

УДК 621.315.5

DOI:10.26661/2071-3789-2019-2-42-17

Критская Татьяна Владимировна⁽¹⁾, заведующая кафедрой, доктор технических наук
 Шварцман Леонид Яковлевич⁽²⁾, научный консультант, кандидат технических наук
 Киселев Егор Николаевич⁽¹⁾, доцент, кандидат технических наук

ПЕРЕХОД ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЧИСТОТЫ

⁽¹⁾ Инженерный институт Запорожского национального университета

⁽²⁾ LTD «PIRADO» d.d.o., г. Любляна, Словения

Выполнен анализ поведения и источников поступления примеси углерода в кремний полупроводниковой чистоты, получаемого при карботермическом восстановлении кварцитов и на отдельных этапах Сименс-процесса. Оценен уровень содержания примесей в сырьевых материалах, составлен материальный баланс продуктов, участвующих в процессе синтеза трихлорсилана. Изложен принцип расчета ректификационных колонн и обоснован выбор эффективных методов очистки.

Ключевые слова: технический кремний, примеси металлов, углерод, синтез трихлорсилана, ректификация, водородное восстановление

Введение. Углерод, концентрация которого в кристаллическом кремнии может достигать $(0,3-8,0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [1-3], по многообразию проявлений можно отнести к специфическим легирующим элементам. В отличие от кислорода, углерод является слаболетучей примесью, занимает преимущественно места в узлах кристаллической решетки (C_S). За счет малого ковалентного радиуса углерода (0,077 нм, кремний – 0,117 нм) в окрестности его атомов в матрице кремния наблюдаются напряжения растяжения. Это обеспечивает предпочтительное размещение атомов примесей вблизи атомов C_S и приводит к образованию различного рода комплексов. В случае превышения предельной растворимости углерода в кремнии для конкретной температуры, – при 1693 К $(0,35-3,0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [4-6], – высокотемпературная обработка сопровождается образованием фазы $\beta\text{-SiC}$, выделением углеродсодержащих преципитатов, либо бистабильных комплексов дефектов с углеродной компонентой [6,7]. Присутствие углерода в существенной степени сказывается на процессах дефектно-примесного взаимодействия при выращивании, термической и радиационной обработке монокристаллов кремния (подавление генерации низкотемпературных термодоноров ТД-I и интенсификация генерации высокотемпературных ТД-II, снижение электрической активности фосфора, образование радиационных дефектов, повышение термостабильности электрофизических параметров) [8-10]. Углерод оказывает влияние на образование высокоомных прослоек при формировании эпитаксиальных $n\text{-}n^+$ -структур [11], способствует образованию дефектов упаковки, свирлевых дефектов [12-13], вы-

ступает в роли гетерогенных центров зарождения преципитатов [14].

Постановка задачи. Целью работы является обоснование выбора эффективных методов очистки от углерода на основании оценки его источников и форм присутствия в продуктах основных промышленных переделов технологии получения полупроводникового кремния.

Основная часть. Уровень чистоты поликристаллического, мультикристаллического и монокристаллического кремния важен как для изготовителей изделий электроники, так и солнечных элементов. Производители кремния минимизируют содержание углерода в сырьевых продуктах, стремятся максимально ограничить его поступление на всех этапах технологии за счет усовершенствования конструкции аппаратов, режимов процессов и использования новых видов конструкционных материалов.

Наиболее распространенным промышленным методом получения кристаллического кремния является метод восстановления природных кварцитов углеродом. Однако полученный металлургический кремний (технический, $MG\text{-}Si$), вследствие высокого содержания примесей и особенностей кристаллической структуры, нельзя непосредственно использовать для целей электронной промышленности и создания преобразователей солнечной энергии. На уровень содержания примесей в $MG\text{-}Si$ решающее значение оказывает чистота исходных кварцитов и углеродистых восстановителей. Эффективными восстановителями могут быть высокочистый технический углерод, полученный путем глубокой переработки нефти и природного газа, малозольные каменные угли. В частности, зольность технического углерода марки ПГМ-33Н (0,5 %)

гораздо меньше зольности древесного угля (2,5-3,5 %) и нефтекокса (1,5-2 %).

Углеродистый восстановитель обычно состоит из древесного угля (75-80 %), нефтяного кокса (8-10 %) и каменного угля (13-14 %). Качественные показатели и примесный состав технического кремния, производимого отечественными и зарубежными фирмами, существенно не различаются.

Улучшить технико-экономические показатели процесса карботермического восстановления и характеристики *MG-Si* возможно, используя брикетированную или окатанную шихту, состоящую из кварцитов и восстановителя.

Углерод при температурах 2073-2273 К хорошо растворим в кремнии и присутствует в нем в виде карбида. Повышению растворимости углерода способствует алюминий, в то время как железо и кальций несколько снижают ее. Кислород, даже если и влияет на растворимость углерода, то скорее уменьшает ее, нежели увеличивает.

Первоначальное удаление примесей металлов, а также углерода осуществляют как в процессе выливки кремния из печи восстановления в ковш, так и в самом ковше. Этот способ позволяет удалить из кремния алюминий, кальций и углерод при использовании незначительного количества флюсов и требует малых эксплуатационных затрат.

Для удаления из расплава трудно испаряющихся примесей (бора, углерода), которые также плохо удаляются направленной кристаллизацией, применяют окислительное рафинирование, заключающееся в обработке расплава газами, содержащими окислительные агенты (парами воды, кислородом, оксидами углерода, хлором в смеси с аргоном, воздухом). При этом, за счет связывания примесей вблизи поверхности расплава в оксиды, их диффузионный поток из объема к поверхности расплава возрастает, и концентрация примесей в кремнии снижается.

В получаемом кремнии технического качества углерод присутствует в свободном состоянии и в виде карбида кремния. В используемых сортах технического кремния (марки КР-1 ... КР-00) содержание углерода в существенной степени зависит от технологических факторов процесса карботермического восстановления и не должно превышать 0,02-0,30 %.

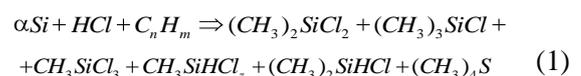
Самый распространенный способ производства кремния полупроводниковой чистоты (~78 % производимого в мире), базируется на «Си-

менс-процессе» – водородном восстановлении трихлорсилана (ТХС). Преимуществами использования ТХС перед тетрахлоридом кремния (ТК) является более высокое извлечение в кремний, большая скорость осаждения и относительно низкие энергозатраты.

Основным промышленным способом получения ТХС является гидрохлорирование кремния технического сорта в реакторах псевдосжиженного слоя при избыточном давлении 0,15-0,35 МПа.

Установлено, что электролизный хлор, применяемый при синтезе *HCl*, содержит углеродсодержащие соединения: хлорметан, хлорэтан, дихлорметан, тетрахлорметан и др. Общее количество углеродсодержащих соединений в хлориде водорода достигает $(0,7-2,0) \cdot 10^{-3}$ % мол., в хлорсиланах (в виде C_nH_m , C_nH_mCl) – $(0,4-3,5) \cdot 10^{-3}$ %, в водороде (суммарное содержание C_nH_m) – 5 ppm.

Примеси из хлора попадают в хлорид водорода, а затем при синтезе трихлорсилана в трихлорсилан-конденсат, например, по реакции:



Для обеспечения необходимого уровня перемешивания псевдосжиженного слоя, минимального пылеуноса и оптимальных условий протекания процесса гидрохлорирования гранулометрический состав измельченного технического кремния должен соответствовать 200-500 мкм, средняя линейная скорость парогазовой смеси (ПГС) ~ 0,18 м/с, температура в рабочей зоне – 573-613 К, давление в нижней зоне реактора – 0,15-0,25 МПа. В табл. 3 представлены примесные соединения углерода, обнаруженные в хлорсиланах. Материальный баланс продуктов, участвующих в процессе синтеза трихлорсилана представлен на рис. 1.

Таким образом, учитывая содержание углерода в техническом кремнии: 2,045 кг, в хлориде водорода 0,005 кг, содержание углерода в конденсате будет 0,35 кг.

При получении 125 кг поликристаллического кремния содержание углерода в нем достигает 0,0025 кг, коэффициент перехода углерода из сырья в жидкий продукт (ТХС-конденсат) составляет 0,18, а коэффициент перехода углерода из сырья в поликристаллический кремний – 0,0075, то есть осуществляется очистка ~ в 200 раз. В дальнейшем ТХС-конденсат подвергают очистке ректификацией.

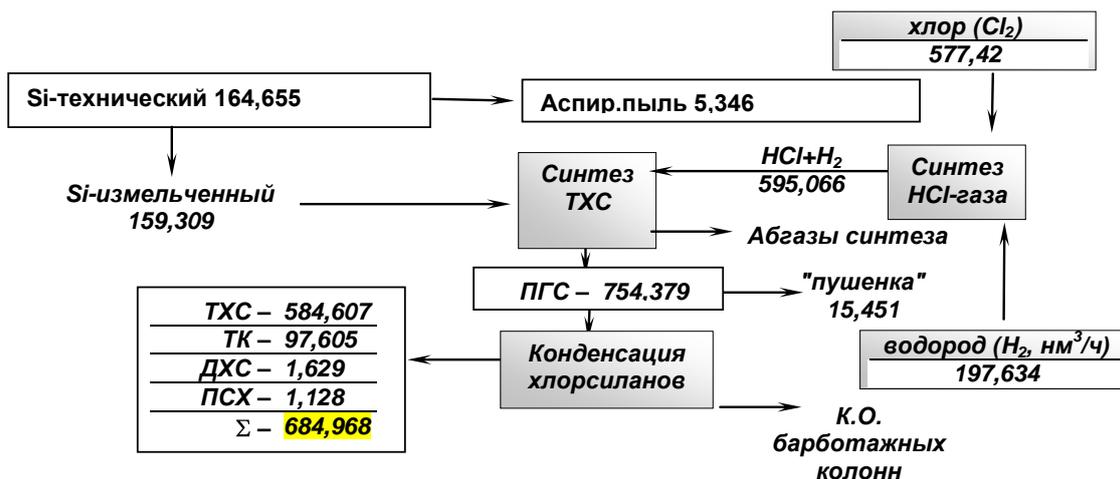
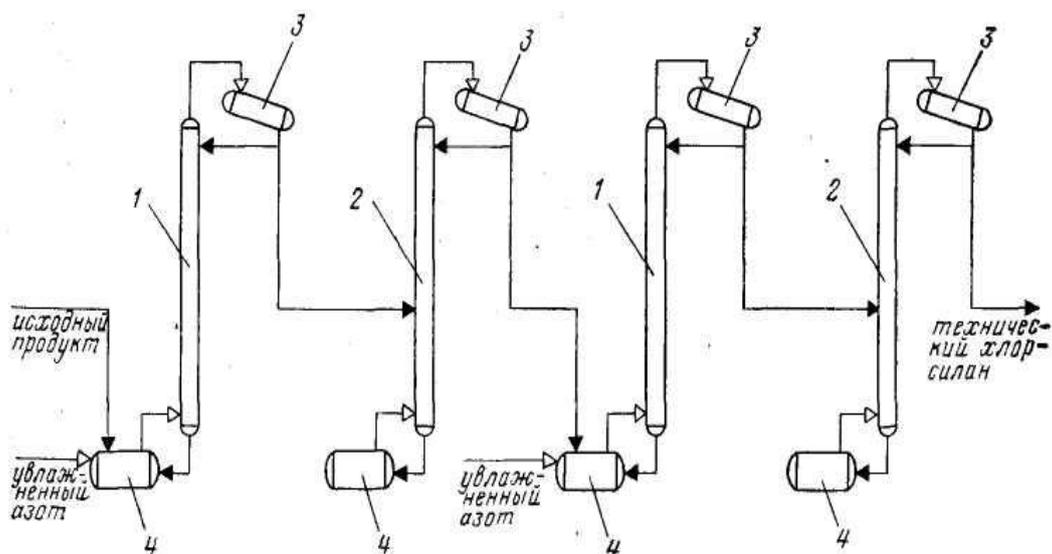


Рисунок 1 – Материальный баланс продуктов, участвующих в процессе синтеза трихлорсилана

При расчете комплекса ректификационной очистки следует ориентироваться на примесные соединения с коэффициентом разделения близ-

ким к единице. На рис. 1 представлена оптимальная технологическая схема очистки с получением технического трихлорсилана.



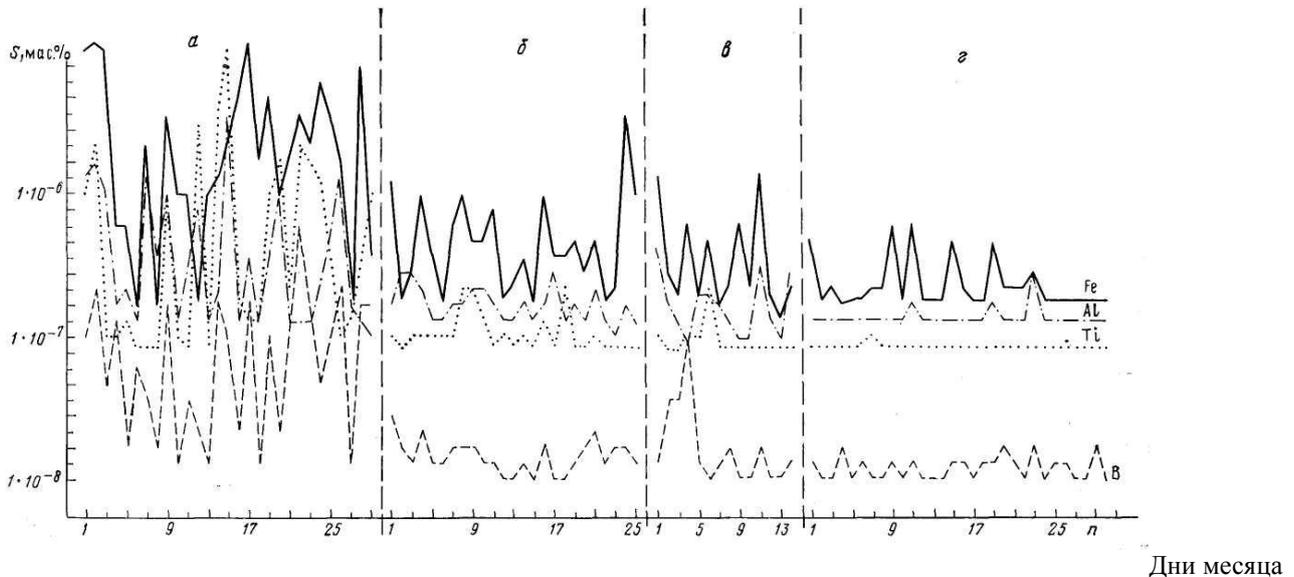
1 - колонна реакционной ректификации, 2 - ректификационная колонна, 3 - дефлегматор, 4 - куб колонны

Рисунок 2 – Технологическая схема очистки с получением технического трихлорсилана

Схема очистки (рис. 2) включает четыре последовательно расположенные колонны: реакционной ректификации, контрольной реакционной ректификации, предварительной очистки от высококипящих примесей (ВКП) и контрольной очистки от ВКП, а также получения готового продукта. Исходный продукт, прошедший очистку на первой колонне, поступает в куб второй колонны, в паровую фазу которой подают влагу. Прошедший реакционную ректификацию хлорид последовательно проходит очистку от ВКП на третьей и четвертой колоннах. На рис. 3 по-

казано содержание микропримесей в техническом трихлорсилане (суммарный масс. %) для четырех технологических схем очистки.

Таким образом, при расчете ректификационных колонн следует ориентироваться на коэффициент разделения лимитирующих примесей (α) по легколетучим соединениям – 1,14. Наибольшую трудность представляет очистка трихлорсилана от более летучих 2-метилбутана ($\alpha \sim 1,14$), хлорида бора ($\alpha = 1,47$), неопентана, хлорэтана ($\alpha \sim 2$), менее летучих дихлорметана



а - первая, б - вторая, в - третья, г - четвертая схемы
Рисунок 3 – Содержание микропримесей в техническом трихлорсилане для четырех технологических схем очистки

($\alpha = 1,29$), диметилхлорсилана ($\alpha = 1,16$), 2,2-диметилбутана ($\alpha \sim 1,7$), а также от более или менее летучих соединений, состав которых не расшифрован, а коэффициенты разделения в системах с трихлорсиланом приблизительно по температурам кипения оценены, как лежащие в пределах от 1,1 до 1,3.

Процесс очистки хлорсиланов от лимитирующих примесей, таких, как 2-метилбутан, хлористый метилен, треххлористый бор и т.д., следует выполнять при высоких флегмовых числах (100 и более), по труднолетучим соединениям – ориентироваться на $\alpha = 1,16$.

В области малых коэффициентов разделения можно пользоваться графическими зависимостями, представленными на рис. 4. Из графика следует, что при коэффициентах разделения близких к единице, необходимо использовать ректификационные колонны с числом тарелок больше 100 и работать, поддерживая флегмовые числа, больше 20. Например, при флегмовом числе 50 на колонне с числом тарелок 100 при очистке от примеси с $\alpha = 1,1$ и содержанием примеси 100 ppb можно произвести очистку не более, чем в 2000 раз.

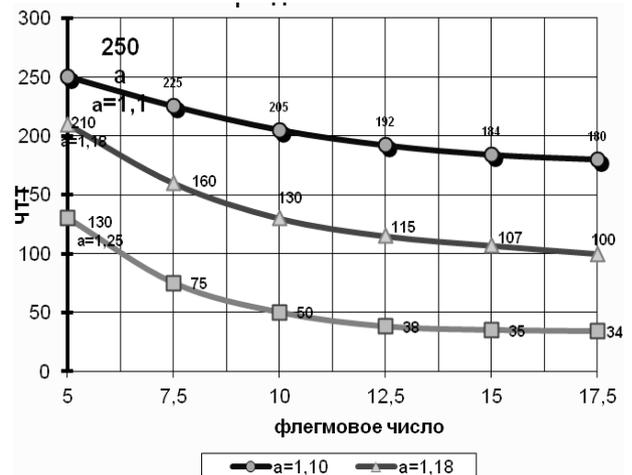


Рисунок 4 – Флегмовые числа и числа теоретических тарелок для малых коэффициентов разделения в системах с трихлорсиланом

Для промышленного производства поликристаллического кремния типичный баланс продуктов процесса водородного восстановления трихлорсилана будет выглядеть, аналогично представленному в табл. 1.

Таблиця 1 – Матеріальний баланс продуктів процесу водородного відновлення трихлорсилана

Вещество	Молекулярний вес	Расход веществ, г-моль	Производительность, кг/ч
Вход			827,21
$SiHCl_3$	135,5	3658,5	792,13
H_2	2,0	162,0	
Выход			827,21
Si	28,0	112,0	24,25
H_2	2,0	112,0	37,24
$SiCl_4$	170,0	1700,0	368,05
SiH_2Cl_2	101,0	101,0	21,87
HCl	36,5	109,5	23,71
$SiHCl_3$	135,5	1626,0	352,06

Заключення. На основі виконаних розрахунково-експериментальних досліджень, базуються на багаторічних спостереженнях за роботою технологічних переделов діючих промислових підприємств, визначені коефіцієнти переходу примісесей на різних

етапах технології кремнію. Предложено ефективні методи очищення. Виконано обобщенний аналіз ролі вуглецю на наступних етапах переробки і використання полікристалічного кремнію напівпровідникової чистоти.

Бібліографічний список

1. Белов С. Т., Добровольский В. В., Лайнер Л. А. Исследование возможности поступления углерода в полупроводниковый кремний при кристаллизации. *Научные труды Гиредмета*. 1982. Т. 110. С. 106-111.
2. Schmid F., Khattak C. P., Digges T. D., Kaufman L. Origin of SiC impurities in silicon crystals grown from the melt. *J. Electrochim. Soc.* 1979. V. 126. P. 935-938.
3. Критская Т. В. Современные тенденции получения кремния для устройств электроники; монография. Изд-во ЗГИА. Запорожье. 2013. 353 с.
4. **Технология полупроводникового кремния**; под ред. Э. С. Фалькевича. Москва. Металлургия, 1992. 408 с.
5. Nozaki T. Concentration and behavior of carbon in semiconductor. *J. Electrochem. Soc.* 1970. V. 117. P. 1566-1569.
6. Реньян В. Р. Технология полупроводникового кремния; пер. с англ. под ред. Ю.М. Шишкова. Москва. Металлургия, 1969. 335 с.
7. Мякенькая Г. С., Гуцев Г. Л. Бистабильные комплексы дефектов с углеродной компонентой в кремнии. *Физика и техника полупроводников*. 1993. Т. 27. Вып. 1. С. 67-75.
8. Мурин Л. И., Маркевич В. П. О механизме подавления генерации термодоноров в кремнии примесными атомами углерода. *Физика и техника полупроводников*. 1993. С. 193-199.
9. Критская Т. В., Червоний И. Ф. Особенности поведения электрически активных и фоновых примесей в процессе получения монокристаллов кремния. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2003. №1. С.71-74.
10. Критская Т. В. Влияние углерода на электрофизические параметры и поведение примесей в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского. *Металлургия: Научные труды ЗГИА*. 2001. Вып. 5. С. 73-77.
11. Критская Т. В. Особенности поведения фоновой примеси углерода в монокристаллах кремния, легированных сурьмой. *Известия. Вузов. Материалы электронной техники*. 2003. № 4. С. 18-21.
12. Критская Т. В., Неймарк К. Н., Шкляр Б. Л. Связь кислорода и углерода со свирловыми дефектами в кремнии. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1986. Т. 22. № 6. С. 1038-1039.
13. **Монокристаллический бездислокационный кремний** А.с. 1455783 СССР: МКИЗ С30 В29/06, 15/00, 13/00. №012876/23-26; заявл. 03.12.85; опубл. 27.08.86.
14. Gaworzewski P., Schmalz K. Oxygen-related donors formed at 600 °C in silicon in dependence on oxygen and carbon content. *Phys. Stat. Sol.(a)*. 1983. V. 77. № 2. P. 571-582.

Критська Тетяна Володимирівна, доктор технічних наук, завідувач кафедри електронних систем інженерного інституту Запорізького національного університету (Україна, Запоріжжя). E-mail: krytskaja2017@gmail.com

Шварцман Леонід Якович, кандидат технічних наук, науковий консультант LTD «PICADO». (Словенія, Любляна)

Кісельов Єгор Миколайович, кандидат технічних наук, доцент кафедри електронних систем інженерного інституту Запорізького національного університету (Україна, Запоріжжя). E-mail: enk.nmv@gmail.com

ПЕРЕХІД ДОМІШКИ ВУГЛЕЦЮ В КРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ НАПІВПРОВІДНИКОВОЇ ЧИСТОТИ

Виконано аналіз поведінки та джерел надходження домішки вуглецю в кремній напівпровідникової чистоти, що одержано за методом карботермічного відновлення кварцитів та на окремих стадіях Сіменс-процесу. Здійснено оцінку рівня вмісту домішок у сировинних матеріалах та складено матеріальний баланс продуктів, що приймають участь у процесі синтезу трихлорсилану. Наведено принцип розрахунку ректифікаційних колон та обґрунтовано вибір ефективних методів очищення. Ключові слова: технічний силіцій, домішки металів, вуглець, синтез трихлорсилану, ректифікація, водневе відновлення

Krytskaya Tatiana, Doctor of Technical Sciences, Manager of Department of Electronic System, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: krytskaja2017@gmail.com

Shvartsman Leonid, Candidate of Technical Sciences, Scientific Consultant of LTD «PICADO» (Slovenia, Ljubljana)

Kiselev George, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Electronic System, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: enk.nmv@gmail.com

TRANSITION OF CARBON IMPURITY IN CRYSTAL SILICON OF SEMICONDUCTOR PURITY

The carbon concentration in silicon of semiconductor purity may be at a level exceeding the content of other background impurities. Its presence significantly affects the processes of defect-impurity interaction during monocrystals growth and heat treatment, the device structures dynamic characteristics, as well as the formation of defective complexes in silicon when exposed to external factors (temperature, radiation, etc.). The behavior and sources analysis of the carbon impurity in semiconductor purity silicon obtained by carbothermal quartzite reduction, and at the stages of the Siemens process is completed. It was found that the electrolysis chlorine used in the synthesis of hydrogen chloride contains carbon-containing compounds: chloromethane, chloroethane, dichloromethane, carbon tetrachloride and others. Calculation and experimental studies based on long-term observations of the technological processes progress at existing industrial enterprises have been carried out. It was shown that when calculating distillation columns, one should focus on the separation coefficient of limiting impurities for volatile combinations. The transition coefficients and the forms of the presence of carbon and other impurities in the main and intermediate products of technological processes are determined. The role of carbon in the polycrystalline semiconductor purity silicon further stages of processing and using is analyzed. The level of impurities in raw materials (quartzites, reducing agents) is estimated, the material products balance involved in the synthesis of trichlorosilane is carried out, the principle for calculating distillation columns is described. The choice is justified and effective methods of carbon removal at the stages of the technology main stages for producing semiconductor silicon are presented. The level of maintenance of admixtures is appraised in raw material materials (quartzites, repairers), material balance of products, participating in the process of synthesis of trichlorosilane is conducted, principle of calculation of fractionators is expounded and the choice of effective methods of cleaning is reasonable.

Key words; technical silicon, metal impurities, carbon, trichlorosilane synthesis, rectification, hydrogen

Стаття надійшла до редакції 09.10.2019 р.

Рецензент, проф. С. Л. Хрипко