



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101928002 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 29

(21) 申请号 201010246191. 1

(22) 申请日 2010. 08. 05

(71) 申请人 应盛荣

地址 324000 浙江省衢州市凤起路银桂小区
(紫桂云居)58 幢一单元 101 室

(72) 发明人 应盛荣

(74) 专利代理机构 杭州裕阳专利事务所(普通
合伙) 33221

代理人 江助菊

(51) Int. Cl.

C01B 33/03(2006. 01)

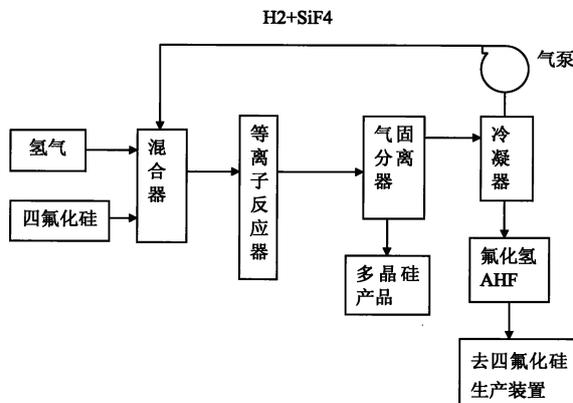
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种等离子体还原四氟化硅生产多晶硅的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种等离子体还原四氟化硅生产多晶硅的方法,具体步骤如下:把作为原料的四氟化硅气体和氢气混合后通入已充满氢气的等离子反应器内,在等离子体的作用下,四氟化硅气体和氢气瞬间被加热至 1200℃~ 3500℃并发生化学反应,生成多晶硅固体和氟化氢气体;生成的多晶硅固体、氟化氢气体、未反应的四氟化硅气体和氢气共同进入气固分离装置,多晶硅固体被分离出来,纯度可达到 99. 9999% 以上,成为产品;氟化氢气体、未反应的四氟化硅气体和氢气一起进入冷凝器,氟化氢被冷凝为液体,四氟化硅气体和氢气重新返回到等离子体反应器。本发明具有工艺路线新颖、合理,装备要求低,容易实现工业化的低能耗的优点。



1. 一种等离子体还原四氟化硅生产多晶硅的方法,其特征在于把作为原料的四氟化硅气体和氢气混合后通入已充满氢气的等离子反应器内,在等离子体的作用下,四氟化硅气体和氢气瞬间被加热至 $1200^{\circ}\text{C} \sim 3500^{\circ}\text{C}$ 并发生化学反应,生成多晶硅固体和氟化氢气体;生成的多晶硅固体、氟化氢气体、未反应的四氟化硅气体和氢气共同进入气固分离装置,多晶硅固体被分离出来,纯度可达到 99.9999% 以上,成为产品;氟化氢气体、未反应的四氟化硅气体和氢气一起进入冷凝器,氟化氢被冷凝为液体,四氟化硅气体和氢气重新返回到等离子体反应器。

2. 根据权利要求 1 所述的生产多晶硅的方法,其特征在于:在对等离子反应器进行抽真空前将多晶硅衬底材料即基板或基片放入等离子体反应器内,化学反应生成的多晶硅可直接在衬底材料上沉积出多晶硅薄膜;当沉积的多晶硅薄膜达到一定厚度时,即可从等离子体反应器中取出,作为制造多晶硅薄膜太阳能电池的原料。

3. 根据权利要求 1 所述的生产多晶硅的方法,其特征在于:四氟化硅气体的纯度为 99.99%~99.999%;氢气的纯度为 99.9999%~99.99999%。

4. 根据权利要求 1 所述的生产多晶硅的方法,其特征在于:四氟化硅气体和氢气混合时的摩尔比值为 $1:2 \sim 1:10$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的生产多晶硅的方法,其特征在于:氟化氢气体被冷凝为液态的温度为 $-15^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$,在此温度下,未反应的四氟化硅气体和氢气仍然是气体状态,可以返回到混合器内或等离子反应器内。

6. 根据权利要求 1 所述的生产多晶硅的方法,其特征在于:在四氟化硅气体和氢气通入等离子反应器之前,等离子反应器及系统内的所有装置先抽真空,然后通入氢气进行系统气流清洗,清洗后使整个系统充满氢气;开启等离子反应器电源,等离子反应器内产生等离子体。

一种等离子体还原四氯化硅生产多晶硅的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产多晶硅的方法,更具体地说是一种以四氯化硅和氢气为原料生产多晶硅或多晶硅片的方法。

背景技术

[0002] 众所周知,作为半导体或太阳能发电电池的原料使用的多晶硅的生产方法有很多种,其中有几种已经在工业上实施。

[0003] 例如,申请号为 200710121059《生产多晶硅的方法》的专利申请,公开了一种方法:以工业硅和氯化氢为原料,反应生成三氯氢硅;将所述三氯氢硅经提纯后与氢气反应,从而还原生成多晶硅;收集生成三氯氢硅、提纯三氯氢硅和生成多晶硅过程产生的尾气,进行处理后回收利用。

[0004] 申请号为 02137592《用三氯氢硅和四氯化硅混合源生产多晶硅的方法》的专利申请,公开了一种方法:将西门子法多晶硅生产过程产生及回收后精练提纯的 SiCl_4 与 SiHCl_3 一起进入还原炉,控制一定的流量,并将还原温度提高到 $1145^\circ\text{C} \sim 1155^\circ\text{C}$,炉身、炉底温度保持 150°C ,即可获得快速的硅沉积速率,即在炉内硅棒上制得多晶硅产品。

[0005] 申请号为 200780028580《多晶硅的制备方法及其多晶硅的制备设备》的专利申请,公开了一种方法:使三氯硅烷与氢气反应生成硅和流出物的步骤,来生产多晶硅并处理生产过程的尾气。其中,所述流出物包括含有四氯化硅的甲硅烷类(式 $\text{SiH}_n\text{Cl}_{(4-n)}$, $n = 0 \sim 4$)、和至少含有丙硅烷类或丁硅烷类的聚合物;通过将上述流出物与氢气供给到转化反应器中、并在 $600 \sim 1400^\circ\text{C}$ 的范围加热,使所述四氯化硅反应转化为三氯硅烷、并使所述聚合物反应转化为甲硅烷类。

[0006] 申请号为 200610010654《一种制备太阳能级多晶硅的方法》的专利申请,公开了一种方法:采用冶金级硅作为原料,经破磨后得粒度为 50 目以上的硅粉物料,硅粉物料分别用浓度为 $1 \sim 6\text{mol/L}$ 的盐酸、浓度为 $0.5 \sim 6\text{mol/L}$ 的硝酸和浓度为 $1 \sim 5\text{mol/L}$ 的氢氟酸进行酸浸处理,酸浸后加入真空炉内进行真空精炼处理,真空精炼分两阶段,第一阶段为真空氧化精炼,控制炉内温度为 $1430 \sim 1500^\circ\text{C}$,真空度为 $90000 \sim 1000\text{Pa}$,第二阶段,即真空蒸馏精炼和真空脱气阶段,控制炉子真空度 $10^{-2} \sim 10^{-5}\text{Pa}$,温度 $1430 \sim 1500^\circ\text{C}$,最后经定向凝固及切头处理,获得太阳能级多晶硅产品。其硅的纯度为 99.9999% 以上,比电阻超过 $0.4 \Omega \cdot \text{cm}$,以满足太阳能电池行业所需硅原料的要求。

[0007] 申请号为 200710063653《多晶硅的等离子生产方法及其装置》的专利申请,公开了一种方法:把作为原料的硅烷或卤代硅烷气体与氢气经预热后通入温度为 $1450 \sim 1550^\circ\text{C}$ 的等离子转换室,混合物在瞬间被加热到等离子状态,在冷却过程中生成硅单体的液体或细粉末和气体副产物,液体硅单体经液态硅流出口流出,硅单体细粉末和气体副产物进入尾气分离室进行分离,分离出的气体副产品进入尾气储存罐。

[0008] 申请号为 200710045392《制造太阳能级多晶硅的装置及其方法》的专利申请,公开了一种方法:选用磷和硼含量低的工业硅料,放入熔炼坩埚,并把坩埚放入真空室内,先

抽成真空,再在等离子体发生器和中频感应线圈的作用下,把硅料熔化为硅液,保持硅液温度为 1410 ~ 1800℃,然后通过增加感应线圈的功率,把硅液悬浮,而后向等离子枪中通入反应气体,产生等离子体,使反应气体与硅液中的杂质反应,除去硅中的杂质后,把硅液定向凝固成型,切去杂质富集的头尾部分,其余部分就成为可用于太阳能级的多晶硅产品。

[0009] 以上方法,总是存在以下不足中的一项或多项:

[0010] 1、投资巨大;每吨多晶硅产能的投资额高达 100 万元以上。

[0011] 2、原料利用率低。

[0012] 3、高能耗。

[0013] 4、生产成本低。

[0014] 5、尾气或副产品处理难度大。

[0015] 6、环境污染严重。

[0016] 7、产品质量差。

[0017] 8、生产过程的一些气体,易燃易爆,极易发生爆炸事故,安全性差。

发明内容

[0018] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种工艺路线新颖、合理,装备要求低,容易实现工业化的低能耗生产多晶硅的方法,该方法以四氟化硅和氢气为原料,生产多晶硅或多晶硅片。

[0019] 本发明采用的技术方案如下:一种等离子体还原四氟化硅生产多晶硅的方法,具体步骤如下:把作为原料的四氟化硅气体和氢气混合后通入已充满氢气的等离子反应器内,在等离子体的作用下,四氟化硅气体和氢气瞬间被加热至 1200℃~ 3500℃并发生化学反应,生成多晶硅固体和氟化氢气体;生成的多晶硅固体、氟化氢气体、未反应的四氟化硅气体和氢气共同进入气固分离装置,多晶硅固体被分离出来,纯度可达到 99.9999%以上,成为产品;氟化氢气体、未反应的四氟化硅气体和氢气一起进入冷凝器,氟化氢被冷凝为液体,四氟化硅气体和氢气重新返回到等离子体反应器。

[0020] 优选的,在对等离子反应器进行抽真空前将多晶硅衬底材料即基板或基片放入等离子体反应器内,化学反应生成的多晶硅可直接在衬底材料上沉积出多晶硅薄膜;当沉积的多晶硅薄膜达到一定厚度时,即可从等离子体反应器中取出,作为制造多晶硅薄膜太阳能电池的原料。

[0021] 优选的,四氟化硅气体的纯度为 99.99%~ 99.999%;氢气的纯度为 99.9999%~ 99.99999%。

[0022] 优选的,四氟化硅气体和氢气混合时的摩尔比值为 1 : 2 ~ 1 : 10。

[0023] 优选的,氟化氢气体被冷凝为液态的温度为 -15℃~ 10℃,在此温度下,未反应的四氟化硅气体和氢气仍然是气体状态,可以返回到混合器内或等离子反应器内。

[0024] 优选的,在四氟化硅气体和氢气通入等离子反应器之前,等离子反应器及系统内的所有装置先抽真空,然后通入氢气进行系统气流清洗,清洗后使整个系统充满氢气;开启等离子反应器电源,等离子反应器内产生等离子体。

[0025] 本发明所提供的制备方法,涉及到的主要化学反应原理如下:

[0026] a. 四氟化硅与氢气反应,生成硅和氟化氢:

[0027] $\text{SiF}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} \downarrow + 2\text{HF} \uparrow$

[0028] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0029] 1、工艺路线新颖、合理,装备要求低,容易实现工业化生产。

[0030] 2、设备简单,投资省;每吨多晶硅的投资额只有现有多晶硅生产线的几十分之一。

[0031] 3、生产过程操作简单、方便、可形成全自动化控制系统。

[0032] 4、生产过程能耗很低,原材料消耗很低,而且原材料很廉价,可大大降低多晶硅的生产成本。

[0033] 5、产品质量可符合太阳能级的要求。

[0034] 6、生产四氟化硅所用的氟化氢原料在生产系统内循环,没有副产品,也不会产生环境污染。

附图说明

[0035] 图1为多晶硅粉体的工艺流程图;

[0036] 图2为多晶硅片的工艺流程图。

具体实施方式

[0037] 下列结合具体实施例说明本发明,但不限定其保护范围。

[0038] 实施例一:

[0039] 1、把含量为99%的二氧化硅粉体与氟化氢反应,生成四氟化硅和水。把四氟化硅气体纯化至纯度为99.99%;把工业级氢气纯化至纯度为99.9999%的高纯氢气。

[0040] 2、把纯化后的四氟化硅气体和氢气在混合器内混合。

[0041] 3、把等离子反应器及整个系统先抽真空,然后通入纯化后的氢气进行系统气流清洗,清洗后使整个系统充满氢气;然后开启等离子反应器电源,等离子反应器内产生等离子体。

[0042] 4、把混合后的氢气和四氟化硅气体通入反应器内。化学反应立即产生,出现多晶硅粉体。

[0043] 5、在气泵的作用下,反应器内的混合气体和多晶硅粉体一起从反应器出来,进入气固分离器,多晶硅固体在此被分离出来,成为产品,经分析检测,纯度为99.9999%。

[0044] 6、混合气体进入冷凝器,在 $-5^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 状态下,氟化氢气体被冷凝为液态留在冷凝槽内。其余气体重新回到混合器,循环使用。

[0045] 7、冷凝槽内的氟化氢液态积聚到一定数量时,用泵输送至四氟化硅生产装置,与二氧化硅反应重新生产四氟化硅气体。

[0046] 实施例二:

[0047] 1、外购的纯度为99.99%四氟化硅气体和外购的纯度为99.9999%的氢气作为原料。

[0048] 2、把四氟化硅气体和氢气在混合器内混合。

[0049] 3、把用于生产太阳能电池片的衬底材料置入等离子反应器内。

[0050] 4、把等离子反应器及后续装置先抽真空,然后通入纯化后的氢气进行系统气流清洗,清洗后使整个系统充满氢气;然后开启等离子反应器电源,等离子反应器内产生等离子

体。

[0051] 5、把混合后的氢气和四氟化硅气体通入反应器内。化学反应立即产生,出现多晶硅粉体,并在衬底基板上沉积;当沉积到一定厚度时,把多晶硅片取出,直接成为制造太阳能电池片材料。

[0052] 6、在气泵的作用下,反应器内的混合气体和未沉积的多晶硅粉体一起从反应器出来,进入气固分离器,多晶硅固体在此被分离出来,成为产品,经分析检测,纯度为99.9999%。

[0053] 7、混合气体进入冷凝器,在 $-5^{\circ}\text{C}\sim -10^{\circ}\text{C}$ 状态下,氟化氢气体被冷凝为液态留在冷凝槽内。其余气体重新回到混合器,循环使用。

[0054] 8、冷凝槽内的氟化氢液态积聚到一定数量时,用泵输送至四氟化硅生产装置,与二氧化硅反应重新生产四氟化硅气体。

[0055] 实施例三:

[0056] 1、选用含量为85%~99%的二氧化硅粉体和含量为75%~99%的氟化钙粉体,与含量为92%~100%的硫酸混合后发生化学反应,产生四氟化硅气体。把四氟化硅气体纯化至纯度为99.99%;

[0057] 2、外购纯度为99.9999%的高纯氢气做原料。

[0058] 3、把纯化后的四氟化硅气体和高纯氢气在混合器内混合。

[0059] 4、把等离子反应器及后续装置先抽真空,然后通入纯化后的氢气进行系统气流清洗,清洗后使整个系统充满氢气;然后开启等离子反应器电源,等离子反应器内产生等离子体。

[0060] 5、把混合后的氢气和四氟化硅气体通入反应器内。化学反应立即产生,出现多晶硅粉体。

[0061] 6、在气泵的作用下,反应器内的混合气体和多晶硅粉体一起从反应器出来,进入气固分离器,多晶硅固体在此被分离出来,成为产品,经分析检测,纯度为99.9999%。

[0062] 7、混合气体进入冷凝器,在 $-5^{\circ}\text{C}\sim -10^{\circ}\text{C}$ 状态下,氟化氢气体被冷凝为液态留在冷凝槽内。其余气体重新回到混合器,循环使用。

[0063] 8、冷凝槽内的氟化氢液态积聚到一定数量时,用泵输送至四氟化硅生产装置,与二氧化硅反应重新生产四氟化硅气体。

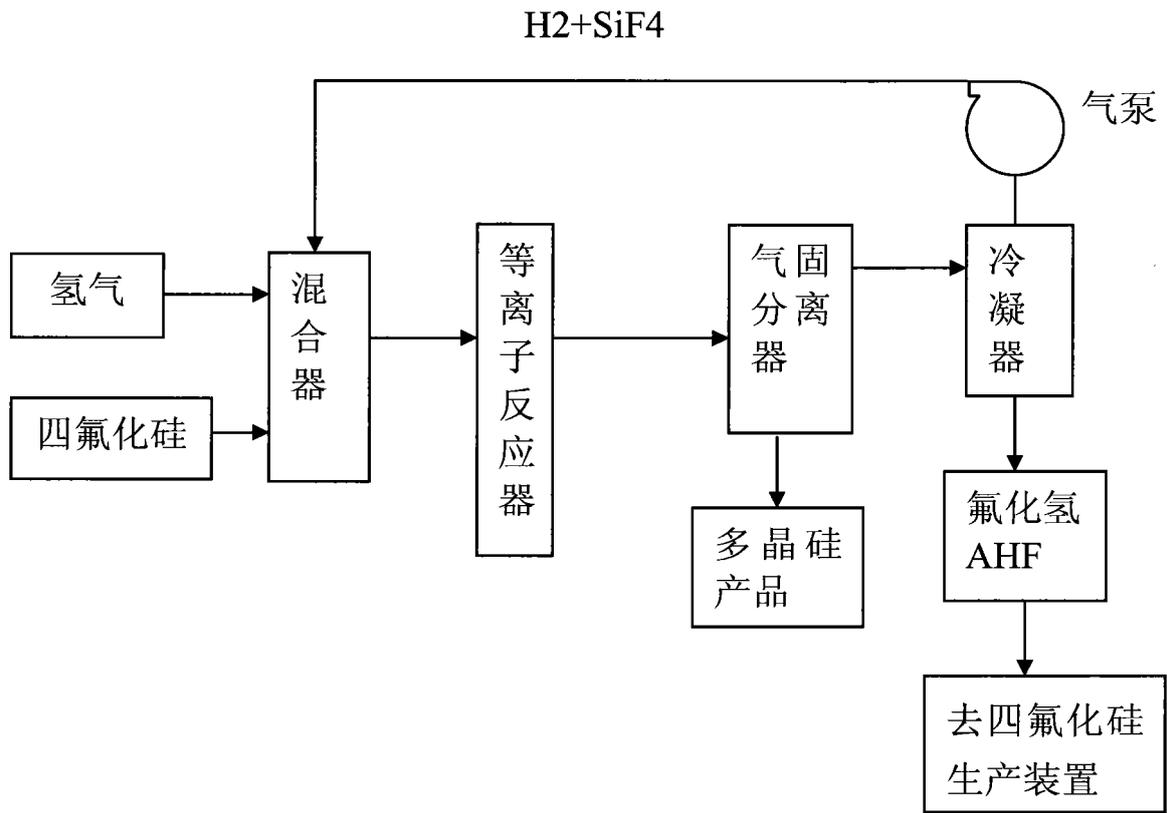


图 1

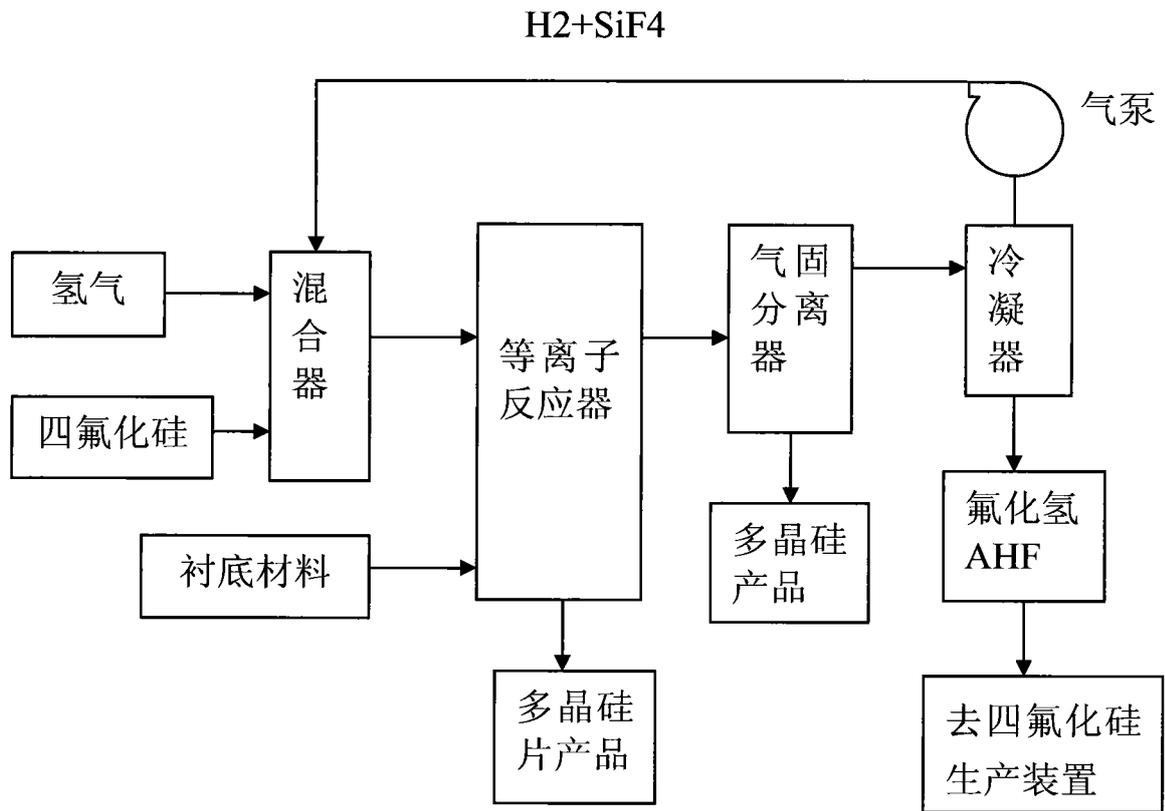


图 2