

电子级多晶硅循环氢气深冷分离除杂技术研究

许跃

江苏中能硅业科技发展有限公司 江苏 徐州 221000

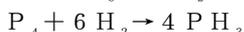
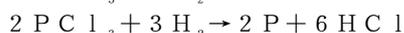
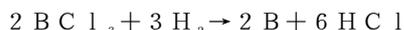
【摘要】目前在化工行业发展过程中,对于各项的化工工艺而言,伴随着现代化科技的不断更新和改造,对于多种杂质来源和去除工艺的质量要求越来越高。本文通过分析电子级多晶硅循环氢气深冷分离除杂技术,结合整个回收装置中的杂质种类和来源,确定相关的去除工艺,在明确循环氢气深冷分离除杂技术的主要原理后,通过解决在氢气循环过程中磷化氢的累积情况,更好地对之中的杂质进行深度分离,从而保证在还原炉化学气相沉积过程中循环氢气的纯度时,能够更好地达成预期的目标。

【关键词】电子级多晶硅;循环氢气;深冷;杂质

目前在西门子生产工艺的运用过程中,可以发现在改良期间多晶硅的还原炉尾气中含有大量的磷化氢,二氧化硫等等。这些杂质伴随着尾气回收装置的烟气吸收塔进行分离后可以更好的去除氯硅烷。但在此过程中,依旧会有部分的氯硅烷杂质会伴随着相关的工艺生产流程进入到精馏的装置中。此时大部分的杂质在微量的循环后会进入尾气回收装置吸收解吸系统,此时在电子级多晶硅没有达到相关纯度的情况下,会因为这些问题导致多晶硅的性能迅速下降。为了更加有效提升电子级多晶硅质量,相关人员就必须重视及微量杂质的有效去除,再明确还原炉尾气回收装置循环杂质的种类来源后,对于影响因素进行透彻分析,选取正确的去除工艺后,结合现状和问题来更好地利用除杂技术来保证电子级多晶硅的纯度,避免因外界因素和生产中的杂质侵入,影响整个电子级多晶硅的生产效率。

1 循环H₂中杂质的种类及来源

在多晶硅还原炉中H₂除了与氯硅烷发生还原反应外,还可能与B、P杂质发生还原反应:



所以多晶硅还原炉尾气中可能含有BCL₃、PCL₃、B、P、PH₃等杂质。在尾气回收装置中,BCL₃、PCL₃以及单质B、P等可以通过加压冷凝、碳吸附塔吸附,吸附过程中SiCl₄从H₂中分离,但PH₃、AsH₃难以直接去除。随着还原炉内H₂的不断循环,杂质PH₃、AsH₃可能在循环H₂中不断积累,最终将影响电子级多晶硅成品的质量。

2 循环H₂中杂质的去除工艺

明确电子级多晶硅循环氢气杂质去除工艺时,首先要明确主要的工艺来源,常见的有金属钼膜气纯化技术。该技术可以根据实际多晶硅生产应用强度的预期要求,将厚度控制在可控范围内。但由于该技术会消耗大量的贵金属钼,导致透清亮非常的低下,且成本耗费的比较高,造成分离能耗高,造价预估高的缺陷,无法满足实际工业化生产的要求。另外有变温变压吸附技术,该技术在过程过程中,会因为吸附作用下的数值,在氢气的大流速冲刷下,产生磨损中的杂质污染。一般在一

些太阳能级多晶硅生产企业中会应用到此技术。由于该技术的本身缺陷,导致整个电子级多晶硅生产装置中会存在一定的安全风险,运用过程还需要得到进一步的理论实验论证。最后一种是常见的深冷分离除杂技术,由于本身设备的应用成本较高,能耗较高的缺点并未得到广泛的应用。综合比较而言,深冷分离除杂技术在上述的多种技术研究中,安全风险最小。工业化应用过程中能够有效的进行循环氢气除杂措施应用。

3 循环H₂深冷分离除杂技术研究

3.1 在碳吸附塔出口增加深冷冷凝器

在尾气回收装置碳吸附塔出口增加深冷冷凝器,为分析碳吸附塔出口增加深冷冷凝器后循环H₂中杂质PH₃、AsH₃、CH₄的分离效果,测定不同冷凝温度(-150~-250℃)下出口杂质含量,当冷凝温度在-195℃以下时,循环H₂中杂质PH₃、AsH₃才被逐步分离;当冷凝温度在-220.0℃以下时,杂质CH₄才被逐步分离;当冷凝温度达到-240℃时,循环H₂中PH₃、AsH₃、CH₄才被完全分离。由于在碳吸附塔出口增加深冷冷凝器分离除杂时所需温度极低,不适于工业化生产。

3.2 在碳吸附塔入口增加深冷冷凝器

碳吸附塔入口处循环H₂中氯硅烷含量较出口多,混合物的沸点相对较低,因此,在碳吸附塔入口增加深冷冷凝器,对循环H₂进行深冷分离除杂。为分析碳吸附塔入口增加深冷冷凝器后,循环H₂中杂质PH₃、AsH₃的分离效果,测定不同冷凝温度(-50~-150℃)下出口杂质含量。当冷凝温度在-70℃以下时,循环H₂中PH₃才被逐步分离;当冷凝温度在-60℃以下时,循环H₂中AsH₃才被逐步分离;当冷凝温度达到-150℃时,能分离70%PH₃和95%AsH₃。因此,在碳吸附塔入口增加深冷冷凝器对循环H₂中的PH₃、AsH₃杂质进行分离是可行的。

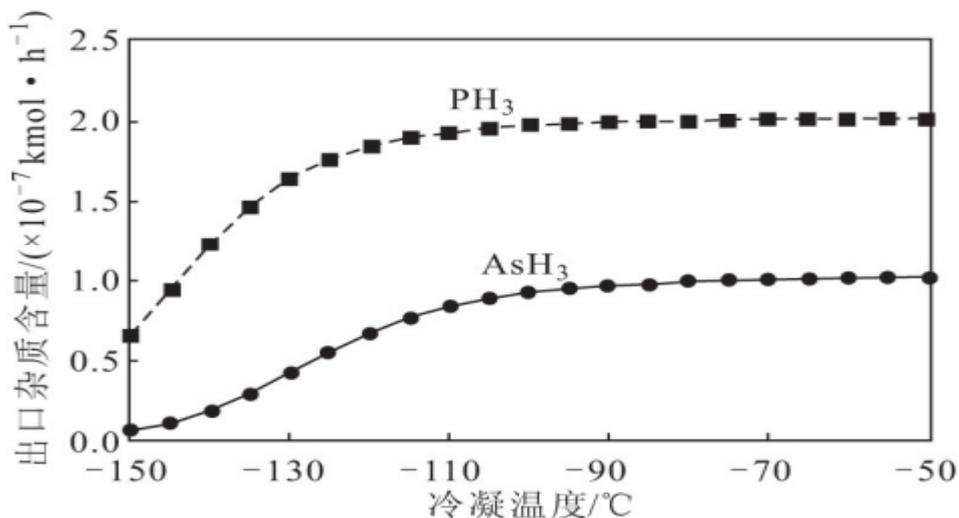
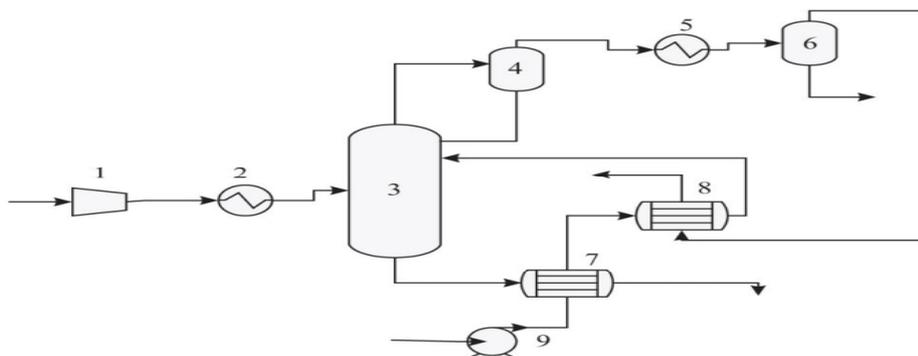


图1 碳吸附塔入口增加深冷冷凝器后, 不同冷凝温度下出口杂质含量变化曲线

3.3 尾气回收工艺优化

在HC1吸收塔顶除沫器出口管线至碳吸附塔入口管线之间增加一级液氮深冷冷凝器可以有效去除杂质PH₃、AsH₃。而深冷冷凝器冷凝温度达到-150℃, 对这部分冷量可以进行回收利用。通过计算分析可知, 在碳吸附塔入口增加一级液氮深冷冷凝器后的热负荷为

228 kW, 与原工艺吸收塔换热器热负荷(255 kW)基本接近, 所以, 可以将深冷后的低温循环H₂作为冷源代替吸收塔换热器壳程冷剂RF₃。这样既可以保证满足原工艺要求, 又可以保证循环H₂进入碳吸附塔的温度达到原设计温度, 同时节约RF₃用量。



1. 氢气压缩机 2. 一级液氮深冷冷凝器 3. 碳吸附塔 4. 气液分离器 5. 塔顶冷凝器 6. 缓冲罐 7. 氯硅烷一级换热器 8. 氯硅烷二级换热器 9. 釜液泵

图2 增加一级液氮深冷冷凝器的工艺流程

4 结论

综上所述, 通过对电子级多晶硅循环氢气杂质的种类, 来源和去除工艺进行研究分析, 能够更加明确目前深冷分离除杂技术为较为有效的循环除杂措施之一, 在此利用软件模拟和对比, 可以更好地得出。碳吸附塔出口增加深冷了凝剂分离除杂时所需的温度非常低, 并比如适合工业化生产, 而在碳吸附塔入口增加栅栏, 冷凝器将冷凝温度控制在负150℃时, 能够更好地提高分离循环质量, 便于工业化生产作业的要求。在此过程中, 相关人员应当不断的调整深冷分离技术的应用范围和基础流程, 在满足原工艺要求的情况下, 更好地节约能耗。改善周边环境, 在保证可持续性发展的情况下, 达到预期的节能降耗要求。

【参考文献】

[1] 杨涛. 改良西门子法生产多晶硅工艺设计探讨

[J]. 贵州化工, 2009, 34(3): 7-11.

[2] 温雅, 胡仰栋, 单廷亮. 改良西门子法多晶硅生产中分离工艺的改进 [J]. 化学工业与工程, 2008, 25(2): 154-159.

[3] 周祥顺, 王钟辉, 胡小冬, 等. 多晶硅生产氯化氢回收工艺的模拟与优化 [J]. 现代化工, 2012, 32(4): 104-106, 108.

[4] 宋东明, 谢刚, 马卓煌, 等. 多晶硅材料制备中施主杂质磷的模拟计算研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2013, 19(3): 105-108.