

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЧИСТОТЫ. МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Волков А.М., Бекабаев Д.Д.

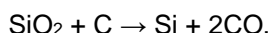
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Республика Беларусь

Соловей Н.П. – канд. тех. наук

Рассмотрен способ получения кремния полупроводниковой чистоты и выращивание монокристаллов, для изготовления полупроводниковых структур, имеющих высокие требования к чистоте используемых материалов.

Современный мир невозможно представить без всякого рода гаджетов и приборов. В них заложены практически все удобства современного человека и цивилизации в целом. С движением прогресса и достижением новых высот в технике становится необходимым совершенствовать технологию изготовления приборов, а также находить новые методы получения материалов высокой чистоты, которые можно было бы применять в полупроводниковой технике и технологии.

Песок, особенно кварцевый, имеет высокий процент содержания диоксида кремния (SiO_2) и в начале производственного процесса является базовым компонентом для создания полупроводников [1]. Первоначально берется SiO_2 в виде песка, который в дуговых печах (при температуре около 1800°C) восстанавливают коксом:



Такой кремний носит название «технический» и имеет чистоту 98–99.9%. Для производства процессоров требуется гораздо более чистое сырье, называемое «электронным кремнием» — в таком должно быть не более одного чужеродного атома на миллиард атомов кремния.

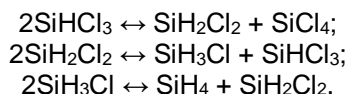
Поликристаллический кремний производится с помощью гидридной технологии, состоящей из следующих стадий:

1. Синтез трихлорсилана (ТХС) методом низкотемпературного каталитического гидрирования тетрахлорида кремния (ТХК):



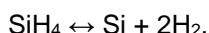
ТХК преобразуется в ТХС с использованием рецикла образующихся побочных кремнийсодержащих веществ, что снижает себестоимость и устраняет экологические проблемы.

Производство моносилана методом каталитического диспропорционирования ТХК:



ТХС, получаемый в процессе диспропорционирования, последовательно превращается вначале в дихлорсилан SiH_2Cl_2 , моноклорсилан SiH_3Cl , затем в моносилан SiH_4 , который, благодаря инертности по отношению к ряду конструкционных материалов значительно легче очистить от примесей, чем хлорсодержащие соединения кремния. ТХК, отделяемый после диспропорционирования, возвращают в процесс синтеза ТХС, обеспечивая замкнутый рецикл хлора.

Производство поликристаллического кремния (ПКК) пиролизом моносилана:



При $650\text{--}850^\circ\text{C}$ выход кремния близок к 100%. Выделяющийся при этом водород можно использовать многократно.

Эта технология была значительно усовершенствована и в модифицированном виде используется компанией REC крупнейшим мировым производителем моносилана и ПКК.

На рисунке 1 представлена схема реактора кипящего слоя для получения гранулированного ПКК термическим разложением моносилана на мелкодисперсных кремниевых частицах-затравках.

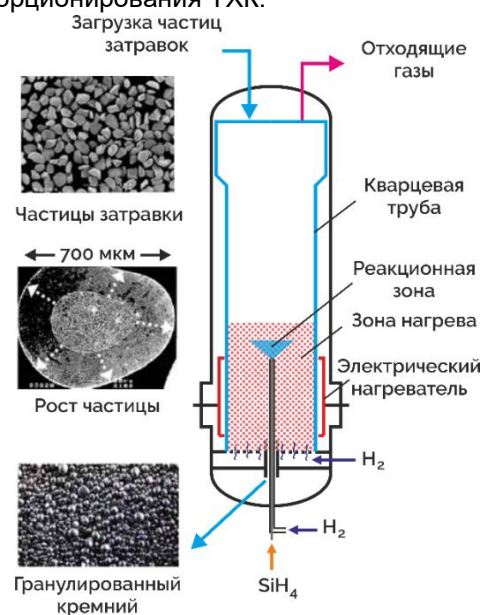


Рисунок 1 — Схема реактора кипящего слоя

Гидридная технология производства гранулированного ПКК электронного качества включает диспропорционирование ТХС на анионообменной смоле до моносилана и его последующий пиролиз в реакторе кипящего слоя на дисперсных кремниевых частицах-затравках. Вследствие реализации замкнутого цикла хлорсодержащих веществ технология характеризуется высокой конкурентоспособностью за счет повышения чистоты производимого кремния, экологической безопасностью благодаря интенсификации процессов массо- и теплообмена в дисперсной среде, уменьшенным энергопотреблением, безотходностью, высоким выходом товарного кремния из исходного металлургического сырья.

При ее применении достигнуты следующие уровни чистоты продуктов (содержание основного вещества): моносилан — не менее 99,9999%, кремний — 99,9999999%, что соответствует современному уровню чистоты электронного кремния.[2] В целом технологии промышленного производства ПКК, основанные на использовании моносилана, имеют ряд преимуществ: термическое разложение моносилана происходит при сравнительно низкой температуре (около 850°C, вместо 1100°C для ТХС) и с меньшим расходом электроэнергии; в продуктах реакции отсутствуют химически агрессивные вещества (хлористый водород, хлорсиланы и др.), снижающие чистоту получаемого кремния; при прочих равных условиях очистка моносилана от большинства нежелательных примесей более эффективна вследствие значительного различия физических и химических свойств моносилана и соединений примесных элементов.

ПКК более высокой чистоты получают на заводе поликристаллического кремния «Кристалл» в России, но из-за низкой информационной открытости не удалось получить данные о методе получения ПКК на данном предприятии, уровень чистоты их ПКК составляет 99,999999999%.

Важная особенность гидридной технологии получения ПКК — промышленная реализация процесса пиролиза моносилана в реакторе кипящего слоя с получением гранулированного ПКК. При этом удалось значительно снизить потребление электроэнергии в производстве ПКК. Гранулированный кремний востребован в полупроводниковой промышленности, так как легко автоматически дозируется в плавильно-ростовых установках Чохральского.

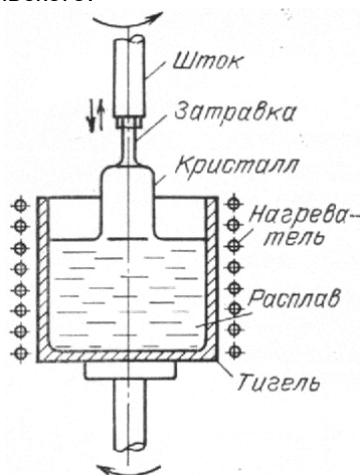


Рисунок 2 — Схема установки для выращивания кристаллов по методу Чохральского

Около 75% всего производства ведётся по методу Чохральского (рисунок 2), который обеспечивает наивысшую однородность и структурное совершенство монокристаллов [3]. В основе данного метода лежит свободная направленная кристаллизация на затравку из большого объема расплава, необходимого для выращивания всего слитка.

Список использованных источников:

1. Гадалова, О. Создание производства поликристаллического кремния электронного качества из моносилана // О. Гадалова [и др.] / Наноиндустрия. — 2020. — Вып. 1. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.nanoindustry.su/files/article_pdf/1/article_1754_814.pdf. — Дата доступа 05.04.2020.
2. Фахльман, Б. Химия новых материалов и нанотехнологии : учеб. пособие / Б. Фахльман — Долгопрудный : ИД Интеллект, 2011. — 463 с.
3. Теория и методы выращивания монокристаллов : учеб. пособие / А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский. — Минск : БГТУ, 2010. — 214 с.