

改良西门子法生产多晶硅的还原工艺研究

贾曦^{1*}, 方旭升², 罗旭峰², 浦晓东²

(1. 乐山职业技术学院, 四川 乐山 614000; 2. 四川新光硅业科技有限责任公司, 四川 乐山 614000)

摘要:改进多晶硅还原炉生产工艺,操作压力由0.05~0.1 MPa提高到0.5 MPa,控制合适的温度、供料量和配比,获得了综合性优良的生产工艺。综合指标最优的实验炉次,生产周期由200 h缩短到100 h,电单耗由150 kWh/kg降低到73.8 kWh/kg;产品外观质量和纯度也得到显著提升。

关键词:改良西门子法;多晶硅;还原;加压;电耗;品质

中图分类号:TQ127.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0175-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.12.042

Study on reduction process in polysilicon production using modified Siemens process

JIA Xi^{1*}, FANG Xu-sheng², LUO Xu-feng², PU Xiao-dong²

(1. Leshan Vocational & Technical College, Leshan 614000, China;

2. Sichuan Xinguang Silicon Technology Co., Ltd., Leshan 614000, China)

Abstract: The production process of the reduction furnace in polysilicon production is renovated through increasing the operating pressure from 0.05~0.1 MPa to 0.5 MPa, and controlling appropriate temperature, feed rate of materials and proportion among materials. In an experimental furnace batch with the optimal comprehensive performance, the production period shortens from 200 hours to 100 hours, the power consumption per kilogram polysilicon reduces from 150 kWh to 73.8 kWh, and the apparent quality and purity of polysilicon are also significantly improved.

Key words: modified Siemens process; polysilicon; reduction; under pressure; power consumption; quality

改良西门子法生产多晶硅的还原工艺,主反应的整体反应式可以如下表达^[1-4]: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Si} + \text{SiCl}_4 + \text{HCl} + \text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 。SiHCl₃(TCS)分子是不对称性分子,热稳定性较低,在400℃开始分解。因此分子间的Si—Cl键在一定能量的轰击下即可被打开,而H⁺、Cl⁻有极强的亲合力,其间的H—Cl键能要比Si—Cl键能高,只要SiHCl₃分子的键能被打开,在只有H⁺、Cl⁻的系统内,有Si和其他H、Cl结合物质生成。还原反应主要是气体在沉积载体表面的热力学反应^[5],反应器内的热场(反应温度)设计是反应进行的重要条件。反应器内设置用于沉积多晶硅的高纯硅芯,温度控制在1 080~1 100℃,为SiHCl₃分子的Si—Cl键打开、转变成Si—H键提供足够的热力学能量。硅芯载体与反应气流呈平行、垂直向配置,实现热场温度均匀,并提高反应气流和沉积载体接触机率,反应气体在热场内得到激活,运动速度加快,增加活化分子的碰撞,提高反应效率。在反应器内,压力升高可提高单位体积内分子密度,增强分子的碰撞几率,有利于热场对气体分子的激活,提高了单位体积内活化分子的数量,有益化学反应的进行^[6-7]。

本课题计划通过加压工艺实验来提高多晶硅的沉积速度,缩短生产周期,并大幅降低生产单位多晶

硅耗电量。同时,随着炉内反应压力的提升,尾气压随力随之增长,对尾气回收系统而言,可以降低冷冻系统要求,减少压缩级数,相应地减少设备数量,从而带动尾气回收工序电耗降低。

1 实验

1.1 实验设计

操作压力按压力容器设计制作规范、工艺操控的可行性和运行经济性综合因素考虑,本课题计划把多晶硅还原反应器的操作压力由原来的微正压0.05~0.1 MPa提高到0.5 MPa左右。

反应气体配比按反应机理,反应原料气体为TCS+H₂的混合气,混合气的摩尔比对Si的收率以及副产物SiCl₄、SiH₂Cl₂等的生成量有较大影响^[8-9]。通过多种配比的计算机模拟实验,结合实际的生产经验,选择H₂/TCS=(3.5~5):1(摩尔比)为宜。若配比过大,在同样规模设备条件下,氢气过量太大,尾气回收系统负荷增加,转化率提高,沉积速度降低,TCS进料量小,耗电高;而配比过小,TCS循环量大,一次转化率低;均造成运转费用高。反应后的尾气经回收装置回收后,氯硅烷经分离塔分离后,四氯化硅返回热氯化系统,三氯氢硅经提纯后用于多晶硅制取。

微正压的相关工艺参数如表 1 所示。本课题计划通过在原有还原炉上进行反应压力及配套工艺改进,实现如表 2 所示的工艺指标。

表 1 微正压工艺参数

参数	数值
还原炉操作压力/MPa	0.05~0.1
混合气摩尔配比(H ₂ :TCS)	5:1
混合气最大流量/(m ³ ·h ⁻¹)	600~700
沉积时间/h	200
平均沉积速度/(kg·h ⁻¹)	7~8
还原平均电耗/(kWh·kg ⁻¹)	150

表 2 实验预期指标

参数	数值
还原炉操作压力/MPa	0.55~0.6
混合气 mol 配比(H ₂ :TCS)	(3.5~5):1
混合气最大流量/(m ³ ·h ⁻¹)	1200~1500
沉积时间/h	≤120
平均沉积速度/(kg·h ⁻¹)	≥20
还原平均电耗/(kWh·kg ⁻¹)	≤90

1.2 实验过程

在实验还原炉上,通过对混合器摩尔配比及相关工艺参数的调整实验,共进行 19 炉次加压还原生产实验,19 个炉次的相关指标见表 3。通过不断改进工艺,使 13[#]、16[#]、18[#]、19[#] 炉次的相关指标达到或优于课题设定指标。

表 3 各实验炉次工艺指标

炉次	电单耗/ (kWh· kg ⁻¹)	沉积 时间/ h	最大混 合气量/ (m ³ ·h ⁻¹)	硅棒 直径/ mm	平均沉 积速率/ (kg·h ⁻¹)	混合气 摩尔配比 (H ₂ :TCS)
1 [#]	116.91	100	—	102.0	11.29	4.0:1
2 [#]	104.95	125	1003	130.0	14.40	4.0:1
3 [#]	100.60	60	827	86.0	13.38	4.0:1
4 [#]	104.90	107	1150	120.0	14.60	4.0:1
5 [#]	87.00	100	1496	137.0	20.20	4.0:1
6 [#]	106.80	36	598	57.5	10.40	4.0:1
7 [#]	94.40	96	1488	122.0	17.30	4.0:1
8 [#]	97.00	110	1073	130.0	17.00	4.0:1
9 [#]	93.60	98	1284	122.6	16.60	4.0:1
10 [#]	92.20	130	1418	149.8	18.60	4.0:1
11 [#]	95.70	23	884	49.5	12.10	4.0:1
12 [#]	87.60	96	1549	131.0	19.10	4.0:1
13 [#]	78.36	107	1558	149.2	22.10	3.7:1

14 [#]	84.50	69	1528	109.5	18.00	3.7:1
15 [#]	79.60	81	1498	125.7	19.90	3.7:1
16 [#]	75.30	100	1571	142.3	21.80	3.7:1
17 [#]	76.56	67	1191	109.8	18.80	3.7:1
18 [#]	73.80	100	1185	141.0	21.30	3.7:1
19 [#]	70.86	110	1003	149.0	21.15	3.7:1

2 结果与讨论

2.1 实验工艺改进对电耗的影响

从表 3 中选取沉积时间同样为 100 h 的 1[#]、5[#]、16[#]、18[#] 4 个炉次,考察加压工艺改进对电单耗的影响,如图 1 所示。

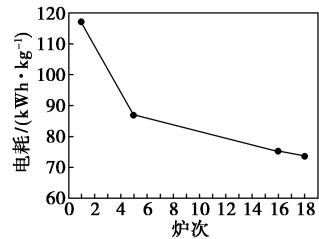


图 1 沉积时间 100 h 的 4 个炉次的电单耗

从图 1 可以看出,通过不断优化加压还原工艺,还原电耗不断减小。沉积时间 100 h 的还原电耗由 1[#] 炉次的 116.91 kWh/kg 降低至 18[#] 炉次的 73.8 kWh/kg,降低了 37%,比沉积时间更长的实验设定目标(120 h)、原有微正压工艺(200 h)的电单耗分别降低了 18.0%、50.8%。而沉积时间 110 h 的 19[#] 炉次的电单耗进一步降低为 70.9 kWh/kg。

2.2 综合性能最优的实验炉次(18[#])工艺指标

考虑到生产工艺综合性能指标,取综合指标最优的 18[#] 炉次考察,沉积时间为 100 h,电单耗为 73.8 kWh/kg。相关工艺参数与微正压还原工艺以及实验设定目标参数的对比如表 4 所示。

表 4 18[#] 炉次指标与微正压工艺及实验目标参数对比

相关参数	微正压	实验目标	18 [#] 炉次
还原炉操作压力/MPa	0.05~0.1	0.55~0.6	0.5
混合气摩尔配比(H ₂ :TCS)	5:1	(3.5~5):1	3.7:1
混合气最大流量/(m ³ ·h ⁻¹)	600~700	1200~1500	1185
沉积时间/h	200	≤120	100
平均沉积速度/(kg·h ⁻¹)	7~8	≥20	21.3
硅棒平均直径/mm	150	140~150	141
平均径向沉积速率/(mm·h ⁻¹)	0.7	1.08~1.17	1.31
还原平均电耗/(kWh·kg ⁻¹)	150	≤90	73.8

从表4可以看出,18#炉次具有优良的工艺参数。操作压力低于实验设定的设计值,在保证优良综合指标的同时,提高了生产安全性;混合气摩尔配比保持在实验设定目标合理范围内,避免因配比过低而产生大量无定形硅粉问题,和过高而降低沉积速率的问题;混合气的最大流量低于实验设定目标值,在保证优良指标同时,降低尾气回收系统负荷;沉积时间比实验设定目标缩短17%,比原有微正压工艺缩短50%,使生产周期大大缩短;平均沉积速度大幅提高,大于实验设定目标值,达到原有微正压沉积速度的3倍;硅棒直径在实验设定目标范围内,略小于原有微正压工艺,但换算成平均径向沉积速率则大于实验设定目标最大值,是原有微正压工艺的1.9倍,表明实验所获得的优良工艺,使硅棒沉积速度大幅提高;还原平均电耗优于实验设定目标,比实验目标降低18%,比原有微正压工艺降低50.8%。

2.3 实验工艺对产品质量的改善

2.3.1 对硅棒表观质量的改善

由于实验工艺提高了气体流速,并控制合适的反应温度,改善炉内热场分布,使硅棒的表观质量和产品品质均得到明显改善,硅棒表面沉积“玉米粒”(不规则结晶)的区域明显缩短。如图2所示。

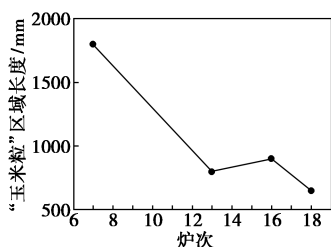


图2 各炉次“玉米粒”区域长度对比

图2为不同炉次的“玉米粒”区域长度对比。其中,7#、13#、16#、18#炉次的“玉米粒”区域长度分别为1800、800、900、650 mm。通过工艺改进,减小硅棒表面的“玉米粒”区域,表观质量得到明显提高。

2.3.2 对产品纯度的提高

实验工艺显著提高了产品纯度。通过电流控制合适的反应温度,提高合适的操作压力,增加了还原炉内反应气体的浓度,反应气体分子碰撞几率增大,加快了反应速率;同时,增大了气体流速。这2个因素降低了杂质参与反应的几率,提高了产品品质。选取7炉次原有工艺产品,与实验的19炉次及后续按实验工艺生产运行的6炉次加压还原工艺产品共25炉次进行品质对比,结果如表5所示。

表5 实验工艺和原有微正压工艺的产品品质对比

品级(由上到下 品级增加)	原微正压工艺		实验工艺	
	炉数	比例/%	炉数	比例/%
太阳能三级	4	58	0	0
太阳能二级	1	14	0	0
太阳能一级	1	14	9	36
电子三级	1	14	9	36
电子二级	0	0	7	28

从表5可以看出,使用实验加压还原工艺的25炉次产品中,品级最低的是太阳能一级产品,最高的是电子二级产品;其中,电子级产品的炉次占到了加压总炉次的64%。而使用原微正压工艺的7炉次产品中,品级最低的是太阳能三级,最高的是电子三级;其中,电子级产品的炉次只占原微正压工艺炉次的14%,太阳能三级的则占到了58%。

3 结论

本课题改进原有工艺,获得了综合生产指标优异的加压还原工艺。将还原炉操作压力由0.05~0.1 MPa提高至0.5 MPa,控制合适的反应温度和进料量;结果使沉积时间由原来的200 h降低到100 h,减少一半生产周期;还原电单耗由原来的150 kWh/kg降至73.8 kWh/kg,降低50%以上;并减少硅棒表面“玉米粒”区域,提高产品的表观质量;电子级产品的比例大幅增加,产品纯度得到显著提升。

参考文献

- [1] 李国栋,张秀玲,胡仰栋.电子级多晶硅生产工艺的热力学分析[J].过程工程学报,2007,7(3):521-523.
- [2] 李国栋.基于Gibbs自由能最小法的反应过程优化设计的研究[D].青岛:中国海洋大学,2007.
- [3] 苗军舰,丘克强,顾璇,等.西门子体系中SiHCl₃和SiCl₄的热力学行为[J].中国有色金属学报,2008,18(10):1938.
- [4] 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):7-9.
- [5] William C O'Mara. Handbook of semiconductor silicon technology [M]. New Jersey USA: Noyes Publications, 1990:5-6.
- [6] Michael A, Rodgers. Process for manufacturing pure polycrystalline silicon: US, 899125 [P]. 1978-04-24.
- [7] Uda Hashim, Abang A Ehsan, Ibrahim Ahmad. High purity polycrystalline silicon growth and characterization [J]. Chiang Mai Journal of Science, 2007, 34(1):48-49.
- [8] 丁国江.三氯氢硅和四氯化硅混合比对多晶硅生产的影响[J].四川有色金属,1998,(3):14-19.
- [9] 侯彦青,聂少枫,谢刚,等.SiHCl₃-H₂体系多晶硅化学气相沉积的传递-动力学模型[J].中南大学学报,2016,47(11):3628-3633. ■