



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101400835 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 200780008782. 1

C30B 25/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 06. 14

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10-2006-0053826 2006. 06. 15 KR

US 2002/0081250 A1, 2002. 06. 27, 全文.

CN 1216288 A, 1999. 05. 12, 全文.

US 5810934 A, 1998. 09. 22, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 09. 11

US 5374413 A, 1994. 12. 20, 全文.

US 5139762 A, 1992. 08. 18, 全文.

CN 1363417 A, 2002. 08. 14, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2007/002880 2007. 06. 14

审查员 游雪兰

(87) PCT申请的公布数据

W02007/145474 EN 2007. 12. 21

(73) 专利权人 韩国化学研究院

地址 韩国大田

(72) 发明人 金希永 尹卿求 朴容起 崔源春

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 郭建新

(51) Int. Cl.

C30B 29/06 (2006. 01)

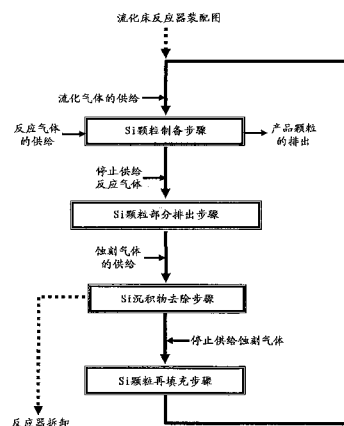
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 7 页

(54) 发明名称

应用流化床反应器连续制备多晶硅的方法

(57) 摘要

提供了应用流化床反应器连续制备粒状多晶硅的方法, 它能够通过有效地除去反应器管内壁上累积的硅沉积物而稳定、长期地操作反应器。所述方法包括: (i) 硅颗粒制备步骤, 其中, 在硅颗粒表面上发生硅沉积, 而硅沉积物在包围反应区的反应器管内壁上累积; (ii) 硅颗粒部分排出步骤, 其中, 将反应器管内残留的硅颗粒的一部分排出流化床反应器, 以便硅颗粒的高度不超过反应气体出口的高度; 以及 (iii) 硅沉积物去除步骤, 其中, 通过将蚀刻气体提供入反应区而除去硅沉积物。



CN 101400835 B

1. 应用制备粒状多晶硅的流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,反应气体供应装置的反应气体出口位于硅颗粒床的内部,所述反应气体供应装置提供含硅反应气体从而当反应器管内部形成的硅颗粒床保持流化时可发生硅沉积,以出口端为参考高度,反应器管内的上方和下方空间分别被定义为为了借助所述反应气体进行硅沉积而设置的反应区和为了加热所述硅颗粒而设置的加热区,所述方法包括:

(i) 硅颗粒制备步骤,其中,通过反应气体供应装置提供反应气体,于是在与反应气体接触的硅颗粒表面发生硅沉积,同时硅沉积物在包围反应区的反应器管内壁上累积;

(ii) 硅颗粒部分排出步骤,其在所述硅颗粒制备步骤之后,其中,无需提供反应气体,将保留在反应器管内的硅颗粒的一部分排出流化床反应器,以便硅颗粒床的高度不超过所述出口的高度;以及

(iii) 硅沉积物去除步骤,其在硅颗粒部分排出步骤之后,其中,通过将蚀刻气体提供入反应区而除去硅沉积物,所述蚀刻气体与硅沉积物反应而生成气态硅化合物;和

(iv) 硅颗粒再填充步骤,其中,在除去硅沉积物和终止蚀刻气体的供给后,将硅颗粒再填充入反应器管而在反应区内形成硅颗粒床。

2. 权利要求 1 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,重复进行包含步骤 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 的循环。

3. 权利要求 1 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,所述流化床反应器包括一个包围所述反应器管的反应器壳体,并且所述反应器管的内部空间被定义为内部区,在该内部区中存在所述硅颗粒床而且所述加热区和反应区都被包括在内,而反应器管和反应器壳体之间的空间被定义为外部区,在该外部区中不存在硅颗粒床而且不发生硅沉积。

4. 权利要求 3 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,(i) 硅颗粒制备步骤包括如下分步骤:

应用流化气体供应装置将流化气体供给加热区内的硅颗粒床,以便在反应区内形成的硅颗粒床变为流化的;

利用安装在反应器管内部区和 / 或外部区的加热装置加热所述硅颗粒;

利用颗粒排出装置将所述内部区中制备的硅颗粒的一部分排出流化床反应器;以及

利用排气装置将废气排出流化床反应器,所述废气包含流过所述硅颗粒床的流化气体、未反应的反应气体和副产物气体。

5. 权利要求 3 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,将包含选自氮、氩和氦的至少一种的惰性气体供给所述外部区以便将外部区保持在惰性气氛下。

6. 权利要求 3 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,保持所述外部区的压力 P_0 和内部区的压力 P_i 之间的压差,使其满足 $0 \text{ 巴} \leq |P_0 - P_i| \leq 1 \text{ 巴}$ 的条件。

7. 权利要求 1 或 2 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,所述蚀刻气体包含至少一种选自四氯化硅、氯化氢和氯的含氯物质。

8. 权利要求 7 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,所述蚀刻气体进一步包含至少一种选自氢、氮、氩和氦的物质。

9. 权利要求 1 或 2 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,在 (i) 硅颗粒制备步骤和 / 或 (iii) 硅沉积物去除步骤中,反应区的绝对压力保持在 1-20 巴的范围内。

10. 权利要求 1 或 2 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,(iii) 硅沉积物去

除步骤包括如下分步骤,即,利用蚀刻气体除去反应气体供应装置的反应气体出口处形成的硅沉积物。

11. 权利要求 1 或 2 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,通过应用所述反应气体供应装置和 / 或其出口暴露于反应区的蚀刻气体供应装置提供蚀刻气体来进行 (iii) 硅沉积物去除步骤。

12. 权利要求 11 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,在 (iii) 硅沉积物去除步骤中,利用流化气体供应装置将流化气体供给保留在加热区中的硅颗粒床,使得硅颗粒床保持为其中硅颗粒不能动的固定床,或者保持为其中硅颗粒的一部分保持流化的流动床。

13. 权利要求 4 或权利要求 12 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,所述流化气体包含至少一种选自氢、氮、氩、氦、四氯化硅、三氯硅烷、二氯硅烷和氯化氢的物质。

14. 权利要求 4 或权利要求 12 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,在所述加热区的下方空间,除了形成硅颗粒床之外,还形成不被流化气体所流化的填充材料的固定床。

15. 权利要求 11 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,在 (iii) 硅沉积物去除步骤中,利用排气装置将蚀刻步骤的废气排出所述流化床反应器,所述废气包含流过硅颗粒床的流化气体、未反应的蚀刻气体和 / 或蚀刻反应产物气体。

16. 权利要求 1 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,所述反应气体包含至少一种选自甲硅烷、二氯硅烷、三氯硅烷和四氯化硅的含硅物质。

17. 权利要求 1 的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,在 (iii) 硅沉积物去除步骤中,将一部分硅沉积物的温度保持在 500 ~ 1,250°C 的范围内。

18. 权利要求 1、2、3 或 17 中任一项的应用流化床反应器制备多晶硅的方法,其中,在 (iii) 硅沉积物去除步骤中,通过在所述反应器管的内部区和 / 或外部区安装的加热装置来加热所述硅沉积物。

应用流化床反应器连续制备多晶硅的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及应用流化床反应器制备多晶硅的方法,尤其涉及这样的连续制备多晶硅的方法,即,它能有效地除去多晶硅 (polycrystallinesilicon) (multicrystalline silicon, polysilicon 或 poly-Si) 生产装置的反应器管内壁上累积的硅沉积物。

背景技术

[0002] 高纯多晶硅被广泛地用作半导体装置、太阳能电池等中的化学品或工业原材料。它也被用于生产精密功能的装置和小尺寸的、高度集成精密系统。多晶硅是通过高纯度含硅的反应气体的热分解和 / 或氢还原制备的,于是引起硅颗粒上的连续硅沉积。

[0003] 在多晶硅的工业规模生产中,主要应用钟罩型反应器。应用钟罩型反应器生产的多晶硅产品呈棒状并且具有约 50-300mm 的直径。但是,基本上由电阻加热体系构成的钟罩型反应器,由于在扩展可达到的最大棒直径方面的不可避免的局限而不能连续操作。还已知这种反应器具有低沉积效率和高电能消耗的严重问题,这是由于有限的硅表面和高热损耗。

[0004] 为了解决这些问题,最近开发了这样的硅沉积法,它应用流化床反应器生产呈尺寸约为 0.5-3mm 的颗粒形式的多晶硅。根据该方法,通过气体的向上流动形成了硅颗粒的流化床,并且硅颗粒的尺寸随着硅原子从输入受热流化床的含硅反应气体沉积在颗粒上而增大。

[0005] 如常规的钟罩型反应器中,基于 Si-H-Cl 的硅烷化合物,例如甲硅烷 (SiH_4)、二氯硅烷 (SiH_2Cl_2)、三氯硅烷 (SiHCl_3)、四氯化硅 (SiCl_4) 或其混合物作为含硅反应气体被用于流化床反应器,所述含硅反应气体可以进一步包含至少一种选自氢、氮、氩、氦等的气体组分。

[0006] 至于制备多晶硅的硅沉积法,反应温度或硅颗粒的温度,对于甲硅烷来说应当保持在约 600-850°C,而对于被最广泛应用的三氯硅烷来说应当保持在约 900-1,100°C。

[0007] 由含硅的反应气体的热分解和 / 或氢还原引起的硅沉积过程,包括各种基元反应,并且其中硅原子生长成颗粒存在复杂的途径,这取决于反应气体。但是,无论基元反应和反应气体的类别如何,流化床反应器的操作产生呈粒状形式(即颗粒)的多晶硅产物。

[0008] 这里,由于连续硅沉积或硅颗粒的附聚而使较小的硅颗粒(即,种晶)尺寸变得更大,于是丧失流动性而最终向下流动。种晶可在流化床自身中就地制备或生成,或者被连续地、定期地或间歇地输送入反应器。于是,可从反应器下部连续地、定期地或间歇地排放制得的较大颗粒,即,多晶硅产品。

[0009] 由于硅颗粒的较高表面积,流化床反应器系统提供比钟罩型反应器系统更高的反应产率。此外,粒状产品可直接应用而不用在后续过程中被进一步加工,例如单晶生长,晶块生产,表面处理和修饰,供反应或分离的化学物质的制备,或者硅颗粒的成型体或粉碎。虽然以间歇方式操作这些后续过程,但粒状多晶硅的生产能使这些过程以半连续或连续方式进行。

[0010] 利用流化床反应器连续生产颗粒状（即粒状）多晶硅的最大障碍在于，反应气体引起的硅沉积不但在被加热到高温的硅颗粒的表面上发生，而且在不可避免地暴露于或接触热的硅颗粒的反应器组件的表面上发生。

[0011] 在流化床反应器内部的热固体表面上发生硅沉积和累积，所述固体表面包括硅颗粒、反应器管和反应气体供应装置的内壁，它们都暴露于反应气体。累积的沉积层的厚度随时间而增大。这里，有益地与流化床沉积过程的目的相符合的是，在硅种晶或硅颗粒表面上，硅沉积层的厚度逐渐增大。但是当反应器组件的固体表面处硅沉积超过许可值时就造成巨大损害，所述固体表面包括暴露于或接触高温流化硅颗粒的反应器管和 / 或反应气体供应装置的内壁，硅颗粒则除外。如果这类反应器组件上的硅沉积超过质量或厚度的许可程度，它们将会大大破坏机械稳定性，而且从长远看，不得不停止反应器的操作。

[0012] 就颗粒状（即粒状）多晶硅的经济生产来说，流化床反应器的生产率的改善至关重要。此外，至于流化床反应器的连续操作（这是流化床硅沉积法的主要优点），首先应当保证反应器组件的物理稳定性。所以，为了在制备多晶硅颗粒的硅沉积过程中改善流化床反应器的生产率和保障反应器的机械稳定性，需要有效地除去反应器组件上由于它们一直暴露于或接触热的硅颗粒和反应气体而形成的硅沉积物。在应用流化床反应器批量生产多晶硅颗粒时，这样的有效除去硅沉积物更为重要。但是，只有少数方法涉及这一点。

[0013] 美国专利 No. 5, 358, 603 (1994) 公开了通过蚀刻法除去流化床硅沉积操作期间尤其在流化床反应器的产品排放装置上形成的硅沉积物的方法。应用蚀刻气体的该方法还可适用于在反应器管内壁形成的硅沉积物的除去。但是，该方法的应用基本需要下列步骤：首先应当停止沉积操作；应当将流化床内的全部硅颗粒排出反应器；然后应当将加热装置嵌入反应器对进行蚀刻反应的硅沉积物加热等。这样的麻烦而费时的步骤限制该方法在流化床沉积操作中的应用。

[0014] 美国专利 No. 6, 541, 377 (2003) 公开了防止反应气体供应装置的出口表面的硅沉积或者在沉积操作中除去其上形成的硅沉积物的方法，其中，通过提供包括氯化氢的蚀刻气体而不干扰反应气体的供应来实现这一目的。该方法能解决反应气体供应装置的出口处硅沉积的问题而不影响硅沉积工艺的操作。然而，由于在反应气体供应装置的出口附近选择性地提供蚀刻气体，所述方法不适合除去反应器管内壁形成的和累积的硅沉积物。

[0015] 美国专利 No. 4, 900, 411 (1990) 和 4, 786, 477 (1988) 公开了通过将冷却流体围绕相应的组件循环流动而防止硅沉积物在气体供应装置和反应器管内壁累积的方法。但是，由于不断地与热的硅颗粒接触的这类反应器组件的过度冷却不必要地消耗大量的能量，考虑到由于加热硅颗粒补偿能量损耗引起的很大能量消耗导致另外的设备投资和高生产成本，该方法在经济上不利。

[0016] 与常规化学法中应用的其它材料不同，应当使用用于制备高纯多晶硅的流化床反应器的组件，特别是与硅颗粒接触的反应器管，以致将以最大可能的程度避免它们的杂质污染。因此，反应器管材料的选择大为受限制。由于高反应温度和反应气体的特性，金属材料不能用于反应器管。同时，其实很难寻找这样的非金属的、无机材料，它能防止硅颗粒的杂质污染和即使当硅沉积物在它的内壁浓密地累积时它也可保障足够的机械稳定性。

[0017] 用于制备多晶硅的流化床反应器的反应器管，它不停地与热的硅颗粒接触，易受不规则的振荡和严重应力的破坏。所以，如果反应器管内壁上的硅沉积物厚度超过许可值，

继续进行硅沉积就很危险。

[0018] 当通过化学反应或蚀刻反应除去制备硅颗粒的硅沉积期间在反应器管内壁形成和累积的硅沉积物时,还可一起除去反应器管内部流化的硅颗粒的大部分。也就是说,几乎不可能选择性除去硅沉积物。所以,通常的实际做法是停止硅沉积,用例如氢、氮、氩、氦或其混合物这样的惰性气体吹扫而冷却反应器内部,从反应器排出或取出冷却后的硅颗粒,拆卸反应器并且用新的反应器管置换用过的反应器管,重装反应器,将硅颗粒填充入反应器管,将硅颗粒充分加热和再次供给反应气体以恢复硅颗粒的制备。但是,拆卸和重装流化床反应器需要做很多工作。另外,由于硅沉积物和反应器管材料的热膨胀度差异,当反应器冷却时反应器管易破裂。因此,反应器管内残留的硅颗粒被污染并且反应器管的碎片使拆卸操作起来困难。

[0019] 因为硅沉积物在反应器管内部累积减小了流化床反应器的生产率和增大生产成本,所以需要解决该问题。

[0020] 附图简述

[0021] 图 1 示意性地图解了按本发明制备粒状多晶硅的方法。

[0022] 图 2 示意性地图解了本发明的硅颗粒制备步骤。

[0023] 图 3 示意性地图解了本发明的硅沉积物去除步骤。

[0024] 图 4 示意性地图解了本发明的硅颗粒制备步骤的另一个实例。

[0025] 图 5 示意性地图解了本发明的硅沉积物去除步骤的另一个实例。

[0026] 图 6 示意性地图解了适合按本发明制备粒状多晶硅的流化床反应器的各种结构。

[0027] 图 7 示意性地图解了适合按本发明制备粒状多晶硅的流化床反应器的其它各种结构。

[0028] 发明公开

[0029] 本发明一个目的是提供连续制备多晶硅的方法,它能在制备粒状多晶硅期间有效地除去流化床反应器的反应器管内壁形成的硅沉积物,所以,能稳定地、长期操作流化床反应器。

[0030] 下文给出对本发明的详细描述。

[0031] 为了达到上述目的,本发明提供了利用制备粒状多晶硅的流化床反应器来制备多晶硅的方法,其中,反应气体供应装置的反应气体出口位于硅颗粒床的内部,所述反应气体供应装置提供含硅反应气体从而当反应器管内部形成的硅颗粒床保持流化时可发生硅沉积,以出口端为参考高度,反应器管内的上方和下方空间分别被定义为为了借助反应气体进行硅沉积而设置的反应区和为了加热所述硅颗粒而设置的加热区,而且所述方法包括:

[0032] (i) 硅颗粒制备步骤,其中,通过反应气体供应装置提供反应气体,于是在与反应气体接触的硅颗粒表面发生硅沉积,而硅沉积物在包围反应区的反应器管内壁上累积;

[0033] (ii) 硅颗粒部分排出步骤,其中,无需提供反应气体,将反应器管内残留的硅颗粒的一部分排出流化床反应器,以便硅颗粒床的高度不超过所述出口的高度;以及

[0034] (iii) 硅沉积物去除步骤,其中,通过将蚀刻气体提供入反应区而除去硅沉积物,所述蚀刻气体与硅沉积物反应而生成气态硅化合物。

[0035] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,它进一步包括 (iv) 硅颗粒再填充步骤,其中,在除去硅沉积物和终止蚀刻气体的供给后,将硅颗粒再填充入反应器管而在反应区内形成

硅颗粒床。

[0036] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,重复进行包括步骤(i)、(ii)、(iii)和(iv)的循环。

[0037] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,所述流化床反应器包括一个包围所述反应器管的反应器壳体,并且所述反应器管的内部空间被定义为内部区,在该内部区中存在所述硅颗粒床而且所述加热区和反应区都被包括在内,而反应器管和反应器壳体之间的空间被定义为外部区,其中,在该外部区中不存在硅颗粒床而且不发生硅沉积。

[0038] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,(i)硅颗粒制备步骤包括如下分步骤:

[0039] 应用流化气体供应装置将流化气体供给加热区内硅颗粒床,于是在反应区内形成的硅颗粒床变为流化的;

[0040] 利用安装在反应器管内部区和/或外部区的加热装置加热所述硅颗粒;

[0041] 利用颗粒排出装置将所述内部区中制备的硅颗粒的一部分排出流化床反应器;以及

[0042] 利用排气装置将废气排出流化床反应器,所述废气包含所述流过硅颗粒床的流化气体、未反应的反应气体和副产物气体。

[0043] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,将包括至少一种选自氮、氩和氦的惰性气体供给所述外部区以便将外部区保持在惰性气氛下。

[0044] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,保持所述外部区的压力(P_o)和内部区的压力(P_i)之间的压差,使其满足 $0 \text{ 巴} \leq |P_o - P_i| \leq 1 \text{ 巴}$ 的条件。

[0045] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,所述蚀刻气体包含至少一种选自四氯化硅(SiCl_4)、氯化氢(HCl)和氯(Cl_2)的含氯物质。

[0046] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,所述蚀刻气体进一步包含至少一种选自氢、氮、氩和氦的物质。

[0047] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,在(i)硅颗粒制备步骤和/或(iii)硅沉积物去除步骤中,反应区的绝对压力保持在1-20巴的范围内。

[0048] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,(iii)硅沉积物去除步骤包括如下分步骤,即,利用蚀刻气体除去反应气体供应装置的反应气体出口处形成的硅沉积物。

[0049] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,通过应用反应气体供应装置和/或其出口暴露于反应区的蚀刻气体供应装置提供蚀刻气体来进行(iii)硅沉积物去除步骤。

[0050] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,在(iii)硅沉积物去除步骤中,利用流化气体供应装置将流化气体供给保留在加热区中的硅颗粒床,从而将硅颗粒床保持为其中颗粒成为不能动的固定床,或者保持为其中颗粒的一部分保持流化状态的流化床。

[0051] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,所述流化气体包含至少一种选自氢、氮、氩、氦、四氯化硅、三氯硅烷、二氯硅烷和氯化氢的物质。

[0052] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,在所述加热区下方的空间,除了形成硅颗粒床之外,还形成不被流化气体所流化的填充材料的固定床。

[0053] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,在(iii)硅沉积物去除步骤中,利用排气装置将蚀刻废气排出所述流化床反应器,所述废气包含流过硅颗粒床的流化气体、未反应的蚀刻气体和/或蚀刻反应产物气体。

[0054] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,所述反应气体包含至少一种选自甲硅烷(SiH_4)、二氯硅烷(SiH_2Cl_2)、三氯硅烷(SiHCl_3)和四氯化硅(SiCl_4)的含硅物质。

[0055] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,在(iii)硅沉积物去除步骤中,将一部分硅沉积物的温度保持在 $500 \sim 1,250^\circ\text{C}$ 范围内。

[0056] 本发明还涉及制备多晶硅的方法,其中,在(iii)硅沉积物去除步骤中,通过在反应器管的内部区和/或外部区安装的加热装置来加热硅沉积物。

[0057] 下文,参照附图详细描述本发明。

[0058] 如图2中示意性地图解了,在应用流化床反应器制备粒状多晶硅时,应当在能将制备高纯硅颗粒的杂质污染减到最少的反应器管内形成硅颗粒的流化床。

[0059] 包括含硅的反应气体(11r)的热分解和/或氢还原,不但在同反应气体(11r)接触的热硅颗粒(3)的表面,还必然在反应器管(2)的内壁发生硅沉积反应(Rd)。

[0060] 在图2中阐释的本发明的流化床反应器中,反应气体供应装置(15r)的反应气体出口,该装置提供含硅反应气体(11r)从而当反应器管(2)内部形成的硅颗粒(3)的床保持流化时可发生硅沉积,处于硅颗粒(3)的床的内部,以出口端为参考高度,反应器管内的上方和下方空间分别被定义为为了借助反应气体进行硅沉积反应(Rd)而设置的反应区(Z_r)和为了加热硅颗粒(3)而设置的加热区(Z_h)。

[0061] 在这种流化床反应器内的硅制备步骤中,由反应气体供应装置(15r)提供反应气体(11r),在与反应气体(11r)接触的硅颗粒(3)的表面发生硅沉积。这里,还在包括反应区(Z_r)的反应器组件上,即,在反应器管(2)的内壁和/或反应气体供应装置(15r)的反应气体出口的表面发生硅沉积。硅沉积物(D)的厚度随时间而增大,于是反应区(Z_r)的内径随之减小。

[0062] 结果,反应器管(2)的结构稳定性大为受破坏,因为它暴露于热硅颗粒(3)的流化中。所以,如果硅沉积物(D)的厚度超过预定的许可值,应当通过停止提供反应气体(11r)而中断利用硅沉积反应(Rd)来制备硅颗粒。

[0063] 当流化床反应器的反应器管(2)的直径增大时,内壁的面积与内部空间的体积比率显著降低,导致硅沉积反应(R_d)的硅沉积物(D)更慢累积。所以,硅沉积物(D)的厚度达到许可的最大值需要更长的时间。于是,对于工业规模生产的大规模流化床反应器来说,硅颗粒制备步骤可能持续数天至数周。

[0064] 当硅沉积物(D)的厚度达到接近许可的最大值时,需要停止硅沉积反应的操作。通常的做法是,通过用惰性气体如氢、氮、氩、氦等吹扫充分冷却反应器的内部后,将冷却了的硅颗粒(3)全部排出反应器,拆卸反应器,用新管置换反应器管(2),然后重装反应器用于另一个硅颗粒制备步骤。反之,本发明使得有可能在排出硅沉积物(D)后无需拆卸流化床反应器而重新进行硅沉积。

[0065] 根据本发明,硅颗粒制备步骤后接着进行硅颗粒部分排出步骤,其中,无需供给反应气体(11r),将反应器管内残留的硅颗粒(3)的一部分排出流化床反应器以致反应器管内残余硅颗粒(3)的床的高度基本不超过反应气体供应装置(15r)的反应气体出口的高度。

[0066] 后续的硅沉积物去除步骤跟随硅颗粒部分排出步骤。如图3或图5中所示,将与硅沉积物(D)反应生成气态硅化合物的蚀刻气体(11e)输入反应区(Z_r)的空间,其中的

硅颗粒床基本被去除了,从而通过蚀刻反应 (R_e) 有效地除去硅沉积物 (D)。在该硅沉积物去除步骤中,除去反应器管 (2) 内壁累积的硅沉积物 (D),而反应气体供应装置 (15r) 的反应气体出口表面累积的硅沉积物 (D') 还可通过它自然的与输入的蚀刻气体 (11e) 接触而除去。

[0067] 如前所述,在硅颗粒制备步骤中,反应气体供应装置 (15r) 的反应气体出口,所述装置提供含硅反应气体 (11r),处于硅颗粒 (3) 的床的内部,从而可在反应器管 (2) 内部硅颗粒 (3) 的流化床中发生硅沉积。以出口端为参考高度,反应器管 (2) 内的上方和下方空间分别被定义为为了借助反应气体 (11r) 进行硅沉积反应 (Rd) 而设置的反应区 (Z_r) 和为了加热硅颗粒 (3) 而设置的加热区 (Z_h)。

[0068] 优选的是,在硅颗粒制备步骤中,其中,通过在与反应气体供应装置 (15r) 供给的反应气体 (11r) 接触时在硅颗粒 (3) 表面进行的硅沉积制备硅产品颗粒,可在流化床反应器内尽可能长久地维持。但是,在该步骤中不可避免地,还在包围反应区 (Z_r) 的反应器管 (2) 的内壁形成和累积硅沉积物 (D)。

[0069] 为了除去硅沉积物 (D),本发明包括硅颗粒部分排出步骤,其中,无需供给反应气体 (11r),将硅颗粒 (3) 的一部分排出流化床反应器,所以反应器管 (2) 内残余硅颗粒 (3) 的床的高度不超过所述出口的高度,以及硅沉积物去除步骤,其中,将蚀刻气体 (11e),它与硅沉积物 (D) 反应生成气态硅化合物,输入反应区 (Z_r) 的空间以除去硅沉积物 (D)。

[0070] 一旦经硅沉积物去除步骤用蚀刻气体基本除去反应器管 (2) 内壁累积的硅沉积物 (D),就不再需要供给蚀刻气体 (11e)。

[0071] 在硅沉积物去除步骤完毕和停止供给蚀刻气体 (11e) 以后,接着进行硅颗粒再填充步骤,其中,将基本相当于硅颗粒部分排出步骤中排出反应器的量的硅颗粒 (3) 再填充入反应器管 (2) 而在反应区 (Z_r) 内形成硅颗粒 (3) 的床。

[0072] 然后,可重新开始硅颗粒制备步骤,其中,通过利用反应气体供应装置 (15r) 将反应气体 (11r) 输入反应区 (Z_r) 而在流化的硅颗粒 (3) 的表面发生硅沉积。

[0073] 总之,本发明最终提供根据下列顺次步骤连续制备多晶硅的方法:将反应气体输入反应器管 (2) 的反应区 (Z_r) 的步骤,于是通过硅颗粒 (3) 的表面的硅沉积制备硅颗粒,而硅沉积物 (D) 被累积;无需供给反应气体,将硅颗粒的一部分排出流化床反应器的步骤;将蚀刻气体输入反应区 (Z_r) 以除去硅沉积物 (D) 的步骤;以及停止供给蚀刻气体以后,将硅颗粒再填充到反应器管 (2) 内的反应区 (Z_r) 的步骤。

[0074] 在大约为硅沉积反应 (R_d) 的反应温度的高温下,硅沉积物 (D) 与蚀刻气体 (11e) 的蚀刻反应 (R_e) 的速率变得很高。所以,可在数分钟至数小时内很迅速地完成硅沉积物去除步骤。

[0075] 此外,由于在硅颗粒部分排出步骤中需要排出的硅颗粒的量小于硅颗粒制备步骤中反应器管 (2) 内残余的硅颗粒的总量,所以硅沉积物去除步骤和硅颗粒再填充步骤所需的时间与硅颗粒制备步骤所需的时间相比很短,因而对反应器的生产率的负担小。

[0076] 按本发明,它提供了在制备多晶硅颗粒时除去硅沉积物 (D) 的方法,可能通过重复所述硅沉积循环来制备硅颗粒,每次循环包括:(i) 硅颗粒制备步骤,(ii) 硅颗粒部分排出步骤,(iii) 硅沉积物去除步骤以及(iv) 硅颗粒再填充步骤,如图 1 中概括的那样。根据该方法,无需拆卸反应器可连续应用反应器管 (2),尽管在硅颗粒制备步骤中,硅沉积物

(D) 累积在反应器管 (2) 内壁或反应器其它组件上。这是可能的, 因为可迅速地除去硅沉积物 (D) 而无需拆卸流化床反应器。那么, 通过硅颗粒再填充步骤, 还可能通过迅速地重新开始硅颗粒制备步骤而以重复方式进行硅沉积循环。

[0077] 当通过本发明的重复硅沉积循环达到多晶硅颗粒的连续制备时, 可能大为减轻不可避免的问题如反应器组件上的硅沉积物 (D) 累积, 拆卸和重装流化床反应器引起的反应器生产率减小和因此导致的生产成本增大, 于是实现通过流化床沉积法制备粒状多晶硅的主要优点。

[0078] 在硅颗粒制备步骤中与热硅颗粒 (4) 接触和暴露于反应气体 (11r) 的反应器组件包括反应器管 (2) 内壁和 / 或反应气体供应装置 (15r) 的反应气体出口这样的固体表面。由于在硅沉积物去除步骤中将蚀刻气体 (11e) 输入反应区 (Z_r), 不但反应器管 (2) 内壁累积的硅沉积物 (D), 而且反应气体供应装置 (15r) 的反应气体出口处累积的硅沉积物 (D') 也暴露于蚀刻气体 (11e) 而可通过蚀刻反应 (R_e) 除去。所以, 根据本发明, 可通过蚀刻气体 (11e) 不但除去反应器管 (2) 内壁累积的硅沉积物 (D), 还可除去反应气体供应装置 (15r) 的反应气体出口处累积的硅沉积物 (D')。

[0079] 如前所述, 本发明可适用于任何类别的流化床反应器, 其中, 硅颗粒 (3) 的床被分为反应区 (Z_r) 和加热区 (Z_h), 将反应气体供应装置 (15r) 的反应气体出口端当作参考高度。所以, 本发明可被广泛地用于制备粒状多晶硅。

[0080] 例如, 如图 4 和图 5 中示意性地图解的, 可将反应器管 (2) 安装在具有优良的机械强度的反应器壳体 (1) 内部以致反应器壳体 (1) 包括反应器管 (2)。将反应器管 (2) 的内部空间定义为内部区 (4), 其中存在硅颗粒 (3) 的床。内部区 (4) 包括加热区 (Z_h) 和反应区 (Z_r)。同时, 将反应器管 (2) 和反应器壳体 (1) 之间的空间定义为外部区 (5), 其中不存在硅颗粒床, 也不发生硅沉积反应 (R_d)。

[0081] 利用流化床反应器进行的硅颗粒制备步骤包括如下分步骤: 应用流化气体供应装置 (14) 将流化气体 (10) 供给加热区 (Z_h) 内硅颗粒 (3) 的床, 于是在反应区 (Z_r) 内形成的硅颗粒 (3) 的床被流化; 利用安装在反应器管 (2) 内部区 (4) 和 / 或外部区 (5) 的加热构件 (8a, 8b) 加热所述硅颗粒 (3); 利用颗粒排出装置 (16) 将所述内部区 (4) 中制备的硅颗粒的一部分 (3b) 排出流化床反应器; 以及利用排气装置 (17) 将废气 (13r) 排出流化床反应器, 所述废气包含流化气体 (10), 它流过硅颗粒床, 未反应的反应气体和副产物气体。

[0082] 在硅沉积物去除步骤中, 可利用反应气体供应装置 (15r) 和 / 或蚀刻气体供应装置 (15e) 将蚀刻气体 (11e) 供给反应区 (Z_r) 而除去硅沉积物, 所述装置的出口暴露于反应区 (Z_r)。例如, 可应用反应气体供应装置 (15r) 作为蚀刻气体供应装置 (15e) 将蚀刻气体 (11e) 代替反应气体 (11r) 供给反应区 (Z_r), 如图 3 中的示意性地图解, 以便进行硅沉积物去除步骤。在该情况下, 反应气体供应装置 (15r), 即, 蚀刻气体供应装置 (15e) 可被构建为使反应气体 (11r) 和蚀刻气体 (11e) 经由相同的途径或喷嘴, 或者反应气体 (11r) 和蚀刻气体 (11e) 可经由不同的途径或喷嘴。另一方面, 如图 5 中的示意性地图解, 可应用蚀刻气体供应装置 (15e) 提供蚀刻气体 (11e), 该装置与反应气体供应装置 (15r) 彼此独立地安装在流化床反应器的内部区 (4) 中, 它的出口暴露于反应区 (Z_r)。作为备选的方案, 可这样进行硅沉积物去除步骤, 即, 应用反应气体供应装置 (15r) 和蚀刻气体供应装置 (15e) 将蚀刻气体 (11e) 供给反应区 (Z_r)。

[0083] 本发明的特征在于,在各硅沉积循环中包括的全部步骤中,硅颗粒(3)的床总是部分地或全部存在于反应器管(2)内的加热区(Z_h),所述步骤也就是,(i)硅颗粒制备步骤;(ii)硅颗粒部分排出步骤;(iii)硅沉积物去除步骤;以及(iv)硅颗粒再填充步骤。

[0084] 在硅颗粒制备步骤中,要求不但在加热区(Z_h)内,还在反应区(Z_r)内形成硅颗粒(3)的床,而且两个区内的硅颗粒(3)可以彼此混合而至少反应区(Z_r)内存在的硅颗粒(3)保持被流化,如图2或图4中的示意性地图解。

[0085] 加热区(Z_h)内存在的硅颗粒(3)的床可能是混合床,但是优选的是,通过流化气体供应装置(14)供给流化气体(10)以致至少加热区(Z_h)上部存在的颗粒保持被流化,从而在两个区(Z_r 、 Z_h)之间有效的交换硅颗粒。

[0086] 在硅颗粒部分排出步骤中,反应器管(2)内硅颗粒(3)的床的高度随时间降低或者低于反应气体供应装置(15r)的反应气体出口的高度。虽然不必要,但可供给适当量的流化气体(10)而有效排出颗粒。

[0087] 如本说明中描述的硅颗粒(3)的流化表示由流过颗粒的气流,气泡的运动和放出,和/或相邻颗粒的运动引起的硅颗粒的空间位置随时间变化的可能性。

[0088] 在硅沉积物去除步骤中,加热区(Z_h)内存在的硅颗粒床的全部或部分可能保持固定或者通过流化气体供应装置(14)供给流化气体(10)部分地被流化。

[0089] 而且在硅颗粒再填充步骤中,加热区(Z_h)内存在的硅颗粒床的全部或部分可能保持固定或者通过流化气体供应装置(14)供给流化气体(10)部分地被流化。

[0090] 同时,在硅沉积物去除步骤中,要求利用排气装置(17)将蚀刻步骤的废气(13e)排出流化床反应器,所述废气包含流过硅颗粒(3)的床被保留的流化气体,以及未反应的蚀刻气体和/或蚀刻反应产物气体,如图5中的示意性地图解。

[0091] 由于用于本发明的硅沉积循环的全部或一部分的流化气体(10)流过加热区(Z_h)内存在的硅颗粒(3)的床,如图2-7中所示,应当将它纯化以免硅颗粒的污染。优选地,流化气体(10)是不与硅颗粒反应的气体并且选自氢、氮、氩和氦。流化气体(10)还可包含比非反应性气体组分更致密和粘滞性的氯化物,它可得自制备多晶硅或者含于反应副产物气体中,例如四氯化硅(SiCl_4)、三氯硅烷(SiHCl_3)、二氯硅烷(SiH_2Cl_2)、氯化氢(HCl)等。当将所述氯化物加到非反应性气体中时,要求通过热力学平衡分析或简单的初步试验预先确定氯化物的许可含量范围,所以在存在于加热区(Z_h)内的高纯硅颗粒(3)和流化气体(10)之间不可能以可检测到的水平发生硅沉积或硅蚀刻。因此,用于本发明的流化气体(10)可能包含至少一种选自氢(H_2)、氮(N_2)、氩(Ar)、氦(He)、四氯化硅(SiCl_4)、三氯硅烷(SiHCl_3)、二氯硅烷(SiH_2Cl_2)和氯化氢(HCl)的物质。

[0092] 本说明中提及的流化气体(10)表示从流化气体供应装置(14)输入存在于加热区(Z_h)内的硅颗粒(3)的床的气体。如前所述,可在硅沉积循环的各步骤不同地调节流化气体(10)的供给速率。因此,流化气体(10)的供给不必引起硅颗粒(3)的流化。

[0093] 为了在反应区(Z_r)和/或加热区(Z_h)内至少部分地形成硅颗粒(3)的流化床,必须提供相当量的流化气体(10),所以供加热气体的加热构件(8a、8b)的负荷相应地增大。因此,如图4和图5中的示意性地图解,任选这样构建流化床反应器以致除了在加热区(Z_h)的下部形成硅颗粒(3)的床之外,还形成固定床,即,不可流化的填充材料(22)的填充床,所以单位时间流化气体(10)的供给不可能变得过量。为了形成填充材料(22)的固定床,

要求填充材料的平均单位重量比硅颗粒的高至少 5-10 倍,所述固定床不会因硅颗粒 (3) 的运动或流化而发生物理形变,其材料的选择可使硅颗粒 (3) 的杂质污染减到最小。虽然重复硅沉积循环,但填充材料 (22) 几乎保持固定而不随硅颗粒 (3) 一起运动或被排出。它们还可起气体分配介质的作用,使流化气体 (10) 更均匀地分布在加热区 (Z_h) 的下部。此外,当它们与加热构件 (8a) 一起安装时,它们的表面可间接地增大位于加热区 (Z_h) 的加热构件 (8a) 的传热面积。

[0094] 在硅颗粒制备步骤中供给反应区 (Z_r) 的反应气体 (11r) 应当包括含硅物质,所以可发生硅沉积而生成粒状多晶硅。反应气体 (11r) 可能包含至少一种选自甲硅烷 (SiH_4)、二氯硅烷 (SiH_2Cl_2)、三氯硅烷 (SiHCl_3) 和四氯化硅 (SiCl_4) 的物质。反应气体 (11r) 可能仅仅包含前述硅沉积的原料。但是,它可能还包含至少一种选自氢、氮、氩、氦和氯化氢 (HCl) 的气体。除了提供硅沉积的原料之外,反应气体 (11r) 还与流化气体 (10) 一起作用于反应区 (Z_r) 内硅颗粒 (3) 的流化。

[0095] 蚀刻气体 (11e),在硅沉积物去除步骤中它被输入反应区 (Z_r) 从而通过它与硅沉积物 (D) 的反应生成气态硅化合物以除去硅沉积物 (D),可能包含至少一种选自四氯化硅 (SiCl_4)、氯化氢 (HCl) 和氯 (Cl_2) 的含氯物质。

[0096] 由蚀刻气体 (11e) 引发的蚀刻反应 (R_e) 可能包括:(1) 从四氯化硅 / 硅金属 / 氢的混合物形成三氯硅烷;(2) 从硅金属 / 氯化氢或者硅金属 / 氯化氢 / 氢的混合物形成氯硅烷;和 / 或 (3) 从硅金属 / 氯的混合物形成氯硅烷。除了所述含氯物质,还有很多化合物可通过它们与硅的反应除去硅沉积物。但是,在本发明中优选的含氯物质是可通过限制 Si-H-Cl 体系内重复的硅沉积循环涉及的化学反应而防止任何杂质污染。用于本发明的蚀刻气体 (11e) 可能仅仅包括所述含氯物质。但是,它可能还包含至少一种选自氢、氮、氩和氦的物质。如果包含所述稀释气体的蚀刻气体混合物中含氯物质的含量太低,蚀刻反应速率就会降低。所以,优选的是不过度稀释输入硅沉积物去除步骤的蚀刻气体。例如,如果将氯化氢用作所述含氯物质,优选的是稀释气体的摩尔浓度不超过氯化氢的约 2-3 倍。

[0097] 在硅颗粒制备步骤中,硅沉积的反应温度,或者硅颗粒的温度,应当保持较高。虽然甲硅烷的反应温度约为 600-850°C,但是更广泛用于工业生产的三氯硅烷的反应温度高达约 900-1,150°C。

[0098] 在硅沉积物去除步骤中,优选的是硅沉积物 (D) 部分的温度保持在 500 至 1,250°C 的范围内以便大为增大蚀刻反应 (R_e) 的速率。在低于 500°C 的温度下,不会很迅速地开始由高纯硅构成的硅沉积物 (D) 的蚀刻反应 (R_e)。在高于 1,250°C 的温度下,蚀刻反应 (R_e) 的速率很高,但是产生的反应热很有可能对硅沉积物 (D) 覆盖的反应器管 (2) 的壁造成物理损坏。为了缩短蚀刻反应 (R_e) 的时间,优选的是在硅沉积物去除步骤中,利用安装在内部区 (4) 和 / 或外部区 (5) 的加热构件 (8a、8b) 加热所述硅沉积物 (D)。利用加热构件 (8a、8b) 对硅沉积物 (D) 的加热不但可通过辐射加热直接进行,还可通过由加热构件 (8a、8b) 加热的流化气体 (10)、蚀刻气体 (11e) 和 / 或硅颗粒 (3) 的床间接地进行。一旦硅沉积物 (D) 的部分被加热到 500-1,250°C,它就通过与蚀刻气体 (11e) 的蚀刻反应 (R_e) 被迅速地除去,而残余硅沉积物 (D) 可通过蚀刻反应 (R_e) 的反应热被就地加热。所以,不必将全部沉积物均匀地加热。

[0099] 至于通过本发明的重复硅沉积循环大规模生产多晶硅颗粒,要求将流化床反应器

中的硅沉积速率和硅沉积物 (D) 的蚀刻反应 (R_e) 速率最大化。所以,优选的是在硅颗粒制备步骤和 / 或硅沉积物去除步骤中,将反应区 (Z_r) 中的绝对压力保持在 1-20 巴以内。如果反应区 (Z_r) 中的绝对压力 (P_i) 低于 1 巴,硅沉积或蚀刻反应 (R_e) 速率不够高,使该方法没有收益。反之,如果高于 20 巴,即使将很多加热构件 (8a、8b) 安装在反应器壳体 (1) 的内部空间来加热硅颗粒 (3) 也难以保持反应温度。所以,优选的是在约 1-20 巴范围内选定反应区 (Z_r) 中的绝对压力 (P_i)。

[0100] 下文给出对流化床反应器的详细描述,它可有效地进行本发明的 (i) 硅颗粒制备步骤;(ii) 硅颗粒部分排出步骤;(iii) 硅沉积物去除步骤;以及 (iv) 硅颗粒再填充步骤,并且可通过以连续方式重复所述硅沉积循环来改善制备多晶硅颗粒的产率。

[0101] 基于本发明的硅颗粒制备步骤,图 6 和图 7 分别全面阐释了可用于通过重复硅沉积循环制备粒状多晶硅的流化床反应器实施方案图解。

[0102] 可用于本发明的流化床反应器包括反应器管 (2) 和反应器壳体 (1)。通过反应器壳体 (1) 将反应器的内部空间与反应器的外部隔离。反应器壳体 (1) 包围竖直安装在反应器内部空间的反应器管 (2)。即,反应器管 (2) 竖直安装在反应器壳体 (1) 的内部,所以反应器壳体 (1) 包围反应器管 (2)。反应器管 (2) 的内部空间被定义为内部区 (4),其中存在硅颗粒 (3) 的床和发生硅沉积。此外,反应器管 (2) 和反应器壳体 (1) 之间的空间被定义为外部区 (5),其中不存在硅颗粒 (3) 的床和不发生硅沉积。

[0103] 反应器壳体 (1) 可由具有可靠机械强度和容易加工的金属材料如碳钢、不锈钢或其它合金钢制造。如图 6 和图 7 中所示,为了方便制造、组装和拆卸,反应器壳体 (1) 包括几个组件 (1a、1b、1c、1d)。

[0104] 重要的是应用各种材料制造的垫片或密封材料组装反应器壳体 (1) 的各组件以便完全隔离反应器内部与外部。反应器壳体 (1) 的组件可呈圆柱形管、法兰、具有接头的管、板、圆锥形、椭圆形或者双壁夹套 - 冷却介质在两壁之间流动等的形式。各组件的内表面可用保护层涂布或者另外安装呈管状或定型衬片的保护壁,它可由金属材料或非金属材料如有机聚合物、陶瓷或石英等制造。

[0105] 优选利用冷却介质如水、油、气体和空气等将反应器壳体 (1) 的一些组件如图 6 和图 7 中所示的 1a、1b、1c 和 1d 保持低于一定的温度以保护设备或操作人员,或者为了预防设备的任何热膨胀或安全事故。虽然图 6 和图 7 中没有示出,但需要冷却的组件应当优选设计为在它们的内壁或外壁包括冷却剂循环构件。还可在反应器壳体 (1) 的外表面安装隔热材料以保护操作人员和预防过度热损耗。

[0106] 反应器管 (2) 可呈任何形状,只要它可由反应器壳体 (1) 以这种方式保持,即,它可将反应器壳体 (1) 的内部空间隔离为内部区 (4) 和外部区 (5)。反应器管 (2) 可呈如图 6 中的简单的直管,图 7 中的异形管,圆锥形或椭圆形,还可将反应器管 (2) 的一端或两端加工成凸缘。此外,反应器管 (2) 可能包括很多组件,而且这些组件中的一些可呈衬里形式沿反应器壳体 (1) 的内壁安装。

[0107] 反应器管 (2) 优选由无机材料制造,它在较高温度下是稳定的,例如石英、二氧化硅、四氮化三硅、一氮化硼、碳化硅、石墨、硅、玻璃化碳黑及其复合材料。这里含碳材料如碳化硅、石墨、玻璃化碳黑等可能产生碳杂质而污染多晶硅颗粒。所以,如果反应器管 (2) 由含碳材料制造,优选在反应器管 (2) 的内壁涂布或内衬如硅、二氧化硅、石英或四氮化三硅

这样的材料。然后,反应器管(2)沿厚度方向是一层或多层形式的结构,所述结构的各层由不同材料制造。

[0108] 密封介质(41a、41b)的选择对于反应器壳体(1)安全地保持反应器管(2)来说可能是重要的。密封介质优选能耐约200℃或更高的温度并且可选自有机聚合物、石墨、硅石、陶瓷、金属或其复合材料。但是,考虑到反应器操作中的振荡和热膨胀,可以不太牢固地设置密封介质(41a、41b)从而可在装配、操作和拆卸过程中降低反应器管(2)的开裂可能性。

[0109] 反应器管(2)对反应器壳体(1)内部空间的分隔可防止内部区(4)中的硅颗粒(3)渗入外部区(5)以及分化内部区(4)和外部区(5)之间的功能和条件。

[0110] 在硅颗粒制备步骤中,应当利用安装在内部区(4)和/或外部区(5)的加热构件(8a、8b)将存在于内部区(4)中的硅颗粒(3)加热到硅沉积所需的温度。可将一个或多个加热构件(8a、8b)以不同方式安装在内部区(4)和/或外部区(5)。例如,可能仅仅在内部区(4)或外部区(5)安装加热构件,如图6中以完整的方式所示。同时,也可在两个区,或者仅仅在外部区(5)安装多个加热构件,如图7中所示。另外,虽然在附图中没有示出,还可仅仅在内部区(4)安装多个加热构件(8a、8b)。另一方面,也可将一个或多个加热构件仅仅安装在外部区(5)。

[0111] 可通过与反应器壳体(1)一起安装的供电构件(9a-9f)将电能供给加热构件(8a、8b)。供电构件(9),它连接反应器内的加热构件(8a、8b)与处于反应器外部的电源(E),可能包括下列各种导电材料:(i)呈电缆,条,棒,异形体,插座,耦合器等形式的导电性良好的金属材料;呈连接电源(E)的电源线与加热装置的各种电极形式的金属或其混合物。另一方面,可通过延伸加热构件(8a、8b)的一部分来装备供电构件。在将供电构件(9a-9f)与反应器壳体(1)结合时,除了机械密封以防气体渗漏以外,电绝缘也是重要的。此外,希望通过利用循环冷却介质如水、油或气体等冷却供电构件(9)以防由加热构件(9)的传热或者自发产生和积聚的热引起的过热。

[0112] 在本发明的硅颗粒制备步骤中,在反应器管(2)内,至少在反应区(Z_r)内形成由气流驱动的硅颗粒(3)的流化床,并且在流化硅颗粒的表面发生硅沉积,导致制备硅颗粒,即,粒状硅产品。为此,要求将流化气体(10)输入硅颗粒床的流化气体供应装置(14, 14')和供给含硅反应气体(11r)的反应气体供应装置(15r)与反应器壳体(1b)联合安装。

[0113] 可在流化床反应器上安装蚀刻气体供应装置(15e),如图4和图5中所示。另一方面,在硅沉积物去除步骤中可将反应气体供应装置(15r)用于供给蚀刻气体(11e),如图2和图3中所示。

[0114] 反应气体供应装置(15r)可能具有简单结构,如图2-7中所示。但是,由于反应气体(11r)对高温敏感,所以可采用不同的复杂的结构[参见美国专利No. 5, 810, 934(1998);美国专利No. 6, 541, 377(2003)]。

[0115] 当在硅沉积物去除步骤中利用反应气体供应装置(15r)供给蚀刻气体(11e)时,可让反应气体(11r)和蚀刻气体(11e)流过相同的路径或喷嘴,如图2、图3、图6和图7中所示。另一方面,反应气体供应装置(15r)可具有很多气体路径或喷嘴,所以反应气体(11r)和蚀刻气体(11e)可流过不同的路径或喷嘴。

[0116] 各流化气体供应装置(14、14')和反应气体供应装置(15r)可由例如管或喷嘴、槽、法兰、接头、垫片等这样的组件构成。尤其,该组件可能接触特别是位于内部区(4)下部

的反应器壳体 (1) 内的硅颗粒 (3), 并且优选由用来制作反应器管 (2) 的无机材料制造的管、内衬或异形体构成。

[0117] 此外, 在反应器内部区 (4) 中硅颗粒的流化床下部 (4a), 一个分配流化气体 (10) 的气体分配装置 (19) 优选与流化气体供应装置 (14、14') 和反应气体供应装置 (15r) 一起装备。气体分配装置 (19) 可呈多孔分配板、填充材料 (22)、喷嘴、气体分配器异形体或其组合的形式, 不限于特定的形式。可能接触硅颗粒 (3) 的气体分配装置 (19) 的组件, 例如它的上表面, 优选由用于制作反应器管 (2) 的无机材料制造。

[0118] 反应气体供应装置 (15r) 的反应气体出口, 它将反应气体 (11r) 导入或注入流化床, 优选位于比气体分配装置 (19) 的上表面更高的位置, 以防气体分配装置 (19) 的上表面硅沉积。

[0119] 在硅颗粒制备步骤中, 要求至少在反应区 (Z_r) 内形成硅颗粒 (3) 的流化床所需的流化气体 (10), 可能以多种方式供给, 这取决于流化气体供应装置 (14、14') 的结构。例如, 流化气体 (10) 可由流化气体供应装置 (14、14') 供给, 该装置包括一个在板式气体分配装置 (19) 下方形成的并且与反应器壳体 (1) 结合的气室 (14'), 如图 4、5 和 6 中所示。另一方面, 如图 4 和图 5 中所示, 不被流化气体 (10) 驱动的填充材料 (22) 的固定床, 可用作所述气体分配装置的一部分。作为另一个实施例, 如图 7 中所示, 流化气体 (10) 可由与反应器壳体 (1) 连为一体的流化气体供应装置 (14) 供给, 于是一个或多个流化气体喷嘴出口可位于气体分配装置 (19) 之间, 装置 (19) 包括将不含于流化的粒状硅产品 (3b) 中的填充材料的固定床。同时, 气体分配装置 (19) 可能包括至少两个选自分配板、喷嘴、填充材料 (22) 和气体分配器异形体的组件。例如, 除了流化气体供应分配板和 / 或喷嘴之外, 除了含于硅产品颗粒 (3b) 中的硅颗粒 (3), 气体分配装置 (19) 还可能包括填充材料 (22) 的固定床。

[0120] 填充材料 (22) 具有如此大的尺寸或足够均匀的质量以致不被流化气体 (10) 的流动所驱动。它们可能呈下列形状: 球、卵、丸、小块、管、棒或环。优选地, 填充材料 (22) 是高纯硅材料, 它的平均直径在 5 至 50mm 范围内, 平均单位重量是平均尺寸的硅颗粒 (3) 的至少约 5-10 倍, 或者是可用于反应器管 (2) 或在其上形成层的无机材料。

[0121] 当不被流化气体 (10) 的流动所驱动的填充材料 (22) 的固定床构成气体分配装置 (19) 时, 优选以低于反应气体供应装置 (15r) 的反应气体出口的高度, 即, 在加热区 (Z_h) 的下部形成所述固定床。一旦在加热区 (Z_h) 中形成固定床, 就可能通过填充材料 (22) 之间的空隙发生硅颗粒的运动和流化气体的流动。但是, 有一个优点在于, 热量从加热构件 (8a, 8b) 加热的硅颗粒 (3) 的床向下传递至反应器的下部可被用来预热流化气体 (10)。

[0122] 在硅颗粒制备步骤中, 由加热构件 (8a、8b) 直接或间接加热的流化的硅颗粒 (3) 可能接触和暴露于由反应气体供应装置 (15r) 供给的反应气体 (11r) 而暂时或在相当长的一段时间滞留在反应区 (Z_r) 内, 伴随有规律或无规律的振动频率。这导致流化的硅颗粒表面的硅沉积和粒状多晶硅的生产。同时, 在反应器管 (2) 内壁发生硅沉积, 反应器管包括反应区 (Z_r) 并且接触热的硅颗粒 (3) 和反应气体 (11r), 在其上累积形成硅沉积物 (D), 它的厚度和体积随时间而增大。

[0123] 不但在硅颗粒制备步骤中, 还在硅颗粒部分排出步骤, 硅沉积物去除步骤和 / 或在硅颗粒再填充步骤中, 气体分配装置 (19) 和流化气体供应装置 (14) 能将流化气体 (10)

供给内部区 (4),特别是供给加热区 (Z_n)。但是,与硅颗粒制备步骤不同,在其它步骤中不必大量提供流化气体 (10),因为硅颗粒无需在内部区 (4) 中总是保持流化。

[0124] 为了连续生产硅颗粒,优选在硅颗粒制备步骤中从流化床反应器的内部区 (4) 排出或取出一部分硅颗粒以及将硅种晶 (3a) 再填充入内部区 (4) 以便将内部区 (4) 中硅颗粒 (3) 的数量和平均粒径保持尽可能恒定。

[0125] 因此,需要与反应器壳体 (1) 一体化安装用于排出多晶硅颗粒的颗粒排放装置 (16)。颗粒排放装置 (16) 的排放管可沿反应气体供应装置 (15r) 装配 (如图 6 中所示),或者可与反应气体供应装置 (15r) 彼此独立地装配 (如图 4、5 或 7 中所示),于是可以适时地、连续地、定期地或断续地从内部区 (4) 排出硅颗粒 (3b)。另一方面,一个独立空间可与反应器壳体 (1) 结合,这样可在排出反应器之前冷却硅颗粒 (3b),而保留在流化气体供应装置 (14') 的空间的一部分或底部,如图 6 中所示。在硅颗粒制备步骤中从内部区 (4) 排出的一部分硅颗粒,或者硅产品颗粒 (3b),可被转移到与反应器直接连接的多晶硅产品贮存装置或加工装置。

[0126] 至于硅颗粒制备步骤中生产的硅产品颗粒 (3b),小尺寸的容易用作种晶 (3a)。所以,还可能将从内部区 (4) 排出的硅产品颗粒 (3b) 转移到能将颗粒按尺寸分类的分选装置,以便将大颗粒转移到多晶硅产品贮存装置或加工装置并且将小颗粒用作种晶 (3a)。

[0127] 此外,在从颗粒排放装置 (16) 排放时优选冷却硅颗粒 (3b),因为反应器内部区 (4) 或硅颗粒的流化床 (4a) 是热的。为此,可将氢、氮、氩、氦或其它气体流过颗粒排放装置 (16) 或者可将冷却介质如水、油、气体等沿颗粒排放装置 (16) 的壁循环。另外,虽然附图中没有示出,可将颗粒排放装置 (16) 与反应器壳体 (1) 的内壁一体化安装 (如图 6 中的 14'),或者可与反应器壳体的底部一体化安装 (如图 6 或图 7 中的 1b) 以便提供足够的空间,所以,硅颗粒 (3b) 在流化床 (4a) 中保留时被充分冷却后才从流化床反应器排出。

[0128] 当硅产品颗粒 (3b) 由颗粒排放装置 (16) 从反应器排出时需要防止被杂质污染。所以,优选构建颗粒排放装置 (16) 的组件,它可暴露于或接触热硅产品颗粒 (3b),呈可用于反应器管 (2) 的无机材料制作的管、衬里或异形体的形式。

[0129] 这样的颗粒排放装置 (16) 的组件需要与反应器壳体 (1) 和 / 或金属材料制作的保护管偶联固定,代替无机材料,颗粒排放装置 (16) 的组件,它们接触基本冷却的硅颗粒或者可由冷却介质冷却它们的壁,可能包括金属材料制造的管、衬里或异形体,其内壁涂布了或者内衬含氟聚合物材料。

[0130] 如前所述,可通过颗粒排放装置 (16) 将硅产品颗粒 (3b) 连续地、定期地或断续地从反应器内部区 (4) 排入多晶硅产品贮存装置或加工装置。

[0131] 还可在反应器与产品贮存装置之间装配分选装置,从而按尺寸将硅产品颗粒 (3b) 分类并且将小颗粒用作种晶 (3a)。

[0132] 可将工业上可应用的各种颗粒分离器用作或者改良后用作所述分选装置。但是,为了防止硅颗粒制备过程中的污染,接触硅产品颗粒 (3b) 的分选装置的组件优选由用于制作颗粒排放装置 (16) 的材料或者没有添加添加剂或填料的纯聚合物材料制造。

[0133] 还在硅颗粒制备步骤中,颗粒排放装置 (16) 还可用于硅颗粒部分排出步骤中作为从内部区 (4) 排出一部分硅颗粒 (3) 的装置,所以,残余硅颗粒 (3) 的床的高度不能超过反应气体供应装置 (15r) 出口处的高度。另一方面,不需供给反应气体 (11r),还可通过反

应气体供应装置 (15r) 代表颗粒排放装置 (16) 从内部区 (4) 排出一部分硅颗粒 (3) 来进行所述部分排出步骤。在该情况下, 虽然附图中没有示出, 但可在反应气体供应装置 (15r) 底部安装用来暂时贮存硅颗粒 (3) 的容器, 于是, 随着将适量的惰性气体代替反应气体 (11r) 输入内部区 (4), 反应区 (Z_r) 中残留的硅颗粒就能落入该容器。同时, 通过对加热区 (Z_h) 供给流化气体 (10), 就可利用反应气体供应装置 (15r) 将内部区 (4) 中残留的硅颗粒 (3) 部分排入所述容器, 所以, 可将硅颗粒床的高度降低到预定的值。

[0134] 为了在硅颗粒制备步骤中连续操作流化床反应器, 需要将气体排放装置 (17) 与反应器壳体 (1d) 偶联用于排放废气 (13), 它包含流过流化床 (4a) 的流化气体, 经由内部区 (4c) 顶部流出流化床反应器的未反应的反应气体和副产物气体。

[0135] 由废气处理装置 (34) 分离废气 (13) 中夹带的细硅粉末或高分子量反应副产物。废气处理装置 (34), 选自旋风分离器、过滤器、填料塔、涤气器、离心机等, 可被安装在反应器壳体 (1) 外部或反应器壳体 (1) 中的内部区的上部空间 (4c), 如图 6 或 7 中所示。由废气处理装置 (34) 分离的硅颗粒可被再循环到反应器内部区的流化床 (4a) 用作种晶 (3a) 或者可用于其它用途。

[0136] 不但在硅颗粒制备步骤中, 还在硅颗粒部分排出步骤中, 硅沉积物去除步骤以及硅颗粒再填充步骤中, 气体排放装置 (17) 能排放流化气体 (10), 供给内部区 (4) 的惰性气体和 / 或内部区 (4) 中保留的气体组分。尤其在硅沉积物去除步骤中, 可通过气体排放装置 (17) 排出未反应的蚀刻气体、蚀刻反应 (R_c) 副产物和 / 或流化气体 (10) 等的混合物。

[0137] 至于连续制备硅颗粒, 优选将构成流化床 (4a) 的硅颗粒数量及其平均粒径保持在一定的范围内。所以, 优选将大致相当于作为产品排出的硅颗粒 (3b) 数的种晶 (3a) 再填充入流化床 (4a)。如前所述, 尽管由废气处理装置 (34) 分离的适当尺寸的硅颗粒或粉末可用作种晶, 但它的量受限制。所以, 对于连续生产硅颗粒来说, 必然会进一步制备或生产硅种晶。在这方面, 可考虑从产品颗粒 (3b) 分离小硅颗粒的方法和将它们用作种晶 (3a)。然而, 在流化床反应器外部从产品颗粒 (3b) 分离种晶 (3a) 的方法复杂并且易受杂质的污染。

[0138] 代替分离产品颗粒 (3b), 可在颗粒排放装置 (16) 的颗粒排放流程中安装一个分选装置, 所以可在它们的排放过程中通过冷却产品颗粒 (3b) 的上升气流将小的硅颗粒再循环返回流化床 (4a), 于是减小种晶供给的需求量, 增大产品颗粒 (3b) 的平均粒径和减小产品颗粒的粒径分布。

[0139] 通常, 利用粉碎装置粉碎由颗粒排放装置 (16) 排出的一些硅产品颗粒 (3b)。可通过与反应器壳体 (1d) 一体化安装的种晶供给装置 (18) 适时地将种晶 (3a) 连续地、定期地或断续地输入反应器内部区 (4), 如图 6 中所示。该方法有利之处在于, 可根据需要调节种晶 (3a) 的尺寸和进料速率。但是, 不利之处在于, 需要一个单独的粉碎装置。另一方面, 可利用反应气体供应装置 (15r) 的反应气体出口喷嘴或者在能粉碎颗粒的流化床内另外安装的用于喷射高速气体的气体喷嘴在流化床 (4a) 内将硅颗粒粉碎成种晶。该方法经济, 因为无需另外的粉碎装置。然而, 不利之处在于, 难以控制种晶的尺寸和生成的速率。

[0140] 在硅颗粒部分排出步骤中排出的硅颗粒可能含于产品颗粒 (3b) 中或者被放置一边而在硅颗粒再填充步骤通过种晶供给装置 (18) 供给内部区 (4)。另外, 代替在硅颗粒部分排出步骤中硅颗粒的排放, 在硅颗粒再填充步骤中可通过种晶供给装置 (18) 将单独制

备的硅种晶 (3a) 供给内部区 (4)。

[0141] 在前述硅颗粒制备步骤中,内部区 (4) 包括下列全部空间,即,形成硅颗粒 (3) 的床所需的空间,其中,供给流化气体 (10) 和反应气体 (11r) 而发生硅沉积,以及包含流化气体、未反应的反应气体和副产物气体的废气 (13) 流动和排出所需的空间。因此,内部区 (4) 在通过硅颗粒 (3) 的流化床中的硅沉积生产多晶硅颗粒中起重要作用。

[0142] 反之,外部区 (5) 是在反应器管 (2) 的外壁和反应器壳体 (1) 之间单独形成的空间,其中,不存在硅颗粒 (3) 的床和不发生硅沉积。所以,如本说明提及的外部区 (5) 是反应器壳体 (1) 的内部空间中不包括内部区 (4) 的空间或者是在反应器管 (2) 和反应器壳体 (1) 之间形成的空间。

[0143] 将惰性气体供给外部区 (5) 以保持外部区在惰性气氛中。保持外部区 (5) 在惰性气氛中和外部区 (5) 的几个重要作用如下。首先,外部区 (5) 为保护反应器管 (2) 提供空间,是通过将内部区 (4) 和外部区 (5) 之间的压力差保持在一定的范围内而实现的。其次,外部区 (5) 为安装隔热材料 (6) 以防或者减小反应器的热损耗而提供空间。其三,如果需要的话,外部区 (5) 为在反应器管 (2) 周围安装加热装置对反应器加热而提供空间。第四,外部区 (5) 提供空间而将反应器管 (2) 外部保持基本在惰性气氛中以防包含氧和杂质的有害气体被导入内部区 (4),以及为了安全地安装反应器管 (2) 并将它保持在反应器壳体 (1) 的内部。第五,外部区 (5) 能在操作期间适时监控反应器管 (2) 的状态。从外部区连接构件 (28、28a、28b) 采取的外部区气体样品的分析和检测可揭示内部区 (4) 中可能存在的气体组分的存在与否或浓度,它的变化能间接揭示反应器管的故障。第六,如图 7 中所示,外部区 (5) 可为安装对反应器管 (2) 内壁累积的硅沉积物 (D) 加热的加热装置提供空间,于是可通过将蚀刻气体 (11e) 导入反应区 (Zr) 迅速地除去所述沉积物。最后,外部区 (5) 有利于反应器管 (2) 和内部区 (4) 的安装和拆卸。

[0144] 由于外部区 (5) 起各种重要的作用,可利用一条或多条管、板、异形体或接头作为分配构件将外部区的空间呈上下方向和 / 或径向或环形方向分为几个区间。当按照本发明进一步分配外部区 (5) 时,被分割的区间优选在空间上彼此互通而具有大致相同的气氛和压力。

[0145] 隔热材料 (6),可将它安装在外部区 (5) 以大为减小经辐射或传导的传热,可选自工业上可接受的无机材料,呈圆柱形、块、纤维、覆盖层、毛毡、发泡产品或填充材料的形式。

[0146] 加热构件 (8),它被连接到供电构件 (9) 与反应器壳体 (1) 偶联以保持流化床反应器内的反应温度,可被安装在外部区 (5) 或内部区 (4)。尤其,可将加热装置安装在硅颗粒 (3) 的床内部。如果必要的话,可将加热构件 (8a、8b) 既装在内部区 (4) 又装在外部区 (5),如图 6 中所示。另一方面,可将加热构件 (8b) 仅仅安装在外部区 (5),如图 7 中所示。还可在硅沉积物去除步骤中将加热构件 (8a、8b) 的全部或部分用于直接或间接地加热硅沉积物 (D)。

[0147] 在流化床反应器中安装很多加热构件 (8a、8b) 时,可将它们以串联和 / 或并联方式与电源 (E) 电连接。或者如图 6 或图 7 中所示,供电系统分别包括电源 (E) 和可能单独地构建的供电构件 (9a、9b、9c、9d、9e、9f)。

[0148] 如图 6 中所示,如果将加热构件 (8a) 安装在硅颗粒 (3) 的床内部,就可在内部区 (4) 直接将硅颗粒加热。在该情况下,优选的是加热构件 (8a) 位于反应气体供应装置 (15r)

的反应气体出口下方以防加热构件 (8a) 的表面及其上的硅沉积。

[0149] 此外,如图 6 和图 7 中所示,还优选的是将包括至少一种选自氮、氩和氦的物质的惰性气体 (12) 供给外部区 (5) 而将外部区 (5) 保持在惰性气体中。优选地,在本发明的硅沉积循环所有步骤中进行该操作。为此,需要在反应器壳体 (1) 安装惰性气体连接构件 (26a、26b),如图 6 和图 7 中所示,从而将外部区 (5) 保持在惰性气体中,与内部区 (4) 中发生硅沉积反应 (Rd) 或蚀刻反应 (R_e) 无关。安装在反应器壳体 (1) 上、其上或透过它安装的并且与外部区 (5) 在空间上连通的惰性气体连接构件 (26a、26b),具有以管道连接而输入或排出惰性气体 (12) 的作用。它可能呈管、喷嘴、法兰、阀、接头或其组合的形式。

[0150] 独立于惰性气体连接构件 (26a、26b) 的外部区连接构件 (28、28a、28b) 也可能被安装在反应器壳体 (1) 部分,在空间上直接或间接地暴露于外部区 (5),被用于检测和 / 或控制流速、温度、压力和 / 或气体成分。

[0151] 可用一个惰性气体连接构件将外部区 (5) 保持在惰性气体中。但是,可应用两个或更多个惰性气体连接构件 (26a、26b) 来独立进行惰性气体的输入和排出。除了将外部区 (5) 保持在惰性气体中,惰性气体连接构件 (26a、26b) 还可被用于检测和 / 或控制流速、温度、压力和 / 或气体成分,也可用外部区连接构件 (28、28a、28b) 进行这些操作。

[0152] 如图 6 和图 7 中以详细方式所示,可应用惰性气体连接构件 (26a、26b) 或外部区连接构件 (28、28a、28b) 测定或控制外部区 (5) 的压力 (P_o)。可能与惰性气体连接构件 (26a、26b) 彼此独立安装的外部区连接构件 (28、28a、28b),被安装用于检测和 / 或控制外部区 (5) 的维护。外部区连接构件 (28、28a、28b) 也可能呈管、喷嘴、法兰、阀、接头或其组合的形式。如果不存在惰性气体连接构件 (26a、26b),就可利用外部区连接构件 (28、28a、28b) 除了检测和 / 或控制温度、压力和 / 或气体成分之外,还输入或排出惰性气体 (12)。因此,不必将惰性气体连接构件 (26a、26b) 与外部区连接构件 (28、28a、28b) 区分开来,不论形状和作用如何。

[0153] 与外部区 (5) 不同,如果可将压力保持几乎恒定而不管位置和时间,内部区 (4) 在硅颗粒 (3) 的流化床的不同高度具有不同压力。所以,内部区 (4) 的压力 (P_i) 因位置而不同。虽然固体颗粒的流化床影响的压力降取决于流化床的高度,但通常保持流化床的压力降小于约 0.5-1 巴,除非流化床的高度特别高。此外,压力随时间必然发生不规则的波动,是由于固体颗粒的流化性质造成的。所以,内部区 (4) 的压力可能因位置和时间而变。

[0154] 考虑到这些性质,可在空间上与内部区 (4) 连通的不同的位置点安装控制内部压力的压力控制器件,即,用于直接或间接地检测和 / 或控制内部区 (4) 的压力 (P_i) 的内压控制器件。本发明的压力控制器件,即,内压控制器件和外压控制器件可根据反应器装配的细节以及要控制的操作参数安装在不同位置。可通过在空间上直接或间接地暴露于内部区 (4) 的内部区连接构件 (24、25) 或流化气体供应装置 (14) 或反应气体供应装置 (15r) 或颗粒排出装置 (16) 或排气装置 (17) 等将内压控制器件与内部区 (4) 在空间上连通。同时,可通过安装在反应器壳体 (1) 上或穿过它安装的并且在空间上直接或间接地暴露于外部区 (5) 的外部区连接构件 (28、28a、28b) 或惰性气体连接构件 (26a、26b) 等,将外部压力的压力控制器件,即,外压控制器件在空间上与外部区 (5) 连通。

[0155] 内压控制器件和 / 或外压控制器件可呈至少一种选自下列的形式:(i) 空间连通的连接管或接头;(ii) 手动的,半自动的或自动的阀;(iii) 数字式或类似形式的压力计或

者差压表;(iv) 压力指示器或记录器;(v) 构成具有信号转换器或计算处理器的控制器的元件。

[0156] 内压控制器件和 / 或外压控制器件可呈机械装配的或信号电路的形式彼此连接。此外,压力控制器件的任一种可与选自下组的控制系统部分地或全部地成为一体:中央控制系统、分布控制系统和局部控制系统。

[0157] 虽然可根据压力单独地构建内压控制器件和外压控制器件,但是压力控制器件的任一种可与用来检测或控制选自下组的参数的装置部分地或全部地成为一体:流速、温度、气体成分、颗粒浓度等。同时,所述控制装置的任一种可进一步包括分离器件如分离颗粒用的过滤器或涤气器,或者用于稳定压力的容器。这样保护压力控制器件的组件以防被杂质污染,还提供抑制压力变化的工具。

[0158] 例如,可将内压控制器件安装在内部区连接构件(24、25)上或者与它连接,后者被安装在空间上直接或间接地暴露于内部区(4)的反应器壳体(1)上或穿过反应器壳体(1),用来检测压力、温度或气体成分或者用来观测反应器内部。通过构建内压控制器件安装于是它可与内部区连接构件(24、25)连接,尽管由于硅颗粒的流化床而难以检测时间依赖性压力波动,但可以稳定地检测和 / 或控制内部区上部(4c)的压力。为了更准确检测与流化床相关的时间依赖性压力波动,可安装内部区连接构件,所以它可与流化床的内部在空间上连通。内压控制器件还可安装在或连接到其它合适的位置,即,流化气体供应装置(14)或反应气体供应装置(15r)或颗粒排出装置(16)或排气装置(17)等,它们全部与反应器壳体(1)连为一体,于是在空间上与内部区(4)连通。此外,可在两个或更多个适当位置安装很多内压控制器件,它们在空间上与内部区连接构件(24、25)和 / 或内部区(4)连通。

[0159] 如前所述,硅颗粒的存在影响内部压力 P_i 。所以, P_i 的测定值随内压控制器件(30)安装的位置而变。根据本发明人的实验观察结果, P_i 的值受流化床特性的影响以及受流化气体供应装置(14)或反应气体供应装置(15r)或颗粒排出装置(16)或排气装置(17)的结构的影响,但是压力测定点引起的它的位置偏差不大于1巴。因此,外部区(5)的压力(P_o)和内部区(4)的压力(P_i)之间的压力差需要保持在1巴以内,即,需要满足 $0 \text{ 巴} \leq |P_o - P_i| \leq 1 \text{ 巴}$ 的条件,按照下列步骤:利用内压控制器件直接或间接地检测和 / 或控制内部区(4)的压力;利用外压控制器件直接或间接地检测和 / 或控制外部区(5)的压力;以及通过压力差控制器件控制外部区(5)和内部区(4)之间的压差。

[0160] 作为本发明的一个优选的实施方案,用于直接或间接地检测和 / 或控制外部区(5)的压力的外压控制器件需要安装在选定的适当位置以致它在空间上与外部区(5)连通。可连接或安装外压控制器件的位置包括,例如,外部区连接构件(28、28a、28b)或惰性气体连接构件(26a、26b),它们被安装在空间上直接或间接地暴露于外部区(5)的反应器壳体(1)上。由于需要将外部区(5)保持在惰性气氛中,所以用于对外部区(5)提供惰性气体(12)的惰性气体入口(26a)和用于从外部区(5)排出惰性气体(12)的惰性气体出口(26b)可用作惰性气体连接构件(26a、26b)或外部区连接构件(28、28a、28b)。惰性气体入口(26a)和惰性气体出口(26b)可独立于连接构件(26、28)安装,或者可呈双管的形式与单一的连接构件偶联。因此,还可安装用于直接或间接地检测和 / 或控制外部区(5)的压力的外压控制器件,于是它在空间上通过包括惰性气体入口(26a)或惰性气体出口(26b)

的惰性气体连接构件 (26a, 26b) 或外部区连接构件 (28、28a、28b) 与外部区 (5) 连通。

[0161] 优选地, 外部区 (5) 的压力 (P_o) 和内部区 (4) 的压力 (P_i) 的差, 即, 反应器管 (2) 两端的压力差, $|P_o - P_i|$, 被保持满足 $0 \text{ 巴} \leq |P_o - P_i| \leq 1 \text{ 巴}$ 的条件, 从而即使在高反应压力下也连续地操作流化床反应器。在包括下列步骤的本发明的每次硅沉积循环中, 即, (i) 硅颗粒制备步骤; (ii) 硅颗粒部分排出步骤; (iii) 硅沉积物去除步骤; 以及 (iv) 硅颗粒再填充步骤, 内部区 (4) 的压力可在 1 至 20 巴范围内变化。但是, 只要将反应器管 (2) 两端的压力差保持小于 1 巴, 就可大为减小硅沉积物 (D) 引起的对反应器管 (2) 的机械问题。如果将反应器管 (2) 两端的压力差保持小于 1 巴, 可在高反应压力下进行硅沉积反应 (R_d) 和 / 或蚀刻反应 (R_e)。因此, 可通过重复的硅沉积循环使流化床反应器的生产率达到最大和通过所述循环改善反应器管 (2) 的物理稳定性, 因为可减小硅颗粒制备步骤中由累积的硅沉积物 (D) 引起的对反应器管 (2) 的物理负荷。

[0162] 为此, 在流化床反应器上安装内压控制器件和 / 或外压控制器件。优选地, 需要将 $|P_o - P_i|$ 值保持尽可能的小, 考虑到 P_i 值可能因构成各硅沉积循环的步骤而不同并且取决于内部区 (4) 的高度。

[0163] 工业适用性

[0164] 从前文的描述可见, 本发明应用流化床反应器连续制备多晶硅的方法提供了如下优点:

[0165] 1) 由于容易从反应器管内壁定期地除去硅沉积期间形成的硅沉积物, 对粒状多晶硅的制备影响小, 特别是不需拆卸反应器, 所以可大为改善流化床反应器的生产率而不破坏反应器的机械稳定性。

[0166] 2) 与硅颗粒制备步骤相比可大为缩短硅沉积物去除步骤所需的时间, 而且可大为简化重复硅沉积循环所需的反应器操作。

[0167] 3) 由于本发明适合任何类别的流化床反应器, 其中, 将硅颗粒床分为反应区和加热区, 以反应气体供应装置的出口的出口的高度为参考高度, 所以它广泛地适合粒状多晶硅的制备。

[0168] 4) 本发明能利用流化床反应器大规模生产粒状多晶硅。

[0169] 5) 由于可将反应器管的内部和外部之间的压差保持尽可能的小, 所以即使在高压下也可保持反应器管的机械稳定性, 不论硅沉积物的累积如何。再者, 基本可预防反应器管两侧之间的压差引起的反应器管的损坏。

[0170] 6) 由于不需对反应器的外部区连续地大量供给惰性气体, 所以可将反应器管两侧之间的压差以低成本保持在一定的范围内。

[0171] 7) 可用硅颗粒加热装置达到多晶硅的制备所需的反应温度。

[0172] 8) 将颗粒制备步骤中杂质的污染减到最小, 本发明能以良好的生产率和能量效率经济地生产高纯多晶硅。

[0173] 本领域技术人员能理解的是, 可以轻易地将前文描述中公开的构思和具体实施方案用作修饰或设计实现本发明的相同目的的其他实施方案的基础。本领域技术人员还能领会的是, 这类等同的实施方案不背离后附的权利要求书限定的本发明精神实质和范围。

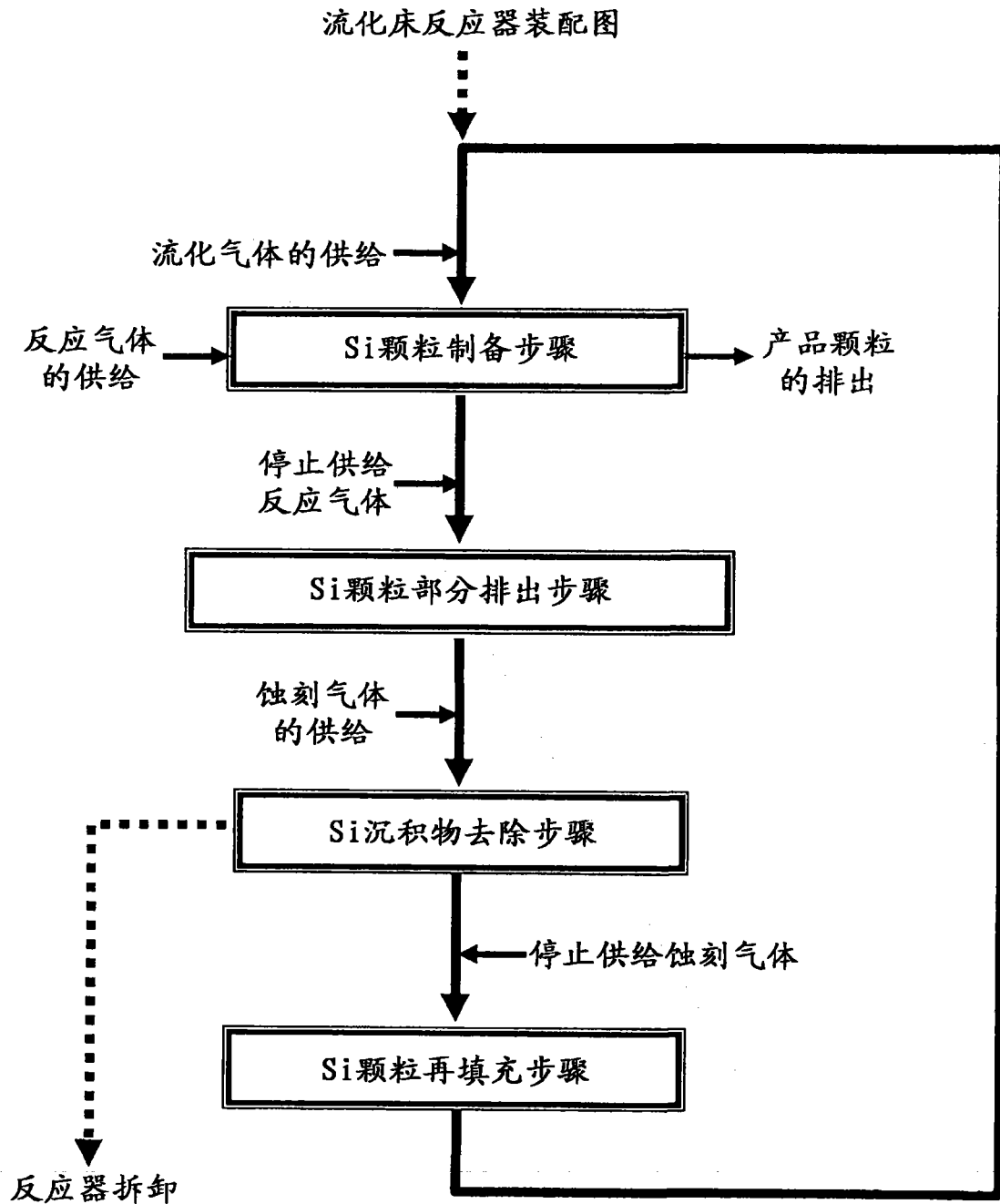


图 1

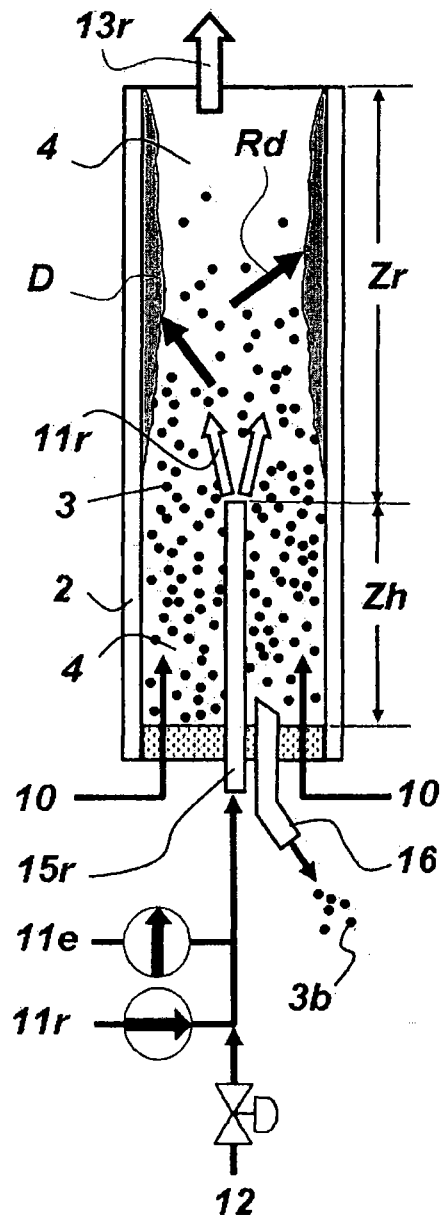


图 2

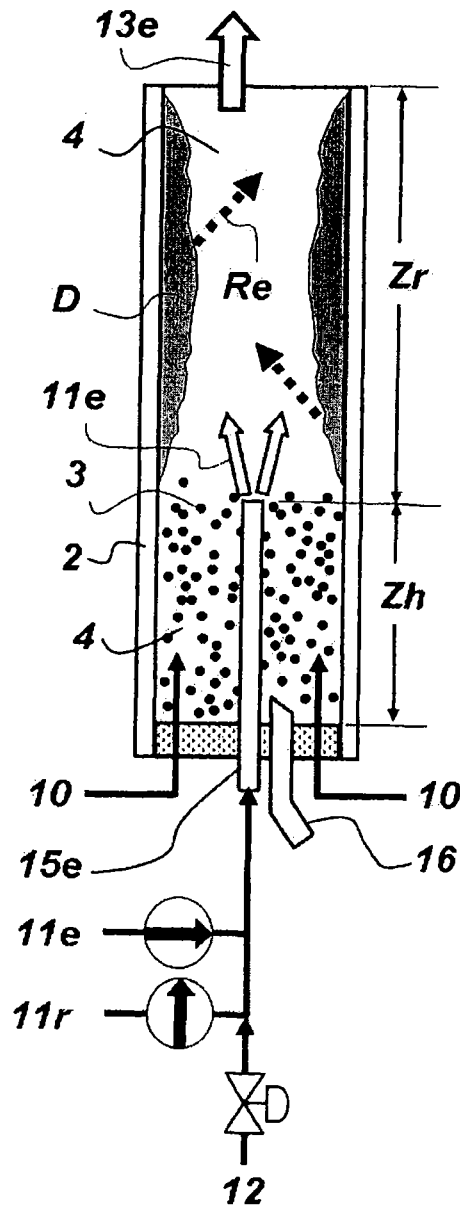


图 3

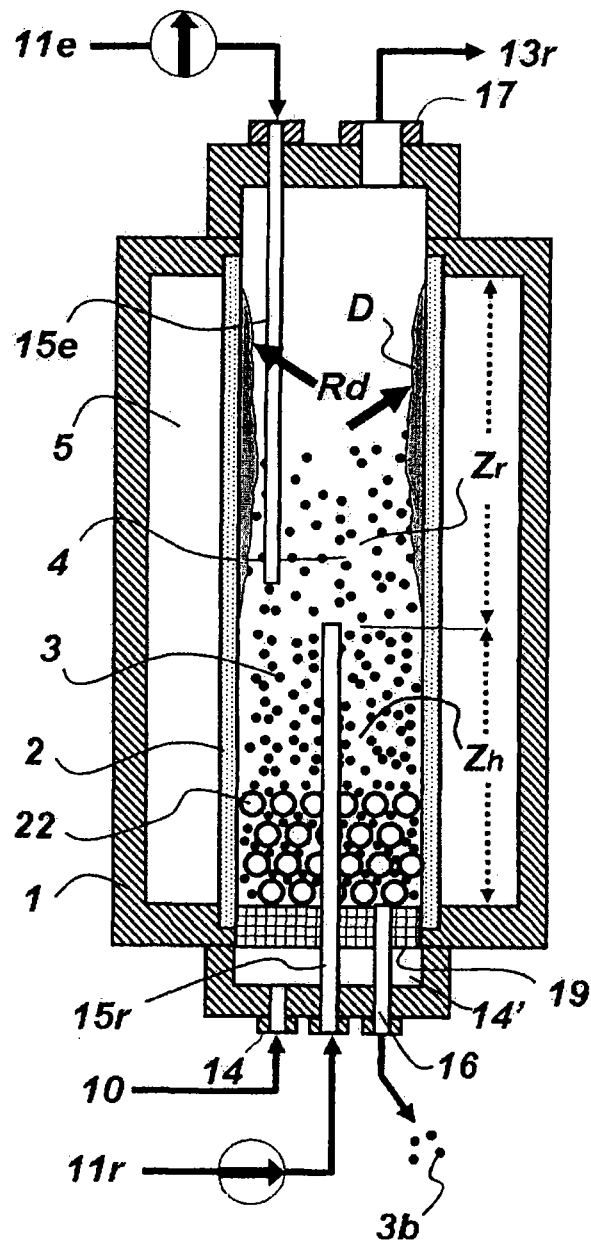


图 4

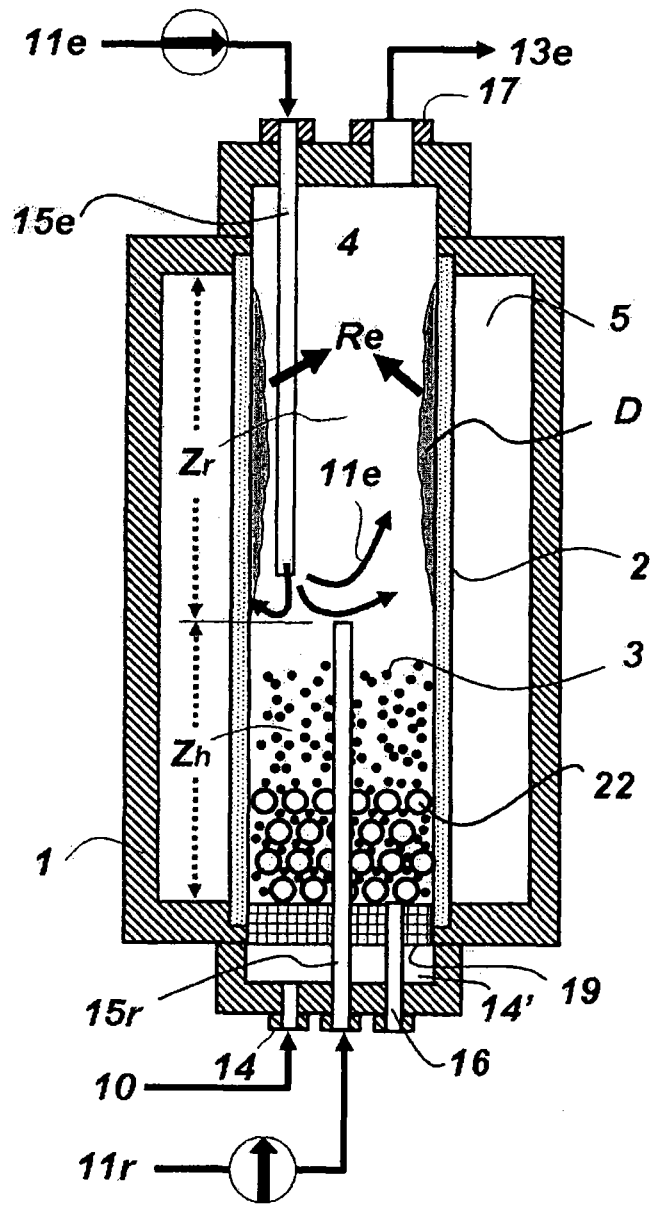


图 5

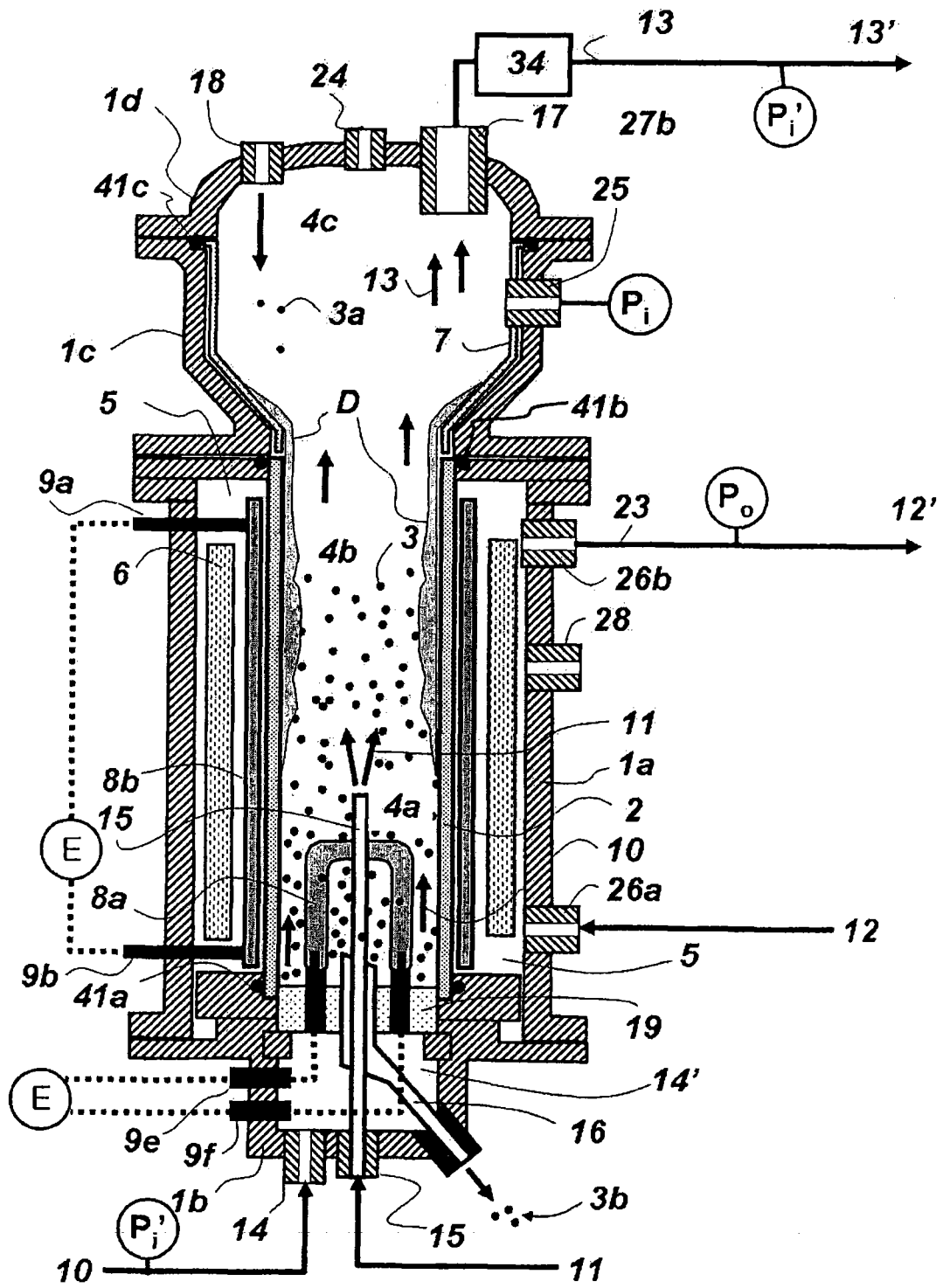


图 6

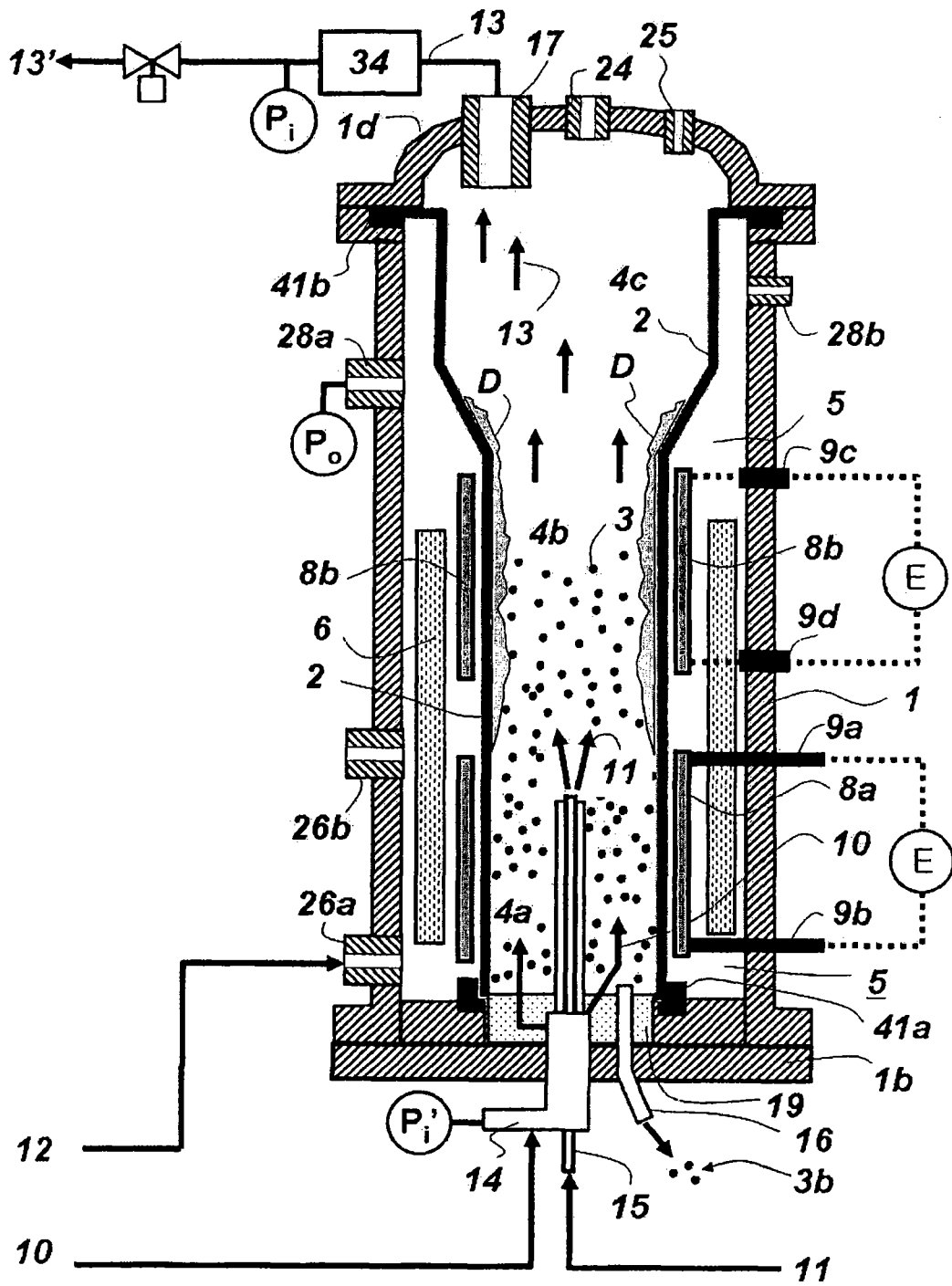


图 7