



УДК 669.187.526:51.001.57

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ОЧИСТКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

В.А. Березос

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев, ул. Боженко, 11. E-mail: titan.paton@gmail.com

Показано, что электронно-лучевая очистка может быть эффективным способом рафинирования кремния от примесей. Разработана схема очистки кристаллического кремния с использованием электронно-лучевой плавки, сочетающей в себе три этапа рафинирования по механизмам вакуумного и окислительного рафинирования, а также зонную перекристаллизацию. Спроектирована кварцевая промежуточная емкость специальной конструкции, позволяющая существенно улучшать условия проведения очистки расплава кремния. Определены оптимальные параметры электронно-лучевой очистки кристаллического кремния в процессе ЭЛП. Показано, что увеличение длительности выдержки положительно влияет на улучшение электрофизических характеристик кристаллического кремния, однако ее превышение более 40 мин не имеет смысла, поскольку дальнейшее снижение удельного электросопротивления не происходит. В результате проведенных экспериментов по очистке кристаллического кремния удалось увеличить его удельное электросопротивление в шесть раз — от 0,03 до 0,175 Ом·см. Библиогр. 9, табл. 3, ил. 5.

Ключевые слова: кремний; бор; примеси; рафинирование; электронно-лучевая очистка; промежуточная емкость; удельное электросопротивление

Для получения чистого кремния используют хлорсилановую технологию производства, разработанную около 35 лет назад и имеющую много недостатков, в том числе высокую энергоемкость, низкий выход кремния и экологическую опасность [1]. Поэтому создание новых низкочастотных технологий, обеспечивающих значительное снижение его стоимости, является первоочередной задачей среди альтернативных технологий в энергетике.

В настоящее время разработка способом получения кремния солнечного качества для фотоэнергетики осуществляется по таким основным направлениям, как усовершенствование традиционного способа, способов прямого получения кремния, минуя газовую фазу очистки, рафинирование дешевого кристаллического кремния [2]. Однако до настоящего времени не существует эффективной технологии повышения качества кристаллического кремния до уровня «солнечного», а применяемые способы включают дорогие и технически сложные высокотемпературные процессы. Таким образом, коммерчески значимого способа получения кремния «солнечного» качества до сих пор не разработано несмотря на большую потребность в таком материале.

Исключение из цикла производства кристаллического кремния хлорсилановой переработки и водородного восстановления позволит существенно уменьшить его стоимость. Одним из путей решения данной проблемы является изучение возможности очистки кремния способами, базирующимися на использовании электронно-лучевых технологий, которые благодаря высокому вакууму и концентрированному источнику нагрева позволяют существенно улучшить качество кристаллического кремния для последующего применения в солнечной энергетике [3].

Опыт применения способа электронно-лучевой обработки материалов в различных областях техники, широкое развитие вакуумной металлургии, создание высокопроизводительных вакуумных насосов дали возможность приступить к исследованиям по рафинированию металлов с применением электронно-лучевого переплава (ЭЛП) исходных материалов, заготовок, шихты и прочего в вакууме [4–7]. ЭЛП позволяет осуществлять такие физико-химические процессы рафинирования, которые при иных способах плавки не успевают проходить полностью или не могут протекать вообще. Следует отметить экологическую чистоту технологического процесса. Указанные особенности ЭЛП дают перспективу для разработки способа рафинирования кристаллического кремния в вакууме.

В ходе очистки кристаллического кремния способом ЭЛП возможно проведение процессов вакуумного рафинирования и зонной перекристаллизации [8]. При электронно-лучевой очистке кристаллического кремния основным механизмом рафинирования является испарение легколетучих примесей и их соединений с высокой упругостью пара. Очистка расплава кремния при ЭЛП от более летучих примесей уменьшается в ряду следующим образом: $P > Mg > Ca > Mn > Al > Cu > Cr > Fe > Ni > Ti$. Однако такая вредная примесь, как бор, практически не испаряется. Удаление этого элемента усложнено в связи с тем, что давление его пара намного ниже давления пара кремния ($1 \cdot 10^{-2}$ для кремния и 0,1 Па для бора). Поэтому целесообразно применять способ окислительного рафинирования. В этой связи очень привлекательной является возможность совмещать очистку кремния в одном цикле вакуумного и окислительного рафинирования на одном типе оборудования — в электронно-лучевых установках.

Способ окислительного рафинирования при ЭЛП заключается в обработке расплава газовой смесью, содержащей окислительные составляющие (смесь кислорода с инертным газом). Уменьшения концентрации примеси бора на поверхности расплава достигают путем образования оксидов бора с высокой упругостью пара (BO , B_2O , B_2O_3) и их удаления с поверхности расплава при электронно-лучевом нагреве. Однако наличие высокого вакуума в установке электронно-лучевого переплава накладывает определенные ограничения на проведение этапа окислительного рафинирования при ЭЛП кремния. Так, недопустимо падение вакуума в установке ниже значения, при котором становится невозможной работа электронно-лучевых пушек, а наличие окислительных составляющих в составе газовой смеси опасно для функционирования паромасляных вакуумных насосов, поскольку может вызвать взрыв паров масла. Поэтому подачу газовой смеси следует строго контролировать.

При рафинировании кремния способом электронно-лучевой плавки возможна реализация процесса направленной кристаллизации. Поскольку для большинства примесей в кремнии характерны

очень низкие значения эффективного коэффициента распределения между твердой и жидкой фазами ($Al - 2,8 \cdot 10^{-3}$, $Ti - 2 \cdot 10^{-6}$, $Fe - 6,4 \cdot 10^{-6}$), то при кристаллизации они не переходят из жидкой фазы в твердую, а накапливаются в расплаве и перемещаются на торец заготовки.

В ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ разработана схема процесса электронно-лучевой очистки металлургического кремния (рис. 1).

Суть процесса заключается в следующем. Кусковой кристаллический кремний подается в зону действия электронных лучей. Расплав накапливается в промежуточной емкости, затем заливается в изложницу.

Предполагается, что процесс очистки кремния при ЭЛП будет происходить в четырех зонах:

I — в промежуточной емкости на поверхности расплава. Испарение примесных элементов с высокой упругостью пара: фосфор, мышьяк, магний, кальций, марганец, сурьма, олово, цинк, сера и др.;

II — над поверхностью расплава. Процессы окислительного рафинирования осуществляются путем обработки поверхности расплава окислительной газовой смесью для удаления такой вредной примеси, как бор;

III — в промежуточной емкости. Осаждение на дно промежуточной емкости включений высокой плотности — карбид кремния и карбиды металлов, имеющие высокие значения твердости и тугоплавкости;

IV — в изложнице. Зонная очистка от примесей с разной растворимостью в твердой и жидкой фазах (алюминий, медь, железо, титан и др.).

Результат очистки кристаллического кремния и его качество существенно зависят от чистоты не только исходного материала, но и условий очистки. Причем стерильность условий очистки является чрезвычайно важным фактором на каждом из этапов рафинирования кремния [9]. Подготовка исходного материала; уровень чистоты технологической оснастки; глубина вакуума, в среде которого происходит очистка; чистота остаточных газов, адсорбированных на технологическом оборудовании или в вакуумной камере, во многом определяют качество очистки образцов кремния.

Для реализации процесса электронно-лучевой очистки металлургического кремния разработана технологическая оснастка (рис. 2). В качестве материала промежуточной емкости и изложницы использовано кварцевое стекло.

Конструктивно промежуточную емкость поделили на две секции. Такое решение было принято с целью предотвращения попадания кусков кристаллического кремния, подаваемого из нерасходуемого короба, в расплав, прошедший этапы очистки, а также исключения миграции включений высокой плотности, которые могут задерживаться на выступе в донной части промежуточной емкости. Поскольку расплав кремния имеет высокую жидкотекучесть, кварцевую промежуточную емкость оборуду-

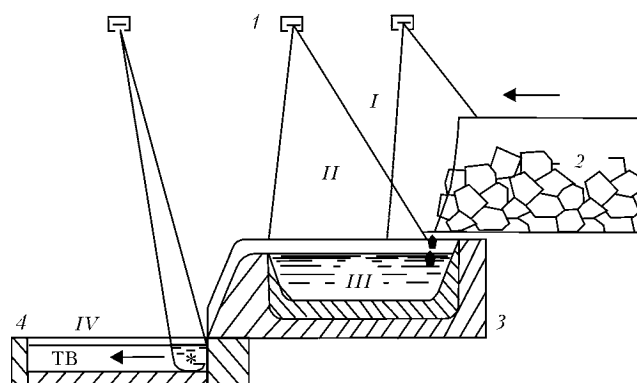


Рис. 1. Схема очистки металлургического кремния: 1 — электронно-лучевые пушки; 2 — кусковой металлургический кремний; 3 — промежуточная емкость; 4 — изложница

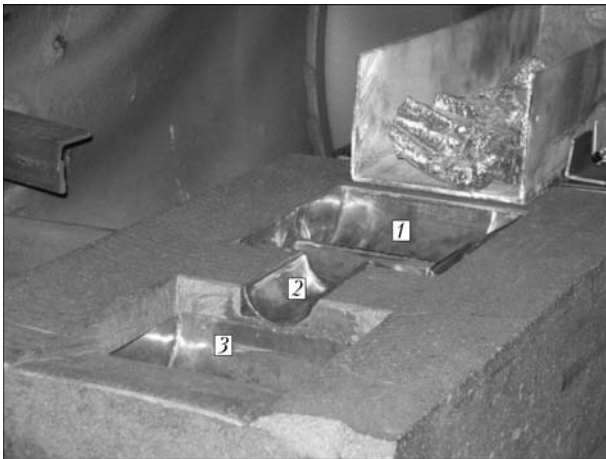


Рис. 2. Двухсекционная промежуточная емкость (1), сливной лоток (2) и изложница (3) из кварцевого стекла в графитовой форме

довали сливным лотком для возможности контроля скорости подачи расплава из промежуточной емкости в кварцевую изложницу (рис. 3).

С целью исключения тепловода через стенки промежуточной емкости и изложницы в качестве обоймы для технологической оснастки использовали мелкозернистый плотный графит марки МПГ (ТУ 48-4807-297-00), применяемый при высоких температурах в тиглях, пластинах, дисках, вакуумных нагревателях, высокочастотных и других электропечах и т. д.

Исследования проводили на электронно-лучевой установке УЭ-208. В качестве исходного материала использовали кристаллический кремний марки Кр0 (ГОСТ 2169-69).

В ходе экспериментов кремний электронными лучами сплавляли в двухсекционную кварцевую промежуточную емкость, где расплав кремния подерживался в жидком состоянии (рис. 4).

Для изучения влияния технологических параметров электронно-лучевой плавки на эффективность очистки кристаллического кремния проведены эксперименты с различной длительностью выдержки образцов под воздействием электронно-лучевого нагрева. Выдержка расплава кремния в изложнице продолжалась 20, в дальнейшем — соответственно 40 и 60 мин. В процессе вакуумного рафинирования плавку кремния и выдержку расплава осуществляли при сохранении постоянного значения мощности. В течение каждого интервала времени выполняли окислительное рафинирование кремния путем напуска через натекатель заданного количества кислорода при падении вакуума до 1 Па. Окислительное рафинирование кремния производили с целью образования оксидов оставшихся примесей (особенно оксидов бора) с высокой упругостью пара и их удаления из поверхности расплава с использованием электронно-лучевой обработки. Окислительное рафинирование выполняли одновременно с вакуумным за один технологический цикл.

Так, после выдержки расплава при температуре около 1500 °С в течение заданного времени в двух-



Рис. 3. Двухсекционная кварцевая промежуточная емкость со сливным лотком

секционной кварцевой промежуточной емкости, а также проведения этапа окислительного рафинирования производили один слив через сливной кварцевый лоток в изложницу из кварцевого стекла. В последней происходила кристаллизация расплава кремния. В процессе формирования образца по поверхности кристаллизующегося расплава выполнялось сканирование электронным лучом в одном направлении вдоль большей стороны кварцевой изложницы со скоростью движения жидкого расплава 3 мм/мин от левого борта кварцевой изложницы к правому. При достижении последнего луч резко возвращался к противоположному краю, в результате чего в каждый момент времени расплавленной становилась некоторая небольшая часть образца. Такая расплавленная зона передвигалась по образцу с помощью электронно-лучевого нагрева, что приводило к перераспределению примесей между твердой и жидкой фазами. Поскольку у большинства примесей растворимость в жидкой фазе выше, чем в твердой [8], то в зоне кристаллизации примеси в жидком состоянии перемещались в торец образца, где затем находились в твердом состоянии до окончания формирования образца в изложнице. Остывание образца происходило в вакууме, затем его извлекали из кварцевой изложницы. Загрязненный примесями торец отрезали. Из центральной части



Рис. 4. Процесс очистки кристаллического кремния способом ЭЛП



Таблица 1. Результаты элементного анализа примесей

Элемент	Исходный, ppm	После ЭЛП, ppm	Эффективность удаления примесей, %
B	9,13	5,960	34,72
Mg	5,10	0,020	99,60
Al	16,70	0,020	99,88
P	3,30	0,002	99,94
Ca	18,60	0,10	99,46
Ti	0,50	0,09	82,00
Cr	8,10	0,20	97,53
Mn	0,31	0,09	70,97
Fe	13,00	0,30	97,690
Ni	1,10	0,09	91,81
Cu	0,30	0,09	70,00
Si	–	–	–
Всего	76,14	6,96	–
Si, %	99,981	99,998	–

Таблица 2. Содержание бора (исходное — 9,13 ppm) в образцах после различной продолжительности выдержки

Выдержка, мин	Содержание бора, ppm
20	7,23
40	5,96
60	6,11

химического состава твердых и порошкообразных веществ, качественного и количественного анализа примесей в твердом теле. Такой анализ особенно важен для выявления малого содержания примеси, что не доступно для большинства существующих методов.

При расчетах концентрации использовали коэффициенты элементной чувствительности стандартной программы обработки данных установки INA-3.

Результаты элементного анализа примесей приведены в табл. 1. Эффективность рафинирования определяли по следующей формуле:

$$C_{эф} = (C_{исх} - C_{ЭЛП}) \cdot 100 / C_{исх},$$

где $C_{эф}$ — эффективность рафинирования; $C_{исх}$ — концентрация примеси в исходном материале; $C_{ЭЛП}$ — концентрация примеси в материале после ЭЛП.

Анализ химического состава полученных образцов показал, что в процессе электронно-лучевой очистки происходит рафинирование кремния от примесей. Так, эффективность испарения примесей хрома, алюминия, магния, кальция, титана, никеля из расплава кремния при вакуумном рафинировании превышает 80 %.

При удалении из жидкого кремния плохо испаряющихся примесей бора положительные результаты имеет способ окислительного рафинирования. Уменьшение концентрации примеси бора происходит в поверхностном слое расплава путем испарения образовавшихся соединений — оксидов бора (BO , B_2O , B_2O_3), давление пара которых довольно высокое.

Следует отметить, что для более эффективной очистки кристаллического кремния необходимо строго контролировать продолжительность нахождения расплава кремния при электронно-лучевом нагреве и обеспечивать наименьшую толщину жидкой ванны при сохранении высокой температуры

полученного образца отбирали пробы для количественного элементного анализа.

Для проведения количественного анализа изготавливали образцы с плоской областью исследования диаметром 15 мм и шероховатостью поверхности не более 0,2 мм. Изготовить сколы с необходимыми параметрами для измерений не удалось. Поскольку материал представляет собой поликристалл, его скол характеризуется развитой поверхностью с неоднородностями на уровне 0,5...1,0 мм. В неоднородностях скапливаются примеси, которые при измерениях дают значительные погрешности. Поэтому для получения ровной поверхности перед проведением анализа образцы подвергали сухой механической шлифовке с последующим травлением анализируемой поверхности.

Измерения образцов исходного кремния после ЭЛП выполняли на установке INA-3 (Leybold-Heгаues, Германия) способом масс-спектрометрии вторичных пост-ионизированных нейтральных частиц (МСВН), широко применяемых для определения

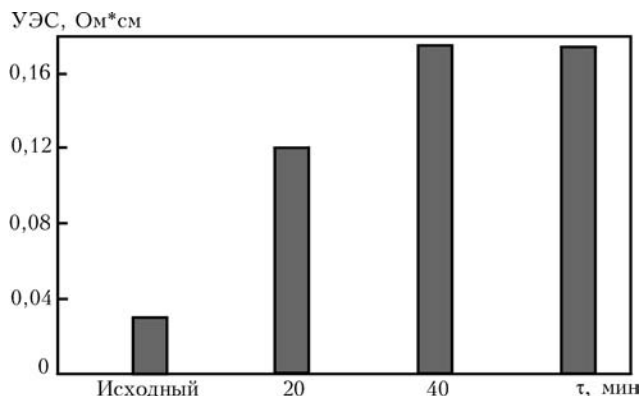


Рис. 5. Изменения УЭС образцов в зависимости от времени выдержки расплава; τ — время выдержки

Таблица 3. Влияние условий переплава на УЭС кремния

Выдержка, мин	УЭС, Ом*см	
	Исходное состояние	После ЭЛП
20	0,03	0,121
40		0,175
60		0,174



для увеличения значения коэффициента диффузии бора к поверхности расплава.

Показано, что увеличение длительности обработки электронным лучом расплава кремния во время окислительного рафинирования приводит к уменьшению наличия бора в расплаве до определенного минимума. Однако при возрастании времени выдержки расплава под действием электронно-лучевого нагрева концентрация бора может незначительно увеличиваться за счет интенсивного испарения самого кремния в виде летучего монооксида кремния SiO (табл. 2).

Минимальное время (40 мин) до достижения минимальной концентрации бора в расплаве при постоянных технологических режимах было определено экспериментально.

Влияние примесей на электрофизические характеристики кремния установили по интегральной характеристике — удельному электросопротивлению (УЭС) — при помощи четырехзондового способа с шагом измерения 1 мм. Для исследования влияния условий плавки на УЭС кремния после очистки способом ЭЛП использовали образцы, полученные при разных режимах плавки. Образцы отбирались от центральной верхней области очищенного кремния, не контактировавшего с технологической оснасткой. В табл. 3 показано влияние времени плавки на УЭС.

Из табл. 3 следует, что в образцах, выплавленных с выдержкой 20 мин, УЭС возрастает в четыре раза, по сравнению с исходными образцами, причем с увеличением времени выдержки до 40 мин возрастает еще больше.

Исследования показали, что после очистки металлургического кремния марки Кр0 (ГОСТ 2169–69) способом ЭЛП значение УЭС повышается в шесть раз, по сравнению с исходными образцами (рис. 5).

Таким образом, увеличение времени выдержки положительно влияет на улучшение электрофизи-

ческих характеристик кремния, однако при превышении его более 40 мин не имеет смысла, поскольку дальнейшее снижение УЭС не происходит.

Выводы

1. Способ ЭЛП позволяет совмещать проведение процессов вакуумного и окислительного рафинирования, а также зонной перекристаллизации для очистки кристаллического кремния за один цикл.

2. Определено, что при переплаве кремния способом ЭЛП происходит эффективное удаление таких примесей, как магний, алюминий, фосфор, кальций, мышьяк и др.

3. В результате проведенных экспериментов по очистке металлургического кремния удалось увеличить его УЭС в шесть раз — от 0,03 до 0,175 Ом·см.

1. *Полупроводниковый кремний: теория и технология производства* / Ю.Н. Таран, В.З. Куцова, И.Ф. Червонный и др. — Запорожье: ЗГИА, 2004. — 344 с.
2. *Наумов А.В.* Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок кремневого сырья в 2006–2010 гг. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. — 2006. — № 4. — С. 3–8.
3. *Электроннолучевая технология рафинирования поликристаллического кремния для солнечной энергетики* / В.А. Осокин, П.А. Шпак, В.В. Ищенко и др. // *Металлург.* — 2008. — № 2. — С. 69–73.
4. *Электронно-лучевая плавка* / Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, Д.А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 265 с.
5. *Мовчан Б.А., Тихоновский А.Л., Куратов Ю.А.* Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов. — Киев: Наук. думка, 1973. — 240 с.
6. *Шиллер З., Гайзик У., Панцер З.* Электронно-лучевая технология. — М.: Энергия, 1980. — 528 с.
7. *Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М.* Получение сверхчистых редких металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 160 с.
8. *Березос В.А., Ерохин А.Г.* Рафинирование кремния способом электронно-лучевой плавки // *Современ. электрометаллургия*. — 2009. — № 3. — С. 29–31.
9. *Аснис Е.А., Пискун Н.В., Статкевич И.И.* Очистка кремния от фоновых и легирующих примесей при электронно-лучевой бестигельной зонной плавке // *Там же*. — 2011. — № 4. — С. 12–13.

It is shown that electron beam purification can be an effective method of silicon refining from impurities. Scheme of purification of crystalline silicon has been developed using electron beam melting, combining three stages of refining by mechanisms of vacuum and oxidizing refining, as well as a zonal recrystallization. A quartz intermediate crucible was specially designed, allowing improving greatly the conditions of purification of silicon melt. Optimum parameters of electron beam purification of crystalline silicon in the EBR were defined. It is shown that increase in holding duration has a positive effect on improvement of electro-physical characteristics of crystalline silicon, however, its duration for more than 40 min has no sense as the further decrease of specific electric resistance does not occur. As a result of carried out experiments on purification of crystalline silicon it was managed to 6 times increase its specific electric resistance, i.e. from 0.03 up to 0.175 Ohm·cm. Ref. 9, Tables 3, Figs 5.

Key words: silicon; boron; impurities; refining; electron beam purification; intermediate crucible; specific electric resistance

Поступила 13.06.13