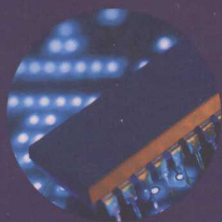




普通高等教育电子科学与技术类特色专业系列规划教材

半导体材料 (第三版)

杨树人 王宗昌 王兢 编著



科学出版社

普通高等教育电子科学与技术类特色专业系

半导体材料

(第三版)

杨树人 王宗昌 王兢 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是为大学本科与半导体相关的专业编写的教材,介绍了主要半导体材料硅、砷化镓等制备的基本原理和工艺,以及特性的控制等。全书共13章:第1章为硅和锗的化学制备;第2章为区熔提纯;第3章为晶体生长;第4章为硅、锗晶体中的杂质和缺陷;第5章为硅外延生长;第6章为Ⅲ-V族化合物半导体;第7章为Ⅲ-V族化合物半导体的外延生长;第8章为Ⅲ-V族多元化合物半导体;第9章为Ⅱ-VI族化合物半导体;第10章为低维结构半导体材料;第11章为氧化物半导体材料;第12章为照明半导体材料;第13章为其他半导体材料。

本书也可以作为从事与半导体相关研究工作的科研人员和相关专业研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

半导体材料/杨树人,王宗昌,王兢 编著.—3版.—北京:科学出版社,2013.1

普通高等教育电子科学与技术类特色专业系列规划教材

ISBN 978-7-03-036503-3

I. 半… II. ①杨…②王…③王… III. 半导体材料-高等学校-教材
IV. TN304

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第012655号

责任编辑:刘鹏飞/责任校对:陈丽珠

责任印制:阎磊/封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2013年2月第 三 版 开本:787×1092 1/16

2013年2月第一次印刷 印张:15 1/2

字数:396 000

定价:36.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第三版前言

本书(二版)出版以来至今已经9年,重印12次。在此期间,半导体材料有了很大发展,为了将一些成果反映到本书中,在科学出版社刘鹏飞同志热情鼓励下,我们对本书进行了部分修改和补充。

由于时间仓促,编者水平有限,书中内容难免有误,敬请读者指正。

杨树人

2012年6月于北京

前 言

半导体科学在现代科学技术中占有极为重要的地位。它广泛应用于国民经济各个领域,它的发展推动着人类社会的进步和物质文化生活水平的提高。

半导体材料是半导体科学发展的基础。对元素 Ge 的研究为晶体管问世、半导体科学的诞生创造了条件。对 Si 和以 GaAs 为代表的化合物的深入研究使集成电路、半导体激光器、高速场效应晶体管的研制获得成功,大大丰富了半导体科学的内容。近年来,半导体超晶格的发展为半导体光电子学和量子功能器件的发展开辟了广阔的道路。这一切都表明半导体材料在推动半导体科学发展中的重要作用和地位。

在与半导体学科相关的专业教学中,设置“半导体材料”课,使学生掌握半导体材料的知识是十分必要的。本书是在多年教学实践的基础上编写的。

考虑学生在学习本课程之前,已经学习了“半导体物理”和“晶体学”,在本课程后还要学习“半导体材料特性测试与分析”课,因此本书主要介绍半导体材料的制备及特性控制等。由于学时和篇幅的限制,在选材方面既注意到宽度也考虑了深度,既考虑成熟性也介绍了最新的研究成果。在内容方面,力争做到深入浅出。

本书虽然是一本教材,但作者希望它也能成为有关人员了解半导体材料的参考书。

本书由杨树人主编,第 1~3 章由王宗昌同志撰写,第 9~11 章由王兢同志撰写,其余章节由杨树人撰写并且对书稿进行了统编。

本书的部分内容参考了过去教学中使用的“半导体材料”讲义。刘明登教授等在这本讲义的形成过程中做了很多工作。本书在编写过程中得到了系主任徐宝琨教授的大力支持,也得到吉林大学教务处的热情帮助,在此对他们表示衷心的感谢。

编 者

1996 年 7 月于长春

目 录

第三版前言	
前言	
绪论	1
第 1 章 硅和锗的化学制备	4
1-1 硅和锗的物理化学性质	4
1-2 高纯硅的制备	6
1-3 锗的富集与提纯	13
第 2 章 区熔提纯	16
2-1 分凝现象与分凝系数	16
2-2 区熔原理	20
2-3 锗的区熔提纯	28
第 3 章 晶体生长	30
3-1 晶体生长理论基础	30
3-2 熔体的晶体生长	46
3-3 硅、锗单晶生长	52
第 4 章 硅、锗晶体中的杂质和缺陷	59
4-1 硅、锗晶体中杂质的性质	59
4-2 硅、锗晶体的掺杂	62
4-3 硅、锗单晶的位错	78
4-4 硅单晶中的微缺陷	84
第 5 章 硅外延生长	87
5-1 外延生长概述	87
5-2 硅衬底制备	89
5-3 硅的气相外延生长	93
5-4 硅外延层电阻率的控制	104
5-5 硅外延层的缺陷	109
5-6 硅的异质外延	113
第 6 章 III-V 族化合物半导体	118
6-1 III-V 族化合物半导体的特性	118
6-2 砷化镓单晶的生长方法	124
6-3 砷化镓单晶中杂质的控制	131
6-4 砷化镓单晶的完整性	135
6-5 其他 III-V 族化合物的制备	137
第 7 章 III-V 族化合物半导体的外延生长	141
7-1 气相外延生长(VPE)	141

7-2	金属有机物气相外延生长(MOVPE)	144
7-3	液相外延生长(LPE)	152
7-4	分子束外延生长(MBE)	158
7-5	化学束外延生长(CBE)	162
7-6	其他外延生长技术	164
第8章	Ⅲ-V族多元化合物半导体	170
8-1	异质结与晶格失配	171
8-2	GaAlAs 外延生长	172
8-3	InGaN 外延生长	176
8-4	InGaAsP 外延生长	177
8-5	超晶格与量子阱	182
8-6	应变超晶格	188
8-7	能带工程	189
第9章	Ⅱ-VI族化合物半导体	192
9-1	Ⅱ-VI族化合物单晶材料的制备	192
9-2	Ⅱ-VI族化合物的点缺陷与自补偿现象	198
9-3	Ⅱ-VI族多元化合物材料	201
9-4	Ⅱ-VI族超晶格材料	205
第10章	低维结构半导体材料	207
10-1	低维结构半导体材料的基本特性	207
10-2	低维结构半导体材料的制备	208
10-3	低维结构半导体材料的现状及未来	212
第11章	氧化物半导体材料	214
11-1	氧化物半导体材料的制备	214
11-2	氧化物半导体材料的电学性质	217
11-3	氧化物半导体材料的应用	220
第12章	照明半导体材料	225
12-1	LED 的基本结构	226
12-2	外延生长 GaN 衬底材料的选择	226
12-3	外延生的发展趋势	228
12-4	外延片结构改进	230
第13章	其他半导体材料	233
13-1	窄带隙半导体	233
13-2	黄铜矿型半导体	235
13-3	非晶态半导体材料	236
13-4	有机半导体材料	237
	参考文献	240

绪 论

半导体科学是由许多分支学科组成的,包含着丰富的理论和技术知识。半导体工业的产品与现代人们的生活息息相关。半导体科学的发展,对电子技术、信息技术等高技术的发展和人类社会的进步起着重要的作用,进而使半导体技术发展十分迅速。

半导体材料是半导体科学的分支之一,它是半导体科学发展的物质基础。它的发展与半导体器件密切相关,半导体器件的需求是材料发展的动力,而材料质量的提高和新材料的出现,优化了器件的特性并促进新器件的研制,因此,半导体材料在半导体科学中占有极为重要的地位。

人类对半导体材料的认识是从18世纪电现象被发现以后开始的。当时根据物质的导电性质,将它们分为良导体(电阻率 $\rho \leq 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$),绝缘体($\rho \approx 10^{12} \sim 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$)和介于两者之间的半导体三大类。并对当时的半导体特性作了一些研究,发现半导体的主要特征是:①电阻率大体在 $10^{-3} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围;②电阻率的温度系数是负的;③通常具有很高的热电势;④具有整流效应;⑤对光具有敏感性,能产生光伏效应或光电导效应。1879年发现霍尔(Hall)效应后,用它研究半导体材料,发现半导体材料有两种不同电荷类型的载流子,其数目比金属少但迁移率却较高。

到20世纪初,人们已应用半导体材料先后制成了氧化亚铜低功率整流器和硒整流器等。

尽管对半导体做了大量的研究工作,但由于在本质上缺乏理论上的认识,因此进展不大。直到20世纪30年代初,由于量子力学的发展,提出了能带概念。固体能带论揭示了半导体的本质,为其后材料和器件的发展打下了坚实的理论基础。

1948年锗晶体管的诞生引起了电子工业的革命,打破了电子管一统天下的局面,从此人类从使用电子管的时代进入半导体时代。此后,由于制造器件的需要,半导体材料的制备技术获得很大的进步,如直拉单晶、区熔提纯、高纯硅的制备以及无位错硅单晶控制等技术逐步完善和成熟,基本上解决了硅、锗器件的材料问题。

进入20世纪60年代,半导体工业的发展发生了一次飞跃,这是由于以硅氧化和外延生长为前导的硅平面器件工艺的形成,使硅集成电路的研制获得成功。今天,大规模集成电路和超大规模集成电路已成为微电子技术的核心,为航天技术、高速计算技术等高科技的发展提供了条件,促进了整个社会的技术革命。

在研究硅、锗材料的同时,对其他半导体材料也进行了大量的研究。1952年Welker·H发现周期表中Ⅲ族和Ⅴ族元素形成的化合物及其多元化合物也是半导体。这些化合物,如GaAs具有许多硅、锗不具备的优异特性,像电子迁移率高、禁带宽度大,并且是直接跃迁型能带结构和具有负阻效应等,适合制作微波和光电器件,因此引起人们的广泛注意。但由于这些化合物的制备远比硅、锗困难,直到20世纪50年代末才用水平布里奇曼法制备了GaAs单晶。1965年氧化硼液封拉制GaAs单晶技术的发现,为工业化生长Ⅲ-Ⅴ族化合物打下了基础。20世纪60年代初,液相外延、气相外延生长技术成功地用于化合物半导体薄膜的生长,使半导体激光器等化合物半导体器件相继问世,化合物半导体的发展进入了高潮。

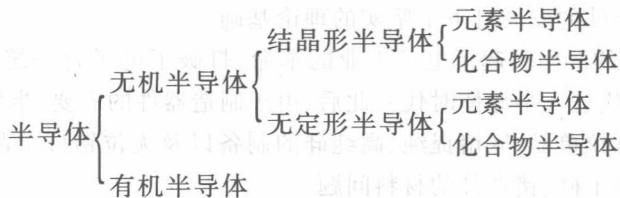
到了20世纪70年代,分子束外延生长(MBE)、金属有机气相外延生长(MOVPE)技术的

发展,可以把外延层的厚度控制在原子层数量级,制备出量子阱、超晶格和应变层复合材料。超晶格的出现可以说是半导体材料发展的新的里程碑。这类低维结构材料推动着量子阱激光器、高速二维电子器件和光电集成器件的发展。同时为根据半导体能带结构的差异而设计、生长新型的超晶格材料,为器件制作从“杂质工程”走向“能带工程”开拓了广阔的道路。

对于以 GaN 为首的 III-V 族氮化物,在经历了长期的研究之后,终于在 20 世纪 90 年代初获得高质量 P 型 GaN 外延薄膜材料,制作了高亮度蓝色发光二极管并迅速产业化,为实现全彩显示奠定了基础,开辟了半导体在显示领域应用的新天地。蓝色激光器也达到实用化的水平。此外,GaN 及其多元化合物还是半导体照明的首选材料。半导体灯将有可能像 50 年前,晶体管取代电子管那样替代白炽灯,使照明工程进入一个新时代。GaN 基材料系在微电子领域的应用正在积极地研发之中。有人根据材料的重要性和开发成功的先后,分别称 Si 为第一代,GaAs 为第二代,GaN 为第三代半导体材料,可见 GaN 的重要性。

半导体材料的研发是从无机材料开始的,但不久人们就很自然地想到了有机材料,因为有机材料种类比无机材料多得多,从中一定能找到具有半导体性质的材料。结果早在 20 世纪 60 年代初就发现一些有机材料和高分子聚合物属于半导体材料,利用它们可以制作多种半导体元器件,一般说来它们具有制作与使用方便、价格便宜等优点,但有的寿命成为妨碍其发展和使用的问题,比如用有机/聚合物半导体制作发光二极管就是如此,有机发光二极管发光波长可以从蓝色到红色,从而能制成全色显示屏和白色二极管。过去它们由于寿命低未能实用,这几年在这方面有所突破,使用寿命已达到一万小时以上,应用范围不断扩大。对有机半导体材料,器件和应用的研究方兴未艾,日新月异,具有美好的前景。

经过长期的研究,发现了众多的半导体材料。这些材料可从不同角度进行分类,如按材料的功能及使用,可分为光电材料,热电材料,微波材料,敏感材料……通常人们是按材料的组成和状态不同把材料分为无机半导体、有机半导体、元素半导体、化合物半导体等。



其中元素半导体种类最少,在表 1 中列出 12 种具有半导体性能元素的主要特性。由于易挥发、熔点太高、晶型稳定性差等原因,它们之中除硅、锗、硒之外,目前还没有作为半导体材料应用的价值。此外,还有一些放射性元素,如 Po^{209} , At^{210} , 也具有半导体特性,但它们的半衰期分别为 13.8d 和 8.3h,显然也不能作为半导体材料来使用。

其他种类的半导体材料在本书中将陆续加以介绍。

表 1 元素半导体材料的特性

元素半导体	熔 点/ ℃	禁带宽度 E_g / eV	电子迁移率/ ($cm^2/V \cdot s$)	空穴迁移率/ ($cm^2/V \cdot s$)
Si	1412	1.119	1900	500
Ge	958	0.6643	3800	1820
B	2300	1.6		

续表

元素半导体	熔 点/ ℃	禁带宽度 E_g / eV	电子迁移率/ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	空穴迁移率/ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
C	4027	5.4	1800	1400
灰-Sn	230	0.08	2500	2.4×10^{-1}
P	44	2	220	3.5×10^{-2}
灰-As	817	1.2	65	6.0×10^{-2}
Sb	431	0.1	3	
S	119	0.24		
Se	217	1.8		0.2
Te	450	0.3	900	570
I	113	1.3		

对于半导体材料的研究主要从以下几方面展开：

(1) 超纯和单晶是结晶型半导体材料的两大特点。因此应研究材料的提纯技术和晶体生长原理、生长方法和生长过程,以指导选择最佳工艺条件,提高材料的质量。另外还应积极开展制备半导体材料的新方法和新工艺的研究,研究在高温、高压、低压、高真空、强辐照、强磁场、无重力场等条件下制备出性能更好的半导体材料的方法。

(2) 材料的基本性能是由其组成与结构决定的,特别是半导体材料的性质受杂质和缺陷的影响很大。因此阐明材料的组成、结构、杂质、缺陷与材料性能之间的关系,对于改善材料的性能,寻找新的材料都有重要的意义。为此开展相平衡、相关关系的研究,了解材料的状态与结构的关系,研究缺陷、杂质的形成与分布规律。在探讨这些问题时将应用固体能带论、化学键理论,深入探讨其微观状态和运动规律,揭示半导体材料特性的本质,以指导设计、探索、合成和制备新的具有预定性能的半导体材料。

(3) 材料特性参数的测试也是研究半导体材料的重要方面。通过对材料物理化学性质、晶体结构、成分、缺陷……的分析测试,可以发现材料的新效应、新现象,找出材料的质量问题,指导我们改进材料质量。特别要大力开展薄层材料的组分、表面、界面、微区中杂质和缺陷的测定方法的研究,提高检测灵敏度和准确度。

(4) 开展半导体材料的应用的研究,尤其是利用材料的特性去制作适合此特性的器件,扩大半导体的应用范围。另外,研究材料质量与器件性能的关系,开展材料加工、制作器件过程中性能变化的研究,以改进处理方法,提高器件的成品率及性能等。

本书主要介绍半导体材料的制备方法及性能控制的原理。半导体材料是一门应用技术学科,它的理论与实践紧密结合。因此在学习本课程时应注意与材料制备工艺相结合,以加深对基本原理的理解,并在今后的实践中使所学的理论发挥指导作用。

第 1 章 硅和锗的化学制备

1-1 硅和锗的物理化学性质

硅、锗都是元素周期表中第Ⅳ族元素,分别具有银白色和灰色金属光泽,其晶体硬而脆。二者熔体密度比固体密度大,故熔化后会发生体积收缩(锗收缩 5.5%,而硅大约收缩 10%),它们的主要物理性质如表 1-1 所示。

表 1-1 硅锗的主要物理性质

性 质	符 号	硅	锗	单 位
原子序数	Z	14	32	
原子量	W	28.08	72.60	
原子密度		5.22×10^{22}	4.42×10^{22}	个/cm ³
晶体结构		金刚石型	金刚石型	
晶格常数	a	0.357	0.357	nm
密度	d	2.329	5.323	g/cm ³
熔点	T_m	1417	937	°C
沸点	T_b	2600	2700	°C
热导率	χ	1.57	0.60	W/cm·°C
比热	C_p	0.6950	0.3140	J/g·°C
线热胀系数	α	2.33×10^{-6}	5.75×10^{-6}	cm·°C ⁻¹
熔化潜热	Q_f	39565	34750	J/mol
凝固时膨胀	d_v	+9.0	+5.5	%
介电常数	ϵ	11.7	16.3	
禁带宽度(0K)	E_g	1.153	0.75	eV
(300K)		1.106	0.67	eV
电子迁移率	μ_n	1350	3900	cm ² /V·s
空穴迁移率	μ_p	480	1900	cm ² /V·s
电子扩散系数	D_n	34.6	100.0	cm ² /s
空穴扩散系数	D_p	12.3	48.7	cm ² /s
本征电阻率	ρ_i	2.3×10^5	46.0	Ω·cm
本征载流子密度	n_i	1.5×10^{10}	2.4×10^{13}	cm ⁻³
杨氏模量	E	1.9×10^7		N/cm ²

从硅、锗的物理性质中可以看出:硅的禁带宽度比锗大,电阻率也比锗大 4 个数量级,因此它可制作高压器件,并且工作温度也比锗器件高。但锗的迁移率比硅大,它可做低压大电流和高压器件。

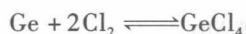
在室温下硅、锗的化学性质都比较稳定,与空气、水和酸均无反应。但可与强酸、强碱作用。在高温下,硅与锗的化学活性大,可与氧、卤素、卤化氢、碳……很多物质作用,生成相应的

化合物。

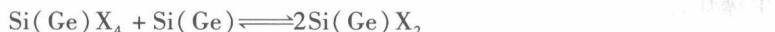
在自然界,硅主要以二氧化硅和硅酸盐的形式存在。 SiO_2 是一种坚硬、脆性、难熔的无色固体。在 1600°C 以上熔化成黏稠液体,冷却后呈玻璃态。它膨胀系数小,抗酸(除 HF 外),在半导体工业中常用它做各种器皿。 GeO_2 有两种晶型,一种是正方晶系金红石型,熔点为 $1086 \pm 5^\circ\text{C}$;另一种为六方晶系石英型,熔点为 $1116 \pm 4^\circ\text{C}$,它们可在 1035°C 下互相转化。另外,还有一种非晶态 GeO_2 。

用氢、碳还原 SiO_2 ,可得到黑色树脂状的 SiO ,它可溶于 HF 中。 GeO_2 与还原剂作用可得到淡黄色无定型的 GeO ,它在 700°C 时具有显著的挥发性。

锗、硅与卤素或卤化氢作用可生成相应的卤化物,如



也可以制取它们的低价卤化物,如

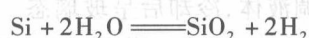
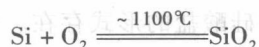


这些卤化物具有强烈的水解性,在空气中吸水而冒烟,并随着分子中 $\text{Si}(\text{Ge})-\text{H}$ 键的增多其稳定性减弱。硅的一些重要卤化物、氢化物的物理化学性质如表 1-2 所示。

表 1-2 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_4 主要物理化学特性

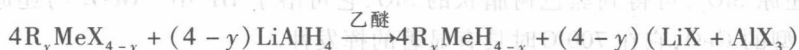
性 质	SiCl_4	SiHCl_3	SiH_4
分子量	169.9	135.5	32.12
密度(液体)/(g/cm^3)	1.49(57.6°C)	1.318(31.5°C)	0.68(-111.8°C)
密度(气体)/(g/dm^3)	6.3(57.6°C)	5.5(31.5°C)	
熔点/ $^\circ\text{C}$	-70	-128	-185
沸点/ $^\circ\text{C}$	57.6	31.5	-111.8
黏度/[($\times 10^{-3}$) $\text{Pa} \cdot \text{s}$]	0.33(57.6°C)	0.29(2.0°C)	
偶极矩/ $\text{C} \cdot \text{m}$	0	2.64×10^{-30}	0
标准生成热(298K)/(kJ/mol)	-644.34	-442.25	-61.92
蒸发热/(kJ/mol)	29.12(57.6°C)	26.61(31.5°C)	12.39(-111.8°C)
标准生成自由能(298K)/(kJ/mol)	-572.79	-404.09	-39.30
表面张力/ $\text{N} \cdot \text{s}^{-1}$	0.103(20°C)	0.132(31.5°C)	
发火点/ $^\circ\text{C}$		28	空气中自燃爆炸
物理状态(298K)	无色透明液体	无色透明液体	无色气体
化合物中硅含量/%	16.5	20.7	87.4

硅、锗在高温下可与 H_2O 、 O_2 发生如下反应：



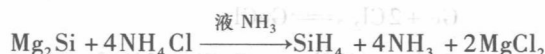
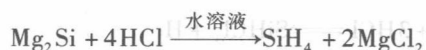
在硅平面工艺中，常用此反应制备 SiO_2 掩蔽膜。

硅、锗和碳同属一族，它们也可以生成烷烃化合物，其通式为 $\text{Si}(\text{Ge})\text{H}_{2n+2}$ 。例如，用卤硅（锗）化合物与氢化锂铝作用：

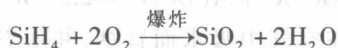


其中： R 代表烷基， Me 代表硅（锗）， $0 < y < 4$ 。

另外，还可以用硅（锗）镁合金与无机酸或卤铵盐作用制硅（锗）烷，



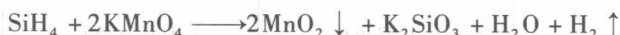
硅烷的活性很高，在空气中能自燃，即使是固态硅烷与液氧混合，在 -190°C 低温下也易发生爆炸，



SiH_4 还易与水、酸、碱反应，



SiH_4 还具有强的还原性，可以从许多重金属盐溶液中还原出金属来。也可以还原许多氧化物或氧化性酸根，如与 KMnO_4 反应：

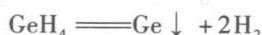
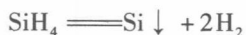


反应生成褐色 MnO_2 沉淀，用此反应可检查硅烷的存在。

硅烷还易与卤素反应，发生爆炸，



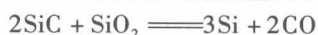
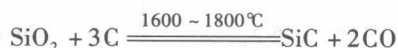
硅烷和锗烷，由于 4 个键都是 $\text{Si}-\text{H}$ 键或 $\text{Ge}-\text{H}$ 键，很不稳定，易热分解。可以用这一特性制取高纯硅（锗），



1-2 高纯硅的制备

硅在地壳中含量约占 27%，仅次于氧，是比较丰富的元素。硅的主要来源是石英砂，另外在许多的矿物中含有大量的硅酸盐，也是硅的来源之一。

通常把 95% ~ 99% 纯度的硅称为粗硅或工业硅。它是用石英砂与焦炭在碳电极的电弧炉中还原制得的，其反应为



这样制得的工业硅纯度约为 97%，为满足半导体器件的要求，还必须经过化学提纯和物理

提纯。

化学提纯制备高纯硅的方法很多,其中 SiHCl_3 氢还原法具有产量大、质量高、成本低等优点,是目前国内外制取高纯硅的主要方法。硅烷法可有效地除去杂质硼和其他金属杂质,无腐蚀性、不需要还原剂、分解温度低和收率高,所以是个有前途的方法。但是它有安全方面的问题,需要很好地解决。 SiCl_4 氢还原法,硅的收率低,因此,用此法制备多晶硅的已不多见,但在硅外延生长中有的使用 SiCl_4 做硅源。

下面介绍 SiHCl_3 氢还原法和硅烷法。

1-2-1 三氯氢硅氢还原法

三氯氢硅在室温下为无色透明、油状的液体,易挥发和水解,在空气中剧烈发烟并有强烈的刺激臭味。由于 SiHCl_3 中有一个 Si-H 键,所以它比 SiCl_4 活泼易分解。它的沸点低,容易制备、提纯和还原。

1. 三氯氢硅的制备

工业上最常用的方法是用干燥的 HCl 气体与硅粉反应制备 SiHCl_3 。其工艺流程如图 1-1 所示。

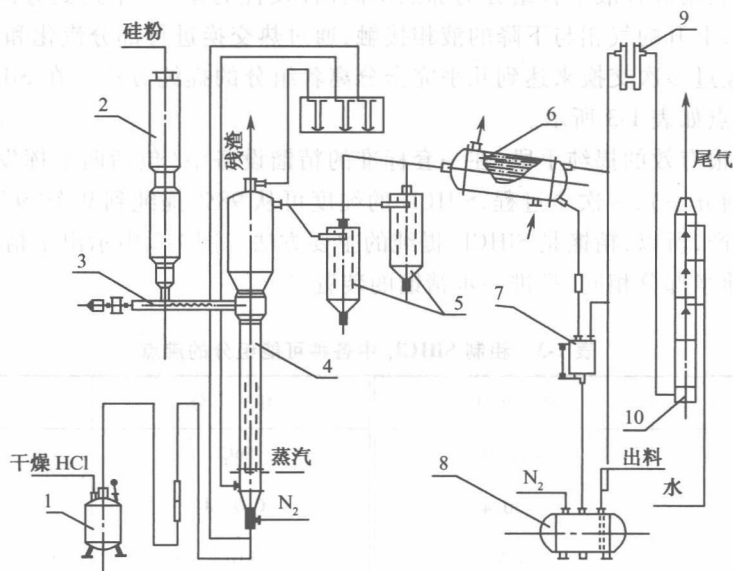


图 1-1 三氯氢硅合成工艺流程

- 1—氯化氢缓冲罐;2—硅粉干燥器;3—螺旋加料器;4—合成炉;5—旋风过滤除尘器;
6—列管冷凝器;7—计量器;8—粗三氯氢硅贮槽;9—液封器;10—废气淋洗塔

工业硅经过酸洗、粉碎,将符合粒度要求的硅粉送入干燥炉内,经热氮气流干燥后,将硅粉送入沸腾炉,并从炉底部通入适量的干燥 HCl ,进行三氯氢硅的合成,其反应为



合成时,还伴随一系列副反应:



从这一系列的副反应中可以看到,除了合成产生 SiHCl_3 外,还有可能产生一定量的 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 。为增加 SiHCl_3 产率,就必须控制好工艺条件,使副产物尽可能地减少。为此在生产中要控制:①反应温度 $280 \sim 300^\circ\text{C}$;②向反应炉中通一定量的 H_2 ,与 HCl 气的比应保持在 $\text{H}_2 : \text{HCl} = 1:3 \sim 5$ 之间;③硅粉与 HCl 在进入反应炉前要充分干燥,并且硅粉粒度控制在 $0.18 \sim 0.12\text{mm}$ 为宜;④合成时加入少量铜、银、镁合金作催化剂,可降低合成温度和提高 SiHCl_3 的产率。

2. 三氯氢硅的提纯

由工业硅合成的 SiHCl_3 中含有一定量的 SiCl_4 和多种杂质的氯化物,必须将它们除去。提纯的方法有络合物形成法、固体吸附法、部分水解法和经常使用的精馏法。

精馏提纯是利用混合液中各组分的沸点不同(挥发性的差异)来达到分离各组分的目的。它是在精馏塔中,上升的气相与下降的液相接触,通过热交换进行部分汽化和部分冷凝实现质量交换的过程,经过多次交换来达到几乎完全分离各组分的提纯方法。在 SiHCl_3 中可能存在各种氯化物的沸点如表 1-3 所示。

精馏是一种很有效的提纯手段,在一套标准的精馏设备中(包括两个挥发器,两个除低馏分塔、两个除高馏分塔),一次全过程, SiHCl_3 的纯度可从 98% 提纯到 9 个“9”到 10 个“9”,而且可连续大量生产,所以,精馏是 SiHCl_3 提纯的主要方法。图 1-2 中示出了精馏设备的前半部分,后半部分与前半部分相同,是进一步精馏的装置。

表 1-3 粗制 SiHCl_3 中各种可能组分的沸点

组 分	沸 点/ $^\circ\text{C}$	组 分	沸 点/ $^\circ\text{C}$
SiH_4	-111.8	SnCl_4	113
SiH_3Cl	-30.4	CrO_2Cl_2	116.7
SiH_2Cl_2	8.3	VOCl_3	127
BCl_3	13	AsCl_3	130
SiCl_4	57.6	TiCl_4	136
PCl_3	76	PCl_5	160
CCl_4	77	AlCl_3	180(升华)
POCl_3	105.3	其他金属杂质氯化物	>200
SiHCl_3	31.5		

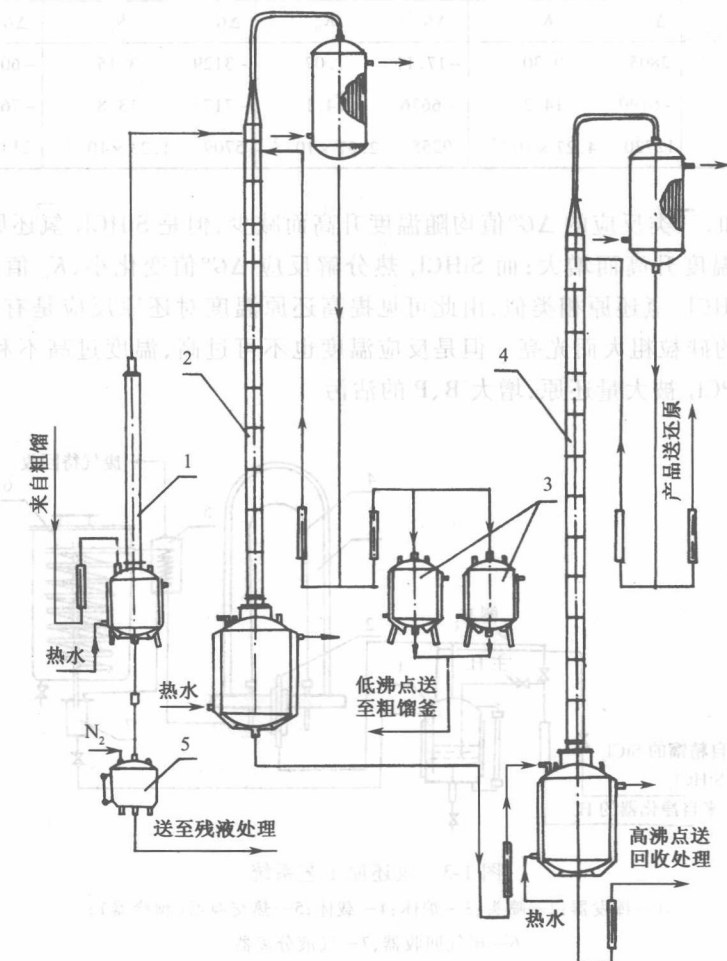
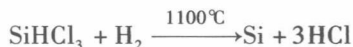


图 1-2 连续精馏系统图

1—蒸发器; 2—精馏 I 塔; 3—低沸点槽; 4—精馏 II 塔; 5—残液槽

3. 三氯氢硅氢还原

精馏所得的纯 SiHCl_3 与高纯 H_2 按一定比例送入还原炉中, 在 1100°C 左右温度下, 发生还原反应, 制得高纯多晶硅,



同时还伴有 SiHCl_3 热分解和 SiCl_4 还原反应,



上述三类反应的 ΔG° 、 K_p 随温度变化值如表 1-4 所示。

表 1-4 SiHCl_3 、 SiCl_4 氢还原及 SiHCl_3 热分解反应的 K_p 、 ΔG° 值

温度 反应式	900℃ (1173K)		1000℃ (1273K)		1100℃ (1373K)		1200℃ (1473K)	
	ΔG°	K_p	ΔG°	K_p	ΔG°	K_p	ΔG°	K_p
$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$	2805	0.30	-17.11	1.07	-3129	3.15	-6082	8.00
SiHCl_3 热分解	-6190	14.2	-6676	14.1	-7171	13.8	-7658	13.7
$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$	12720	4.27×10^{-3}	9255	2.57×10^{-3}	5709	1.23×10^{-1}	2147	0.48

由表 1-4 可知,三类反应的 ΔG° 值均随温度升高而减少,但是 SiHCl_3 氢还原反应 ΔG° 值变化大,且 K_p 值随温度升高而增大;而 SiHCl_3 热分解反应 ΔG° 值变化小, K_p 值随升温而减小。 SiCl_4 氢还原与 SiHCl_3 氢还原相类似,由此可见提高还原温度对还原反应是有利的,同时升高温度还会使生成的硅粒粗大而光亮。但是反应温度也不可过高,温度过高不利于硅向载体上沉积,并使 BCl_3 、 PCl_3 被大量还原,增大 B、P 的沾污。

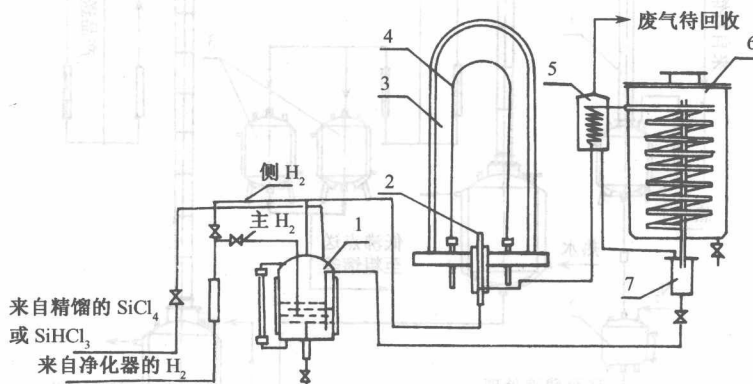


图 1-3 氢还原工艺系统

1—挥发器;2—喷头;3—炉体;4—载体;5—热交换器(预冷器);
6—尾气回收器;7—气液分离器

还原时必须控制 H_2 量, H_2 量太大会使 H_2 得不到充分利用而浪费, H_2 量太小, SiHCl_3 还原不充分。通常, H_2 : $\text{SiHCl}_3 = (10 \sim 20):1$ (摩尔比)为宜。具体装置如图 1-3。

经过上述过程制得的高纯多晶硅的纯度通常用其残留的 B、P 含量表示(严格讲是高纯硅经过规范处理之后的 B、P 含量),称为基硼、基磷量。这是因为在提纯过程中 B、P 杂质较难除去;另一个方面是因为这两种杂质是影响硅电学性能的主要杂质。目前,我国高纯硅的基硼量 $\leq 5 \times 10^{-11}$;基磷量 $\leq 1 \times 10^{-10}$ 。

1-2-2 硅烷法

由于硅烷热分解法制取多晶硅具有很多优点,所以是一种很有前途的方法。其优点主要有:

(1) 制取硅烷时,硼以复盐 $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ 的形式留在液相中,除硼的效果好。基硼量可在 2×10^{-14} 以下。

(2) 硅烷无腐蚀性,分解后也无卤素及卤化氢产生,大大降低了来自设备的沾污。

(3) 硅烷热分解温度低,不使用还原剂,分解的效率高,有利于提高纯度。

(4) 硅烷的沸点很低(-111.8°C),在这样低的温度下,各种金属杂质的氢化物蒸气压都