

# 多晶硅产品中碳质量分数的影响因素及控制措施

曹玲玲<sup>1,2\*</sup>, 蔡延国<sup>3,4</sup>, 宗冰<sup>1,2,4</sup>, 魏东亮<sup>3,4</sup>, 吴巧芸<sup>3</sup>, 曹岩德<sup>2</sup>, 安军林<sup>4</sup>, 马婷<sup>4</sup>, 王体虎<sup>1,2,3,4</sup>  
(1.青海民族大学, 青海 西宁 810007; 2.青海省亚硅硅材料工程技术有限公司, 青海 西宁 810007;  
3.青海省硅材料重点实验室, 青海 西宁 810007; 4.亚洲硅业(青海)有限公司, 青海 西宁 810007)

**摘要:**通过对多晶硅各生产工艺过程中碳元素来源、分离提纯、转化分布等情况进行分析,找出控制硅粉中碳质量分数,优化提纯工艺参数等措施来控制氯硅烷中碳质量分数从而控制产品多晶硅中的碳质量分数,同时严格控制氢气中甲烷质量分数也可以降低产品中碳质量分数、提升产品质量。

**关键词:**多晶硅;碳质量分数;产品质量

**中图分类号:**TQ075

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)07-0183-02

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.038

## Influencing factors and control measures of carbon content in polysilicon products

CAO Ling-ling<sup>1,2\*</sup>, CAI Yan-guo<sup>3,4</sup>, ZONG Bing<sup>1,2,4</sup>, WEI Dong-liang<sup>3,4</sup>,  
WU Qiao-yun<sup>3</sup>, CAO Yan-de<sup>2</sup>, AN Jun-lin<sup>4</sup>, MA Ting<sup>4</sup>, WANG Ti-hu<sup>1,2,3,4</sup>

(1.Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China;

2.Silicon Materials Engineering Technology Co., Ltd., Asia Silicon (Qinghai) Co., Ltd., Xining 810007, China;

3.Qinghai Provincial Key Laboratory of Silicon Materials, Xining 810007, China;

4.Asia Silicon (Qinghai) Co., Ltd., Xining 810007, China)

**Abstract:** Carbon elements in polysilicon products are studied over the whole polysilicon production process. It is found through analysis on carbon source, separation and purification and transformation that the carbon content in trichlorosilane can be controlled by controlling the carbon content in silicon powder and optimizing the purification process parameters. Carbon content in polysilicon product can be reduced and the polysilicon product quality can be improved through controlling strictly methane content in hydrogen.

**Key words:** polysilicon; carbon content; product quality

随着新能源的开发与国家光伏行业的重视,国内涌现大量多晶硅企业,开始阶段多晶硅品质参差不齐,质量要求低,但随着市场竞争逐渐激烈,多晶硅企业面临的生存压力越来越大,只有不断提升产品质量,降低生产成本才是企业生存的唯一出路。

碳是半导体材料中的主要杂质之一,严重影响产品的电学性能,使硅器件的击穿电压降低,对大功率可控硅器件危害很大<sup>[1-2]</sup>。此外,多晶硅中高浓度的碳会促进氧沉淀的形成,氧沉淀形成会诱发位错、层错等二次缺陷,这些缺陷会使硅器件漏电流增加,降低了成品率<sup>[3]</sup>。而多晶硅作为半导体的原材料,碳质量分数如果超标,在后续的加工过程中无法去除,所以,多晶硅生产中就应严格控制碳

质量分数。

多晶硅行业多采用西门子改良法制备多晶硅,主要原料为三氯氢硅和氢气,其中氢气分为新生氢和循环氢<sup>[4]</sup>。结合生产工艺及后期包装引入污染等环节对多晶硅生产中碳元素的来源、分离提纯、转化分布以及后期包装等情况进行研究,并通过相应手段控制产品中碳质量分数。

### 1 氯硅烷中碳元素来源研究

现多晶硅行业多采用冷氢化工艺制备三氯氢硅,所用原料为硅粉、氢气、四氯化硅,此过程生成的三氯氢硅中含有甲基二氯硅烷。通过计算硅粉碳质量分数与产品液碳质量分数之间关系,汇总

收稿日期:2018-10-25;修回日期:2019-05-05

作者简介:曹玲玲(1989-),女,硕士,工程师,研究方向为硅材料,通讯联系人,lingling\_cao@asia-silicon.com。

数据如表 1。

表 1 硅粉中碳质量分数与氯硅烷中碳质量分数

理论计算结果					
硅粉中 碳质量 分数/ %	产品中甲 基氯硅烷 质量分数/ $10^{-6}$	闪蒸罐中 甲基氯硅 烷质量分 数/ $10^{-6}$	硅粉中 碳质量 分数/ %	产品中甲 基氯硅烷 质量分数/ $10^{-6}$	闪蒸罐中 甲基氯硅 烷质量分 数/ $10^{-6}$
0.01	1.56	2.02	0.06	90.56	117.06
0.02	30.22	39.06	0.07	105.65	136.57
0.03	45.31	58.56	0.08	120.73	156.08
0.04	60.39	78.06	0.09	135.82	175.58
0.05	75.48	97.56	0.10	150.90	195.09

通过表 1 硅粉中碳质量分数与氯硅烷中碳质量分数理论计算结果对比发现,氯硅烷中主要碳来源为硅粉中含碳物质,故根据合同指标所要求碳质量分数规范硅粉中碳质量分数的范围,此为控制多晶硅中碳质量分数的重要点。

## 2 氯硅烷中碳提纯研究

冷氢化工艺制备氯硅烷经粗精馏后主要为三氯氢硅,而甲基二氯硅烷沸点为  $41.9^{\circ}\text{C}$ ,与三氯氢硅沸点  $31.8^{\circ}\text{C}$  接近,在提纯过程中不容易被分离。需严格控制各塔进料量、塔温、塔压、回流比及重组分釜液采出量,根据产品质量要求控制提纯工艺条件使碳质量分数在一定范围内。

### 2.1 提纯处理量对碳元素提纯效果的影响

当提纯系统氯硅烷中碳质量分数以及提纯各工艺参数一定时,研究提纯处理量与提纯后氯硅烷中碳质量分数的关系,见表 2。

表 2 提纯处理量与提纯后氯硅烷中碳质量分数关系

提纯处理量/ ( $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ )	提纯氯硅烷中 碳质量分数/ $10^{-6}$	提纯处理量/ ( $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ )	提纯氯硅烷中 碳质量分数/ $10^{-6}$
17.50	0.37	34.32	11.49
21.40	3.60	36.00	15.68
24.40	4.07	37.39	16.55
25.47	4.76	37.60	18.02
28.35	8.12	38.40	19.88

从表 2 提纯负荷处理量与提纯后氯硅烷中碳质量分数关系中可以看出,产品中碳质量分数随提纯负荷增加而增加,呈明显正比例关系。

### 2.2 提纯回流比对碳元素提纯效果的影响

在固定温度与压力的条件下,检测不同回流比

下馏出液与剩余液中碳质量分数情况,见表 3。

表 3 不同回流比下馏出液与剩余液中碳质量分数情况

样品名称	占比/ %	较小回流样品中 的甲基二氯硅烷 质量分数/ $10^{-6}$	较大回流样品中 的甲基二氯硅烷 质量分数/ $10^{-6}$
蒸馏样品	60	4.60	3.72
蒸馏后的残留样品	40	6.25	7.48

从表 3 不同回流比下馏出液与剩余液中碳质量分数情况可知,馏出液碳质量分数相对减少,剩余液中碳质量分数升高,增大回流后馏出样品中甲基二氯硅烷质量分数比较小回流的低。

## 3 还原炉中碳元素的转化研究

原料中氢气多使用回收氢补充少量新生氢,在冷氢化工艺生产多晶硅的情况下,循环氢气中甲烷质量分数很低,根据还原炉进出口氢气中甲烷质量分数的变化可以得出,甲基二氯硅烷在还原炉中大部分转化为甲烷,一部分转化到多晶硅产品中的代位碳。尾气中的甲烷主要是在淋洗塔中氢气与氯化氢分离时甲烷随氯化氢排出系统,回收氢气中含有少量甲烷,同时循环氢中补充的新生氢使甲烷质量分数保持在可控范围内。

图 1 为氢气中甲烷质量分数与产品中碳质量分数的对应关系,从图中可以看出,氢气中甲烷质量分数在  $15\times 10^{-6}$  以后,产品中碳质量分数与氢气中甲烷质量分数呈正比例增长关系,当氢气中甲烷质量分数小于  $10\times 10^{-6}$  时,氢气中甲烷质量分数对产品中碳质量分数影响很小。

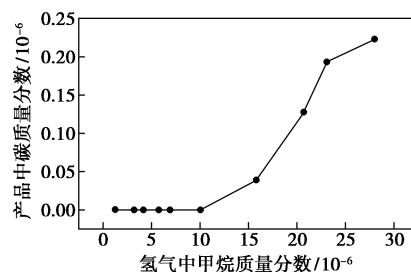


图 1 氢气中甲烷质量分数与产品中碳质量分数的对应关系

## 4 结论

通过对多晶硅生产工艺及后期破碎、包装、运输环节中碳元素的来源、转化分布等情况进行研究

(下转第 186 页)

微反应技术的核心设备是微反应器,是由一些功能模块组成的,核心部件是微通道反应模块,由传热层-反应层-传热层一层一层交替布置组成,具有以下特点:①由于反应器中微通道尺寸仅为微米级别,大大强化混合、传质、反应速率,缩短反应时间,提高反应效率,提高选择性。②微通道的比表面积很大( $5\ 000\sim 50\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$ ),比常规反应容器高十倍百倍,甚至千倍,热交换效率极高,能迅速移走瞬间释放的大量反应热,维持反应温度,减少传统工艺循环量,提高反应安全性。③微通道反应器可实现精确控制,精确反应,减少原料消耗,特别是减少昂贵、有毒、有害反应物的用量,抑制副反应发生,提高产物的纯度和收率。④微通道反应器设计工艺参数边界较宽,可满足很多化工反应工艺要求,特别是液-液、气-液反应。⑤采用微通道反应器技术开发的项目无需进行小试-模式-中试-工业化这一传统工程放大路径,可直接进行工程放大,而且可靠性、可行性均有保障,能大大缩短研发时间和产业化进程。磷酸三丁酯通过三氯氧磷和丁醇反应是个放热反应,且存在产物磷酸三丁酯会与反应中生成的氯化氢进一步反应而降低产率,而微反应器具有传热面积大、无返混的特点,有望能解决上述磷酸三丁酯合成中所存在的问题。所以本研究尝试利用微反应器来解决一些传统生产中无法或难以解决的技术问题,优化和改善化工过程及控制,提高反应效率,提高产品质量<sup>[6-10]</sup>。

## 2 实验部分与分析检测

### 2.1 实验原料

实验所用试剂如表 1 所示。

表 1 研究所用到的主要试剂

名称	含量/型号	供应商
三氯氧磷	分析纯, $\geq 99.0\%$	西亚试剂
丁醇	分析纯, $\geq 99.5\%$	天津市风船化学试剂有限公司
乙酸丁酯	分析纯, $\geq 99.0\%$	天津市风船化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯, $\geq 96.0\%$	上海试四赫维化工有限公司
金属钠	分析纯, $\geq 99.7\%$	阿拉丁
分子筛	3A	阿拉丁
甲基红	分析纯	天津市风船化学试剂有限公司

所用丁醇、乙酸乙酯和乙酸丁酯均通过 3A 分子筛进行干燥处理,并通过卡尔费休法测定水质量分数达到 0.01% 以下才能使用。

### 2.2 实验用设备及仪器

控温循环水浴  $-30\sim -80^\circ\text{C}$ , 旋片式真空泵, 真空表  $-0.1\sim 0\ \text{MPa}$ , 玻璃仪器为三口烧瓶(24# 磨口, 0.5~2.0 L)、磨口抽气阀门、低温冷阱、球形冷凝管、玻璃洗气瓶和气体干燥塔。微反应器为贵州微化科技公司产品, 主要技术参数如表 2、表 3。

表 2 微反应器主要技术参数

微反应器/微换热器	设计技术参数
设计压力/MPa	5
设计温度/ $^\circ\text{C}$	150
反应流道横截面积/ $\text{mm}^2$	0.2×0.2
比换热面积(微换热器)/( $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ )	4000
反应器规格尺寸(长×宽×高)/mm	160×100×41
设备材质	哈氏合金
配套管线材质	哈氏合金
成套装置	1套

(上接第 184 页)

得出以下结论。

(1) 氯硅烷中主要碳来源为硅粉中含碳物质, 根据产品质量要求控制硅粉中碳质量分数是提升多晶硅产品质量的重要环节。

(2) 提纯过程中碳元素的去除效果与工艺运行参数有关, 严格控制各塔负荷处理量、回流比及重组分釜液采出量可有效控制氯硅烷质量分数。

(3) 氢气在甲烷质量分数大于  $15\times 10^{-6}$  时, 产品中碳质量分数与氢气中甲烷质量分数呈正比例增长关系, 当氢气中甲烷质量分数小于  $10\times 10^{-6}$  时, 氢气中甲烷质量分数对产品中碳质量分数影响很小。

### 参考文献

- [1] Reimann C, Trempa M, Friedrich J, et al. About the formation and avoidance of C and N related precipitates during directional solidification of multi-crystalline silicon from contaminated feedstock [J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(9): 1510-1516.
- [2] Reimann C, Trempa M, Jung T, et al. Modeling of incorporation of O, N, C and formation of related precipitates during directional solidification of silicon under consideration of variable processing parameters [J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(7): 878-885.
- [3] 蔡延国, 魏东亮, 祝永强, 等. 多晶硅碳含量对产品质量的影响及处理工艺 [J]. 化学反应工程与工艺, 2016, (4): 373-377.
- [4] 许红霞. 多晶硅生产中废气处理工艺设计 [J]. 轻金属, 2013, (4): 71-73. ■