

多晶硅及其工艺过程

北京化工二厂革委会多晶硅会战领导小组 编

13

14

化学工业出版社

多晶硅及其工艺过程

北京化工二厂革委会多晶硅会战领导小组编

工人读物

(凭证发行)

化学工业出版社

在伟大领袖毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大战略思想指引下，全国亿万军民高举“九大”团结胜利的旗帜，狠抓革命，猛促生产，各条战线喜讯频传。一个工农业生产的新高潮正在全国蓬勃掀起，形势一片大好，越来越好。

战斗在化工战线上的广大工人阶级，高举毛泽东思想伟大红旗，活学活用毛主席著作，坚持“独立自主、自力更生”的方针，“破除迷信，解放思想”，打破了专业界限，综合利用氯碱生产中的大量氯化氢和氢气生产出电子工业急需的重要原料——多晶硅。这为化工战线大搞综合利用开辟了新的途径，为多、快、好、省地发展电子工业作出了贡献。

为了总结、交流生产多晶硅的经验，更好地贯彻“综合利用”“因地制宜”的方针，认真落实全国计划会议的精神，北京化工二厂革委会多晶硅会战领导小组编写了这本小册子，供多晶硅生产单位的职工参考。由于编写时间急促，如有错误和不妥之处恳切希望读者提出宝贵意见。

多晶硅及其工艺过程

(凭证发行)

*

化学工业出版社出版 (北京安门内和外北街16号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第120号

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经销

开本：787×1092毫米 $1/32$ 1970年7月北京第1版

印张：1 $\frac{2}{3}$ 1970年7月北京第1版第1次印刷

字数：3万 印数：1—80,000

定价：0.15元 书号：15063·(内)416

毛主席语录

抓革命，促生产，促工作，促战备。

自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

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。

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路线，不是回避问题，而是用积极的态度去解决问题，任何人间的困难总是可以解决的。

前 言

七十年代第一春，在伟大领袖毛主席“备战、备荒、为人民”的号召下，我国工人阶级在化工战线，打了一场试制多晶硅的人民战争。

多晶硅是电子工业的“粮食”，是发展半导体事业必不可少的材料。无产阶级文化大革命以前，大叛徒、大内奸、大工贼刘少奇，在工业战线上及科学技术领域里，拚命推行一整套反革命修正主义路线，干扰和破坏毛主席的伟大战略部署，大搞洋奴哲学、爬行主义，大搞神秘化，致使我国电子工业的发展受到严重影响。

我国工人阶级遵照伟大领袖毛主席关于“打破洋框框，走自己工业发展道路。”以及“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。”的伟大教导，狠批了大叛徒刘少奇的反革命修正主义路线，怀着为伟大领袖毛主席争光，为伟大的社会主义祖国争光的豪情壮志，敢于走前人没有走过的道路，攀登前人没有攀登过的高峰，决心用氯碱厂电解食盐水的氢气试制多晶硅。在试制过程中，他们解放思想破除迷信，发扬了敢想、敢干、敢革命的大无畏革命精神并与实事求是的科学精神相结合，因陋就简，修旧利废，土法上马，土洋结合，大搞社会主义协作，以一不怕苦，二不怕死的彻底革命精神，只用很短的时间，就试制成功了质量合乎要求的多晶硅，闯出了一条多、快、好、省地发展我国多晶硅生产的新工艺路线。目前，这条新工艺

路线，已在祖国辽阔的大地上遍地开花，星罗棋布。

伟大领袖毛主席教导我们说：“我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。”我国工人阶级在生产硅材料发展我国电子工业方面，实现了毛主席这一伟大教导。不仅在氯碱工厂闯出了一条生产多晶硅的新路子，而且大刀阔斧地砍掉了国外资产阶级生产多晶硅的那种投资大、收效慢的“洋、大、全”设备，土法上马，以土代洋，做出了巨大贡献。半导体的发展将在我国社会主义革命和社会主义建设中发挥更大的作用。我国电子工业一定会赶上和超过世界最先进水平。一定会把帝修反远远地甩在后边。

目 录

前 言

一、半导体材料及硅	1
(一) 什么是半导体	1
(二) 半导体的发展过程	2
(三) 硅是重要的半导体材料之一	4
(四) 多晶硅与单晶硅的特点	5
1. P型单晶硅与n型单晶硅	7
2. 电阻率	9
3. 寿命	9
4. 位 错	10
(五) 多晶硅的用途	11
二、生产多晶硅的方法	12
三、氢还原法生产多晶硅的工艺流程	14
(一) 由石英石生产粗硅	14
(二) 三氯氢硅与四氯化硅的合成	15
(三) 三氯氢硅与四氯化硅的精制	19
(四) 氢气净化	22
1. 氢气的几种主要来源	23
2. 氢气的纯度与分析	23
3. 电解食盐水氢气的净化流程	23
4. 氢气的使用标准与净化效果	25

5. 淨化系统中各种催化剂的使用与再生·····	26
6. 设备材料及安全措施·····	27
(五) 氢还原三氯氢硅和四氯化硅·····	28
1. 氢还原的反应原理·····	28
2. 氢还原过程·····	29
3. 还原设备·····	33
4. 影响氢还原反应的因素·····	35
5. 发热体·····	37
(六) 尾气回收·····	41
四、硅烷法制取多晶硅·····	42
(一) 硅化镁的制备·····	44
(二) 硅烷气体的产生·····	44
(三) 硅烷气体的纯化·····	45
(四) 硅烷气体的热分解·····	45

一、半导体材料及硅

(一) 什么是半导体

半导体就是具有一些怪“脾气”的物质。它既不象导体，又不象绝缘体，在不同情况下，它的导电性能会有天上地下之差别。

就导电性能来说，它与导体和绝缘体不一样，区别在于电阻率，见表一。

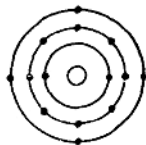
表一 各种不同材料的电阻率

物质 电阻率	导 体	半 导 体	绝 缘 体
(欧姆·厘米)	$10^{-9} \sim 10^{-3}$	$10^{-3} \sim 10^3$	$10^4 \sim 10^{20}$

电阻率的大小，标志着物质导电的易与难。它是某种物质在单位长度和单位截面积内的电阻值。物质的电阻率愈小，就愈容易导电。

如从原子结构上看，导体、半导体和绝缘体之间的差别，在于“自由电子”数目的不同。

大家知道，世界上一切物质都是由原子组成的，原子又是由带正电的原子核和围绕原子核旋转的带负电的电子所组成，如图一所示。一般情况



图一 硅原子结构

下，原子是呈中性的，即正电荷与负电荷大小相等。当受到外力作用时，围绕原子核运动的最外层电子(又叫价电子)，就可以克服原子核对它的吸引而脱离原子核自由行动，即成为所谓“自由电子”。自由电子在电场力的作用下，产生空间的运动，就形成电流。

金属的原子核对价电子的束缚力很弱，在常温下就产生大量自由电子。所以象银、铜、铝、铁等金属材料，都是良好的导体。而橡胶、塑料、玻璃、石英等，价电子受原子核的束缚力很强，在常温下自由电子数目很少，所以都是不容易导电的绝缘体。导电性能介于二者之间的，例如硅、锗等元素都是半导体。

性能优越的半导体材料，应该是杂质含量极少的高纯元素。因为杂质的存在，严重的影响半导体的电性能。对于导体和绝缘体来说，杂质的存在对于电性能的影响那是微不足道的。例如半导体中如含有十亿分之一杂质的话，电阻率就会降低到原来的几百分之一。杂质含量过高，电阻率就会很低，也就失去半导体的意义了。

温度对于半导体材料的电阻率影响也相当大，导体和绝缘体的电阻率随温度变化很小，而半导体在温度每升高 1°C 时，电阻率就会下降百分之几，甚至百分之几十。当温度很高时，半导体就会变得与导体一样，电阻率很低很低了。

(二) 半导体的发展过程

半导体在上一世纪就已被人们发现，但当时认为它的导电性能不如导体好，而绝缘性能又比不上绝缘体，所以未受到注意。随着科学的不断发展，半导体的优越性能已被人们

所重视。特别是近几年来，各种半导体器件的出现以及被广泛应用，使人们在驾驭自然，征服自然，并在通向自由王国的大道上飞速前进着。

半导体器件，具有体积小、重量轻、寿命长、效率高、耗电省、可靠性好等优点。它在许多领域里都代替了电子管，不少性能是电子管力所不及的。因此，在国防上和国民经济各个部门日益占有重要地位，特别是在尖端科学领域里，如电子计算机、电子控制设备、火箭、导弹、卫星、宇宙飞船等方面更是必不可少。

半导体材料最早应用在工业中是在1926年，首先被用做整流的材料是氧化亚铜 (Cu_2O)。1930年开始以硒(Se)代替了氧化亚铜。1948年出现了锗(Ge)整流二极管。1953年发展了硅(Si)整流二极管。60年代以来，半导体的发展已十分迅速，不仅器件种类增加许多，而且出现了不少尖端产品。

我国半导体的发展是从大跃进的1958年开始的，但是大叛徒、大内奸、大工贼刘少奇破坏干扰毛主席的无产阶级革命路线，使电子工业的发展受到阻碍。自从文化大革命以来，我国电子工业的发展很快取得了巨大成绩。今年四月二十四日我国第一颗人造地球卫星在毛主席和党中央亲切关怀下发射成功，这是战无不胜的毛泽东思想的伟大胜利！是毛主席革命路线的伟大胜利！

半导体材料的种类也是很丰富的。除上述氧化物和元素半导体外，还有化合物半导体、固溶体、玻璃体、有机材料等等（见表二）。但目前应用比较广泛的半导体材料是元素锗和硅两种。

表二 各种半导体材料的种类

半 导 体 材 料					
元素	化合物	固溶体	氧化物	玻璃体	有机材料
Ge	GaAs	Si-Ge	Cu ₂ O	As ₂ A ₃	
Si	InSb	CdS-CdSe	CuO		萘
Se	PbS		Fe ₂ O ₃		萘
	SiC				

(三) 硅是重要的半导体材料之一

硅材料的发展是近十几年来的事情，研究和生产的时间还不算长。

锗的研究和生产时间较早，工艺方面也比较成熟，使用很广泛。但原料来源不够丰富，地壳中锗的含量仅有百万分之二。此外，除它可在较高频率下工作这一特点外，许多性能都比不上硅。所以近年来，硅的发展速度比锗快得多。

硅有比锗更多的优点，所以说它是重要的半导体材料之一。首先是它的熔点高，可以在较高的温度下工作，热稳定性好。一般来说，锗的元件只能在80°C以下工作，而硅的元件在200°C时工作还很稳定。此外，硅与锗比较，体积可以做得更小，效率更高，寿命更长，可靠性也更好。

硅位于元素周期表中的第Ⅳ族，具有金刚石结构，呈银灰色金属光泽，性脆易碎。通常它是以四价状态参与反应，在许多化合物中，硅的性能与碳都很相似。硅的一些物理常数见表三。

表三 硅的物理常数

原子量	比重 (20°C)	熔点	沸点	原子数
28.08	2.33克/厘米 ³	1420°C	2600°C	4.99×10^{23} 个/厘米 ³

硅在地壳中的含量很大，石英石 (SiO_2) 约占地壳的 27%。

硅在液态或气态的氢氟酸 (HF) 中以及王水 (HNO_3 : $\text{HCl}=1:3$) 中均可溶解，但不与任何浓度的硫酸、硝酸、盐酸发生作用。

硅不易提纯。因为它的熔点高，而在熔点附近有高度活泼性，所以杂质难以除去。杂质的存在，致使电阻率大大降低。在 5×10^{12} 个硅原子中含有大约 1 个杂质原子的硅称为本征硅，其常温下本征电阻率约为 230,000 欧姆·厘米。而杂质含量为 1P.P.b* 的硅，电阻率约为 300 欧姆·厘米 (P 型)。目前，世界上能够做出的纯度最高的硅，电阻率是 150,000 欧姆·厘米。

(四) 多晶硅与单晶硅的特点

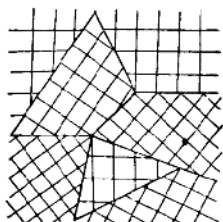
世界上的物质，大体上可以分成气体、液体、固体三大类。我们又可以根据物质里原子排列的形式分成晶体和非晶体两种。属于晶体的如岩盐、雪花、水晶以及半导体材料等，属于非晶体的如空气、水等。晶体一般都具有特殊的外形，例如岩盐是立方形的，雪花是六角形的，水晶是六方柱体形的。晶体之所以有特殊的外形，是因为它内部的原子按照一定的规律整齐地排列着的，并且晶体具有各向异性 (不同电性) 的特点。非晶体则不然，它的原子排列无规律，是杂乱无章的。

绝大多数的半导体材料都是晶体，但这些晶体并不能直接用来制造晶体管，而必需拉制成单晶方可应用。这就是说，在晶体中又分成多晶体与单晶体两大类，现以硅为例，

* 1P.P.b = 1×10^{-9} ，即十亿分之一。

说明什么是多晶硅什么是单晶硅。

硅的晶体是由许许多多小的晶粒组合而成的，而每一个晶粒又由许多原子组成，尽管这些原子在晶粒中是整整齐齐有规则排列着的，但在一块硅晶体中，各个晶粒的排列方向是彼此不同的，晶粒与晶粒之间是无规则的。因此，总的来看原子排列仍是乱七八糟毫无规律，这样的硅晶体，我们就



图二 多晶体內晶粒和原子排列示意图

叫做多晶硅，可用图二示意。

多晶硅一般是不能用来制造晶体管和各种器件的。因为任何一种半导体器件的特性，不仅和里面杂质分布情况有关，而且还和晶体结构的完整性和晶向（结晶方向）有很大关系。多晶硅内部存在着一定的缺陷，没有固定的晶向。因此若制成晶体管或器件，性能很差，甚至无法使用。

为了消除多晶硅中的缺陷，从而制造出性能优越的半导体器件，需将多晶硅做成由单块晶体构成的原子有规则排列的单晶硅。

单晶硅的制备方法有从气态、熔体生长等几种。气态生长多用于外延法中。即从气相生长晶体，制得与衬底具有相同结晶方向单晶。通常由多晶硅拉制成单晶硅大都采用熔体拉制的方法。这种方法是将多晶硅处理干净加热熔化，然后将籽晶（晶种）插入熔体并慢慢提起，新的单晶硅便在籽晶下生成，并不断地长大，最后将多晶硅拉制成单晶硅。

熔体拉制的方法，又分为直拉法与区熔法。后者可拉出比前者质量更高的单晶来。最近在上海和北京等地又出现由

多晶硅直接拉出单晶硅片的先进方法。

此外，以前用来拉制单晶的炉子都很小，投料量只有300~500克。最近，在电子工业会战中，我国工人阶级为赶超世界先进水平，已试制成功投料量为5公斤的单晶炉。

在单晶硅内部，原子排列也并不是绝对地有规律，因在拉单晶过程中，热分布、机械振动等因素的影响，也使单晶硅内部存有一定缺陷，再加上不同种类杂质的存在还会影响到单晶硅的导电方式和电阻率的大小不同。因此，根据这些因素我们就可以将单晶硅划分成不同型号和引出各种不同的参数。下面就P型与n型单晶硅以及电阻率、寿命、位错进行分别介绍。

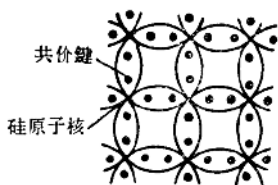
1. P型单晶硅与n型单晶硅：

随着分析技术的进展，可用质谱、光谱等方法来测定单晶硅中极微量的杂质。上面已谈到，杂质的数量和种类，不仅影响单晶硅的电阻率，而且还会引起导电形式有所不同。根据导电形式的不同，我们就可以将单晶硅分成P型与n型两种。当单晶硅内Ⅲ族杂质(B、Al、Ga、In……)多于V族杂质(P、As、Sb、Bi……)时，就是P型的。反之，就是n型的。

在单晶硅内，原子排列是很整齐的，每个原子除了吸引住自己的价电子外，还吸引住相邻原子的价电子。因此，两个相邻原子的价电子便成对地存在，每一对价电子都同时受两个原子核的吸引，为它们所“共有”，这样，通过电子对就好像将两个相邻的原子联系在一起，电子对在这里起了联结(键)的作用，我们称它为“共价键”。在单晶硅内部，各种力始终是平衡的。在理想情况下，所有价电子都结合成对，

不存在自由电子,这样的单晶硅就是本征的单晶硅,见图三。

实际上,任何晶体都不可能完整无缺。因为在外力作用下,晶体中共价键上的价电子,有可能脱离键的束缚而成为自由电子。自由电子的出现,也就是使原来成对的价电子不再成对,而留下了一个空位子,通常把这个空位子就叫“空穴”。



图三 单晶硅的共价键联结

由于原子本身正电荷与负电荷数量相同,当原子失去电子后,就会呈现出正电性(即正电荷多于负电荷),因此就叫正离子。正离子很容易吸引相邻原子的价电子来补充自己的空穴,这样又使得相邻原子中出现新的空穴。这个新的空穴,还会被别的电子来补充。电子这样不断地填补空穴,就使空穴的位置在原子间不断地转移而形成电流,叫“空穴流”。事实上,空穴的转移,就是电子的转移,电子运动时也形成电流,叫“电子流”。空穴和电子的运动,都会形成电流,我们把这些象载运货物的卡车一样,能够载运电流的粒子,叫做“载流子”。

一块单晶硅,如果晶体内部因为杂质的存在或其他因素使之出现了多余的空穴,那么在受到电场作用时,空穴导电是主要的,就叫做P型单晶硅。相反,如果出现了多余电子,那么在受到电场作用时,电子导电是主要的,这样的单晶硅就叫n型的。

不论P型单晶硅还是n型单晶硅,都可以用来制造晶体管和各種器件,只是不同规格用途不同罢了。这里所说的规

格，就是指单晶硅的电阻率、寿命、位错等项参数。

在拉单晶过程中，可用掺入杂质的办法，人为地控制型号。例如，往硅中加入Ⅲ族元素(B、Al、Ga、In……)就可以做成P型的单晶，而加入Ⅴ族元素(P、As、Sb、Bi…)就可以做成n型的单晶。

2. 电阻率：

电阻率是指单位长度和单位截面积的单晶硅的电阻值。已如前述，本征硅的电阻率应为 230,000 欧姆·厘米。但实际上，这种晶体的生产是相当困难的。极微量的杂质都会使硅的电阻率急剧下降。因此，含杂质较多的单晶硅，电阻率较低。反之，电阻率愈高，单晶硅含杂质愈少。杂质的含量与电阻率之间有着一定关系，这也就使我们可以测定单晶硅的电阻率推算出杂质含量的多少。单晶硅内杂质浓度与电阻率之间的关系如图四(附后)。

电阻率的大小，也可以通过掺杂的办法人为地控制。但多晶硅的纯度是起决定作用的前提，若多晶硅本身纯度就很低，不仅掺杂的办法达不到控制电阻率的目的，杂质的存在，在拉单晶的过程中形成晶核而根本就拉不出合格的单晶硅。

单晶硅如从电阻率上划分，可有低阻、中阻、高阻三种类型。三者之间无严格的划分标准。如对n型单晶硅来说，低阻的约几个欧姆·厘米以下，中阻的约10~30欧姆·厘米左右，高阻的一般是指50欧姆·厘米以上的。

3. 寿命：

单晶硅在正常情况下，各种载流子的数量是一定的，也就是处于平衡状态。如果外界力量(例如光、电、热等)激发