

# 单晶硅与多晶硅 生产技术问答

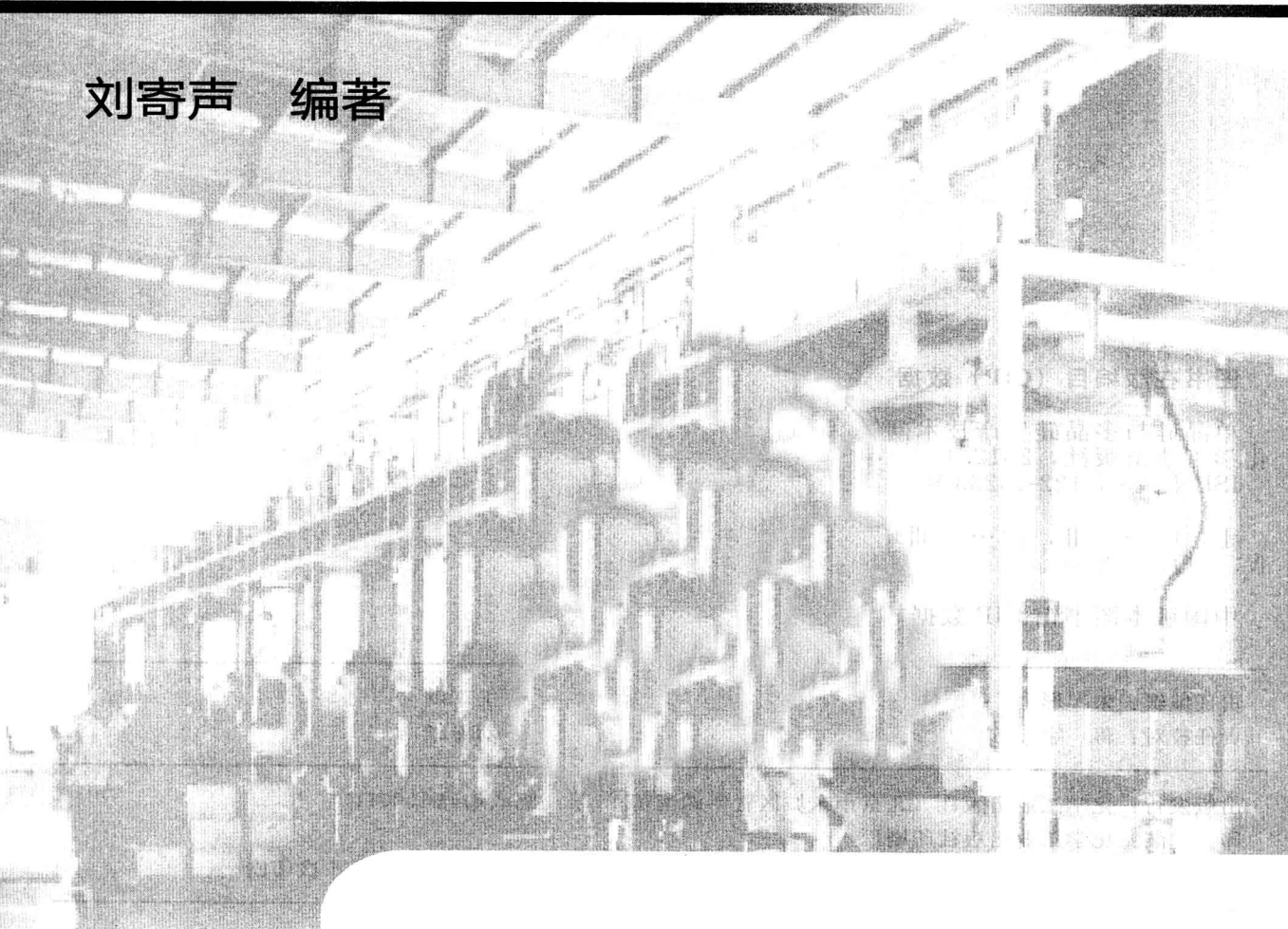
刘寄声 编著



化学工业出版社

# 单晶硅与多晶硅 生产技术问答

刘寄声 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书阐述了单晶硅与多晶硅生产的基本原理和主要设备,列举了实际生产技术方面的基础知识,还给出了大量技术实例,论述了单晶硅与多晶硅生产操作方法和安全生产注意事项等。本书所列多是单晶硅与多晶硅生产企业人员应知和应会的技术内容及理论问题,注重理论与实践的紧密结合,以培养职业岗位实际能力为目标,突出强调应用性和实践性。

本书根据编者多年实践经验进行编写,既有操作实践知识,又有基础理论;力求深入浅出,通俗易懂。希望通过本书出版,能为促进我国光伏产业发展,并对生产一线的读者能有所帮助。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

单晶硅与多晶硅生产技术问答/刘寄声编著. —北京:  
化学工业出版社, 2012.1  
ISBN 978-7-122-13233-8

I. 单… II. 刘… III. 硅-化工生产-问题解答  
IV. TQ127.2-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 004224 号

---

责任编辑:朱 彤  
责任校对:蒋 宇

文字编辑:王 琪  
装帧设计:刘丽华

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张18 字数496千字 2012年4月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

目前世界光伏产业高速发展，光伏发电将成为全球重要的能源支柱产业，中国现已有各类光伏企业超过千余家。光伏产业的蓬勃发展，带动一批光伏企业不断提高产能，提高产量，各地单晶硅、多晶硅项目纷纷动工，使得中国光伏产业出现日益繁荣的局面。

由于种种原因以及行业技术壁垒等因素影响，目前人们对于与光伏产业密切相关的太阳能电池材料生产与技术，即有关单晶硅与多晶硅生产与技术方面的知识了解还不够，为满足这一需求编者采用了一问一答的形式编写本书，阐述了单晶硅与多晶硅生产的基本原理和主要设备，列举了实际生产技术方面的基础知识，还给出了技术实例，论述了单晶硅与多晶硅生产操作方法和安全生产注意事项等。本书所列多是单晶硅与多晶硅生产企业人员应知和应会的技术内容及理论问题，注重理论与实践的紧密结合，以培养职业岗位实际能力为目标，突出强调应用性和实践性。

编者除了根据多年的实践经验进行编写之外，还参考了国内外有关最新资料，既有操作实践知识，又有基础理论；力求深入浅出，通俗易懂。编者希望通过本书出版，能为促进我国光伏产业发展，并对生产一线的读者能有所帮助。

由于编者时间和精力有限，书中疏漏在所难免，衷心希望能够得到广大读者的批评和指正。

编者  
2012年2月

## 第 1 章 硅的基本知识

1-1	什么是硅？	1
1-2	为什么有人将硅称为矽？	2
1-3	硅在地球上的储量是怎样的？	2
1-4	人类是何时首次获得单质硅的？	2
1-5	为什么说硅是碳族元素？	3
1-6	硅有什么物理性质？	4
1-7	硅有什么化学性质？硅有什么电学性能？	4
1-8	工业用硅是怎样分类的？	5
1-9	什么是工业硅？	5
1-10	工业硅是怎样生产的？	5
1-11	对工业硅有什么要求？	7
1-12	什么是硅石？什么是水晶石？	8
1-13	什么是硅粉？什么是石英粉？什么是白炭黑？	8
1-14	自然界的物质有哪三种状态？	9
1-15	什么是晶体？什么是非晶体？	10
1-16	什么是解理性？	11
1-17	什么是各向异性？	12
1-18	什么是晶面？什么是晶向？	12
1-19	硅晶体不同晶面或晶向有什么不同？	13
1-20	什么是晶体缺陷？什么是位错？	14
1-21	晶体与非晶体哪个内能高？	15
1-22	晶体与非晶体的熔点有什么不同？	15
1-23	什么是霍尔效应？	16
1-24	什么是多晶硅？什么是单晶硅？	16
1-25	多晶硅有什么用途？单晶硅有什么用途？	17
1-26	什么是纯度？	20
1-27	纯度怎么表示？	20
1-28	什么是分凝现象？什么是分凝系数？	22
1-29	杂质对半导体有什么影响？	22
1-30	杂质在半导体中有什么作用？	23
1-31	什么是本征半导体？什么是杂质半导体？	23
1-32	什么是半导体？半导体有哪些独特的性能？	24
1-33	半导体材料的种类有哪些？	25
1-34	什么是电阻率？什么是电导率？	26
1-35	半导体与金属导体有什么不同？	27
1-36	为什么半导体的导电不如导体？	28

1-37	杂质在半导体中有什么作用? .....	29
1-38	半导体中的杂质可分为哪两类? 电中性杂质对半导体有哪些作用? .....	29
1-39	杂质在半导体的晶格中占什么位置呢? .....	30
1-40	什么是载流子? 什么是带正电的载流子? .....	30
1-41	什么是载流子浓度? .....	31
1-42	什么是载流子迁移率? .....	31
1-43	什么是载流子复合? 什么是平衡状态? 什么是寿命? .....	32
1-44	什么是多数载流子? 什么是少数载流子? .....	32
1-45	什么是P型半导体? 什么是N型半导体? .....	33

## 第2章 单晶硅的生产方法

2-1	什么是单晶硅? 什么是“FZ”单晶? 什么是“CZ”单晶? .....	34
2-2	直拉法单晶硅是怎样生产的? .....	35
2-3	什么是籽晶? 单晶硅生产对籽晶有哪些要求? .....	37
2-4	怎样进行化学处理? .....	37
2-5	装炉时应该注意什么? .....	38
2-6	什么是真空? 什么是真空度? .....	39
2-7	种晶时应该注意什么? .....	39
2-8	怎样缩颈? 怎样放肩? .....	40
2-9	怎样等径? 怎样收尾? .....	41
2-10	拉晶时温度和拉速是怎样变化的? .....	41
2-11	单晶硅中都含有哪些杂质? .....	42
2-12	氧杂质对单晶硅有什么影响? 什么是内吸杂工艺? .....	42
2-13	碳杂质对单晶硅有什么影响? .....	43
2-14	金属杂质对单晶硅有什么影响? .....	44
2-15	掺杂方法有哪几种? .....	44
2-16	什么是浮渣? 出现浮渣怎样处理? .....	45
2-17	什么是跳硅? 什么是搭桥? 出现跳硅和搭桥怎样处理? .....	45
2-18	拉单晶时会出现哪些不正常现象? .....	46
2-19	影响单晶硅纵向均匀性的有哪些因素? 有哪些解决方法? .....	47
2-20	影响单晶硅径向均匀性的有哪些因素? 有哪些解决方法? .....	47
2-21	在保护气氛中与真空下拉晶有什么不同? .....	48
2-22	单晶硅产生位错有哪些原因? 怎样减少位错? .....	48
2-23	什么是晶变? .....	49
2-24	什么是直拉单晶硅的减压工艺? .....	49
2-25	什么是磁场直拉单晶硅生产法? .....	51
2-26	晶体生长时固液界面有哪几种? 如何保持固液界面平坦? .....	51
2-27	对单晶炉的热系统有哪些改良? .....	52
2-28	什么是区熔提纯法? 什么是悬浮区熔法? .....	53
2-29	悬浮区熔法生长单晶与直拉法生长单晶比较各有什么优缺点? .....	55
2-30	区熔时怎样接棒? .....	56
2-31	籽晶与硅棒怎样连接? .....	56
2-32	区熔过后出现多晶怎么办? .....	57

## 第3章 多晶硅的生产方法

3-1	多晶硅的生产方法有哪些？其中传统的生产方法有哪些？新（现代）的生产方法有哪些？	58
3-2	常用的传统生产法是哪几种？	59
3-3	什么是改良西门子法？	60
3-4	最初的西门子法的工艺流程是怎样的？	61
3-5	西门子法经过了哪些改良？	69
3-6	什么是冷氢化法？什么是热氢化法？	74
3-7	什么是四氯化硅氢还原法？	74
3-8	什么是硅烷裂解法？	79
3-9	精馏提纯法硅烷裂解法的工艺流程是怎样的？	80
3-10	吸附提纯法硅烷裂解法的工艺流程是怎样的？	85
3-11	什么是四氯化硅锌还原法？	87
3-12	什么是流化床？什么是流化床法？	88
3-13	什么是气液沉积法？	89
3-14	什么是三氯氢硅和四氯化硅混合源生产多晶硅的方法？	90
3-15	什么是多晶硅与石英玻璃的联合制备法？	90
3-16	一种没有四氯化硅排放的多晶硅的生产法是怎么回事？	94
3-17	什么是提纯？提纯的方法有哪些？	95
3-18	什么是化学提纯法？什么是物理提纯法？	97
3-19	什么是CVD法？什么是PVD法？	97
3-20	什么是硅源？	97
3-21	改良西门子法的还原炉里怎么会有四氯化硅？	98
3-22	四氯化硅氢还原法的还原炉里怎么会有三氯氢硅？	98
3-23	氢还原法生产多晶硅的生长速率与什么有关？	99
3-24	氢还原反应有什么条件？氢还原的反应过程是怎样的？	99
3-25	氢还原工序除了还原炉还需要什么？	100
3-26	氢还原的具体工艺流程是怎样的？	101
3-27	还原炉是用什么方法加料的？	104
3-28	什么是置换？怎么置换？	104
3-29	还原炉的启动方法有哪几种？	105
3-30	多晶硅工厂建成后怎么开车？	105
3-31	怎样防止多晶硅倒棒？	111
3-32	还原炉装炉时应该注意什么？	112
3-33	还原炉运行时应该注意什么？	112
3-34	还原炉停炉拆炉时应该注意什么？	113
3-35	影响还原效果的因素有哪些？	113
3-36	什么是夹层？什么是氧化分层？	114
3-37	为什么要还原炉开炉时慢升温，停炉时慢降温？	114

## 第4章 三氯氢硅和四氯化硅的生产方法

4-1	什么是三氯氢硅？三氯氢硅有什么用途？	115
4-2	什么是四氯化硅？四氯化硅有什么用途？	116

4-3	四氯化硅是怎样制备的？	117
4-4	三氯氢硅是怎样制备的？	121
4-5	生产三氯氢硅为什么用粉状工业硅？生产四氯化硅为什么用块状工业硅？	125
4-6	三氯氢硅是怎样提纯的？	125
4-7	四氯化硅是怎样提纯的？	128
4-8	什么是饱和蒸汽、饱和蒸汽压？	129
4-9	什么是物理提纯？什么是化学提纯？	129
4-10	四氯化硅的颜色太重是什么原因？	130
4-11	什么是汽化？什么是液化？	130
4-12	什么是蒸发？	131
4-13	什么是沸腾？什么是沸点？	131
4-14	什么是高沸点？什么是低沸点？	131
4-15	什么是易挥发组分？什么是难挥发组分？	131
4-16	什么是蒸馏？什么是精馏？	131
4-17	三组分的液体混合物怎么精馏？	132
4-18	什么是回流比？	133
4-19	什么是减压蒸馏？	133
4-20	什么是加压蒸馏？	133
4-21	精馏塔中的爆响是怎么回事？	134
4-22	什么是湿氮去磷法？	134
4-23	什么是吸附提纯法？	134
4-24	什么是络合物提纯法？	135
4-25	为什么不允许空气进入精馏塔？	136
4-26	什么是密闭蒸馏？什么是补充气体？	136
4-27	什么是二氯二氢硅？二氯二氢硅是怎样生产的？	136
4-28	什么是理论塔板？什么是塔的全流量？	137
4-29	什么是液泛现象？什么是液泛温度？	137
4-30	什么是间断精馏法？什么是连续精馏法？	138
4-31	精馏塔为什么要保温？	140
4-32	精馏塔上为什么要有放空管？为什么要有 W 形管？	140
4-33	精馏塔上的放空管怎样液封？加压精馏塔上的放空管怎样液封？	140
4-34	什么是乳化塔？	142
4-35	对多晶硅质量影响较大的污垢有哪些？多晶硅生产所要清洗的设备主要有哪些？	142
4-36	怎样清洗精馏塔？	143
4-37	精馏塔操作的关键参数有哪些？	143

## 第 5 章 多晶硅和单晶硅生产所用的其他原料

5-1	什么是天然石英玻璃？什么是合成石英玻璃？	144
5-2	什么是石英坩埚？石英坩埚是干什么用的？	145
5-3	不透明石英坩埚的内外壁的结构是不同的吗？不透明石英坩埚为什么要涂钨？	146
5-4	什么是析晶？怎样来防止石英玻璃析晶呢？	147
5-5	什么是氩气？它在单晶硅生产中有什么用途？	148
5-6	氩气是怎样生产的？	148
5-7	什么是氧气？它有什么性质？	148



5-8	氧是怎么制造的？	149
5-9	什么是氢气？它有什么性质？	149
5-10	氢气有什么特性？	150
5-11	氢气有什么用途？	151
5-12	氢气是怎么制备的？	151
5-13	怎样从综合利用中寻找氢气资源？	153
5-14	什么是工业氢、超纯氢、高纯氢、纯氢？	154
5-15	各种行业对氢气有什么要求？	154
5-16	氯碱工业的副产品氢气能用来生产多晶硅吗？氯碱氢气怎样净化？	155
5-17	什么是氯气？氯气有什么特性？	156
5-18	氯气有什么用途？	157
5-19	氯气是怎么制备的？	157
5-20	什么是氯化氢？氯化氢有什么特性？	158
5-21	氯气与氢气之间有什么关系？	158
5-22	氯化氢有什么用途？	159
5-23	合成氯化氢时对原料氯和氢有什么要求？	159
5-24	对成品氯化氢的纯度有什么要求？	159
5-25	氯化氢是怎样制备的？	159
5-26	什么是氮气？氮气有什么特性？	160
5-27	氮气有什么用途？	161
5-28	氮气是怎么制备的？	162
5-29	水有什么特性？	164
5-30	水是怎么分类的？	165
5-31	纯水是怎么制备的？	165
5-32	什么是热载体？热载体都是用硅制成的吗？	168
5-33	制作硅芯的方法有哪几种？硅芯截面都是圆的吗？	170
5-34	什么是伏安特性？各种热载体的伏安特性有什么不同？	170

## 第 6 章 环保和节能

6-1	什么是环保节能？多晶硅生产为何要环保节能呢？	172
6-2	三氯氢硅合成的尾气主要由什么组成？	173
6-3	还原炉的尾气主要由什么组成？	174
6-4	改良西门子法生产多晶硅为什么会有大量的四氯化硅排出？	174
6-5	改良西门子法生产多晶硅排出的四氯化硅怎么治理？	175
6-6	什么是白炭黑？什么是气相白炭黑？	175
6-7	为什么要用还原尾气来生产白炭黑？怎样生产气相白炭黑？	175
6-8	什么是氢回收？氢回收有哪几种？	177
6-9	淋洗塔排出的废水为什么要放石灰？	177
6-10	怎样用多晶硅生产中的尾气来生产盐酸？	178
6-11	还原炉为什么要用油冷却？	178
6-12	怎样用油为还原炉冷却？	179
6-13	怎样采用热油制冷？	180
6-14	可以采用蒸汽冷却还原炉吗？	180
6-15	可以采用氢气冷却还原炉吗？	180

6-16	精馏塔怎么节能? .....	181
6-17	增加还原炉的硅棒数可以节能吗? .....	181
6-18	多晶硅生产为什么要与石英玻璃联产? .....	181
6-19	为什么要用还原尾气来生产盐酸? .....	182
6-20	为什么要用还原尾气来生产有机硅? .....	182
6-21	为什么从还原炉排出的尾气首先要进入节能器? .....	183
6-22	为什么还原炉的尾气最终还需用淋洗法处理后才可排放? .....	183

## 第 7 章 多晶硅的物理生产法

7-1	什么是多晶硅的物理生产法? 物理生产法有哪些优缺点呢? .....	184
7-2	杂质在硅的熔体中有哪些效应? .....	185
7-3	什么是扩散系数? 什么是蒸发常数? .....	185
7-4	什么是杂质的蒸发速率常数? .....	185
7-5	在硅的熔体中哪种元素最容易蒸发? .....	186
7-6	什么是平衡分凝系数? 什么是有效分凝系数? .....	186
7-7	硅熔体的结晶速率对分凝的效果有什么影响? .....	187
7-8	什么是分凝提纯法? .....	187
7-9	多晶硅物理生产法的主要工艺是怎样的? .....	187
7-10	什么是定向凝固? .....	188
7-11	多晶硅的冶金法里有化学方法吗? .....	188
7-12	什么是多晶硅铸锭? .....	189
7-13	多晶硅铸锭与多晶硅物理生产法有什么不同? .....	189
7-14	多晶硅铸锭的工艺流程是怎样的? .....	190
7-15	多晶硅铸锭工艺有什么优缺点? .....	190

## 第 8 章 多晶硅和单晶硅生产所用的主要设备

8-1	什么是单晶炉? .....	192
8-2	单晶炉体包括哪几个部分? .....	193
8-3	什么是区熔炉? .....	194
8-4	什么是硅芯炉? .....	195
8-5	什么是硅芯切割? .....	195
8-6	什么是多晶硅还原炉? .....	195
8-7	硅棒对数与节能有什么关系? .....	196
8-8	12 对还原炉的结构是怎样的? .....	197
8-9	还原炉的电极是怎样绝缘密封的? .....	198
8-10	什么是薄壁壳体? 薄壁壳体的厚度怎么求得? .....	198
8-11	多晶硅的生产设备对所用钢材有什么要求? .....	201
8-12	什么是不锈钢? 不锈的原理是什么? .....	202
8-13	什么是 304L 不锈钢? 什么是 316L 不锈钢? .....	202
8-14	什么是挥发器? .....	203
8-15	什么是节能器? .....	204
8-16	精馏塔有哪几种? .....	205

8-17	什么是溢流式筛板塔? 什么是穿流式筛板塔? .....	208
8-18	为什么说塔柱和筛板是筛板塔的心脏? 多晶硅生产对塔柱和筛板有什么要求? .....	209
8-19	什么样的塔釜好? .....	210
8-20	怎样确定塔釜的大小? .....	211
8-21	什么是塔头? .....	213
8-22	什么是吸收塔? .....	215
8-23	什么是解吸塔? .....	216
8-24	钼芯炉和硅芯炉的电器有什么不同? .....	217
8-25	12 对棒还原炉的硅棒是怎样接线的? 12 对棒还原炉需要怎样的加热电器? .....	220
8-26	什么是并串联技术? .....	220
8-27	什么是直流控制? 什么是单层控制? 什么是叠层控制? .....	222

## 第 9 章 安全生产

9-1	氢气有什么危险性? .....	225
9-2	氧气有什么危险性? .....	226
9-3	氯化氢有什么危险性? .....	226
9-4	氯气有什么危险性? .....	227
9-5	氟气、氮气有什么危险性? .....	227
9-6	四氯化硅有什么危险性? .....	227
9-7	三氯氢硅有什么危险性? .....	228
9-8	对厂房有什么要求? .....	229
9-9	对氢气管道有什么要求? .....	230
9-10	为什么氢气管路上要加阻火器? .....	231
9-11	为什么使用氢气的厂房不宜采用有井字梁的结构? .....	231
9-12	为什么使用氢气的厂房屋顶不宜采用机械排风? .....	231
9-13	对氧气管道有什么要求? .....	231
9-14	为什么氢气、氧气瓶绝对不能混用? .....	233
9-15	什么是气体置换? .....	233
9-16	为什么氧气瓶在使用中要留有一定压力的余气? .....	233
9-17	液氧储存有什么注意事项? .....	234
9-18	为什么氧气阀门不能碰到油污? .....	234
9-19	为什么氧气的管道和阀门多是铜或不锈钢的? .....	234
9-20	为什么三氯氢硅的储罐需要用水降温? .....	234
9-21	当出现四氯化硅或三氯氢硅泄漏时应该怎样处理? .....	234
9-22	为什么四氯化硅跑漏时要用氨水去处理? .....	235
9-23	为什么多晶硅生产厂房要上下都有通风口? .....	235
9-24	怎样来计算液体的泄漏速率? .....	236
9-25	怎样来计算气体的泄漏速率? .....	236
9-26	怎样来计算泄漏液体的蒸发量? .....	237
9-27	对四氯化硅和三氯氢硅的储运有什么规定? .....	238
9-28	对氢气、氧气储运有什么规定? .....	239
9-29	多晶硅生产中突然停电怎么办? .....	239
9-30	多晶硅生产中突然停水怎么办? .....	240
9-31	多晶硅生产中突然停气怎么办? .....	240

9-32	单晶硅生产中突然停电、停水怎么办? .....	241
9-33	出现四氯化硅或三氯氢硅烧伤事故应该怎么办? .....	241
9-34	什么是压力容器? 压力容器是怎样分类的? .....	241
9-35	压力容器使用有什么要求? .....	242
9-36	电气设备发生火灾应采取怎样的灭火措施? .....	243
9-37	什么是静电效应? .....	244
9-38	静电有哪些危害? 怎样防止产生静电? .....	245
9-39	单晶炉、还原炉的外皮和管道为什么要接地? .....	245

## 第 10 章 对单晶硅和多晶硅生产的展望

10-1	为什么说硅的前途像东方的太阳? .....	246
10-2	现今的硅生产工艺还存在哪些不足? .....	247
10-3	多晶硅生产耗能为什么高? 如何改进? .....	248
10-4	多晶硅生产对环境有什么影响? 如何改进? .....	250
10-5	怎样才能降低单晶硅和多晶硅的生产成本? .....	250
10-6	怎样才能简化单晶硅和多晶硅的流程? .....	251
10-7	什么是直拉单晶炉连续加料法? .....	252
10-8	什么是带硅? .....	253
10-9	什么是厚度沉积率? 怎样提高厚度沉积率? .....	255
10-10	加大硅芯直径对产率有什么影响? .....	258
10-11	加大硅棒的最终的直径对产率有什么影响? .....	260
10-12	如何为串联的末端还原炉加压? .....	261
10-13	如何通过改变发热体来加快多晶硅的生产速度? .....	264

## 附录

附录 1	常用的物理量 .....	267
附录 2	单晶硅常用电阻率与掺杂浓度的关系表 .....	267
附录 3	氩气露点和所含水分对照表 .....	268
附录 4	单晶硅常用化学腐蚀剂 .....	268
附录 5	直拉单晶硅和区熔单晶硅允许偏差表 .....	268
附录 6	直拉单晶硅的电学性能参数 .....	269
附录 7	区熔单晶硅的电学性能参数 .....	269
附录 8	区熔高阻单晶硅的电学性能参数 .....	269
附录 9	几种多晶硅制造方法的总投资对比表 .....	270
附录 10	国内部分单位氢气管道流速 .....	270
附录 11	工业氢、超纯氢、高纯氢、纯氢的纯度标准表 .....	270
附录 12	各行业所需氢气主要技术参数 .....	270
附录 13	露点温度、水蒸气压力和水蒸气含量关系表 .....	271
附录 14	常用单位换算表 .....	273

## 参考文献

# 第1章

## 硅的基本知识

单晶硅、多晶硅都是单质的元素硅，都是半导体，也都是当今世界电子工业不可缺少的重要基础材料。搞清什么是硅，了解硅的性质和有关的基础知识，对单晶硅、多晶硅的生产是有帮助的。也便于解决生产过程中出现的问题，做出较正确的处理。

### 1-1

#### 什么是硅？

硅是一种化学元素，化学符号 Si，原子序数 14，相对原子质量 28.0855。硅是一种半导体，它有无定形和晶体两种，属于元素周期表上 IV A 族，也就是碳族元素。

硅的英文是 silicon，来自拉丁文的 silex、silicis，意思为燧石（火石）。

硅耐高温，抗辐射性能较好，可靠性高。因此特别适宜制作大功率器件，目前的集成电路半导体器件大多数是用硅材料制造的。

硅是最容易制造的半导体材料，在半导体材料中，硅单晶的直径最大。目前，生产直径 12in<sup>①</sup> 的单晶硅棒技术成熟，而且生产 18in 的单晶硅棒也已经不是什么难题。但生产砷化镓单晶的最大直径仅为 6in。

硅晶体的完整性好。在成锭的半导体材料方面，硅单晶的晶体完整性最好，现在已经可以生产出无位错单晶。到目前为止，用其他半导体材料生长无位错单晶还没有成功的例子。

在半导体材料中，硅半导体材料的生产成本最低。

由于硅材料的独特性质，使它成为现代电子工业和信息社会的基础，其发展是 20 世纪材料和电子领域的里程碑，它的发展和应用直接促进全球科技和工业的高速发展，因而，人类的发展被称为进入“硅时代”。

① 1in=0.0254m。

## 1-2

## 为什么有人将硅称为矽？

最初，我国有学者将 Si 元素的汉名译为“硅”，但读音为 xi。其原因是由于“圭”旁的汉字可读 xi 音，如畦字。然而在当时的条件下，由于拼音方案还未推广普及，因此无法注释读音，又因为“圭”本身的读音为 gui，所以很多人就将其误读为 gui。当时的化学学会注意到此问题，于是就为此元素单独创造了一个“矽”字为名，并且规定读音为 xi。这就是有人将“硅”称为“矽”的原因。

1953 年 2 月，中国科学院召开了一次全国性的化学物质命名大会，有学者以“矽”与另外的化学元素“锡”和“硒”同音，难以分辨为由，提出改回原名字“硅”并规定读音为 gui。此提议经大会通过并公布。由此，我国大陆就统一将“矽”改为“硅”。

由于当时中国台湾地区、中国香港地区、中国澳门地区都没有参加此次座谈会，因此，也就没有将“矽”改为“硅”。到目前为止，上述地区仍称其为“矽”。

“矽”改为“硅”，确实克服了矽和锡同音的弊病，但有趣的是，矽肺与矽钢片等词汇至今仍用矽字。

## 1-3

## 硅在地球上的储量是怎样的？

硅的资源丰富，在自然界分布极广，它是构成矿物与岩石的主要元素，是地壳中最多的元素之一，仅次于氧，在地壳中的丰度达 27.72% 左右。但大多是以化合物形式存在的，其中以二氧化硅和硅酸盐形式存在的为最多，天然的单质硅还从来没有发现过。大山的石块、海边的砂石、房屋的砖瓦、楼房的楼板、窗户的玻璃等的主要成分都是硅，就连人体内也含有微量的硅。

工业中使用的硅，通常是采用在电炉里由碳还原二氧化硅的方法获得的。

## 1-4

## 人类是何时首次获得单质硅的？

应该说，人类首次获得单质硅是 1823 年，但人类很早已接触硅、使用硅。人类造房子用的砖瓦、砂石、水泥、玻璃，吃饭、喝水用的瓷碗、水杯，洗漱间的洁具，其主要成分就是硅。早在石器时代，人类就开始使用含硅量很高的石头为工具。含硅量很高的石英和水晶很早就为古人所认识，并且用其制作日用品和装饰品，而且古埃及时，人们就以石英砂为原料制造玻璃。由于硅石化学性质稳定，除了氢氟酸外，什么酸也不能侵蚀、溶解它，因此长期以来，人们把它看成是不能再分的简单物质。约在 18 世纪 70 年代，化学家们用萤石与硫酸作用发现生成氢氟酸以后，便打开了人们认识硅石复杂组成的大门。尤其在电池发明以后，化学家们利用电池获得活泼的金属钾、钠，初步找到把硅从其化合物中分离出来的途径。

1787 年，法国化学家安托万-洛朗·拉瓦锡首次发现硅存在于岩石中。然而在 1800 年，戴维将其错认为一种化合物。

1823 年，法国化学家盖·吕萨克和泰纳用金属钾还原四氟化硅，制得一种棕色的可燃性固体，当时不能断定它是单质还是化合物，其实这是不纯的单质硅。

1823 年，瑞典化学家贝齐里乌斯重复了盖·吕萨克和泰纳的试验，并且用水对不纯的硅进行长时间的洗涤，终于将其中的杂质氟硅酸钾洗掉，得到纯净的单质硅。接着他又用金属钾与氟硅酸钾反应制得单质硅。

尽管之前有不少科学家也制得过无定形硅，但直到贝齐里乌斯将制得的硅在氧气中燃烧，生成二氧化硅——硅土，硅才被确定为一种元素，被命名为 silicon，元素符号是 Si。

## 1-5

## 为什么说硅是碳族元素？

根据化学元素周期律编制的“化学元素周期表”见表 1-1。

表 1-1 化学元素周期表

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA												IIIA	IVA	VA	VI A	VII A	VIIA
H 氢												B 硼	C 碳	N 氮	O 氧	F 氟	He 氦
Li 锂	Be 铍											Al 铝	Si 硅	P 磷	S 硫	Cl 氯	Ar 氩
Na 钠	Mg 镁																
		IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	---- VIII B ----				IB	II B					
K 钾	Ca 钙	Sc 钪	Ti 钛	V 钒	Cr 铬	Mn 锰	Fe 铁	Co 钴	Ni 镍	Cu 铜	Zn 锌	Ga 镓	Ge 锗	As 砷	Se 硒	Br 溴	Kr 氪
Rb 铷	Sr 锶	Y 钇	Zr 锆	Nb 铌	Mo 钼	Tc 锝	Ru 钌	Rh 铑	Pd 钯	Ag 银	Cd 镉	In 铟	Sn 锡	Sb 锑	Te 碲	I 碘	Xe 氙
Cs 铯	Ba 钡	La 镧*	Hf 铪	Ta 钽	W 钨	Re 铼	Os 锇	Ir 铱	Pt 铂	Au 金	Hg 汞	Tl 铊	Pb 铅	Bi 铋	Po 钋	At 砹	Rn 氡
Fr 钫	Ra 镭	Ac 锕**											Uuq <sub>2</sub>	Uup <sub>2</sub>	Uuh <sub>2</sub>	Uus <sub>2</sub>	Uuo <sub>2</sub>

镧系	58 Ce 铈	59 Pr 镨	60 Nd 钕	61 Pm 钷 <sub>1</sub>	62 Sm 钐	63 Eu 铕	64 Gd 钆	65 Tb 铽	66 Dy 镝	67 Ho 钬	68 Er 铒	69 Tm 铥	70 Yb 镱	71 Lu 镥
锕系	90 Th 钍 <sub>1</sub>	91 Pa 镤 <sub>1</sub>	92 U 铀 <sub>1</sub>	93 Np 镎 <sub>1</sub>	94 Pu 钚 <sub>1</sub>	95 Am 镅 <sub>1</sub>	96 Cm 锔 <sub>2</sub>	97 Bk 锫 <sub>2</sub>	98 Cf 锿 <sub>2</sub>	99 Es 镱 <sub>2</sub>	100 Fm 镆 <sub>2</sub>	101 Md 镎 <sub>2</sub>	102 No 镎 <sub>2</sub>	103 Lr 铷 <sub>2</sub>

1869 年俄国科学家门捷列夫首创化学元素周期律，他将当时已知的 63 种元素依原子量大小并以表的形式排列，把有相似化学性质的元素放在同一行，这就是元素周期表的雏形。利用元素周期表，门捷列夫成功地预测当时尚未发现的元素的特性（镓、钪、锗）。1913 年，英国科学家莫色勒利用阴极射线撞击金属产生 X 射线，发现原子序越大，X 射线的频率就越高，因此，他认为核的正电荷决定元素的化学性质，并且把元素依照核内正电荷（即质子数或原子序）排列，经过多年修订后才成为当代的元素周期表。

在化学元素周期表中，元素是以元素的原子序排列，最小的排行最先。表中一横行称为一个周期，一列称为一个族。

在化学元素周期表中有一个 IV A 族，其最上面的一个元素是碳（C），所以也称为“碳族”。与碳在同一列中的元素就称为“碳族元素”。硅（Si）与碳（C）在同一列中，因此硅就是“碳族元素”。

碳族里除了硅与碳之外，还有锗（Ge）、锡（Sn）、铅（Pb）三个元素。从表中可以看出，目前发现的碳族共有碳（C）、硅（Si）、锗（Ge）、锡（Sn）、铅（Pb）五个元素。

碳原子的核外有 6 个电子，第一层有 2 个电子，最外层有 4 个电子即为价电子；硅原子的核外有 14 个电子，第一层有 2 个电子，第二层有 8 个电子，最外层有 4 个电子即为价电子；锗原子的核外有 32 个电子，第一层有 2 个电子，第二层有 8 个电子，第三层有 18 个电子，最

外层有 4 个电子即为价电子；锡原子的核外有 50 个电子，第一层有 2 个电子，第二层有 8 个电子，第三层有 18 个电子，第四层有 18 个电子，最外层有 4 个电子即为价电子；铅原子的核外有 82 个电子，第一层有 2 个电子，第二层有 8 个电子，第三层有 18 个电子，第四层有 32 个电子，第五层有 18 个电子，最外层有 4 个电子即为价电子。由此可以看出，以上五个元素原子的核外电子各不相同，但它们最外电子层上都是 4 个电子。这是碳族元素的特征。

碳族元素随着核电荷数的增加，一些性质呈现规律性的变化。例如，在周期表中从上到下，元素原子的半径逐渐增大，失电子能力逐渐增强，得电子能力逐渐减弱，非金属性向金属性递变的趋势很明显。在碳族元素的单质中，碳是非金属；硅虽外观像金属，但在化学反应中多显示非金属性，通常被认为是非金属；锗的金属性比非金属性强；锡和铅都是金属。

碳族元素的化合价主要有 +4 和 +2，碳、硅、锗、锡的 +4 价化合物是稳定的，而铅的 +2 价化合物是稳定的。

## 1-6

## 硅有什么物理性质？

硅呈银灰色，具有金属光泽，性脆易碎，不易提纯，有半导体性质。硅的一些物理性质见表 1-2。

表 1-2 硅的物理性质

项 目	数 值	项 目	数 值
原子序数	14	熔点/°C	1420
相对原子质量	28.0855	沸点/°C	2600
密度/(kg/m <sup>3</sup> )	2330(20℃时)		

## 1-7

## 硅有什么化学性质？硅有什么电学性能？

硅位于元素周期表中的第Ⅳ族，通常硅是以四价状态参与反应，在化合物中呈阴离子状态。在许多化合物中，硅的性能与碳很相似。硅易与卤素化合，生成 SiX<sub>4</sub> 型化合物，在红热温度下与氧反应，在 600℃ 与硫反应，在 1000℃ 与氮反应。硅易溶解于熔融的镁 (Mg)、铜 (Cu)、铁 (Fe) 及镍 (Ni) 中，形成硅化物。硅在液态或气态的氢氟酸 (HF) 中以及王水 (HNO<sub>3</sub> : HCl = 1 : 3) 中均可溶解，但不与任何浓度的硫酸、硝酸和盐酸发生反应。在红热状态下，硅与水汽缓慢作用并释放出氢 (H<sub>2</sub>)。

硅材料具有特殊的物理化学性能和良好的半导体性质。硅熔化时体积缩小，固化时体积增大，这一性质与水基本相同。硅材料的硬度高，脆性大，具有良好的半导体性质，其本征载流子浓度为  $1.5 \times 10^{10}$  个/cm<sup>3</sup>，本征电阻率为  $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ，电子迁移率为  $1350 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ，空穴迁移率为  $480 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。

硅的禁带宽 (1.1eV)，漏电流小。随着 1947 年发明双极型晶体管，开始出现固态电子器件。一开始锗 (Ge) 是用于制造二极管和三极管的半导体材料，然而，由于锗的禁带窄小 (0.66eV)，引起 P-N 结反向时锗中有相当大的漏电流。这一点限制了锗器件只能在低于 100℃ 时才能工作。此外，集成电路平面处理需要能在半导体表面上生成一层钝化层。氧化锗能作为钝化层，但难以生成，而且其溶于水，在 800℃ 时分解。这些限制使锗在作为制造集成电路的材料方面，与硅比起来相形见绌。硅的禁带更宽 (1.1eV)，漏电流小，因此可以生产出最高工作温度达 150℃ 左右的硅器件。此外，硅的氧化物 (SiO<sub>2</sub>) 易于生成，而且化学性质十分稳定。



## 1-8

## 工业用硅是怎样分类的？

硅的资源虽丰富，但大多都是以二氧化硅和硅酸盐形式存在的，天然的单质硅还从来没有被发现过。目前工业用的单质硅都是经过人工制造的。由于各种工业对硅的品质要求不同，所以硅的种类很多，而且品质也相差很大。

人工制造的单质硅按纯度大体可分为三大类：工业硅（冶金级硅）、太阳级硅和电子级硅。

(1) 冶金级硅（MG）。是由硅的氧化物在电弧炉中被碳还原而成的。一般含 Si 量为 90%~95%，有的高达 99.8% 以上。

(2) 太阳级硅（SG）。纯度介于冶金级硅与电子级硅之间，至今未有明确界定。一般认为含 Si 量为 99.99%~99.9999%（4~6 个 9）。

(3) 电子级硅（EG）。一般要求含 Si 量在 99.9999% 以上，超高纯达到 99.9999999%~99.999999999%（9~11 个 9）。其导电性介于  $10^{-4} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

人工制造的单质硅按结晶状态大体也可分为非晶硅、多晶硅和单晶硅三大类。

## 1-9

## 什么是工业硅？

工业硅是指在工业生产中有广泛用途的硅产品的统称。包括硅铁、金属硅、硅锰、硅铝、钡锰钛铁、硅锰钒铁、硅铝钡铁、硅铝铁、硅钙、硅钢、铝硅合金、镍铬-镍硅热电偶丝、锰硅合金、稀土硅钙钡、硅钙合金、硅钡合金、硅铬合金、镁硅合金、锆硅合金、硅钴、硅青铜、铁硅合金、锌硅合金、硅钛铁合金、镍硅合金、铝镁硅合金、铜硅合金等。

但作为多晶硅原料的工业硅是指其中含硅在 97% 以上的金属硅（也称结晶硅）。

这种工业硅（金属硅）是生产多晶硅的原料，与多晶硅一样，也是单质硅，因此，工业硅的物理化学性质与多晶硅基本相同。硅密度  $2.4 \text{g/cm}^3$ ，熔点  $1420^\circ\text{C}$ ，沸点  $2355^\circ\text{C}$ ，晶体硅属于原子晶体，硬而有光泽，有半导体性质。

硅是一种重要的半导体材料，掺微量杂质的硅单晶可用来制造大功率晶体管、整流器和太阳能光伏电池等。二氧化硅（硅石）是最普遍的化合物，在自然界中分布极广，构成各种矿物和岩石。最重要的晶体硅石是石英。大而透明的石英晶体称为水晶，黑色几乎不透明的石英晶体称为墨晶。石英的硬度为 7。石英玻璃能透过紫外线，可以用来制造汞蒸气紫外灯和光学仪器。自然界中还有无定形的硅，称为硅藻土，常用于甘油炸药（硝化甘油）的吸附体，也可作为绝热、隔声材料。普通的砂子是制造玻璃、陶瓷、水泥和耐火材料等的原料。硅酸干燥脱水后的产物为硅胶，它有很强的吸附能力，能吸收各种气体，因此常用来作为吸附剂、干燥剂和部分催化剂的载体。

多晶硅的原料就是硅，但硅不是天然形成的，是经过工业方法制取的，而且又用于工业生产中，因此称为工业硅。

## 1-10

## 工业硅是怎样生产的？

工业硅的生产方法有多种，据记载，在 1823 年人类最初制得单质硅，是由瑞典化学家贝齐里乌斯用金属钾还原四氟化硅获得的。但目前国内的大规模生产多采用碳还原法，该方法的制备主要是在电弧炉中用碳还原石英砂，因此在这里，石英砂作为原料，而碳质材料是还原剂。其反应方程式为：