

## **Опыт – источник инноваций: новые разработки технологического оборудования с целью совершенствования процесса производства поликремния**

### **1. Введение**

Конвертор четыреххлористого кремния в трихлорсилан нового поколения и Сименс CVD реактор с покрытой серебром внутренней поверхностью производства компании Silicon Products Bitterfeld GmbH & Co.KG вносят значительный вклад в снижение производственных затрат и повышение качества поликремния по сравнению с традиционным Сименс-процессом.

Silicon Products Bitterfeld GmbH & Co. KG (SPB) - одна из фирм, входящих в группу компаний Silicon Products Group, расположенной в г. Биттерфельд-Вольфен, Германия.

#### **Silicon Products Group развивает свою деятельность в следующих направлениях:**

- Производство поликристаллического кремния солнечного и микроэлектронного качества, а также сопутствующих продуктов на действующем предприятии в г. Биттерфельд-Вольфен. SPB располагает многолетним практическим опытом в области производства кремния.
- Передача технологического ноу-хау, продажа инжиниринговых услуг в области технологии производства кремния и хлорсиланов для применения в фотоэнергетике и микроэлектронике.
- Научные исследования направленные на совершенствование Сименс-процесса с целью снижения себестоимости производимого кремния и улучшения его качества. Научная деятельность успешно развивается в сотрудничестве с ведущими университетами и научно-исследовательскими институтами.

В данной статье рассматриваются новейшие достижения в технологии производства и очистки трихлорсилана (ТХС), конверсии четыреххлористого кремния (ЧХК), разработанной SPB, а также анализируются первые результаты, полученные в производстве. В статье приводится сравнительный анализ производства кремния в CVD реакторе с серебряным покрытием внутренней поверхности и традиционных CVD реакторов из нержавеющей стали.

В мировой практике для получения поликремния методом осаждения из газовой фазы в Сименс-реакторе применяются хлорсиланы: четыреххлористый кремний (ЧХК) и трихлорсилан (ТХС), последняя технология применяется также и в Биттерфельде.

### **2. Развитие рынка**

Совокупный рынок фотоэнергетики продолжит неуклонно расти в течение ближайших лет. Однако, несмотря на это, на всех стадиях производственного цикла фотоэнергетики требуется снижение затратной части и совершенствование технологии с целью повышения ее экономической эффективности и конкурентоспособности солнечной энергии в сравнении с традиционными источниками энергии.

Рыночные исследования показывают, что мировой спрос на высокочистый и конкурентноспособный по цене кремний солнечного качества для фотоэнергетики имеет тенденцию к годовому двойному росту.

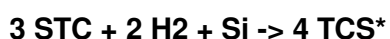
В 2015 г. мировое производство кремния составило приблизительно 350000 тонн. По прогнозам различных источников прогнозируемый спрос в 2025 г. превысит 800000 тонн.

С этой точки зрения передовые технологические решения для оптимизации процесса, позволяющие снизить себестоимость производства играют наиважнейшую роль.

### 3. Технология производства трихлорсилана (ТХС).

ТХС может быть получен двумя способами:

- **Гидрогенизацией ЧХК (гидрохлорирование, холодная конверсия)**



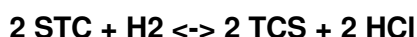
Для проведения реакции необходимы следующие условия:

- Специальный реактор кипящего слоя, изготовленный из Incoloy (давление: 20-32 бар отн., температура около 550°C).
- Реакция протекает при обязательном наличии медного катализатора.
- Реакция является слабо эндотермической.
- Внутренний дизайн реактора отличается высокой точностью, особенно для распределительной панели и гасителя пузырьков.
- Умеренная степень флюидизации кипящего слоя с целью агрегации крупных частиц и отделения их от кипящего слоя.
- Применение верхней расширенной части реактора не представляется возможным, и унос частиц металлургического кремния неизбежен, даже при наличии внутренних циклонов.
- Степень конверсии ЧХК в ТХС составляет 25-30%.

Недостатком этого метода является то, что необходимо смешивать уже очищенные хлорсиланы с металлургическим кремнием, содержащим большое количество примесей. Это влечет за собой необходимость сложных методов очистки и, соответственно, ведет к повышению капиталовложений и трудозатрат.

\* "Advances in Impurity Removal for TCS Production"  
Randall Jurisch, Krista Hanna, Larry Coleman  
Silicon for the Chemical and Solar Industry XI, Bergen, Norway, 2012

- **Термической гидрогенизацией ЧХК:**



Для проведения реакции необходимы следующие условия:

- Специальный дизайн реактора повышенной надежности: конверторы или реакторы гидрогенизации (низкое давление: 6 бар отн., температура конверсии ~ 1300°C, температура колокола реактора < 300°C)
- Простота в эксплуатации.

- Благодаря оптимизации газовых потоков выход ТХС максимирован с расчетом минимального энергопотребления. Это достигается благодаря специальному дизайну используемых теплообменников, интегрированных в реактор.
- Внутренние компоненты конвертора изготовлены из специального графита, корпус из углеродистой или нержавеющей стали.
- Выход ТХС: > 16.5 массовых %.

Разработка и внедрение принадлежат Silicon Products: подробное описание процесса и результаты представлены ниже.

#### 4. Сименс процесс

Сименс процесс получения высокочистого кремния представляет собой термохимический процесс, имеющий место при температурах в интервале от 1000 до 1300 °С. Технология получения включает в себя следующие производственные переделы:

- Емкостный склад.
- Участок изготовления тонких кремниевых прутков для Сименс реактора.
- Производство трихлорсилана из металлургического кремния.
- Гидрогенизация ЧХК в ТХС с использованием конверторов.
- Конденсация, разделение и возврат технологических газов (вентгазов) от CVD реакторов и конверторов в производство.
- Многоступенчатая система ректификации.
- Осаждение кремния в Сименс CVD реакторе, получение высокочистого кремния.
- Вспомогательные участки для производства сжатого воздуха, обработки производственных выбросов в атмосферу и сточных вод.

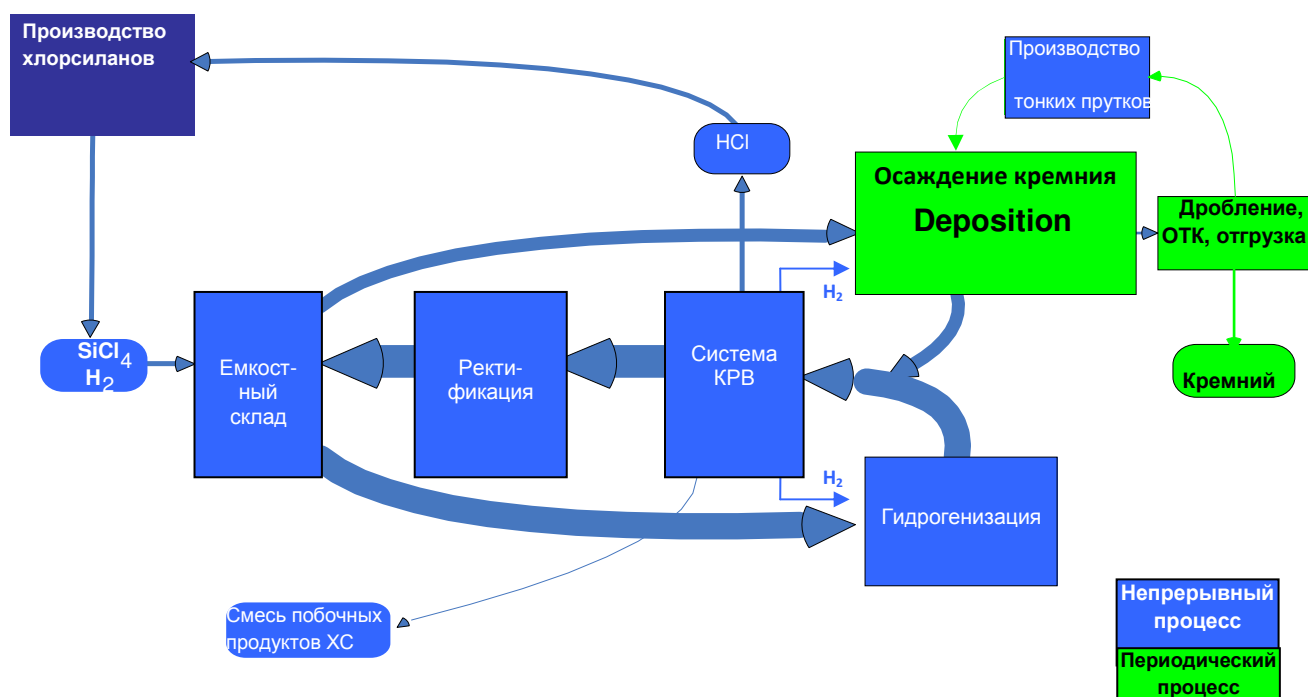


Рис. 1. Упрощенная схема производства поликристаллического кремния на заводе в г. Биттерфельд

На рис. 1 схематически показана схема потоков хлорсиланов и кремния между различными стадиями производства поликристаллического кремния в соответствии с Сименс процессом. Толщина стрелок на схеме отображает соответствующий поток количественно. Потоки между CVD реакторами, конверторами (гидрогенизация) и системой КРВ огромны по сравнению с достаточно небольшим выходом кремния.

Очевидно, насколько важным является повышение степени конверсии и повышение выхода конечного продукта в CVD реакторе, что, несомненно, несет в себе возможность снижения капитальных затрат и себестоимости конечного продукта.

Несмотря на длительный опыт практического применения Сименс процесса в производстве во всем мире, на отдельных стадиях производственного процесса все еще возможно значительное снижение производственных затрат.



Рис. 2 Завод по производству поликремния в г. Биттерфельд, вблизи г. Лейпциг, Германия.

## 5. Инновации Silicon Products

В данной главе описаны две инновационные разработки для завода по производству кремния:

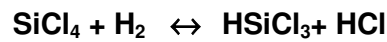
- Конвертор типа 16.5 (лучший в своем классе) и
- Сименс CVD реактор (с серебряным покрытием)

### 5.1 Процесс термической гидрогенизации и второе поколение конверторов типа 16.5

Наряду с осаждением кремния в CVD реакторах (Сименс реакторах) термическая гидрогенизация является центральной стадией, где все еще возможна значительная

экономия энергии и других затрат. Это касается как себестоимости производства, так капитальных затрат.

Термическая конверсия тетрахлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ), в трихлорсилан ( $\text{HSiCl}_3$ ) осуществляется в конверторах при высокой температуре, умеренном давлении в атмосфере водорода в соответствии с приведенным ниже уравнением реакции:



Эта реакция является обратимой, в которой равновесие процесса, определяющее выход целевого продукта, а также геометрию конвертора, достигается достаточно быстро. Инновационный дизайн конвертора, разработанный SPB позволяет сдвиг равновесия процесса в сторону большего выхода целевого продукта.

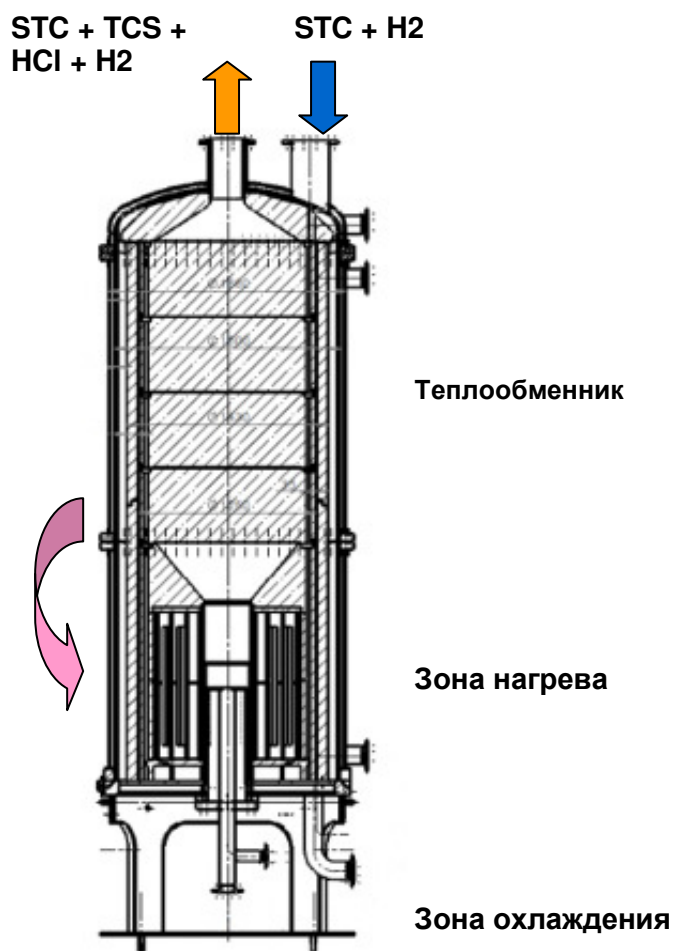


Рис. 3. Упрощенная схема внутреннего устройства конвертора.

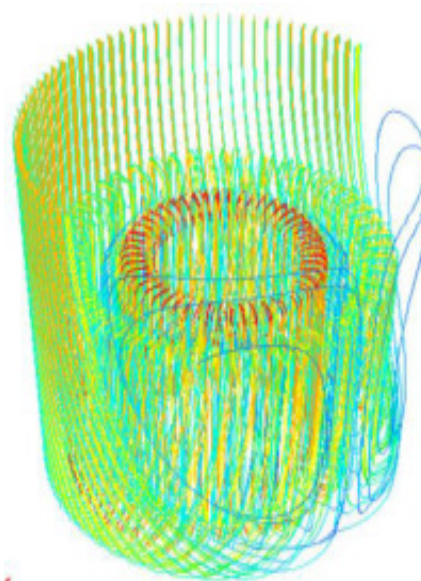


Рис. 4. Симуляция распределения потоков в области нагрева методом вычислительной гидродинамики (CFD).

Благодаря многолетнему практическому опыту разработки Silicon Products были успешно реализованы при создании конвертора второго поколения в 2013 г. Основой разработки являлись существующие результаты симуляционных процессов вычислительной гидродинамики (CFD) в конверторе в сочетании с кинетической моделью образования трихлорсилана. Данная модель анализирует температуру, мольное соотношение, давление, скорость потока, теплообмен и производит оценочное сравнение данных процесса с данными симуляции.

Конвертор нового типа успешно прошел испытания и введен в эксплуатацию. Значительное увеличение степени конверсии (более, чем на 30%), от 12,5% масс. (15,7% мол.) до 16,5% масс. (20,7% мол.) потока четыреххлористого кремния приводит к значительным экономическим преимуществам в производстве (экономия энергопотребления составляет около 12%) и снижению себестоимости продукции.

**Материальный баланс (типичные характеристики) показаны ниже:**

97,34m% ЧХК +2,66m% Н<sub>2</sub> ↔ 72,00m% ЧХК + 17,02m% ТХС+ 0,58m% ДХС+ 8,30m% НСl+ 2,10m% Н<sub>2</sub>

**В приведенной ниже таблице продемонстрировано улучшение финансово-экономических показателей благодаря более низкому энергопотреблению конвертора нового типа 16.5 по сравнению с конверторами конкурентов.**

Удельное энергопотребление конвертора 16.5	0,7	кВт/ кг ТХС
Удельное энергопотребление конвертора конкурентов	3	кВт/ кг ТХС
Стоимость электроэнергии	0,05	долл. США/ кВт
Экономия на 1 кг кремния	2,3	долл. США/ кг кремния
Мощность крупного предприятия	10000	тонн/год кремния
Экономия затрат на энергоснабжение	23000000	долл. США/ год

**Благодаря высоким экономическим показателям возврат инвестиций для данной технологии имеет ярко выраженные преимущества по сравнению с другими технологиями (см. гл. 3).**

**Замена существующих устаревших систем является полезной инвестицией с точки зрения снижения себестоимости конечного продукта.**

Дополнительные факторы экономии благодаря меньшим затратам на систему конденсации, разделения и возврата смеси вентгазов в производство в расчете не учитывались.

**Преимущества нового конвертора типа 16.5 (2<sup>го</sup> поколения):**

- Новейший конвертор уже успешно показал себя в производстве
- Высокая степень конверсии > 16,5 % масс.
- Более длительный срок службы графитовых компонентов благодаря применению специального графита > 6 мес. (прибл. 9 мес.)
- Наилучшее в своем классе энергопотребление: <0,70 кВт/ кг ТХС
- Производительность: до 15000 кг/ час ЧХК
- Сертифицировано TÜV
- Индивидуальный дизайн в соответствии с требованиями заказчика

## 5.2 Сименс CVD реактор с серебряным покрытием для осаждения поликремния.

### Преимущества серебряного покрытия

Участок осаждения поликремния является центральной частью, сердцем производства. В Сименс CVD реакторе осуществляется процесс получения поликристаллического кремния из трихлорсилана  $\text{SiHCl}_3$  и водорода методом осаждения из газовой фазы на тонких кремниевых стержнях.

Осаждение поликристаллического кремния происходит на поверхности разогретых кремниевых стержней при температуре порядка  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Диаметр кремниевых стержней в процессе производственного цикла увеличивается до 150 мм - 180 мм. Для разогрева исходных тонких кремниевых стержней применяется метод резистивного нагрева. Длительность одного производственного цикла составляет около 4 дней.

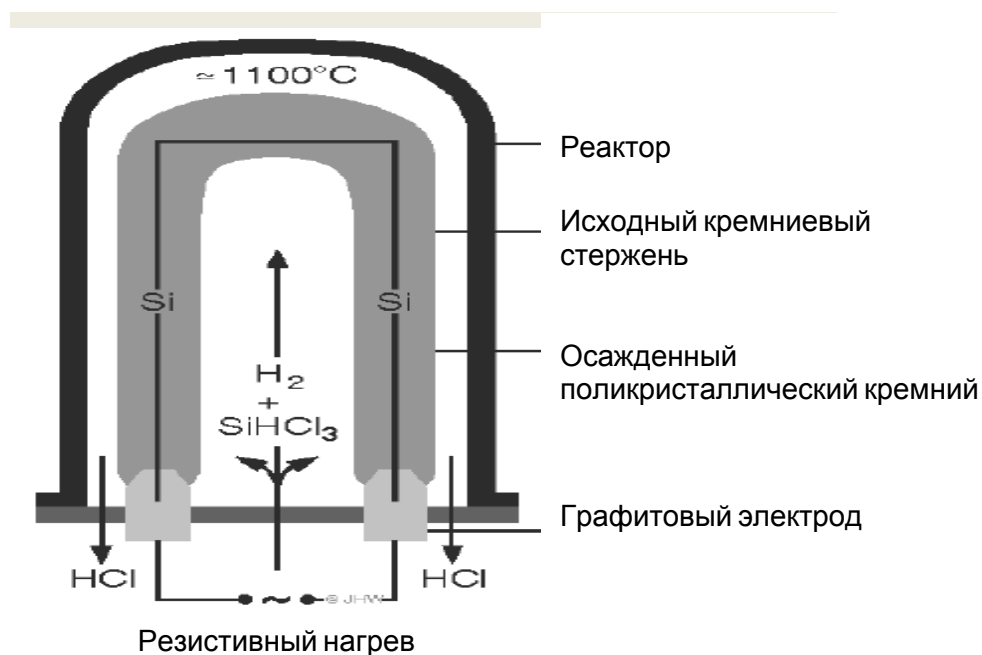


Рис. 5: Схема Сименс CVD реактора

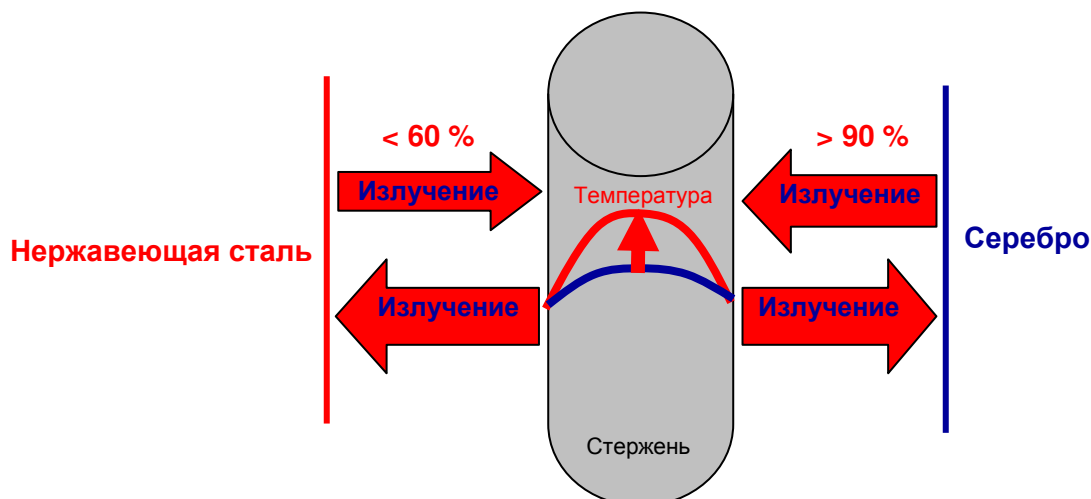


Рис. 6: Температурное распределение в кремниевом стержне в процессе осаждения в CVD реакторе с серебряным покрытием. Демонстрация более высокой отражательной способности внутренней поверхности реактора, покрытой серебром в сравнении с поверхностью из нержавеющей стали.

#### Преимущества Сименс CVD реактора с серебряным покрытием:

##### - Экономические преимущества

- Экономия более 50% энергозатрат по сравнению с обычным реактором из нержавеющей стали.
- Увеличение конечного диаметра осаждаемых стержней из поликристаллического кремния (до 180 мм), соответствующее снижению энергозатрат.
- Сокращение и упрощение процедуры очистки колокола реактора.

##### - Качественные преимущества

- Снижение поверхности дендритных зон на поверхности стержней.
- Снижение количества случаев падения стержней в процессе осаждения благодаря меньшему термомеханическому стрессу внутри стержней.
- Снижение вероятности загрязнения осаждаемого поликристаллического кремния примесями материала аппаратуры (нержавеющей стали).
- Гомогенное распределение излучения внутри реактора вследствие более высокой отражательной способности серебряной поверхности обеспечивает более совершенную геометрию осаждаемых стержней.

Благодаря описанным качественным и экономическим преимуществам Сименс CVD реактор с серебряным покрытием представляет собой интересное альтернативное решение по сравнению с обычным реактором, имеющим внутреннюю поверхность из нержавеющей стали даже в производстве поликремния солнечного качества. Для производства поликремния микроэлектронного качества реакторы с серебряным покрытием внутренней поверхности являются предпочтительным технологическим оборудованием.





Рис 7: Поликремний (солнечного качества) перед разгрузкой реактора.

## 6. Выводы:

Отрасль, связанная с производством поликремния в настоящее время сталкивается с разнообразием проблем и вызовов. В обслуживании своих клиентов Silicon Products осуществляет сопровождение в выборе наилучшей технологии, а также оптимизации существующей технологии производства поликристаллического кремния. Наш многолетний собственный практический опыт, ноу-хау, немецкое качество и постоянно ведущаяся на предприятии научно-исследовательская деятельность являются основой успеха наших клиентов.