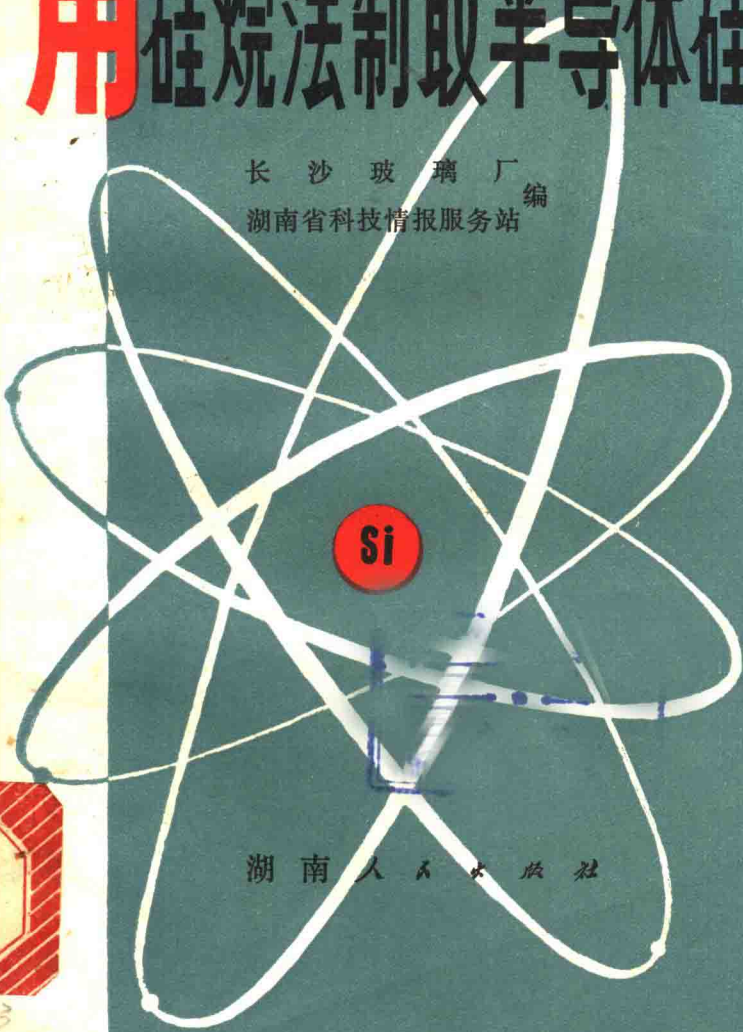


用硅烷法制取半导体硅

长 沙 玻 璃 厂 编
湖南省科技情报服务站



Si

湖 南 人 民 出 版 社

772

3-3
45

用硅烷法制取半导体硅

长 沙 玻 璃 厂 编
湖南省革命委员会生产指挥组科技情报服务站

湖南人民出版社

一九七一年元月

用硅烷法制取半导体硅

*

湖南人民出版社出版
湖南省新华书店发行
湖南省新华印刷二厂印刷

*

1971年4月第一版

1971年4月第1次印刷

书号: 15109·70 定价: 二角四分

(只限国内发行)

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。

外国有的，我们要有，外国没有的，我们也要有。

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。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

中国应当对于人类有较大的贡献。

内 容 简 介

用硅烷法制取半导体硅是一种新型的制取半导体硅的最好方法之一。它不仅能制备高纯度半导体硅,而且硅烷气体还可以应用于电子工业中的特种外延、隔离、钝化等技术及新型高质量的器件上。本书比较系统地介绍了用硅烷法从工业硅制取半导体硅的有关问题,特别着重介绍了具有中国独特风格的用液氨法吸附提纯硅烷制取多晶硅的工艺以及生产中所用原料的规格和要求。同时,还叙述了用硅烷直接生长单晶硅的工艺过程及条件。对于硅烷法的安全生产问题也作了一定介绍。本书可供从事电子工业的工人、科技人员和有关专业师生参考。

前 言

在伟大领袖毛主席“**备战、备荒、为人民**”的方针指引下，我国广大工人阶级和科学技术人员高举毛泽东思想伟大红旗，狠批叛徒、内奸、工贼刘少奇的“洋奴哲学”、“爬行主义”等反革命修正主义路线，猛攻电子工业技术，决心为中国革命和世界革命作出更大的贡献，取得了极其可喜的成就。

用硅烷法制取半导体硅的新工艺的出现，引起了电子工业战线上广大革命职工的注意。很多单位正在从事这方面的研究和试验，相继地创造了不少成功的经验。

本书是根据长沙玻璃厂的实践，并参照有关兄弟单位的经验和一部分国外资料，进行编写的，介绍了硅烷法制硅的一般知识。其目的是给从事这方面工作的同志提供一点参考资料。在编写过程中，得到了很多单位的热情帮助，特致谢意。

由于我们实践经验很少，理论水平有限，错误和缺点一定不少，请读者批评指正。

编 者

一九七〇年十一月

目 录

一、概述	(1)
(一) 半导体硅的性能及用途	(1)
(二) 半导体硅的制备方法比较	(3)
二、硅烷的制备	(6)
(一) 硅烷的性质和用途	(6)
(二) 硅烷的制备方法	(12)
(三) 用卤铵盐在液氨中分解硅化镁制备硅烷的工艺	(27)
三、硅烷的提纯	(46)
(一) 硅烷的提纯方法	(46)
(二) 采用以吸附法为主提纯硅烷的工艺	(60)
四、硅烷的热分解	(71)
(一) 硅烷热分解的反应及条件	(71)
(二) 用钼丝或硅芯沉积生长多晶硅的工艺	(77)
(三) 直接在硅籽晶上沉积生长单晶硅的工艺	(85)
五、硅烷法生产中的安全防护	(92)
(一) 中毒和烧伤	(93)
(二) 防爆	(98)
(三) 防火、防触电	(102)
(四) 受压容器的安全技术	(104)

一、概 述

随着科学技术的飞跃发展，电子工业在近代技术和国防工业中日益占有重要地位。

众所周知，发展电子工业的基础在于生产高纯优质的半导体材料。超纯硅是最重要的半导体材料之一，是发展电子工业不可缺少的。特别是在电子工业已进入硅器件时代的今天，硅的地位更显得突出。

近年来，由于宇宙飞船、火箭、导弹、计算机、电子控制设备的不断发展，对硅器件的性能进一步提出了更高的要求，从而也给硅材料的生产提出了新的任务。因此，寻找一种适合生产更高质量的硅材料的新工艺，特别是寻求一个工序简单、经济效果好的流程是当前半导体硅生产中的重要任务。

（一）半导体硅的性能及用途

半导体硅的主要物理性能如下表所示：

半导体硅的主要物理性能

物 理 量	数 值
原子序	14
原子量	28.086
原子密度	5.00×10^{22} 原子/厘米 ³
密度(25°C)	2.3283克/厘米 ³

介电常数	11.6
沸点	2600度
熔点	1420度
临界温度	4920°C
结晶构造	金刚石形
晶格常数	5.43072埃
禁带宽度	1.107电子伏
电子迁移率(在300°K以下)	1200厘米 ² /伏秒
空穴迁移率(在300°K以下)	500厘米 ² /伏秒
27°C时的本征载流子浓度	1.4×10^{10}
27°C时本征电阻率	3×10^5 欧姆-厘米
熔化热	12.1仟卡/克分子
比热(25°C)	0.181卡/克·度
热传导率(25°C)	0.20卡/秒·厘米·度
线膨胀系数(25°C以下)	4.2×10^{-6} /度
表面张力(T°C)	720达因/厘米
折射率(6.0μ)	3.420
硬度	7.0洛氏

硅的化学性质：硅位于周期表的第四族，一般呈四价状态，其导电性较金属低，硅的许多化合物及其在许多化学反应中的现象与碳很近似。硅极易与卤素化合，生成 SiX_4 型的化合物，硅在红热温度下与氧反应；在600°C与硫反应；在1000°C与氮反应。硅易溶解于熔融的镁、铜、铁及镍中形成硅化物。硅溶解于液态及气态的氟化氢，但与任何浓度的硫酸、盐酸、硝酸都不起作用。

半导体硅的主要用途是以单晶形式用于制造整流器、二极管、晶体管、变阻器、太阳电池、集成电路、可控硅等，再把这些器件装入各种装置而广泛应用于无线电通讯、遥控、遥测、

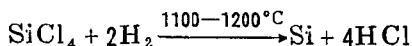
监视、跟踪、电子计算机等国防尖端与国民经济各部门。其次，半导体硅可以作为红外线用的光学材料，应用于红外线照相机、人造卫星、火箭头的圆顶、红外线聚焦装置等设备上。

(二) 半导体硅的制备方法比较

目前，世界上制取半导体硅的方法主要有以下三种：

1. 四氯化硅氢还原法：

四氯化硅氢还原是在四氯化硅锌还原的基础上改进的，此法基于下列反应：

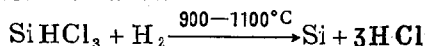


整个流程包括粗硅氯化、 SiCl_4 提纯、氢气提纯、氢还原及化学处理等工序。用此法制得的多晶硅，其中硼和磷的含量约为 $1 \sim 5 \text{ ppb}$ 。如在精馏外再结合吸附和络合提纯，硼含量可小于 1 ppb 。经区熔提纯后，可得到电阻率为 $400-3000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型单晶。

但此法由于存在反应速度慢以及成品率较低的缺点，因此在工业上没有得到大规模的应用。

2. 三氯氢硅氢还原法：

此法基于下列反应：

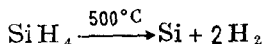


三氯氢硅要比四氯化硅容易进行数级反应，而且精制也比较方便。以三氯氢硅作原料来制取多晶硅所得到的质量、经济效果、生产规模等都很合算，经区熔拉单晶，其电阻率可达数千— $30000 \Omega \cdot \text{cm}$ ，硼含量可小于 0.05 ppb 。因此，此法在

世界上应用最广。

3. 硅烷热分解法:

此法基于下列反应:



硅烷在工业上多采用氯化铵于液氨中分解硅化镁或用氢化铝锂还原四氯化硅而制得。经吸附、水解、预热分解或精馏等方法提纯硅烷就可进行热分解。

用此法制得的硅经区熔后电阻率可达 $10000\ \Omega \cdot \text{cm}$, 含硼量小于 $0.05\ \text{ppb}$, 且收得率极高。

硅烷法与其它方法比较, 具有很多优点:

① 发生硅烷的过程, 即为一有效的净化过程, 特别是除硼效果好, 所以硼含量极少 ($0.03\ \text{ppb}$ 以下);

② 硅烷和杂质氢化物之间物理化学性质上的差异较相应的其它中间化合物 (如氯化物) 大, 因此, 分离提纯较容易;

③ 硅烷热分解温度低, 消耗能量较少, 来自容器和器壁的污染少;

④ 硅烷中含硅量较高, 制 $1\ \text{公斤}$ 硅, 只需要 $1.14\ \text{公斤}$ 硅烷;

⑤ 硅烷热分解不需要还原剂, 避免了大多数方法中所受到的还原剂纯度的限制;

⑥ 硅烷没有腐蚀性, 因此由设备带来的污染少, 而且在材料方面, 要求较低, 代用性强。

⑦ 硅烷分解效率高, 因此, 可不必回收, 且分解的副产品只有氢, 不会产生氯和氯化氢等有害气体, 设备腐蚀少, 废

气易回收；

⑧ 磷化氢和乙硼烷在热分解时可作为掺杂剂，因此可以得到电阻率控制在预定范围的多晶硅。

硅烷法的缺点主要是由于硅烷是一种有毒的爆炸性气体，与空气接触，易造成燃烧或爆炸。所以反应过程必须在密封系统中进行。

上述生产方法中，现在公认的生产上最有前途的是三氯氢硅还原法和硅烷热分解法。目前，世界上生产半导体硅的工厂中，以采用三氯氢硅还原法流程的工厂最多，其次是硅烷法。从经济和除硼效果看，估计在不久的将来，硅烷法将被普遍采用。

在我国，无产阶级文化大革命正以极其雄伟的力量推动着我国工业的迅猛发展。在伟大领袖毛主席的无产阶级革命路线的光辉指引下和在以毛主席为首、**中国共产党**的党中央英明领导和亲切关怀下，我国的电子工业得到了迅速发展。半导体材料生产战线上的广大革命职工，遵循毛主席“中国应当对于人类有较大的贡献”和“备战、备荒、为人民”的伟大教导，坚持走“独立自主、自力更生”的道路，发扬“一不怕苦，二不怕死”的革命精神，大胆革新，敢于创造，在电子技术突飞猛进的发展中取得了丰硕成果。硅烷法的应用和推广，特别是采用液氮法吸附提纯硅烷制取半导体硅的新工艺的试制成功，为迅速发展我国电子工业提供大量半导体材料，开辟了新的道路。这一新工艺的出现，将更利于半导体材料生产的遍地开花，将更利于地方工业、中、小型企业的发展。

用硅烷法制取半导体硅具有广阔前途，硅烷法不仅具有纯

度高、设备简单、操作方便、投资少、产率高等特点，而且应用硅烷和利用硅烷分解温度低等特点可用于氮化硅隔离、钝化、外延、特种外延等技术，以提高器件质量和提供新器件。这一新工艺的普遍应用，对我国的电子工业将起着极大的促进作用和推动作用。目前我国已有数以百计的单位在从事硅烷法的试制生产，我们深信，采用硅烷法制取半导体硅的新工艺必将在斗争中迅速成长，必将受到普遍重视和推广。我国的电子工业，正以巨人的步伐，向世界先进水平迈进。

二、硅烷的制备

(一) 硅烷的性质和用途

硅烷是指通式为 $\text{Si}_n \text{H}_{2n+2}$ 的一系列硅和氢的化合物。最简单的硅烷是甲硅烷 (SiH_4)，此外还有乙硅烷 (Si_2H_6)、丙硅烷 (Si_3H_8)、丁硅烷 (Si_4H_{10}) 等。更高级的硅烷也有所发现，但是，它们很不稳定。

硅烷类都是无色气体或高挥发性的液体，微量时带微弱的蒜味，浓时发霉味，有毒性。在空气中，能以爆发性方式自燃，生成硅的含氧化物和水。

现将硅烷的一些重要的物理化学性质介绍于后。

1. 硅烷的物理性质：

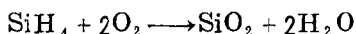
已知硅烷的某些物理性质见下表：

名 称	甲 硅 烷	乙 硅 烷	丙 硅 烷	丁 硅 烷
分 子 式	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
分 子 量	32.092	62.17	92.24	122.32
熔 点	-185°C	-132.5°C	-117.5°C	-93.5°C
沸 点	-111.8°C	-14.5°C	52.9°C	109°C
液 体 密 度	0.68克/毫升 (-185°C)	0.686克/毫升 (-25°C)	0.743克/毫升 (0°C)	0.79克/毫升 (0°C)
分 子 热 容 CPC (0°C)	9.72卡/克分子·度			
标准生成热 ΔH_f°	7.8仟卡/克分子			
标准生成自由能 ΔF_f°	-9.4仟卡/克分子			
标准熵 S° (25°C)	48.7卡/度·克分子			
熔 化 热 ΔH_f° (-185°C)	5.0卡/克			
蒸 发 热 ΔH_v° (-111.8°C)	92.2卡/克			
生成反应平衡常数 $\text{Log} K_f$ (25°C)	6.89			
蒸 气 压 力	760毫米汞柱(-111.8°C)			

2. 硅烷的化学性质:

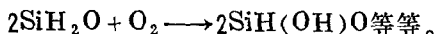
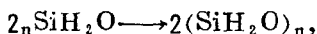
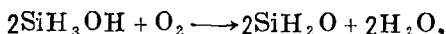
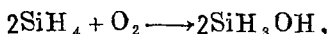
硅烷是一种具有很大的化学活性的物质。其主要化学性质有:

(1) 硅烷极易被氧氧化



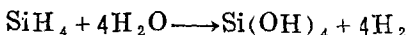
这个反应进行得相当剧烈,以致所有的硅烷常温时,在空气中都能以爆发的方式自燃。特别是固体甲硅烷与液体氧所成的强烈的爆炸性混合物,即使在 -180°C 的低温,也容易爆发。有人研究了硅烷氧化时初始阶段的生成物,发现有游离氢。据此,有人认为,硅烷燃烧时的爆炸,系由于爆鸣气($\text{H}_2 + \text{O}_2$)的作用所致,但是,也可能是由于:①含在空气中的痕量水分的催化作用和微量杂质所引起的;②与母体元素的不饱和的电子壳层有关。

硅烷的被氧氧化是经过生成中间产物和聚合作用的阶段的,这个过程可以用下式表明:



还有人研究过硅烷气相氧化的动力学,认为硅烷的氧化反应具有链锁历程。

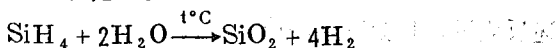
(2) 所有硅烷都能被水、碱和酸分解



应该指出，极纯的水与硅烷并不能起化学反应，但是，当水中含有极轻微痕量的碱，就足以催化水解反应迅速进行。这是由于硅烷对氢氧离子的非常敏感性所决定的。

硅烷在酸性溶液中也进行水解，酸的浓度降低，水解增加，温度升高时，硅烷的水解速度也增加。

如果将硅烷与水蒸汽一起通入红热的玻璃管，硅烷就完全水解，生成二氧化硅。



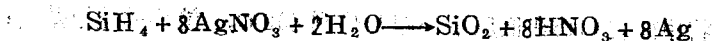
硅烷在碱金属的氢氧化物溶液中的分解比在水中快得多，所以在生产上，往往采用碱溶液作为处理硅烷的吸收液。例如：氢氧化钠的酒精饱和溶液和过氧化氢的碱溶液等都是吸收和分解硅烷的最好试剂。

硅烷在酸性介质中水解反应的机理，可能是正氢离子或水合氢离子（ H_3O^+ ）与甲硅烷分子中的一个相对负性的氢原子作用；由于甲硅烷中氢原子的电负性比硅的电负性更强，反应就是可能的了。

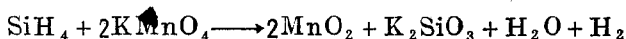
显然，甲硅烷在碱性介质中水解时，起初是氢氧根与相对的正硅原子起反应。此时负氢原子被取代，并与正氢离子结合为中性氢分子。

(3) 硅烷类是强还原剂

所有硅烷的还原性是非常明显的，它们可从许多重金属的盐溶液中析出重金属（如汞、银、铜、金等），也可还原二氧化锰、二氧化铅、高锰酸盐、重铬酸盐等其它化合物。如：



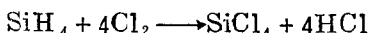
用硅烷与高锰酸钾溶液作用时，则后者被还原而生成二氧化锰的褐色沉淀：



此反应，可用来作为检查有无硅烷的方法。

(4) 硅烷类能与卤素作用

硅烷与卤素作用时，生成卤化氢和硅烷的卤素衍生物：



上述反应进行时会发生爆炸。

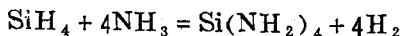
与此相反，硅烷与卤化氢的反应，在催化剂的存在下也是平稳地进行，而且易于控制。在此反应中，生成硅烷的卤素部分取代物。

高级硅烷能将烃的卤素衍生物（如氯仿和四氯化碳）还原和脱氯，此等反应进行得十分激烈，反应时生成部分氯化聚合硅烷。然而，甲硅烷在通常条件下，却不能与烃的这些卤素衍生物起反应。

(5) 硅烷与其它元素和化合物的反应

①硅烷与氮的作用：硅烷类在 25°C 或更低的温度下不与氮反应。但甲硅烷会与活性氮反应，生成甲基硅烷，还有一些氨、氰化氢和氢。

②硅烷与氨的作用：甲硅烷不与纯的、干的氨反应，但存在胺离子时，反应较快，产生氢和某些凝聚的衍生物。



③硅烷与磷的作用：硅烷在室温时与磷没有反应。但如果将甲硅烷和磷在低压下一起加热到 400°C ，就形成硅甲基磷：