

电子级硅料清洗质量影响因素分析

赵云 陈辉

(洛阳中硅高科技有限公司, 河南 洛阳 471000)

[摘要] 电子级多晶硅中金属杂质含量的控制要求较高,其生产工艺、后处理工艺比较严格。电子级多晶硅料在破碎处理中难免会造成二次金属引入的问题,因此对破碎后的电子级多晶硅料进行清洗显得尤其重要。本文分析了电子级多晶硅料清洗质量的影响因素,包括清洗工艺、清洗剂选择、清洗设备材质及环境洁净度和人为操作因素等,并提出相应的控制措施。

[关键词] 电子级多晶硅; 清洗质量; 清洗剂; 超声槽材质; 环境洁净度; 控制措施

[中图分类号] TM304.1+2

[文献标志码] B

[文章编号] 2097-2423(2023)06-0049-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.06.009

0 前言

电子级多晶硅是半导体工业、电子信息产业最主要、最基础的功能性材料。近年来,随着市场需求的急增,电子级多晶硅产量逐年提升,国内生产规模也在逐步扩大,但其高纯度的生产工艺、严格的后处理工序使其规模化生产门槛较高,因此国内仅少数几家企业具备电子级多晶硅的生产能力。目前,中国电子级多晶硅和硅基电子气体大部分依赖进口,预计到2025年国内对电子级多晶硅的需求量将达到10000t左右。近几年,国内一些多晶硅企业通过技术引进与自主研发相结合的方式开发电子级多晶硅产品,并取得了一定的技术突破,但其配套的后处理工艺尚待优化和完善,尤其硅料的破碎和清洗工艺。电子级多晶硅破碎方法主要有机械鄂式破碎、高压脉冲破碎、微波加热破碎、滚轮挤压破碎与人工破碎等。这些破碎方式都会引入新的杂质,导致破碎后的硅料表金属含量达不到电子级多晶硅表金属要求,需要再进行酸洗处理才能使电子级多晶硅产品最终满足各项指标要求。

本文分析影响硅料清洗质量的各因素,包括清洗工艺、清洗剂选择、清洗设备材质及环境洁净度和人为操作因素等,并提出相应的控制措施,为后续电

子级硅料规模化生产提供参考。

1 清洗工艺的影响及控制措施

我国的多晶硅工艺技术近几年发展比较迅速,硅料清洗工艺也在不断优化,主要清洗流程如图1所示。



图1 典型的清洗工艺流程

目前多数半导体企业对电子级硅料的规格需求均较小,且质量要求高,具体体现在硅料的内在等级检测和表金属分析上。内在等级的判断是多项指标的综合结果,表金属杂质的去除主要在于清洗环节,因此电子级多晶硅产品对清洗工艺要求很高。

在有关清洗工艺的研究中,重点针对清洗剂的选择、清洗剂的配比以及清洗流程的优化开展。

1.1 清洗剂的选择

清洗包括预清洗和常规清洗,但预清洗并不是必要流程,可根据物料状态进行选择。比如对于油污污染等,大多采用碱性清洗液预清洗;针对可能存在的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等金属化合物^[1],大多采用盐酸溶液、过氧化氢溶液和水组成的混合清洗液进行预去除。在有预清洗环节的清洗工艺中,预清洗阶段使用的清洗液纯度要求尽量高,且不可含有较高的金属杂质^[3]。预清洗后的硅料经过水冲洗后仍需要按一般流程采用常规清洗剂(一般是 HNO_3 和 HF 的混合酸液)清洗。

[收稿日期] 2023-07-31

[作者简介] 赵云(1983—),女,本科,中级工程师,现从事多晶硅生产工艺研究工作。

[引用格式] 赵云,陈辉.电子级硅料清洗质量影响因素分析[J].绿色矿冶,2023,39(6):49-52.

目前已具备电子级多晶硅生产规模的企业,厂房设计基本按照电子级厂房洁净等级要求进行建设,通过有效的管理手段可以避免出炉、运输环节的污染,预清洗环节一般可以省略。

常规清洗采用 HNO_3 和 HF 的混合酸液。市场上硝酸和氢氟酸按纯度划分为不同等级,相应的标准虽尚未制定,但参照《电子级多晶硅》(GB/T 12963—2022),电子三级硅料总表金属杂质(Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Al、K、Na、Ti、Mo、W、Co)含量 $\leq 5.0 \text{ ng/g}$ ^[2],即要求这两种酸中金属杂质总含量不能超过 5.0 ng/g 。

对于清洗工艺后续使用的高纯水,一般由成套装置制取,工艺比较成熟,电阻率高于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的

高纯水可满足要求。

1.2 混酸比例影响

长期的实践表明,在杂质去除效果及效率方面, HNO_3 与 HF 混酸的清洗效果较好。两种酸的配比直接影响硅料的清洗质量,常规配比一般有4:1、5:1、8:1(体积比)等。为对比不同混酸配比对硅料清洗质量的影响,开展如下试验:取同一批硅料,分别用不同比例的混合酸在相同工艺下进行清洗,从硅料表面状况以及清洗后表金属的检测结果确定最佳混合酸比例。不同混酸配比的清洗效果如图2所示。采用不同配比的混酸清洗后硅料表金属检测结果见表1。

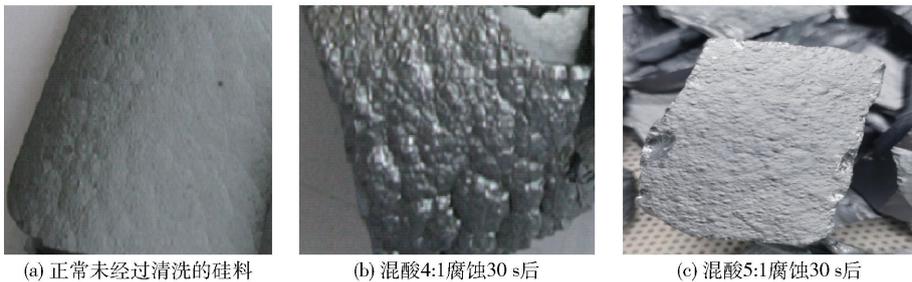


图2 不同混酸(HNO_3 : HF)配比清洗效果

从图2可知,根据清洗后硅料外观状况, HNO_3 : HF 为4:1时,硅料表面目测腐蚀过度;混合酸比例 HNO_3 : HF 为5:1时硅料外观状况较好,硅料表面洁净度有所提升,光泽度接近正常状态下的硅料;当 HNO_3 : HF 在8:1时,清洗后的硅料表面没有明显变化,与未清洗前类似。

由表1可知,当 HNO_3 : HF 比例为4:1时,清洗后的硅料总表金属含量在 5 ng/g 以下,但硅料表面腐蚀痕迹明显,且多余的 HNO_3 会在硅表面形成化学氧化膜,该层氧化膜虽然可以在混酸清洗、超纯水冲洗后加入 HF 清洗工艺进行去除,但 HF 的加入比例不易控制,且造成混酸消耗增加。当 HNO_3 : HF 比例为5:1时,清洗后的硅料总表金属含量在 5 ng/g 以下。当 HNO_3 : HF 比例为8:1时,清洗后的硅料总表金属含量超过 15 ng/g ,远不能达到电子级多晶质量要求。

在实际生产中,可针对硅料不同表面状况调整清洗工艺,基本的混酸配比以5:1(HNO_3 : HF ,体积比)为宜。对于表面脏污明显的硅料,必要时进行预清洗,同时可以采用酸洗-水洗-酸洗-水洗的工艺,即清洗两遍的方式,增加清洗效果。对于表面无可视污染且光滑度良好的硅料,可调整混酸配比到

表1 不同混合酸比例清洗后硅料表金属结果 ng/g

元素	未清洗硅料表金属	HNO_3 : HF =	HNO_3 : HF =	HNO_3 : HF =
		4:1腐蚀 30 s	5:1腐蚀 30 s	8:1腐蚀 30 s
Na	0.71	0.51	0.63	3.91
Al	0.05	0.01	0.04	0.08
K	1.03	0.62	0.92	6.18
Cr	0.96	0.02	0.08	0.06
Fe	0.5	<0.01	0.42	0.03
Ni	2.68	1.11	0.57	1.66
Cu	6.73	0.31	0.33	2.19
Zn	13.71	0.34	0.44	1.75
合计	26.37	2.92	3.43	15.86

6:1,以减少硅料表面腐蚀痕迹,同时节约清洗成本。因此,当混酸比例在5:1~6:1时均可满足清洗要求,可结合实际情况酌情调配。

1.3 鼓泡程序

在以往的清洗经验中,30 mm以下的小规格硅料在清洗过程中经常出现清洗后表金属杂质含量超标的情况,主要由于其规格小,形态多为片状,堆放在清洗花篮中易形成面贴合,面贴合处不能完全被

酸腐蚀清洗充分。同样的情况在后续的冲洗、超声环节也出现,因而造成该处金属杂质残留,影响硅料质量。

针对硅料规格尺寸偏小时易面贴合的特性,在对硅料酸洗的同时进行鼓泡或搅拌,可提高硅料充分反应效果,增加物料表面反应几率。对比这两种方式的实操性,鼓泡方式相对简单、安全、实用,鼓泡气体可采用高纯氮气,避免对硅料产生二次污染。

2 超声槽材质影响

硅料清洗装备近年来在工艺流程设计上变化不大,但随着技术进步,设备自动化程度逐步提高,在整个清洗过程中大大减少了环境以及人员对硅料质量的影响。但设备自身的材质尤为重要,将会直接影响硅料清洗质量。

在光伏级硅料的纯水超声清洗工序中,硅料经过前端的两级高纯水冲洗,酸含量较低,结合设备造价成本,光伏级多晶硅纯水超声清洗设备会采用不锈钢材质的超声水槽。但对于电子级硅料而言,即使微量的金属杂质也可能产生较大的影响^[4],导致清洗后电子级多晶硅产品等级不达标。

为对比金属材质和非金属材质清洗槽对产品清洗质量的影响,开展对比清洗试验。试验设置如下:1)超声槽进水源水样分析;2)不锈钢水槽(已使用2年周期)中不放硅料正常超声15 min后取水样分析(同步加热,模拟硅料超声过程);3)内衬PP材质水槽中不放硅料,正常超声15 min后取水样分析(同步加热,模拟硅料超声过程)。数据结果如图3所示。

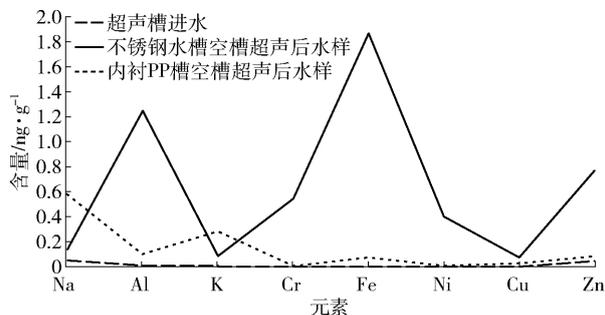


图3 试验水样结果

从图3可以看出,不锈钢水槽在不放硅料的情况下超声15 min后,水中金属杂质含量增加明显,尤其Al、Fe、Zn含量增加比较明显,说明在超声过程中金属槽体有少量的金属杂质析出。对于内衬非金属材质PP超声槽,超声15 min后,水中金属杂质基

本没有变化,Na、K出现微量增加,这可能与取样或环境有一定的关系。

相关研究^[5]指出,硅料清洗装备的材质要满足耐酸、耐磨的要求,可选用高纯聚四氟乙烯板,甚至可采用进口的PVDF做清洗槽,采用不锈钢材料作为装置框架来固定各个清洗槽。

上述试验数据结果表明,清洗装备的材质选用对清洗后的产品质量产生较大的影响,设备的材质宜采用非金属材料,清洗用的槽体宜选用进口高纯PVDF材质。目前有部分硅料清洗机的超声槽采用内衬石英材质,但石英对HF比较敏感,对清洗流程的前端工序要求较高,还需通过实践加以改进。

3 其他影响因素及控制措施

3.1 环境洁净度

在电子级多晶硅企业厂房布局上,大多数的硅料清洗室设置在整理车间内,与硅芯加工、硅料生产、硅料破碎等房间相邻。环境空气中悬浮的微量气相氯硅烷物料、固体粉末状颗粒以及加工车间扩散出来的金属颗粒,极易对电子级硅料造成表面污染。

3.1.1 室内洁净度的影响及控制

室内环境中悬浮的污染因子,随着空气流动易附着在硅料的表面。为减少污染,在设计厂房布局时,要统筹考虑洁净区域的合理划分。还原炉室与破碎处理室尽量临近布置,实现物料的快速周转和破碎处理,减少人流、物流的交叉,便于高纯环境的控制。依据洁净等级,优化车间内空调系统,增加高效过滤器、风淋系统等专用设备,实现不同区域高纯环境分级化,硅料清洗房间要与破碎车间完全独立分开,确保车间洁净度等级,特别是清洗区域的房间,洁净度至少要达到万级以上(表2)。

表2 清洗相关区域洁净度设计等级

区域	还原炉室	硅芯拉制室	硅料清洗公共区域	破碎间	硅料清洗关键区域
洁净等级	十万级	万级	万级	万级	百级

3.1.2 清洗设备内部洁净度影响及控制

硅料清洗设备的洁净度直接决定清洗后硅料表面金属杂质含量是否达标。随着技术进步,硅料清洗装置基本实现全自动化,并可以根据清洗需求定制不同清洗流程,但无论清洗环节的前端流程如何设置,在末端纯水超声清洗、烘干、冷却环节,必须确

保设备内部的局部洁净度达到百级以上,对设备自身的循环气体过滤净化装置以及密闭性有较高的要求。

在密闭情况下,企业定期对清洗设备内局部洁净度检测,及时更换气体过滤净化装置,做好设备的维护保养,确保清洗环境持续保持规定的洁净等级。

3.2 人为因素

清洗装备的全自动化,基本杜绝清洗过程中人员对硅料造成的污染,但后续包装、取样等环节中操作人员不可避免接触到硅料。这些环节中如果操作人员出现不规范操作,会给硅料带入杂质。人的表皮油脂、汗液、毛发、气味等物质也都会对硅料造成污染。

消除人员不规范操作对硅料质量的影响,要通过管理手段实现,要对人员进行高纯意识培养,具体到防护服的穿戴、更换、清洗频次和清洗方法等细节,同时制定标准作业流程,规范清洗动作,比如必须戴高纯手套取放硅料,不能使用金属类容器运输硅料,洁净服装每班必须清洗等。

借助科学的装备,如选用自动化程度高、人工智能化的设备,也能减少人为因素的干扰,预防人员的不规范操作对清洗质量的影响。另外,物品定置摆放,腐蚀清洗室内设置单独的物料进出口,并与人员出入口分开等设计也能从根本上避免人员不规范行为的影响。

4 结论和建议

影响电子级多晶硅料清洗质量的因素很多,在

控制好环境、人为因素的影响基础上,清洗过程中的工艺选择、装备材质起到至关重要的作用。在清洗工艺的选择上,建议采用 HNO_3 :HF 混酸配比为 5:1~6:1(体积比),以 HNO_3 :HF 混酸配比 5:1(体积比)为最佳,可利用自动控制上酸系统确保清洗剂配比的精确度。对于硅料表面脏污严重的情况,需控制单次清洗量,必要时采取酸洗-水洗循环两遍的工艺方法解决。清洗装备的材质选用要尽量避免金属材质,与硅料直接接触的部位要杜绝金属部件。清洗装备内各清洗槽因工艺流程设定对承重要求不高,可整体采用非金属材料制作,以进口高纯 PVDF 为宜。对于有对硅料集中处理需求的情况,槽体要有一定的承重要求,可采用金属槽体框架,内衬选用 PP、PVDF 等耐酸碱且有一定强度的非金属材料制作。

[参考文献]

- [1] 张艾民. 浅析电子级多晶硅的清洗工序[J]. 清洗世界,2021,37(8):5-6.
- [2] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会. 电子级多晶硅:GB/T 12963—2022[S]. 北京:中国标准出版,2022-12-30.
- [3] 安生虎,陈叮琳. 浅谈电子级多晶硅的清洗工艺[J]. 智能化工,2019,5(23):126-127.
- [4] 厉忠海,于跃,王阳,等. 电子级多晶硅清洗过程管控要点[J]. 中国设备工程,2019(4):174-175.
- [5] 杨永亮. 多晶硅清洗装备及技术发展展望[J]. 有色设备,2020,34(6):1-4.

Analysis of Influencing Factors on Cleaning Quality of Electronic Grade Silicon Material

ZHAO Yun, CHEN Hui

Abstract: The control requirements of metal impurity content in electronic grade polycrystalline silicon are high, and its production process and post-treatment process are strict. The electronic grade polysilicon material will inevitably cause the problem of secondary metal introduction in the crushing treatment, so it is particularly important to clean the broken electronic grade polysilicon material. This paper analyzed the factors affecting the cleaning quality of electronic grade polysilicon materials, including cleaning process, cleaning agent selection, cleaning equipment material, environmental cleanliness and human operation factors, and put forward corresponding control measures.

Key words: electronic grade polycrystalline silicon; cleaning quality; cleaning agent; ultrasonic groove material; environmental cleanliness; control measures