

# 一种多晶硅质量下滑原因的分析方法

李东升\*, 陈峰, 吴锋, 姜海明, 杨媛丽

(内蒙古神舟硅业有限责任公司, 内蒙古呼和浩特 010070)

**摘要:** 阐述了一种使用便携式四探针电阻检测仪判断多晶硅质量下滑原因的方法。通过检测多晶硅的截面电阻, 以多晶硅生长规律为依据, 估测发生质量下滑的时间, 并用初步判断造成质量下滑原料类别的方式来辅助判定质量下滑原因, 为质量恢复期间多晶硅产品品级的判定提供依据。

**关键词:** 多晶硅; 质量下滑; 四探针电阻检测仪

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)S-0160-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.036

## An analysis method for reason causing polysilicon quality to drop

LI Dong-sheng\*, CHEN Feng, WU Feng, JIANG Hai-ming, YANG Yuan-li

(Inner Mongolia Shenzhou Silicon Industry Co., Ltd., Hohhot 010070, China)

**Abstract:** This paper describes a method for judging the cause of polysilicon quality slide by using a portable four-probe resistance detector. Based on the growth law of polysilicon, the time point that the quality of polysilicon starts to decline is estimated through detecting the cross-sectional resistance of polysilicon. The cause for quality decline of polysilicon is judged under the assistance of preliminarily judging raw material categories that cause the quality of polysilicon to decline. This method can supply a basis to determine the grade of polysilicon products during the quality picking up period.

**Key words:** polysilicon; quality slide; four-probe resistance detector

随着光伏行业竞争的日益加剧, 多晶硅生产企业面临着巨大挑战, 下游生产厂家对多晶硅产品品质的均匀性提出了更高的要求。控制较低的生产成本、持续稳定地生产高品质多晶硅产品, 是企业生存与发展的基本保障。多晶硅发生质量下滑, 会造成产品中存在低电阻区域, 高纯产品的特性决定了即使是细微的低电阻区域, 也会影响整批次的多晶硅产品质量。造成多晶硅产品批次性质量下滑的直接原因是三氯氢硅及氢气中的杂质含量高, 在目前的检测精度下, 即使检测值均在工艺指标范围内, 也不能确保不发生多晶硅产品质量下滑, 即过程产品的检测指标不能完全反映是否发生质量下滑。因此, 快速、准确检测多晶硅产品是否存在质量下滑, 判断发生质量下滑时间, 锁定污染物料类别, 对降低质量风险、减少质量损失是至关重要的。

## 1 方法依据

### 1.1 杂质浓度与电阻的关系

在实际生产中, 多晶硅产品总带有一定的杂质, 实验表明, 半导体硅中掺入微量的杂质, 硅的晶

格及能带结构基本不变, 但 V 族元素杂质的 5 个价电子中的 4 个代替了原来硅原子的 4 个价电子, 形成 4 个共价键后还多出 1 个价电子, 变成对导电有贡献的电子<sup>[1]</sup>, 因此, 多晶硅的电阻率随着杂质浓度的增加而急剧降低, 通过检测多晶硅电阻低点, 就可判断多晶硅杂质浓度较高的位置。

### 1.2 四探针检测电阻

四探针法检测电阻是用针距约为 1 mm 的四探针同时压在样品的表面上, 如图 1 所示。利用恒流源给探针 1、4 通电流, 在探针 2、3 上用电压差计测量电压降, 再根据式(1)计算样品的电阻率。

$$\rho = C(U/I) \quad (1)$$

式中:  $C$  为四探针的探针系数, cm;  $U$  为电压, V;  $I$  为电流, A。

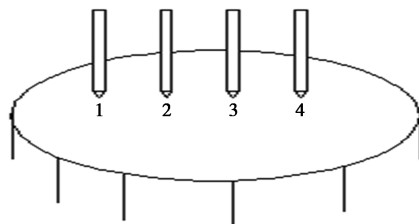


图 1 四探针法测量硅棒电阻率

为计算方便,可令  $I$  在数值上与  $C$  相等,这样探针 2 与探针 3 之间的电位差在数值上等于样品的电阻率。用四探针法测量电阻率的误差为 20%<sup>[2]</sup>。

### 1.3 温度对电阻率的影响

#### 1.3.1 多晶硅导电机理

在常温下,直接使用四探针检测多晶硅电阻是无法显示检测值的。经实验验证,硅料电阻率随着温度的升高而降低,因此,可通过对多晶硅升温检测其电阻率。不同的温度下,多晶硅的导电机理可分为杂质导电和本征导电。四探针检测电阻的目的是为探寻多晶硅内的杂质浓度,因此应将检测温度控制在杂质导电区域。在杂质导电区,电阻随温度变化分为低温杂质电离区、过渡区、本征激发区 3 个阶段。为减少温度对电阻检测的影响,检测温度应控制在杂质电离区。

#### 1.3.2 温度与电阻率的测试

对同一硅棒在不同温度下的电阻进行检测,结果见表 1。当温度低于 80℃ 时,电阻不易测量;在 80~140℃ 时,检测电阻与温度成反比,每提升 15℃,电阻下降 50% 左右;高于 140℃ 时,电阻率下降趋势变的缓慢。这证明,在 80~140℃ 时,多晶硅样品处于杂质电离区。此外在 110℃ 时,检验精度、准确度及复现性最好,因此确定多晶硅棒的温度为 110℃。当硅棒中的杂质浓度较高时,较低的温度也可清晰、准确地检测出低电阻带,可以适当降低硅棒检测温度。

表 1 硅料温度与检测值

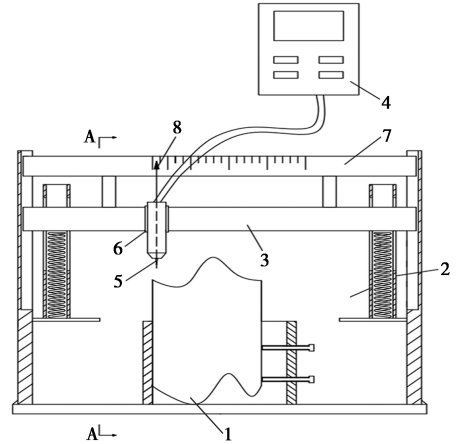
温度/ ℃	检测值/( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )			平均值/ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )	最大偏 离度/%
	第一次	第二次	第三次		
65	无穷	15598	无穷	—	—
80	15856	19318	14975	16716	15.57
95	7300	11210	11687	10065	27.47
110	6012	5742	5610	5788	3.87
125	3560	2859	2584	3001	18.63
140	1419	1675	1621	1571	9.68
155	971	890	1101	987	11.55

## 2 质量下滑时间确定方法

### 2.1 低电阻位置的确定

确定质量下滑时间,首先应先确定多晶硅棒低电阻的位置,低电阻位置可以使用便携式四探针电阻探测仪来确定。在高温下正确使用便携式四探针

电阻检测仪可准确判定多晶硅低电阻的位置,为确保温度恒定及低电阻位置检测的准确性,可采用图 2 的设备进行低电阻位置检测。



1—样品;2—导向机构;3—滑动梁;4—便携式四探针电阻检测仪;5—探针;6—滑动块;7—刻度尺;8—指针

图 2 四探针质量下滑位置检测装置

### 2.2 质量下滑时间的确定

#### 2.2.1 质量下滑时间的计算

根据多晶硅生产过程中硅棒直径的变化,可以确定在运行周期内,单位时间内硅料的沉积速率。绘制一个完整运行周期内的硅料沉积速率发现(如图 3 所示),随着时间的推移,沉积速率呈线性降低。

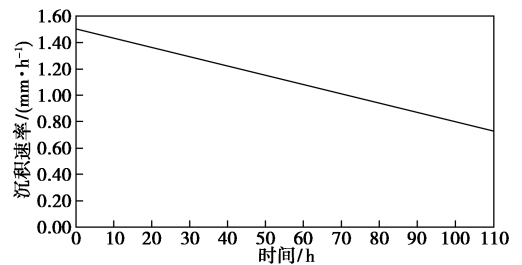


图 3 多晶硅硅棒直径沉积速率

对沉积速率进行拟合,半径沉积速率方程为式(2):

$$y = -0.003t + 0.763 \quad (2)$$

式中: $y$  为半径沉积速率,mm/h; $t$  为硅棒已运行时间,h。

由沉积速率方程可以看出,沉积速率有两项,其中第一项表示由于沉积速率的增加,还原沉积速率逐渐减弱。在还原炉沉积过程中,由于各还原炉的循环水温、炉桶反射、硅棒温度等条件不同,不同的还原炉沉积速率变化率会略有不同,因此引入修正系数  $a$ ,对第一项进行修正。对于第二项,当  $t = 0$

时,  $y=0.763$ , 此时  $0.763$  的物理意义为初始沉积速率, 由于各还原炉设备结构、进料时的工艺参数均相同, 因此初始沉积速率几乎不变。因此, 推广至适合所有还原炉的沉积速率公式为式(3):

$$y = -0.003ta + 0.763 \tag{3}$$

对沉积速率方程进行积分, 即可得到沉积厚度方程, 如式(4):

$$h = \int_0^t (-0.003at + 0.763) = -0.0015at^2 + 0.763t \tag{4}$$

式中:  $h$  为硅棒的沉积厚度, mm。

在实际应用中, 还原炉的启停时间、硅棒的沉积厚度均是已知量, 因此通过式(4)可得修正系数  $a$ 。使用四探针质量下滑位置检测装置对硅棒电阻低点进行检测, 记录电阻低点位置, 由所得常数  $a$  及测量低电阻处的沉积厚度  $h$ , 通过式(4)即可得到  $t$ , 即从还原炉开始进料到出现质量下滑硅棒的沉积时间。用还原炉进料时间加上  $t$ , 即可判定生产系统产生质量下滑的时间。

### 2.2.2 四探针测定质量下滑硅料检测情况

使用便携式四探针检测低电阻位置, 利用式(4)对质量下滑时间进行计算, 并将计算的时间与实际发生质量下滑的时间进行对照, 发现如下规律:

(1) 由原料氢气质量问题造成质量下滑时, 可以检测出明显的低电阻带, 低电阻带较窄; 由三氯氢硅质量问题造成的质量下滑, 无明显低电阻带或低电阻带较宽。

(2) 对于能明显检测出低电阻带的硅料, 无论质量下滑是发生在硅棒沉积的初期、中期还是末期, 都能准确判定质量下滑时间, 且不同还原炉生产的多晶硅棒判断质量下滑的时间极为相近, 误差不超过 3 h。

(3) 当还原炉内运行方案调整后, 还原炉质量下滑时间的判定与由其他还原炉判定的质量下滑时间有明显的差别。

(4) 对于轻微的质量下滑且质量下滑时间较短的情况, 由于低电阻带呈圆弧状, 而四探针检测为直线, 可能出现检测不出低电阻带的现象。

### 2.2.3 四探针法确定的质量下滑时间准确性验证

根据实践经验, 对于低电阻带明显的硅料, 可以准确判定质量下滑时间。例如, 某次质量下滑时, 取 A、B、C 3 个样品, 3 个样品的进料时间有较大差别, 但是根据四探针检测位置推算出的质量下滑时间一

致(如表 2 所示), 因此判定质量下滑时间为 8 日 1 点左右。

表 2 某次质量下滑时间推算表

硅棒批号	硅棒沉积总时间/h	硅棒沉积厚度/mm	下滑位置/mm	质量下滑时间/h	硅棒进料时间	判断下滑时间
A	90	65	53.0	70.05	5日2点	8日1点
B	92	63	44.0	59.62	5日14点	8日2点
C	57	35	32.5	52.39	5日21点	8日1点

此外, 对于已知造成质量下滑时间与四探针方法测算出的质量下滑时间, 在 3 h 误差范围内存在良好的符合性, 因此判断由硅料低电阻带位置确定质量下滑时间方法可行。

### 2.2.4 误差分析及预防

使用便携式四探针电阻检测仪判定质量下滑时间的主要误差包括仪器检定误差、沉积速率方程的误差、位置测量的误差、下滑带曲率产生的检测误差等。

#### (1) 仪器检定误差

用四探针法测量电阻率, 由于低电阻带检测出的电阻与未发生质量下滑时电阻的差值很大, 且使用四探针法检测只是需要检测同一硅料上不同位置电阻的差值, 而不是要精确测量电阻值, 所以因四探针检测仪器造成的误差大约为 20%, 可忽略。

#### (2) 沉积速率方程误差

在拟合沉积速率方程时, 需观测多晶硅棒径的变化, 测量多晶硅棒径过程中存在误差, 还原炉运行过程中的各种因素也会对沉积速率产生影响, 为减少这方面的误差, 还原炉在运行过程中要考虑空烧、操作及工艺参数变化等情况, 对于更改配比及电流等工艺参数的还原炉, 沉积速率方程需重新确定。

#### (3) 位置测量的误差

多晶硅每小时沉积厚度较窄, 测量位置的微小偏差会对计算时间存在较大的影响。为减少测量误差, 硅棒截面应尽量平整。

#### (4) 下滑带曲率产生的检测误差

由于硅棒为圆形, 低电阻带也呈圆形, 而四探针检测为一直线, 当低电阻带很细, 或者下滑带距离硅芯较近, 曲率较大时, 四探针部分检测点有可能未检测到下滑位置(如图 4 所示), a、d 针检测点在低电阻带外, 从而影响检测准确度。因此, 当质量下滑是由于某个吸附柱运行后期出现问题, 导致低电阻带

极窄的情况时,可能会出现四探针检测不到低电阻带的情况。

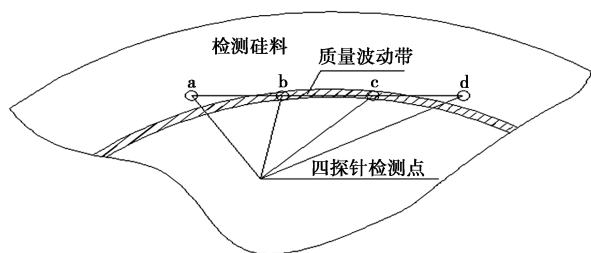


图4 四探针未完全检测到低电阻带情况

### (5) 边缘影响检测误差

四探针检测要求针头中任意一探针离样品边缘的最近距离不得小于3倍针距,但在实际检测中经常需要对靠近外边缘处或者靠近硅芯的位置进行检测,这就需要对检测的结果进行修正。靠近外边缘的位置检测值要比实际值大,在最外边缘的检测值约为实际值的1.5倍(如表3所示);靠近硅芯的位置(未发生彩脱芯)检测值比实际值偏小,偏离程度需考虑与硅芯的距离及硅芯的电阻值。

## 3 结论

在发现质量下滑后,使用便携式四探针电阻检测仪对高温多晶硅的电阻进行检测。可通过低电阻带判定造成质量下滑的原料种类,若存在明显低电阻带,且低电阻带较窄,可判定是由原料氢气造成的

(上接第159页)

大,因此选用浮阀和固阀1:1进行设计,保证了低负荷塔盘不会漏液。塔盘设计见图3。

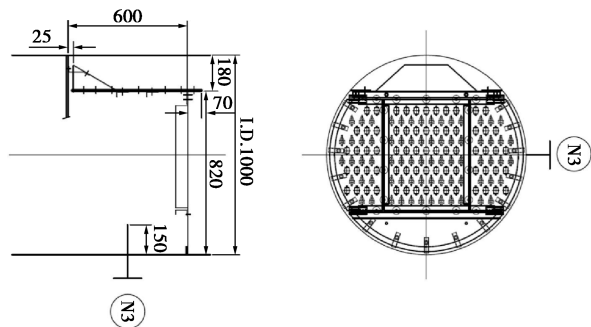


图3 塔盘设计图

## 6 结论

设计了一台吸收反应耦合塔,开发了一种环境友好的氯甲烷尾气处理工艺,装置建成运行后,实现了氯甲烷尾气零排放,降低氯甲烷消耗6.7%,同时降低了生产成本。为类似低沸点、高蒸汽压尾气处

表3 边缘对四探针检测结果的影响

硅棒批号	距硅外表皮3 mm处 电阻/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$	硅最外边缘电阻 检测值/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$
150412404	5865	8134
150413308	4637	6549
150412330	5038	7186
150414332	3967	6248
150414331	4454	6627
150414316	5824	7963

质量下滑;若无明显低电阻带,或虽存在低电阻带但电阻差较小,低电阻带较宽,则可判定是由三氯氢硅造成的质量下滑。

若硅料存在明显的低电阻带,则可通过上述方法测算质量下滑时间,并依此查找生产过程中的工艺变化点,进而锁定造成质量下滑的原因,既可有针对性地尽快恢复产品质量,又可积累造成质量下滑工艺变化点的经验,避免相同原因再次造成质量下滑。

多晶硅产品质量恢复后,可通过对硅料截面电阻率的检测,判断硅料是否存在低电阻区域,辅助判定多晶硅产品品级,降低使用中的质量风险。

## 参考文献

- [1] 阙端麟.硅材料科学与技术[M].杭州:浙江大学出版社,2000.
- [2] 康伟超.硅材料检测技术[M].北京:化学工业出版社,2011.■

理设备和工艺设计提供了借鉴。

设计的吸收反应耦合塔结构紧凑、投资经济、操作方便,可长期安全、稳定地运行。实践证明,精细化工间歇生产过程中产生的氯甲烷尾气也可实现连续处理,对精细化工单元操作实现设备耦合、连续化生产提出新的思路。

## 参考文献

- [1] 康志鹏.尾气中氯甲烷深度回收方法的比较[J].石油化工,2011,40(11):1220-1224.
- [2] 吴晓军.有机硅生产中氯甲烷深度回收工艺比较[J].化工设计,2016,26(4):3-5.
- [3] 胡跃华.烷基酯法草甘膦尾气的连续回收工艺[J].农药,2003,42(10):17-19.
- [4] 顾正桂.化工分离单元集成技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [5] 于登博.氯甲烷尾气处理工艺与措施研究[J].山东化工,2019,48(7):230-231.
- [6] 王广全.规整填料压降研究新进展[J].化学工程,2005,33(3):4-7.
- [7] 吴春燕,李果.规整填料的压降关联[J].广东化工,2009,36(8):110-111,122-123.■