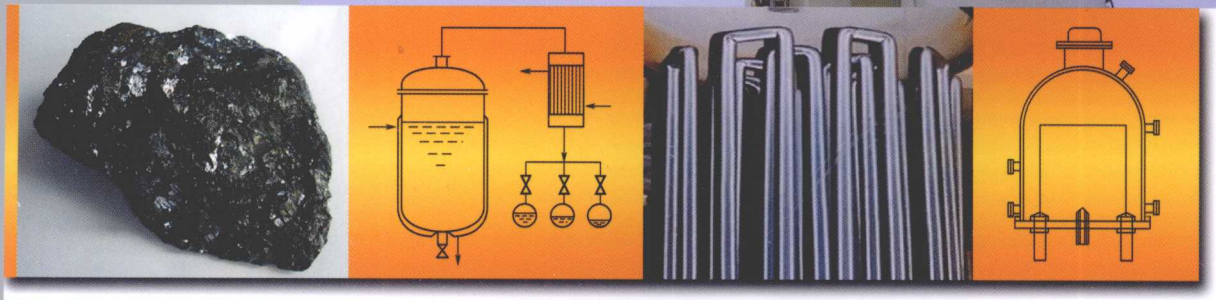


太阳能光伏产业——硅材料系列教材

多晶硅生产技术

邓 丰 唐正林 主编



太阳能光伏产业——硅材料系列教材

多晶硅生产技术

邓 丰 唐正林 主编
刘 斌 何 燕 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要讲述了改良西门子法生产多晶硅的制备原理。内容包括多晶硅原料制备、原料提纯、多晶硅制备、尾气回收、硅芯的制备等核心内容,同时对超纯水的制备,氢气、氯气的制备和净化作了详细介绍。本书紧密结合生产实践,注重了理论与实践的有机结合。

本书可作为高职高专太阳能光伏产业硅材料技术专业的教材,同时也可作为中专、技校和从事单晶硅生产的企业员工的培训教材,还可供相关专业工程技术人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

多晶硅生产技术/邓丰,唐正林主编. —北京:化学工业出版社,2009.6
太阳能光伏产业——硅材料系列教材
ISBN 978-7-122-05501-9

I. 多… II. ①邓…②唐… III. 半导体材料-硅-生产工艺-教材 IV. TN304.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第065938号

责任编辑:张建茹
责任校对:宋 玮

文字编辑:孙凤英
装帧设计:郑小红

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张12 $\frac{3}{4}$ 字数319千字 2009年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

太阳能光伏产业——硅材料系列教材 编审委员会

主任：陈元进

副主任：周应胜

委员：（按汉语拼音排序）

陈元进	邓 丰	邓永智	何 燕	黄刚娅
黄 玫	黄有志	康伟超	乐栋贤	李志伟
刘 斌	刘秀琼	潘家平	唐正林	王 丽
王晓忠	巫显会	徐筱跃	杨 岍	易正义
尹建华	张和平	张 怡	周应胜	

前 言

目前世界光伏产业以 31.2% 的年平均增长率高速发展, 位于全球能源发电市场增长率的首位, 预计到 2030 年光伏发电将占世界发电总量的 30% 以上, 到 2050 年光伏发电将成为全球重要的能源支柱产业。各国根据这一趋势, 纷纷出台有力政策或制订发展计划, 使光伏市场呈现出蓬勃发展的格局。目前, 中国已经有各种光伏企业超过 1000 家, 中国已成为继日本、欧洲之后的太阳能电池生产大国。2008 年, 可以说是中国光伏材料产业里程碑式的一年。由光伏产业热潮催生了上游原料企业的遍地开花。一批新兴光伏企业不断扩产, 各地多晶硅、单晶硅项目纷纷上马, 使得中国光伏产业呈现出繁华景象。

发展太阳能光伏产业, 人才是实现产业可持续发展的关键。硅材料和光伏产业的快速发展与人才培养相对滞后的矛盾, 造成了越来越多的硅材料及光伏生产企业人力资源的紧张; 人才培养的基础是课程, 而教材对支撑课程质量举足轻重。作为新开设的专业, 没有现成的配套教材可资借鉴和参考, 编委会根据硅技术专业岗位群的需要, 依托多家硅材料企业, 聘请企业的工程技术专家开发和编写出了硅材料和光伏行业的系列教材。

本系列教材以光伏材料的主产业链为主线, 涉及硅材料基础、硅材料的检测、多晶硅的生产、晶体硅的制取、硅片的加工与检测、光伏材料的生产设备、太阳能电池的生产技术、太阳能组件的生产技术等。

本系列教材在编写中, 理论知识方面以够用实用为原则, 浅显易懂, 侧重实践技能的操作。

本书主要讲述了改良西门子法生产多晶硅的原理、工艺流程、工艺条件的选择原则、生产过程操作要点、安全控制等内容。本书注重理论与实践的紧密结合, 以职业岗位能力为主线贯穿全书, 面向工作过程设计教学内容, 突出强调应用性和实践性。

本书可作为高职高专太阳能光伏产业硅材料技术专业学生的教材, 同时可作为企业对员工的岗位培训教材, 也可作为相关专业的工程技术人员参考学习。

本书由邓丰、唐正林主编; 参加编写的人员还有王丽、李志伟; 本书由刘斌、何燕主审。参加审稿的老师提出了许多宝贵意见和建议, 在此表示衷心的感谢。

教材的开发是一个循序渐进的过程, 本系列教材只是一个起步, 在编写过程中难免存在不足之处, 恳请社会各界批评指正, 编委会将在今后的工作中不断修改和完善。我们相信, 本系列教材的出版发行, 将促进我国硅材料及光伏事业的进一步发展。

教材编审编委会

2009 年 3 月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 硅的简介	1
1.2 硅材料工业概况	4
1.3 多晶硅的生产方法	7
小结	12
习题	12
第 2 章 纯水的制备	13
2.1 水的概述	13
2.2 离子交换法简介	14
2.3 去离子水（高纯水）的制备工艺	15
2.4 离子交换法制备纯水	17
2.5 纯水制备系统主要设备及工作原理	19
2.6 纯水制备系统运行控制	26
2.7 纯水制备系统的清洗	27
2.8 高纯水的测量	30
小结	32
注释	32
习题	32
第 3 章 工业硅的生产	33
3.1 工业硅生产原理及影响因素	33
3.2 工业硅生产工艺	38
3.3 工业硅生产操作	41
3.4 工业硅生产设备	43
3.5 生产操作及安全控制	50
3.6 烟气净化利用	56
小结	63
习题	64
第 4 章 氢气的制备和净化	65
4.1 氢气的简介	65
4.2 氢气的生产工艺	68
4.3 氢气的净化、储存和运输	71
4.4 氢气的安全使用	73
小结	75
习题	75
第 5 章 液氯的汽化	76
5.1 氯气的性质	76

5.2	液氯的汽化	77
5.3	氯的存放和安全使用	79
	小结	83
	习题	84
第6章	氯化氢的合成	85
6.1	氯化氢的性质	85
6.2	氯化氢的合成原理	85
6.3	氯化氢合成工艺过程	86
6.4	主要设备及其作用	86
6.5	工艺条件选择和操作要点	87
6.6	质量控制要点	88
6.7	安全控制	89
	小结	89
	习题	89
第7章	三氯氢硅的合成	90
7.1	三氯氢硅制备原理	90
7.2	三氯氢硅合成工艺流程	90
7.3	三氯氢硅合成的主要设备	91
7.4	三氯氢硅合成的工艺条件	94
7.5	生产现场操作要点	97
	小结	98
	习题	99
第8章	三氯氢硅的提纯	100
8.1	三氯氢硅中杂质含量的分析	100
8.2	提纯三氯氢硅的方法简介	102
8.3	精馏的基本概念	102
8.4	双组分溶液的气液相平衡	107
8.5	精馏原理	112
8.6	精馏塔物料衡算——操作线方程	116
8.7	双组分连续精馏过程的计算	126
8.8	精馏提纯设备	139
8.9	精馏工艺	145
	小结	151
	习题	151
第9章	三氯氢硅氢还原制备高纯硅	152
9.1	三氯氢硅氢还原的原理及影响因素	152
9.2	三氯氢硅氢还原的工艺	155
9.3	三氯氢硅氢还原操作要点及事故处理	157
9.4	三氯氢硅氢还原工艺质量要求	159
9.5	三氯氢硅氢还原工艺中的计算	159
9.6	还原生产中的热能综合利用	160
	小结	161

习题	161
第 10 章 还原尾气干法回收工艺	162
10.1 重要作用和意义	162
10.2 干法回收的工艺过程	163
10.3 四氯化硅的氢化	165
小结	169
习题	169
第 11 章 硅芯的制备与腐蚀	170
11.1 硅芯的制备	170
11.2 硅芯腐蚀	175
小结	176
习题	177
第 12 章 硅烷法制备高纯硅	178
12.1 硅烷的概述	178
12.2 原料的制取及处理	180
12.3 硅烷的发生	184
12.4 硅烷的提纯	189
12.5 硅烷热分解制备多晶硅	191
小结	193
习题	194
参考文献	195

第 1 章 概 述

学习目标

1. 掌握硅的性质。
2. 了解多晶硅行业的发展状况。

1.1 硅的简介

1.1.1 硅的简介

如图 1-1 所示。

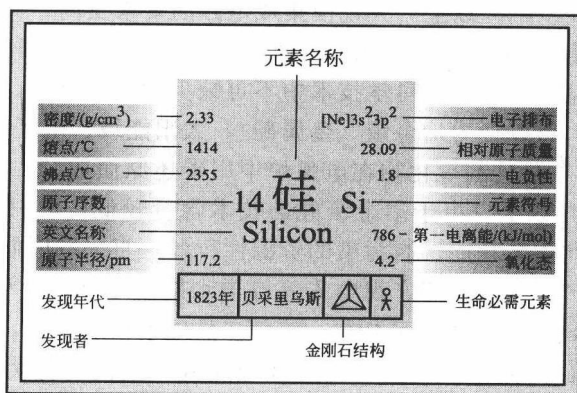


图 1-1 硅的简介

硅 (Silicon)，源自 Silex，意为“打火石”；1823 年发现，为世界上第二丰富的元素——占地壳四分之一。砂石中含有大量的二氧化硅，同时也是玻璃和水泥的主要原料。纯硅则用在电子元件上，譬如启动人造卫星一切仪器的太阳能电池，使用得上它。

硅在地壳中的丰度为 27.7%，地壳中含量最多的元素氧和硅化合形成的二氧化硅 (SiO₂) 占地壳总质量的 87%。硅以大量的硅酸盐矿和石英矿的形式存在于自然。如果说碳是组成生物界的主要元素，那么硅就是构成地球上矿物界的主要元素。

人们脚下的泥土、石头和沙子，使用的砖、瓦、水泥、玻璃和陶瓷等，这些人们在日常生活中经常遇到的物质，都是硅的化合物。

由于硅易于与氧结合，自然界中没有游离态的硅存在。

硅，由于它的一些良好性能和丰富的资源，自 1953 年作为整流二极管元件问世以来，随着硅纯度的不断提高，目前已发展成为电子工业和太阳能产业中应用最广泛的一种半导体材料。有关它的基础理论也得到了发展和完善。

传统的高纯度多晶硅生产工艺是运用化学或物理化学方法，以工业硅为原料，经氯化合成三氯氢硅液体，再经精馏提纯、氢还原获得多晶硅，此方法称改良西门子法。由此可见，多晶硅的生产实际上是一化工过程，而单晶硅的制备技术属于物理学的范畴。

此外，硅和其他元素半导体材料一样，其电学性能与内含杂质的关系非常密切，故整个生产过程对原材料和试剂的质量要求是严格的，中间产品也必须符合规定的质量要求，否则，即使是一些细微的环节，都会对最终产品质量带来不可估量的危害。

1.1.2 硅的性质

(1) 物理性质

硅有晶态和无定形两种同素异形体。晶态硅根据晶面取向不同又分为单晶硅和多晶硅，它们均具有金刚石晶格，晶体硬而脆，具有金属光泽，能导电，但导电率不及金属，且随温度升高而增加，具有半导体性质。晶态硅的熔点 1414°C ，沸点 2355°C ，密度 $2.32 \sim 2.34\text{g}/\text{cm}^3$ ，莫氏硬度为 7。

单晶硅和多晶硅的区别是：当熔融的单质硅凝固时，硅原子以金刚石晶格排列成许多晶核，如果这些晶核长成晶面取向相同的晶粒，则形成单晶硅。如果这些晶核长成晶面取向不同的晶粒，则形成多晶硅。多晶硅与单晶硅的差异主要表现在物理性质方面。例如在力学性质、电学性质等方面，多晶硅均不如单晶硅。多晶硅可作为拉制单晶硅的原料，也是太阳能电池片以及光伏发电的基础材料。单晶硅可算得上是世界上最纯净的物质了，一般的半导体器件要求硅的纯度六个 9 (6N) 以上。大规模集成电路的要求更高，硅的纯度必须达到九个 9 (9N)。目前，人们已经能制造出纯度为十二个 9 (12N) 的单晶硅。单晶硅是电子计算机、自动控制系统及信息产业等现代科学技术中不可缺少的基本材料。

多晶硅按纯度分类，可以分为冶金级（金属硅）、太阳能级、电子级。

① 冶金级硅 (MG) 是硅的氧化物在电弧炉中用碳还原而成。一般含硅为 $90\% \sim 95\%$ 以上，有的可高达 99.8% 以上。由于冶金级硅的技术含量较低，取材方便，因此产能一直处于过剩状态，国家对此类高耗能、高污染的资源性行业一直采取限制态度。利润不高，同时受电价影响较大，生产厂家时常停产观望或等待丰水期以小水电站供电。根据等级定价，普通金属硅售价在每吨 $8000 \sim 12000$ 元左右。随着多晶硅市场的大热，高纯金属硅逐步得到青睐，目前比较引人注目的是 4N (99.99%) 级金属硅，国内有能力生产的厂家不超过 5 家，而且对杂质控制能力有待提高。据《硅业在线》了解，4N 金属硅主要有三个用途：用于提炼多晶硅，客户大多在日本；掺纯度较高的硅料用于生产太阳能电池；直接用于太阳能电池。国内厂家大多对磷、硼这些影响电阻的杂质控制有待提高，目前售价依据杂质含量的不同每吨在 ($12 \sim 18$) 万元不等。

② 太阳能级硅 (SG) 一般认为含硅在 $99.99\% \sim 99.9999\%$ ，一般提的多晶硅多是指太阳能级和 IC 级多晶硅。近来由于光伏发电领域发展迅速，目前 6N 多晶硅在国内价格甚至已经涨到 400 美元/kg (人民币 3000 元/kg)，单晶硅高达 450 美元/kg (人民币 $3300 \sim 3500$ 元/kg)。

1996 年美国太阳级硅股东集团把太阳能级硅确定为：B、P 低到掺杂时不必补偿； 25°C 时的电阻率大于 $1\Omega \cdot \text{cm}$ (欧姆·厘米)；O、C 含量不超过熔硅的饱和值；非掺杂杂质元素总浓度不超过 1ppm ^①。

③ 电子级硅 (EG) 一般要求含硅 $>99.9999\%$ 以上，超高纯的达到 $99.9999999\% \sim$

① $1\text{ppm} = 1\text{mg}/\text{kg}$, $1\text{mg}/\text{L}$ ，下同。

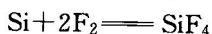
99.99999999%。其导电性介于 $0.0004 \sim 100000 \Omega \cdot \text{cm}$ (欧姆·厘米)。

无定形硅是一种黑灰色的粉末，实际是微晶体。无定形硅 ($\alpha\text{-Si}$) 是硅的一种同素异形体。而无定性硅不存在延展开的晶格结构，原子间的晶格网络呈无序排列。换言之，并非所有的原子都与其他原子严格地按照正四面体排列。由于这种不稳定性，无定形硅中的部分原子含有悬空键。这些悬空键对硅作为导体的性质有很大的负面影响。然而，这些悬空键可以被氢原子所填充，经氢化之后，无定形硅的悬空键密度会显著减小，并足以达到半导体材料的标准。但很不如愿的一点是，在光的照射下，氢化无定形硅的导电性能将会显著衰退，这种特性被称为 SWE 效应 (Staebler-Wronski Effect)，它们的成本较相应的晶体硅制成品要低很多。

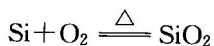
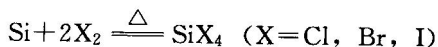
(2) 化学性质

硅在常温下不活泼，其主要的化学性质如下。

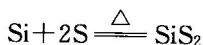
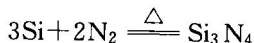
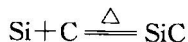
① 与非金属作用 常温下硅只能与 F_2 反应，在 F_2 中瞬间燃烧，生成 SiF_4 。



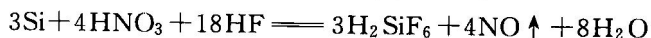
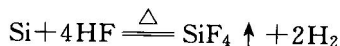
加热时，能与其他卤素反应生成卤化硅，与氧反应生成 SiO_2 。



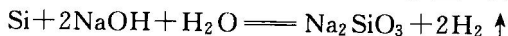
在高温下，硅与碳、氮、硫等非金属单质化合，分别生成碳化硅 (SiC_2)、氮化硅 (Si_3N_4) 和硫化硅 (SiS_2) 等。



② 与酸作用 Si 在含氧酸中被钝化，但与氢氟酸及其混合酸反应，生成 SiF_4 或 H_2SiF_6 。



③ 与碱作用 无定形硅能与碱猛烈反应生成可溶性硅酸盐，并放出氢气。



④ 与金属作用 硅还能与钙、镁、铜、铁、铂、铋等化合，生成相应的金属硅化物。

⑤ 硅能与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^+ 等金属离子发生置换反应，从这些金属离子的盐溶液中置换出金属。如能从铜盐 (硝酸铜、硫酸铜) 溶液中将铜置换出来。

1.1.3 硅的用途

① 高纯的单晶硅是重要的半导体材料。在单晶硅中掺入微量的第 III A 族元素，形成 P 型硅半导体；掺入微量的第 V A 族元素，形成 N 型半导体，将 N 型和 P 型半导体结合在一起，就可做成 P-N 结。P-N 结是电子元器件的基础，而太阳能电池实际就是一个大面积的 P-N 结。太阳能电池能将辐射能转变为电能。硅在开发能源方面是一种很有前途的材料。

② 是金属陶瓷、宇宙航行的重要材料。将陶瓷和金属混合烧结，制成金属陶瓷复合材料，它耐高温，富韧性，可以切割，既继承了金属和陶瓷各自的优点，又弥补了两者的先天缺陷。第一架航天飞机“哥伦比亚号”能抵挡住高速穿行稠密大气时摩擦产生的高温，全靠它那 31000 块硅瓦拼砌成的外壳。

③ 用于光导纤维通信——最新的现代通信手段。用纯二氧化硅拉制出高透明度的玻璃纤维，激光在玻璃纤维的通路里，无数次地全反射向前传输，代替了笨重的电缆。光纤通信容量高，一根头发丝那么细的玻璃纤维可以同时传输 256 路电话，它还不受电、磁干扰，不怕窃听，具有高度的保密性。光纤通信使 21 世纪人类的生活发生革命性的巨变。

④ 性能优异的硅有机化合物，例如有机硅塑料是极好的防水涂布材料。在地下铁道四壁喷涂有机硅，可以一劳永逸地解决渗水问题。在古文物、雕塑的外表，涂一层薄薄的有机硅塑料，可以防止青苔滋生，抵挡风吹雨淋和风化。天安门广场上的人民英雄纪念碑，便是经过有机硅塑料处理表面的，因此永远洁白、清新。

硅橡胶具有良好的绝缘性，长期不龟裂、不老化，没有毒性，还可以作为医用高分子材料等。

硅油是一种很好的润滑剂，由于它的黏度受温度变化的影响小，流动性好，蒸气压低，在高温或寒冷的环境中都能使用。

硅元素进入有机世界，将它优异的无机性质揉进有机物里，使有机硅化合物别具一格，开辟了新的领域。

1.2 硅材料工业概况

目前研究得最多、实用价值最大的非晶态半导体主要有两类：一类是硫系非晶态半导体四面体结构非晶态半导体；另一类是其中主要有 IV A 族元素的非晶态半导体，如非晶硅和非晶锗（分别表示为 α -Si 和 α -Ge）；特别是非晶态硅，在理论上和应用方面的研究都非常活跃。

1.2.1 非晶硅

晶态硅自 20 世纪 50 年代以来，已研制成功名目繁多、功能各异的各种固态电子器件和高集成度的集成电路。非晶硅 (α -Si:H) 是一种新兴的半导体薄膜材料，它作为一种新能源材料和电子信息新材料，自 20 世纪 70 年代问世以来，取得了迅猛发展。非晶硅太阳能电池是目前非晶硅材料应用最广泛的领域，也是太阳能电池的理想材料，光电转换效率已达到 13%，这种太阳能电池将成为无污染的特殊能源。与晶态硅太阳能电池相比，它具有制备工艺相对简单、原材料消耗少、价格比较便宜等优点。

非晶硅的用途很多，可以制成非晶硅场效应晶体管；用于液晶显示器件、集成式 α -Si 倒相器、集成式图像传感器以及双稳态多谐振荡器等器件中作为非线性器件；利用非晶硅膜可以制成各种光敏、位敏、力敏、热敏等传感器；利用非晶硅膜制作静电复印感光膜，不仅复印速率会大大提高，而且图像清晰，使用寿命长等。目前非晶硅的应用正在日新月异地发展，可以相信，在不久的将来，还会有更多的新器件产生。

非晶硅的制备：一般来说，要获得非晶态，需要有高的冷却速率，而对冷却速率的具体要求随材料而定。硅要求有极高的冷却速率，用液态快速淬火的方法目前还无法得到非晶态。近年来，发展了许多种气相沉积非晶态硅膜的技术，其中包括真空蒸发、辉光放电、溅射及化学气相沉积等方法。一般所用的主要原料是单硅烷 (SiH_4)、二硅烷 (Si_2H_6)、四氟化硅 (SiF_4) 等，纯度要求很高。非晶硅膜的结构和性质与制备工艺的关系非常密切，目前认为以辉光放电法制备的非晶硅膜质量最好，设备也并不复杂。以下简介辉光放电法。

辉光放电法是利用反应气体在等离子体中发生分解而在衬底上沉积成薄膜，实际上是在等离子体帮助下进行的化学气相沉积。对这一过程的细节目前了解得还很不充分，但这一过

程对于膜的结构和性质有很大影响。

硫属半导体是 S、Se 或 Te 的金属化合物，或这几种化合物的混合物。这类材料在性质上属于半导体材料，但又像玻璃一样是非晶态。为与一般氧化物玻璃和结晶半导体相区别，故把它们称为玻璃半导体。又因为它们的主要成分是周期表中的硫属元素，故又称为硫属半导体，或叫硫属玻璃。硫属半导体的品种很多，迄今研究得比较充分的硫属半导体有 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 及 $As_2Se_3-As_2Te_3$ 、 $As_2Se_3-As_2Te_3-Te_2Se$ 等。硫属半导体的应用主要是基于它在光、热、电场等外界条件作用下引起的性能和结构变化。可用于制作太阳能电池、全息记录材料、光-电记录材料、复印机感光膜、硫属玻璃光刻胶等。

1.2.2 多晶硅

(1) 国外多晶硅生产现状及预测

① 国外多晶硅生产现状 近年来，集成电路每年所消耗的多晶硅在 18000~21000t，分立器件每年所消耗的多晶硅在 1000t 以内。目前全球的多晶硅产能为 29000t/a，2000 年前后，全球多晶硅的总产量在 20000t 左右，而 2005 年的总产量提高到 29000t，仍供不应求，集成电路与分立器件消耗的多晶硅量相对稳定，快速增长是因为太阳能电池片对硅材料的需求大幅度增加。

全球多晶硅主要被七大公司的十大工厂所控制，近年来世界多晶硅的实际生产情况如表 1-1。

表 1-1 世界多晶硅实际生产情况

企业名称	国别	生产规模 (t/a)	实际产量/t				
			2001	2002	2003	2004	2005
黑姆洛克	美国	7000	4300	5100	5300	7000	7400
先进硅	美国	2600	2500	1900	2150	2400	3000
MEMC	美国	2700	1000	1500	1500	1500	1500
三菱硅	美国	1200	800	1000	1000	1200	1200
SGS	美国	2200	—	150	1900	2200	2200
德山曹达	日本	4800	3300	3600	4000	4800	5200
三菱多晶硅	日本	1600	1200	1400	1400	1600	1600
住友	日本	700	550	700	700	700	700
瓦克电子	德国	5000	3000	4000	4200	4600	5000
MEMC	意大利	1000	1000	1000	1000	1000	1000
合计		28800	17650	20350	23150	27000	28800

从表 1-1 中可以看出，近年来多晶硅产量增长较快，目前生产线的产能发挥已经彻底，但太阳能电池用多晶硅仍供不应求，价格不断攀升，同时与集成电路和分立器件争抢原料，造成集成电路和分立器件用多晶硅市场价格不断上升。专家预测，未来相当一段时间，多晶硅价格仍在高位运行，供求关系仍在未来 3~5 年内严重失衡，这一局面主要与太阳能电池产业发展密切相关。

② 多晶硅生产预测 1973 年第一次石油危机，1999 年至今的又一次石油涨价，对世界经济是一个极大的冲击，人们认识到“地球的化石能源终将耗尽”，环境保护已刻不容缓，开发绿色能源、替代能源已被预测为改变人们未来 10 年生活的十大新科技之一。在未来 10 年内，风力、阳光、地热等替代能源可望供应全世界所需能源的 30%。

利用太阳光发电是人类梦寐以求的愿望。从 20 世纪 50 年代太阳能电池的空间应用到如

今的太阳能光伏集成建筑，世界光伏工业已经走过了近半个世纪的历程。由于太阳能发电具有充分的清洁性、绝对的安全性、资源的相对广泛性和充足性、长寿命以及维护费用低等其他常规能源所不具备的优点，光伏能源被认为是 21 世纪最重要的新能源。在各国，尤其是美、日、德等西方发达国家先后发起的大规模国家光伏发展计划和太阳能屋顶计划的刺激和推动下，世界光伏工业近年来保持着年均 30% 以上的高速增长，是比 IT 发展还快的产业。专家预测，光伏发电将在 21 世纪前半期超过核电，成为最重要的基础能源之一。

《京都协议》签订以后，西方发达国家为履行控制温室气体排放的义务，纷纷推出了可再生能源发展计划，推动光伏工业的发展。

日本通产省 (MITI) 第二次新能源分委会宣布了光伏、风能和太阳热利用计划，按照计划，2010 年日本光伏发电装机容量将达到 5GW。

美国能源部制定了从 2000 年 1 月 1 日开始的新 5 年国家光伏计划和保持光伏产业世界领导地位的战略目标，按预计的发展速度，2010 年美国光伏系统将达到 4.7GW。

欧盟计划至 2010 年光伏发电总装机容量将达到 3GW。澳大利亚计划 2010 年光伏发电总装机容量达到 0.75GW。

按照日本新能源计划、欧盟可再生能源白皮书、美国光伏计划等推算，2010 年全球光伏发电并网装机容量将达到 15GW (15000MW，届时仍不到全球发电总装机容量的 1%)，未来数年光伏行业的复合增长率将高达 30% 以上。

2005 年 1 月 1 日，中国的可再生能源法正式生效，中国能源研究会提出，加速开发无污染、可再生的太阳能资源，力争到 2025 年建成 50000MW 的太阳能发电容量，使太阳能成为中国最大的可再生能源。上海等地已经制定了相应的发展规划和出台了相关的配套政策，扶持光伏发电产业的发展。

加速普及太阳能发电，是解决资源、能源的有限性，符合环保、可持续发展要求的重要手段之一。世界各国无不下大力气开发和利用太阳能技术。能够大规模地实现光电转换的材料可以说非硅莫属。近五年来，多晶硅发展迅猛，国外七大多晶硅产量及预测情况如表 1-2。

表 1-2 国外七大多晶硅生产商 2005~2010 年产量及预测

单位：MW

项 目	2005 年产量	2006 年产量	2007 年	2008 年	2009 年	2010 年预测
Hemlock	7700	10000	10000	14500	19000	19000
Tokuyama	5600	5600	5600	5600	5600	5600
Wacker	5000	5500	5500	10000	14500	14500
REC Silicon	5300	5800	6000	13500	13500	13500
Mitsubishi	2850	2850	3150	3150	3150	3150
Sumitomo	800	900	1300	1300	1300	1300
MEMC(美)	3700	3700	3700	8000	8000	8000
MEMC(意)						
合计	30950	34350	35250	56050	65050	65050

(2) 中国多晶硅生产现状

近几年，中国太阳能电池产业发展突飞猛进，2006 年光伏生产能力约为 1450MW，需多晶硅万吨以上，产业链中的硅单晶、硅片加工、电池片、组件及系统集成已具有相当规模，而中国 2006 年自产多晶硅约 400t，仍是一个两头（原料、最终产品）在外的格局，特

别是多晶硅原料要受制于人，一些国外的多晶硅生产商已开始对中国实行限购，从而影响中国光伏（PV）产业的快速、持续发展。

由于中国的太阳能产品应用仅仅开始，未来市场需求巨大，为解决制约中国光伏产业的发展瓶颈，满足国内对多晶硅材料的需求，因此，在未来5年将建设若干条千吨级太阳能级多晶硅生产线，重点解决生产太阳能电池的原料供应问题，成为太阳能电池的世界制造中心和市场竞争焦点。目前，中国四川乐山依托××半导体材料厂（所）的技术支撑，相继有××硅业有限公司、四川××多晶硅有限公司、××硅业有限责任公司等生产企业成立或投产，无论从规模还是技术先进程度均达国际先进水平。

（3）中国国内太阳能电池级多晶硅未来市场预测

① 中国太阳能电池产业发展趋势 目前国内企业已有300MW/a电池片生产能力，而且在市场需求和鼓励政策的推动下，又有许多新加入者，必将形成新一轮快速发展。近期中国太阳能产业发展迅猛，年增长率将超过全球增长的平均水平30%，达到35%~50%。预计到2010年，太阳能电池片年生产能力将达到1000MW以上，年需多晶硅产品1万吨以上。

② 中国太阳能电池用多晶硅发展趋势 目前国内企业已有2000t多晶硅生产能力。如果目前具备条件的新建和扩建项目计划全部实现，2008年后，产能达到4000~5000t。

新增产能与太阳能电池片对硅材料的需求比较，缺口仍然较大。在2009年前，多晶硅供需仍将失衡，价格仍会在高位运行。2009年后，供求失衡矛盾会有所缓解，但与1万吨以上的需求比，仍不能达到相对平衡。

因此，未来一段时间里，太阳能电池用硅材料市场前景发展空间非常巨大。

1.3 多晶硅的生产方法

1.3.1 世界上主要的几种多晶硅生产工艺

（1）SiCl₄法

氯硅烷中以SiCl₄法应用较早，所得到的多晶硅纯度较高，但是生长速率较低（4~6μm/min），一次转换效率只有2%~10%，还原温度高（1200℃），能耗250kW·h/kg，虽然有纯度高、安全性高的优点，但产量低。早期如中国××厂和丹麦Topsil工厂使用过，产量小，不适于1000t级大工厂的硅源。目前SiCl₄主要用于生产硅外延片。

（2）硅烷法——硅烷热分解法硅烷

硅烷（SiH₄）是以四氯化硅氢化法、硅合金分解法、氢化物还原法、硅的直接氢化法等方法制取。然后将制得的硅烷气提纯后在热分解炉生产纯度较高的棒状多晶硅。中国过去对硅烷法有研究，也建立了小型工厂，但使用的是陈旧的Mg₂Si与NH₄Cl反应（在NH₃中）方法。此方法成本高，需要进行技术更新解决成本问题后才能采用。用钠和四氟化硅或氢化钠和四氟化硅也可以制备硅烷，但是成本也较高。适于大规模生产电子级多晶硅用的硅烷是以冶金级硅与SiCl₄逐步反应而得。此方法由Union Carbide公司发展并且在大规模生产中得到应用，制备1kg硅烷的价格约为8~14美元。硅烷生长的多晶硅电阻率可高达2000Ω·cm（用石英钟罩反应器）。硅烷易爆炸，国外就发生过硅烷工厂强烈爆炸的事故。

现代硅烷法的制备方法是由SiCl₄逐步氢化：SiCl₄与硅、氢在3.155MPa和500℃下首先生成SiHCl₃，再经分馏、再分配反应生成SiH₂Cl₂，并在再分配反应器内形成SiH₃Cl，SiH₃Cl通过第三次再分配反应迅速生成硅烷和副产品SiH₂Cl₂。转换效率分别为20%~

22.15%、9.16%及14%，每一步转换效率都比较低，所以物料要多次循环。整个过程要加热和冷却，再加热和再冷却，消耗能量比较高。硅棒上沉积速率与反应器上沉积速率之比为10:1，仅为 SiHCl_3 法的1/10。特别要指出， SiH_4 分解时容易在气相成核。所以在反应室内生成硅的粉尘，损失达10%~20%，使硅烷法沉积速率仅为 $3\sim 8\mu\text{m}/\text{min}$ 。硅烷分解时温度只需 800°C ，所以电耗仅 $40\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ，但由于硅烷制造成本高，故最终的多晶硅制造成本比 SiHCl_3 法要高。用钟罩式反应器生长 SiH_4 在成本上并无优势，加上 SiH_4 的安全问题，在现阶段技术条件下建设中国的大硅厂不应采取钟罩式硅烷热分解技术，但是硅烷法也许是今后多晶硅生产的一个研究发展方向。硅烷的潜在优点在于用流化床反应器生成颗粒状多晶硅。

以前只有日本小松株式会社掌握此技术，由于发生过严重的爆炸事故，后没有继续扩大生产。但美国 Asimi 和 SGS 公司仍采用硅烷气热分解生产纯度较高的电子级多晶硅产品。

(3) 流化床法

以四氯化硅、氢气、氯化氢和工业硅为原料在流化床内（沸腾床）高温高压下生成三氯氢硅，将三氯氢硅再进一步歧化加氢反应生成二氯二氢硅，继而生成硅烷气。

制得的硅烷气通入加有小颗粒硅的流化床反应炉内进行连续热分解反应，生成粒状多晶硅产品。因为在流化床反应炉内参与反应的硅表面积大，生产效率高，电耗低与成本低，适用于大规模生产太阳能级多晶硅。唯一的缺点是安全性差，危险性大。其次是产品纯度不高，但基本能满足太阳能电池生产的使用。

SiH_2Cl_2 也可以生长高纯度多晶硅，但一般报道只有 $1\sim 100\Omega\cdot\text{cm}$ ，生长温度为 1000°C ，其能耗在氯硅烷中较低，只有 $90\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。与 SiHCl_3 相比有以下缺点：它较易在反应壁上沉淀，硅棒上和管壁上沉积的比例为100:1，仅为 SiHCl_3 法的1%；易爆，而且还产生硅粉，一次转换率只有17%，也比 SiHCl_3 法略低；最致命的缺点是 SiH_2Cl_2 危险性极高、易燃易爆且爆炸性极强、与空气混合后在很宽的范围内均可以爆炸，被认为比 SiH_4 还要危险，所以也不适合作多晶硅生产。

此法是美国联合碳化物公司早年研究的工艺技术。目前世界上只有美国 MEMC 公司采用此法生产粒状多晶硅。此法比较适合生产价廉的太阳能级多晶硅。

(4) 改良西门子法——闭环式三氯氢硅氢还原法

SiHCl_3 法是当今生产电子级多晶硅的主流技术，其纯度可达N型 $2000\Omega\cdot\text{cm}$ ，生产历史已有35年。实践证明， SiHCl_3 比较安全，可以安全地运输，可以储存几个月仍然保持电子级纯度。当容器打开后不像 SiH_4 或 SiH_2Cl_2 那样燃烧或爆炸；即使燃烧，温度也不高，可以盖上。 SiHCl_3 法的有用沉积比为 1×10^3 ，是 SiH_4 的100倍。在4种方法中它的沉积速率最高，可达 $10\sim 16\mu\text{m}/\text{min}$ 。一次通过的转换效率为5%~20%，在4种方法中也是最高的。沉积温度为 1100°C ，仅次于 SiCl_4 (1200°C)，所以电耗也较高，为 $120\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。 SiHCl_3 还原时一般不生成硅粉，有利于连续操作。为了提高沉积速率和降低电耗，需要解决气体动力学问题和优化钟罩反应器的设计。反应器的材料可以是石英也可以是金属的，操作在约为 3.114MPa 的压力下进行，钟罩温度 $\leq 575^\circ\text{C}$ 。如果钟罩温度过低，则电能消耗大，而且靠近罩壁的多晶硅棒温度偏低，不利于生长。如果罩壁温度大于 575°C ，则 SiHCl_3 在壁上沉积，实收率下降，还要清洗钟罩。国外多晶硅棒直径可达 229mm 。国内 SiHCl_3 法的电耗经过多年的努力已由 $500\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 降至 $200\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ，硅棒直径达到 100mm 左右。要提高产品质量和产量，必须在炉体的设计上工夫，解决气体动力学问题，加大炉体直径，增加硅棒数量。

SiHCl_3 法生产的多晶硅价格比较低, 其沉积速率比 SiCl_4 法约高 1 倍, 安全性相对好。硅纯度完全满足直拉和区熔的要求, 所以成为首选的生产技术。国内外现有的多晶硅厂绝大部分采用此法生产电子级与太阳能级多晶硅。世界上 11 家大公司均采用 SiHCl_3 法, 只有一家美国 ETHYL 公司使用 SiH_4 法。中国的多晶硅厂也以 SiHCl_3 法为多。

改良西门子法是用氯气和氢气合成氯化氢 (或外购氯化氢), 氯化氢和工业硅粉在一定的温度下合成三氯氢硅, 然后对三氯氢硅进行分离精馏提纯, 提纯后的三氯氢硅在氢还原炉内进行化学气相沉淀 (CVD) 反应生产高纯多晶硅。

(5) 电子级多晶硅工艺

三氯硅烷法经历了数十年的历史, 许多工厂关闭; 有竞争力的工厂经过几度改造生存下来, 提高了产量, 有的年产量达到了 4000~6000t, 成本价格降至 20 美元/kg 左右; 其关键技术是由敞开式生产发展到闭环生产。

① 第一代 SiHCl_3 的生产工艺 适用于 100t/a 以下的小型多晶硅厂以 HCl 和冶金级多晶硅为起点, 在 300°C 和 $0.07\sim 0.6\text{MPa}$ 下经催化反应生成。主要副产物为 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 , 含量分别为 51.2% 和 11.4%, 此外还有 11.9% 较大分子量的氯硅烷。生长物经沉降器去除颗粒, 再经过冷凝器分离 H_2 , H_2 经压缩后又返回流化床反应器。液态产物则进入多级分馏塔 (图 1-2 只绘出 1 个), 将 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 和较大分子量的氯硅烷与 SiHCl_3 分离。提纯后的 SiHCl_3 进入储罐。 SiHCl_3 在常温下是液体, 由 H_2 携带进入钟罩反应器, 在加温至 1100°C 的硅芯上进行还原沉积。其反应为:

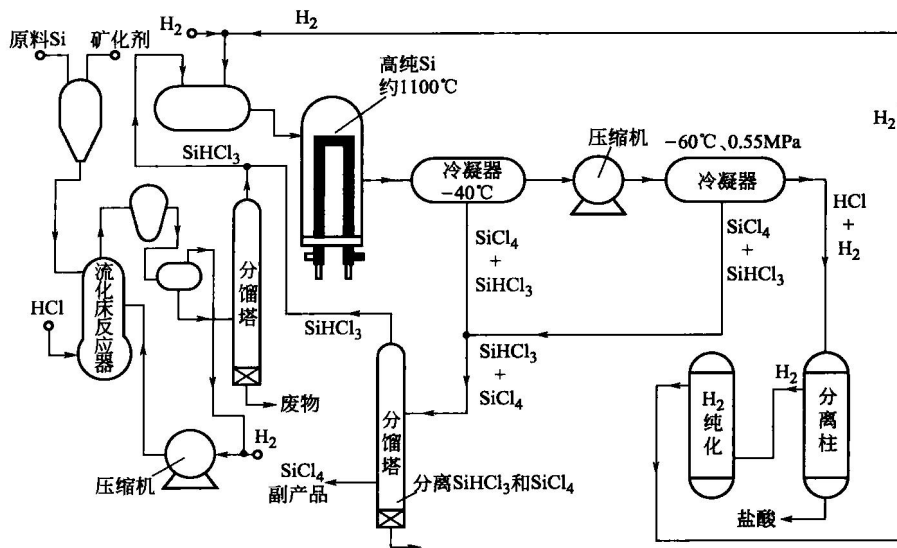


图 1-2 第一代多晶硅生产流程示意图

式(1-1) 是人们希望唯一发生的反应, 但实际上式(1-2) 也同时发生。这样, 自反应器排出气体主要有 4 种, 即 H_2 、 HCl 、 SiHCl_3 和 SiCl_4 。第一代多晶硅生产流程适应于小型多晶硅厂。回收系统回收 H_2 、 HCl 、 SiCl_4 和 SiHCl_3 。但 SiCl_4 和 HCl 不再循环使用而是作为副产品出售, H_2 和 SiHCl_3 则回收使用。反应器流出物冷却至 -40°C , 再进一步加压至 0.55MPa , 深冷至 -60°C , 将 SiCl_4 和 SiHCl_3 与 HCl 和 H_2 分离。后二者通过水吸收: H_2