

## 以 $\text{SiHCl}_3$ 和 $\text{SiCl}_4$ 的混合物为原料制备多晶硅热力学

侯彦青<sup>1,2</sup>, 谢 刚<sup>2,3</sup>, 俞小花<sup>2</sup>, 李荣兴<sup>2</sup>, 宋东明<sup>2</sup>

- (1. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;  
2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093;  
3. 云南冶金集团总公司 技术中心, 昆明 650031)

**摘 要:** 根据相关热力学数据, 首先计算并拟合得到 Si-Cl-H 三元系中气相 Cl 与 H 原子的摩尔比( $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ )与反应达到平衡时的气相 Si 与 Cl 原子的摩尔比 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}}$ )<sub>Eq</sub> 的关系。为了得到合理的  $\text{SiCl}_4$  (STC)和  $\text{SiHCl}_3$  (TCS)的进料配比, 详细分析 TCS 与 STC 的 3 种配比( $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$  分别为 1/4、1 和 4)时温度、压强以及进料配比对 Si 沉积率的影响。结果表明: 以 STC 和 TCS 的混合物为原料时, 最佳温度为 1400K, 压强为 0.1MPa。为了保证硅产率达到可工业化生产的 35%以上, 当原料摩尔比( $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$ )为 1/4 时, 原料中  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为 0.055; 当原料摩尔比( $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$ )为 1 时, 原料中  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比为 0.07; 当原料摩尔比( $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$ )为 4 时, 原料中  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为 0.09。随着硅原料中 TCS 所占比例的增大, 在较高的  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  下, 就可以得到较高的硅产率。最后分析得到: 当选定原料配比时, 要得到合理的硅产率, 所需要控制  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的范围; 当进料中  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  一定时, 要得到合理的硅产率, 需选择原料配比的理想范围。

**关键词:** 西门子法;  $\text{SiHCl}_3$ ;  $\text{SiCl}_4$ ; 多晶硅; 硅产率

中图分类号: O642.4; O613.72

文献标志码: A

## Thermodynamic simulation of polysilicon production with mixture of $\text{SiHCl}_3$ and $\text{SiCl}_4$ as precursor

HOU Yan-qing<sup>1,2</sup>, XIE Gang<sup>2,3</sup>, YU Xiao-hua<sup>2</sup>, LI Rong-xing<sup>2</sup>, SONG Dong-ming<sup>2</sup>

- (1. National Key Laboratory for Clean Application of Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;  
2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;  
3. Technology Center, Yunnan Metallurgical Group, Kunming 650031, China)

**Abstract:** Based on the thermodynamic data for related pure substances, the relation of ( $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ )<sub>Eq</sub> (i.e. the mole ratio of Si to Cl at equilibrium), and the feeding mole ratio of Cl to H ( $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ ) was plotted in Si-Cl-H system. Then, the thermodynamics of silicon deposition process when  $n(\text{TCS})/n(\text{STC})$  of 1/4, 1 and 4 were studied in order to obtain the reasonable ratio of STC to TCS. The effects of temperature, pressure and feeding mole ratio of STC to TCS on silicon yield were investigated. When the mixture of STC and TCS is fed to Siemens reactor, the best conditions are obtained as following: the temperature of 1400K, the pressure of 0.1MPa. In order to maintain the higher silicon yield (higher than 35%), the  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  should be 0.055 when the  $n(\text{TCS})/n(\text{STC})$  is 1/4, 0.07 when the  $n(\text{TCS})/n(\text{STC})$  is 1 and 0.09 when  $n(\text{TCS})/n(\text{STC})$  is 4. The reasonable silicon yield can be obtain under higher  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  when  $n(\text{TCS})/n(\text{STC})$  is higher. Finally, the range of  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  is obtained to maintain the reasonable silicon yield when  $n(\text{TCS})/n(\text{STC})$  is a constant. The range of  $n(\text{TCS})/n(\text{STC})$  is also obtained to maintain the reasonable silicon yield when  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  in the feed is a constant.

**Key words:** Siemens process;  $\text{SiHCl}_3$ ;  $\text{SiCl}_4$ ; polysilicon; silicon yield

随着全球范围内传统能源的枯竭以及石油价格的不断攀升,太阳能作为环境友好能源受到全世界的广泛关注。尤其是如何生产高效率、低费用的太阳能电池成为科学家的研究重点。多晶硅是作为光伏转换器最好的材料之一,95%的太阳能电池都是以硅作为基材<sup>[1]</sup>。在未来 50 多年的时间内,还不可能有其他材料能替代硅材料而成为电子和光伏产业的主要材料<sup>[2]</sup>。其主要生产方法有西门子法、冶金法、硅烷法、锌还原法、高纯二氧化硅的碳热还原法等,其中西门子法是目前国际主流厂商生产多晶硅的主要工艺<sup>[3]</sup>。然而,该工艺被美、日、德 3 个国家的 7 家大公司所垄断,产量占生产总量的 76.7%<sup>[4]</sup>,这在很大程度上制约了我国光伏产业的发展。

早在 1964 年,LEVER<sup>[5]</sup>就已经研究了 Si-H-Cl 三元系,假设含有 Si(s)、H<sub>2</sub>、HCl、SiCl、SiCl<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiHCl<sub>3</sub>、SiHCl、SiH<sub>3</sub>Cl 以及 SiH<sub>4</sub>,计算了在 1500 °C 下的平衡组分。HUNT 等<sup>[6]</sup>在这 10 种物质的基础上增加了 Cl<sub>2</sub>、Cl、SiCl<sub>3</sub> 和 Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>,并计算了平衡组分分布情况。结果表明:在西门子法制备多晶硅的操作温度条件下(1000~1100 °C),Cl<sub>2</sub>、Cl 和 Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 含量很少,可以忽略不计。MARINO<sup>[7]</sup>通过研究得到:在低温条件下,可能存在 Si<sub>n</sub>Cl<sub>2n+2</sub>、Si<sub>n</sub>Cl<sub>2n</sub>、Si<sub>n</sub>HnCl<sub>2n+2</sub> 等聚合物。而在实际生产中,在反应器的壁上以及出口处都会存在黄色的沉淀,这证明了这些聚合物的存在。但是由于这些聚合物的热力学特征还不明确,因此,在计算热力学平衡的时候,并没有考虑这些聚合物。RASMUSSEN<sup>[8]</sup>研究 SiCl<sub>4</sub>、SiCl<sub>3</sub>、SiCl<sub>2</sub>、SiCl、SiHCl<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub>Cl、SiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、HCl 以及固态 Si 或者气态 Si。引入了均相热力学平衡,也就是说当反应达到平衡时,气体混合物与达到过饱和的硅蒸气一起存在。DIANA 等<sup>[9]</sup>研究了晶体硅、液态硅、H<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiHCl<sub>3</sub>、HCl、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、SiH<sub>3</sub>Cl、SiH<sub>4</sub>、Cl<sub>2</sub> 与一些高温物种和自由基 SiCl<sub>2</sub>、SiCl、SiCl<sub>3</sub>、SiH、H、Cl、气态硅组成的体系达到平衡时,并研究了其成分和 Si 在不同 H<sub>2</sub>/SiHCl<sub>3</sub> 时的还原产率等。苗军舰等<sup>[10-11]</sup>也对该过程进行了详细研究。CHERNYAVSKY 等<sup>[12]</sup>研究了 Si-H-Cl 硅沉积热力学,分析了以 SiHCl<sub>3</sub> 和 SiCl<sub>4</sub> 为原料时,达到平衡时的组分分布以及硅产率。HOU 等<sup>[13]</sup>研究 SiCl<sub>4</sub> 热氢化过程热力学,研究压强、温度以及进料配比对氢化率的影响,并确定最佳操作条件。

由于以 SiHCl<sub>3</sub> (TCS)作为原材料制备多晶硅的主要副产物为 SiCl<sub>4</sub>(STC),因此,必须对 STC 进行氢化制备 TCS 从而得到循环利用,这也是目前普遍采用的处理副产物 STC 的方法。以 STC 为原材料,通过热力学在合理的生产条件下也可制备得到多晶硅<sup>[14]</sup>。这

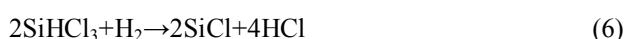
种方法具有明显的缺点:若得到合理的多晶硅沉积率,需提高进料中 H<sub>2</sub> 的含量。但是可以用以 STC 和 TCS 的混合物作为原材料制备多晶硅。然而,目前还没有关于 SiHCl<sub>3</sub> 和 SiCl<sub>4</sub> 的混合物为原料时制备多晶硅的热力学分析,为了得到合理的 STC 和 TCS 的进料配比,本文作者详细研究 TCS 与 STC 的摩尔比( $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$ )分别为 1/4、1 和 4 时的进料情况,并通过分析研究温度、压强以及进料配比对硅沉积率的影响,为工业化生产提供可靠的理论依据。

## 1 Si-H-Cl 三元系体系

根据相律,Si-H-Cl 三元系的非均相反应有 3 个自由度。在整个反应过程中,没有固相或液相的含 Cl 原子或 H 原子的物质存在,因此在整个过程中气相中 Cl 原子和 H 原子的摩尔比( $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ )保持不变。并且  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比可以由进料气体的流量计算得到,进料气体的 Cl 原子和 H 原子摩尔比( $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ )可以作为其中一个变量。因此,在一定的温度、压强和  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比条件下,当反应达到平衡时,可以得到各组分含量,从而可以计算得到平衡时 Si 原子和 Cl 原子的摩尔比,记做  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$ 。通过进料气体组分可以计算得到进料中 Si 原子和 Cl 原子的摩尔比,记做  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{feed}}$ ,从而可以计算得到硅产率( $\eta$ ):

$$\eta = \frac{(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{feed}} - (n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}}{(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{feed}}} \quad (1)$$

根据热力学和实际化学分析<sup>[15]</sup>,体系中存在的物质达十几种。本文作者主要考虑其中重要的 11 种物质,分别为 SiHCl<sub>3</sub>(g)、H<sub>2</sub>(g)、HCl(g)、Si(s)、SiCl<sub>4</sub>(g)、SiCl<sub>3</sub>(g)、SiCl<sub>2</sub>(g)、SiCl(g)、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g)、SiH<sub>3</sub>Cl(g)和 SiH<sub>4</sub>。其中只有硅作为固相存在,其余物质均为气相。根据 Brinklev 方法可知:该过程存在的物种数( $M$ )为 11,独立组元数( $N$ )为 3,即 Si、H 和 Cl 这 3 种元素,从而得到独立反应数为:  $M-N=11-3=8$ 。所以,在该过程中有 8 个独立反应。通过分析,可以得到一组独立反应:





## 2 $\text{SiHCl}_3$ 和 $\text{SiCl}_4$ 的混合物为原料制备多晶硅热力学

根据相关纯物质在标准条件下的热力学数据(见表 1), 可计算得到非标准状态下的热力学数:

$$\Delta H = \Delta_f H_m^\ominus + \int_{298}^T c_p dT \quad (10)$$

$$\Delta S = \Delta S^\ominus + \int_{298}^T c_p dT \quad (11)$$

其中:  $c_p = 8.31(a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4)$

在一定温度和压强以及进料  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比条件下, 当反应达到平衡时, 由式(1)可计算得到平衡时 Si 原子与 Cl 原子的摩尔比  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$ 。从而可拟合得到  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  与  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比的关系图, 见图 1。

由图 1 可知,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{feed}}$  与  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  的差值是硅沉积的推动力。并结合式(1)可知, 选择高的  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{feed}}$  可以得到较高的硅产率。目前所利用的硅沉积原材料主要有  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$  和  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , 其  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}}$  比分别为 0.25、0.33 和 0.5。由此可知, 作为硅沉积原料, TCS 作为原料的硅产率要比 STC 的高。虽然  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  的硅产率是最高的, 但是由于  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  不稳定, 因此, 并不常被用做硅沉积原料。所以, TCS 是最适合作为硅沉积原材料的硅氯化物。值得注意的是 STC 是西门子法生产多晶硅过程的主要副产物, 因此, TCS 和 STC 的混合物可用做硅沉积原材料。

由图 1 还可以得到, 当温度低于 1300 K 时, 随着  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的增大, 平衡时的  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  逐渐增大。并且随着温度的升高,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  的变化越明显。然而当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比大于 0.6 时,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  不再随着  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的变化而变化, 在不同的温度条件下,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  为不变的定值。当温度高于 1300K 时, 随着  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的增大,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  一直在增大。然而值得注意的是, 当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  较小时, 温度对  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  没有影响; 当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  较高时, 温度越高,

表 1 相关物质在标准条件下(0.1MPa, 298K)的热力学数据<sup>[16]</sup>

Table 1 Thermodynamic data for related pure substances under standard condition of 0.1 MPa and 298 K<sup>[16]</sup>

Species	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$
$\text{H}_2$	0	130.6	3.298	$8.2 \times 10^{-4}$	$-8.14 \times 10^{-7}$	$-9.47 \times 10^{-11}$	$4.13 \times 10^{-13}$
			2.991	$7.0 \times 10^{-4}$	$-5.63 \times 10^{-8}$	$-9.23 \times 10^{-12}$	$1.58 \times 10^{-15}$
$\text{Si(s)}$	0	18.82	3.113	$-2.33 \times 10^{-3}$	$3.52 \times 10^{-6}$	$-2.42 \times 10^{-9}$	$6.39 \times 10^{-13}$
			2.775	$-6.21 \times 10^{-4}$	$4.84 \times 10^{-7}$	$-1.28 \times 10^{-10}$	$1.13 \times 10^{-14}$
$\text{SiCl}_4$	-662970	331.02	5.252	$3.12 \times 10^{-2}$	$-5.25 \times 10^{-5}$	$4.10 \times 10^{-8}$	$-1.22 \times 10^{-11}$
			11.709	$1.97 \times 10^{-3}$	$-1.27 \times 10^{-6}$	$3.90 \times 10^{-10}$	$-4.76 \times 10^{-14}$
$\text{HCl}$	-92365	186.82	3.338	$1.26 \times 10^{-3}$	$-3.67 \times 10^{-6}$	$4.70 \times 10^{-9}$	$-1.84 \times 10^{-12}$
			2.755	$1.47 \times 10^{-3}$	$-4.97 \times 10^{-7}$	$8.11 \times 10^{-11}$	$-5.07 \times 10^{-15}$
$\text{SiHCl}_3$	-496369	313.48	2.883	$3.31 \times 10^{-2}$	$-5.17 \times 10^{-5}$	$3.95 \times 10^{-8}$	$-1.17 \times 10^{-11}$
			9.663	$3.56 \times 10^{-3}$	$-1.21 \times 10^{-6}$	$-1.61 \times 10^{-11}$	$5.64 \times 10^{-14}$
$\text{SiCl}_2$	-168652	281.24	3.827	$1.31 \times 10^{-2}$	$-2.22 \times 10^{-5}$	$1.76 \times 10^{-8}$	$-5.27 \times 10^{-12}$
			6.491	$8.24 \times 10^{-4}$	$-5.77 \times 10^{-7}$	$1.97 \times 10^{-10}$	$-2.71 \times 10^{-14}$
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	-311806	286.26	1.100	$3.26 \times 10^{-2}$	$-4.69 \times 10^{-5}$	$3.49 \times 10^{-8}$	$-1.04 \times 10^{-11}$
			7.727	$5.03 \times 10^{-3}$	$-1.09 \times 10^{-6}$	$4.42 \times 10^{-10}$	$1.63 \times 10^{-13}$
$\text{SiH}_3\text{Cl}$	-134779	250.25	0.506	$2.70 \times 10^{-2}$	$-3.30 \times 10^{-5}$	$2.30 \times 10^{-8}$	$-6.78 \times 10^{-12}$
			5.964	$6.28 \times 10^{-3}$	$-8.20 \times 10^{-7}$	$-9.28 \times 10^{-10}$	$2.80 \times 10^{-13}$
$\text{SiCl}$	158604	241.90	3.096	$5.74 \times 10^{-3}$	$-9.74 \times 10^{-6}$	$7.64 \times 10^{-9}$	$-2.28 \times 10^{-12}$
			4.258	$4.02 \times 10^{-4}$	$-2.89 \times 10^{-7}$	$1.01 \times 10^{-10}$	$-1.41 \times 10^{-14}$
$\text{SiCl}_3$	-320180	315.99	4.486	$2.24 \times 10^{-2}$	$-3.79 \times 10^{-5}$	$2.98 \times 10^{-8}$	$-8.86 \times 10^{-12}$
			9.098	$1.41 \times 10^{-3}$	$-9.32 \times 10^{-6}$	$2.98 \times 10^{-10}$	$-3.82 \times 10^{-2}$
$\text{SiH}_4$	33915	204.66	2.475	$9 \times 10^{-3}$	$2.18 \times 10^{-6}$	$-2.68 \times 10^{-9}$	$-6.62 \times 10^{-13}$
			6.894	$4.03 \times 10^{-3}$	$-4.18 \times 10^{-7}$	$-2.23 \times 10^{-10}$	$4.38 \times 10^{-4}$

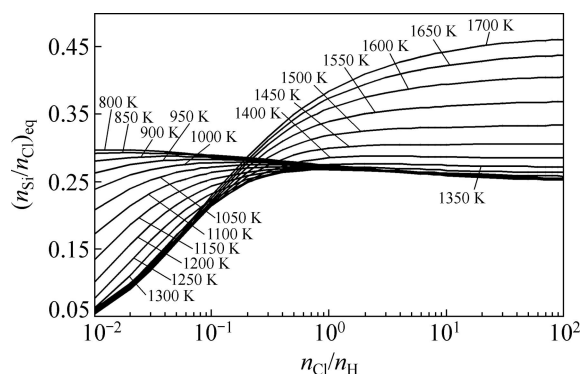


图 1 0.1 MPa 时 Si-H-Cl 三元系的  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  与  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的关系  
Fig. 1 Relationship between  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  and  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  in Si-H-Cl system at 0.1 MPa

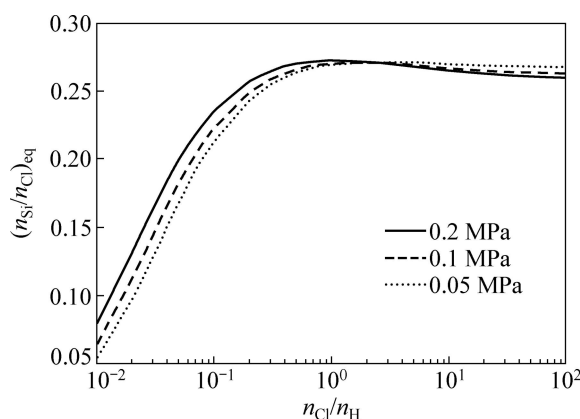


图 2 温度为 1300 K 时 Si-H-Cl 三元系的  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  与  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的关系  
Fig. 2 Relationship between  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  and  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  in Si-H-Cl system at 1300 K

$(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  增加得越快。由于  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  的值越低, 硅产率越高, 因此在实际生产过程中要保持低进料  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ , 也就是说在实际生产过程总要保持过量的  $\text{H}_2$ 。

当进料的  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  保持不变时,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  随着温度的变化情况比较复杂。当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  较低时, 随着温度的增大,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  逐渐降低, 然而当温度大于 1400 K 时, 温度对  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  几乎没有影响。当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  较高时, 温度低于 1400 K 时,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  为一不变的定值; 当温度高于 1400 K 时,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  随着温度的增加而升高。因此, 在实际生产过程中, 硅棒的表面温度应保持在 1400 K 左右。

温度和  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  对  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  影响非常大(见图 1), 也就是说, 在实际生产过程中, 温度和进料对比对硅产率的影响很大。因此, 在实际生产过程中, 要选择合适的温度及进料配比, 以达到高硅产率且经济效益合理的目的。然而压强对硅产率的影响, 图 1 无法给

出解释。因此, 为了研究压强对硅产率的影响, 通过拟合得到 1300 K 时, 压强为 0.05 MPa、0.1 MPa 和 0.2 MPa 时,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  随着进料  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的变化情况(见图 2)。由图 2 可知, 随着压强的增大,  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  增大, 也就是说高压会降低硅产率。然而, 压强对硅产率的影响不大。因此, 在实际生产过程中, 为了操作方便且安全, 可以保持反应器中的压强为常压。但是通过传递模型得到, 增大压强可以增加硅沉积速率。因此, 可以稍微增加反应器的压强, 通常保持在 0.1~0.2 MPa。

## 2.1 温度对硅沉积率的影响

为了得到合理的 STC 和 TCS 的进料配比, 本文作者详细研究 TCS 与 STC 的摩尔比( $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$ )分别为 1/4、1 和 4 时的进料情况, 通过分析研究温度、压强以及进料对比对硅沉积率的影响。

根据式(1)可得原料中 TCS 与 STC 的摩尔比( $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$ )分别为 1/4、1 和 4 时, 在给定温度、压强和  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比条件下的硅沉积率分别为

$$\eta = \frac{0.2667 - (n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}}{0.2667} \quad (12)$$

$$\eta = \frac{0.2917 - (n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}}{0.2917} \quad (13)$$

$$\eta = \frac{0.3167 - (n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}}{0.3167} \quad (14)$$

侯彦青等<sup>[2]</sup>通过研究 Si-H-Cl 三元系得到增大压强反而会降低硅沉积率, 因此, 在计算过程中选用压强为 0.1 MPa。原料中 TCS 与 STC 的摩尔比( $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$ )分别为 1/4、1 和 4 时, 当压强为 0.1 MPa、进料配比( $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ )分别为 0.04、0.07 和 0.1 时, 温度(1000~1500 K)对硅沉积率的影响见图 3。

由图 3 可知, 随着温度的升高, 硅沉积率明显升高。然而随着温度的升高, 硅沉积率增长变得缓慢, 当温度达到 1400 K 时, 曲线变得非常平缓, 也就是说, 此时温度对硅沉积率的影响很小。并且温度越高, 生产过程中耗能也越高, 导致多晶硅的生产成本增大。在实际生产过程中可以控制西门子反应器中硅棒表面的温度在 1400 K 左右。

图 3(a)、(b)、(c)中的变化趋势基本一致, 但是也存在一定的区别: 1) 当原料组成中 TCS 所占比例较大时, 随着温度的升高, 硅产率增长的更快; 2) 当原料组成  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1/4$  时, 出现 Si 的侵蚀现象, 3) 当温度和进料配比一定时, 原料配比中 TCS 所占比例较大时, 硅的沉积率较大。因此, 在实际生产过程中, 可以通过提高 TCS 在原料中所占比例来提高硅产率。

然而, 为了处理副产物  $\text{STC}$ , 进料配比中应尽可能地增大  $\text{STC}$  在原料中所占的比例。因此, 选择合理的  $\text{TCS}$  和  $\text{STC}$  在原料中所占的比例在今后的研究中将成为非常重要的课题, 通过研究得到最佳原料配比, 满足以下两个方面的要求: 1) 得到合理的硅沉积率; 2) 尽量提高  $\text{STC}$  在原料中的配比。然后值得注意的

是, 随着  $\text{STC}$  在原料所占比例的增大, 为了得到较高的硅沉积率, 进料中  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  必定降低。前面已经分析得到氢气的过量会引起一系列的问题, 因此, 在分析过程中仍然要考虑  $\text{H}_2$  的含量对  $\text{STC}$  在原料中的配比影响。

由图 3 还可以明显看出, 随着  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的降低, 硅沉积率明显升高, 也就是说过量的氢气对该过程是非常重要的。但是太过量的氢气会引起很多问题, 并会引起硅生产成本的升高, 因此, 选择合理的  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  是非常重要的。

## 2.2 $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ 对硅产率的影响

前面已经分析得到, 增大压强反而会降低硅产率, 因此以下分析所选用的压强依然为  $0.1 \text{ MPa}$ 。当温度分别为  $1200$ 、 $1300$  和  $1400 \text{ K}$  时, 研究了不同原料配比 ( $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$  分别为  $1/4$ 、 $1$  和  $4$ ) 下硅产率随着进料配比 ( $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ ) 的变化情况 (见图 4)。

由图 4 可知, 随着  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的增大, 硅的产率明显降低, 也就是说氢气的过量对硅沉积过程是非常重要的。图 4(a)、(b)、(c) 所示的变化趋势基本一致, 而唯一的区别就是随着  $\text{TCS}$  在原料中所占的比例的增大, 硅的产率逐渐增大。因此, 可以通过提高原料中  $\text{TCS}$  的比例来增大硅的产率, 然而该过程中主要的副产物  $\text{STC}$  的处理量就会大大降低。在实际生产过程中, 应该保证高硅产率的基础上, 尽量提高原料中  $\text{STC}$  的比例。

尽管过量的氢气对硅沉积过程非常重要, 然而  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  也不能太小。由于反应器的压强为  $0.1 \text{ MPa}$ , 当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  很小时,  $\text{TCS}$  和  $\text{STC}$  的摩尔浓度非常低。因此, 该沉积过程的硅沉积速率就会由  $\text{TCS}$  和  $\text{STC}$  浓度限制。随着  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的降低, 硅的沉积速率会降低。因此, 在实际生产过程中应该保证高的硅产率的基础上, 提高硅的沉积速率。值得注意的是, 增大反应器的压强, 可以增大  $\text{TCS}$  和  $\text{STC}$  的摩尔浓度, 从而提高硅的沉积速率, 然而这会降低硅产率。因此, 可以通过选择合适的  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  和压强, 从而得到最优的硅产率和沉积速率。这需要对该过程建立动力学建模和反应器的传递现象模型。

已经分析得到, 最佳温度为  $1400 \text{ K}$ , 压强为  $0.1 \text{ MPa}$ , 并且由于硅的平衡产率达到  $35\%$  左右才有实际应用价值, 因此, 通过研究可得到在  $1400 \text{ K}$ 、 $0.1 \text{ MPa}$  下, 硅的平衡产率为  $35\%$  时的  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ 。通过对比可得到有意义的结论, 为实际生产提供理论支撑。在满足以上条件下, 当原料配比  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1/4$  时,  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为  $0.055$ ; 当原料配比  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1$  时,  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为  $0.07$ ; 当

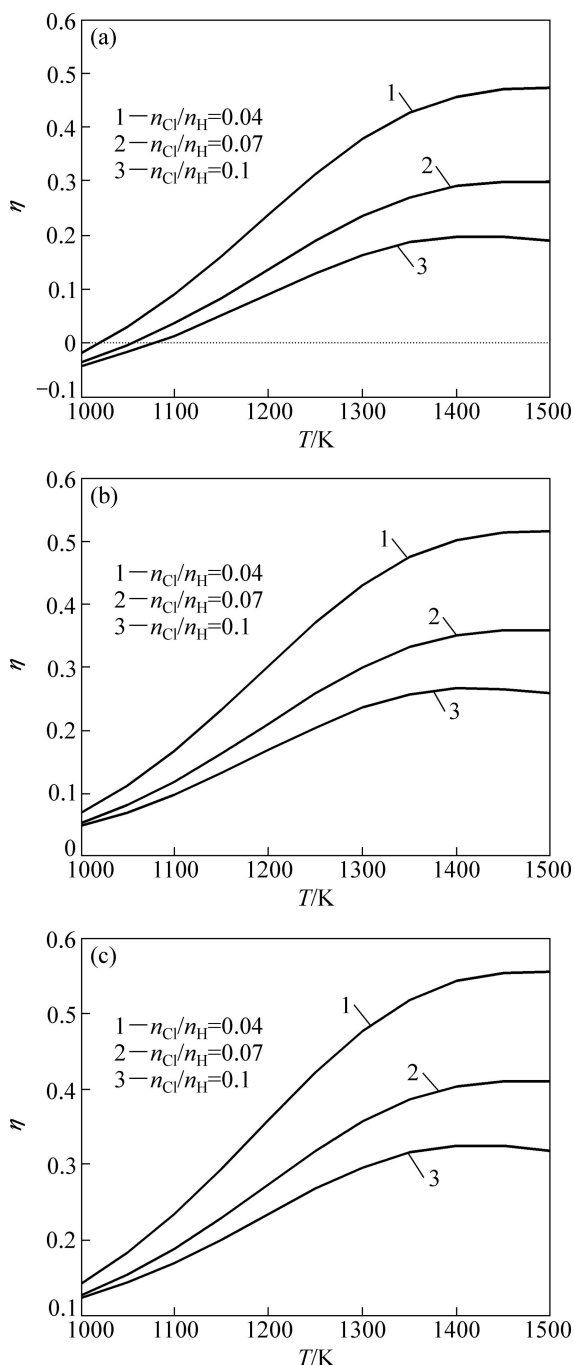


图 3 压强为  $0.1 \text{ MPa}$ 、不同  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  和  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$  时  $\text{Si}$  产率随温度的变化

Fig. 3 Variation of silicon yield with temperature at  $0.1 \text{ MPa}$  and different  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  and  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$ : (a)  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1/4$ ; (b)  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1$ ; (c)  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=4$

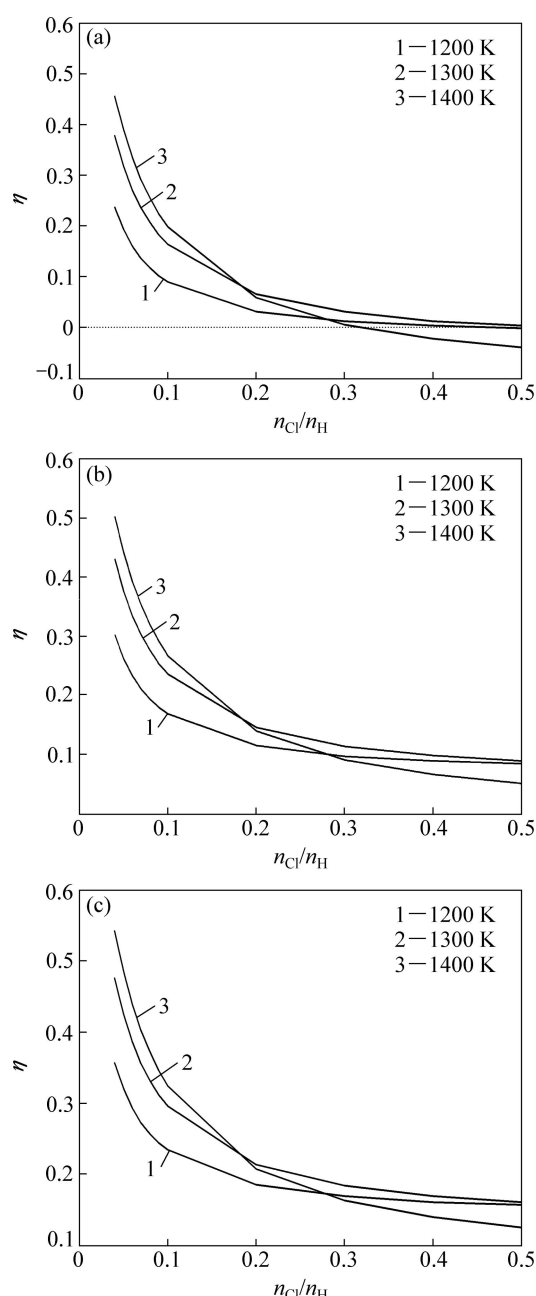


图4 压强为 0.1 MPa、不同温度和  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$  时 Si 产率随  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的变化

**Fig. 4** Variation of silicon yield with  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  at different temperatures and feeding  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}$ : (a)  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1/4$ ; (b)  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1$ ; (c)  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=4$

原料配比  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1/4$  时,  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为 0.09。由此可见, 随着硅原料中 TCS 所占比例的增大, 在较高的  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  下, 就可以得到较高的硅产率。因此, 可以将 STC 和 TCS 的混合物作为原材料来制备多晶硅。

### 2.3 原料对比对硅产率的影响

通过前面的分析可知, 当原料为 STC 时, 硅的产

率很低。若要提高硅的产率, 必须通过减小  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的方法, 也就是说增大进料中  $\text{H}_2$  的摩尔分数。这又会导致反应器中 STC 的摩尔含量很低, 从而使硅的沉积速率很小。而当以 TCS 为原料时, 硅的产率和沉积速率都可以达到较为合理的数值, 这也是目前西门子法所普遍采用的方法。然而该过程的大量副产物 STC 需要选择其他的方法进行处理, 如锌还原法、氢还原法等。这必定会增加生产过程的复杂性, 并且需要充分分离 STC 和 TCS。通过以上分析可知, 以 STC 和 TCS 的混合物作为原材料来制备多晶硅是有效的方法。然而原料中 TCS 所占比例过大, 达不到处理副产物 STC 的目的; 而原料中 TCS 所占比例过小时, 为了得到较为合理的硅产率, 需要减小  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ , 从而导致硅沉积效率较低。因此选择合适的原料配比非常重要, 通过分析原料对比对硅产率的影响得到有趣的结论, 为探索以 STC 和 TCS 的混合物作为原材料来制备多晶硅提供理论依据。

已经分析得到, 该过程的最佳温度和压强非别为 1400 K 和 0.1 MPa。因此, 重点分析在 0.1 MPa 和 1400 K 条件下, 当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为 0.04、0.07 和 0.1 时, 原料中 TCS 的摩尔分数  $x$  对硅产率的影响(见图 5)。

由图 5 可知, 当进料中  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比保持不变时, 随着原料中 STC 摩尔分数的增大, 硅产率明显增大。这是由于随着原料中 TCS 摩尔分数的增大, 进料中硅氯比  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{feed}}$  增大, 而达到平衡时的硅氯比  $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}})_{\text{eq}}$  在温度、压强和进料  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比为一常数, 因此, 硅产率随着 TCS 摩尔分数的增大而增大。值得注意的是, 当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比较大时, 硅产率非常低; 当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  较小时, 硅的产率较高。但是如前所述, 由于氢气的摩尔分数过

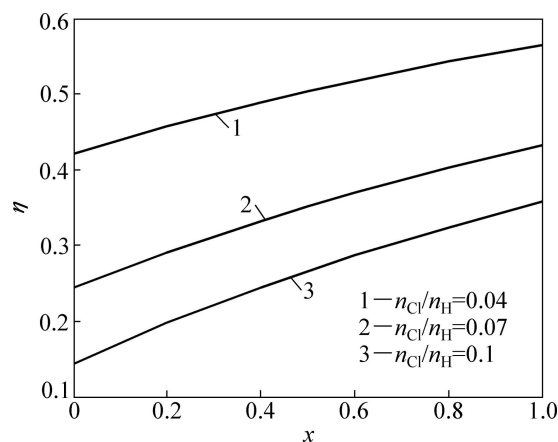


图5 压强为 0.1 MPa、温度为 1400 K 时 Si 产率随原料中 TCS 摩尔分数( $x$ )的变化

**Fig. 5** Change of silicon yield with molar fraction of TCS ( $x$ ) in feed at 0.1 MPa and 1400 K

高, 硅的沉积速率会非常低。因此, 当保证合理的硅产率时, 对  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  进行选择可为实际生产过程能够提供更为有用的信息。本文作者研究了当硅产率分别为 0.3、0.35、0.4、0.45 和 0.5 时, 在不同的原料配比条件下, 所需进料的  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  (见图 6)。

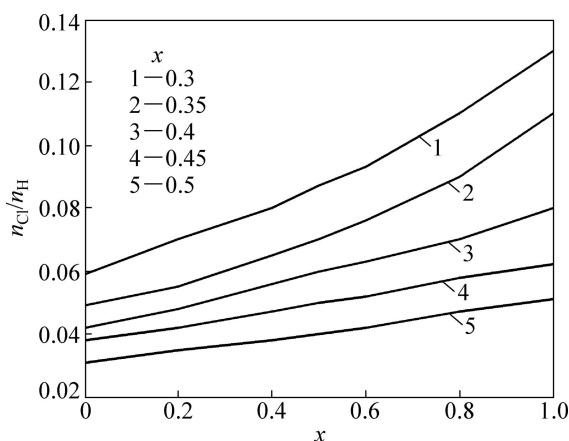


图6 压强为 0.1 MPa、温度为 1400 K 时  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  随原料中 TCS 摩尔分数( $x$ )的变化

Fig. 6 Change of  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  with molar fraction of TCS ( $x$ ) in feed at 0.1 MPa and 1400 K

由图 6 可知, 当硅产率一定时, 随着原料中 TCS 所占比例的增大, 所需进料中的  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  也随之增大, 也就是说进料中氢气的含量降低。因此, 在进料中氢气的含量较低, 即  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比较高时, 只有在原料中 TCS 所占比例较大时, 才能得到较为合理的硅产率。如当  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为 0.12 时, 只有当原料中 TCS 所占比例大于 91% 时, 才能得到大于 30% 的硅产率。由图 6 还可以看出, 当原料配比一定时, 要想得到高硅产率, 需降低  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比, 即增大进料中氢气的含量。并且, 当 TCS 所占比例较大时, 随着硅产率的增大,  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比变化较快, 也就是说  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比在 TCS 所占比例较大时对硅产率的影响更为明显。

当选定原料配比时, 要想得到合理的硅产率, 由图 6 可得到,  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比的控制范围。如当 TCS 的摩尔分数占原料的 60% 时, 若想得到大于 35% 的硅产率, 必须控制进料  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比低于 0.077。同理, 当进料配比一定时, 要想得到合理的硅产率, 由图 6 可得到选择所需要的原料配比, 如  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  比 0.8 时, 若想得到大于 35% 的硅产率, 必须控制 TCS 的摩尔分数占原料的 65% 以上。该研究为今后的探索性实验以及工业实验提供可靠的理论依据。

### 3 结论

1) 通过热力学分析, 得到以 STC 和 TCS 的混合物为原料时, 最佳温度为 1400 K, 压强为 0.1 MPa。

2) 为了保证硅产率达到可工业化生产的 35% 以上, 当原料配比  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1/4$  时,  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为 0.055; 当原料配比  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=1$  时,  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为 0.07; 当原料配比  $n_{\text{TCS}}/n_{\text{STC}}=4$ ,  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  为 0.09。随着硅原料中 TCS 所占比例的增大, 在较高的  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  下, 就可以得到较高的硅产率。

3) 当选定原料配比时, 要想得到合理的硅产率, 确定需要控制  $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$  的范围。当进料配比一定时, 要想得到合理的硅产率, 确定选择所需要的原料配比。

4) 该研究为今后的探索性实验以及工业实验提供可靠的理论依据。

### REFERENCES

- [1] 侯彦青, 谢刚, 陶东平, 俞小花, 田林, 杨妮. 太阳能级多晶硅生产工艺[J]. 材料导报, 2010, 24(13): 31-34, 43.  
HOU Yan-qing, XIE Gang, TAO Dong-ping, YU Xiao-hua, TIAN Lin, YANG Ni. Production technology of solar-grade polycrystalline silicon[J]. Materials Review, 2010, 24(13): 31-34, 43.
- [2] 侯彦青, 谢刚, 陶东平, 俞小花, 李荣兴, 宋东明.  $\text{SiCl}_4$  氢化转化为  $\text{SiHCl}_3$  过程的热力学[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3202-3210.  
HOU Yan-qing, XIE Gang, TAO Dong-ping, YU Xiao-hua, LI Rong-xing, SONG Dong-ming. Thermodynamics of transformation process from  $\text{SiCl}_4$  to  $\text{SiHCl}_3$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3202-3210.
- [3] 梁骏吾. 光伏产业面临多晶硅瓶颈及对策[J]. 科技导报, 2006, 24(6): 5-11.  
LIANG Jun-wu. Polycrystalline silicon bottleneck confronting photovoltaic industry and the countermeasures[J]. Science and Technology Review, 2006, 24(6): 5-11.
- [4] HOU Yan-qing, XIE Gang, TAO Dong-ping, YU Xiao-hua, LI Rong-xing, SONG Dong-ming. Thermodynamic study on zinc reduction process for production of polycrystalline silicon[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2011, 44(6): 382-388.
- [5] LEVER R F. The equilibrium behavior of the Si-H-Cl system[J]. J Res Develop, 1964, 8: 460-465.
- [6] HUNT L P, SIRTLE E. Thorough thermodynamic evaluation of the silicon-hydrogen-chlorine system[J]. J Electrochem Soc, 1972, 119: 1741-1745.

- [7] MARINO L D. Comparison of the results of thermodynamic analysis with experimental data from silicon growth by the chloride method[J]. *Inst Neorg USSR*, 1974, 13: 2332–2373.
- [8] RASMUSSEN D H. Thermodynamics and nucleation phenomena—A set of experimental observations[J]. *J Crystal Growth*, 1982, 56: 56–66.
- [9] DIANA M, MARINO L D, MASTRANTUONO L. Thermodynamic analysis of the reduction of silicon chlorides with hydrogen in the 300–4500 K temperature range[J]. *Rev Int Hautes Temper Refract*, 1981, 18: 203–213.
- [10] 苗军舰, 陈少纯, 丘克强. 西门子法生产多晶硅的热力学[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(5): 795–801.  
MIAO Jun-jian, CHEN Shao-chun, QIU Ke-qiang. Thermodynamic study on production of the polycrystalline silicon by Siemens process[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(5): 798–803.
- [11] 苗军舰, 丘克强, 陈少纯. 西门子体系中  $\text{SiHCl}_3$  和  $\text{SiCl}_4$  的热力学行为[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(10): 1937–1944.  
MIAO Jun-jian, QIU Ke-qiang, CHEN Shao-chun. Thermodynamic behavior of  $\text{SiHCl}_3$  and  $\text{SiCl}_4$  in Siemens system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(10): 1937–1942.
- [12] CHERNYAVSKY L I, TITOV V A, SYSOEV S V. Thermodynamic simulation of silicon deposition from the gas phase of Si-Cl-H system[J]. *Neorganicheskii Materialy*, 2009, 45(5): 517–521.
- [13] HOU Yan-qing, XIE Gang, TAO Dong-ping, YU Xiao-hua, LI Rong-xing, SONG Dong-ming. Thermodynamic study on  $\text{SiCl}_4$  hydrogenation system in Siemens process[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2011, 44(4): 214–223.
- [14] 侯彦青. 改良西门子法制备多晶硅过程的理论分析及建模[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 120–153.  
HOU Yan-qing. Theoretical analysis and model of polysilicon production by modified Siemens process[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013: 120–153.
- [15] BAN V S, GILBERT S L. Chemical process in vapor deposition of silicon I [J]. *J Electrochem Soc*, 1975, 122(10): 1382–1391.
- [16] KEE R J, RUPLEY F M, MILLER J A. The thermodynamic data for silanes and chlorosilanes[R]. New Mexico: Sandia National Laboratories, 1990.

(编辑 李艳红)