

И. Ф. ЧЕРВОНИЙ, д-р техн. наук, проф., зав. каф., ЗГИА, Запорожье;
Ю. В. РЕКОВ, асп., ген. дир. ЧАО «Завод полупроводников», Запорожье;
В. Ф. ЧЕРВОНИЙ, инж.-конструктор, Мелитополь;
С. Г. ЕГОРОВ, канд. техн. наук, доц., ЗГИА, Запорожье

О НАДЕЖНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КРЕМНИЕВЫХ ЗАТРАВОК

Рассмотрено влияние характеристик кремниевых затравок на надежность технологического процесса поликристаллических стержней кремния в процессе водородного восстановления хлорсиланов. Показано, что предельная прочность кремния на изгиб является лимитирующим звеном при обеспечении надежности технологического процесса. Из.: 5. Библиогр.: 8 назв.

Ключевые слова: кремний, поликристаллический кремний, прочность на изгиб и сжатие, кремниевая затравка, устойчивость стержней кремния

Введение

Развитие электроники, электротехники, автомобилестроения, энергетики, включая атомную, солнечную и др., тесно связано с использованием высокочистого полупроводникового кремния. Кремний продолжает оставаться основным исходным материалом в производстве полупроводниковых приборов и фотопреобразователей для солнечной энергетики. В настоящее время основную долю поликристаллического кремния электронного и солнечного качества, получаемого в мировой промышленности (80...90 %), производят методом водородного восстановления трихлорсилана, а (10...20) % кремния - из тетрахлорсилана и моносилана. Наиболее распространен и хорошо отработан метод производства поликристаллического кремния с использованием процесса и реактора «Сименс», которые используются уже более 50 лет. Этот метод является наиболее распространенным и используется основными производителями кремния.

Увеличение потребления изделий электронной техники и значительный рост в последние годы фотоэлектрической энергетики привело к росту производства монокристаллического кремния. В качестве исходного сырья для получения монокристаллического кремния используется поликристаллический кремний. Если в 2005 г. производство поликристаллического кремния составило около 26 тыс. т, то в 2011 г. оно достигло 172 т. Согласно данным [1, 2] объем

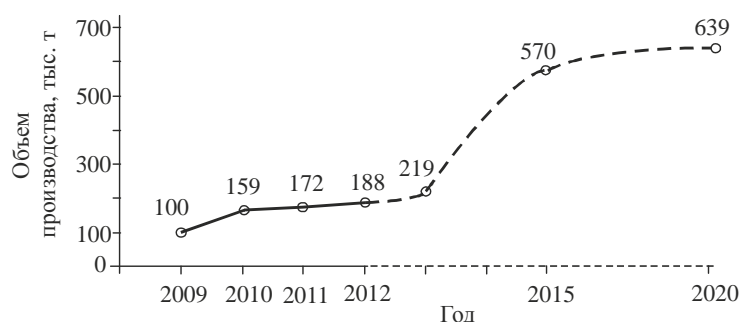


Рис. 1. Мировое производство поликристаллического кремния

производства поликристаллического кремния имеет существенный рост за счет интенсивного развития солнечной электроэнергетики (рис. 1).

Процесс изготовления поликристаллического кремния состоит из ряда последовательных операций: выращивания кремниевых основ (далее Si-затравок), установка их в специальный реактор и последующее проведение процесса водородного восстановления хлорсиланов (рис. 2).

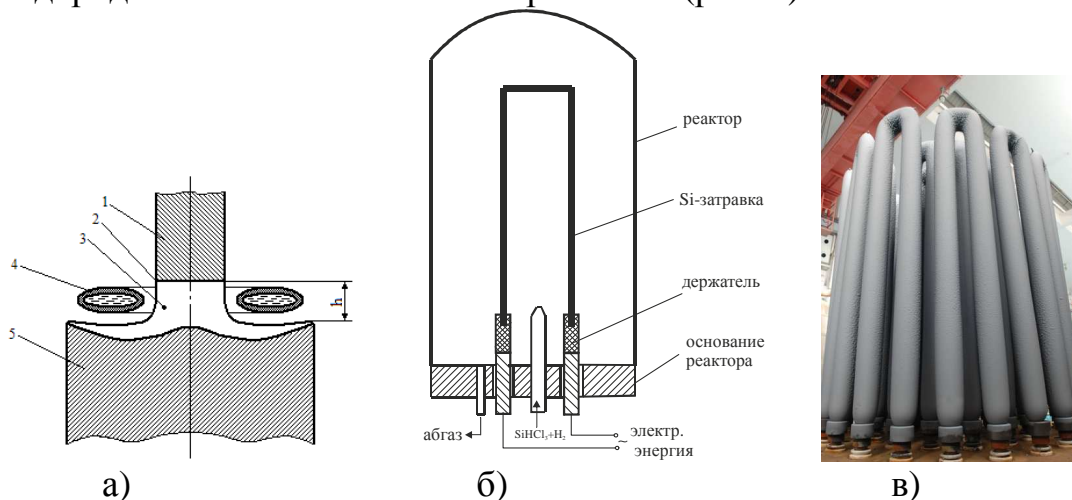


Рис. 2. Элементы технологии поликристаллического кремния: а – выращивание Si-затравок; б – установка Si-затравок в реактор; в - поликристаллический кремния, фото взято из [3]; 1 – выращиваемый пруток-подложка; 2 – фронт кристаллизации; 3 – зона расплава; 4 – плавильный индуктор; 5 – исходный кристалл кремния; h – высота зоны расплава

Цель работы

Целью работы являлось исследование устойчивости стержней поликристаллического кремния в процессе водородного восстановления хлорсиланов.

Выполнение исследований и обсуждение результатов

Выращивание Si-затравок осуществляют методом вертикальной индукционной бестигельной зонной плавки в вакууме или в газовой среде и к ним предъявляются специальные требования по механической прочности [4]. Это связано с тем, что для организации процесса водородного восстановления Si-затравки монтируют вертикально в реакторе восстановления трихлорсилана и они должны обеспечивать устойчивость наращиваемых стержней поликристаллического кремния (см. рис. 2).

Процесс водородного восстановления проводят осаждением кремния из подаваемой в реактор парогазовой смеси трихлорсилана и водорода на разогретые прямым пропусканием электрического тока Si-затравки с исходным диаметром 5...10 мм. С течением процесса восстановления на Si-затравке наращивается поликристаллический кремний. Получаемые стержни поликристаллического кремния диаметром от 100 до 300 мм (в зависимости от цели процесса) используются для последующего выращивания монокристаллов и изготовления полупроводниковых приборов.

Процесс водородного восстановления силанов имеет технологические

особенности. В процессе реакции восстановления при температуре ~ 1050 °С атомы кремния осаждаются на поверхности Si-затравки, увеличивая массу поликристаллического стержня кремния. Однако на незначительном участке Si-затравки в области держателя новые слои поликристаллического кремния не осаждаются, вследствие усиленного теплоотвода непосредственно держателем (см. рис. 3 б).

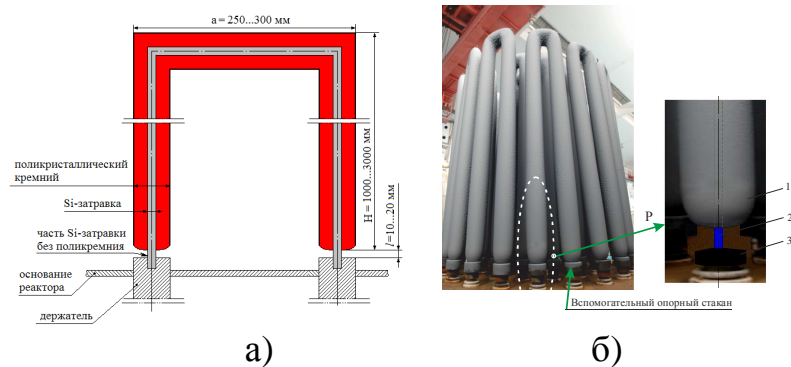


Рис. 3. Расположение поликристаллического кремния в реакторе: а – схема; б – вид поликристаллических стержней в реакторе после окончания процесса; Р – реконструкция крепления Si-затравки (выполнена авторами); 1 – стержень кремния; 2 – Si-затравка; 3 – держатель Si-затравки

Напряжения, которые возникают в Si-затравке, имеют две составляющие: напряжения сжатия $\sigma_{сж}$ от массы наращиваемого поликристаллического стержня и напряжения изгиба (растяжения-сжатия) $\sigma_{и}$ на участке l (см. рис. 3 а). Для упрощения оценки прочности Si-затравки, согласно [5], приняты следующие допущения:

– предел прочности при сжатии принят $\sigma_{сж} = 5250$ кг/см², как средняя величина из значений (4900...5600 кг/см²).

– предел прочности при изгибе принят $\sigma_{и} = 2100$ кг/см², как средняя величина из значений (700...3500) кг/см²;

– модуль упругости $E = 1,089 \cdot 10^6$ кг/см².

Напряжения сжатия $\sigma_{сж}$ определяли, в соответствии с рекомендациями [6-8], по следующей зависимости

$$\sigma_{сж} = \frac{Q}{F} = \frac{\frac{\pi D^2}{4} \cdot L \cdot \gamma}{\frac{\pi d^2}{4}} = \left(\frac{D}{d}\right)^2 \cdot L \cdot \gamma, \text{ кг/см}^2,$$

где Q – вес поликристаллического стержня, кг

F – площадь поперечного сечения Si-затравки, см²;

D – диаметр стержня поликристаллического кремния, см;

L – общая длина поликристаллического стержня, с учетом технологического удвоения и длины соединяющей перемычки a , $L = 2H + a$, см;

H – длина (высота) поликристаллического стержня, см;

γ – удельный вес кремния, кг/см³;

d – диаметр Si-затравки, см.

Для анализа в расчетах использовали следующие величины, близкие к практики промышленной технологии производства поликристаллического кремния: диаметр Si-затравки от 5 до 10 мм; диаметр поликристаллического

кремния от 50 до 300 мм; длину (высоту) поликристаллического стержня от 2000 до 3000 мм; длину перемычки принимали равной 250 мм. Результаты расчетов напряжения сжатия в Si-затравки приведены на рис. 4.

Как видно из рисунка, $\sigma_{сж}$ во всем исследованном диапазоне не превышает предела прочности и Si-затравка обеспечивает надежность процесса получения поликристаллических стержней кремния.

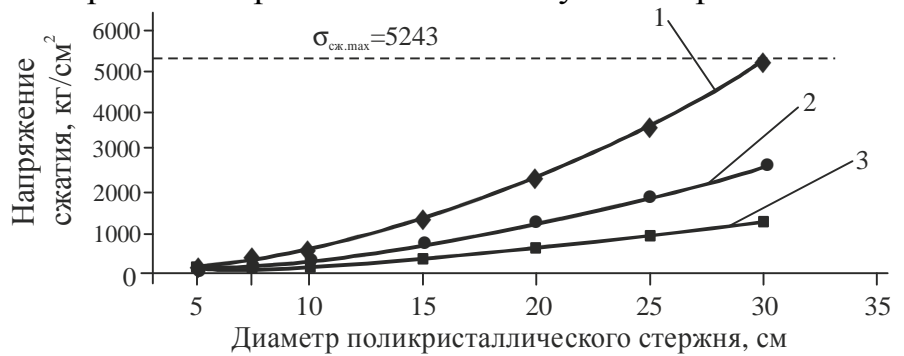


Рис. 4. Зависимость напряжения сжатия в Si-затравке от диаметра поликристаллического стержня и диаметра Si-затравки: 1, 2 и 3 – диаметр Si-затравки: 1 – 5 мм; 2 – 7 мм; 3 – 10 мм

Вторым фактором, влияющим на прочность Si-затравки, является изгиб ее под воздействием массы наращенного поликристаллического кремния. Напряжение изгиба определяется по зависимости

$$\sigma_u = \frac{M_u}{W},$$

где M_u – момент изгиба от сил инерции; $M=Q \cdot l$;

W – момент сопротивления опорной части (двух опор), $W=0,1d^3$.

Предельное напряжение для Si-основы определяется, как суммарное напряжения сжатия и напряжения изгиба: $\sigma_{пред} = \sigma_{сж} + \sigma_u$.

Максимальные напряжения в Si-затравке будут определяться следующим образом. Si-затравка подвергается сжатию от веса наращиваемого слоя поликристаллического кремния и изгибу от раскачивания, вызванного случайными возмущениями. При колебании возникают силы инерции и, соответственно, изгибающий момент в Si-затравке. Результирующие напряжения в Si-затравке в зоне растяжения $\sigma_{u, max}$ и зоне сжатия $\sigma_{сж, max}$ определяются по следующим зависимостям

$$\sigma_{пред} = \sigma_{сж} \pm \sigma_u = \frac{Q}{2F} \pm \frac{M_u}{W}.$$

$$\sigma_{u, max} = \sigma_{сж} - \sigma_{пред}; \quad \sigma_{сж, max} = \sigma_{сж} + \sigma_{пред}.$$

В соответствии с [8], знак «минус» указывает на растяжение, знак «плюс» – соответствует сжатию Si-затравки.

Максимальный изгибающий момент $M_{изг, max}$ в зоне растяжения составляет

$$M_{изг, max} = \sigma_{пред} \cdot W = \sigma_{пред} \cdot 2 \cdot 0,1d^3,$$

где 2 – коэффициент, учитывающий спаренные Si-затравки в процессе водородного восстановления хлоридов кремния.

В процессе наращивания поликристаллического стержня (увеличение его массы) на Si-затравку действует изгибающий момент, приводящий к наклону всего стержня (см. рис. 5 а).

При достижении или превышении предельной величины $\sigma_{и}$, Si-затравка приводится к разрушению, и, соответственно, к аварийному прекращению процесса производства поликристаллического кремния.

Угол наклона Θ сечения Si-затравки составит

$$\Theta = \frac{P_{пред} \cdot l^2}{2E \cdot J \cdot 2} = \frac{M_{изг, \max} \cdot l}{4E \cdot J} = \frac{\sigma_{пред} \cdot 2 \cdot 0,1d^3 \cdot l}{4E \cdot J} = \frac{(\sigma_{сж} + \sigma_{и}) \cdot 2 \cdot 0,1d^3 \cdot l}{4E \cdot J}, \text{ рад.}$$

где J – момент инерции сечения опорной части, $J=0,05d^4 \text{ см}^4$.

Максимально возможное отклонение (амплитуда колебания) на плече L

$$A = L \cdot \text{tg}\Theta = L \cdot \Theta = \frac{L \cdot (\sigma_{сж} + \sigma_{и}) \cdot 2 \cdot 0,1d^3 \cdot l}{4E \cdot J}, \text{ см},$$

где $\text{tg}\Theta = \Theta$, вследствие малости угла.

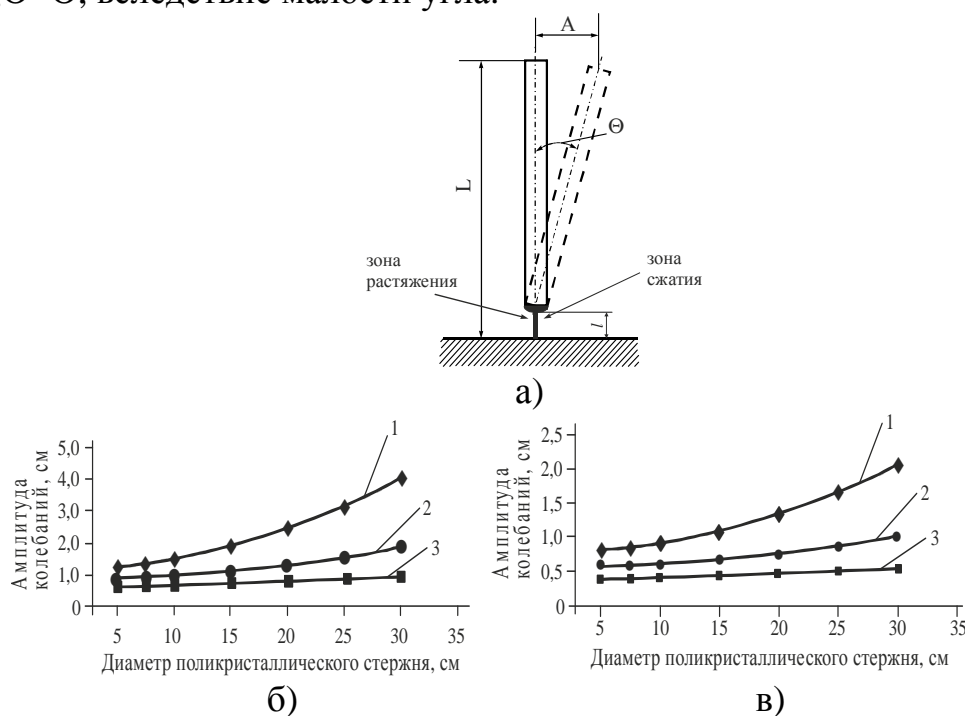


Рис. 5. Зависимость напряжения изгиба в Si-затравке от диаметра поликристаллического стержня и диаметра Si-затравки: а – схема изгиба Si-затравки; б – $\sigma_{и}$ при $L=3000$ мм; в - $\sigma_{и}$ при $L=2000$ мм; 1, 2 и 3 – диаметр Si-затравки: 1 – 5 мм; 2 – 7 мм; 3 – 10 мм

Результаты расчетов напряжения изгиба в Si-затравке приведены на рис. 5. При этом предельные значения отклонения поликристаллического стержня $A_{пред}$ составляют: для $d_{Si-затр}=0,5$ см – 1,16 см; $d_{Si-затр}=0,7$ см – 0,83 см; $d_{Si-затр}=1,0$ см – 0,58 см. При изготовлении поликристаллических стержней длиной 3000 мм напряжения изгиба в Si-затравке превышают предельные значения, что не обеспечивает надежность процесса. Поскольку максимально возможное отклонение находится в прямо пропорциональной зависимости от длины L стержня кремния, то изменением длины стержня можно регулировать его отклонение от предельных значений. Например, при длине стержня 2000 мм допустимым становится выращивание поликристаллических стержней кремния диаметром до 200 мм (см. рис. 5 в). В промышленной практике для повышения надежности процесса применяют технологический прием путем установки в области крепления Si-затравки (см. рис. 3 б) вспомогательного опорного стакана.

В процессе водородного восстановления хлоридов кремния вспомогательный опорный стакан зарастает осаждающимся поликристаллическим кремнием и создает дополнительную опору для стержня кремния, значительно повышая устойчивость поликристаллического стержня.

Выводы

В технологи производства стержней поликристаллического кремния следует обращать внимание на надежность процесса, с учетом предела прочности на изгиб Si-затравок. При обеспечении прочности на сжатие, колебания стержней, возникающие от собственных характеристик кремния и посторонних неуправляемых возмущений, могут привести к разрушению Si-затравки и созданию аварийных ситуаций в технологическом процессе. Для повышения надежности процесса целесообразно применять дополнительные технологические приемы, повышающие опорные характеристики стержней поликристаллического стержня.

Список литературы: 1. *Gunther, Edgar A.* Global Poly-si Demand-Supply. Photovoltaic Polysilicon Conundrum [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://guntherportfolio.com/2011/05/photovoltaic-polysilicon-conundrum/>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. англ. – выборка 01.07.2012. 2. *Tremblay, Jean-François.* OCI Bets On Polysilicon [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pubs.acs.org/cen/news/89/i18/8918notw6.html>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. англ. – выборка 25.07.2012. 3. *Osborne, By Mark.* IHS iSuppli: Polysilicon spot prices to stabilize at US\$23/kg by the end of 2013 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.pvtech.org/news/ihs_isuppli_polysilicon_spot_prices_to_stabilize_at_us23_kg_by_the_end_of_2, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. англ. – выборка 15.07.2012. 4. *Фалькевич, Э. С.* Технология полупроводникового кремния [Текст] / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоний, Л. Я. Шварцман, В. И. Яркий, И. В. Салли ; под ред. проф., докт. техн. наук Э.С. Фалькевича. – М : Металлургия, 1992. – 408 с. – Библиогр.: с. 399-407. – 1170 экз. – ISBN 5-229-00740-0. 5. *Реньян, В. Р.* Технология полупроводникового кремния [Текст] / В. Р. Реньян ; перевод с англ. *Туровского Б. М., Нашельского А. Я., Шушлебиной Н. Я., Баташева В. И. и Королькова А. Г.* под ред. *Шаикова Ю. М.* – М. : Металлургия, 1969. – 336 с. – Библиогр.: с. 322-332. – 2300 экз. 6. *Миролюбов, И. Н.* Пособие к решению задач по сопротивлению материалов [Текст] / И. Н. Миролюбов, С. А. Енгальчев, Н. Д. Сергиевский, Ф. З. Алмаметов, Н. А. Курицын, К. Г. Смирнов-Васильев, Л. В. Яшина. – М. : Высшая школа, 1967. – 482 с. – Библиогр.: с. 478-479. – 50000 экз. 7. *Дарков, А. В.* Сопротивление материалов [Текст] : Учебник для втузов / А. В. Дарков, Г. С. Шпиро. – изд. 4-е. – Высш. школа», 1975. – 654 с. – 90000 экз. 8. *Подскребко, М. Д.* Сопротивление материалов [Текст] : учебник / М. Д. Подскребко. - Минск: Выш. шк., 2007. – 797 с. – Библиогр.: с. 791-792. – 2700 экз. – ISBN 978-985-06-1293-9.

УДК 621.315.592

Про надійність процесу отримання полікристалічного кремнію із застосуванням кремнієвих затравок/ Червоний І. Ф., Реков Ю. В., Червоний В. Ф., Єгоров С. Г.// Вісник НТУ «ХП». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХП». – 2012. - № 44(950). С. 137 – 143.

Розглянуто вплив характеристик кремнієвих затравок на надійність технологічного процесу полікристалічних стержнів кремнію в процесі водневого відновлення хлорсиланів. Показано, що гранична міцність кремнію на вигин є лімітуючою ланкою при забезпеченні надійності технологічного процесу. Іл.: 5. Бібліогр.: 8 назв.

Ключові слова: кремній, полікристалічний кремній, міцність на вигин і стискування, кремнієва затравка, стійкість стержнів кремнію

UDK 621.315.592

About reliability of process of receipt polysilicon with the use of silicic fuses/ I. Chervony, Y. Rekov, W. Chervony, S. Egorov // Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2012. - №44(950). P. 137 – 143.

Influence of descriptions of silicon fuses is considered on reliability of technological process of polysilicon bars of silicon in the process of hydrogen renewal of silicon chloride. It is shown that maximum durability of silicon on a bend is a limiting link at providing of reliability of technological process. Im.:5 : Bibliogr.: 8

Keywords: silicon, polysilicon, durability on a bend and compression, silicic fuse, stability of bars of silicon

Надійшла до редакції 30.07.2012

УДК 537. 868

Б. Г. ЕМЕЦ, д-р физ.-мат. наук, проф., ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков;
Е. Б. АЛМАЗОВА, ассис, НТУ «ХПИ», Харьков

РОСТ ОБЪЕМА СВОБОДНОГО ВОЗДУХА В ВОДЕ, ОБЛУЧЕННОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ВОЛНАМИ

Получено, что облучение жидкой воды низкоинтенсивными электромагнитными волнами сантиметрового диапазона обеспечивает увеличение объема свободного воздуха, содержащегося в воде. Это изменение обусловлено переносом части газа, растворенного в воде, в воздушные пузырьки. Из.: 0. Библиогр.: 11 назв.

Ключевые слова: электромагнитные волны, облучение, воздушные пузырьки.

Введение

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важнейшими научными и практическими задачами.

Во многих технологических процессах используются вода и водные растворы. Качество конечного продукта, в значительной мере, определяется параметрами воды. Актуальными являются работы по поиску бесконтактных способов изменения свойств воды – путем облучения ее электромагнитными (ЭМ) волнами. Важным вопросом остается установление механизма, по которому ЭМ волны влияют на свойства воды.

Анализ последних исследований и публикаций.

В работах [1-4] продемонстрировано влияние ЭМ полей на параметры воды. Например, в [1,3,4] получено, что действие (при комнатной температуре) на водные образцы ЭМ волн низкой интенсивности (не превышающей 10 мВт/см²) изменяет некоторые физические свойства воды (в, частности, оптическую плотность), которые затем сохраняются в течение десятков минут. Авторы считают, что наблюдаемый результат – проявление значительных изменений в структуре жидкой воды. Такое объяснение не может быть признано корректным, поскольку как известно, интервалы времени между последовательными соударениями молекул в жидкости (при комнатной температуре) составляют $\tau_c \sim$

© Б.Г. ЕМЕЦЬ, О.Б. АЛМАЗОВА, 2012