

硅烷热分解法制取工业硅的影响因素分析

邓寅生, 刘少辉, 文广超, 许江涛, 黄研

(河南理工大学 资源环境学院, 河南焦作 454003)

摘要:现阶段制备工业硅所用的改良西门子方法存在能耗高和污染重的问题,因此寻求能耗低、环境友好型工业硅制备方法是必然趋势。通过硅烷分解实验对硅烷热分解法制备工业硅的几个影响因素做了分析,并简要讨论了各个因素对硅烷热分解的影响。得出硅烷热分解的最佳条件是硅烷浓度 0.25%,载气流量为 200 L/h,分解温度 850 °C,分解压强 0.35 kPa。在此条件下硅的沉积率 89.3%。

关键词:硅烷;热分解;工业硅

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2011)01-0016-03

THE INFLUENCE FACTORS OF SILANE PYROLYSIS TO PRODUCT INDUSTRIAL GRADE SILICON

DENG Yin-sheng, LIU Shao-hui, WEN Guang-chao, XU Jiang-tao, HUANG Yan

(Department of Resources and Environment, Henan Polytechnic University,
Jiaozuo 454003, China)

Abstract: At present the preparation of industrial grade silicon modified Siemens method exists serious energy consumption and pollution problems. It is the inevitable trend that searching low energy consumption and environmental friendly method to product industrial grade silicon. So the factor of silane pyrolysis to product industrial grade silicon are analyzed in this paper, and the effect of various factors of Silane pyrolysis to Silicon deposition rates was briefly discussed. The optimal factor as follows: Silane concentration 0.25%, carrier gas flows 200 l/h, decomposition temperature 850 °C, decompose pressure 0.35 KPa. In this condition, the Silicon deposition rate is 89.3%.

Keywords: silane ; pyrolysis ; industrial grade silicon

随着光电技术的迅速发展,工业硅已经成为通讯、半导体行业的支柱产业,出现了供不应求的前景,现今世界上工业硅生产主要使用改良西门子方法,此方法存在能耗高和污染重的问题,因此硅烷热分解法制备工业硅是取代改良西门子法的必然趋势^[1,2]。本文就硅烷分解法制备工业硅的各个因素影响进行了实验室研究。

1 实验

1.1 实验器材

主要实验药品有用于载气的高纯氩气和分解试验用高纯硅烷、用作子晶的高纯硅棒,实验仪器有载气瓶、硅烷分解室、流量计、三通管及实验室常规仪器。实验装置见图 1。

分解室为模拟单硅棒分解室^[3,4],硅棒由硅芯通电发热,硅烷进入分解室后,一部分硅烷接触硅棒表面,在硅棒表面发生异相反应,生成沉积硅;另一部分未与硅棒表面接触,在一定浓度和温度下会发生均相反应形成硅粉尘,沉积在分解室各个部位;剩余未分解部分最后随尾气排出。分解室反应状况见图 2 所示。

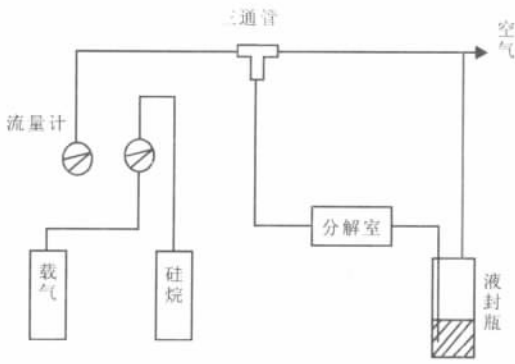


图1 实验装置图

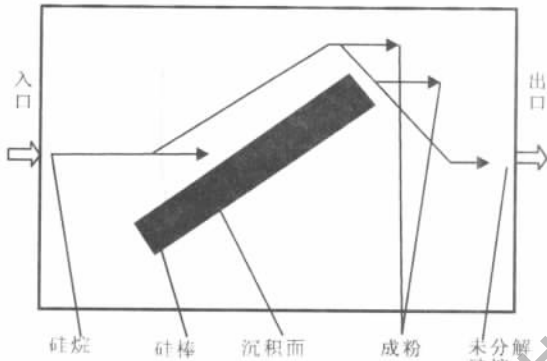


图2 硅烷分解室反应示意图

1.2 实验步骤

用流量计控制硅烷和载气的流量，使硅烷与载气按不同比例(因素 B)混合,在一定流速(因素 A)下进入分解室,在不同分解温度(因素 C)及分解压力(因素 D)下,测定 1 h 内在硅棒上沉积率(沉积率=沉积硅棒质量增量/进入分解室气体含硅质量),以确定硅烷分解的最佳因素。

此方法分二步进行:先确定各个因子最佳水平的大致范围,然后在适合范围内通过正交试验确定各个因子的最佳水平。

2 实验结果及讨论

2.1 单因素大范围实验

根据硅烷热分解的均相反应模型^[5,6],首先选定硅烷热分解的参数见表 1。固定其他三个因素不变,分别对载气流速、硅烷浓度、分解温度和分解压力做大范围单因素硅烷热分解沉积实验,其沉积率如图 3 所示。由图 3 可知:

表 1 初步确定的因素水平

| A | B | C | D |
|---------------------------|--------|---------|----------|
| 载气流速/(L·h ⁻¹) | 硅烷浓度/% | 分解温度/°C | 分解压力/kPa |
| 150 | 0.15 | 700 | 0.3 |

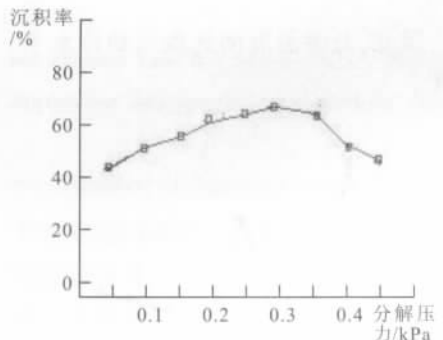
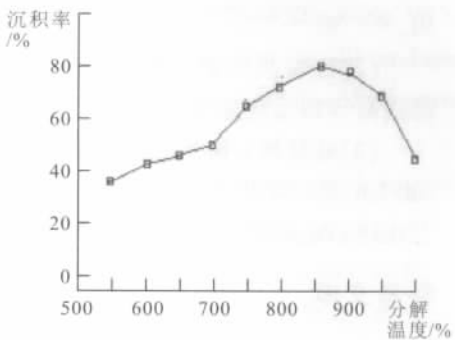
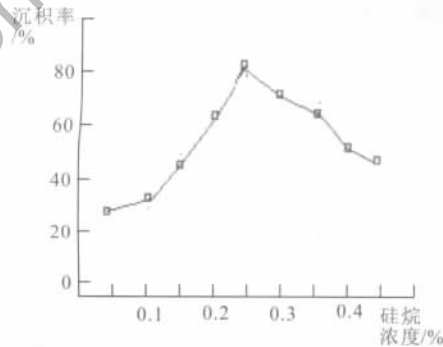
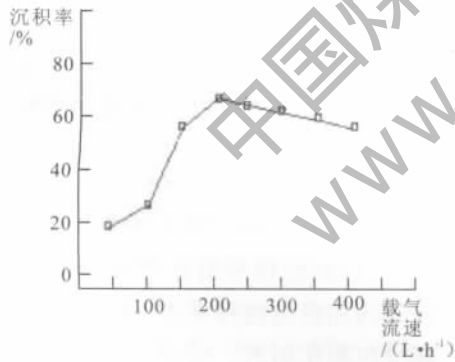


图3 硅烷热分解各因素对硅的沉积率影响

载气流速控制在 150 L/h 以上,便可大幅度提高硅烷热分解在硅棒上的沉积率,这是因为流速超过 100 L/h 后,硅烷的均相反应得到了抑制。

随着流速的提高,单位硅烷在分解室停留时间变短,沉积率反而有所下降,因此正交试验确定载气流量的水平范围应该在 150~300 L/h 间。

图中硅烷浓度-沉积率曲线图起伏较大,在硅烷浓度为 0.25%之前,硅烷沉积率随浓度的增大而增高,当浓度超过 0.25%后,因为硅烷的均相反应过快,而使得异相反应的硅烷量变少,相应的硅烷沉积率降低,因此硅烷浓度选取水平应控制在 0.15%~0.4%之间;

表 2 正交试验的因素水平表

| 因素 | A | B | C | D |
|----|---------------------------|--------|---------|----------|
| 水平 | 载气流速/(L·h ⁻¹) | 硅烷浓度/% | 分解温度/°C | 分解压力/kPa |
| 1 | 150 | 0.15 | 750 | 0.15 |
| 2 | 200 | 0.25 | 850 | 0.25 |
| 3 | 250 | 0.35 | 950 | 0.35 |

表 3 正交试验结果分析 L₉(3⁴)

| 编 号 | A | B | C | D | 硅烷沉积率/% | |
|-----|-----------|--------|----------|------------|---------|--|
| 1 | 1(150l/h) | 1(15%) | 1(750°C) | 1(0.15KPa) | 43.8 | |
| 2 | 1 | 2(25%) | 2(850°C) | 2(0.25KPa) | 82.7 | |
| 3 | 1 | 3(35%) | 3(950°C) | 3(0.35KPa) | 52.1 | |
| 4 | 2(200l/h) | 1 | 3 | 2 | 48.6 | |
| 5 | 2 | 2 | 1 | 3 | 76.4 | |
| 6 | 2 | 3 | 2 | 1 | 68.5 | |
| 7 | 3(250l/h) | 1 | 2 | 3 | 62.4 | |
| 8 | 3 | 2 | 3 | 2 | 73.3 | |
| 9 | 3 | 3 | 1 | 1 | 57.2 | |
| | 178.6 | 154.8 | 177.4 | 185.6 | i = /3 | |
| | 193.5 | 232.4 | 231.6 | 188.5 | ii = /3 | |
| | 192.9 | 177.8 | 174.0 | 190.9 | | |
| | i | 59.5 | 51.6 | 59.1 | 61.9 | 极差: R _x =max{ x _i - x _j } |
| | ii | 64.5 | 77.5 | 71.2 | 62.8 | x _i - x _j - min{ x _i - x _j } |
| | iii | 64.3 | 59.3 | 58.0 | 63.6 | x _i - x _j |
| R | 5 | 25.9 | 16.2 | 1.7 | | |

硅的沉积率随温度升高出现先升后降的趋势,因为温度较低时,硅烷的异相反应速率低,随温度升高,异相反应和同相反应速率同时增高,当超过某一温度值时,同相反应影响到异相反应,硅烷沉积率下降,因此,分解温度的选取的最佳水平在 750°C~950°C;

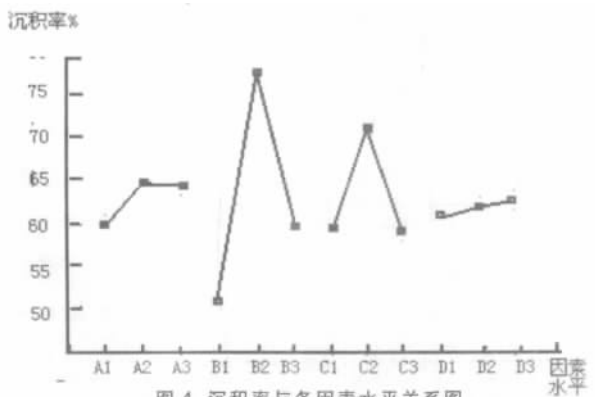


图 4 沉积率与各因素水平关系图

分解压力水平范围选取在 0.2~0.4kPa 间,是曲线的转折部分。压力过小,同相及异相反应速率都过低,压力过高同相反应速率增加不利于硅棒表面沉降。

2.2 正交试验

由 2.1 节分析,选取各因素的水平见表 2。不同因素及水平的正交试验结果见表 3。

由正交试验表可得到:

从直接分析来看,第 2 号实验效果最好,其水平组合为 A1B2C2D2。

按极差大小排出的因素主次顺序是

主———次
B C A D

从因素水平与沉积率关系图可以看出,在最佳水平范围内,载气流速 A2 较好,硅烷浓度 B2 与分解温度 C2 分别相对于其他二个水平效果显著提高,分解压力对沉积率影响不大,但偏大点好。

从极差分析的结果得出,硅烷热分解的最佳因素是 A2B2 C2 D3,这个条件试验中没做过,因此把这个条件和直接分析的好条件作对比试验(按 A2 B2 C2D3 实验条件做硅烷热分解实验,得到硅在硅棒上的沉积率是 89.3%),证明 A2 B2 C2D3 这个组合好。

最后得到硅烷热分解的最佳条件是 A2(载气流速 200 l/h),B2(硅烷浓度 0.25%),C2(分解温度 850 °C),D3(分解压力 0.35 KPa)。

3 结论

(1)硅烷热分解在分解室中存在均相异相反应和同相反应两种形式,硅在硅棒上的沉积是异相反应起作用的,同相反应对硅的沉积有妨碍作用。

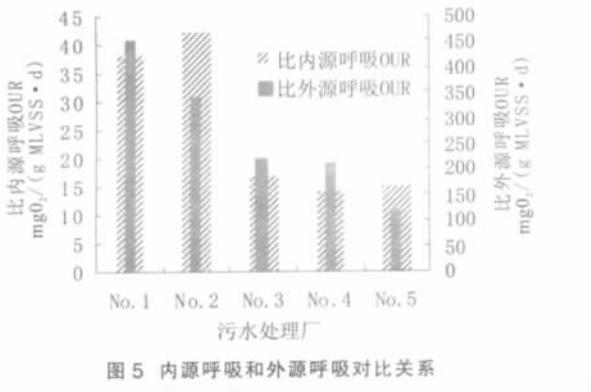
(2)硅烷热分解沉积硅所需要的条件是尽可能提高异相反应速率和抑制同相反应速率。

(3)硅烷热分解沉积硅的最佳因素是载气流速 200 L/h,硅烷浓度 0.25 %,分解温度 850 °C、分解压力 0.35 kPa,在此条件下硅的沉积率是 89.3%。

参考文献

[1] Bathey B.R., M.C. Cretella, Solar grade silicon. Journal of Materials Science, 1982. 17:p. 3077~3096.
[2] Ciftja, A., T.A. Engh, and M. Tangstad, Refining and Recycling of Silicon A Review. 2008

吸水平和外源呼吸水平成一定比例关系，内源呼吸水平高的活性污泥去除转化有机物的能力强，内源呼吸水平低的活性污泥去除转化有机物的能力弱，测试的五个污水处理厂中比外源呼吸速率最大相差近 4 倍左右。



4 结论与展望

(1)使用差压仪测定活性污泥内源呼吸和密闭投加 NaAc 外源呼吸的试验方法过程简单、可视化,测定数据稳定,且测量时混合液同实际污泥运行原位状况比较接近。

(2)不同污水处理厂内源呼吸 OUR 差异大,但与 MLVSS 高低没有必然联系。污泥比内源呼吸速率水平有较大差异,比内源呼吸 OUR 高则活性生物所占比例就高,表现为有机物去除速度就快,比

(上接第 15 页)

(4)该技术不改变现有混凝沉淀工艺流程,使用灵活方便,特别适用于原水水质随季节性变化较大的情况,还可根据原水水质选择高锰酸钾与粉状活性炭单独使用或联合使用,应用前景较好。

参考文献



(上接第 18 页)

[3] Takehiko Furasawa, Toshinori Kojima, Hiroyuki Hiroha, Chemical vapor deposition and homogeneous nucleation in monosilane pyrolysis within interparticle spaces-application of fine formation analysis to fluidized bed CVD 1990.

[4] Hashimoto K. Miura K. and Masuda M., Kinetic analysis of the growth of polycrystalline silicon from silane, using a rod-substrate

外源呼吸 OUR 较高。针对不同污水处理厂,可以考虑如何调整工艺运行提高污泥的内源呼吸能力,进而缩短处理时间。

(3)定期检测混合液内源呼吸情况可以用来对比分析生产运行的状况,可根据活性污泥的 OUR 调整曝气量。如果混合液 OUR 高可以通过减小回流比降低曝气池所需的污泥浓度 MLSS,实现节能减排。

(4)差压仪内密闭投加有机物记录下了有机物完整的降解耗氧过程,也可以投加氨氮测定氨氮的耗氧过程,根据耗氧记录的回归分析可得到硝化过程 OUR,可以用来判断硝化过程的强弱,或者混合液中硝化细菌的多少。

参考文献

[1]刘颖,张朝辉,张焕胜等. 污水可生化性及其影响因素研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2005, 36(06):1029~1032.

[2]黄满红,李咏梅,顾国维等. 呼吸计量法在活性污泥系统废水特性测定中的应用[J]. 工业水处理, 2005, 29(09):58~70.

[3]刘昕,张继伟,朱书全等. 利用呼吸速率在线测定活性污泥浓度. 工业水处理[J]. 2007,27(11):62~64.

[4]何绪文,杨云程,宋英豪等. 污泥基质负荷与比外源呼吸速率关系的测定[J]. 中国矿业大学学报, 2006,35(04):458~461.

[5]李冰,孙英兰,李玉瑛. 耗氧速率(OUR)测量方法的实验研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2006, 36(03):456~460.

[1]姜成春,马 军. 高锰酸钾与粉状活性炭联用处理微污染源水[J]. 中国给水排水, 2001, 17(1):12~25.

[2]赵振业,章试芳,孙伟等. 活性炭吸附性能对比研究[J]. 水处理技术. 2005, 31(8):18~20.

[3]黄廷林,刘成,何文杰等. 粉状活性炭与高锰酸钾联用去除有机物研究[J]. 2004,23(5):12~14.

CVD reactor 1992(02).

[5] Jasinski T J, Childs E.P., Numerical modeling tools for chemical vapor deposition,4480 1992.

[6] Breneman W C., Flagella R N. and Gaston J M, Process for the production of ultra high purity polycrystalline silicon 1989.