

Разнообразие подходов для получения кремниевого сырья

Мы используем технологии концентрированного нагрева как альтернативу привычным резистивным и индуктивным процессам

Целью деятельности нашего предприятия является получение конкурентоспособного кремния для выращивания монокристаллов различного назначения. Наиболее распространенным в мире для монокристаллического кремния является производство сырья - поликристаллического кремния, включающее в себя:

- 1) хлорирование исходного кремния металлургического качества
- 2) ректификацию хлорсиланов
- 3) последующее получения чистого кремния из хлорсиланов непосредственно или через получение и разложение моносилана.

Упомянутые процессы весьма энергоемки и предполагают использование хлора.

Высокочистый кремний, сильно легированный различными примесями в ходе производства монокристаллов, не может быть использован в дальнейшем для нужд электроники и используется фактически так же, как металлургический кремний, служивший сырьем для процесса хлорирования. *Нам удалось очистить такой кремний от примесей мышьяка и сурьмы, не внося дополнительных загрязнений и использовать его при выращивании монокристаллов для солнечных батарей .*

Другая разработка - процесс получения стержней кремния для последующего использования в процессе FZ. FZ-метод, кроме собственных технологических ограничений, сталкивается с ограничениями по диаметру получаемых стержней, пригодных для его проведения. Вследствие напряжений, возникающих в стержнях кремния, при их осаждении из газовой фазы, стержни неконтролируемо разрушаются на разных этапах последующей обработки. В частности до сих пор отсутствует информация о доступности поликристаллических стержней диаметром 200 и более миллиметров. *Полученные нами лабораторные образцы показали, что вытянутые нами стержни пригодны для FZ процесса, но необходимо продолжить развитие этой технологии .*

Результаты научно-исследовательской деятельности предприятия, полученные в 2013-2014 г.г. были доложены на ряде международных конференций [1-5] и коротко изложены ниже.

Электронно-лучевой нагрев в технологии кремния

Мы получаем конкурентоспособный материал для выращивания монокристаллов кремния различного назначения

Очистка кремния для CZ&DSS процессов

Разработан процесс очистки вторичного электронного кремния, легированного при первичном производстве примесями типа мышьяк, сурьма и фосфор. Чистота такого кремния уступает чистоте поликристаллического, полученного в ходе очистки и обработки хлорсиланов, но вполне удовлетворяет требованиям к качеству кремния для солнечной энергетики.

Результаты процессов электронно-лучевой очистки кремния

NN	Вес загрузки (кг)	Площадь расплава (см ²)	Время процесса (мин)	Сопротивление (Ω*см)	
				Начальное	Конечное
1	1	172	60	N0.005	N0.1-0.16
7	15	539	120	N0.02	N0.4-0.5
10	25	794	180	N0.02	N0.84-1.4
15	35	911	300	N<0.01	N0.2-4
16	50	1486	300	N<0.01	N0.2-6

Контрольные процессы, проведенные с плавлением поликристаллического кремния в тех же условиях, свидетельствуют о низком уровне загрязнений, вносимых в технологическом процессе

Содержание примесей в поликремнии после проведения электронно-лучевой обработки

	Исходный поликремний (REC)	Кремний после процесса	Требования к чистоте материала для фотовольтаики
Донорные примеси (ppb)	0.1	<3	<3000
Акцепторные примеси (ppb)	0.03	-	<5000
Сопротивление (Ω*см)	500	80	>1

Получение стержней для FZ процесса

На оборудовании первого поколения для выращивания были получены стержни массой до 23 кг и диаметром до 130 мм, из которых были выращены монокристаллы, показанные на рисунке с характеристиками, представленными в таблице.



В-3-10

В-3-20

	В-3-10		В-3-20	
	Затравка	Верхний торец	Затравка	Верхний торец
Тип проводимости	P	P	P	N
Сопротивление (Ω*см)	2.1	2.2	180	17
Время жизни ннз (μs)	1780	1254	2279	300

Результаты подтолкнули к развитию технологии и оборудования для ее реализации.

Перспективность развития избранного направления

Тестирование полученных продуктов показывает их практическую применимость

Очистка кремния для CZ&DSS процессов

Тестирование очищенного кремния в различных компаниях: Topsil Semiconductor Materials A/S (Poland), PCMP (Russia) and Prolog-Semicon (Ukraine), со 100% использованием этого типа сырья, показало одинаковый результат - монокристаллы кремния без дислокаций получены без затруднений, как из стандартного сырья.



Электрические свойства полученных монокристаллов, как пример, приведенные в таблице, соответствуют требованиям к кремнию для «солнечных» фотопреобразователей, а сравнительный анализ их эффективности планируется оценить в 2015 году на основе пластин 156x156 мм.

Параметры	Слиток 1	Слиток 2
Длина, мм	184	223
Вес, кг	14.9	17.3
Диаметр, мм	210.2	204-205
Тип проводимости	P	P
Сопротивление верх ($\Omega \cdot \text{см}$)	3.6-4.0	2.7-3.0
Сопротивление низ ($\Omega \cdot \text{см}$)	2.8-3.0	2.6-2.7
Время жизни ннз (μs)		27-30

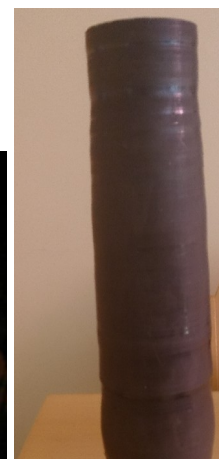
Опытно-промышленные поставки очищенного кремния успешно начались.

Получение стержней для FZ процесса

Показана возможность выращивания кристаллов диаметром до 240 мм при ручном управлении технологическим процессом. При этом процесс не содержит принципиальных ограничений для получения таких кристаллов большего диаметра.



Показана возможность стабилизации диаметра выращиваемых кристаллов ПИД регулированием на основе разницы диаметров: определяемого с помощью видеокамеры и требуемого диаметра растущего кристалла.



Это позволяет возвращать в FZ процесс не используемые части монокристаллов.

Создание опытного оборудования

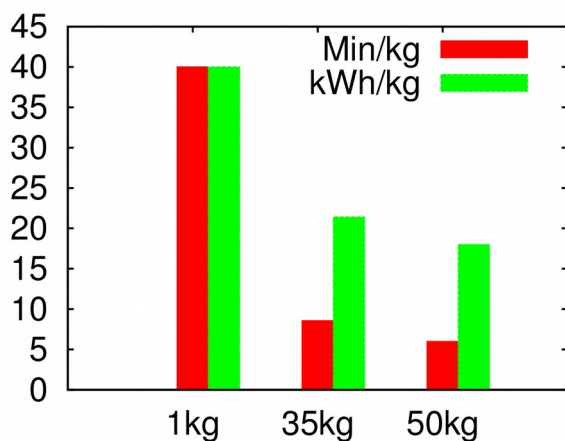
Кремний, обработанный на нашем оборудовании, имеет ряд технических и экономических преимуществ

Очистка кремния для CZ&DSS процессов

Вместе с технологией мы совершенствуем оборудование, и каждое следующее его поколение позволяет получать более чистый продукт.

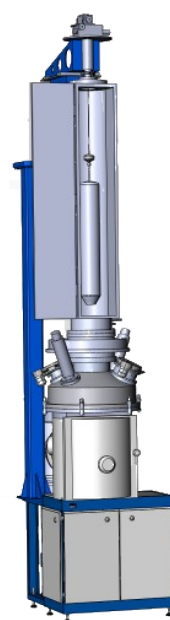
Поколение	Cr	Mn	Fe	Ni	Mg	Al	Ca
1	0.5	0.06	30	0.3	0.4	0.2	3
2	0.06	0.02	0.2	0.02	0.04	0.06	0.5
Поколение	Sn	Pb	Sb	Zn	Cu	Ti	

Одной из главных положительных черт электронно-лучевой плавки является прямое воздействие на нагреваемый объект и, как следствие, низкая энергоёмкость. На графике показаны: красные столбцы представляют время, затрачиваемое для очистки материала (минут на килограмм) и зеленые столбцы представляют энергопотребление (кВт·ч на килограмм).



Получение стержней для FZ процесса

Создано опытно — промышленное оборудование для вытягивания из расплава стержней, пригодных для выращивания монокристаллов в FZ процессе.



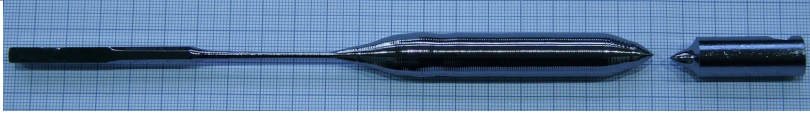


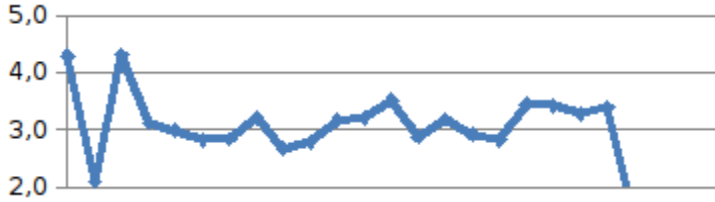
Чистота выращенных кристаллов, не уступает чистоте стандартного поликристаллического кремния.

Полуколичественный анализ содержания примесей	Нелегированные образцы стандартного поликремния (ppmw)	Образец от конца выращенного кристалла (ppmw)
B	0.002	0.272
Al	0.0007	0.0018
Ti	0	0
Fe	0.0004	0.0007
Ni	0.0052	0.0007
Cu	0.024	0.01
As	0.001	0.0018
Sb	0.0005	0.0014

Новые результаты

Функциональная применимость стержней, для выращивания монокристаллов в FZ процессе.

Из нижней части стержней, выращенных в оборудовании нового поколения, подготовлены образцы и в Институте кристаллов в Берлине, получены тестовые монокристаллы без дислокаций (фото ниже). Полноразмерное тестирование выращенных стержней запланировано на 2015 год.

Образец	Результаты тестирования
Kepp-03_2V3534 dislocation free full length	
Kepp-04_2V3536 dislocation free 15 mm	
Kepp-05_2V3537 dislocation free full length	
Kepp-05_2V3537 resistivity, type	

Публикации:

- [1] A. Kravtsov, "Electron-beam Refining and Pulling of Silicon Ingots in Skull Process", presented at SNEC, Shanghai, China, 2014.
- [2] An. Kravtsov, Al. Kravtsov, "Electron Beam Silicon Purification", Phys. Status Solidi C 11, No. 11–12, 2011, pp. 1648–1653
- [3] A. Kravtsov, "Ingots Pulled with Electron Beam Heating from Skull - a New Feedstock for FZ Crystals Applicable for Solar Cells", in IEEE PVSC40, Denver, CO, USA, 2014.
- [4] An. Kravtsov, "New Feedstock for FZ Crystals Applicable for Solar Cells", in 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam, Netherlands, 2014, pp. 703-705.
- [5] Al. Kravtsov, A. Shagun, An. Kravtsov, "Approbation of Silicon Feedstock Purified by Electron Beam by Industrial Crystal Growth Methods", in 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam, Netherlands, 2014, pp. 699-702.