

О.Гадалова¹, А.Котенко¹,
А.Кравченко², Х.Миркурбанов², В.Одинок³
info@nitolsolar.com, info@etm.zelcom.ru, info@niitm.ru

СОЗДАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО КАЧЕСТВА ИЗ МОНОСИЛАНА

Компания ООО «Группа НИТОЛ» при инвестиционной поддержке госкорпорации «Роснано» становится основным российским производителем трихлорсилана и поликристаллического кремния солнечного качества. Совместно с Федеральным агентством по науке и инновациям (Роснаука) компания финансирует также проект разработки пилотной линии по производству гранулированного поликристаллического кремния из моносилана. Определяющее значение в проекте имеет создание энергосберегающего реактора кипящего слоя для пиролиза моносилана, в разработке которого в значительной степени используются опыт и заделы в проектировании ЗАО «Электронточмаш» и ОАО «НИИТМ».

Развитие технологии материалов для полупроводниковой электроники является одним из приоритетных направлений научно-технического прогресса [1].

Полупроводниковая электроника – наиболее динамичная отрасль экономики в мире [2]. Основными секторами, обеспечивающими ее развитие, являются производства полупроводниковых компонентов, материалов и оборудования (рис.1, 2).

В 2009 году объем рынка полупроводниковых компонентов составил 226 млрд. долл. По текущим прогнозам, в 2010 году рост этого рынка достигнет 20% по сравнению с 2009 годом, а к 2012 году превысит 300 млрд. долл. [3, 4].

Более 90% всех полупроводниковых компонентов производится из поликристаллического кремния (ПКК) [5].

Основные мощности по производству ПКК расположены в пяти странах: США, Японии, Германии, Италии, Китае. По данным экспертов, суммарные мощности мирового производства поликремния в 2009 году составили около 117 тыс. т. По прогнозам на 2012 год, общий объем мировых производственных мощностей ПКК может превысить 235 тыс. т, при этом среднегодовой темп их роста до 2012 года составит около 26% [6].

Тенденции развития мирового рынка ПКК в среднесрочной перспективе характеризуются активным наращиванием существующих и строительством новых мощностей ведущими

производителями, а также появлением новых компаний, организующих производство ПКК с использованием традиционных и инновационных технологий [7, 8, 9].

Существующие технологии промышленного производства ПКК для полупроводниковой электроники основаны на использовании в качестве сырья кремнийсодержащих соединений – трихлорсилана (ТХС) и моносилана.

В настоящее время компания ООО «Группа НИТОЛ», являясь собственником активов предприятий ООО «Усолье-химпром» и ООО «Усолье-Сибирский Силикон», благодаря значительным собственным инвестициям и инвестиционной поддержке государственной корпорации "Роснано", не только расширила производство трихлорсилана, но и довела его качество по содержанию примесей до уровня



Рис.1 Развитие рынка полупроводниковой электроники, млрд. долл. [10]

¹ Компания ООО «Группа НИТОЛ» (Москва).

² ЗАО «Электронточмаш» (Москва, Зеленоград).

³ ОАО «НИИТМ» (Москва, Зеленоград).

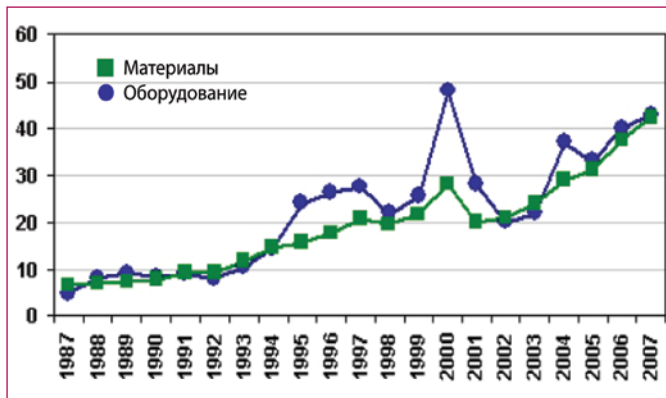
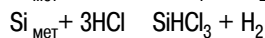
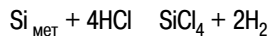


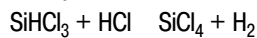
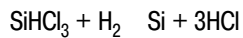
Рис.2 Рынок полупроводниковых материалов и оборудования, млрд. долл. [10]

требований полупроводниковой промышленности. Базовой технологией производства ПМК "солнечного" качества, на которую ориентируется компания, является хлоридный модифицированный Siemens-процесс, включающий следующие стадии:

- Синтез ТХС методом гидрохлорирования:



- Производство ПМК водородным восстановлением ТХС:



При производстве ТХС образуется парогазовая смесь, содержащая 80–90% ТХС. Эта смесь конденсируется. В составе конденсата присутствуют побочные продукты синтеза – тетрагидрид кремния SiCl_4 , гексахлордисилан Si_2Cl_6 , дихлорсилан SiH_2Cl_2 , полисиланхлориды. На стадии ректификации конденсата проводится выделение ТХС и его очистка от примесей побочных кремнийсодержащих продуктов синтеза и микропримесей бора, фосфора, углерода, металлов.

ПМК производится осаждением на поверхности кремниевых стержней-подложек при водородном восстановлении ТХС в CVD-реакторе (Chemical Vapor Deposition, реактор химического осаждения из газовой фазы).

На рис.3 показан образец ПМК производства ООО «Усолъе-Сибирский Силикон».

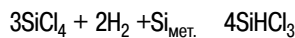
Тетрахлорид кремния (четырёххлористый кремний, ЧХК), образующийся на стадии водородного восстановления ТХС, является высокочистым продуктом и перерабатывается в ТХС термическим гидрированием, что требует значительного расхода электроэнергии.

В конце 1980-х годов компанией Union Carbide была предложена и запатентована альтернативная гидридная технология производства ПМК, отличающаяся от традиционной хлоридной технологии и состоящая из следующих стадий:



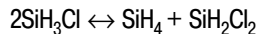
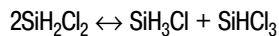
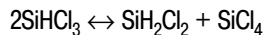
Рис.3 Поликристаллический кремний "солнечного" качества производства ООО «Усолье-Сибирский Силикон»

- Синтез ТХС методом низкотемпературного каталитического гидрирования ЧХК:



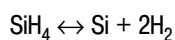
ЧХК преобразуется в ТХС с использованием рецикла образующихся побочных кремнийсодержащих веществ, что снижает себестоимость и устраняет экологические проблемы.

- Производство моносилана методом каталитического диспропорционирования ЧХК:



ТХС, получаемый в процессе диспропорционирования, последовательно превращается вначале в дихлорсилан SiH_2Cl_2 , моноклорсилан SiH_3Cl , затем в моносилан SiH_4 , который, благодаря инертности по отношению к ряду конструкционных материалов значительно легче очистить от примесей, чем хлорсодержащие соединения кремния. ЧХК, отделяемый после диспропорционирования, возвращают в процесс синтеза ТХС, обеспечивая замкнутый рецикл хлора.

- Производство ПКК пиролизом моносилана:



При 650–850°C выход кремния близок к 100%. Выделяющийся при этом водород можно использовать многократно.

Более чем за 20 лет технология Union Carbide была значительно усовершенствована и в модифицированном виде используется компанией REC (США) – крупнейшим мировым производителем моносилана и ПКК.

Важная особенность гидридной технологии получения ПКК – промышленная реализация компаниями MEMC Pasadena

и REC процесса пиролиза моносилана в реакторе кипящего слоя с получением гранулированного ПКК. При этом им удалось значительно снизить потребление электроэнергии в производстве ПКК. Гранулированный кремний востребован в полупроводниковой промышленности, так как легко автоматически дозируется в плавильно-ростовых установках Чохральского.

На рис.4 представлена схема реактора кипящего слоя для получения гранулированного ПКК термическим разложением моносилана на мелкодисперсных кремниевых частицах-затравках.

Гидридная технология производства гранулированного ПКК электронного качества включает диспропорционирование ТХС на анионообменной смоле до моносилана и его последующий пиролиз в реакторе кипящего слоя на дисперсных кремниевых частицах-затравках. Вследствие реализации замкнутого цикла хлорсодержащих веществ технология характеризуется высокой конкурентоспособностью за счет повышения чистоты производимого кремния, экологической безопасностью благодаря интенсификации процессов массо- и теплообмена в дисперсной среде, уменьшенным энергопотреблением, безотходностью, высоким выходом товарного кремния из исходного металлургического сырья.

Аналогичная технология используется компанией REC и по показателям наращивания мощностей, спектру товарной продукции, надежности, безотходности и ценовым



Рис.4 Реактор кипящего слоя для производства гранулированного ПКК

показателям является наиболее успешной в мире. При ее применении достигнуты следующие уровни чистоты продуктов (содержание основного вещества): моносилан – не менее 99,9999% (6N), кремний – 99,999999% (9N), что соответствует современному уровню чистоты электронного кремния.

В целом технологии промышленного производства ПКК, основанные на использовании моносилана, имеют ряд преимуществ:

- термическое разложение моносилана происходит при сравнительно низкой температуре (около 850°C, вместо 1100°C для ТХС) и с меньшим расходом электроэнергии;
- в продуктах реакции отсутствуют химически агрессивные вещества (хлористый водород, хлорсиланы и др.), снижающие чистоту получаемого кремния;
- при прочих равных условиях очистка моносилана от большинства нежелательных примесей более эффективна вследствие значительного различия физических и химических свойств моносилана и соединений примесных элементов [11].

О конкурентных долгосрочных преимуществах гидридной технологии свидетельствует тот факт, что пиролизом моносилана в промышленном масштабе получается наиболее чистый ПКК электронного качества (MEMC Pasadena Inc.), причем за последние 20 лет, несмотря на многочисленные лабораторные исследования, в промышленности не появилось более совершенного метода производства моносилана, чем метод диспропорционирования.

Моносилан является важнейшим сырьем для полупроводниковой индустрии. По опубликованным данным, в 2008 году мировые мощности по производству моносилана оценивались в 24 тыс. тонн.

- Мировое производство моносилана сосредоточено в трех компаниях [12]:
 - REC Group, США/Норвегия (более 50% рынка),
 - MEMC Electronic Materials, США/Италия,
 - Evonik (ранее Degussa), Германия.

Названные компании используют моносилан в собственном производстве поликремния. На коммерческий рынок поступает лишь небольшая часть этого продукта.

- К числу основных поставщиков моносилана на мировой рынок относятся:
 - Air Liquide (Denal Silane – совместное предприятие с Denka Group),
 - Mitsui Chemicals,
 - Sodiff.

По публикуемым данным, коммерческий рынок моносилана на порядок меньше внутреннего потребления моносилана его производителями [15].

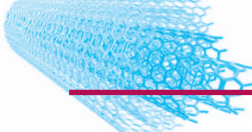
- Структура потребления моносилана в мире [12]:
 - интегральные схемы (ИС) – 37%,

- плоские индикаторные панели (LCD-TFT-дисплеи, ЖК-дисплеи) – 33%,
- фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии (многопереходные и тонкопленочные фотоэлементы, просветляющие покрытия фотоэлементов) – около 26%,
- другие области – 4%.

По данным экспертов [12], производство фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии обладает значительным потенциалом для превращения в самый боль-

Основные характеристики гранулированного ПКК и методы их контроля (ЗАО «Электронточмаш»)

Контролируемый параметр	Допуск	Метод контроля	Документ (приборы)
Поверхностная шероховатость гранул	≤ 100 нм	Интерференция белого света	EN ISO 4287
Насыпная плотность	1,35–1,55 г/см ³	Взвешивание дозированного объема	Стакан мерный Весы аналитические с точностью 0,001 г
Сколы по краям гранул	≤ 20% гранул	Визуально под микроскопом (увеличение 100×)	Микроскоп стробоскопический (тип МБС-1)
Плотность	2,326–2,330 г/см ³	Температурная флотация с последующим расчетом плотности Гидростатическое взвешивание	A.Kozdon, H.Wagenbreth, D.Hoburg: Density Difference Measurements On Silicon Single-Crystals By The Temperature-Of-Flotation Method. PTB report PTB-W-43, Braunschweig, 1990. Гаузер С.И. и др. Измерение массы, объема, плотности. – М.: Изд-во стандартов, 1982.
Распределение гранул по размерам	0,01–2000 мкм	Фотооптический метод с последующей цифровой обработкой изображения	Анализатор изображения «ПЛАНАР», изготовитель НПО «Планар», Минск или аналог фирмы K. Zeiss
Содержание металлов: Fe, Cr, Cu, Ni, Ti, Zn, Na	≤ 0,50 ppbw	Экстракция металлов из поликремния травлением в кислоте и анализ их содержания методом атомно-абсорбционной спектроскопии	ASTM F1724-01 ICP-MS
Содержание бора	≤ 50 ppta	Фотолюминесценция после модификации поликремния в монокристалл	ASTM F1389-00
Содержание фосфора	≤ 150 ppta	Фотолюминесценция после модификации поликремния в монокристалл	ASTM F1389-00
Содержание углерода	≤ 100 ppba	ИК-спектроскопия после модификации поликремния в монокристалл	ASTM F1391-93(2000)



шой сегмент рынка, при этом быстрым расширением будет характеризоваться производство тонкопленочных солнечных элементов в Китае и на Тайване [13, 14]. В результате, в ближайшем будущем мировой рынок моносилана столкнется с проблемой высокого спроса, что создаст напряженную ситуацию в цепи поставок, особенно по мере усиления конкуренции за моносилан между производителями полупроводников, фотоэлектрических элементов и ЖК-дисплеев [15, 16].

В России технические средства внедряемых информационных систем в основном закупаются за рубежом, т. е. они базируются на импортной электронике [17], что в значительной степени связано с отсутствием собственной базы по производству полупроводниковых материалов.

Основная проблема реализации промышленного производства ПКК из моносилана – высокий уровень цен, предлагаемых на рынке лицензионных технологий.

В этой связи разработка оригинальных технологий получения ПКК электронного качества из моносилана в реакторе кипящего слоя является актуальной, а их коммерциализация призвана внести существенный вклад в научно-технологическое развитие России и укрепление положения ее полупроводниковой электроники на международном рынке.

К настоящему времени ЗАО «Электронточмаш» проведено макетирование установки для получения гранулированного ПКК из моносилана в реакторе кипящего слоя и согласовано техническое задание на ее изготовление. Это удалось сделать, поскольку компания имеет собственное КБ с большим опытом разработки газораспределительных систем, CVD- и LP CVD-реакторов пиролиза моносилана, систем утилизации отработанных газов с соблюдением норм электронной чистоты получаемых материалов. На разрабатываемой установке ЗАО «Электронточмаш» планирует обеспечить следующие основные характеристики гранулированного ПКК и использовать при этом методы контроля, приведенные в таблице.

Представленные характеристики и методы их контроля соответствуют современному мировому уровню производства ПКК электронного качества (Si-Electronic Grade) и спецификациям Wacker Chemie GmbH и Hemlock Semiconductor Corp.

Реализация планируемого ООО «Группа НИТОЛ» проекта по производству моносилана в объеме 200 т/год и его частичной переработке в ПКК электронного качества должна полностью обеспечить потребности российской промышленности в моносилане (около 140 т/год) и микроэлектронике в высокочистом поликремнии (около 50 т/год). С учетом вышесказанного, проект имеет стратегическое значение для становления и развития российского производства полупроводниковых материалов и компонентов.

Авторы выражают благодарность заместителю генерального директора ОАО "НИИТМ" Г.Павлову и руководителю проекта ООО "Группа НИТОЛ" В.Василевичу за активное участие в подготовке материалов статьи и конструктивное обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы политики Российской Федерации в области развития науки и технологий на период до 2010 года и дальнейшую перспективу, 30 марта 2002 г. – <http://www.scrf.gov.ru>.
2. **Алферов Ж.И.** Развитие электроники снимет Россию с нефтяной иглы. – Российская Федерация сегодня, 2004 год. – www.russia-today.ru.
3. <http://www.gartner.com/it/page.jsp?id=1258413>.
4. <http://www.eetimes.com/news/semi/showArticle.jhtml?articleID=223100597>
5. Polysilicon: Supply, Demand et Implications for the PV industry. Prometheus Institute, 2006.
6. Barclays Capital, Solar Energy. Industry Overview, March 18, 2009.
7. Solar Energy. Global Equity Research. – Lehman Brothers, November 11, 2007.
8. Asia Solar: UBS Investment Research. – UBS Securities Asia Ltd., September 7, 2007.
9. 5th Solar Silicon Conference. Photon-Consulting. Shenzhen, January 16, 2008.
10. Semiconductor Market Trends--2007 the best year ever for the equipment and materials industry, SEMI/WSTS.
11. Энергетика и промышленность России, 2006, № 3 (67). – www.eprussia.ru.
12. REC Capital Markets Day. January 18, 2008. – http://www.smartcom.no/rec/05_Silicon_GB_FINAL_2_files/frame.htm.
13. Marketbuzz™ 2008: Annual World Solar Photovoltaic Industry Report. Solarbuzz, March 19, 2008. – <http://www.solarbuzz.com/Marketbuzz2008-intro.htm>.
14. Global Solar Production "Surprisingly strong" says Prometheus Institute. Green Tech. March 17, 2008. – <https://www.greentechmedia.com/articles/read/global-solar-production-surprisingly-strong-707>.
15. Air Liquide to triple its silane production capacity in Japan. Press Release. March 06, 2008. – <http://www.airliquide.com/en/electronics-air-liquide-to-triple-its-silane-production-capacity-in-japan.html>.
16. Solar Industry Subject to Fundamental Raw Material Shortage. DIGITIMES. January 28, 2008. – <http://www.digitimes.com>.
17. **Алферов Ж.И.** Государственная Дума. Совещание на тему "Состояние и перспективы развития полупроводниковой электроники в России", 2004 г.