

硅烷法制取高纯硅

国外资料汇编

科学出版社

72

2

73.172

620

硅烷法制取高純硅

——国外资料汇编——

冶金部北京有色冶金设计院

科 学 出 版 社

1972

内 容 提 要

本书详细地介绍了硅烷的性质；硅烷的发生、提纯（吸附与精馏等）、热分解制取高纯多晶硅与单晶硅的原理和方法；本书还介绍了硅化镁的性质及合成方法等。可供从事硅材料生产的工人、工程技术人员参考。

硅 烷 法 制 取 高 纯 硅

国外资料汇编

（只限国内发行）

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1972 年 4 月第一版

1972 年 4 月第一次印刷

定价：0.32 元

毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

学习有两种态度。一种是教条主义的态度,不管我国情况,适用的和不适用的,一起搬来。这种态度不好。另一种态度,学习的时候用脑筋想一下,学那些和我国情况相适合的东西,即吸取对我们有益的经验,我们需要的是这样一种态度。

编 者 的 话

我国工业战线上广大革命职工,遵循伟大领袖毛主席“**独立自主、自力更生**”的教导,狠批了刘少奇等一伙政治骗子所推行的修正主义路线和反动观点,广泛开展了技术革新运动。在半导体硅材料的生产方面也创造了许多新工艺、新设备。

遵照伟大领袖毛主席提出的“**古为今用,洋为中用**”的教导,为适应我国工业建设的迅速发展,我们编了《硅烷法制取高纯硅》。本书扼要地介绍国外用硅烷法制取高纯硅的方法,以供从事半导体硅材料生产部门的广大工人、工程技术人员参考。由于我们认真学习毛主席著作不够,在本书中定有不少缺点错误,请同志们批评指正。

在汇编过程中得到冶金部有色金属研究院等有关兄弟单位的大力协助,在此谨表衷心感谢。

一九七一年四月

目 录

第一章 硅烷的性质	(1)
第一节 硅烷的物理和化学性质	(1)
第二节 硅烷的热力学性质	(4)
第二章 硅氢化合物	(9)
第一节 硅氢键的性质及制备	(9)
第二节 硅氢化合物及其氧化作用	(18)
第三章 硅化镁	(45)
第一节 硅化镁的性质	(45)
第二节 硅化镁的合成	(46)
第三节 硅化镁合成的影响因素与物相分析	(48)
第四章 硅烷的制取	(57)
第一节 酸与硅化镁作用制取硅烷	(57)
第二节 卤化铵与硅化镁作用制取硅烷	(60)
第三节 氢化铝锂与四氯化硅作用制取硅烷	(73)
第五章 硅烷的提纯	(77)
第一节 吸附提纯	(77)
第二节 络合提纯	(88)
第三节 水解提纯	(95)
第四节 预热分解提纯	(100)
第五节 精馏提纯	(101)
第六章 硅烷热分解制取多晶硅和单晶硅	(116)
第一节 硅烷热分解反应机理	(116)
第二节 硅烷热分解制取多晶硅	(123)
第三节 硅烷热分解制取单晶硅	(135)

第一章 硅 烷 的 性 质

硅与氢有一系列同系化合物。通称的硅烷是指硅和氢最简单的化合物四氢化硅,它又叫做甲硅烷或单硅烷,是在1857年发现的。现将它的性质叙述如下。

第一节 硅烷的物理和化学性质

物理性质:硅烷是一种无色的气体。痕量的气体有一种微弱的锑化氢臭味,浓的气体有一种讨厌的臭味,使人头痛。硅烷的一些物理参数列于表1-1。

表1-1 硅 烷 的 物 理 参 数

分子式	SiH ₄	临界温度	-3.5 或 0°C
分子量	32.092	临界压力	47.8 大气压
气体比重(标况)	1.44 克/升	液体比重	0.68 千克/升
气体粘度(C.G.S.制)		熔 点	-185°C
在 8°C 时	0.0001134 湍泊	沸 点	-112°C
在 100°C 时	0.0001436 湍泊	汽化热(0°C)	4.246 大卡/克分子
常 数	229	生成热(标况)	7.8 大卡/克分子
分子碰撞面积	0.989×10^{-14} 平方厘米	气体等压热容	
Trutok 常数	17.3	(标况)	9.72 卡/克分子·度

硅烷在不同温度下的蒸气压用下列方程表示:

$$\log P = 6.9961 - 662.6T^{-1} \text{ 毫米汞柱。}$$

式中: P ——硅烷的蒸气压力,毫米汞柱;

T ——绝对温度,°K。

将硅烷与甲烷作一比较,便可以发现性质有些相似。

	分子式	熔点	沸点	液体比重(千克/升)
硅 烷	SiH_4	-185°C	-112°C	0.68(-185°C)
甲 烷	CH_4	-184°C	-160°C	0.45(-164°C)

表 1-2 给出了硅烷在不同温度下的蒸气压力。

表 1-2 硅烷的蒸气压与温度的关系

温 度	个 位 数 °C									
百十位数 °C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	绝 对 压 力 (毫米汞柱)									
+ 40	75710	76580	78000	79300	80520	81740	82990	84240	85490	86760
30	64460	65540	66620	67720	68840	69950	71090	72230	73360	74540
20	54290	55260	56230	57230	58220	59240	60260	61300	62340	63400
10	45160	46030	46900	47780	48680	49600	50520	51440	52370	53320
+ 0	37070	37830	38600	39400	40180	40990	41800	42630	43460	44300
- 0	37070	36320	35570	34830	34110	33390	32690	32000	31310	30630
10	29970	29320	28670	28030	27400	26790	26170	25580	24990	24400
20	23830	23270	22720	22170	21630	21100	20580	20070	19570	19070
30	18590	18110	17650	17190	16740	16290	15860	15440	15020	14610
40	14200	13800	13420	13040	12670	12300	11950	11570	11260	10910
50	10590	10270	9951	9645	9344	9048	8762	8482	8208	7939
60	7679	7423	7174	6933	6695	6465	6238	6020	5806	5599
70	5396	5199	5007	4820	4638	4463	4291	4126	3964	3807
80	3656	3509	3365	3226	3092	2962	2836	2714	2597	2483
90	2373	2267	2164	2065	1970	1878	1788	1703	1619	1542
100	1466	1393	1322	1254	1190	1127	1068	1010	956	904
110	853	805	760	716	674	635	597	561	526	494
120	463	433	406	379	354	331	308	287	267	248
130	230	214	198	183	170	157	144	133	123	113
140	103	95	87	79	72	66	60	55	50	45
150	41	37	33	30	27	24	22	19	18	15
-160	14	12	11	9	8	7	6	6	5	4

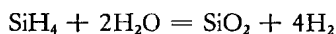
化学性质：纯硅烷在常温常压下不自燃，但稍微升高温度或降低压力就会着火。如果在硅烷中含有其他少量的硅氢化物时，那末，硅烷就会自燃。硅烷在燃烧时生成棕色的或黄色的沉积物。假如加热输送硅烷气体的管道，则在管壁上会沉积一层棕色的无定形硅镜面，这样，流出的气体就不再燃烧。

每克分子硅烷在氧中的燃烧热是324.3大卡，比其组成的燃烧热小24.8大卡。

硅烷在常温常压下十分稳定，不象其他硅氢化物那样容易分解。干燥的气体即使暴露在光中也不分解。

在400℃，硅烷完全分解成硅和氢。放电分解硅烷形成无定形硅和一种黄色固体，撞击或在空气中加热这种黄色固体会着火，它在氯气中会燃烧，与水反应微弱，不溶于酒精、乙醚、苯、氯仿、硅氯仿和四氯化硅，用分子式 $(\text{Si}_2\text{H}_5)_n$ 表示其组成，但是没有分析证据说明它是一种化学单元。

硅烷在水中可缓慢的分解：



放24小时有5—20%的气体分解，放30天全部分解。

硅烷在氯气或氯化物中会燃烧，例如羰基氯化物、五氯化锑、四氯化锡中的氯容易被分离出来。但与氯化硅的反应微弱，生成六氯化硅。与三氯化磷、五氯化磷、五氯化锑的反应和与四氯化锡的反应相类似。

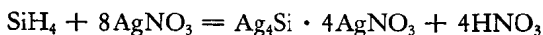
硅烷能与溴生成 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ 和 SiBr_4 的混合物。硅烷和氢的混合物与碘反应，生成四碘化硅和硅碘仿。

硅烷与一氧化氮、二氧化氮、氨、硫酸或盐酸接触时均没有变化。

硅烷能与硫酸铜溶液反应，生成的沉淀是棕色的硅化铜，可能还有某些铜和二氧化硅。硅烷不与醋酸铅溶液或氯铂酸

作用,但可从氯化钯溶液中沉淀出无硅的钯。

硅烷与中性或酸性的硝酸银溶液作用时,得灰色的银和由棕黄色变为黑色的硅化银沉积物,反应为:

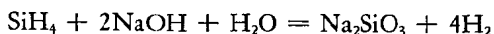


然后



较稳定的甲烷不还原硅烷。许多不稳定的氢化物的还原是靠分解释放的氢进行的,如硅氢化物、硫化氢和碘化氢。其他的氢化物还原是靠它们的元素直接氧化。因此,砷化氢和硝酸银还原时,生成亚砷酸和银。

碱金属的氢氧化物溶液,在冷时分解硅烷,其分解速度比水快,并生成硅酸盐:



在室温下,与 33% 的碱液反应 2 小时完成,与 10% 的碱液 24 小时完成。

硅烷与干燥的氢氧化钠或氢氧化钾反应激烈,在氢氧化物的表面液化,产生中间产物,它与水接触很快地分解成氢和硅酸盐。

硅烷与酒精、乙醚、苯、二硫化碳、氯仿或四氯化碳等没有显著的反应。

第二节 硅烷的热力学性质

2-1 硅烷的热力学函数

在计算硅烷的热力学函数 C_P° 、 $(H^\circ - H_0^\circ)/T$ 、 $-(F^\circ - H_0^\circ)/T$ 和 S° 时必须要用到 Si-H 原子间距这个数据。

近来,红外线和微波测量指出,由 SiH_4 的转动精细结构分

析所得到的 Si-H 原子间距为 1.445 Å 或 1.456 Å 的值太小。用高分辨率的红外线测量 SiH_3D 及微波测量 SiH_3Cl 、 SiD_3Cl 、 SiD_3F 给出距离为 $1.48 \pm 0.01 \text{ Å}$ 。因此, 硅烷的转动惯量为 $19.78 \pm 0.14 \times 10^{-40} \text{ 克-厘米}^2$, 硅烷的振动频率为:

$\nu_1 = 2187.0 \text{ 厘米}^{-1}$; $\nu_2 = 975.6 \text{ 厘米}^{-1}$; $\nu_3 = 2190.6 \text{ 厘米}^{-1}$; $\nu_4 = 914.2 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

用这些数据计算出了 200°K—1500°K 温度范围内硅烷的热力学函数 C_p° 、 $(H^\circ - H_0^\circ)/T$ 、 $-(F^\circ - H_0^\circ)/T$ 和 S° 。在计算中, 在一个大气压下, 理想气体所使用的刚性转子——谐振近似值。热力学函数列于表 1-3。

由于转动惯量误差引起 $-(F^\circ - H_0^\circ)/T$ 和 S° 的误差总

表 1-3 理想气体状态的硅烷热力学函数

卡/达因/克分子

$T^\circ\text{K}$	C_p°	$(H^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(F^\circ - H_0^\circ)/T$	S°
200	8.48	8.06	37.13	45.19
250	9.28	8.23	38.94	47.17
298.16	10.22	8.47	40.41	48.88
350	11.29	8.82	41.78	50.60
400	12.29	9.19	42.99	52.18
500	14.12	10.00	45.12	55.12
600	15.73	10.84	47.00	57.84
700	17.13	11.64	48.73	60.37
800	18.32	12.41	50.33	62.74
900	19.33	13.13	51.83	64.96
1000	20.19	13.80	53.25	67.05
1100	20.90	14.41	54.59	69.00
1200	21.51	14.98	55.86	70.84
1300	22.02	15.51	57.08	72.59
1400	22.14	15.99	58.24	74.23
1500	22.81	16.43	59.36	75.79

计为 ± 0.04 卡/达因/克分子。振动频率小的误差和由于采用转子谐振近似值引起的误差，两者导致热力学函数总的误差大约 ± 0.1 卡/达因/克分子。温度在近于或高于 1000°K 时，因忽略了非谐振性和其他作用，使误差进一步增加。

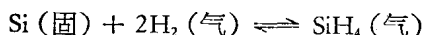
已用量热法测量了 11°K — 161.5°K 的比热、相变热和熔解热。在硅烷沸点 161.5°K 时，由量热法测得的熵为 $43.2 \pm 0.2^{\text{eu}}$ ；用光谱法测得的熵为 $43.4 \pm 0.1^{\text{eu}}$ ，与量热法测得的值一致。

2-2 硅烷的生成热

由晶体硅和氢合成的硅烷气体，在 25°C 一个大气压下，由直接量热法测得其生成热为 $+7.8$ 千卡/克分子，平均误差为 ± 3.5 千卡/克分子。

还有资料给出的硅烷生成热从 -8.7 千卡/克分子到 -14.8 千卡/克分子各不相同，这与已观察到的硅烷的某些其他性质不符。为此，这里再一次单独测量一下硅烷的生成热，解决其存在的矛盾。

以前，硅烷的生成热都是由硅烷的燃烧热或反应



的平衡常数的温度系数来间接测定的。第一种方法依赖于水合二氧化硅的生成热值，而其准确的数值并不知道。第二种方法有赖于真正的平衡的建立，而这样的平衡的存在还是可疑的。并且，所得硅烷的生成热的数值，即 -8.7 、 -13.7 和 -14.8 千卡/克分子，与下面观察到的性质不一致：用很细的硅粉与氢在 480°C 以下，总压为一个大气压下反应几天没有发现压力下降，且未能检出硅烷。在实验室所做的测量指出，当硅烷与过量的氢在 425°C 混合，压力为 100 个大气压，硅烷全部分解。但是，如果把上面所列的生成热的数值与硅、氢和

硅烷的自由能函数(由热容法或光谱法测得)结合起来,那末,计算得到的反应式的平衡常数的数值要求硅烷应有很大的平衡浓度。由于这些结果互相矛盾,因此,有必要直接测量硅烷的生成热值。

纯硅烷在 680°C 分解为晶体硅和氢,用标准量热法测量了硅烷的生成热。量热器按设计是在 550°C 操作的,但保证硅烷全部分解必须在 680°C 。在 680°C 量热系统有明显的热滞后。电能与分解能的比为 $60:1$,与 550°C 时的 $35:1$ 不同。这些事实大致可以说明测量中平均误差大的原因。根据五次对照实验和四次硅烷分解实验得到的数值为 $+7.8 \pm 3.5$ 千卡/克分子,生成热为正的,与以前报告的负的相反。考虑到数据有限,量热实验平均误差较大,生成热的符号还用了其他方法来校对。

一根直径 25 毫米的石英管配上气体进口和出口管,在进气口这边装上一个气体流量计,在石英管中央,离进气口约 3 厘米处放一个热电偶,装配好后放在管状炉中加热到 600°C ,系统充满氢气,然后在无气流的情况下升温达到平衡温度,然后再通以氢气流,这时,热电偶指示温度有较大幅度的下降(约 10°C)。氢气流停止时,热电偶指示回到原来的平衡值。然后,硅烷以相同的流速通入,热电偶指示温度上升(约 2°C)。硅烷气流停止时,系统恢复平衡。这样的操作重复几次,结果相同。然后将炉温调到 320°C 进行同样的试验。在这个温度下(已远低于硅烷快速分解的温度了),硅烷或氢气流却使热电偶指示温度下降(硅烷约 4°C ,氢约 10°C)。因此,在 600°C 硅烷气流通过时,所观察到的温度升高是由于硅烷气体分解放热所引起的。

根据 $\Delta H_f = +7.8$ 千卡/克分子和资料的数据,计算反应式的平衡常数的数值,在 0°C 时 $K_p = 1.9 \times 10^{-10}$,在 450°C

时 $K_p = 1.4 \times 10^{-7}$ 。由此计算得在 450°C 平衡时, 气相中硅烷的量非常小, 在一个大气压内时, 约 $1.4 \times 10^{-5}\%$ 克分子, 在 100 个大气压下约 $1.4 \times 10^{-3}\%$ 克分子。这就说明了用硅与氢直接合成硅烷失败的原因。硅烷在常温下之所以稳定, 是因为硅烷在常温下分解速度极慢, 而不是反应平衡所致。

第二章 硅氢化合物

第一节 硅氢键的性质及制备

1-1 硅氢键的物理性质

严格的说，是不能孤立地来讨论某一个特定的键的性质的。键的性质必然跟键所构成的分子的其余部分的某些特性有关。虽然这样，某一个特定的键的性质还是可以用某些可测的量来表示——核间距就是一个明显的例子。键的性质随着分子其余部分改变而变化，因此能给出一条关于把分子看成为另一个整体时互相作用的特性和强弱的有用的线索。键的性质包括键能、键长、键断裂的阻力和键偶极矩等。

硅氢 (SiH) 键的偶极矩用各种方法估计约为 1.4—1.5D 和 1.0D。用红外吸收法测定甲硅烷的偶极矩值为 1.6D，详见表 2-1。

1-2 硅氢键的化学性质

SiH 键的化学性质是由很多因素决定的。但是如果与碳氢键 (CH) 相比，有三点特别重要。首先最本质的一点是能量因素。SiH 键能比 CH 键能小，Si-C 和 Si-Si 键能也分别比 C-C 和 C-Si 键的键能小 (见表 2-2)，另一方面，电负性的元素 (例如氧或卤素) 与硅结合的键能就比与碳的大。SiH 键反应形成电负性元素与硅的键要比 CH 键同样的反应容易些，

表 2-1 一些氢键的物理参数

性 质	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
键能(千卡)	99	76	69	60
键长(Å)				
a. 测定值(MH ₃ D, MD ₃ H)	1.0936± 0.0005	1.480± 0.001	1.523± 0.001	1.701± 0.001
b. 计算值(未校正)	1.14	1.54	1.59	1.77
c. 计算值(经校正)	1.10	1.51	1.55	1.73
力常数(md/Å)				
a. 测量值	5.4	3.0	2.8	1.7
b. 预期值	5.4	3.7	3.6	2.9
质子共振化学迁移(相对于气态甲烷的 ppm)	0	-3.00	-2.85	

表 2-2 键 能 测 量 值

(千卡)

结 合 的 原 子	碳	硅	锗	锡
H	99	76(SiH ₄)	69	60
C	83	76(SiC)		52(SnMe ₄)
Si	76(SiC)	51(硅)		
F	116(CF ₄)	135(SiF ₄)		
Cl	78(CCl ₄)	91(SiCl ₄)	81(GeCl ₄)	76(SnCl ₄)
Br	68(EtBr)	74(SiBr ₄)	66(GeBr ₄)	65(SnBr ₄)
I	51(MeI)	56(SiI ₄)	51(GeI ₄)	65(SnMe ₃ I)
O	86(一般)	108(SiO ₂)	104(GeO ₂)	
S	65(一般)	70(SiS ₂)		
N	73(一般)	77(Me ₂ Si ₂ NH)		

换句话说, SiH 键是一个比较强的还原剂。同时,仅仅是热力学因素不能决定分子的化学性质,在室温下, CH 键不与许多对它是热力学不稳定的系统起反应,而对于 SiH 键,激活效应就不那么重要了,对于与含有电负性元素化合物的反应,是十分肯定的。

关于反应机理问题,大多数 SiH 键的反应都包含了氢离子从硅上被置换走。SiH 键和碳一卤之间在化学性质方面有相似性,并且可以用 SiH 键的极性 (Si^+-H^-) 来解释。此类反应常可以用路易斯酸来催化,在很多方面很象有机化学的氢取代反应,但其机理有着重要差别。虽然通常有机反应包含了形成烷基阳碳离子。但用来检定硅离子是否存在是不行的。常假设在硅化合物反应时有聚合分子的中间产物。许多三有机硅烷的 SiH 键的反应是立体的。

下面详细讨论 SiH 键的反应。甲硅烷可作为参考化合物,代表硅烷的性质。对于相同的试剂,在相同的条件下可以在原则上用来推论硅上取代反应时对 SiH 键的化学性质的影响。

1. 热及辐射稳定性。甲硅烷大约在 400°C 开始分解,主要形成氢气和硅,在低压和 $470-480^\circ\text{C}$ 下加热甲硅烷会得到相当数量的乙硅烷,这表明在热分解过程中可能形成甲基硅基 SiH_3 。

甲硅烷不吸收波长 1850Å 以上的紫外线辐射,并且也不被该波长的紫外线辐射所分解。但是存在水银蒸气时,水银共振辐射会分解甲硅烷,形成氢气和一种含有硅和一点氢的固体。存在水银蒸气时,水银共振辐射还将引发硅烷的自由基加入多重碳—碳键。

2. 与电负性元素的反应。硅氢化合物在 25°C 或更低的温度下不与氮反应。通常就在氮气的气氛中制取硅氢化合