

光伏产业面临多晶硅瓶颈及对策

Polycrystalline Silicon Bottleneck Confronting Photovoltaic Industry and the Countermeasures

梁骏吾/LIANG Jun-wu

中国科学院半导体研究所, 北京 100083

Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

[摘要] 叙述了世界以及中国光伏电池材料发展的形势。目前,世界光伏电池产业仍然以硅光电池为主,然而,自 2004 年以来,全球出现多晶硅短缺,中国的多晶硅也严重不足。这已成为光伏电池发展的瓶颈。因此,必须尽快完成下列紧迫任务:① 国内已在建的多晶硅厂应早日建成、投产;② 应改进多晶硅生产技术,降低硅生产的能耗、冶金硅消耗、氢耗和氯耗,每 kg 硅生产成本和环保指标都应该处于世界先进水平。从长远来看,流床技术将被一些工厂用来生产太阳能级多晶硅。薄膜太阳能电池(含非晶硅、微晶硅基及各种化合物半导体薄膜)具有相当大的潜力,但其产品性能还须改进,应努力使之形成规模生产。

[关键词] 太阳能电池;多晶硅;短缺

[中图分类号] TN304.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)06-0005-03

Abstract: The actual conditions of the photovoltaic industry in the world as well as China were described. At the present time, the solar cells based on bulk crystalline silicon dominate the photovoltaic market. Silicon demand from photovoltaic application is increasing at unprecedented rates. However, since 2004 the global solar cell industry has been experiencing a severe polysilicon shortfall. The situation is even more serious in China and the polysilicon shortage has become the bottleneck of China's photovoltaic industry. In order to get rid of the trouble confronting the photovoltaic industry, the following tasks should be done: ① to complete the construction of polycrystalline silicon plants being still in construction in China; ② to improve the technologies of polysilicon production in order to reduce the energy, metallurgical silicon, chlorine and hydrogen consumption. The polysilicon production cost should be reduced and gain an advance in the competition. The processes should be environment friendly. In a long run, it is expected that fluid bed process will be adopted by a number of manufacturers to supply the photovoltaic industry. There is a big potential in switching over to thin film technology including amorphous silicon, microcrystalline silicon, and compound semiconductor films. However, the challenges of improving performance of the thin film products and scaling up production lie ahead.

Key Words: solar cell; polycrystalline silicon; shortage

CLC Number: TN304.1

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)06-0005-03

太阳能电池及其材料的发展处在当今世界关注的两大问题——能源与环境的交汇点上。无论发达国家还是发展中国家对此都十分重视,仅 2006 年 4 月召开的有关光伏的国际或地区性会议就有 15 个,其重要议题之一就是如何发展光伏电池材料以解决太阳能多晶硅短缺问题。中国作为能源生产和消耗大国,环境问题十分突出,故对太阳能材料的发展必须予以充分关注。

1 国内外太阳能电池生产需求概况

晶体管发明 7 年后的 1954 年,Chapin, Pearson 和 Fuller 成功制备了第一个硅光伏电池^[1],转换效率(η)为 6%;20 世纪 90 年代 η 达到 24.7%。目前大规模生产的硅光伏电池一般 $\eta=14\%\sim 17.6\%$ (单晶)或 $14\%\sim 16\%$ (多晶)。1998 年世界太阳能电池产量为 155 MW,之后以年增长率 30%~40%的高速度发展,2004 年更以 61% 的速度增长到 1 195 MW。其速度大大超过集成电路的增长(表 1)。但由于多晶硅短缺,有些人悲观地估计,2006 年太阳能电池的增长率可能下降到 5%~10%。

表 1 世界太阳能电池产量
Tbl. 1 Global production of solar cells

年份	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
产量(MW)	155	201	288	391	520	744	1 200	1 817	2 180
增长率(%)	2.3	30	43	36	33	43	61	51	20

世界光伏业尝试了各种半导体材料的光伏电池。太阳光谱覆盖紫外到红外波段($0.2\sim 3\ \mu\text{m}$),理想的光伏电池应该能将这些光都利用起来。这样就应该设计多结太阳能电池,用不同带隙的半导体材料,分别收集不同波长的光。这种多结电池转换效率已达 39%,但成本很高,只能应用于某些特殊场合,大量使用的是价格低廉的简单电池,如只有 1 个 p-n 结的简单电池。我们希望在一定的入射功率下得到最大输出功率 P_{out} , $P_{\text{out}}=V_{\text{oc}}\cdot I_{\text{sc}}\cdot FF$ 。式中: I_{sc} 为短路电流; FF 为填充因子; V_{oc} 为开路电压, $V_{\text{oc}}=(nkT/q)\ln(I_0/I_0+1)$, I_0 为暗态饱和电流, $I_0\geq 1.5\times 10^5\exp(-E_g/kT)$ 。材料带隙 E_g 大,则 I_0 小, V_{oc} 大。但 E_g 过大又不能吸收长波光能,于是

收稿日期: 2006-05-10

作者简介: 梁骏吾,男,中国工程院院士,北京市海淀区清华东路甲 35 号中国科学院半导体研究所,研究员,主要研究方向为半导体材料;E-mail: junwuliang@163.com

过的转换效率不高,因此必须回收大量的 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 HCl 和 H_2 。先进的回收系统要求对这些物质的回收率达到 98%~99%。生产 1 kg 硅的物耗指标为冶金级硅消耗 1.2 kg、 SiCl_4 消耗 0.3 kg、氢消耗 1.3 m^3 。此外, SiHCl_3 工艺很安全,而 SiH_4 的安全性差。全世界生产多晶硅的工厂共有 10 家,使用西门子技术的有 7 家,西门子法硅产量占生产总量的 76.7%。

另一类多晶硅批量生产工艺就是 SiH_4 流床法。 SiH_4 以 NaAlH_4 还原 SiF_4 而制成,经纯化后在流床反应器分解: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$,反应温度为 730℃即可,生成的粒状产品最后要脱氢处理。与西门子法比较,其能耗低,电耗仅为 30~40 kWh/kg,投资低。此法一次转化率高达 98%,但缺点是生产物中有大量粉尘(微米直径)。目前,用 SiH_4 流床法批量生产的只有 MEMC Pasadena 公司一家,其产量占硅生产总量的 5.7%。

除上述 2 种技术外还有 2 家公司(ASiMI 和 SGS 公司)用 SiH_4 为原料在西门子式硅沉积炉生长多晶硅,但制备 SiH_4 的方法和 MEMC Pasadena 公司不同。他们以 SiHCl_3 为原料,首先经分馏/歧化反应生成 SiH_2Cl_2 ,后者再歧化生成 SiHCl_3 , SiHCl_3 通过第三次歧化反应生成 SiH_4 。由于每一步骤转换效率都较低,所以要多次循环,耗能量较高。其优点是产品纯度高,适用于区熔生长高阻单晶,转化率高达 99%,副产物少,缺点仍然是粉尘多。此外,ASiMI 公司方法为了降低气相成核的几率,在反应室内引入许多冷却筒,结果其能耗高于西门子法,达到 140 kWh/kg,导致成本高。

2 光伏产业的扩产方案和新方案

由于光伏产业对多晶硅的需求,大多晶硅工厂纷纷扩产,许多新参加者也提出自己的技术方案。扩产方案和新方案如下。

2.1 现成方法的扩展

2.1.1 西门子法增加设备

对于有基础的大厂,这是一种最有把握、最现成的途径。世界第一和第二大多晶硅厂(HEMLOCK 和 Wacker 公司)都采用此方案。为了降低多晶硅的成本,可采取以下措施:① 加快沉积速率;② 在保证质量的前提下加快精馏塔产量;③ 减少一些分析检测环节等。这一方案预计扩产 6 000~7 000 t。具体数字要看合同签订情况。Tokuyama 公司也考虑这个方案。

2.1.2 SiH_4 流床法增加设备

MEMC Pasadena 公司已有 1 700 t/年的生产能力,并打算将产量增加 1 倍。SGS 公司也发展了 SiH_4 流床法,能 400 h 连续工作,能耗为 30 kWh/kg,预计 2008 年可以达到 4 000 t/年规模。此法应该解决的问题是降低金属污染,解决堵塞问题。

2.1.3 SiH_4 原料和西门子反应器扩产

ASiMI 公司一方面发展自己的 SiH_4 流床法,但仍计划用 SiH_4 原料和西门子反应器将产量扩大到 2 600 t/年,预计 2008 年完成。

2.2 新方法的发展

2.2.1 SiHCl_3 氢还原方法,结合用“自由空间反应器”

西门子反应器内的沉积反应发生在气-固两相界面上,反应速度不可能太高。用自由空间可以提高反应温度到硅熔点以上,则可避免粉尘问题,可连续工作又可提高沉积速率至 10 倍。如 Tokuyama 公司发展了气相-液相沉积(VLD)法。VLD 法将沿着 10 t~200 t~2 000 t 规模前进,预计 2008 年投产。缺点是碳浓度高 100 倍达 100 ppma,金属浓度高 20 倍,大于 200 ppbw。目前,少子寿命达 13 μs ,电池效率为 15.6%。

2.2.2 SiHCl_3 流床技术

使用 SiHCl_3 氢还原流床技术,可提高反应效率并降低功耗。Wacker 公司发展了此项技术,反应效率为 65%,电耗 40 kWh/kg,已连续运转 700 h,目前已有 50 t/年炉子 2 台,不过流床法产品的寿命和电池转化效率要低些。Wacker 公司可能在 2007 年建成

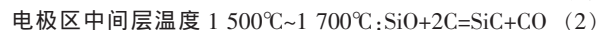
500 t 的实验工厂。

2.2.3 SiH_4 在用硅管的西门子炉子热分解

使用此方案的是德国的 JSSI 公司,这也是一种在西门子炉和自由空间反应器的折中方案。炉温为 800℃,可降低成本。

2.2.4 用碳还原硅石(SiO_2)并结合若干物理化学提纯方法

1) 碳还原法使用电弧炉,实际反应比较复杂:



(3)式产生的液态硅流出电弧炉,冷却后就是冶金级硅产品。此法得到的冶金硅纯度可达 99%,不能满足太阳能电池需求,但能耗仅为 12~14 kWh/kg。如能提高质量,当然人们是向往的。

SOLSILS 方法是用炭黑和硅石粉为原料,在对离子火焰中进行还原反应,得到的产品是 SiC,然后在电弧炉中将 SiC 与 SiO_2 反应,得到液体硅。

2) 另一类方案是将反应气体,如 H_2O 和 H_2 或惰性气体与硅液反应,或用等离子反应气体和液硅反应。还可以结合定向凝固,使杂质在尾部富集,而头部硅的纯度得到提高。Elkem 公司采用二步法^[6],第一步是成渣,除去某些杂质;第二步是浸取。生产硅的能耗仅为常规方法的 20%~25%。

2.2.5 用 SiCl_4 为起点,使用金属还原

如用 Na 蒸气和 SiCl_4 气体在 $\text{H}_2 + \text{Ar}$ 的等离子体中还原,选择合适的温度,使 NaCl 气化与液态硅分离,副产品 NaCl 再经电解得到 Na 和 Cl_2 ,后者用重复来产生 SiCl_4 。

类似地,用 Zn 蒸气还原 SiCl_4 生成 Si 和 ZnCl_2 ,既可以用西门子式反应器也可以用流床反应器。

2.2.6 电解法

电解时将 SiO_2 在 1 000℃的氟化物中溶解,然后将 SiO_2 电解得到硅和氧。杂质在渣中富集。以上这些方案都在试验之中,有的在 20 世纪 50 至 70 年代已开始试验。但到目前为止,有的只是小规模试验线,有的尚处实验室阶段,一般给出的日程表是到 2007~2008 年达到批量生产。中国是一个使用多晶硅的大国,对于各种创新应予以支持。至于项目的筛选可通过招标、评审,择优支持。

总之,当今太阳能电池仍然以硅为主,我国多晶硅的生产应以先进的西门子技术为骨干,其次是流床法。薄膜硅(含多晶、微晶、非晶)电池也是应关注的发展方向。对于生产太阳能电池的各种新材料、新方法要有适当安排,使我国的光伏事业走向健康发展之路。

参考文献 (References)

- [1] CHAPIN D M, FULLER C S, PEARSON G Z. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power[J]. J Appl Phys, 1954(25):676-677.
- [2] GREEN M A. In Modern Semiconductor Device Physics, Sze S.M. (Ed.) 施敏主编. 现代半导体器件物理[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [3] HENRY C H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells [J]. J Appl Phys, 1980(51): 4494-4500.
- [4] 梁骏吾. 兴建年产一千吨电子级多晶硅工厂的思考 [J]. 中国工程科学, 2000, 2(6):33-35.
- [5] 梁骏吾. 电子级多晶硅生产工艺[J]. 中国工程科学, 2000, 2(12):34-39.
- [6] LAM K B, CHIAO M, LIN L. A micro photosynthetic electrochemical cell [C]. Proc. IEEE Conf. on Micro Electro Mechanical Syst. (MEMS Jan.19-23,2003), Kyoto Japan, 2003: 391-394.
- [7] YU K M, WALUKIEWICZ W, WU J, et al. Diluted ZnMnTe Oxide: a multi-band semiconductor for high efficiency solar cells [J]. Phys Stat Sol (b), 2004, 241(3): 660-663.

(责任编辑 胡春华)