



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95003 (13) C2  
(51) МПК (2011.01)  
C30B 33/00  
C01B 33/037 (2006.01)  
C22B 9/22 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

### (54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ОБОРОТІВ КРЕМНІЮ

1

(21) а200912195  
(22) 27.11.2009  
(24) 25.06.2011  
(46) 25.06.2011, Бюл.№ 12, 2011 р.  
(72) ГРИНЬ ГРИГОРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ, ГАВРИЛЮК  
ОЛЕГ ЯКОВИЧ  
(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДА-  
ЛЬНІСТЮ "ПРОЛОГ СЕМІКОР"  
(56) US 20070077191 A1, 05.04.2007  
US 20060016289 A1, 26.01.2006  
US 20060016290 A1, 26.01.2006

2

RU 2154606 C2, 20.08.2000  
RU 2009110103 A, 27.09.2010  
US 2006048698 A1, 09.03.2006  
US 20090130014 A1, 21.05.2009  
(57) Спосіб очищення оборотів кремнію, що вклю-  
чає послідовне плавлення кремнію в локальних  
точках поверхні оборотів електронним променем у  
вакуумі, який відрізняється тим, що одержаний  
розплав додатково супроводжують електронним  
променем під час його руху по похилій поверхні  
піддона до стікання в тигель.

Винахід належить до області очищення оборотів кремнію від домішок і може бути використаний для очищення сировини у виробництві монокристалів кремнію методом Чохральського.

В промисловому виробництві монокристалів кремнію, пластин, сонячних елементів, інтегральних мікросхем і електронних приладів утворюється значна частина кремнію, який може бути повторно використаний як сировина для вирощування монокристалів. Це так звані обороти кремнію - зливки, частини зливків, пластини, які за своїми геометричними та електрофізичними параметрами не відповідають встановленим вимогам, а також залишки розплаву кремнію в кварцових тиглях.

Здебільшого обороти кремнію мають високий вміст легуючих домішок (бор, фосфор, миш'як, сурма), вуглецю, металів, інших домішок, що суттєво обмежує їх використання як сировини для вирощування монокристалів кремнію без попереднього очищення від цих домішок.

Відомий спосіб очищення оборотів кремнію, який включає плавлення оборотів в кварцовому тиглі, витримку розплаву у вакуумі, витягування зливка із розплаву на затравку [Виращивание монокристаллов методом вытягивания. Шашков Ю.М., "Металлургия", 1982, 310 с.].

Цей спосіб відносно простий, може бути реалізований на промисловому обладнанні для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського, має високу продуктивність, але відрізняється достатньо високою вартістю та низь-

ким ступенем очищення оборотів від легуючих домішок.

Це пов'язано з тим, що очищення оборотів кремнію від цих домішок в даному способі відбувається головним чином за рахунок їх випаровування з поверхні розплаву і відповідно ступінь очищення оборотів буде прямо пропорційна швидкості та часу випаровування.

Крім того, ефективність очищення оборотів в даному способі буде обмежуватися також швидкістю конвекції та дифузії домішок з об'єму розплаву до його поверхні, з якої власне і йде випаровування домішок.

Підвищити швидкість конвекції, дифузії та випаровування домішок за рахунок підвищення температури розплаву на практиці не можливо, оскільки в цьому випадку почнуться процеси швидкого розчинення кварцового тигля і його теплової деформації, що призведе до руйнування тигля і аварійного протікання розплаву у тепловий вузол печі.

Такі ж негативні наслідки має і збільшення часу витримки розплаву.

З іншого боку багаторазове очищення оборотів з використанням даного способу робить його занадто енергозатратним і тому мало ефективним в умовах промислового виробництва.

Відомий спосіб очищення оборотів кремнію, який включає плавлення оборотів в кварцовому тиглі, витримку розплаву у вакуумі, витягування зливка із розплаву на затравку, при цьому процес ведуть з відкритою екранівкою кварцового тигля з розплавом в атмосфері аргону під тиском не бі-

(19) UA (11) 95003 (13) C2

льше 200 Па та при величині його потоку не менше 1500 л/год., витримку розплаву проводять протягом 6-8 годин, витягування зливка на затравку здійснюють зі швидкістю 0,7-0,8 мм/хв., а співвідношення внутрішнього діаметру кварцового тигля до діаметра зливка підтримують в межах 2,6-3,0 [Заявка України № а 2008 07851, С30В33/00].

Даний спосіб, як і попередній, доволі простий, не потребує спеціального обладнання, може бути здійснений на промисловому обладнанні для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського, дозволяє ефективно очистити обороти від домішок сурми, вуглецю та металів.

Але цей спосіб, як і попередній, не забезпечує потрібний ступінь очищення оборотів від домішок бору, фосфору та миш'яку, які найчастіше всього використовуються в якості легуючих елементів.

Відомий спосіб очищення оборотів кремнію, що включає плавлення кремнію електронним променем у високому вакуумі, що супроводжується випаровуванням легуючих домішок миш'яку, фосфору, сурми, які мають парціальний тиск парів на кілька порядків вищий, ніж у кремнію, розміщення розплаву в камері з низьким вакуумом та обробка його в плазмі, де відбувається видалення домішок бору та вуглецю за рахунок утворення летучих газових сполук з парою води, видалення домішок металів направленою кристалізацією [Патент США 20070077191, C01B33/037, C01B33/02].

Цей спосіб дозволяє отримувати обороти кремнію придатні для використання як сировини для вирощування монокристалів кремнію по методу Чохральського, але є складним, довготривалим, низькопродуктивним, високозатратним і таким, що потребує використання спеціального дорогого обладнання.

Найбільш близьким до запропонованого, вибраним нами за прототип, є спосіб очищення оборотів кремнію, що включає сортування кремнію по типу домішок, його подрібнення нагрівом та охолодженням, плавлення оборотів електронним променем у вакуумі, витримку розплаву, зливання розплаву у водоохолоджувальний тигель [Заявка на патент США US 2006/0016289 A1, C22B4/00].

Цей спосіб більш простий, дешевий, не потребує дорогого обладнання, але разом з тим має тіж самі недоліки, що і попередній спосіб, а саме низьку продуктивність і відповідно високу енергозатратність, які в свою чергу значно обмежують використання даного способу у промисловому виробництві для очищення значної кількості оборотів.

Це пов'язано з тим, що домішки, маючи парціальний тиск пари на багато вищий, ніж у кремнію утворюють над розплавом парову хмару, від якої відбивається назад у розплав значна частина випарених домішок.

Зокрема саме тому очищення кремнію від домішок сурми в цьому способі є найбільш утрудненим, оскільки швидкість випаровування сурми з розплаву при інших рівних умовах за даними [Выращивание монокристаллов методом вытягивания. Шашков Ю.М., "Металлургия", 1982, 310 с.] приблизно у 600 разів перевищує швидкість випа-

ривування фосфору і миш'яку та у  $1,2 \cdot 10^4$  разів аналогічний параметр для бора.

Крім того, процес очищення оборотів в даному способі обмежується швидкістю конвекції та дифузії домішок з об'єму розплаву до його поверхні, з якої вони саме і випаровуються. Тому процес очищення кремнію до потрібного ступеня чистоти є достатньо довготривалим і відповідно енергозатратним.

Задачею винаходу є створення такого способу очищення оборотів кремнію, який має високу продуктивність, невелику енергозатратність, забезпечує потрібний ступінь очищення оборотів від домішок і дозволяє в умовах промислового виробництва отримувати обороти, придатні для використання як сировини для виробництва монокристалів кремнію.

Поставлена задача вирішується запропонованим способом очищення оборотів кремнію, що включає послідовне плавлення кремнію в локальних точках поверхні оборотів електронним променем у вакуумі, який відрізняється тим, що отриманий розплав супроводжують електронним променем під час його руху по похилій поверхні піддона до стікання в тигель.

Спосіб здійснюється таким чином.

Обороти кремнію загрузають на піддон, що розташований у вакуумній камері і нахилений в бік тигля під невеликим кутом. Відкачують камеру на високий вакуум, включають електронні гармати і прогрівають обороти скануючими електронними променями.

Потім електронним променем однієї з гармат плавлять кремній в локальній точці поверхні оборотів до утворення розплаву, який рухається по похилій поверхні піддона. Під час руху розплаву по піддону його супроводжують електронним променем аж до стікання в тигель. Кут нахилу піддону підбирають таким чином, щоб утворений розплав рухався з невеликою швидкістю, при якій можна було б легко в ручному режимі супроводжувати розплав електронним променем, не допускаючи його охолодження і застигання. Під дією електронного променя розплав перегрівається і під час його руху по похилій поверхні піддона внаслідок малої маси розплаву з нього випаровується значна кількість домішок. Такий процес плавки продовжують до повного переплаву всієї маси завантажених на піддон оборотів, при цьому для рівномірного заповнення тигля кремнієм розплав в тиглі обробляють електронним променем. Після остаточного охолодження накопиченого в тиглі розплаву його розвантажують з камери, очищені таким чином обороти перевіряють за електрофізичними параметрами і використовують як сировину для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

Запропонований спосіб порівняно з прототипом має більш високу продуктивність, меншу енергозатратність, забезпечує необхідний ступінь очищення оборотів від домішок і тому може бути використаний в промисловому виробництві монокристалів кремнію методом Чохральського.

Приклад

На піддон розміром 700 мм x 500 мм, який розташований у вакуумній камері і нахилений в бік

тиглю діаметром 356 мм під кутом 5 градусів, загрузили 30 кг оборотів кремнію, легованих миш'яком з питомим електричним опором  $0,006 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  та концентрацією домішки  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Камеру відкачують до тиску газів залишкової атмосфери не гірше  $2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ . Включають дві електронні гармати, встановлюють потужність електронного променя кожної із гармат 5-6 кВт і, скануючи променями по поверхні оборотів, прогрівають їх до температури  $700-800^\circ \text{C}$ . Після цього потужність однієї з гармат підвищують до 10-15 кВт і починають плавити обороти в локальній точці.

Утворений розплав супроводжують електронним променем під час його руху по поверхні піддона до стикання в тигель. Потім електронний промінь направляють на іншу точку поверхні оборотів і процес повторюють. По мірі накопичення розплаву в тиглі включають третю електронну гармату, направляють її на розплав в тиглі і встановлюють такі потужність електронного променя та режим

сканування, при яких розплав буде рівномірно заповнювати тигель. Виконавши переплав всієї кількості завантажених оборотів, перші дві електронні гармати виключають, а потужність третьої поступово протягом 15 хв. зменшують до нуля. Після застигання розплаву в тиглі відключають вакуумну відкачку, остаточно охолоджують тигель з закритим кристалізованим кремнієм і розвантажують його з камери.

Вимірювання параметрів очищених таким чином оборотів кремнію показали, що концентрація домішки миш'яку зменшилась приблизно на три порядки і склала  $(0,4-1,0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а питомий електричний опір підвищився до значень  $0,5-1,3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Чистота отриманих оборотів 99,99994 % дозволяє використовувати їх як сировину для вирощування монокристалів кремнію для сонячних батарей.