

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫРАЩИВАНИЯ КРЕМНИЕВЫХ ОСНОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Ю. В. Реков
Аспирант

Кафедра материаловедения

Национальная металлургическая академия
ул. Тепличная, 16, г. Запорожье, Украина, 69600

И. Ф. Червоний

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой*

С. Г. Егоров*

О. А. Кисарин

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра физической и биомедицинской электроники**

Р. Н. Воляр

Старший преподаватель, аспирант*

*Кафедра металлургии цветных металлов**

**Запорожская государственная инженерная академия
пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

Контактный тел.: (061) 223-82-61

E-mail: rot44@yandex.ru

Розглянуто вплив умов вирощування кремневих основ на утворення на їх поверхні епітаксимального шару. Виключення освіти на поверхні кремневих основ епітаксимального шару пропонується шляхом проведення процесу плавки в газовому середовищі при тиску вище атмосферного

Ключові слова: полікристалічний кремній, епітаксимальний шар, напруга, газове середовище, індуктор

Рассмотрено влияние условий выращивания кремневых основ на образование на их поверхности эпитаксимального слоя. Исключение образования на поверхности кремневых основ эпитаксимальной пленки предлагается путем проведения процесса плавки в газовой среде при давлении выше атмосферного

Ключевые слова: поликристаллический кремний, эпитаксимальная пленка, напряжение, газовая среда, индуктор

Influence of terms of growing of silicic bases is considered on education on their surface of epitaksiya layer. The exception of education on the surface of silicic bases of epitaksiya layer is offered by conducting of process of melting in a gas environment at pressure higher atmospheric

Keywords: polikristallicheskiy silicon, epitaksiya layer, tension, gas environment, inductor

Введение

Для полупроводниковой промышленности, как полупроводниковой электроники, так и солнечной электроэнергетики, кремний является основным материалом. Кремний полупроводникового качества производят по технологии, предусматривающей переработку кварцитов с получением технического (металлургического) кремния, его хлорирование, очистку хлоридов кремния, водородное восстановление хлоридов с получением поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты, последующее выращивание монокристаллов, резку их на пластины и изготовление приборов различного назначения (рис. 1).

В настоящее время основную долю поликристаллического кремния электронного и солнечного качества, получаемого в мировой промышленности (80...90%), производят методом водородного восстановления трихлорсилана, а (10...20)% кремния - из

тетрахлорсилана и моносилана. Увеличивается доля кремния солнечного качества, который производят из технического кремния с использованием специальных методов очистки, (рис. 2)

Технология кипящего слоя (FBR - Fluidized Bed Reactor Technologi) или процесс получения в кипящем слое гранул из трихлорсилана (Fluidized Bed TCS Process for Granular) имеет ряд преимуществ в сравнении с Сименс-технологией в части удельного расхода электроэнергии и длительности процесса.

Технология технического кремния солнечного качества (UMG-Si SoG – Upgraded metallurgical-grade silicon Solar-grade) в настоящее время интенсивно исследуется и разрабатываются промышленные варианты производства дешевого поликристаллического кремния. Исследования предусматривают различные методы рафинирования технического кремния: вакуумный, газовый, электронно-лучевой, плазменный, а также специальные приемы рафинирования в процессе карботермического восстановления кварцитов.

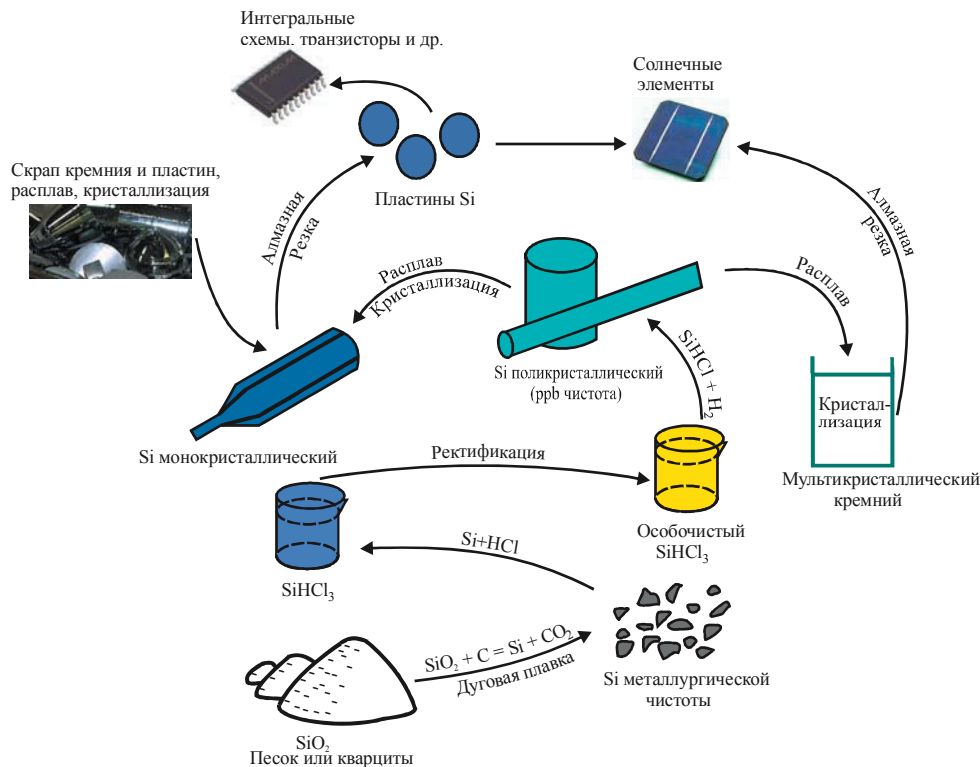


Рис. 1. Схема переработки кремния

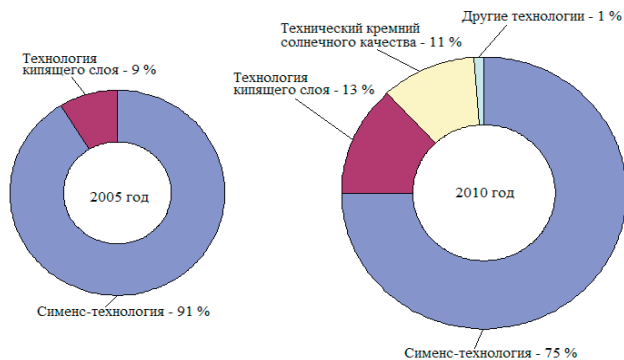


Рис. 2. Соотношение технологий производства поликристаллического кремния

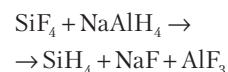
К разряду других технологий, которые разрабатываются для получения поликристаллического кремния, относятся такие:

– VLD-процесс (Vapo-to-Liquid Deposition)-процесс – парожидкостный процесс осаждения кремния из смеси трихлорсилана и водорода ведется на жидком слое кремния, что позволяет увеличить скорость осаждения в 10 и более раз. Получаемый кремний уступает в качестве кремнию, производимому по Сименс-технологии, но вполне пригоден для солнечной энергетики;

– FSR-процесс (Free-Space Reactor – реактор со свободным объемом). Процесс включает в себя синтез трихлорсилана гидрохлорированием, очистку трихлорсилана от примесей, синтез моносилана (SiH4) диспропорционированием на катализаторе, очистку моносилана и его разложение в реакторе со свободным объемом. Особенностью схемы является попутное производство аэросила и органосиланов. Осаждения

кремниевого порошка проводят непрерывно с высокой степенью извлечения.

Этил-процесс – в этом случае используют натрий-алюминий-гидрид в полиэфирной жидкой среде (диметиловый эфир или дигмин) и тетрафторид кремния. Процесс идет по реакции



Продуктом реакции является моносилан, не содержащий тетрафторида кремния, и который направляют в реактор кипящего слоя (FSR-процесс) для получения гранулированного поликристаллического кремния.

Процесс Шумахера – разложение трибромсилана (SiHBr3) с образованием моносилана, который направляют в реактор кипящего слоя (FSR-процесс) для получения гранулированного поликристаллического кремния.

Наиболее распространен и хорошо отработан метод производства поликристаллического кремния с использованием «Сименс-технологии», которая используется уже более 50 лет.

Согласно данным [2, 3], объем производства поликристаллического кремния имеет существенный рост за счет интенсивного развития солнечной энергетики. Мировое производство поликристаллического кремния в 2012 году достигнет 250 тысяч тонн, из которых только ~48 тыс. т затребовано электронной промышленностью (рис. 3).

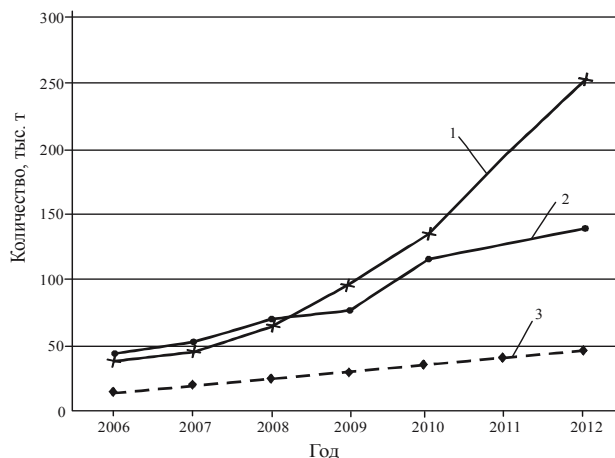


Рис. 3. Мировое производство поликристаллического кремния: 1 – предложения производителей; 2 – спрос потребителей; 3 – спрос электроники

Цель работы

Усовершенствоване технологии и аппаратуры для выращивания методом бестигельной зонной плавки прутков-заготовок с повышенной степенью чистоты.

Выполнение исследований и обсуждение результатов

Одним из основных подготовительных этапов промышленного производства поликристаллического кремния по «Сименс-технологии» является получение кремниевых основ (прутков-подложек), используемых для осаждения на них кремния. Известны различные способы получения прутков-подложек [4-6], из которых наиболее производительным является их выращивание из расплавленной с помощью высокочастотного индуктора кремниевой заготовки – пьедестала (рис. 4) [6].

К пруткам предъявляются определенные требования по степени чистоты, уровню остаточных термических напряжений и механической прочности. Для достижения высокой чистоты прутков-подложек процесс выращивания проводится в вакууме.

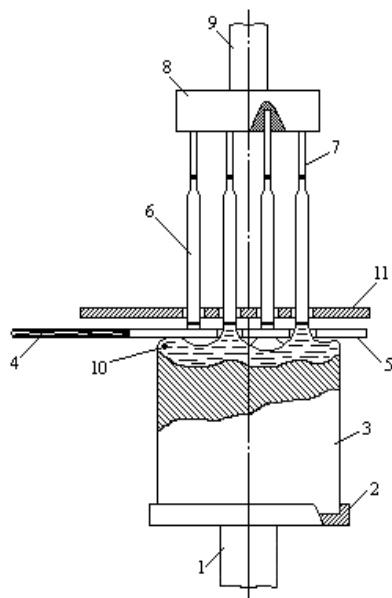


Рис. 4. Схема группового выращивания прутков-подложек:

- 1 – нижний шток; 2 – держатель исходной заготовки;
- 3 – исходная заготовка кремния – пьедестал;
- 4 – токоподвод индуктора; 5 – высокочастотный индуктор для создания расплава; 6 – выращиваемые прутки-подложки; 7 – затравочный кристалл; 8 – держатель затравочных кристаллов; 9 – верхний шток; 10 – зона расплава; 11 – короткозамкнутый виток

Высокочастотный индуктор для создания расплава выполнен в виде плоской многовитковой индукционной катушки с последовательно соединенными витками. Формообразование при выращивании кристаллов в таком устройстве основано на использовании для этой цели 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 использовании индуктора в форме меандра с кольцевыми петлями электродинамическое воздействие поля приводит к формированию соответствующего числа столбиков расплава практически круглого поперечного сечения, из которых выращиваются кристаллы.

Анализ процесса выращивания показал, что в условиях вакуумного процесса происходит испарение кремния с поверхности расплава и его конденсация на холодных поверхностях оснастки, стенках камеры выращивания и на поверхности выращиваемых прутков-подложек. Так как процесс производится в вакууме при давлении ~0,0980665 Па (1·10⁻⁵ мм рт. ст.), было рассмотрено поведение паров кремния в камере выращивания. Длина свободного пробега атомов кремния при температуре плавления зависит от многих факторов и может быть рассчитана по формуле [7] с учетом исходных свойств кремния [8]:

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

где T – температура, К; T = 1723 К;
 k – постоянная Больцмана; k = 1,3806504·10⁻²³ Дж/К;
 p – давление в камере выращивания, Па; p = 0,0980665 Па;

r – атомный радиус, м; r_{Si} = 1,33·10⁻¹⁰ м.

В результате расчета длина свободного пробега атомов кремния в условиях проведения процесса выращивания составляет λ = 0,761735 м. При диаметре камеры выращивания 600 мм, такая величина длины свободного пробега 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.

Количественная оценка испарения производилась по результирующим зависимостям, изложенных в работах [9, 10]:

$$J = \frac{\alpha(p - p_{Si})}{(2\pi \cdot m \cdot k \cdot T)^{1/2}} \text{ или } Q = \frac{\alpha(p_e - p) \cdot S \cdot \tau}{(2\pi m k T)^{1/2}},$$

где J – интенсивность потока испарения, кг/(с·м²);
 Q – количество испарившегося кремния, кг;
 α – коэффициент испарения;
 p – давление пара кремния, Па;
 p_e – давление в камере выращивания, Па;
 m – атомная масса кремния, m = 44,8·10⁻²⁴ г = 44,8·10⁻²⁷ кг;
 k – постоянная Больцмана, k = 1,3806504·10⁻²³ Дж/К;
 T – температура, К;
 S – площадь испарения, м²;
 τ – длительность испарения, с.

Коэффициент испарения, в соответствии с работой [10] был принят равным 0,02. Площадь испарения с поверхности расплава, расположенной на пьедестале и представляющей криволинейную поверхность под воздействием электромагнитного формообразования, была принята удвоенной поверхностью торца пьедестала диаметром 80 мм. Длительность испарения составляла примерно 60 минут, с

учетом времени подготовки пьедестала к выращиванию, непосредственно процесса выращивания и окончания процесса выращивания.

Результаты расчета показали значительную интенсивность потока испарения – $1,25 \cdot 10^{47}$ атомов кремния за процесс выращивания. С учетом скорости откачки вакуумной системы из 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 мкм. Такая пленка обеспечивает интерференционную картину дневного света в виде цвета побежалости на боковой поверхности прутков-подложек.

Кроме этого в процессе выращивания возможно протекание реакций атомов кремния с кислородом и азотом остаточного воздуха в камере выращивания при давлении $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Такие реакции приводят к образованию монооксида кремния (SiO) и нитрида кремния (Si₃N₄). Образование таких соединений создает участки темного цвета на поверхности прутка-подложки и на поверхностях стенки камеры выращивания и осадки. 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 вынужденная дополнительная обработка прутков-подложек в виде шлифовки и химического травления их поверхности.

С целью исключения приведенных выше эффектов, было опробовано применение специальных экранов 12, рис. 5, для выращиваемых прутков-подложек.

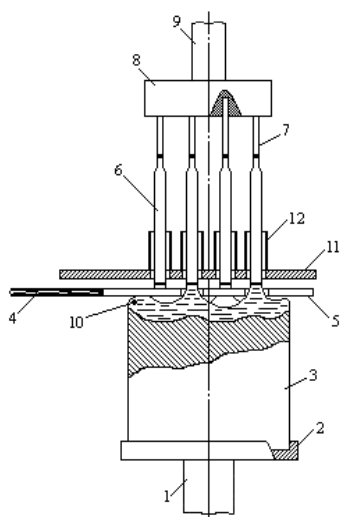


Рис. 5. Схема группового выращивания прутков-подложек: 1...11 - обозначения, как на рис. 4; 12 – тепловые экраны

Экраны 12 располагаются на верхней плоскости короткозамкнутого витка 11 и обеспечивают частичное уменьшение образования на поверхности выращиваемых прутков-подложек пленки.

Дополнительно был получен эффект снижения остаточных температурных напряжений в выращи-

ваемых прутках-подложках. Связано это с тем, что применение короткозамкнутого витка повышает осевой градиент температуры. Но увеличение осевого градиента температуры приводит к повышению термических напряжений в выращиваемых прутках-подложках до величин, которые превышают допустимые, создавая предпосылки их разрушение в процессе водородного восстановления трихлорсилана. Приняв за условие наибольшего влияния осевого температурного градиента в прутке-подложке на величину осевых термонапряжений

$$\sigma_{z,max} = \beta \cdot E \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{\text{тв доп}} \leq \sigma_{\text{доп}} ,$$

получим

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{\text{тв доп}} \leq \frac{\sigma_{\text{доп}}}{\beta \cdot E} = 174,5 ,$$

где $(dT/dx)_{\text{тв, доп}}$ – расчетное допустимое значение осевого перепада температуры в кремниевом прутке, не приводящее к разрушению кремния, К;

$\sigma_{\text{доп}} \leq 70$ МПа – предел прочности поликристаллического кремния на разрыв [11];

E – модуль упругости, ГПа;

β – коэффициент температурного расширения, К⁻¹.

Величину $(dT/dx)_{\text{тв}}$ определяли экспериментально с помощью стандартного переносного оптического пирометра “Промінь” с погрешностью измерения 15 К. Измерения проводились при выращивании прутков с использованием короткозамкнутого витка. Результаты измерений показали, что 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 экрана 12 поток теплового излучения с поверхности прутка за счет экранирования снижается примерно в два раза [12] 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 12 на расстоянии 2,5...3 см от его верхнего среза. В результате экспериментов было установлено, что при выращивании без применения дополнительного экранирования осевой перепад температуры $(dT/dx)_{\text{тв}}$ в температурном интервале 1140...1200 К, в котором кремний находится в пла-

стичном состоянии, составляет 200 К. При выращивании с применением экрана 12 данный перепад температуры снижается примерно в два раза и равен 100 К.

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

Расчет $(dT/dx)_{\text{тв,доп}}$ показал, что тепловое экранирование с помощью дополнительного экрана 12 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 поликристаллического кремния без их механического разрушения.

Важным при этом остается обеспечение качества поверхности выращиваемых прутков-подложек. Одним из направлений, которое может быть использовано для названной цели – проведение процесса выращивания прутков-подложек в газовой среде (например, аргоне) при давлении выше или равном атмосферному. В этом случае испарение зоны расплава существенно уменьшается и поверхность прутка-подложки не будет иметь эпитаксиального слоя из кремния, его окислов и нитридов.

В то же время переход к процессу выращивания в газовой среде при использовании многovitкового с последовательным соединением витков индуктора приводит к ионизации газа и аварийности процесса. Согласно работе [13], напряжение на индукторе определяется выражением

$$U = \sqrt{2} \cdot I \cdot w \cdot \frac{\pi \cdot D \cdot \rho \cdot e^{in/4}}{a \cdot \Delta},$$

где I – ток в индукторе, А;
 w – количество витков индуктора;
 D – внутренний диаметр индуктора, м;
 ρ – удельное электрическое сопротивление нагреваемого тела, Ом·м;
 a – ширина витка индуктора, м;
 Δ – глубина проникновения тока, м.

Анализ уравнения показывает определяющее влияние на напряжение на индукторе количества витков (w) и ширины витка индуктора (a). Величина внутреннего диаметра индуктора в процессе плавки остается постоянной, вследствие заданных и постоянных технологических режимов, и ее можно не учитывать. Если количество витков использовать более одного, тогда получаем степенную зависимость величины напряжения от w , что нежелательно при намерении снизить напряжение на индукторе. Напряжение на индукторе находится в обратно пропорциональной (гиперболической) зависимости от ширины витка индуктора, и поэтому последняя величина оказывает существенное влияние на проведение процесса плавки без аварийного исхода (без ионизации газа).

Выводы

Для обеспечения наименьшего осевого градиента температуры и уровня остаточных термических напряжений в прутках-подложках целесообразно применение тепловых экранов над верхней плоскостью плавильного индуктора. Исключение образования на поверхности прутка-подложки эпитаксиальной пленки можно достичь проведением процесса плавки в газовой среде при давлении выше атмосферного.

Литература

1. Hilary Flynn, Travis Bradford. Polysilicon. Supply, Demand, et Implication for the PV Industry [Электронный ресурс] - Режим доступа : <http://pdfbest.com/09/0935c0f1e7576bb7-download.pdf/> – 23.04.2011.
2. Johannes Bernreuter. Polysilicon industry faces shakeout [Электронный ресурс] - Режим доступа http://www.bernreuter.com/fileadmin/user_upload/silicon_report/Polysilicon_Industry.pdf/ – 23.04.2011.
3. Green Rhino Energy. Value Chain Activity: Producing Polysilicon [Электронный ресурс] - Режим доступа : http://www.greenrhinoenergy.com/solar/industry/ind_01_silicon.php – 23.04.2011.
4. Бочкарев, Э. П. Полупроводниковый поликристаллический кремний [Текст] / А. В. Елютин, Л. С. Иванов // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1997. - № 5. - С. 20-26.
2. Андреев, В. В. Как организовать делопроизводство на предприятии [Текст] / В. В. Андреев. – М.: ИНФРА-М, 1997. – 94 с.
5. Салли, И. В. Производство полупроводникового кремния [Текст] / Э. С. Фалькевич. – М. : Металлургия, 1970. – 152 с.
6. Нашельский, А. Я. Производство полупроводниковых материалов [Текст] / А. Я. Нашельский. – М. : Металлургия, 1989. – 272 с.
7. Кожитов, Л. В. Технологическое вакуумное оборудование. Часть 1. Вакуумные системы технологического оборудования: Учебник для вузов [Текст] / А. Ю. Зарапин, Н. А. Чиченев. – М. : Издательский дом «Руда и металлы», 2001. – 416 с.
8. Фалькевич, Э. С. Технология полупроводникового кремния. Монография [Текст] / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червонный, Л. Я. Шварцман, В. Н. Яркин, И. В. Салли // М. : Металлургия, 1992. – 408 с.
9. Хирс, Д. Испарение и конденсация, пер. с англ. [Текст] / Д. Хирс, Г. Паунд // М. : Металлургия, 1966. – 196 с.
10. Еланский, Г. Н. Исследование угара железа в дуговых электропечах и изменение физических свойств стали при внепечной обработке / М. В. Шишимиров, О. М. Сосонкин, К. С. Филиппов, Сазонов А. П., Крюков А. П., М. С. Добрикова [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://ruconf.ru/upload/iblock/587/9af2e7079cc42ce1ca10412b694d085c.pdf>.

11. Кисарин, О. А. Трещинообразование в кремниевом стержне большого диаметра [Текст] / В. Н. Яркин, Ю. В. Реков, И. Ф. Червоный // Металлургия. Сб. науч. раб. Запорожье : ЗГИА, 2010. - Вып. 21. - С. 125-131.
12. Беляев, Н. М. Рядно А.А. Методы нестационарной теплопроводности [Текст] / Н. М. Беляев, А.А. Рядно. – М. : Высшая школа, 1978. – 326 с.
13. Слухоцкий, А. Е. Индукторы для индукционного нагрева [Текст] / А. Е. Слухоцкий, С. Е. Рыскин. – Л. : «Энергия», 1974. – 264 с. с ил.

Розглянуто питання зміни структури матеріалу леза лемеша при обробці його вібраційним деформуванням

Ключові слова: мікротвердість, металографічні випробування, вібраційне зміцнення, структура, лезо лемеша

Рассмотрены вопросы изменения структуры материала лезвия лемеха при обработке его вибрационным упрочнением

Ключевые слова: микротвердость, металлографические исследования, вибрационное упрочнение, структура, лезвие лемеха

The questions of changing the structure of the material blade ploughshare handling its vibration hardening

Keywords: microhardness, metallographic investigations, vibration hardening, the structure, the blade ploughshare

УДК 612.9-621.98

ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ УПРОЧНЕННОГО СЛОЯ ЛЕЗВИЯ ЛЕМЕХОВ

В. В. Дудник

Ассистент, аспирант

Полтавская государственная аграрная академия
ул. Сковороды, 1/3, г. Полтава, Украина, 36003

Контактный тел.: (0532) 22-29-81

1. Введение

Одной из важнейших проблем сельскохозяйственного машиностроения является повышение долговечности рабочих органов почвообрабатывающих машин. Недостаточная надежность сельскохозяйственных машин вызывает значительные расходы запасных частей, что повышает затраты на их эксплуатацию и ремонт [1].

Существенная роль в обеспечении ресурса почвообрабатывающих машин отводится разработке и применению прогрессивных технологических процессов, позволяющих значительно улучшить качественные показатели восстанавливаемых лемехов.

В повышении надежности и долговечности рабочих органов машин значительная роль принадлежит упрочняющим обработкам рабочих поверхностей ответственных деталей [2].

2. Постановка проблемы

Актуальность темы обусловлена необходимостью повышения долговечности почвообрабатывающих органов путем упрочняющих обработок их поверхностей. К числу таких эффективных методов может быть

отнесена технология восстановления и упрочнения рабочих органов почвообрабатывающих машин с использованием виброколебаний.

В этой связи особую актуальность приобрели вопросы проведения исследований: по выявлению связей технологических параметров при вибрационной обработке; изменению прочностных характеристик материала деталей при их восстановлении, обеспечивающих необходимую надежность и долговечность.

Поэтому исследования, направленные на создание технологии упрочнения таких деталей с использованием механических колебаний, могут быть отнесены к числу важных и актуальных для агропромышленного комплекса.

3. Анализ основных исследований и публикаций по данной проблеме

Основная задача при восстановлении рабочих органов почвообрабатывающих машин заключается в выборе эффективной технологии, позволяющей восстановить не только заданные геометрические параметры, но и обеспечить их высокую износостойкость.