多晶硅金属杂质来源分析及提纯过程

郑海洪
新疆大全新能源股份有限公司　新疆　石河子　832000

摘　要：多晶硅纯度会直接影响光伏与半导体器件的使用性能与使用寿命。本文系统梳理多晶硅生产中常见金属杂质的种类与危害，从原料、设备、工艺及生产环境四个方面，全面分析金属杂质的主要产生途径。依次介绍湿法化学提纯、定向凝固提纯、真空熔炼提纯以及电子束熔炼提纯的基本流程与除杂原理，对比各工艺的除杂特点与应用范围。研究明确多级耦合提纯工艺的除杂优势，总结杂质全程管控的关键要点，可为多晶硅生产过程的杂质控制与品质优化提供基础参考。

关键词：多晶硅；金属杂质；杂质来源；提纯工艺；品质管控

引言

多晶硅是光伏产业与半导体领域的核心基础材料，材料纯度直接决定器件的使用性能与服役寿命。金属杂质是制约多晶硅品质提升的主要因素，生产各环节产生的微量金属杂质，会破坏硅晶体结构与电学特性，造成产品性能衰减。为有效控制多晶硅金属杂质含量，提升材料成品品质与生产稳定性，本文结合多晶硅工业化生产流程，系统分析金属杂质的各类来源，梳理主流提纯工艺的工作原理与应用特点，为工业生产的杂质管控与工艺优化提供理论支撑。

1 多晶硅核心金属杂质类型及危害

1.1 主要金属杂质种类

多晶硅生产体系内的金属杂质可划分为过渡金属与轻金属两类，过渡金属杂质对硅料品质的负面影响最大。生产过程中常见的金属杂质包含铁、铝、铜、镍、铬、钛、锌等，各类杂质在工业原料硅中的初始含量存在显著区别。工业原料硅的铁杂质含量处于2000至3500ppmw区间，含量为所有杂质中最高，铝杂质含量为800至1500ppmw，含量仅次于铁杂质，铜、镍、铬杂质含量依次为300至500ppmw、200至400ppmw、100至300ppmw，也是工业提纯工作的重点去除对象。不同金属杂质具备差异化的理化性质，其在硅基体内的存在形式、扩散速度与分凝系数均不相同，该特性会直接影响多晶硅提纯工艺的选型与实际除杂效果。

1.2 金属杂质电学性能危害

金属杂质能够以多种形态存在于硅晶体内部，这类杂质会破坏硅晶体的晶格结构，在材料内部生成复合中心与散射中心。铁杂质的危害效果最为突出，该杂质在硅材料内部扩散速度较快，容易生成铁硅复合物质，进而缩短材料少子寿命。相关检测数据表明，硅基体铁杂质含量每增加10ppmw，材料少子寿命就会降低四成以上[1]。铜、镍杂质会聚集在晶体缺陷位置并生成金属沉淀物，造成硅片漏电、击穿电压降低，最终造成电池器件失效。铝、铬杂质会改变硅材料导电性能，引发电阻率分布不均的问题，直接降低光伏电池发电效率。多晶硅金属杂质总量超出0.5ppmw时，电池转换效率会出现1.5%至3%的降幅，难以适配高效光伏组件生产要求。

1.3 金属杂质结构缺陷危害

高温制备条件会让金属杂质原子进入硅晶格内部，这些原子可以占据晶格空位或是嵌入晶格间隙，进而造成晶格变形和位错缺陷问题。金属杂质出现聚集堆积的情况下，多晶硅内部会生成微孔、晶界夹杂等缺陷结构，材料自身的晶体完整程度和力学性能都会出现明显下降。这类结构缺陷会在后续加工处理过程中引发材料开裂、破损等问题，直接增加产品报废比例。杂质在硅材料内部的分布并不均匀，该现象会造成材料性能出现局部偏差，批量产品的整体品质稳定性会受到影响，也会限制高纯多晶硅在半导体领域的实际应用。

1.4 杂质含量行业管控标准

不同应用场景的多晶硅对金属杂质含量管控标准差异显著，表1为太阳能级多晶硅金属杂质含量管控标准，表2为电子级多晶硅金属杂质含量管控标准，严格的杂质管控是多晶硅品质分级的核心依据，也是提纯工艺优化的核心目标。

表1 太阳能级多晶硅金属杂质含量管控标准

项目	技术标准			
	特级品	太1级品	太2级品	太3级品
基体金属杂质含量(Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na总含量) (ppbw)	≤ 3	≤ 8	≤ 15	≤ 20

续表：

项目	技术标准			
	特级品	太1级品	太2级品	太3级品
表面金属杂质含量(Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na、Al、K、Ti、Mo、W、Co总含量) (ppbw)	≤ 5	≤ 15	≤ 20	≤ 30

表2 电子级多晶硅金属杂质含量管控标准

项目	技术标准			
	特级品	电子1级	电子2级	电子3级
基体金属杂质含量(Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na总含量) (ppbw)	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 0.5	≤ 2
表面金属杂质含量(Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na、Al、K、Ti、Mo、W、Co总含量) (ppbw)	≤ 0.1	≤ 0.5	≤ 1	≤ 5

2 多晶硅金属杂质全方位来源分析

2.1 原料自带杂质来源

原料带入杂质是多晶硅生产中金属污染的主要原因，这类杂质来源的占比能够达到总杂质来源的六成以上。多晶硅生产所用的石英砂、碳还原剂、工业硅、三氯氢硅和氢气等基础原料，普遍都会携带一定量的金属杂质。工业硅制备所使用的石英砂原料，原生矿石本身会伴随各类金属矿物残留，精制处理后的石英砂依旧存有金属氧化物，这些物质在高温还原反应中会转化为金属单质并留存于工业硅内部。生产所用的碳质材料本身自带金属组分，高温反应阶段可以直接转移到硅熔体当中[2]。工业硅属于粗加工原料，整体杂质含量偏高，也是多晶硅杂质的主要携带介质。与此同时，三氯氢硅合成工序所使用的气体原料含有的微量金属离子，也会在气相反应过程中持续给生产体系带来杂质污染。

2.2 生产设备腐蚀引入杂质

多晶硅生产全程所处的工况条件较为特殊，高温、高压以及腐蚀介质的共同作用，会让生产设备产生金属杂质，这也是多晶硅杂质体系中关键的外源污染渠道。工业生产配套的还原炉、精馏设备与物料输送管道，基本都采用合金材质加工而成，这类材质本身就含有铁、镍、铬等基础金属组分。设备内壁在长期的高温作用与介质冲刷下会发生腐蚀剥落现象，脱落产生的金属细微颗粒能够进入硅熔体与气相反应系统，最终形成二次污染问题。设备运行负荷和使用年限，会直接决定金属杂质的产生规模。现有生产数据能够表明，老化设备所引入的金属杂质占成品总杂质含量的比例约为25%。设备检修作业过程中遗留的金属碎屑，也会不定期造成硅料杂质超标的情况，对生产稳定性造成一定影响。

2.3 生产工艺过程衍生杂质

多晶硅各项加工工序都有可能引入间接性金属杂质污染，杂质会在生产过程中逐步累积在硅材料内部。湿法提纯环节所使用的化工试剂和纯化水，如果纯度不符合生产要求，其中含有的微量金属离子就会附着在硅料表面[3]。工作人员如果没有完成彻底清洗作业，这类杂质就会残留在成品多晶硅当中。气相沉积加工时，生产温度与气流状态的波动会诱发副反应，设备内部的金属杂质会随之析出，并与硅基体发生结合。定向凝固与高温熔炼作业的作业环境温度较高，坩埚结构和保温材料内部的金属组分可以扩散至硅熔体内部，从而形成新的杂质污染。生产设备的密封性能不足，或是工艺参数调控出现偏差，都会让外界杂质侵入生产体系，最终让多晶硅产品的金属杂质含量出现上升，影响生产质量。

2.4 环境与操作人为杂质

多晶硅生产中的微量金属杂质，会在生产环境与人工操作的共同作用下持续产生，这类杂质属于次要污染来源。多晶硅提纯与成品制备工序对车间洁净条件有着基本标准，生产环境洁净度不符合规范的情况下，空气中悬浮的金属颗粒会沉降在硅料表面，进而形成杂质污染。操作人员在作业过程中使用的工具以及穿戴设备，都会携带少量金属碎屑，这些碎屑会直接接触硅料并造成污染问题。物料转运和储存阶段的设备磨损，也会产生金属微粒，环境粉尘同样会增加硅料的杂质总量。这类污染单次产生的杂质含量并不高，但杂质可以在生产流程中不断积累。生产企业如果没有建立完善的管控机制，长期放任这类污染问题，就会让成品多晶硅的金属杂质含量超出标准，整体产品的质量也会出现明显下降。

3 多晶硅金属杂质核心提纯过程与工艺

3.1 湿法化学提纯工艺

湿法化学提纯属于多晶硅前期预处理的基础工艺，该工艺主要用来清除硅料表层附着以及浅层渗透的金属杂质，整体操作流程较为简单，生产成本相对较低，普遍用于粗硅原料的前期除杂处理。该工艺的工作原理是依靠强酸混合体系和硅料内部的金属杂质、金属氧化物发生化学反应，反应生成可溶于水的金属盐物质，工作人员可以通过水洗和过滤的方式分离杂质，生产中一般采用盐酸、硝酸、氢氟酸混合溶液开展处理工作。正式提纯前，工作人员需要对工业粗硅进行破碎和研磨处理，将原料加工至80至120目颗粒状态，以此扩大物料接触面积，同时筛分去除团聚杂质颗粒并清理表面粉尘。预处理完成的硅料会被放入耐腐蚀反应釜，工作人员按

照固定比例配置混合酸液，控制1:4的固液比，在60至80℃的环境下恒温搅拌反应2至3小时，不同酸液可以配合去除各类浅层金属杂质。反应结束后，工作人员需要排出废酸液，利用高纯去离子水冲洗硅料至中性状态，再通过真空干燥设备在120℃条件下烘干物料。经过整套湿法提纯处理后，硅料表层金属杂质去除率能够达到85%以上，可以有效降低铁、铝杂质含量，能够为后续深度提纯工序提供良好的物料基础。

3.2 定向凝固提纯工艺

定向凝固工艺是冶金法制备高纯多晶硅的核心手段，这项技术主要依靠硅与各类金属杂质分凝系数的差值完成除杂工作，能够有效清除硅基体内部固溶状态的金属杂质，也是生产太阳能级多晶硅的主流技术。硅材料的熔点为1410℃，大部分金属杂质的分凝系数都远低于硅材料本身，其中铁、铜、镍的分凝系数数值处于极低水平。硅料经过高温熔融处理后，金属杂质会集中留存于液态硅内部，晶体定向生长的过程可以让杂质持续聚集在硅锭顶部区域，工作人员可以通过切割作业去除杂质富集部位，以此提升硅料纯度。实际生产作业中，工作人员需要先将预处理完成的硅料装入高纯坩埚，在真空环境下升温至1450至1500℃完成熔融处理。设备会通过温差调控形成纵向温度梯度，让硅熔体实现自下而上的有序结晶，工作人员需要合理把控凝固速度，保障杂质分离效果。单次提纯作业可以去除九成以上的核心金属杂质，二次提纯处理后，多晶硅总金属杂质含量可以稳定控制在合格范围，能够满足光伏多晶硅的生产使用标准。

3.3 真空熔炼提纯工艺

真空熔炼提纯是多晶硅深度除杂的常用工艺，该工艺主要利用高温真空环境下金属杂质的挥发特性完成除杂工作，常配合定向凝固工艺联合使用，能够进一步清理硅基体内部残留的微量金属杂质。各类低沸点金属物质的饱和蒸气压和硅材料存在明显差异，铁、铜、锌这类杂质会在高温真空环境中优先挥发转化为气态，设备真空系统可以直接抽出气态杂质，能够实现杂质的彻底分离，不会产生二次污染。实际操作过程中，工作人员需要先破碎初提纯后的硅锭，将物料放置于熔炼炉坩埚内部，再对炉体进行多级抽真空处理，稳定设备真空参数后开展升温作业。设备温度需要控制在1550至1600℃，该温度区间可以保证硅料稳定熔融，工作人员需要恒温熔炼一至两小时，同时搅拌熔体提升杂质挥发效率。熔炼结束后，物料需要在真空环境中自然冷却至室温，整套工艺完成后，大部分易挥发金属杂质都可以被有效去除，能够弥补单一提纯工艺的除杂短板，有效提升多晶硅整体纯度与品质均匀性。

3.4 电子束熔炼提纯工艺

电子束熔炼工艺属于高精度提纯技术，这项工艺多用于电子级多晶硅的生产加工，能够处理前序提纯工序无法清除的难挥发金属杂质，整体除杂精度在各类提纯技术中相对更高。该技术会借助高能电子束对硅熔体表面进行轰击处理，设备可以将电能转化为热能，以此形成局部超高温环境，技术同时结合杂质挥发与分凝两种原理，能够有效脱除钛、铬、钼等难去除金属杂质。正式作业前，工作人员需要清理熔炼炉内部腔体，再将炉体抽至超高真空状态，工作人员会把预处理后的硅料放置在水冷铜坩埚内部，以此规避坩埚材质带来的二次杂质污染。设备运行过程中，工作人员需要调控电子束功率参数，让硅熔体局部维持稳定高温环境，残留杂质会在高温条件下不断挥发或向熔体边缘聚集，动态扫描的熔炼方式可以保障整体除杂均匀性。熔炼结束后，工作人员需要控制冷却速度完成结晶处理，再切除杂质富集区域，处理后的多晶硅杂质含量可以满足电子级生产标准，只是这项工艺的设备投入和运行能耗相对偏高，一般只会用于高端半导体材料的制备工作。

结束语

综上所述，多晶硅金属杂质的产生贯穿原料处理至成品制备的全生产流程，各类杂质的理化特性差异会直接影响除杂效果。单一提纯工艺存在明显局限性，多级耦合提纯方式可以逐层去除不同类型的金属杂质，有效提升多晶硅整体纯度。生产过程需要落实全流程杂质管控措施，从源头减少杂质引入。规范工艺参数调控标准，完善设备运维与车间洁净管理，能够持续稳定提升多晶硅产品品质，可助力光伏与半导体材料生产体系的优化升级。

参考文献

[1]刘翠,李豪杰,于生海.关于多晶硅中施主杂质含量的定量分析方法综述[J].石油石化物资采购,2020(29):53-53.

[2]高明,刘志威.多晶硅生产中氯硅烷渣浆高效处理技术研究[J].广州化工,2026,54(2):166-168.

[3]李杰,任义鹏,马文轩.多晶硅副产物氯硅烷资源化利用[J].石油石化物资采购,2026(14):244-246.