

Получение поликристаллического кремния из моносилана газоструйным плазмохимическим методом. Моделирование и эксперимент

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

Предложен метод плазмохимического получения поликристаллического кремния. Метод основан на разложении моносилана, подаваемого в реактор в виде сверхзвуковой струи и активированного с помощью электронного пучка. Проведено газодинамическое моделирование распределения потерь кремния в процессе осаждения. Определены коэффициент разложения моносилана с помощью масс-спектрометрических измерений, а также коэффициенты прилипания кремния к поверхности и коэффициент использования моносилана при помощи газодинамического моделирования и весовых измерений.

Ключевые слова: поликристаллический кремний, моносилан, электронно-пучковая плазма, газодинамическое моделирование, масс-спектрометрия.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-2-45-49

Введение

Кремний является основным материалом на базе которого создаются солнечные модули, преобразующие энергию солнца в электричество. По итогам 2020 года установленная мощность от солнечных модулей составила около 140 ГВт, а общая мощность установленных модулей превысила 760 ГВт [1], при этом более 95 % пришлось на долю кремниевых [2]. Для получения поликристаллического кремния, который является сырьем для производства кремниевых солнечных элементов в настоящий момент используют три технологии.

Константинов Виктор Олегович, м.н.с.

E-mail: konstantinov@itp.nsc.ru

Щукин Виктор Геннадьевич, м.н.с.

E-mail: shchukin@itp.nsc.ru

Шарафутдинов Равель Газизович, гл.н.с., д.ф.-м.н.

E-mail: molkin@itp.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук. Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 1.

Статья поступила в редакцию 08 февраля 2022 г.

© Константинов В. О., Щукин В. Г., Шарафутдинов Р. Г., 2022

1. Сименс-процесс, в котором для осаждения кремния в виде стержней из хлорсиланов (чаще всего трихлорсилан) или моносилана, используется реактор водородного восстановления или пиролиз, соответственно. Это доминирующая технология, она довольно энергоемка и химически не безопасна, поскольку имеет в качестве промежуточных веществ и отходов ядовитые и химически агрессивные вещества, такие как хлор и тетрахлорид кремния.

2. Реактор кипящего слоя, где кремний получает в виде гранул после водородного восстановления трихлорсилана или термического разложения моносилана на затравках из кремния. По этой технологии получается более чистый кремний в сравнении с предыдущей, но она сложна технологически, хотя и менее энергоемка.

3. UMG (upgraded metallurgical-grade)-кремний получают путем глубокой очистки металлургического кремния непосредственно в расплаве, без преобразования его для доочистки в новые химические соединения, такие как моносилан или трихлорсилан. Такой кремний получается более грязным по сравнению с представленными выше методами, но

его чистоты достаточно, чтобы на следующем этапе очистки за счет направленной кристаллизации получить материал пригодный для создания на его основе солнечного элемента. Доля такого кремния в общем балансе производства мала, но эта технология является перспективной с точки зрения энерго- и материалоемкости [3].

Помимо представленных выше, существуют другие методы получения поликристаллического кремния, в том числе с использованием электронных пучков и плазмы [4–7]. Такие технологии находятся на этапе лабораторных исследований и, как правило, не предполагают создание многотоннажных производств на своей базе (типичная производительность завода по Сименс-процессу начинается от 5000 т/год). Этот аспект можно отнести к плюсам таких технологий, поскольку отпадает необходимость в развертывании огромных долго окупаемых производств. Тем не менее, такие технологии позволяют получать кремний солнечного качества, например, в работе [4] описано получение слитка кремния массой более 500 кг из которого был в последствии сделан солнечный элемент с КПД на уровне 16 %. В работе [8] описан метод и оборудование, которые позволяют получать до 100 кг/ч кремния солнечного качества пиролизом моносилана в дуговом плазмотроне. Представленный в данной работе метод получения поликристаллического кремния основан на использовании плазмохимического разложения моносилана с последующим осаждением кремния на две параллельные друг другу подложки в виде пленки.

Для определения наиболее благоприятной с точки зрения эффективности осаждения кремния геометрии процесса было выполнено моделирование осаждения, описывающее, в том числе, потери за счет газодинамического «ухода» молекул из зоны осаждения. В данной работе применяется простой и удобный в использовании вариант метода, изложенный в работе [9], сохранивший качество описания потока и в то же время допускающий обобщение на случай течения бинарной смеси газов и позволяющий учет влияния неравновесных процессов.

Необходимо отметить, что конфигурация оборудования позволяет осуществлять процесс осаждения в непрерывном режиме на

металлическую ленту-подложку со скалыванием с нее кремния в виде гранул. При этом размер гранул можно контролировать как режимами работы плазмохимического оборудования, так и скоростью движения ленты подложки.

Экспериментальная установка и методика

Метод осаждения

На рис. 1 представлена схема метода осаждения слоев кремния. Струя газов *1* образуется при их расширении через сопло *2* в вакуумную камеру *3*. Давление внутри сопла в десятки раз выше, чем давление в вакуумной камере, что обеспечивает возможность сверхзвукового расширения газа в виде свободной недорасширенной струи. Электронный пучок *4*, сформированный в электронной пушке *5* на основе разряда с полым катодом, вводится в поток газа, образуя электронно-пучковую плазму, в которой осуществляется диссоциация и активация молекул газа. Энергия электронов пучка выбирается такой, чтобы большая часть электронов отдавали свою энергию потоку. В области взаимодействия электронного пучка с газом образуется химически активная электронно-пучковая плазма. Активированные частицы, достигнув подложки *6*, которая размещена на нагревателе *7*, формируют пленку на ее поверхности.

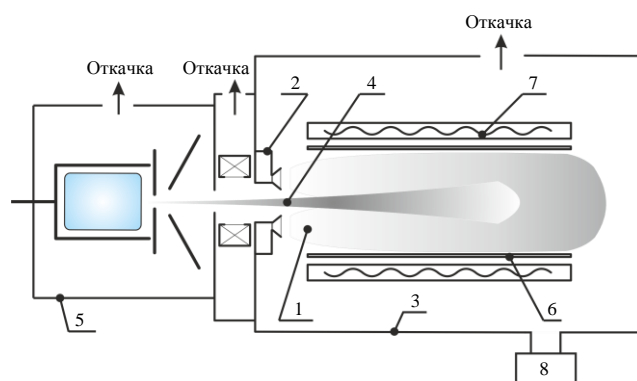


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – сверхзвуковая струя газа; 2 – сопловой блок; 3 – реакционная вакуумная камера; 4 – электронный пучок; 5 – электронная пушка с полым катодом; 6 – подложка; 7 – нагреватель; 8 – масс-спектрометр

Эксперименты проводились на экспериментальной установке «Испытательный Стенд» Института Теплофизики СО РАН, которая

представляет собой откачиваемый вакуумными насосами объем до остаточного давления 10^{-2} Па, с размещенным внутри плоским реактором в виде двух параллельных пластин из нержавеющей стали (размер пластин – 355×210 мм, расстояние между пластинами составляло 36 мм), на которые осаждается пленка кремния. Пластины могут нагреваться до температуры 400°C . При подаче рабочего газа моносилана в реактор с расходом 1,2 н.л./мин (н.л./мин – это литр газа при нормальных условиях: $T = 273\text{ K}$, $p = 101325\text{ Па}$) давление составляло около 5 Па. Активация газа осуществлялась при помощи электронного пучка с энергией 4 кэВ и токе 500 мА, генерируемого электронной пушкой с плазменным эмиттером [10].

В качестве детектора состава отходящих газов использовался квадрупольный масс-спектрометр модели E-vision фирмы MKS-Instruments 8 с динамическим диапазоном от 1 до 100 а.е.м, с отбором пробы на расстоянии 5 см от выхода из реактора. В процессе проведения эксперимента в режиме «on-line» проводилось измерение парциальных плотностей компонент состава перерабатываемого газа, как исходного, так активированного электронным пучком.

Газодинамическое моделирование

Моделирование течения рабочего газа в элементах проточной части реактора осуществлялось двумя различными численными методами: в рамках параболизированных уравнений Навье-Стокса (ПНС) и методом прямого статистического моделирования (ПСМ) [10]. В рассматриваемой задаче ПНС-алгоритм использовался для описания течения в кольцевом сверхзвуковом сопле и в области между критическим сечением сопла и его срезом с учетом влияния пограничного слоя, образующегося в окрестности контуров сопла. Получаемые распределения параметров на срезе сопла использовались в качестве граничных условий при моделировании течения в струе за соплом в области от среза сопла до плоскости входа в реактор с помощью ПСМ-алгоритма. Параметром модели, позволяющим варьировать количество кремния, осажденного на поверхность подложки, является коэффициент прилипания, представляющий собой

вероятность, с которой активированная молекула «прилипает» к поверхности при столкновении с ней, формируя, тем самым, пленку кремния.

Массу кремния, полученного в эксперименте определяли с помощью лабораторных электронных весов SHINKO DENSHI CO., модель АЖН-620СЕ, погрешность измерений – ± 5 мг. Измеряя массу кремния, полученного в эксперименте и сравнивая ее с расчетной, определяли коэффициент прилипания.

Результаты эксперимента и обсуждение

Результаты масс-спектрометрических измерений переработки моносилана представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, при воздействии плазмы происходит разложение моносилана ($m/e = 28-34$) [11] и образуется водород ($m/e = 2$). Коэффициент разложения моносилана, вычисленный по изменению линии с $m/e = 30$, составил около 56 %. Дисилан Si_2H_6 в масс-спектре не обнаружен. Таким образом, вероятность протекания реакций с образованием нежелательного продукта крайне низка. Это указывает на то, что основным каналом расходования моносилана является осаждение кремния на поверхности пластины с образованием водорода.

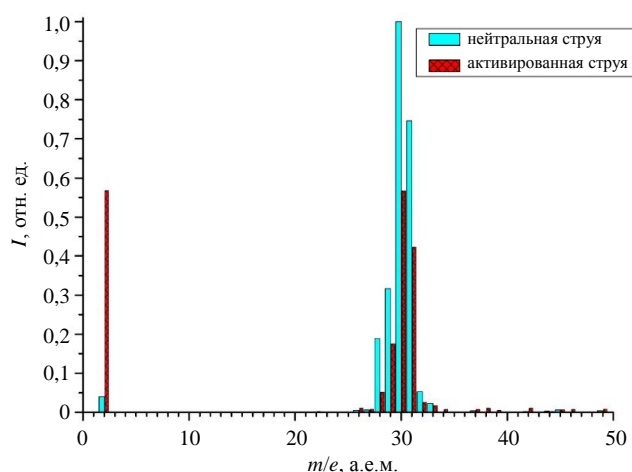


Рис. 2. Масс-спектр нейтральной и активированной струи моносилана

Для интерпретации экспериментальных результатов по количеству и распределению по поверхности подложки осажденного кремния в плане определения основных источников потерь активированных молекул, принята простая модель процесса, состоящая в том, все

молекулы, поступающие в реактор из струи, в отличие от молекул, поступающих из окружающего пространства, предполагаются активированными. Величина коэффициента прилипания, определенная путем подбора из условия совпадения расчетных и экспериментальных данных по количеству осажденного кремния, приведенных на рис. 3, оказалась равной 0,014.

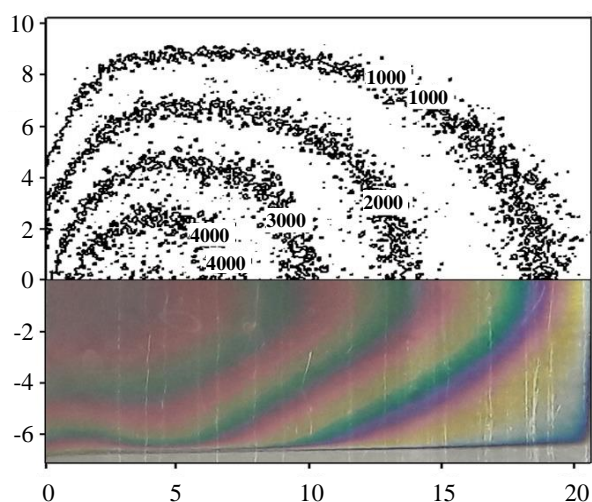


Рис. 3. Сравнение теоретического и экспериментального распределения толщины пленки по образцу

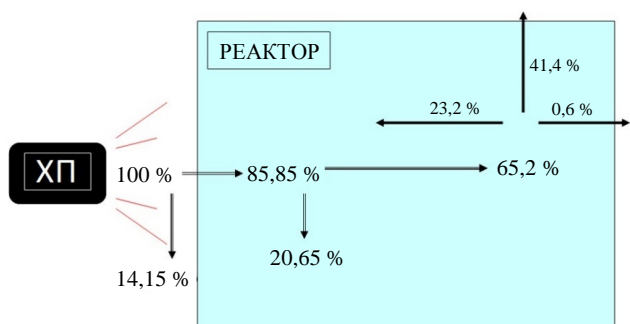


Рис. 4. Газодинамическое моделирование распределения потерь кремния

Данные по распределению активированных молекул по направлениям приведены на рис. 4. Из соплового блока холодного плазмотрона выходит 100 % молекул, в реактор попадает 85,85 %. Далее, 20,65 % молекул осаждаются на подложку, формируя слой кремния. Из 65,2 % молекул, которые не участвовали в осаждении (потери, связанные с геометрическими параметрами пластин), 0,6 % уходит вдоль оси струи, пролетая реактор насквозь, 41,4 % уходит перпендикулярно к оси струи и 23,2 % уходит против газового потока в направлении к холодному плазмотрону.

Анализ представленных расчетных результатов по потерям активированных молекул показывает, что потери кремния достаточно велики и составляют 79,35 % от общего их количества. Принимая во внимание, что коэффициент разложения составлял 56 %, то на поверхность в таких геометрических условиях мы могли собрать около 12 % кремния, поданного в процесс в виде моносилана. Ранее экспериментально показано [12], что полученный с помощью весовых измерений коэффициент использования моносилана в кремний на поверхности подложки составил 15 %, что хорошо согласуется с газодинамической моделью. Полученный материал соответствует кремнию солнечного качества.

Заключение

На основе предложенного плазмохимического метода получен поликристаллический кремний солнечного качества. Коэффициент разложения моносилана составил 56 %, в то время, как коэффициент его использования около 15 %. Проведено газодинамическое моделирование распределения потерь кремния в реакторе и определен коэффициент прилипания кремния к поверхности, составивший 0,014.

Полученный из моделирования коэффициент использования моносилана составил 20,65 %, а с учетом коэффициента разложения – 12 %, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Для снижения потерь кремния в поперечном направлении, которое составляет около 40 %, необходимо увеличивать поперечный размер реактора, что в промышленном варианте можно достичь путем применения конструкции «roll-to-roll».

Авторы выражают благодарность Сквородко П. А. за помощь в проведении газодинамического моделирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института Теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН. Работы выполнены с использованием УНУ ВГК ИТ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://iea-pvps.org/snapshot-reports/snapshot-2021>
2. Jäger-Waldau A. // EPJ Photovoltaics. 2021. Vol. 12. P. 2.
3. Pires J. C. S., Otubo J., Braga A. F. B., Mei P. R. // J. Mater. Process. Technol. 2005. Vol. 169. P. 16.
4. Liu T., Dong Z., Zhao Y., Wang J., Chen T., Xie H., Li J., Ni H., Huo D. // J. Cryst. Growth. 2012. Vol. 351. P. 19.
5. Pires J. C. S., Braga A. F. B., Mei P. R. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. Vol. 79. P. 347.
6. Khattak C. P., Joyce D. B., Schmid F. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2002. Vol. 74. P. 77.
7. Rousseau S., Benmansour M., Morvan D., Amouroux J. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2007. Vol. 91. P. 1906.
8. Petrov S. V., Rubets D. I., Honcharuk Yu. A., Kolesnikova E. P., Zhovtyansky V. A. // IJESIT. 2014. Vol. 3. P. 32.
9. Skovorodko P. A. in Proc. 20th Intern. Symp. (Beijing 1997), pp. 579–584.
10. Шукин В. Г., Константинов В. О., Морозов В. С. // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 6. С. 914.
11. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7803625&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>
12. Константинов В. О., Шукин В. Г., Шарфутдинов Р. Г., Карстен В. М., Гартвич Г. Г., Семенова О. И. // Прикладная физика. 2009. № 4. С. 95.

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

Polycrystalline silicon production from monosilane by gas-jet plasma-chemical method. Modeling and experiment

V. O. Konstantinov, V. G. Shchukin, and R. G. Sharafutdinov

Kutateladze Institute of Thermophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
1 Lavrentieva Ave., Novosibirsk, 630090, Russia

Received February 08, 2022

A method for the plasma-chemical production of polycrystalline silicon is proposed. The method is based on the decomposition of monosilane fed into the process in the form of a supersonic jet and activated by an electron beam. A gas-dynamic simulation of the distribution of silicon losses during the deposition process has been carried out. The decomposition coefficient of monosilane was determined using mass spectrometric measurements. Also, the silicon adhesion coefficient to the surface and the monosilane usage coefficient were determined using gas-dynamic modeling and weight measurements.

Keywords: polycrystalline silicon, monosilane, electron beam plasma, gas dynamic modeling, mass spectrometry.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-2-45-49

REFERENCES

1. <https://iea-pvps.org/snapshot-reports/snapshot-2021>
2. A. Jäger-Waldau. EPJ Photovoltaics **12**, 2 (2021).
3. J. C. S. Pires, J. Otubo, A. F. B. Braga, and P. R. Mei, J. Mater. Process. Technol. **169**, 16 (2005).
4. T. Liu, Z. Dong, Y. Zhao, J. Wang, T. Chen, H. Xie, J. Li, H. Ni, and D. Huo, J. Cryst. Growth. **351**, 19 (2012).
5. J. C. S. Pires, A. F. B. Braga, and P. R. Mei, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **79**, 347 (2003).
6. C. P. Khattak, D. B. Joyce, and F. Schmid, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **74**, 77 (2002).
7. S. Rousseau, M. Benmansour, D. Morvan, and J. Amouroux, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **91**, 1906 (2007).
8. S.V. Petrov, D.I. Rubets, Yu.A. Honcharuk, E.P. Kolesnikova, V.A. Zhovtyansky. IJESIT. **3**, 32 (2014).
9. P. A. Skovorodko, in Proc. 20th Intern. Symp. (Beijing, 1997), pp. 579–584.
10. V. G. Shchukin, V. O. Konstantinov, and V. S. Morozov, Tech. Phys. **63**, 888 (2018).
11. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7803625&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>
12. V. O. Konstantinov, V. G. Shchukin, R. G. Sharafutdinov, V. M. Karsten, G. G. Gartvich, and O. I. Semenova, Plasma Phys. Rep. **36**, 1278 (2010).