

长沙市古沙自动化仪表有限公司  
电话：0731-83059498  
传真：0731-85262058

## MAXUM II 过程光谱仪在多晶硅生产中的应用

### 多晶硅生产的在线监测

#### 迅速发展的光伏发电技术

由于太阳能安全可靠、成本低、无污染，所以其需求正不断上升；而且因为电能成本不断增加，与传统能源相比，太阳能的成本更具有竞争力。太阳能取之不尽，用之不竭，将主宰未来的整个能源结构。

利用太阳能电池将太阳能直接转换为电能的技术称为光伏发电技术（PV）。多块电池串联在一起，并封装在玻璃板（图 3）内形成一个模块电池。由于全世界对太阳能的需求不断上升，近几年也逐步扩大了太阳能电池和光伏组件的生产。自从 1954 年第一个太阳能电池问世以来，正以平均每年 40% 的速度增长。全世界太阳能电池的生产主要集中在美国（50%）、日本（24%）和德国（18%），但是近年来其它国家已经计划或者正在新建很多工厂。

#### 太阳级多晶硅

光伏电池的原材料是硅（Si），过去主要来源于硅的次品和废品，是在多晶硅的提纯或者在铸锭和晶片制造过程中生产出来的；但是所谓的“太阳级”硅的需求有别于半导体用硅的需求。一方面，太阳级多晶硅的纯度没有必要达到半导体级那么高；但是因为产能巨大必须保证质量稳定。因此，需要进行过程分析，主要是过程气相色谱仪，以监控生产过程，确保纯度要求，并优化多晶硅生产，提高产品质量和产品产量。

西门子是享誉世界的过程分析仪和解决方案提供商。在多晶硅领域拥有丰富的经验，可对工艺过程控制和优化提供最佳的解决方案。

# Process Analytics

Answers for industry.

**SIEMENS**

# 多晶硅的生产

长沙市古沙自动化仪表有限公司  
 电话：0731-83059498  
 传真：0731-85262058

## 半导体级硅

地壳中硅元素含量占第二位，并以氧化物（沙子和石英）或者硅酸盐（花岗岩，粘土，云母）的形式存在。用于半导体物质时，硅必须是高纯的。对于太阳能电池，硅必须达到 99.9999 的纯度（俗称“6 个 9 或者 6N 的纯度”）。用于电子行业时要更纯，通常是 9N 到 11N。要达到半导体用硅，无论是太阳能电池还是集成电路，都必须经过处理。

## 冶金级硅 (MG-Si)

将从硅矿中获取的石英和煤、焦煤、木屑或者木炭放在炉中及硅粉。将液态硅从炉中倒出来，再进一步提纯，制取到的物质就是冶金级硅 (MG-Si)。

## 多晶硅

众所周知，多晶硅的制作工艺有很多种。半导体行业和光伏产业使用的大多数多晶硅是通过化学气相沉积制成的。在这个工艺中，在 1100°C 时分解三氯氢硅 (TCS,  $\text{HSiCl}_3$ )，会在加热棒上结晶生成高纯硅。要获得三氯氢硅，要用  $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$  制成 HCL，然后 HCL 和 MG-Si 反应形成液体，暂时存储后，再将液体蒸馏提纯，放入存储罐中。然后气化 TCS 和氢气混合，放到 Siemens Reactor (西门子反应器，西门子最早研发) 中，在高温下发生化学气相沉积生成多晶硅。TCS 具有很多优点，例如，沉积率高，挥发性强，从而更易于除掉硼磷等杂质。使用 TCS 的其中一个缺点是需要大量电才能保持高的工艺温度。

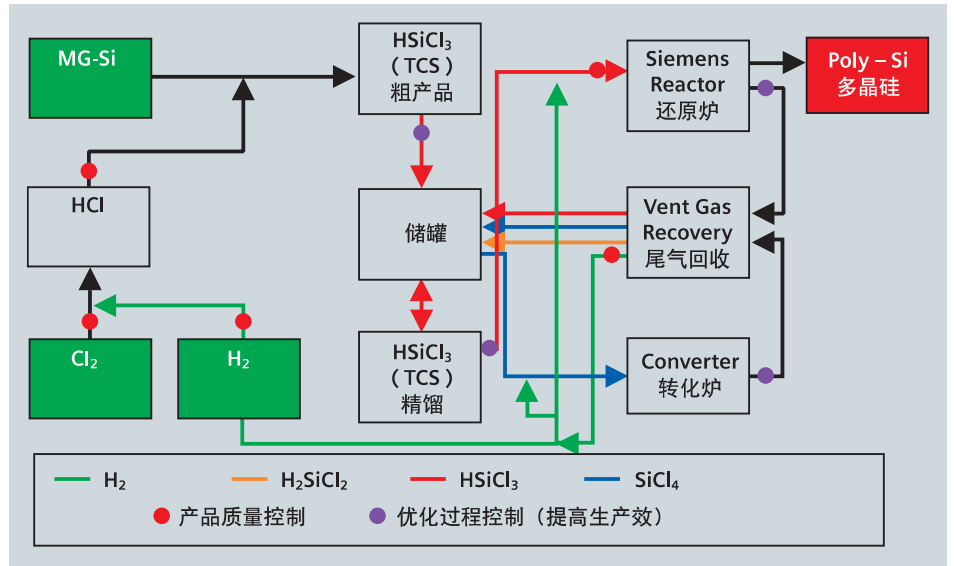


图 1: 多晶硅生产流程图 (图中圆点为分析仪采样点)

采样点/采样流路	测量目的	测量组分	量程	西门子分析仪
1 H <sub>2</sub> 补充气	H <sub>2</sub> 的纯度 质量控制	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , HC	0 ... 100 ppm 0 ... 50 ppm	TPA MAXUM II
2 Cl <sub>2</sub> 供应	Cl <sub>2</sub> 的纯度 质量控制	H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	0 ... 2% 0 ... 5%	TPA MAXUM II
3 HCl	HCl 的纯度 质量控制	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , HC	0 ... 100 ppm 0 ... 10 ppm	TPA MAXUM II
4 粗 TCS 反应器出口	过程控制	HSiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> , HCl	0 ... 100% 0 ... 1%	MAXUM II
5 TCS 蒸馏塔出口	过程控制	HSiCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	0 ... 100% 0 ... 30%	MAXUM II
6 还原炉进料	过程控制	HSiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub>	0 ... 100% 0 ... 30%	MAXUM II
7 还原炉出口	过程控制	HSiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub>	0 ... 100% 0 ... 30%	MAXUM II
8 转化炉出口	过程控制	HSiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub>	0 ... 100% 0 ... 30%	MAXUM II
9 尾气回收装置出口	H <sub>2</sub> 的纯度 质量控制	HSiCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> , HC H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	0 ... 50 ppm	MAXUM II

最后硅以硅块 (图 2) 的形式从加热棒中除去。副产品可以在尾气回收装置和转化炉中重复利用，例如，从还原炉出来的副产品  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{H}_2$  可以转化为  $\text{HSiCl}_3$  和 HCl。

第二种工艺是硅烷热分解法，即进一步提炼 TCS，生成气化的硅烷 ( $\text{SiH}_4$ )，然后硅烷气沉积在热的硅棒上。硅烷是纯度更高的原料，所以可以用于制造更纯的多晶硅。

## 分析任务

分析任务包括原料气的纯度监控和副产品的组分测量。其它测量提供了过程控制的数据。图 1 显示了常用的取样点，表 1 是更为详细的解释。虽然离线的实验室分析仪也用于这个应用，但是西门子的在线解决方案更成功，分析速度更快，分析结果更可靠。

## 挑战先进的分析技术

多晶硅复杂的生产工艺、极高的产品质量要求以及难以操控的 TCS（见下文）需要非常先进的分析技术，才能可靠地控制安全准确的操作过程以及产品质量。西门子是唯一一家可以用过程分析仪器分析并在这一应用具有悠久历史的公司。

## TCS，非常有害的物质

多晶硅生产中的主要组分非常有害，需要特殊的样品预处理系统和特殊的分析仪配置。三氯氢硅（TCS）是具有刺激性恶臭的无色透明液体，沸点是 32°C；在空气中的可燃性浓度范围是 1.2% 到 90.6%。三氯氢硅的腐蚀性很强，和金属反应会生成  $H_2$ ，遇到水和潮湿空气会生成腐蚀性的有毒  $HCl$  以及固态  $SiO_2$ （会堵塞和损坏分析仪的硬件）。TCS 对眼睛、皮肤以及呼吸系统都有害。



# 西门子解决方案

## 在线过程分析

通常而言，离线的实验室气相色谱仪用于这个应用，需要将样品取到实验室，不可避免造成样品与空气接触受到污染，而且由于较长的取样间隔导致分析结果的滞后。西门子过程分析仪器具有长期可靠的氯硅烷应用的经验，而且设计了一套解决方案，这套解决方案以过程气相色谱仪为基础，使用了 MAXUM II 在线色谱仪和特定的样品预处理系统。连续采样连续分析，整个采样分析过程在密闭的系统中完成，这样就不需要断开和连上取样钢瓶，样品不会在大气中暴露，即避免了污染风险，又大大增加了采样频率。西门子已经安装了超过 100 套这种针对在线氯硅烷分析仪系统。

## 专业的分析方法和特殊的 MAXUM II 配置

MAXUM II PGC 由于模块化设计以及分析配置方面具有很高的灵活性而著称。要在多晶硅工艺中实现不同的测量任务，就要使用 MAXUM II 的不同功能：

- 空气浴柱箱，带防腐蚀吹扫
- 恒温柱箱或者程序升温
- 根据反应和性能特别选择的分离色谱柱类型
- 对载气进行的特殊的机械式和化学式干燥

- 对吹扫气进行的干燥
- 使用特殊的进样和柱切技术（无阀切换，参见下文）
- 使用不同类型的检测器
- 使用抗腐蚀性物质和特殊的密封组件

## 特殊的样品预处理装置

基于丰富的安装经验，样品预处理系统考虑了以下因素：

- 高度防泄漏设计
- 所有接触样品的部件（例如，管道、阀、压力调节器和流量计）的材料都是抗腐蚀性物质
- 使用特殊的密封组件和装配技术
- 专门针对维护和更换标气瓶等附加的管道吹扫步骤的设计
- 额外用干燥的吹扫气吹扫机箱和分析小屋
- 硬件表面防腐蚀

## 无阀切换

对于使用高分辨率的毛细管柱的色谱仪来说，MAXUM II 同时提供了无阀柱切，从而为少量的样品提供了高性能的柱切和长期稳定性及可靠性。无阀柱切可以进行反

吹、中心切割，或者分配到两个不同的色谱柱中，而不需要任何切换阀，或者没有和样品直接接触的运动部件。无阀切换是由压差（压差由精准的电子压力控制器控制）通过一个独特的模块（图 4）实现的。由于无阀柱切具有零死体积的特征，所以非常适用于带毛细管柱的低流速系统。这就降低了柱切装置的维护频率，提高了分离能力并简化了复杂的分离过程。反吹技术的分析时间非常短，特别是和实验室 GC 操作相比。

## 痕量分析

对痕量杂质的分析非常重要，可以确保太阳级多晶硅（99.99% 或者 99.999%）的质量，特别是硼和磷这种非常重要的杂质。通常 ppb 级别的痕量组分，例如甲基二氯硅烷（ $\text{MeHSiCl}_2$ ）不能使用传统的检测器如 TCD 和 FID 来分析。

西门子的解决方案是用脉冲放电氦离子检测器（PDHID，VICI 提供，用在 MAXUM II）来检测，这个检测器可以检测有机和无机组分。在相应的分离条件下，PDHID 的灵敏度比 FID 或者 TCD 好至少 1 个数量级。



图 2：多晶硅（块）



图 3：太阳能电池板

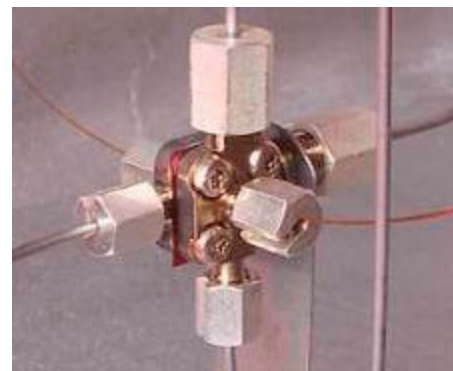


图 4：无阀柱切模块

## 交钥匙的测量解决方案

这个解决方案是在多年硅烷分析经验的基础上提出的。从样品提取、样品预处理到分析仪和安装结构，所有部分都是一个紧密联系的测量系统。

## 连续测量

不同于实验室的间断采样分析，没有人因为因素影响，可长时间保持分析数据的重复性和稳定性。

## 准确、快速、可靠的测量

- 经过全世界无数安装实例验证的特殊的样品预处理系统
- 所有接触样品的部件的材料都是非腐蚀性物质
- 无阀柱切和高灵敏度的检测器，所以分析性能很高（图 6）

## 直接的过程控制能力

- 通过闭环控制实现过程优化
- 通过流路切换和自动标定，实现样品预处理装置的自动控制

## 现场安装

- MAXUM II 经过认证，可以用于危险区（ATEX, CSA, NEC, NEPSI）
- MAXUM II 适用于室温 -18°C ~ +50°C。不需要带门的分析小屋，机柜就足够。
- MAXUM II 安装在靠近取样点的位置：缩短了管道长度，所以降低了安装成本；快速回路短，所以分析很快。

## 先进的控制和通讯能力

- 直接与 DCS 连接
- 整合到通讯网络中（Modbus, 以太网 TCP/IP）
- 远程访问和维护
- 通过集线器和网关易于与其它分析仪组网
- 与 SIMATIC Scalance 组件兼容

## 客户利益

- 通过使用过程分析仪，可以降低成本，增加产出
- 使用在线测量的数据可以进行过程控制和优化
- 有效提高开工水平，确保产品质量稳定
- 实时监控工艺过程，确保安全生产



图 5：色谱仪

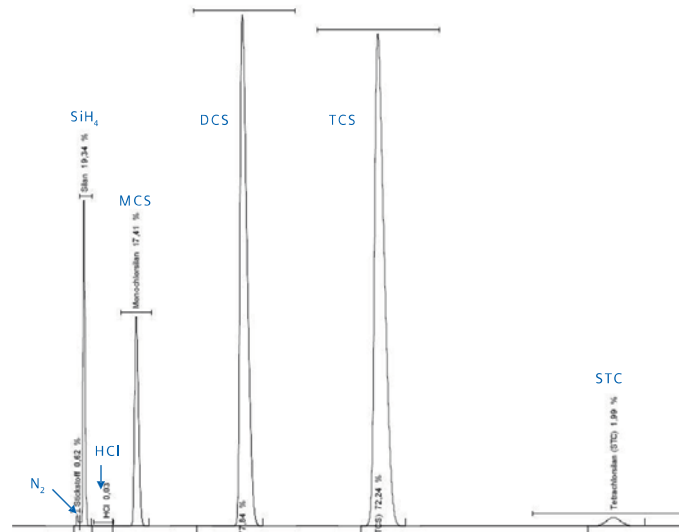


图 6：典型的谱图

长沙市古沙自动化仪表有限公司  
电话：0731-83059498  
传真：0731-85262058

## 声明

本手册中的信息含有不适用于实际应用或者由于产品进一步开发而更改的性能描述或者特征。只有协议条款明确同意才有义务提供相应的特征。可用性和技术规格如有更改，恕不事先通知。

所有产品的名称可能都是西门子 AG 或者供应商的注册商标或者产品名称。第三方出于个人目的可能使用本说明书中的其它商标，将会侵犯所有者的权利。

如有疑问，请联系：  
西门子（中国）有限公司  
工业业务领域  
工业自动化与驱动技术集团  
传感器和通讯部

上海销售：  
上海市浦东新区浦东大道1号  
中国船舶大厦7楼  
邮编：200120  
电话：+86-21-3889 3506  
传真：+86-21-3889 2674

北京销售：  
北京市朝阳区  
望京中环南路7号  
邮编：100102  
电话：+86-10-6476 4579  
传真：+86-10-6476 4813

西安销售：  
西安市高新区科技路33号  
高新国际商务中心28层  
邮编：710075  
电话：+86-29-8831 9898  
传真：+86-29-8833 8818

西门子（中国）有限公司  
工业业务领域  
工业自动化与驱动技术集团

[www.ad.siemens.com.cn](http://www.ad.siemens.com.cn)

订货号: E20001-A-0143-C800-X-5D00  
8103-SH903001-03101

西门子公司版权所有  
如有变动，恕不事先通知