

多晶硅与 硅片生产技术

DUOJINGUI YU GUIPIAN
SHENG CHAN JISHU

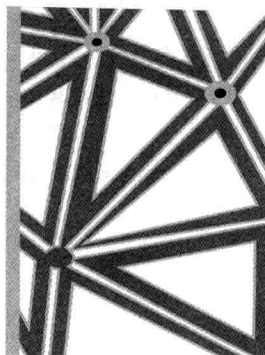
梁宗存 沈辉 史珺 等编著



化学工业出版社

多晶硅与 硅片生产技术

DUOJINGUI YU GUIPIAN
SHENG CHAN JISHU



梁宗存 沈辉 史珺 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

太阳能电池可以实现太阳光直接转换为电力，目前晶体硅太阳能电池是光伏发电的主流产品。

本书首先介绍了晶体硅的物理特性、太阳能电池基本结构和标准电池工艺；并在介绍多晶硅原料制备原理、硅化合物材料性能和制备基础上，着重介绍高纯多晶硅和太阳级多晶硅的制备与各种提纯生产工艺；最后，详细阐述了硅的晶体生长和硅片的生产工艺。

本书可供大专院校从事光伏、半导体材料与器件、材料科学与工程等领域的师生作为教学参考书，也可供从事太阳能光伏研究、技术开发和产业生产的科技人员和工程师参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

多晶硅与硅片生产技术/梁宗存, 沈辉, 史珺等编著. —北京: 化学工业出版社, 2014. 1
ISBN 978-7-122-18869-4

I. ①多… II. ①梁…②沈…③史… III. ①半导体材料-硅-生产工艺 IV. ①TN304.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 258727 号

责任编辑: 袁海燕

文字编辑: 糜家铃

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 13½ 彩插 2 字数 249 千字 2014 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究



图4.2 精炼照片



图4.3 精炼中硅水注入精炼炉示意图

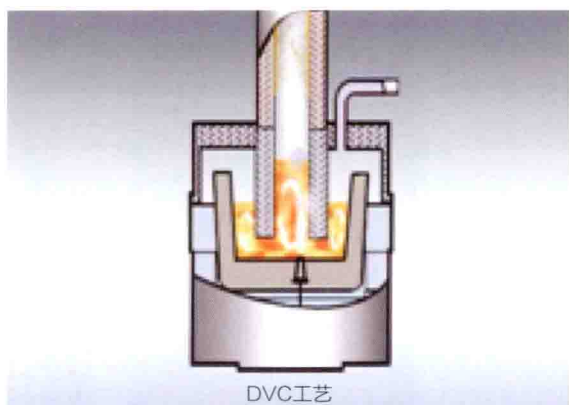


图4.5 真空吹气工艺示意图

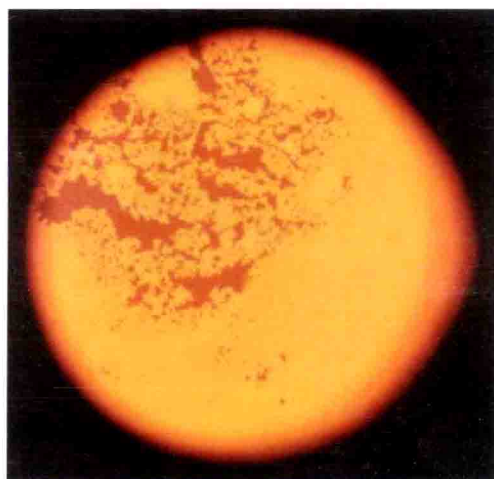


图4.6 硅液体



图4.9 上海普罗的多晶硅铸锭炉

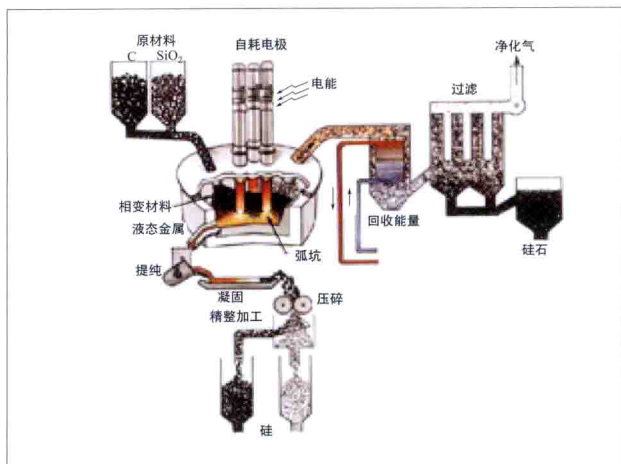


图5.4 碳热还原二氧化硅装置示意图

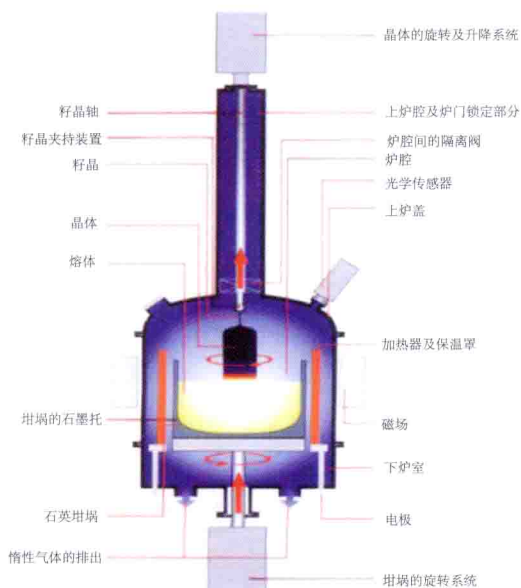


图6.3 直拉硅单晶炉示意图

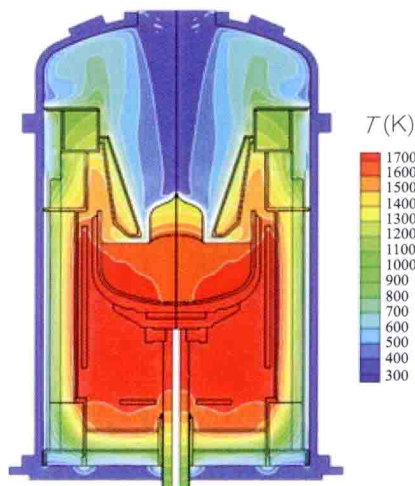


图6.7 热场温度场模拟

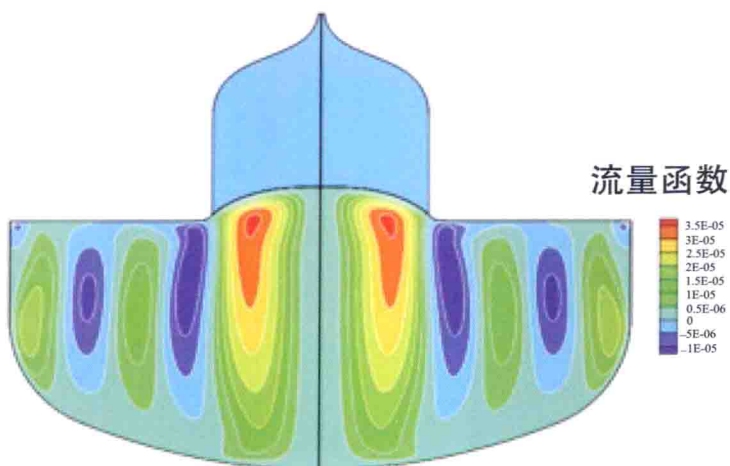


图6.8 熔体流场模拟

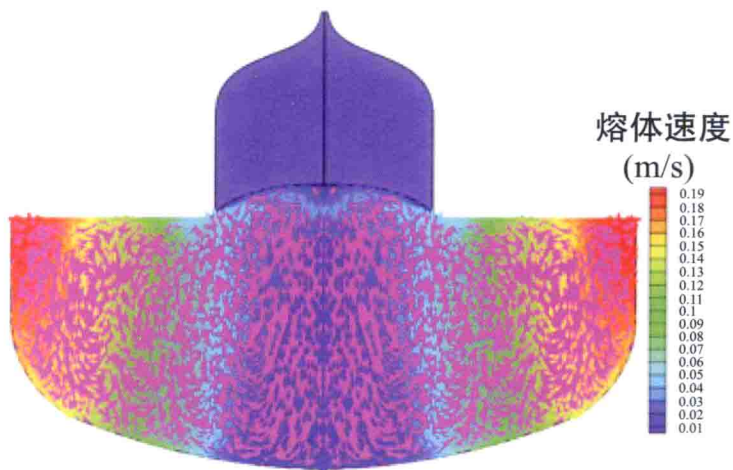


图6.9 熔体速度场模拟

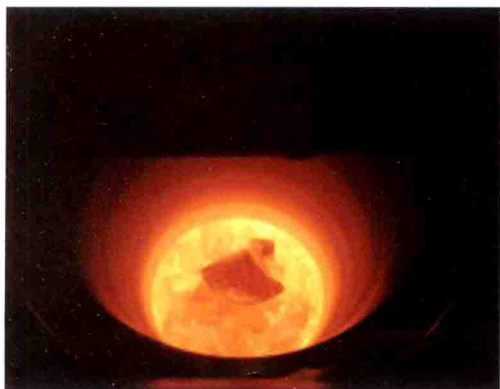


图6.11 多晶硅料的熔化



图6.12 单晶硅生长引晶过程：
籽晶前端与硅熔体接触，籽晶杆逆时针旋转，坩埚顺时针旋转



图6.13 等径生长

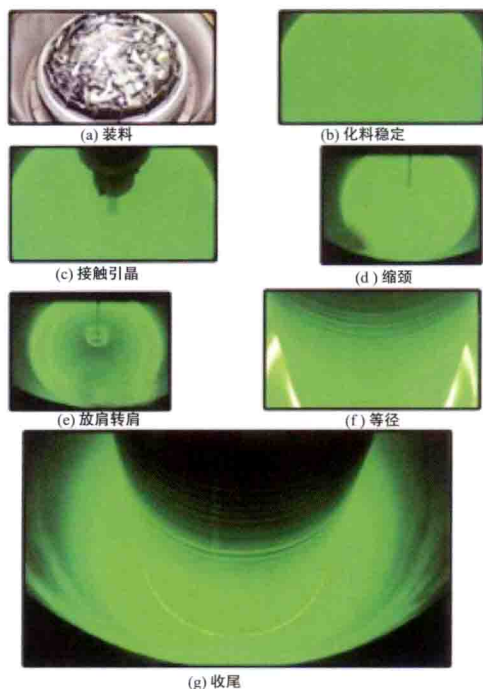


图6.14 直拉硅单晶生长控制主要过程示意图

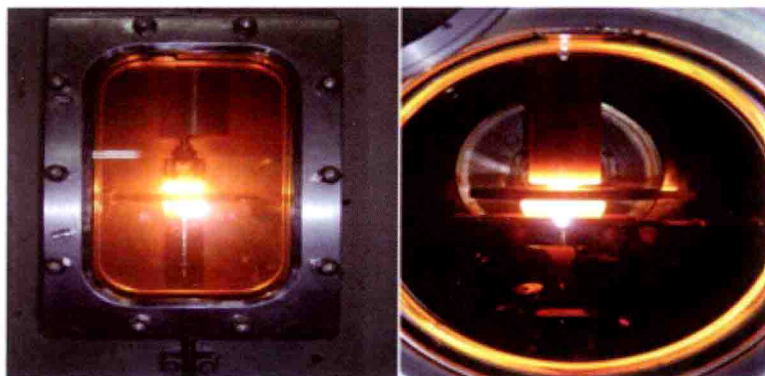


图6.19 区熔生长单晶硅过程

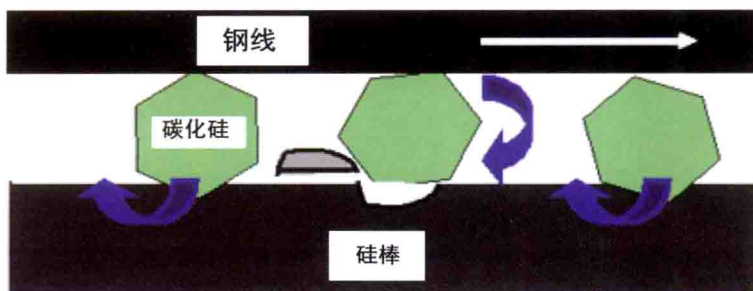


图7.2 线切割原理图（一）

《多晶硅与硅片生产技术》 编著者人员名单

梁宗存 沈 辉 史 珺

任 丽 张 新 任丙彦

序

太阳能电池是一种特殊的半导体器件，太阳能电池可以实现太阳光直接转换为电力，是最有发展前途的可再生能源技术之一。光伏发电将在能源构成中占有愈来愈重要的地位，光伏发电目前正处于形成期，很快进入发展期，作为电能供应，在2040年以后有可能成为主导能源。2100年后，光伏发电以及太阳能热发电有望成为人类最主要的电能供应形式。目前，晶体硅太阳能电池是太阳能电池发电的主流产品，我国通过不到10年时间的快速发展，已经成为世界晶体硅电池生产量最大的国家，相信未来晶体硅电池将会有更大的发展。

多年来，中山大学太阳能系统研究所致力于太阳能电池技术的研究，在研究生培养与科研工作等方面都有突出的表现。近年来结合教学与科研工作，研究所的科研人员编著了多本专著，如《太阳能光伏发电技术》、《太阳电池》、《纳米材料与太阳能利用》等，得到光伏行业与教育界的认可，为光伏行业人才的培养做出了积极的贡献。

《多晶硅与硅片生产技术》全书内容由沈辉博士策划与组织，由工作在第一线的高校、行业界多名科研与技术人员共同编写，其中有些内容来自梁宗存、沈辉等用于本科生和研究生教学的部分讲稿内容，主要内容包括晶体硅的物理性能、硅源合成工艺、高纯多晶硅和太阳级硅原料的生产工艺、硅晶体生长工艺和硅片生产技术等。全书图文并茂，理论与实际结合，特别是针对晶体硅太阳能电池技术的发展特点与需求，对多晶硅与硅片的新技术、新发展做了比较详细、系统的介绍。国内在这方面的参考书籍，特别是适合大学教学与企业专业技术人员参考的还不多，我认为这本书能够很好地满足这一市场需求。

20世纪60年代，我在北京大学工作期间，有幸能够与著名物理学家黄昆教授共事，在黄昆教授的鼓励下，我编写了我国第一本《半导体材料》，至今已经50多年过去了，应该说我的那本书培养了好几代人。从中山大学退休以后，得到沈辉教授的邀请，在中山大学太阳能系统研究所作为顾问，对年轻教师与研究生们做些学术指导。本人对于太阳能的利用有很大的兴趣，还考察过多晶硅企业、太阳电池企业，并遇见了在北京大学当年听过我讲《半导体材料》课程的学生，他（她）们也都已退休。在这几十年间我国半导体工业得到飞速发展，近些年太阳电池产业也是突飞猛进。我本人感慨万分，也非常振奋。我希望这本《多晶硅与硅片生产技术》对于我国太阳能产业发展起到积极作用。

莫党

2013年9月30日

前 言

随着传统化石燃料的不断消耗以及人类对能源的需求不断增加，人类正在面临巨大挑战。包括太阳能、生物质能、风能、地热能、潮汐能等。新能源的出现，在一些国家很大程度上缓解了能源压力，其中太阳能光伏发电得到了人们的重视，并逐渐成为一种最主要的可再生能源。太阳能是地球上资源最为丰富、最为廉价的清洁可再生能源，取之不尽、用之不竭。利用太阳电池的光生伏特效应，可将辐射至地面的太阳能直接转化为电能。这种光伏发电的新型能源利用方式由于具有使用寿命长、维护简单、对环境无污染、安全可靠、资源永不枯竭、建设周期短、规模大小随意、可以方便地与建筑物相结合等优点，所以得到了世界各国的极大重视。

太阳电池发展历史可以追溯到 1839 年，当时的法国物理学家 Becquerel 发现了光生伏特效应。直到 1883 年，第一个硒制太阳电池才由美国科学家 Charles Fritts 制造出来。直到 1954 年，科学家将硅制太阳电池的转化效率提高到 6% 左右。随后，太阳电池应用于人造卫星。

1973 年能源危机之后，人类开始将太阳电池转向民用。1976 年以后，如何降低太阳电池成本成为业内关心的重点。1990 年以后，电池成本降低使得太阳电池进入民间发电领域，太阳电池开始应用于并网发电。

进入 21 世纪以来，在过去的十几年内，光伏产业呈现井喷式的发展（年度增长率在 25%~150%），全球光伏产品产量截止到 2012 年累计已超过 100GW。尽管受到经济危机的影响，光伏产业仍能保持健康稳步的发展，在未来几年仍会保持良好的发展势头，大规模推广光伏发电时代即将到来，预计 2040~2050 年可再生能源将占有 40%~50% 的份额，光伏发电至少在其中占到 1/3 以上。

我国在光伏产业上取得了举世瞩目的成功，已经形成了完整的光伏产业链，我国正处在从光伏制造大国走向强国的发展阶段。虽然在欧美“双反”（反倾销、反补贴）的影响下，我国光伏产能已相对过剩，但随着国家近两年相关政策的出台，以及国家层面不断完善的科学发展规划等，拥有巨大潜力的国内市场将逐渐打开扩大，我国光伏产业必将建成一个健康完善的产业链。

从近十年来不同种类太阳电池的产量来看，晶体硅（单晶硅和多晶硅）太阳电池始终占据主导地位，市场占有率一直在 90% 以上。晶体硅太阳电池具有较为成熟的制作工艺和独特的优点，转换效率不断提升，成本大幅降低，所以今后在较长的时间内，这种主导地位将不会改变，晶体硅太阳电池仍然是主流产品。

目 录

第 1 章 晶体硅的物理特性	1
1.1 晶体结构	2
1.2 能带和能级	2
1.3 电学性质	4
1.3.1 本征载流子	4
1.3.2 施主与受主	5
1.3.3 非平衡载流子的产生和复合	7
1.3.4 电阻率	10
1.3.5 迁移率	12
1.3.6 载流子扩散	12
1.4 光学性质	13
1.4.1 吸收系数	13
1.4.2 折射率和反射率	14
1.5 力学和热学性质	14
1.5.1 弹性常数	14
1.5.2 硬度	14
1.5.3 热膨胀系数	15
1.5.4 热导率	15
1.6 p-n 结	16
1.6.1 扩散法	17
1.6.2 离子注入	20
1.7 晶体硅太阳能电池常规结构与工艺	24
参考文献	26
第 2 章 硅源合成工艺	28
2.1 各种硅源的制备技术	28
2.1.1 硅石	28
2.1.2 冶金级硅	30
2.1.3 三氯氢硅 (trichlorosilane; TCS)	33
2.1.4 四氯化硅 (SiCl_4)	35
2.1.5 二氯二氢硅 (SiH_2Cl_2)	36
2.1.6 硅烷 (SiH_4)	38

2.2	物理性质	41
2.2.1	密度 (液态)	41
2.2.2	蒸气压	41
2.2.3	比热容 (液态)	42
2.3	化学性质	43
2.3.1	安全性	43
2.3.2	着火和爆炸性	43
2.3.3	对材料的腐蚀性	43
	参考文献	43
第3章	电子级多晶硅的制备	45
3.1	改良西门子法制备多晶硅	46
3.1.1	改良西门子法热力学	47
3.1.2	改良西门子法动力学	51
3.2	改良西门子法工艺	53
3.2.1	原料系统	53
3.2.2	反应系统	60
3.2.3	尾气回收	64
3.2.4	SiCl_4 冷氢化	66
3.2.5	改良西门子法发展趋势	67
3.3	其他氯硅烷法制备多晶硅	68
3.3.1	SiH_2Cl_2 制备多晶硅	68
3.3.2	SiCl_4 制备多晶硅	69
3.4	硅烷法制备多晶硅工艺	70
3.4.1	Asimi 工艺	70
3.4.2	MEMC 工艺	71
3.5	多晶硅材料的评价	72
	参考文献	73
第4章	冶金法太阳级多晶硅提纯技术	74
4.1	冶金法多晶硅的进展	74
4.2	冶金法多晶硅的提纯工艺	76
4.2.1	金属硅的冶炼: 从矿石到单质硅	77
4.2.2	高纯金属硅冶炼工艺	79
4.2.3	炉外精炼	81
4.2.4	湿法冶金	85
4.2.5	真空熔炼与定向凝固	89
4.3	硅料的储运和处理	105

4.3.1	金属硅的储运和处理	106
4.3.2	炉外精炼的硅料处理	106
4.3.3	湿法硅料的处理	107
4.3.4	真空装料处理	108
4.4	冶金法多晶硅的生产设备	108
4.4.1	金属硅冶炼设备	109
4.4.2	炉外精炼设备	109
4.4.3	湿法冶炼设备	110
4.4.4	真空熔炼与铸锭设备	111
4.4.5	物料处理设备	115
4.4.6	坩埚喷涂与烧结设备	116
4.5	冶金法多晶硅的安全生产问题	116
4.5.1	炉外精炼的安全生产问题	116
4.5.2	湿法冶金的安全生产	118
4.5.3	真空铸锭时的安全生产	118
4.6	冶金法多晶硅的应用	120
4.6.1	冶金法多晶硅的成本优势	120
4.6.2	冶金法多晶硅的应用情况	121
4.6.3	冶金法多晶硅应用中存在的问题及对策	122
4.6.4	冶金法多晶硅的质量标准	125
4.6.5	冶金法多晶硅的应用趋势	127
	参考文献	127
第5章	其他太阳级多晶硅提纯技术	129
5.1	流化床法	130
5.1.1	SiH ₄ 流化床法	130
5.1.2	TCS 流化床法	132
5.2	无氯法	133
5.3	直接冶炼法	135
5.3.1	原材料的处理	135
5.3.2	碳热还原过程	136
5.3.3	硅的提炼	137
5.4	区域熔化提纯法	139
5.5	气-液沉积法 (VLD 技术)	140
5.6	常压碘化学气相传输净化法	141
5.7	电化学熔盐电解法	142
5.7.1	熔盐直接电解 SiO ₂ 制备多晶硅	142

5.7.2 熔盐电解精炼冶金硅	142
5.8 其他方法	143
5.9 太阳级硅的存在问题和解决办法	143
5.9.1 存在问题	143
5.9.2 解决办法	145
参考文献	146
第6章 硅晶体生长工艺	148
6.1 直拉法制备单晶硅	149
6.1.1 直拉法制备单晶硅的原理	149
6.1.2 直拉单晶生长系统简介	153
6.1.3 直拉法晶体生长工艺	158
6.2 悬浮区熔法制备单晶硅工艺	169
6.2.1 原理	170
6.2.2 区熔单晶炉	170
6.2.3 区熔工艺	170
6.3 多晶硅制备技术	172
6.3.1 多晶硅生长原理	172
6.3.2 多晶硅铸锭工艺	174
6.3.3 多晶硅铸锭炉	175
6.3.4 未来的发展趋势	177
6.4 掺杂工艺	178
6.4.1 直拉单晶硅的掺杂	178
6.4.2 区熔硅单晶的掺杂	179
6.5 带状多晶硅制造技术	179
6.5.1 定边喂膜带硅技术	180
6.5.2 枝蔓蹼状 (D-Web) 带硅技术	180
6.5.3 SR 带硅技术	182
6.5.4 RGS 带硅技术	182
6.5.5 SSP 带硅技术	182
参考文献	183
第7章 硅片生产技术	184
7.1 外圆加工	184
7.2 内圆切割	184
7.3 多线锯切割技术	185
7.3.1 多线锯切割原理	186
7.3.2 多线锯切割的优点	186

7.3.3	多线锯切割走线方式	187
7.3.4	多线锯切割浆料	188
7.3.5	多线锯切割切削液	188
7.3.6	碳化硅	190
7.3.7	影响线切硅片的质量因素	192
7.3.8	多线锯切割设备的发展和组成部分	193
7.3.9	硅片加工的发展趋势	194
7.4	清洗及腐蚀	197
7.4.1	预清洗	197
7.4.2	去除硅片表面切割损伤和制绒	197
7.5	硅片绒面制备技术	197
7.5.1	机械刻槽工艺	198
7.5.2	等离子刻蚀法	198
7.5.3	光刻技术	199
7.5.4	电化学腐蚀法	199
7.5.5	湿化学腐蚀法	199
	参考文献	201
附录 1	物理常数	202
附录 2	晶体硅的部分特性 (300K)	203
附录 3	符号一览表	204

第 1 章 晶体硅的物理特性

硅是一种化学元素，它的化学符号是 Si，旧称矽。原子序数 14，相对原子质量 28.09，有无定形硅和晶体硅两种同素异形体，属于元素周期表第 IV A 族的类金属元素。

晶体硅为银灰色，无定形硅为黑色，密度 2.33g/cm^3 ，熔点 1420°C ，沸点 2355°C ，晶体硅属于原子晶体，硬而有光泽，具有半导体性质。硅的化学性质比较活泼，在高温下能与氧气等多种元素化合，不溶于水和盐酸，溶于氢氟酸、硝酸和碱液，用于制造合金如硅铁、硅钢等，单晶硅是一种重要的半导体材料，用于制造大功率晶体管、整流器、太阳能电池等。

1822 年，瑞典化学家 Berzelius 用金属钾还原四氟化硅，得到了单质硅。硅是一种半导体材料，可用于制作半导体器件和集成电路。此外，硅还可以合金的形式使用（如硅-铁合金），用于汽车和机械配件，也可与陶瓷材料一起用于金属陶瓷中，还可用于制造玻璃、混凝土、砖、耐火材料、硅氧烷、硅烷。晶体硅具有金属光泽和某些金属特性，因此常被称为准金属元素。

早在 18 世纪，研究人员就发现了硅与半导体有关的性质，这些性质有：电阻率的负温度效应，光照下电阻变小，不同的热电效应、霍尔效应、整流效应等等。但是，直到 20 世纪 20~30 年代，量子理论的建立才完全解释了上述实验现象。20 世纪 30 年代，Gudden 首先发现了微量杂质可以控制半导体如硅的电导率，第二次世界大战期间发展了硅晶体探测器并应用到雷达上，这些应用技术的进步促进了晶体管的发展。在接下来的十几年间，硅和锗的性质得到了稳固的确立，同时，硅也确立了其作为集成电路主要材料的地位。随着硅片尺寸的不断变大，70 年代对硅材料性质及其器件的研究达到高峰。

本章对晶体硅的性质，包括电学性质、光学性质及力学和热学性质作了简要的介绍；对 p-n 结主要制备方法和晶体硅太阳能电池常规工艺进行了简述。纯硅是非常重要的半导体材料。半导体的一个重要特性是掺杂特性，通过掺杂可以改变半导体能带，从而改变硅材料的电导率。用来描述的硅半导体材料电学性质的重要参数是载流子浓度、电阻率及少子寿命等。通过复合速率得到了少子寿命的表达式和物理含义，在此基础上对少子寿命的测试和电阻率测量方法进行了介绍；并简要地介绍了硅的力学和热学性质；最后简单介绍了 p-n 结的制备方法和晶体硅太阳能电池常规工艺。

1.1 晶体结构

硅是半导体元素，其晶体具有金刚石晶体结构（图 1.1），此种结构属于面心立方晶体家族，其结构可看成两个面心立方的套构复合，即两个面心立方晶格沿立方体对角线偏移 $1/4$ ，晶格常数为 0.357nm ，密度为 2.33g/cm^3 。

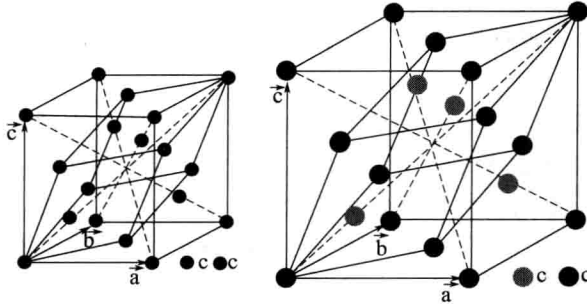


图 1.1 晶体硅的结构

1.2 能带和能级

物质由原子组成，原子由一个带正电的原子核和一定数量的绕核运动的带负电的电子组成。原子核的正电荷数与核外电子的电荷数相同。硅的原子核有 14 个正电荷，核周围有 14 个电子。不同轨道电子离原子核的距离不同，则所受引力也不同，故能量不同。离核近的电子受束缚作用强，能量小；而最外层轨道电子受束缚最弱，能量大，故容易受外界作用挣脱束缚成为自由电子。最外层的电子被称为价电子，它对半导体的导电性起重要作用。硅原子的最外层有四个价电子。

在原子中，可将每一电子壳层看做一个电子能级。以硅为例，最里层的有 2 个量子态，其次层有 8 个量子态，最外层也有 8 个量子态。由于硅最外层只有 4 个电子，故还有 4 个空量子态。最高的能级则是空的。空量子态或空能级的存在说明一旦低层电子得到能量就可能跃迁到这些空能级上。

由于晶体中原子的电子轨道的交叠和电子的共有化运动，使孤立原子的 N 个相同能级在晶体中分裂成 N 个能量略有差别的不同能级，从而形成能带。各个能带与单个原子的各个能级相对应。能量较低的能带常被电子填满。凡是被电子填满的能带称为满带。满带中能量最高的，即价电子填满的能带称为价带。空带中能量最低的，即离价带最近的能带称为导带。各能带间存在的能带区域称为