

исходит процесс напыления покрытия, при напряжении больше 200 В — очистка подложки от покрытий в результате ионного распыления поверхности. Регулированием напряжения смещения можно перед нанесением покрытия выполнить ионную очистку и нагрев подложки без использования в вакуумной камере дополнительного ионного источника и нагревателя.

Л и т е р а т у р а

1. Попов В. Ф., Горин Ю. Н. Процессы и установки электронно-ионной технологии. — М.: Высш. шк., 1988.
2. Mahan J. E. Physical vapor deposition of thin films. John Wiley & Sons, 2000.
3. Штанский Д. В., Кулинич С. А. и др. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. Вып. 6. С. 1122.
4. Mitin V. S., Sharipov E. I., Mitin A. V. // Surface Engineering. 2006. V. 22. No. 1. P. 5.

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2008 г.

Plasma characteristics of magnetron on long distance from cathode

V. N. Pashentsev

Moscow Engineering Physics Institute (State University), Moscow, Russia

E-mail: pashentsev2001@mail.ru

Plasma characteristics of magnetron on long distance from cathode which a few times more than cathode diameter are measured. Plasma temperature and density are 1.4 eV and $6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ measured by plasma probe. Dependences of plasma temperature and density from argon flow in vacuum chamber in process of TiAlN coating are obtained. Substrate cleaning by ion sputtering before coating is obtained with substrate bias voltage more than 200 V.

PACS: 52.25.-b, 52.70.Ds, 52.77.Dq, 81.15.Cd

УДК 537.533.9: 661.681

Получение поликристаллического кремния из моносилана в электронно-пучковой плазме

В. О. Константинов, В. Г. Щукин, Р. Г. Шарафутдинов, В. М. Карстен

Институт теплофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия

E-mail: molkin@itp.nsc.ru

Г. Г. Гартвич

Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

О. И. Семенова

Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Представлены результаты экспериментальных исследований по осаждению кремния солнечного качества из моносилана с использованием электронно-пучковой плазмы. На лабораторном оборудовании достигнуты скорости осаждения кремния на уровне 40 г/ч при энергозатратах на процесс 78 (кВт·ч)/кг со степенью превращения моносилана около 50 %. Анализ химического состава показал, что полученный материал по уровню концентраций примесей соответствует кремнию солнечного качества. Предложенный метод является перспективным для промышленной реализации.

PACS: 41.75.-i, 52.50.Dg, 81.15.Jj

Введение

В 2007 г. произведено солнечных модулей с установленной мощностью 2826 МВт, что на 62 %

превышает уровень 2006 г., при этом 80 % таких модулей выпущено на пластинах из моно- и мультикристаллического кремния [1]. Такой бурный рост производства солнечных модулей привел к дефи-

циту поликристаллического кремния на мировом рынке. Разработка новых методов получения кремния, являющегося сырьем для синтеза кремния солнечного качества, является актуальной задачей.

Методы получения поликристаллического кремния, основанные на использовании в качестве сырья металлургического кремния, можно разделить на две группы. К первой группе относят процессы, включающие стадии превращения кремния в газообразные промежуточные продукты (трихлорсилан [2], моносилан [2], тетрафторид [3] и тетраиодид кремния [4], алкоксисилан [5]). После рафинирования кремнийсодержащие газы переводят в кремний либо в Siemens-реакторе, либо в реакторе с "кипящим слоем". Энергозатраты в Siemens-реакторе на процесс термического разложения моносилана составляют 110 (кВт·ч)/кг, а на процесс восстановления трихлорсилана — 135 (кВт·ч)/кг с коэффициентом использования кремнийсодержащего сырья на уровне 10—15 % в одностадийном процессе [2]. Siemens-реакторы на своих заводах использует фирма Hemlock, а реакторы с "кипящим слоем" — фирмы MEMC, Wacker, REC.

Растущие потребности солнечной энергетики стимулировали развитие второй группы технологий для получения поликристаллического кремния с приемлемой концентрацией примесей, что позволило радикально снизить производственные затраты.

Очистка металлургического кремния осуществляется непосредственно в расплаве [6, 7]. Дальнейшее рафинирование происходит за счет направленной перекристаллизации. Недавно концерн Dow Corning объявил об успешном запуске на заводе в Santos Dumont (Бразилия) промышленного производства кремния по новой технологии. Пригодность полученного материала (с добавкой чистого поликристаллического кремния) для изготовления солнечных элементов была проверена независимыми экспертами [8].

В описанных выше процессах получения поликристаллического кремния для осуществления химических реакций требуется высокая температура (>1000 °C), что предъявляет высокие требования к конструкционным материалам реакционной камеры. Альтернативным способом ускорения реакций в газовой фазе без использования высоких температур является плазмохимия.

Известен ряд методов инициации плазмохимических реакций в газовой фазе с использованием разрядов различного типа и электронных пучков. Однако промышленной реализации синтеза поликристаллического кремния такие методы до настоящего момента не получили. В данной работе представлены результаты по развитию газоструйного плазмохимического метода получения поли-

кристаллического кремния [9], перспективного для промышленной реализации.

Методика

Основными характеристиками, описывающими процесс осаждения, являются скорость осаждения кремния V , степень разложения моносилана в газовой фазе A_{Silane} , степень превращения в кремний на поверхности подложек B_{Si} , энергозатраты на процесс осаждения W , а также химический состав получаемого кремния.

Параметр A_{Silane} определялся по изменению массовых пиков SiH_4 , вызванному воздействием на газовый поток пучка электронов. Анализ состава газовой фазы проводили с помощью квадрупольного масс-спектрометра модели E-vision фирмы MKS-Instruments (динамический диапазон 1—100 а.е.м). В ходе экспериментов в режиме "on-line" измеряли парциальные плотности компонент состава как исходных, так и появившихся в результате реакций продуктов переработки SiH_4 . На основе данных измерений регистрировался масс-спектр в диапазоне измеряемых масс масс-спектрометра. На рис. 1 в качестве примера приведены два масс-спектра, полученных в неактивированном (1) (без воздействия пучка электронов) и в активированном (2) потоках SiH_4 . Как видно из рис. 1, воздействие электронного пучка приводит к разложению SiH_4 (группа линий с $m/e = 28—33$) и образованию водорода (линия с $m/e = 2$). Для определения A_{Silane} выбрана линия иона SiH_2^+ ($m/e = 30$), так как она дает наибольший сигнал. Линии с $m/e = 28$ и 32 не могут использоваться, поскольку в них дают вклад азот и кислород из фонового газа камеры.

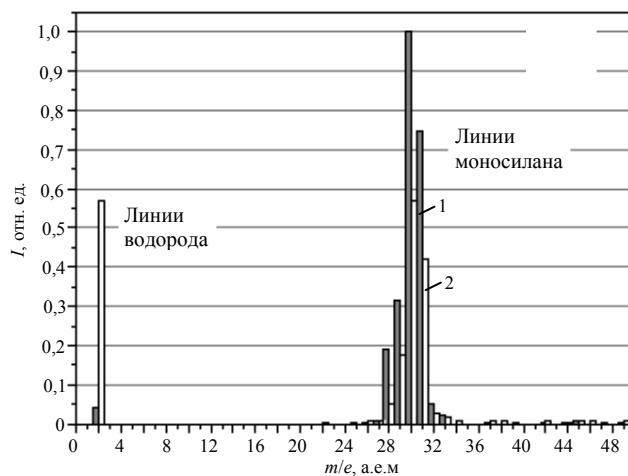


Рис. 1. Масс-спектры: исходного моносилана (1), после электронно-пучковой активации (2)

Таким образом, $A_{\text{Silane}} = (I(30)_1 - I(30)_2)/I(30)_1$, где $I(30)_1$ и $I(30)_2$ — интенсивности сигнала масс-

спектрометра для линии иона SiH_2^+ в условиях эксперимента 1 и 2, соответственно. Линии высших силанов в масс-спектре присутствовали на уровне шума, т. е. вероятность их образования крайне низкая.

Для определения скорости осаждения V , степени превращения B_{Si} и энергозатрат на процесс осаждения W использовали следующие соотношения:

$V = m_{\text{dep}}/t$, где m_{dep} — масса кремния, осажденного на подложку, измеренная с помощью лабораторных весов SHINKO DENSHI CO (модель AJH-620CE, точность измерений ± 5 мг), t — время осаждения;

$B_{\text{Si}} = m_{\text{dep}}/m_{\text{feed}}$, где m_{feed} — масса поданного в реактор кремния в составе газообразного моносилана. Расход газа задавался расходомерами-регуляторами фирмы MKS Instruments с точностью $\pm 0,02$ н.л./мин;

$W = (I_{\text{ext}} \cdot U_{\text{beam}})/V$, где I_{ext} и U_{beam} — ток экстрактора и ускоряющий потенциал электронной пушки, соответственно.

Для анализа химического состава слоев кремния использовали химико-атомно-эмиссионный метод (спектрограф PGS-2), позволяющий с высокой точностью определять содержание как металлических, так и легирующих примесей.

Экспериментальная часть

Для плазмохимических технологий, базирующихся на использовании электронных пучков, форвакуумный диапазон (10^{-3} — 1 Торр) давлений является оптимальным для достижения максимальной эффективности [10]. При таком давлении применение термокатодных пушек возможно лишь при создании нескольких ступеней дифференциальной откачки.

Авторами предложен способ осаждения поликристаллического кремния методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой в форвакуумном диапазоне давлений. Эксперименты проводили на газодинамической установке низкой плотности, схема которой приведена на рис. 2. Особенностью метода является использование разработанного авторами струйного источника радикалов, состоящего из электронной пушки 1, с помощью которой формируется пучок электронов, и системы сопел Лавала 2. Электродная конфигурация разрядной системы электронной пушки включает в себя полый катод 3 и анод 4. Разряд 5 в полном катоде формируется путем подачи плазмообразующего газа гелия в объем полого катода и приложения потенциала разряда $U_{\text{discharge}}$. Для создания повышенной электронной плотности на оси полый катод помещают в маг-

нитное поле, создаваемое постоянными кольцевыми магнитами. Для электрической развязки полого катода, анода и вытягивающего электрода 6 (экстрактора) в конструкции источника используются керамические изоляторы 7. Электронный пучок 8 формируется путем приложения потенциала U_{beam} к экстрактору относительно анода 4. Количество электронов, выходящих из электронной пушки, определяется значением тока экстрактора I_{ext} . Для измерения количества электронов, попадающих из электронной пушки в реакционную камеру, в последней установлен коллектор электронов 9 (цилиндр Фарадея).

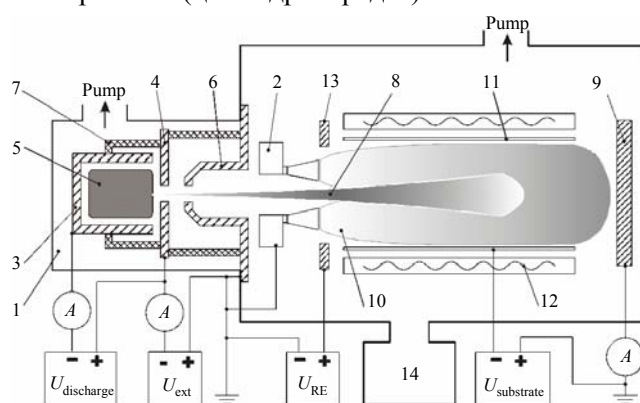


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

Таким образом, измеряя ток экстрактора I_{ext} и ток пучка электронов, который принимается равным току коллектора, можно определить КПД электронной пушки.

Авторами получен непрерывный электронный пучок с энергией до 7 кВ и током пучка до 600 мА, соответственно, с КПД порядка 95—99 %. Кремнийсодержащий компонент подается в реакционную камеру с помощью системы сопел 2 в виде сверхзвуковой струи 10.

Необходимо отметить особенности подачи сырья в виде сверхзвуковой струи — это быстрый перенос активированных частиц из зоны активации к зоне осаждения, а также защита зоны осаждения от частиц фонового газа. Последняя особенность дает возможность эпитаксиального роста монокристаллического кремния при форвакуумном диапазоне давлений [11]. При взаимодействии молекул струи газа с электронным пучком 8 образуется низкотемпературная электронно-пучковая плазма высокой плотности, содержащая химически активные частицы. Частицы, достигнув подложек 11 (которые гальванически развязаны от земли и между собой), размещенных на нагревателе 12, формируют пленку кремния. Для ускорения вторичных электронов за соплом установлен кольцевой электрод 13. Для исследования состава газовой фазы установка оснащена масс-спектрометром 14. В качестве источника кремния могут быть использованы кремнийсодержащие газы или

жидкости, подаваемые в реактор в виде пара. В данной работе в качестве сырья для получения поликристаллического кремния использовали SiH_4 (производитель ООО «Фирма "ХОРСТ"», содержание SiH_4 в объемных процентах — 99,999). Расход SiH_4 и давление в вакуумной камере варьировались в пределах 0,2—1,2 н.л/мин и 0,01—0,15 Торр, соответственно.

Результаты и их обсуждение

В работе представлены результаты экспериментов, показывающие влияние основных параметров метода (ускоряющий потенциал и ток пучка электронов, потенциалы на подложках и кольцевом электроде, фоновое давление в реакционной камере и площадь подложек) на скорость осаждения кремния, степени разложения и превращения SiH_4 , а также удельные энергозатраты на процесс.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов по влиянию потенциалов, приложенных к кольцевому электроду (RE — Ring Electrode) верхней (TS — top substrate) и нижней подложкам (BS — bottom substrate), на основные характеристики процесса при ускоряющем потенциале 4 кВ, токе пучка 500 мА и давлении 0,03 Торр. В первом режиме RE и подложки заземлены. Масса осажденного кремния составила 230 мг (время осаждения 60 с, площадь подложки 352×205 мм).

Из экспериментов в режимах 2 — 4 видно, что на характеристики процесса влияет только одновременное приложение потенциалов к кольцевому электроду и подложкам (режим 4).

Проведенное исследование подтвердило предположение о том, что приложение отрицательного потенциала к подложкам увеличивает скорость осаждения кремния вследствие улучшения доставки радикалов SiH_x^+ к поверхностям осаждения за счет отрицательного напряжения смещения на субстратах относительно потенциала плазмы. В случае, когда к подложкам прикладываются потенциалы разных знаков (режим 5), скорость осаждения на отрицательно заряженной подложке всегда выше скорости осаждения на положительно заряженной, что связано с отрицательным внутренним смещением. Отмечено, что ускорение вто-

ричных электронов в промежутке между кольцевым электродом и подложками также приводит к увеличению скорости осаждения.

Анализ представленных результатов позволил выбрать оптимальный режим, при котором реализуются минимальные энергозатраты на процесс осаждения с максимальными степенями разложения и превращения SiH_4 . Все дальнейшие эксперименты проводились в условиях режима 4 (см. табл. 1).

На рис. 3 приведена зависимость A_{Silane} , полученного с помощью масс-спектрометрических измерений, в зависимости от величины тока пучка электронов при ускоряющем потенциале 4 кВ. При увеличении тока пучка A_{Silane} увеличивается, причем зависимость является нелинейной. Это позволяет предположить, что образование активных частиц в газовой фазе происходит как электронным ударом, так и за счет вторичных процессов (перераспределение энергии на внутренних степенях свободы). Максимальное значение A_{Silane} при расходе газа 1,2 н.л/мин достигается при давлении в реакторе 0,12 Торр и токе пучка электронов 600 мА и составляет 56 %.

На рис. 4 приведены зависимости степени превращения и удельных энергозатрат на процесс осаждения от мощности электронного пучка. Мощность электронного пучка определяется как произведение величины тока пучка на величину ускоряющего потенциала. Эксперименты проводили при расходе моносилана 1,2 н.л/мин; $I_{\text{ext}} = 300—600$ мА; $U_{\text{beam}} = 2—7$ кВ; фоновое давление составляло 0,03 Торр. Видно, что при увеличении мощности, подводимой к газовому потоку от электронного пучка, B_{Si} увеличивается, а W снижаются.

Следует отметить, что при ускоряющем потенциале 7 кВ энергозатраты на процесс осаждения выше, чем при 6 кВ для одной и той же мощности электронного пучка. При 3250 Вт (последняя точка 7 кВ) наблюдаются резкий рост W и падение B_{Si} .

Возможно, это связано с уменьшением сечений рассеяния при увеличении ускоряющего потенциала и, как следствие, количество энергии, переданной молекулам газа от электронного пучка, понижается.

Таблица 1

Влияние потенциалов, приложенных к подложкам и кольцевому электроду, на основные характеристики процесса осаждения поликристаллического кремния

№ режима	U_{TS}, B	U_{BS}, B	U_{RE}, B	$m_{\text{BS}}, \text{мг}$	$m_{\text{TS}}, \text{мг}$	$m_{\text{деп}}, \text{мг}$	$B_{\text{Si}}, \%$	$W, (\text{кВт}\cdot\text{ч})/\text{кг}$	$V, \text{г/ч}$
1	0	0	0	115	115	230	15	187	13,8
2	0	0	+40	110	110	220	15	193	13,2
3	-40	-40	0	115	115	230	15	183	13,8
4	-40	-40	+40	135	135	270	18	139	16,2
5	+40	-40	0	80	150	230	15	183	13,8
6	+40	+40	-40	100	110	210	14	204	12,5

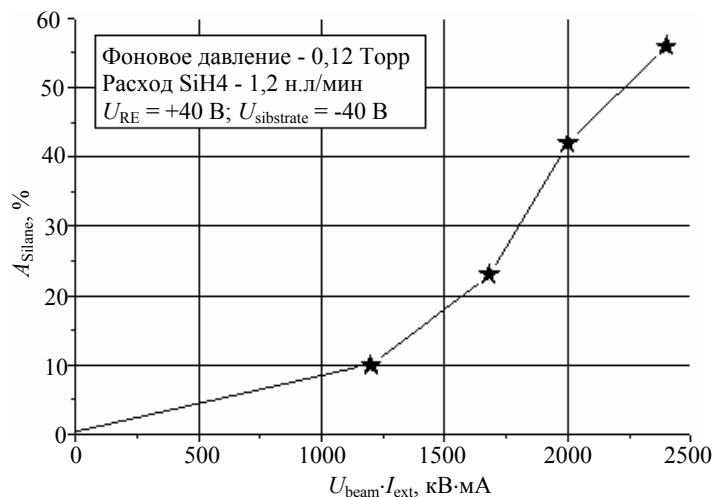


Рис. 3. Зависимость степени разложения моносилана A_{SiH_4} от мощности электронного пучка $U_{beam} \cdot I_{ext}$

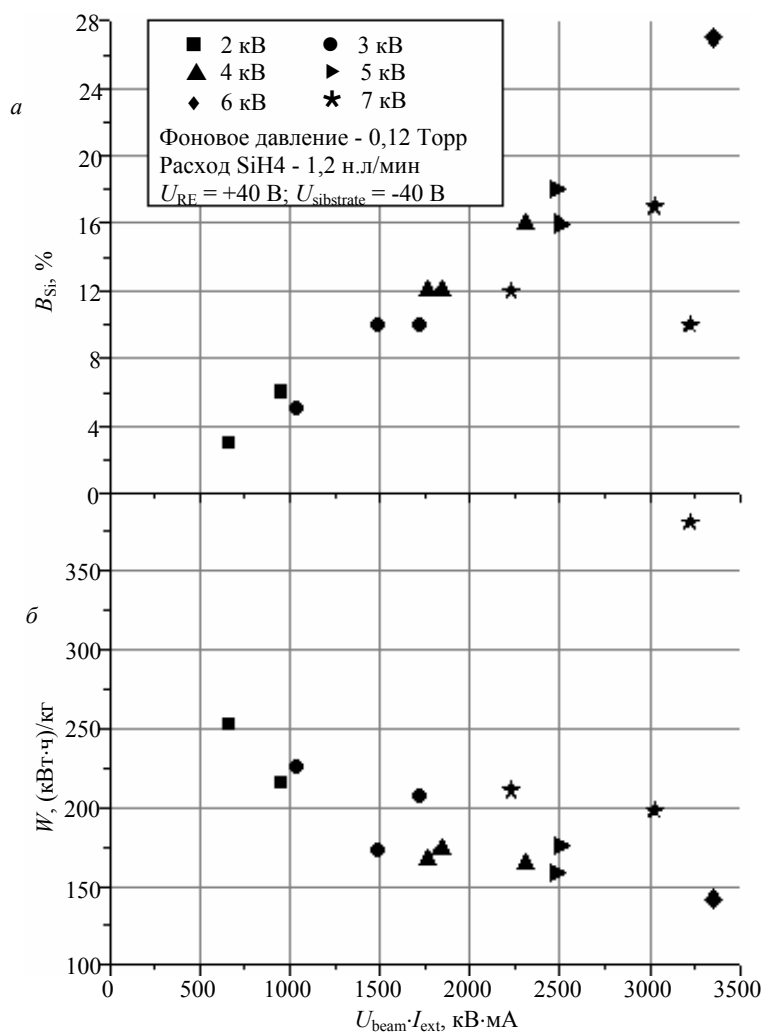


Рис. 4. Зависимости степени превращения B_{Si} (а) и удельных энергозатрат на процесс осаждения W (б) от мощности электронного пучка $U_{beam} \cdot I_{ext}$

Таким образом, для процесса осаждения поликристаллического кремния при заданном расходе моносилана (1,2 н.л/мин) оптимальными являются ускоряющий потенциал до 6 кВ с максимально возможным током пучка электронов.

Осаждение кремния из моносилана — сложный многостадийный процесс, включающий гомоген-

ные и гетерогенные стадии. Особенностью кинетики таких процессов является зависимость скорости осаждения от соотношения площади поверхности подложек к объему реакционной камеры [12]. В связи с этим проведена серия экспериментов (табл. 2) на подложках из нержавеющей стали с варьируемой площадью осаждения. Степень прев-

ращения в кремний на поверхности подложки составила 14 %, в то время как масс-спектрометрические исследования показали степень разложения 48 %.

Различие A_{Silane} и B_{Si} можно объяснить ограниченной площадью поверхности осаждения. Изменение зазора между подложками с 46 до 36 мм привело к незначительному изменению основных характеристик процесса. При увеличении площади осаждения в три раза, B_{Si} вырос в два раза, однако был меньше A_{Silane} .

Эксперимент, проведенный с использованием гофрированных подложек (площадь увеличена в четыре раза), показал, что B_{Si} составил 44 %, т. е. с увеличением площади осаждения удалось обеспечить почти полный сбор кремния на поверхности подложки.

Таблица 2

Влияние площади подложек на основные характеристики процесса осаждения поликристаллического кремния

№ режима	Площадь осаждения, отн. ед.	B_{Si} , %	W , (кВт·ч)/кг	V , г/ч
1	X	15	223	14
2	3·X	33	105	30
3	4·X (гофрированные подложки)	44	78	39,9

На рис. 5 приведена фотография образцов кремния толщиной 1,3 мм, отделенных от подложки, полученных в режиме 1 (см. табл. 2). В качестве подложки использовали ленту из нержавеющей стали с нанесенным на нее оксидом цинка ZnO. Такая подложка была выбрана по двум причинам: во-первых, ZnO является барьером для диффузии металлов из подложки в слой кремния, во-вторых, она согласована по коэффициенту термического расширения с кремнием, что позволяет осаждать достаточно толстые слои с хорошей адгезией кремния к субстрату.



Рис. 5. Фотография образцов осажденного кремния

Пригодность поликристаллического кремния в качестве сырья для солнечной энергетики в значительной степени определяется химическим соста-

вом, однако в настоящее время не существует стандартов по предельному содержанию примесей в кремнии. В работе [13] отмечается, что при создании солнечного элемента на поликристаллическом кремнии допустимы более высокие концентрации примесей по сравнению с монокристаллическим кремнием, так как технологические приемы (термические отжиги в водороде) наряду с пассивацией структурных дефектов способствуют сегрегации примесей вблизи границ кристаллических зерен и их пассивации.

Консорциум производителей кремния и солнечных модулей на кристаллическом кремнии из США сформулировали свой стандарт для кремния солнечного качества (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение концентраций примесей в осажденном кремнии с требованиями, предъявляемыми к чистоте солнечного кремния

Элемент	Концентрация примеси, ppm	
	в осажденном кремнии	стандартная для солнечного кремния
B	< 0,05	0,5
P	< 1	0,05
Fe	< 0,1	0,1
Al	< 0,1	0,1
Cr	< 0,1	0,1
Ni	< 0,08	0,1
Mo	0,1	0,1
Ti	< 0,1	0,1
V	< 0,08	0,1
Zn	< 2	0,1

Примечание: знак "<" — концентрация примеси ниже предела обнаружения.

Анализ состава осажденного кремния (см. табл. 3), полученный химико-атомно-эмиссионным методом, показал, что концентрация примесей удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кремнию солнечного качества, за исключением содержания цинка и фосфора. Наличие цинка, обусловленного составом подложки, верхним слоем которой является ZnO, не вызывает опасений, так как цинк легко удаляется из кремния при последующей перекристаллизации. Повышенное содержание фосфора, по-видимому, связано с тем, что данный струйный источник радикалов использовался ранее для осаждения легированных фосфором пленок микрокристаллического кремния для тонкопленочных солнечных элементов.

Заключение

1. Усовершенствована конструкция струйного источника радикалов, позволяющая проводить осаждение слоев кремния солнечного качества в форвакуумном диапазоне давлений (до 0,12 Торр).

2. В результате проведенных исследований выбран режим, при котором в одностадийном процессе достигнуто значение степени разложения моносилана 56 %, при этом за счет увеличения поверхности осаждения обеспечен почти полный перевод активированного в газовой фазе кремния в поликристаллический кремний на поверхность субстрата.

3. Достигнуты скорости осаждения кремния на уровне 40 г/ч при энергозатратах на процесс 78 (кВт·ч)/кг. Полученные результаты показывают, что при увеличении расхода SiH_4 , подводимой от электронного пучка мощности, давления в реакционной камере и площади подложек, возможна промышленная реализация предложенного метода осаждения поликристаллического кремния солнечного качества.

Л и т е р а т у р а

1. <http://www.solarbuzz.com/Marketbuzz/2008-intro.htm>.
2. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоний И. Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. — М.: Металлургия, 1992.

3. Olson J. M., Carleton K. // 160th ECS Meeting. USA. 1981. V. 81—2. P. 1143.

4. Шапиков Ю. Н. Металлургия полупроводников. — М.: Металлургия, 1960.

5. Zade V. V., Pinov A. B., Strebkov D. S. et al. // 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Materials, and Processes. — Colorado. 2002. P. 179—189.

6. Nepomnyashchikh A. I., Fedosenko V. A., Eremin V. P. et al. // Silicon for chemical industry VI. Norway. 2002. P. 191—196.

7. Alemany C., Trassy C., Pateyron B. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2002. V. 72. P. 41—48.

8. http://www.dowcorning.com/content/solar/Dow_Corning_PV1101_SOG.asp.

9. Шарифутдинов Р. Г., Шукин В. Г., Константинов В. О. и др. // Сб. тез. III Российского совещ. по росту кристаллов и пленок кремния и исследованию их физических свойств и структурного совершенства "Кремний-2006". — г. Красноярск, 2006. С. 124.

10. Окс Е. М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применение. — г. Томск: НТЛ, 2005.

11. Sharafutdinov R. G., Karsten V. M., Khmel S. Ya. et al. // Surface Coat. Technol. 2003. V. 173, 174. P. 1178—1181.

12. Лифшиц В. Г., Репинский С. М. Процессы на поверхности твердых тел. — г. Владивосток: Дальнаука, 2003.

13. Mauk M. G., Rand J. A., Jonczyk R. et al. // 3 World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. — Osaka, 2003. V. 1. P. 939—942.

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2008 г.

Electron-beam plasma conversion of monosilane to polycrystalline silicon

V. O. Konstantinov, V. G. Shchukin, R. G. Sharafutdinov, V. M. Karsten
Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia
E-mail: molkin@itp.nsc.ru

G. G. Gartvich
Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

O. I. Semenova
Institute of Semiconductor Physics SB RAS, Novosibirsk, Russia

In this work, results of conversion monosilane to solar-grade polycrystalline silicon in electron-beam plasma are presented. By use of laboratory scale equipment, deposition rates about 40 g/h at power inputs of 75 (kW·h)/kg and conversion efficiency nearly 50 percent have been achieved. Chemical composition analysis revealed that impurity concentration of deposited material meets the requirements for solar-grade silicon. The proposed method of deposition is perspective for application in industrial scale.

PACS: 41.75.-i, 52.50.Dg, 81.15.Jj