

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

А.Л. Беляева

Рассмотрено эффективное применение “отходов” кремниевого монокристаллического производства в электронной технике.

Ключевые слова: монокристаллический кремний; метод Чохральского; “отходы” монокристаллического производства.

В настоящее время основным материалом полупроводниковой электроники является кремний. Электрофизические параметры кремния позволяют изготавливать из него разнообразные радио- и электротехнические, электронные приборы: полупроводниковые диоды (в том числе варикапы, стабилитроны, диоды Шоттки), биполярные транзисторы (в том числе гетеропереходные), тиристоры, фототиристоры, полевые транзисторы, приборы с зарядовой связью, полупроводниковые СВЧ-приборы (лавинно-пролетные диоды), а также интегральные микросхемы. Он широко используется в оптоэлектронных приборах (фоторезисторы, фотодиоды, солнечные элементы, светодиоды, полупроводниковые лазеры) и полупроводниковых приборах без р-п

перехода (терморезисторы, тензометры и датчики Холла) [1].

Единственный метод выращивания слитков монокристаллического кремния для микроэлектроники – метод Чохральского. Постоянное ужесточение требований к кремнию в связи с переходом на нанометровые технологии при производстве микросхем делает необходимым дальнейшее повышение его чистоты, обеспечение контролируемого уровня содержания примесей, улучшения электрофизических характеристик. Кремниевое сырье составляет до 70 % себестоимости готового продукта [2]. Большое значение имеет выяснение причин возникновения технологических затрат кремниевого сырья, что подразумевает анализ производственной

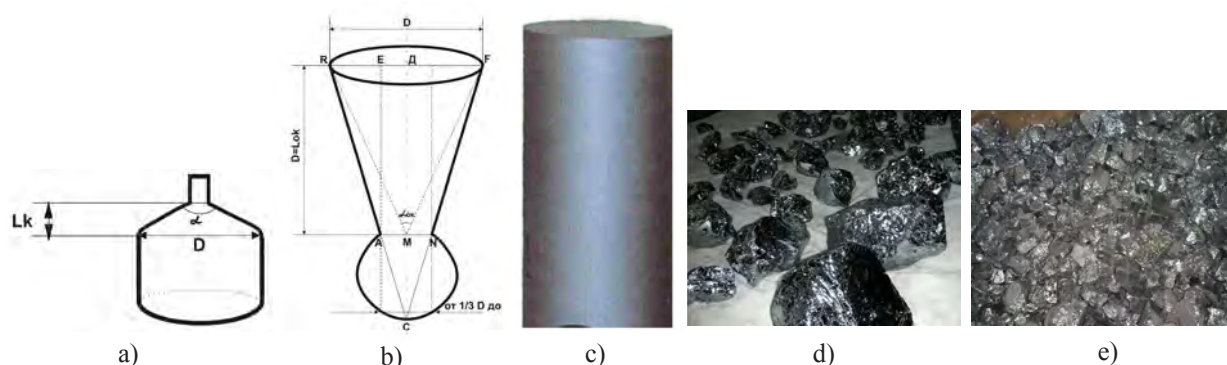


Рисунок 1 – Общий вид монокристаллических кремниевых “отходов”:
 а), б), с) – 1-го типа; д), е) – 2-го типа

технологии. Основная часть монокристаллов кремния (до 85 %), получаемых методом Чохральского, используется для производства интегральных микросхем, 10–15 % выращенного кремния потребляет солнечная энергетика [3].

Поиск новых технологических ресурсосберегающих возможностей при производстве монокристаллического кремния в настоящее время является актуальной задачей.

Промышленность выпускает большое количество разнообразных марок монокристаллического кремния, отличающихся по типу электропроводности, виду легирующих примесей, размерам слитка, величине удельного электросопротивления и другим параметрам.

Производственные потери кремниевого сырья при выращивании методом Чохральского определяются уровнем использования технологического процесса и требованиями к техническим характеристикам слитков. Масса загрузки кремниевого сырья Q_3 по завершении технологического цикла получения монокристаллического слитка распределяется следующим образом:

$$Q_3 = Q_{\text{ц}} + Q_{\text{об}} + Q_{\text{бп}}, \quad (1)$$

где $Q_{\text{ц}}$ – масса годной части слитка, или масса слитка, отвечающая требованиям марочного монокристаллического, бездефектного, бездислокационного, высокочистого кремния;

$Q_{\text{об}}$ – общая масса технологических затрат сырья в виде оборотного кремния;

$Q_{\text{бп}}$ – общая масса технологических безвозвратных потерь кремниевого сырья.

Процент выхода годного продукта, $K_{\text{гп}}$:

$$K_{\text{гп}}(\%) = (Q_{\text{гп}}/Q_3) \cdot 100\%. \quad (2)$$

$$Q_{\text{гп}} = Q_3 - Q_{\text{об}} - Q_{\text{бп}}. \quad (3)$$

Из формул (2) и (3) имеем

$$K_{\text{гп}}(\%) = \{(Q_3 - Q_{\text{об}} - Q_{\text{бп}})/Q_3\} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Расход кремниевого сырья K_c на один килограмм массы загрузки Q_3 (норма расхода)

$$K_c = (Q_3 + Q_{\text{бп}})/Q_3. \quad (5)$$

Важным приоритетом современного производства является рациональное использование промышленных “отходов”. Реализация организационных, научных, производственных, технических и экономических мер, направленных на эффективное (рациональное) использование вторичных ресурсов и на вовлечение их в хозяйственный оборот, обеспечивает достижение максимального снижения себестоимости основной продукции, а также способствует устранению техногенного воздействия на окружающую среду [4, 5].

Существует классификация основных видов кремниевых “отходов”, образующихся при производстве монокристаллов методом Чохральского (таблица 1, рисунки 1, 2). Технологические затраты сырья в виде оборотного кремния (1 тип монокристаллических “отходов”) и технологические безвозвратные потери сырья в виде кусков поли- и монокремния, спекшихся с кварцевым тиглем (2 тип монокристаллических “отходов”), в зависимости от марки выращиваемого кремния, содержат примесь бора, фосфора, сурьмы. Эти монокристаллические высокочистые “отходы” пригодны для выращивания марочного кремния КДБ.

Технологические безвозвратные потери сырья в виде частиц порошка кремния подробно исследованы и содержат 90 % элементарного кремния, 10 % – карбида кремния SiC (3 тип “отходов”). Порошок кремния для производства монокристаллического кремния не пригоден, но успешно может быть применен при получении оксидной керамики [8–11].

Таблица 1 – Данные по монокристаллическим кремниевым “отходам”, образованным при выращивании марочного кремния ЭКЭС₀₁₅₀/КЭФ₀₁₅₀

Тип промышленных кремниевых “отходов”	Потери сырья в % к массе загрузки, Q _з	Область вторичного применения кремниевых “отходов”
1. Технологические затраты сырья в виде оборотного кремния: - прямой конус слитка или призатравочная часть слитка (рис. 1 а); - обратный конус слитка или хвостовая часть слитка (рис. 1 б); - выборка в виде оборотного кремния (рис. 1 с); - брак по дислокациям и свирлевым дефектам (рис. 1 с); - брак по удельному сопротивлению (рис. 1 с); - прочие виды брака (рис. 1 с); (по типу электропроводности, диаметру, трещинам)	12,9/2,0 10/10 3,4/3,4 5,5/4,5 1/7,5 0,5/1,0	1. Повторное применение при выращивании монокристаллического кремния марки КДБ
Итого	33,3/28,4	
2. Технологические безвозвратные потери сырья в виде кусков поли- и монокремния, спекшиеся с кварцевым тиглем: - замерзание расплава (рис. 1 d); - остатки сырья в тигле (рис. 1 е)	1/1 7/5	1. Повторное применение при выращивании монокристаллического кремния марки КДБ. 2. Получение термостойкой керамики (Si ₃ N ₄) [6, 7]
Итого	8/6	
3. Технологические безвозвратные потери сырья в виде частиц порошка кремния, собираемые фильтром (рис. 2 а), смываемые в отстойник (рис. 2 б), частицы кремния и карбида кремния в эмульсии (рис. 3 с): - при резке слитков; - при подшлифовке торцов слитков; - при круглом шлифовании	2,8/2,8 0,7/0,7 1,2/1	Получение оксидной керамики [8–11]
Итого	4,7/3,6	

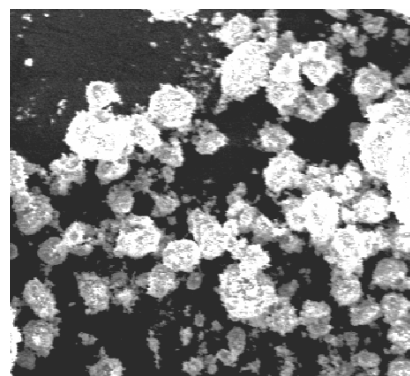
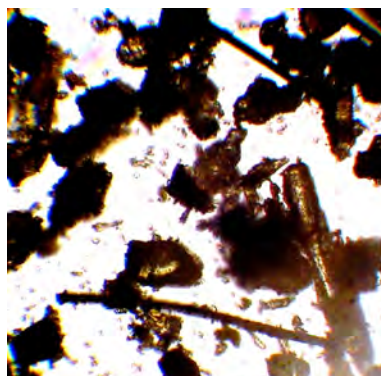
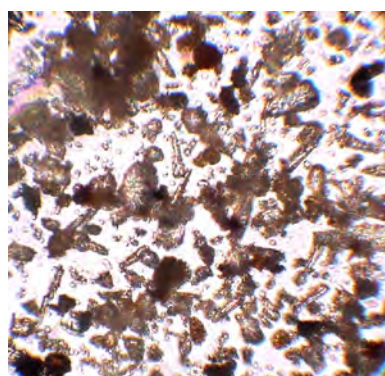


Рисунок 2 – Общий вид монокристаллических кремниевых “отходов” 3-го типа:
а) полидисперсный состав; б) полидисперсный состав; с) ультрадисперсные частицы (X 1000) [8–11]

Таблица 2 – Данные расчета процента выхода годного продукта, полученные при однократном использовании оборотного кремния

Марка	Q_3	$K_{гп}$	$Q_{гп}$	$Q_{бп}$	Q_3^1	$Q_{гп}^1$	$Q_{бп}^1$	Q_3^2	$\Sigma Q_{гп}$	$\Sigma Q_{бп}$	$\Sigma K_{гп}^1$
	г	%	г	% / г	г	г	г	г	г	г	%
ЭКЭС _{Ø150}	30000	51,7	15510	15/4500	9990	5165	1499	3326	20675	5999	69,0
КЭФ _{Ø150}	30000	58,2	17460	13,4/ 4020	8520	4959	1142	2419	22419	5162	75,0
КДБ _{Ø150}	30000	64,8	19440	12,8/ 3840	6720+ 3326 Q ₃ ² ЭКЭС + 2419 Q ₃ ² КЭФ	8077	1596	2792	27517	5436	91,7

Таблица 3 – Данные расчета процента выхода годного продукта марки КДБ, полученные при многократном использовании оборотного кремния

Марка	Q_3^2	$K_{гп}$	$Q_{гп}^2$	$Q_{бп}^2$	Q_3^3	$\Sigma^1 Q_{гп}$	$\Sigma^1 Q_{бп}$	$\Sigma^1 K_{гп}^2$
	г	%	г	% / г	г	г	г	%
КДБ _{Ø150}	2792	64,8	1809	12,8/357	626	29326	5792	97,8
Марка	Q_3^3	$K_{гп}$	$Q_{гп}^3$	$Q_{бп}^3$	Q_3^4	$\Sigma^2 Q_{гп}$	$\Sigma^2 Q_{бп}$	$\Sigma^2 K_{гп}^3$
	г	%	г	% / г	г	г	г	%
КДБ _{Ø150}	626	64,8	406	12,8/80	140	29732	5872	≈100

Сбор оборотного кремния $Q_{об}$ (монокристаллических кремниевых “отходов” 1-го типа) в соответствии с технологическим процессом осуществляют по маркам, в зависимости от легирующей примеси, в закрываемые емкости в отделении “Компоновка загрузок, доводка слитков и электрофизические измерения”. Для очистки от загрязнений оборотного кремния используются водные растворы щелочей. Травление кремния в щелочных растворах начинается при температуре раствора более 60 °С [12].

При выращивании марочного кремния ЭКЭС и КЭФ по технологии допускается однократное использование оборотного кремния (таблица 2). Для марочного кремния КДБ возможно многократное использование оборотного кремния, независимо от легирующей примеси (таблицы 2 и 3) [12].

Как видно из таблиц 2 и 3, повторное использование оборотного кремния (монокристаллических кремниевых “отходов” 1-го типа) значительно увеличивает процент выхода годного продукта $K_{гп}$:

- для слитков кремния КДБ Ø150 мм – на 35,2 %;
- для слитков кремния ЭКЭС Ø150 мм – на 17,3 %;

- для слитков кремния КЭФ Ø150 мм – на 16,8 %.

Монокристаллические “отходы” кремния 2-го типа представляют собой технологические безвозвратные потери сырья в виде кусков поли- и монокристаллического кремния, спекшегося с кварцевым тиглем (таблица 1). Этот вид “отходов”, в зависимости от марки выращиваемого кремния, содержит примесь бора, фосфора, сурьмы. Кроме того, “отходы” загрязнены с поверхности “прилипшим” кварцем.

Сбор “отходов” – остатков в тиглях после выращивания монокристаллов, осуществляют отдельно по маркам в зависимости от легирующей примеси в закрываемые емкости в отделении выращивания монокристаллов.

Переработка “отходов” производится с целью очистки их поверхности от кварца и механических примесей. Переработку ведут отдельно в зависимости от легирующей примеси. Включения кварца с поверхности кремниевых остатков откалывают ручным методом при помощи стального молотка с победитовым наконечником.

Очистку поверхности “отходов” осуществляют химическим методом – травлением их

Таблица 4 – Данные о материальном балансе по кремнию при подготовке “отходов”, %

Операция	Загрузка на операции	Расчет расчетно-статистическим методом		
		прямое извлечение от исходной загрузки	безвозвратные потери	
			на операции	прямые
Очистка от кварца	100	90	10,0	-
Травление	90	85,5	4,5	-
Промывка	85,5	85	0,5	-
Сушка	85	84,6	0,4	-
Всего	-	84,6	-	15,4

в течение 1–5 минут в смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот, взятых в объемном соотношении 1:3. Далее протравленные “отходы” многократно промывают водой. Удельное сопротивление воды должно составлять 15–20 МОм·см. Расход смеси кислот на 1 кг “отходов” составляет 0,87 кг, расход воды – 20–30 кг.

Травление “отходов” может быть осуществлено ручным способом или на установке автоматизированного травления.

При ручном способе “отходы” в количестве 300–500 г загружают в перфорированные полиэтиленовые емкости, далее загруженные емкости погружают в травильный раствор на 1–5 минут, который находится в емкости из винипласта. Раствор перемешивают за счет барботажа. Далее для промывки емкости с “отходами” погружают в три последовательно стоящие емкости, заполненные деионизованной водой. “Отходы” перегружают в емкость без отверстий и промывают их несколько раз деконтацией, затем – в протоке воды в течение 3–5 минут.

Протравленные и промытые “отходы” подвергают сушке в сушильном шкафу при температуре 200 °С. С этой целью их укладывают в бракованные кварцевые тигли при толщине слоя 200–250 мм. Высушенные “отходы” полупроводниковой чистоты в боксах с вытяжной вентиляцией фасуют в полиэтиленовые пакеты. В таблице 4 представлены данные о материальном балансе по “отходам” кремния.

Материальный баланс технологического процесса подготовки монокристаллических “отходов” кремния показывает высокое прямое извлечение кремния полупроводниковой чистоты от исходного количества “отходов” – 84,6 %.

Реализация ресурсосберегающих возможностей производства монокристаллического кремния связана с эффективным (рациональным) применением промышленных монокри-

сталлических “отходов” и направлена на вовлечение их в производственный оборот, что обеспечивает достижение максимального снижения себестоимости монокристаллического кремния за счет увеличения процента выхода годного продукта:

- для слитков кремния КДБ Ø150 мм – на 35,2 %;
- для слитков кремния ЭКЭС Ø150 мм – на 17,3 %;
- для слитков кремния КЭФ Ø150 мм – на 16,8 %.

Монокристаллические “отходы” 2-го типа полупроводниковой чистоты пригодны для выращивания монокристаллического кремния марки КДБ электронного качества.

Литература

1. *Нашельский А.Я.* Технология полупроводниковых материалов / А.Я. Нашельский. М.: Металлургия, 1987. С. 4–10.
2. Балтийская кремниевая долина. Проект создания современного производства полупроводникового кремния // <http://www.kreml.org/images/content/krdolina.pdf/>.
3. *Станишевский М.* Мы будем делать кремний / М. Станишевский // *The Chemical Journal*. 2008. № 9. С. 22–28.
4. Национальный доклад о состоянии окружающей среды Кыргызстана / под ред. О.С. Рус-тембекова. Бишкек, 2000. 150 с.
5. *Торгоев И.А.* Экология горнопромышленного комплекса Кыргызстана / И.А. Торгоев, Ю.Г. Алешин. Бишкек: Илим, 2001. 182 с.
6. *Макаров В.П.* Особенности насыщения и термодинамический анализ композиционных материалов на основе нитрида кремния / В.П. Макаров, Н.К. Касамытов, В.Ж. Мураталиева // V междунар. научн.-практ. конф. “Исследование, разработка и применение вы-

соких технологий в промышленности”: сб. научн. тр. Россия. Санкт-Петербург, 2007. СПб., 2007. С. 192.

7. *Макаров В.П.* Возможности вторичного использования кремниевых отходов / В.П. Макаров, Н.К. Касмамытов, Н. Гудимов // Иссык-Кульская междун. летн. шк: сб. тез. докл. Бишкек, 2008. С. 82–83.
8. *Макаров В.П.* Перспективность утилизации шламовых отходов кремния / В.П. Макаров, Н.К. Касмамытов // Междун. конф., посв. 100-летию со дня рожд. акад. Х.А. Рахматуллина: сб. научн. тр. Бишкек, 2009. С. 283–286.
9. Патент на изобретение КГ № 85 С1 МПК С 04 В 35/38 “Термостойкая керамика и способ изготовления изделий” / А.Л. Беляева, Ж.Ж. Жеенбаев, В.Н. Макаров, А.Н. Беляев.

Дата подачи заявки – 20.03.1995 г. Дата публикации охранного документа – 01.01.1996 г. Опубликовано в бюллетене “Кыргызпатента”. Бишкек, 1996. № 4. С 35.

10. *Макаров В.П.* Структура и термомеханические свойства нитридокремниевой керамики: дис. ... д-ра физ.-мат. наук 01.04.07 / В.П. Макаров. Бишкек, 2001. 214 с.
11. *Касмамытов Н.К.* Получение, структурообразование и свойства нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук 01-04-07 / Н.К. Касмамытов. Бишкек, 2011. 250 с.
12. Технологический процесс “Производство монокристаллического кремния методом Чохральского по СТУ 48.0504.6.00” / КГМК. Бишкек, 2000.