

硅管西门子法多晶硅及物理冶金法多晶硅制备分析

李广伟

身份证号码: 320302196712303642

摘要: 本文论述了: 1) 将本征导电硅环用作种晶, 并通过切克劳斯基法拉制等直径的具有P型、n型或本征导电的硅管, 2) 将P型或n型硅管用作热载体, 在1050~1100时, 将高纯氢与三氯氢硅在还原炉中进行多次定向固化, 从而得到纯度99.99999%以上的本征或导电硅管; 3) 将本征导电硅管作为容器, 将高纯度99.9999%的物理冶金方法所制得的硅材料用P型或N型硅管作为容器, 填充到由物理冶金法合成的硅, 在1050-1100时, 通过区熔单晶硅炉进行多次定向凝固, 得到纯度99.9999%的硅管多晶硅。

关键词: 硅管; 硅管西门子多晶硅; 硅管物理冶金多晶硅

Preparation and analysis of polysilicon by silicon tube Siemens method and physical metallurgy method

Guangwei Li

Id No: 320302196712303642

Abstract: This paper discusses: 1) The intrinsically conductive silicon ring is used as seed crystal, and the silicon tube with P type, N type or intrinsic conductivity is prepared by The Chirklausira. 2) The P type or N type silicon tube is used as heat carrier, and the high purity hydrogen and trichlorosilicon are cured in the reduction furnace for multiple times at 1050~1100. The intrinsic or conductive silicon tubes with purity above 99.99999% were obtained. 3) The intrinsic conductive silicon tube is used as a container, and the silicon material prepared by the physical metallurgy method with high purity of 99.9999% is filled with P-type or N-type silicon tube as a container, and the silicon synthesized by the physical metallurgy method is filled with p-type or N-type silicon tube. At 1050-1100, the silicon tube polycrystalline silicon with purity of 99.99999% is obtained by multiple directional solidification through the zone melting monocrystalline silicon furnace.

Keywords: Silicon tube; Silicon tube Siemens polysilicon; Silicon tube physical metallurgy polysilicon

一、硅管制备

目前, 国外已能生产出各种规格的硅管, 包括非掺杂的高纯硅和各种类型的导电性硅管。硅管与硅器件、材料同质, 纯度高, 使用寿命长, 熔点高, 综合性能比石英管好很多, 所以采用外延炉、扩散炉、退火炉等材料, 可以取代石英管的外延炉、扩散炉、退火炉等。

另外, 本文所研究的硅管可以生产出高品质、低成本的多晶硅, 这将会大大拓展它的应用和价值, 从而为

区熔法生产高品质、低成本的单晶硅提供了有利的条件。国外因其专利的保护, 其生产技术和生产方法尚未报道, 目前国内尚无相关研究。

根据多年开发单晶硅和多晶硅的经验, 本文认为: 单晶硅和直拉硅单晶炉可以通过切克劳斯基法(CZ)进行单晶硅的拉制和炉(cz)的生产(大规模生产时, 需要开发一种特殊的单晶熔炉)。CZ法是目前硅锭生产中最主要的一种工艺, 它被称为“直拉硅”, 而CZ法则则是基于液相结晶的生长原理。硅熔体的形成和结晶是在CZ硅单晶炉中进行的^[1]。在CZ炉内, 硅坩埚内的硅料在适当的温度场分布下, 可以在硅坩埚的中心区域形成一个理想的过冷温区。利用过冷的温度来测量相变驱动力, CZ法制备的硅晶体是一种不均匀的热力学过程, 在中间

作者简介: 李广伟(1967.12.30—), 性别: 女, 民族: 汉, 籍贯: 安徽宿州, 职称: 工程师、注册安全工程师, 学历: 本科, 研究方向: 主要从事化工工艺、安全管理、环保管理。

区域的晶核(一般被称作籽晶)和硅的结合部位,会形成具有最大过冷度和最大相变驱动力的相变源。

为防止形成新的晶核中心,过冷区必须集中在靠近晶核熔区的一小块地方,而其它的硅片则是过热,不能再形成晶核。在CZ炉热场的作用下,获得了合理的熔体熔硅温度纵向和径向温度梯度。固体结晶的膨胀需要一个动态的条件,在单晶炉中,提拉设备会把生长着的结晶抬高,从而把相变的热量从结晶中排出。由于晶体的不断增长,吸收的潜热越来越多,所以加热器必须持续地加温,以确保其自由能的平衡。只要单晶炉的温度控制和拉制体系能够保证系统的动态相变自由能差,就可以实现预定的结晶形态^[2]。

二、硅管制备实例

本文的硅管制备方法包括以下步骤:

1) 用氢氟酸、硝酸、水混剂和纯水分别将纯度99.9999%或更高的硅和石英坩埚分别进行清洁和干燥。

2) 在装炉时,将经过清洁处理的硅和含有杂质的母料一起装入石英坩埚中,而在制造本征导电性的超纯硅管时,在不添加杂质硼的母料的情况下,将坩埚置于坩埚轴(也称为下轴)上,并将结晶硅环籽晶固定到上拉杆上。

3) 封炉。

4) 将炉膛排出空气,开启水冷系统。

5) 转动石英坩埚并开始加热化料。

6) 在单晶炉主炉室中,在硅快要完全融化的时候,开启炉室上方的氩气进口和下氩气的出口,并与炉口的氩气相连接,在进气口和下氩气之间进行连接,这样,在正负压力条件下,氩气自上而下地流动。由于存在着在硅管中形成的氩漩涡,因此不能完全排除采用真空拉晶的方法。

7) 在硅料完全融化后,将其上液位调节到最适宜的热冷温区。

8) 将提升轴与下部转子反转,将提升轴上的硅环晶靠近熔硅时进行加热,然后将其与硅环籽晶相接触,然后再进行结晶。

9) 光环控径法控制硅管等径生长。

10) 在硅管达到要求的尺寸后,加热、拉速、收尾,最终将硅管从硅中取出。

11) 停气、停电、关机,数小时后停水停炉^[3]。

因为同等尺寸的硅棒的重量比硅棒要轻得多,所以在使用CZ单晶体炉拉制硅管时,一个坩埚硅材料可以同时拉伸多个硅管。从制程中取出硅晶粒和替换硅环晶种,

可以按照在单晶炉子上进行替换。最终的硅管材采用各种焊接工艺,如切割或激光,生产出各种长度的制品。

硅管的晶潜热具有较高的热传导率,其尺寸与硅锭比较,其体积比均低于硅棒,且同样尺寸的硅棒所得到的硅管的长度要大于硅棒,因而其投入和热场均较少,其发热功率也较低,因而大大减少了能源消耗^[4]。同样的晶圆尺寸,其成本是晶圆的几倍,但因为晶圆可以迅速成型,所以晶圆的生产效率要比晶圆大得多。充分满足生产多晶硅和单晶硅的需求。要使硅管材更高效、更好地批量制造,必须针对硅管材的成长特性,开发出一种特殊的硅管炉,其副腔体长度较长,功率较小,热场较小,成本较小。

三、化学西门子法中硅管热载体高效制备掺杂多晶硅

目前生产多晶硅的主要工艺是西门子法,它是将高纯度的三氯化硅和高纯氢引入到还原炉中进行还原反应,将还原后的硅沉淀到1050-1100℃的高温棒上,形成多晶硅。本方法在国内多晶硅的产量中占据了80%以上,技术成熟,可以得到高品质的多晶硅,其纯度在9N~11N之间。

目前,棒式热媒主要由5~10毫米、1~2米长的纯硅制成,称为硅芯。由于硅核心具有高纯度、接近绝缘体、截面小、电阻大等特点,使其发生初期的击穿电流拐点非常困难,需要精密的电气控制装置和技术^[5]。同时,由于硅核非常细小,所以硅在热媒上的初期沉积速度非常缓慢,而随着硅的不断沉积(这时硅也变成了热载体),随着载体表面的厚度越来越大,硅的沉积速度就会加快。

所以,多晶硅的生产效率在中、后期都有明显的表现。利用已掺杂的高纯硅管,在还原炉中制备了一种掺杂的多晶硅棒。通过大幅度的减小,可以很好地解决热载体的初始击穿电流拐点问题;同时,由于硅管的表面积较大,可以极大地提高三氯化硅和高纯度氢的反应机会,从而大大地提高了多晶硅在硅管热载体上的沉积速度,从而大大降低了成本。

在生产多晶硅时,硅管的粒径大小应该根据不同的工艺条件而有所不同。硅管和加热器的连接可以通过焊接或者机械方式来解决。

可以将导电硅管制成电子导电类型(n型)或作为空穴传导类型(p型)。西门子工艺中的多晶硅,其基本的硼和磷量可以用来作为掺杂,而硅管中的杂质和产生的多晶硅杂质的计算方法就不讨论了。这种方法也适用

于多种元素的掺入, 如镓和锗^[6]。

该方法对于导电型号和电阻率基本定型的太阳能级单晶硅的制备有特别重大的意义。为以棒状硅为先决条件又难以重掺杂的悬浮区域炼熔法(FZ法)制备太阳能级区熔硅(FZ硅)创造了条件。硅管西门子法中硅管生长形状可通过不同工艺确定, 封闭内径在外壁生长的多晶硅具有中心这种方法在制作具有基本固定电阻率和导电模式的太阳能级单晶硅方面具有重要的应用价值。研究了采用悬浮区炼熔法(FZ)来制备太阳能级区熔硅(FZ)的前提条件, 且不容易进行再掺杂。

西门子法硅管中的硅管可以根据不同的工艺来形成, 其中, 内径闭合的多晶硅管内径不同, 内径不同的多晶硅管, 在该内芯内可以装有一根掺杂母合金条(杆), 用于在FZ硅的生产过程中进行固相和固相气相联合法, 以生产各种类型的FZ硅单晶; 或根据内径的不同, 将不同等级的多晶硅按内径大小填充到管内, 再用FZ方法分别生长出不同等级的多晶硅或单晶硅。硅管作为传热材料, 可以通过实际工作试验来测定, 不管是在管的外壁、内壁, 还是在内壁和内壁上都能同时生长不同内径的高纯多晶硅管。

四、物冶法中硅管定向凝固法制备太阳能级的多晶硅

近年来, 为了进一步降低成本, 提高效率, 以及太阳能多晶硅的纯度要求, 国内外有关单位和科研机构都在积极探索利用物冶法生产多晶硅, 以取代化学法。目前, 物冶法提纯硅的方法有很多, 但硅的纯度普遍低于55N, 而且不稳定, 如果能进一步提高, 就能大量生产, 但想要将其提纯到更高的程度, 却是一件非常困难的事情。

虽然国外已经有利用物冶法生产多晶硅的例子, 但是由于电池质量差、转换率低、生产成本较低, 所以从各方面来看, 还是不能替代化学方法。但由于化学方法降低成本的可能性不大, 因此开发物冶法生产高品质、低成本的多晶硅已成为今后的发展趋势。物冶法精制硅的方法有很多, 但无论是湿法还是干法, 都是以取向凝固杂质为主要原料^[8]。

分凝作用是指在硅熔融凝固时, 固相间存在着一定的固相量。通常, 用一个所谓的凝聚因子来描述这种杂质的凝聚程度, 当硅中的主要杂质分离因子小于1时, 当硅从液体相向固相转变时, 杂质聚集到固相中, 分凝因子越低, 则颗粒向固相迁移的倾向就越大。

硅的取向凝固分离技术是利用杂质的分离作用, 在

硅的方向上进行取向固化, 并将杂质送入硅锭中, 然后将其切除。采用悬浮区炼熔法生产出的单晶硅片, 即FZ型硅片没有昂贵的制热和隔热系统, 只在单晶炉中对线圈进行加热, 硅不与任何物质接触, 而非氧化硅的单晶只能通过悬浮区炼熔法来实现。除硼为0.8, 磷为0.35, 砷0.3为0.3, 其他杂质均低于0.01, 如果在前期净化过程中, 将硼的含量控制在可接受的范围之内, FZ方法可以轻松地去除杂质。

目前的物冶法大多是将熔融的硅片置于诸如石英等的容器中, 通过水平区熔法、CZ法、浇注法等方法进行取向固化。由于高温熔融硅与容器发生化学反应, 导致了对硅的污染, 因此, 物冶法生产多晶硅的一个难点。二氧化硅是硅中难以去除的一种主要污染物, 其中的氧元素会大量地渗入到硅中, 由于掺杂了硼硅的介孔氧, 会导致太阳能电池的光致衰减, 从而降低了10%~20%的光电效率^[9]。另外, 由于高温环境中的碳等杂质也会大量地渗入到硅中, 对其纯度和品质造成一定的影响。若用硅管代替其它非高纯硅材料填充纯度高于99.99%的多晶硅, 再将硅管和硅管中的多晶硅经悬浮区熔, 完全可以获得高纯致密的高纯多晶硅棒(除了掺杂元素)。

物冶法中采用本征导电或导电硅管的取向凝固生产高纯度的高密度多晶硅棒的方法和区熔硅棒的纯化(扫除)过程基本一致。但是, 采用FZ法精制纯硅材料, 会导致硅管中的硅料疏松、制程稳定性差等问题。为了快速从流动的氩气中除去杂质, 可以采取直立式负压式大流量的顶风工艺, 主炉室的抽气孔按照单晶直拉的方式设计, 并配有扩散泵、机械真空泵等强力抽吸装置^[9]。

充氩气后, 炉室上开氩气进口和下氩气出口, 与炉口的抽氩系统相连通, 同时抽氩, 使炉室在负压情况下氩气由上至下地快速流动, 氩气纯度不低于99.999%, 流量不少于50~60L/min。还应该调节区域熔化速度。

目前, 铸造硅取向固化技术是太阳能电池多晶硅的主要生产工艺。

众所周知, 这种方法的缺点在于, 硅的熔融和浇铸过程都是用石英或其它容器进行的, 导致了多级的污染; 另外, 由于硅被倒入一个方形的容器中, 硅的固化速度比较快, 固体硅中的杂质含量与凝固运动的速率呈反比关系, 大量的杂质没有分凝, 导致结晶质量不高^[10]。若将含6N或更高纯度的原铸硅掺杂多晶硅置于大直径硅管(或掺杂硅管)内, 使用大功率高频线圈悬浮区或电阻式加热的特殊装置中进行更迅速的取向固化, 可以生产

出比铸硅法更便宜的优质太阳能电池多晶硅。因此,用硅管进行多晶硅、单晶硅的化学和物冶法将会有更广阔的想象空间。

五、结语

现如今国内尚未进行本征或导电性硅控制备的开发,而导电型硅管作为化学西门子法还原炉中的热载体,可制得高纯度99.99999%的硅管多晶硅,硅管物理冶金法可制得99.9999%以上的多晶硅,国外尚未有报道^[11]。两种硅管多晶硅均满足了采用区熔法生产高品质、低成本的单晶硅(原料棒材和高纯度)的工艺要求。本文基于硅的生长机制,以及作者在多晶硅、单晶硅方面的工作经验,认为上述工作是可行的,如果能够成功,将会大大降低太阳能电池的生产成本,从而提高太阳能电池的转化效率。

参考文献:

[1] 闽乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2020
[2] 介万奇. 晶体生长的理论和方法[M]. 北京: 科技出

版社, 2016.

[3] 尹建华, 李志伟, 尹建华. 《半导体硅基》(第2版)(尹建华)[M]. 北京: 化工出版社, 2019.

[4] 黄有志. 单晶硅直拉技术[M]. 北京: 化工出版社, 2019.

[5] 梁宗存, 沈辉, 史瑁, 等. 硅片制备工艺[M]. 北京: 化工出版社, 2019.

[6] 吴亚萍. 大连科技大学, 2016, 大连.

[7] 单继周. 用冶金方法净化工业硅的方法[M]. 郑州: 郑州大学, 2018.

[8] 武冠, 张军, 刘林, 等. 太阳能电池用多晶硅定向固化工艺[M]. 昆明科技大学出版社, 昆明, 2019.

[9] 孙世海. 多晶硅定向凝固技术的研究[M]. 大连理工大学, 大连.

[10] 张慧星. 工业硅的定向凝固技术的应用[M]. 大连科技学院, 大连, 2019.

[11] 赵志强. 高阻区熔融硅单晶制备工艺的探讨[M]. 天津: 天津大学, 2019.