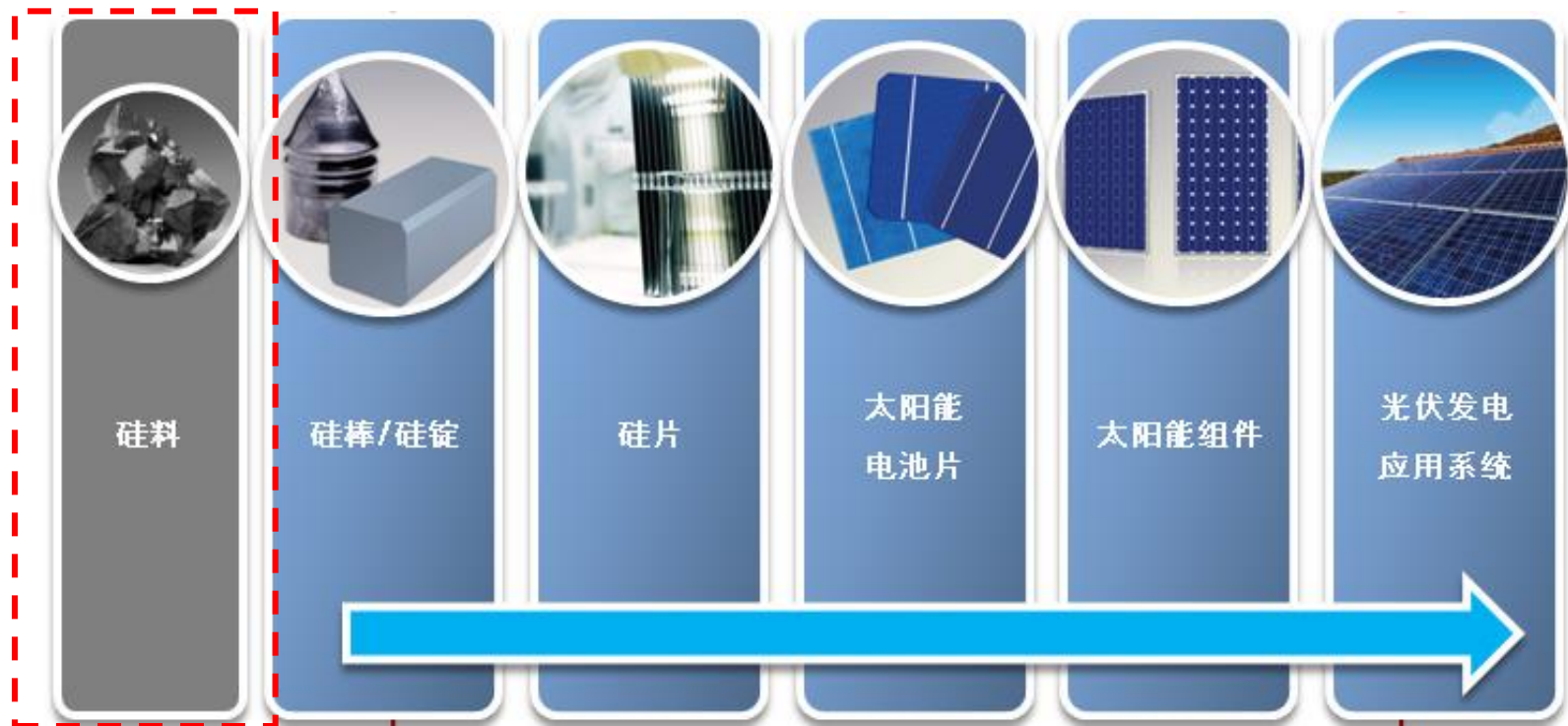
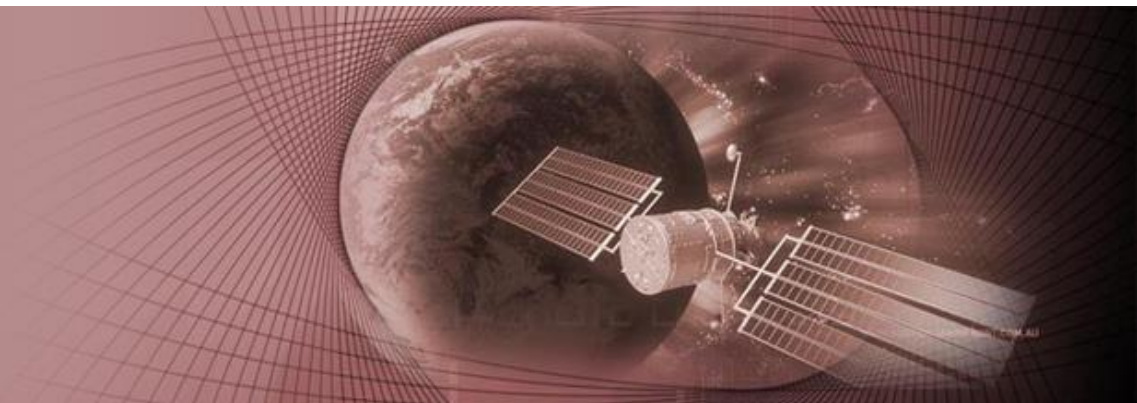


# 太阳能光伏产业链技术



# 第六章 多晶硅的制备与提纯技术



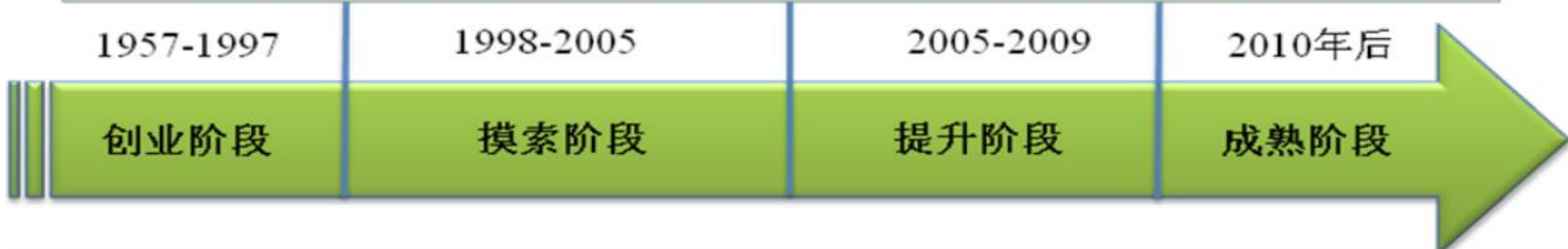
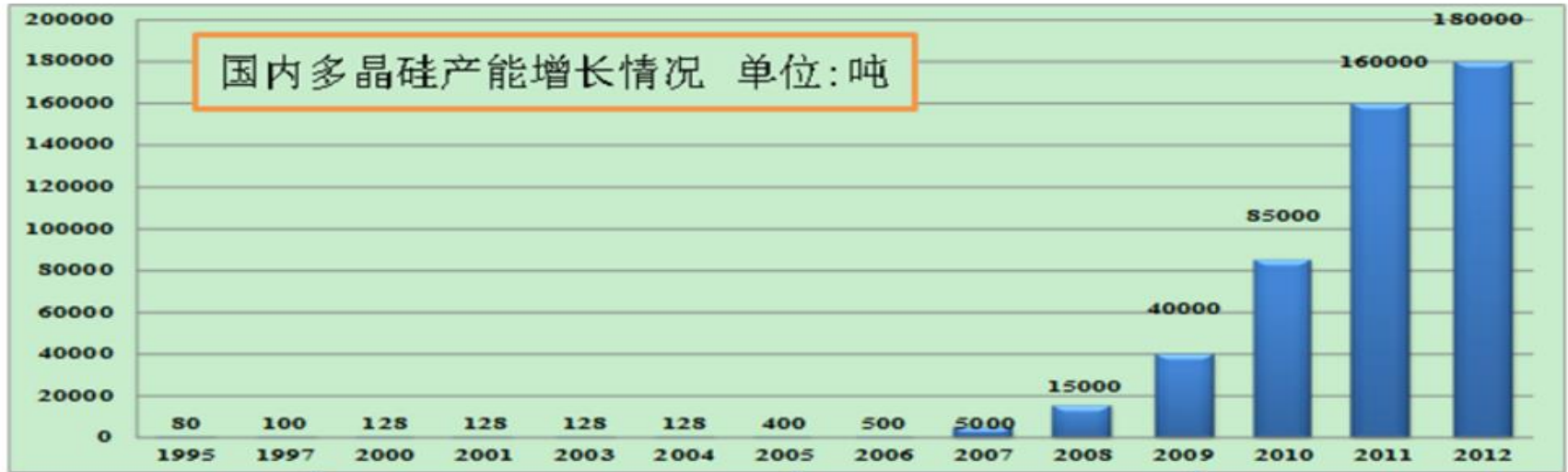
# 主要内容

---

- ① 多晶硅产业简介
- ② 改良西门子法
- ③ 硅烷法
- ④ 冶金法
- ⑤ 多晶硅提纯技术的发展趋势



# 多晶硅产业简介



高纯多晶硅是集成电路及太阳能光伏产业的主要原材料，处于半导体工业和可再生能源产业链的最前端。

# 多晶硅产业简介

---

多晶硅产品主要分为两种：

- 电子级多晶硅：纯度在9N~11N；
- 太阳能级多晶硅：纯度在6N~7N。

电子级多晶硅一般是使用高成本的化学法，主要是改良西门子法和硅烷法

太阳能级多晶硅主要有：改良西门子法、硅烷法、物理法（冶金法）等

# 多晶硅产业简介

表 1-1 多晶硅生产方法间的比较

方法	硅源气	产品用途	优点	缺点	
物理法	冶金法	冶金硅	太阳能	能耗较低	大规模产业化生产技术不成熟
化学法	改良西门子法	三氯氢硅	太阳能电子级	工艺成熟，设备结构简单，产品纯度较高可实现规模化	能耗大，污染较严重，投资大
	硅烷热分解法	硅烷	太阳能	分解温度及能耗低	制备成本高；易生成粉末状硅单质；安全性较差
	流化床法	三氯氢硅 硅烷	太阳能	沉积速率高，能耗较低，产品为颗粒状，不需破碎和腐蚀，可连续生产	产品纯度降低，易在炉壁产生沉积，细硅粉的生成较难控制
	气-液沉积法	三氯氢硅	太阳能	沉积速率高；硅以液体形式出现，可避免流化床技术中的粉尘问题	碳和重金属的含量较高，工艺及设备技术仍未成熟

# 改良西门子法

1955年，西门子公司成功开发了利用 $H_2$ 还原 $SiHCl_3$ 在硅芯发热体上沉积硅的工艺技术，这就是通常所说的**西门子法**。该法的单程有效转化率只有20%左右，并副产大量的四氯化硅。

**改良西门子法**是在西门子法工艺的基础上，通过增加还原尾气干法回收系统、 $SiCl_4$ 氢化工艺，实现了闭路循环，于是形成了改良西门子法——**闭环式 $SiHCl_3$ 氢还原法**。目前，改良西门子法所生产的多晶硅产量占全球总产量的85%。



# 改良西门子法

## 西门子法原理：

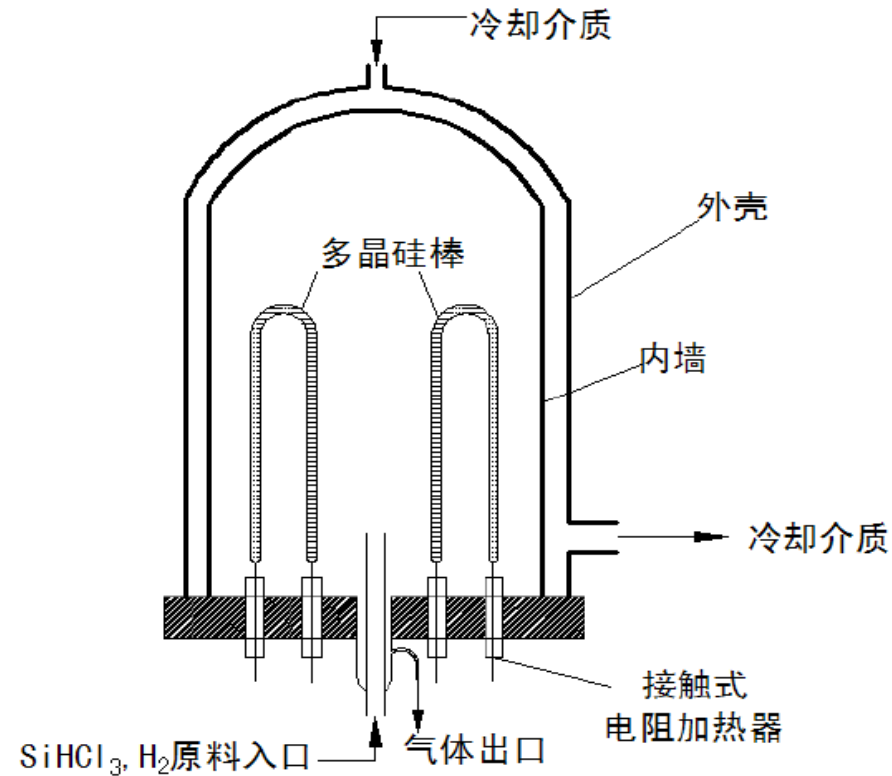
是以氢气为载气，提纯的三氯氢硅气体在多晶硅钟罩式还原炉内的高温硅芯表面以气相沉积方式生产棒状多晶硅。

## 改良西门子法：

在传统西门子法的基础上，同时具备节能、降耗、回收利用生产过程中产生的大量副产热能的工艺流程。

## 改良西门子法的工艺流程：

1. 三氯氢硅的制备及提纯
2. 三氯氢硅与氢气还原反应制取多晶硅
3. 尾气的回收利用

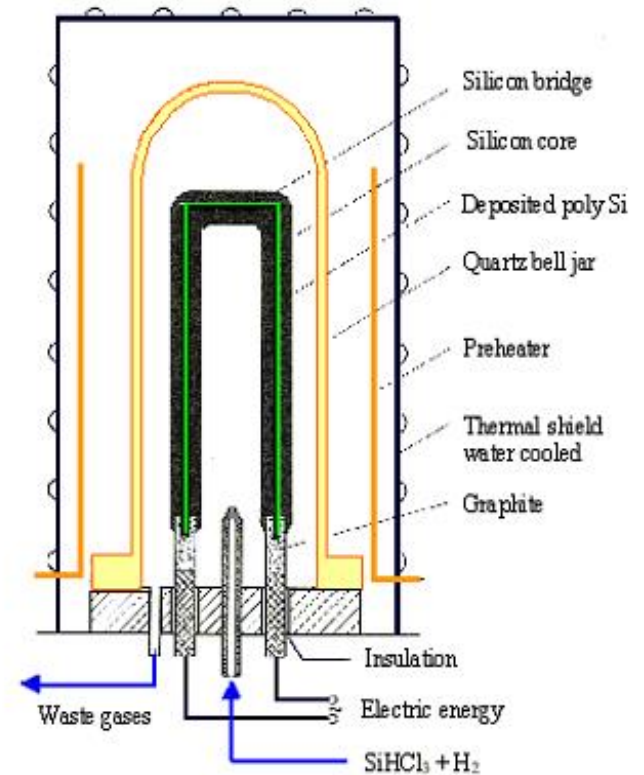
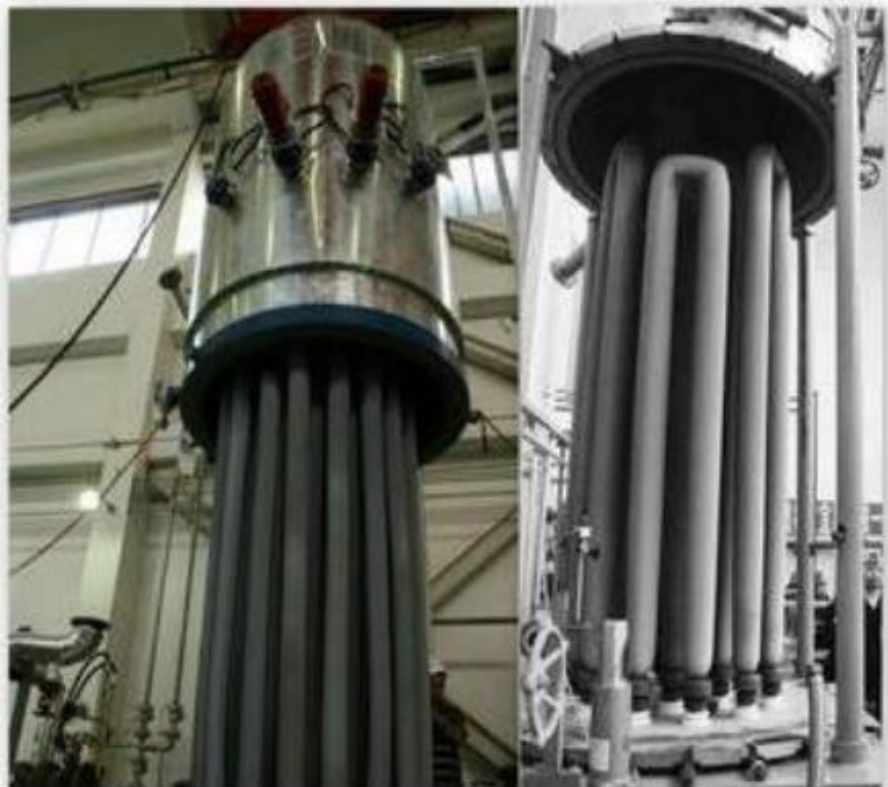


改良西门子法多晶硅炉结构图



# 改良西门子法

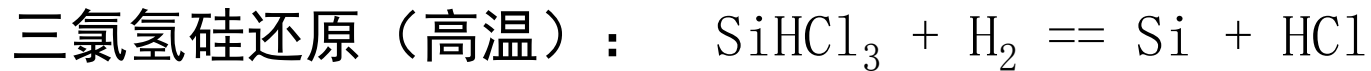
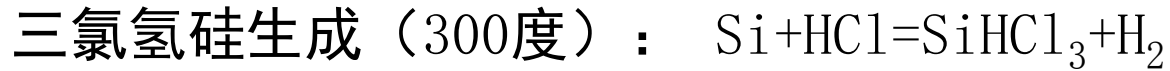
## 改良西门子法多晶硅炉



# 改良西门子法

---

系列反应：



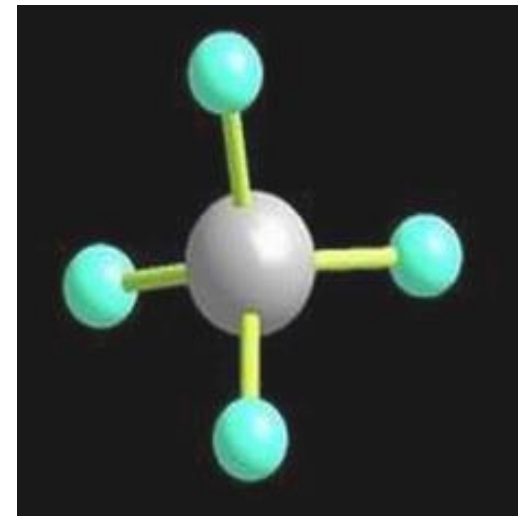
改良西门子法的特点：

- 产品纯度高
- 多晶硅沉积速率高
- 生产工艺安全可靠

# 硅烷法

硅烷法是在改良西门子法（三氯氢硅法）工业化生产多晶硅20多年后开发的新一代生产工艺，其主要目的是降低多晶硅的生产能耗和成本。

**硅烷法的原理：**以氢气为载气，提纯的硅烷气体在多晶硅钟罩式或流化床式还原炉内的籽晶表面，以气相沉积（CVD）方式生产棒状或粒状多晶硅。



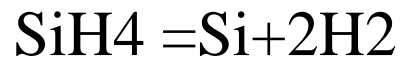
硅烷SiH<sub>4</sub>

# 硅烷法

系列反应：



然后用精馏等方法进行提纯，将纯SiH<sub>4</sub>经热分解



相比改良西门子法，**硅烷法有以下特点：**

- 单位产品的**综合能耗比改良西门子法低30%以上**
- 硅烷法工艺的副产物对环境不会造成大的危害，**更环保**
- 因为硅烷气体没有腐蚀性，**对工艺管道和设备的要求更低**
- 硅烷热分解温度低且分解率高，所得多晶硅的**纯度高，产率高**
- 但因SiH<sub>4</sub>**易燃易爆**，需采取专门措施



# 硅烷钟罩炉法

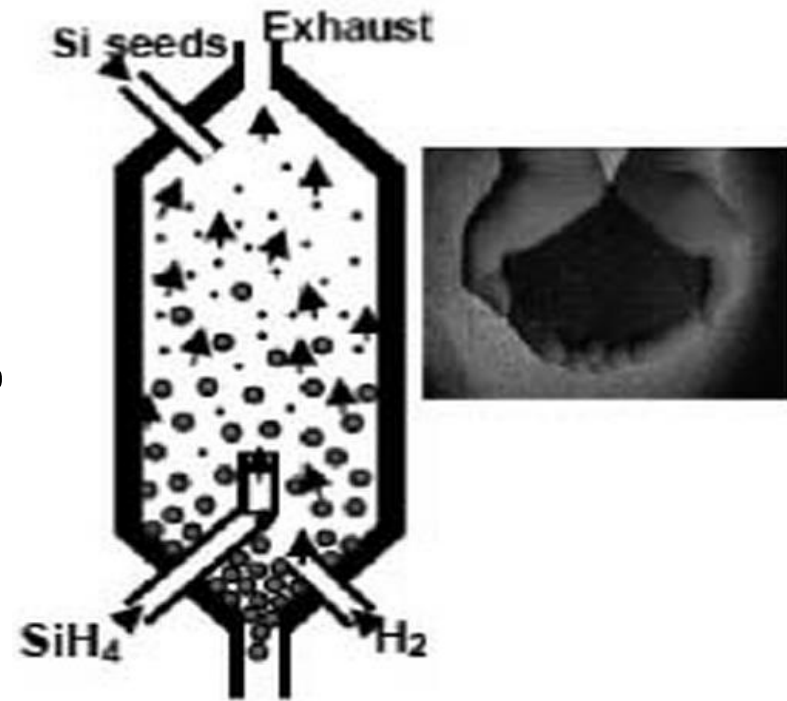
钟罩炉把硅烷气体转化成棒状多晶硅的工艺，其原理与改良西门子法相同；二者的不同点在于：

- 硅烷分解温度在 $750^{\circ}\text{C}\sim 880^{\circ}\text{C}$ 之间，还原电耗更低
- 硅烷还原炉尾气气体成分单一，容易完成尾气中氢气与硅烷的分离
- 硅烷气体转化成多晶硅过程中，容易产生硅粉，因此硅烷法钟罩炉的结构更复杂
- 硅烷法转化效率高达95%以上

# 硅烷流化床法

硅烷流化床技术特点：

- 反应温度低 ( $575^{\circ}\text{C} \sim 685^{\circ}\text{C}$ )
- 还原电耗低 ( $\text{SiH}_4$ 热分解能耗降至  $10\text{kWh/kg}$ ，相当于改良西门子法的10%)
- 沉积效率高，理论上转化率可以达到100%
- 反应副产物 ( $\text{H}_2$ ) 简单易处理
- 连续运行，产量高，维护简单



流化床工艺简图

# 硅烷流化床法

---

## 流化床工艺的问题：

流化床工艺安全性较差，且产品的纯度也不高

## 需要解决的技术问题：

- 加热方面：通过辐射传热，热损失相对较大，且存在对气体加热不均匀的问题；
- 由于颗粒硅表面积大，更容易引起沾污，如炉壁重金属元素污染等；
- 由于炉壁温度较高，多晶硅颗粒容易在炉壁上产生沉积。

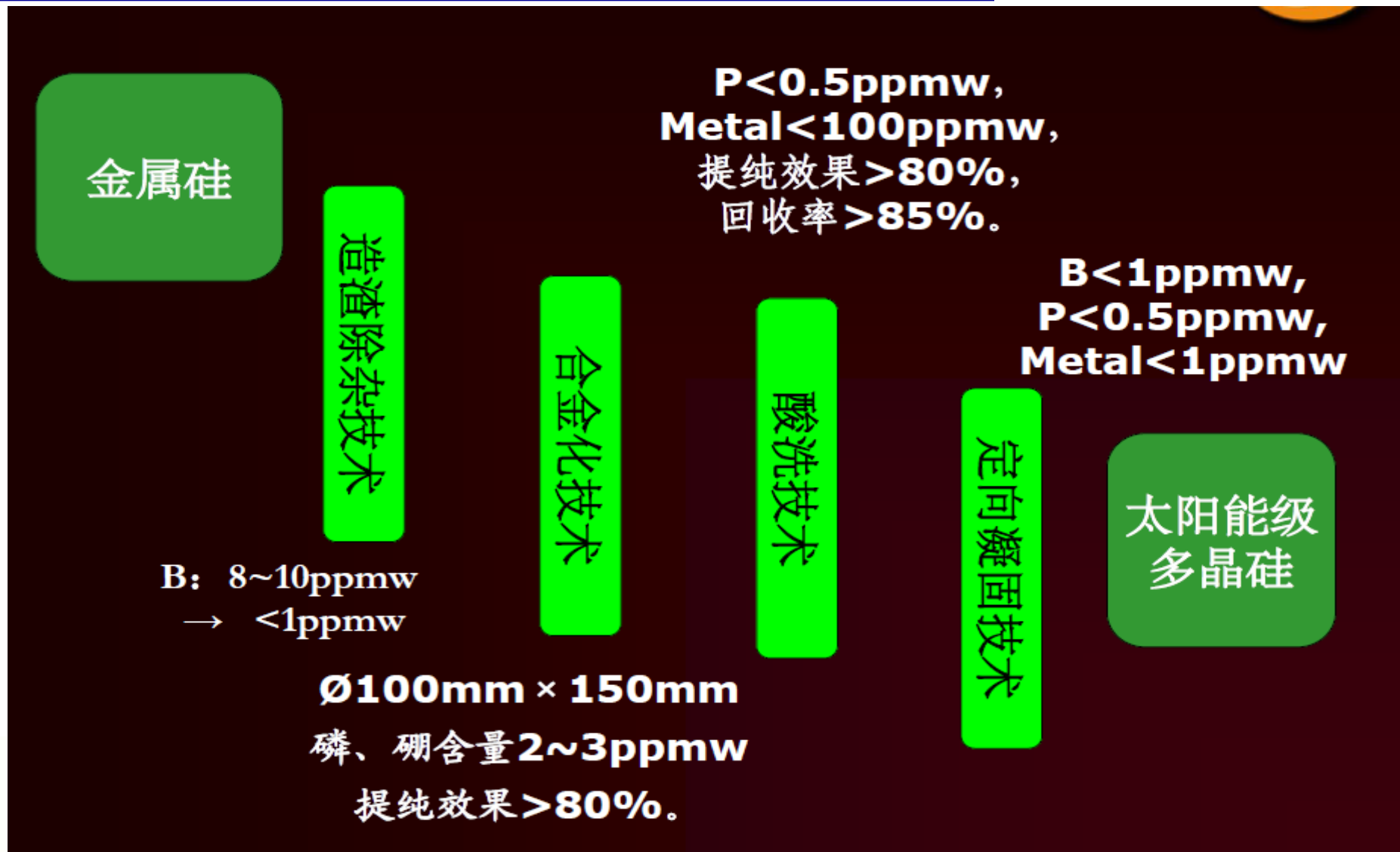


# 硅烷法

## 硅烷法不同的提纯方式对比

对比项目	钟罩式还原技术	流化床还原技术
多晶硅产品纯度	9N~12N	7~9N
还原电耗	50~100 kWh/kg	15~25kWh/kg
生产效率	表面积小，批次间断式生产	表面积大，连续生产，高效率
多晶硅产品形态	棒状，还须进行粉碎、腐蚀工序	粒状多晶硅，适用于单晶原料
改进方向	降低能耗，提高产量	防炉壁沉积、防硅粒污染
综合电耗占比	50~60%	≈20%

# 冶金法（物理法）



# 多晶硅提纯技术发展趋势

未来国内多晶硅技术将有长足的进步，主要原因在以下方面：

- 长期看，硅烷法太阳能级硅材料技术路线是值得发展的，代表了先进技术的研究方向；
- 多晶硅提纯技术近期靠改良西门子法优化降低成本，后期将是靠流化床法降低成本；
- 冶金法的前景？
- 未来通过多学科的结合，硅烷法+流化床工艺路线或将得到快速发展。

# 多晶硅提纯技术发展趋势

## 保利协鑫硅烷流化床新技术领10万吨低成本高品质多晶硅

2014-12-1 09:52 | 发布者: echo | 查看: 227 | 评论: 0 | 来自: 中国光伏测试网

**摘要:** 全球多晶硅巨头保利协鑫昨日公布规划2.5 万公吨硅烷流化床法多晶硅项目首套装置于2014 年9 月建成投入试生产，各项运行指标符合设计要求。 由保利协鑫所属江苏中能实施的硅烷流化床新技术项目完成了全球最大规模的 ...

全球多晶硅巨头保利协鑫昨日公布规划2.5 万公吨硅烷流化床法多晶硅项目首套装置于2014 年9 月建成投入试生产，各项运行指标符合设计要求。

由保利协鑫所属江苏中能实施的硅烷流化床新技术项目完成了全球最大规模的万吨级硅烷制备装置，已建成投产的3000公吨/年流化床为目前全球最大的单台流化床反应器装置，单炉产量达到400 千克/小时。目前试运行装置全面打通生产全流程，实现连续试生产的颗粒硅产品品质已经能达到电子级标准，全流程电耗达到25 千瓦时/公斤，其中流化床反应炉电耗达到2 千瓦时/公斤，产品成本大幅低于现有改良西门子法多晶硅。