

硅晶体精密切片技术及相关基础研究

夏小英

浙江精工新能源装备有限公司 浙江绍兴 312030

【摘要】作为常见的晶体材质，单晶硅在太阳能电池板及半导体等产业中扮演着核心角色。科技进步的浪潮下，单晶硅的应用范畴持续拓展，各行业对单晶硅晶体的品质要求亦随之水涨船高。这一趋势促使我们致力于研发更为精密的晶体生长设备以及构建更加稳定的晶体生长控制系统，以满足日益增长的需求。文章对硅晶体精密切片技术及相关基础进行了研究分析，以供参考。

【关键词】硅晶体；精密切片；技术

Precision slicing technology of silicon crystal and related basic research

Xia Xiaoying

Zhejiang Jinggong New Energy Equipment Co., LTD., Zhejiang Shaoxing 312030

【Abstract】As a common crystal material, monocrystalline silicon plays a core role in the solar panel and semiconductor industries. Under the tide of scientific and technological progress, the application scope of monocrystalline silicon continues to expand, and the quality requirements of monocrystalline silicon crystal in various industries are also rising. This trend has led us to develop more sophisticated crystal growth devices and to build more stable crystal growth control systems to meet the growing demand. This paper analyzes the precision slicing technique and related basis of silicon crystal for reference.

【Key words】silicon crystal; precision slicing; technology

1 前言

树脂金刚石线是采用热固树脂将金刚石颗粒固结到钢线上形成的线性切割工具，主要应用于硅晶体和玻璃等脆性材料的切割加工。目前，对树脂金刚石线的研究多集中在制造领域，并对树脂金刚石线切割机理和切割工艺也进行了一定的研究，但对树脂金刚石线的磨损情况及磨损机理研究较少。通过对比不同上砂位置制作的电镀金刚石线对单晶硅锯切性能影响的试验，研究了金刚石线的磨损及损伤情况，指出金刚石线的磨损与损伤形式主要为金刚石磨粒的磨损与脱落以及锯丝镀层的磨损与损伤。利用扫描电子显微镜对切割单晶硅后的电镀金刚石线的磨损情况进行了分析，研究发现，金刚石磨粒的脱落会导致镀层与被加工件直接接触并发生摩擦，从而使得镀层发生磨损和软化，并认为金刚石磨粒的脱落为金刚石线的主要磨损形式。在研究电镀金刚石线切割光伏多晶硅切片的表面特性和锯丝磨损时，揭示了电镀金刚石线的磨损机理，指出电镀金刚石线的磨损形态：前期稳定磨损阶段表现为磨粒的磨平，后期剧烈磨损阶段表现为磨粒脱落和镀层磨损。为提高树脂结合剂线锯的性能，通过对磨粒表面涂覆 Cr、Mn 及 Ti 等金属层来增强树脂对磨粒的把持强度。通过向树脂中添加铜粉的方法提高了锯丝的耐热性；提出双层紫外光固化树脂锯丝制作工艺，增大了磨粒把持力，改善了锯丝的耐磨性。本文试验研究了树脂金刚石线

在硅片切割中的磨损形貌，通过对磨损形貌的观察分析，提出了树脂金刚石线磨损的机理，为提高树脂金刚石线的切割寿命提供了一定的指导依据。

2 硅晶体精密切片技术原理

硅晶体精密切片技术主要基于机械切割、激光切割和化学腐蚀等原理。

2.1 机械切割

机械切割是最早也是最常用的硅晶体切片方法之一。它通常采用金刚石锯片作为切割工具。金刚石具有极高的硬度，能够有效地切割硅晶体。在切割过程中，锯片高速旋转，同时硅晶体沿着预定的方向缓慢进给。通过锯片上的金刚石颗粒对硅晶体的磨削作用，将硅晶体切割成薄片。机械切割的优点是工艺成熟、设备成本相对较低，适合大规模生产。然而，它也存在一些缺点，如切割过程中会产生较大的切缝损耗，导致硅材料的浪费；同时，由于机械力的作用，会在硅片表面产生损伤层，需要后续的工艺进行处理。

2.2 激光切割

激光切割利用高能量密度的激光束聚焦在硅晶体表面，使硅材料迅速熔化或汽化，从而实现切割。激光切割具有高精度、无机械接触、切割速度快等优点。通过精确控制激光的参数，如波长、功率、脉冲宽度等，可以实现对硅晶体的

精细切割,减小切缝宽度,降低材料损耗。但是,激光切割也存在一些局限性,例如激光设备成本较高,而且在切割过程中可能会产生热影响区,对硅片的质量产生一定的影响。此外,对于高厚度的硅晶体切割,激光的穿透能力有限,可能需要多次切割才能完成。

2.3 化学腐蚀切割

化学腐蚀切割是基于硅晶体与特定化学试剂之间的化学反应来实现切割的。通常使用的化学试剂如氢氟酸、硝酸等混合溶液。硅晶体在化学试剂的作用下,表面原子发生化学反应并逐渐被腐蚀去除。通过控制化学试剂的浓度、温度和腐蚀时间等参数,可以实现对硅晶体的精确切割。化学腐蚀切割的优点是可以获得非常光滑的切割表面,且不会产生机械损伤层。但是,该方法的切割速度较慢,工艺过程相对复杂,需要严格的化学试剂管理和环境保护措施,因此在大规模生产中的应用相对较少,一般常用于对硅片质量要求极高的特殊领域。

3 硅晶体精密切片的工艺流程

3.1 切割前准备

硅棒的准备:硅棒是硅晶体精密切片的原材料,在切割前需要对硅棒进行处理,包括清洗、研磨、抛光等,以去除硅棒表面的杂质和缺陷,提高硅片的质量。

切割设备的调试:切割设备是硅晶体精密切片的关键工具,在切割前需要对切割设备进行调试,包括调整切割参数、检查切割刀具的状态等,以确保切割设备的正常运行。

切割工艺的制定:切割工艺是硅晶体精密切片的核心,在切割前需要根据硅棒的尺寸、形状、硬度等因素,制定合理的切割工艺,包括切割速度、切割深度、切割线张力等参数的设置。

3.2 切割过程控制

切割速度的控制:切割速度是影响硅片质量和切割效率的重要因素之一,在切割过程中需要根据硅棒的硬度、切割刀具的状态等因素,合理控制切割速度。一般来说,切割速度越快,切割效率越高,但切割表面质量越差;切割速度越慢,切割表面质量越好,但切割效率越低。

切割深度的控制:切割深度是影响硅片厚度和切割效率的重要因素之一,在切割过程中需要根据硅片的厚度要求、切割刀具的状态等因素,合理控制切割深度。一般来说,切割深度越大,切割效率越高,但切割表面质量越差;切割深度越小,切割表面质量越好,但切割效率越低。

切割线张力的控制:切割线张力是影响硅片质量和切割效率的重要因素之一,在切割过程中需要根据硅棒的硬度、切割刀具的状态等因素,合理控制切割线张力。一般来说,切割线张力越大,切割表面质量越好,但切割效率越低;切割线张力越小,切割效率越高,但切割表面质量越差。

3.3 切割后处理

硅片的清洗:切割后的硅片表面会残留一些切割屑和切割液等杂质,需要对硅片进行清洗,以去除这些杂质,提高硅片的质量。

硅片的检测:清洗后的硅片需要进行检测,包括厚度检测、平整度检测、表面粗糙度检测等,以确保硅片的质量符合要求。

硅片的包装:检测合格的硅片需要进行包装,以防止硅片在运输和储存过程中受到损坏。

4 实验

4.1 原料

硅片切割废料以及杂质溯源所用的金刚线、垫板、粘胶、有机添加剂、工业用水等辅材取自云南某单晶硅片切割企业。

4.2 方法

首先采集了某硅片切割企业切片过程中所用辅材与选取潜在杂质源样品,采集一个硅片切割周期内未使用的新金刚线以及切片结束后的旧金刚线、用于切割冷却润滑的有机添加剂、固定硅锭切割的辅材垫板、连接硅锭和垫板的辅材刷涂粘胶以及工业用水等潜在杂质源样品,同时采集此硅片切割周期内潜在杂质源样品金刚线、有机添加剂、粘胶、垫板及工业用水相匹配对应的切割前和切割后的硅片切割废料浆。然后将所取切割废料浆使用定量滤纸真空抽滤进行固液分离,采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, OPTIMA8000)检测相关样品杂质含量。采用扫描电子显微镜(SEM-EDS, Quanta250FEG)和电子探针微量分析仪(EPM, JXA8230, JEOL)观察金刚石线的形貌和微观结构。采用X射线荧光光谱仪(XRF, AxioSmAX)测定硅片切割废料中主金属硅含量以及辅材杂质含量。采用有机元素分析仪(EA, ElementarVarioEL)分析辅材中的有机元素含量。采用X射线衍射(XRD, D8Ad-vance)测定不同样品的物相组成。

5 结果与讨论

5.1 硅片切割废料浆的分析

切片结束后,6N级单晶硅消耗成为碎屑硅颗粒,携带杂质的硅颗粒与切割液形成切割废料浆。采集同等生产情况下的硅片切割废料浆,经真空抽滤后对上层清液进行Al, Fe, Ni, Ca, Mg等常见金属杂质的ICP-AES分析,在絮凝前和絮凝后的废料浆分离得到的上清液Al含量较高,且絮凝后上清液Al, Fe, Ca以及Mg杂质含量明显升高。对分离后的固体进行了XRF分析初步确定其中的主要元素组成,分析可知其中主要元素是Si,其次是Ca,其他元素含量较低。然后对絮凝前和絮凝后的固体进行ICP-AES分析

其中杂质元素的含量变化。可以看出, 絮凝前后固体中 Fe 含量较低, Al 和 Ca 含量较高, 且絮凝后 Mg 含量明显升高, 絮凝后 Al, Fe, Ca 以及 Mg 含量分别为 2500×10^{-6} , 620×10^{-6} , 1300×10^{-6} 和 2400×10^{-6} 。采用 XRD 分析确定硅片切割废料主要物相组成, 絮凝前后分离得到的固体在物相组成上并无明显差别, 物相都仅为元素态的单质硅, 主要的硅晶面有 (111), (220), (311), (400), (331) 和 (422) 晶面, 物相组成中并未发现 Al, Fe, Ni, Ca, Mg 及其他杂质物相。因此可以断定, 硅片切割废料中的主要物相为硅。

5.2 金刚线和切割液的分析

结合金刚线硅片切割工艺, 对硅片切割废料形成过程中硅与辅材杂质的物质流向进行了溯源分析。硅片切割前后的金刚线进行 SEM-EDS 微观表征对比, 可以看出新金刚线表面完整未有磨损, 而使用过的金刚线表面出现划痕, 且有部分因切割磨损而脱落, 切割后的金刚线相较于切割前 Fe 和 Ni 含量降低。金刚线的结构为 Fe 芯 Ni 层。硅片切割前的金刚线整体表面光滑, 表面 Ni 层较完整, 未有损伤和破坏。由硅片切割后的金刚线横截面 Ni 层变薄, 并出现脱落。由此断定, 硅片切割废料中 Fe, Ni 杂质来源于金刚线表面镀层的摩擦脱落, 且由于切割过程换线频率等影响导致硅片切割废料中 Fe, Ni 含量较高。在切片过程中, 切割液用于冷却和润滑金刚线与硅锭摩擦, 切割液主要由工业用水和有机添加剂按一定比例配合而成。有机添加剂中主要是 Mg, 工业用水中 Ca, Mg 含量较高, 由此断定 Mg 和 Ca 杂质来源于有机添加剂和工业用水。

5.3 切割固定辅材的分析

在切片过程中, 需将硅锭与垫板用粘胶固定安装, 垫板和粘胶也会引入杂质。通过对垫板和粘胶进行 XRF 主要元素分析及有机元素分析 (EA) 确定其主要元素组成, EA 垫板中的主要是有机 C 和 S 元素, 粘胶中含量较高的元素有金属元素 Al, Ca 以及有机 C 元素。由此断定, 切片过程中有机 C 来源于垫板和粘胶, 同时粘胶还引入了杂质 Al 和 Ca。采用物相分析确定垫板和粘胶的主要物相组成。其中粘胶主要物相为 CaCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 与检测到的主要元素 Al 和 Ca 相吻合; 垫板的 XRD 分析没有出现尖锐的衍射峰, 而是一个驼峰, 所以垫板中主要是无定形的非晶态物质, 通过上述分析可以断定垫板和粘胶的主要成分是有有机物。

5.4 杂质源头控制措施及结果

参考文献

- [1]胡博帆, 尤淳瑜, 胥博瑞等.基于单晶硅纳米薄膜的光电器件和柔性传感器——进展与展望[J].功能材料与器件学报, 2021, 27(04): 323-339.
- [2]李鹏程, 冯显英, 李沛刚等.大尺寸碳化硅单晶生长环境研究[J].半导体光电, 2021, 42(05).
- [3]过军, 史建平.基于 PLC 控制的交流伺服电机在晶体生长设备中的应用[J].常州工学院学报, 2010, 23(Z1): 31-34.40
- [4]黄晋强, 陈启明, 柯观振等.自动控制晶体生长中的应用[J].山东化工, 2023, 52(19): 176-178+185.

总而言之, Al, Fe, Ni, Ca, Mg 及 C 等杂质元素不可避免的引入到单晶硅的切片过程中。这些杂质会降低从硅废料中回收高纯硅的效率, 所以控制并降低杂质含量对硅废料的回收利用具有重要意义。通过对切割辅材的杂质元素控制以及对工艺的定向优化, 可以从源头解决引起杂质引入的不利存在因素, 以避免金刚线硅片切割废料中杂质的引入。为了控制原料中杂质含量, 提出以下源头控制杂质的措施: (1) 兼顾废料品质, 优化制定与之匹配的切片工艺。切割过程中工艺参数对硅片质量和废料性质同时产生影响, 但现在的切片工艺参数制定着重取决于硅片质量, 而忽视了切片工艺对废料品质的影响, 因此兼顾废料品质, 精确地调节工艺的适用性和匹配性。如对切片工艺参数定向优化, 减少金刚线和水基冷却剂的杂质带入量等。(2) 优选辅材, 促进实现源头减杂及无杂切片。在现有金刚石线、垫板和有机添加剂等辅材的前端生产制造中涉及到诸多杂质的引入, 且辅材生产多样化, 造成了废料杂质 Fe, Ni, Al 以及 C 元素波动不稳定, 因此可通过优选辅材控制杂质元素, 或者使用低杂或无杂辅材替代现有辅材, 以稳定废料成分并减少杂质污染。(3) 循环水净化, 减少杂质离子累积。现有切片用水的循环使用逐渐成为趋势, 引起了杂质离子的不断累积升高, 因此通过循环水净化减少杂质离子的积累, 或者对切割得到的工业用水进行净化预处理, 去除杂质 Ca, Mg 元素后用于切片使用。(4) 无絮凝或絮凝剂无杂化, 消除杂质二次污染。现有硅片切割废料浆沉降过程通过加入絮凝剂加快沉降速度, 使得废料杂质引入。因此可通过非絮凝方式沉降控制杂质 Al, Mg 元素的引入, 或者对絮凝剂进行无杂化处理。

6 结语

树脂金刚线切片技术作为一种先进的材料切割技术, 具有切割效率高、精度高、损耗低、环保性好等优点。在半导体、太阳能光伏、宝石加工等领域得到了广泛的应用, 并取得了显著的经济效益和社会效益。虽然该技术在发展过程中面临着一些挑战, 但随着技术的不断进步, 这些挑战将逐渐得到解决。未来, 树脂金刚线切片技术将朝着金刚石颗粒优化、钢丝线改进、切割工艺智能化、应用领域拓展等方向发展, 为相关产业的发展提供更加有力的支持。