

中国科学院国家科学图书馆

科学研究动态监测快报

2008年1月15日 第2期（总第48期）

先进制造与新材料科技专辑

中国科学院先进制造与新材料创新基地

中国科学院规划战略局

中国科学院国家科学图书馆武汉分馆

中国科学院国家科学图书馆武汉分馆 武汉市武昌区小洪山西 25 号
邮编：430071 电话：027-87199180 电子邮件：jiance@mail.whlib.ac.cn

太阳能级多晶硅制备新工艺

编者按：硅材料是太阳能产业最重要的基础原材料，其中又以晶体硅材料为主。但随着近年来太阳能电池产量的显著增长，晶体硅材料开始出现短缺，并导致其价格不断上涨，严重制约了太阳能产业的发展。为了应对原材料短缺与价格不断上涨的压力，研究界与业界积极通过扩展设备和引入新的制备工艺来提高晶体硅材料的生产能力。本文概述了近年来涌现出的太阳能级多晶硅制备新工艺，希望能为我国的太阳能级多晶硅产业提供参考。

多晶硅是硅产品产业链中的一个极为重要的中间产品，是制造单晶硅、太阳能电池及高纯硅制品的主要原料，因而成为信息产业和新能源产业最基础的原材料。

根据纯度的不同，多晶硅通常分为冶金级多晶硅（工业硅）、太阳能级多晶硅（简称“太阳能级硅”）与电子级多晶硅（简称“电子级硅”）。太阳能级硅的纯度要求是99.9999%（6个9）以上，相对于电子级硅的99.999999999%（11个9）要低得多。过去用于太阳能电池的多晶硅主要来自于电子级硅的等外品以及单晶硅头尾料、锅底料等，供应量很小。随着光伏产业的迅猛发展，其对多晶硅的需求量迅速增长：2005年，在全球范围内多晶硅产量中，电子级多晶硅占接近60%，太阳能级多晶硅占40%多，2006年两者用量接近，预计到2008年太阳能级硅的需求量将超过电子级硅¹。多晶硅的严重短缺，引起全球多晶硅业内外人士广泛关注，除了各大生产企业纷纷扩产和新建外，各大企业与研究机构都争相开发低成本、低能耗的太阳能级硅制备新技术与新工艺，并趋向于把生产低纯度太阳能级硅的工艺和生产高纯度电子级硅的工艺区分开来，进一步降低成本。

近年来出现了不少新技术、新工艺，其中改良西门子法、硅烷热分解法、流化床反应炉法三种技术已比较成熟，应用也较为广泛，既可用于太阳能级多晶硅的生产，也可用于电子级多晶硅的生产，其它几种则主要是用于太阳能级多晶硅的生产。

1 改良西门子法——闭环式 SiHCl_3 氢还原法

1955年西门子公司研究成功开发了用 H_2 还原 SiHCl_3 ，在硅芯发热体上沉积硅的工艺技术，并于1957年建厂进行工业规模生产，这就是通常所说的西门子法²。随后，西门子工艺的改进主要集中在减少单位多晶硅产品的原料、辅料、电能消耗以及降低成本等方面，于是形成当今广泛应用的改良西门子法。

¹ 水清木华研究中心：《2006 年全球太阳能多晶硅产业链研究报告》，2007 年 1 月

² 《2006 年中国太阳级硅材料及硅太阳电池研讨会》大会报告，<http://www.sinocome-sunlight.com/down/2006yant aohui.ppt>

改良西门子法在西门子法工艺基础上，增加还原尾气干法回收系统、 SiCl_4 氢化工艺，实现了闭路循环，所以又称（闭环式 SiHCl_3 氢还原法）。改良西门子法包括5个主要生产环节： SiHCl_3 合成、 SiHCl_3 精馏提纯、 SiHCl_3 的氢还原、尾气的回收以及 SiCl_4 的氢化分离。改良西门子法的生产流程是用氯和氢合成 HCl （或外购 HCl ）， HCl 和工业硅粉在一定的温度下合成 SiHCl_3 ，然后对 SiHCl_3 进行分离精馏提纯，提纯后的 SiHCl_3 在氢还原炉内进行化学气相沉积（CVD）反应生产高纯度多晶硅。该方法通过采用大型还原炉，降低了单位产品的能耗；通过采用 SiCl_4 氢化和尾气干法回收工艺，明显降低了原辅材料的消耗，所生产的多晶硅占当今世界生产总量的70~80%。改良西门子法生产多晶硅仍属于高耗能的产业，其中电力成本约占总成本的70%左右。

目前，国内外现有的多晶硅厂绝大部分采用此法生产太阳能级多晶硅与电子级多晶硅。我国目前已经投产的企业包括峨嵋半导体材料厂（四川峨嵋山市）、洛阳中硅（河南洛阳）、新光硅业（四川乐山），在建的企业包括宁夏阳光（宁夏石嘴山）、深圳南玻（湖北宜昌）、爱信硅科技（云南曲靖）、江苏中能（江苏徐州）、江苏顺大（江苏扬州）、亚洲硅业（青海西宁）、江苏大全集团（重庆万州）等。

2 新硅烷法——硅烷热分解法

1956年，英国国际标准电气公司的标准电讯实验所研究成功了 SiH_4 热分解制备多晶硅的方法，被称为硅烷法。1959年日本的石冢研究所也同样成功研究出该方法。美国联合碳化物公司（Union Carbide Corporation）研究歧化法制备 SiH_4 ，1980年发表最终报告，综合上述工艺并加以改进，诞生了新硅烷法多晶硅生产工艺。³

硅烷法与改良西门子法接近，但中间产品不同，改良西门子法的中间产品是三氯氢硅（ SiHCl_3 ），硅烷法的中间产品是硅烷（ SiH_4 ）。硅烷是以 SiCl_4 氢化法、硅合金分解法、氢化物还原法、硅的直接氢化法等方法制取，然后将制得的硅烷气提纯后在热分解炉中生产纯度较高的棒状多晶硅。采用该方法生产粒状多晶硅的主要厂商——美国MEMC Pasadena公司是以四氟化硅为原料，采用无氯化工艺生产硅烷，经过提纯的高纯硅烷以液体的形态被贮存在贮罐内。然后将很小的籽晶颗粒导入热分解反应器内，硅烷及氢气按一定比例通入热分解反应器，硅烷在流化床上的籽晶周围进行热分解反应，籽晶颗粒逐渐长大，长到平均尺寸1000 μm 左右为止。⁴

新硅烷法和改良西门子法是目前世界上两种主要的多晶硅生产方法。新硅烷法既可生产粒状多晶硅又可生产棒状多晶硅，改良西门子法主要用于生产棒状多晶硅。新硅烷法与改良西门子法相比，具有反应温度较低、热效率高、耗电省、原料消耗低、硅烷提纯容易、产品纯度高等特点。特别是随着近几年来直拉单晶硅炉连续加

³ 《2006年中国太阳级硅材料及硅太阳电池研讨会》大会报告，http://www.sinocome-sunlight.com/download/2006yant_aohui.ppt

⁴ 汤传斌. 粒状多晶硅生产概况. 有色冶炼, 2001,(3):29-31,42

料系统制造技术的发展及其在直拉单晶硅生产工艺上的应用，新硅烷法生产粒状多晶硅工艺成为一种很有前途的新工艺，到较快的发展。

3 流化床法

流化床法是美国联合碳化物公司早年研发的多晶硅制备工艺技术。该方法以 SiCl_4 、 H_2 、 HCl 和工业硅为原料，在高温高压流化床内（沸腾床）生成 SiHCl_3 ，将 SiHCl_3 再进一步歧化加氢反应生成 SiH_2Cl_2 ，继而生成硅烷气。制得的硅烷气通入加有小颗粒硅粉的流化床反应炉内进行连续热分解反应，生成粒状多晶硅产品。因为在流化床反应炉内参与反应的硅表面积大，所以该方法生产效率高、电耗低、成本低。该方法的缺点是安全性差，危险性大，还有就是产品纯度不高，不过基本能满足太阳能电池生产的使用⁵。因而，该方法比较适合大规模生产廉价太阳能级多晶硅。

目前采用该方法生产粒状多晶硅的公司包括：美国MEMC公司、挪威可再生能源公司（REC）⁶、德国威克公司（Wacker）等。特别是REC，它以硅烷气为原料，利用流化床反应器闭环绿色工艺制备粒状多晶硅，纯度甚至接近电子级硅，而且基本上不产生副产品和废弃物，这一特有专利技术使得REC在全球太阳能行业中处于独一无二的地位。^{7,8}

REC积极致力于开发新型专利技术，其开发的粒状多晶硅沉积技术——流化床反应器技术（Fluidized Bed Reacto Technology, FBR）^{9,10}的特点是让多晶硅在流化床反应器中沉积，而不是传统的热解沉积炉、西门子反应器。该技术可以极大地降低建厂投资和生产能耗，被认为最有可能成为太阳能专属的多晶硅量产技术。过去几年中，REC进行了该技术的试产，于2006年3月在华盛顿Moses Lake 新建了其第三座硅工厂，利用该技术生产太阳能级多晶硅，并于2006年11月完成了硅烷单元的升级，这使得其太阳能级多晶硅产能翻倍，2008年生产能力将增至13500t。^{11,12}

此外，REC正积极开发下一代流化床多晶硅沉积（Fluidized bed polysilicon deposition, 预计2008年可以用于试产¹³）技术和改良的西门子—反应器技术（Modified Siemens-reactor technology）以进一步降低能耗，从而降低成本¹⁴。

4 冶金法

1996年起，在日本新能源产业技术综合开发机构（NEDO）支持下，日本川崎

⁵ <http://www.freepatentsonline.com/4786477.html>

⁶ REC公司成立于1996年，总部位于奥斯陆，由REC Silicon、REC Wafer、REC Solar三部分组成，旗下有A SIMI和SGS两家公司从事晶体硅的生产，是世界上唯一一家业务贯穿于整个太阳能行业产业链的公司，是世界最大的太阳能级多晶硅生产商、最大的太阳能晶片生产商之一，同时也是重要的太阳能电池和模板生产商。

⁷ http://www.recgroup.com/default.asp?V_ITEM_ID=454

⁸ Capital Markets Day Fluidized Bed Reactor, http://www.recgroup.com/default.asp?FILE=items/1390/249/03_FB_R_technology.pdf

⁹ http://www.recgroup.com/default.asp?V_ITEM_ID=454

¹⁰ http://www.recgroup.com/default.asp?FILE=items/1390/249/03_FBR%20technology.pdf

¹¹ http://www.recgroup.com/default.asp?V_ITEM_ID=454

¹² 艾默生圆满完成REC在Moses Lake的硅工厂的升级,艾默生过程管理中国通讯,2006,4

¹³ Q-CELLS AG Financial Year 2006, http://www.qcells.de/medien/ir/presentationen/financial_year_2006.pdf

¹⁴ Capital Markets Day REC Silicon, http://www.recgroup.com/default.asp?FILE=items/1390/249/07_REC_Silicon.pdf

制铁公司（Kawasaki Steel）开发出由冶金级硅生产太阳能级硅方法，该方法采用电子束和等离子冶金技术结合定向凝固方法，是世界最早宣布成功的冶金法（metallurgical method）。冶金法的主要工艺是¹⁵：选择纯度较好的工业硅（即冶金硅）进行水平区熔单向凝固成硅锭，去除硅锭中金属杂质聚集的部分和外表部分后，进行粗粉碎与清洗，在等离子体融解炉中去除硼杂质，再进行第二次水平区熔单向凝固成硅锭，去除第二次区熔硅锭中金属杂质聚集的部分和外表部分，经粗粉碎与清洗后，在电子束融解炉中去除磷和碳杂质，直接生成太阳能级多晶硅。

此外，一些公司分别提出了一些湿法精炼的方法，例如德国Wacker公司首先采用酸浸，使得硅金属中的金属杂质进入溶液，随后对浸出后的渣滓进行熔化，最后进行定向凝固；而Bayer AG公司首先也采用酸浸，然后在反应性气体（氢气、水蒸气、四氯化硅）中熔化，以除去其中的一些杂质。最后采用真空和定向凝固的方法，已达到除杂的效果；挪威Elkem公司的方法主要是：金属硅进行破碎后进入酸浸，然后加入高纯金属，采用定向凝固等方法处理硅中的杂质。Elkem公司已建厂投产，预计到2008年底将形成5000吨/年的生产能力。

5 蒸汽—液体沉积法

蒸汽—液体沉积法/汽—液沉积法（vapor to liquid deposition，又称作“熔融析出法”）是多晶硅制造商日本德山公司（Tokuyama）于1999~2005年开发出的具有专利权的太阳能级多晶硅制备技术¹⁶。德山公司开发该技术的最初目标是“低成本”，即尽量从三氯硅烷中找到最大沉积率，而不是追求纯度。利用VLD技术生产的多晶硅不是颗粒状，而是大的结晶块。主要工艺是：将反应器中的石墨管的温度升高到1500℃，流体三氯氢硅和氢气从石墨管的上部注入，在石墨管内壁1500℃高温处反应生成液体状硅，然后滴入底部，温度回升变成固体粒状的太阳能级多晶硅。据称其沉积速度大大高于制造半导体级多晶硅所达到的水平。

目前，德山公司已经解决与使用VLD法相联系的技术上的大部分困难，完成了年产200t/Y试验线建设，并开始试生产，但由于扩大生产工艺存在一些问题，原定于2008年的大型商业性工厂建设计划推迟进行¹⁷，VLD技术完全投入商业应用可能还需要数年时间。¹⁸

6 热交换炉法

美国Crystal Systems公司采用热交换炉法（Heat Exchanger Method）提纯冶金级硅，制备出200 kg、58 cm的方形硅锭。主要工艺为加热—熔化—晶体生长—退火—冷却循环过程，整个生产工艺都由计算机程序控制¹⁹。该工艺可与各种太阳能电池

¹⁵ 于站良,马文会,戴永年.太阳能级硅制备新工艺研究进展.轻金属,2006,(3):43-47

¹⁶ Tokuyama 气液沉积法(VLD)制取多晶硅,<http://bbs.solarzoom.com/attachment.php?aid=1265>.

¹⁷ 郭瑾,李积和.国内外多晶硅工业现状.上海有色金属,2007,28(1):20-25,46

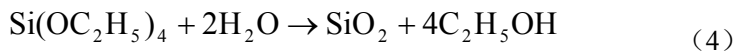
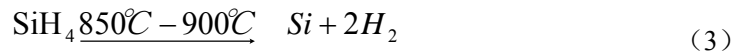
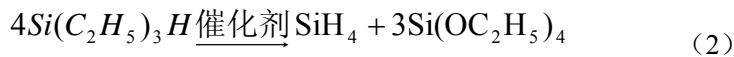
¹⁸ <http://cnt.today.reuters.com/stocks/financeArticle.aspx?type=topNews&storyID=87019+05-Nov-2007+RTRS>.

¹⁹ <http://www.crystalsystems.com/silicon.html>.

工艺兼容，提纯各种低质硅以及硅废料等，还可使冶金级硅的难以提纯的B、P杂质降到了一个理想的数值，所以又称“重掺硅废料提纯法”，该方法最终成本价可望控制在20美元/kg以下。

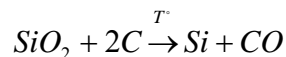
7 无氯技术

无氯技术（Chlorine Free Technology）是由俄罗斯INTERSOLAR中心和美国国家可再生能源实验室（NREL）在前苏联的SiH₄热分解法抽取多晶硅的工艺基础上改进开发出的一种专利技术^{20,21}，是一种很有发展前途的太阳能级多晶硅制备技术。其原料为冶金级硅，工艺流程包括：（1）冶金级硅与乙醇在催化剂作用下280℃时与C₂H₅OH反应生成Si(OC₂H₅)₃H；（2）Si(OC₂H₅)₃H在催化剂作用下又分解为SiH₄和Si(OC₂H₅)₄；（3）利用低能耗浓缩与吸附方法从上述混合物中提纯的SiH₄在850~900℃的高温下热解生成高纯多晶硅和氢气；水解Si(OC₂H₅)₄可以得到高纯SiO₂或硅溶胶，生成的乙醇可回收利用。利用该工艺技术生产1 kg的多晶硅仅需要15~30 kWh的能量，硅产量（多晶硅、主要副产品、硅溶胶）可达80~90%。具体工艺如下²²：



8 碳热还原法

碳热还原法是采用高纯碳还原二氧化硅，该方法主要是基于以下反应：



西门子公司的碳热还原工艺为：将高纯石英砂制团后用压块的炭黑在电弧炉中进行还原。炭黑是用热HCl浸过，其纯度和氧化硅相当，因此杂质含量得到了大幅度降低。目前该方法存在的主要问题是碳的纯度得不到保障，炭黑的来源比较困难。因此如果能采用纯度较高的木炭、焦煤和SiO₂作为原材料，这种方法将非常有发展前景。²³

目前，碳热还原方法的主要研究方向包括：优化给料的形状、粒度组成；优化反应炉内的温度模式；选择将硅从反应炉中提取的最佳条件；优化废气利用（一氧

²⁰ E.Belov, V. Gerlivanov, V. Zadde, S. Kleschevnikova, N. Korneev, E. Lebedev, A. Pinov, Y. Tsuo, E. Ryabenko, D. Strebkov, E. Chernyshev, Preparation Method for High Purity Silane, Russian Patent No. 2129984 (Priority claimed: June 25, 1998. Publ.: Russian Patent Bulletin No. 13, May 5, 1999).

²¹ Y. Tsuo, E. Belov, V. Gerlivanov, V. Zadde, S. Kleschevnikova, N. Korneev, E. Lebedev, A. Pinov, E. Ryabenko, D. Strebkov, E. Chernyshev, Method of High Purity Silane Preparation, US Patent No. 6,103,942 (Publ.: Aug. 15, 2000. Priority claimed: Apr. 8, 1999).

²² Chlorine Free Technology for Solar-Grade Silicon Manufacturing. National Renewable Energy Laboratory. 2004.

²³ 于站良,马文会,戴永年.太阳能级硅制备新工艺研究进展.轻金属,2006,(3):43-47

化碳、二氧化碳)；考虑自动化原料装填和自动化取硅的可能性。

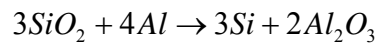
表1将碳热还原法与其它不同多晶硅制备工艺进行了比较。

表1 多晶硅制备工艺比较

| 制备方法 | 西门子法 | 硅烷法 | 碳热还原法 |
|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------------|
| 每公斤多晶硅耗能 (千瓦时) | 170 | 40~100 | 30~50 |
| 成本(美元) | 40~80 | <20 | <20 |
| 合成方法(温度、压力) | 三氯硅烷(1大气压、 280℃) | 硅烷(1大气压、 -180℃) | SiO ₂ +C(1大气压, 1700 ℃) |
| 反应炉的结构材料 | 高锰抗腐蚀钢 | 碳钢 | 钢、石英、石墨 |

9 铝热还原法

铝热还原法是利用CaO-SiO₂液相助熔剂在1600~1700℃下进行下列反应，对石英砂进行铝热还原。



CaO-SiO₂液相助熔剂一方面可以溶解副产物氧化铝，同时又可作为液-液萃取介质。一旦硅被释放出来，因与助熔剂不互融从而被分离开来。由于硅的密度较小，它将浮在上层，经过一段时间后，将其灌入铸模中进行有控制的正常凝固，以便分离分离系数小的杂质。用这种新的、半连续的工艺能得到比通常冶金级硅纯度高的硅。它具有较低的硼、碳含量，然后将其进行破碎、酸洗和液-气萃取。

此外，采用高纯金属还原硅的卤化物也是一条比较理想的途径。许多研究人员已采用不同的高纯还原剂还原硅的卤化物，得到纯度比较高的太阳能级多晶硅。但是由于成本和最后产品质量等原因，到目前为止还没有实现工业化生产。

10 常压下碘化学气相传输净化法

美国国家可再生能源实验室报道了一种从冶金级硅中制造太阳能级硅的新方法——常压碘化学气相传输净化法(atmospheric pressure iodine chemical vapor transport purification, APIVT)²⁴。首先，碘(I)与冶金级硅反应生成SiI₄，高温下SiI₄进一步与冶金级硅反应生成SiI₂。当原材料Si的温度约为1200℃、衬底温度为1000℃时，SiI₂很容易分解，此时Si的沉积速率将大于5 μm/min。再通过以下几种途径可有效剔除冶金级硅中的杂质：1) 当碘与冶金级硅初步反应时，碘化物杂质的形成早于或迟于SiI₄的生成；2) SiI₄的循环蒸馏提纯过程将使蒸气压低于SiI₄的金属碘化物留在蒸馏塔的底部，而高于SiI₄者则到达蒸馏塔的顶部，巨大的蒸汽压差使它们易于分离开来；3) 在Si从SiI₂中沉积的过程中，多数金属碘化物的标准生成自由能的负

²⁴ Ciszek T.F., Wang T.H., Page M.R., et al. Solar-Grade Silicon from Metallurgical-Grade Silicon Via Iodine Chemical Vapor Transport Purification. National Renewable Energy Laboratory. 2002.

值较大，因而比SiL₄和SiI₂要稳定得多，且很容易保持为气相，从而在沉积区域不会被重新还原出来。

11 锌还原法

在第二次世界大战期间，美国杜邦公司曾采用锌（Zn）还原SiCl₄制出多晶硅，供美国的电子公司生产高频二极管，但用途未扩大²⁵。此后，日本智索（Chisso）公司一直以确立利用锌还原法制造太阳能级硅的技术为目标，并取得重要进展。日本智索、新日矿控股、东邦钛3家公司于2007年1月31日设立研究、制造及销售太阳能电池用多晶硅的新公司“日本太阳硅公司”，目标是力争2008年6月确立太阳能电池用多晶硅的量产化技术。²⁶

智索公司的太阳能级硅新技术工艺是基于四氯化硅（SiCl₄）用锌（Zn）还原反应生产多晶硅。虽然这一技术不是新技术，但该新工艺可以生产出6个9纯度的太阳能级硅，而且采用全封闭系统，具有较低的成本。该工艺的具体流程是：首先在流化床反应器中，利用Cl₂-N₂混合物将金属硅氯化为四氯化硅（SiCl₄），该反应产率达近100%；接着，四氯化硅蒸气用蒸馏提纯，然后用锌蒸气还原生成ZnCl₂和Si的针状结晶。副产物ZnCl₂从未反应气体中用冷凝法分除，然后固化，经电解可以重复作为原料使用；未反应的SiCl₄可再用于还原过程中。²⁷

氯化反应使用智索的氯硅烷（Chlorosilane）制造技术，还原反应利用智索上世纪60年代开发的技术。同时还融合了东邦钛为制造金属钛而开发的电解技术以及新日矿集团的高纯度金属技术。此次的制造技术于2002~2005年度与日本新能源和产业技术开发组织（NEDO）共同开发而成。²⁸

利用该工艺生产出的太阳能级硅含Zn量小于1 Ppm，其它所有杂质未检出，完全符合太阳能太阳用的性能。该工艺生产成本完全可与约2000吨/年生产规模的工厂相竞争。

表2 太阳能级多晶硅生产新工艺研究概况

| 企业名称 | 国别 | 新工艺研究概况 |
|-----------------|----|--|
| Chisso | 日本 | 计划开展SiCl ₄ 锌还原法量产验证性研究 |
| Crystal Systems | 美国 | 热交换炉法 |
| ECN | 荷兰 | Energy Research Center of the Nethererlands（ECN）正在研究硅石热碳还原工艺，目标是研发低成本太阳能级工艺，目前处于实验室阶段。 |

²⁵ 《2006年中国太阳级硅材料及硅太阳能电池研讨会》大会报告，<http://www.sinocome-sunlight.com/down/2006yantaohui.ppt>

²⁶ 智索等将设立制造太阳能电池用硅的“日本太阳硅公司”，<http://china.nikkeibp.co.jp/china/news/nano/nano200701050110.html>

²⁷ 生产太阳能电池级硅的改进工艺，http://energy.worldenergy.com.cn/2007/0117/content_7258.htm

²⁸ 智索等三公司将对太阳能电池多晶硅制造技术进行验证，<http://www.nikkeibp.com.cn/china/news/news/200609/semi200609250107.html>

| | | |
|-----------------|----|--|
| Elkem Solar | 挪威 | 其开发的冶金级硅化学提纯工艺为：选用纯冶金级硅→渣化→定向凝固→破碎→磨光→化学浸出。Elkem Solar 公司已建厂投产，预计到2008年底将形成5000吨/年的生产能力。 |
| Dow Corning | 美国 | 2006年，Dow Corning、Crystal systems Inc 和GE Energy (原Astropower Inc) 合作研发，采用冶金精炼法制备出具有商业价值的PV1101 太阳能级多晶硅。与传统多晶硅混合使用，获得良好的太阳能电池特性。虽未见到有关Dow Corning 制备太阳能级多晶硅的工艺报道，但与它合作的Crystal System Inc 通过熔融金属硅渣化与水气反应去除硼和磷，然后用HEM炉定向凝固。 |
| HemLock | 美国 | 2008年实现以三氯氢硅、二氯二氢硅、硅烷为原料，采用流化床反应器的多晶硅生产新技术，主工艺过程仍属于西门子工艺。 |
| Invensil | 法国 | 等离子纯化冶金硅工艺 |
| JFE Steel | 日本 | 1996年起，Kawasaki Steel在NEDO支持下开发的由冶金级硅生产太阳能级硅方法。采用电子束和等离子冶金技术结合定向凝固方法，曾建立试验厂，是世界最早宣布成功的冶金法，但一直未用于生产。JFE Steel在此基础上，加上新的工艺改进，提升了精炼能力，于2006年6月公告建成年产100吨商业线，于10月开始运转，并宣布要建大生产线。 |
| JSSI | 德国 | 利用Silane-FSR (free-space Reactor) 生产出粉状硅，然后压制成型再使用，2008年将形成850吨/年的生产能力。 |
| MEMC | 美国 | MEMC 本土工厂采用H ₂ SiF ₆ 与NaAlH ₄ 反应生成的甲硅烷气为原料，通过流化床反应炉闭环工艺生产粒状多晶硅，年生产能力达2 700吨，基本上不产生副产品和废弃物。 |
| NTNU and SINTEF | 挪威 | 熔盐电解法 |
| REC Silicon | 挪威 | 其发的流化床反应器技术使多晶硅在流化床反应器中沉积，该技术可以极大地降低建厂投资和生产能耗。2005 年一季度年产200吨反应器开始生产性试验。REC正积极开发流化床多晶硅沉积技术和改良的西门子-反应器技术。 |
| Tokuyama | 日本 | 气态TCS 和氢从上端进入加热至1500 °C的石墨管，还原出的硅以液态状沉积，并滴落，冷却成粒状。完成了年产200t 试验线建设，并开始试生产。VLD 引导线原计划于2006 年作样品质量评价和成本目标验证，由于扩大生产工艺存在点问题，原计划均推迟进行。 |
| Wacker | 德国 | 以三氯氢硅和氢气为原料，流化床反应器，工业级试验线用了两个多晶硅反应器，反应器为FBR型。100吨试验线在2004年10月投入运行，除反应器外主工艺仍属于西门子工艺。 |

马廷灿 冯瑞华 姜山 黄可 黄健 万勇 编写