

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

Ю.В. Реков⁽²⁾, председатель правления

С.Г. Егоров⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

О.А. Кисарин⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

Р.Н. Воляр⁽¹⁾, ст. преподаватель

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ВЫРАЩИВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВЫХ ОСНОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИХЛОРСИЛАНА

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ ОАО «Завод полупроводников», г. Запорожье

Виконано аналіз умов вирощування методом безтигельного зонного плавлення та його вплив на якість поверхні кремнієвих прутків-підкладок. Визнано доцільним застосовування екранування прутків-підкладок під час вирощування від потоку атомів кремнію, що випаровуються. Пропонується направлене відкачування пари кремнію вакуумною системою з вищою, порівняно з тією, що існує, швидкістю відкачування камери вирощування.

Выполнен анализ условий выращивания методом бестигельной зонной плавки и их влияния на качество поверхности кремниевых прутков-подложек. Признано целесообразным применение экранирования прутков-подложек в процессе выращивания от потока испаряющихся атомов кремния. Предлагается направленная откачка паров кремния вакуумной системой с более высокой, по сравнению с существующей, скоростью откачки камеры выращивания.

Введение. Кремний продолжает оставаться основным исходным 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 % – тетрахлорсилана и моносилана. Наиболее распространен и хорошо отработан метод производства поликристаллического кремния с использованием процесса и реактора «*Сименс*», которые используют уже более 50 лет. Этот метод является наиболее распространенным и применяется основными производителями кремния: «*Hemlock*» (США), «*Wacker*» (Германия), а также новыми продуцентами: «*PV Crystalox*» в Германии, КНР, Южной Кореи, Тайване, России, Индии, Италии и др. По данным работы [1], 91 % кремния солнечного качества производится по традиционной «Сименс-технологии», 9 % – из силана по FBR-технологии (в реакторе кипящего слоя).

Процесс проводят осаждением кремния из подаваемой в реактор парогазовой смеси трихлорсилана и водорода на кремниевые основы (прутки-подложки) с исходным диаметром 5...8 мм, разогретые прямым пропусканием электрического тока. В течение процесса водородного восстановления получают стержни поликристаллического кремния диаметром до 100...200 мм (рис. 1), которые используются для выращивания монокристаллов и последующего изготовления полупроводниковых приборов.

Основными производителями поликристаллического кремния в мире являются фирмы и корпорации: «*Hemlock Semiconductors*», «*Wacker Siltronic*», «*DC Chemical*», «*LDK Solar*», «*MEMC*», «*REC*», «*M. Setek Co., Ltd*», «*Tokuyama*», «*Eniel*», «*Mitsubishi*».

Активно развиваются предприятия по производству поликристаллического кремния в КНР – «Dago New Energy»; России – «Nitol Solar» и ГК «Росатом»; Кыргызстане – «OJSC Crystal» и др. С каждым годом производство полупроводникового кремния продолжает увеличиваться. Согласно данным работ [2,3], объем производства поликристаллического кремния имеет существенный рост за счет интенсивного развития солнечной электроэнергетики. По результатам анализа исследовательского центра «Bernreuter» [4], мировое производство поликристаллического кремния в 2012 г. составит 250 тысяч тонн.

Одним из основных подготовительных этапов промышленного производства поликристаллического кремния методами водородного восстановления хлорсиланов и термического разложения силана является получение кремниевых прутков-подложек, используемых в качестве основ для осаждения на них кремния. Известны различные способы получения прутков-подложек [6-8], из которых наиболее производительным является их выращивание из расплавленной индуктором кремниевой заготовки-пьедестала [8]. К пруткам предъявляют определенные требования по степени чистоты, а также по уровню остаточных термических напряжений и механической прочности. Для достижения высокой чистоты прутков-подложек процесс выращивания проводят в вакууме. Задача повышения степени чистоты прутков-подложек продолжает быть актуальной для разных способов их выращивания и решается по-разному, например, методом стравливания.



Рисунок 1 – Вид стержней поликристаллического кремния после водородного восстановления [5]

Целью работы является анализ исследований по усовершенствованию технологии и аппаратуры для выращивания методом вертикальной индукционной бестигельной зонной плавки прутков-заготовок с повышенной степенью чистоты.

Основная часть исследований. Процесс выращивания прутков-подложек диаметром 6...10 мм осуществляли групповым выращиванием прутков с пьедестала диаметром до 80 мм (рис. 2). При этом возможна организация одновременного выращивания до 10 прутков-подложек за один процесс.

Устройство для группового выращивания кристаллов с пьедестала включает кольцевой индуктор, установленный над поверхностью пьедестала, внутри которого располагают концентратор электромагнитной и лучистой энергии, нагреваемый индуктором графитовый плоский диск с формообразующими отверстиями для выращивания через них кристаллов и прорезями для управления температурным полем [1].



1 - нижний шток; 2 - держатель исходной заготовки; 3 - исходная заготовка кремния – пьедестал; 4 - токоподвод индуктора; 5 - индуктор для создания расплава; 6 - выращиваемые прутки-подложки; 7 - затравочный кристалл; 8 - держатель затравочных кристаллов; 9 - верхний шток; 10 - зона расплава

Рисунок 2 – Схема группового выращивания прутков-подложек

Плавление торцевой поверхности пьедестала при таком комбинированном нагреве осуществляют как наведенными высокочастотными токами от индуктора и концентратора, так и тепловым излучением от поверхности концентратора. Формообразование кристаллов в этом устройстве происходит бесконтактно – за счет создания круговой симметрии температурного поля в зонах кристаллизации [9]. Наличие нагретого концентратора над пьедесталом, во-первых, является источником загрязнения выращенных кристаллов и, во-вторых, снижает вертикальный температурный градиент в растущих кристаллах и тем самым ограничивает допустимую скорость роста. Максимальная производительность процесса группового выращивания кристаллов в таком устройстве не превышает производительности выращивания одного кристалла при индукционном варианте оплавления пьедестала.

Для группового выращивания кристаллов с пьедестала при электромагнитном формообразовании применяют устройство, которое включает в себя два установленных соосно вертикальных вала с держателями, на нижнем из которых установлен пьедестал, а на верхнем закреплены затравки и размещенный между ними в горизонтальной плоскости индуктор для создания расплава на торцевой поверхности пьедестала и одновременно для формообразования кристаллов. Индуктор выполнен по форме меандра с кольцевыми петлями [10]. Формообразование при выращивании кристаллов в таком устройстве основано на использовании силового воздействия электромагнитного поля на расплав. В результате взаимодействия магнитной составляющей поля индуктора с током, индуцированным в расплаве, возникает внешнее давление поля на расплав, что позволяет жидкости принять ту или иную форму, зависящую от формы индуктора. При выполнении индуктора в известном устройстве по форме меандра с кольцевыми петлями электродинамическое воздействие поля приводит к формированию соответствующего числа столбиков расплава практически круглого поперечного сечения, из которых выращивают кристаллы. Производительность процесса с использованием такого устройства выше, чем при комбинированном нагреве. Обеспечить дальнейшее повышение производительности процесса при электромагнитном формообразовании возможно только за счет увеличения количества выращиваемых кристаллов.

При использовании такого метода выращивания на пьедестале диаметром 80 мм создают расплав, формируют поверхность заданной формы, производят сплавление затравочных кристаллов и выращивание прутков-подложек. Особенностью такого процесса является наличие значительной открытой поверхности расплава и вакуумной

среды выращивания. Кроме того, установлено, что выращенные прутки-подложки на поверхности имеют цвета побежалости. Такой вид поверхности не соответствует требованиям ТУ 48-4-319-91Е и снижает их товарный вид.

Анализ процесса выращивания показал, что в этих условиях происходит испарение кремния с поверхности расплава и его конденсация на холодных поверхностях оснастки, стенках камеры выращивания, а также на поверхности выращиваемых прутков-подложек. Так как процесс проводят в вакууме при давлении $\sim 0,10$ Па, рассматривали поведение паров кремния в камере выращивания. Длина свободного пробега атомов кремния при температуре плавления зависит от многих факторов и может быть рассчитана с учетом исходных свойств кремния [11]:

$$\lambda = \frac{k}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{T}{\pi \cdot p \cdot r^2} = 5,8 \cdot 10^{-21} \left(\frac{T}{r^2 \cdot p} \right), \quad (1)$$

где T – температура, К; $T = 1723$ К; k – постоянная Больцмана; $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; p – давление в камере выращивания, Па; $p = 0,10$ Па; r – атомный радиус, м; $r_{Si} = 1,33 \cdot 10^{-10}$ м.

В результате расчета длина свободного пробега атомов кремния в условиях проведения процесса выращивания составляет $\lambda = 0,761735$ м. При диаметре камеры выращивания 600 мм такая величина параметра λ обеспечивает доступность для конденсации кремния из газовой фазы не только на внутренних стенках камеры и оснастки внутри камеры, но и на поверхности выращиваемых прутков-подложек.

Количественную оценку испарения кремния производили по результирующим зависимостям, изложенным в работах [13,14]:

$$J = \frac{\alpha \cdot (p - p_{Si})}{(2\pi \cdot m \cdot k \cdot T)^{0,5}} \quad \text{или} \quad Q = \frac{\alpha \cdot (p_e - p) \cdot S \cdot \tau}{(2\pi \cdot m \cdot k \cdot T)^{0,5}}, \quad (2)$$

где J – интенсивность потока испарения, кг/(с·м²); Q – количество испарившегося кремния, кг; α – коэффициент испарения; p_e – давление пара кремния, Па; p – давление в камере выращивания, Па; m – атомная масса кремния, $m = 44,8 \cdot 10^{-27}$ кг; k – постоянная Больцмана, $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура, К; S – площадь испарения, м²; τ – длительность испарения, с.

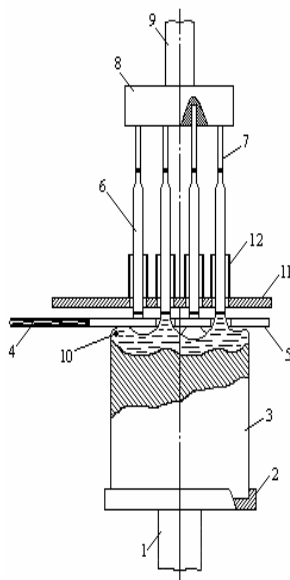
Коэффициент испарения, в соответствии с работой [14], принимали равным 0,02. Площадь испарения с поверхности расплава, расположенной на пьедестале и представляющей криволинейную поверхность под воздействием электромагнитного формообразования, принимали равной удвоенной поверхности торца пьедестала диаметром 80 мм. Длительность испарения составляла примерно 60 минут с учетом времени подготовки пьедестала к выращиванию, непосредственно процесса выращивания и его завершения.

Результаты расчета показали значительную интенсивность потока испарения – $1,25 \cdot 10^{47}$ атомов кремния за процесс выращивания. С учетом скорости откачки камеры выращивания (на уровне 500 л/с) общего количества испаряющихся атомов кремния достаточно для образования на поверхности выращиваемых прутков-подложек пленки из атомов кремния толщиной от 0,5 до 1,0 мкм. Такая пленка обеспечивает интерференционную картину дневного света в виде цвета побежалости на боковой поверхности прутков-подложек.

Кроме того, в процессе выращивания возможно протекание реакций атомов кремния с кислородом и азотом остаточного воздуха в камере выращивания при давлении $133,32 \cdot 10^{-5}$ Па. Такие реакции приводят к образованию монооксида кремния (SiO) и нитрида кремния (Si_3N_4). Образование указанных соединений создает участки темного цвета на поверхности прутка-подложки, стенки камеры выращивания и оснастки.

Наличие пленки из кремния или соединений кремния приводит к образованию на поверхности прутка-подложки дополнительных центров кристаллизации в процессе водородного восстановления хлорсиланов, что приводит к созданию неоднородной структуры поликристаллического стержня кремния. Для устранения такого эффекта требуется дополнительная обработка прутков-подложек шлифованием и химическим травлением их поверхности.

С целью исключения приведенных выше эффектов опробовали применение короткозамкнутого витка 11 для стабилизации уровня фронта кристаллизации и специальных экранов 12 (рис. 3) для выращиваемых прутков-подложек.



позиции 1...10 - (см. рис. 2); 11 - короткозамкнутый виток; 12 - экраны

Рисунок 3 – Схема выращивания с экранированием поверхности прутков-подложек

Экраны 12 располагают на верхней плоскости короткозамкнутого витка 11 и обеспечивают экранирование прутков-подложек от потока паров кремния. Важным при этом является также удлинение температурной зоны в выращиваемых прутках-подложках от температуры кристаллизации (фронта кристаллизации) до 900 °С (нижней зоны пластичности). Применение экранов 12 не оказывает влияния на скорость выращивания прутков-подложек, но обеспечивает повышение степени чистоты поверхности кремниевых прутков-подложек.

Выводы. Выполненный анализ условий выращивания и качества поверхности кремниевых прутков-подложек позволяет сделать вывод о целесообразности организации экранирования прутков-подложек от потока испаряющихся атомов кремния. Одним из возможных направлений является направленная откачка паров кремния с более высокой, по сравнению с существующей, скоростью откачки камеры выращивания.

–СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Campillo J., Foster S.* Global solar photovoltaic industry analysis with focus on the Chinese market, The Department of Public Technology Mälardalen University Västerås, Sweden, 14.05.2008.
2. *Wacker Chemie* метит на лидирующие позиции на рынке поликремния. – <http://news.Metalloprokat.com.ua>.
3. *iSuppli* warns over solar industry supply chain inventory build, 28 July 2009. – <http://www.pv-tech.org>.
4. Polysilicon problems to persist, according to new report from Bernreuter Research, 16 April 2010. http://www.pv-tech.org/news/a/polysilicon_problems_to_persist_according_to_new_report_from_bernreuter_res.
5. *Mark Osborne.* LDK Solar takes polysilicon production to 10,000MT. 29 November 2010. http://international.pv-tech.org/news/ldk_solar_takes_polysilicon_production_to_10000mt
6. *Бочкарев Э. П.* Полупроводниковый поликристаллический кремний / Э. П. Бочкарев, А. В. Елютин, Л. С. Иванов // Известия Вузов. Цветная металлургия. – 1997. – № 5. – С. 20-26.
7. *Салли И. В.* Производство полупроводникового кремния / И. В. Салли, Э. С. Фалькевич. – М.: Металлургия, 1970. – 152 с.
8. *Нашельский А. Я.* Производство полупроводниковых материалов / А. Я. Нашельский. – М.: Металлургия, 1989. – 72 с.
9. *Артышевский П. П.* Исследование различных применений процесса выращивания кристаллов кремния с пьедестала при использовании комбинированного нагрева / П. П. Артышевский // Известия АН СССР. – Сер. физическая. – 1972. – Т. 36. – № 3. – С. 519-521.
10. А. с. 845507 (СССР), МКИ С 30 В 15/34. Устройство для группового вытягивания кристаллов / Лев Л. Р., Ратников Д. Г., Добровольская В. И. [и др.] (СССР). – № 2462627/26; заявл. 14.02.80; опубл. 30.05.95, Бюл. № 5.
11. *Кожитов Л. В.* Технологическое вакуумное оборудование. Часть 1. Вакуумные системы технологического оборудования: [Учебник для вузов] / Л. В. Кожитов, А. Ю. Зарапин, Н. А. Чиченев. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2001. – 416 с.
12. Технология полупроводникового кремния: монография // Э. С. Фалькевич, Э. О. Пуль-нер, И. Ф. Червоний [и др.] – М.: Металлургия, 1992. – 408 с.
13. *Хирс Д.* Испарение и конденсация // Д. Хирс, Г. Паунд. – М.: Металлургия, 1966. – 196 с.
14. *Еланский Г. Н., Шишимиров М. В., Сосонкин О. М.* [и др.]. Исследование угара железа в дуговых электропечах и изменение физических свойств стали при внепечной обработке / http://ruconf.ru/upload/iblock/587/9af2e7079_cc42ce1ca10412_b694d085c.pdf

Стаття надійшла до редакції 21.12.2010 р.
Рецензент, проф. В.М. Михайлін