**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**
**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**
**ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ**
**ім. Ю. М. Потебні**

**Кафедра електроніки, інформаційних систем**
**та програмного забезпечення**
(повна назва кафедри )

# Кваліфікаційна робота

другий (магістерський)
(рівень вищої освіти )

на тему *: Дослідження методів отримання полікристалічного кремнію і розробка пристрою створення стрижнів особливої чистоти.*

Виконав: студент *II* курсу, групи *8.1764*
спеціальності *176 Мікро- та наносистемна техніка*
(код і назва спеціальності)
освітньої програми *176 Мікроелектронні інформаційні системи*
(код і назва освітньої програми)
*Афанасієвський Микола Сергійович*
(ініціали та прізвище)

Керівник *професор кафедри ЕІСПЗ, доцент, к.т.н., Ніконова Зоя Андріївна*
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент *інженер-конструктор «Конструкторське бюро Колосова» Григор'єва І.К.*
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2025

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**
**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**
**ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ**
**ім. Ю.М. Потебні**

Кафедра електроніки, інформаційних систем та програмного забезпечення
Рівень вищої освіти другий (магістерський)
(перший (бакалаврський) рівень
Спеціальність 176 Мікро- та наносистемна техніка
(назва)
Освітня програма Мікроелектронні інформаційні системи
(шифр)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри Т. В. Критська

« 01 » грудня 2025 року

**З А В Д А Н Н Я**

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

*Афанасієвському Миколі Сергійовичу*
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проєкту) *Дослідження методів отримання полікристалічного кремнію і розробка пристрою створення стрижнів особливої чистоти.*
керівник роботи *Ніконова З.А., к.т.н.,доцент*
( прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом ЗНУ від " 27 " лютого 2025 року № 313-с

2.Строк подання студентом роботи 28.11 2025 р.
*3.* Вихідні дані до роботи: *апарат для отримання полікристалічного кремнію; полікристалічний кремній з рівнем чистоти за бором ≥ 10000 Ом·см та рівнем чистоти за донорами ≥ 300 Ом·см, пристрій для контролю температури в печі відпалу.*

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) *1 Аналіз методів виробництва моносилану. 2 Дослідження методів отримання полікристалічного кремнію та розробка пристрою для зниження рівня забруднення бором 3 Техніко-економічне обґрунтування 4 Охорона праці та техногенна безпека*

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

*Л1 Принципова схема апарату для виготовлення полікристалічних кремнієвих стрижнів Л2 Схема лабораторної установки термодистиляції Л3 Характер розподілу парогазової суміші по висоті реактора Л4. Схема для дослідження легування кремнієвих стрижнів фосфором Л5 Залежність основних показників*

*процесу осаду кремнію, від змісту хлористого водню у водні, що подається в реактор. (t = 1040 - 1050 $^0$C, молярне ставлення $SiHCl_3$:$H_2$ = 1:6, щільність подачі $SiHCl_3$ - 1,8 м/см$^2$ч) Л6 Схема пристрою та основні показники роботи реактора для отримання стрижнів кремнію Л7 Схема електрична принципова регулятора температури відпалу печі Л8 Результати моделювання компаратора*

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|---|---|---|---|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| I | Ніконова З.А., проф. каф. ЕІСПЗ | 21.10.24 | 30.12.24 |
| II | Ніконова З.А., проф. каф. ЕІСПЗ | 24.12.24 | 13.10.25 |
| III | Ніконова З.А., проф. каф. ЕІСПЗ | 13.10.25 | 03.11.25 |
| IV | Ніконова З.А., проф. каф. ЕІСПЗ | 10.11.25 | 24.11.25 |

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи магітсра

7. Дата видачі завдання *21.10.2024 р.*

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи магістра | Строк виконання етапів кваліфікаційної роботи магістра | Примітка |
|---|---|---|---|
| 1 | *Аналіз матеріалу за темою кваліфікаційної роботи* | *11.11. -02.12.24* | |
| 2 | *Аналіз та класифікація методів виробництва моносилану* | *03.12.24 -30.12.24* | |
| 3 | *Дослідження установки та методу отримання кремнієвих стрижнів* | *13.01.25 -26.02.25* | |
| 4 | *Дослідження впливу домішок на якість отримання кремнієвих стрижнів* | *03.03-30.04.25* | |
| *5* | *Розробка приладу для зниження рівня забруднення стрижнів кремнію бором в процесі водневого відновлення.Розробка схеми регулювання температури* | *05.05.25-30.09.25* | |
| 5 | *Оформлення другого розділу* | *30.09 -13.10.25* | |
| 6 | *Розділ «Техніко-економічне обґрунтування»* | *13.10-03.11.25* | |
| 7 | *Розділ «Охорона праці та техногенна безпека»* | *10.11. -24.11.25* | |
| 8 | *Оформлення пояснювальної записки, виконання креслень* | *24.11. -27.11.25* | |

Студент _____ *Афанасієвський М.С.*
( підпис ) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи (проєкту) _____ *Ніконова З.А.*
( підпис ) (прізвище та ініціали)

**Нормоконтроль пройдено**

Нормоконтролер _____ *Верьовкін Л. Л.*
(прізвище та ініціали)

# РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить 96 сторінок, 15 рисунків, 17 таблиць, 25 джерела літератури.

Об'єкт проектування – обладнання для отримання полікристалічного кремнію.

Ціль роботи – дослідження впливу домішок на якість полікристалічного кремнію та визначення оптимальних технологічних режимів отримання високочистого кремнію.

Задачі роботи - дослідити вплив переходу фосфору у кремнієві стержні на їх якість; дослідити можливості зниження рівня забруднення стержнів кремнію бором у процесі водневого відновлення; дослідити структури потоків реагентів в апараті для отримання полікристалічного кремнію; визначити оптимальні технологічні режими виготовлення високочистого кремнію.

Методика досліджень –розрахунки в MATLAB, моделювання в EveryCircuit.

Короткий виклад результатів досліджень – тверді субмікронні частки в трихлорсилані є лімітним фактором для отримання полікристалічного кремнію з рівнем чистоти за бором ≥ 10000 Ом·см та рівнем чистоти за донорами ≥ 300 Ом·см; визначено та експериментально доведено, що змінення температури осаду, мольного співвідношення трихлорсилану і водню при наявній технології і конструкції реакторів мало впливають на перехід мікродомішок у полікристалічний кремній.

ВОДЕНЬ, ПОЛІКРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ, МОНОСИЛАН, ФОСФОР, БОР, ДОНОРИ, ГІДРУВАННЯ, ОЧИЩЕННЯ.

Робота виконана на кафедрі електроніки, інформаційних систем та програмного забезпечення в період з 01 вересня по 28 листопада 2025 р.

ЗМІСТ

ВСТУП ..... 5

1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИРОБНИЦТВА МОНОСИЛАНУ ..... 7

1.1 Технологічні особливості вилучення силану зі сполук кремнію ..... 7

1.2 Способи отримання силану зі сполук кремнію ..... 12

1.2.1 Ацедоліз силіциду магнію ..... 12

1.2.2 Каталітичне диспропорціювання трихлорсилану ..... 14

1.2.3 Гідрування хлорпохідних кремнію в евтектичному розплаві ..... 17

1.2.4 Гідрування хлоропохідних кремнію в розчинниках ..... 18

1.2.5 Каталітичне диспропорціювання хлоропохідних кремнію ..... 20

1.2.6 Каталітичне диспропорціювання етоксиланів ..... 22

2 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ ТА РОЗРОБКА ПРИСТРОЮ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ РІВНЯ ЗАБРУДНЕННЯ БОРОМ ..... 24

2.1 Установка для отримання кремнієвих стрижнів ..... 24

2.2 Опис технологічного процесу ..... 28

2.2.1 Глибоке очищення трихлорсилану ..... 29

2.2.2 Отримання кремнієвих стрижнів ..... 36

2.3 Дослідження структури потоків реагентів в апараті для отримання полікристалічного кремнію ..... 38

2.4 Дослідження впливу переходу фосфору в кремнієві стрижні в залежності від режимів осаду ..... 43

2.5 Дослідження можливості зниження рівня забруднення стрижнів кремнію бором в процесі водневого відновлення ..... 49

2.6 Вдосконалення процесу стартового розігріву вихідних стрижнів-підкладок ..... 57

2.7 Зниження забруднень при підготовці стрижнів до безтигельної зонної плавки ..... 58

2.8 Визначення оптимальних технологічних режимів отримання високочистого кремнію ..... 62

2. 9 Розробка схеми контролю і індикації температури відпалу в печі ..... 64

3 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ..... 69

3.1 Огляд технологій виробництва полікристалічного кремнію ..... 69

3.2 Порівняльний аналіз технологій за критеріями ..... 73

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА ..... 78

4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів ..... 78

4.2 Заходи з поліпшення умов праці ..... 82

4.3 Пожежна безпека ..... 83

4.4 Техногенна безпека ..... 84

4.5 Розрахунок захисного заземлення ..... 86

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ..... 89

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ..... 90

# ВСТУП

Переважна кількість приладів (до 90%) виготовляються на основі кремнію [1]. Вони розробляються паралельно з проєктом створення виробництва дешевих кремнієвих сонячних батарей як альтернативних джерел енергії.

Як відомо, бурхливий розвиток приладової технології також зумовив стрімкий прогрес в області виробництва кремнію, що стало неможливим без отримання напівпровідникових матеріалів високого ступеню чистоти. Вихідним матеріалом, що використовується для вирощування високоомних монокристалів, є полікристалічний кремній, який виготовляється методом розкладання силану.

На сьогодні у світі створено близько двох десятків моносиланових підприємств і їх кількість з року в рік зростає. Використання моносилану для виробництва полікристалічного кремнію (ПКК), що застосовується для виробництва напівпровідникових приладів, розпочалося на початку 60-х років XX століття. Починаючи з цього часу, співробітники фірми "Traikon" (США) протягом декількох років експлуатували установку з виробництва полікристалічного кремнію. З 1970 року фірма "Komatau" (Японія) почала виробляти дуже чистий кремній з силану, однак найбільших успіхів досягла фірма "Union Carbide" (США), яка створила оригінальну технологію виробництва з використанням моносиланового процесу і великими виробничими потужностями. Вона збудувала завод з виробництва кремнію для сонячних батарей з моносилану, в якому передбачено поріг якості високочистих кремнієвих стрижнів по ліцензії "Comatau". В Україні моносилановий кремній отримували в ТОВ "Ц.Е.С.-Україна" в дослідно-промисловому масштабі. Кремній, що вирощували, із-за складної схеми очистки і обмеженого обсягу виробництва мав високу собівартість 550 грн/кг.

Переваги даного способу виробництва полягають у високій вибірковості покладених в основу реакцій, які дозволяють отримувати особливочисті продукти - моносилан і полікристалічний кремній. У зв'язку з тим, що в

результаті процесу утворюються такі продукти, включаючи тетраетоксилан, останнім часом розробці цього процесу приділяється велика увага, особливо при підборі каталізатора. Однак висока вартість моносиланового виробництва, порівняно з хлоридним методом отримання кремнію, і більш жорсткі вимоги до забезпечення вибухозахисту технологічних обмежень, стримують розвиток цього, безсумнівно, перспективного способу.

Актуальним постає питання розробки нових процесів виробництва кремнію низької вартості і енергоємності та удосконалення обладнання для його отримання.

# 1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИРОБНИЦТВА МОНОСИЛАНУ

## 1.1 Технологічні особливості вилучення силану зі сполук кремнію

Моносилан вперше був отриманий Веллером і Буффом дією розчину соляної кислоти на силіциди магнію і кальцію. Продукти реакції є складною сумішшю силанов і їх сумарний вихід становить ≤ 25-38%. При веденні реакції між силіцидом магнію і бромистим або хлористим аммонієм в рідкому аміаку вихід силану досягає 70-80%.

Існують інші методи отримання моносилану [2], наприклад, при розкладі силіциду магнію солянокислим гадразином в середовищі безводного гідразу, відновлення полігалоїдних сполук кремнію простими і змішаними солеобразними гідридами, при взаємодії тетрахлорсилану з літійалюмінійгідридом в ефірному середовищі, діоксині, при взаємодії гідриду літію, розчиненого в евтектичній суміші хлоридів літію і калію і з чотирьоххлористим кремнієм при 632К, та ін.

Сілан отримують також при розкладанні більш складних кремнієємних радіовипромінювальних з'єднань.

Найбільш відомою з таких реакцій є реакція диспропорціювання триетоксилану у присутності металевого натрію, відкрита Фріделем і Ландербургом [3]: 4SiH(C2H50)3 > SiH4+ 3Si(C2H5O)4.

Більш докладно цю реакцію досліджували автори роботи [4]. Подальше вдосконалення цього процесу направлено на підбір каталізатора, зручного для використання при промисловій реалізації методу.

При цьому найбільш вдалим виявилося використання алкоголяту натрію, який подається в реактор одночасно з триетоксиланом в рідкому вигляді. Перевага методу полягає в тому, що основна маса домішок (у тому числі важкі метали) не утворюють летючих неорганічних гідридів, і очищення від них моносилану відбувається ще на стадії його отримання. Разом з тим вилучений в такому процесі моносилан містить насичені пари триетоксилану, від яких необхідно здійснювати додаткове очищення. Очищення моносилану від кремнійрганічних ефірів (три- і тетраетоксилану) здійснюється методом низькотемпературної конденсації відразу ж після проведення диспропорціювання.

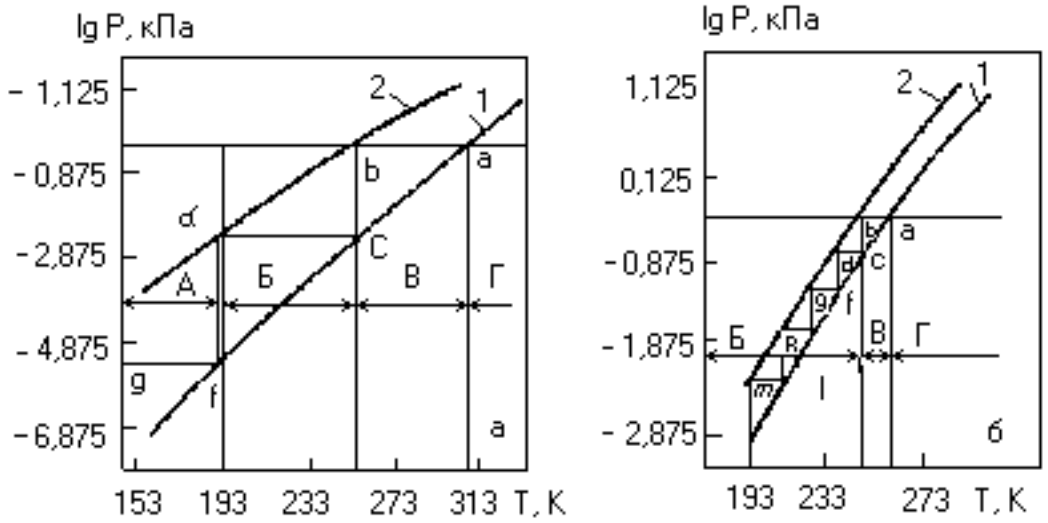
При виділенні з моносилану ефірів конденсацією при низьких температурах використовують рідкий азот, тобто практично можна провести глибоке очищення моносилану. Ця залишкова концентрація ефірів найчастіше відповідає парціальному тиску $1{,}33 \cdot 10^{-3}$- $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ Па. Однак на практиці розрахункова ефективність очищення не досягається, так як утворюються туманообразні і аерозольні частки домішкових з'єднань, видобуток з основного продукту (моносилану) затруднений.

Проведені розрахунки гомогенної конденсації і кристалізації домішок тетраетоксилану і спирту в моносилані показали, що ці з'єднання мають різні форми існування в очищеному продукті в залежності від вводу концентрації і температури конденсації.

На рис. 1.1 наведено результати розрахунків для процесу конденсації тетраетоксилану і спирту. Область А ( рис.. 1.1) відповідає області утворення аерозолів, Б - утворення туману, - гетерогенної конденсації пари, Р - це

область парів, коли конденсації не спостерігається для парогазової суміші розглянутого складу, відповідного парціальному тиску p1.

Користуючись наведеними залежностями, можна вибрати умови ступінчатого зниження температури. Конденсація починається при досягненні температури, що відповідає точці a. Зниження температури в першому теплообміннику не слід здійснювати нижче температури, відповідної точки b. У цьому випадку очищений газ буде містити кількість домішки, що відповідає точці роси для ординати bc. Режим роботи другого холодильника визначається вже наступною сходинкою охолодження (лінія cd), третього - лінія fg і т.д. Таким чином, ступінчате охолодження дозволить проводити процес без утворення туманообразниых і аерозольних часток домішкових з'єднань.




a – тетраетоксилан; b – спирт

Рисунок 1.1- Температурна залежність критичного тиску (1), початок гомогенного зародкоутворення і тиску насичених газів (2)

Оскільки на практиці вихідна концентрація домішок у моносилані може змінюватися, то при сталих температурних режимах на холодильниках іноді можливо гомогенне зародкоутворення. Для того, щоб попередити наслідки гомогенних процесів зародкоутворення після кожного циклу охолодження, необхідно підігрівати моносилан для розчинення (випаровування) зародків, що утворилися.

На рис. 1.2 наведена апаратурно-технологічна схема процесу диспропорційності триетоксилану з конденсацією з моносилану ефірів і спирту в спеціальних конденсаторах.

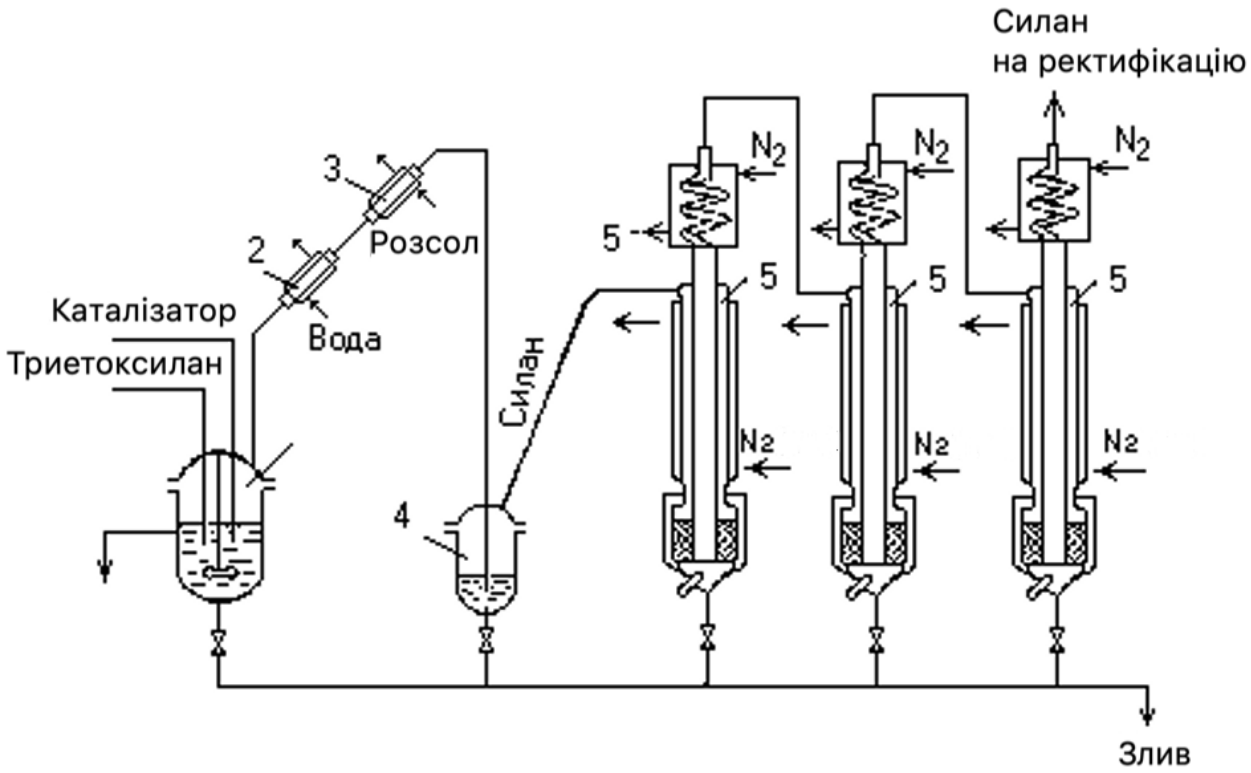



Рисунок 1.2- Апаратурно-технологічна схема диспропорціювання триетоксисилану [5]

Триетоксисилан (ТЭОС) в дозованій кількості подається в апарат диспропорціювання 1 безперервно. Туди ж подається рідкий каталізатор -

алкоголят натрію. В апараті при нагріванні і перемішуванні йде реакція утворення моносилану. Надлишкові рідкі продукти, в основному тетраетоксилан і каталізатор, зливаються з апарату, забезпечуючи в ньому постійний рівень рідини. Залишки триетоксилану реагують в приймальному баку 4. Моносилан з апарату диспропорціювання надходить на охолодження у водяний 2 та розсольний 3 холодильники (263К), після чого його подають на три конденсатори 5, розташовані послідовно. У нижній частині конденсаторів на насадці відбувається конденсація домішок. Після кожного конденсатора є нагрівач для випаровування туманообразних частинок, що утворилися при конденсації. Як гріючий газ використовують азот з температурою 400К. Після конденсатора моносилан надходить на подальше очищення методом низькотемпературної ректифікації.

Вибір методу отримання моносилану багато в чому визначається класом чистоти утворюваних продуктів, масштабом виробництва, сировинною базою виробів, можливістю утилізації побічних продуктів, технічним досвідом, готівковою патентною документацією на використовуваний метод отримання моносилану тощо.

До промислових методів отримання моносилану відносяться:

- ацидоліз силіциду магнію;

- каталітичне диспропорціювання трихлорсилану;

- гідрування хлоропроизводннх кремнію в евтектичному розплаві;

- каталітичне диспропорціювання етоксиланів;

- гідрування хлоорпохідних кремнію в розчинниках.

## 1.2 Способи отримання силану зі сполук кремнію

### 1.2.1 Ацедоліз силіциду магнію

Найбільш великий виробник моносилану в Японії - фірма "Komatau", яка поклала основу виробництва взаємодії силіциду магнію з хлористим амонієм в рідкому аміаку.

$Mg2Si + 4NH4Cl$ в жидгом $NH3 > SiH4 + 2MgCl2 \cdot 6NH3$

Цей процес відомий з 1935 р. В якості солі амонію використовувався бромід амонію.

На стадії розробки промислового виробництва було встановлено, що використання хлориду амонію замість броміду практично не впливає на вихід продукту та інші параметри процесу. В результаті виділяється моносилан з домішкою дисилану (кілька відсотків). Конверсія за кремнієм складає більше 80%.

Одним з найбільш важливих переваг процесу автори вважають очистку моносилану від з'єднання бору за рахунок утворення нелетучих комплексних сполук бору з аміаком.

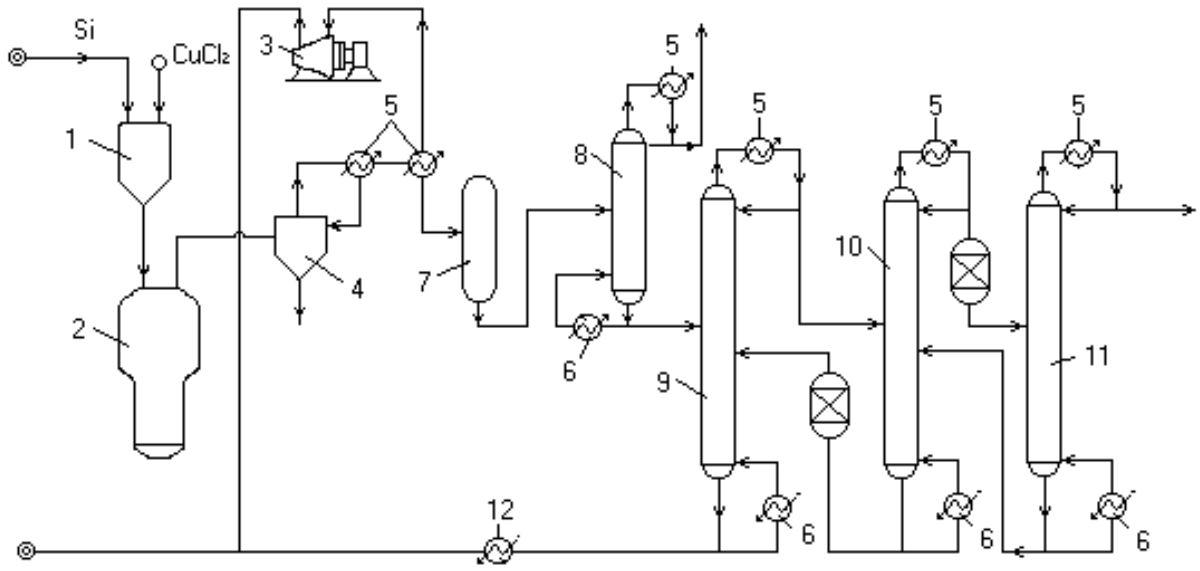
Тонкий порошок кремнію і активного магнію нагрівають у водні до 773-873К. При цьому утворюється порошок силіциду магнію. Ця реакція є екзотермічною, тому необхідно вжити заходів проти підвищення темпеператури

$2Mg + Si$ в $H_2 > Mg_2Si + 18{,}5$ ккал.

Силіцид магнію змішують з хлористим амонієм і завантажують у апарат для отримання силанів, попередньо заповненого рідким аміаком. Залишок після закінчення виділення моносилану, основним компонентом якої є хлорид магнію,

переводять в сушілку і випаровують надмірний аміак. Газоподібні силани спочатку очищаються від аміаку конденсацією в апараті і в збірнику, де моносилан знижується. Далі моносилан очищається в ректифікаційній колоні: в якості хладоагентів використовується рідкий азот. Для термічного розкладання та отримання з нього ПКК моносилан випаровується у випаровувачі і використовується в газоподібному стані. Крім ректифікації, очищення моносилану проводять також шляхом адсорбції домішок.

Розглянутий метод є першим у світі промисловим способом виробництва моносилану. Завдяки постійному вдосконаленню він находить застосування вже понад чверть століття. До недоліків даного методу треба віднести одночасне утворення при ацидолізі силіциду магнію вищих силанів, таких, як $Si_2H_6$, $Si_3H_8$ і $Si_4H_{10}$.




1- живильник; 2 - реактор гідрування; 3 - компримірування водню; 4 - циклон; 5 - конденсатори; 6 - нагрівачі; 7 - збірка-живильник ректифікації; 8-11- ректифікаційні колони; 12 - випаровувач.

Рисунок 1.3- Технологічна схема виробництва моносилану через диспропорціювання хлорсиланів (фірма "Union Carbide") [6]

### 1.2.2 Каталітичне диспропорціювання трихлорсилану

Технологічна схема процесу (рис. 1.3), розроблена американською фірмою "Union Carbide", включає наступні процеси: диспропорціювання хлорсиланів до моносилану, гідрування металургійного кремнію.

Технологічна схема виробництва моносилану через дипропорціювання хлорсиланів наступна.

Гідрування металургійного кремнію протікає за реакцією:

$Si + 2H_2 + 3SiC1_4$ Cu $4SiHCl_3$;

$Si + 2H_2 + SiCl_4$ Cu $2SiH_2Cl_2$.

На першій стадії процесу металургійний кремній з мідним каталізатором надходить в реактор гідрування. Розмір частинок зазвичай близько 300 мкм. Реактор з киплячим шаром кремнію діє при 773К і $3{,}43 \cdot 10^6$ Па. Свіжий водород, змішаний зі зворотним, тетрахлорид кремнію в еквімолярному стані, підвищені, та заздалегідь нагріті до 773К надходять у реактор з "киплячим" шаром кремнію.

Продукти реакції містять водень, трихлорсилан, тетрахлорид кремнію (масове співвідношення 44:0,5:14,5:41), порошок кремнію і хлориди металів. Потім продукти реакції проходять циклон, де відділяється значна частина твердих частинок. Минулі газоподібні продукти із циклону направляються в попередній конденсатор, в якому тетрахлорид кремнію і висококиплячі компоненти конденсуються (298 К) і виводяться разом із залишками порошку кремнію і хлоридів металів (включаючи мідний каталізатор). Рідкі й твері продукти з попереднього конденсатора направляються у відходи на дегазацію.

Пари з попереднього конденсатора надходять у фінішний конденсатор, де водень при температурі 258К відділяється і повертається в реактор (з використанням водневого компресора). Необхідно відзначити, що водень, що надходить зі стадії термічного розкладання моносилану (отримання ПКК), також рециклюється водневим компресором. Конденсовані хлорсилани (ді- і трихлорсилан та тетрахлорид кремнію) надходять до збірки-живильника.

Диспропорціювання і розподіл продуктів диспропорціювання здійснюються в послідовно розташованих ректифікаційних колонах і реакторах диспропорціювання.

Процес диспропоріювання протікає за реакціями:

$4SiHCl_3$ A - 21 $SiH_4 + 3SiCl_4$;

$2SiHCl_3$ A - 21 $SiH_2Cl_2 + SiCl_4$;

$2\ SiH_2Cl_2$ A - 21 $SiH_4 + SiCl_4$;

$2SiH_2C1_2$ A - 21 $SiH_3Cl + SiHCl_3$;

$2SiH_3Cl$ A - 21 $SiH_4 + SiH_2Cl_2$.

У дегазаційній колоні легкокиплячі компоненти відокремлюються у вигляді головної фракції і направляються у відходи. Колона працює при тиску біля $6{,}06 \cdot 10^6$ Па. Хлорсилани з куба дегазаційної колони надходить у трихлорсиланову колону ректифікації, де трихлорсилан виділяються у вигляді головної фракції, а тетрахлорид у вигляді кубової фракції повертається в реактор гідрування. Колона працює при тиску $2{,}9 \cdot 10^5$ - $3{,}9 \cdot 10^5$ Па і температурі куба 378К. Дихлорсилан і тетрахлорид кремнію з реактора диспропорціювання трихлорсилану надходять в цю колону.

Деякі металеві домішки ($PCl_3$, $AsCl_3$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ і $CaCl_2$) разом з кубовою фракцією (тетрахлорид кремнію) нарешті, виводяться разом з осадом в

циклоні. Головна фракція з трихлорсиланової колони поступає в дихлорсиланову колону. Тут дихлорсилан (більш легкокипячий компонент) виділяється у вигляді головної фракції, а збагачені трихлорсиланом продукти з куба дихлорсиланової колони надходять в реактор диспропорцівання трихлорсилану. Трихлоросилан з моносиланової колони також повертаються в дихлорсиланову колону, яка працює при споживанні близько $1{,}96 \cdot 10^6$ Па і температурі куба 433К. Реактор диспропорціювання заповнений іонообмінною смолою (типу Amberlyat-2l виробництва американської фірми "Rohm and Haas") [7]. В реакторі трихлорсилан диспропорціонує до дихлорсилану і тетрахлориду кремнію.

Головниа фракція дихлорсиланової колони направляється в реактор дис-пропорційності дихлорсилану, що містить іонообмінну смолу. Тут утворюються моносилан і інші хлорсилани, які надходять у силанову колону ректифікації, що працює при тиску близько $2{,}35 \cdot 10^6$ Па і температуі зверху колони 241К. Очищений моносилан відбирається з силанової колони і у вигляді газоподібного моносилану надходить у продаж або на отримання полікристалічного кремнію. Багаті хлорсиланами продукти з куба моносиланової колони повертаються в дихлорсиланову колону.

Технологічна схема дозволяє проводити очищення матеріальних потоків, що містять трихлорсилан, тетрахлорид кремнію, моносилан і монохлорсилан, і від домішок бору при контакті з іонообмінними смолами. Для силану, що використовується в електроніці, рівень бору в силані повинен бути менше 0,1 відсотки.

Основні домішки в металургійному кремнії мають гідриди або хлорпохідні з вищою точкою кипіння ніж у моносилана. Тому ці продукти можна легко виділити при правильному виборі умов виробництва.

### 1.2.3 Гідрування хлорпохідних кремнію в евтектичному розплаві

Цей процес був запропонований на початку 60-х років. Подальша розробка методу зробила його технічно здійсненним. В даний час цей процес широко використовується у виробництві моносилану у Великобританії, Японії, ФРН.

Технологічна схема процесу заснована фірмою "Rhone Poulenc" (Франція).

Суміш розплавлених солей-хлоридів літію і натрію (приблизно в евтектичному стані) з 18-20% гідридах літію готується в збірнику з сорочкою для підігріву. Суміш закачується в перший реактор, що діє при 663К. Газова суміш, що складається з 90 % трихлорсилану, 10 % тетрахлориду кремнію, надходить в реактор. Реакція протікає за рівнянням:

$SiCl_4 + 4LiH\ SiH_4 + 4LiCl.$

Кількість вступників до реактору хлорсиланів становить на 20% менше кількості, необхідної по стехиометрії для взаємодії з гідридами літію. Це співвідношення дозволяє отримувати моносилан, що не містить практично хлорсилану. Розплавлені солі переправляються в другий реактор, який працює при 673К. Газова суміш (подібна до тієї, яка надходить із парової в реактор) барботирується через розплавлену суміш, що надходить у кількості збиткової по відношенню до стехіометричної кількості, потрібної для повної взаємодії з гідридами літію. В результаті відбувається повна конверсія гідридів літію, а суміш продуктів містить моносилан і хлорсилан.

Розплавлені солі з цього реактора, що містять хлориди літію і натрію, повертаються в збірку для приготування розплавлених солей, де з добавленням окремих компонентів знову готується розплавлена суміш необхідного складу. З потоку розплаву солей необхідно видаляти надлишок гідрату літію, що

утворюється в результаті гідрування. Моносилан з другого реактора надходить в моносиланову колону (за допомогою компресора) для видалення з нього хлорсиланів, які у вигляді кубової фракції повертаються в перший реактор. Необхідно проводити очищення розплаву солей для запобігання утворення твердих матеріалів.

Моносилан з верхньої частини колони частково випаровується, з'єднується з моносиланом з першого реактора і проходить фільтрування для видалення твердих частинок. При контакті газоподібного моносилану з розчином рідких амінів видаляються боросодержащі з'єднання. Для подальшого очищення моносилану від мікродомішок він проходить через сорбер, заповнений молекулярними ситами, які мають активоване вугілля [8].

### 1.2.4 Гідрування хлоропохідних кремнію в розчинниках

Взаємодія тетрахлориду кремнію, трихлорсилану (або їх суміші) з алюмогідридом літію відбувається за рівнянням:

$SiCl_4 + LiAlH_4 \; LiCl + AlCl_3 + SiH_4$

$4SiHCl_3 + 3LiAlH_4 \; 3LiCl + 3AlCl_3 + 4SiH_4.$

Реакція виконується шляхом додавання рідких хлорсиланів (або барботування парів в суміші з інертними газами) до розчину літійалюмінійгідриду в тетрагідрофурані або діетиловому ефірі при температурі 283-303К. Теоретично видатковий коефіцієнт для літійалюмінійгідриду становить 1,18 кг на 1 кг моносилану. Видалення домішок боросодержащих з'єднань досягається взаємодією моносилану з розчином аміаку, а також взаємодією рідких хлорсиланів з аміну групами іонообмінних смол.

Американська фірма "Allied Corp." повідомила про силановий процес, оснований на взаємодії тетрафториду кремнію з гідридів натрію. Гідрування в даний час припинено в реакторі, а забезпечується мішалкою в діфеніловому ефірі. Реакція протікає при 528-533К за рівнянням:

$SiF_4 + 4NaH\ SiH_4 + 4NaF$.

Повна конверсія $SiF_4$ при температурі 530-531К спостерігається в тому випадку, якщо в реактор з гідридів натрію в розчиннику подається суміш SiF4 (50 %) в азоті. Розчинник містить 73,5% (за масою) діфенілового ефіру і 26,5% (за масою) біфенілового ефіру.

Для забезпечення розміру твердих частинок 10 мкм і менше реакційна суміш перемішується високошвидкісною мішалкою (10000 об/хв). Цікаво відзначити, що тетрафторид кремнію реагує з фторидом натрію, утворюючи натрійфторсилікат ($Na_2SiF_6$) тільки після вироблення гідридів натрію.

Інший процес отримання силану з тетрафториду кремнію пропонується американською фірмою "Ethyl Corp.". У ньому використовується натрійалюмінійгідрид в поліефірному рідкому середовищі, такий, як діметиловий ефір або діетиленгліколь (диглим). Результуюча реакція протікає за стехіометричним рівнянням:

$SiF_4 + NaAlH_4\ SiH_4 + NaF + AlF_3$

Реакція протікає при 323-333К. Надлишок гідридів використовується для зв’язку будь-яких борсодержащих домішок, які можуть міститися в тетрафториді кремнію. При взаємодії тетрафториду кремнію з узятим у надлишку літійалюмінійгідридом (20 мол.%) при концентрації літійалюмінійгідриду в диглимі 4% при температурі 323 К і тиску близько $3{,}9 \cdot 10^5$ Па (60 psig) вихід моносилану з гідриду складає 97%. Продукт реакції - моносилан - не містить тетрафториду кремнію.

### 1.2.5 Каталітичне диспропорціювання хлоропохідних кремнію

Фірмою "Rhone-Poulenc" (Франція) запропоновано спосіб отримання моно-силану з метилдихлорсилану і хлорсиланів методом перерозподілу і диспропорційності між метилдихлорсиланом і трихлорсиланом в присутності каталізатора і подальшого поділу суміші.

На першому етапі відбувається перерозподіл між метилдихлорсиланом і трихлорсиланом або тетрахлорсиланом в присутності каталізатора з утворенням метилтрихлорсилану і дихлорсилану. На другому етапі дихлорсилан, отриманий після поділу реакційного середовища, диспропорціонує в присутності каталізатора з утворенням моносилану і трихлорсилану. Моносилан направляється на очищення, а трихлорсилан повертається в цикл першого етапу.

Даний процес описується наступними рівняннями:

$CH_3SiHCl_2 + SiHCl_3$ КАТ. $CH_3SiCl_3 + SiH_2Cl_2$,

$3SiH_2Cl_2$ КАТ. $SiH_4 + 2SiHCl_3$.

В результаті процесу відбувається утворення двох корисних продуктів - метилтрихлорсилану (широко використовується для синтезу кремнійорганічних продуктів) і моносилану. В якості каталізатора для реакції перерозподілу першого етапу і реакції диспропорціювання другого етапу пропонуються:

четвертинні амонієві солі, що відповідають формулі R'4NY і четвертинні солі фосфонію відповідають формулі R'4NY, ідентичні або різні і являють собою вуглеводневий-одновалентний радикал, Y - галоген;

третаміни загальної формули NR'R"R", в якій NR'R"R" - вуглеводні одновалентні однакові , а різні радикали;

іонообмінні смоли, що включають групи трет.- або четверт.-аміни;

каталітичні системи, що включають іонізовані мінеральні M+A- і комплексоутворювальний катіон M+ в цій солі з'єднання.

Перший і другий етапи процесу можуть проводитися у присутності або без розчинника. У разі використання розчинника він повинен відповідати певним умовам: повинен розчиняти силани на початку процесу і бути хімічно інертним по відношенню до наведених або що утворилися в процесі силанів. Основними є наступні розчинники: циклогексан, гептан, дихлоретан, хлоретан, хлористий літій, дихлорбензол, тетрагідрофуран, діоксан, діметоксиетан.

Процес першого етапу проводять при температурі кипіння реакційного середовища (288-393К) залежно від природи використаного розчинника і його вмісту в суміші для видалення дихлорсилану з реакційного середовища за мірою його утворення. Процес бажано проводити при атмосферному тиску.

Виділений на першому етапі дихлорсилан з домішками трихлорсилану або метилдихлорсилану надходить в колону протитечією каталізатору і його розчиннику. Силан, отриманий на другому етапі, відбирається у головній частині колони, а трихлорсилан з домішками каталізатором і його розчинником повертається в цикл першого етапу. Моносилан відділяється від можливих залишків точних хлорсиланів при контакті з розчинником, що здійснює селективне травлення хлорсиланів і конденсацією їх при низькій температурі. Обидва етапи процесу можуть бути оформленні як в періодичному, так і неперервному виконанні. Повідомляється про переваги розробленого процесу перед способом диспропорціювання трихлорсилану: цей процес не вимагає застосування безперервного розгону продуктів різних рівноважних реакцій і дозволяє отримувати моносилан з прекрасною вибірковістю, не вдаючись до серії перегонок. Крім того, цей процес дозволяє отримувати моносилан з великим виходом із промислово доступної сировини. Продукти реакції, як було зазначено, є цінними продуктами кремнійорганічної галузі.

### 1.2.6 Каталітичне диспропорціювання етоксиланів

Виробництва моносилану і полікристалічного кремнію шляхом термічного розкладання моносилану складається з декількох стадій [9]:

1) етерифікації трихлорсилану з метою отримання триетоксилану, що протікає за реакцією:

$HSiCl_3 + 3C_2H_5OH\ HSi(OC_2H_5)_3 + 3HCl.$

Процес синтезу триетоксилану і десорбції хлористого водню проводиться в постійно діючому плівковому апараті при температурі близько 373К. Домішки хлорвмісних сполук видаляються з триетоксилану при обробці аміаком з утворенням в основному твердого продукту (хлористого амонію) і подальшому відділенні його шляхом фільтрації.

2) каталітичного диспропорціювання триетоксилану, що протікає за реакцією:

$HSi(OC_2H_5)3\ SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4.$

В якості каталізатора використовуються розчини триетоксиланоляту натрію або алкоголяту натрію в тетраетоксилані. Диспропорціювання протікає при кімнатній температурі.

3) термічного розкладання моносилану, що протікає за реакцією:

$SiH_4\ Si + 2H_2.$

Процес відбувається в багатостержневому апараті шляхом термічного розкладання моносилану на затравочних стрижнях кремнію при температурі 1123К.

Отриманий моносилан направляється на очищення методами низькотемпературної конденсації, сорбції та ректифікації.

Переваги даного способу виробництва, полягають у високій вибірковості покладених в основу реакцій, дозволяють отримувати особливочисті продукти -

моносилан і полікристалічний кремній. У зв'язку з тим, що в результаті процесу утворюються особливо чисті продукти, включаючи тетраетоксилан, останнім часом розробці цього процесу в технічній літературі приділяється велика увага, особливо при підборі каталізатора.

Системний підхід, який включає розгляд усіх переділів виробництва полікристалічного кремнію, міг би значною мірою сприяти розробці технології кремнієвих стрижнів з параметрами, що задовольняють вимогам вирощування монокристалів для фотоприймачів та нейтронного трансмутаційного легування. Щоб їх отримати з високою чистотою вихідних реагентів, необхідно забезпечити умови мінімального забруднення стрижнів домішками, які вносяться в ході виконання підготовчих операцій, а також з вихідними прутками-підкладками і графітовими електродами-власниками. При цьому основними вимогами до ПКК є: концентрація бору в кремнії нижче $1 \cdot 10^{11}$ на 1 $см^3$, кисню і вуглецю - нижче $1 \cdot 10^{15}$ атомів на 1 $см^3$.

Мета роботи - дослідження впливу домішок на якість полікристалічного кремнію та визначення оптимальних технологічних режимів отримання високочистого кремнію.

Задачі роботи:

- дослідити впливу переходу фосфору у кремнієві стержні на їх якість;
- дослідити можливості зниження рівня забруднення стержнів кремнію бором у процесі водневого відновлення;
- дослідити структури потоків реагентів в апараті для отримання полікристалічного кремнію;
- визначити оптимальні технологічні режими виготовлення високочистого кремнію.

# 2 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ ТА РОЗРОБКА ПРИСТРОЮ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ РІВНЯ ЗАБРУДНЕННЯ БОРОМ

Бурхливий розвиток приладової технології зумовило стрімкий прогрес в області виробництва полікристалічного кремнію.

## 2.1 Установка для отримання кремнієвих стрижнів

Для осадження кремнієвих стрижнів, призначених для безтигельної зонної плавки і вирощування монокристалів методом Чохральського, ряд провідних фірм США, Японії, Німеччини, Італії використовують реактор з кварцовим ковпаком.

Спочатку застосовані для "З-процесу" реактори були цілком виконані з кварцу і мали не більше двох стрижнів. В даний час процес фірми "Siemens" проводять у багатостержневому реакторі з кварцу, який поміщений в металевий водоохолоджуючий автоклав. В простір між автоклавом і кварцовим реактором (ковпаком) подається інертний газ, який створює притискне зусилля на ковпак і забезпечує герметичність раціонального простору [10]. Підстава реактора і струмоводи виконуються з срібла. При цьому для зменшення впливу реакційних газів, підставу реактора додатково покривають подвійним шаром кварцових пластин.

На рис. 2.1. наведена принципова схема апарату для отримання-полікристалічних кремнієвих стрижнів за технологією фірми "Siemens".

Згідно з даними фірми [11], умовою отримання стрижнів кремнію, за відповідними вимогами виробництва монокристалів для нейтронного трансмутаційного легування, використовують як конструктивні елементи реактора такі матеріалі, як кварц, срібло, графіт.

Основною проблемою експлуатації реактора з кварцу є створення умов рівномірного охолодження ковпака під час осаджування кремнію. Під час зростання стрижнів на стінках кварцового ковпака осідає тонкий шар кремнію, який заважає контролювати процес. Тому через певний час ковпак необхідно знімати і чистити. Істотним недоліком кварцових ковпаків є їх висока вартість і низька механічна міцність. В статті [12] описано пристрій безпеки, яка охороняє кварцовий ковпак від руйнування при зміні тиску.

При проведенні процесу осаджування кремнію в реакторі з кварцовим ковпаком, необхідно забезпечити інтенсивну циркуляцію парогазової суміші в реакційному об’ємі за рахунок введення вихідних реагентів під тиском через сопла спеціальної конструкції. Це викликано тим, що процес природної конвекції, що виникає внаслідок різниці температур між гарячою поверхнею стрижня й стінками кварцового реактора та нагріву стінок реактора практично припиняється. Габарити вироблених в даний час кварцових ковпаків обмежують розміри реакційної камери і число стрижнів у реакторі відновлення дорожнього трихлорсилану.

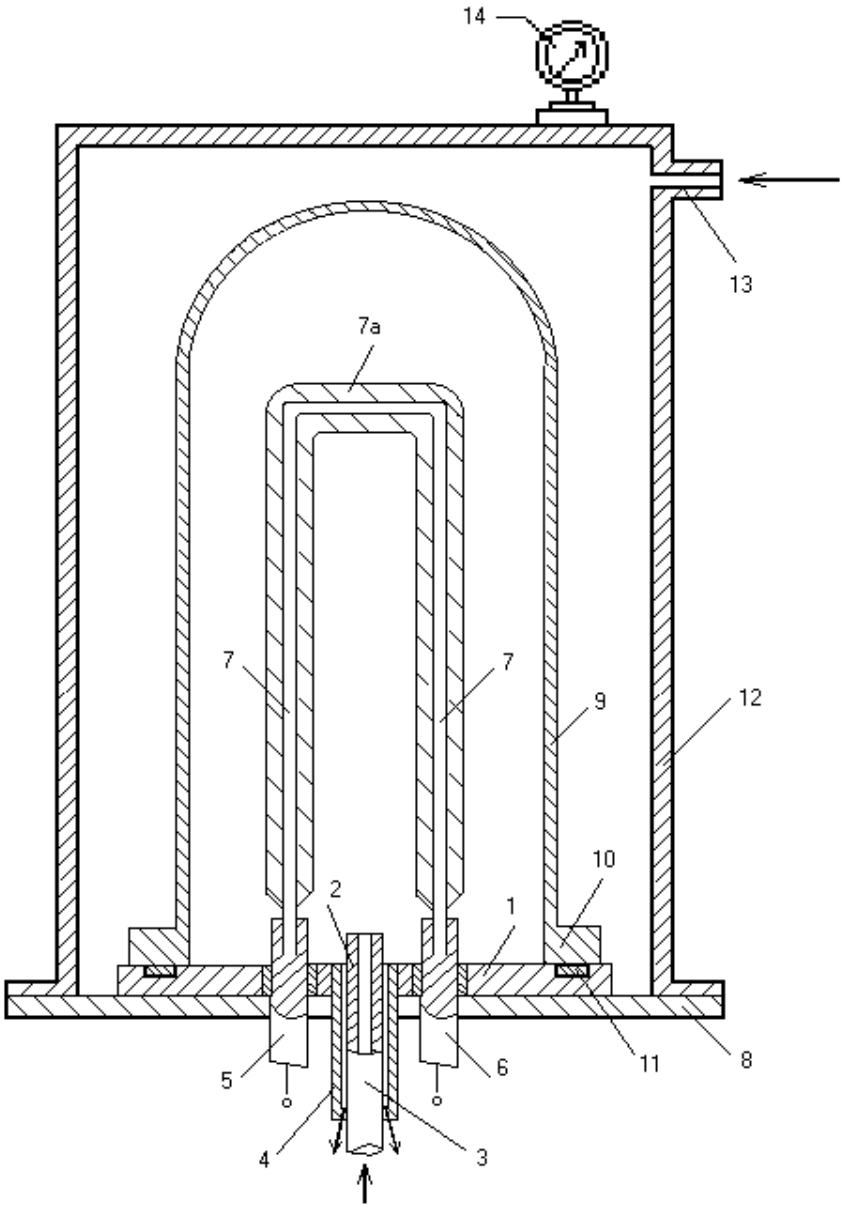
Для виробництва високочистого полікристалічного кремнію важливо забезпечити мінімальну швидкість надходження мікродомішок в реакційний об’єм. Реакційна камера, як правило, виконується з високоякісної нержавіючої сталі або срібла чи зі сталі, покритої сріблом. У вітчизняному виробництві

полікристалічного кремнію методом водневого відновлення хлорсиланів, використовують металеві водоохолоджуючі реактори.

Струмовводи виготовляють з молібдену або з електролітичної міді [13]. Під час осаджування кремнію на охолоджуваних стінках металевої камери утворюється гарнисаж з поліхлорсиланів, який перешкоджає переходу мікродомішок, особливо фосфору, зі стінок апарату в реакційний об'єм. Після закінчення процесу осаджування кремнію, піроформні поліхлорсилани змочуються потоком тетрахлорсилану, що подається в суміші з воднем при температурі близько 333К до реакційного об'єму.

В металевих водоохолоджуваних реакторах отримують полікристалічні кремнієві стрижні діаметром до 200 мм і довжиною до 2 м. При використанні великооб'ємних реакторів істотний вплив на такі показники процесу, як швидкість осадження, витяг кремнію, кристалічна структура стрижнів і їх однорідність по висоті, впливають процеси переносу реагентів в об'ємі реактора. Встановлено, що у стрижня утворюється чітко виражений тепловий пограничний шар, приблизно постійної товщини. Чисельні дослідження також показали, що циркуляція зростає із збільшенням довжини реактора.

В металевих водоохолоджуваних реакторах отримують полікристалічні кремнієві стрижні діаметром до 200 мм і довжиною до 2 м. При використанні великооб'ємних реакторів істотний вплив на такі показники процесу, як швидкість осадження, витяг кремнію, кристалічна структура стрижнів і їх однорідність по висоті, впливають процеси переносу реагентів в об'ємі реактора. Встановлено, що у стрижня утворюється чітко виражений тепловий пограничний шар, приблизно постійної товщини. Чисельні дослідження також показали, що циркуляція зростає із збільшенням довжини реактора.




1 – посрібнений піддон; 2 –сопло для підведення газу; 3 – труба парогазової суміші; 4 – труба абгазів; 5,6 – струмовводи; 7 – кремнієві стрижні-підкладки; 7а – кремнієва перетинка; 8 – металева основа; 9 – кварцовий ковпак; 10 – фланець кварцового ковпаку; 11 – ущільнювачі із витонової гуми; 12 – автоклав; 13 – патрубок для подачі азоту; 14 – манометр

Рисунок 2.1 – Принципова схема апарату для виготовлення полікристалічних кремнієвих стрижнів за технологією фірми «Siemens» [14]

Дуже важливе значення має гідродинамічна ситуація в реакторі водневого відновлення для форного проведення процесу одержання високочистих кремнієвих стрижнів. Одна складність явища переносу в реальних реакторах, що спричиняє строгий теоретичний аналіз, це агресивність середовища і високі температури, які заважають експертизі експериментального вивчення процесу. В той же час, маючи інформацію про структуру потоків в промисловому реакторі, можна було б не тільки удосконалювати конструкцію реакторів на науковій основі, але і в залежності від режимів екссплуатації реакторів проводити процес осаджування кремнію в умовах, що забезпечують економічне отримання високочистих кремнієвих стрижнів.

## 2.2 Опис технологічного процесу

Сучасна технологічна схема отримання полікристалічного кремнію зазвичай включає в себе синтез і очищення хлорсиланів, глибоке очищення водню, приготування кремнієвих стрижнів-основ, осадження кремнієвих стрижнів, рециркуляцію непрореагованих хлорсиланів, їх очищення і повернення в процес, утилізацію і нейтралізацію відходів. Широке поширення в промисловому виробництві полікристалічного кремнію отримала також рециркуляція водню. Таким чином, сучасне виробництво полікристалічних кремнієвих стрижнів являє собою складну хіміко-технологічну систему зі взаємопов'язаними потоками та елементами. Від функціювання кожного елемента хіміко-технологічної системи залежить якість одержуваних стрижнів і техніко-економічні показники усього виробництва. Тому не випадково фірма "Waker Xemitronik" (ФРН) для надійної роботи виробництва полікристалічного

кремнію і гарантії високої якості, здійснює контроль на кожному етапі технологічної схеми [15].

Системний підхід, який включає розгляд всіх переділів виробництва полікристалічного кремнію, міг би значною мірою сприяти розробці технології кремнієвих стрижнів з параметрами, що задовольняють вимогам вирощування монокристалів для фотоприймачів та нейтронного трансмутаційного легування.

### 2.2.1 Глибоке очищення трихлорсилану

Матеріал по очищенню трихлорсилану від бору відноситься до системи $SiHCl_3$ - $BCl_3$ не дозволяє пояснити ті труднощі, які виникають при відділенні від трихлорсилану домішок бору в промисловому масштабі. Невідомо, в якій формі присутній бор в очищуваному ректифікацією трихлорсилані і яким чином лабільність форм з'єднань бору впливає на процес глибокого очищення При глибокому очищенні трихлорсилану необхідно особливо ретельно видаляти домішки бору, вуглецю, фосфору, сурьми, молібдену, олова, оскільки зазначені з'єднання легко відновлюються воднем при температурах осаджування кремнію [16]. Для очищення трихлорсилану від мікродомішок користуються в основному трьома методами: адсорбційний, метод хімічного очищення і ректифікації.

Головним недоліком адсорбційного і хімічного способів є широкий спектр неконтрольованих домішок, що надходять у очищений трихлорсилан з матеріалу адсорбенту або комплексоутворювача. Тому основним методом глибокого очищення трихлорсилану в промисловому масштабі залишається ректифікація. Трихлорсилан очищають у колонах, що мають високу розділювальну здатність з нержавіючої сталі. В ході очищення вдається знизити вміст мікродомішок на 3-4 порядки. Разом з тим, в процесі очистки можуть протікати мимовільні

перетворення форм мікродомішок, а так само відбуватися неконтрольоване забруднення очищуваного продукту домішками, що надходять з матеріалу колон [17].

Крім того, в трихлорсилані містяться ряд домішок, значення коефіцієнтів поділу яких в системі трихлорсилан-мікродомішки, близькі до одиниці. З цієї причини широке застосування знаходять комбіновані методи очищення, а зусилля дослідників спрямовані як на розробку нових методів поділу, так і на створення раціональних технологічних схем глибокого очищення трихлорсилану, в яких враховуються хімічні перетворення мікродомішок [18].

Особливі труднощі при очищенні трихлорсилану викликає бор, який є вкрай небажаною домішкою в полікристалічному кремнії. Накоплений до теперішнього. Бор міститься в трихлорсилані у вигляді комплексу $BCl_3 \Leftrightarrow SiHCl_3$ , який зберігає стійкість на всьому протязі ректификаційного очищення. Бредлі з співробітниками вважають, що бор в трихлорсилані перебуває у вигляді низькокиплячих сполук, що містять зв'язки = B - $C_l$ або = - H. Автори роботи [19] вважають, що бор в трихлорсилані знаходиться виключно у вигляді $BC_{l3}$, тому ректифікаційне очищення трихлорсилану при дотичній довжині колон не повинна викликати проблем. На практиці бор разом з фосфором концентруються в кубовому залишку, завдяки утворенню частково гідролізованих форм, також координаційних сполук з хлоридами металів, з якими хлорид бору взаємодіє навіть при кімнатній температурі. На цьому складі хлоридів бору засновано ряд технічних рішень, що дозволяють досягти серйозних успіхів при очищенні трихлорсилану. Так, у ряді патентів на спосіб очищення трихлорсилану, для гідролізу, що містяться в ньому з'єднань бору і переведення їх у высококиплячу форму, пропонувалося вводити в очищуваний продукт незначну кількість парів води. Оброблений трихлорсилан надалі піддають очищенню ректифікації.

Очищення трихлорсилану від бору за допомогою часткового гідролізу, проводять безпосередньо в колоні ректифікації. Потік вологого інертного газу

змішують з парами трихлорсилану в кубі і подають у розділову частина колони ректифікації. Поєднання процесу часткового гідролізу і ректификації дозволяє здійснювати ефективне очищення трихлорсилану від домішок у промисловому масштабі і створює передумови для отримання високочистого полікристалічного кремнію.

Звертає на себе увагу висока чистота (≥10000 Ом·см р-типу) полікристалічного кремнію, отримуваного з трихлорсилану. Процес очищення здійснюється в протитоці стікаючої плівки трихлорсилану і вологого інертного газу. Потік інертного газу сприяє відгонці більш летючого, ніж трихлорсилан, трихлористого бору. При цьому, в результаті тертя між газом та поверхнею рідкої плівки, виникають процеси поверхневої турбулентності, інтенсифікуючі реакцію взаємодії боросодержащих домішок з парами води. Для підвищення ступеню відгону хлориду бору з очищуваного трихлорсилану, в колону ректифікації подають водень.

Недоліком зазначених вище способів очищення трихлорсилану від боросодержащих домішок за допомогою часткового гідролізу, є те, що гідролізовані висококиплячі форми хлориду бору разом з трихлорсиланом піддаються впливу високих температур в кубах колон ректифікації. При цьому відбувається руйнування висококиплячих боросодержащих домішок, а у верхній частині колони знову з'являється хлорид бору. У цьому зв'язку представляє інтерес патент фірми "Waker Xemitronik", в якому очищувані хлорсилани обробляють силікатами або окислами з вмістом вільної води від 3 до 8% ваги., а процес ректифікації ведуть при температурі в кубах колон лише на 3-15 $^0$C вище температури кипіння трихлорсилану. Такий спосіб очистки трихлорсилану дозволяє отримувати полікристалічний кремній з рівнем чистоти по бору до 35000 Ом·см р-типу. До описаного способу очищення трихлорсилану близький патент, в якому для видалення з трихлорсилану донорних домішок, зокрема фосфору, присутнього в трихлорсилані у вигляді $PCl_3$, фосфіну ($PH_3$) і дифосфіну

($P_2H_4$), процес дистиляції пропонувалося проводити при температурі нижче температури кипіння трихлорсилану. Дистиляцію проводять в струмі водню або інертного газу. Проведення процесу ректифікації при температурах нижче температури кипіння трихлорсилану, виключає можливість перегріву рідини і розкладання дифосфіну.

Загальною ознакою для всіх зазначених вище способів очищення трихлорсиланів, що забезпечують високу чистоту полікристалічного кремнію, є застосування температури випаровування, близької до температури кипіння трихлорсилану. Процеси випаровування часто проводять у тонкому рідинному шарі, з використанням газів як транспортуючого агента.

Для очищення хлоридів кремнію від важковидаляємих при ректифікації домішок, знайшла широке застосування хіміко-термічна обробка. Сутність процесу полягає в тому, що пари хлорсиланів пропускають через нагріту до 400-800 $^0$C насадку з кремнію, губчастого титану, цинку. Можливо також застосування плазмового нагріву [18]. Застосування методу термохімічної обробки в поєднанні з ректифікацією для очищення трихлорсилану дозволила отримати стрижні полікристалічного кремнію з рівнем чистоти по донорам більше 3500 Ом·см. На жаль, метод термохімічної обробки, стосовно очищення тріхлорсилану, поки не набув поширення із-за відсутності оптимального інженерного рішення для використання його у вибуховопожаронебезпечному виробництві полікристалічного кремнію. У цьому зв'язку представляє інтерес патент на спосіб очищення хлорсиланів, в якому для видалення з трихлорсилану домішок бору, фосфору, органічних сполук, пропонується очищати його в адсорбційній колоні, заповненої шарами фтористого алюмінію, безводного хлористого магнію, активованого вугілля і іоннообмінними смолами. Запропонований метод дозволяє знизити вміст бору з 50 ppm (0,005% вага) до 0,5 ppm (0,0005% вага) і вміст триметилхлорсилану з 250 мг/л до меж аналізу чутливості (5 ppm). Полікристалічні стрижні, отримані з очищеного

запропонованим способом трихлорсилану, мали рівень чистоти по бору більше 2000 Ом·см р-типу.

На стадії фінішної очистки трихлорсилану від мікродомішок важливу роль грає забруднююча діяю матеріалу, з якого виготовлені колони ректифікації. Встановлено також, що підвищення висоти колони не призводить до зростання ефективності очищення, яка залишається постійною. При підборі відповідного конструкційного матеріалу колони можна знизити вміст домішок у очищаємому продукті.

Подальше підвищення чистоти трихлорсилану зустрічає істотні труднощі із-за присутності в ньому значної кількості домішок у вигляді твердих частинок розміром 0,03 - 1 мкм, в кількості $1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^7$ частинок в $см^3$, які знаходяться в безперервному броуновскому русі. Дослідження показують, що зважені частинки є, по суті, новим класом домішок, широко поширених як у газах і рідинах, так і в твердих тілах, наприклад, у монокристалах кремнію.

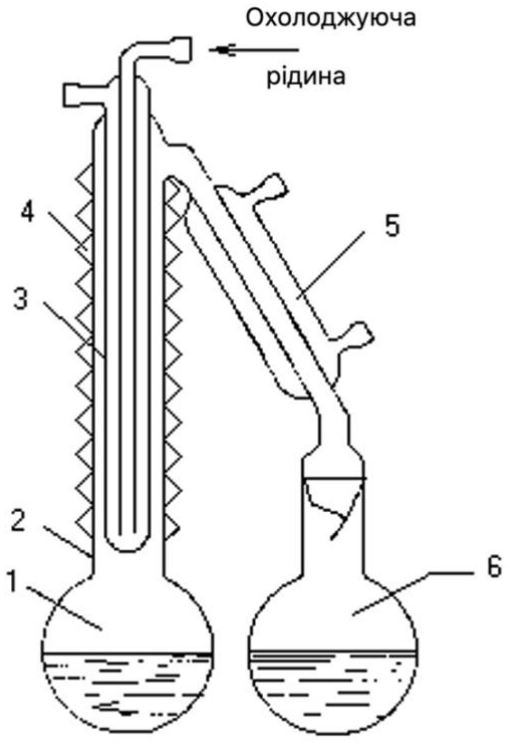
Ефективність методу ректифікації для очищення рідин (в тому числі трихлорсилану) від таких частинок невисока, оскільки дифузійна рухливість частинок в паровій фазі мала, а константа масообміну в 10-50 разів менша, ніж для домішок у молекулярній формі. Відомі методи очищення від зважених одиниць: фільтрація, центрифугування, седиментація є малоефективними і важкими для реалізації в промисловому масштабі для трихлорсилану. Наприклад, високоефективне очищення рідин через фільтрацію застосовується лише в тому випадку, якщо розмір часток більше 1 мкм. Мембранні і ядерні фільтри-нуклеопори, придатні для відділення більш дрібних частинок, легко забиваються, і для фільтрації великих потоків трихлорсилану непридатні.

Було досліджено очищення хлоридів від твердих зважених частинок розміром більше 1 мкм при випаровуванні рідин без кипіння. Застосування випаровування при підігрітому (без бульбашок) кипінні хлоридів дозволило

зменшити кількість частинок в 1 $см^3$ рідини на два порядки (з $1,3 \cdot 10^6$ до $3,3 \cdot 10^4$ $шт/см^3$). Для відділення від рідин зважених часток субмікронного розміру було розроблено метод плівкової ректифікації у полі температурного градієнта (так званий метод термодистилляції). Суть методу полягає в тому, що при очищенні рідини випаровуванням і конденсацією, проводять попередню часткову конденсацию парової фази, з накладенням на парову фазу температурного градієнту. Завдяки впливу термодифузійних сил відбувається виділення твердих частинок в плівку рідини, що утворюється при частковій конденсації пари на холодній поверхні, а очищена частина пару після виходу з розділювальної частини і подальшої конденсації використовується у вигляді цільового продукту. На рис.2.2 показана лабораторна установка термодистиляції.

Пар, що утворюється в кубі 1, піддають дії температурного градієнта між концентричними вертикальними поверхнями, утвореними коаксіальними трубками 2 і 3, які мають різну температуру.

Температура внутрішньої трубки нижче температури кипіння рідини, тому на її стінках відбувається часткова конденсація пару і утворюється плівка рідини. Тверді частинки під дією термодифузійних сил рухаються від гарячої стінки до холодної, захоплюються плівкою стікаючої рідини і основою скерованою в 1 куб. Очищений від твердих часток пар в холодильнику 4 збирається у приймачі 5. Дослідження процесу термодистиляції показує, що на ефективність методу найбільше впливають градієнт температури в пару і, меншою мірою, швидкість відбору продукту [16].




1 - куб; 2,3 - різнотемпературні коаксіальні трубки; 4 - холодильник; 5 - приймач дистиляту

Рисунок 2.2- Схема лабораторної установки термодистиляції

Очищення рідин методом термодистиляції дозволяє знизити концентрацію домішок у вигляді зважених частинок на 2-4 порядки. При цьому стає можливим очищення рідини від часток розміром менше 1 мкм. Однак вихід полікристалічного кремнію з параметрами для виробництва монокристалів, що використовуються для датчиків ядерного випромінювання та нейтронного трансмутационного легування не вивчалася.

Необхідно відзначити, що об'єктивний контроль рівня чистоти трихлорсиланів залишається невирішеною проблемою. Жоден з відомих методів контролю трихлорсилану повністю не гарантує отримання з нього полікристалічного кремнію заданого ступеню чистоти.

### 2.2.2 Отримання кремнієвих стрижнів

При виробництві стрижнів кремнію з необхідними параметрами з високою чистотою вихідних реагентів вимагається забезпечення умов мінімального забруднення стрижнів домішками, що вносяться в ході виконання підготовчих операцій, а також з вихідними прутками-підкладками і графітовими електродами-власниками.

У сучасній технології отримання полікристалічних стрижнів в основному використовують вихідні прутки-підкладки діаметром 4-7 мм, вирощені на спеціальних установках безтигельної зонної плавки. Підкладки можуть мати як монокристалічну, так і полікристалічну структуру. Іноді для виготовлення підкладок використовують готові стрижні, розрізані на прямокутні штабики [17].

Кріплення підкладок в струмоводах, як правило, здійснюється за допомогою графітових держачів. Графітові деталі в реакційному об’ємі є джерелом домішок вуглецю, фосфору, бору, що забруднюють стрижні [15], тому графітові держачі перед установкою на процес осадження піддають термохімічній термообробці. Пропонувалося проводити відпал графітових держачів в потоці реакційних газів, що виходять з реактора осадження. При відпалі графітових держачів в атмосфері інертного газу, до якого входять пари води і сліди кисню, вміст донорних домішок у графіті знижується більш ніж в 300 разів. Для зменшення пористості графіту поверхню держачів покривають шаром карбіду кремнію або елементами IV групи.

Однак, графітові деталі, навіть оброблені при високих температурах, легко адсорбують домішки з повітря при монтажі. Під час процесу домішки десорбуються і забруднюють кремнієві стрижні [16]. У зв'язку з цим необхідно прагнути зменшувати кількість графітових деталей в об’ємі реактора.

Перед процесом осаджування кремнію вихідні прутки-підкладки, для надання їм властивостей провідників електричного струму, необхідно розігрівати за допомогою зовнішнього джерела підігріву або високовольтним проводом. Це обмежує чистоту застосовуваних стрижнів-підкладок, яка зазвичай становить 200-5000 Ом·см р-типу. З цієї причини зусилля розрабників технології полікристалічного кремнію останнім часом були направлені на вдосконалення або створення нових методів розігріву. У кварцових реакторах стартовий розігрів виконують за допомогою сонячного нагріву підложки. Попередній підігрів стрижнів виконують також за допомогою двох джерел струму: високої та низької напруги. Джерело низької напруги підключають до стрижнів з тугоплавкого металу, розташованого в об'ємі реактора. За рахунок випромінювання від тугоплавких сердечників, відбувається розігрів кремнієвих підкладок, до яких підводиться стартова напруга від джерела високої напруги. Після розігріву кремнієвих підкладок і переведення їх на робоче джерело електроживлення, струмове навантаження з металевих стартових стрижнів знімають.

У практиці виробництва полікристалічного кремнію для отримання стрижнів з монокристалічної структури проводять процес при високих швидкостях осадження. Для цієї мети в реактор подають надмірну кількість реагентів, підтримуючи високу концентрацію трихлорсилану в парогазовій суміші. Дрібнокристалічну структуру отримують також шляхом зміни температури осадження і мольного відношення водню: з трихлорсиланом за спеціальною програмою.

Максимальне використання сировини досягається за допомогою рециркуляції непрореагованих компонентів парогазової суміші. Прагнення забезпечити високу продуктивність реактора, тягне за собою зменшення ступеня обертання трихлорсилану за один прохід, кратності збільшення рециркуляції і підвищення навантаження на конденсаційну і розділову системи. У цій ситуації

процес економічного отримання високочистих кремнієвих стрижнів повинен забезпечуватися не тільки надійною роботою системи конденсації і ділильних колон, але й умовами співосадження кремнію і мікродомішок.

Основні успіхи при отриманні високочистих полікристалічних стрижнів досягнуті завдяки удосконаленню методів очищення трихлорсилану. Проте в недостатній мірі вивченими є питання очищення трихлорсилану від домішок, що надходять з матеріалу апаратури і твердих зважених часток. Залишається неясною зв'язок між очищенням трихлорсилану від зазначених домішок і виходом кремнієвих стрижнів з необхідними параметрами.

Необхідним є дослідження таких технологічних параметрів осадження і допоміжних операцій, при виконанні яких усувається забруднення стрижнів кремнію небажаними домішками.

Основною умовою отримання полікристалічного кремнію для фотоприймачів і силової техніки є глибока очистка вихідного трихлорсилану від мікродомішок і твердих субмікронних частинок.

## 2.3 Дослідження структури потоків реагентів в апараті для отримання полікристалічного кремнію

При виборі режимів осаджування кремнію, поряд зі знанням впливу основних параметрів процесу, необхідний аналіз поведінки системи в масштабі апарату. На процеси, що протікають в реальному промисловому апараті, значною мірою впливають такі макрофактори, як тепло- і масопередача, концентраційні поля і гідродинамічна структура потоків в обсязі реактора. Отже, глибина перетворення трихлорсилану і реакцій виділення домішок буде

залежати від розподілу часу перебування реакційної суміші в апараті. Незважаючи на те, що вплив процесів переносу тепла і маси на утворення кремнію в реакторі відзначалася давно і досліджувалася на ідеалізованій одностержневій моделі чисельними методами, в літературі відсутні відомості про експериментальне вивчення потоків в реакторах для отримання полікристалічного кремнію.

У зв'язку з цим викликає інтерес визначення структури потоків в ре-соціальному промисловому апараті і встановлення часу перебування парогазової суміші в реакційному об’ємі.

Особливістю реактора для осаджування кремнію є наявність в об’ємі конвективної течії парогазової суміші, обумовленої градієнтом температур між гарячими прутами та холодною стінкою реактора. Потік парогазової суміші рухається вгору, уздовж нагрітої поверхні кремнієвих стрижнів, і вниз уздовж охолоджуваних стінок реактора. При цьому реакції відновлення хлорсиланів зі з'єднанням елементарного кремнію і виділення домішок відбувається, в основному, в тонкому приповерхневому шарі у нагрітій поверхні стрижнів. Кореляційне рівняння для опису ламінарної і турбулентної конвекції біля нагрітого вертикального ізотермічного циліндра має вигляд [17]:

$$Nu_l = Ra_l\,[0{,}53P\,r^{\,0{,}05} + 0{,}68(Ra_l^{\,-1/4}\,\iota/d)] \qquad (2.1)$$

де $Nu_l$ - осереднений по довжині стрижня l критерій Пуссельта;

$Ra_l$ - критерій Релея;

$P_r$ - критерій Прандталя;

ι - довжина стержня;

d–діаметр стрижня.

Обчислена за допомогою рівняння (2.1) товщина теплового граничного шару стрижня мало залежить від діаметра стрижня і має величину порядку 0,47 ≤ 0,56 ≤ $10^{-2}$ м. Теоретична швидкість руху парогазової суміші в приграничному шарі, визначена з формули:

$$W_{T,X} = \sqrt{\frac{2gX\ \Delta T}{T_{CP}}} \quad , \qquad (2.2)$$

де g - прискорення вільного падіння, м/$с^2$;

x - координата уздовж вісі стрижня, м;

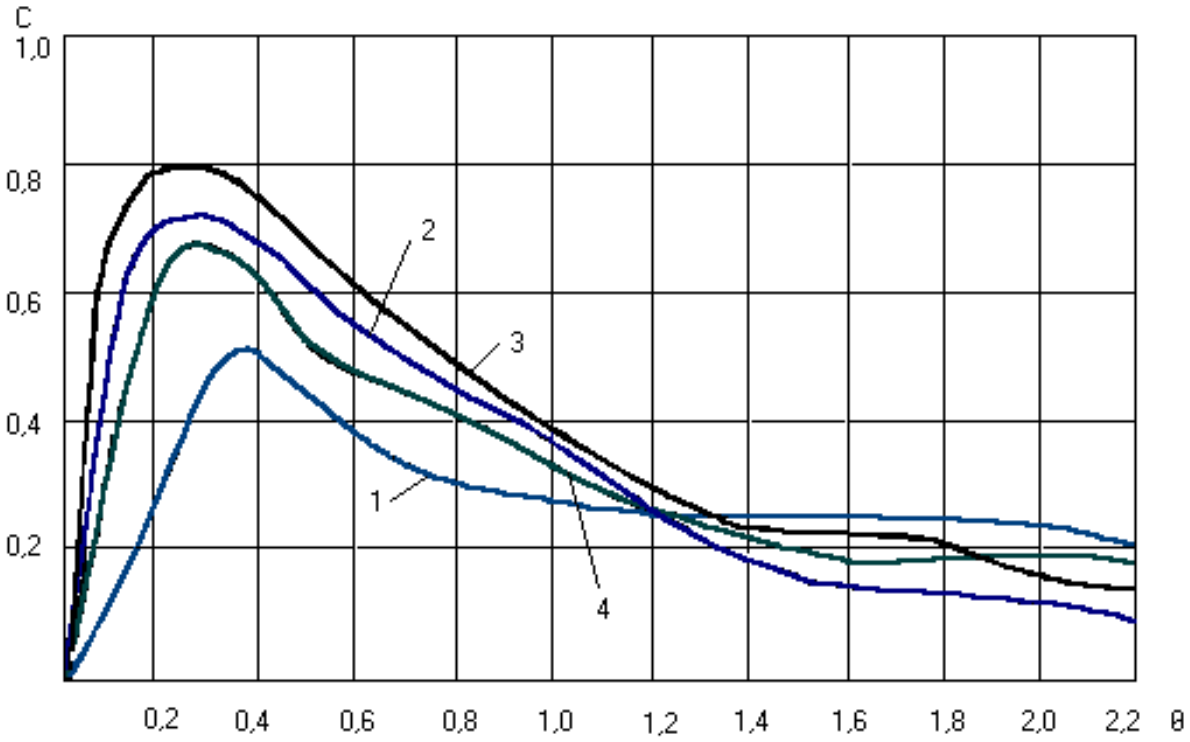
ΔT - перепад температур між стрижнем і стінкою реактора, К;

$T_{CP}$ - температура парогазової суміші в реакційному об’ємі, К;

дає величини 3,8-5 м/с, що майже на два порядки перевершує швидкість рухів суміші в реакторі при звичайному витраті реагентів.

З наведених вище розрахунків випливає, що зниження рівня забруднення кремнієвих стрижнів бором та carbon можна досягти за допомогою підвищення швидкості протікання парогазової суміші через реакційний об’єм до величини рівної або більшої швидкості течії парогазової суміші в приповерхневому шарі. Оцінка величини об'ємної витрати парогазової суміші для реактора типу "полікристал-10-01", діаметр якого дорівнює 1,2 м, дає значення 5,65 $м^3$/с. (20340 $м^3$/ч), що для існуючої технології є нереальним, за величезних матеріальних потоків сировини, які необхідно пропустити через апарат і піддати регенерації на блоках конденсації та ректифікації.

Додаткові дослідження за допомогою радіоактивних ізотопів дозволили встановити, що в об’ємі реактора відбувається інтенсивне перемішування парогазової суміші. Результати цих досліджень наведено на рис. 2.3 та 2.4.

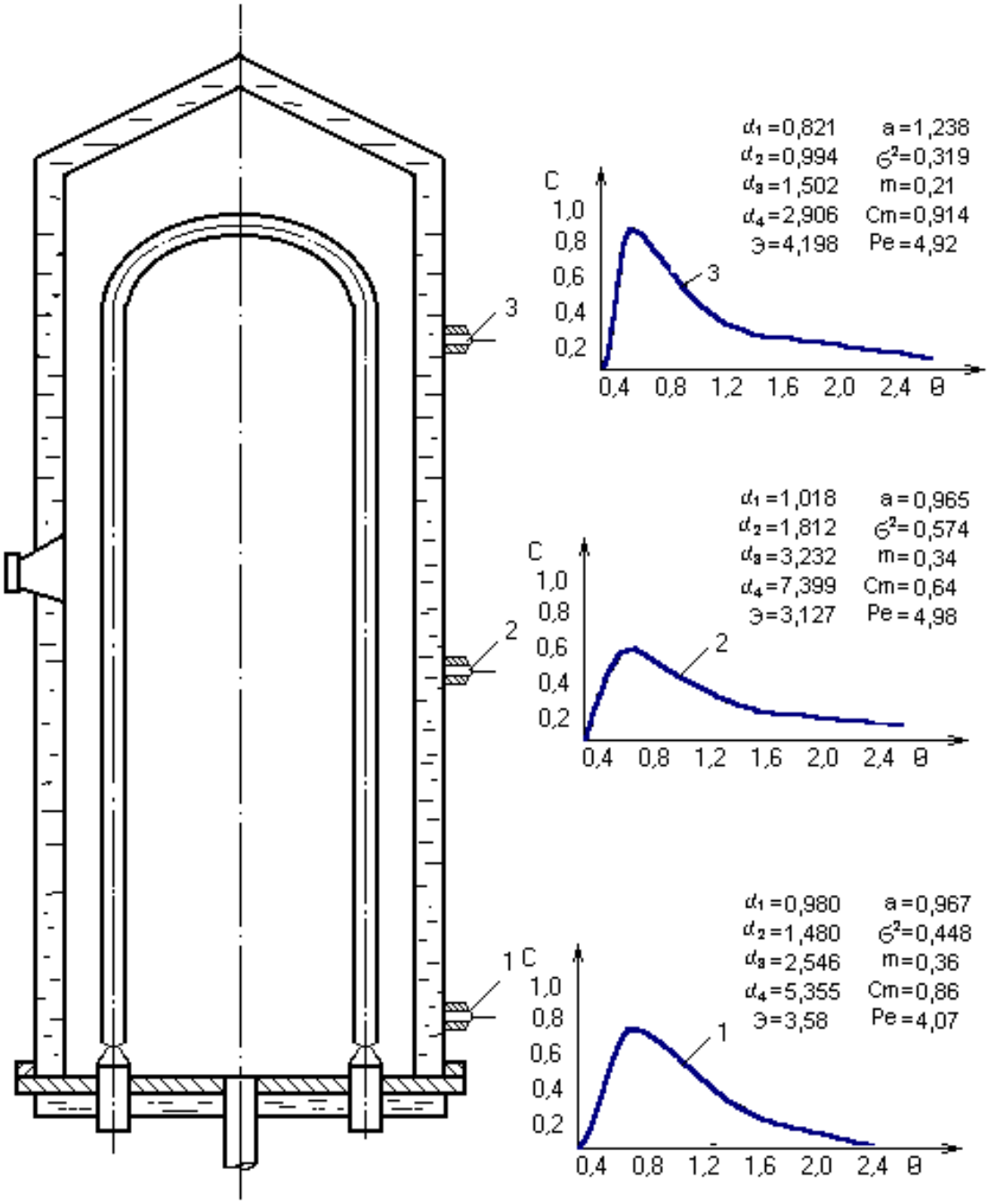



1 - діаметр 7 мм;

2 - 43 мм;

3,4 - 72 мм

Рисунок 2.3- Характер перемішування парогазової суміші в реакторі при різних діаметрах стрижнів




1, 2, 3 - місця відбору інтенсивності випромінювання

Рисунок 2.4- Характер розподілу парогазової суміші по висоті реактора

Як видно з рисунків, встановлених значень числа $P_e$ для реактора при різних діаметрах стрижнів (різного ступеня заповнення об'єму) випливає, що впродовж всього процесу осадження в просторі між стержнями відбувається інтенсивне перемішування парогазової суміші.

Близькі за значенням $P_e$ для кривих, отриманих по висоті реактора, так само свідчать про те, що для даних умов проведення процесу інтенсивність перемішування однакова у всьому об'ємі.

Форма кривих, зображених на рисунках 2.3 та 2.4 вказує на те, що структура потоків в реакторі для отримання кремнієвих стрижнів близька до режиму ідеального змішування. Інтенсивне перемішування парогазової суміші сприяє вирівнюванню концентрації трихлорсилану у всьому об'ємі реактора і створює умови рівномірного зростання кремнієвих стрижнів по всій їх довжині, що спостерігається на практиці.

Стосовно існуючої технології та обладнання, деяке зниження ступеня забруднення стрижнів кремнію домішками бору та carbon може бути досягнуто за допомогою створення таких умов осадження, при яких би ступінь перетворення трихлорсилану (а отже і домішок бору) була б найменшою. Подібні умови можна отримувати шляхом підтримки максимально можливої концентрації трихлорсилану у вихідній парогазової суміші в обсязі реактора. Застосування цього методу буде обмежуватися умовами економічного проведення процесу осадження.

Результати досліджень дозволили проаналізувати можливі шляхи впливу на процес осадження кремнієвих стрижнів, з метою зниження переходу домішок.

## 2.4 Дослідження впливу переходу фосфору в кремнієві стрижні в залежності від режимів осаду

Для з'ясування впливу режимів осадження на перехід фосфору з газової фази в кремнієві стрижні були проведені досліди по легуванню полі-

кристалічного кремнію тетрахлористим фосфором у процесі водневого відновлення трихлорсилану.

Застосовуючи легування фосфором у процесі осаджування кремнію [18], намагались промоделювати умови захоплення стрижнями домішок із сировини і матеріалу апаратури. Для легування використовували розчин трихлористого фос-фору в тетрахлориді кремнію, поміщеного в запаяну ампулу з особочистого кварцу. Всі експерименти проводили на промисловій установці водневого відновлення "Полікристал-24".

В якості вихідних продуктів використовували трихлорсилан, очищений на промислових колонах ректифікації і водень тонкого очищення. Схема досліду наведена на рис.2.5

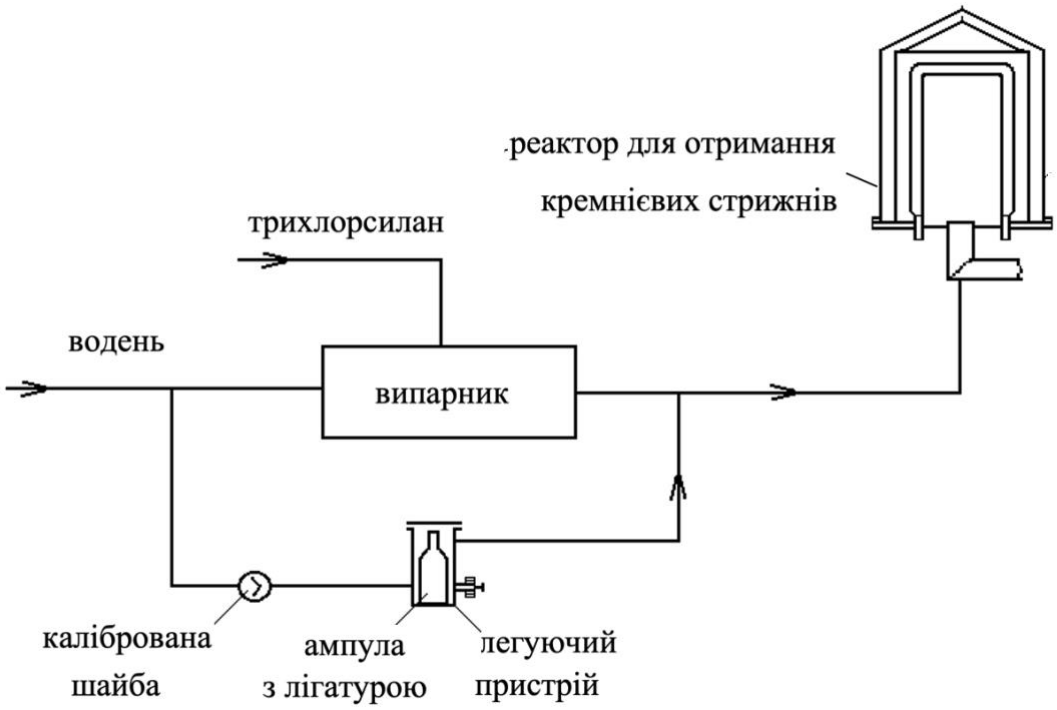



Рисунок 2.5- Схема для дослідження легування кремнієвих стрижнів фосфором

Ампулу з лігатурою $PCl_3$ поміщали в спеціальний легуючий пристрій, забезпечений голчастим бойком. Під час осаджування кремнію трихлорсилан і водень в заданому співвідношенні подавали у випарник, який обігрівається гарячою водою. Витрати трихлорсилану вимірювалися за допомогою РН-01, водень - ДМПК-100. Температуру стрижнів визначали пірометром "Промінь", з точні-стью $\cong$ 14 $^0$C. Частина потоку водню, що направляється на осадження кремнію в реактор, через калібровану шайбу постійно продувається через легуючий пристрій. При досягненні заданого діаметра стрижнів, за допомогою бойка руйнували ампулу з лігатурою, в потік водню вводили в пари трихлористого фосфору і основний потік парогазової суміші, що спрямована на осадження кремнію.

Коефіцієнт переходу фосфору з газової фази в кремнієві стрижні при легуванні можна визначити з формули, отриманої на основі складання матеріального балансу легування:

$$\eta = \frac{V \cdot M_{PCl_3}}{P \cdot N_A \cdot k} (N_E - N_Ф), \qquad (2.3)$$

де V - об'єм разращуваних кремнієвих стрижнів, см$^3$;

M - молекулярна вага $PCl_3$,

$N_A$ - число Авогадро;

P - навіска лігатури, г;

$N_E$ - рівень легування стрижнів кремнію, ат/см$^3$;

$N_Ф$ - рівень легування стрижнів кремнію, обумовлений домішковим фоном установки, ат/см$^3$;

k - коефіцієнт, що враховує укіс фосфору при зонній плавці стрижнів кремнію у вакуумі на підставі практичних даних k ≅ 0,7.

Домішковий фон установки визначали за даними зонної плавки нелегованих стрижнів кремнію. Стрижні, як правило, мали рівень чистоти по донорам ~ 400 Ом·см n-типу ($1{,}7 \cdot 10^{13}$ ат/см$^3$ фосфору).

Виняток коливань забруднення стрижнів донорними домішками внаслідок зміни "фонового легування"досягалося використанням у всіх дослідах вихідних стрижнів-підкладок, отриманих з однієї партії кремнію, ретельною підготовкою реактора до процесу осадження, а також застосування графітових держачів, які пройшли попередню термічну обробку у вакуумі при 1000-1200 $^0$C.

Значення коефіцієнта переходу фосфору з газової фази в кремнієві прути та його залежність від температури осадження і мольного співвідношення трихлорсилану і:водню визначали методом факторного планування експерименту за видом 22. Математичний опис коефіцієнта переходу фосфору з газової фази в кремнієві стрижні знаходили в межах точки факторного простору $X_{01}$ = 1050 $^0$C і мольної частки трихлорсилану в парогазовій суміші, рівній $X_{02}$ = 0,143. Залежність коефіцієнта переходу фосфору з газової фази у кремнієві стрижні шукали у вигляді рівняння регресії:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \qquad (2.4)$$

У рівнянні (2.15) кодовані змінні пов'язані з температурою стрижнів і мольным співвідношенням трихлорсилану і водню наступними залежностями:

$$X_1 = \frac{x_1 - x_{01}}{\Delta x_1}, \qquad x_2 = \frac{x_1 - x_{01}}{\Delta x_1}, \qquad (2.5)$$

Умови проведення експерименту наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1- Основні характеристики плану експерименту

| Характеристика | $x_1$, $^0$C | $x_2$, мольні долі |
|---|---|---|
| Основний рівень | 1050 | 0,143 |
| Інтервал варіювання | 40 | 0,03 |
| Верхній рівень | 1000 | 0.188 |
| Нижній рівень | 1010 | 0,111 |

Вибір верхнього і нижнього рівнів інтервалів варіювання зроблено з технологічних міркувань, які диктувалися умовою отримання кремнієвих стрижнів правильної геометрії без дендритів. Процес осадження кремнію вели при постійних витратах трихлорсилану і водню, мольному співвідношенні трихлорсилану і :водню 0,143 і температурі стрижнів 1050 $^0$C. Підтриманням параметрів осадження протягом усього процесу давало можливість отримати стрижні постійними за структурою і діаметром.

Перед подачею лігатури в реакційний об'єм встановлювали задане молярне співвідношення трихлорсилану і водню і необхідну температуру стрижня.

Концентрацію атомів фосфору в одержуваних стрижнях визначали за значенням питомого електричного опору злитку, отриманого зонної плавкою після одного проходу у вакуумі (ТУ 48-4-319-74). В результаті враховували вміст фосфору при плавці і фоновому забрудненні стрижнів.

Перевірку відтворюваності дослідів визначали за допомогою критерію Кокрена. Розрахункове значення критерію Кокрена визначали за формулою:

$$У_р = \frac{\max S_d^2}{\sum_j S_j^2} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-2}}{1{,}075 \cdot 10^{-2}} = 0{,}708 \quad (2.6)$$

Критичне значення $У_{кр} = 0{,}906$ ; $N = 4$; $f = 1$; $\alpha = 0{,}05$.

Отримане значення $У_р < У_{кр}$, отже можна вважати досліди відновленими. Користуючись середнім значенням Уі визначали коефіцієнти регресії за такими формулами:

$$b_0 = = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} y_i \quad (2.7)$$

$$bi = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{n} x_{ji} y_i \ . \quad (2.8)$$

За результатами розрахунків: $b_0 = 0{,}583$; $b_1 = 0{,}0322$; $b_2 = 0{,}0637$ (2.8)

$$\text{або } y = 0{,}588 + 0{,}0322x_1 + 0{,}0637x_2 \quad (2.9)$$

Гіпотезу про значення коефіцієнтів у рівняння регресії (2.9) провели за допомогою критерію Стьюдента.

Коефіцієнти регресії значимі, якщо виконується умова:

$$/b/ \leq S(bi) \cdot t \quad (2.10)$$

де $S^2(bi) = 2{,}47 \cdot 10^{-3}$- дисперсія коефіцієнта регресії;

t - критерій Стьюдента.

Дисперсія коефіцієнта дорівнює:

$$S^2(bi) = \frac{1{,}975 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 4} = 2{,}47 \cdot 10^{-3}$$

$$S(bi) = \sqrt{2{,}47 \cdot 10^{-3}} = 4{,}97 \cdot 10^{-2}$$

За таблицею критерій Стьюдента t (f = 4, $\alpha$ = 0,05) = 2,78.

Добуток S(bi) t = 0,138 дає велику величину, ніж значення коефіцієнтів $b_1$, $b_2$ в рівнянні (2.19), тому їх можна вважати незначними.

З отриманих даних можна зробити висновок, що зміна температури стрижнів у межах 1010 - 1090 $^0$C і мольної частки трихлорсилану в парогазовій суміші в діапазоні 0,111 - 0,173 (молярне співвідношення трихлорсилану і водню 1:4,7 ÷ 1:8) мало впливає на коефіцієнт переходу фосфору. При отриманні стрижнів водневим відновленням трихлорсилану, в діапазоні температур 1010 - 1090 $^0$C і мольних співвідношень трихлорсилану і:водню 1:4,7 ÷ 1:8 відчутної зміни структури стрижня не спостерігалося і внесок до зміни довжини границь зерен незначний. Зменшити забруднення фосфором кремнієвих стрижнів можна лише за допомогою більш глибокого очищення сировини від зазначеної домішки і зниження рівня фонових забруднень.

## 2.5 Дослідження можливості зниження рівня забруднення стрижнів кремнію бором в процесі водневого відновлення

Раніше було розглянуто вплив основних технологічних параметрів осаджування кремнію на перехід фосфору в кремнієві стрижні. Важливе питання, на яке потрібно відповісти, полягає в тому, чи можливо зменшити перехід бору в кремнієві стрижні в процесі водневого відновлення

трихлорсилану. Термодинамічний розгляд поведінки домішки бору під час водневого відновлення тетрахлорилану показало [19], що зазначена домішка повинна повністю відновлюватися воднем і переходити в кремній. Зі зменшенням вмісту домішок бору в тетрахлориді до $10^{-}$% мольних і менше, спостерігається значне зниження бору в кремнії. Пояснюється цей ефект взаємодією хлориду бору з залишковою вологою, що вноситься в реактор з воднем. Реакція утворення продуктів гідролізу хлоридів бору при цьому відбувається переважно в холодних зонах реактора, а її ефективність знаходиться залежно від температури парогазової суміші та умов її проходжень через реактор. За даними Сиртла перехід бору в кремній в процесі водневого відновлення хлорсиланів можна зменшити за допомогою додавання в парогазову суміш хлористого водню, який зміщує вліво реакцію відновлення хлориду бору.

$$BCl_3 + 3/2\ H_2 \Leftrightarrow B + 3HCl \qquad (2.11)$$

Цей технологічний прийом представляє інтерес для промислового виробництва високочистих кремнієвих стрижнів, оскільки при отриманні кремнію з рециркуляції хлорсиланів і водню в регенероованому водні міститься до 4,2 - 4,4 % хлористого водню. Досить висока концентрація хлористого водню в регенерованому (рециркуляційному) водні, дозволяє використовувати його для травлення кремнієвих стрижнів на початку і в кінці процесу осадження [19]. Істотними є також і ті обставини, що хлористий водень утворюється в результаті реакції водневого відділення очищених хлорсиланів і, отже, не містить відчутної кількості небажаних мікродомішок.

Дослідження проводили на двох паралельно працюючих промислових реакторах "Полікристал-24". Один із реакторів працював на очищеному водні, інший - з використанням регенерованого (рециркуляційного) водню, який

містить 4,2 - 4,4 % хлористого водню. Процеси осадження кремнієвих стрижнів проводили при мольних відносинах трихлорсилану і:водню, що дорівнює 1:6. Витрати трихлорсилану і водню та температуру стрижнів в усіх дослідах підтримували постійними. Осадження кремнію вели до діаметра стрижнів 35±2мм. Вміст бору в отриманих стрижнях контролювали за допомогою вирощування контрольного монокристалу після 6-3 проходів розплавленої зони у вакуумі і подальшого вимірювання питомого опору (ТУ 48-4-319-74).

Результати контролю партії стрижнів, осаджених з використанням звичайного і регенерованого водню представлені в таблиці 2.2

Таблиця 2.2- Результати контролю партії стрижнів, отриманих з використанням чистого і рециркуляційного водню

| Звичайний (чистий) водень | | | Регенерований (рециркуляційний) водень (4,2 – 4,4 %HCl) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\rho_1$, Ом·см | $\rho_1 - \bar{\rho}$ | $(\rho_1 - \bar{\rho})^2$ | $\rho_2$, Ом·см | $\rho_2 - \bar{\rho}$ | $(\rho_2 - \bar{\rho})^2$ |
| 3300 | 843 | 710649 | 1940 | -1496 | 2233016 |
| 3300 | 843 | 710649 | 1700 | -1736 | 3013696 |
| 3300 | 843 | 710649 | 3500 | 64 | 4096 |
| 1480 | -977 | 954529 | 4300 | 864 | 746496 |
| 5400 | 2943 | 8661249 | 2200 | -1236 | 152796 |
| 1900 | -557 | 310249 | 3300 | -136 | 18496 |
| 1200 | 1257 | 1580049 | 4800 | 1364 | 1860496 |
| 1160 | 1297 | 1682209 | 2600 | -836 | 698896 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1400 | 1057 | 1117249 | 3000 | -436 | 190096 |
| 3700 | 1243 | 1545049 | 4100 | 664 | 440896 |
| 1400 | 1057 | 1117249 | 4000 | 564 | 313096 |
| 2000 | -457 | 208849 | 4500 | 1064 | 1132096 |
| 2500 | 43 | 1849 | 4000 | 564 | 318096 |
| 2400 | -57 | 3249 | 3800 | 365 | 133225 |
| 2100 | 2357 | 127449 | 3200 | -236 | 55696 |
| 2200 | 2567 | 128543 | 3400 | -121 | 557743 |
| 2900 | 443 | 196249 | 4000 | 564 | 318096 |
| 2000 | -457 | 208849 | 2900 | -536 | 287296 |
| 2700 | 243 | 59049 | | | |

| Звичайний (чистий) водень | | | Регенерований (рециркуляційний) водень (4,2 – 4,4 %HCl) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\sum\rho$=49140 | | $\sum(\rho_1 - \bar{\rho})^2$= 20089020 | $\sum\rho$=61840 | $\rho_2 - \bar{\rho}$ | $\sum(\rho_2 - \bar{\rho})^2$= 13619577 |
| $\rho_1$= 2457 | | $S_1^2$ = 1057316 | $\rho_2$= 3436 | | $S_2^2$ = 756643 |
| | | S = 1028 | | | S = 869,8 |

З наведених даних можна зробити висновок, що середнє значення питомого електричного опору (а, отже, і рівень чистоти по бору) вище у стрижнів, отриманих з використанням регенерованого водню, що містить 4,2 -

4,4 хлористого водню. Для визначення важливості отриманих результатів, дані таблиці 2.2 перевіряли методами математичної статистики.

Результати металургійного контролю стрижнів кремнію, отриманого з використанням звичайного і регенерованого водню розглядали як дві вибірки їх двох нормально розподілених сукупностей із середніми значеннями $\mu_1$ і $\mu_2$ і дисперсіями $\sigma_1^2$ і $\sigma_2^2$, які рівні між собою. По обидва вибірок обсягу $П_1 = 20$ і $П_2 = 18$ ($П_1 \neq П_2$) отримані наступні статистичні характеристики:

- для результатів контролю стрижнів, отриманих з використанням звичайного водню $\rho_1 = 2457$ Ом·см, $S_1^2 = 1057316$ Ом·см, $S_1 = 1028$ Ом·см;
- для результатів контролю стрижнів, отриманих з використанням регенерованого водню $\rho_2 = 2457$ Ом·см, $S_2^2 = 756643$ Ом·см, $S_2 = 869{,}8$ Ом·см.

Слід зазначити вплив, який чинить наявність хлористого водню , що вводиться з регенерованим воднем для зниження забруднення бором.

Припущення про рівність дисперсій $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ генеральних сукупностей перевіряли з допомогою F - критерію Фішера:

$$F = = \frac{S_1^2}{S_2^2} . \qquad (2.12)$$

Обчислене значення F = 1,397 порівнювали з табличною величиною $F_{0,01}$. Для $\alpha = 0{,}01$ і ступенів свободи $M_1 = 19$ $M_2 = 17$, $F_{0,01} = 3{,}08$. Оскільки $F < F_{0,01}$, гіпотезу про рівність дисперсій приймаємо, і отже, для вірності гіпотези про випадкову різницю між середніми значеннями питомих електричних опорів контрольних монокристалів можна застосувати подвійний ι критерій: при гіпотезі $ι \geq ι_{om}$ $H_0$: $M_1 = M_2$ відкидається, при гіпотезі $ι \leq ιom$ $H_0$ приймається. Вартість обчислюється за формулою:

$$\hat{t} = \frac{\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2}{Sd\sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}}} \quad , \tag{2.24}$$

$$\text{де } Sd = \sqrt{\frac{(m_1 - 1)) \cdot S_1^2 + (m_2 - 1) \cdot S_2^2}{m_1 + m_2 + 2}} .$$

Обчислені значення ι = 3,14 порівнювали з табличною величиною $t_{0,01}$. Для $\alpha$ = 0,01 і m = 36 ступенів свободи $t_{0,01}:36$ = 2,72. Оскільки $\iota > t_{0,01} : 36$ гіпотезу про рівність середніх відкидаємо. Отже різниця між середніми значеннями питомого електричного опору стрижнів, отриманих з використанням очищеного і регенерованого водню є випадковим.

Таким чином, проведені дослідження показали, що добавка хлористого водню у вихідну парогазову суміш сприяє зниженню забруднення борвміщуючими домішками кремнієвих стрижнів і отримання більш достовірних результатів.

Однак, при проведенні процесів з використанням рециркуляційного водню який містить хлористий водень, спостерігалося зниження виходу і швидкість осаджування кремнію. Крім того, при осадженні кремнієвих стрижнів виникало зростання монокристалічних секторів, які виступали на 1 - 2 мм над поверхнею стрижнів. При подальшій переробці стрижнів безтигельною зонною плавкою, монокристалічні виступи погано проплавлялись і служили центрами утворення так званих "шпор".

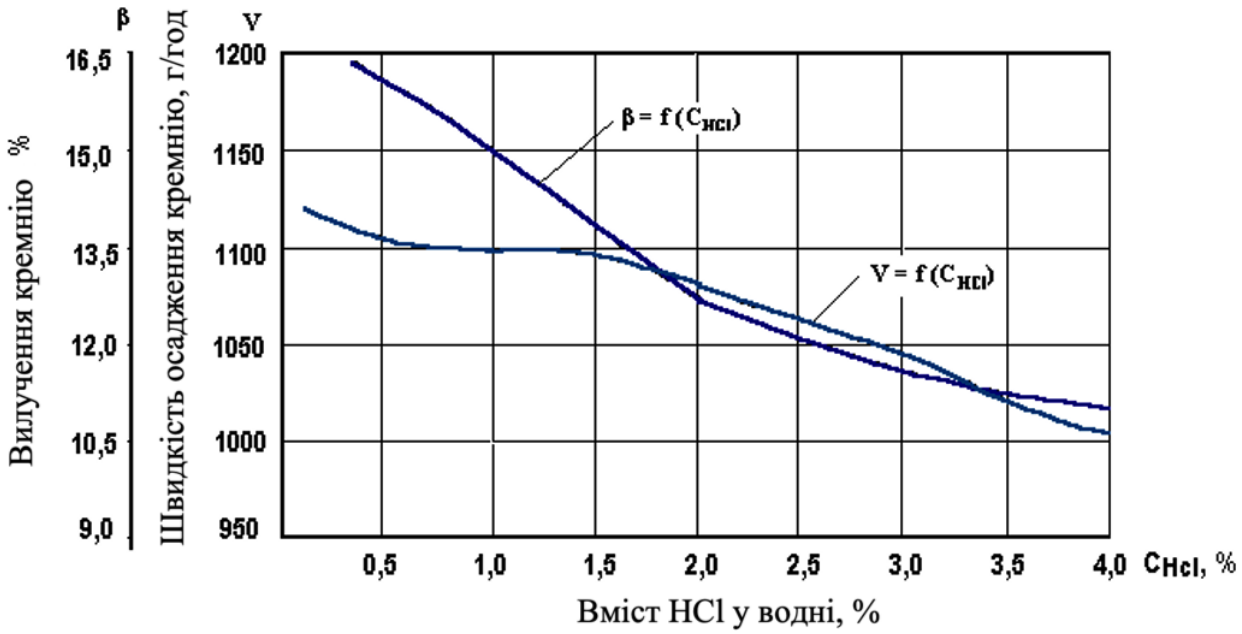



Рисунок 2.6- Залежність основних показників процесу осаду кремнію, від змісту хлористого водню у водні, що подається в реактор. (t = 1040 - 1050 $^0$C, молярне ставлення SiHCl3:$H_2$ = 1:6, щільність подачі SiHCl3 - 1,8 м/см$^2$ч)

Для визначення впливу водню на техніко-економічні показники процесу одержання кремнієвих стрижнів, були проведені досліди на промисловому реакторі "Полікристал-24", в яких на процес відновлення подавали змішаний струм регенерованого і звичайного водню. Змісту хлористого водню в потоці водню, направленого на реактор, визначали за допомогою методу інфрачервоної спектрометрії. Всі проводили досліди при мольному відношенні трихлорсилан і:водень, що дорівнює 1:6, температурі стрижнів 1040 - 1050 $^0$C, щільності подачі трихлорсилану 1,8 м/см2ч. На рис 2.6 представлені залежності основних показників процесу осадження кремнію, для перерахованих вище умов, від вмісту хлористого водню у водні, що подається в реактор.

З наведених даних можна зробити висновок, що використання регенерованого водню, яке містить 4,2 - 4,4.% хлористого водню, знижує швидкість осадження. Для забезпечення високих техніко-экономичексих показників процес осаджування кремнію і використання ефекту хлористого водню, що приводить до зниження переходу домішки бору в кремнієві стрижні, а також для запобігання росту монокристалічних секторів, було запропоновано вводити в реакційний об’єм на початковій стадії осадження, до діаметра стрижнів, рівного 1,1 - 1,3 діаметра стрижня-підкладки на кінцевій стадії осадження, починаючи з діаметра, рівного 0,70 - 0,95 заданого діаметра стрижнів, парогазової суміші з регенерованого водню і трихлорсилану, причому в цей період підтримувати високу концентрацію трихлорсилану.

Такий технологічний прийом дозволяв зменшити перехід домішок на початковій стадії осадження, коли час перебування парогазової суміші у об'ємі реактора має найвище значення і на кінцевій стадії осадження, коли через зростання термічного навантаження на стінки апарату потік домішок зростає. Висока концентрація трихлорсилану і парогазової суміші сприяє інтенсивному двойникуванню кремнію і припиняє зростання монокристалічних секторів.

Подача регенерованого водню, який містить хлористий водень, тільки в ті періоди осадження, коли перехід домішок у кремнієві стрижні найбільш вірогідний, дозволяє не тільки забезпечити отримання хороших техніко-економічних показників, але і знизити забруднення стрижнів бором.

## 2.6 Зниження рівня неконтрольованих забруднень при виготовленні кремнієвих стрижнів

Виробництво стрижнів полікристалічного кремнію водневим відновленням трихлорсилану пов'язане з виконанням ряду допоміжних операцій, в ході яких можуть бути внесені небажані забруднення. Їх подоланняє одним з

умов отримання кремнію з необхідними параметрами. Нижче коротко викладені основні роботи, виконані в цьому напрямку.

## 2.6 Вдосконалення процесу стартового розігріву вихідних стрижнів-підкладок

Для додання вихідним стрижням-підкладкам з кремнію властивостей провідніка електричного струму, необхідний їх попередній підігрів до температури 300 - 400 $^0$C, за допомогою зовнішнього джерела. При стартовому розігріві стрижнів-підкладок, у зв'язку з аномально високою теплопровідністю водню, відбуваються значні втрати тепла через охолоджувані стінки реактора. Протяжність стартового розігріву в окремих випадках становить 30 - 40 хвилин і супроводжується значною ерозією анодного і катодного вузлів плазмотрона. Нейтронно-активаційний аналіз зразків полікристалічного кремнію використовується з високовольтним стартом і застосовують плазмовий старт [14] з особливою міддю до рівня $10^{15}$ - $10^{17}$ ат/см$^3$. Цей факт міг бути пов'язаний тільки з ерозією катодного і анодного вузлів плазмотрона. Спроба зменшити руйнування поверхневих шарів названих вище вузлів за допомогою нанесення захисних покриттів з нікелю та піровольфраму, до успіху не привела [18]. Поверхня вихідних стрижнів-підкладок і в цьому випадку забруднювалася важкими металами.

Для скорочення тривалості стартового розігріву і виключення забруднення підкладок важкими металами, було запропоновано вести стартовий розігрів з подачею в реакційний об’єм аргону. Оскільки коефіцієнт теплопровідності аргону на порядок менше, ніж у водню, втрати тепла при розігріві стрижнів-підкладок знижуються і тривалість розігріву зменшується.

Досліди з плазмового стартового розігріву, з подачею в реактор аргону, проводили на промисловому реакторі "Полікристалл-18-01". Розігрів водню здійснювали за допомогою дугового плазмотрону ЕДП-109/200К, витрата водороду і аргону, що подаються в реактор, контролювали з допомогою ротаметрів. У всіх дослідах потужність, що підводиться до дуги, була постійною - 100 кВт. Ангелтивлення кремнієвих прутків-підкладок вимірювали за допомогою мегометра М 1400/4, клас точності 1. В результаті проведених випробувань встановлено, що вже при подачі в реактор 13% аргону від усього подаваного водню, опір кремнієвих підкладок через 1,5 - 3 хвилини знижувався з 600 до 2,6 кОм і прутки були готові до "запалювання".

У зв'язку з малою протяжністю стартового розігріву ерозія вузлів плазмотрона не відбувається і стрижні не забруднюються неконтрольованими домішками. У цьому випадку, за даними нейтронно-активаційного аналізу, зміст важких металів у стрижнях-підкладках не перевищує $10^{14}$ - $10^{15}$ ат/см$^3$.

## 2.7 Зниження забруднень при підготовці стрижнів до безтигельної зонної плавки

Перед вирощуванням кремнію безтигельною зонною плавкою, полікристалличні стрижні звичайно піддають механічній і хімічній обробці. Це викликано тим, що стрижні в процесі осадження набувають еліпсовидної у поперечному перерізі форми, їх поверхня має високу ступінь шорсткості із-за великого числа виступаючих дендритів. Крім цього, поверхня стрижнів часто буває забруднена трихлорсиланами, які змазують хлоридами після завершення процесу осадження. Механічна і хімічні обробки полікристалічних стрижнів є операцією, під час проведення якої можуть бути внесені небажані забруднення. Домішки, наявні у вихідних хімічних реагентах, легко адсорбуються на чистій поверхні стрижнів і навіть потрапляють у об’єм заготовок із-за наявності в них

мікротріщин. Після хімічного травлення на поверхні кремнію містяться, як правило, адсорбовані іони таких металів, як золото, залізо, мідь до концентрації $10^{12}$ - $10^{15}$ ат/см$^3$, а сама поверхня може бути покрита окисною плівкою товщиною до 0,007 мкм [17].

З цієї причини отримання полікристалічних стрижнів, які внаслідок низького вмісту мікродомішок мали б поверхню, не вимагаючи механічної та хімічної обробок, є винятково важливим завданням виробництва високоомних монокристалів методом безтигельної зонної плавки.

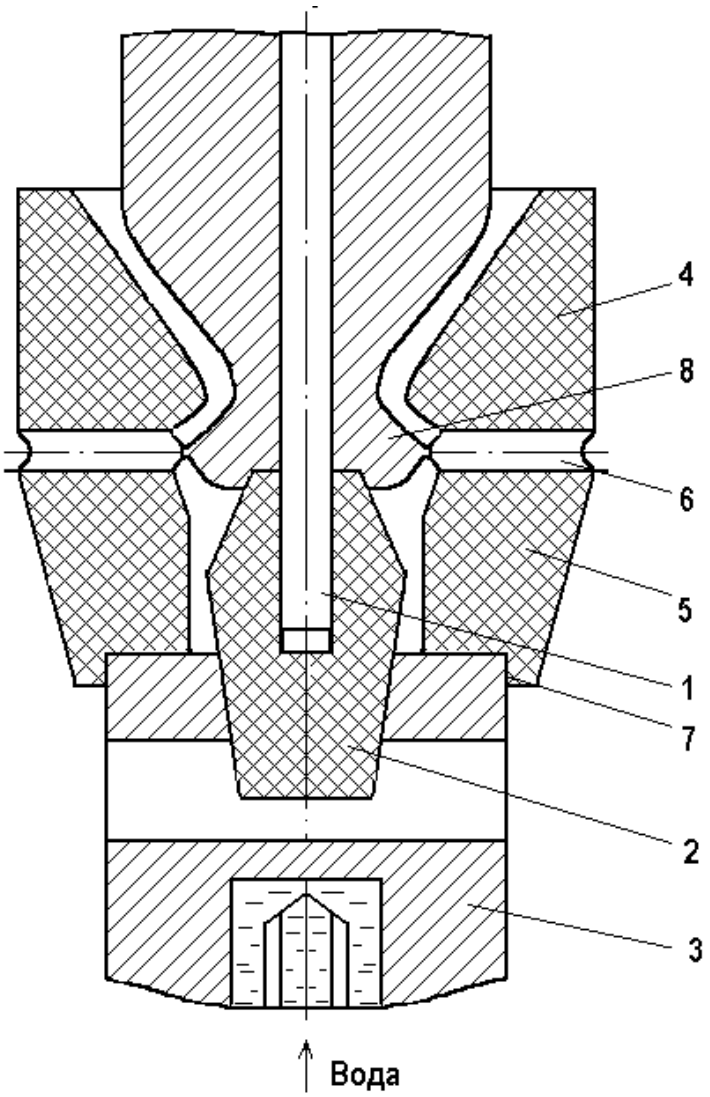
Розробка спеціальних режимів осадження полікристалічного кремнію [19], а також проведення процесу видалення поліхлорсиланів зі стінок реактора при підвищеній температурі стрижнів дозволили вирішити проблему стрижнів-заготовок правильної циліндричної форми з гладкою чистою поверхнею, яка не потребує подальшої обробки. Однак технологія вирощування монокристалів безтигельною зонною плавкою вимагає також хімічним шляхом надавати кінцю стрижня форму конуса і циліндра. Це необхідно для створення на початку плавки краплі розплаву і введення монокристалічного запалу. Таким чином виключити механічне шліфування стрижнів і можливість внесення при цьому небажаних домішок поки не вдавалося.

На підставі отриманих раніше уявлень про рух парогазової суміші в реакційному об’ємі, був розроблений метод і пристрій для отримання полікристалічних стрижнів, за допомогою яких можна було вже в процесі осаджування кремнію отримувати кінець стрижня у формі конуса. Загальний вигляд розробленого пристрою показаний на рис. 2.7.

Верхня частина формоутворювача конічна всередині, а нижня виконана всередині у вигляді усіченого конуса, що переходить у нижній частині в циліндр, нижня частина якого має виїмку 7 для установки формоутворювача на струмоввід.

Під час осаджування кремнію, за рахунок температурного градієнта між підкладкою 1 і навколишнім середовищем, біля поверхні підкладки виникає підйомний рух парогазової суміші. Конвективний потік піднімається вгору вздовж нагрітого стрижня-підкладки 1 і опускається на охолоджувані стінки реактора.

Завдяки тому, що формоутворювач безпосередньо розміщений в струмовводі 3 і має отвір 6, відбувається охолодження нижньої частини стрижня кремнію і вміст парогазової суміші з конвективного потоку в реакційний об’єм. При цьому, за рахунок ефекту екранування, відбувається додатковий підігрів місця контакту прутка-підкладки 1 і графітового утримувача 2 і забезпечується висока надійність процесу. По мірі зростання стрижня 8, температура в зазорі міжним і формоутворювачем підвищується, а надходження кремнійсодержащего газу знижується. При цьому поверхня стрижня починає підтравлюватися хлористим воднем. Та обставина, що формоутворювач має конічний отвір, що переходить в циліндр, який спирається на верхню частину струмопідводного пристрою, сприяє наданню кінця стрижня конфігурації шліфованого гіперболоїда обертання. Після завершення процесу осадження стрижня у найбільш вузькому місці (горловий перетин шліфованого гіперболоїда обертання), відокремлюють графітовий тримач з осадженим на ньому кремнієм. Отриману заготовку з кінцем у формі конуса без подальшої обробки використовують для вирощування монокристалів методом безтигельної зонної плавки.




1 - вихідний пруток-підкладка; 2 - графітовий тримач; 3 - водоохолоджуючий струмоввід; 4, 5 - верхня і нижня частини формоутворювача; 6 - отвір для введення парогазової суміші; 7 - впадина для установки на струмоввід; 8 - кремнієвий стрижень

Рисунок 2.7- Принципова схема пристрою для отримання в процесі осаду стрижнів кремнію з кінцем у формі шліфованого гіперболоїда обертання

## 2.8 Визначення оптимальних технологічних режимів отримання високочистого кремнію

Спираючись на результати проведених досліджень на ділянці полікристалічного кремнію була створена лінійка для отримання стрижнів полікристалічного кремнію особливої чистоти, яка складалася з дослідно-промислової установки термодистиляції і модифікованого придбаного реактора типу "Полікристал-12". Реактор був виготовлений з молібденової сталі марки 10Х17Н13М2Т, яка стійка до впливу хлорсиланів і хлористого водню, а також до води, що містить іони хлору. Схема електроживлення реактора була змінена таким чином, що осадження кремнію можна було вести не на дванадцятьох, а на вісімнадцяти стрижнях-підкладках.

В якості сировини використовували трихлорсилан, очищений на ланцюжку промислових колон ректифікації і водень з точкою роси - 80 $^0$С. Вихідні підкладки виготовляли з стрижнів кремнію, що мають рівень чистоти по бору не нижче 3000 Ом·см, р-типу і рівень чистоти по донорам не менше 300 Ом·см, n-типу.

При монтажі прутків-підкладок на струмовводи і графітові електроди встановлювали екрани з кварцових тиглів з прорізаними днищами. Під час осаджування кремнію в тиглі захищали струмовводи і графітові електроди від дії теплового випромінювання і реакційних газів. Перед установкою на процес осадження екрани піддавали травленню в суміші азотної і плавикової кислот.

Очищення трихлорсилану на колоні термодистиляції вели при дотриманні радіовипромінювальних режимів: подача вихідного трихлорсилану в колону - 12 кг/год, подача водороду в куб-випарник - 1,2-2,2 м$^3$/год, температура гарячої води, що подається на випарник 325, температура води, яка подається в розділову частина колони-343, температура розсолу - 263,

температурний градієнт щілинних каналів - 400 К/м, тиск в кубі-випарнику - 131723 Па, температура парогазової суміші, що подається в розділову частину колони - 324. Вихідну з колони парогазову суміш розбавляли воднем до мольного співвідношення трихлорсилан і:водень рівні 1,6 - 1,7 і направляли в реактор для осаджування кремнію.

Стартовий розігрів стрижнів-підкладок виробляли за допомогою водню, нагрітого в дуговому плазмотроні. В реактор при цьому додатково подавали аргон або азот. У початковій стадії процесу, протягом 4—6 годин, температуру стрижнів встановлювали в межах 1090 - 1100 $^0$C. Це забезпечувало надійність зростання кремнієвих підкладок з графітовими електродами і виключена ймовірність падіння стрижнів і аварійної зупинки процесу.

Надалі осадження кремнію вели при температурі 1020 - 1030 $^0$C. Після досягнення заданого діаметра температура стрижнів знижували до 600 - 800 $^0$C і в реактор вводили суміш тетрахлориду кремнію і регенерованого водороду в мольному співвідношенні 1:1 ~ 1:2. Подачу в реакційний об’єм тетрахлориду кремнію, при цьому, виробляли в такій кількості, щоб його велика частина конденсувалася на стінках реактора і змивала поліхлорсилани. Завдяки високій температурі виключалася можливість забруднення поверхні стрижнів поліхлорсиланами, що містять небажані домішок.

Основні показники роботи реактора для отримання стрижнів особливої чистоти наведені в таблиці 2.3

Таблиця 2.3- Основні показники роботи реактора для отриманні стрижнів особливої чистоти

| Найменування показників | Одиниці вимірювання | Показники |
|---|---|---|
| Діаметр одержуваних стрижнів | мм | 30-60 |
| Витрата трихлорсилану за процес | кг | 960-1600 |
| Витрата водню за процес | $мм^3$ | 960-1600 |
| Швидкість осадження | г/час | 300-520 |
| Витяг кремнію (без урахування рециркуляції) | % | 15-20 |

## 2. 9 Розробка схеми контролю і індикації температури відпалу в печі

Для відпалу напівпровідникових структур застосовуються печі, які не дозволяють забезпечити регулювання температури з достатнім ступенем точності в діапазоні 250…500° С. Така температура необхідна для відпрацювання режимів при формуванні структур з малим часом відновлення (0,2…0,5 мкс) [19].

Міні-піч (маса 1,0 кг) малої потужності (100 Вт) складається з металоасбестових термоізоляційних пластин 1, повітряної подушки 2 для поліпшення термоізоляції і зниження тепловіддачі в навколишнє середовище; нагрівального елементу 3, виконаного з ніхромового дроту, намотаного на стакані 4, виготовленому з латуні, що дозволяє поліпшити теплопередачу напівпровідниковій пластині 5. Стакан встановлений в термостійку керамічну

трубу. Під стаканом 4 знаходиться шар зі скловолокна 6, що сприяє енергозбереженню в печі для відпалу напівпровідникових структур (рис. 2.8).

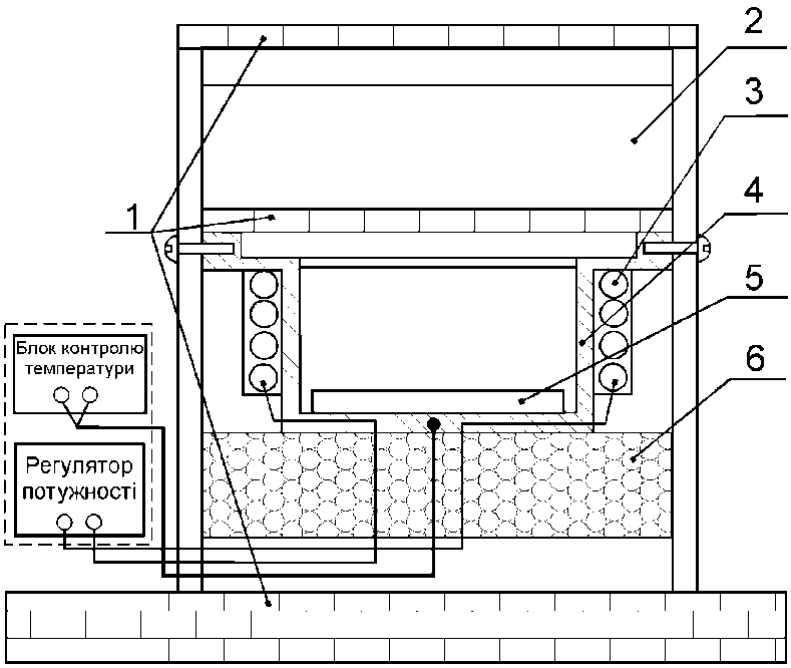



Рисунок 2.8 – Піч малої потужності для відпалу напівпровідникових структур

Відомі різні схеми для контролю і підтримки необхідної температури [10-11]. Проте недоліком існуючих схем при необхідній точності завдання і підтримки температури є велика вартість.

Для забезпечення необхідної точності ±(0,5°С) підтримки температури в діапазоні 250...500°С, була розроблена електрична схема блоку контролю температури (рис.2.9).

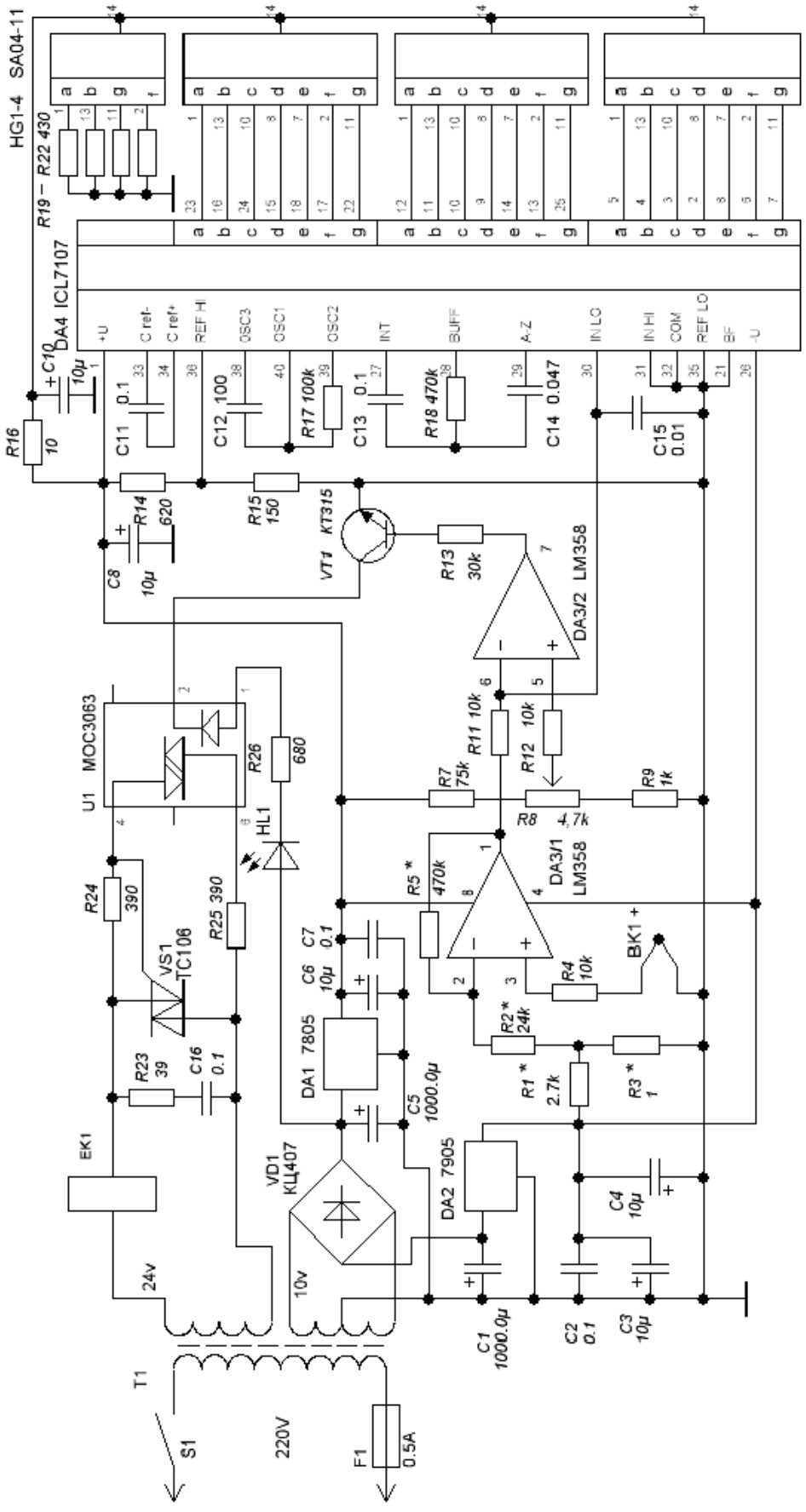



Рисунок 2 .8– Схема контролю і індикації температури відпалу

Від мережевої напруги 220 В з використанням знижувального трансформатора Т1 на одному з його виходів одержують напругу 10 В, яка необхідна для живлення мікросхем операційних підсилювачів і блоку цифрової індикації. Для підвищення перешкодостійкості схеми, пов'язаної з перепадами мережевої напруги, використані стабілізатори напруги DA1 і DA2, а також фільтри С1-С7.

Принцип роботи схеми полягає в наступному. Сигнал від термопари контролю температури ВК1 поступає на операційний підсилювач DA3/1 і далі на блок цифрової індикації, що складається з мікросхеми DA4 і світлових індикаторів HG1-HG4, а також на операційний підсилювач DA3/2, який служить аналоговим компаратором. Для порівняння з поточним значенням температури в печі для відпалу напівпровідникових структур на компаратор поступає сигнал із змінного резистора R8, який визначає заданий рівень температури в печі. З виходу операційного підсилювача DA3/2 сигнал неузгодженості, посилений транзистором VT1, іде на оптопару U1, яка, з одного боку, за допомогою симистора VS1 управляє нагрівальним елементом, а, з іншого, є елементом гальванічної розв'язки між ним і схемою управління.

Моделювання роботи операційного підсилювача LM 358 в якості компаратора проведено в програмному середовищі EveryCircuit (рис. 2.9).

Таким чином, запропонована в роботі технологія забезпечує стійкий, не нижче 10% вихід полікристалічних стрижнів з рівнем чистоти по бору 10000 Ом·см, р-типу і рівнем чистоти по донорам 8000 Ом·см, n-типу, при високому (не менше 50% від загальної кількості) виході стрижнів кремнію з рівнем чистоти по бору 5000 Ом·см, р-типу, донорів не менше 500 Ом·см, n-типу.

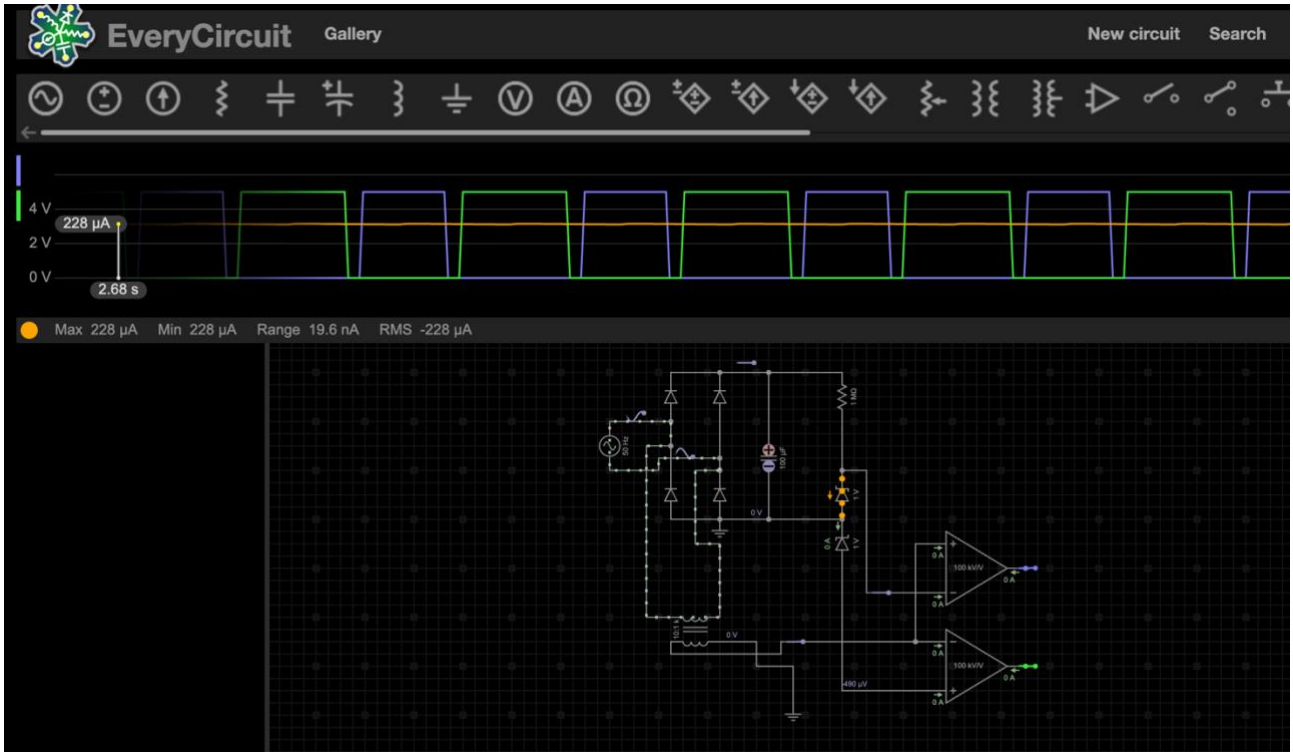



Рисунок 2.9- Результати моделювання компаратора

Розроблена схема блоку контролю температури дозволяє підтримувати температуру відпалу напівпровідникових струкур з заданою точністю. Сучасне виробництво полікристалічних кремнієвих стрижнів являє собою складну хіміко-технологічну систему зі взаємопов'язаними потоками та елементами. Від функціювання кожного елемента хіміко-технологічної системи залежить якість одержуваних стрижнів і техніко-економічні показники усього виробництва, тому необхідно здійснювати контроль на кожному етапі технологічної схеми.

# 3 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ

У сучасному світі, де кількість електроприладів росте з кожним днем, виникає потреба в сучасних технологіях виготовлення напівпровідникових структур з малою концентрацію забруднюючих домішок.

Розробка пристрою для отримання кремнієвих стрижнів з кінцем у формі шліфованого гіперболоїда обертання дозволить знизити вірогідність неконтрольованого забруднення полікристалічного кремнію.

## 3.1 Огляд технологій виробництва полікристалічного кремнію

### Моносилановий метод

У сучасному промисловому виробництві високочистого полікристалічного кремнію використовують метод термічного розкладання моносилану і водневого відновлення хлорсиланів.

Процес отримання стрижнів кремнію термічним розкладанням моносилану заснований на реакціях:

$$SiH_4 \Leftrightarrow SiH_2 + H_2 \quad (3.1)$$

$$SiH_2 \Leftrightarrow Si + H_2 \quad (3.2)$$

$$SiH_2 + SiH_4 \Leftrightarrow Si_2H_6 \quad (3.3)$$

$$SiH_2 + Si_2H_6 \Leftrightarrow Si_3H_6 \quad (3.4)$$

При наявності значних температурних градієнтів у реакційній зоні відбувається часткова полімеризація радикалів з утворенням порошку складу (SiHx) [16]. Процес розкладання моносилану протікає у двох приладах з різними лімітуючими стадіями. В інтервалі температур 673-773К швидкість реакції визначається гетерогенним процесом (енергія активації 104,5 кДж/Моль). При температурах процесу вище (773К) лімітуючої є гомогенна стадія (енергія активації 263,3 кДж/Моль). Стрижні отримують при температурі 800-900 $^0$С в металевих водоохолоджуючих реакторах.

Моносилановий метод характеризується високим (до 35 %) ступенем вилучення кремнію, високою швидкістю осадження (4-8 мм/год), відсутністю корозії апаратури. Завдяки успіхам в очищенні моносилану і низької температури осаджування кремнію, вдається отримувати стрижні з рівнем чистоти по бору 10000 Ом·см р-типу, з високим виходом. Методом розкладання моносилану виробляють в даний час стрижні кремнію діаметром до 100 мм і довжиною 1200 мм. Для отримання високочистих кремнієвих стрижнів, що використовуються у виробництві монокристалів для детекторів ядерного випромінювання, моносилановий метод є найбільш придатним. Однак висока вартість моносиланового виробництва, порівняно з хлоридним методом отримання кремнію, і більш жорсткі вимоги до забезпечення вибухозахисту технологічних обмежень, стримують розвиток цього, безсумнівно, перспективного способу.

Єдиним виробником моносиланового кремнію за кордоном є фірма "Comatau" (Японія), обсяг виробництва якої, за даними [17], становить 30 тонн полікристалічного кремнію на рік. З'явилися також дані про роботи інших зарубіжних фірм, які проводять дослідження нових методів синтезу моносилану і його використання в технології виробництва полікристалічного кремнію.

Фірма "Union Carbide" будує завод з виробництва кремнію для сонячних батарей з моносилану, в якому передбачено поріг якості високочистих кремнієвих стрижнів по ліцензії "Comatau".

В Україні моносилановий кремній отримували в ТОВ "Ц.Е.С.-Україна" в дослідно-промисловому масштабі. Випускаємий кремній із-за складної схеми очистки і обмеженого обсягу виробництва має високу собівартість ≅ 550 грн/кг.

Метод водневого відновлення хлорсиланів

Одним з ранніх літературних джерел, в яких ми знаходимо опис водневого відновлення кремнію є робота Рудольфа Хельблінга (1927р.) [12] . На розігрітійдо 1100-1150 $^0$C нитки графіту або вольфраму, подаючи суміш тетрахлориду кремнію і водню, отримали полікристалічний кремній. Отримані стрижні мали діаметр до 3,4 мм, довжину 57 мм і досить невисоку ступінь чистоти.

Починаючи з 1952 року, коли з'явилися повідомлення про розробку напівпровідникових приладів на основі кремнію, стали проводиться інтенсивні дослідження в області технології отримання полікристалічного кремнію. У 1954 році фірма "Siemens" (ФРН) запатентувала спосіб отримання полікристалічного кремнію з хлорсиланів на розігріту підкладку з кремнію. Цей процес отримав назву "З-процес" або процес фірми "Siemens".

Механізм процесу.

Процес водневого відновлення трихлорсилану здійснюють зазвичай при температурах стрижнів-підкладок 1273-1473К. Згідно термодинамічним розрахункам у процесі осаджування кремнію відбуваються наступні реакції [13]:

$$SiHCl_3 \Leftrightarrow 0{,}5Si + 0{,}5SiCl + HCl \qquad (3.5)$$

$$SiHCl_3 \Leftrightarrow SiCl_2 + HCl \quad (3.6)$$

$$SiCl_4 + H_2 \Leftrightarrow SiHCl_3 + HCl \quad (3.7)$$

$$SiCl_2 \Leftrightarrow 0{,}5Si + 0{,}5SiCl_4 \quad (3.8)$$

$$SiCl_2 + H_2 \Leftrightarrow Si + 2HCl \quad (3.9)$$

Тут наведено фактично всі з'єднання системи Si-H-Cl, які експериментально були виявлені в газовій фазі при осадженні кремнію. Для розрахунків зазвичай використовують такі реакції:

$$SiHCl_3 + H_2 \Leftrightarrow Si + 3HCl \quad (3.10)$$

$$4SiHCl_3 \Leftrightarrow Si + 3SiCl_4 + 2H_2 \quad (3.11)$$

Термодинамічно максимально можливе вилучення кремнію з трихлорсиланів складає 60% при мольному відношенню водню до трихлорсилану 60:1 і температурі осадження понад 1300К.

Експериментальне дослідження зростання кремнієвих стрижнів з газової фази побічно підтверджує справедливість гетерогенних моделей протікання хімічно-кристалізаційних процесів і дозволяє розбити безперервний процес зростання кремнію на ряд елементарних стадій, з використанням класичних положень гетерогенного каталізу [14]:

а) вихідні реагенти переносяться в газовій фазі до поверхні зростаючого стержня;

б) адсорбція і хіміосорбція вихідних реагентів і утворення адсорбційного шару;

в) хіміко-кристалізаційні акти, що призводять до вбудовування кремнію в кристалічну решітку;

г) десорбція продуктів реакції в газову фазу;

д) газовий транспорт продуктів реакції в газову фазу від зростаючої поверхні стрижня.

## 3.2 Порівняльний аналіз технологій за критеріями

Проведемо аналіз технологій враховуючи шкалу відносної важливості (табл.3.1)

Таблиця 3.1 – Види технологій

| Технологія | Короткий опис |
|---|---|
| A | Моносилановий метод |
| B | Метод водневого відновлення хлорсиланів |
| C | Запропонована технологія |

Таблиця 3.2 – Шкала відносної важливості

| Інтенсивність відносної важливості | Визначення |
|---|---|
| 1 | рівна важливість |
| 3 | помірна перевага |
| 5 | сильна перевага |
| 7 | значна перевага |

| | |
|---|---|
| 9 | дуже сильна перевага |
| 2,4,6,8 | проміжні судження |

Вибір робимо за критеріями, наведеними в таблиці 3.3, встановлюємо відносну вагу кожного критерію на основі матриці попарних порівнянь для обраних критеріїв.

Таблиця 3.3 – Попарне порівняння критеріїв

| Критерій | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | $\sqrt[6]{\prod_{i=1}^{6}\omega_i}$ | $X_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Розміри стрижнів | 1 | 1/7 | 1/7 | 1 | 1 | 0,77 | 0,08 |
| 2. Робоча температура | 7 | 1 | 1 | 5 | 5 | 2,8 | 0,31 |
| 3. Рівень чистоти по бору | 7 | 3 | 1 | 5 | 5 | 3,49 | 0,38 |
| 4. Енергозатратність | 1 | 1 | 1 | 1 | 1/3 | 0,8 | 0,09 |
| 5. Собівартість кремнію | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1,24 | 0,14 |
| ∑ | | | | | | 9,1 | 1 |

Далі аналогічно складаємо 6 матриць попарних порівнянь альтернатив стосовно кожного критерію (таблиці 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9). Оскільки тепер порівнюються 4 технології по одному критерію , то i = 1, 2, 3, 4;

$X_i = \frac{\sqrt[4]{\prod_{i=1}^{4} \omega_i}}{\sum_{i=1}^{4} \sqrt[4]{\prod_{i=1}^{4} \omega_i}}$; $\sum$ - сума по стовпці $\sqrt[4]{\prod_{i=1}^{4} \omega_i}$.

Таблиця 3.4 – Порівняння альтернатив стосовно критерію «розмір стрижнів»

| Технологія | A | B | C | $\sqrt[3]{\prod_{i=1}^{3} \omega_i}$ | $X_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 5 | 1 | 2,46 | 0,62 |
| B | 1/5 | 1 | 1/5 | 0,34 | 0,09 |
| C | 1 | 5 | 1/3 | 1,18 | 0,29 |
| $\sum$ | | | | 3,98 | 1 |

Таблиця 3.5 – Порівняння альтернатив стосовно критерію «робоча температура»

| Технологія | A | B | C | $\sqrt[4]{\prod_{i=1}^{4} \omega_i}$ | $X_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 3 | 1 | 1/3 | 1 | 0,28 |
| B | 3 | 3 | 1 | 2,08 | 0,58 |
| C | 1 | 1/3 | 1/3 | 0,47 | 0,14 |
| $\sum$ | | | | 3,55 | 1 |

Таблиця 3.6 – Порівняння альтернатив стосовно критерію «рівень чистоти по бору»

| Технологія | A | B | C | $\sqrt[4]{\prod_{i=1}^{4}\omega_i}$ | $X_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 1 | 3 | 1/3 | 1 | 0,26 |
| B | 1/3 | 1 | 1/5 | 0,4 | 0,11 |
| C | 3 | 5 | 1 | 2,46 | 0,63 |
| ∑ | | | | 3,86 | 1 |

Таблиця 3.10 – Порівняння альтернатив стосовно критерію «енергозатратність»

| Технологія | A | B | C | $\sqrt[4]{\prod_{i=1}^{4}\omega_i}$ | $X_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 1 | 3 | 1 | 1,44 | 0,43 |
| B | 1/3 | 1 | 1/3 | 0,48 | 0,14 |
| C | 1 | 3 | 1 | 1,44 | 0,43 |
| ∑ | | | | 3,36 | 1 |

Таблиця 3.11 – Порівняння альтернатив стосовно критерію «собівартість»

| Технологія | A | B | C | $\sqrt[4]{\prod_{i=1}^{4}\omega_i}$ | $X_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 1 | 1/2 | 1/3 | 1,22 | 0,26 |
| B | 2 | 1 | 1/3 | 1,5 | 0,32 |
| C | 3 | 3 | 1 | 1,91 | 0,41 |
| ∑ | | | | 4,63 | 1 |

Глобальний пріоритет для кожної альтернативи обчислюється як сума добутків кожного локального пріоритету на його ваговий коефіцієнт.

Таблиця 3.12 – Глобальний пріоритет для кожної альтернативи

| Пріоритети | №1 | №2 | №3 | №4 | №5 | Глобальний |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Вага | 0,33 | 0,1 | 0,04 | 0,07 | 0,46 | |
| Моносилановий метод | 0,62 | 0,28 | 0,26 | 0,43 | 0,26 | 0,2958 |
| Метод водневого відновлення хлорсиланів | 0,09 | 0,58 | 0,11 | 0,14 | 0,32 | 0,2191 |
| Запропонована технологія | 0,29 | 0,14 | 0,63 | 0,43 | 0,41 | 0,5065 |

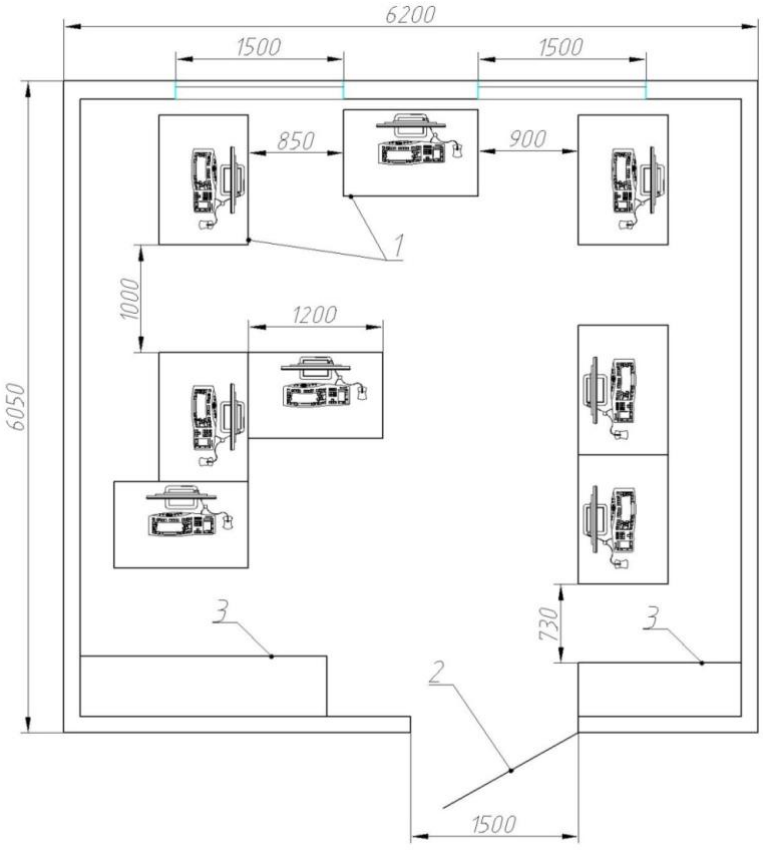
Висновки: За допомогою методу аналізу ієрархій проведене порівняння трьох технологій отримання полікристалічного кремнію за наступними критеріями: 1) розміри стрижнів; 2) робоча температура; 3) рівень чичтоти по бору; 4) енергозатратність; 5) собівартість.

За даними таблиць глобальний пріоритет за багатьма критеріями є найвищим для запропонованої технології.

# 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

## 4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів

Даний об'єкт: приміщення лабораторії інформаційних технологій (рисунок 4.1).




1- робочі столи; 2 – двері; 3 – шафа.

Рисунок 4.1 – План розташування робочих місць

Розміри приміщення складають: довжина 6,05 м, ширина 6,2 м, висота 3м. Загальна площа дорівнює 37,51 м$^2$. У приміщенні працюють 8 співробітників, тобто на кожного доводиться по 4,7 м$^2$. Забарвлення стін світло-коричневе, стеля - біла, підлога - паркетна, світло-коричнева. У приміщені лабораторії є два вікна, які виходять на сонячну сторону будівлі. Скло на вікнах закривають жалюзі білого кольору. Джерело світла в приміщенні - люмінесцентні лампи, висота підвіски світильників 2,9 м, відстань між світильниками 1 м.

Особливістю негативного впливу комп'ютерних технологій на працездатність і здоров'я людини є комплексна одночасна дія декількох шкідливих факторів, при значній інтенсивності яких відбувається накопичення і акумулювання їх впливу, що викликає суттєві зміни в організмі людини, розлад функцій окремих органів і систем.

До основних негативних факторів належать: випромінювання різних діапазонів електромагнітного спектру (рентгенівське та оптичне випромінювання, високочастотні та низькочастотні ЕМП, ЕМП з надто низькими частотами, електростатичні поля), шум у джерелі ВДТ, психосоціальні фактори виробничого середовища, нервово-емоційна напруга та інші.

Робота ЕВМ і ВДТ призводить до зміни фонової концентрації іонів повітря. Так приблизно через 5 хвилин роботи монітору концентрація легких негативних іонів знижується в 5-10 разів (фонове значення цього показника становить 350-620 іонів/см$^3$), а через 3 години роботи їх концентрація наближається до нуля. Знижується, також, концентрація середніх і тяжких негативних іонів, натомість концентрація позитивного заряджених іонів різко зростає, що дуже негативно відбивається на газообміні в легенях, загальному почутті людини. Значна кількість позитивних іонів, особливо тяжких, призводить до підвищення артеріального тиску, тахікардії, прояву болю в області серця, затруднення дихання, прискоренню швидкості осідання еритроцитів, розладу функцій центральної нервової системи (дратівливість,

головний біль, порушення сну, тонусу м'язів і ін., порушення травлення).

Оптимальним рівнем аероіонізації на робочому місці вважається вміст легких іонів від 150 до 5000 в 1 $см^3$ повітря [20].

Доза рентгенівського випромінювання перед екраном монітора на відстані 50 см від його поверхні є безпечною, вона не досягає межі допустимого рівня (50 мкР/год), але не вивчена дія цих променів у поєднанні з іншими, які генеруються ЕОМ на людину, що не дозволяє говорити відносно безпечної їх дії.

Згідно даних ВООЗ, електромагнітні випромінювання викликають розвиток катаракти. Потенційно сприяють розвитку катаракти іонізуюче, ультрафіолетове - А, інфрачервоне і мікрохвильове випромінювання.

На працездатність та самопочуття людини негативно впливає шум від роботи електронно-обчислювальних машин. При цьому тривала дія шуму призводить до зниження розумової працездатності на 10-15%, швидкої зорової втоми, послаблення уваги, порушення психофізіологічних процесів. Вплив шуму ВДТ є однією із причин розвитку стресу, погіршення настрою, сенсорного перевантаження, змін кровопостачання тканин і органів у зв'язку зі спазмами капілярів.

Професійна діяльність працівника на ВДТ є причиною функціональних змін нервово-м'язового апарата і кровопостачання ока, які призводять до розвитку астеноптичних скарг. Встановлено, що жінки частіше, ніж чоловіки, скаржаться на зоровий дискомфорт. При цьому відмічено, що в більшості випадків частота астенопії зростає зі збільшенням тривалості роботи за ВДТ.

Астноптичні скарги пов'язані також з освітленням робочого місця, відблиском екрану, тремтінням та мерехтінням зображення, сухістю повітря тощо. Встановлено, що у 72% користувачів ВДТ мають місце скарги на біль в очах. Результатом напруженої тривалої зорової роботи на ЕОМ може бути не

лише специфічній зоровий дискомфорт, але і виникнення головного болю.

Стресові стани, які розвиваються при довготривалій напруженій роботі за ЕОМ, є однією із причин виникнення соматичних, фізіологічних, психологічних змін в організмі.

Фізіологічні порушення супроводжуються розладами функцій шлунково-кишкового тракту, серцево-судинної системи, скелетних м'язів, залоз внутрішньої секреції, шкіри, статевої системи. Встановлено, що ці розлади частіше мають місце у працівників з високою та середньою тривалістю роботи за ЕОМ.

До психологічних і поведінкових розладів відносяться: агресивність, фрустрація, нервозність, дратівливість, порушення сну, швидкий розвиток втоми тощо.

Зміни на соматичному, фізіологічному, психологічному і поведінковому рівнях працівників на електронно-обчислювальних машинах та відеодисплейних терміналах пов'язані з високим навантаженням при виконанні завдань, високою емоціонально-психологічною напруженістю та дією негативних виробничих факторів.

Для визначення заходів поліпшення умов праці в даній лабораторії складена таблиця основних характеристик приміщення (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1 – Узагальнена таблиця характеристик лабораторії інформаційних технологій [21]

| № | Назва характеристик | Нормативне значення | Фактичне значення | Відхилення |
|---|---|---|---|---|
| 1. | Загальна площа | - | 37,51 м$^2$ | - |
| 2. | Кількість робочих місць | - | 8 | - |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 3. | Площа 1-го робочого місця | 6 $м^2$ | 4,7 $м^2$ | -1,3 $м^2$ |
| 4. | Джерело світла в приміщенні<br>- комбіноване | >750лк | 800лк | +50лк<br>(норма) |

## 4.2 Заходи з поліпшення умов праці

Організація робочого місця користувача відеотермінала повинна забезпечувати відповідність усіх елементів робочого місця та їх розташування ергономічним вимогам, характеру та особливостям трудової діяльності. Площа одного робочого місця повинна бути не менше 6 $м^2$, а обсяг – не менше 20 $м^3$. Але данна вимога не відповідає дійсності в лабораторії інформаційних технологій, так як площа на одне робоче місце складає лише 4,7 $м^2$. Для дотримання ергономічних вимог необхідно перенести два робочих місця в інше приміщення, тим самим вирішиться питання зменшення випромінювання від ЕОМ сусідніх робочих місць.

Робочі місця для працюючих з дисплеями необхідно розташовувати таким чином, щоб до поля зору працюючого не потрапляли вікна та освітлювальні прилади. Відеотермінали повинні встановлюватися під кутом 90 - 105 градусів до вікон та на відстані, не меншій 2,5-3м від стіни з вікнами.

До поля зору працюючого з дисплеєм не повинні потрапляти поверхні, які мають властивість віддзеркалювання. Покриття столів повинне бути матовим з коефіцієнтом 0,25 - 0,4.

Відстань між робочими місцями з ПК повинна бути не меншою 1,5 м у ряду та не меншою 1 м між рядами. ПК повинні розміщуватися не ближче

1 м від джерела тепла.

Відстань від очей користувача до екрану повинна становити 500 - 700 мм, кут зору - 10 - 20 градусів, але не більше 40 градусів, кут між верхнім краєм відео терміналу та рівнем очей користувача повинен бути меншим 10 градусів. Найбільш вигідне є розташування екрану перпендикулярно до лінії зору користувача.

Для захисту від шуму у виробничому приміщенні та на робочих місцях застосовуються шумопоглинальні засоби (негорючі спеціальні перфоровані плити, мінеральна вата, підвісні стелі й ін.). Під матричні принтери треба підкладати вібраційні килимки для гасіння вібрації та шуму.

Нормалізувати іонний склад повітря виробничої зони можна різними способами: механічна вентиляція, застосування іонізаторів, заземлених захисних екранів тощо [23].

## 4.3 Пожежна безпека

Дане приміщення за ступенем пожежної небезпеки можна віднести до класу «Е», тому що в роботі використовується папір,пластикові меблі й меблі з ДВП. За ступенем вогнестійкості приміщення відноситься до ІІ категорії. Це відповідає нормам пожежної безпеки, зазначеним у СНіП 2.01.02-85.

Приміщення, в яких розташовані комп’ютери, повинні бути не нижче ІІ ступеня вогнестійкості. Поруч з приміщенням не повинен бути приміщень пожежо-та вибухонебезпечних. У приміщеннях повинні зберігатися ті носії інформації, які необхідні для роботи, решта – в окремих приміщеннях на негорючих стелажах у залізних коробках. Підлоги повинні бути знімні і повинні

бути виготовленні бути виготовленні з негорючих або важко горючих матеріалів. Підпільний простір має бути оснащений системою автоматичної пожежної сигналізацією, автоматичною установкою пожежогасіння. Приміщення повинно бути оснащене сигналізацією з димооповестітелями і пожежогасіння. У приміщенні повинні знаходитися переносні вуглекислотні вогнегасники 2 шт. на 20 м$^2$ [24].

В аналізованому приміщенні встановлені димооповестітелі та пожежною сигналізацією. Приміщення має II ступеня вогнестійкості, так само в приміщенні площею 10 м $^2$ є один переносний вуглекислотний вогнегасник, що відповідає нормам охорони праці.

## 4.4 Техногенна безпека

Показником ефективності евакуації є час, протягом якого люди можуть при необхідності залишити окремі приміщення і будівлю чи споруду загалом. Безпека евакуації досягається тоді, коли час евакуації не перевищує часу настання критичної фази розвитку пожежі, тобто часу від початку пожежі до досягнення граничних для людини значень чинників пожежі (критичних температур, концентрацій кисню тощо).

Виходи вважаються евакуаційними, якщо вони ведуть:

- з приміщень першого поверху назовні безпосередньо або через коридор, вестибюль, сходову клітку;
- з приміщень будь-якого поверху, крім першого, в коридори, що ведуть на сходову клітку (в тому числі через хол); при цьому сходові клітки повинні мати вихід назовні безпосередньо або через вестибюль, відокремлений від прилеглих коридорів перегородками з дверима;

- з приміщень у сусіднє приміщення на цьому ж поверсі, що забезпечене виходами, зазначеними вище.

Евакуаційні виходи повинні розташовуватися розосереджено. Евакуаційних виходів повинно бути не менше двох. Двері на шляхах евакуації повинні відчинятися в напрямку виходу з будівель (приміщень). Допускається влаштування дверей з відкриванням усередину приміщення в разі одночасного перебування в ньому не більше 15 осіб. При наявності людей у приміщенні двері евакуаційних виходів можуть зачинятись лише на внутрішні засуви, які легко відмикаються. Мінімальна ширина шляхів евакуації- не менше 1 м, дверей - не менше 0,8 м. Відстань від найвіддаленішої точки цеху або приміщення до евакуаційного виходу визначається згідно зі СНіП 2.09.02-85 залежно від ступеня вогнестійкості будівлі та кількості людей, що евакуюються.

З метою організації евакуації людей у випадку виникнення пожежі розроблений спеціальний план евакуації працівників будинку, який показаний на рисунку 4.2. Всі двері на шляху евакуації відкриваються тільки убік виходу.Сумарна ширина сходів, дверей і проходів на шляху евакуації не менша 1 м, що задовольняє вимогам СНіП 2.01.02-85.

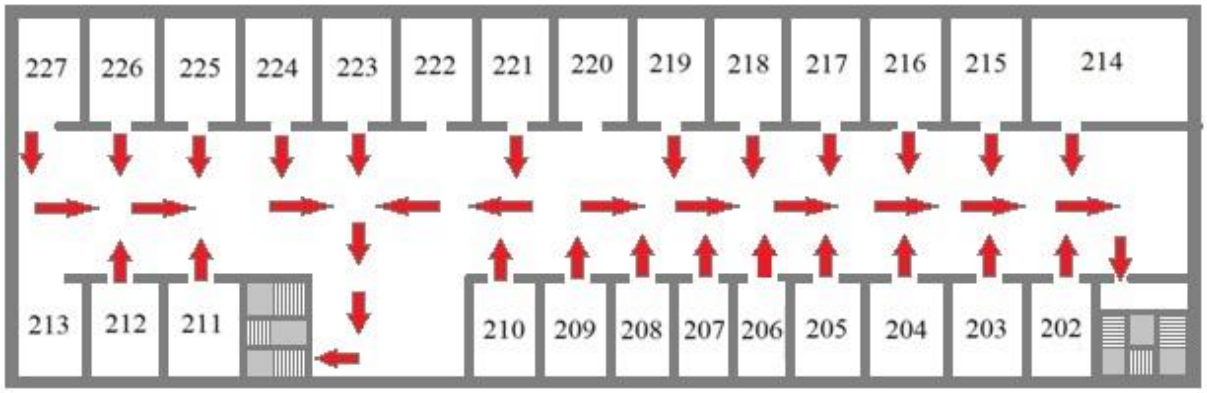



Рисунок 4.2 – План евакуації у випадку виникнення пожежі; 1 – приміщення в якому проводиться аналіз

## 4.5 Розрахунок захисного заземлення

Заземленню підлягають вимірювальні установки, напруга живлення яких 220В. У якості заземлювача візьмемо сталеві вертикальні стержні довжиною $l$ = 2 м, діаметром d = 0,03 м, діаметр сполучної смуги b = 0,03

Контур заземлення розташовано нагоризонтальному майданчику біля корпусу академії. Грунт - суглинок.

Допустимий опір заземлюючого пристрою ($R_н$) дорівнює 4 Ом. Визначимо питомий електричний опір грунту (суглинку), ρ якого дорівнює 100 Ом·м. Розрахуємо опір розтікання струму одного вертикального стержня [25]:

$$R_в = \frac{\rho}{2\pi l} \cdot \ln\frac{4 \cdot l}{d} = \frac{100}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 2} \ln\frac{4 \cdot 2}{0{,}03} = 44{,}46 \text{ Ом} \quad (4.1)$$

Приймемо число заземлювачів:

$$n = \frac{R_l}{R_n} = \frac{44{,}46}{4} = 11{,}1 \approx 12 \quad (4.2)$$

Визначимо довжину горизонтальної смуги (по контуру):

$$l_г = a \cdot n = 2 \cdot 12 = 24 \text{ м} \quad (4.3)$$

де а - відстань між вертикальними електродами (а = 2 м)

Опір горизонтальної смуги:

$$R_{2с} = \frac{\rho}{\pi l_г} \ln\frac{4 \cdot l_г}{b} = \frac{100}{3{,}14 \cdot 24} \ln\frac{4 \cdot 24}{0{,}03} = 10{,}7 \text{ Ом} \quad (3.4)$$

Коефіцієнт екранування для вертикального заземлювача [13]:

$$\eta_{\text{в}} = \frac{0{,}68+0{,}56}{2} = 0{,}62 \quad (4.5)$$

і для горизонтальної смуги

$$\eta_{\text{г}} = \frac{0{,}34+0{,}4}{2} = 0{,}37 \quad (4.6)$$

Опір групи вертикальних заземлювачів:

$$R_{\text{гр}} = \frac{R_{\text{вз}}}{n \cdot \eta_{\text{в}}} = \frac{44{,}46}{12 \cdot 0{,}62} = 5{,}97 \text{ Ом} \quad (4.7)$$

Опір горизонтальної смуги з врахуванням екранування:

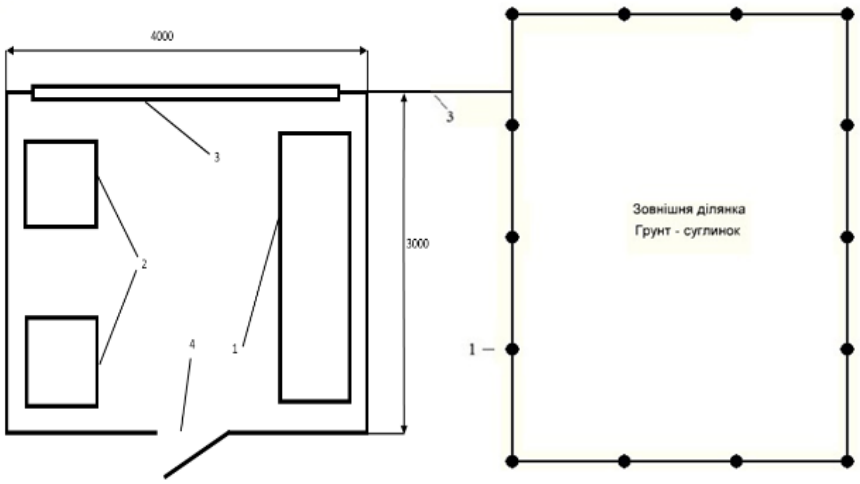
$$R_{\text{г}} = \frac{R_{\text{го}}}{\eta_{\text{г}}} = \frac{10{,}7}{0{,}37} = 28{,}91 \text{ Ом} \quad (4.8)$$

Опір заземлювача в цілому:

$$R_{\text{з}} = \frac{R_{\text{гр}} \cdot R_{\text{г}}}{R_{\text{гр}} + R_{\text{г}}} = \frac{5{,}97 \cdot 28{,}91}{5{,}97+28{,}91} = 4{,}94 \text{ Ом} \quad (4.9)$$

Як видно опір заземлювача перевищує нормативне (4 Ом), тому збільшимо кількість заземлювачів до n =14,тоді опір заземлювача в цілому складе $R_з$ = 3,97<$R_н$.

Число заземлюначів дорівнює 14, які розміщені по контуру зовнішньої ділянки, як показано на рисунку 4.3.




1 – заземлювачі; 2 - електроустаткування що заземлюється;3 - сполучна смуга;

Рисунок 4.3 — Розміщення заземляючих електродів на зовнішній ділянці та сполученої смуги лабораторії проведення експерименту

Таким чином, для виконання захисного заземлення використовується 14 вертикальних стержнів діаметром 0,03 м, завдовжки 2 м. кожен з яких має опір 44,46 Ом. Опір сполучної смуги 10,7 Ом. Опір заземлювачів в цілому складе 3,97 Ом, що забезпечує безпечну роботу на установках лабораторії.

# ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

- Встановлено, що наявність твердих субмікронних зважених частинок в трихлорсилані є лімітуючим фактором для отримання полікристалічного кремнію з рівнем чистоти по бору ≥ 10000 Ом·см і рівнем чистоти по донорам ≥ 300 Ом·см
- Досліджено процес очищення парогазової суміші трихлорсилану і водню від твердих субмікронних частинок в колоні термодистиляції. Визначені співвідношення трихлорсилану і водню, при яких досягається ефективний розподіл з парогазової суміші домішок у вигляді твердих частинок.
- Досліджено структуру потоків реагентів в промисловому реакторі для отримання полікристалічного кремнію. Встановлено і експериментально показано, що зміна температури осадження і мольного співвідношення трихлорсиланів і водню при існуючій технології і конструкції реакторів, мало впливає на перехід мікродомішок в осад кремнію. Визначено, що добавка хлористого водню на початку і кінці осадження знижує забруднення стрижнів кремнію домішкою бору.
- Розроблено прилад, що дозволяють знизити вірогідність неконтрольованого забруднення полікристалічного кремнію.
- Розроблено блок контролю температури відпалу, що забезпечує точності ±(0,5°С) підтримки температури в діапазоні 250...500°С

Результати роботи обговорювались на XVIII університетській науково-практичній конференції студентів, аспірантів, докторантів і молодих вчених «МОЛОДА НАУКА-2025»

Запропоноване технічне рішення може бути використано для оптимізації процесів отримання кремнієвих стрижнів високої чистоти.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Semiconductor equipment, materials sales. *Solid State Technology*, 2021. v.24.№4. p.14.
2. Зелений М А. Майбутнє кристалічних сонячних батарей кремнію. Прогрес у фотоелектричній галузі: Дослідження та застосування, 2000. №1. С.127– 139.
3. Easwaran, Sri Navaneethakrishnan. "Low-Side Current Regulation and Energy Limitation." Current Sensing Techniques and Biasing Methods for Smart Power Drivers. Springer, Cham, 2018. С.73-91.
4. Manic, Dragan. Drift in silicon integrated sensors and circuits due to thermo-mechanical stresses. No. THESIS. EPFL, 2000.
5. Slattery, O. F., G. Kelly, and J. Greer. "Thermal and mechanical problems in microelectronics." Benefiting from Thermal and Mechanical Simulation in Micro-Electronics. Springer, Boston, MA, 2000. С.7-26.
6. Polley, Arup, Srinath M. Ramaswamy, and Baher Haroun. "Residual offset in silicon Hall-effect sensor: analytical formula, stress effects, and implications for octagonal Hall plate geometry." *IEEE Sensors Journal* , 2020
7. Л. Шпильовий. До історії промислового виробництва напівпровідникового кремнію в Україні. *Донецький вісник наукового товариства ім. Шевченко.* Т.54. Харків-Запоріжжя, 2025, 177с.
8. Serikkanov A., Pavlov A., Mukashev B., Turmagambetov T., Kantarbayeva D., Zholdybayev K. The Possibility of Silicon Purification by Metallurgical Methods: Part I. *Processes*. 2022. Vol. 10, № 7, Article 1353.
9. Yang Q., Chen F., Tian L., Wang J., Yang N., Hou Y., Huang L., Xie G. Boron Impurity Deposition on a Si(100) Surface in a $SiHCl_3$-$BCl_3$-$H_2$ System for Electronic-Grade Polysilicon Production. *Minerals*. 2022. Vol. 12, № 5, Article 651.
10. Yadav S., Chattopadhyay K., Veer Singh C. “Solar-grade silicon production: A review of kinetic, thermodynamic and fluid dynamics based continuum

scale modeling” — огляд, включений у звіт Fraunhofer ISE. *Fraunhofer ISE Report: Electricity Demand for EG Polysilicon Production*. 2025. ise.fraunhofer.de

11. Lv Q., Yuan X., Guo L., Yang N. Advances in Production and Optimization of Electronic-Grade Polysilicon: A Review of Modified Siemens and Silane Methods. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2025. ScienceDirect+1
12. Enhanced Phosphorus Removal from Metallurgical Grade Silicon by Combined Purification Process (Si-Cu Solvent Refining with CaO-$CaF_2$ Slag etc.). *PMC – NCBI*. 2025. PMC
13. A review of impurity sources and control strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2025. ScienceDirect
14. A review of defect mitigation strategies for UMG-Si wafers / Basnet R., Macdonald D., et al. *Frontiers*. 2023. Frontiers
15. New Insights into Silicon Purification by Alloying–Leaching Refining. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. ACS Publications
16. Polysilicon Production Process: From Raw Materials to High-Purity Silicon. *Coherent Market Insights Blog*. 2024. coherentmarketinsights.com
17. Solar Grade Silicon: Technology Status and Industrial Trends. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2025. Lv Q., Yuan X., Guo L., Yang N. ResearchGate
18. Optimized Scheduling Model Considering the Demand Response of Polysilicon Production Process Using the Improved Siemens Method / автори не вказані. *Energies*. 2024. Vol. 17, № 23, Article 6048.
19. Основи охорони праці: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. / Р.М. Івах та ін. Київ: Кодар, 2010. 462 с.
20. Дерев'янко О.А., Христич В.В., Антошкін О.А. Системи пожежної та охоронної сигналізації. / С.М. Бондаренко та інш. Харків: УЦЗУ, 2008. 144 с.

21. ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. Чинний від 1999-12-01. Вид. офіц. Київ: Державні санітарні норми, 2011. 105 с.
22. ДСТУ 7238:2011 Система стандартів безпеки праці. Засоби колективного захисту працюючих. Загальні вимоги та класифікація. Чинний від 2011-12-01. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ, 2011. 135 с.
23. ДСТУ 7238:2011 Система стандартів безпеки праці. Засоби колективного захисту працюючих. Чинний від 14.03.2011. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ, 2011. 78 с.
24. ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту. Чинний від 01.08.2011. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ, 2011. 201 с
25. ДСТУ 7238:2011 Система стандартів безпеки праці. Засоби колективного захисту працюючих. Чинний від 14.03.2011. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ, 2011. 78 с.

**«ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**
**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Науково-дослідна частина

Наукове товариство студентів, аспірантів і докторантів

Рада молодих вчених

РАДА МОЛОДИХ ВЧЕНИХ ЗНУ НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ЗНУ

ЗБІРНИК

наукових праць студентів,

здобувачів PhD, докторантів і молодих вчених

«МОЛОДА НАУКА-2025»

**Том V**

*«Секції Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету»*

Запоріжжя
2025



2025=УДК: 001 (06)
М 754

**РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ**

***Бондар О.Г.*** – голова оргкомітету, в.о. ректора;
***Васильчук Г.М***. – заступник голови оргкомітету, проректор з наукової роботи;.
***Амінов Р.Ф.*** – завідувач навчально-науково-дослідної лабораторії клітинної та організменної біотехнології науково-дослідної частини, голова Ради молодих вчених ЗНУ;
***Арабаджиєв Д.Ю***. – начальник науково-дослідної частини;
***Бєлоконь К.В.*** – заступник директора з наукової роботи Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю.М. Потебні ЗНУ;
***Будько Д.З.*** – голова НТСАД ЗНУ;
***Вербицька Т.А***. – голова НТСАД біологічного факультету;
***Гора С.М***. – голова НТСАД факультету іноземної філології;
***Євтушенко Д.С.*** – старший викладач кафедри конституційного та адміністративного права;
***Єгорова В.С.*** – голова НТСАД математичного факультету;
***Залужна М.В.*** – доцент кафедри англійської філології та лінгводидактики;
***Зубцова Ю.Є.*** – доцент кафедри дошкільної та початкової освіти;
***Казакова О.М.*** – доцент кафедри всесвітньої історії та міжнародних відносин;
***Кайшева Д.О.*** – голова НТСАД факультету менеджменту;
***Каплун К.Р.*** – г олова НТСАД факультету історії та міжнародних відносин;
***Караулова С.І.*** – професор кафедри фізичної кульї ури і спорту;
***Ковпак В.А.*** – професор кафедри соціальних комз иікацій та інформаційної діяльності;
***Козуб Д.К.*** – голова НТСАД факультету соціальіної педагогіки та психології;
***Копійка В.В.*** – доцент кафедри фізіології, імунології і біохімії з курсом цивільного захисту та медицини;
***Леонгьєва В.В.*** – доцент кафедри фундаментальної та прикладної математики;
***Лепська Н.В.*** – доцент кафедри політології;
***Линенко А.В.*** – доцент кафедри управління персоналом і маркетингом;
***Ляхов Г.І.*** – голова НТСАД юридичного факультету;
***Меркулова О.В.*** – старший викладач кафедри української мови;
***Олійник О.М.*** – доцент кафедри бізнес-адміністрування і менеджменту зовнішньо-економічної діяльності;
***Проскура О.Д.*** – голова НТСАД економічного факультету;
***Рибка Д.О.*** – голова НТСАД факультету журналістики;
***Саражина Є.В.*** – голова НТСАД факультету фізичного виховання, здоров'я та туризму;
***Тарабан Є.В.*** – голова НТСАД Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю.М. Потебні ЗНУ;
***Трипольська О.О.*** – провідний фахівець Центру наукової роботи студентів НДЧ;

## СЕКЦІЯ «ЕЛЕКТРОНІКА, ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ ТА ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СИСТЕМ» ПІДСЕКЦІЯ «ЕЛЕКТРОНІКА ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ»

**Афанасієвський Микола**
магістрант 1 курсу ІННІ ім. Ю.М. Потебні ЗНУ
Наук. кер.: к.т.н., проф. Ніконова З.А.

### ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СТВОРЕННЯ СТРИЖНІВ ОСОБЛИВОЇ ЧИСТОТИ

Переважна кількість приладів (до 90%) виготовляються на основі кремнію [1]. Актуальним постає питання розробки нових процесів виробництва кремнію низької вартості і енергоємності та удосконалення обладнання для його отримання. Вони розробляються паралельно з проектом створення виробництва дешевих кремнієвих сонячних батарей як альтернативних джерел енергії.

Як відомо, бурхливий розвиток приладової технології також зумовив стрімкий прогрес в області виробництва кремнію, що стало неможливим без отримання напівпровідникових матеріалів високого ступеню чистоти. Вихідним матеріалом, що використовується для вирощування високоомних монокристалів, є полікристалічний кремній, який виготовляється методом розкладання силану.

На сьогодні у світі створено близько двох десятків моносиланових підприємств і їх кількість з року в рік зростає. Використання моносилану для виробництва полікристалічного кремнію (ПКК), що застосовується для виробництва напівпровідникових приладів, розпочалося на початку 60-х років XX століття. Починаючи з цього часу, співробітники фірми "Traikon" (США) протягом декількох років експлуатували установку з виробництва полікристалічного кремнію. З 1970 року фірма "Komatau" (Японія) почала виробляти дуже чистий кремній з силану, однак найбільших успіхів досягла фірма "Union Carbide" (США), яка створила оригінальну технологію виробництва з використанням моносиланового процесу і великими виробничими потужностями. Вона збудувала завод з виробництва кремнію для сонячних батарей з моносилану, в якому передбачено поріг якості високочистих кремнієвих стрижнів по ліцензії "Comatau". В Україні моносилановий кремній отримували в ТОВ "Ц.Е.С.-Україна" в дослідно-промисловому масштабі. Кремній, що вирощували, із-за складної схеми очистки і обмеженого обсягу виробництва мав високу собівартість 550 грн/кг.

Переваги даного способу виробництва полягають у високій вибірковості покладених в основу реакцій, які дозволяють отримувати особливочисті продукти - моносилан і полікристалічний кремній. У зв'язку з тим, що в результаті процесу утворюються такі продукти, включаючи тетраетоксилан, останнім часом розробці цього процесу приділяється велика увага, особливо при підборі каталізатора. Однак висока вартість моносиланового виробництва, порівняно з хлоридним методом отримання кремнію, і більш жорсткі вимоги до



забезпечення вибухозахисту технологічних обмежень, стримують розвиток цього, безсумнівно, перспективного способу.

Автори вважають, що саме системний підхід, який включає розгляд усіх переділів виробництва полікристалічного кремнію, міг би значною мірою сприяти розробці технології кремнієвих стрижнів з параметрами, що задовольняють вимогам вирощування монокристалів для фотоприймачів та нейтронного трансмутаційного легування. Щоб їх отримати з високою чистотою вихідних реагентів, необхідно забезпечити умови мінімального забруднення стрижнів домішками, які вносяться в ході виконання підготовчих операцій, а також з вихідними прутками-підкладками і графітовими електродами-власниками. При цьому основними вимогами до ПКК є: концентрація бору в кремнії нижче $1 \cdot 10^{11}$ на 1 см$^3$, кисню і вуглецю - нижче $1 \cdot 10^{15}$ атомів на 1 см$^3$.

На сьогодні в металевих водоохолоджуваних реакторах отримують полікристалічні кремнієві стрижні діаметром до 200 мм і довжиною до 2 м. Однак при використанні великооб'ємних реакторів істотний вплив на такі показники процесу, як швидкість осадження, витяг кремнію, кристалічна структура стрижнів і їх однорідність по висоті, впливають процеси переносу реагентів в об'ємі реактора. Встановлено, що у стрижня утворюється чітко виражений тепловий пограничний шар, приблизно постійної товщини. Чисельні дослідження також показали, що циркуляція зростає із збільшенням довжини реактора.

Однак виникає складність явища переносу в реальних реакторах, що спричиняє строгий теоретичний аналіз, це агресивність середовища і високі температури, які заважають експертизі експериментального вивчення процесу. В той же час, маючи інформацію про структуру потоків в промисловому реакторі, можна було б не тільки удосконалювати конструкцію реакторів на науковій основі, але і в залежності від режимів їх експлуатації, проводити процес осаджування кремнію в умовах, що забезпечують економічне отримання високочистих кремнієвих стрижнів.

Запропонована технологія забезпечить стійкий, не нижче 12% вихід полікристалічних стрижнів з рівнем чистоти по бору 10000 Ом·см, р-типу і рівнем чистоти по донорам 8000 Ом·см, n-типу; при високому (не менше 55% від загальної кількості) виході стрижнів кремнію з рівнем чистоти по бору 5000 Ом·см, р-типу, донорів не менше 500 Ом·см, n-типу.

Таким чином, сучасне виробництво полікристалічних кремнієвих стрижнів являє собою складну хіміко-технологічну систему зі взаємопов'язаними потоками та елементами. Від функціювання кожного елемента хіміко-технологічної системи залежить якість одержуваних стрижнів і техніко-економічні показники усього виробництва, тому необхідно здійснювати контроль на кожному етапі технологічної схеми.

**Література**

1. Semiconductor equipment, materials sales. *Solid State Technology*, 2021.- v.24.№4.- p.14.