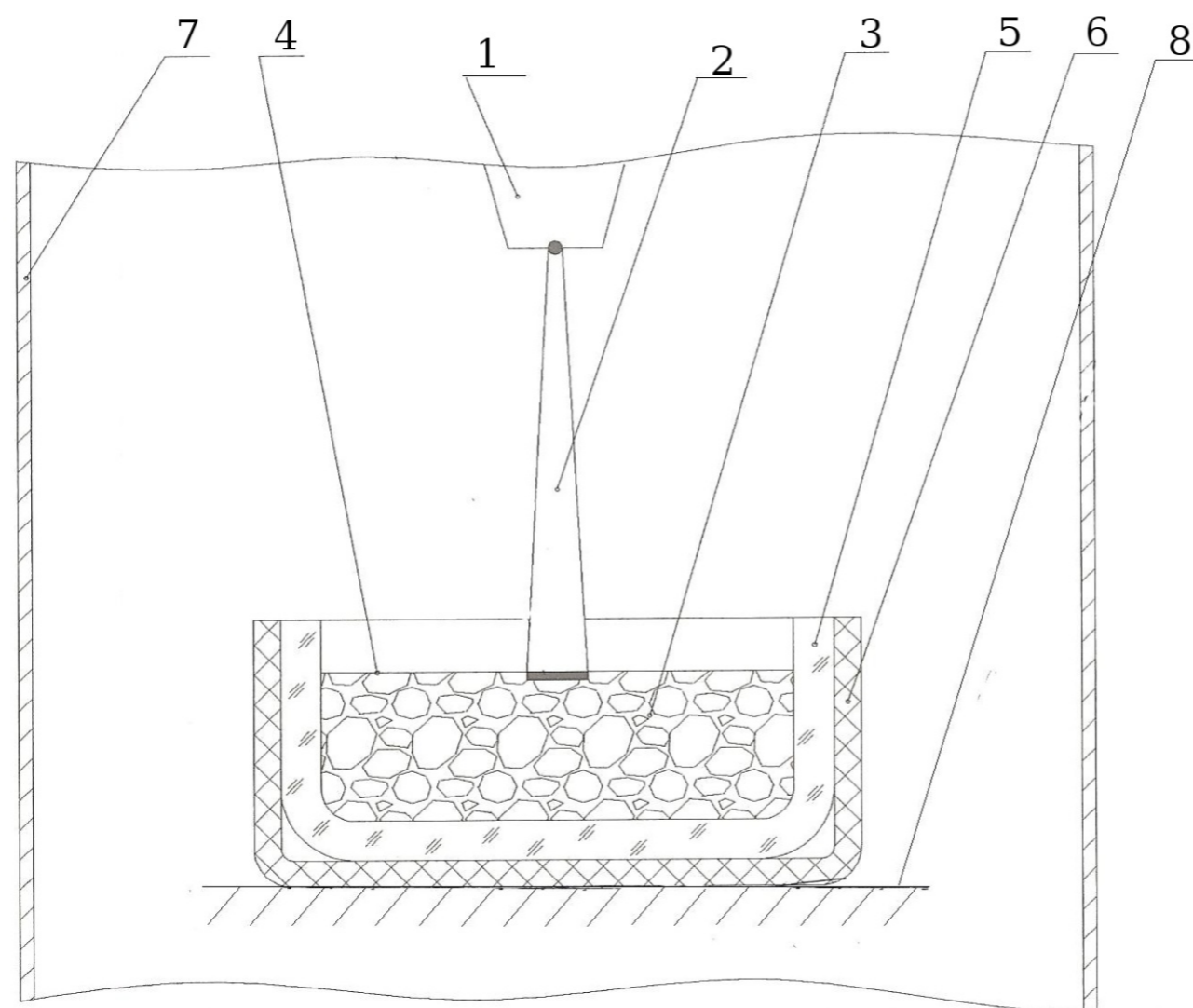


МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА MG-КРЕМНИЯ

Кравцов Ал.А., Кравцов А.А.,
ООО «КЕПП-сервис», Москва

В ходе экспериментов по использованию кремния металлургического качества для производства материала, примененного для нужд солнечной энергетики, нами была поставлена задача максимизации доли используемого металлургического кремния. Ее решение предполагало очистку металлургического кремния от примесей. Результаты по очистке от бора и углерода приведены в [1]. Для очистки от примесей N-типа использовалась вакуумная ректификация с электронным лучом в качестве источника нагрева.

СХЕМА УСТАНОВКИ



1 — Электронно-лучевая пушка; 2 — электронный луч; 3 — очищаемый материал; 4 — поверхность расплава; 5 — кварцевый тигель; 6 — графитовый тигель; 7 — камера; 8 — охлаждаемое основание.

ОЦЕНКА ФОНА УСТАНОВКИ

	Поликремний (REC)	После ЭЛП	Требования к сырью солнечного качества
Донорные примеси, ppma	0.1	< 3	< 3000
Акцепторные примеси, ppma	0.03	-	< 5000
Удельное сопротивление, Ом*см	500	80	> 1

МОДЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА МАЛОЙ ЗАГРУЗКИ

Для количественной оценки параметров процесса очистки была использована формула[2]:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = - \frac{\beta A C_0 M_{Si}}{m \sqrt{2 \pi R T M_{dop}}} e^{\frac{\Delta \bar{H} - \Delta G^0}{RT}}$$

где $\Delta \bar{H}$ — избыточная теплота образования регулярного раствора, ΔG^0 — свободная энергия испарения примеси, M_{dop} — ее молярная масса, T — температура, A — площадь зеркала расплава, m — масса загрузки, C_0 — начальная концентрация примеси, β — эмпирический параметр для учета геометрии.

В модельных процессах было использовано сырье — кремний полупроводникового качества с повышенным содержанием мышьяка. Были опробованы различные температурные условия за счет изменения режимов работы оборудования. Основными критериями служили глубина достигнутой очистки и целостность оснастки. Были вычислены эффективные температуры процессов и проведена оценка требуемого времени для достижения целевых уровней очистки.

Масса загрузки, г	Начальная концентрация, ppma	Конечная концентрация, ppma	Конечное сопротивление, Ом*см	Эффективная температура, К	Время процесса, мин	Средняя скорость очистки, мин ⁻¹	Целевое время процесса, мин
1000	220	1-1.6	0.1-0.16	1707	60	2.82	354
1000	120	0.4	0.2-0.8	2187	15	20	50
1300	120	0.6	0.2	2533	10	20	50

АПРОБАЦИЯ МАТЕРИАЛА ПРИ ЗАГРУЗКЕ 15кг

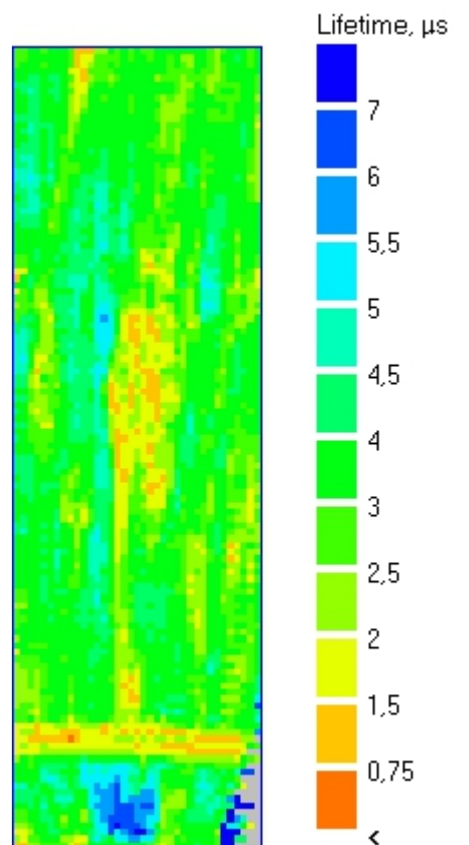
Дальнейшее увеличение загрузки до 15кг. Не выявило каких-либо проблем. Из полученного материала вырастили несколько слитков по методу Чохральского диаметром 150мм (ПХМЗ):

Слиток	Сопротивление, Ом*см	Тип	Время жизни, мкс	Содержание углерода, ppma
1	5.1-16	100% N	26-45	1.66-5.4
2	2.0-4.3	100% N	31-40	1.18-4.6

АПРОБАЦИЯ МАТЕРИАЛА ПРИ ЗАГРУЗКЕ 25-35кг

При массе загрузки в 25-35 кг мы столкнулись с ростом числа примесей. Несмотря на удовлетворительное сопротивление, материал обладал слишком низким временем жизни. Измерения проводились на мультикристаллических слитках, выращенных методом направленной кристаллизации.

Слиток	Сопротивление, Ом*см	Тип	Геометрия	Содержание углерода, ppma
1	1.8-2.3	100% P	225x225x140	3.5-5.2
2	3.5-4.0	100% P	225x225x140	2.6-4.1



В конструкцию установки были внесены изменения, которые позволили снизить содержание металлических примесей вплоть до уровней обнаружения. Содержания металлов в 35 кг слитках, получаемых по технологии 1 и 2 модификации приведены ниже (концентрации выражены в ppmw):

Примесь	Fe	Ni	Cr	Mg	Al	Cu	Ti	Mn	Pb	Sn	Zn	Sb	Ca
Модиф. 1	30	0.3	0.5	0.4	0.2	0.03	0.2	0.06	0.02	0.04	0.1	0.02	3
Модиф. 2	0.2	0.02	0.06	0.04	0.06	0.01	0.06	0.02	0.02	0.02	0.07	0.02	0.5

АПРОБАЦИЯ МАТЕРИАЛА ПРИ ЗАГРУЗКЕ 50кг

После внесения конструктивных изменений при увеличении загрузки до 50кг качество материала не ухудшилось. Из полученного материала вырастили несколько слитков по методу Чохральского диаметром 150мм (Пролог-Семикор Киев):

Слиток	Сопротивление, Ом*см	Тип	Время жизни, мкс	Содержание углерода, ppma
1	1.6-1.8	100% P	> 10	< 2.9
2	1.3-1.55	100% P	> 9	< 3.0
3	1.6-1.8	100% P	> 12	< 1.6

Литература:

- Р.И.Гучетль, А.А.Кравцов "Экспериментальное изучение очистки кремния от бора с использованием плазменного нагрева" Изв. Вузов. Материалы электронной техники -2009- №4- С. 18-20
- Шашков Ю.М., Металлургия полупроводников, М.: Металлургиздат, 1960