

稀有稀土金属

粒状多晶硅生产概况

汤传斌

(北京有色冶金设计研究总院, 北京 100038)

[摘要] 阐述了粒状多晶硅生产的基本原理、生产工艺以及美国 MEMC Pasadena 公司的粒状多晶硅的生产情况, 并就粒状多晶硅生产过程中的质量控制措施、以粒状多晶硅为原料生产直拉单晶硅所具有的优势以及粒状多晶硅的发展前景提出了一些看法。

[关键词] 粒状多晶硅; MEMC Pasadena; 直拉单晶硅

[中图分类号] TN304.1⁺2 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1002-8943(2001)03-0029-03

1 概述

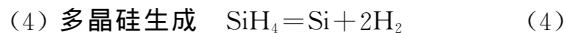
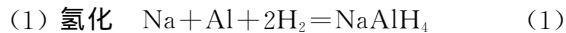
世界上多晶硅生产的方法主要有新硅烷法和改良西门子法,前者既可生产粒状多晶硅又可生产棒状多晶硅,后者生产棒状多晶硅。新硅烷法与改良西门子法相比,具有反应温度较低、热效率高、耗电省、原料消耗低、硅烷提纯容易、产品纯度高等特点。特别是随着近几年来直拉单晶硅炉连续加料系统制造技术的发展及其在直拉单晶硅生产工艺上的应用^[1],新硅烷法生产粒状多晶硅工艺成为一种很有前途的新工艺,必将得到较快的发展。

自70年代开始,各国都参与了开发粒状多晶硅的激烈竞争。美国经过10余年的开发研究,于1987年建成了生产能力1250 t/a的粒状多晶硅生产线^[2],采用在流化床上分解硅烷得到粒状多晶硅。目前,美国MEMC Pasadena公司拥有这条粒状多晶硅生产线,该公司是全球唯一生产粒状多晶硅的厂家。本文主要介绍该公司粒状多晶硅生产概况、生产成本、产品市场以及以粒状多晶硅为原料生产直拉单晶硅所具有的优势。

2 基本原理与生产工艺

2.1 基本原理

生产分四步进行:



2.2 生产工艺

新硅烷法流化床生产粒状多晶硅原则流程图见图1。

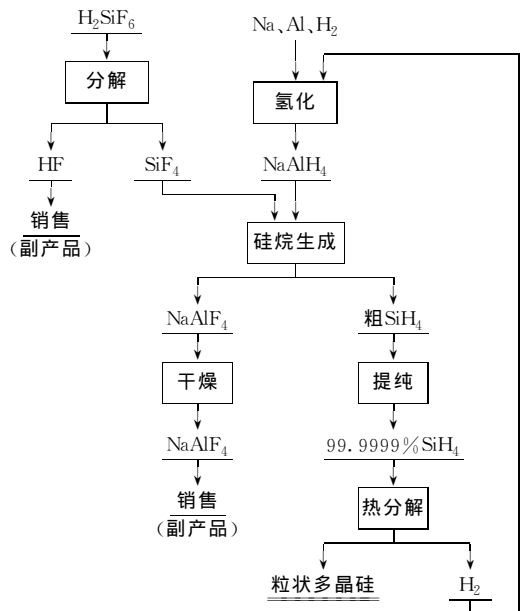


图1 粒状多晶硅生产工艺原则流程图

[作者简介] 汤传斌(1973—),男,安徽桐城人,中南工业大学毕业,工程师。

[收稿日期] 2000-05-16

3 美国 MEMC Pasadena 公司粒状多晶硅生产概况

3.1 生产过程^[3]

美国 MEMC Pasadena 公司采用的是以高纯硅烷气为原料生产粒状多晶硅,而硅烷的生产采用的是一种以四氟化硅(STF)为原料的无氯化工艺。这种工艺能够使产品不受四氟化硅污染。MEMC Pasadena 公司在 Uncle Sam, LA 的隶属工厂生产四氟化硅。生产出来的四氟化硅用槽车运到 Pasadena 公司。四氟化硅同四氢化铝钠反应,四氢化铝钠由 Pasadena 工厂生产。硅烷的反应是一个连续的过程,反应产生粗硅烷和四氟化铝钠(SAF)两种物质。副产物四氟化铝钠是一种合成焊剂,它在铝的回收和其它金属熔炼工业上有多种用途。硅烷反应产生的四氟化铝钠首先经过干燥、包装,然后外运销售。

粗硅烷通过提纯,将残余杂质除去,以保证硅烷的纯度在 99.999 9% 以上。硅烷是以液体的形态被贮存在贮罐内。很小的籽晶颗粒首先被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,硅烷在流化床上进行热分解反应。硅烷热分解在流化床上的籽晶周围进行,籽晶颗粒逐渐长大,长到平均尺寸 1 000 μm 左右为止。粒状多晶硅从反应器里被取出,在一个完全封闭的洁净环境中进行内、外包装,最后以圆桶的形式销售。

3.2 质量状况

粒状多晶硅质量好坏的衡量标准是杂质的含量,特别是 Fe 和总金属杂质含量。图 2 显示了美国 MEMC Pasadena 公司 1997~2000 年粒状多晶硅中 Fe 的总金属杂质含量。

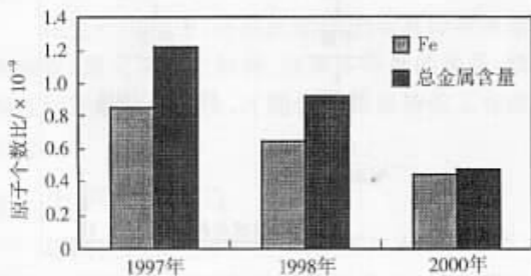


图 2 粒状多晶硅中 Fe 和总金属含量

从图 2 来看,粒状多晶硅中 Fe 和总金属杂质含量处于下降的趋势,说明粒状多晶硅的质量在逐年提高。

图 3 对粒状多晶硅和块状多晶硅平均总金属杂

质含量进行了比较。

可以看出,粒状多晶硅的总金属杂质含量比块状多晶硅低。可见,粒状多晶硅的质量比块状多晶硅好。

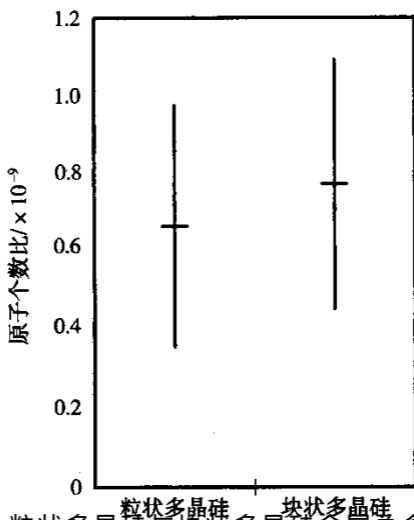


图3 粒状多晶硅与块状多晶硅金属总含量

3.3 生产成本

从反应温度来看,新硅烷法生产粒状多晶硅的分解温度在 $873\sim 1\ 073\text{ K}^{[2]}$,而改良西门子法生产多晶硅的还原温度在 $1\ 353\text{ K}^{[4]}$ 左右,新硅烷法反应温度低。从反应电耗来看,粒状多晶硅生产热分解电耗为 $12\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 左右,而改良西门子法的还原电耗为 $120\sim 160\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$,粒状多晶硅生产电耗仅为改良西门子法的 $1/10$ 。电耗成本是多晶硅生产的主要成本,一般占生产成本的 $20\%\sim 40\%$,所以从电耗指标来看,粒状多晶硅生产同西门子法生产多晶硅相比,成本上有明显的优势。

3.4 市场

目前,多晶硅产品主要以棒状多晶硅为主,粒状多晶硅为辅,1999 年全球粒状多晶硅生产能力占全球多晶硅生产能力的 6.1%,实际产量占全球多晶硅产量的 6.8%^[5]。近几年来,粒状多晶硅质量随着其生产技术的提高,其在直接单晶硅中优势的体现,粒状多晶硅的产能将进一步的扩大。据预测,到 2001 年末,全世界粒状多晶硅产能将达到 2 700 t^[9]。

美国 MEMC 公司是全球著名的半导体材料公司,近几年该公司的硅片市场占有率一直在 20%左右,位于全球第二位。该公司现有粒状多晶硅的生产能力在 1 400 t 左右,年产量在 1 000 t 左右^[5],基本上自产自销,粒状多晶硅需求量占该公司多晶硅总

需求量近 1/3。该公司在中国合资建成的麦斯克电子材料有限公司也使用过粒状多晶硅。

4 粒状多晶硅质量控制措施

影响粒状多晶硅质量的因素主要有原料质量、生产工艺、生产环境、产品包装等几个方面：

(1) 粒状多晶硅生产是将反应产生的多晶硅沉积在硅芯粒上，硅芯粒采用自产的硅芯粒或从外部加入冶金级的硅芯粒，硅芯粒的表面大在运输过程中易污染，美国 MEMC 公司现在有制造硅芯粒的专利^[6]，此项专利可有效的防止硅芯粒在制造过程的污染。

(2) 由于反应是以 SiH_4 为原料，其热分解温度低，热分解容易，气相反应物会有少量细硅粉出现。在反应过程中通过控制 SiH_4 气流速度和热分解温度，可以在一定程度上减少细硅粉的产生。同时，从反应式来看，硅烷热分解有 H_2 产生，由于 H_2 在整个反应体系中扩散，粒状多晶硅中含有微量的氢，但由于氢在硅中的扩散速度高，所以仍然可以通过热处理的方法除去，使氢杂质降至在允许的范围内。对于粒状多晶硅含氢杂质问题，有关专家仍在进一步开展这方面的研究工作。

(3) 粒状多晶硅平均粒度在 1 000 μm 左右，而块状多晶硅一般为 6~100 mm^[7]，粒状多晶硅表面积比块状多晶硅大几个数量级。实践证明，表面积愈大就愈容易被污染。粒状多晶硅的生产是在沸腾床上进行的，生成的粒状多晶硅与炉壁发生接触和摩擦，所以，新硅烷法流化床生产的粒状多晶硅易被重金属等杂质污染。在研究开发粒状多晶硅的过程中，曾选用碳化硅、石英、石墨等材料作为炉壁材料，但最终由于这些材料固有的缺陷，逐渐停止了对这些材料的使用，后来又提出在石墨上涂覆高纯硅以防粒状多晶硅被碳污染的专利^[8]。

(4) 在产品包装过程中，选择纯度高不易污染的包装材料，在洁净度高环境中包装，可有效地防止粒状多晶硅被外界杂质污染。

近几年来，通过对生产工艺和设备的改进、产品包装材料的选择、在生产和包装过程中对环境洁净度的要求等多方面的努力，粒状多晶硅产品质量大有提高，目前，粒状多晶硅中的 Fe 及其它金属杂质含量(原子个数比)已经降至 0.3×10^{-9} 和 0.5×10^{-9} ，达到块状多晶硅的水平，完全能够满足大直径硅片生产的技术要求。根据目前粒状多晶硅技术的

发展趋势，预测到 2001 年中期，粒状多晶硅中的 Fe 及其它金属杂质含量(原子个数比)将要降至 0.2×10^{-9} 和 0.3×10^{-9} ^[9]。

5 粒状多晶硅在直拉单晶生产中的优势

在直接单晶硅工艺中，以粒状多晶硅为基础的混合加料，解决了以下 5 方面的问题：(1) 多晶硅的装料体积不受限制；(2) 在改进型热场中大容量的装料不受限制；(3) 减少了块状多晶硅“悬挂”现象的发生；(4) 减少了堆砌的块状多晶硅在熔化过程中溅液的可能性；(5) 减少了堆砌的块状多晶硅砸坏坩埚的可能性。这些问题的解决，奠定了连续拉晶的基础，降低了生产成本，提高了劳动生产率。

美国 MEMC Pasadena 公司在使用了外加料斗的单晶炉直径 200 mm 标准热场设计中，将粒状多晶硅加到先已经熔化的块状的多晶硅的坩埚中，结果同全部加入块状冷料相比，加料量增加 40% 以上^[10]。由于减少了热场在坩埚壁上的辐射，增加了加料量，所以降低了单晶硅拉制的成本、提高了单晶硅生产率、增加了单晶硅产量。根据 MEMC 商业统计结果，在单晶拉制过程中，使用粒状多晶硅，同时启动再加料系统加料，单晶硅制造成本降低 40%，产量增加 25%^[9]。

由于粒状多晶硅的高度流动性，所以在具有复杂结构的单晶炉直径 200 mm 改进型热场的技术中使用粒状多晶硅，从经济的角度来说是不可能的。粒状多晶硅再加料系统允许热场设计可以有足够的自由度，单晶炉直径 300 mm 热场技术也是建立在使用粒状多晶硅和块状多晶硅混合料的基础上的^[10]。

近几年，科学技术得到了突飞猛进的发展，在单晶硅生产过程中用于盛装多晶硅的坩埚的制造技术也得到了很快的发展，粒状多晶硅质量也得到了提高，再加上粒状多晶硅表面近似球形所具有的良好流动性，这些为具有再加料系统的单晶炉制造的商业化已成为可能。美国 MEMC 公司确实已经让具有直径 150 mm、200 mm 和 300 mm 再加料系统的单晶炉的制造走向了商业化^[11]。

由于粒状多晶硅容易被污染，所以，它的运输和使用环境都有特殊的要求。目前，国内多晶硅生产仍是使用改良西门子法生产块状多晶硅，单晶硅生产

(下转第 42 页)

(上接第 31 页)

厂家生产单晶硅的原料仍以块状多晶硅为主,除了美国 MEMC 公司在中国合资建成的麦斯克电子材料有限公司使用过粒状多晶硅外,粒状多晶硅在我国仍未得到广泛的应用。鉴于全球经济一体化和中国加入 WTO 进程的临近,外商独资或合作建厂的机会将增多,粒状多晶硅在将来有可能会占领一部分国内多晶硅市场份额。

6 结 语

随着半导体集成电路工艺的发展,单晶硅正在朝着大直径发展,但是单晶硅生产受到石英坩埚增大到极限的限制,同时,粒状多晶硅生产又具有生产成本低、能够实现连续拉晶等特点,这必将为粒状多晶硅的发展创造了有利的条件。另外,目前单晶炉再加料系统制造的商业化也为粒状多晶硅的使用提供了广阔的市场。所以,在今后的生产研究过程中,若能进一步克服粒状多晶硅由于表面积大易污染的缺陷,粒状多晶硅生产必将成为今后半导体硅材料生

产的一个很好的发展方向。

[参考文献]

- [1] MEMC. granular polysilicon[EB/OL]. <http://www.memc.com/Pasadena.nsf/Advantages?OpenPage>, 2000-11-16/2001-3-28.
- [2] 粒状多晶硅生产. 北京有色冶金设计研究总院, 1994. 3
- [3] MEMC. granular polysilicon[EB/OL]. <http://www.memc.com/Pasadena.nsf/Process?OpenPage>, 2000-11-16/2001-3-28.
- [4] 多晶硅生产工艺. 中国有色金属总公司
- [5] 稀有金属新闻(日) No. 1985 2000. 3. 8
- [6] George Hsu, "Silicon particle Growth in a Fluidized-Bed Reactor", AICHE Journal, May 1987. Vol. 33 No. 5, P784—791.
- [7] 硅多晶(GB/T 12963—1996)中华人民共和国国家标准
- [8] "粒状多晶硅的开发经过和使用上的主要问题", 化学工学(日), 1991 年.
- [9] Technical programs for the semiconductor equipment and materials industries, 2001 年
- [10] MEMC. granular polysilicon [EB/OL]. <http://www.memc.com/Pasadena.nsf/mixed?OpenPage>, 2000-11-16/2001-3-28