

## Хроматограф МАХUM II

### Автоматический контроль производства поликремния для индустрии фотоэлементов

#### Бум в электронике

Общемировой рост спроса на экологически чистые виды энергии привел к бурному развитию этого направления. С постоянным повышением стоимости традиционных видов энергии, наиболее конкурентоспособным видом энергии становится солнечная, имеющая неиссякаемый источник ее получения, что позволяет прогнозировать ее доминирование над остальными видами энергии в самом ближайшем будущем.

Технология изготовления фотоэлементов – это технология производства устройств, позволяющих преобразовывать солнечный свет в электрический ток. Солнечные элементы, представляющие собой кремниевые пластинки, обычно покрываются стеклом (рис. 3) с помощью электрических соединений объединяются в общий фотогальванический модуль. Все возрастающий спрос на солнечную энергию привел к бурному росту спроса как на индивидуальные ячейки, так и на комплексные модули. Впервые солнечная энергия была получена в 1954 году, после чего начался непрерывный рост потребления в среднем на 40% в год. Основные производства сконцентрированы в США (50%), Японии (24%) и Германии (18%) но в настоящее время спроектированы и строятся многочисленные новые заводы во многих других мировых странах.

#### Поликремний «солнечного качества»

Исходным сырьем для производства фотогальванических элементов является кремний, который в ходе многоступенчатого процесса проходит несколько ступеней очистки и преобразование из моно- в поликристаллическую форму применяемую в полупроводниковой промышленности. Но требования по чистоте и качеству к кремнию «солнечного качества» несколько отличаются. С одной стороны не требуется столько высокой чистоты, с другой – технология должна обеспечивать его производства в значительных количествах. Именно поэтому в технологическом процессе применяются автоматические поточные анализаторы, преимущественно газовые хроматографы, обеспечивающие контроль процесса на всех его стадиях, гарантирующие чистоту поступающего сырья и полупродуктов и позволяющие оптимизировать ход реакции для получения продукта с максимально возможным выходом и требуемого качества.

Подразделение промышленного анализа компании Сименс – Siemens Process Analytics – имеет огромный практический опыт по изготовлению и внедрению на производствах поликристаллического кремния по всему миру аналитических систем, в полной мере соответствующих всем вышеперечисленным требованиям.

# Process Analytics

Answers for industry.

**SIEMENS**

### Кремний «полупроводникового качества»

Кремний – второй по распространенности элемент земной коры. В природе встречается в виде окиси (песок, кварц) или в виде силикатов (гранит, глина, слюда). В полупроводниковой технике используется только высокочистый кремний. Для солнечных элементов чистота должны быть 99,9999% (шесть девяток), а в полупроводниках обычно от 9 до 11 девяток. Для достижения такой чистоты кремний солнечного качества подвергается дополнительной очистке.

### Кремний «металлургического качества»

Добываемый кварц вместе с источником углерода (углем, коксом) помещается в специальные печи, при нагреве в которых происходит химическое восстановление окиси кремния с образованием жидкого кремния, диоксида углерода и паров кремния. Жидкая фаза удаляется из печи и охлаждается. Полученный в результате продукт носит название кремний «металлургического качества» (MG-Si).

### Поликристаллический кремний

Для производства поликристаллического кремния известны несколько процессов. Наиболее распространен процесс *химического осаждения паров*. В ходе этого процесса трихлорсилан разлагается при температуре 1100<sup>0</sup>С и образующийся очень чистый кремний осаждается на нагретых стержнях. Для получения трихлорсилана, HCl (производное H<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>) реагирует с MG-Si. Образовавшийся продукт очищается многоступенчатой перегонкой в жидкой форме хранится в резервуарах. Для дальнейшей реакции, его испаряет и в смеси с водородом подают в так называемый Сименс-реактор, в котором и происходит химическое осаждение поликремния. ТХС имеет ряд преимуществ, например высокий коэффициент отложения и хорошую летучесть, что позволяет легко удалять примеси, такие как бор и фосфор. Основной недостаток технологии – высокое энергопотребление на поддержание высокой температуры в реакторе. Непрореагировавшие газы и побочные продукты направляются на регенерацию и установку конверсии, где, например SiCl<sub>4</sub> взаимодействует с водородом с образованием HCl и ТХС.

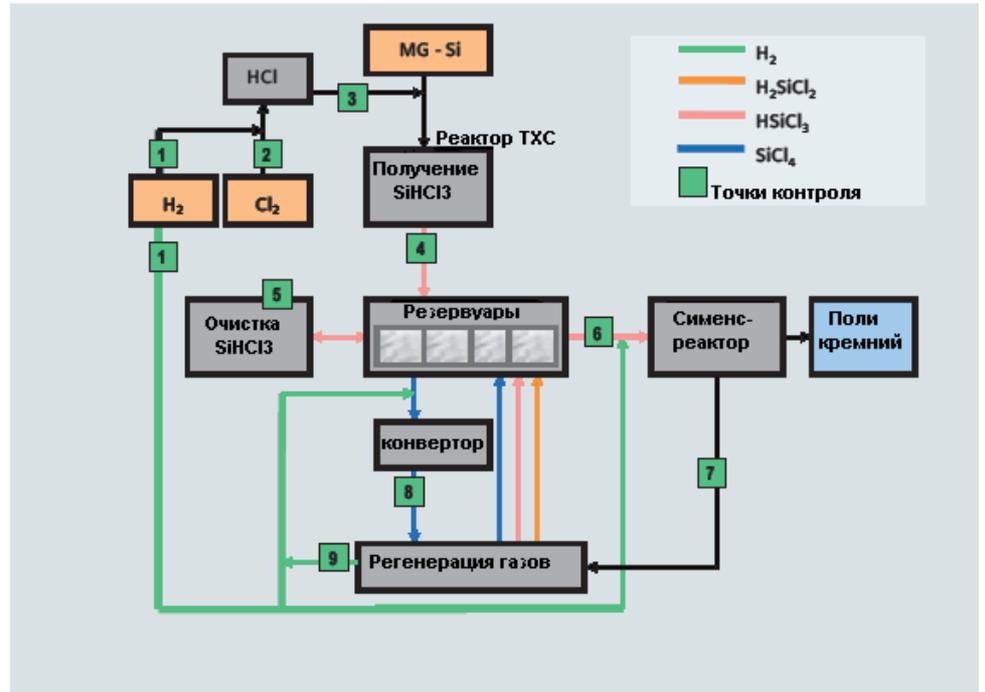


Рис. 1. Получение поликристаллического кремния Сименс-процессом

Точки контроля	Назначение	Компоненты	Диапазон	Анализатор
<b>Анализируемые потоки</b>				
1 Свежий водород	Чистота	H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , УВ	0-100 ppm 0-50 ppm	Maxum II
2 Свежий хлор	Чистота	H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	0-2% 0-5%	Maxum II
3 Хлористый водород	Чистота	H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , УВ	0-100 ppm 0-10 ppm	Maxum II
4 Сырой ТХС	Технологический контроль	SiHCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub>	0-100% 0-10%	Maxum II
5 Дистилляция ТХС	Технологический контроль	SiHCl <sub>3</sub>	0-100%	Maxum II
6 Газ на входе в Сименс-реактор	Технологический контроль	SiHCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub>	0-100% 0-30%	Maxum II
7 Газы на выходе Сименс-реактора	Технологический контроль	SiHCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub>	0-100% 0-30%	Maxum II
8 Газы на выходе из конвертера	Технологический контроль	SiHCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub>	0-100% 0-30%	Maxum II
9 Рецикловый водород	Технологический контроль	SiHCl <sub>3</sub> SiCl <sub>4</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	0-50 ppm	Maxum II

Табл. 1. Производство поликремния. Информация о точках контроля, показанных на рис. 1.

Поликристаллический кремний также получают восстановлением трихлорсилана до моносилана (SiH<sub>4</sub>), который также затем осаждается на разогретых кремниевых стержнях. Так. Как моносилан является более чистым исходным материалом, то и поликристаллический кремний имеет большую чистоту.

Третий процесс – реакция в реакторе в кипящем слое с образованием гранулированного кремния.

### Измерительная задача

Аналитическая задача для процесса производства поликристаллического кремния состоит в постоянном контроле содержания примесей в исходных газах и контроле компонентного состава полупродуктов реакции. Другой важной частью задачи является передача в распределенную систему управления актуальной информации о протекании химических реакций. Основные точки контроля показаны на рис. 1, список типичных определяемых компонентов для каждой точки указан в таблице 1.

### Сложность анализа

Надежное аналитическое оборудование. Трудности осуществления оперативного контроля процесса производства поликристаллического кремния обусловлены экстремально высокими требованиями к качеству конечного продукта и тяжелыми для обработки физико-химическими свойствами основного полупродукта – трихлорсилана, требуют применения только высоконадежного и проверенного аналитического оборудования для обеспечения безопасности на всех технологических стадиях. На данный момент Сименс является практически единственным поставщиком промышленных анализаторов (в основном газовых хроматографов), максимально адаптированным для использования в этих жестких условиях, и обладающим богатым опытом по внедрению решений под-ключ в производствах поликремния.

### ТХС – крайне опасное вещество

Основным компонентом при производстве поликристаллического кремния является крайне опасное вещество, требующее создания специальных условия для отбора проб и выдвигающее повышенные требования к конфигурации анализатора. Трихлорсилан – бесцветная, дымящаяся на воздухе жидкость с резким запахом и температурой кипения  $+32^{\circ}\text{C}$ . Диапазон воспламеняемости в воздухе от 1,2 до 90,6% обуславливает высокую горючесть. При утечках трихлорсилан распространяется вдоль поверхности земли. Кроме этого, обладает высокой коррозионной активностью, реагируя с металлами с образованием водорода, при взаимодействии с водой или влажным воздухом образуется токсичный хлористый водород и твердый диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ , забивающий и повреждающий аналитические тракты хроматографов. Трихлорсилан вызывает поражение глаз, кожи и дыхательного тракта человека.



# Решение Siemens

## Промышленный поточный анализ

Традиционно, для контроля технологического процесса применяется лабораторный анализ, требующий отбора и транспортировки пробы до анализатора обслуживаемым персоналом, что вызывает неизбежную временную задержку между полученным результатом и реальным составом технологического потока. Опираясь на собственный накопленный опыт, Siemens Process Analytics предлагает решение на базе промышленного хроматографа Maxim II в сочетании со специально разработанной системой подготовки пробы, для автоматического проведения анализа. Помимо оперативного получения более точных результатов, применение хроматографа также исключает необходимость постоянного подключения и отсоединения лабораторного пробоотборного устройства, что значительно снижает риск попадания в систему окружающего воздуха и как следствие ее загрязнения. Общее количество установленных компанией Сименс промышленный анализаторов на производствах поликремния по всему миру превышает 100 единиц.

Аналитический метод и специальная конфигурация Maxim II Промышленный газовый хроматограф имеет модульную конструкцию, что позволяет предлагать для каждого применения оптимальную по соотношению цена/качество конфигурацию. Это особенность находит наилучшее применение на поликремниевых производствах, поскольку измерительная задача имеет свои особенности на каждой стадии процесса:

- воздушный термостат с антикоррозионной продувкой
- изотермический термостат или с возможностью программирования температуры

- материал разделительных колонок выбирается с учетом агрессивности среды
- специальные фильтры для механической и химической очистки газов-носителей - осушка продувочного воздуха
- применение специального оборудования для дозирования и межколоночных переключений
- применение некорродирующих материалов и специальных уплотнений
- применения различных типов детекторов.

## Специальная пробоподготовка

Используя накопленный при реализации предыдущих проектов опыт, Siemens предлагает оптимальную конфигурацию пробоподготовки (рис. 5):

- повышенная герметичность конструкции
- применение коррозионно устойчивых материалов для всех элементов, контактирующих с пробой: трубок, кранов, редукторов, ротаметров
- использование специальных материалов и конструкций всех фитингов
- специальная конструкция для подключения вспомогательных устройств, например, баллонов с калибровкой или лабораторных пробоотборников
- дополнительная продувка защитного шкафа сухим воздухом
- дополнительная антикоррозионная обработка всех компонентов системы.

## Бесклапанное межколоночное переключение

Для хроматографии с применением капиллярных колонок Siemens предлагает специальное патентованное решение для межколоночных переключений, отличающееся малым мертвым объемом, высокоэффективностью и долговременной стабильностью.

Переключение используется для функций обратной продувки, среза основного компонента пробы и распределения пробы по нескольким аналитическим трактам. В устройстве отсутствуют подвижные элементы, контактирующие с пробой, все переключения осуществляются посредством электронных регуляторов давления. Такое решение значительно увеличивает межсервисный интервал для капиллярных колонок и улучшаются разделительные характеристики. Применение технологии обратной продувки уменьшает время анализа по сравнению с обычными лабораторными хроматографами и увеличивает срок службы колонок.

## Контроль микропримесей

При производстве поликристаллического кремния «солнечного качества» важнейшее значение имеет контроль примесей, таких как бор и фосфор. Следовые компоненты, концентрации которых находятся на уровне ppb, например, дихлорсилан, не могут быть измерены с помощью традиционных детекторов.

Siemens предлагает для такие задач специальную модель – детектор на основе гелиевой ионизации, разработанный компанией VICI, и способный измерять органические и неорганические вещества. При правильно подобранных условиях разделения, детектор демонстрирует чувствительность на порядок превышающую характеристики термокондуктометра и пламенно-ионизационного детекторов.



Рис.2. Поликремний



Рис. 3. Солнечные батареи

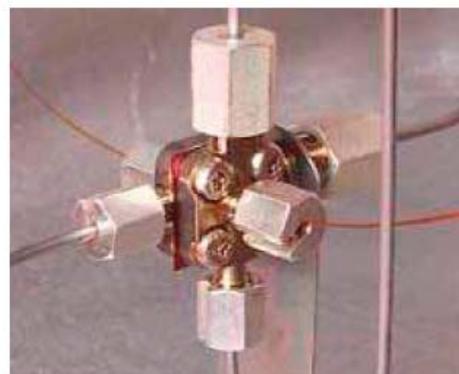


Рис. 4. Модуль бесклапанного переключения

# Преимущества заказчика

## Решение под-ключ

Многолетний опыт в разработке систем промышленного анализа силанов позволяет предлагать надежные комплексные решения для всей системы, начиная от пробоотборных устройств и системы пробоподготовки до конфигурации хроматографа.

## Непрерывные измерения

Анализ проводится без вмешательства обслуживающего персонала, характеризуясь высокой точностью и долговременной стабильностью.

## Точность, скорость, надежность анализа

- зарекомендовавшая себя во всем мире специальная конфигурация системы пробоподготовки
- герметичная конструкция, элементы которой дополнительно обработаны специальными средствами для лучшей коррозионной устойчивости.
- эффективная аналитическая система с бесклапанным межколоночным переключением и высокочувствительными детекторами.

## Управление процессом

- Интеграция анализаторов в систему управления
- Возможность автоматического переключения между различными потоками и функция автоматической калибровки

## Установка на производстве

- Сертифицирован для применения во взрывоопасных зонах
- Диапазон окружающей температуры  $-18...+50^{\circ}$
- Возможность установки непосредственно в точке отбора, что обеспечивает минимальное транспортное запаздывание

## Функции управления и связи

- прямое подключение к PCS
- Совместимость со стандартными промышленными протоколами (Modbus, TCP/IP и др.)
- Возможность удаленного обслуживания
- Возможность создания единой сети анализаторов
- Совместимость с компонентами Simatic

## Резюме

- Снижение расходов и повышение выхода целевого продукта при использовании систем промышленного анализа
- Автоматический анализ с возможностью передачи результатов и оптимизации на их основании технологического процесса
- Система полностью адаптирована к условиям рабочей зоны
- Точность измерений – гарантия высокого качества продукции

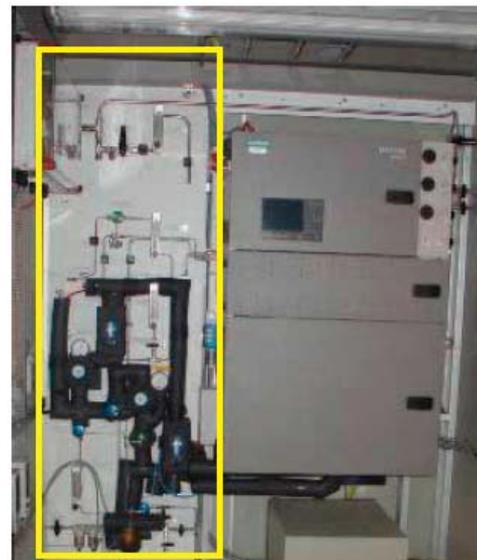


Рис. 5. Система подготовки пробы

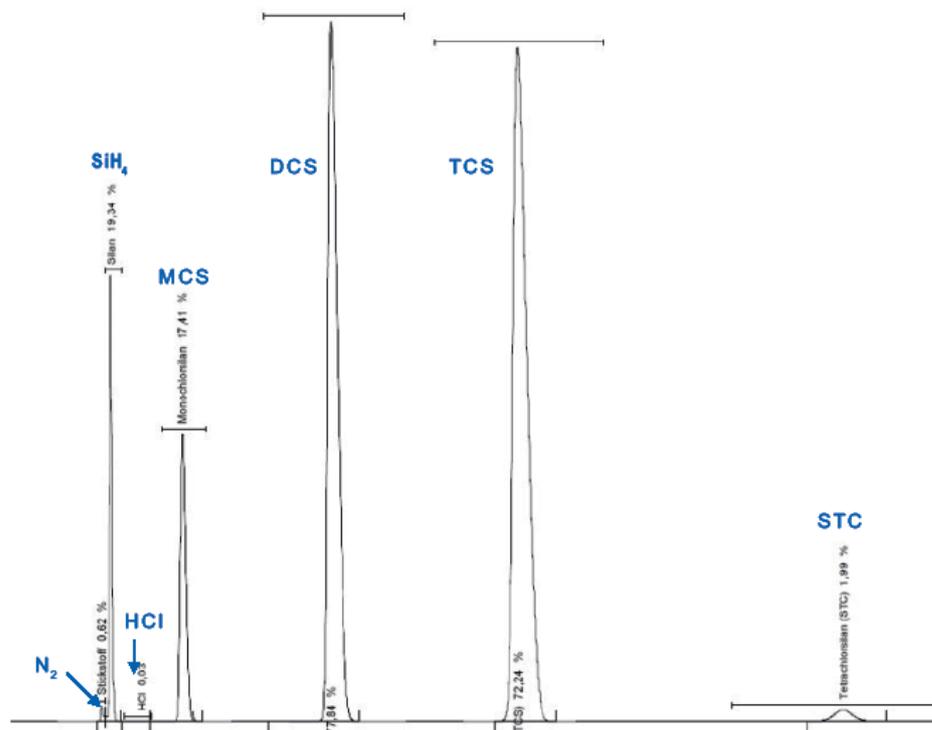


Рис. 6. Пример хроматограммы

Для получения дополнительной информации, Пожалуйста, свяжитесь нашим представительством в Москве.

ООО «Сименс»  
115114, Москва,  
Ул. Летниковская, 11/10, стр. 2

Линзель Сергей Валентинович  
Лисаков Сергей Владимирович  
Межуев Олег Михайлович

(495) 737-2480  
(495) 737-2029  
(495) 737-2163

[sergei.linzel@siemens.com](mailto:sergei.linzel@siemens.com)  
[sergey.lisakov@siemens.com](mailto:sergey.lisakov@siemens.com)  
[oleg.mezhuev@siemens.com](mailto:oleg.mezhuev@siemens.com)