

电子级多晶硅的生产工艺

梁骏吾

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

[摘要] 就建设1000 t电子级多晶硅厂的技术进行了探讨。对三氯氢硅法、四氯化硅法、二氯二氢硅法和硅烷法生产的多晶硅质量、安全性、运输和存贮的可行性、有用沉积比、沉积速率、一次转换率、生长温度、电耗和价格进行了对比;对还原或热分解使用的反应器即钟罩式反应器、流床反应器和自由空间反应器也进行了比较。介绍了用三氯氢硅钟罩式反应器法生产多晶硅三代流程。第三代多晶硅流程适于1000 t/a级的电子级多晶硅生产。

[关键词] 多晶硅;三氯氢硅法;硅烷法;流程;生产

笔者在文献[1]中讨论了电子级多晶硅的需求,世界及中国电子级多晶硅的生产能力,市场竞争形势,多晶硅的体纯度和表面纯度以及生产成本。提出了占领市场必须具备的质量标准,能源消耗和材料消耗指标以及最终生产成本。

本文将进一步讨论目前电子级多晶硅的各种关键技术和这些技术对比,从而提出在建设我国1000t电子级多晶硅工厂的技术建议。

1 多晶硅技术的特殊性及其我国的差距

1.1 多晶硅技术的特殊性

电子级多晶硅的发展经历了将近50年的历程。各国都在十分保密的情况下发展各自的技术。国外有人说参观一个多晶硅工厂甚至比参观一个核工厂还要难,可见其保密性之严。电子级多晶硅的特点是高纯和量大,其纯度已达很高级别:受主杂质的原子分数仅为 5×10^{-11} ,施主杂质的原子分数为 15×10^{-11} (国外的习惯表示法分别为50 ppt和150 ppt)。其生产能力于1965年达30 t/a,1988年上升到5500 t/a,2000年已达到26000 t/a,这在凝聚态物质中是首屈一指的。生产如此大量的超纯

材料是经过了数代的改进,淘汰了许多工厂。只有那些掌握了大规模生产技术和亚ppb级纯度多晶工艺的12家工厂在竞争中生存下来并且发展壮大。

1.2 世界和中国多晶硅技术的比较

世界多晶硅的生产技术以 SiHCl_3 法为主,并已进入第三代闭环大生产。我国的生产也用 SiHCl_3 ,但尚处于第一代小规模生产,第三代闭环技术尚处于100 t的试验阶段。我国生产能力约100 t/a,而国外工厂如德山曹达为4000 t/a,Wacker为4200 t/a,Hemlock为6200 t/a^[2],差距甚大。从生产多晶硅的反应器来看,我国只有小型钟罩式,国外钟罩式反应器直径已达3 m,并且还有流床反应器和自由空间反应器,大大提高了生产效率。我国尚未开展后两者的研究。国外有完善的回收系统,生产成本低,氢耗、氯耗、硅耗、电耗均优于国内。一般直拉硅用多晶有相当数量由国外进口,区熔用特别高纯多晶硅原料更依赖进口。我国多晶硅的质量和成本均落后于先进水平,因此未来的我国大型电子级多晶硅厂必需采用世界先进技术。

2 主要的多晶硅生产技术选择

经过数十年的研究和生产实践,许多方法被淘汰,如以 Ca, Mg 或 Al 还原 SiO_2 ; Zn, Al 或 Mg 还原 SiCl_2 法等;剩下的是硅烷分解法和氯硅烷还原法。下面我们讨论这几种方法的优劣^[3]。

2.1 SiCl_4 法

氯硅烷中以 SiCl_4 法应用较早,所得到的多晶硅纯度也很好,但是生长速率较低 ($4 \sim 6 \mu\text{m}/\text{min}$),一次转换效率只有 $2\% \sim 10\%$,还原温度高 (1200°C),能耗高达 $250 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$,虽然有纯度高安全性高的优点,但产量低。早期如我国 605 厂和丹麦 Topsil 工厂使用过,产量小,不适于 1000 t 级大工厂的硅源。目前 SiCl_4 主要用于生产硅外延片。

2.2 SiH_2Cl_2 法

SiH_2Cl_2 也可以生长高纯度多晶硅,但一般报道只有 $\sim 100 \Omega\cdot\text{cm}$,生长温度为 1000°C ,其能耗在氯硅烷中较低,只有 $90 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。与 SiHCl_3 相比有以下缺点:它较易在反应壁上沉淀,硅棒上和管壁上沉积的比例为 $100:1$,仅为 SiHCl_3 法的 1% ;易爆,而且还产生硅粉,一次转换率只有 17% ,也比 SiHCl_3 法略低;最致命的缺点是 SiH_2Cl_2 危险性极高,易燃易爆,且爆炸性极强,与空气混合后在很宽的范围内均可以爆炸,被认为比 SiH_4 还要危险,所以也不适合作多晶硅生产。

2.3 SiH_4 法

我国过去对硅烷法有研究,也建立了小型工厂,但使用的是陈旧的 Mg_2Si 与 NH_4Cl 反应(在 NH_3 中)方法。此方法成本高,已不采用。用钠和四氟化硅或氢化钠和四氟化硅也可以制备硅烷,但是成本也较高。适于大规模生产电子级多晶硅用的硅烷是以冶金级硅与 SiCl_4 逐步反应而得。此方法由 Union Carbide 公司发展并且在大规模生产中得到应用,制备 1 kg 硅烷的价格约为 $8 \sim 14$ 美元。

硅烷生长的多晶硅电阻率可高达 $2000 \Omega\cdot\text{cm}$ (用石英钟罩反应器)。硅烷易爆炸,国外就发生过硅烷工厂强烈爆炸的事故。

现代硅烷法的制备方法是由 SiCl_4 逐步氢化: SiCl_4 与硅、氢在 3.55 MPa 和 500°C 下首先生成 SiHCl_3 ,再经分馏/再分配反应生成 SiH_2Cl_2 ,并在再分配反应器内形成 SiH_3Cl , SiH_3Cl 通过第三次再分配反应迅速生成硅烷和副产品 SiH_2Cl_2 。转换效

率分别为 $20\% \sim 22.5\%$, 9.6% 及 14% ,每一步转换效率都比较低,所以物料要多次循环。整个过程要加热和冷却,再加热再冷却,消耗能量比较高。硅棒上沉积速率与反应器上沉积速率之比为 $10:1$,仅为 SiHCl_3 法的 $1/10$ 。特别要指出, SiH_4 分解时容易在气相成核。所以在反应室内生成硅的粉尘,损失达 $10\% \sim 20\%$,使硅烷法沉积速率仅为 $3 \sim 8 \mu\text{m}/\text{min}$ 。硅烷分解时温度只需 800°C ,所以电耗仅为 $40 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$,但由于硅烷制造成本高,故最终的多晶硅制造成本比 SiHCl_3 法要高。用钟罩式反应器生长 SiH_4 在成本上并无优势,加上 SiH_4 的安全问题,我们认为建设中国的大硅厂不应采取钟罩式硅烷热分解技术。

硅烷的潜在优点在于用流床反应器生成颗粒状多晶硅。

2.4 SiHCl_3 法

SiHCl_3 法是当今生产电子级多晶硅的主流技术^[4],其纯度可达 N 型 $2000 \Omega\cdot\text{cm}$,生产历史已有 35 年。实践证明, SiHCl_3 比较安全,可以安全地运输,可以贮存几个月仍然保持电子级纯度。当容器打开后不像 SiH_4 或 SiH_2Cl_2 那样燃烧或爆炸;即使燃烧,温度也不高,可以盖上。 SiHCl_3 法的有用沉积比为 1×10^3 ,是 SiH_4 的 100 倍。在 4 种方法中它的沉积速率最高,可达 $8 \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ 。一次通过的转换效率为 $5\% \sim 20\%$,在 4 种方法中也是最高的。沉积温度为 1100°C ,仅次于 SiCl_4 (1200°C),所以电耗也较高,为 $120 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。 SiHCl_3 还原时一般不生成硅粉,有利于连续操作。为了提高沉积速率和降低电耗,需要解决气体动力学问题和优化钟罩反应器的设计。反应器的材料可以是石英也可以是金属的,操作在约为 0.14 MPa 的压力下进行,钟罩温度 $\leq 575^\circ\text{C}$ 。如果钟罩温度过低,则电能消耗大,而且靠近罩壁的多晶硅棒温度偏低,不利于生长。如果罩壁温度大于 575°C ,则 SiHCl_3 在壁上沉积,实收率下降,还要清洗钟罩。国外多晶硅棒直径可达 229 mm 。国内 SiHCl_3 法的电耗经过多年的努力已由 $500 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 降至 $200 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$,硅棒直径达到 100 mm 左右。

要提高产品质量和产量,必需在炉体的设计上下功夫,解决气体动力学问题,加大炉体直径,增加硅棒数量。

SiHCl_3 法的最终多晶硅价格比较低,其沉积速率比 SiCl_4 法约高 1 倍,安全性相对良好。多晶

硅纯度完全满足直拉和区熔的要求，所以成为首选的生产技术。世界上 11 家大公司均采用 SiHCl₃ 法，只有一家美国 ETHYL 公司使用 SiH₄ 法。我国的多晶硅厂也以 SiHCl₃ 为宜。硅烷和氯硅烷法生产电子级多晶硅的比较示于表 1。

表 1 硅烷法和氯硅烷法生长电子级多晶硅的比较

Table 1 Comparison of rankings of silane and chlorosilanes methods to produce electronic-grade polysilicon

参数	SiCl ₄	SiHCl ₃	SiH ₂ Cl ₂	SiH ₄
多晶硅纯度*	优***	优****	良	优
安全性	优	良	差	差
运输	可行	可行	不可	不可
存贮	可行	可行	不可	少量
有用沉积比**	1×10 ⁴	1×10 ³	1×10 ²	10
沉积速率/μm·min ⁻¹	4~6	8~12	5~8	3~8
一次通过转换率/%	2~10	5~20	17	/
生长温度/℃	1 200	1 100	1 000	800
电耗/kW·h·kg ⁻¹				
钟罩反应器	250	120	90	40
流床反应器	-	30	-	10
价格				
钟罩反应器	较低	较低	高	高
流床反应器	-	-	-	最低

*指钟罩反应器生长的多晶硅；**有用沉积比=棒上沉积量/钟罩上沉积量；***基磷含量高而基硼含量低；****基硼含量高而基磷含量低

3 电子级多晶硅流程

三氯硅烷法经历了数十年的历史，许多工厂关闭；有竞争力的工厂经过几度改造生存下来，提高了产量，有的年产量达到了 4 000~6 000 t，成本价格降至 20 美元/kg 左右；其关键技术是由敞开放式生产发展到闭环生产。

3.1 第一代 SiHCl₃ 的生产流程

适用于 100 t/a 以下的小型硅厂以 HCl 和冶金级多晶硅为起点，在 300℃ 和 0.45 MPa 下经催化反应生成。主要副产物为 SiCl₄ 和 SiH₂Cl₂，含量分别为 5.2% 和 1.4%，此外还有 1.9% 较大分子量的氯硅烷^[4]（图 1）。生长物经沉降器去除颗粒，再经过冷凝器分离 H₂，H₂ 经压缩后又返回流床反应器。液态产物则进入多级分馏塔（图 1 只绘出 1 个），将 SiCl₄、SiH₂Cl₂ 和较大分子量的氯硅烷与 SiHCl₃ 分离。提纯后的 SiHCl₃ 进入储罐。SiHCl₃ 在常温下是液体，由 H₂ 携带进入钟罩反应器，在加温至 1 100℃ 的硅芯上沉淀。其反应为：

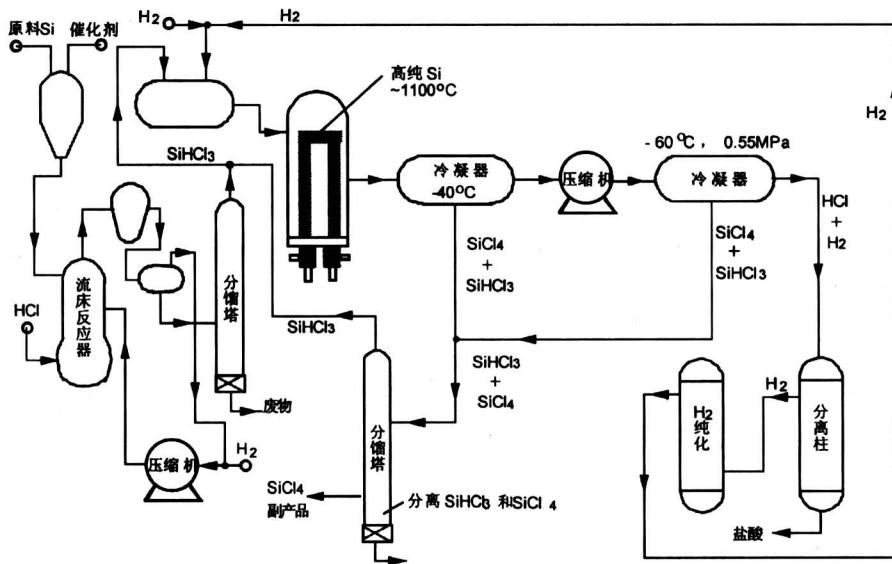


图 1 第一代多晶硅生产流程示意图

Fig.1 Flow chart of the first generation electronic grade polysilicon plant

式 (1) 是使我们希望唯一发生的反应，但实际上式 (2) 也同时发生。这样，自反应器排出气体主要有 4 种，即 H₂、HCl、SiHCl₃ 和 SiCl₄。第一代多晶硅生产流程适应于小型多晶硅厂。回收系

统回收 H₂、HCl、SiCl₄ 和 SiHCl₃。但 SiCl₄ 和 HCl 不再循环使用而是作为副产品出售，H₂ 和 SiHCl₃ 则回收使用。反应器流出物冷却至 -40℃，再进一步加压至 0.55 MPa，深冷至 -60℃，将 SiCl₄ 和

SiHCl₃与 HCl 和 H₂ 分离。后二者通过水吸收：H₂ 循环使用；盐酸为副产品。SiHCl₃ 和 SiCl₄ 混合液进入多级分馏塔，SiCl₄ 作为副产品出售，高纯电子级的 SiHCl₃ 进入贮罐待用。

第一代多晶硅生产的回收和循环系统小，所以投资不大。但是 SiCl₄ 和 HCl 未得到循环利用，生产成本高，当年生产量仅为数十吨以下时还可以运行；而年生产量扩大到数百吨以上时，则进展到第二代。

3.2 第二代多晶硅的生产流程

提高多晶硅的产量可以走两条途径：一是提高一次通过的转换率，另一种是维持合理的一次通过转化率的同时，加大反应气体通过量，提高单位时间的硅沉积量。第一种途径可以节约投资，但是生产产量提高不大。第二种途径可以加大沉积速率，从而扩大产量，但要投资建立回收系统。第二代多晶硅生产流程就是按第二途径而设计。流程中将 SiCl₄ 与冶金级硅反应，在催化剂参与下生成 SiHCl₃ (见图 2)。其反应式为：

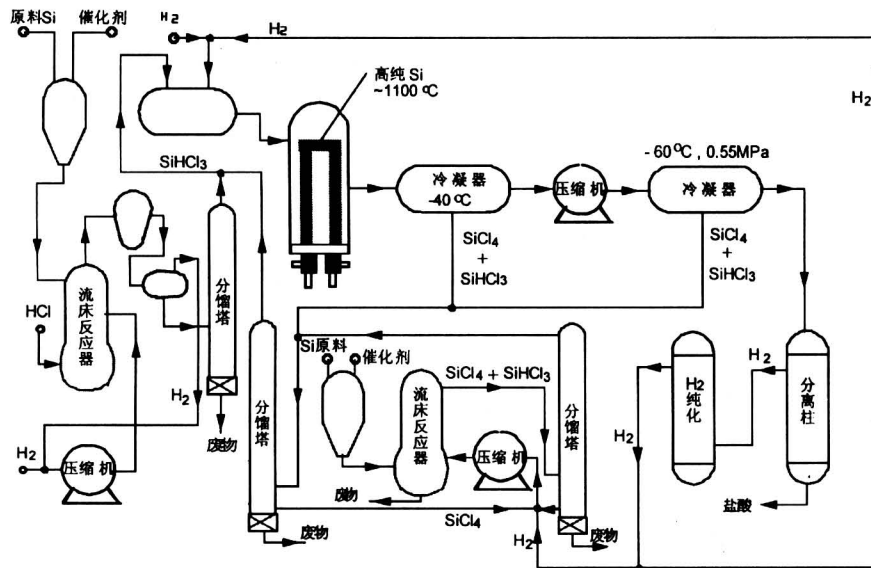


图 2 第二代多晶硅生产流程示意图

Fig.2 Flow chart of the second generation electronic grade polysilicon plant

式 (3) 应在高压下进行，例如 3.45 MPa 压力和 500℃ 的温度。所得产物主要是 SiCl₄ 和 SiHCl₃。分离提纯后，高纯 SiHCl₃ 又进入还原炉生长多晶硅，SiCl₄ 重新又与冶金级硅反应。由于 SiCl₄ 的回收可以增加沉积速度，从而扩大生产。

3.3 第三代多晶硅生产流程

第二代多晶硅生产流程中虽然 SiCl₄ 得到利用，但 HCl 仍然未进入循环。

第一代和第二代多晶硅生产流程中，H₂ 和 HCl 的分离可以用水洗法，并得到盐酸。而第三代多晶硅生产流程 (图 3) 中不能用水洗法，因为这里要求得到干燥的 HCl。为此，用活性炭吸附法或冷 SiCl₄ 溶解 HCl 法回收，所得到的干燥的 HCl 又进入流床反应器与冶金级硅反应。在催化剂作用

下，在温度 300℃ 和压力 0.45 MPa 条件下转化为 SiHCl₃，经分离和多级分馏后与副产品 SiCl₄、SiH₂Cl₂ 和大分子量氯硅烷分离。SiHCl₃ 又补充到储罐待用，SiCl₄ 则进入另一流床反应器，在 500℃ 和 3.45 MPa 的条件下生产 SiHCl₃。

第三代多晶硅生产流程实现了完全闭环生产，适用于现代化年产 1 000 t 以上的多晶硅厂。其特点是 H₂、SiHCl₃、SiCl₄ 和 HCl 均循环利用。还原反应并不单纯追求最大的一次通过的转化率，而是提高沉积速率。完善的回收系统可保证物料的充分利用，而钟罩反应器的设计完善使高沉积率得以体现。反应器的体积加大，硅芯根数增多，炉壁温度在 ≤575℃ 的条件下尽量提高；多硅芯温度均匀一致 (~1 100℃)，气流能保证多硅棒均匀迅速地生

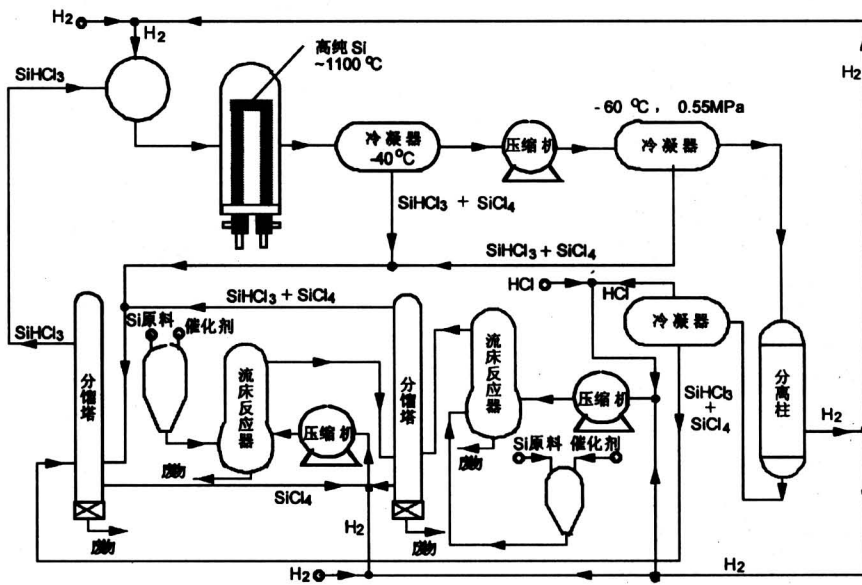


图3 第三代多晶硅生产流程示意图

Fig.3 Flow chart of the third generation electronic grade polysilicon plant

长, 沉积率已由1960年的100 g/h提高到1988年的4 kg/h, 现在已达到5 kg/h, 数十台反应器即可达到千吨级的年产量。

成功运行第三代多晶硅生产的关键之一是充分了解反应物和生成物的组成, 另一关键是充分了解每步反应的最佳条件, 才能正确地设计工厂的工艺流程及装备。

现代多晶硅生产已将生产1 kg硅的还原电耗降至100~120 kW·h, 冶金级硅耗约1.4 kg, 液氯耗约1.4 kg, 氢耗约0.5 m³, 综合电耗为~170 kW·h。

多晶硅的纯度也是至关重要的^[5], 施主杂质容许的最高原子比为 15×10^{-11} (150 ppta), 受主杂质浓度为 5×10^{-11} (50 ppta), 碳浓度为 1×10^{-7} (100 ppba)。体金属总量也应控制在 5×10^{-10} (500 pptw) 以下。此外对表面金属也有严格要求^[1]。

4 流床反应器和自由空间反应器

如前所述, 在全钟罩式反应器中, SiHCl₃ 一次通过率转换仅有5%~20%, 这是相当低的数值。SiH₄ 容易分解, 但由于有用沉积比仅为10, 为了不致产生过多粉尘和减少钟罩上的沉积物, 沉积速率限制在3~8 μm/min, 这也是相当慢的。如果使用流床反应器生长颗粒状多晶硅, 一次通过转

换率和沉积速率均可以大大提高, 由此可以有效地降低能耗^[6]。

如果用SiH₄为气源, 流床温度为575~685°C, SiH₄与H₂的分子比为1:21时可以得到99.7%的转化率, 也就是说接近100%的转化率。生长时需要很小的硅籽晶, 多晶硅沉积在籽晶上, 大约长到直径150~1500 μm时落下。流床反应器可以连续工作, 从而减少反应器的清洗次数。加大流床的直径, 可以使生产能力上升; 提高SiH₄与H₂的比率, 提高温度, 也能增大产量, 但后二者过高则产生硅粉尘。用SiH₄流床法生产的能耗已降至10 kW·h/kg, 前景十分诱人。

流床反应器法生产的多晶硅是粒状, 不可能直接提供区熔使用, 但可作为连续直拉硅的原料。目前在产量和质量方面都远不及SiHCl₃钟罩法。流床反应器的操作条件很苛刻, 温度和压力均要准确控制, 要在解决能经受温度冲击的同时, 又能保证多晶硅纯度的反应器内壁材料。SiH₄流床反应器法还不能作为中国大多晶硅工厂的方案。

自由空间反应器的结构十分简单, 只有一个空腔, 硅源气体用SiH₄, 用等离子体加热到800°C, 生成很细的硅粉, 直径约为0.3~0.4 μm, 转化率接近100%。

自由空间反应器可以进一步降低多晶硅成本。但是此法得到的硅粉太细, 在直拉炉内操作不方

便，到处是硅粉；纯度也不够，导电类型有时是 n 型，有时是 p 型；拉晶后电阻率可达 $55 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在目前，自由空间反应器比流床反应器法更不成熟。

5 结论

对三氯氢硅法、四氯化硅法、二氯二氢硅法和硅烷法生产电子级多晶硅的纯度、安全性、运输和存贮的可行性、有用沉积比、沉积速率、一次转换率、生长温度、电耗、价格等进行了对比分析。对钟罩反应器、流床反应器以及自由空间反应器生产电子级多晶硅进行了优劣比较。三氯氢硅钟罩反应器法优越性明显，适用于 1 000 t/a 级的电子级多晶硅工厂，同时应采取全部回收 SiCl_4 和 HCl 的三代多晶硅流程。

参考文献

- [1] 梁骏吾. 兴建年产一万吨电子级多晶硅工厂的思考[J]. 中国工程科学, 2000, 2 (6): 33
- [2] Wachter Sitronic A G. Polysilicon production 1995 ~ 2003, 1995
- [3] Rogers L O. Handbook of semiconductor silicon technology [M]. Noyes Publ. New Jersey, 1990, 33 ~ 93
- [4] Conventional polysilicon process (Siemens Technology) report, DOE/JPL-954343-21, Nat Tech Inform Center Springfield, 1981, 208
- [5] Product specification of Wacker-Chemie GmbH, 1999, PCA-CH4; 1998, PCA-AE4
- [6] Union Carbide Corp. Final report, DOE/JPL-954334-21, Nat Tech Inform Center, Springfield, 1981

The Production Technology of Electronic Grade Polycrystalline Silicon

Liang Junwu

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

[Abstract] The technology of construction of an electronic grade polycrystalline silicon plant with annual production of 1 000 tons is explored. The product qualities, safety, transportation, storage, useful deposition ratios, deposition rates, one pass conversions, deposition temperatures, electrical energy consumption and manufacturing costs are summarized for silane, dichlorosilane, trichlorosilane and tetrachlorosilane methods. The bell jar, fluidized bed and free-space polysilicon reactors for polysilicon deposition are compared with each other. In addition, the flow charts of polysilicon production are described. The trichlorosilane method of third generation using bell jar reactors is suitable for a plant with an annual production of 1 000 tons of electronic grade polysilicon.

[Key words] polysilicon; trichlorosilane method; silane method; flow chart; production

* * * * *

日开发 0.07 μm 的半导体加工技术

日本一技术开发机构经过实验确认，短波长的紫外线可制造线宽为 0.07 μm 的半导体元件，实用化后可将存储元件的信息存储容量提高 60 倍。

现在的半导体元件加工技术多采用波长为 250 nm 的紫外线激光在线路板上曝光，能够蚀刻线宽为 0.25~0.15 μm 的半导体元件。由日本政府和企业合作组成的超尖端电子技术开发机构通过实验确认，使用波长为 13 nm 的紫外线可加工线宽为 0.07 μm 的精细半导体电路。

这个机构还开发成功了相关的高精度检测技术和能够同短波长紫外线发生反应的感光树脂，为开发高性能的光学元件和曝光装置提供了可能性。