

УДК 621.315.592

Ю. В. Реков, асп.;

І. Ф. Червоний, д-р техн. наук, проф.

ПІДГОТОВКА ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ ТРИХЛОРСИЛАНУ ВОДНЕМ

Оцінені енергетичні та електричні параметри попереднього нагрівання кремнієвих прутків-підкладок задля генерації носіїв заряду і забезпечення необхідної провідності кремнію при виробництві високочистого полікристалічного кремнію. Обґрунтована доцільність використання легованих кремнієвих прутків-підкладок для виробництва полікристалічного кремнію із заданим рівнем концентрації легувальної домішки з метою підвищення продуктивності виробництва та зниження собівартості полікристалічного кремнію.

Вступ

Сировиною для виготовлення 90 % напівпровідникових приладів є кремній високої чистоти (99,99999...99,9999999 % Si). Основним промисловим методом виробництва такого кремнію на сьогодні є «Siemens-технологія» — процес водневого відновлення трихлорсилану (SiHCl_3), рис. 1, високого ступеня очистки [1] за реакцією



В «Siemens-технології» реакція (1) відбувається на поверхні розігрітих кремнієвих прутків-підкладок. Кремній, що виділяється в ході реакції, осаджується на пруток-підкладку, в результаті чого маса стрижня поступово зростає від 0,54 кг (вихідний пруток діаметром 8 мм) до 164,6 кг (кінцевий продукт — стрижень полікристалічного кремнію діаметром 150 мм).

Вихідні передумови та постановка задачі

Осадження кремнію на поверхні кремнієвого стрижня починається за його температури ≈ 1300 К, оптимальною для процесу осадження є температура ≈ 1500 К. Прутки-підкладки в «Siemens-реакторі» розігріваються пропусканням через них змінного струму. Кремній високої —

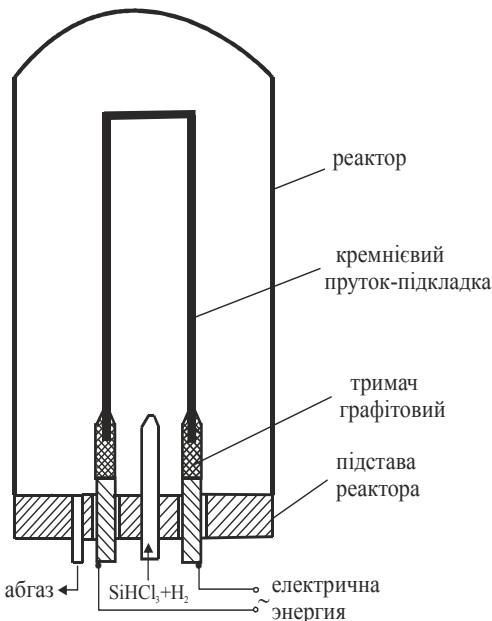


Рис. 1. Схема процесу водневого відновлення трихлорсилану

напівпровідник, його питомий опір ρ визначається носіями заряду двох типів — вільними електронами та дірками [2]:

$$\rho = \frac{1}{e(n\mu_n + p\mu_p)}, \quad (2)$$

де e — заряд електрона, Кл, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; n і p — концентрації електронів і дірок провідності, відповідно, см^{-3} ; μ_n — рухливість електронів, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, для кремнію $\mu_n = 0,145 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$; μ_p — рухливість дірок, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, для кремнію $\mu_p = 0,0450 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Концентрації електронів і дірок, а тому і величина питомого опору, в напівпровіднику залежать від температури та концентрації донорних та акцепторних домішок [2, 3]. Опір прутків-підкладок з нелегованого кремнію за кімнатної температури великий. Для забезпечення первинного проходження по них струму необхідно створити досить високу провідність.

Задача дослідження — визначення оптимальних для конкретних параметрів «Siemens-технології» умов підготовки кремнієвих прутків-підкладок до процесу водневого відновлення трихлорсилану з метою забезпечення надійності, високої продуктивності та зменшення енергоємності процесу промислового виробництва високочистого полікристалічного кремнію.

Розрахунок необхідної величини електричного опору прутка-підкладки

Розрахуємо кількість тепла, необхідну для розігріву кремнієвого прутка-підкладки до температури, що забезпечує осадження на нього кремнію в процесі відновлення трихлорсилану воднем за реакцією (1).

Розрахунок проводиться для одного прутка-підкладки.

Вихідні дані:

d — діаметр прутка-підкладки, м — $d = 8 \cdot 10^{-3}$ м;

T_{in} — температура початкова, К — $T_{in} = 300$ К;

T_{fin} — температура кінцева, К — $T_{fin} = 1500$ К;

L — довжина прутка-підкладки, м — $L = 4,6$ м.

Для нагріву прутка-підкладки необхідно витратити тепло [4]

$$Q = cm(T_{fin} - T_{in}), \quad (3)$$

де c — теплоємність кремнію, Дж/(кг·К), для кремнію $c = 800$ Дж/(кг·К) [1]; m — маса прутка-підкладки, кг:

$$m = \frac{\pi d^2}{4} L \gamma = \frac{3,14(8 \cdot 10^{-3})^2}{4} \cdot 4,6 \cdot 2330 = 0,538 \text{ кг}, \quad (4)$$

де γ — густина кремнію, кг/м³, для кремнію $\gamma = 2330$ кг/м³ [1].

Враховуючи (4), з (3) отримуємо:

$$Q = 800 \cdot 0,538 \cdot (1500 - 300) = 516,93 \text{ кДж}. \quad (5)$$

Розраховану кількість тепла можна забезпечити електричним нагрівом. Застосуємо закон Джоуля-Ленца [5]:

$$Q = I^2 R t = I U t, \quad (6)$$

де I — сила струму, А; R — величина електричного опору прутка-підкладки, Ом; t — час нагріву, с.

Для розрахунку приймаємо час нагріву $t = 100$ с. Для цього випадку з (6) знаходимо:

$$I \cdot U = \frac{516,93}{100} = 5,17 \text{ кВт}. \quad (7)$$

Вибір величин струму і напруги визначається умовами енергопостачання технологічного переліку водневого відновлення (рис. 2).

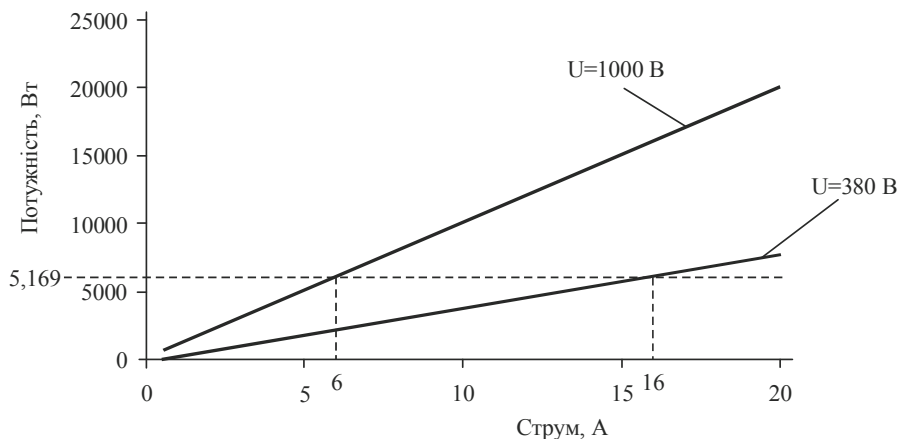


Рис. 2. Залежність потужності від обраних величин сили струму і напруги

Вибравши величини струму і напруги, визначаються величини електричного опору прутка-підкладки. Для силової мережі напругою 1000 В за графіком рис. 2 знаходимо необхідну силу струму — 6 А, тоді з виразів (6), (7) випливає:

$$R = \sqrt{\frac{Q}{I^2 t}} = \sqrt{\frac{5169,33}{6^2 \cdot 100}} = 1,2 \text{ Ом.}$$

Розраховану величину електричного опору кремнієвого прутка-підкладки можна забезпечити двома способами — генерацією власних носіїв заряду або введенням в пруток-підкладку необхідної кількості легувального елемента. Розглянемо кожен варіант окремо.

Розрахунок генерації власних носіїв заряду

Розрахуємо концентрацію носіїв, яка забезпечує величину електричного опору кремнієвого прутка-підкладки $R = 1,2 \text{ Ом}$.

З розрахованою потрібною величиною електричного опору R кремнієвого прутка-підкладки знаходимо потрібну величину його питомого електричного опору ρ [5]:

$$\rho = R \frac{S}{L} = R \frac{\frac{\pi}{4} d^2}{L} = 1,2 \frac{0,785 \cdot (8 \cdot 10^{-3})^2}{4,6} = 1,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Ом} \cdot \text{м}^2}{\text{м}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}, \quad (8)$$

де S — площа поперечного перерізу прутка-підкладки, м^2 .

На практиці в «Siemens-технології» зазвичай використовують нелеговані кремнієві прутки-підкладки з питомим опором $10 \dots 50 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, тобто $0,1 \dots 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, що на 4 порядки вище, ніж величина ρ , розрахована за (8).

Таким чином, з виконаного розрахунку випливає, що неможливо забезпечити розігрів нелегованих (з високим ступенем чистоти) кремнієвих прутків-підкладок до потрібної за технологією температури $T > 1300 \text{ К}$ пропусканням через них змінного струму безпосередньо за кімнатної температури.

Використовуючи прутки-підкладки з нелегованого кремнію напівпровідникової чистоти, потрібної концентрації носіїв заряду можна досягти нагрівом кремнію.

В чистому нелегованому кремнії напівпровідникової чистоти в кристалічній решітці генеруються власні носії заряду, які забезпечують певну, в залежності від температури, електричну провідність. Залежність концентрації власних носіїв заряду від температури виражається таким співвідношенням [2, 3]:

$$n_i = \sqrt{N_c \cdot N_v} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (9)$$

де N_c — ефективна густина станів у зоні провідності, см^{-3} ; N_v — ефективна густина станів у валентній зоні, см^{-3} ; ΔE — ширина забороненої зони, еВ; для кремнію $\Delta E = 1,1 \text{ еВ}$; k — постійна Больцмана, $k = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ еВ/К}$; T — температура, К.

$$N_c = \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right) = 5,42 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2};$$

$$N_v = \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right) = 2,02 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2},$$

де m_n^* — ефективна маса електрона, для кремнію $m_n^* = 1,08 m_e$, кг; m_p^* — ефективна маса дірки, для кремнію $m_p^* = 0,56 m_e$, кг; m_e — маса спокою електрона, кг, $m_e = 9,109383 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$; h — постійна Планка, Дж/с, $h = 1,38 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с}$.

Підставляючи наведені дані в рівняння (9), отримаємо величину концентрації власних носіїв заряду в кремнії залежно від температури:

$$n_i = \sqrt{N_c \cdot N_v} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) = 3,31 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{1,1}{2 \cdot 8,62 \cdot 10^{-5} T}\right), \text{ см}^{-3}.$$

Результати розрахунку концентрації власних носіїв заряду наведено на рис. 3.

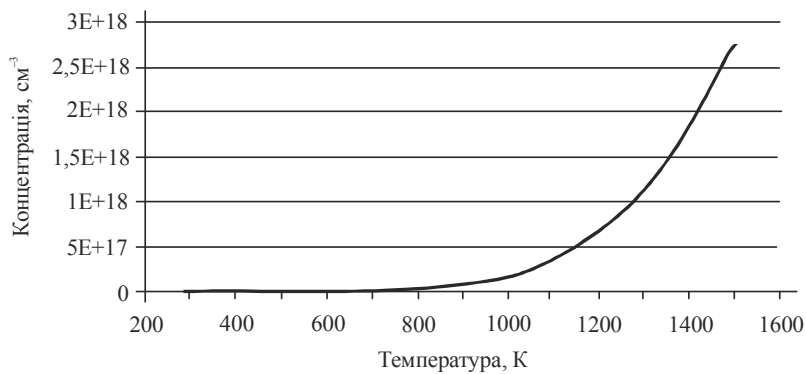


Рис. 3. Залежність концентрації власних носіїв заряду в кремнії від температури

За кімнатної температури концентрація власних носіїв заряду в кремнії $n_i = 9,97 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. Концентрацію власних носіїв заряду, необхідну для досягнення величини $\rho = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, знайдемо перетворенням виразу (2) для власного типу провідності:

$$n = p = n_i;$$

$$\rho = \frac{1}{e(n\mu_n + p\mu_p)} = \frac{1}{en_i(\mu_n + \mu_p)};$$

$$n_i = \frac{1}{\rho e(\mu_n + \mu_p)} = \frac{1}{1,31 \cdot 10^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot (1450 + 450)} = 2,51 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}. \quad (10)$$

Як випливає з рис. 3, помітна генерація власних носіїв заряду починається з температури 800 К і зростає за експоненціальним законом. Концентрація носіїв заряду досягає величини $n_i = 2,51 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, яка є необхідною для досягнення сили струму 6 А з напругою 1000 В і тільки за температури $\approx 1500 \text{ К}$.

Виконані розрахунки доводять, що для забезпечення можливості розігріву нелегованих кремнієвих прутків-підкладок в ході відновлення трихлорсилану воднем методом пропускання через них електричного струму потрібне попереднє нагрівання прутків-підкладок до температури 1500 К додатковим нагрівачем, наприклад, плазмовим або інфрачервоним.

Аналіз умов застосування легованих прутків-підкладок

Розглянемо другий спосіб забезпечення питомого опору $\rho = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, необхідного для протікання через кремнієвий пруток-підкладку струму 6 А за напруги 1000 В, — введення в нього необхідної кількості легувального елемента.

Така величина питомого електричного опору відповідає глибокому рівню легування кремнію, одночасно забезпечуючи стартовий розігрів прутків-підкладок без застосування додаткової операції попереднього розігріву прутків-підкладок.

Концентрації домішки для цього випадку відповідає:

— для домішки, що створює n -тип електропровідності

$$n_n = \frac{1}{e\mu_n} = \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,31 \cdot 10^{-3} \cdot 1450} = 3,29 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3};$$

— для домішки, що створює p -тип електропровідності

$$n_p = \frac{1}{e\mu_p} = \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,31 \cdot 10^{-3} \cdot 450} = 1,06 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3},$$

де n_n — концентрація домішки n -типу (електронної) електропровідності, см^{-3} ; n_p — концентрація домішки p -типу (діркової) електропровідності, см^{-3} .

Необхідно перевірити, чи є прийнятною така висока концентрація домішки для отримання полікристалічного кремнію напівпровідникової якості, а саме, відповідно до вимог напівпровідникової промисловості, полікристалічний кремній має мати не більше $4,31 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ атомів донор-

ної домішки для кремнію n -типу електропровідності (що відповідає $\rho_n = 1000$ Ом·см) або $4,63 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$ атомів акцепторної домішки для кремнію p -типу електропровідності (що відповідає $\rho_p = 3000$ Ом·см) [8].

Розрахуємо легування полікристалічного кремнію, що осаджується в процесі відновлення трихлорсилану воднем, домішкою, що знаходиться у прутку-підкладці.

1 см 3 прутка-підкладки діаметром 0,8 см має висоту l (рис. 4).

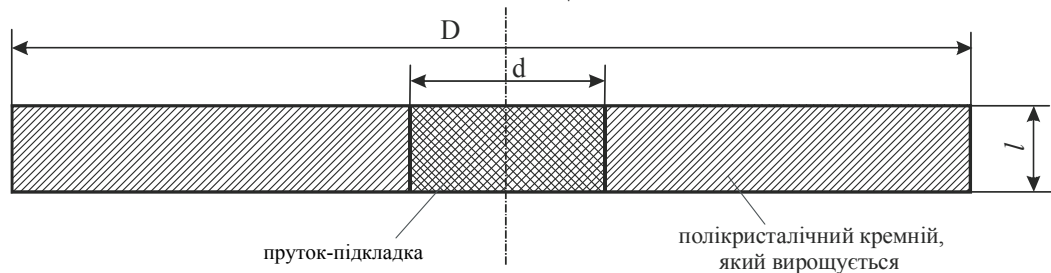


Рис. 4. Схема легування полікристалічного кремнію через прутку-підкладку: D — діаметр вирощеного полікристалічного кремнію, d — діаметр прутка-підкладки, l — висота зразка кремнію

$$l = \frac{4V_{s.rod}}{\pi d^2 \gamma} = \frac{V_{s.rod}}{0,785 \cdot d^2 \gamma} = \frac{1,0}{0,785 \cdot 0,8^2 \cdot 2,33} = 0,85 \text{ см.}$$

Об'єм стрижня полікристалічного кремнію $V_{g.rod}$ діаметром $D = 10$ см і довжиною $l = 0,85$ см, нарощеного на прутку-підкладку, складе (разом з прутком-підкладкою):

$$V_{g.rod} = \frac{\pi D^2}{4} l = 0,785 \cdot 10^2 \cdot 0,85 = 66,73 \text{ см}^3.$$

У такому разі вся домішка, яка міститься в 1 см 3 прутка-підкладки розподілиться по всьому об'єму полікристалічного стрижня висотою $l = 0,85$ см, тобто в об'ємі 66,73 см 3 .

Зміна концентрації домішки в вирощеному полікристалічному стрижні визначається співвідношенням

$$n_{g.rod} = \left(\frac{d}{D}\right)^2 n_{s.rod},$$

де $n_{g.rod}$ — концентрація домішки в вирощеному стрижні, см $^{-3}$; $n_{s.rod}$ — концентрація домішки в прутку-підкладці, см $^{-3}$.

Застосовуючи прутку-підкладку, легований домішкою n -типу електропровідності,

$$n_{g.rod} = \left(\frac{d}{D}\right)^2 n_{n.s.rod} = \left(\frac{0,8}{10}\right)^2 \cdot 3,29 \cdot 10^{18} = 2,11 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3},$$

що відповідає $\rho_n = 0,2$ Ом·см;

застосовуючи прутку-підкладку, легований домішкою p -типу електропровідності,

$$n_{g.rod} = \left(\frac{d}{D}\right)^2 n_{p.s.rod} = \left(\frac{0,8}{10}\right)^2 \cdot 1,06 \cdot 10^{19} = 6,79 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3},$$

що відповідає $\rho_p = 0,2$ Ом·см.

Виходить, що використання прутка-підкладки з питомим опором $\rho = 1,31 \cdot 10^{-3}$ Ом·см призведе до легування кремнію, що осаджується на нього в процесі водневого відновлення трихлорсилану, до концентрацій електрично активних домішок на 4 порядки вищих, ніж допускається вимогами напівпровідникової промисловості.

Таким чином, введення домішки в кремнієві прутки-підкладки задля зниження їхнього питомого опору призводить до легування цими домішками осаджуваного на них полікристалічного кремнію до рівня, що є неприйнятним з огляду загальних вимог напівпровідникової промисловості до чистоти полікристалічного кремнію.

Проте, у разі потреби виробництва легованого полікристалічного кремнію (наприклад, для спеціалізованого використання) застосування легованих прутків-підкладок дозволить відмовитися від попереднього їх розігріву додатковим нагрівачем, що підвищить продуктивність виробництва та знизить собівартість полікристалічного кремнію.

Висновки

1. Розраховані енергетичні та електричні параметри, що забезпечують розігрівання кремнієвого прутка-підкладки електричним струмом в конкретних промислових умовах до температури 1500 К, за якої відбувається осадження на них кремнію в процесі відновлення трихлорсилану воднем.

2. Проаналізовані способи забезпечення величини питомого електричного опору кремнієвого прутка-підкладки, яка є необхідною для можливості розігрівання кремнієвого прутка-підкладки пропусканням через нього електричного струму.

3. Показано, що для виробництва високочистого полікристалічного кремнію доцільно застосувати операцію попереднього нагрівання прутків-підкладок до температури 1500 К задля генерації в кремнії певної концентрації власних носіїв заряду з метою забезпечення провідності кремнію, що є достатньою для проходження струму заданої сили.

4. Запропоновано застосування легованих прутків-підкладок для виробництва полікристалічного кремнію із заданим рівнем концентрації заданого типу легувальної домішки, що підвищить продуктивність виробництва та знизить собівартість полікристалічного кремнію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Технология полупроводникового кремния : моногр. / [Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червонный и др.]; под ред. Э. С. Фалькевича. — М. : Металлургия, 1992. — 408 с.
2. Павлов П. В. Физика твердого тела: учеб. пос. для вузов / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. — М. : Высшая школа, 2000. — 494 с.
3. Василевский А. С. Физика твердого тела : учеб. пос. для вузов // А. С. Василевский. — М. : Дрофа, 2010. — 206 с.
4. Кошкин И. И. Справочник по элементарной физике / И. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич. — М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. — 334 с.
5. Сивухин Д. В. Общий курс физики. В 5 т. Т 3. Электричество : учеб. пос. для вузов / Д. В. Сивухин. — 4-е изд. — М. : Физматлит; изд-во МФТИ, 2004. — 656 с.
6. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва : моногр. / [І. Ф. Червоний, В. З. Куцова, В. І. Пожусєв та ін.]; за ред. І. Ф. Червоного. — Запоріжжя : ЗДІА, 2009. — 488 с.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології

Стаття надійшла до редакції 18.06.2013
Рекомендована до друку 6.09.2013

Реков Юрій Васильович — аспірант, **Червоний Іван Федорович** — завідувач кафедри.
Кафедра металургії кольорових металів, Запорізька державна інженерна академія, Запоріжжя