

Подготовка исходного сырья для роста слитков мультикристаллического кремния

© И.С. Кутовой¹, И.Н. Радченко²

¹ ООО «Гелио-ресурс», Мытищи, 141000, Россия

² КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, 248000, Россия

Описан один из вариантов процесса очистки кремниевого сырья, сильно легированного мышьяком. Приведены результаты теоретического расчета эффективности предложенного метода, сочетающего процесс высокотемпературного вакуумного отжига с последующей кристаллизационной очисткой при выращивании кристаллов методом Чохральского. Представлена методика использования данного метода при подготовке загрузок для роста слитков мультикристаллического кремния.

Ключевые слова: легированный мышьяком кремний, испарение, вакуумный отжиг, кристаллизационная очистка, мультикристаллический кремний.

Развитие солнечной энергетики существенно ужесточило требования к исходному кремнию, так называемому SoG-Si (*Solar grade Silicon*). Одним из таких требований является чистота кремния, выражающаяся численно в концентрации носителей заряда или, что взаимосвязано, в значении удельного электрического сопротивления ρ . Наиболее распространенные требования к значению ρ — не ниже 1...3 Ом·см для образцов *p*-типа и более 3..5 Ом·см для образцов *n*-типа проводимости. Такие значения предполагают чистоту исходного материала на уровне $6N$. В связи с этим все большую актуальность приобретают исследования, посвященные методам очистки различных видов металлургического кремния и отходов кремния с различных технологических операций, которые позволяют достичь необходимых значений ρ .

Применяемые в качестве исходных материалов различные виды кремния, как правило, содержат высокие уровни концентрации легирующих примесей, наиболее распространенными из которых являются мышьяк и фосфор (*n*-тип), бор (*p*-тип). Без дополнительной переработки эти материалы не могут быть использованы для выращивания слитков мультикристаллического кремния — одного из основных материалов для производства фотоэлектрических преобразователей (солнечных батарей). Поэтому главной задачей в получении SoG-Si является уменьшение концентрации легирующих примесей в процессе переработки используемых исходных материалов (отходов электронной промышленности, отходов резки кристаллов после выращивания методом Чохральского и частей слитков после направленной кристаллизации).

В ряде работ [1–3] для этого использовали метод очистки расплава кремния путем облучения его поверхности электронно-лучевой

пушкой в условиях вакуума (на уровне $5 \cdot 10^{-2}$ Па), при котором примеси, обладающие большим коэффициентом испарения, выводятся из расплава. При этом установлено существенное уменьшение содержания фосфора, кальция и алюминия, однако концентрация ряда других примесей остается практически на начальном уровне. Кроме того, методы переработки, описанные в этих статьях, являются достаточно энергозатратными, ресурсоемкими и рассчитаны на переработку небольших объемов кремния.

Подобная ситуация позволила предположить [4], что одностадийный процесс очистки исходного кремния не всегда позволяет достичь требований для SoG-Si в связи с тем, что используемый кремний загрязнен, как правило, несколькими примесями с различными физико-химическими свойствами. Процесс очистки должен состоять из нескольких стадий, каждая из которых ответственна за уменьшение концентрации определенного набора примесей или использует различные механизмы очистки.

В качестве таких дополнительных методов очистки в работе [4] указаны гидрофобные методы (обработка кремния кислотами), шлакование (переход примесей из кремния в шлак или флюс), барботажи (пропускание газов через расплав кремния), сплавные методы (удаление примесей кристаллизацией сплавов кремния, например сплава Si + Al) и др. За редким исключением данные методы пока не нашли широкого применения в промышленных масштабах, в том числе в связи с использованием в некоторых из них высокотоксичных материалов.

Еще одним широко известным и проработанным методом уменьшения концентрации примесей в кремнии является метод кристаллизационной очистки [5, 6], основанный на различии коэффициентов распределения примеси между жидкой и твердой фазами (в данном случае в расплаве кремния и его кристаллизующейся части). Коэффициенты распределения таких примесей, как N, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, находятся в диапазоне $10^{-4} \dots 10^{-6}$, что свидетельствует об эффективности кристаллизационной очистки. В то же время у примесей групп IIIA (B, Al, Ga) и VA (P, As, Sb) коэффициент распределения близок к единице, что усложняет очистку от них одним только кристаллизационным методом.

В настоящей работе приведены результаты теоретического расчета степени очистки кремния от мышьяка при последовательном совмещении процессов высокотемпературного вакуумного отжига и кристаллизационной очистки при росте кристаллов методом Чохральского. При этом на стадии отжига часть мышьяка удаляется из расплава кремния в процессе испарения. После начала вытягивания кристалла происходит дополнительная кристаллизационная очистка и продолжается испарение мышьяка со свободной поверхности рас-

плава. Была исследована возможность применения полученного по данной методике материала в процессах роста мультикристаллического кремния на установках направленной кристаллизации DSS.

Указанный совмещенный вариант очистки технологически выполняли на установке «Редмет-30М» для выращивания кристаллов методом Чохральского. Расплавление загрузки кремния, сильно легированного мышьяком, проводили в кварцевом тигле при вакуумной откачке. После этого расплав выдерживали в условиях вакуума в течение 1...30 ч. Затем начинали рост кристалла на затравку в двух вариантах: при вакуумной откачке камеры диффузионным насосом (так же, как и на этапе расплавления загрузки) или при продувке камеры аргоном. Исследования кристаллов, выращенных в атмосфере аргона, показали, что в данном варианте испарения мышьяка из расплава кремния на этапе роста кристалла почти не происходит. В связи с этим приведенные ниже расчеты представлены только для варианта проведения совмещенного процесса очистки при вакуумировании.

Исходные данные для расчета: начальная концентрация мышьяка в расплаве кремния *n*-типа $N_0^{\text{ж}} = 2,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; объем расплава $V_0^{\text{ж}} = 7905 \text{ см}^3$ (для 20 кг Si); свободная поверхность расплава в тигле диаметром 35 см $F_u = 962 \text{ см}^2$; коэффициент испарения мышьяка из расплава кремния $\alpha = 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$; скорость вытягивания кристалла $f = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$.

Степень очистки кремния от мышьяка на стадии вакуумного отжига определяется выражением

$$\frac{N_{t0}^{\text{ж}}}{N_0^{\text{ж}}} = e^{-\alpha F_u \tau / V_0^{\text{ж}}},$$

где $N_{t0}^{\text{ж}}$ — концентрация мышьяка в расплаве кремния после высокотемпературного вакуумного отжига, ат/см³; τ — длительность отжига, с.

Выборочные результаты расчета по этой формуле представлены в таблице.

Расчетная степень очистки расплава кремния от мышьяка на этапе высокотемпературного вакуумного отжига

$N_{t0}^{\text{ж}} / N_0^{\text{ж}}$	Длительность отжига		$N_{t0}^{\text{ж}}, \text{ ат/см}^3$
	ч	с	
0,84	1	3 600	$1,85 \cdot 10^{19}$
0,174	10	36 000	$3,8 \cdot 10^{18}$
0,03	20	72 000	$6,6 \cdot 10^{17}$
0,052	30	108 000	$1,15 \cdot 10^{17}$

Таким образом, при высокотемпературном (1450 °С) вакуумном отжиге в течение 30 ч концентрация мышьяка в расплаве может быть уменьшена с $N_0^{\text{ж}} = 2,2 \cdot 10^{19}$ ат/см⁻³ до $N_{t0}^{\text{ж}} = 1,15 \cdot 10^{17}$ ат/см³. При этом удельное электрическое сопротивление ρ возрастает от 0,004 до 0,18 Ом·см.

На последующем этапе роста кристалла, во-первых, продолжается испарение мышьяка из расплава (с уменьшенной на сечение кристалла площади испарения) и, во-вторых, начинает «работать» кристаллизационная составляющая очистки.

С учетом обоих механизмов очистки конечная (после окончания роста) концентрация мышьяка в кристалле может быть рассчитана по формуле

$$N_x^{\text{ТВ}} = K_{\text{эф}} N_{t0}^{\text{ж}} (1-g)^{K_{\text{эф}}+K_n-1},$$

где $N_x^{\text{ТВ}}$ — концентрация мышьяка в кристалле, ат/см³; $K_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент распределения кремния в мышьяке; g — доля закристаллизовавшегося расплава; $K_n = \frac{\alpha F_u}{fS}$ — коэффициент, учитывающий испарение мышьяка из расплава при росте кристалла.

Значение $K_{\text{эф}} = 0,529$ и $K_n = 0,652$ рассчитывали для реальных параметров загрузки и роста на установке «Редмет-30М». Расчет $N_x^{\text{ТВ}}$ при подстановке этих значений показывает, что сочетание высокотемпературного отжига в течение 30 ч с последующей кристаллизацией расплава методом Чохральского позволяет получить кристаллы кремния, в которых содержание мышьяка уменьшается с начальной концентрации в загрузке $N_0^{\text{ж}} = 2,2 \cdot 10^{19}$ см⁻³ до $N_x^{\text{ТВ}} = (4...6) \cdot 10^{16}$ ат/см³, что соответствует $\rho = 0,3...0,4$ Ом·см.

Полученное теоретическое значение удельного электрического сопротивления (подтвержденное результатами реальных процессов роста) свидетельствует о том, что данный материал не может быть напрямую использован в процессах роста мультикремния, так как для этой операции значение ρ у исходного кремния должно быть не менее 1,5...2 Ом·см. Дальнейшее увеличение степени очистки кремния от мышьяка может быть достигнуто вследствие повторной переработки полученного кристалла описанным методом, но это приведет к существенному увеличению затрат.

Наиболее приемлемым был признан вариант, при котором в исходную загрузку помимо кремния, сильно легированного мышьяком (в количестве не более 30 % (мас.)), добавляли материал с $\rho = 1,5...3$ Ом·см (не менее 70 % (мас.)), который состоял, как правило, из возвратных отходов после роста кристаллов кремния методом Чохральского и отхо-

дов резки крупногабаритных слитков мультикристаллического кремния. При использовании таких загрузок в совмещенном процессе очистки получили кристаллы кремния с $\rho = 1,4 \dots 2,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Были проведены три процесса роста слитков мультикристаллического кремния, для которых загрузка полностью состояла из кристаллов, прошедших совмещенную очистку по описанной методике. Измеренные электрофизические параметры (удельное электрическое сопротивление и время жизни неосновных носителей заряда) полученных слитков полностью соответствовали техническим требованиям по электрофизическим параметрам для выращивания слитков мультикремния.

Таким образом, представленные в статье расчеты и описанная компоновка загрузки показывают применимость данного комбинированного метода очистки для получения кремниевого сырья, пригодного для начальной стадии изготовления солнечных батарей — роста слитков мультикристаллического кремния. Данная методика позволила существенно улучшить коэффициент использования материалов как в результате применения кремния, сильно легированного мышьяком (ранее считался невозможным к использованию), так и вследствие переработки возвратных отходов производства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Braga A.F.B., Moreira S.P., Zampieri P.R., Bacchin J.M.G., Mei P.R. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: a Review. *Solar Energy, Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, pp. 418–424.
- [2] Tsai T.H. Modified sedimentation system for improving separation of silicon and silicon carbide in recycling of sawing waste. *Separation and Purification, Technology*, 2011, vol. 78, pp. 16–20.
- [3] Woditsch P., Koch W. Solar grade silicon feedstock supply for PV industry. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, vol. 72, pp. 11–26.
- [4] Esfahani S. Solvent Refining of Metallurgical Grade Silicon Using Iron. *Master of Applied Science, Materials Science and Engineering University of Toronto*, 2010, pp. 45–51.
- [5] Нашельский А.Я. *Производство полупроводниковых материалов*. Москва, Металлургия, 2003.
- [6] Потолоков Н.А., Решетников Н.М., Кутовой И.С., Серов А.В., Журавлев А.В. Промышленное производство мультикристаллического кремния в России: состояние, проблемы, перспективы. *Тез. докл. VII Междунар. науч. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния* (6–9.07.2010). Нижний Новгород, Изд-во НГГУ, 2010, с. 70–72.

Статья поступила в редакцию 03.04.2014

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Кутовой И.С., Радченко И.Н. Подготовка исходного сырья для роста слитков мультикристаллического кремния. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2014, вып. 7. URL: <http://engjournal.ru/catalog/machin/matsci/1263.html>

Кутовой Игорь Станиславович родился в 1957 г., окончил МИСиС в 1980 г. Начальник цеха роста слитков мультикристаллического кремния ООО «Гелио-Ресурс» (МО, г. Мытищи). Область научных интересов: технологии материалов электронной техники (теллурид кадмия, мышьяк, мультикристаллический кремний). e-mail: texkis@gmail.com

Радченко Ирина Николаевна родилась в 1961 г., окончила ЛПИ им. М.И. Калинина в 1984 г. Кан. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов: физическая электроника и физика твердого тела. e-mail: rin-kf@yandex.ru

Feedstock preparing for mc-Si growth

© I.S. Kutovoy¹, I.N. Radchenko²

¹ Helio-Resources, Ltd, Moscow Region, Mytishi, 141000, Russia

² Kaluga Branch of Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, 248000, Russia

The paper describes one of the variants of the purification process for silicon feedstock, heavily-doped with arsenic silicon. It presents theoretical calculation results of the method's effectivity. The suggested method includes high-temperature vacuum annealing of melted silicon and subsequent crystal growth by CZ method. We also describe the technique of using this method for the feedstock preparation for multicrystalline silicon ingot growth.

Keywords: feedstock heavily-doped with arsenic silicon, evaporation, purification by crystallization, vacuum annealing, multicrystalline silicon.

REFERENCES

- [1] Braga A.F.B., Moreira S.P., Zampieri P.R., Bacchin J.M.G., Mei P.R. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: a review. *Solar Energy, Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, pp. 418–424.
- [2] Tsai T.H. Modified sedimentation system for improving separation of silicon and silicon carbide in recycling of sawing waste. *Separation and Purification, Technology*, 2011, vol. 78, pp. 16–20.
- [3] Woditsch P., Koch W. Solar grade silicon feedstock supply for PV industry. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, vol. 72, pp. 11–26.
- [4] Esfahani S. Solvent Refining of Metallurgical Grade Silicon Using Iron. *Master of Applied Science, Materials Science and Engineering University of Toronto*, 2010, pp. 45–51.
- [5] Nashel'sky A.Ia. *Proizvodstvo poluprovodnikovyykh materialov* [Production of semiconductive materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 2003.
- [6] Potolokov N.A., Reshetnikov N.M., Kutovoy I.S., Serov A.V., Zhuravlev A.V. Promyshlennoe proizvodstvo multikristallicheskogo kremniya v Rossii: sostoyaniye, problemy, perspektivy [Industrial production of multicrystalline silicon in Russia: status, problems and prospects]. *Tezisy dokladov VII MNK po aktual'nyim problemam fiziki, materialovedeniya, tekhnologii i diagnostiki kremniya* (6–9.07.2010). [Brief outline report of the VII Int. Sci. Conf. on topical problems of physics, materials science, technology and diagnostics of silicon]. Nizhnii Novgorod, NGSU Publ., 2010, pp. 70–72.

Kutovoy I.S. (b. 1957) graduated from MISIS in 1980. Foreman of multicrystalline silicon ingots growth of Helio-Resources, Ltd, Moscow region, Mytistchi. Author of several articles on electronic materials technology (cadmium telluride, arsenic, multicrystalline silicon). e-mail: rexxis@gmail.com

Radchenko I.N. (b. 1961) graduated from the Leningrad Polytechnic Institute named after M.I. Kalinin. Ph.D. (Phys.&Math.), Assoc. Professor of the Physics Department at Kaluga Branch of Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 40 scientific papers in the areas of electronics and solid-state physics. e-mail: rin-kf@yandex.ru