

Diagram 2. The advantage is the accounting of the parameters of a specific anisochronous machine. In addition, the version with the PID loop of speed corresponds completely to the definition of the actual frequency transformers and provides high accuracy of development of the required speed diagram. The comparative disadvantage is small overshoots in the moment curve. If these overshoots do not exceed permissible limits, such diagram may be considered as the basic one.

Diagram 3. Corresponds to the classic scheme of the systems with subordinate control and has the best dynamic indices regardless of the speed regulator type. If the results are to be used in practice, one should take into account, that the frequency transformer with the PID loop is commonly used as the transformers with the finished system of subordinate control are made in small number.

**Key words:** electric drive, designing, linearization

*Розглянуто вплив середовища вирощування кремнієвих основ на утворення на їх поверхні напиленого шару. Виключення утворення на поверхні кремнієвих основ напиленого шару пропонується шляхом проведення процесу плавки в газовому середовищі при тиску вище атмосферного*

**Ключові слова:** полікристалічний кремній, напилений шар, напруга, газове середовище, індуктор

*Рассмотрено влияние среды выращивания кремниевых основ на образование на их поверхности напыленного слоя. Исключение образования на поверхности кремниевых основ напыленного слоя предлагается путем проведения процесса плавки в газовой среде при давлении выше атмосферного*

**Ключевые слова:** поликристаллический кремний, напыленный слой, напряжение, газовая среда, индуктор

УДК 621.315.592

## ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРЕМНИЕВЫХ ОСНОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

**И.Ф. Червоний**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой\*

Контактный тел.: 050-637-01-21

E-mail: rot44@yandex.ru

**Ю.В. Реков**

Генеральный директор

ОАО «Завод полупроводников»

ул. Тепличная, 16, г. Запорожье, Украина, 69009

**С.Г. Егоров**

Кандидат технических наук, доцент\*

\*Кафедра металлургии цветных металлов  
Запорожская государственная инженерная академия  
пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

### 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.

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.1) [1, 2].

Технология кипящего слоя (FBR - Fluidized Bed Reactor Technology) 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.

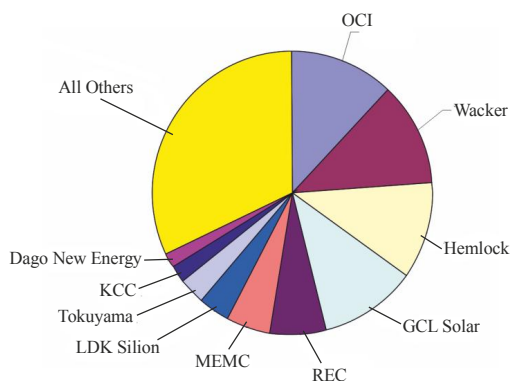


Рис. 1. Соотношение технологий производства поликристаллического кремния

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.

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

Согласно данным [3, 4], объем производства поликристаллического кремния имеет существенный рост за счет интенсивного развития солнечной электроэнергетики. Мировое производство поликристаллического кремния в 2012 году достигнет 280 тысяч тонн, из которых только ~48 тыс. т затребовано электронной промышленностью (рис. 2).



OCI.....	34725	12,06 %
Wacker.....	33885	11,77 %
Hemlock.....	32400	11,26 %
GCL Solar.....	31451	10,93 %
REC.....	19000	6,60 %
MEMC.....	13661	4,75 %
LDK Silicon.....	11000	3,82 %
Tokuyama.....	8800	3,06 %
KCC.....	5500	1,91 %
Daqo New Energy....	4500	1,56 %
All Others.....	92913	32,28 %

Рис. 2. Объем производство поликристаллического кремния ведущими фирмами (в таблице приведен объем в тоннах и процентах)

**Цель работы**

Усовершенствоване технологии и аппаратуры для выращивания методом индукционной 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 [5-8], из которых наиболее производительным является их выращивание из расплавленной с помощью высокочастотного индуктора кремниевой заготовки – пьедестала (рисунок 3) [8].

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.

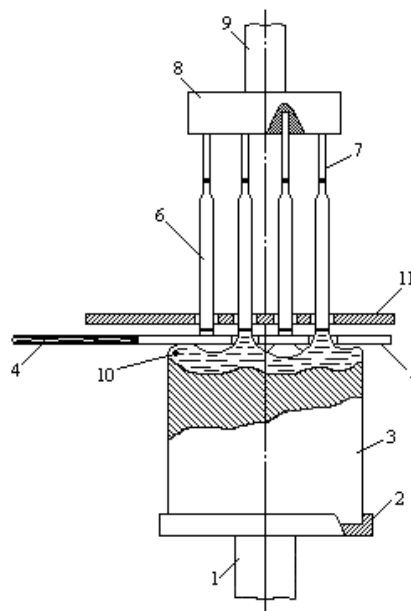


Рис. 3. Схема группового выращивания прутков-подложек: 1 – нижний шток; 2 – держатель исходной заготовки; 3 – исходная заготовка кремния – пьедестал; 4 – токоподвод индуктора; 5 – высокочастотный индуктор для создания расплава; 6 – выращиваемые прутки-подложки; 7 – затравочный кристалл; 8 – держатель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

Высокочастотный индуктор для создания расплава выполнен в виде плоской многovitковой 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 маг-

нитной 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  $\sim 0,0980665$  Па ( $1 \times 10^{-5}$  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 [9] с учетом исходных свойств кремния [10]:

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

где  $T$  – температура, К;  $T = 1723$  К;

$k$  – постоянная Больцмана;  $k = 1,3806504 \times 10^{-23}$  Дж/К;

$p$  – давление в камере выращивания, Па;  $p = 0,0980665$  Па;

$r$  – атомный радиус, м;  $r_{Si} = 1,33 \times 10^{-10}$  м.

Количественная оценка испарения производилась по результирующим зависимостям, изложенных в работах [11, 12]:

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

где  $J$  – интенсивность потока испарения, кг/(с·м<sup>2</sup>);

$Q$  – количество испарившегося кремния, кг;

$\alpha$  – коэффициент испарения;

$p_e$  – давление пара кремния, Па;

$p$  – давление в камере выращивания, Па;

$m$  – атомная масса кремния,  $m = 44,8 \times 10^{-24}$  г =  $44,8 \times 10^{-27}$  кг

$k$  – постоянная Больцмана,  $k = 1,3806504 \times 10^{-23}$  Дж/К;

$T$  – температура, К;

$S$  – площадь испарения, м<sup>2</sup>;

$\tau$  – длительность испарения, с.

Результаты расчета показали значительную интенсивность потока испарения –  $1,25 \times 10^{47}$  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  $1 \times 10^{-5}$  мм рт. ст. Такие реакции приводят к образованию монооксида кремния (SiO) и нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Образование таких соединений создает участки темного цвета на поверхности прутка-подложки и на поверхностях 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 вынужденная дополнительная обработка прутков-подложек в виде шлифовки и химического травления их поверхности.

Важным при этом остается обеспечение качества поверхности выращиваемых прутков-подложек. Одним из направлений, которое может быть использовано для выращивания прутков-подложек – 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 напыленного слоя из кремния, его окислов и нитридов.

В соответствии с законом Пашена [13] напряжение пробоя (потенциал ионизации) газа зависит от произведения давления газа и расстояния между электродами (рис. 3). В случае применения индукционной плавки, расстоянием между электродами является расстояние между токоподводами индуктора. В качестве инертного газа могут быть использованы Ar, He, Ne и др. Из этих газов наиболее доступным и дешевым является аргон.

Потенциал ионизации аргона при давлении  $1,5 \times 10^5$  Па и частоте тока 2 МГц равен  $\sim 2000$  В [14]. В связи с этим, при переходе к выращиванию в среде аргона необходимо было найти пути уменьшения рабочего напряжения на индукторе. Одним из решений указанной задачи явилось применение в высокочастотном генераторе специальной электрической схемы, обеспечивающей нулевой потенциал в средней точке длины индуктора. Это уменьшило напряжение между индуктором и кристаллом в два раза. При этом оказалось возможным устойчиво плавить кристаллы диаметром до 30 мм при частоте тока 5,28 МГц и до 65 мм при частоте тока 2,8 МГц. Последнее связано с тем, что при уменьшении частоты тока уменьшается электрическое напряжение на индукторе и снижается потенциал ионизации газа [15, 16].

Напряжение на индукторе определяется выражением

$$U = I^2 \cdot \pi \cdot f \cdot E,$$

где  $I$  – сила тока в индукторе, А;

$f$  – частота тока, МГц;

$E$  – индуктивность индуктора.

Дополнительным направлением снижения напряжения на индукторе является применение одновиткового широкого индуктора тарельчатого типа (рис. 4).

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.

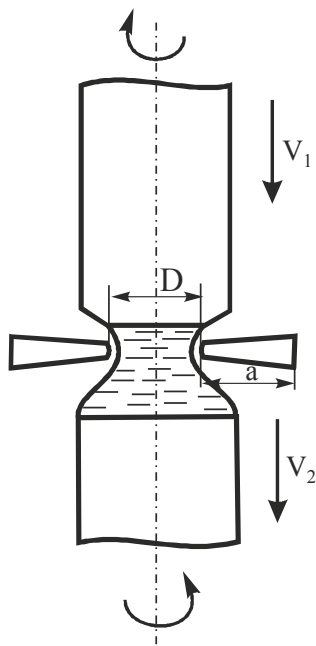


Рис. 4. Бестигельная зонная плавка с индуктором специальной формы:  $V_1, V_2$  – скорость перемещения исходного и выращиваемого кристаллов, соответственно;  $D$  – внутренний диаметр индуктора;  $a$  – ширина индуктора

Согласно работе [16], напряжение на индукторе определяется выражением

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

- где  $I$  – ток в индукторе, А;
- $w$  – количество витков индуктора;
- $D$  – внутренний диаметр индуктора, м;
- $\rho$  – удельное электрическое сопротивление нагреваемого тела, Ом·м;
- $a$  – ширина витка индуктора, м
- $\Delta$  – 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. При применении одновиткового широкого индуктора напряжение на индукторе находится в обратно пропорциональной

зависимости от ширины витка индуктора, и поэтому последняя величина оказывает существенное влияние на проведение процесса плавки без аварийного исхода и без ионизации газа (рис. 5).

Как видно из рисунка, при увеличении ширины индуктора, что соответствует увеличению наружного диаметра индуктора, напряжение на индукторе существенно снижается. При проведении плавки кристаллов большого диаметра применяются индукторы с наружным диаметром, превышающим в 1,5...2 раза диаметр выращиваемого кристалла (рис. 6).

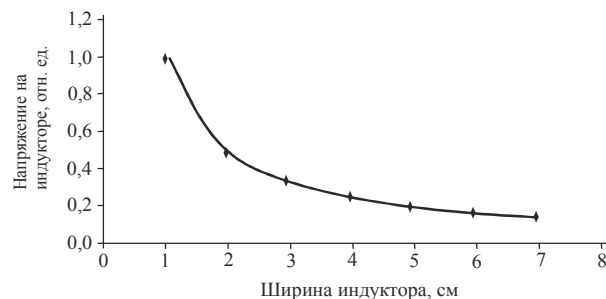


Рис. 5. Зависимость напряжения на индукторе от ширины индуктора

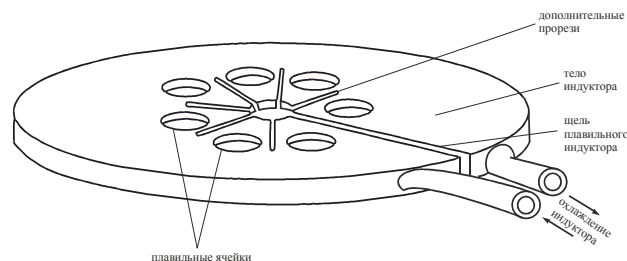


Рис. 6. Высокочастотный индуктор для плавки группы стержней кремния в среде аргона [17].

Такая ситуация обеспечивает надежность процесса плавки кремния при большой мощности на индукторе в среде аргона.

**Выводы**

Выращивание кристаллов кремния большого диаметра методом индукционной бестигельной зонной плавки целесообразно проводить в среде аргона при использовании одновиткового индуктора тарельчатого типа. Для повышения надежности плавки целесообразно устанавливать оптимальное соотношение рабочей частоты высокочастотного генератора и ширины индуктора. Исключение образования на поверхности прутка-подложки эпитаксиальной пленки можно достичь проведением процесса плавки в газовой среде при давлении выше атмосферного.

**Литература**

1. Johannes Bernreuter. Polysilicon industry faces shakeout [Электронный ресурс] - Режим доступа : [http://www.bernreuter.com/fileadmin/user\\_upload/silicon\\_report/Polysilicon\\_Industry.pdf/](http://www.bernreuter.com/fileadmin/user_upload/silicon_report/Polysilicon_Industry.pdf/) – 23.09.2012.

2. Travis Bradford. Polysilicon: Supply, Demand and Implications for the PV Industry [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.greentechmedia.com/research/report/polysilicon-supply-demand-and-implications-for-the-pv-industry/>, 20.09.2012
3. Green Rhino Energy. Value Chain Activity: Producing Polysilicon [Электронный ресурс] - Режим доступа : [http://www.greenrhinoenergy.com/solar/industry/ind\\_01\\_silicon.php/](http://www.greenrhinoenergy.com/solar/industry/ind_01_silicon.php/), 23.09.2012.
4. Brett Prior, Carolyn Campbell. Polysilicon 2012-2016: Supply, Demand & Implications for the Global PV Industry [Электронный ресурс] - Режим доступа : <http://www.greentechmedia.com/research/report/polysilicon-2012-2016>, 13.09.2012
5. Бочкарев, Э. П. Полупроводниковый поликристаллический кремний [Текст] / А. В. Елютин, Л. С. Иванов // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1997. - № 5. - С. 20-26.
6. Андреев, В. В. Как организовать делопроизводство на предприятии [Текст] / В. В. Андреев. – М.: ИНФРА-М, 1997. – 94 с.
7. Салли, И. В. Производство полупроводникового кремния [Текст] / Э. С. Фалькевич. – М. : Металлургия, 1970. – 152 с.
8. Нашельский, А. Я. Производство полупроводниковых материалов [Текст] / А. Я. Нашельский. – М. : Металлургия, 1989. – 272 с.
9. 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.
10. Фалькевич, Э. С. Технология полупроводникового кремния. Монография [Текст] / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоний, Л. Я. Шварцман, В. Н. Яркин, И. В. Салли // М. : Металлургия, 1992. – 408 с.
11. Хирс, Д. Испарение и конденсация, пер. с англ. [Текст] / Д. Хирс, Г. Паунд // М. : Металлургия, 1966. – 196 с.
12. 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>, 10.09.2012.
13. Friedrich Paschen. Uber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. Annalen der Physik. 1889. – V. 273, Issue 5. – P. 69-96. (см. также электронный ресурс – Режим доступа : [http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%EA%E0%EE%ED\\_%D0%CF%E0%F8%E5%ED%E0](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%EA%E0%EE%ED_%D0%CF%E0%F8%E5%ED%E0). 10.09.2012.
14. Ратников Д.Г. Бестигельная зонная плавка.- М.: Металлургиздат, 1976. - 224 с.
15. Вайнберг А.М. Индукционные плавильные печи / уч. пособие для вузов. Изд. 2, перераб. и доп. - М.: Энергия, 1967. - 416 с.
16. Слухоцкий, А. Е. Индукторы для индукционного нагрева [Текст] / А. Е. Слухоцкий, С. Е. Рыскин. – Л. : «Энергия», 1974. – 264 с. с ил.
17. Patent US 2011/0204044 A1 United States, МПК<sup>7</sup> Н 05 В 6/36, U.S. Cl. 219/672. High-frequency coil pulling holes arrangement for producing multiple silicon cores [Электронный ресурс] / Chaouxuan Liu, Luoyang (CN); Режим доступа : <http://www.google.com/patents?id=PdrAQAABEAJ&printsec=abstract&zoom=4&hl=ru#v=onepage&q&f=false> , 20.09.2012

### **Abstract**

*The article considers the most accepted and well-proven method of polysilicon production, using the “Siemens-technology”, which has been used for over 50 years. For this process, silicon bar-wafers are grown. There are certain requirements for bar-wafers as to the degree of purity, level of residual thermal stress and mechanical strength. To achieve high purity of bar-wafers, growing process is carried out in a vacuum.*

*The analysis of the growing process showed that during the vacuum growing, silicon vaporizes from the surface of melt and condenses on the cold surfaces of accessory, walls of growing chamber and on the surface of the grown bar-wafers.*

*One of the areas that may be used for bar-wafers growing is the growing in the gas environment (e.g. argon) at the pressure greater or equal to atmospheric. In this case, the vaporization of melt zone reduces considerably, and the surface of bar-wafer will not have the evaporated silicon layer, its oxides and nitrides.*

*The conversion to the growing in gas environment using multiturn, with consecutive joining of turns of inductor, leads to gas ionization and accident risk. To reduce the stress on inductor it is necessary to use a single-turn inductor.*

*While applying a single-turn inductor, the stress is inversely proportional to the width of inductor's turn. That is why, the width plays essential role in the melting process, as it helps to avoid accident risk and gas ionization.*

**Key words:** polysilicon, evaporated layer, stress, gas environment