

# 高純度金属珪素の製造反応の化学熱力学的考察

小野 健二\* 松島 知夫\*

## 1. 緒 言

現在電子工業において珪素はゲルマニウムと共に半導体素材として重要な地位を占めている。他方その純度に対する要求は従来の化学分析による評価の概念を遙かに越えた高度のものとなつて来ており、電気抵抗、光電効果、ホール効果のごとき物理的諸性質から判定するのが通例である。

以上の理由に基いて珪素の製造・精製法にも不断の改良と進歩とが継続され、多くの困難を伴いながらも顕著な発展を見つゝある。今これら製造法の諸法を第1表<sup>1)~17)</sup>に示すと、多くはハロゲン化物及び水素化物の還元あるいは熱分解によるのが一般である。

第1表 純珪素製造法

方 法	原 料	還 元 剤	文 献
湿式精製	粗珪素 Si-Al合金	— —	(1) (2)
乾式製造	金属還元法 水素還元法	SiCl <sub>4</sub> SiCl <sub>4</sub> SiHCl <sub>3</sub>	Zn, Cd, Na 等 H <sub>2</sub>
	熱分解法	SiI <sub>4</sub> SiH <sub>4</sub> SiI <sub>4</sub>	— —
			(3)~(5) (6), (7) (8), (9) (10), (11) (12)~(14) (15)~(17)
乾式精製	高純度珪素の浮游帯融精製による超高純度珪素の製造		

既に著者等は以上のごとき各種高純度珪素の製造法に伴う諸問題について考察を加えたが<sup>18)19)</sup>、本文ではそれらの製造反応について熱力学的立場から考慮した場合にどのような結果がえられるかその概要を述べる。

本文では従来報告せられている熱力学的諸数値によつて製造反応に考察を加えたが、反応の際の不純物の挙動等については既にその一部を報告<sup>4)</sup>したので別の機会にゆずる。

## 2. 製造反応の熱力学

高純度珪素の製造は第1表に示すごとくその多くは原料として珪素ハロゲン化物によつている。

\* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) Tucker, N.P. : J. Iron Steel Inst. 15 (1927), 412.
- 2) 大日方一司, 小松 登 : 金属誌, 18 (1954), 279, 283, 19 (1955), 736.
- 3) Lyon, D.W. : Trans. Electrochem. Soc. 96 (1949), 359.
- 4) 小野健二, 松島知夫 : 選研彙, 8 (1952), 89, 103, 9 (1953), 17.
- 5) Krchma, I.G. : U.S.P. 2,820,698.
- 6) Theurer, H.C. : Bell. Lab. Record, 33 (1955), 327.
- 7) 佐藤知雄, 金子秀夫 : 金属学会秋季大会報告 (1958).
- 8) Smatko, T.S. : P.B. Rep. 30,863.
- 9) Wien, M.N. : P.B. Rep. 95,679.
- 10) Szekely, G. : J. Electrochem. Soc. 104 (1957), 663.
- 11) Rubin, B. : ibid. 104 (1957), 656.
- 12) B.P. 745,698 (1953).
- 13) 河上益夫 : 文部省科学研究費報告 (昭和31年度), 金属篇 15.
- 14) Wilson, J.W. : Research (London), 10 (1957), 166.
- 15) Armington, A.F. and B. Rubin : J. Electrochem. Soc. 105 (1958), 52c, Ab. No. 115.
- 16) Litton, F.B. H.C. Anderson : J. Electrochem. Soc. 101 (1954), 287.
- 17) Chem. Eng. No. 8 (1957).
- 18) 小野健二 : 電気化学協会, 高純度金属委員会報告 (1958), 9月.
- 19) 小野健二 : 電気学会 Ge-Si 委員会報告 (1958), 11月.

四塩化珪素は亜鉛の他にカドミウム, ナトリウム, 水素などで還元し得る. この事は各元素の塩素に対する親和力を検討すればよく, また反応容器の材質, 反応速度など考慮することなく還元剤を考えると, ナトリウムや水素の精製は亜鉛に比べ有利である. 更に四沃化珪素の熱分解法が, 原料沃化物の精製過程において容易に硼素を除去し得るとゆう利点があるにも拘らず, 広く用いられない理由としてどのようなことが挙げられるであろうか, これらのことについて熱力学的立場から考えて見たい.

### 2.1 四塩化珪素の亜鉛還元

四塩化珪素ガスの亜鉛蒸気による還元反応については, 既に著者等<sup>4)</sup>が H.H. Kellog<sup>20)</sup> の資料に基いて計算を行つた.

反応の遊離エネルギー変化の温度函数式は第2表1の温度函数式で示される.

第2表 純珪素製造反応

反 応*	A	B	C·10 <sup>3</sup>	D·10 <sup>-5</sup>	I	文 献
1 (SiCl <sub>4</sub> ) + 2(Zn) = <Si> + 2(ZnCl <sub>2</sub> )	-30,440	-0.691	-0.870	0.505	3.42	(4), (20)
2 (SiCl <sub>4</sub> ) + 2(H <sub>2</sub> ) = <Si> + 4(HCl)	58,020	3.27	-0.870	0.505	-49.14	(20), (21)
3 (SiI <sub>4</sub> ) + 2(H <sub>2</sub> ) = <Si> + 4(HI)	52,050	8.59	-2.08	-0.032	-66.64	(21), (22), (23)
4 (SiH <sub>4</sub> ) = <Si> + 2(H <sub>2</sub> )	8,700	-7.80			-3.20	(24)
5 (SiI <sub>4</sub> ) = <Si> + 4(I)	134,500				-80.627	(22)

\* (気相), <固相>,  $\Delta G_T = A + BT \log T + CT^2 + DT^{-1} + IT$  ( $T = ^\circ K$ )

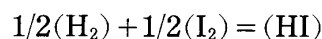
### 2.2 四塩化珪素の水素還元

珪素と塩素とから四塩化珪素生成の反応<sup>20)</sup>, 及び水素と塩素とから塩酸ガス生成の反応<sup>21)</sup>を組合せ, 四塩化珪素の水素による還元反応の遊離エネルギー変化の温度函数式をえた. 第2表2にその結果を示す.

2.3 四沃化珪素の水素還元 四沃化珪素に関する熱力学的諸数値は後述の H. Schäfer と B. Morcher<sup>22)</sup> の結果によつた.

これと, 水素と沃素とから沃化水素生成に関する温度函数式を組合せることによつて, 四沃化珪素の水素還元に関する温度函数式が得られる.

沃化水素の生成熱, 比熱, エントロピーなどの諸数値は主とし, Landolt<sup>23)</sup> 及び O. Kubaschewski によつて沃化水素について次の温度函数式を得た.



$$\Delta G_T = -2,760 + 0.94T \log T - 0.52 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.08 \cdot 10^5 T^{-1} - 5.13T$$

以上の式を用いて得られた結果は第2表3に示される.

### 2.4 シランの熱分解

H. Wartenberg<sup>24)</sup> を始め多くの人々<sup>25)</sup>によつて明らかにされているが, 第2表4には同氏の結果を示した.

### 2.5 四沃化珪素の熱分解

H. Schäfer と B. Morcher<sup>22)</sup> は珪素と沃素 (I および I<sub>2</sub>) との諸反応について次の結果を与えている.

20) Kellog, H.H. : J. Metals, 188 (1950), 863.

21) Kubaschewski, O. and E.L.L. Evans : Metallurgical Thermochemistry (1956).

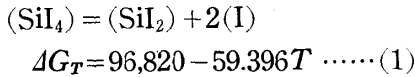
22) Schäfer, H. and B. Morcher : Z. anorg. u. allgem. Chem. 290 (1957), 279.

23) Landolt : H.W. II. (1923), 1489.

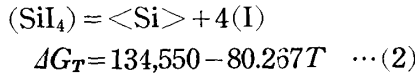
24) Wartenberg, H. : Z. anorg. u. allgem. Chem. 79 (1913), 71.

25) Brimm, E.O. and H.M. Humphreys : J. Phy. Chem. 61 (1957), 829.

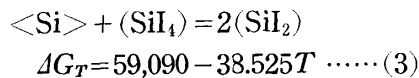
低原子価の沃化物の生成反応に関しては静的平衡実験から



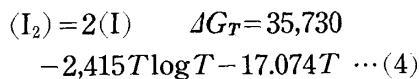
また四沃化珪素の珪素と沃素とに解離する反応は熱力学的計算から



(1)式及び(2)式とから、珪素と四沃化珪素との反応から低原子価沃化物の生成反応が示される。



また同氏等の沃素の解離圧の測定結果を併せ示す。



これら諸反応の、反応の遊離エネルギー変化と温度との関係は第1図に示される。

第1図の結果から高温では  $\text{I}_2$  は  $\text{I}$  に解離する傾向が強くなり、(1)式に示される均一系の反応は(2)式に示される不均一系の反応に比べ起り難い傾向が示される。更に(3)式の反応は(2)式に比べ低温で起り易い傾向が示される。

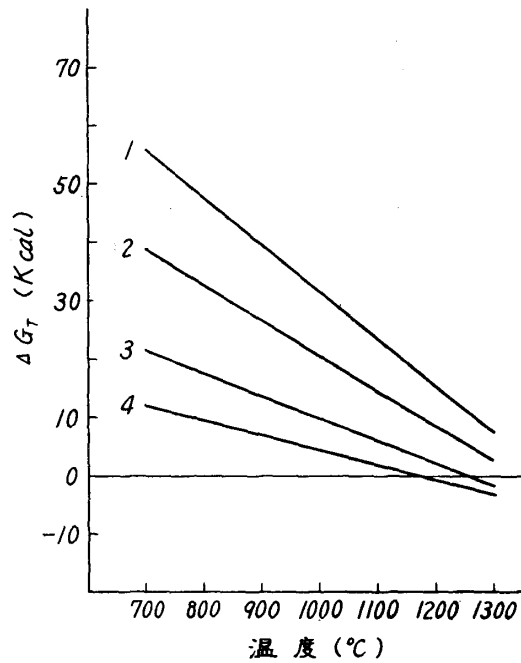
従つて四沃化珪素の熱分解によつて珪素を得る製造法では、生成した珪素と四沃化珪素との反応から二沃化珪素の生成を出来るだけ小さくするよう留意する必要がある。

### 3. 総括

以上の各種の製造反応について、反応の遊離エネルギー変化と温度との関係を第2表の結果から求めると第2図のごとき傾向が知られる。

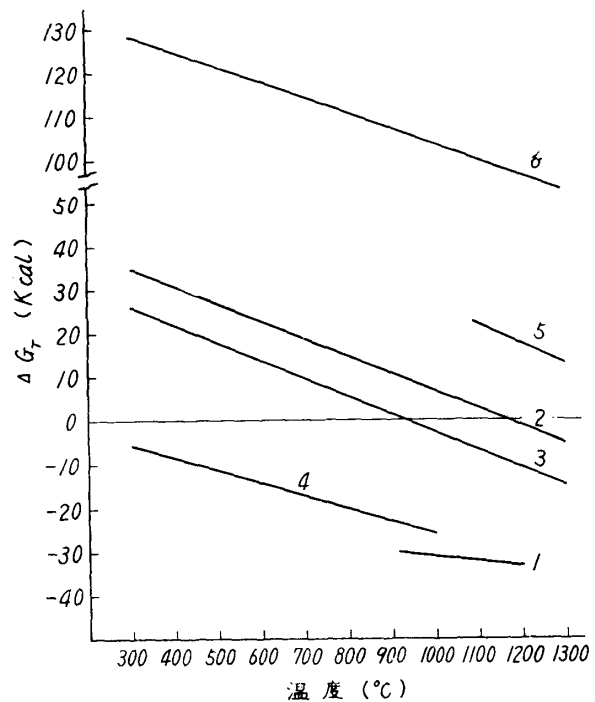
これからシランの熱分解が低温で容易に起ることが考えられるが、実操業の面からは、得られる珪素の結晶を大きくするために比較的高温を選ぶ必要があろう。

ついで四塩化珪素の亜鉛還元法は現在工業的規模において容易に実施せられているが、本図からもその傾向が窺われる。



第1図 Si と  $\text{I}_2$  との反応

- (1)  $\text{SiI}_4 = \text{SiI}_2 + 2\text{I}$       (2)  $\text{SiI}_4 = \text{Si} + 4\text{I}$
- (3)  $\text{Si} + \text{SiI}_4 = 2\text{SiI}_2$     (4)  $\text{I}_2 = 2\text{I}$



第2図 珪素製造反応の比較

- (1)  $(\text{SiCl}_4) + 2(\text{Zn}) = \langle \text{Si} \rangle + 2(\text{ZnCl}_2)$
- (2)  $(\text{SiCl}_4) + 2(\text{H}_2) = \langle \text{Si} \rangle + 4(\text{HCl})$
- (3)  $(\text{SiI}_4) + 2(\text{H}_2) = \langle \text{Si} \rangle + 4(\text{HI})$
- (4)  $(\text{SiH}_4) = \langle \text{Si} \rangle + 2(\text{H}_2)$
- (5)  $(\text{SiI}_4) = \langle \text{Si} \rangle + 4(\text{I})$
- (6)  $(\text{SiCl}_4) = \langle \text{Si} \rangle + 4(\text{Cl})$

また四沃化珪素の熱分解は前述のごとく多くの副反応を伴うが、四塩化珪素の熱分解に比べれば遙かに容易に実施し得ることが知られる。しかし四沃化珪素の熱分解よりは、これの水素還元の方がより低温で実施し得る点において優れている。

更にトリクロロンラン ( $\text{SiHCl}_3$ ) の水素還元反応については資料に乏しいので別の機会にゆずる。

本文において純珪素製造に関して採用せられている諸製造反応について熱力学的立場から考えて見た。実操業では更に反応速度、反応容器の形状による反応効率などが大きく収率を支配するし、原料の化学的安定性、精製の難易、価額等も考慮しなければならないことは論を俟たない。