

О.А. Кисарин⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

В.Н. Яркин⁽²⁾, техн. сотрудник, к.т.н.

Н.М. Реков⁽³⁾, председатель правления

И.Ф. Червоный⁽¹⁾, зав. кафедрой, д.т.н., профессор

ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИЕВОМ СТЕРЖНЕ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ фирма «Wachendorff Chemie GmbH» (Германия),

⁽³⁾ ОАО «Запорожский завод полупроводниковых приборов»

Викладено результати теоретичного дослідження напруженого стану кремнієвого стрижня, що зростає, нагріваемого шляхом безпосереднього пропускання електричного струму. Показано, що через температурний перепад між центральною областю та зовнішньою поверхнею стрижня в нім виникають внутрішні термічні напруження, що мають істотний нерівномірний розподіл за радіальною координатою. Встановлено, що величина напружень пропорційна зазначеному перепаду температури. До найбільш напруженого стану є схильними центральні та периферійні області стрижня, причому в центральних областях напруження спрямовано на стиснення, а на периферії – на розтягування.

Изложены результаты теоретического исследования напряженного состояния растущего кремниевого стержня, нагреваемого путем непосредственного пропускания электрического тока. Показано, что из-за температурного перепада между центральной областью и наружной поверхностью стержня в нем возникают внутренние термические напряжения, имеющие неравномерное распределение по радиальной координате. Установлено, что величина напряжений пропорциональна указанному перепаду температуры. Наибольшему напряженному состоянию подвержены центральные и периферийные области стержня, причем в центральных областях напряжения направлены на сжатие, а на периферии – на растяжение.

Введение. Кремний продолжает оставаться основным материалом в производстве полупроводниковых приборов и фотопреобразователей для солнечной энергетики. В настоящее время основную долю поликристаллического кремния электронного и солнечного качества (80...90%) производят методом водородного восстановления трихлорсилана, а 10...20% – из тетрахлорсилана и моносилана [1].

Анализ достижений. Наиболее распространен и хорошо отработан метод получения поликристаллического кремния с использованием процесса и реактора «Сименс», которые применяют уже более 50 лет. В 2007 г. на 90% действующих мощностей по производству поликристаллического кремния использовали «Сименс»-процесс и модифицированные «Сименс»-реакторы, на 80% строящихся предприятий также планируется применение данного процесса [1].

«Сименс»-реактор представляет собой многостержневой аппарат, состоящий из стального водоохлаждаемого колпака и помещенного внутрь него прозрачного кварцевого колоколообразного колпака, которые установлены на горизонтальной водоохлаждаемой стальной плите-основании. Через плиту проходят патрубки для ввода и вывода парогазовой смеси, а также изолированные токоподводы, на которых вертикально крепят кремниевые прутки-затравки. В таких реакторах производят поликристаллические кремниевые стержни диаметром более 100 мм (в отдельных случаях –

до 200 мм). Известно, что современные «Сименс»-реакторы характеризуются использованием до 48 стержней и обладают единичной производительностью до 40 т/год [2], а реактор RST 5400, разработанный в 2009 г. фирмой «*Polycrystalline Silicon Yechnology Corp.*» (США), имеет производительность до 295 т/год [3]. В странах СНГ применяют также и металлические водоохлаждаемые многостержневые реакторы без внутреннего кварцевого колпака.

Процесс проводят осаждением кремния из парогазовой смеси трихлорсилана и водорода, подаваемой в реактор на разогретые прямым пропусканием электрического тока кремниевые прутки-затравки с исходным диаметром 5...8 мм. В течение процесса кремний, восстановленный из трихлорсилана, наращивают на прутки до заданной величины диаметра стержня (100...200 мм). Температуру поверхности стержней в процессе восстановления поддерживают в пределах 1220...1420 К, мольное соотношение трихлорсилан / водород – в пределах от 1/5 до 1/6, а расход трихлорсилана и водорода изменяют по определенной программе.

В процессе водородного восстановления трихлорсилана в соответствии с термодинамическими данными протекает ряд элементарных химических реакций [4], главные из которых описываются уравнениями:



Получаемые массивные стержни поликристаллического кремния электронного и солнечного качества большого диаметра не должны механически разрушаться в самом процессе водородного восстановления, при проведении процесса их охлаждения до комнатной температуры и дальнейшей механической обработке (резке и шлифовке), а также переработке методом бестигельной зонной плавки.

Проблема получения массивных поликристаллических кремниевых стержней без трещин в процессе водородного восстановления трихлорсилана известна давно и до настоящего времени полностью не решена: выход годных кремниевых стержней диаметром более 100 мм не превышает 50...60%. С увеличением конечного диаметра кремниевых стержней актуальность этой проблемы возрастает.

Ранее проведенные исследования [5] показали, что на потенциальную возможность образования трещин в массивных кремниевых стержнях оказывают влияние разные факторы, в первую очередь, технологические режимы процесса осаждения.

Постановка задачи. Целью настоящей работы является исследование распределения внутренних напряжений в растущем кремниевом стержне большого диаметра в «Сименс»-реакторе и оценка степени их влияния на процесс трещинообразования в кремнии.

Основная часть исследований. Экспериментальное определение внутренних напряжений бесконтактными методами при произвольном характере распределения поля температуры в трехмерном пространстве стержня в условиях протекания процесса водородного восстановления представляет собой весьма сложную техническую задачу. В этой связи для определения напряжений в стержне часто используют расчетные методы [6], предусматривающие упрощающие допущения.

Расчет внутренних напряжений в массивном кремниевом стержне, нагретом до температуры 1270...1370 К, производили для стационарных тепловых условий с учетом существования в стержне осесимметричного относительно его оси теплового по-

ля, имеющего параболическую зависимость изменения температуры по радиальной координате. С целью упрощения вычислений принимали, что коэффициенты термического расширения β , Пуассона μ и модуль упругости E кремния не зависят от температуры [6].

Осевые (σ_z), тангенциальные (σ_t) и радиальные (σ_r) температурные напряжения в кремниевом стержне при стационарных тепловых условиях могут быть определены с использованием следующих зависимостей [6]:

$$\sigma_z = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot [(2i-1)^2 - 199] \cdot \frac{\beta \cdot E \cdot \Delta T}{1-\mu}; \quad (2)$$

$$\sigma_t = 1,875 \cdot 10^{-3} \cdot [(2i-1)^2 - 133] \cdot \frac{\beta \cdot E \cdot \Delta T}{1-\mu}; \quad (3)$$

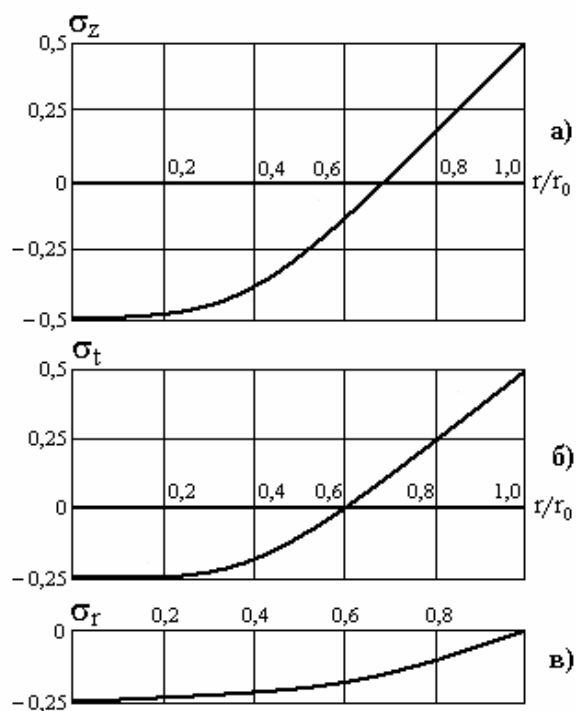
$$\sigma_r = 6,25 \cdot 10^{-3} \cdot [(2i-1)^2 - 397] \cdot \frac{\beta \cdot E \cdot \Delta T}{1-\mu}, \quad (4)$$

где i – порядковый номер рассматриваемого слоя, отсчитываемый от оси стержня к его периферии по радиусу; $i = 10 r/r_0$, r – текущее значение радиальной координаты, отсчитываемое от оси стержня к его периферии по радиусу, мм; r_0 – радиус стержня, мм; β – коэффициент температурного расширения кремния, K^{-1} ; E – модуль упругости 1-го рода, МПа; $\Delta T = b \cdot r_0^2$ – перепад температуры между сердцевиной и поверхностью стержня, К; b – коэффициент пропорциональности; μ – коэффициент Пуассона для кремния.

Результаты расчетов напряжений, выполненных по формулам (4)-(6) с учетом данных работы [6], представлены на рис. 1 в виде безразмерных зависимостей.

Анализ приведенных зависимостей показывает, что осевые и тангенциальные напряжения в отличие от радиальных напряжений изменяют знак в зависимости от радиальной координаты стержня. Следует отметить, что величина внутренних напряжений прямо пропорциональна перепаду температуры между центральной частью и поверхностью стержня, а перепад температуры, в свою очередь, находится в квадратичной зависимости от размера диаметра стержня.

С практической точки зрения представляет интерес зависимость абсолютной величины вектора суммы напряжений σ_Σ от радиальной координаты стержня. Запишем выражение для модуля вектора геометрической суммы напряжений в сферической системе координат



*а - осевые напряжения, σ_z ; б - тангенциальные напряжения, σ_t ;
в - радиальные напряжения, σ_r .*

Рисунок 1 – Зависимость внутренних напряжений в безразмерном виде от радиуса растущего кремниевого стержня:

:

$$\sigma_{\Sigma} = \left(\sigma_z^2 + \sigma_t^2 + \sigma_r^2 \right)^{0,5}. \quad (7)$$

Подставляя в выражение (7) формулы (4)-(6), получаем:

$$\sigma_{\Sigma} = \left[1,0156 \cdot 10^{-5} \cdot (2i-1)^4 - 3,7328 \cdot 10^{-3} \cdot (2i-1)^2 + 3,7126 \cdot 10^{-1} \right]^{0,25} \cdot \frac{\beta \cdot E \cdot \Delta T}{1-\mu}. \quad (8)$$

Полученное выражение показывает, что и величина σ_{Σ} также пропорциональна перепаду температуры между центральной частью и поверхностью стержня.

На рис. 2 приведена зависимость положения вектора геометрической суммы напряжений в трехмерном пространстве стержня в различных точках, расположенных вдоль его радиальной координаты.

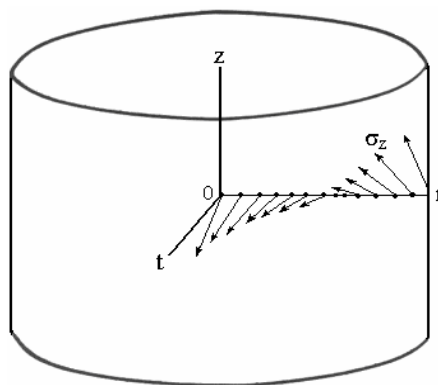


Рисунок 2 – Зависимость направления вектора результирующего напряжения от радиальной координаты в трехмерном пространстве растущего кремниевого стержня

Анализируя зависимость, приведенную на рис. 2, можно отметить, что вектор геометрической суммы осевых, тангенциальных и радиальных напряжений при изменении радиальной координаты описывает сложную траекторию, осуществляя при переходе от одной точки к другой вращение вокруг радиального направления в стержне. Из этого можно сделать вывод о том, что такая сложная траектория суммарного вектора напряжений в трехмерном пространстве кремниевого стержня является, по-видимому, причиной возникновения в нем трещин, имеющих столь же сложную и разнообразную картину расположения в пространстве. Фрактографические исследования шлифов кремниевых стержней показали, что траектории распространения трещин не всегда совпадают с направлением действия напряжений, рассчитанных согласно уравнений (4)-(6), что, по-видимому, объясняется влиянием неоднородности прочностных свойств структуры кремния. Макрофотография образца кремния с трещинами, вырезанного из стержня диаметром 95...105 мм, приведена на рис. 3.

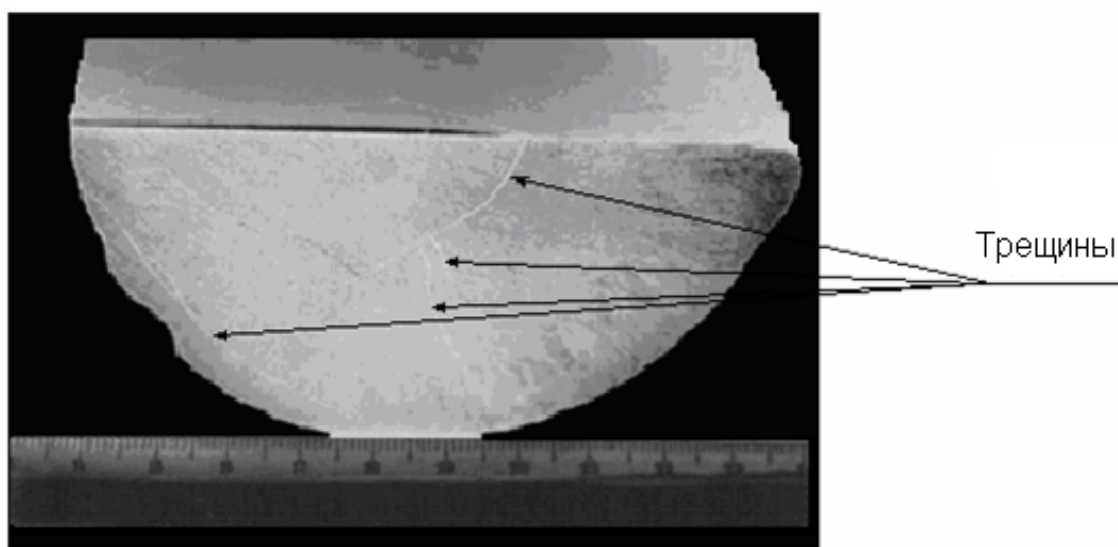


Рисунок 3 – Макрофотография сечения кремниевого стержня с трещинами, полученного в процессе водородного восстановления по существующей технологии

На рис. 4 приведено графическое изображение зависимости (8) в безразмерном виде.

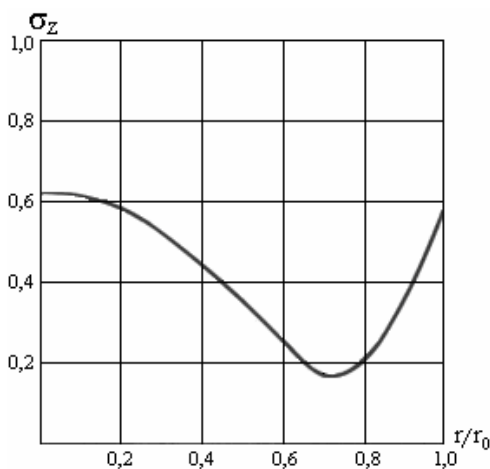


Рисунок 4 – Зависимость величины результирующего напряжения σ_z от радиуса растущего кремниевого стержня в безразмерном виде

Анализ полученной зависимости (см. рис. 4) показывает, что кремниевый стержень подвергается воздействию напряжений, существенно отличающихся по величине (в 2...3 раза) в зависимости от радиальной координаты. Наибольшие напряжения имеют место в центральных областях стержня и на его периферии при значениях радиальной координаты в безразмерном виде r/r_0 , соответствующих неравенствам: $0 < r/r_0 \leq 0,3$; $0,9 < r/r_0 \leq 1,0$.

Остальная часть стержня подвержена меньшим напряжениям, имеющим минимальное значение при $r/r_0 = 0,65 \dots 0,75$.

При совместном рассмотрении зависимостей, представленных на рис. 1, 2 и 4, можно отметить, что области кремниевого стержня при $0 < r/r_0 \leq 0,6$ подвергаются сжатию по направлению к его оси, а остальные его области – растяжению.

Критическими в процессе осаждения кремния являются напряжения растяжения в периферийной области стержня, которые приводят к образованию трещин. Однако кремний находится в пластическом состоянии и, как показывает опыт, даже значительные напряжения в ходе осаждения редко сопровождаются образованием трещин.

Принимаем условием, исключающим возможность трещинообразования в кремниевом стержне, неравенство:

$$\sigma_{\Sigma} \leq \sigma_{don}, \quad (9)$$

где σ_{don} – величина допустимого напряжения, при котором не происходит образование трещин в стержне, МПа.

В неравенстве (9) под величиной σ_{don} понимают величину $\sigma_{don} = k_{зан} \cdot \sigma_{np}$, (σ_{np} – предел прочности кремния на разрыв, $k_{зан}$ – эмпирический коэффициент запаса).

Тогда, при совместном решении уравнений (8) и (9), получают условие, необходимое для ограничения величины внутренних напряжений в стержне:

$$\Delta T \leq \frac{(1 - \mu) \cdot \sigma_{don}}{\left\langle 1,0156 \cdot 10^{-5} \cdot (2i - 1)^4 - 3,7328 \cdot 10^{-3} \cdot (2i - 1)^2 + 3,7126 \cdot 10^{-1} \right\rangle^{0,5} \cdot \beta \cdot E} \quad (10)$$

Главной преобладающей причиной высокой напряженности и трещиноватости кремниевых стержней большого диаметра, получаемых в «Сименс»-реакторе, является перепад температуры между центральной частью и поверхностью стержня. Величина данного перепада находится в квадратичной зависимости от диаметра стержня и с его ростом увеличивается. Трещинообразование в кремнии происходит, в основном, под действием остаточных напряжений при охлаждении стержней по завершении технологического процесса. При этом характер распределения напряжений по радиусу сохраняется, но их знак изменяется на противоположный. Центральные области стержня в этом случае подвергаются растяжению, а периферийные сжатию. Наибольшими в процессе охлаждения кремния являются напряжения растяжения. В процессе охлаждения кремний переходит в хрупкое состояние и на этом этапе важно выдерживать соотношения (8) и (9) за счет выбора технологического режима снижения температуры.

Как следует из рис. 4, области кремниевого стержня, удовлетворяющие неравенству (10), при всех прочих равных условиях должны обладать более высокой механической прочностью по сравнению с остальными областями стержня. Это обстоятельство вносит соответствующие ограничения на структуру осаждаемого кремниевого стержня, которая определяется технологическими режимами ведения процесса

осаждения по температуре и расходу подаваемой парогазовой смеси.

Выводы. В работе расчетным путем установлено, что основной причиной механической напряженности кремния служит перепад температуры между центральными частями и поверхностью стержня, а уровень напряжений пропорционален величине данного перепада. Показано наличие неравномерного распределения напряжений в стержне: наибольшие значения напряжения имеют место в центральных областях стержня при $0 < r/r_0 \leq 0,3$ и на его периферии $0,9 < r/r_0 \leq 1,0$, что должно вводить определенные ограничения на выбор технологических режимов. Отмечено, что суммарный вектор напряжений сложным образом изменяет свое направление в трехмерном пространстве кремниевого стержня в зависимости от его радиуса, что, по-видимому, является причиной сложной и разнообразной картины расположения трещин, наблюдаемой на практике. В целом, проблема повышения выхода массивных кремниевых стержней без трещин не может быть решена только за счет выбора технологических режимов их получения. Необходим комплексный, системный подход к решению данной задачи, учитывающий все факторы, влияющие на систему, и включающий в себя неравномерность нагрева кремниевых стержней, неоднородность их прочностных свойств, конструкцию реактора и технологические режимы процесса осаждения выращенных стержней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Станишевский М. Россия становится важным игроком мирового рынка солнечной энергетики / М. Станишевский // Химический журнал. – 2008. – сентябрь. – С. 22-28.
2. Handbook of semiconductor silicon Technology / C. O'Mara Wiliam, R. B. Herring, L. P. Hunt. Noyes Publication, 1990. – 795 p.
3. We offer a polycrystalline silicon deposition reactor that produces ~ 300 MTY poly. <http://w.w.w.polycrystallinesilicon.us/Reactor.htm>, 2009 г.
4. Салли И. В. Производство полупроводникового кремния / И. В. Салли, Э. С. Фалькевич. М.: Металлургия, 1970. – 152 с.
5. Исследования трещинообразования в стержнях кремния / Чащинов Ю. М., Фалькевич Э. С., Петрик А. Г. [и др.] // Цветные металлы. – 1986. – № 4. – С. 65-67.
6. Тонконог В. А. О выборе оптимальных температурных параметров при получении поликристаллических кремниевых стержней большого диаметра / В. А. Тонконог, С. И. Гашенко, А. И. Рудич // Кремний и германий. – М.: Металлургия, 1970. – Вып. 2. – 21-27.

Стаття надійшла до редакції 18.12.2009 р.
Рецензент, проф. В.М Михайлін