

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 155955 B



(21) Patentansøgning nr.: 1411/83

(51) Int.Cl.⁴ C 30 B 25/02

(22) Indleveringsdag: 28 mar 1983

(41) Alm. tilgængelig: 30 sep 1983

(44) Fremlagt: 05 jun 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 mar 1982 IT 48113/82

(71) Ansøger: *DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 1209; 5210 Troisdorf, DE

(72) Opfinder: Pietro *Scandola; IT, Romano *Amaduzzi; IT, Luigi *Curatolo; IT

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

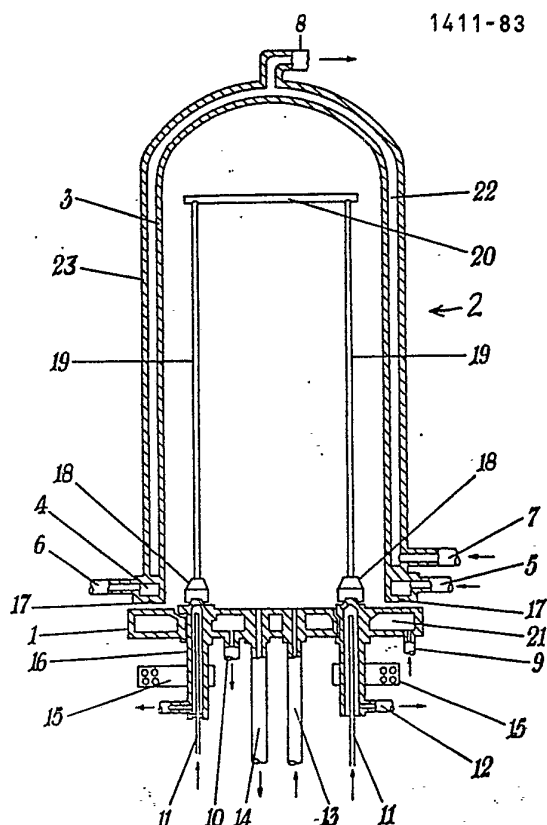
(54) Fremgangsmåde og apparat til aflejring af halvledermateriale af høj renhed

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1411-83

Halvledermaterialer, navnlig silicium, fremstilles ved termisk spaltning af en blanding af gasformige forbindelser af halvledermaterialerne med hydrogen tilsat på bærelagere, der holdes opvarmet til de nævnte forbindelsers spaltningstemperatur. De nævnte bærelagere er formet som tynde stave (19) og er anbragt i et apparat, der omfatter en afkølet metalbundplade (1) og en klokke (2) med en indervæg (3) og en ydervæg (23), idet et kølemedium cirkuleres i mellemrummet (22) mellem disse vægge. Ved at bundpladen (1) og klokken (2) består af rustfrit stål eller en anden korrosionsbestandig legering med de indvendige overflader poleret til spejlblankhed opnås, at uønskede aflejringer af halvledermateriale på disse overflader i stor udstrækning undgås.



DK 155955 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af rent halvledermateriale, navnlig silicium, hvilken fremgangsmåde er af den art, der er nærmere angivet i indledningen til krav 1.

- 5 Denne fremgangsmåde, som navnlig er velkendt i forbindelse med aflejring af halvledende silicium, udføres ifølge teknikkens nuværende stade i reaktionsbeholdere, der består af en vandkølet metallisk bundplade, hvorigennem der strækker sig et eller flere par elektriske strømgennemføringer med
- 10 holdeorganer for bærelegemer, såvel som rørforbindelser til tilførsel og fraførsel af de gasformige forbindelser, samt af en af kvarts bestående klokke, der er beklædt med en rustfri stålklokke, hvis opgave det er at modstå de i reaktionskammeret herskende indre tryk og tilvejebringe den
- 15 hermetiske tætning i forhold til bundpladen. Udenpå denne første stålklokke er der anbragt en anden stålklokke, idet rummet mellem disse to klokker tjener som kølemediumkammer og indgår i et køleanlæg, hvori der anvendes vand som kølemedium.
- 20 Med henblik på fremstilling af siliciumstænger, som udgør den mest anvendte form af silicium af elektronisk kvalitet, fastgøres et eller flere par tynde siliciumstave eller -filamenter lodret på bundpladen på de øverste ender af de pågældende strømgennemføringer, idet de øverste ender af filamenterne i hvert par forbindes med hinanden ved hjælp af
- 25 en bro af silicium eller grafit, så at hvert par danner et elektrisk kredsløb i form af et omvendt U.

Efter at reaktionsbeholderen er lukket, underkastes systemet en ætsning og udskylning, filamenterne opvarmes til siliciumforbindelsernes spaltningstemperatur, idet de nævnte forbindelser indblæses i reaktionskammeret og aflejringen af silicium finder sted på filamenternes overflade, idet filamenterne vokser til den endelige ønskede tykkelse.

30

De kvartsklokker, som for tiden er tilgængelige på markedet, har diametre på højst ca. 900 mm og maksimale højder på højst 2500 mm, og deres vægtykkelse er mindst 15 til 20 mm. Disse dimensioner medfører visse ulemper for reaktoren og fremgangsmåden.

På grund af den store følsomhed, som sådanne kvartsklokker udviser overfor de gentagne termiske chok, som den cykliske drift medfører, er deres levetid forholdsvis kort, hvad der medfører høje driftsomkostninger.

- 10 Ydermere er det nødvendigt at holde gennemstrømningshastigheden og molforholdet af blandingen af gasformige siliciumforbindelser og hydrogen og temperaturen af de voksende stave indenfor visse grænser, som ikke er de mest hensigtsmæssige med henblik på optimal ydelse og aflejringshastighed for processen. Dersom disse grænser overskrides, fremkommer en uønsket aflejring af silicium på klokkens indervægge, eftersom i disse tilfælde kan disse vægge tit ikke længere holdes tilstrækkeligt kølige til at forhindre denne afsætning.
- 15
- 20 Det er opfindelsens formål at anvise en fremgangsmåde af den indledningsvis nævnte art, som ikke er behæftet med de ovenfor omtalte ulemper, og dette formål opnås ved at gå frem som angivet i den kendetegnende del af krav 1.

- Ganske vist kendes der fra US-PS nr. 4.173.944 reaktorer til fremstilling af halvleder-silicium, som heller ikke har en kvartsklokke. Disse reaktorer har en stålklokke, hvis indvendige overflade er pletteret med sølv. Den plettering af stål med sølv, der er omtalt i dette patentskrift, udføres i en proces med mange trin, hvorfor fremstillingen af klokker i overensstemmelse med dette patentskrift kræver meget mere tid og er dyrere end fremstillingen af klokker til en reaktor ifølge nærværende opfindelse.
- 25
- 30

Ved udøvelse af opfindelsen anvendes et reaktionskammer, hvori både bundpladen og klokken består af metal, fortrinsvis i form af en mod korrosion modstandsdygtig legering. Der kendes allerede passende legeringer, der kan anvendes til
5 dette formål. Navnlig har ståltyper i overensstemmelse med DIN X2 CrNiMn 1810 eller AISI 316L vist sig at være velegnede. Andre legeringsståltyper af grupperne URANUS (R) og HASTELLOY(R), såsom URANUS B6 eller Hastelloy B, kan også anvendes.

10 Poleringen af disse legeringers overflade udføres efter kendte metoder. Overfladerne bør poleres på en sådan måde, at de opfylder betingelserne ifølge ASTM A 480, betingelse 8. Klokken udstyres med kølekapper, og reaktoren bygges til at tåle et indvendigt tryk så højt som 25 bar. I bund-
15 pladen er der udformet kølekanaler og anbragt strømgennemføringer samt organer til at fastholde afsætningsfilamenterne eller -stavene.

Til trods for fraværet af den varmeisolerende kvartsvæg, er det let at styre temperaturen på den indvendige overflade i området fra 50 til 300°C. Dette gøres ved hjælp af
20 et dertil egnet kølemedium, som gennemstrømmer kølekappen. Det foretrukne kølemedium er diatermisk olie eller varmeledende olie.

Når temperaturen på væggens indvendige overflade holdes indenfor det nævnte område, sker der ingen aflejring af
25 silicium på væggen, og lejlighedsvis aflejringer af polymere biprodukter af siliciumforbindelsernes spaltningsproces er ikke skadelige for processen og for apparatet, og dette sker selv under ret ekstreme driftsbetingelser
30 som de følgende, der har vist sig at være de mest velegnede for spaltningsprocessen: Stavenes temperatur så høj som 1200°C (i almindelighed mellem 1000 og 1250°C), molforhold mellem siliciumforbindelser og hydrogen op til 1,0,

gennemstrømningshastighed af siliciumforbindelserne eller deres blandinger op til 300 kg/h pr. m³ reaktionskammer-rumfang, og et driftstryk op til 10 bar.

En yderligere fordel ved udeladelsen af kvartsklokken er
5 den opnåede fuldstændige frihed ved dimensioneringen af reaktoren, således at mange store stave, f.eks. otte, tolv eller flere, kan anbringes inden i reaktionskammeret i kendte opstillinger, f.eks. symmetrisk som par omkring reaktorens længdeakse.

10 Ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås en længere levetid for udstyret sammenlignet med tidligere til det samme formål anvendte fremgangsmåder, der er baseret på anvendelsen af en skør kvartsklokke. Ydermere opnås der en højere ydelse og en større aflejringshastighed, på grund
15 af bærelegemernes højere driftstemperatur, det højere mol-forhold mellem siliciumforbindelserne og hydrogenet, og halvlederforbindelsernes højere strømningshastighed for hver rumfangsenhed af reaktionskammerets rumfang. Det samlede resultat af disse fordele er færre drifts- og vedligeholdelsesproblemer, ingen skadelig aflejring af polymere silicium-
20 forbindelser på indervæggen, intet tab af silicium, der på uønsket måde aflejres på indervæggene, samt en nedsættelse af det elektriske energiforbrug pr. kg aflejret silicium fra den typiske værdi på 200-250 kWh/kg med den kendte tek-
25 nik, ned til 70-80 kWh/kg eller mindre.

Opfindelsen angår også et apparat til udøvelse af fremgangsmåden. Dette apparat er af den art, der er angivet i indledningen til krav 6, og udviser ifølge opfindelsen de nye træk, der er angivet i det samme kravs kendetegnende del.

30 Opfindelsen skal i det følgende forklares nærmere under henvisning til det på tegningen viste udførelseseksempel på en reaktor ifølge opfindelsen.

Reaktionsrummet består af en bundplade 1 og en klokkeformet hætte 2. Bundpladen 1, der består af en mod korrosion modstandsdygtig metallegering, er udformet med en til spejlblankhed poleret overside og med en hul kølelabyrint 21, 5 der dækker hele bundpladen og er forbundet med to korte rør 9 og 10, der tjener som indløb henholdsvis udløb for kølemediet, som fortrinsvis består af mineralsk eller syntetisk diatermisk eller varmeledende olie.

10 Gennem bundpladen 1 strækker der sig to rør 13 og 14, der tjener som indløb henholdsvis udløb for reaktionsgasserne.

Yderligere strækker der sig igennem bundpladen 1 nogle par strømgennemføringer 16, som afkøles med et kølemedium, der strømmer ind gennem indløb 11 og ud gennem udløb 12 15 og omfatter desuden strømforsyningsklemmerne 15. Strømgennemføringerne 16 bærer også grafitholdeblokkene 18, hvori siliciumfilamenterne 19 er fastgjort.

Klokken 2 består af to koncentriske skaller, hvoraf inder-skallen 3 består af korrosionsfast metallegering med en til 20 spejlblankhed poleret indvendig overflade, idet yderskallen 23 består af normalt rustfrit stål. Mellem de to skaller ligger kølekapperummet 22. Kølefluidet, dvs. den diatermiske eller varmeledende olie, strømmer ind i kapperummet gennem indløbet 7 og strømmer ud fra udløbet 8, der er 25 anbragt øverst på klokken. Indløbet 7 og udløbet 8 er forbundet med et ikke vist ydre lukket kredsløb, som styres termostatisk.

Klokken 2's bundflange, hvori der er udformet et sæde for en pakning i form af en af PTFE-elastomer bestående O-ring 30 17, der tilvejebringer tætning mellem klokken 2 og bundpladen 1, har et særskilt ringformet kølehulrum 4 med et indløb 5 og et udløb 6.

Eksempel

- Tolv ikke-doterede siliciumfilamenter 19 af en høj renheds-grad og med et tværsnitsareal på omkring $0,45 \text{ cm}^2$ og en længde på 200 cm fastgøres til grafitholdeblokkene 18
- 5 på bundpladen 1 og forbindes ved deres øvre ender med silicium-broer 20, idet filamentparrene forbindes to og to, således at de sammen med de ydre forbindelser danner et elektrisk trefasekredsløb i stjernekobling. Klokken 2, hvis indvendige diameter er 800 mm, og hvis højde er
- 10 2250 mm, sænkes og fastgøres til bundpladen 1, hvorpå reaktionskammeret gennemskylles gentagne gange, filamenterne 19 opvarmes til 1120°C og ætzes, idet der i reaktionskammeret indføres en reaktionsgas bestående af trichlorsilan og hydrogen i et molforhold på 0,2.
- 15 Gennemstrømningshastigheden, beregnet på trichlorsilanet, når op på et maksimum på 290 kg/h med en gennemsnitsværdi på 260 kg/h, og det i reaktionskammeret herskende tryk er 5 bar. I løbet af en aflejringsperiode på 90 timer frembringes 390 kg polykrystallinsk silicium med et elek-
- 20 trisk energiforbrug på 70 kWh/kg.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af rent halvleder-
materiale, navnlig silicium, ved spaltning af gasformige
forbindelser af det nævnte materiale på overfladen af
5 tynde stave af det samme materiale, som ved hjælp af en
elektrisk strøm gennem de tynde stave eller filamenter
holdes opvarmet på forbindelsernes spaltningstemperatur,
idet der anvendes et reaktionskammer bestående af en
bundplade med hulrum for et kølemedium og en hertil fast-
10 gjort dobbeltvægget klokke, der indeholder en kølekappe,
k e n d e t e g n e t ved, at processen udføres med en
gennemstrømningshastighed af de nævnte gasformige forbin-
delser på op til 300 kg/h pr. m³ reaktionskammer og ved
en spaltningstemperatur ved de tynde stave eller filamenter
15 på mellem 1000 og 1250°C, idet der anvendes et reaktions-
kammer, hvis vægge består af en korrosionsmodstandsdygtig
legering, og hvis spejlende indvendige overflader er op-
nået ved polering.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
20 ved, at arbejdsstrykket i reaktionskammeret holdes mellem
5 og 10 bar.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g-
n e t ved, at der som den tilførte gas anvendes en blan-
ding af hydrogen, trichlorsilan eller siliciumtetrachlorid
25 eller dichlorsilan eller en blanding af disse med et gennem-
snitligt molforhold mellem chlorsilaner og hydrogen på op
til 1,0.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at reaktionskammerets bundplade og klokke holdes af-
30 kølet til temperaturer mellem 50 og 300°C ved hjælp af en
væske med højt kogepunkt, der strømmer gennem klockens
kølekappe og gennem bundpladens kølekammer.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at der som kølevæske anvendes en diatermisk eller varmeledende olie.

6. Apparat til udøvelse af fremgangsmåden ifølge
5 krav 1-5 til fremstilling af rent halvledermateriale, navnlig silicium, ved spaltning af gasformige forbindelser af det nævnte halvledermateriale på overfladen af tynde stave (19) af det samme materiale, som ved hjælp af en elektrisk strøm gennem de tynde stave holdes opvarmet
10 til forbindelsernes spaltningstemperatur, idet reaktionskammeret har spejlende indervægge og består af en bundplade (1) med hulrum (21) for et kølemedium og en dertil fastgjort dobbeltvægget klokke (2) indeholdende en kølekappe (22), k e n d e t e g n e t ved, at både klokken (1) og
15 bundpladen (2) består af en korrosionsmodstandsdygtig legering, og at klokkens og bundpladens spejlende indvendige overflade er opnået ved polering.

