

## 多晶硅

# 结合多晶硅国家标准浅析电子级多晶硅生产控制要点

张鹏远<sup>1</sup>, 杜俊平<sup>1,2</sup>

(1. 洛阳中硅高科技有限公司, 河南 洛阳 471000; 2. 中国有色工程有限公司, 北京 100036)

**[摘要]** 国内多晶硅生产线大部分是按照太阳能级标准设计建造的, 产品质量与电子级多晶硅差距较大。本文通过分析电子级多晶硅国家标准, 逐项分析施/受主杂质浓度、少子寿命、碳浓度、氧浓度、基体金属杂质、表面金属杂质、外在品质要求等参数, 并将以上参数的影响原因归结到生产工艺的具体环节, 探究生产电子级多晶硅的技术要点, 达到指导技术研发和工艺改进的目的。

**[关键词]** 多晶硅; 电子级多晶硅; 多晶硅国家标准

**[中图分类号]** TF843.5; TN304.1<sup>+</sup>2 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1672-6103(2021)02-0059-05

**DOI:**10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.02.011

随着光伏产业的蓬勃发展, 国内多晶硅行业在短短十几年间, 产量达到全球最大, 生产成本也达到世界先进水平。在多晶硅产业规模经济时代, 加上电价政策、光伏补贴因素影响, 各多晶硅厂商进入了加速淘汰阶段, 而在高质量的电子级多晶硅生产方面, 因为没有可靠的技术支撑, 迟迟举步不前。

高纯多晶硅材料是信息产业和太阳能光伏发电产业的基础原材料, 世界多个发达国家将其列为战略性材料, 对其实施政策鼓励与财政支持<sup>[1]</sup>。传统太阳能级多晶硅企业向半导体级转型还存在很高的技术壁垒, 缺经验、缺技术。各厂家都在加大力度进行高质量多晶硅生产研发, 逐步摸索电子级多晶硅整套生产工艺, 缩小同进口产品的巨大差距。

由于集成电路用电子级多晶硅生产工艺和太阳能级多晶硅生产同样采用改良西门子法生产, 整个工艺流程相似。本文针对现行国家标准《电子级多晶硅》(GB/T 12963—2014)与《太阳能级多晶硅》(GB/T 25074—2017)的各项主要参数进行对比分析, 旨在找出各项杂质对应的多晶硅生产环节, 从而

指导生产, 找到工艺研发和改进的发力点。

## 1 国标对比

本文的对比分析分为两方面, 一方面是比较两种级别多晶硅杂质标准的差距, 即内在品质要求; 另一方面是简要分析国标对于电子级多晶硅外观的要求。

新版《太阳能级多晶硅》(GB/T 25074—2017)于2017年11月1日发布, 2018年5月1日开始实施。《电子级多晶硅》(GB/T 12963—2014)早于太阳能标准4年, 所以在内容的条款细节上, 太阳能级的要求更加细致, 电子级多晶硅也亟待颁布新的标准, 方便各厂家对标分级。

### 1.1 杂质标准对比

表1为太阳能级、电子级两个等级多晶硅的技术指标对比, 汇总了各个品级多晶硅对应的杂质要求, 并将规定的检测方法进行了对比。

### 1.2 外观要求对比

关于电子级多晶硅的外观质量, 电子级国家标准中4.3、4.4、4.5仅有粗略要求, 而具体要求必须根据直拉单晶和区熔单晶的生产设备需求而定。

### 1.3 注意问题

值得注意以下两点问题: ①除基体金属杂质测

[作者简介] 张鹏远(1983—), 河南洛阳人, 硕士, 工程师。

[收稿日期] 2020-09-20

表1 太阳能级与电子级多晶硅检测指标对比

对比项	等级	特级品	1级品	2级品	3级品	检测方法
施主杂质浓度/ppba	太阳能级	≤0.68	≤1.40	≤2.61	≤6.16	GB/T 24574
	电子级		≤0.15	≤0.25	≤0.30	
受主杂质浓度/ppba	太阳能级	≤0.26	≤0.54	≤0.88	≤2.66	GB/T 24581
	电子级		≤0.05	≤0.08	≤0.10	
少子寿命/μs	太阳能级	≥300	≥200	≥100	≥50	GB/T 1553
	电子级		≥1000	≥1000	≥500	
碳浓度/原子个数·cm <sup>-3</sup>	太阳能级	≤2.0×10 <sup>16</sup>	≤2.5×10 <sup>16</sup>	≤3.0×10 <sup>16</sup>	≤4.0×10 <sup>16</sup>	GB/T 1558
	电子级		<4.0×10 <sup>15</sup>	<1.0×10 <sup>16</sup>	<1.5×10 <sup>16</sup>	
氧浓度/原子个数·cm <sup>-3</sup>	太阳能级	≤0.2×10 <sup>17</sup>	≤0.5×10 <sup>17</sup>	≤1.0×10 <sup>17</sup>	≤1.0×10 <sup>17</sup>	GB/T 1557
	电子级		≤1×10 <sup>16</sup>	—	—	
基体金属杂质 TMI/ppbw	太阳能级	≤15	≤50	≤100	≤100	GB/T 31854
	电子级		≤1.0	≤1.5	≤2.0	
表面金属杂质 TMI/ppbw	太阳能级	≤30	≤100	≤100	≤100	GB/T 24582
	电子级		≤5.5	≤10.5	≤15	

试方法外,其余指标的检测方法在检测太阳能级和电子级多晶硅时相同,而基体金属杂质检测通常协商后也是按照 GB/T 31854 的标准测定;②2017 年新版太阳能级多晶硅标准在旧国标基础上增加了一个特级品品级,特级品的各项指标介于太阳能 1 级品和电子级 3 级品中间,这样便于太阳能多晶硅和

电子级多晶硅产品分级的过渡。

## 2 各指标对应的影响因素

由于表 1 数据多,为了直观起见,表 2 对表 1 中各对比项的生产影响因素进行了归纳,方便指导生产试验。

表2 多晶硅杂质在生产环节影响因素

对比项	电子级对比太阳能级	主要影响因素
施主杂质浓度/ppba	P 含量降低一个数量级	①三氯氢硅原料;②还原尾气回收工艺。
受主杂质浓度/ppba	B 含量降低一个数量级	①三氯氢硅原料;②还原尾气回收工艺。
少子寿命/μs	少子寿命增加一个数量级	①生产设备、管道的金属腐蚀;②还原炉筒清洗引入杂质;③碳含量高降低少子寿命。
碳浓度/原子个数·cm <sup>-3</sup>	C 浓度降低一个数量级	①三氯氢硅原料内甲基氯硅烷含量高;②氢气回收工艺造成活性炭残留;③还原炉使用石墨件挥发。
氧浓度/原子个数·cm <sup>-3</sup>	O 浓度降低一个数量级	①还原炉筒清洗环节干燥不彻底;②环境湿度大且起炉前置换不彻底;③硅芯氧化污染;④还原炉底盘吸潮,电极污染。
基体金属杂质 TMI/ppbw	Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na 总金属杂质含量降低 2 个数量级	①管道腐蚀、磨损带杂质进入还原炉内;②还原炉内高温部件受到 HCl 腐蚀。
表面金属杂质 TMI/ppbw	Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Al、K、Na 表面金属降低 2 个数量级	①出炉、破碎、包装环节引入污染;②人员操作引入污染。

根据表 2 的分析,电子级多晶硅普遍比太阳能级多晶硅的要求高 1 个数量级以上,太阳能级多晶硅企业为达到电子级生产水平进行设计改良时,需要首先达到太阳能一级品以上的生产要求。

表格中部分参数提高相对容易,太阳能级多晶

硅生产线通过改良工艺试验有望提高一个数量级的纯度。例如通过调整精馏塔的串、并联等操作,可以逐渐摸索电子级多晶硅对应三氯氢硅原料的纯度。对于差距较大的参数,例如基体/表面金属杂质,需要设计新的工艺,进行较大升级改造方能满足要求。

升级改造可从增加提纯设备、更换设备管道材质、更换备件和消耗品材质、提高环境纯度等方面进行考虑。

### 3 生产要点控制

#### 3.1 施主杂质浓度、受主杂质浓度

采用西门子法工艺制备区熔多晶硅,主要原料为三氯氢硅和氢气,其中施主杂质浓度、受主杂质浓度在工艺上主要影响因素为三氯氢硅内磷、硼元素氯化物的含量,降低磷、硼含量需要在三氯氢硅原料精馏、干法回收后精馏工艺中,将磷、硼含量降低到接近电子级三氯氢硅的标准。具体数据可参照硅外延用三氯氢硅国家标准(GB/T 30652—2014)进行对照。

一方面,杂质组分一般都能在精馏提纯过程中实现较彻底分离,大部分的杂质也能在精馏系统的高、低沸点产品中得以去除,产品纯度还可以通过进行精馏塔的串联改造,塔板、填料的优化,适当加大精馏的能耗,加大中间产品的检测频次等措施进行提高。另一方面,精馏产品中的部分微量杂质与氯硅烷的沸点比较接近,甚至以共沸物形式存在,要达到生产电子级多晶硅要求,需要增加吸附器来进一步提高纯度。

#### 3.2 少子寿命

对晶体硅而言,金属杂质在硅中的能级位置一般远离导带底或价带顶,因此称为深能级杂质。它们在硅中扩散非常快,并起复合中心作用,严重影响硅晶体的少数载流子寿命。金属杂质还会与硅中的缺陷发生相互作用,恶化材料和器件的性能<sup>[2-3]</sup>。碳也是影响多晶硅产品品质非常重要的一个杂质,碳杂质含量过多,会显著降低多晶硅的少子寿命。

多数厂家主要通过优化三氯氢硅精馏塔效果、增加吸附器控制少子寿命,这需要进行长期的生产调整试验,最终采取最优、最经济的提纯方案。除了生产优化控制之外,设备、管道材质的合理选型,防止金属腐蚀、氢腐蚀造成的杂质引入也是关键影响因素。容易腐蚀的工序可以采用316L不锈钢的设备和管道,在还原炉等关键设备的易腐蚀部件使用更高性能的特种钢、采用内抛光的管道等措施,都可有效降低运行过程的杂质引入。还原炉筒为周期性运行设备,每一个炉次都要开启拆装一次,这个过程总是会将杂质引入系统,必须达到高纯环境和洁净

操作的标准。清洗炉筒环节是拆装炉主要影响因素之一,也可能造成杂质引入,要对清洗液、清洗质量、干燥效果进一步提升要求。

#### 3.3 碳浓度

多晶硅中高浓度的碳会促进氧沉淀的形成,氧沉淀形成会诱发位错、层错等二次缺陷,这些缺陷会使硅器件漏电流增加,降低成品率<sup>[4-5]</sup>。多晶硅中碳元素主要来自于三氯氢硅原料中甲基硅烷、氢气中甲烷杂质和石墨备件的挥发扩散。

原料三氯氢硅中的碳元素通常是以甲基氯硅烷的形式存在,比如甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷,其中二甲基氯硅烷和甲基氯硅烷与三氯氢硅沸点比较接近,易形成共沸物。因此,采用普通精馏的方法无法深度去除氯硅烷中的含碳杂质,通过增加精馏吸附设备进行精馏是必要的。

还有一部分碳成分来源于还原炉中的石墨件挥发,以及原料氢气通过活性炭吸附可能引入的甲烷等碳杂质。这就需要对还原炉石墨备件的等级要求提高,对氢气活性炭吸附/再生工艺进行改良,或者增加石墨煅烧的前处理工艺,增加氢气纯化装置进行进一步提纯。

#### 3.4 氧浓度

经过分析多晶硅生产系统各个环节,从工艺原理上看,氧元素难以存在于原料三氯氢硅内,大多数氧元素是通过系统外部引入的。目前可推测的引入环节主要是还原炉出炉-装炉环节,以及氢气、氮气内的微量氧。

从出炉-装炉环节分析原因:①还原炉筒清洗环节干燥不彻底、空间环境湿度大会造成炉内空间存在水分子,附着在硅芯表面,硅芯加热后氧化污染;②硅芯表面氧化污染来自于硅芯清洗环节,未彻底清洗干燥的硅芯也会导致氧化夹层;③硅芯如果质量不达标,内部氧含量高,氧元素也会在硅棒生长过程中扩散到硅棒内部;④还原炉底盘出炉后残留一层物料,会“吸潮”附着水分;⑤还原炉电极表面氧化污染、还原炉内石墨石英等配件含水或者缝隙内吸附空气,这些因素都会导致氧元素进入系统内部。

为减少氧浓度可以采取多种措施,包括对氢气系统进行定期的排放更新、增加高纯氢气设备、提高活性炭吸附效果等措施,都能有效降低氢气中污染

物影响。在保障氢气质量的前提下,还要严抓出炉-装炉环节、硅芯清洗环节,装炉环境保持干燥,防止水汽污染和残留。不同厂家根据自身还原炉体积,进行置换效果的检测和试验,保证将每次出装炉后设备残留的水汽、空气全部置换干净。另外,氮气作为装炉后第一时间段的置换气体,也需要增加高纯氮气设备,以提高置换质量。

### 3.5 基体金属杂质

多晶硅基体金属杂质以 Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na 元素为主,从成分上看与设备、管道的不锈钢、碳钢腐蚀带入有关。为了控制基体金属,首先精馏产品三氯氢硅内金属杂质含量要达到要求,即上文提到的精馏工艺改进提升。其次为防止设备、管道的腐蚀,应在最接近多晶硅还原炉的设备和管道上采用耐腐蚀材料,对炉内高温易损件采用性能更好的钢材或者陶瓷材料取代,对还原车间管道、设备采用内抛光管道安装。Cu 元素为还原炉电极引入,需要定期对电极镀层进行检查更新。

### 3.6 表面金属杂质

表面金属杂质以 Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Al、K、Na 元素为主,主要引入的环节为多晶硅出炉后的破碎、包装环节,人为操作因素影响最大。

目前太阳能级多晶硅出炉环节仍然避免不了人为接触、硅棒夹具污染、转运车污染、空气内粉尘污染,以及水汽同多晶硅表面物料的氧化反应。电子级多晶硅厂房应在环境、人员防护、工具、运输等环节重新进行优化设计,达到可控制外界引入污染的控制线。

目前后处理环节采用人工破碎和包装,需要对破碎锤、包装材料等进行升级,后处理环境的温度、湿度、粉尘应达到万级洁净空间要求。

如果生产区熔多晶硅的原料棒,因为出炉后多晶硅还要经过切割辊磨工艺,所以要避免加工过程中刀具、油污等的污染,加工完后的酸洗环节需要使用达标的腐蚀液和 18M 高纯水系统、真空包装系统,另外,酸洗工艺必须采用自动化清洗以及万级以上的洁净厂房。

### 3.7 外在品质

电子级多晶硅国标中 4.5 章节要求多晶硅表面结构致密、平整(断面边缘颗粒不大于 3 mm),相当于晶硅硅棒不能出现太阳能级硅料的“菜花”现象,这需要在还原炉运行过程中精细控制硅棒生长速度

和形态,均匀控制炉内温度、流场,这对还原炉的设计和运行操作要求较高。一些设计不合理的还原炉炉型如果经过试验始终不能解决硅棒均匀生长问题,则需要重新设计还原炉的进/出气循环、炉筒直径比、硅棒排列等,在经过充分仿真模拟验证后再进行生产试验。

## 4 总结和展望

电子级多晶硅国标要求的主要参数共七大项:施/受主杂质浓度、少子寿命、碳浓度、氧浓度、基体金属杂质、表面金属杂质、外在品质要求,影响这些参数的工艺过程和条件包括三氯氢硅精馏、氢气纯化、设备及管道的防腐蚀、备件纯度、出装炉过程、后处理工艺、还原炉设计及运行等。电子级多晶硅相比于太阳能级多晶硅需要着重提高的生产系统包括三氯氢硅精馏工艺、三氯氢硅去除甲基工艺、氢气回收及纯化系统、管道设备的防腐设计、备品备件的纯度、还原车间作业环境、还原炉设计优化、后处理工艺、还原炉运行精细化管理等。

半导体材料的质量过程控制要求明显高于太阳能级多晶硅的要求。本文结合国家标准和生产实践,分析了电子级多晶硅生产中影响质量的因素。在实际设计、生产中需要进行更深入的创新试验,引进新工艺、新设备进行验证,最终能够在合理的生产成本下稳定生产电子级多晶硅。

集成电路硅料对技术水平和系统持续升级能力要求很高,生产必须保持长期质量一致性和稳定性。技术支持和客户服务需要紧扣下游生产环节,及时将区熔、直拉的数据进行收集分析,不断改良多晶硅料的生产工艺。

多晶硅企业的发展强大需要采用现代化的运营管理体系,还有优秀的团队和支撑业务发展的专利及专有的技术体系,另外还需考虑足够的产能规模和产能冗余,以增强产品和市场的竞争力。

#### [参考文献]

- [1] 严大洲,李爱民,万焯,等.高纯多晶硅材料行业竞争新格局[J].太阳能,2017(1):7-15.
- [2] 姜婷婷.太阳能电池用晶体硅中金属杂质与缺陷的相互作用研究[D].杭州:浙江大学,2014.
- [3] DUBOIS S, PALAIS O, PASQUINELLI M, et al. Influence of iron contamination on the performances of single-crystalline silicon solar cells: computed and experimental results[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(2): 024510-024517.

- [4] 刘培东. 硅中的碳、氧、氮及其相互作用[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [5] AKHTER P, ZAKIR M N, BAIG A, et al. Effect of oxygen and car-

bon impurities on the performance of silicon single crystal solar cells[J]. Semiconductor Science and Technology, 1991, 6(2): 135 - 136.

## Manufacture process control of electronic grade polysilicon based on the polysilicon national standard

ZHANG Peng-yuan, DU Jun-ping

**Abstract:** Most of the domestic polysilicon production lines are designed and built according to the solar level polysilicon standard which does not meet the requirement for electronic grade polysilicon production. This paper analyzes the electronic grade polysilicon national standard. The main standards of electronic grade polysilicon are the concentration of impurity, minority carrier lifetime, the concentration of carbon, the concentration of oxygen, the base metal impurity, the surface metal impurity and the external quality requirement. The problems in the electronic grade polysilicon production processes are identified based on the the analysis of the influence of the above parameters, which would give guidance to the production process improvement and technology research study of the manufacture of the electronic grade polysilicon.

**Key words:** polysilicon; electronic-grade polysilicon; polysilicon national standard

(上接第 53 页)

## Combined process of hydrometallurgy and beneficiation for the refractory oxygen-sulfur mixed lead-zinc ore in Lanping mine

LI Si-guang

**Abstract:** The stockpile quantity of the low grade refractory oxygen-sulfur mixed lead-zinc ore in Lanping mine is 38 million tons, with the grade of Zn5.73% and Pb1.32%. The ore is extremely complex, with low grade, high oxidation rate, large mud content and fine disseminated grain size. It is a typical refractory ore, and its utilization technology is a world-class problem. Yunnan Jinding Zinc Industry Co., Ltd. invested a large amount of experimental research funds for research on beneficiation technology, but did not achieve good results. In order to deal with the low-grade refractory oxygen-sulfur mixed ore economically and effectively, the company decided to adopt a combined process of hydrometallurgy first and then beneficiation. First, the new technology of "leaching-extraction-electrolysis" is used to treat the zinc oxide in the oxygen-sulfur mixed ore, and then the flotation process is used to treat the zinc sulfide in the leaching residue. Under the optimal leaching process conditions determined in the experiment, the recovery rate of zinc oxide is 92%, the recovery rate of zinc sulfide is 95%, and the total recovery rate of zinc resources is greater than 90%, which is 30% higher than the traditional process of beneficiation first and then metallurgy. The combined process of hydrometallurgy and beneficiation has advantages such as strong adaptability to raw materials, short process, high recovery rate, and it is a closed loop, does not produce waste water or exhaust gas, and the generated tailings are general solid wastes. Its environmental protection and economic benefits are obvious, and it is practical.

**Key words:** Lanping mine; oxygen-sulfur mixed lead-zinc ore; refractory ore; combined process of hydrometallurgy and beneficiation; zinc recovery rate; environmental protection