



РАФИНИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКИ

В. А. Березос, А. Г. Ерохин

Проведен эксперимент по рафинированию кремния способом электронно-лучевой плавки примесей. Измерено содержание примесей в образцах кремния до и после ЭЛП на установке INA-3 методом масс-спектрометрии вторичных постиионизированных нейтральных частиц. Показано, что электронно-лучевой переплав может быть эффективным способом рафинирования кремния от примесей.

Experiment on silicon refining was made using the method of electron beam melting of impurities. The content of impurities was measured in samples of silicon before and after EBM in unit INA-3 by the method of mass spectrometry of secondary post-ionized neutral particles. It is shown that the electron beam remelting can be a rather effective method of silicon refining from impurities.

Ключевые слова: кремний; примеси; рафинирование; электронно-лучевой переплав

Для развития солнечной энергетики требуется создание новых технологий производства кремния, обеспечивающих радикальное снижение его стоимости. В настоящее время 80 % солнечных элементов как наземного, так и космического назначения изготавливают на основе монокристаллического кремния. Более половины себестоимости монокристалла составляет стоимость кремниевого сырья — поликристаллического кремния высокой чистоты, произведенного по технологии водородного восстановления хлоридов кремния [1].

Полный цикл производства кремния, включая получение поликремния, существует лишь в трех странах: США, Японии и Германии. Всего семь корпораций из этих стран контролируют мировой рынок, что позволяет им держать цены и прибыль на довольно высоком уровне [2]. Поэтому другие страны крайне заинтересованы в собственном производстве кремния.

Возрастающие потребности в фотоэлектрических преобразователях и модулях для солнечных электростанций формируют неудовлетворенный спрос на поликремний для их производства. Прогнозируемый дефицит на ближайшую перспективу колеблется от 5 до 15 тыс. т поликремния в год [2]. В этих условиях расширение мощностей по производству поликремния имеет хорошую экономическую перспективу.

В настоящее время в целях снижения стоимости солнечных элементов при их изготовлении используются отходы полупроводникового кремния, которые образуются при производстве изделий микроэлектроники. Однако количество таких отходов ограничено и не сможет удовлетворить растущий

спрос в ближайшем будущем. Кроме того, при получении поликристаллических кремниевых слитков путем плавления из отходов полупроводникового кремния возникает проблема загрязнения расплава примесями из материала тигля.

Избежать этого можно за счет существенного улучшения качества кристаллического кремния, получаемого способом карботермического восстановления в электродуговых печах, который после последующей относительно простой и недорогой очистки станет пригодным для изготовления солнечных элементов. Исключение из цикла производства кристаллического кремния хлорсиланового передела и водородного восстановления позволит существенно уменьшить его стоимость.

Среди всех современных способов специальной электрометаллургии электронно-лучевая плавка (ЭЛП) является наиболее эффективным способом рафинирования металлов, широко применяемых в исследовательской практике и промышленности [3]. Традиционное использование технологии ЭЛП с промежуточной емкостью при выплавке слитков обеспечивает удаление из металлов неметаллических включений, газов и примесей с высокой упругостью пара.

В литературе отсутствуют данные о попытках рафинирования кремния способом ЭЛП.

В данной работе использовали ЭЛП для рафинирования кристаллического кремния от примесей.

Исследования проводили на электронно-лучевой установке УЭ-208 [3]. В качестве исходного материала использовали кристаллический кремний марки Кр0 ГОСТ 2169-69, поставленный ООО «Солнечная энергетика» (г. Омск, Россия). С целью предотвращения загрязнения расплава кремния в ходе экспериментальных плавов изготовили двухсекционную промежуточную емкость, сливной

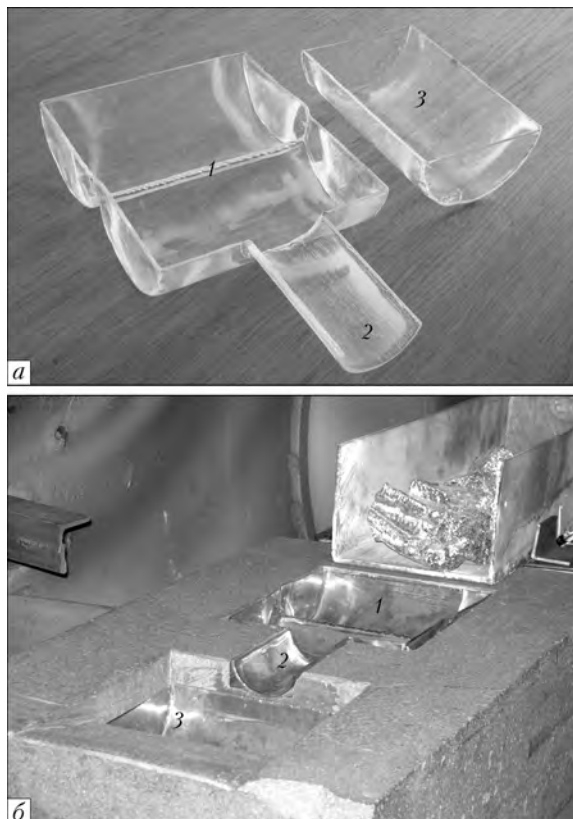


Рис. 1. Двухсекционная промежуточная емкость (1), сливной лоток (2) и изложница (3) из кварцевого стекла (а) и кварцевого стекла в графитовой форме (б)

лоток и изложницу из кварцевого стекла, в которых происходил процесс плавления, рафинирования и кристаллизации (рис. 1, а). Кварцевую двухсекционную промежуточную емкость, сливной лоток и изложницу помещали в графитовую форму (рис. 1, б).

Во время экспериментов кремний сплавлялся в кварцевую двухсекционную промежуточную емкость электронными лучами, а расплав поддерживался в жидком состоянии (рис. 2).

Рафинирование кремния в процессе плавки происходило в трех зонах: в первой секции промежуточной емкости — путем осаждения включений высокой плотности (таких как карбид кремния), во второй секции — за счет испарения примесных элементов с высокой упругостью пара и в кварцевой изложнице — путем зонной очистки от примесей с различной растворимостью в твердой и жидкой фазах.

После выдержки расплава при температуре примерно 1500 °С в течение 10 мин в кварцевой двухсекционной промежуточной емкости производили слив через сливной кварцевый лоток в изложницу из кварцевого стекла, где происходила кристаллизация расплава кремния. Во время формирования слитка по поверхности кристаллизующегося расплава производили медленное сканирование электронным лучом в одном направлении вдоль большей стороны кварцевой изложницы со скоростью движения жидкого расплава $v = 5$ мм/мин. Сканирование осуществляли от левого борта кварцевой изложницы к правому, причем при достижении последнего луч резко возвращался к противоположному краю, в результате чего в каждый момент времени



Рис. 2. Процесс плавления кремния в электронно-лучевой установке УЭ-208

расплавленной являлась 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.

Суммарная мощность электронно-лучевого нагрева составляла 50 кВт. Поскольку у большинства примесей растворимость в жидкой фазе выше, чем в твердой [4], то в зоне кристаллизации примеси в жидком состоянии перемещались в торец слитка, где затем находились в твердом состоянии до окончания формирования слитка в изложнице. Остывание слитка производилось в вакууме, после чего он извлекался из кварцевой изложницы. Загрязненный примесями торец слитка отрезали. Из центральной части полученного слитка отобрали образцы для количественного элементного анализа.

С этой целью изготавливали образцы с плоской областью исследования диаметром 15 мм и шероховатостью поверхности не более 0,2 мм. Попытки изготовить сколы с необходимыми параметрами для измерений были неудачными. Поскольку материал представляет собой поликристалл, его скол отличается развитой поверхностью с неоднородностями на уровне 0,5... 1,0 мм. В неоднородностях скапливаются примеси, которые при измерениях вносят значительные погрешности. Поэтому для получения ровной поверхности перед проведением анализа образцы подвергались сухой механической шлифовке с последующим травлением анализируемой поверхности.

Измерения образцов кремния до и после ЭЛП проводили на установке INA-3 (Leybold-Heargues, Германия) методом масс-спектрометрии вторичных ионизированных нейтральных частиц (МСВНЧ) при следующих параметрах измерения:

- уровень вакуума — 5×10^{-3} Па;
- область распыления плазмы — диаметр 8 мм;
- область сканирования ионного пучка — 2×2 мм;
- энергия первичных ионов — 1,5 кэВ;
- первичный ионный ток — 1 мА;
- рабочий газ — аргон 99,998, %;
- глубина области анализа — 0,8... 1,5 мкм;
- диапазон исследованных масс — $1,66 \cdot 10^{-24}$...
... $3,32 \cdot 10^{-22}$ г;
- масс-разрешение — $4,98 \cdot 10^{-22}$ (лучше $9,9 \cdot 10^{-25}$ г);
- чувствительность — не более $2 \cdot 10^{-6}$ %.

Типичный вид спектра образца после ЭЛП приведен на рис. 3.

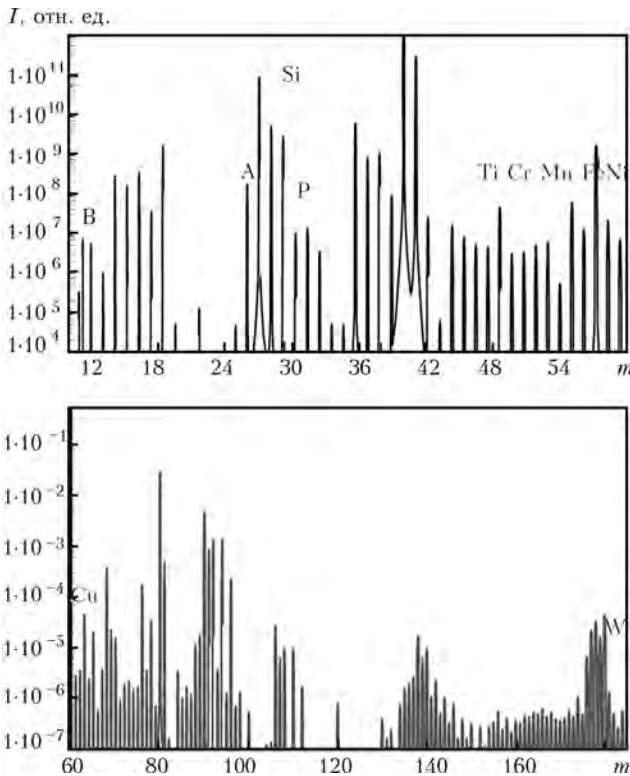


Рис. 3. МСВНЧ спектра образца после ЭЛП; I — интенсивность; m — атомная масса элементов

Содержание примесей в кристаллическом кремнии Кр0 до и после ЭЛП			
Элемент	Массовая доля примесей, %		$C_{эф}$, %
	$C_{исх}$	$C_{элп}$	
B	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	7
Mg	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	88
Al	0,30	0,16	47
P	$18 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	50
Ca	0,11	0,015	86
Ti	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	19
Cr	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	12
Mn	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	18
Fe	0,62	0,49	20
Ni	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	7
Cu	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	1
As	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	76

При расчетах концентраций использовались коэффициенты элементной чувствительности стандартной программы обработки данных установки INA-3.

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

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

где $C_{эф}$ — эффективность рафинирования, %; $C_{исх}$ — массовая доля примесей в исходном материале, %;

$C_{элп}$ — массовая доля примесей в материале после ЭЛП, %.

Анализ химического состава выплавленных слитков показал, что в процессе ЭЛП происходит рафинирование кремния от газов и металлических примесей. Для большинства примесей в кремнии характерны очень низкие значения эффективного коэффициента распределения ($Al - 2,8 \cdot 10^{-3}$, $Ti - 2 \cdot 10^{-6}$, $Fe - 6,4 \cdot 10^{-6}$) [5], поэтому при кристаллизации они переходили из твердой фазы кристаллизующегося слитка в жидкую зону расплава, перемещаемую электронно-лучевым нагревом на торец слитка. Из этого следует, что кристаллизацию можно использовать в качестве эффективного способа очистки кремния при ЭЛП. Бор, у которого давление паров меньше, чем у кремния, и коэффициент распределения составляет 0,8, практически не удалялся. Благодаря высокой температуре процесса рафинирования и наличию вакуума содержание фосфора и алюминия уменьшилось в ходе ЭЛП в два, мышьяка — в четыре, кальция — в семь, магния — в девять раз.

Таким образом, процесс ЭЛП может быть эффективным способом рафинирования кремния от примесей.

Выводы

1. Предложено использовать электронно-лучевую плавку для улучшения качества кристаллического кремния.
2. Разработана конструкция двухсекционной промежуточной емкости из кварцевого стекла для плавки и рафинирования кремния способом ЭЛП.
3. Установлено, что для рафинирования кремния при ЭЛП дополнительно использовали механизм зонной очистки.
4. Определено, что при переплаве кремния способом ЭЛП происходит эффективное удаление таких примесей, как магний, алюминий, фосфор, кальций, мышьяк и др.
5. Показана необходимость продолжения исследований по интенсификации процессов удаления бора, углерода, никеля, меди из кремния при ЭЛП.

1. Полупроводниковый кремний: Теория, 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 кремниевого сырья в 2006–2010 гг. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2006. — № 4. — С. 3–8.
3. Электронно-лучевая плавка / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 265 с.
4. Зонная плавка / Под ред. В. Н. Вигдоровича: Сб. науч. тр. — М.: Мир, 1970. — 366 с.
5. Способы получения особо чистых неорганических веществ / Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блюм и др. — Л.: Химия, 1969. — 480 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАНУ, Киев

Поступила 06.04 2009