

Змістовий модуль 5. Властивості кремнію. Технологія виробництва мультікристалічного кремнію.

Тема 5. Властивості кремнію. Технологія виробництва мультікристалічного кремнію.

Фізико-хімічні і хімічні властивості кремнію та його з'єднань. Сировина для отримання кремнію. Застосування кремнію.

Сировина для отримання технічного кремнію. Процес відновлення кремнізема в електричних печах. Будова печей для отримання кремнізема.

Властивості кремнію.

Кремній розташований в групі IV Періодичної системи елементів Менделєєва. По поширеності в природі він займає друге місце, поступаючись тільки кисню; земна кора містить 26,0...29,5 % Si. У природі кремній зустрічається у вигляді оксидів (кремнезем), солей кремнієвої кислоти і ін. Близько 12 % літосфери складає кремнезем у вигляді кварцу і його різновидів, 75 % літосфери складається з силікатів і алюмосилікатів (польові шпати, слюда і т.д.). Загальне число мінералів, що містять кремнезем, перевищує 400.

Тривалий час кремнезем вважався елементом, і лише Лавуазьє висловив припущення, що це оксид якогось невідомого елемента. Деві шляхом відновлення кремнезему калієм одержав масу неочищеної речовини, яку він запропонував назвати кремнієм. У чистому вигляді кремній вперше одержав Берцеліус, який використовував для цих цілей реакцію відновлення металевим калієм фторсилікату натрію. Одержаний новий елемент Берцеліус назвав siler (силіцій). Російський хімік Гесс в 1931 р. змінив назву силіцій на кремній, тому в нашій країні міцно укорінилася назва кремній, а за кордоном - силіцій.

У хімічних сполуках кремній чотиривалентне. Стійкий до багатьох кислот, не розчиняється у воді, легко розчиняється в гарячих розчинах лугів, розчиняється також в суміші фтористоводневої і азотної кислот. Майже зі всіма металами кремній утворює силіциди.

Окислення кремнію помітно з 700 К, при цьому площини (111) окислюються швидше, ніж (100), що пов'язано з більшою поверхневою щільністю атомів на площині (111). Механічні властивості кремнію досягають максимальних значень для напрямів (111). При температурах >1000 К кристали кремнію можуть пластично деформуватися. При збільшенні тиску і температури в чистому кремнії спостерігається фазовий перехід від кубічної структури алмазу до тетрагональної центрованої решітки білого олова, а потім і до гексагональної. Кремній володіє характерним блиском полірованих металів, що обумовлено його високою відбивною здатністю. У видимій області спектру він сильно поглинає світло (коефіцієнт поглинання $\sim 10^5$ см^{-1}). У інфрачервоній області спектру кремній практично прозорий (для досить широкого діапазону довжин хвиль в цій області коефіцієнт поглинання $>0,1$ см^{-1}). Розчинність ряду домішок в кремнії ілюструє рис. 5.1.

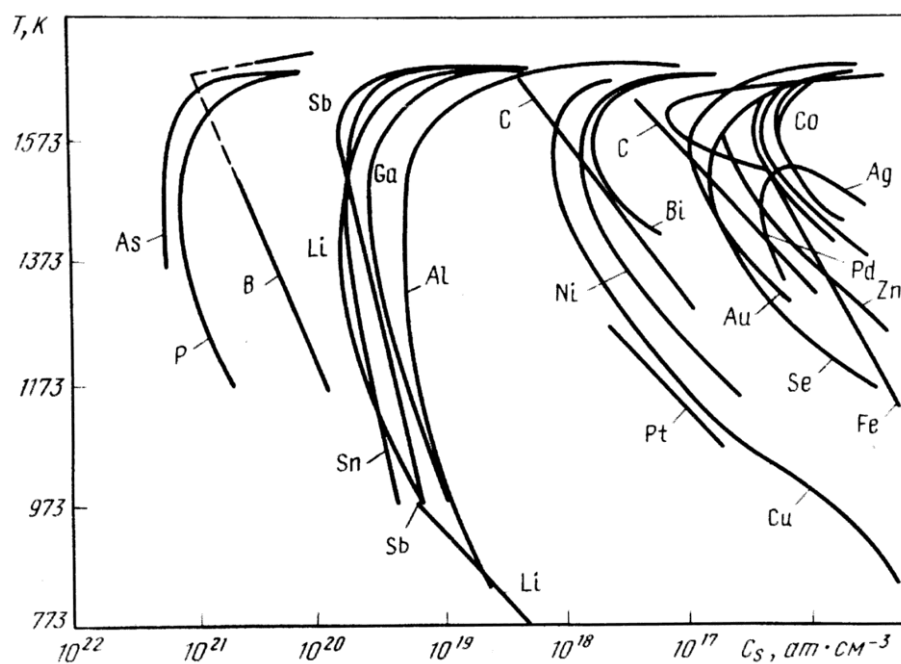


Рисунок 5.1 – Залежність розчинності домішок в кремнії від температури

Якість монокристалів кремнію, використовуваних для виробництва приладів, оцінюється за існуючими стандартами і технічними умовами наступними параметрами: типом електропровідності; величиною і однорідністю

розподілу питомого електричного опору; часом життя нерівноважних носіїв заряду; рухливістю і концентрацією носіїв заряду; кристалографічним напрямом, по якому вирощений монокристал (орієнтація); структурними дефектами; концентрацією домішок.

Технологія виробництва мультікристалічного кремнію.

Отримання кремнію напівпровідникової якості включає переробку початкової сировини – кварцитів, проведення хлорування продуктів карботермічного відновлення кварцитів, очищення хлоридів, відновлення хлоридів кремнію до елементарного стану, вирощування монокристалічного кремнію і подальша його переробка з метою виготовлення необхідних напівпровідникових приладів, рис. 5.2.

Сировина для виробництва кремнію. Вміст домішкових елементів в сировинних матеріалах істотно впливає на якість кристалічного кремнію, тому важливе значення має вибір родовищ. За даними геохімічних досліджень, найпоширенішим мінералом в земній корі є кварц, який в окремих родовищах утворює крупне скупчення кремнезему високого ступеня чистоти. Природні форми кремнезему можуть бути представлені породами, майже повністю складеними кварцем, кварцитами або кварцитовидними пісковиками. Кварцити можуть містити лимоніт, гематит, пірит, польовий шпат, глинисті мінерали, слюду, рутил, циркон і т.д. Здобутий кварцит піддають переробці і збагаченню, в процесі яких від нього відділяються земля, глина і ін. На сучасних крупних кар'єрах встановлені дробильно-сортувальні фабрики, на яких здобутий кварцит заздалегідь дроблять на шматки <110 мм в поперечнику, потім промивають і піддають грохоченню. Часто для поліпшення якості кварциту проводять селективну здобич руди, що дозволяє скоротити кількість шкідливих домішок — сланців, глин, озалізнених порід і т.п.

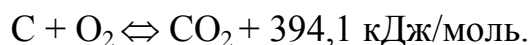
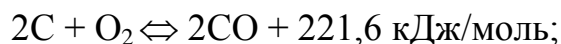


Рисунок 5.2 – Схема отримання напівпровідникового кремнію

Після дроблення кварцит піддають мокрому грохоченню з відсівом фракцій <20 мм, що дає можливість різко понизити вміст в руді глинистих намазувань, жильних і пісочних утворень, залізистих мінералів, сланців і т.д. Отримання кремнію з кварцитів здійснюється за рахунок відновлення його вуглецем. Вуглецеві відновники містять значну кількість домішкових речовин, і досвід робіт електротермічних цехів показує, що перехід домішкових елементів в кристалічний кремній з вуглецевих відновників при плавці складає велику величину. Наприклад, із золи деревного вугілля оксиди заліза відновлюються майже повністю, оксиди алюмінію до 85 %, оксиди кальцію до 45 %. Саме тому для підвищення якості кристалічного кремнію доцільно застосовувати малозольний відновник з відсівом дрібних фракцій (до 5 мм), що містять, як правило, включення піску і глини, що потрапляє у вуглецевий відновник при транспортуванні і зберіганні. Відновлення кремнезему в електричних печах. Відновлення кремнезему в рудовідновлюваних електричних печах відбувається при 2073...2673 К по реакції:

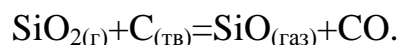
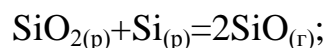
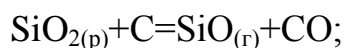


Участь відновника знижує витрату тепла за рахунок виділення його при горінні вуглецю:



Аналіз відновних газів свідчить, що вміст в них CO_2 не перевищує сотих долей відсотка, тобто роль останньої реакції невелика. Температура почала помітного відновлення діоксиду кремнію складає 1933...1953 К.

При відновленні кремнезему вуглецем протікає цілий ряд побічних реакцій, в результаті яких утворюються летючі з'єднання кремнію (монооксид):



Рівноважна газова фаза над рідким кремнеземом при 2001 К містить: SiO - 45,9 %; O_2 - 42,4 %; SiO_2 - 5,1 %; C - 6,6 %. При безперервному випуску кількість накопичуваного в печі розплавленого кремнію невелика. Кількість шлаку, що утворюється, на 1 т Si складає в середньому 20...30 кг. Шлак має велику в'язкість, близьку до в'язкості кремнію, тому вони важко розділяються. Витягання кремнію досягає 80...85 %. Значна його частина (до 20 %) втрачається у вигляді моно- і діоксиду кремнію, пилу кремнію, що відноситься з газами; ~ 0,5 % втрачається з шлаком і 0,2...0,3 % з відходами при обробленні готової продукції. Велика кількість кремнезему у вигляді пилу несеться з печі колошниковим газом (1,4...1,8 г/м³).

Кремній і шлак складають всього 25 % від маси заданих на плавку матеріалів. Решта частки доводиться на колошниковий газ. Хімічний склад шлаку, що утворюється при плавлі кремнію: SiO_2 – 30...50 %; SiC – 8...11 %; Si – 4...6 %; MgO – 0,25...0,35 %; Al_2O_3 – 23...29 %; CaO – 13...24 %; FeO – 0,15...0,22 %. У кремній переходить з шихти 50...59 % Al , 35...40 % Ca , 29...31 % Mg . На 1 т кристалічного Si витрачається 2,5...2,6 т кварциту, 1,2...1,35 т

деревного вугілля, 0,14...0,16 т нафтового коксу і 0,2...0,25 т концентрату газового вугілля. Кремній з печі випускають у виливницю, футеровану вугільними блоками. Після того, як злиток кремнію остигнув, його направляють на дроблення і чищення.

У напівпровідниковій промисловості до кристалічного кремнію пред'являються деякі специфічні вимоги, пов'язані з тим, що, наприклад, залізо і мідь сприяють протіканню цільових хімічних реакцій, фосфор, бір та вуглець дуже важко відділяються при хімічному і металургійному очищенні на всіх стадіях технологічного процесу, а алюміній і кальцій у великих кількостях погіршують роботу на тих переділах, де одержують хлорсилани. В той же час при певному співвідношенні заліза і алюмінію поліпшуються умови очищення. Залежно від хімічного складу встановлені наступні його марки: КР00, КР0, КР1, КР2, КР3 і КРП (табл.5.1).

Таблиця 5.1 – Хімічний склад кристалічного кремнію

Марка кремнію	Хімічний склад % (по масі), не більше							Сума визначуваних домішок
	Si	Fe	Al	Ca	Ti	B	P	
КРП	Основа	0,5	0,3	0,6	0,03	0,003	0,006	–
КР00	99,0	0,4	0,4	0,4	–	–	–	1,0
КР0	98,8	0,5	0,4	0,4	–	–	–	1,2
КР1	98,0	0,7	0,7	0,6	–	–	–	2,0
КР2	97,0	1,0	1,2	0,8	–	–	–	3,0
КР3	96,0	1,5	1,5	1,5	–	–	–	4,0

Примітки: 1. Зміст кремнію встановлюється як різниця між 100 % і сумою визначуваних домішок. 2. Поверхня і злам шматків кремнію повинні бути чистими, щільними, без шлакових і інших сторонніх включень. 3. Кремній поставляється у вигляді шматків, максимальний розмір яких 250 мм.