

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Е.С. Ильин¹, М.А. Симаков¹, А.А. Андриюшин¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет
имени Г. Ф. Морозова»

В работе охватывается широкий спектр вопросов, начиная от физико-химических свойств кремния и заканчивая, но не ограничиваясь следующими методами его выращивания, такими как метод Чохральского и зонная плавка. Особое внимание уделено технологическим параметрам, влияющим на качество кристаллов.

Ключевые слова: монокристалл, кристаллическая решётка, кремний, полупроводник, фотоэлектрический элемент, методы очистки.

GROWING MONOCRYSTALLINE SILICON

E.S. Ilyin¹, M.A. Simakov¹, A. A. Andryushin¹

¹Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov

The work covers a wide range of issues, ranging from the physicochemical properties of silicon to, but not limited to the following methods of growing, such as the Chocril and Envisor Melting method. Particular attention is paid to the technological parameters affecting the quality of crystals.

Keywords: single crystal, crystalline structure, silicon, semiconductor, photovoltaic, purification methods.

Монокристаллический кремний является основным материалом для производства полупроводниковых устройств в микроэлектронике, наноэлектронике и других отраслях, включая производство фотоэлектрических элементов, составляющих солнечные панели. Этот процесс требует особых условий выращивания кристалла для получения кремния с однородной атомной структурой и минимальными погрешностями. В данной статье будут рассмотрены основные методы получения монокристаллического кремния: методы Чохральского и зонной плавки, и некоторые другие.

Кремний получил своё название от старославянского слова «кремень» (дано Г. И. Гессом) и является вторым по распространённости элементом на Земле после кислорода. На его поверхности на воздухе практически мгновенно образуется слой двуоксида кремния толщиной 1-2 нм, затем толщина постепенно возрастает до 5-6 нм. Двуокись кремния (SiO_2) – в то же время основная составляющая песка и кварца, из которых получают поликристаллический кремний. Однако в этих формах вещество не подходит для прямого использования в электронике из-за примесей и несоответствия его структуры монокристаллической кубической решётке. Для производства полупроводников используется кристалл, в котором атомы кремния расположены в строгом порядке по всему объёму материала.

1. Подготовка исходного сырья

В природном состоянии кремний содержит множество примесей, таких как железо, алюминий и другие металлы, которые, попадая в расплав поликристалла на одном из этапов, ухудшают его полупроводниковые свойства. Чтобы получить кремний высокой чистоты (не менее 99,9999 %), сырьё проходит следующие этапы обработки:

- Карботермическое восстановление кварцевого песка. Диоксид кремния (SiO_2) восстанавливают в электродуговой печи с графитовыми электродами, нагревая до температур от 1500°C до 1900°C и выше. Сначала, при относительно низкой температуре, двуокись кремния реагирует с графитом, образуя карбид кремния и угарный газ. Затем на кварцевый песок начинает воздействовать сам карбид, выделяя атомарный кремний. В результате реакции образуется технический кремний с чистотой 98–99%.
- Далее сырьё подвергается химической очистке, в том числе с помощью хлорирования, при котором образуются летучие соединения — трихлорсилан (SiHCl_3) или тетрахлорид кремния (SiCl_4). Эти соединения очищаются дистилляцией, а затем вновь восстанавливаются до чистого кремния с помощью водорода.
- Затем поликристаллический кремний разливается в формы для дальнейшего удобного выращивания.
- Очищенный кремний, полученный этим методом, имеет форму поликристаллических слитков, которые затем используются в процессах выращивания монокристаллов.

2. Метод Чохральского (Czochralski Process)

Наиболее распространенный метод выращивания монокристаллов кремния — это метод Чохральского, открытый польским физиком Яном Чохральским в 1916 году, когда он уронил ручку в тигель с расплавленным оловом и заметил в образовавшемся слитке монокристалл. Метод позволяет получать крупные монокристаллы с высокой степенью чистоты.

Последовательность действий в методе следующая.

Поликристаллический кремний помещают в тигель, изготовленный из высокочистого кварца или графита, который находится в атмосфере инертного газа (например, аргона). Тигель нагревают до температуры около 1420°C , что чуть выше температуры плавления кремния (1414°C).

В расплавленный кремний погружают монокристаллическую затравку, имеющую правильную кристаллическую структуру. В неё начинается рост монокристалла, могущего превысить размер и массу затравки в тысячи и более раз.

Затравочный кристалл медленно вытягивают из расплава, одновременно вращая его и тигель. Скорость вытягивания контролируется очень точно, так как она влияет на диаметр получаемого слитка (обычно от 100 до 300 мм). В процессе вытягивания атомы кремния из расплава присоединяются к затравочному кристаллу, следуя его кристаллической структуре.

Важной особенностью является поддержание стабильной температуры и равномерного распределения тепла, так как слишком быстрое охлаждение или неравномерность может привести к дефектам в кристалле.

После завершения процесса вытягивания получают цилиндрический слиток монокристаллического кремния, который разрезают на пластины для дальнейшего использования в производстве электроники. Обычно цилиндр имеет конический наконечник с такой же гладкой поверхностью, как и основной цилиндр, который благодаря такой поверхности и плавному сужению предотвращает термический шок от теплового расширения кристалла.

3. Метод зонной плавки (Float Zone)

Данный метод был разработан в 1950-х годах и широко применяется для получения сверхчистого кремния, позволяя добиться еще большей чистоты, чем при методе Чохральского. Метод был предложен Уильямом Пфанном в 1952 году, и к настоящему времени используется для очистки более 1500 веществ, включая, помимо прочих, алюминий, железо, титан, тантал и германий.

Основан на различной растворимости примесей в твёрдой и жидкой фазах. В результате последовательного расплавления отдельных частей вещества примеси скапливаются в одной части исходного образца.

Ёмкость, содержащая расплав для кристаллизации, в данном методе называется лодочкой. Лодочка – тугоплавкая, и состоящая из химически инертного материала по отношению к очищаемому веществу. Если по этим параметрам не удалось подобрать материал для лодочки, используется метод бестигельной зонной плавки, являющийся лучшим для тугоплавких очищаемых материалов.

Кристаллизация начинается на одном конце расплава и распространяется по объёму вещества с перемещением индукционного высокочастотного нагревателя. Скорость перемещения нагревателя ограничена скоростью диффузии примеси, а максимальные габариты лодочки – около 50 см в длину на 2-3 см в ширину с длиной расплавленной зоны около 5 см.

По сравнению с кристаллами, выращенными методом Чохральского, возрастает время жизни и подвижность носителей заряда. Однако для кристаллов, выращенных таким методом, характерна более высокая плотность дислокаций, происходящая из-за резких температурных перепадов и несовершенных решений относительно температурных условий при высокочастотном нагреве.

4. Другие методы

Очевидно, для использования полученных монокристаллов кремния, которые могут достигать массы 265 кг, обычной задачей является разрезание их на тонкие пластины и выравнивание их поверхности.

Высокие затраты на такие задачи стали причиной развития методов выращивания кремния непосредственно в виде тонких лент.

Одним из таких методов является EFG (Edge-Defined Film-Feed Growth Method, или способ с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста). Используется для выращивания труб из сапфира, лент, цилиндров. Однако, ленты, выращенные таким способом, имеют высокую плотность дислокаций и двойников по сравнению с предыдущими из-за попадания в небольших количествах атомов углерода и, соответственно, включений карбида кремния (SiC).

Существуют методы выращивания дендритных лент, также применяющихся для изготовления фотоэлектрических элементов. Этот метод был доведён до опытного производства фирмой Westinghouse в 1966–1967 годах, с КПД солнечных панелей на его основе около 10% [Riel, 1973].

Метод вакуумно-термического испарения требует высокой температуры источника испарения (более 1800°C) и высокий вакуум (не более $1,53 \cdot 10^{-5}$ Па) для предотвращения реакции кремния с кислородом. КПД солнечных элементов, в основе которых лежит этот метод, достигал 3% [Feldman e. a., 1980].

Более широко применяется метод химического осаждения из паровой фазы, основанный на разложении SiCl_4 , SiHCl_3 [Chu e. a., 1967] или кремнийорганических соединений на горячей подложке.

Заключение

В данной статье рассмотрен процесс кристаллизация кремния, а также основные методы получения его монокристаллов, включая методы Чохральского; зонной плавки; способ с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста; способ выращивания дендритных лент; вакуумно-термического испарения и химического осаждения, а также основные применения этих методов и сравнительные преимущества и недостатки.

Список литературы

1. Фаренбрух, А. Л. Солнечные элементы: теория и эксперимент / А. Л. Фаренбрух; Пер. с англ. И.П. Гавриловой, А.С. Даревского; Под ред. М.М. Колтуна. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 277, [1] с. ил.; 22.
2. Зиновьев В. Г., Карпов В. В., Фиалковский О. П. Процессы полупроводниковых производств. Учебное пособие. Часть I. — М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2011 – 80с., ил.
3. Сумин, В. И. Особенности выбора членов экспертной группы для анализа функционирования сложной организационной системы силовых структур / В. И. Сумин, А. С. Дубровин, И. С. Куцева // Моделирование систем и процессов. – 2024. – Т. 17, № 4. – С. 77-83. – DOI 10.12737/2219-0767-2024-17-4-77-83. – EDN ISTAML.
4. Ватуев, А. С. Оптимизация методов испытаний и алгоритмов оценки стойкости полевых транзисторов к различным видам радиации с применением перспективного испытательного оборудования / А. С. Ватуев, А. А. Шарапов, А. И. Озеров // Моделирование систем и процессов. – 2024. – Т. 17, № 3. – С. 16-25. – DOI 10.12737/2219-0767-2024-14-23. – EDN QFRURQ.
5. Коробова, Л. А. Системный подход при решении прикладных медицинских диагностических задач / Л. А. Коробова, Т. А. О. Эйнуллаев, Р. В.

Тэн // Моделирование систем и процессов. – 2024. – Т. 17, № 3. – С. 52-61. – DOI 10.12737/2219-0767-2024-50-59. – EDN PSBDLB.

6. Формализация верификации топологии и электрической схемы для систем автоматизированного проектирования / Т. В. Скворцова, К. В. Зольников, А. М. Плотников, И. В. Скоркин // Моделирование систем и процессов. – 2024. – Т. 17, № 3. – С. 61-70. – DOI 10.12737/2219-0767-2024-59-68. – EDN DUYQHJ.

References

1. Farenbrukh, A. L. Solar elements: theory and experiment / A. L. Farenbrukh; Per. from English. I.P. Gavrilova, A.S. Darevsky; Ed. MM. Koltuna. – М.: Energoatomizdat, 1987. – 277, [1] p. Il.; 22.

2. Zinoviev V.G., Karpov V.V., Fialkovsky O. P. Processes of semiconductor production. Textbook. Part I. – М.: Micht named after M.V. Lomonosov, 2011 – 80s., Il.

3. Sumin, V. I. Features of choosing members of the expert group to analyze the functioning of the complex organizational system of power structures / V. I. Sumin, A. S. Dubrovin, I. S. Kushcheva // Modeling of systems and processes. -2024.-T. 17, No. 4.-S. 77-83. -DOI 10.12737/2219-0767-2024-17-4-77-83. – Edn Istaml.

4. Vatuyev, A. S. Optimization of test methods and algorithms for assessing the resistance of field transistors to various types of radiation using promising testing equipment / A. S. Vatuev, A. A. Sharapov, A. I. Ozerov // Modeling systems and processes. -2024.-T. 17, No. 3.-S. 16-25. -DOI 10.12737/2219-0767-2024-14-23. – Edn Qfruurg.

5. Korobova, L. A. A systematic approach to solving applied medical diagnostic problems / L. A. Korobova, T. A. O. Eynullaev, R. V. Ten // Modeling of systems and processes. – 2024. – Vol. 17, No. 3. – pp. 52-61. – DOI 10.12737/2219-0767-2024-50-59. – EDN PSBDLB.

6. Formalization of topology verification and electrical circuit for computer-aided design systems / T. V. Skvortsova, K. V. Zolnikov, A.M. Plotnikov, I. V. Skorkin // Modeling of systems and processes. – 2024. – Vol. 17, No. 3. – pp. 61-70. – DOI 10.12737/2219-0767-2024-59-68. – EDN DUYQHJ.