

УДК 621.315.592

Ю.В. Реков, И.Ф. Червоный, О.А. Кисарин,
В.Н. Яркин, В.З. Куцова, С.Г. Егоров

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ КРЕМНИЕВЫХ ОСНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Рассмотрены особенности выращивания кремниевых основ диаметром 6...10 мм для последующего получения поликристаллического кремния методом водородного восстановления хлорсиланов. Показано, что основной характеристикой технологического процесса выращивания кремниевых основ является величина осевого температурный градиент в охлаждаемом кристалле, колебания которого приводят к снижению механической прочности кристаллов кремния.

Ключевые слова: поликристаллический кремний, технология выращивания, водородное восстановление, хлорсилан, температурный градиент, механическая прочность

Введение

На основе высокочистого полупроводникового кремния изготавливается 95 % всех видов полупроводниковых устройств, с помощью которых усиливают и регулируют электрические токи и напряжения, обрабатывают и хранят информацию, преобразуют солнечную энергию в электрическую и многое другое.

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 Китае – Dago New Energy; России – Nitel Solar и ГХК «Росатома»; Кыргызстане – OJSC Crystal и др. С каждым годом производство полупроводникового кремния продолжает увеличиваться. Согласно данным [1, 2] объем производства поликристаллического кремния имеет существенный рост за счет интенсивного развития солнечной электроэнергетики.

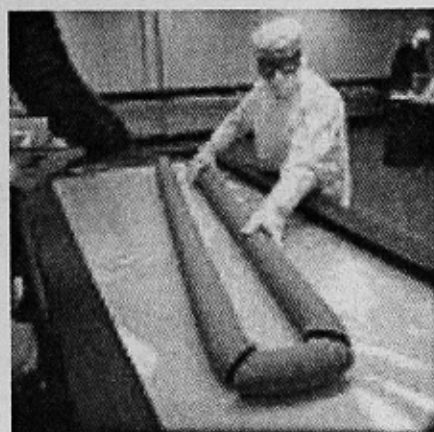
По результатам анализа исследовательского центра Verneuter [3] мировое производство поликремния в 2012 году составит 250 тысяч тонн.

Производство поликристаллического кремния осуществляется методом водородного восстановления трихлорсилана с применением кремниевых основ – получивший название “Сименс-процесс” (впервые разработавшие такой метод). Этот метод является наиболее распространенным и используется основными производителями кремния: Hemlock, США; Wacker, Германия, а также новыми продуцентами (PV Crystalox, Германия и др.) в Китае, Южной Корее, Тайване, России, Индии, Италии и др. По данным [4] в 2005 году 91 % кремния солнечного качества было произведено по традиционной “Сименс”- технологии, 9 % - из силана по FBR - технологии [FBR (fluidized bed reactor) – в реакторе кипящего слоя].

Модификацией “Сименс-процесса” является использовавшаяся ранее в СССР технология получения поликристаллического кремния в металлических водоохлаждаемых реакторах [5] со своими характерными особенностями. Получение кремния включает синтез трихлорсилана из металлургического кремния и хлористого водорода в реакторе с кипящим слоем, очистку трихлорсилана, водородное восстановление трихлорсилана в реакторе с применением кремниевых основ, нагретых до 900...1100 °С. Полученные стержни поликристаллического кремния (рис.1) используются для выращивания монокристаллов и последующего изготовления полупроводниковых приборов.



а)



б)

Рисунок 1 – Вид стержней поликристаллического кремния после водородного восстановления а) и процесс подготовки стержней для дальнейшей переработки б)

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 [5-10], из которых наиболее производительным является их выращивание из расплавленной индуктором кремниевой заготовки-пьедестала [7]. К пруткам предъявляются определенные требования по степени чистоты, а также по уровню остаточных термических напряжений и механической прочности. Для достижения высокой чистоты прутков процесс выращивания проводится в вакууме. Снижение механической прочности прутков-подложек происходит из-за их значительной остаточной термической напряженности, что повышает долю брака из-за разрушения при дальнейшем использовании прутков [11, 12]. На рис. 2 показан типичный вид разрушения прутка, полученного согласно [7], при его изгибе, ударе или нагреве в качестве основы в аппаратах водородного восстановления или термического разложения силана.

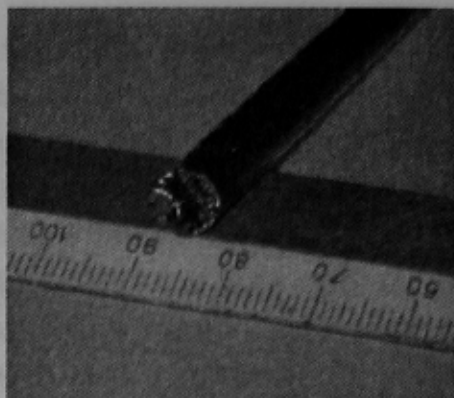


Рисунок 2 – Типичный вид разрушения кремниевого прутка из-за остаточных термических напряжений

Задача снижения уровня остаточных термических напряжений в кремневых прутках-подложках и повышения их механической прочности продолжает быть актуальной и для разных способов их выращивания решается по-разному, например, методом стравливания [10].

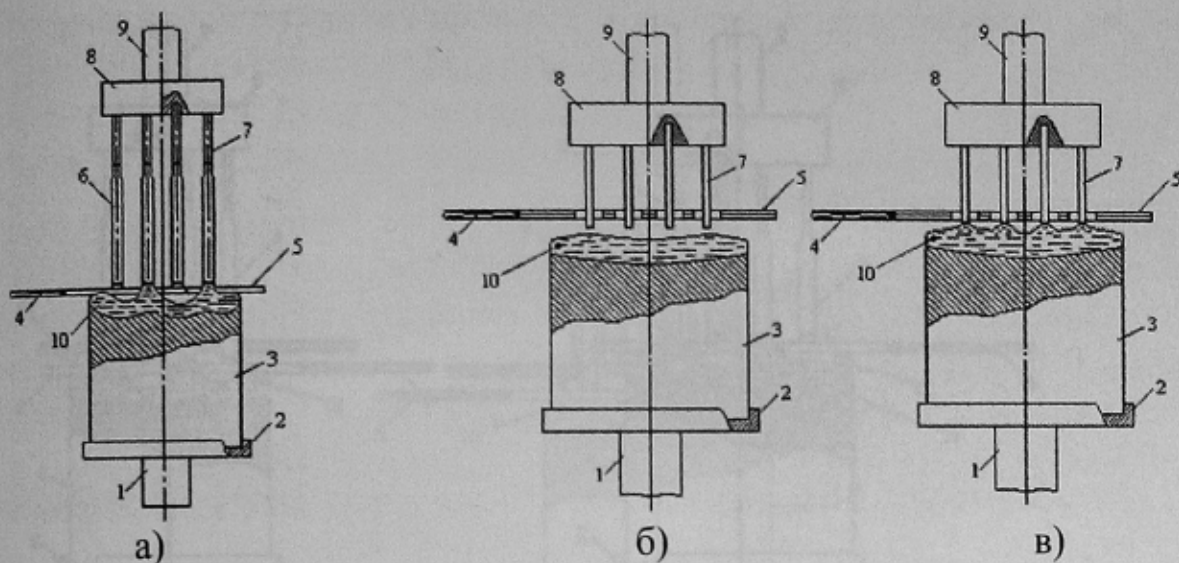
Цель работы

Исследование по усовершенствованию технологии и аппаратуры для выращивания из расплавленной индуктором кремневой заготовки-пьедестала прутков-заготовок с пониженным уровнем остаточных термических напряжений.

Основная часть исследований

Рассмотрим некоторые особенности технологии и аппаратуры для выращивания прутков-основ кремния данным способом. На рис.3 представлена общая схема (а) группового (до 10 прутков за один процесс) выращивания основ кремния диаметром 6...10 мм с кремневой заготовки-пьедестала (диаметром до 80 мм).

В процессе выращивания, на верхнем торце пьедестала-заготовки 3 с помощью индуктора 5 создается расплав кремния 10 (рис. 3, б). Созданный расплав выдерживается в течение некоторого времени при постоянной мощности индуктора с целью формирования в нем и исходной заготовке заданного теплового поля. По завершении выдержки затравочные кристаллы 7, закрепленные в держателе 8 на нижнем торце верхнего штока 9, подводятся к расплаву, погружаются в него на глубину 0,5...1,0 мм (рис. 3, в) и выдерживаются в течение определенного времени для разогрева и расплавления. Момент расплавления нижних торцов затравочных кристаллов определяется визуально по достижению момента четкой и ровной границы раздела (фронта кристаллизации) между телом затравочных кристаллов и общей зоной расплава на верхнем торце пьедестала-заготовки 3.



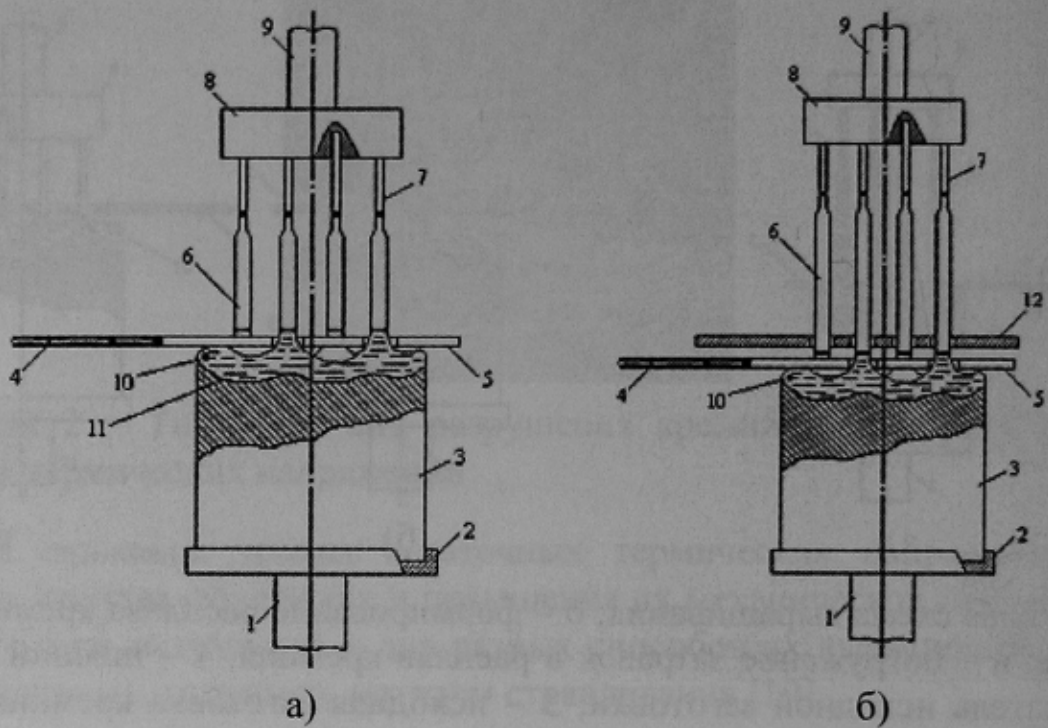
а – общая схема выращивания; б – формирование расплава кремния в заготовке; в – погружение затравок в расплав кремния; 1 – нижний шток; 2 – держатель исходной заготовки; 3 – исходная заготовка кремния – пьедестал; 4 – токоподвод индуктора; 5 – индуктор для создания расплава; 6 – выращиваемые прутки-подложки; 7 – затравочные кристаллы; 8 – держатель затравочных кристаллов; 9 – верхний шток; 10 – зона расплава

Рисунок 3 – Схема группового выращивания кремниевых основ.

После достижения устойчивого состояния фронта кристаллизации включается перемещение верхнего штока с затравочными кристаллами вверх и начинается процесс выращивания прутков-подложек заданных диаметра и длины. Из-за технических сложностей вращение затравочных кристаллов не производится. Исходная кремниевая заготовка-пьедестал вращается с целью формирования симметричного электромагнитного поля плавильного индуктора 5 и достижения однородности прогрева пьедестала и зоны расплава.

Опыт показал, что выращивание в таком режиме приводит к искривлению фронта плавления 11 в исходной заготовке кремния (рис. 4, а) за счет интенсивного теплообмена через выращиваемые прутки-подложки. Для компенсации искривления повышают мощность индуктора. Это приводит к увеличению высоты столбика расплава под прутком-подложкой, нарушению устойчивости процесса выращивания и резкому снижению скорости выращивания прутков-подложек.

Для устранения описанного недостатка использовали дополнительный короткозамкнутый виток 12 (рис. 4, б), располагаемый над плавильным индуктором. Короткозамкнутый виток 12 выполняет функцию экранирования электромагнитного поля над плавильным индуктором, обеспечивает стабилизацию положения фронта кристаллизации прутков-подложек и позволяет повысить скорость выращивания прутков-подложек при увеличении мощности плавильного индуктора.



а – искривление фронта плавления в заготовке-пьедалале; б – дополнительное тепловое экранирование с помощью короткозамкнутого витка для компенсации искривления фронта плавления

Рисунок 4 – Усовершенствование конструкции теплового узла для выращивания прутков-подложек.

Эксперименты показали, что недостатком этого технического решения является повышение продольного градиента температуры в охлаждаемых прутках в зоне, расположенной выше короткозамкнутого витка 12.

Для устранения выявленных в ходе экспериментов по выращиванию прутков-подложек недостатков были опробованы специальные медные экраны 13 трубчатой конструкции длиной 3 см (рис. 5). Экраны 13 конструктивно располагаются на верхней плоскости короткозамкнутого витка 12, не оказывают влияния на скорость выращивания прутков-подложек и позволяют уменьшить в них продольный градиент температуры.

Учитывая усовершенствования конструкции теплового узла (см. рис. 3 и рис. 5), рассмотрим более детально процесс охлаждения кремниевых прутков при перемещении затравок из расплавленной зоны вверх. Охлаждение прутков отводом тепла за счет теплопроводности кремния на охлаждаемый верхний шток приводит к градиенту температуры вдоль оси прутка, который хорошо наблюдается визуально в процессе выращивания. По мере перемещения вверх выращенного прутка к отводу тепла на охлаждаемый верхний шток добавляется теплообмен излучением с боковой поверхности прутков на охлаждаемые внутренние стенки камеры выращивания. Тепловой поток излучения с поверхности прутков приводит к возникновению радиального градиента температуры, который определить экспериментально чрезвычайно трудно.

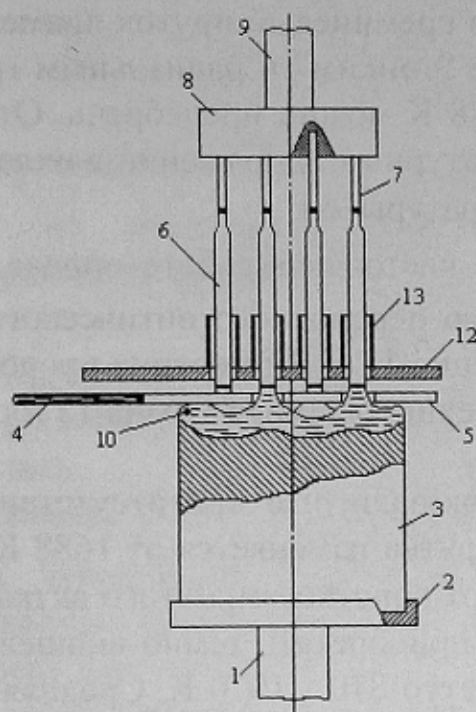


Рисунок 5 – Специальные экраны для теплового экранирования выращиваемых кремниевых основ

В пределах экрана 13 теплообмен излучением с поверхности прутков за счет теплового экранирования существенно снижается. Длина экрана 13 выбирается экспериментально таким образом, чтобы значительно уменьшить влияние теплового поля охлаждаемого верхнего штока на тепловое поле экранированного прутка. В результате удастся снизить продольный градиент температуры в прутке в пределах экрана 13, что позволяет уменьшить механические напряжения в прутке.

Для оценки величины радиального градиента температуры в прутке рассчитаем критерий Био по формуле [13]:

$$Bi \approx \frac{\alpha \cdot \sigma \cdot T^3 \cdot r_0}{10^8 \cdot \lambda}, \quad (1)$$

где α – приведенный коэффициент черноты кремниевого прутка; σ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м²·К⁴); T – температура поверхности прутка, К; λ – коэффициент теплопроводности кремния, Вт/(м·К); r_0 – радиус прутка, м.

Результаты расчета критерия Био при $T=1070...1688$ К для прутка диаметром 6 мм приведены в табл. 1 и показывают, что $Bi < 0,1$.

Таблица 1 – Результаты расчета числа Био.

Bi	0,0048	0,0063	0,008	0,009	0,0124	0,0137	0,019
T, К	1070	1170	1270	1320	1470	1520	1688

Это означает, что кремниевый пруток диаметром 6 мм является в теплофизическом смысле “тонким” и радиальным градиентом температуры в нем при $T=1070\dots1688$ К можно пренебречь. Отсюда следует, что основной причиной температурных напряжений в охлаждаемом прутке является осевой перепад температуры ΔT_z .

Величину ΔT_z в настоящей работе определяли экспериментально с помощью стандартного переносного оптического пирометра “Промінь” с погрешностью измерения 15 К. Измерения проводились при выращивании прутков по обычной технологии без экрана 13 и с использованием данного экрана.

Эксперименты показали, что при отсутствии экрана 13 температура поверхности по оси прутка изменяется от 1688 К до 870...1070 К на расстоянии 2,5 см вверх от короткозамкнутого витка 12. На таком расстоянии пруток уже начинает приобретать темно-вишневое свечение, характерное для диапазона температур 870...1070 К. Средняя величина градиента температуры при этом составляет 200...300 К/см. В ходе охлаждения кремниевый пруток переходит из пластичного состояния в хрупкое. Значительный осевой перепад температуры в прутке сохраняется и после перехода кремния из пластичного состояния в хрупкое и является причиной существования остаточных термических напряжений растяжения, которые приводят к появлению трещин и механическому разрушению.

При выращивании прутка с использованием одинарного трубчатого экрана 13 за счет экранирования поток теплового излучения с поверхности прутка снижается примерно в два раза [14] и происходит концентрация тепла в пределах экранированной области. Осевой градиент температуры в прутке под экраном уменьшается до средней величины 100...150 К/см, а скорость его охлаждения заметно снижается за счет значительного снижения коэффициента теплопроводности кремния. Температура 870...1070 К поверхности прутка в этом случае достигается за пределами экрана 13 на расстоянии 2,5...3 см от его верхнего среза.

Таким образом, эксперименты позволили установить, что при выращивании без применения дополнительного экранирования осевой перепад температуры ΔT_z в температурном интервале 1140...1200 К, в котором кремний находится в пластичном состоянии, составляет 200 К. При выращивании с применением экрана 13 данный перепад температуры снижается примерно в два раза и равен 100 К.

Приняв за условие трещинообразования в прутке гипотезу наибольших осевых напряжений в виде

$$\sigma_{z,\max} = \beta \cdot E \cdot \Delta T_{z,\text{доп}} \leq \sigma_{\text{доп}}, \quad (2)$$

получим

$$\Delta T_{z, \text{доп}} \leq \frac{\sigma_{\text{доп}}}{\beta \cdot E} = 174,5 \text{ К}, \quad (3)$$

где $\Delta T_{z, \text{доп}}$ - расчетное допустимое значение осевого перепада температуры в кремниевом прутке, не приводящее к разрушению кремния; $\sigma_{\text{доп}} \leq 70 \text{ МПа}$ - предел прочности поликристаллического кремния на разрыв [15].

В приведенном расчете массовые силы от веса прутков и силы поверхностного натяжения расплавленной зоны из-за их пренебрежимо малых значений не учитывались.

Расчет $\Delta T_{z, \text{доп}}$ показывает, что тепловое экранирование с помощью дополнительных медных экранов 13 позволяет существенно снизить напряженность в выращиваемых кремниевых прутках с 70 МПа до 40 МПа. Этот положительный эффект дает возможность использовать данные прутки-подложки в качестве основ для осаждения без опасения их механического разрушения при производстве поликристаллического кремния.

Выводы

В работе экспериментально-теоретическим путем установлено, что основной причиной недостаточной механической прочности кремниевых прутков-подложек, выращенных из расплавленной индуктором заготовки-пьедестала, являются остаточные термические растягивающие напряжения, вызванные значительным осевым градиентом температуры в охлаждаемом прутке. Для снижения указанного градиента температуры была усовершенствована конструкция теплового узла камеры выращивания путем установки дополнительного короткозамкнутого витка-экрана и специальных трубчатых медных тепловых экранов длиной по 3 см каждый, расположенных на верхней плоскости короткозамкнутого витка. Применение трубчатых экранов позволило в два раза снизить величину осевого градиента температуры в прутках и, благодаря этому, уменьшить в них уровень остаточных термических напряжений с 70 МПа до 40 МПа. Таким образом, проведенные экспериментальные исследования и теоретические расчеты позволили обосновать целесообразность и эффективность применения медных экранов в схеме группового выращивания с кремниевого пьедестала прутков-подложек с целью уменьшения в них уровня остаточных термических напряжений и снижения брака из-за разрушения при производстве поликристаллического кремния методом водородного восстановления трихлорсилана и термического разложения силана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wacker Chemie метит на лидирующие позиции на рынке поликремния. <http://news.metalloprokat.com.ua>.

2. iSuppli warns over solar industry supply chain inventory build, 28 July 2009.- <http://www.pv-tech.org>.
3. 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.
4. J. Campillo, S. Foster: Global solar photovoltaic industry analysis with focus on the Chinese market, The Departamed of Public Technology Mälardolen University Västeras, Sweden, 14.05.2008.
5. Бочкарев Э.П. Полупроводниковый поликристаллический кремний / Э.П.Бочкарев, А.В.Елютин, Л.С.Иванов // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1997. - №5. - С. 20-26.
6. Салли И.В. Производство полупроводникового кремния / И.В.Салли, Э.С.Фалькевич. - М.: Металлургия, 1970. - 152 с.
7. Нашельский А.Я. Производство полупроводниковых материалов / А.Я. Нашельский. - М.: Металлургия, 1989. - 272 с.
8. Металлургия поликристаллического кремния высокой чистоты / Лапидус И.И., Коган Б.А., Перепелкин В.В. и др. - М.: Металлургия, 1971. - 144 с.
9. Вайсберг В.А. Зависимость прочностных свойств кремниевых основ осаждения для получения кремния-сырца от условий их выращивания / В.А. Вайсберг, Х.И. Макеев, М.В. Меженный // Цветные металлы. - 1985, №6. - С. 66-68.
10. Снижение остаточных напряжений в кремниевых стержнях методом стравливания / В.И. Гожавин, Х.И.Макеев, Л.А.Рябцев, Ф.И. Селицкий // Цветные металлы. - 1986. - №1. - С. 56-57.
11. Исследования трещинообразования в стержнях кремния / Ю.М.Чашинов, Э.С.Фалькевич, А.Г.Петрик и др. // Цветные металлы. - 1986. - №4. - С. 65-67.
12. Трещинообразование в кремниевом стержне большого диаметра / О.А.Кисарин, В.Н. Яркин, Н.М.Реков, И.Ф. Червонный // Металлургия. Сб. науч. раб. - 2010. Вып.21. - С. 125-131.
13. Беляев.Н.М., Рядно А.А. Методы нестационарной теплопроводности / Н.М.Беляев, А.А. Рядно. - М.: Высшая школа, 1978. - 326 с.
14. Исаченко В.П. Теплопередача / В.П.Исаченко, В.А.Осипова, А.С. Сукомел. - М.: Энергия, 1975. - 488 с.
15. Реньян В.Р. Технология полупроводникового кремния / В.Р. Реньян. - М.: Металлургия, 1969. - 336 с.

Поступила в редакцию 09.09.2010

Рецензент д-р техн. наук, проф. А.Н. Смирнов

**© Реков Ю.В., Червонный И.Ф., Кисарин О.А.,
Яркин В.Н., Куцова В.З., Егоров С.Г., 2010**