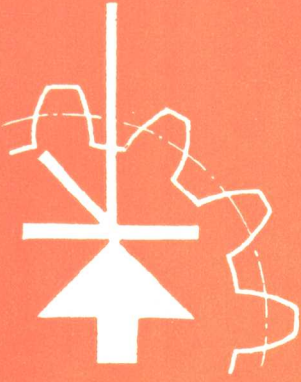


17832

3520640



硅材料制造工艺

全国机电系统发展可控硅经验交流会资料选编

(内部资料 注意保存)

第一机械工业部技术情报所
第一机械工业部整流器研究所
上海市机电一局情报站
上海市科学技术情报所

1971年1月

304
10

毛 主 席 語 录

领导我们事业的核心力量是中国共产党。

指导我们思想的理论基础是马克思列宁主义。

工人阶级必须领导一切。

备战、备荒、为人民。

独立自主、自力更生。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

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。

中国应当对于人类有较大的贡献。

目 录

三氯氢硅氢还原法制造多晶硅	北京化工二厂 (1)
硅烷法制造多晶硅	大连电瓷厂 (17)
硅单晶直拉工艺	北京玻璃总厂 605 厂 (34)

00-11470

三氯氢硅氢还原法制造多晶硅

北京化工二厂

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，在工业战线上和科学技术领域里，拼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，不放手发动群众，不搞群众运动，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，攀前人没有攀过的高峰，决心用氯矽工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精神，并与实事求是的科学精神相结合，立足于现有条件，立足于自己动手因陋就简，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，二不怕死的革命硬骨头精神，只用很短的时间，就试制成功了质量合乎要求的多晶硅。闯出了一条适合我国情况，综合利用，多、快、好、省发展硅材料的新路。

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。不仅在氯矽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一定的作用。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。“外国有的，我们要有，外国没有的，我们也要有。”

一、生产多晶硅的方法

硅在半导体材料中已独树一帜。目前各国都在研究用廉价的方法大量生产它。但是只有在社会主义制度下的中国，才能以大跃进的速度，迅速地发展硅材料的生产。

文化大革命以前，大叛徒、大内奸、大工贼刘少奇，破坏和干扰伟大领袖毛主席的战略部署，使硅材料的生产远远满足不了电子工业发展的需要。在伟大领袖毛主席亲自发动和领导的无产阶级文化大革命取得决定性胜利之后，我国工人阶级遵照毛主席关于“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”的伟大教导，解放思想，破除迷信，在毫无“多晶气氛”的氯矽工厂里，以低级材料代替高级材料，以土设备代替洋设备，利用电解食盐水的氢气，生产出大量合乎要求的多晶硅，为我国电子工业的发展做出了巨大的贡献。

国内外生产多晶硅的方法有许多种，归纳起来有下列几种：

1. 氢还原法。
2. 硅烷法。
3. 碘化硅热分解法。
4. 锌还原法。

目前上述方法中以 1、2 两法应用最普遍。其中锌还原法因受还原剂锌的纯度所限，逐渐被淘汰，而碘化硅热分解法也只是在研究方面有意义。

我们国家生产多晶硅，大多数是用氢还原法。这种方法与其他方法比较，具有沉积速度快，还原剂氢气易提纯，生产较安全等优点。近来，有些地区又发展了硅烷法，对于因地制宜，多快好省地生产硅材料也有很大意义。

过去，多晶硅的生产被认为是很神秘，似乎高不可攀。自从在氯矽厂试制成功以后，一个轰轰烈烈的为发展电子工业服务的大会战——生产多晶硅的群众运动已经掀起高潮，不仅工厂搞、学校搞、人民公社也在搞。我国电子工业赶上和超过世界先进水平的日子就在眼前。

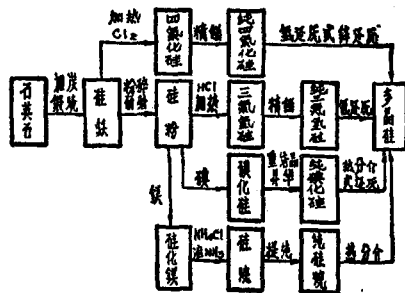


图 1 各种生产多晶硅的工艺流程。

多晶硅的生产是不是像有些人所说的那样很神秘呢？读者可从下面方块图 1 看到，其生产工艺过程很简单。而氯矽工厂的实践又证明，设备也并非需要“洋、大、全”。通俗地说，没有什么了不起的。用毛泽东思想武装起来的中国人民，一切人间奇迹都可以创造。

二、氢还原法生产多晶硅的工艺流程

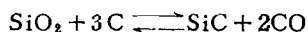
氢还原法，就是利用易于净化除去杂质的氢气做还原剂，在热的条件下，将三氯氢硅或四氯化硅还原生成多晶硅。生产过程并不复杂，只是对物料的纯度要求较高，对设备沾污要求尽可能的少。外国人所标榜的那一套“多晶气氛”，纯属故弄玄虚，自欺欺人。氯矽工厂生产多晶硅这一铿锵有力的事实，就是对洋鬼子的回答。

下面分别介绍氢还原法生产多晶硅的各个工艺过程：

1. 由石英石生产粗硅

硅的资源很丰富，石英石（SiO₂）在地壳中约占 27% 左右。

把石英石与焦炭一起放在高温炉中煅烧就可以做成硅铁，反应原理如下：



在煅烧还原石英石时，还可以用木炭代替焦炭使用，效果一样。所得硅铁纯度约为 96~99%，纯度低的，可用酸洗等方法除去其中杂质。

硅铁稍加破碎后可直接用来生产四氯化硅。生产三氯氢硅则需进一步研磨成细粉（硅

表1 硅粉的质谱分析

单位 P. P. M

样品号		1	2	3	样品号		1	2	3
杂质					杂质				
铝 Al		200	200	200	镓 Ga		20	8	10
镁 Mg		700	20	70	锗 Ge		4	1	10
硼 B		3	3	100	砷 As		2	0.5	5
钠 Na		200	20	20	硒 Se		0.6		0.6
碳 C		80	80	200	氯 Cl		100	10	10
磷 P		300	60	60	锆 Zr		10	4	10
钾 K		8	30	30	铌 Nb		2	0.6	2
钙 Ca		3000	300	800	钼 Mo		6	2	6
钪 Sc		9	90	90	钌 Ru		3	1	4
钛 Ti		400	10	40	碲 Te		20	5	20
钒 V		10	3	3	铯 Cs		0.9		0.3
铬 Cr		10	4	4	钡 Ba		40	10	40
铁 Fe		6000	2000	2000	铕 Eu		2	0.8	0.8
锰 Mn		400	10	100	铍 Be		6	2	
铜 Cu		20	20	6	铟 In		0.6		
镍 Ni		100	100	100	钆 Gd		20	10	
锌 Zn		20	20	10					

粉)。

硅粉里微量杂质很多,北京铁合金厂生产的硅粉全分析结果见表1。

2. 三氯氢硅与四氯化硅的合成

三氯氢硅(SiHCl_3)又叫三氯硅烷或硅氯仿,是制取一系列有机硅材料的中间体,也是生产多晶硅必不可少的基本原料。

三氯氢硅是无色透明在空气中强烈发烟的液体,易溶于有机溶剂,极易水解,易燃易爆,对人体有毒,有刺激性臭味,它的一些物理常数见表2。

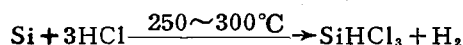
表2 三氯氢硅和四氯化硅的物理常数

物理常数 名称	分子量	密度 克/厘米 ³	沸点 °C	凝固点 °C	蒸发热 仟卡/克分子
三氯氢硅	135.5	1.33	31.8	-128.2	6.36
四氯化硅	169.2	1.41	57.6	-70	6.69

四氯化硅的许多性质与三氯氢硅极为相似,表2中也列举了四氯化硅的一些物理常数。

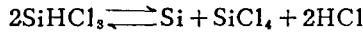
三氯氢硅与四氯化硅的合成设备有固定床和沸腾床两种。二者相比,沸腾床有较多的优点,如能连续操作,生产能力高,产品含量高等等。

三氯氢硅的生产一般多采用沸腾床,其合成工艺流程如图2。合成反应的原理为:



沸腾床是连续加料与连续出产品的,效率较高。干燥过的硅粉从床顶部用氮气吹入,氯化氢则从床底进入。沸腾床如按日产一吨三氯氢硅计算,则高约6米,直径约0.4米即可满足。用沸腾床生产三氯氢硅通常1公斤硅粉可得3.3~3.5公斤产品(理论量为4.8公斤)。

合成反应的溫度不能太高，否则会发生下列副反应，致使三氯氢硅收率降低：



但是合成三氯氢硅的反应本身是放热的，所以必须在反应进行中不断地将生成热导出，以保证产品质量和收率。如果反应热不能及时导出的话，温度过高，产物中四氯化硅的含量就会大大增加。如果操作得当，反应溫度平稳，产物中三氯氢硅含量可达70~90%。三氯氢硅的含量不仅与反应溫度有关，而且与硅粉和氯化氢中含水量有很大关系，含水量愈大，产物中三氯氢硅的含量愈少。一般来说，要求氯化氢中含水量不超过0.03~0.08%范围。图3示出氯化氢中含水量对三氯氢硅收率的影响。曲线表明，氯化氢中含水愈多，三氯氢硅收率愈低。此外，因三氯氢硅水解生成硅胶，严重时还会堵塞管道。

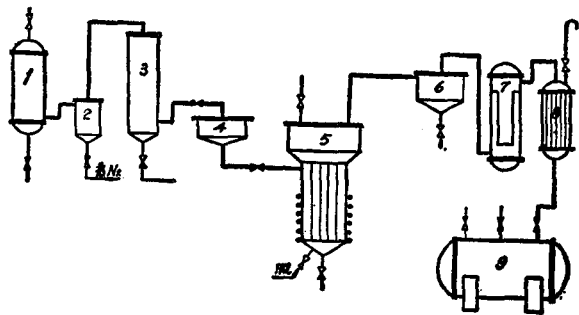


图2 三氯氢硅合成工艺流程：

- 1—除尘器；2—旋風分离器；3—烘粉炉；4—供料槽；
5—沸腾床；6—分离器；7—除尘器；8—冷凝器；
9—貯缸。

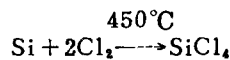
对于硅粉的要求，除了水份以外还有粒度。一般认为硅粉粒度在80~120目最好，硅粉太细往往会堵塞管路。

沸腾床是用壁厚为5毫米以上的碳钢制造，床体外面绕有电感应加热线圈，以在合成反应开始时加热使用。床内装有数根蒸汽管，以在反应进行中导出反应生成热。在沸腾床的底部，有一氯化氢分配板，分配板上有数十个泡罩。氯化氢从床底进入后，通过分配板均匀地进入沸腾床内，形成一个沸腾层，与硅粉进行反应。

为保证合成反应的顺利进行，沸腾床上各管道应该保温，以防物料冷凝回流而结块。此外，管路应尽可能地短、粗、弯头处角度应尽可能地大，以便易于清洗。

四氯化硅的生产，目前多采用固定床。用固定床生产四氯化硅有一个很大的优点，即硅铁不需要研磨成粉，可直接与氯气反应生成四氯化硅，减少了破碎和研磨许多工作，再加之固定床设备简单易造，便于土法上马，所以仍被广泛地用来生产四氯化硅。

四氯化硅的合成反应原理为：



其合成工艺流程如图4。

固定床是间歇加料连续出产品的，硅块定期地装在固定床内，加热到反应所需溫度后，从底部通入氯气，氯化反应便在床内进行。四氯化硅生成后，经冷凝器冷凝，然后从下部流入储槽。

氯化反应也是一放热反应，反应一旦开始后就不可不再加热，利用反应生成热足已能维持反应的继续进行。

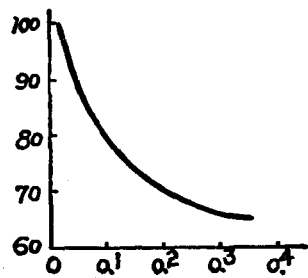


图3 氯化氢中含水量对三氯氢硅收率的影响。

氯化反应在 200°C 就可开始, 但温度较低时, 会有大量副反应发生, 生成许多高氯硅烷, 如 Si_2Cl_6 、 Si_3Cl_8 等等, 而影响四氯化硅的收率。一般氯化反应的温度控制在 450~500°C 左右可获得较好的效果。

3. 三氯氢硅与四氯化硅的精制

多晶硅质量的优劣, 很大程度上取决于物料的纯度, 因此, 三氯氢硅或四氯化硅的提纯, 很被生产上所重视。

合成出来的三氯氢硅或四氯化硅, 都是一个多成份的混合产物, 故需加以精制提纯, 以将杂质除去。其中特别是将磷和硼除去, 有很大意义。在物料中, 磷和硼是两个最不容易除去的杂质。尤其是硼(它在硅中的分配系数接近于 1), 对单晶硅的性能影响极大, 所以通常要求硼的含量在 0.5PPb 以下, 要求三氯氢硅或四氯化硅的纯度尽量达到七个 9 以上(即杂质含量小于 100PPb)。

三氯氢硅或四氯化硅的提纯方法有许多种, 精馏、萃取、络合、固体吸附等都可以, 但生产中常采用的方法是精馏法。

精馏塔从设备材料上看, 应是对物料高度稳定的, 以免沾污。例如石英、氟塑料、不锈钢等均可。过去认为, 三氯氢硅或四氯化硅的精馏非用石英塔把关不可, 甚至一个塔不行, 两个塔、三个塔。近来, 广大革命工人遵照伟大领袖毛主席破除迷信解放思想教导, 大刀阔斧地砍掉了洋设备, 用不锈钢塔代替石英塔来精馏, 已经取得了肯定的效果。最近又有用碳钢塔代替石英塔进行精馏的, 这一工作正在试验过程中。相信发挥了人的主观能动性, 一定能达到目的。表 3 列出了用不锈钢塔一次精馏后三氯氢硅的分析结果。

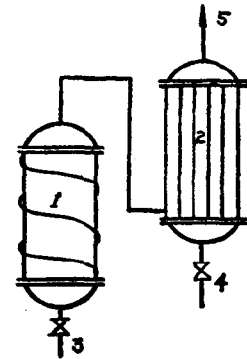


图 4 合成四氯化硅的固定床流程:

1—固定床; 2—冷凝器;
3— Cl_2 入口; 4— SiCl_4 出口; 5—放空。

表 3 合成、粗馏与精馏后的三氯氢硅光谱分析

试样	杂质 P. P. M													
	硼	铁	铜	铝	钙	锰	钼	钛	镍	铬	锡	锌	铅	
合成后的 SiHCl_3	1300	>5000	110	3600	3100	7	800	2200	1500	40	3700	500	3700	
粗馏后的 SiHCl_3	4.4	4000	200	68	700	—	400	200	—	—	2000	400	—	
精馏后的 SiHCl_3	0.5	1100	140	<50	500	—	200	78	—	—	200	100	—	

精馏塔如从类型上看, 以填料塔使用最广泛, 因为它的制造和操作都很方便, 又适合于土法上马, 分离能力也还较好。泡罩塔设备制造和清洗都比较困难。筛板塔的制造和安装都要求比较高, 但是具有设备材料与物料接触面积小、沾污少、效率较高等优点, 所以使用也很广泛。

填料塔内所装填料种类很多, 瓷环、石英环、石英块、镍铬丝、不锈钢丝、不锈钢环、不锈钢波纹板等均可采用。据说采用不锈钢波纹板做填料的塔, 效率比一般的填料塔高 40~50%。

三氯氢硅或四氯化硅在精馏以前, 必须首先进行粗馏。粗馏塔采用普通碳钢填料塔就已胜任。粗馏的目的主要是除去高、低沸物并将三氯氢硅与四氯化硅分离开。粗馏后的三氯氢硅杂质含量分析数据已在表 3 中列出。

三氯氢硅或四氯化硅的精制提纯工艺流程, 如图 5 所示。

合成后的三氯氢硅中各种可能组分的沸点见表4。

表4 三氯氢硅中各种可能组分的沸点

化合物	Si_3Cl_8	Si_2Cl_6	SiCl_4	SiHCl_3	SiH_2Cl_2	SiH_3Cl	SiH_4	PCl_3	BCl_3
沸点 °C	216	147	56.7	31.8	12.0	-10	-112	75.5	13.0

表5列出了三氯氢硅在各种不同温度下的蒸汽压数值:

表5 三氯氢硅在不同温度下的蒸汽压

温度 °C	-80	-54	-16.2	-1.8	12.8	14.6	31.8	75
蒸汽压 mm Hg	1.0	10	100	200	395	400	760	2700

精馏塔可用间歇加料方式,也可用连续加料方式(连续出料)。间歇法操作简单,但在单位时间内的产量不如连续法高。

精馏(粗馏)操作中,回流比的控制因设备而异,笼统地说,回流比大一些,提纯效果好一些。回流比过大,会造成人力、时间、设备能力的巨大浪费,看来没有必要。

使用不锈钢塔代替石英塔进行精馏,已由实践证明是可行的,精馏产品完全合乎生产多晶硅的要求。这一重大技术革命,为大力发展硅材料的生产,开了方便之门。

4. 氢气净化

氢为无色无嗅无味易燃性的气体,分子量2.016,它与空气混合有爆炸的危险,其引火范围为4.1~74.2%。

国外生产多晶硅的工厂,都是由电解蒸馏水制备氢气。过去,我们国家也是跟在外国人后面走这一条路的,这套电解设备价格昂贵,生产能力低,又不易制造。我国工人阶级遵照伟大领袖毛主席的教导,土法上马,土洋结合,使用以前被认为是无法使用的电解食盐水所得氢气试制多晶硅,获得成功,给那些崇洋迷外,迷信书本的所谓“权威”人士一记响亮的耳光。这一闪耀着毛泽东思想光辉的新途径,已受到有关部门的高度重视,目前正在进一步发展和完善过程中。

(1) 氢气的几种主要来源

氢还原法生产多晶硅,之所以被国内外广泛地采用,主要一个原因就是作为还原剂的氢

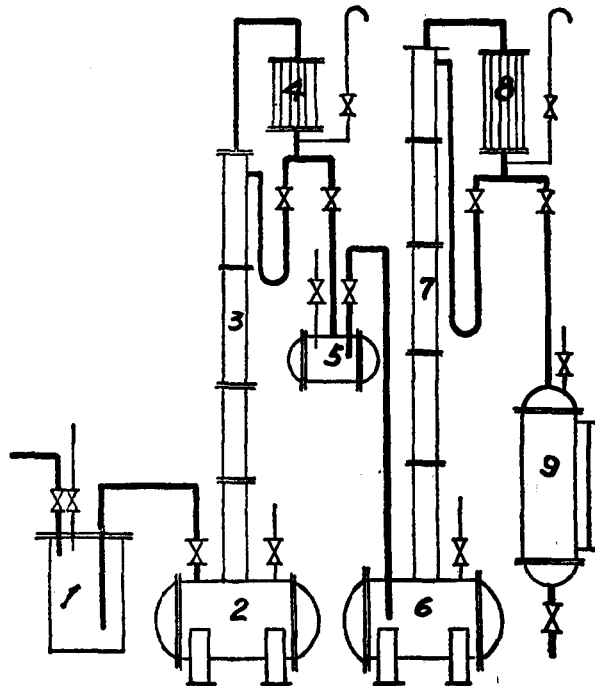


图5 三氯氢硅的精制流程:

- 1—储罐; 2—粗馏塔釜; 3—粗馏塔; 4—冷凝器; 5—粗产品储罐; 6—精馏塔釜; 7—精馏塔; 8—冷凝器; 9—产品储罐。

气易于净化提纯，这就在很大程度上减少了对产品的沾污，因此对提高多晶硅质量有很大意义。

目前我们国家生产多晶硅所用的氢气，大致有几种不同来源，即电解蒸馏水氢气，电解食盐水氢气，以及液体氨分解氢气等。其中电解食盐水氢气，是在这次电子工业会战中，由氯矸工厂正式采用并肯定的。用这种氢气代替在专用设备中电解蒸馏水的氢气，可以减少投资，综合利用，便于土法上马，有利于降低多晶硅的生产成本，有利于提高多晶硅的产量，而在质量上也完全可以达到要求。

(2) 氢气的纯度与分析

多晶硅质量的优劣，很大程度上取决于氢气的纯度，而单晶硅的质量优劣，很大程度上又取决于多晶硅的纯度。因此，氢气的纯度愈高，对提高单晶硅的质量愈有利。

特别指出，氢气中水分、氧、二氧化碳及一氧化碳等杂质，在三氯化硅或四氯化硅还原过程中能生成氧化硅等物质。其含量超过某一极限的时候，在制备单晶硅过程中，会造成“硅跳”及“断熔区”等异常现象，不但影响单晶硅的质量，甚至影响单晶硅的生成。

用一般的气体分析方法可以鉴定氢气的纯度。露点法，铜氨比色法和电导电桥微量二氧化碳一氧化碳测定法等，可以测定氢气中水份、氧、二氧化碳和一氧化碳的含量。

(3) 电解食盐水氢气的净化流程

电解蒸馏水氢气纯度约为99.5%，其中只含有水、氧和氮等杂质。用这种氢气生产多晶硅必须提纯才能使用。

氯矸工厂电解食盐水氢气纯度比上述要低，约98.6%，这种氢气内杂质比较多，除水和氧外，还有一氧化碳、二氧化碳、氮等等。

上述两种氢气杂质含量的比较，见表6。

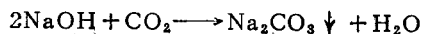
表6 氢气中各种杂质含量比较

氢气种类 \ 杂质 P. P. M	H ₂ O	O ₂	CO ₂	CO	Cl ₂	B	P	As
电解食盐水	过饱和	>500	600~800	10~20	0.08	0.40	2.24	0.56
电解蒸馏水	过饱和	1000~1200	—	—	—	—	—	—

电解食盐水氢气中有这么多的杂质，特别是这些杂质对多晶硅的质量有严重的影响，那么它究竟能不能用来进行多晶硅的生产呢？回答是肯定的。伟大领袖毛主席教导我们说：“对于具体的事物作具体的分析”。针对电解食盐水中各种杂质的不同物理化学性质，采取必要的净化措施，完全可以达到使用要求。

电解食盐水中杂质含量最多的是水、氧和二氧化碳，为使这种氢气能够达到使用标准，必须按照伟大领袖毛主席关于抓住主要矛盾的教导办事。利用氯矸工厂最易得的固矸和液矸就可以除去氢中的大部分水和二氧化碳，而使用的设备也都可以是最简陋的。

利用液矸除二氧化碳的原理为：



电解食盐水中氧的脱除方法有很多种，使用最普遍的是活性脱氧铜除氧。如在净化系统中使用651型催化剂(Ni—Cr触媒)或105型催化剂，则可获得更好的除氧效果。

图6所示，为电解食盐水氢气净化系统工艺流程图。经过这样系统净化后的氢气，纯度

一般可达四个九以上即99.99%。

(4) 氢气的使用标准与净化效果

氢气在三氯氢硅或四氯化硅的还原反应中，是一个还原剂，其纯度显然对多晶硅的质量是有一定影响的。因此，氢气的纯度愈高，也就是说杂质含量愈少，愈有利于提高产品质量。

净化后的氢气中绝对不含有杂质是办不到的，但必须力求使杂质含量降至最低限度。一般来说，生产多晶硅所

用的氢气，含氧在 20 P. P. M 以下，露点在一 30°C（相当于含水 365 P. P. M）以下，即可满足。

表 7 列出了电解食盐水的氢气在净化前后杂质含量情况。

表 7 氢气净化前后各种杂质分析结果

杂质 P. P. M	H ₂ O	O ₂	CO ₂	CO	Cl ₂	B	P	As
净化前	过饱和	>500	600~800	10~20	0.08	0.40	2.24	0.56
净化后	露点 -40~-60°C	10	10~20	10~20	<0.08	0.20	0.67	0.56

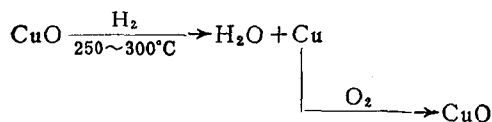
使用这种氢气来还原三氯氢硅，所得多晶硅用直拉法制成 n 型单晶硅，电阻率一般在 50 欧姆·厘米以上。用区熔法制成 p 型单晶硅，电阻率一般都在 1000 欧姆·厘米以上，其硼含量低于 0.2 p. p. b。目前用这种单晶硅已制成各种型号的晶体管和器件，性能良好。

电解食盐水氢气，随着净化工艺的不断改进和完善，纯度会不断提高，将在多晶硅的生产中发挥更大的作用。

(5) 净化系统中各种催化剂的使用与再生

① 活性脱氧铜。

活性脱氧铜，是氢和氧接触反应生成水的催化剂，利用它的这一特点就可以将氢气中微量的氧除去。活性脱氧铜必需在加热的条件下使用，它的工作温度为 250~300°C，其脱氧的机理为：



活性脱氧铜的主要成份是氧化铜，载体是精制硅藻土。它在第一次使用前，需要活化处理。即在加热（250~300°C）条件下，徐徐通入氢气，使氧化铜还原成生态铜。经活化处理过的活性脱氧铜，即可使用。它在使用过程中，不需要再生。

短时间停车，可用氢气或惰性气体保护，仍可继续使用。如停车时间较长，则需重新进行活化。

② 5A 分子筛。

分子筛是一种人工合成的泡沸石，这种泡沸石内部有大量的水，当加热到一定温度脱除

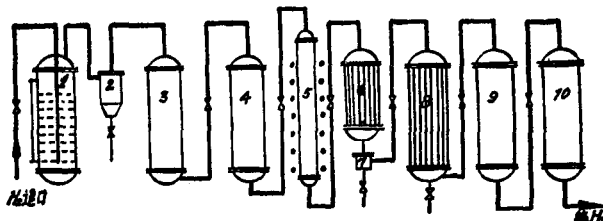


图 6 氢气净化系统工艺流程：

- 1—液砒塔；2—分离器；3—固砒塔；4—活性炭；5—活性脱氧铜；6—冷凝器；7—分离器；8—冷冻塔；9—硅胶塔；10—5A 分子筛塔。

其中的水份后，其晶体结构仍保持不变，同时形成许多与外部相通的均一微孔，比孔径小的分子可以进入孔内通道，从而使某些大小不同的物质分开，起到筛分子的作用。

分子筛按其表面积大小可分为A型（A型 800 米²/克）和X型（X型 1000 米²/克）等。若按其孔径又可分为3A、4A、5A等许多种类，通常选用5A分子筛做为脱除氢气中水份和二氧化碳等的催化载体。

5A分子筛在第一次使用以前，也需要进行活化，即加热至300℃左右，用抽真空或吹入氮气的方法，赶除其中水份和其他杂质。

5A分子筛是在常温下使用的，使用一定时间后，会接近吸附饱和。此时氢气的露点会上升，影响多晶硅的质量，这时应该更换净化系统，将分子筛进行再生处理。再生的方法同于第一次使用前的活化办法。

活性脱氧铜能被各种氯化物、硫化物、砷化物等所中毒。中毒后，性能急剧下降，以致失效。使用得当，则可以长期反复进行工作。在净化系统中，设有活性炭塔很有必要，它不仅吸附许多杂质，更重要的是避免活性脱氧铜的中毒。

(6) 设备材料及安全措施:

氢气净化系统，所有设备均可用碳钢制造，不需高级材料，其净化效果已符生产要求。

净化设备的加热方法，可以用电热丝，也可以用感应线圈加热。后者比前者更为优越，因不致造成明火，比较安全。但是，后者的耗电量还是比较大的。

氢气净化的厂房应空气流通，严禁烟火。全部设备应密闭，不得漏气，以免造成爆炸事故。

5. 氢还原

用氢气还原三氯氢硅和四氯化硅生产多晶硅的方法，目前国内外普遍地应用于生产中。

这种方法与其他生产多晶硅方法比较，具有质量好、工艺稳定、产量大、生产安全等优点。此法分别以高纯的三氯氢硅和四氯化硅作原料，用净化提纯好的氢气还原成多晶硅。氢还原生产多晶硅的工艺很简单，没有什么神秘的。全部过程的基本流程如图7。

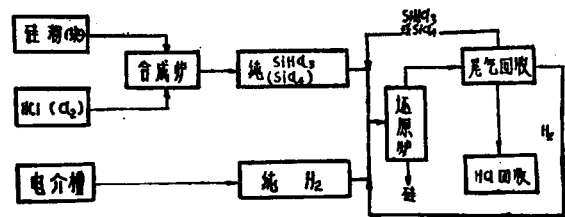
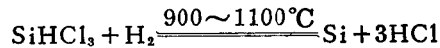


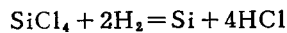
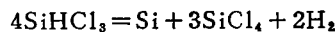
图7 生产多晶硅的工艺流程示意图。

(1) 氢还原的反应原理:

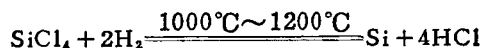
三氯氢硅和四氯化硅的氢还原反应是在氢还原炉中发热体表面上进行的。当三氯氢硅和氢气的混合气体在900℃以上时，可以发生下列还原反应:



但是，实际反应却比反应方程式复杂得多。在还原反应过程当中，同时可发生三氯氢硅的热分解和分解产物中的四氯化硅还原反应:



四氯化硅和氢气的混合气体在1000℃以上时可以发生下列反应:

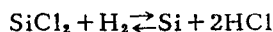


但实际反应比反应方程式复杂得多。

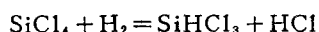
一般认为四氯化硅氢还原反应按下述二级反应进行。



在氢气过量的情况下，下列反应要比反应(2)易于进行：



从生产过程反应后尾气的成份分析中，证实有三氯氢硅存在，所以可有下反应：



在相同的条件下，由于三氯氢硅还原时沉积速度比四氯化硅快等原因，因此，四氯化硅反应后尾气回收再循环使用，不但可以提高转化率，而且沉积速度会比原来快得多，整个还原反应周期大大缩短，这就意味着单位时间产量增大。

(2) 氢还原过程：

① 工艺过程：

氢还原工艺过程很简单，整个还原的工艺流程如图8。

氢还原的设备由：挥发器、还原炉和冷凝器等三个主要部分组成的。如图8中：1、2、3所示。

氢气①和三氯氢硅(或四氯化硅)⑤混合气体经过进气管⑥，进到还原炉内进行反应，反应后尾气⑦通到冷凝器，冷凝下来的三氯氢硅或四氯化硅经④回收到挥发器，最后的尾气由回收管⑧去回收工序。

② 操作要点：

“要过细地做工作。要过细，粗枝大叶不行，粗枝大叶往往搞错。”

只要按照伟大领袖毛主席教导办事，多晶硅就一定能够生产出来。

大家知道多晶硅的纯度应该是很高的。因此，氢还原过程中，严格地进行清洁处理还是非常必要的，这样可以避免许多可能的沾污。如新的还原炉，严格来说要经过酸碱处理，去掉油污、铁锈，再用去离子水或无水酒精擦几遍，吹干。反应过的还原炉，如果有清洗的必要，一般都用氢氟酸(HF)或碱处理。去离子水或无水酒精

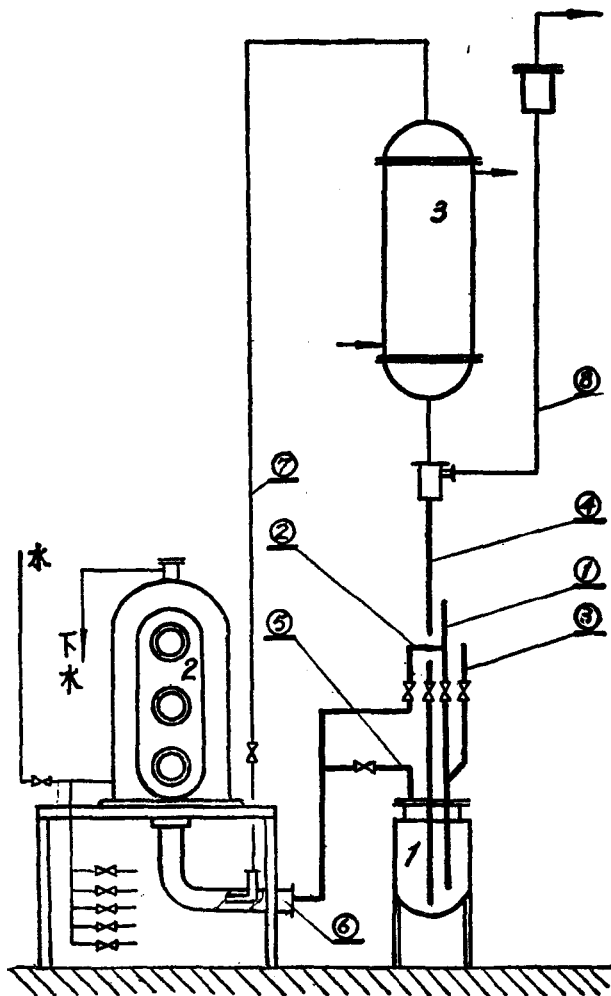


图8 氢还原部分流程：

- 1—挥发器；2—环原炉；3—冷凝器；① H₂主管道；② H₂旁通；③ 加料管；④ 下料管；⑤ 混合气体管；⑥ 进气管；⑦ 排气管；⑧ 回收管。

精擦过后，吹干。还原炉内所用的发热体和其他零件也得进行清洁处理。如硅芯要经过一定比例的确酸和氢氟酸（一般用5:1）表面腐蚀抛光等处理。这样可以减少杂质对硅的沾污，对提高产品的质量有好处。

发热体安装的好坏与氢还原过程能否顺利进行很有关系，一般来说要求电接触良好，排列工整，防止发热体之间及靠炉壁所造成电器短路等现象。采用金属当发热体（如钼芯）时，安装过程当中特别要注意到可能发生的热胀冷缩现象。因此，要合理地把发热体用固定架固定，确保还原过程顺利进行。常用的固定架是用石英材料加工而成。由于硅棒辐射热很高，如用玻璃当固定架，到反应后期玻璃固定架会发生变形等现象。据说用玻璃当固定架还会沾污硅，影响硅的纯度。

“空烧”。就是将发热体在炉内氢气气氛中加热到一定温度，使炉壁及发热体表面杂质再进一步挥发。这样可再减少杂质对多晶硅的沾污，对提高多晶硅的纯度有好处。钼芯和硅芯反应前“空烧”温度一般控制在1100℃左右，“空烧”的时间根据具体情况可长些，也可短些，一般认为在15分钟至30分钟左右就可以了。

由于氢还原反应周期很长，同时影响反应的因素也较多，所以在氢还原过程中，全面细心地观察还原反应情况是非常重要的。氢气流量、鼓料情况、炉内压力、硅棒表面变化情况，还原炉内壁状态及冷却效果等都得经常仔细观察，针对现象进行分析，合理地处理，以保证还原反应正常进行。尤其硅棒表面变化情况，更要详细观察，精心分析。当发现硅棒表面有氧化现象时应及时采取有效措施，氧化严重者继续开炉意义不大。

正常的停炉应该是维持原来的温度停止进料，继续通氢“空烧”，处理一段时间，这样不但保证出炉硅棒外观洁净光亮，而且可以把炉内副产物挥发干净，给清炉或继续装炉反应创造良好条件。

③ 造成多晶硅的氧化和夹层可能的因素：

造成多晶硅的氧化和夹层可能因素很多。一般认为，主要是氢气露点高，含氧量大，二氧化碳高和还原炉冷却部分漏水渗水等原因所致。

多晶硅表面状态，视镜模糊情况和挥发器内物料的混浊程度，能最灵敏地反映出多晶硅的氧化现象。正常反应的时候，多晶硅表面颜色鲜红而均匀，结硅致密而且没有斑点。多晶硅棒氧化的时候，表面颜色发暗，有许多大小斑点，还会出现五颜六色，严重者连成一大片，甚至硅棒全部发花。一般认为，硅棒表面上出现五颜六色和黑斑点特别突出（有晶核）时，那是水造成的。若还原炉内壁干净无硅胶，但挥发器液面计发现有白色水解物，可认为是氢气中含水量增大（即露点高）所造成的，严重者还会引起系统管道堵塞，影响正常安全生产。在生产中发现，当露点为-16℃时，发生的现象和上面所述一致。如硅棒表面颜色发暗，有斑点等现象，没有发现炉内异常状态，视镜没有模糊，挥发器内物料清彻透明，可认为是氢气中含氧量增大，二氧化碳增多等引起的。此外，出炉的时候，如发现硅棒表面是茶褐色，硅棒横断面也有茶褐色夹层，那是由于反应温度低所生成的无定形硅所致。

（3）还原设备

还原设备主要由还原炉和电器等部分组成的。

① 还原炉：

最早还原炉是石英钟罩式的，由于设备材料的昂贵，产量低和不安全等缺点，目前都已淘汰。现在使用的几乎都是不锈钢钟罩式和开门式的还原炉。开门式还原炉由于清洗操作比

较方便，深受操作人员欢迎。所以，我国目前生产多晶硅除旧设备外，多采用开门式。还原炉基本形式：如图9。

由于我国工业全面大跃进，不锈钢材料用量很大，为了多快好省地生产多晶硅，满足我国电子工业发展的需要。有的单位用碳钢材料作还原炉，在相同的条件下，生产出多晶硅的质量和原来不锈钢还原炉所生产的多晶硅的质量相近。在空气中，碳钢容易腐蚀生锈，清洗炉子虽不容易净亮，但在反应过程中炉壁有夹套水冷，温度较低，又有油状副产物附着，铁杂质对多晶硅沾污不是想象的那么多。即使有微量的沾污，拉单晶过程中，也易提纯。现在，碳钢炉还在继续进行生产试验中。

② 电极的结构：

常用的还原炉电极是均匀地分布在底盘同一个圆周上，各电极与进出气管距离和角度都相等。每根电极与炉内壁距离及相邻电极间距离，一般根据生产的多晶硅棒直径大小来考虑的。如果电极中心与炉体内壁为75毫米，两相邻电极中心间距为130毫米，还原反应中，硅棒直径约为50毫米左右时，其硅棒内外侧表面温度相差30℃以上。

电极可用紫铜或不锈钢等导电性能良好的材料制成。电极密封和绝缘性能要良好，特别是用硅芯做发热体的还原炉，因为硅芯击穿时电压很高，一般在15,000~18,000V以上。氟塑料作为电极密封绝缘材料最为理想。生产粗直径（40毫米以上）硅棒时，由于硅棒辐射热很高，露在炉内部分的氟塑料易熔化，对此要采取有效措施。如适当提高露在炉内电极的高度，加强电极和底盘间对氟塑料的冷却等等。根据还原炉直径大小，电极可有三对、四对、五对和多对的。各对电极根据电器能力可串联在一起，也可以分成几个部分串联控制。

③ 进出气管：

还原炉的进出气管多采用双层套管方式，这样可以使物料预热，有利于反应的进行。内管为排气管，外套管为进料管，这样外套管温度低，便于采用普通密封材料进行密封。基本形式如图10。

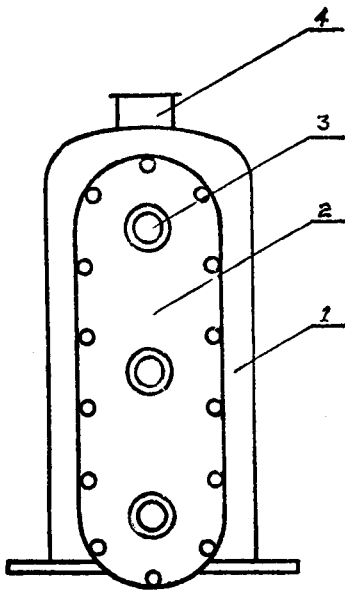


图9 还原炉基本形式：
1—炉体；2—炉门；3—视镜；
4—防爆孔。

④ 电器设备：

还原电器常用有两种。一种是适用于钼芯等发热体的，另一种是适用于硅芯做发热体生

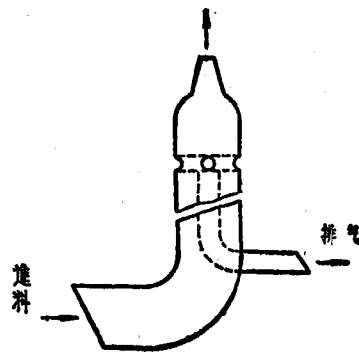


图10 进出气管基本方式。

产多晶硅的。前者电器设备简单，后者较复杂些。以前一台还原电器设备要用数量很大的铜和矽钢材料。由于近年来可控硅整流器广泛应用，所以，还原电器设备正朝可控硅整流器方面发展，并已应用于生产中，效果很好。

还原电器要求可调，稳定。还原反应的自动控制，从大生产角度来看是非常必要的。

在通常的情况下，电器容量和炉产量有很大关系，容量越大，炉产量就越高。电流的大小和多晶硅棒的直径有关系，电流越大，所生产出硅棒直径就越粗；电压的高低和多晶硅棒的长短有关系，额定电压越高，发热体总长度可以选择越长，也就是所生产出硅棒总长度就越长。

从生产统计中，采用水冷夹套冷却的还原炉所生产的多晶硅棒，电流和硅棒直径有如下关系，见表 8。

表 8 电流和硅棒直径关系

电 流 (A)	400	500	600	700	800	1000	1200
硅 棒 直 径 (毫米)	30~35	35~40	40~45	45~50	50~55	55~60	60以上

基于以上原因，大部分氢还原的电器设备，都往大电流大容量等方面发展。目前，我国生产多晶硅所用的电器设备，最大电流一般都在1,000 A以上，功率都在几百仟伏安以上。随着我国电子工业的发展，应用于生产多晶硅的电器设备将是最新的，其电流之大，功率之高，目前是难以预计的。

(4) 发热体

三氯氢硅和四氯化硅还原反应都是吸热反应，也就是需要一定的能量才能进行反应。这些能量是由发热体供给的。

① 发热体种类:

发热体种类很多，如硅、钼、钨、钽、石墨等都可以使用。它们的一些物理常数，见表 9。

表 9 各种发热体一些物理常数

物理常数 \ 材料种类	硅	钼	钨	钽	石 墨
比 重 (20°C) (克/厘米 ³)	2.33	16.6	10.2	20.0	2.22
熔 点 (°C)	1420	2620	2990	3370	3550

一般对发热体的要求是：材料纯度高，在高温下对多晶硅沾污小。我国目前生产多晶硅最常用的发热体材料有硅芯和钼芯两种。

硅芯是用多晶硅在硅芯炉中拉制而成的，直径 5 毫米左右，长度一般在 1 米左右。

用钼芯作为发热体一般要加工成钼丝、钼带和钼管，生产中钼丝较常用。用钼管做发热体生产的多晶硅棒，可供区熔单晶使用。钼管做发热体时，可用化学方法将钼及硅钼扩散层腐蚀去，由于能减少硅的损耗和制备单晶时处理方便等优点，所以可根据实际情况选择应用。

② 硅芯与钼芯:

表10 硅芯和钼芯做发热体优缺点比较

比 较 种 类	硅 芯	钼 芯
优 点	1.一般对硅无沾污。 2.使用时硅损耗少。 3.拉单晶时腐蚀处理方便。	1.电器设备简单,便于上属。 2.操作比较方便。
缺 点	1.电器设备复杂些。 2.要有制备硅芯的专用设备。 3.由于硅芯在常温下电阻很大,还原反应开始时需进行高电压击穿。	1.钼在高温时对硅有沾污。 2.取钼芯时硅的损耗大。 3.拉单晶时腐蚀处理麻烦。 4.消耗可贵金属钼。

用硅芯和钼芯作为发热体生产多晶硅方法,各有优缺点,粗略比较见表10。

从发展趋势来看,用钼芯做发热体不如用硅芯做发热体理想。因此,使用硅芯当发热体是发展的方向。

根据还原炉的大小和电器性能等具体情况,合理选用发热体和确定发热体的规格是很有必要的。如选择的适当,能够更好地发挥还原设备的生产潜力。此外,按装发热体时,对钼芯来说电极部位接触要良好。对硅芯来说联桥(横梁)部位要考究。

③ 电压——电流特性:

电压——电流特性又称伏安特性(伏指伏特,安指安培)。

不同材料作为发热体,在结硅的过程中,它们的电压——电流特性不一样。不论采用那一种作为发热体来生产多晶硅,都是随着反应时间的延长,逐渐地提高电流,维持足够的反应温度。

硅芯和钼芯作为发热体,电压——电流特性不一样,它们的关系如图11表示。

硅芯伏安特性曲线,起始电压很高,随着反应时间的增长,电流很快地增大,电压则逐渐地下降。反应开始时电压下降很快,到反应后期由于硅棒很粗(即电流很大),电压变化就不大了。

钼芯伏安特性曲线,起始电压很低,随着反应时间的增长,电流很快地增大,电压也逐渐地上升。当电流增大至一定值时(一般在400~500A左右),电压出现峰值,以后随着电流的增大,电压逐渐下降,到反应后期由于硅棒很粗(即电流很大),电压变化就不大了。

这是由于金属导体钼和半导体材料硅的特性不同所决定的。金属导体钼当温度变化时,电阻的变化较小;半导体材料硅在常温下电阻很大,当温度变化时,电阻也随之变化,当温度很高时,电阻已很小。钼做发热体,开始反应时是钼起主要导电作用,反应到一定时间以后,由于多晶硅棒截面积的增大,起主要导电作用的就不再是钼而是硅了。

(5) 影响氢还原反应的因素

影响氢还原反应的因素很多,主要与三氯氢硅或四氯化硅和氢气反应混合气体的克分子比,反应温度,气体流量和反应时间等因素有关系。辩证地控制好这些因素,能有效地提高产量和质量。

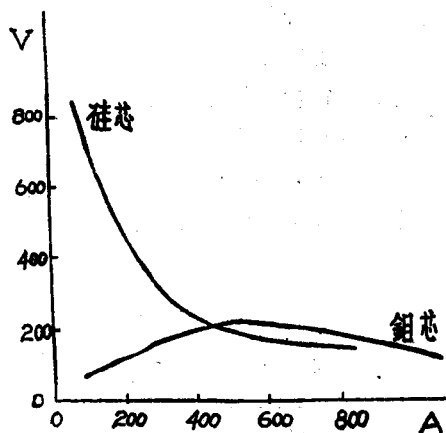


图11 硅芯和钼芯的伏安特性曲线。