(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113772675 A
(43)申请公布日 2021.12.10

(21)申请号 202111337818.9

(22)申请日 2021.11.12

(71)申请人 山西烁科晶体有限公司
地址 030006 山西省太原市综改示范区太原唐槐园区唐槐路5号

(72)发明人 张辰宇 赵丽霞 魏汝省 马康夫 方芃博 陈琪 李刚 许正 靳霄曦 张馨丹

(74)专利代理机构 太原高欣科创专利代理事务所(普通合伙) 14109
代理人 崔雪花 冷锦超

(51)Int.Cl.
C01B 33/037(2006.01)

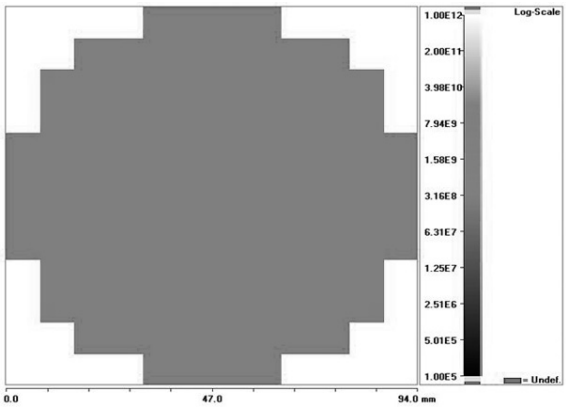
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种半导体级硅粉的纯化方法

(57)摘要

本发明公开了一种半导体级硅粉的纯化方法,属于半导体材料加工技术领域;该方法是先将待纯化的硅粉置于感应加热炉内,在真空状态下升温至1000-1300℃;真空度为4.5-5.5×10^{-6}mbar;之后在炉腔中注入高纯H_2至700-900mbar;随后再抽真空至原始真空度;将氯化氢与氩气以流量比7-9:1.5-2.5通入腔体内,通气至压力为700-900 mbar,保持4-6 h,之后将炉体内压力降至<10 mbar;本发明有效提高硅粉的纯度,纯化后的硅粉满足生产高纯碳化硅粉料的纯度要求;同时也降低了整个纯化过程的危险性。



CN 113772675 A

1.一种半导体级硅粉的纯化方法,其特征在于,包括以下步骤:

a)将待纯化的硅粉置于感应加热炉内,在真空状态下升温至1000-1300℃;真空度为4.5×10^{-6}-5.5×10^{-6}mbar;之后在炉腔中注入高纯H_2至700-900mbar;保持10-20min,随后再抽真空至4.5×10^{-6}-5.5×10^{-6}mbar;

b)将炉内温度继续升温至1600-2000℃,将氯化氢与氩气以流量比7-9:1.5-2.5通入腔体内,通气至压力为700-900 mbar,保持4-6 h,之后将炉体内压力降至<10 mbar。

2.根据权利要求1所述的一种半导体级硅粉的纯化方法,其特征在于,步骤a中,感应加热炉内在真空状态下以10 ℃/min的加热速度将炉体缓慢升温至1200 ℃。

3.根据权利要求1所述的一种半导体级硅粉的纯化方法,其特征在于,步骤a中,注入高纯H_2的充气速度为1.5-2.5 L/min。

4.根据权利要求1所述的一种半导体级硅粉的纯化方法,其特征在于,步骤b中,以10 mbar/min的抽气速度将炉体内压力降至<10 mbar。

5.根据权利要求1所述的一种半导体级硅粉的纯化方法,其特征在于,将步骤a的操作重复5-6次之后进行步骤b的操作,并将步骤b也重复操作5-6次。

6.根据权利要求1所述的一种半导体级硅粉的纯化方法,其特征在于,将待纯化的硅粉先置于石墨坩埚中再放入感应加热炉内。

7.根据权利要求1所述的一种半导体级硅粉的纯化方法,其特征在于,步骤b结束后在Ar的保护下,将感应加热炉缓慢降至室温,开炉,将纯化后的硅粉取出,封装。

一种半导体级硅粉的纯化方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体材料加工技术领域，具体为一种半导体级硅粉的纯化方法。

背景技术

[0002] 随着半导体的快速发展以及微电子技术的进步，对核心元器件提出了耐高压、耐高温、抗辐照以及高频率、高可靠性的要求，传统硅和砷化镓器件已接近工作极限，无法满足上述要求。第三代半导体碳化硅具有宽禁带、高热导率、高电子饱和迁移速率、高击穿电场等性质，这些特性决定了它在克服电力电子器件功率与频率之间的矛盾和提高半导体器件的耐高温能力和抗辐照能力等方面有巨大潜力，被认为是制造光电子器件、高频大功率器件、高温电子器件理想的半导体材料。其中高纯半绝缘碳化硅单晶衬底是GaN功率器件关键衬底材料。而高纯碳化硅粉料是生长高纯半绝缘碳化硅单晶衬底的原料，粉料纯度直接影响碳化硅单晶的生长质量以及电阻率等电学性能。

[0003] 目前普遍采用石墨粉和硅粉为原料进行高纯碳化硅粉料的合成，因此要想控制粉体的纯度，就需要控制用于合成粉料的原料“硅”的纯度。然而目前硅粉一般是通过大块硅料机械破碎清洗制得，虽然其含有的金属杂质已经大幅度降低，但是其纯度仍无法满足制备高纯碳化硅粉料的要求，同时由于硅粉的粒度较小，表面能大，易吸附氮，所以直接使用该硅粉制备的碳化硅粉料中的金属杂质以及氮含量偏高，之后进行单晶生长时会诱发晶体中各类缺陷产生，并影响其电学性能。

发明内容

[0004] 本发明克服了现有技术的不足，提出一种半导体级硅粉的纯化方法，以提高硅粉的纯度，使纯化后的硅粉满足生产高纯碳化硅粉料的纯度要求。

[0005] 为了达到上述目的，本发明是通过如下技术方案实现的：

一种半导体级硅粉的纯化方法，包括以下步骤：

a)将待纯化的硅粉置于感应加热炉内，在真空状态下升温至1000-1300℃；真空度为4.5×10^{-6}-5.5×10^{-6}mbar；之后在炉腔中注入高纯H_2至700-900mbar；保持10-20min，随后再抽真空至4.5×10^{-6}-5.5×10^{-6}mbar。

[0006] b)将炉内温度继续升温至1600-2000℃，将氯化氢与氩气以流量比7-9:1.5-2.5通入腔体内，通气至压力为700-900 mbar，保持4-6 h，之后将炉体内压力降至＜10 mbar。

[0007] 优选的，步骤a中，感应加热炉内在真空状态下以10 ℃/min的加热速度将炉体缓慢升温至1200 ℃。

[0008] 优选的，步骤a中，注入高纯H_2的充气速度为1.5-2.5 L/min。

[0009] 优选的，步骤b中，以10 mbar/min的抽气速度将炉体内压力降至＜10 mbar。

[0010] 优选的，将步骤a的操作重复5-6次之后进行步骤b的操作，并将步骤b也重复操作5-6次。

[0011] 优选的，将待纯化的硅粉先置于石墨坩埚中再放入感应加热炉内。

[0012] 优选的，步骤b结束后在Ar的保护下，将感应加热炉缓慢降至室温，开炉，将纯化后的硅粉取出，封装。

[0013] 本发明相对于现有技术所产生的有益效果为：

本发明利用氢气分子体积小，可以充分扩散于原料间隙中，有助于将硅粉间隙内的氮气排出。同时H_2热导系数高，H_2可在硅粉间隙中充分扩散，因此，通过H_2的热传导可使硅粉充分受热，表面吸附气体得到充分解吸，在抽气过程中可随着H_2黏滞气流逸出坩埚，进一步提高除氮效果。在高温下，氯化氢与硅粉中的金属单质及其化合物杂质反应，去除金属杂质。同时干燥的氯化氢气体价格低廉，无毒，不易燃不易爆，安全性高，可实现长时间可持续应用。

[0014] 本发明将硅粉进一步提纯，纯化后的硅粉满足生产高纯碳化硅粉料的纯度要求；纯化后的硅粉生长粉料颜色较白、透亮；晶体加工后所得晶片，电阻率均匀，>1E10Ω cm，符合高纯半绝缘碳化硅单晶衬底的要求；纯化全程所需温度较低，进一步降低了能耗，同时也降低了整个纯化过程的危险性。

附图说明

[0015] 图1是采用实施例1纯化得到的硅粉制备的碳化硅粉料；

图2是图1碳化硅粉料制备的晶片的电阻率分布图。

具体实施方式

[0016] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，结合实施例和附图，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。下面结合实施例及附图详细说明本发明的技术方案，但保护范围不被此限制。

[0017] 实施例1

1、将待纯化的硅粉放于石墨坩埚中，将石墨坩埚置于感应加热炉膛内，密封，在未开始加热时将炉腔抽真空至5×10^{-6}mbar，随后在真空状态下以10 ℃/min的加热速度将炉体缓慢升温至1200 ℃，维持该温度不变，以2 L/min的充气速度往炉腔中注入高纯H_2至800mbar，保持15分钟，然后抽真空至5×10^{-6}mbar，此为一个抽充循环，接着再次注入高纯H_2至800mbar，保持15分钟，随后再抽真空至5×10^{-6}mbar，如此循环往复操作5次，使得设备真空保持在5×10^{-6}mbar。本步骤目的主要是利用氢气分子体积小，可以充分扩散于原料间隙中，有助于将硅粉间隙内的氮气排出。同时H_2热导系数高，且由前述可知H_2可在硅粉间隙中充分扩散，因此，通过H_2的热传导可使硅粉充分受热，表面吸附气体得到充分解吸，在抽气过程中可随着H_2黏滞气流逸出坩埚，进一步提高除氮效果。

[0018] 2、将炉内温度继续升温至1600℃，随后将氯化氢与氩气以流量比8:2通入腔体内，通气至压力为800 mbar，停止通气，维持5 h，使腔体内氯化氢气体与金属杂质充分反应，随后以10 mbar/min的抽速将炉体压力由800 mbar降低至近真空状态(＜10 mbar)，如此为一个通氯化氢抽充循环，将此循环往复进行5次，结束。本步骤目的主要是利用在高温下，氯化氢与硅粉中的金属单质及其化合物杂质反应，去除金属杂质。

[0019] 3、最后在Ar的保护下缓慢降至室温，开炉，将纯化后的硅粉取出，封装，实验结束。

[0020] 本实施例是在高温纯化过程后新增“卤素气体纯化”过程，即在高温阶段通入氯化氢气体，干燥的氯化氢气体在1600 ℃以上将解离为氯自由基和氢自由基：

$$HCl \xrightarrow{1600^{\circ}C} \cdot H + \cdot Cl$$

其中氯自由基可与高沸点的金属单质及金属化合物反应生成低沸点的金属氯化物杂质。这样，通过反复抽气即可除去高沸点杂质，进一步提高硅粉纯度。

[0021] 实施例2

1、将待纯化的硅粉放于石墨坩埚中，将石墨坩埚置于感应加热炉膛内，密封，在未开始加热时将炉腔抽真空至4.5×10^{-6}mbar，随后在真空状态下以10 ℃/min的加热速度将炉体缓慢升温至1000 ℃，维持该温度不变，以2.5 L/min的充气速度往炉腔中注入高纯H_2至700mbar，保持20分钟，然后抽真空至4.5×10^{-6}mbar，此为一个抽充循环，接着再次注入高纯H_2至700mbar，保持15分钟，随后再抽真空至4.5×10^{-6}mbar，如此循环往复操作6次，使得设备真空保持在4.5×10^{-6}mbar。

[0022] 2、将炉内温度继续升温至2000℃，随后将氯化氢与氩气以流量比9:2.5通入腔体内，通气至压力为700 mbar，停止通气，维持5 h，使腔体内氯化氢气体与金属杂质充分反应，随后以10 mbar/min的抽速将炉体压力由700 mbar降低至近真空状态，如此为一个通氯化氢抽充循环，将此循环往复进行5次，结束。本步骤目的主要是利用在高温下，氯化氢与硅粉中的金属单质及其化合物杂质反应，去除金属杂质。

[0023] 3、最后在Ar的保护下缓慢降至室温，开炉，将纯化后的硅粉取出，封装，实验结束。

[0024] 实施例3

1、将待纯化的硅粉放于石墨坩埚中，将石墨坩埚置于感应加热炉膛内，密封，在未开始加热时将炉腔抽真空至5.5×10^{-6}mbar，随后在真空状态下以10 ℃/min的加热速度将炉体缓慢升温至1300 ℃，维持该温度不变，以1.5 L/min的充气速度往炉腔中注入高纯H_2至900mbar，保持20分钟，然后抽真空至5.5×10^{-6}mbar，此为一个抽充循环，接着再次注入高纯H_2至900mbar，保持15分钟，随后再抽真空至5.5×10^{-6}mbar，如此循环往复操作6次，使得设备真空保持在5.5×10^{-6}mbar。

[0025] 2、将炉内温度继续升温至1800℃，随后将氯化氢与氩气以流量比7:1.5通入腔体内，通气至压力为900 mbar，停止通气，维持5 h，使腔体内氯化氢气体与金属杂质充分反应，随后以10 mbar/min的抽速将炉体压力由900 mbar降低至近真空状态，如此为一个通氯化氢抽充循环，将此循环往复进行5次，结束。本步骤目的主要是利用在高温下，氯化氢与硅粉中的金属单质及其化合物杂质反应，去除金属杂质。

[0026] 3、最后在Ar的保护下缓慢降至室温，开炉，将纯化后的硅粉取出，封装，实验结束。

[0027] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所做的进一步详细说明，不能认定本发明的具体实施方式仅限于此，对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明的前提下，还可以做出若干简单的推演或替换，都应当视为属于本发明由所提交的权利要求书确定专利保护范围。



图1

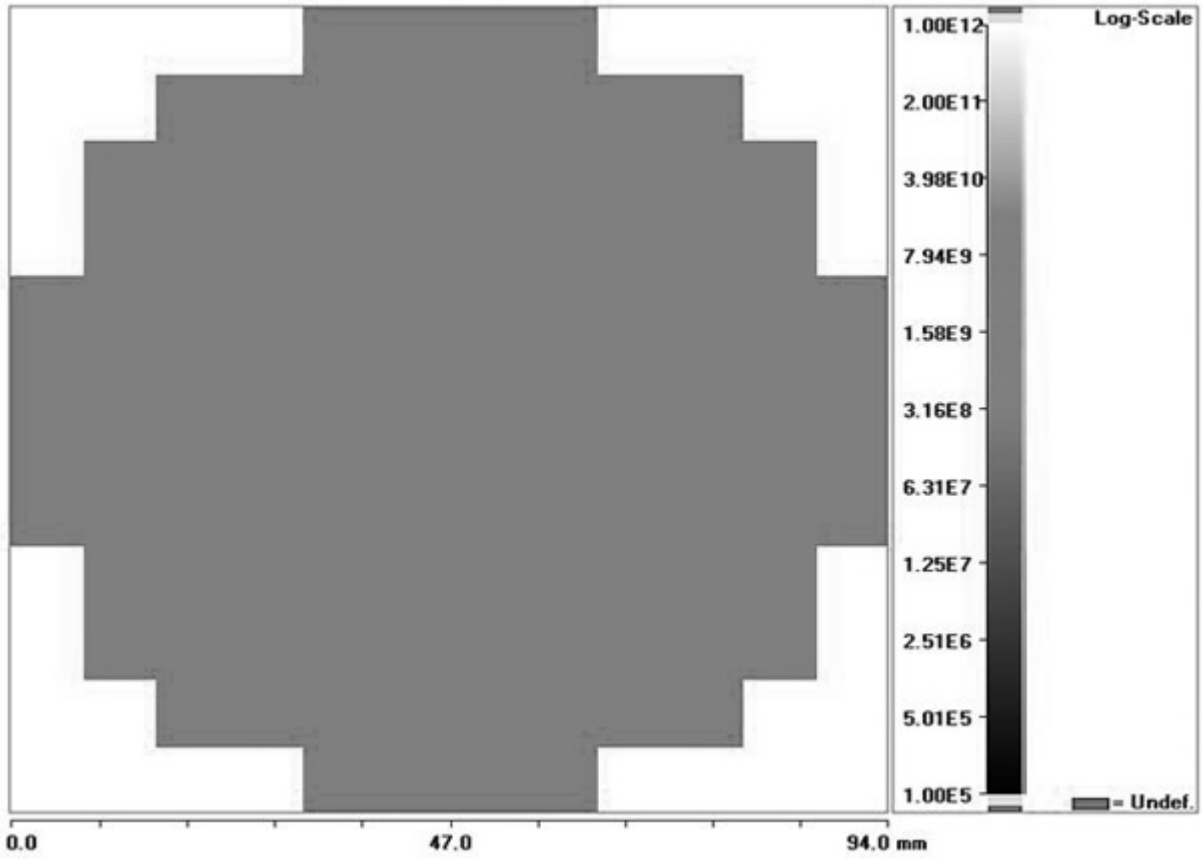

1.00E12
2.00E11
3.98E10
7.94E9
1.58E9
3.16E8
6.31E7
1.25E7
2.51E6
5.01E5
1.00E5
Log-Scale
= Undef.
0.0
47.0
94.0 mm

图2