

УДК 621.315.592
EDN: GQTGUR

PACS: 85.60.-q

**XV Конференция «Кремний-2024» –
отечественное производство возвращается?**

*(Обзор материалов XV Конференции по актуальным проблемам физики,
материаловедения, технологии и диагностики кремния,
нанометровых структур и приборов на его основе)*

А. В. Наумов, Н. А. Семенченко, А. И. Дирочка

С 15 по 20 июля 2024 года в Республике Бурятия, с. Сухая состоялась XV Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. Конференция была организована Сибирским отделением Российской академии наук, Институтом геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, ООО «Старт Инжиниринг», г. Иркутск. Приведен краткий обзор представленных докладов с акцентом на вопросы промышленного производства высокоомного кремния для оптоэлектроники.

Ключевые слова: металлургический кремний, полупроводниковый поли- и монокристаллический кремний, метод бестигельной зонной плавки.

DOI: 10.51368/2307-4469-2024-12-5-440-447

Введение

Юбилейная XV Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе состоялась с 15 по 20 июля 2024 года в Республике Бурятия, с. Сухая. Конференция охватывала основные направления:

Наумов Аркадий Валерьевич^{1,2}, рук. направления.

E-mail: naumov_frkadii@mail.ru

Семенченко Наталья Александровна², нач. лаб.

E-mail: orion@orion-ir.ru, nafara@mail.ru

Дирочка Александр Иванович¹, гл. специалист,
профессор, д.ф.-м.н.

¹ АО «ОКБ «Астрон».

Россия, Московская обл., г. Лыткарино, ул. Парковая, 1,
к. 1.

² АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

Статья поступила в редакцию 3.09.2024

После доработки 20.09.2024

Принята к публикации 9.10.2024

© Наумов А. В., Семенченко А. А., Дирочка А. И., 2024

1. Получение и очистка металлургического кремния, процессы производства поликристаллического кремния, объемных монокристаллов кремния и солнечных элементов.

2. Квантово-размерные структуры в кремнии, в том числе нано- и оптоэлектроники, спинтроники и фотоники.

3. Атомные процессы на поверхности, границах раздела и в объеме кремния: дефекты, примесные атомы, тонкие пленки. Рост и материаловедение тонких (в том числе эпитаксиальных) пленок на кремнии, включая кремний-на-изоляторе и напряженные структуры.

4. Квантовые технологии на основе кремниевых структур. Технологии создания квантовых точек скрытых слоев и квантовых сенсоров.

5. Методы и аппаратура для исследования свойств кремния и структур на его основе.

6. Новые приборы, включающие элементы микромеханики, оптоэлектроники, силовой электроники, светоизлучающие структуры и фотоприемники.

Актуальные проблемы физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе

Конференция «Кремний-2024» является продолжением серии научных конференций, посвященных кремнию. Свою историю она ведет от общероссийского совещания по кремнию, проведенного в МИСиС в 1999 году. За эти годы мероприятие превратилось в основной форум, где ученые, представляющие академическое сообщество, ВУЗы и промышленность России и стран СНГ, могут обсудить актуальные проблемы по всему кругу вопросов, включающему в себя получение металлургического и поликристаллического кремния, рост и материаловедение объемных кристаллов и тонких пленок кремния и родственных материалов, а также физику, технологию и диагностику наноструктур на их основе. На конференции были представлены приглашенные доклады ведущих ученых, работающих в области материаловедения кремния и его применений, а также устные и стендовые доклады. Конференция традиционно является авторитетной дискуссионной площадкой, где специалисты из разных предприятий отрасли могут обсуждать настоящее и будущее этой индустрии. Всего в мероприятии приняли участие более 400 ученых, специалистов, преподавателей, аспирантов и студентов.

Кремний является одним из важнейших материалов для оптоэлектроники, используемом при изготовлении различных фотодиодов и фотоприемных устройств, работающих от УФ-диапазона (от ~190 нм) до ближнего ИК-диапазона (~1,1 мкм). В АО «НПО «Орион» существенную часть продукции составляют фотоприемники и фотоприемные устройства с повышенным быстродействием на основе *p-i-n*-фотодиодов, изготовленных из высокоомного особо чистого кремния. Применение высокоомного кремния позволяет создать фотоприемники для использования в различной электронно-оптической аппаратуре, такой как лазерные дальнометры; системы наведения по лучу; обнаружители лазерного излучения; системы защиты танков от лазерного оружия; высокоточное оружие; которая должна обеспечить регистрацию коротких импульсов лазерного излучения (10–40 нс) при напряжениях смещения порядка 200 В.

Одной из наиболее важных задач является организация промышленного производства высокоомного монокристаллического кремния (МКК) с удельным электрическим сопротивлением – до 10000 Ом-см, необходимого для микро- и оптоэлектроники. Наиболее чистый МКК получают методом бестигельной зонной плавки (БЗП), так как в отличие от метода Чохральского расплав кремния не взаимодействует с материалом тигля, что значительно уменьшает степень загрязнения, получаемого МКК. Узким местом в организации производства высокоомного кремния в России является исходное сырье для метода БЗП – стержни высокочистого поликристаллического кремния (ПКК). Использование моносилановой технологии для получения ПКК теоретически имеет ряд преимуществ:

- разложение SiH_4 происходит при сравнительно низкой температуре и с меньшим расходом энергии;

- в продуктах реакции отсутствуют агрессивные агенты (хлористый водород, хлорсиланы и др.), снижающие чистоту получаемого ПКК;

- очистка SiH_4 от большинства примесей является более эффективной из-за различия свойств SiH_4 и других соединений.

МКК для силовой и оптоэлектроники получают только из ПКК, полученный пиролизом МС. ПКК получают путем термического разложения моносилана на нагретом кремниевом стержне (рис. 1а).

Поэтому следует выделить группу докладов коллектива авторов из АО «НПП «Салют», Нижний Новгород, посвященных развитию технологии получения поликристаллического кремния, как основного исходного материала для микро- и оптоэлектроники. С сообщением «Получение высокочистого моносилана и тетрахлорида кремния из технического трихлорсилана» выступил О. С. Аношин с соавторами из АО «НПП «Салют», Нижний Новгород. Высокочистый моносилан (SiH_4) квалификации 6N4 и выше (с содержанием основного вещества не менее 99,99994 % об.) применяется для получения высокоомного поликристаллического кремния и в процессах эпитаксии для микро- и оптоэлектроники. Потребность в SiH_4 на данный момент в РФ составляет, по словам авторов, около 10 тонн в год, однако в ближайшие годы может вырасти как минимум в два раза. Производство, способное удовлетворить эти потребности, в РФ отсутствует.

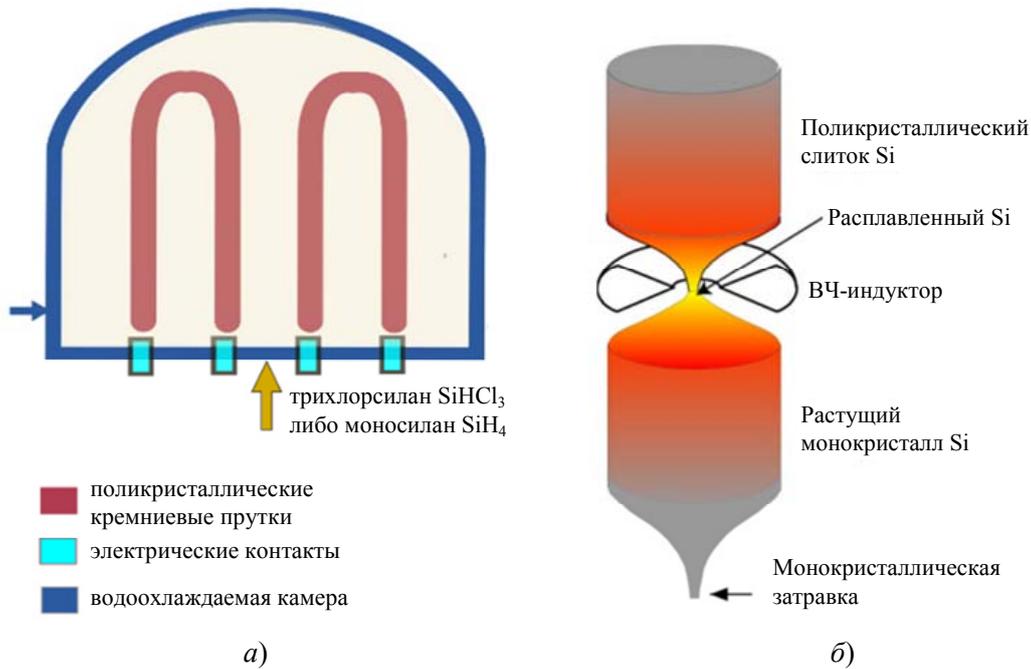


Рис. 1. а) – «Сименс»-реактор получения поликремния методом водородного восстановления SiHCl_3 (трихлорсилан-ТХС) либо пиролиза SiH_4 (моносилан-МС). Поликремний осаждается на затравочные прутки: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$, либо $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2$; б) – получение монокристалла методом бестигельной зонной плавки

Получение моносилана в таких объемах возможно реализовать из технического трихлорсилана (ТХС), производство которого в РФ реализовано в промышленном масштабе. Технология получения моносилана, которую планируется реализовать, основана на реакции каталитического диспропорционирования трихлорсилана:



Для достижения требуемого уровня чистоты после синтеза моносилан подвергается глубокой очистке методом низкотемпературной ректификации. Контроль степени очистки, а также определение параметров полученного высокочистого моносилана проводится с применением аналитических методов: газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии,

ИК-спектроскопии, а также определяется по параметрам полученного из моносилана образца поликристаллического кремния.

Вторым продуктом реакции диспропорционирования ТХС является тетрахлорид кремния (ТХК). После проведения глубокой очистки высокочистый ТХК используется для получения высокочистого кварца и производства кварцевых волоконных световодов методом MCVD: $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \dots$, а также эпитаксиальных и гетероэпитаксиальных структур на основе кремния: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$.

В докладе были представлены результаты проведения процессов синтеза моносилана и ТХК из технического трихлорсилана, а также процессов глубокой очистки SiH_4 и ТХК с характеристиками полученных наиболее чистых образцов (таблица).

Таблица

Значения физико-химических и электрофизических параметров ПМК-МС на АО «НПП «Салют»

№ п/п	Наименование параметра, ед. изм.	Норма		
		не менее	номинал	не более
1	Содержание углерода (С), см^{-3}	–	–	1×10^{16}
2	Содержание бора (В), см^{-3}	–	–	5×10^{12}
3	Содержание фосфора (Р), см^{-3}	–	–	1×10^{13}
4	Содержание кислорода (О), см^{-3}	–	–	2×10^{16}
5	Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	10^3	–	–
6	Суммарное содержание примесей металлов (Fe, Cr, Ni, Cu, Zn), см^{-3}	–	–	1×10^{13}
7	Время жизни неосновных носителей заряда, нс	200	–	–

Этой же проблеме был посвящен доклад «Получение высокочистого поликристаллического кремния методом CVD из моносилана и высокооомного монокристаллического кремния методом БЗП» А. В. Зайцева с соавторами. В АО «НПП «Салют» имеется лабораторная установка БЗП для тестирования качества небольших слитков ПКК (диаметром до 30 мм) и две установки БЗП, позволяющие получать МКК из моносиланового ПКК, диаметром до 100 мм. В настоящее время в России восстановлена технология получения бездислокационных монокристаллических слитков диаметром от 50 до 100 мм длиной до 1500 мм (рис. 1б, 2а, 2б).



а)



б)

Рис. 2. Слиток поликристаллического кремния, выращенный в АО «НПП «Салют» из моносилана (а) и пример того, что предстоит сделать в промышленном производстве (б)

Для дальнейшего решения задачи обеспечения технологической независимости Российской Федерации запланировано создание базовых технологических переделов, необходимых для развития отечественной силовой и оптоэлектроники, и обеспечения отечественных разработчиков бездислокационными кремниевыми высокооомными пластинами диаметром 150 мм. Для этих целей в 2024 году ставится ОКР «Разработка технологии и постановка на производство полированных кремниевых пластин диаметром 150 мм, изготовленных из нейтронно-трансмутационно легированного, бездислокационного, монокристаллического кремния, изготовленного методом БЗП». Несомненно, использование технологии БЗП обеспечит получение материалов с низким содержанием нежелательных примесей и дефектов, высокой однородностью легирующих элементов, что позволит потребителям этих материалов использовать их для производства новой линейки силовых и оптоэлектронных приборов.

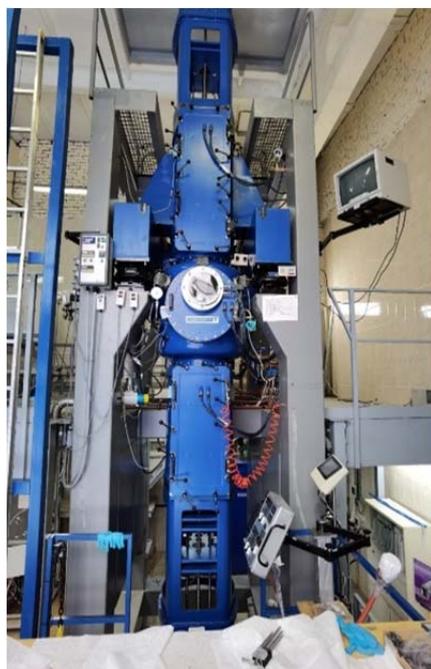
Известно, что в 2021 году завершилась ОКР по получению методом БЗП слитков высокооомного монокремния (МКК-МС) из отечественного моносиланового поликристаллического кремния сопротивлением более 5000 Ом·см, объемом производства до 3 тонн/год на базе АО «НПП «Салют», а также пластин на его основе (рис. 3а, 3б). Работа завершена, параметры опытных образцов монокристаллов кремния и пластин соответствовали требованиям ТЗ.

Резюмируя итоги, можно сказать, что в настоящее время после 25-ти летнего перерыва производство поликремния, основного сырья для выращивания монокристаллов кремния для микро- и оптоэлектроники, в стране формально присутствует, правда, в очень ограниченных объемах. Это несомненный успех коллектива предприятия, но впереди колоссальная работа по масштабированию производства.

Много внимания было уделено сырьевой базе кремниевого производства в России. С докладом «Проблемы получения оптического кварцевого стекла на основе особо чистого природного кварцевого материала» выступил А. И. Непомнящих с соавторами. В Институте геохимии СО РАН проводятся комплексные работы по поиску, оценке особо чистого при-

родного кварцевого сырья и разработке на его основе высокочистых кварцевых концентратов для различного применения. В Восточном Саяне выявлены такие источники в виде вы-

сокочистых кварцитов, разработаны процессы обогащения и получены кварцевые концентраты высокой степени чистоты и оптическое кварцевое стекло.



а)



б)

Рис. 3. Общий вид установки БЗП в АО «НПП «Салют» (а) и слитка МКК-МС (б)

Отличительной чертой последних десятилетий является стремительный рост мирового рынка ПКК для солнечной энергетики, который создает новые реальности и для отечественной микро- и оптоэлектроники. Этому был посвящен доклад «Особенности будущего рынка поликремния в России» А. В. Наумова из ГНЦ РФ АО «НПО «Орион».

Производство ПКК электронного качества в 2022 г. составило около 39 тыс. тонн (из них менее 10 тыс. тонн – ПКК из МС для силовой и оптоэлектроники), производство ПКК «солнечного» качества Сименс-методом составило 900 тыс. тонн, и 61,6 тыс. тонн составило производство гранулированного ПКК (рис. 4).

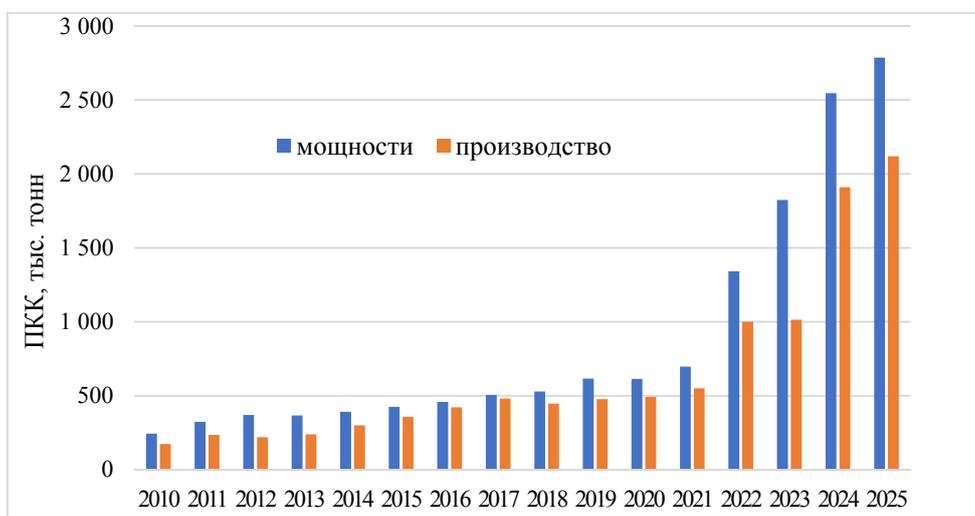


Рис. 4. Динамика роста мощностей и производства ПКК в мире (Источник – China Photovoltaic Industry Association)

Гранулированный кремний, получаемый также пиролизом моносилана, но не на прутках, а в реакторе «кипящего слоя», имеет преимущества низкого энергопотребления при производстве, низкой себестоимости и непрерывности производства (рис. 5). Гранулированный кремний будет дополнять метод Сименса, как хороший дополнительный материал для компоновки загрузки в тигель с традиционным поликремнием, потому что улучшается заполнение тигля. Также гранулы – «идеальный материал» для реализации непрерывного метода выращивания монокристаллов по Чохральскому с дозагрузкой (CZC) для солнечной энергетики.

Говоря о построении производства поликремния в России, автор подчеркнул, что выбор метода утилизации избыточного тетрахлорида кремния путем высокотемпературного гидролиза тетрахлорида кремния позволит параллельно обеспечить производство изделий из высокочистого синтетического кварца: тиглей, лодочек, труб, оптических изделий. Разработанная в Советском Союзе (Подольский ХМЗ) технология получения синтетического кварца, базирующаяся на высокотемпературном гидролизе тетрахлорида кремния, очищенного до суммарного содержания примесей $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-7} \%$ (по массе), позволяет полу-

чать этот материал с уровнем суммарного содержания примесей не более $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-5}$ (по массе). Такой кварц примерно на один-два порядка чище кварца, полученного из природного сырья. В соответствии с технологией высокотемпературного гидролиза высокочистый дисперсный диоксид кремния с размером частиц 0,1–100 мкм образуется в гидролизующем факеле, как и при производстве аэросила. Этот диоксид напыляется на формообразующую оправку из инертного материала, расположенную в зоне факела на расстоянии 80–120 мм от отверстия горелки. Сформированную таким образом пористую заготовку изделия подвергают затем уплотняющему спеканию при температуре 1400–1500 °С с одновременной корректировкой формы изделия. Сходным образом получают заготовки, из которых после их спекания вытягивают светопроводящее волокно для волоконно-оптических линий связи. При использовании кварца для волоконной оптики особое значение имеет содержание в нем гидроксильной группы, существенно снижающей светопроводимость кварцевого волокна. Содержание гидроксила в синтетическом кварце, полученном в факеле водородсодержащего газа (водород, метан и др.) составляет $(1-5) \times 10^{-2} \%$ (по массе).



Рис. 5. Внешний вид ПКК – по Сименс-процессу и гранулированного

С обзорным докладом «Обзор рынка кремния» выступил В.С. Романов с соавторами из ООО «ЕК-Ресурсес» и АО «Кварцевые материалы». Было рассмотрено состояние мирового рынка металлургического кремния. Представлен статистический обзор и прогноз спроса на металлургический кремний по всем основным регионам мира. Собраны данные по основным производственным мощностям с их изменением и прогнозами изменений по годам.

Не были забыты и вопросы аппаратуры для получения металлургического кремния. С докладом «Новые аппаратные и технологические возможности получения кремния высокой чистоты» выступил С. М. Нехамин из ООО «НПФ КОМТЕРМ», Москва.

Крайне важным событием в России стало восстановление промышленного производства монокристаллов кремния. С 2024 г. завод «Энкор» в Калининградской области осваива-

ет в промышленном масштабе выращивание слитков монокристаллического кремния методом Чохральского для солнечных модулей. Производственный комплекс позволяет выращивать слитки и производить пластины монокристаллического кремния для солнечных элементов суммарной мощностью до 1,3 ГВт в год, что означает работу около 100 установок получения монокристаллов диаметром более 200 мм (рис. 6). Эта промышленная

площадка уже становится научной базой для материаловедческих исследований кремния. С докладом «Кремний в производстве гетероструктурных солнечных элементов: аспекты качества материала и повышения эффективности солнечных ячеек» выступил К. В. Емцев с соавторами из НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике, Санкт-Петербург, ФТИ им. А. Ф. Иоффе и ООО «Хевел», Новочебоксарск.



Рис. 6. Зал установок для выращивания монокристаллического кремния методом Чохральского на производстве в Черняховске

Заключение

В целом, доклады авторов Конференции были посвящены значительному кругу проблем, стоящих перед специалистами и учеными в области материаловедения кремния и представлены на высоком уровне.

Завершая далеко не полный обзор работ XV Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе, хочется сказать, что Конференция показала, что компетенции научного сообщества специалистов по крем-

нию сохраняются и развиваются, а настрой участников Конференции однозначно свидетельствовал, что на вызовы, стоящие перед отраслью в наше время, будет дан достойный ответ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тезисы докладов: XV Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. «Кремний-2024», Иркутск, 15–20 июля 2024 г. – Изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН. – 122 с.

XV Conference "Silicon-2024" – is domestic production returning?

(Review of the XV Conference materials on current silicon problems of physics, materials science, technology and diagnostics, nanometer structures and devices based on it)

A. V. Naumov^{1,2}, N. A. Semenchenko² and A. I. Dirochka²

¹ ASTROHN Technology Ltd.

1 Parkovaya st., Lytkarino, Moscow Region, 140080, Russia

E-mail: naumov_frkadii@mail.ru

² Orion R&P Association, JSC

9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia

E-mail: nafara@mail.ru

Received 3.09.2024; revised 20.09.2024; accepted 9.10.2024

The XV Conference materials on current silicon problems of physics, materials science, technology and diagnostics, nanometer structures and devices based on it was held in the Sukhaya, Republic of Buryatia, from July 15 to 20, 2024. The Conference was organized by the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SBRAS), the Vinogradov Geochemistry Institute of SBRAS, Irkutsk and Start Engineering LLC, Irkutsk. A brief overview of the presented reports is given with an emphasis on high-resistance silicon industrial production issues for optoelectronics.

Keywords: metallurgical silicon, semiconductor poly- and monocrystalline silicon, crucibleless zone melting method.

REFERENCES

1. Abstracts of reports: XV Conference on actual problems of physics, materials science, technology and diagnostics of silicon, nanometer structures and devices based on It. "Silicon-2024", Irkutsk, July 15–20, 2024. Publishing House of the V. B. Sochava Institute of Geography, SB RAS, 122 p.