



УКРАЇНА

(19) UA (11) 91973 (13) C2

(51) МПК

C01B 33/029 (2006.01)

C01B 33/03 (2006.01)

C01B 33/027 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРЕМНІЮ

1

(21) а200609903
(22) 06.01.2005
(24) 27.09.2010
(86) PCT/EP2005/050043, 06.01.2005
(31) 10 2004 010 055.1
(32) 02.03.2004
(33) DE
(46) 27.09.2010, Бюл.№ 18, 2010 р.
(72) ПЬОПКЕН ТІМ, DE/DE, ЗОННЕНШАЙН РАЙ-МУНД, DE/DE
(73) ЕВОНІК ДЕГУССА ГМБХ, DE
(56) US 4676967 A, 30.06.1987
US 4684513 A, 04.08.1987
US 4818495 A, 04.04.1989
DE 3842099 A1, 22.06.1989
US 4906441 A, 06.03.1990
DE 4127819 A1, 25.02.1993
(57) 1. Спосіб одержання кремнію високої чистоти шляхом термічного розщеплення суміші, що містить силани та галогеносилани у газовій фазі та осадження суцільного кремнію, який **відрізняється** тим, що як суміш, що містить силани та галогеносилани, використовують газову суміш, яка містить моносилан, монохлорсилан і додаткові силани, а термічне розщеплення та осадження здійснюють при температурі в інтервалі 600-1250°C та при тиску від 1мбар до 100бар.
2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що використовується газова суміш містить 10-60мас.% моносилану, 10-60мас.% монохлорсилану та до 15мас.% додаткових силанів, де силани, які присутні в газовій суміші, додають до досягнення 100мас.%.
3. Спосіб за п.1 або 2, який **відрізняється** тим, що використовується газова суміш містить моносилан

2

та монохлорсилан разом з принаймні одним додатковим силаном з групи, до якої входять дихлорсилан та трихлорсилан.

4. Спосіб за будь-яким із пп.1-3, який **відрізняється** тим, що використовують газову суміш, одержану при частковій конденсації після дисмутації трихлорсилану.

5. Спосіб за будь-яким із пп.1-4, який **відрізняється** тим, що його здійснюють безперервно.

6. Спосіб за будь-яким із пп.1-5, який **відрізняється** тим, що силанвмісну вихідну суміш зберігають у вигляді рідини або газу в проміжному сховищі, з якого живлять пристрій для розщеплення/осадження.

7. Спосіб за будь-яким із пп.1-6, який **відрізняється** тим, що принаймні один додатковий газ з групи, до якої входить водень, азот та благородний газ, додають до силанвмісної вихідної суміші перед подачею газової суміші до пристрою для розщеплення/осадження.

8. Спосіб за будь-яким із пп.1-7, який **відрізняється** тим, що принаймні частину відхідного газу з пристрою для розщеплення/осадження додають до силанвмісної вихідної суміші.

9. Спосіб за будь-яким із пп.1-8, який **відрізняється** тим, що трубчастий реактор або реактор з псевдозрідженим шаром використовують як пристрій для розщеплення/осадження, а теплове розщеплення та осадження здійснюють на твердих шматках кремнію.

10. Застосування моносилан- та монохлорсиланвмісної фракції з процесу дисмутації для одержання моносилану як вихідної суміші в способах CVD для одержання кремнію високої чистоти.

Представлений винахід відноситься до способу одержання кремнію високої чистоти за допомогою теплового розщеплення кремнієвих сполук у газовій фазі та осадження суцільного кремнію.

Теплове розщеплення летких сполук з осадженням твердої речовини давно відомо (CVD = хімічне осадження з газової фази).

Для одержання елементарного кремнію, який має чистоту, що дозволяє використовувати його в напівпровідниковій технології або фотогальваніч-

(19) UA (11) 91973 (13) C2

ній технології, відомі способи теплового розщеплення газоподібних кремнієвих сполук. Такі теплові розщеплення для одержання елементарного кремнію можуть, наприклад, проводитися з використанням тонкого нагрітого кремнієвого дроту або стрижня, що також відоме як спосіб Сіменса, або "ковпаковий реактор", або в реакторах з псевдозрідженим шаром матеріалу (WO 02/40400), які використовують частинки, що вводяться або формуються на місці. Подальшою можливістю є теплове розщеплення на внутрішній частині або зовнішній частині труби. Ця труба може виготовлятися з кремнію (WO 01/61070 A1) або з іншого матеріалу, наприклад карбиду кремнію, що мінімізує забруднення осажденного кремнію.

Аспект, загальний для усіх способів, полягає у тому, що летку кремнієвмісну сполуку осаджують на затравний матеріал шляхом теплового розщеплення. Затравний матеріал є переважно кремнієм з якістю, яку необхідно одержати. Зусилля прикладаються для досягання фактично повного перетворення при осадженні і увесь осадований кремній по можливості повинен одержуватися на затравному матеріалі або на поверхні, передбаченій для цього. По можливості осадження кремнію на стінках реактора або в трубах слід уникати.

Енергія, необхідна для теплового розщеплення, може підводитися різними способами. У відомих способах, Гі, наприклад, підводять за допомогою прямого нагрівання завдяки електричному опору (спосіб Сіменса) або за допомогою опромінення (спосіб з псевдозрідженим шаром матеріалу). Поверхні пристрою, які зазвичай охолоджуються для уникнення небажаного тут осадження, призводять до значної втрати енергії, яка повинна мінімізуватися з екологічних та економічних причин.

При осадженні елементарного полікристалічного кремнію, моносилан (MS), дихлорсилан (DCS) або трихлорсилан (TCS) головним чином використовується як кремнієвмісний хімічно активний газ (US 4 676 967, WO 01/61070, WO 02/40400).

Відповідні реакції відбуваються згідно з наступними рівняннями:



Окрім того використання силанвмісних сумішей у способах CVD розкривається у ще неопублікованій німецькій заявці під номером 102 43 022 5.

Окрім реальних силанвмісних газів, під час осадження додатково можуть бути присутніми інертні гази, наприклад благородні гази, або реагенти, наприклад водень (порівняй рівняння (3) реакції). Температури, необхідні для осадження, знаходяться в інтервалі від приблизно 600 до 900°C - у випадку моносилану - та від приблизно 1000 до 1250°C - у випадку DCS та TCS. Верхня межа для температури встановлюється температурою плавлення кремнію (1410°C).

Кремнієвмісні хімічно активні гази після їх одержання зазвичай піддають складному тонкому очищенню. При цьому, концентрації, зокрема, легуючих речовин, наприклад елементів основних

груп III та V Періодичної Таблиці Менделєєва, зникають.

Недолік використання галогенвмісних кремнієвих сполук, наприклад DCS, TCS, полягає у тому, що хлорид водню одержується в реакції і змушує використовувати необхідні корозійностійкі матеріали, і є причиною багатьох вторинних реакцій. Однак перевага присутності хлориду водню полягає у тому, що він може реагувати з домішками в осадованому кремнію і, таким чином захищає його від забруднення.

При використанні трихлорсилану особливий недолік для економічного одержання кремнію полягає у тому, що максимальний вихід становить, в залежності від температури реакції, 20-25% кремнію, присутнього в кремнієвмісному хімічно активному газі. Причина полягає в тому, що відбувається принаймні деяке розкладання осаженного кремнію на противагу до реакції (3) осадження ($\text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{TCS} + \text{H}_2$). Низький вихід, поєднаний з підвищеним споживанням електроенергії, робить цей спосіб осадження неекономічним для одержання кремнію для фотогальванічних застосувань.

Цього недоліку можна уникнути шляхом використання моносилану як кремнієвмісного хімічно активного газу, проте це призводить до іншого недоліку з його використанням. При достатній температурі та витримці, моносилан повністю розкладається відповідно до рівняння (1), тобто, максимальний вихід кремнію у цьому випадку фактично становить 100%. Однак, значна частина не осаджується у бажаній суцільній формі на наданому затравному матеріалі. Скоріше, велика частина одержується у вигляді тонкодисперсного пилу, який значно зменшує ефективний вихід корисного кремнію. Більше того, цей пил, внаслідок великої площі поверхні, яку він займає, є дуже чутливим до окислення на поверхні та до забруднення сторонніми речовинами, які адсорбуються, і, тому, повинен видалятися. Тому, прикладаються значні зусилля в дослідженні та розробці для зменшення кількості цього тонкодисперсного пилу або повного його видалення (посилання робиться, наприклад, на працю Tejero-Ezpeleta: "Untersuchungen der Pyrolyse von Silan zur Herstellung von polykristallinem Silizium in einem Wirbelbettreaktor", thesis, University of Bochum 2002).

Додатковий недолік полягає в тому, що моносилан є понадкритичним газом при кімнатній температурі і високих значеннях тиску, і потрібні низькі температури для його очищення шляхом дистиляції.

На даний момент моносилан одержують головним чином шляхом дисмутації трихлорсилану (наприклад, DE-A 100 17 168 A1, US 3 968 199). При дисмутації трихлорсилан поетапно перетворюється на дихлорсилан, монохлорсилан та, нарешті, на моносилан. У цьому способі одержання зазвичай одержаний моносилан повинен виділятися дистиляцією з використанням більш висококиплячих галогенованих силанів, які повторно використовуються для дисмутації. Дякуючи фізичним властивостям силанів, що випадають в осад (дивіться Таблицю 1), виділення дистиляцією вимагає

низьких температур та високих значень тиску. Низькі температури роблять необхідним використання дорогих охолоджувальних агентів, таких як низькотемпературний концентрований соляний розчин або рідкий азот, які мають критичний вплив на економічність процесу.

Таблиця

Фізичні дані для моносилану, моноклорсилану, дихлорсилану та трихлорсилану

Матеріал	Моно-силан	Моноклор-силан	Дихлор-силан	Трихлор-силан
Критична температура [°C]	-3,5	123	176	206
Температура кипіння при атмосферному тиску [°C]	-112	-30	8,3	31,8
Температура кипіння при 5 барах [°C]	-78	15	60	87
Температура кипіння при 25 барах [°C]	-28	85	137	170

Використання підвищеного тиску, наприклад величиною 25 бар, робить можливим конденсувати моносилан при -28°C, тобто, все ще при економічних умовах. Однак, це вимагає додаткового стискання силанвмісної пари. Причиною для цього є термостабільність амінів, використовуваних як каталізатор в дисмутації, які роблять температуру кипіння переважно трихлорсиланвмісної суміші < необхідних 100°C. Однак, стискання супроводжується високими ризиками безпеки, оскільки моносилан вступає в інтенсивну реакцію з атмосферним киснем та водою з одержанням діоксиду кремнію, води та водню, що може призводити до вибухів. Тому, слід уникати найменших протікань, що є важковтілюваним і дорогим у випадку пристроїв з рухомими частинами. Більше того, необхідне дуже обережне покривання інерним газом для запобігання проникнення повітря або води у місцях потенційних протікань в компресійному пристрої.

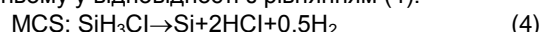
Задачею винаходу є надання способу одержання кремнію, який принаймні частково уникає вищезгаданих недоліків.

Цю задачу можна вирішити нижчеописаним способом.

На подив було виявлено, що газоподібна суміш моносилану як основного компонента у тому вигляді, у якому вона одержується, в переважній кількості <70% ваги, моноклорсилану і, якщо бажано, певних кількостей більш висококиплячих силанів, переважно <15% ваги, зокрема, як суміш при частковій конденсації у верхній частині активної ректифікаційної колони для дисмутації трихлорсилану, є особливо придатною у простому та економічному способі як кремнійвмісний хімічно активний газ для осадження кремнію. Таким чином, газоподібна суміш у тому вигляді, у якому вона одержується при частковій конденсації у верхній

частині дистиляційної колони, встановленої внизу по ходу технологічного процесу традиційного реактора для дисмутації з нерухомим шаром, може переважно використовуватися відповідно до винаходу. Склад цієї газоподібної суміші може головним чином регулюватися за допомогою поєднання тиску та температури при конденсації. Конденсація належним чином проводиться при тиску, що є переважним для дисмутації, тобто, наприклад, при призначенні 5 бар. Температура конденсації може встановлюватися такою, що моносилан одержується як основний компонент, при цьому температура знаходиться переважно в інтервалі від +50 до -80°C, особливо переважно від +10 до -50°C.

Газоподібна силанова суміш, одержана при дисмутації після конденсації, або силанова суміш згідно з винаходом, одержувана змішуванням бажаних компонент, може або вводиться безпосередньо в пристрій для розщеплення та осадження кремнію або тимчасово зберігатися в посудині при температурі, вищій температури конденсації. Парова суміш може подаватися до процесу розщеплення у вигляді, у якому вона одержується, або може змішуватися перед осадженням з додатковими газами, наприклад, воднем, азотом або благородними газами, такими як гелій або аргон. При тепловому розщепленні як хлорид водню так і водень одержуються з моноклорсилану (MCS), присутньому у відповідності з рівнянням (4):



Для здійснення теплового розщеплення вищезгадана газова суміш може, згідно з винаходом, сама по собі піддаватися процесам розщеплення.

Таким чином, наприклад, проте не як виключення, розщеплення або осадження може здійснюватися в псевдозрідженому шарі на трубі або на стрижні.

Представлений винахід відповідним чином надає спосіб одержання кремнію високої чистоти шляхом теплового розщеплення силанвмісної суміші в газовій фазі та осадженням суцільного кремнію, у якому використовується суміш містить моносилан, моноклорсилан і, якщо бажано, додаткові силани.

У способі винаходу перевагу надають використанню газової суміші, яка містить до 60% ваги моносилану, до 60% ваги моноклорсилану і 0-15% ваги додаткових силанів, де загальна кількість використовуваних силанів становить 100% ваги. Однак, також можливо використовувати інші пропорції змішування. Наприклад, проте не як виключення, також можна використовувати 10-50% ваги моносилану або 10-50% ваги моноклорсилану.

Таким чином, перевага також надається газовій суміші, яка містить моносилан та моноклорсилан разом з принаймні одним додатковим силаном з групи, до якої входять дихлорсилан та трихлорсилан.

Зокрема, газова суміш у тому вигляді, у якому вона одержується при частковій конденсації після дисмутації трихлорсилану, наприклад в дистиляційній колоні або при хімічно активній дистиляції внизу по ходу технологічного процесу реактора з фіксованим шаром, переважно використовується у способі винаходу.

У способі винаходу теплове розщеплення та осадження належним чином здійснюється при температурі в інтервалі від 600 до 1250°C, переважно від 800 до 1100°C.

Теплове розщеплення та осадження може переважно здійснюватися при тиску в інтервалі від 1мбар до 100бар, зокрема від 10мбар до 5бар.

Більше того, спосіб представленого винаходу робить можливим безперервну реалізацію процесу особливо бажаним шляхом.

Головним чином силанвмісна вихідна суміш належним чином зберігається у вигляді газу або рідини в проміжному сховищі, з якого живиться пристрій для розщеплення/осадження.

Більше того, у способі винаходу принаймні один додатковий газ з групи, до якої входять водень, азот та благородний газ, такий як гелій або аргон, може додаватися до силанвмісної вихідної суміші перед подачею газової суміші до пристрою для розщеплення/осадження.

Для реалізації способу винаходу трубчастий реактор або реактор з псевдозрідженим шаром може використовуватися як пристрій для розщеплення/осадження, а теплове розщеплення та осадження може здійснюватися на твердому шматку кремнію, особливо переважно на нагрітому кремнієвому дроті, стрижні, трубці або чашці.

Окрім того, принаймні частина відхідного газу, одержаного з пристрою для розщеплення/осадження, може додаватися до силанвмісної вихідної суміші, тобто, принаймні частина відхідного газу з пристрою для розщеплення може повторно використовуватися. Однак, вищі хлорсилани переважно виділяються з відхідного газу у спосіб, відомий сам по собі, перед його повторним використанням.

Представлений винахід подібним чином передбачає використання моносилан та монохлорсиланвмісної фракції з процесу дисмутації для одержання моносилану як вихідної суміші в способах CVD для одержання кремнію високої чистоти.

Спосіб винаходу має, зокрема, наступні переваги порівняно з попереднім рівнем техніки:

- внаслідок присутності моносилану як основного компонента, для значних перетворень осадження відбувається плавно;

- в результаті присутності хлорвмісних силанів, хлорид водню одержується на додаток до

кремнію при тепловому розщепленні згідно з рівняннями (2), (3) та (4), проте у значно меншій кількості порівняно з осадженням з чистого DCS, TCS або їх суміші, причому це призводить до зворотної реакції по відношенню до рівняння (3), яке має місце, проте в значно меншій мірі, так, що вплив на перетворення фактично є незначним;

- мала кількість хлориду водню надає дві значні переваги: по-перше, одержується вищезгаданий ефект очищення внаслідок переважної взаємодії хлориду водню з домішками, по-друге, дуже малі частинки пилу переважно піддаються руйнуванню та розчиненню хлоридом водню в результаті їх великої площі поверхні перед тим як вони надалі збільшуються, що призводить до значного зменшення формування тонкодисперсного пилу і, таким чином, до збільшення виходу корисного компактного кремнію;

- при дисмутації TCS етап очищення для видалення хлорсиланів з моносилану може усуватися, в результаті чого може усуватися або складна та дорога конденсація при дуже низьких температурах або стиснення небезпечного парового струменя на додаток до збереження напорного стовпа порівняно з попередньо описаними способами.

Спосіб винаходу, таким чином, надає порівняно простий та економний шлях одержання кремнію високої чистоти, який переважно надає незвичайно високий вихід осадженого кремнію, призводить до утворення порівняно малої кількості тонкодисперсного пилу і ні в якій мірі не протікає рівномірно в особливо економному способі.

ПРИКЛАД

У нагрітому трубчастому реакторі суміш 58% SiH₄, 40% MCS та 2% вищих хлорсиланів розщеплюється при тиску 1,2бар та температурі 900°C для осадження кремнію. Протягом 5 годин експерименту одержують шар товщиною 2,8мм, з якого можна одержати швидкість осадження приблизно 10мкм/хв.

Вона має порядок величини, що знаходиться між швидкістю осадження з моносилану та швидкістю осадження з трихлорсилану.

Формування тонкодисперсного пилу визначається просто і є значно нижчим ніж при осадженні з моносилану.