# Введение

По распространенности в земной коре (27,6%) кремний занимает второе место после кислорода. Металлический кремний и его соединения (в виде силикатов, алюмосиликатов и др.) нашли применение в различных областях техники. В частности металлический кремний широко применяется в виде легирующих добавок в производствах различных марок сталей и цветных металлов.

Кремний является одним из основных полупроводниковых материалов электронной техники. Наиболее важными областями его применения являются: а - микроэлектроника: процессоры и навигационные системы, Интернет и цифровое телевидение, мобильные телефоны и т.п.; б - электротехника: вентили, управляемые тиристоры, мощные транзисторы, солнечная энергетика; в - ИК - техника: детекторы ионизирующих излучений.

Рынок полупроводниковых приборов определяет требования к качеству и параметрам материала. Увеличение степени интеграции, уменьшение размера чипа и, как следствие, увеличение кремниевых слитков и пластин вызвало и поддерживает в настоящее время дефицит поликристаллического кремния.

Для кремниевых технологий известна так называемая "бизнес-пирамида": полная выручка от продажи электронных систем на основе кремния на два порядка больше стоимости пластин.

Эффективность использования поликристаллического кремния в первичных поколениях пластин диаметром 100-150 мм составляла 30% (т.е. на каждые 100 г. поликристаллического кремния приходится только 30 г., реализованных в конечной пластине). Для пластин диаметром 200 мм этот параметр снижается до 17%, а экстраполяция на пластины диаметром 300мм предполагает величину в 5-10%. Этот пример показывает образование дефицита поликристаллического кремния при увеличении диаметра слитка.

В настоящее время только четыре страны мира обладают многотоннажной технологией получения поликристаллического кремния: США, Япония, Германия и Россия.

В таблице 1 показан один из вариантов прогнозов по производству кремния, которые являются компиляцией данных, опубликованных в журналах "Semiconductor International" и "Channel".

Таблица 1. Прогноз развития производства поликристаллического кремния (метрические тонны)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Страна | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 |
| США | 5500 | 6500 | 10750 | 14250 | 15750 | 15750 | 15750 | 16250 |
| Япония | 4000 | 5000 | 5500 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 |
| Германия | 2750 | 2750 | 3500 | 5000 | 5000 | 5000 | 5000 | 6000 |

Начиная с 1996 года ощущается дефицит поликристаллического кремния. По прогнозам роста рынка видно, что в будущем не только нужды электроники будут определять рыночный спрос на поликристаллический кремний, но и спрос, сформированный солнечной энергетикой.

В XXI веке доля "солнечного" вклада в добываемую энергию стремительно возрастет, прежде всего из-за ограниченно количества природных источников энергии (нефть и газ), а также из-за экологических проблем(захоронения отходов атомной энергетики, парниковый эффект).

Электроника будет нуждаться в более, чем 25 тысячах тонн поликристаллического кремния в год к 2000 году без учета требований России, стран СНГ и третьего мира. При учете России и стран СНГ эта цифра возрастет до 35 тысяч тонн в год. Существующие сегодня мощности по производству поликристаллического кремния не в состоянии выполнить эти требования. Если учитывать будущие требования рынка кремния для солнечной энергетики, то эти цифры возрастут до значения в 60 тысяч тонн в год к 2000 году и до 90 тысяч тонн в год к 2003 году. [1]

### Способы получения кремния

Способы получения кремния чистотой > 99,0 масс % можно разделить на три основные группы: металлургический, электрохимический и химический [2].

В первом случае кремний получают восстановлением расплава SiO2 углеродом в электродуговых печах при температурах 1500-1800 оС. Процесс восстановления описывается уравнением: SiO2 + 2C = Si + 2CO. Получаемый технический кремний в соответствии с требованиями ГОСТ 2169 и ТУ 42-5-220 имеет марки: КРП, КРОО, КРО, КР1, КР3, КР2, в которых содержание кремния изменяется от 96,0 до 99,0% соответственно, а основными примесями являются Fe, Al, Ca. Выход достигает 80-85%.

Сравнительно небольшое количество кремния получают электрохимическим методом, в частности электролизом в расплавах LiF, KF, SiF4 или Na2SiF6, K2SiF6 [2]. В качестве анода применяются кремнемедные сплавы, а катоды изготавливают из Si. Содержание примесей в кремнии не превышает 10-4 масс.%.

В основе получения Si цинкотермическим восстановлением кремнийсодержащих соединений лежит реакция, предложеная Н.Н. Бекетовым: SiCl4(газ) + 2Zn = Si(тв) + 2ZnCl2(газ). Кремний получают в виде пленок и игольчатых кристаллов различной крупности. Этот метод в промышленности используется в СССР и фирмой "Дьюпон де Немур".

В лабораторных условиях опробовались способы получения кремния на основе реакций:

SiCl4 + Na = Si + 4NaCl

SiF4 + Na = Si + 4NaF

Выход по Si в этом случае достигал 96%.

В связи с возрастающей потребностью кремния для солнечных батарей появляется перспективность вновь использовать данный метод в промышленных масштабах.

К третьей группе относятся методы получения кремния, в которых технический кремний переводится в соединение (галогениды, силаны, и др.), позволяющее провести глубокую очистку, например, ректификацией, из которых затем получают высокочистый кремний.

Один из первых таких методов, нашедших сравнительно небольшое промышленное применение является йодидный метод, в основе которого лежит смещение равновесия реакции Si + 2I2 ⬄ SiI4 вправо при изменении температур от 700 – 850оС (в низкотемпературной зоне реактора или отдельного реактора) и влево при температурах 1100 – 1200 оС (в высокотемпературной зоне). В ряде технологических схем предусмотрена очистка SiI4 перед разложением.

Рассмотрим два варианта метода. В первом используют ячейку, в которой совмещены синтез и разложение SiI4. В ячейку помещают исходный кремний и вводят некоторое количество йода. Ячейку нагревают до 700 – 850 оС. При этом кремний реагирует с йодом с образованием SiI4. Последний соприкасаясь с нитью, нагретой до 1100 – 1200 оС, разлагается с осаждением на ней кремния.

По второму варианту синтез и разложение тетройодида кремния осуществляют отдельно, а промежуточный продукт тетройодид кремния очищается от примесей в дистилляционной колонне.

Синтез тетройодида кремния может быть осуществлен в реакторе с кипящим слоем. Основой конструкции реактора является кварцевая труба, установленная вертикально в печи. Йод испаряется в стальном бойлере, обогреваемом до 330 оС горячим маслом. Образовавшийся SiI4 поступает в конденсатор-испаритель, а затем в кварцевую ректификационную вакуумную колонну. Очищенным SiI4 собирают в кварцевый сборник, помещаемый в испаритель. Испаренный SiI4 направляют в аппарат разложения, состоящий из вертикальной кварцевой трубки, установленной на верхней части сборника SiI4. Внутри трубки крепится кремниевый пруток, нагреваемый до 1100 оС токами высокой частоты. Выходящие от аппарата непрореагировавший SiI4 и продукт реакции йод конденсируются в вакуумном конденсаторе.

Помимо возможности получения кремния высокой чистоты, йодидный метод обладает еще одним важным достоинством – сравнительно высокой безопасностью. Однако высокая стоимость йода и сложность аппаратурного оформления сдерживает его широкое распространение.

Имеются также публикации о получении в опытно-промышленном масштабе кремния термическим разложением трибромсилана. Однако перспектива метода на сегодня остается неясной. В настоящее время основными химико-технологическими системами (ХТС), применяемыми всеми ведущими производителями кремния в мире являются производства, использующие трихлорсилан (78-90% всего производства кремния) и моносилан (18-20%).

Разработки технологий на основе моносилана начались в 70-х годах [1], когда повысился спрос на сверхчистый кремний для ИК-детекторов, и были реализованы после 1985 года фирмами Union Carbide и Komatsu Electronic Metals, Advanced Silicon Materials, MEMC Pasadena.

Химико-технологические системы с использованием силана (SiH4) имеют основные отличия в способах получения силана. Рассмотрим несколько примеров.

Получение поликристаллического полупроводникового кремния пиролизом SiH4. Процесс состоит из следующих основных стадий:

- получение силицида магния (Mg2Si), например, сплавлением технических кремния и магния (содержание основных веществ не менее 98%) в атмосфере водорода при 550 – 600оС:

H2

2Mg + Si = Mg2Si;

- разложение силицида магния хлоридом аммония при –40 оС в

среде жидкого аммиака:

NH3(ж)

Mg2Si + NH4Cl = SiH4 + 2MgCl2 + 4NH3;

-очистка моносилана кремния ректификацией (остаточное

содержание примесей 10-7 – 10-8%);

-термическое разложение (пиролиз) моносилана при 850-1000 оС:

SiH4 Si + 2 H2.

Необходимо отметить, что получаемый при пиролизе водород обладает высокой степенью чистоты и используется на первой стадии химико-технологического процесса или сопутствующих производствах.

Функциональная схема такого производства поликристаллического полупроводникового кремния приведена на рис.2.

Жидкий NH3

Хлористый аммоний

Si (98 %-ный)

Mg (98 %-ный)

Получение Mg2Si

(550оС)

Получение

моносилана

Очистка SiH4

ректификацией

Пиролиз SiH4

(1000 оС)

Поликристаллический кремний

Водород

Отходы

Отходы

Рис.2 Функциональная схема производства поликристаллического полупрводникового кремния пиролизом моносилана.

В схеме, показанной на рис.2 сырьем служат технический кремний, тетрахлорсилан(SiCl4) и водород. На первом этапе получают трихлорсилан(SiHCl3) по реакциям:

Si(техн) + SiCl4 + 2Н2 = 4SiHCl3,

H2 + SiCl4 = SiHCl3 + HCl.

Непрореагировавший SiCl4 после очистки возвращают в реактор синтеза SiHCl3.

Из трихлорсилана получают дихлорсилан:

4SiHCl3 = 2SiH2Cl2 + 2SiCl4,

а затем и моносилан:

2SiH2Cl2 = SiCl4 + SiH4.

Полученный на этих этапах SiCl4 выделяют, очищают и вновь используют.

Силан после предварительной очисткой или без нее подвергают термическому разложению.

Моносилан может быть получен в результате комплексного использования сырья при производстве суперфосфатных удобрений [1]. Так, при обработке фторида кальция (CaF2), содержащегося в сырье вместе с оксидом кремния, серной кислотой происходит образование тетрафторсилана (SiF4) через фторкремниевую кислоту (H2SiF6) по реакции:

H2SiF6 = SiF4 + 2HF.

Далее процесс получения моносилана протекает по реакции:

SiF4 + NaAlH4 = SiH4 + NaAlF4.

Моносилан подвергается комплексной очистке, включающей конденсацию, ректификацию. В данной схеме использован вариант гомогенного разложения очищенного моносилана с получением гранулированного кремния.

Рис.2 Функциональная схема производства поликристаллического полупрводникового кремния пиролизом моносилана

Si(тех)

H2

SiCl4

СИНТЕЗ

SiHCl3

СИНТЕЗ

SiH4

РАЗЛОЖЕНИЕ

SiH4

ОЧИСТКА

ОЧИСТКА

ОЧИСТКА

### Особенности процесса термического разложения силана

Силан начинает разлагаться на кремний и водород при ~ 653К. температурная зависимость степени разложения силана приведена на рис. из которго видно, что в интервале 653-723К разложение силана незначительно. В промежутке между 723 и 773К степень разложения растет и уже при 773К достигает ~75%. В дальнейшем с ростом температуры степень разложения снова постепенно увеличивается и при 973К достигает ~100%.

Начальной стадией процесса является гомогенная реакция с образованием силана:

SiH4 →SiH2 + H2

Далее на активном участке (\*) поверхности кремниевой подложки происходит адсорбция силана:

SiH2 +(\*) →SiH2 (адс)

После чего образуется вторая связь Si-Si (кристаллизация кремния) и происходит десорбция водорода:

SiH2 (адс) →Siтв+ H2 + (\*)

При этом образуется активный участок (\*) поверхности и процесс осаждения по приведенному механизму возобновляется.

Энергия активации, как полагают, состоит из ряда слагаемых: - газофазная реакция

SiH4 →SiH2 + H2, ΔН = 217,88 кДж/моль

- адсорбция SiH2 на поверхности кремния

SiH2(г) +(\*) → SiH2(адс), Н = - 215,79 кДж/моль

- образование второй связи

Si-Si, H=-215,79 кДж/моль

- десорбция 2Н из связей Si-H

H=2Hx кДж/моль

Экспериментальная Н=146,65кДж/моль

Отсюда следует энергия активации для десорбции водорода, Нх = 180,17кДж/моль, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными значениями (167,6-192,7 кДж/моль).

Анализ температурной зависимости скорости осаждения кремния из силана показывает, что при высоких температурах (1273К) скорость роста кремния определяется процессом переноса силана к поверхности, при более низких температурах (~ 773-1123К) - скоростью химической реакции.

Экспериментальная зависимость скорости осаждения кремния от температуры, полученная для одного из типов промышленных реакторов, показана на рис. . Снижение скорости осаждения кремния с ростом температуры связано с увеличением числа гомогенных реакций и образованием порошка полисиланов. Таким образом процесс образования полисиланов играет существенную роль в кристаллизации стержней, и его следует учитывать при разработке программ осаждения и конструкции реакторов.

Расход силана в течении процесса меняют по специальной программе, которая учитывает повышение температуры в объеме ректора с ростом диаметра стержней и увеличения поверхности осаждения. Наряду с обеспечением приемлемой скорости осаждения кремния задача программного расхода силана состоит в том, чтобы избежать образование порошка полисиланов в объеме реактора. Одна из программ приведена на рис. .

Для уменьшения вероятности образования порошка полисиланов предлагается наряду с силаном в реактор подавать галогенсиланы (SiH3Cl, SiH2Cl2, SiHCl3, SiCl4) в количестве 0,1-20,0%.

Однако такой технологический прием требует весьма высокой чистоты галогенсиланов, которая не должна уступать чистоте силана.

### Аппаратурное оформление процесса разложения силана

Термическое разложение силана осуществляют, как правило, при избыточном давлении в металлических водоохлаждаемых реакторах. Конструкция реакторов в целом близка к используемой для производства кремниевых стержней водородным восстановлением хлорсиланов, хотя и имеет ряд отличительных элементов. Например, в одном из реакторов подача силана в реакционный объем производится снизу, а вывод абгазов сверху реактора. Верхняя крышка реактора имеет коническую форму и съемная.

Главное достоинство этой конструкции – то, что уменьшает вероятность попадания порошка полисиланов в растущие кремниевые стержни.

Более сложный реактор термического разложения силана(рис) состоит из съемной металлической камеры 9 и основания (поддона) 17. Металлическая камера 9, полая внутри, снабжена входным 5 и выходным 7 патрубками для охлаждающей жидкости. В верху камера снабжена патрубком 8 для вывода газа, образующегося в результате термического разложения. Для наблюдения за процессом осаждения камера снабжена иллюминаторами 12, которые позволяют контролировать верхнюю, нижнюю и среднюю части кремниевых стержней 6. Основание 17 также охлаждается потоком хладагента, который подается и выводится через соответствующие патрубки 18 и 19.

Для нагрева кремниевых стержней 6 и их крепления используют четыре медных электрода (токовода) 15, которые с помощью термоизоляторов 16 крепятся в основании 17 на равных расстояниях друг от друга.

Каждый из тоководов 15 с помощью фидера 20 соединяется с источником электропитания. Для защиты от воздействия тепла тоководы охлаждаются во время процесса; подача и отвод хладагента проводятся через соответствующие патрубки 2 и 3.

Крепление стержней кремния в тоководах осуществляется с помощью переходников 14 из тантала или молибдена. Верхние части смежных кремниевых частей соединяют друг с другом стержнем из высокочистого кремния 10. В центральной части основания устанавливается теплоизолятор 11, имеющий радиально проходящие поперечное сечение. Каждая радиально проходящая часть изолятора располагается между смежными стержнями на одинаковом расстоянии от них. Теплоизолятор, полый внутри, охлаждается хладагентом, вводимым входной трубкой 21, затем хладагент выводится через трубку 1.

В полость теплоизолятора введена также трубка 22 для подачи силана, которая проходит через основание. Внутри полости теплоизолятора трубка разветвляется на трубки верхней, средней и нижней стадии. С помощью регулятора газового потока можно регулировать подачу силана в отверстия 13, расположенные на концах изолирующих пластин теплоизолятора. Патрубок 4 служит для впуска разогретого технологического газа, предназначенного для стартового разогрева кремниевых стержней.

Описанная конструкция реактора для получения стержней кремния термическим разложением силана позволяет получить стержни длиной до 1.2. м и диаметром до 0.1 м. Скорость осаждения кремния при этом 0,3 – 0,4 кг/ч, расход электроэнергии 360 – 450 мдж на 1 кг. Осажденного кремния при незначительном образовании порошка полисиланов в объеме реактора.

Схема установки для очистки моносилана ректификацией определяется характером примесей. Как правило, для очистки необходимо две колонны или колонну с кубом в середине, что позволяет проводить очистку от различных примесей (рис)

1-регулятор температуры; 2-обратный клапан; 3-дефлегматор; 4-куб-накопитель; 5-клапан регулирования орошения; 6-колонна; 7-печь разложения; 8-расходометр; 9-баллон; 10-сосуд с жидким азотом; 11-патрубок для подачи жидкости; 12-кубполного испарения (КПИ); 13-электроподгреватель; 14-холодильрик; 15-патрубок для выхода паров; 16-сепаратор; 17-термопара;

Колонна очистки от вышекипящих примесей выполнена из нержавеющей стали Х18Н10Т и теплоизолирована пенопластом марки ПС-4. Температурный режим колонны, перепады давления и расходы поддерживаются автоматически. Установка включает дефлегматор, куб-накопитель, клапан регулирования орошения, колонну и куб полного испарения (КПИ) с электроподогревателем. КПИ соединён с колонной патрубками для подачи жидкости и выхода паров в ректификационную колону. Патрубок заканчивается обратным клапаном, препятствующим попаданию паров из КПИ в ректификационную колону по патрубку подачи жидкости.

Жидкий силан поступает из ректификационной колонны через первый патрубок и обратный клапан в КПИ и, испаряясь, направляется в виде паров через второй патрубок в колонну. КПИ обогревается электронагревателем с блоком питания, а температура образующихся в нём паров моносилана поддерживается автоматически в пределах 173-353К с помощью регулятора, сигнал на который подаётся с термопары.

Отбор примесей осуществляется из нижней части сепаратора КПИ через расходомер под вытяжной зонт на сжигание. После отделения примесей в сепараторе газообразный силан охлаждается в теплообменнике и затем поступает в колонну. Пробы для анализа отбираются в баллон, который предварительно погружается в сосуд Дьюара с жидким азотом. Одновременно часть силана подаётся в печь, где он разлагается на прутках кремния с образованием поликристаллического кремния.

По содержанию электрически активных примесей в поликристаллическом кремнии судят об эффективности очистки. Соединения, содержащие в своём составе углерод и кислород и попадающие в результате неполной очистки в моносилан, а затем в кремний, на последующих стадиях металлургической обработки (например, при отчистке зонной плавкой) служат источником шлака и газовых выделений. Таким образом, характер плавки при металлургической обработке даёт дополнительные данные, которые позволяют более полно оценить глубину очистки моносилана.

Регулирование работы колонны осуществляется по перепаду давления (разница давлений паров моносилана в КПИ и дефлегматоре). Если перепад давления становится ниже заданного, то увеличивают орошение из куба накопителя с помощью автоматического открытия клапана. В результате в другом кубе (КПИ) увеличивается количество паров, попадающих в сепаратор, где устанавливаются определенные условия за счет конструктивных особенностей сепаратора для выделения жидкого продукта (например, капель, аэрозолей и т.п. примесных веществ, спирта, три - и тетраэтоксисилана). Для обеспечения условий, способствующих выделению капель и аэрозолей, поддерживается определенный режим с помощью нагревателя.

После сепаратора пары охлаждают до температуры, близкой к температуре кипения моносилана, затем они поступают в разделяющую часть колонны, заполненную насадкой, изготовленной из нихромовой (или никельмолибденовой) проволоки. Элемент насадки – трехгранная призма, длина ребра которой 4 мм. При увеличении количества паров в колонне возрастает перепад давления. Когда значение перепада устанавливается выше заданного, клапан перекрывается и уменьшается орошение, что приводит к уменьшению перепада давления в колонне. Дефлегматор ректификационной колонны выполнен в виде криостата, состоящего из медного стержня, верхняя часть которого входит в дьюар с жидким азотом, а нижняя в накопительный куб.

На нижнюю часть стержня напрессованы медные диски с развитой поверхностью для улучшения процесса конденсации (конденсирующие элементы). На верхнюю часть стержня напрессован такой же диск для использования холода испаренного азота, проходящего через щели в медном диске. В дальнейшем испаренный азот подают в стандартный конденсатор из нержавеющей стали Х18Н10Т.

Ректификационная колонна низкотемпературной ректификации моносилана для очистки от нижекипящих примесей показана на рис.

1-дефлегматор; 2-тепловой мост; 3-сосуд с жидким азотом; 4-ректификационная часть колонны; 5-куб; 6-барбатажное устройство; 7-испаритель; 8-регулирующий клапан; ННК - нижекипящий компонент; ВВК - выше кипящий компонент;

Колонна содержит дефлегматор и тепловой мост, охлаждаемый жидким азотом. Теплопередача от жидкого азота к дефлегматору осуществляется через тепловой мост. Испаренный азот подается в межтрубное пространство кожухотрубного конденсатора, выполненного из нержавеющей стали, а затем остаточный холод газообразного азота используется для охлаждения куба с жидким моносиланом. Та часть паров моносилана, которая не успела сконденсироваться в дефлегматоре, поступает в трубное пространство кожухотрубного конденсатора. Часть же паров моносилана в виде фракций, содержащей нижекипящие примеси (нижекипящий компонент – НК), отбирается с верхней части конденсатора в виде паров. Другая часть, содержащая вышекипящие примеси (ВК), отбирается из испарителя.

Газообразный моносилан подается на очистку в куб через барботажное устройство под слой жидкого моносилана, а затем попадает в ректификационную секцию колонны. Для обеспечения оптимальных условий массообмена в секции дополнительно часть паров поступает из испарителя.

Оптимальный перепад давлений в колонне поддерживается регулированием расхода жидкого моносилана, поступающего из куба испарителя через регулирующий клапан. Испарение жидкого моносилана, осуществляется за счет подогрева с помощью электронагревателя. После очистки моносилан направляют на получение поликристаллического кремния термическим разложением.

Содержание примесей в очищенном моносилане ниже предела обнаружения химико-спектральным, хроматографическим и другими известными методами.

Получение полупроводникового кремния из три - и тетрахлорсиланов.

В настоящее время 78-80% полупроводникового поликристаллического кремния получают по схеме:

Технический кремний

Трихлорсилан(~80%), тетрахлорсилан

Восстановление хлорсиланов

Производство полупроводникового кремния представляет собой сложную химико-технологическую систему(ХТС), имеющую большое количество связей, элементов и подсистем. Упрощенная ХТС производства полупроводникового кремния показана на рис. ХТС состоит из следующих стадий: получения хлорсиланов 1-10, очистки хлорсиланов 11-14, получения поликристаллического кремния методом водородного восстановления хлорсиланов 15-18, выращивания монокристаллического кремния 19-22.

### Получение хлорсиланов

Подсистема получения хлорсиланов состоит из следующих операций: 1-подготовка газов: очистка водорода, хлора, синтез хлористого водорода; 2-подготовка кремния: измельчение, сушка; 3 - синтез хлорсиланов; улавливание пыли из парогазовой смеси, конденсация парогазовой смеси, получение технического продукта; 6-нейтрализация или утилизация отходящих газов.

Перед подачей в печи кусковой технический кремний подвергается измельчению в шнековой дробилке 1 и шаровой мельнице 2 до крупности частиц 0,075-0,5 мм и сушится при 500 оС в течение 10-12ч.

Синтез хлористого водорода протекает по реакции H2 + Cl2 = 2HCl.

Предварительно очищенный водород содержит влагу не более 0,02-0,05 г/м3, жидкого хлора не более 0,06%. Кроме влаги контролируют наличие углеродосодержащих и других соединений. Синтез проводят в реакторе 3, состоящем из вертикального цилиндра, в нижней части которого расположена горелка, выполненная из двух концентрически расположенных труб. По центральной трубе поступает хлор, а по коаксиально расположенной второй трубе-водород. Обычно реакцию проводят с небольшим (3-10%) против стехиометрии избытком водорода. Стационарность режима работы реактора обеспечивают за счет смешения H2 и Cl2 непосредственно в момент взаимодействия.

Полученный хлористый водород осушают выхолаживанием, пропуская через холодильник, в котором циркулирует рассол CaCl2, имеющий температуру –15 oC. Соляная кислота задерживается в холодильнике, а осушенный хлористый водород подается в хлоратор.

Гидрохлорирование кремния осуществляют в реакторе кипящего слоя 5, представляющего собой вертикальный цилиндр с расширением в верхней части и водоохлаждаемыми стальными стенками. Реактор имеет загрузочной устройство и нагреватель порошкового кремния. Парогазовая смесь удаляется через выходной патрубок, а непрореагировавший остаток - через разгрузочное устройство.

Реактор нагревают до 270-280 оС, подают хлористый водород, поток которого соединяют с бункером измельченного кремния. При этом поток хлористого водорода захватывает кремний и уносит в реактор.

В процессе взаимодействия кремния с хлористым водородом протекают следующие параллельные реакции:

Si + 3HCl = SiHCl3 + H2

Si + 4HCl = SiCl4 + 2 H2

Si + 2HCl = SiH2Cl2

и процесс в упрощенном виде можно представить формулой:

Si + 3,15HCl = 0,81SiHCl3 + 0,17SiCl4 + 0,02SiH2Cl2 + 1,15Н2

Для поддержания оптимальной температуры подаваемый в реактор хлористый водород разбавляют парами трихлосилана в отношении HCl: SiHCl3 = 1: 1, а также используют исходный кремний, содержащий металлы(например железа до 1% - ферросилиций) понижающий температуру процесса гидрохлорирования.

Основным сырьем для последующих стадий промышленного производства полупроводникового кремния является трихлорсилан, и в меньших количествах - тетрахлорсилан.

Фирмой Texas Instruments промышленный процесс получения хлорсиланов проводится следующим образом. Используется порошок кремния с размерами частиц от 0,1 до 0,36 мм. Расход хлористого водорода 13,6 кг/ч. Производительность реактора: тетрахлосилана 0,136 кг/ч, дихлорсилана 0,45 кг/ч, время контактирования от 5 до 20 сек. Температура процесса 332 оС. Отходящие от реактора газы направляют на фильтр для удаления твердых частиц, а затем в конденсатор. Неконденсируемые газы отделяются в сепараторе, а сконденсированный хлорсиланы поступают на дистилляционное разделение. После дистилляции получают трихлорсилан (12,7 кг/ч), тетрахлорсилан (1,94 кг/ч) и дихлорсилан (0,45 кг/ч). Трихлорсилан поступает на очистку и производство поликристаллического кремния, а тетрахлорсилан частично и дихлорсилан полностью возвращаются в реактор.

Парогазовая смесь после реактора 5 содержит: кремниевую пыль, тетрахлорсилан, трихлорсилан, дихлорсилан а также газообразные и твердые продукты - полихлорсиланы SinCl2n+2 и др. Очистка от пыли осуществляется в системе пылеулавливания, состоящей из циклонов и рукавных фильтров 6. Прошедшую фильтры смесь газов подвергают конденсации в теплообменниках трубчатого типа 8 при температурах от - 50 до - 70 оС. При этом тетрахлорсилан и трихлорсилан конденсируются и остаются в виде жидкостей в сборных баках 9, затем поступают на ректификацию, а газообразные водород и хлористый водород(получаемые при соотношения 90 и 10% соответственно) через масляный затвор поступают на нейтрализацию. Для отделения хлористого водорода смесь направляют в скруббер 10, орошаемый содовым раствором или в адсорбер, поглощающий хлористый водород. В скруббере хлористый водород нейтрализуется, а образующийся углекислый газ и оставшийся водород вытягиваются вентилятором и направляются на регенерационную установку, где осушаются и очищаются, а затем водород возвращается в реактор 3 для синтеза хлористого водорода.

Полученный на этой стадии тетрахлорсилан используется как товарный продукт или сырье для изготовления кварцевых изделий. Тетрахлорсилан может быть применен для получения трихлорсилана каталитическим гидрированием или в качестве самостоятельного сырья в производстве поликристаллического кремния. На рис показана принципиальная технологическая схема получения поликристаллического кремния из тетрахлорида, применяемая фирмой Radyne ltd.

Для уменьшения концентрации побочных продуктов и поддержания оптимальной температуры в реакторе тетрахлорсилан и дихлорсилан после отделения от трихлорсилана и очистки возвращают в реактор 5. Чаще дихлорсилан возвращают полностью, а тетрахлорсилан - частично. В этом случае процесс можно представить уравнением

Si + 3,15 HCl + 0,03SiH2Cl2 + 0,01SiCl4 = 0,85SiHCl3 + 0,16SiCl4 + 0,03SiH2Cl2 + 1,15H2

Сконденсированные хлосиланы подвергают ректификацииции(колонна 12). В некоторых технологических схемах неконденсируемые газы отделяются в сепараторе, а сконденсированные хлорсиланы подвергают дистилляционному разделению перед ректификацией. Ректификация является основным процессом, используемым для глубокой очистки хлорсиланов от микропримесей. В то же время в хлорсиланах присутствуют примеси, значения коэффициента разделения которых в системе хлорсилоан-микропримесь близки к единице. Для отделения этих примесей и более глубокой очистки от ряда других разрабатываются новые методы. К их числу относятся методы термохимической очистки и термодистилляционой.

Конденсат содержит 90-95% масс. трихлосилана, остальное - тетрахлорсилан и микропримеси. Конденсат подвергают ректификации на трех последовательно соединенных ректификационных колоннах (на рис. показана одна колонна 12): первая колонна работает на отбор легколетучих компонентов и получение ректификата - трихлорсилана, вторая колонна - на очищение ректификата, третья - резервная колонна, способная работать в 1 или 2 режимах. Для изготовление промышленных ректификационных колонн в нашей стране и за рубежом используются следующие конструкционные материалы: пирекс(для черновой ректификации), электролитическая медь, хромоникель-молибденовые стали. Ректификационные тарелки чаще всего имеют сетчатую конструкцию, теоретическое число тарелок - 30-40, флегмовое число 20.

Пары трихлорсилана попадают в колонну из куба 11, который служит для испарения трихлорсилана и концентрирования высококипящих примесей. Прошедшие колонну пары конденсируются в дефлегматоре 13, который охлаждается водой или раствором хлорида кальция. Куб 11 заполняется на 60-70%, в нем поддерживается температура 40 оС, а в верхней части колонны 32 оС.

Ректификационная колонна сообщается с атмосферой через ловушку, гидрозатвор, силикагелевые осушители, масляный гидрозатвор.

Ректификат из колонны 12 поступает на участок водородного восстановления 15-18 и содержит суммарное количество примесей не более 10-6 масс.%, а отдельных, например бора, - до 10-9 масс.%. В схему участка входят: установка для выращивания поликристаллических прутков 15, испаритель16, реактор водородного восстановления 17, блок очистки водорода 18, блок конденсации газообразных продуктов из реактора водородного восстановления 23.

Получение поликристаллического кремния методом водородного восстановления.

Схема реактора водородного восстановления СR - 2500 фирмы Siemens показана на рис.

Разогрев кремниевых стержней осуществляется пропусканием через них электрического тока. На стадии пуска на стержни подается напряжение в несколько киловольт, после разогрева стержней (их электросопротивление уменьшается) напряжение снижают.

Водород для восстановления получают электролизом воды с использованием щелочного электролита. При этом протекают следующие электрохимические реакции:

4KOH 4K+ + 4OH-

4K+ + 8H2O 4KOH + 4H3O+

4H3O+ 4H+ + 4H2O

4H+ + 4e 2H2

4OH - 4e 2H2O + O2

Основные примеси водорода - кислород и азот. Очистка производится химическими способами, методом глубокого охлаждения, фильтрацией или адсорбцией. Так для очистки от кислорода водород пропускают через слой хромникелевого катализатора или силикагеля, обработанного хлористым палладием. В этих условиях при температуре 50оС водород с достаточно высокой скоростью реагирует с кислородом с образованием воды. Водород содержит от 5 до 25 г/м3 водяных паров и для его осушки применяют следующие адсорбенты: силикагель, адсорбент на основе кремнезема, активированный оксид алюминия, молекулярные сита. Зарубежные фирмы для очистки водорода используют как диффузионный так и каталитически-сорбционные методы.

Очищенный трихлорсилан вместе с водородом поступает в реактор 17 где восстановленный кремний осаждается на стержнях в результате реакции

SiHCl3 + H2 SiH2Cl2 + HCl

SiHCl3 + 2H2 SiH3Cl + HCL

SiCL2 + H2 Siтв. +2HCl

2SiCl2 SiCl4 + Siтв.

Непрореагировавшие хлорсилан (тетрахлорсилан) возвращают в производство.

Технологические показатели процесса водородного восстановления.

ФирмаСырьеСхемаМольноеИзвле-Скорость

отношение, осаждения,

ние%кг/ч

Radyne,SiCl4Замкнутый4: 1730,1

(Велико-цикл

британия)

SiemensSiHCl3Односта-7-12: 137-480,2-0,4

(Германия) дийная

В некоторых схемах (например, фирма Montedison) из конденсата хлоридов выделяют тетрахлорсилан, который в дальнейшем либо уничтожают, либо перерабатывают на побочную продукцию: диоксид кремния - аэрозоли, этилсиликаты, органосиланы, силиконы, синтетический кварц.

Сравнение производств полупроводникового кремния методами термического разложения моносилана (ТРМ) и водородного восстановления хлорсиланов (ВВХ)

ПоказателиТРМВВХ

Температура, оС 8001050

Выход,%> 9525-30

Скорость осаждения, 0,45,4

кг/м2. ч

Энергозатраты, 360-460<250

мдж/кг

Состав оборотных >98%H2Смесь: H2,

газовСледы SiH4SiHCl3,SiCl4SiH2Cl2

Материальные затраты

на отдельные стадии

Ппроизводств,%

Ректификация 1916

Реактор разложения 64 32

Разделение оборотных газов- 30

Другие затраты 1722

Производство методом ВВХ по сравнению с ТРМ имеет преимущество в дешевизне продукции и безопасности, однако проигрывает в чистоте получаемого кремния, его однородности и в степени использования сырья.

Предприятия, работающие по методу ВВХ, в оборудовании применяют серий ные материалы, а по методу ТРМ – специальные, более стойкие к повышенному давлению и температурам. Реактора разложения ВВХ проще по конструкции и, следовательно, дешевле.

Основные направления развития производств полупроводникового кремния.

### Регенерация хлорсиланов и водорода

В последнее время значительно увеличилось количество публикаций, посвященных вопросам регенерации и повторного использования всех компонентов и продуктов реакции. Это связано с необходимостью улучшения технико-экономических показателей процесса восстановления хлорсилана (XС), снижения себестоимости получаемого Si, ужесточением требований к защите окружающей среды.

Японская фирма "Мицубиси" предлагает отходящую парогазовую смесь (ПГС) процесса восстановления возвращать в реактор гидрохлорирования Si для получения тетрахлорсилана (ТХС). Оборотная ПГС имеет состав (в об. ё%)

Н2 - 75: 95; TXС - 3,5: 22,5; SiCl4 - 0,5: 7,5. Предложенная технологическая схема не предусматривает разделения и очистки XС после гидрохлорирования. Эта задача решается выделением XC из газов, отходящих в процессах восстановления и синтеза TXC, и их очистки.

HCl

Si

SiHCl3

SiHCl3

(SiCl4)

H2 HCl

H2; HCl

SiHCl3; SiCl4

(HCl)

SiHCl3 (SiCl4)

H2

SiHCl3

SiCl4

H2

Установка

конденсации

Ректификационная

колонна для

разделения ТХС

Испаритель

Ректификационная

колонна для

очистки ТХС

Для повышения чистоты получаемого Si было предложено соединить две установки для восстановления TXC. При этом ПГС от первой установки после конденсации ХС должна поступить в испаритель второй установки и затем - во вторую установку на восстановление TXC до Si. В качестве восстановителя во второй установке должен использоваться Н2, выделенный в конденсаторе первой установки с небольшим количеством HCl. Преимуществом процесса является то, что во вторую установку поступают компоненты. очищенные от примесей в первой, в результате чего содержание бора и фосфора в кремнии становится минимальным.

Специалистами фирмы "Тексас Инструментес" разработан оригинальный метод утилизации Н2 и ХC из отходящей парогазовой смеси. Отработанную ПГС из реактора восстановления, содержащую около 95% H2, 4% ХС, 1% HCl и микропримеси побочных продуктов, подвергают охлаждению до 20oС для конденсации высококипящих примесей. Оставшуюся смесь газов под давлением 14 атм вновь подвергают охлаждению до - 18oС, чтобы сконденсировать XC, которые затем выводят из системы, очищают ректификацией и возвращают в процесс. Несконденсировавшиеся газы пропускают через водный раствор щелочи, а затем через колонну, орошаемую этим же раствором, для поглощения HCl и остатков XC.

Выходящий из оросительной колонны Н2 осушают, очищают от О2 и возвращают в процесс.

Другая схема предусматривает полную утилизацию всех непрореагировавших исходных веществ и продуктов реакции. В соответствии с ней выходящую из реакторов ПГС подвергают конденсации при 4oС для выделения полихлорсиланов. Оставшуюся ПГС через компрессор под давлением 5 атм направляют на вторую конденсацию при - 40oС для полного отделения XC. В качестве хладоагента во второй конденсации используют фреон. Сконденсированные ХС направляют на очистку и затем возвращают в процесс.

Оставшиеся Н2, HСI и микропримеси XC под давлением 5 атм. направляют в адсорбер с активированным углем для удаления HCl и ХС. Очищенный от примесей Н2 возвращают в процесс.

Регенерацию активного угля осуществляют чистым Н2, продувая его через адсорбер в течении 10 часов при 170 оС. Газы десорбции, содержащие Н2, HCl и остатки ХС, через компрессор направляют на конденсацию до –40 oС, где сжижают ХС, а оставшиеся Н2, HCl поступают на производство соляной кислоты. Расход электроэнергии на регенерацию и возвращение ХС и Н2 в процесс по этой схеме составляет 20 кВт ч/кг. ХС выделяют также из смеси с Н2 абсорбцией с использованием органических и неорганических сорбентов.

Фирмой "Тексас Инструментес" также разработана схема получения кремния полупроводниковой чистоты в замкнутом цикле. Технический SI, содержащий не более 1% примесей, подвергают гидрохлорированию. Три - и тетрахлорсилан конденсируют из ПГС и направляют на очистку. Оставшиеся несконденсированне Н2 и HCl поступают в блок регенерации для адсорбции HCl. Очищенные от примесей три - и тетрахлорсилан направляют в реактор восстановления; сюда же подают Н2 из блока регенерации. В реакторе восстановления происходит выделение Si полупроводниковой чистоты; отходящие ХС, Н2 и HCl поступают на конденсацию, откуда жидкие ХС вновь возвращают на очистку, а Н2 и НС1 - на разделение в блок регенерации. HCl из блока регенерации подается на гидрохлорирование технического Si.

Этой же фирмой предложен способ получения полупроводникового Si, исходным сырьем в котором являются технические Si и SICl4.

Основным узлом предложенной схемы является графитовый реактор с закалочным устройством. В этом реакторе при 110 C идет процесс взаимодействия технического Si с SICl4 и Н2 с получением SiCl4, который затем смешивают с HCl. Образовавшуюся cмесь SiCI4 и HCl "закаливают" при 800 C не более 2 сек., в результате чего образуется TXC без полимерных продуктов реакции. TXC после очистки направляют в реактор на разложение с получением Si полупроводниковой чистоты. Отработанную ПГС, содержащую SiCl4., HCl и H2, возвращают в реактор для взаимодействия с техническим Si.

Фирма "Моторола" усовершенствовала метод получения поликристаллического Si водородным восстановлением ТХС в замкнутом цикле.

SiCl4, являющийся побочным продуктом разложения TXC, выделяют из отходящей ПГС и в специальном реакторе восстановления Н2 до ТХС при 900-1100 oС в течении нескольких секунд. Образовавшийся ТХС выделяют из газовой смеси и направляют на получение поликристаллического Si, а непрореагировавший SICl4 опять подвергают гидрированию для получения ТХС.

HCl

H2

H2,

HCl

SiCl4

SiHCl3

SiHCl3, HCl

SiHCl3,

H2

Si целев

SiCl4+SiHCl3

SiCl4

SiCl4,

SiHCl3,

H2,

HCl

SiCl4, H2

SiCl4

HCl

HCl, H2

HCl

H2

SiHCl3

SiCl4

ТХС

H2

Смеситель

Смеситель

Реактор Водородного

Восстановления

Разделительная

Емкость

Конвектор

Скруббер

Печь

Конденсатор

Скруббер

Аппарат

предварительного

охлаждения

SiHCl3

В патенте Великобритании предложен низкотемпературный способ получения Si полупроводниковой чистоты с полным использованием исходных веществ и продуктов реакции. Основой его является взаимодействие технического Si с галоидсиланом в среде Н2 по реакции:

400-600 oC

Si +2H2 + 3SiX4 4SiHCl3; где Х=Br,Cl

600-800 oC

В соответствии со схемой процесса газовый поток Н2 и тетрабромсилана вводят в реактор в псевдоожиженный слой технического Si.

Мольное отношение H2 к SiBr4 поддерживают равным 2: 2.5%. Температура в реакторе кипящего слоя составляет 650 оС, среднее время пребывания газа в камере 5 сек. Ведение процесса в указанном режиме обеспечивает выход трибромсилана (ТБС) на уровне 36%. ТБС и непрореагировавший HВг сжижают в конденсаторе, а Н2 после очистки активированным углем под давлением возвращают в реактор. Из конденсатора смесь бромсилан (БС) поступает на разделение и очистку в ректификационную колонну. Очищенный ТБС смешивают с аргоном в испарителе и направляют в реактор для разложения при 780-800 oС.

Образующийся Н2 поступает в систему циркуляции, а SiBr4 после очистки вновь направляют в реактор. Таким образом, достигается полное использование компонентов, участвующих в процессе.

В другой работе с целью повторного использования XC и Н2 предлагается охлаждать отходящую ПГС до - 85 oC для конденсации большей части XC. Оставшуюся газовую смесь направляют в адсорбер, в котором происходит улавливание остатка ХС. Оставшуюся смесь Н2 с НС1 промывают Н20 для растворения НС1 с получением особо чистой соляной кислоты, а Н2 подвергают осушке на силикагеле и возвращают в процесс.

Для сохранения постоянной скорости осаждения Si при восстановлении XC необходимо поддерживать определенное равновесное соотношение между три - и тетрахлорсиланом в отходящей ПГС. Это равновесное соотношение зависит от удельного расхода компонентов, мольного соотношения Н2 к XC и температуры стержней.

При изменении одного из этих параметров возрастает доля SiCl4 в отходящей ПГС. Для поддержания постоянного равновесного соотношения между TXС и SiCI4 в отходящей смеси можно корректировать один или несколько из вышеуказанных параметров.

### Очистка хлорсилана

Получаемые хлорсиланы содержат большое количество примесей, очистка от которых представляет сложную задачу. Анализ литературы [1-9] свидетельствуют, что ректификация является практически единственным эффективным методом очистки хлорсиланов от микропримесей.

Необходимо отметить, что ректификация как метод очистки в значительной степени отличается от классической ректификации, предназначенной для разделения смесей. Особенностью процесса является наличие разбавленных многокомпонентных растворов.

В литературе имеется много данных о возможности разделения системы хлорсилан-хлориды микропримесей методом ректификации. Вместе с тем, практически нет данных о влиянии на разделение бинарных систем третьего компонента. В связи с этим большое значение приобретает выбор типа и конструкции ректификационных колонн. Для глубокой очистки используют колонны различных типов, в том числе ситчатые, колпачковые (с перекрестными потоками) и насадочные с затопленной насадкой.

Представляют интерес исследования, проведенные на ректификационной колонне с затопленной насадкой. Для увеличения производительности и повышения эффективности работы рекомендованы два способа поддержания слоя эмульсии в колонне: отбор части жидкости из колонны и подача ее насосом на орошение насадки; изменение свободного сечения опорной решетки при изменении давления в колонне.

Исследования показали, что оба метода позволяют контролировать работу колонны с затопленной насадкой, при этом число единиц переноса может быть увеличено в 6 раз. Оба способа могут быть осуществлены в действующих колоннах, в которых можно поддерживать в затопленном состоянии до 95% насадки.

Одним из факторов, лимитирующих глубину очистки, является присутствие внешних загрязнений самой колонны. Очевидно, что снижение содержания примесей в очищаемом продукте находится в прямой зависимости от поступления примесей из материала аппаратуры. Для обеспечения чистоты большое значение имеет конструкционный материал ректификационных колонн. С этой целью рекомендуются различные марки стали, в том числе сталь с повышенным содержанием никеля и молибдена, а так же тефлон (фторопласт).

В связи с тем, что примеси, присутствующие в хлорсиланах, имеют различную физико-химическую природу, осуществить полную и глубокую очистку от них, применяя только ректификацию, довольно сложно. Для увеличения глубины очистки используют другие методы, позволяющие выделить какую-либо одну примесь (например, сорбцию).

Известно, что удалить бор в процессе формирования монокристаллов кремния практически невозможно, а фосфор и углерод очень сложно. В то же время эти примеси оказывают существенное влияние на электрофизические параметры полупроводникового кремния: присутствие бора и фосфора снижает удельное сопротивление и увеличивает степень компенсации, а присутствие углеводорода является причиной дефектов в монокристаллах.

При выборе способов очистки следует учесть, что микросмеси удалить значительно проще, если их перевести в нелетучие или комплексные соединения. Для очистки от бора, например, пары трихлорсилана пропускают через алюминиевую стружку при 1200 оС. При этом на поверхности стружек осаждаются бор и хлорид алюминия. Очищенный таким образом трихлорсилан практически не содержит бора. Если же вести процесс при 220-2500 оС, образующийся хлорид алюминия возгоняется, что способствует активизации поверхности алюминия. Путем фракционной конденсации можно отделить трихлорсилан от хлорида алюминия. Кроме алюминия можно применять серебро, медь или сурьму. Добавка меди к алюминию позволяет одновременно очищать хлорсиланы от мышьяка и сурьмы.

В некоторых работах для очистки от бора предлагается вводить в трихлорсилан большое количество пента - или оксихлоридов фосфора. При этом образуются нелетучие комплексные соединения фосфора с бором состава PCI5хBCI3 или POCl3хBCI3, которые затем отделяют ректификацией. Для очистки от фосфора трихлорсилан насыщают хлором с переводом трихлорида фосфора в пентахлорид. При добавлении в раствор хлорида алюминия образуется нелетучее соединение PCI5xAICI3, которое затем определяют ректификацией.

Для перевода бора в нелетучее соединение в трихлорсилан предлагается добавлять трифенилтрихлорметан (или триметиламин, ацетонитрил, аминокислоту, и т.д.), образующии с бором комплекс типа (С6Н5) 3СxВС13, который затем удаляют ректификацией.

Для очистки хлорсиланов от бора предлагается так же использовать метод частичного гидролиза, который был широко распространен в 30-е 'годы. В качестве носителя воды рекомендуется использовать гидратированные оксиды или силикаты, содержащие до 3-8% масс. свободной воды. После гидролиза проводится дистилляция в теплообменнике, обогреваемом горячей водой. Температура дистилляции должна быть немного выше температуры кипения хлорсилана. Из очищенного хлорсилана получают кремний, практически не содержащий бора [Пат. N 2546957 (ФРГ), 1976; N 2328659 (Франция), 1977].

Однако все реагентные методы очистки не исключают возможности внесения дополнительных загрязнений, особенно при использовании органических соединений. Поэтому более приемлемыми являются физико-химические методы, к которым помимо ректификации относятся термические, кристаллизационные и некоторые другие.

В последние годы получил распространение метод очистки хлорсиланов ректификацией с применением инертного газа (или азота), введение которого в процесс значительно улучшает массообмен [Пат. N 2276076 (Франция), 1976]. Газ инжектируют в колонну в количестве 10% от расхода пара при температуре, близкой температуре очищаемой жидкости. После конденсации пара инертный газ отделяют и направляют на циркуляцию.

Решающее влияние на качественные характеристики поликристаллического кремния оказывает чистота хлорсиланов и водорода. Остаточное содержание микропримесей в хлорсиланах не должно превышать, ч/млрд.% бора 0,3; фосфора 1,5; мышьяка 0,05, а углеводородов не более 5 ч/млн.

Фирма "Вакер Хемитроник" [Проспект фирмы "Вакер Хемитроник", ФРГ, выпуск Е-0010, август 1981] производит сверхчистые хлорсиланы, качество которых постоянно контролируется по свойствам конечного продукта - поликристаллического кремния, или анализом самих хлорсиланов.

С этой целью кварц-тестом или измерением типа и величины проводимости контрольного монокристалла кремния, полученного традиционным методом, определяют содержание донорных и акцепторных примесей в хлорсилане. Кроме того, хлорсиланы анализируют на содержание металлических примесей УФ-спектрографом с пределом измерения, ч/млрд.% магния 0,02; кальция и алюминия 1,0; железа 5,0. Для определения органических примесей используют так же газовую хромо-тографию.

В табл. в качестве примера приведены сведения о качестве хлор-силанов различных марок, выпускаемых фирмой "Вакер Хемитроник".

Табл. Чистота хлорсиланов, применяемых в полупроводниковой технологии.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр оценки качества | Трихлорсилан марки | | Тетрахлорсилан марки | | |
| SW3 | SWQ | RS3 | RS3E | RSQ |
| Уровень доноров Ом8см (кварц-тест) | >2000 | >4000 | >1000 | >2000 | >4000 |
| Уровень акцепторов 0м8см (контр. Зонная плавка) | >5000 | >8000 | >3000 | >8000 | >8000 |

Отсутствие объективного и быстрого метода оценки качества хлосиланов продолжает оставаться уязвимым местом в технологии полупроводникового кремния. Наряду с перечисленными выше методами предпринимались попытки разработать способ оценки чистоты хлорсилана по электрофизическим параметрам полученной из него эпитаксиальной структуры. Однако этот метод пока не получил широкого распространения из-за длительности и слабой воспроизводимости анализа.

### Очистка водорода

Уровень очистки водорода оказывает существенное влияние на качество поликристаллического кремния. При одинаковой степени чистоты хлорсилана и водорода количество примесей, вносимых в реактор водородом, значительно больше, так как процесс получения кремния ведется при 8-20 кратном избытке водорода. Однако набор примесей в водороде отличается от примесей в хлорсиланах, поэтому очистка водорода представляет собой менее сложную задачу.

Технический водород (сумма примесей порядка 0,5% об.%) подвергают сорбционной или диффузионной очистке до содержания влаги, соответствующего точке росы - 65: - 80 оС. При этом получают очищенный "первичный" водород, количество примесей в котором находится в пределах 10-6-10-8 об.%

Использование диффузионного метода пока не получило распространение из-за недостатков, присущих аппаратам диффузионной очистки. Установки диффузионной очистки имеют большое количество полных или сварных швов, нарушение герметичности которых резко ухудшает качество водорода и, соответственно, кремния.

Помимо очищенного "первичного" водорода в производстве поликристаллического кремния широко используют оборотный водород, выделенный из паро-газовой смеси после водородного восстановления трихлорсилана. Количество регенерированного из паро-газовой смеси водорода обычно составляет 90%, а его чистота вполне соответствует требованиям процесса, не уступая чистоте "первичного" водорода [Пат. N 4092446 (США), 1978; N 2358379 (ФРГ), 1980].

Контроль качества водорода в практике зарубежных фирм осуществляют до и после его очистки. Технический, очищенный и регенерированный водород контролируют на содержание влаги, кислорода, метана, двуокиси углерода стандартными методами [Пат. N 2358279 (ФРГ), 1978]. На предприятии фирмы "Вакер Хемитроник" кроме контроля перечисленных параметров используют анализатор суммы примесей, определяющий их количество по изменению теплопроводности водорода. Чувствительность анализатора в 10 раз превышает предельно допустимое содержание примесей в водороде [Пат. N 2360934 (ФРГ), 1980].

Основным и наиболее объективным методом контроля качества водорода является "тестовое" осаждение кремния. Метод существует в двух модификациях. В соответствии с первой - на лабораторной установке осаждением из газовой фазы получают поликристаллический кремниевый стержень. В процессе восстановления используют хлорсилан известного качества и определяемый водород. Из поликристаллического стержня зонной плавкой получают контрольные монокристаллы, проводимость которых свидетельствует о качестве водорода. По второй - монокристалл кремния выращивают непосредственно из газовой фазы методом кварц-теста [Проспект фирмы "Вакер Хемитроник", ФРГ, выпуск Е-0010, август 1981; Пат. N 3260934, (ФРГ), 1980]. На заводе фирмы "Вакер Хемитроник" установки "тестового" осаждения применяют для повседневного контроля качества хлорсилана и водорода.

### Эффективность ректификационной колонны

Эффективность выражается в виде общего КПД путем сравнения теоретического и действительного числа тарелок.

C ростом скорости пара КПД колонны увеличивается, проходит через максимум и затем снижается. Очевидно, с увеличением скорости пара улучшаются условия массообмена за счет увеличения газонасыщенности слоя на тарелках и его турбулизации, при этом разделяющая способность колонны возрастает. При дальнейшем росте скорости пара возникает явление каплеуноса жидкости с нижних тарелок на верхние, снижающее эффективность разделения, что и отмечается уменьшением КПД. Максимальное значение КПД колонны составляет 54% и сохраняется в относительно узком интервале скоростей пара.

Среднее значение КПД промышленных колонн наиболее распространенных конструкций 50%. Эффективность ситчатых колонн в значительной степени зависит от качества их изготовления и монтажа.

Исследование процесса очистки трихлорсилана методом термодистилляции

Наряду с растворенными микропримесями, в трихлорсилане содержатся твердые взвешенные частицы субмикронных размеров, которые не оседают в жидкости под действием силы тяжести, а находятся в непрерывном броуновском движении. Работы, проведенные в ИХ АН СССР под руководством академика Г.Г. Девятых, показали, что взвешенные частицы - это новый класс примесей, распространенный так же широко, как и растворенные примеси. Помимо жидкостей и газов, где частицы присутствуют всегда и в большом количестве, они обнаруживаются также и в твердых веществах, в том числе в высокочистых монокристаллах кремния.

Эти частицы не отделяются в процессе ректификации, что связано с малой диффузной подвижностью частиц в паре, вследствие чего константа массообмена в системе жидкость-пар для взвешенных частиц в десяткм раз меньше, чем для растворенных микропримесей.

Для отделения хлорсиланов от взвешенных частиц размером менее 0,1 мкм в ИХ АН СССР разработан метод, получивший название термодисцилляции. Суть процесса заключается в том, что взвешенные частицы в поле температурного коэффициента двигаются от горячей к холодной области. Движение вызвано термофоретическим действием со стороны более нагретых молекул пара.

Лабораторная установка: пар, образующийся в кубе-испарителе, поступает в зазор между двумя кооксиально расположенными трубками, имеющими разную температуру. Температура внутренней трубки ниже температуры кипения жидкости, и на стенках этой трубки происходит частичная конденсация пара. Остальная часть пара конденсируется в холодильнике, и жидкость стекает в приемник. Твердые частицы, попадая в температурное поле, движутся от горячей стенки к холодной, по которой стекает пленка жидкости, и вместе с жидкостью возвращаются в куб-испаритель, а затем выводятся из процесса.

Исследования показали, что эффективность очистки зависит от целого ряда факторов, в том числе от скорости потока вещества, доли отвода продукта, наличия и равномерности жидкостной пленки, от температурного градиента, площади и высоты стенки, зазора между стенками. Так, с увеличением температурного градиента глубина очистки повышается. В то же время скорость движения частиц при термофорезе в паре мало зависит от свойств частиц и их размеров.

# Библиографический список

1. Silicon for the Chemical Industry IV, Geiranger, Norway, June 3-5, 1998, 240 с.
2. Технология полупроводникового кремния. / Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червонный И.Ф. и др. - М.: Металлургия, 1992. - 408с.
3. Реньян В.Р. Технология полупроводникового кремния. Прев. с англ. Изд-во "Металлургия", 1969, с.336.
4. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов. - М.: Металлургия, 1987.336с.
5. Лапидус И.И., Кочан Б.А., Перепелкин В.В. и др.; Металлургия поликристаллического кремния высокой чистоты. - М.: Металлургия, 1971. - 143 с.
6. Лапидус И.И., Нисельсон Л.А. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. - М.: Химия. 1970. - 128с.
7. Шашков Ю.М. Металлургия полупроводников. - М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960. - 121 с.
8. Таиров М.Ю. Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов.: Учебник для вузов. - 2-е изд., перераб. - М.: Высш. Шк., 1990. - 423 с.,: ил.
9. Крапухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов.: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1982. - 352 с.