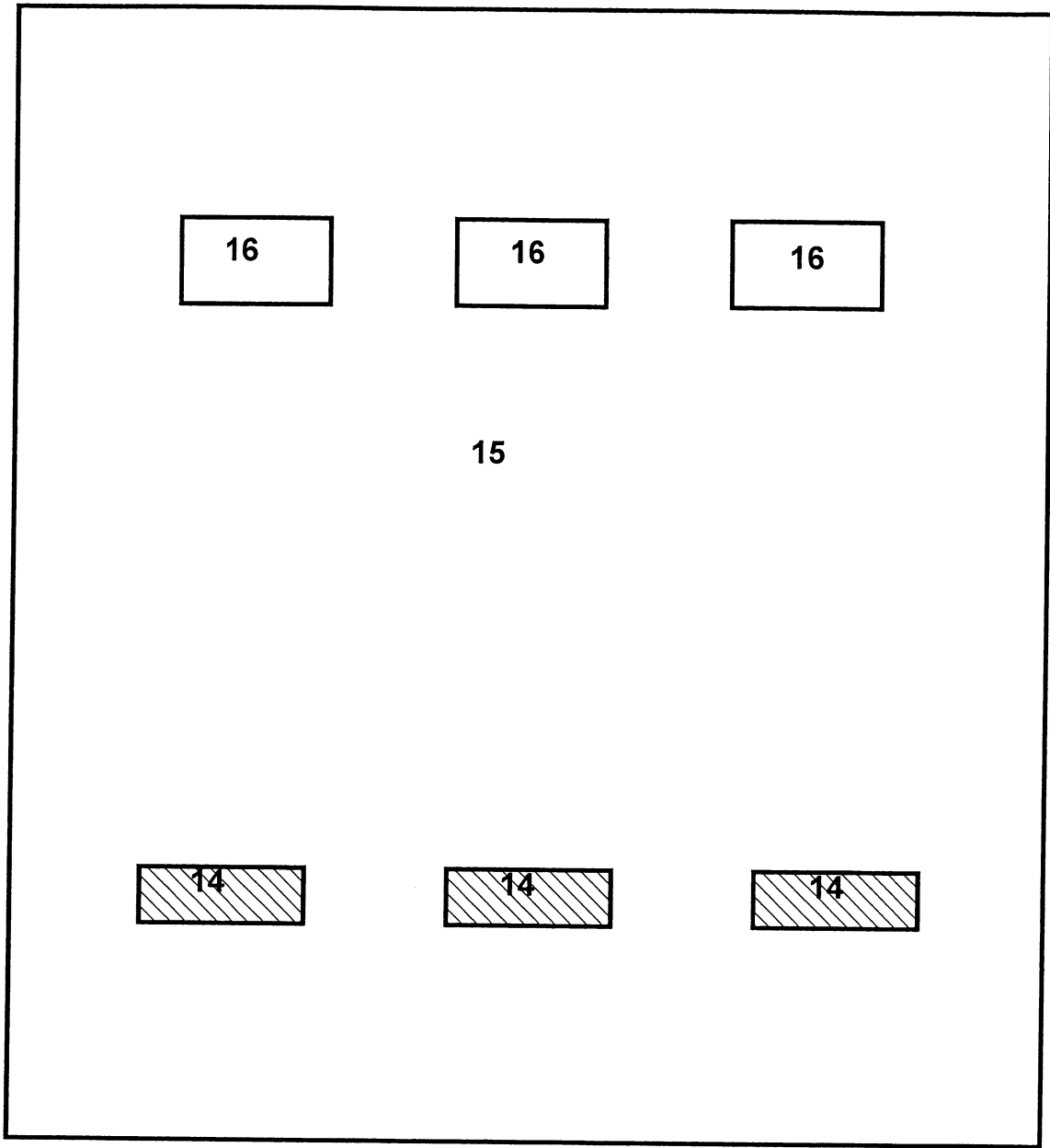


圖 4

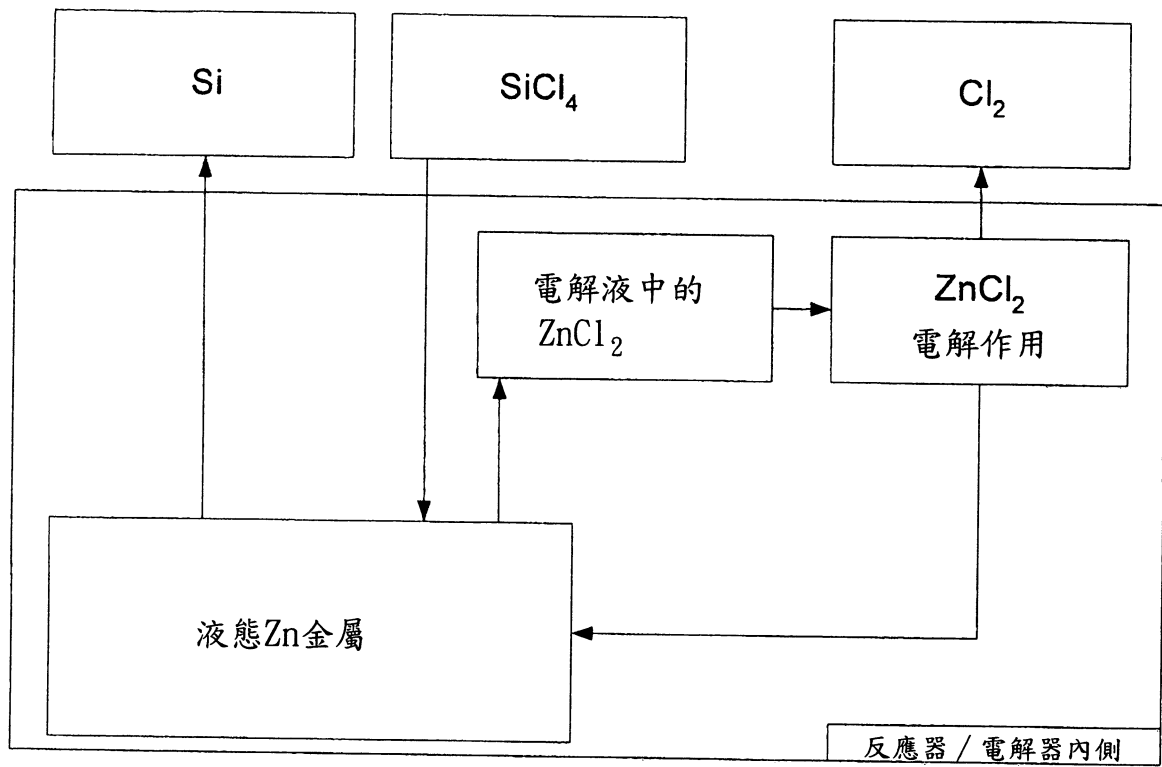


圖5

七、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 室或隔室
- 2 室或隔室
- 3 陽極
- 4 陰極
- 5 液態 Zn 池
- 6 出口
- 7 牆或隔牆
- 8 牆或隔牆
- 9 開口
- 10 開口
- 11 Si
- 13 室或隔室
- 14 孔
- 15 牆或隔牆
- 16 孔
- 19 開口
- 20 液態 Zn

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無