

# 关于化学法多晶硅生产工艺研究进展

吴夫海

江苏省邳州市碾庄镇大兴村吴家组92号 江苏徐州 221000

**摘要:** 在当前的全球能源形势下,太阳能是一种新的可持续发展的资源。根据世界上多晶硅的现状,介绍了目前的主要生产技术,着重介绍了流化床技术的发展趋势,并对今后的发展趋势进行了分析,认为今后的多晶硅将主要采用流化床技术,并与其他技术相结合,并对今后的发展方向进行了预测。

**关键词:** 化学法;多晶硅;生产工艺

## 引言:

多晶硅在光电材料、光电器件、半导体等领域有着广泛的用途。多晶硅的制造技术一直被美、日、德七大企业所控制,技术上被完全垄断。目前,多晶硅的制备主要有两种:一种是物理法,一种是化学法,分别为,冶金法、等离子法、改进西门子法、硅烷法、流化床法等。本文将对几种常用的制取方法进行简要的阐述,并对它们的特性进行了比较。本文着重阐述了多晶硅在流化床工业中的应用情况,指出了在多种生产过程中,应怎样进行工艺流程的优化,从而达到节约成本的目的,并对今后的发展方向进行了预测。

## 一、国际上制备多晶硅的技术发展

### 1. 全球产量情况

国际上化学方法制备多晶硅的主要特征是:(1)新工艺技术的开发,基本都用于太阳能用多晶硅。(2)新技术的开发重点是在多晶硅的制造工艺上,生产反应器是一个重要的设备,可以增加产量,减少能源消耗。(3)开发了用于制备颗粒型多晶硅的流化床反应器(FBR)的工艺技术,将成为制造太阳能多晶硅的最佳选择。其次是开发出“石墨管状炉”反应装置,这是一种新型的技术,可以减少多晶硅的能耗,达到大规模的生产效果,提高了总生产的效率,减少了生产的费用。(4)FBR和Tube-Recator反应器结合,可以采用硅烷、二氯二氢硅或者三氯氢硅作为生产颗粒多晶硅的原材料<sup>[1]</sup>。”

截至2009年度,全球已经有16GW以上的光伏发电设备,而在2009年度,全球的太阳能发电项目已经投入了180亿美金。据EPIA预计,在2009年之前,世界上

的光电行业将以27%的速度发展,而到2010年,每年的总装机将会达到11.34GW(日本5CW,欧洲3CW,美国2.14CW,其它区域1.2CW)。预测2010-2020年度增长率为1-10%,平均增长率为34%<sup>[1]</sup>。

目前,日本、欧洲等大公司已经占据了世界太阳能电池的大部分份额,中国的太阳能公司在2006年的产能得到了极大的提高,中国无锡的尚德、南京的中电、台湾的茂迪都是世界十大公司之一!

由于世界经济形势的变化,欧洲地区的需求迅速增加,中国的太阳能发电产业发展潜力很大。

## 2. 国内化学方法制备多晶硅概述

近年来,国内的无锡尚德、中电电气、天威英利、赛维LDK、常州天合等多家公司相继进入了快速发展阶段。

中国的迅速发展引起了全球的广泛重视<sup>[2]</sup>。但是,中国的太阳能电池工业要从数量向质的转型,却遇到了很多问题:一是原料资源的极度匮乏,90%的硅片都要依靠进口,成本高,导致企业开工率低;二是市场之外,国内的光伏产业迅速发展主要依靠国外迅速发展的市场所带动,95%以上的产品出口,快速发展的光伏产业和缓慢发展的光伏市场之间的严重失衡和不协调;三是我国太阳能产业起步晚,设备、工艺、人才、核心技术等薄弱,自主创新能力有待进一步加强;四是中国《可再生能源法》已经颁布,但相关的配套法规尚欠完善,其执行尚需一个漫长的时间;五是产品的品质参差不齐,对产业的长远发展非常不利;六是普遍存在跟风现象,见好就上,一哄而起,很可能导致投资过热,影响整个行业的良性发展。与此同时,我国的多晶硅材料技术一直被国外所禁锢,在国内的市场上一一直是垄断状态,难以取得实质性的进展。目前,我国已有数个多晶企业在扩大产能,全部都是西门子改进的技术。目前,

**作者简介:** 吴夫海, 性别: 男, 民族: 汉族, 籍贯: 江苏徐州, 职称: 助理工程师, 研究方向: 多晶硅生产技术。

国家正大力扶持多晶硅工业的技术研究, 大力发展国内的多晶硅工业。中国的高纯度硅材料产业化重点项目包括生产高纯度硅材料、以及加强全国的市场控制和工业发展计划的实施, 中国目前的技术实力已经可以联合在一起了<sup>[3]</sup>。与此同时, 由于市场准入规则的健全, 相关产品的质量和质量体系的健全和健全, 使得国内的多晶硅产业的发展状况得到了彻底的改变。

## 二、制备多晶硅的工艺

目前有三条不同的制程途径: 改进的西门子制程、硅烷制、流化床法。

### 1. 改进的西门子方法

1955年日本西门子公司在硅芯发热器上采用氢对三氯氢硅, 进行了研究, 并于1957年投入了西门子制程。以西门子法为例, 添加了还原废气的干燥回收系统、碳化硅、氯化法等, 达到了封闭的流程, 从而形成了改进的西门子法, 实现了物料闭路循环。

改进西门子工艺采用氯化氢制取 $\text{SiHCl}_3$ 。 $\text{HCl}$ 与冶金硅粉在特定的高温下制备 $\text{SiHCl}_3$ , 将经蒸馏、净化后的 $\text{SiHCl}_3$ 与 $\text{H}_2$ , 按照一定配比进行还原反应, 经化学气相淀积反应制备高纯度多晶硅。改进的西门子法包括五个步骤:  $\text{SiHCl}_3$ 合成、蒸馏提纯、 $\text{SiHCl}_3$ 氢还原、尾气回收、分离等步骤。在此过程中, 通过粗精蒸馏两个步骤, 该产品中的杂质可减少至 $10^{-7}$ ~ $10^{-10}$ 个量级。本制造过程涉及一种直径5毫米的最初高纯度多晶硅, 其制备工艺为: 在反应器腔内通电, 将其加热到1100℃或更高温度, 然后通过 $\text{SiHCl}_3$ 与 $\text{H}_2$ 进行化学反应, 形成一种新型的高纯度硅蒸气, 并在硅条上沉淀, 从而使得硅条的直径达到150~200毫米。通过对 $\text{SiHCl}_3$ 的严格把控, 可以实现太阳能级多晶硅的制造。

### 2. 技术特征

采用改进的西门子方法得到的多晶硅具有较高的纯度和较好的稳定性, 其淀积速度可以达到10 $\mu\text{m}/\text{min}$ , 1次流化率在5~20%之间。相比较硅烷法和流化床法, 其沉淀速度和转化效率均高于硅烷法和流化床法。在1100摄氏度的情况下, 淀积的温度比 $\text{SiCl}_4$  (1200摄氏度)低, 因此, 电消耗也高, 达到120kWh/kg (降低电耗)。采用改进西门子工艺制造的多晶硅是一种能源消耗较大的工业, 其中所需的能源费用大约是70%。 $\text{SiHCl}_3$ , 在还原过程中通常不会产生硅粉末, 便于连续运行。另外, 用这种方法生产的多晶硅价格相对低廉, 能够满足直拉和区熔的需要。这是目前全球最成熟的多晶硅生产方式, 也是最简单、最安全、最易于扩大的一种方法, 目前全

球多晶硅的生产量约在70%~80%左右<sup>[5]</sup>。

### 3. 硅烷法

1956年, 英国的实验室研究所研制出了硅烷( $\text{SiH}_4$ )热分解制备各种多晶硅的方法。即通常所称的硅烷法。一九五九年, 日本的石冢研所也同样研究出了此种方法。之后, 美国化学公司使用了歧化法来制造 $\text{SiH}_4$ , 再在前面提到过的方法中加以应用, 便诞生了生产多晶硅的新方法。

硅烷工艺的原料是氟硅酸, 钠, 铝和氢气。 $\text{SiH}_4$ 是用氯化法、硅合金分解法、氢化物还原法、直接氢化法等工艺制备的。与改进西门子方法相似, 但在中间产物上有差异: 改进西门子方法的中间体为 $\text{SiHCl}_3$ , 而硅烷法过程的中间体为 $\text{SiH}_4$ 。

### 4. 技术特征

硅烷工艺成本高, 硅烷易爆炸, 安全性低; 此外, 该工艺的转化效率只有0.3, 转化效率比较低, 需要多次加热、降温, 消耗高:  $\text{SiH}_4$ 在分解阶段易核化, 因此, 硅烷工艺的沉淀速度一般在7 $\mu\text{m}/\text{min}$ 左右。只有西门子工艺的1/10。日本小松公司曾经使用该技术, 但因其爆炸事件而未能得到进一步的发展。现在, 美国Asimi公司和SCS公司(目前都是挪威REC)利用这种方法来制造高纯度的多晶硅。

### 5. 流化床工艺

流化床技术是早期由美国联合碳素公司开发的一种生产多晶硅的技术。

挪威REC是全球唯一一家在全球范围内销售的公司, 也是全球最大的太阳能级多晶硅制造商。该公司以硅烷气体为原料, 通过闭式循环流化床技术, 实现了多晶硅的完全分离。这项独特的专利技术使REC成为世界上唯一的太阳能企业。REC也在大力发展一种新型的流化床反应器技术, 它取代了传统的热分解淀积法和西门子法, 在流化床中沉淀多晶硅, 从而大大减少了设备的建设和能源消耗。2006年, REC公司使用这种技术制造了一种太阳能级多晶硅, 2008年的产量达到了6500吨。另外, REC公司于2008年研发出了一种新型的多晶硅技术, 并将其与西门子的反应技术相结合, 以制备出颗粒多晶硅。

在硅烷流化床中, 以硅烷与氢为原料, 经反应器底部进入流化床。将平均粒度在0.2~0.6毫米之间的细硅粒子添加到反应器的顶部, 在反应器的外壁加热器的作用下, 随着载流率的不断提高, 粒子床从静止床向流化床转化, 转化过程中相应的流速是最小流化速率, 利用尔

格公式计算出最小流化速率,在这种情况下,硅烷在受热时会迅速地分解成硅和氢。硅烷分解生成的硅沉淀在种子晶体的表面,种子粒子生长到一定的大小后,因重力的作用而掉落到反应器的底部。通过不断地添加晶种、注入硅烷气体和载气,可以实现连续生产。

在流化床中,硅烷的降解与沉淀是由硅烷的裂解和氢裂解形成的。但是,这还不是整个的硅烷裂化反应,随后的一些实验显示,有一个过渡的乙烯-硅烷的分子。专家们深入地进行了调查研究,发现了更加复杂的化学反应,其中包括了氢化硅,一种混合产物,还有一种形状各异的硅。

硅烷的降解是根据两种不同的机制进行的:异相和均匀两种。在不同的反应机制下,硅烷在多晶硅粒子的表面发生了裂解,固态硅沉淀在粒子的表层,释放了氢。在这些微粒中,有一些是由多晶硅粒子所吸收的,另外一些则是互相结合在一起,从而变成了微粒的硅或者变成了硅粉。当硅和氢从喷口排出时,就会与其他的喷口混合,从而产生一个气泡。该泡沫实质上无粒子,并且在泡沫内部的压力比乳化态(靠近粒状硅片的)高的气压下生长,并且在泡泡成长时,气体从泡孔中排出,并以比晶粒硅的自由沉淀速率更快的速率加入到乳化相中。

#### 6. 硅烷流化床工艺难点与对策

尽管与改进的西门子工艺比较,硅烷流化床工艺具有诸多优点,但是它本身也有其技术上不可回避的缺点。早期的“炉墙”,由于采用了大直径比的方法,在达到4.3以后,其内部的硅含量显著下降,而壁料的增长速度只有0.021毫米/小时,这已经成为了一个制约其操作循环的因素。本文对目前的技术难点及解决方法进行了讨论。

#### 7. 流态化工艺的稳定性

因为硅烷流化床不是常规的流化床,所以在底部采用喷口的方式喷射出的是硅烷气和氢的混合物,这些反应气会在反应室中膨胀,形成更大的泡沫,在膨胀到一定程度时,泡沫会带动整个床的整个过程,最终在床的

上方被排出。喷流所引起的高气压会将沉淀在反应器顶端的填料撞击而脱落,从而对制品品质造成一定的损害,而废气也会将一些颗粒状的硅片带入到下游,从而大大减少了产率。

在反应器的操作中,由于喷管的布置不当,造成了反应器内部气流的分配不合理,从而造成了在操作时颗粒尺寸发生很大的偏离,也就是颗粒尺寸的偏离。初期的粒度分离会导致大的粒子在反应器中互相混入,在短期内导致了床中的空隙急剧增加,从而导致了更大的喷发。随后,在喷管周围,一些大的粒子会继续循环流动,并且没有能够及时的排出,当粒子直径超出某一限度的时候,会阻塞排出管线,从而使整个装置失效。

#### 三、结束语

面对全球能源危机与环境问题,发展多晶硅产业已成为必然趋势。随着化工技术和设备的不断完善与革新,流化床技术已经成为最有可能实现多晶硅和单晶硅成本最低的一项新技术。在流化床工艺和设备上,目前还存在着控制流速、控制温度、净化费用高、流化床工艺改造等问题,但流化床工艺仍然是今后多晶硅生产的主要技术,尤其是将流化床工艺与其他工艺相结合,将成为今后多晶硅工艺的发展趋势。

#### 参考文献:

- [1]王亚东,李闻娇.浅谈改良西门子法生产多晶硅工艺及其质量控制[J].2020.
- [2]孟凡兴,孔剑,聂丹,刘坤,邢鹏飞,都兴红.化学法和冶金法提纯多晶硅的技术进展[J].铁合金,2019,50(05):42-48.
- [3]孟凡兴,孔剑,聂丹,刘坤,邢鹏飞,都兴红.化学法和冶金法提纯多晶硅的技术进展[C].第26届全国铁合金学术研讨会论文集(下册),2018:46-52.
- [4]赖惠先.Si-Al-Ca合金化造渣精炼强化去除硅中关键杂质的机理研究[D].厦门大学,2018.
- [5]聂陟枫.西门子反应器中传热和多晶硅化学气相沉积的研究[D].昆明理工大学,2016.