

ТЕХНОЛОГИИ

УДК 546.28, 669.782

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МОНОСИЛАНА
В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ Li, K И Ba**А.В. ВАСЮКОВ², В.П. ВАСИЛЕВИЧ³, А.П. ДОСТАНКО¹, О.Л. КАЙДОВ¹¹ *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь,*² *Полоцкий государственный университет,
Блохина, 29, Новополоцк, 211440, Беларусь,*³ *ООО "Пластма"
Коммунистическая, 17, Минск, 220002, Беларусь**Поступила в редакцию 28 октября 2005*

Описаны процессы синтеза моносилана в эвтектических расплавах солей Li, K и Ba. Исследована кинетика процесса гидрирования кальция в эвтектических расплавах Li, K и Ba. Предложены пути оптимизации технологии получения моносилана.

Ключевые слова: моносилан, синтез, гидрирование, эвтектика.

Введение

В настоящее время моносилан является основным материалом, используемым в полупроводниковой индустрии для формирования кремнийсодержащих слоев.

Наиболее широкое применение моносилан находит в полупроводниковой промышленности в качестве сырья для получения поликристаллического кремния, модифицируемого затем в монокристалл или в крупноблочный мульткристалл (величина зерна поликристалла более 5 мм), используемый в производстве солнечных элементов фотоэлектрических преобразователей [1–4].

Потребление моносилана ежегодно увеличивается на 12–15 %. В ближайшие годы ожидается рост потребления моносилана в связи с ростом производства тонкопленочных солнечных элементов на основе аморфного гидрогенизированного кремния. Кроме того, в связи с бурным развитием гелиоэнергетики существенный рост потребления моносилана ожидается в производстве поликристаллического кремния как базового материала для производства солнечных элементов по планарной технологии. Вместе с тем существующий уровень цен (100–120 дол. США за 1 кг) не позволяет использовать предлагаемый на рынке моносилан в производстве солнечных элементов из-за жестких требований к стоимости получаемого поликристаллического кремния (не дороже 25 дол. США за 1 кг).

Таким образом, одним из условий дальнейшего развития солнечной энергетики является поиск новых технологий синтеза моносилана, обеспечивающих существенное снижение его себестоимости. Перспективной представляется технология синтеза моносилана гидрированием тетрафторида кремния [1–4]. В этой связи особый интерес представляет исследование процесса

гидрирования кальция, являющегося донором водорода в предлагаемой технологии, а также процесса синтеза моносилана в эвтектических расплавах солей.

Экспериментальное исследование процесса гидрирования кальция и синтеза моносилана в эвтектическом расплаве LiCl–KCl

Экспериментальное исследование процессов гидрирования кальция и синтеза моносилана проводилось в двухкамерном реакторе барботажного типа. Масса загружаемого в реактор кальция составляла 10 г. Начальное давление водорода в реакторе составляло 0,6 МПа. Рабочая температура процесса составляла 490°C.

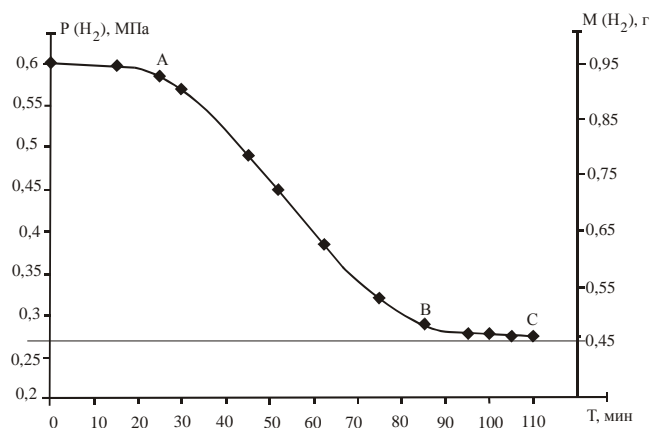


Рис. 1. Зависимость давления водорода в реакционном объеме реактора гидрирования от времени

Процесс гидрирования проводился как в эвтектическом расплаве солей LiCl–KCl (в соотношении 60 % / 40 %), так и в пустой полости реактора в отсутствие эвтектики. Ход реакции гидрирования кальция в обоих случаях сопровождался падением давления водорода (рис. 1).

На полученной временной зависимости давления кальция наблюдаются три характерные точки:

А — (соответствует времени 25 мин) — характеризует момент окончания индукционного периода, в течение которого происходит зарождение центров кристаллизации гидрида кальция.

В — характеризует окончание периода быстрого гидрирования, когда происходит распространение реакции в глубь кальция, после чего слой CaH₂ начинает препятствовать проникновению водорода к поверхности Ca и скорость реакции лимитируется диффузией водорода через пленку CaH₂.

С — характеризует момент окончания реакции гидрирования через 110 мин (остаточная масса водорода 0,47 г при стехиометрическом значении 0,45 г). Точка С соответствует степени конверсии кальция в гидрид на уровне 95,7%. Можно предполагать, что полной конверсии кальция препятствовала недостаточная чистота металлического кальция (содержание основного продукта 99,5%), и, возможно, спекание гидрида из-за экзотермического характера процесса гидрирования и прекращение вследствие этого диффузии водорода к металлу.

На рис. 2 графически представлены результаты гидрирования кальция на поверхности расплава солей. В данном случае длительность процесса гидрирования составила 80 мин, что значительно меньше, чем в случае гидрирования в пустом реакторе (110 мин). Кроме того, характер изменения кривой зависимости давления водорода в реакторе от времени свидетельствует о том, что в случае проведения реакции в среде эвтектического расплава существенно возрастает скорость протекания реакции на начальном этапе, а также степень конверсии кальция в гидрид. Возрастание скорости реакции, по всей видимости, объясняется увеличением площади поверхности протекания реакции (вследствие равномерного распределения кальция по объему эвтектики). Увеличение степени конверсии тетрафторида кремния в моносилан объясняется

термостабилизацией реакции гидрирования благодаря контактному отводу теплоты, выделяющейся при протекании реакции, расплавленными солями и растворением растущей пленки CaH_2 в расплаве. Последние явления приводят к значительному повышению степени конверсии Ca в CaH_2 (с 95,7 до 99,0%).

Исследование процесса гидрирования кальция и синтеза моносилана в тройном эвтектическом расплаве LiCl-KCl-BaCl_2

Известна трехкомпонентная эвтектика состава LiCl/KCl/BaCl_2 [4] с температурой плавления 320°C , что на 32°C ниже, чем у эвтектической смеси солей KCl / LiCl (352°C).

С использованием тройной эвтектики данного состава проведен лабораторный процесс синтеза моносилана. Расход тетрафторида кремния и температура эвтектики составляли соответственно 18 л/ч и 390°C . Объем образовавшегося в реакторе моносилана оценивался по показаниям ротаметра, установленного на выходе линии очистки лабораторной установки синтеза моносилана и предварительно отградуированного по моносилану. Зафиксированный расход моносилана соответствовал стехиометрии реакции:

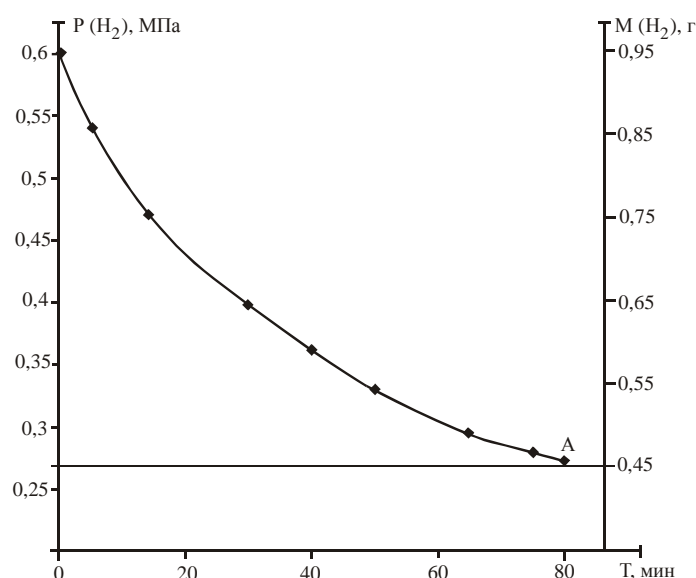
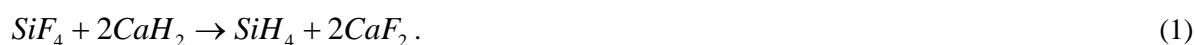


Рис. 2. Давление водорода в реакторе синтеза моносилана в зависимости от времени при проведении процесса в среде тройной эвтектики

Характерной особенностью системы с тройной эвтектикой является отсутствие термического разложения моносилана при росте температуры в реакторе свыше 400°C (в обычных условиях заметное разложение моносилана начинается уже при 370°C), в связи с чем кривая 2 параллельна оси температур вплоть до значений порядка 470°C (рис. 3). С позиций теории ионной сольватации данное явление можно объяснить тем, что добавление 5,43 мольных % BaCl_2 увеличивает время пребывания SiF_4 в эвтектическом расплаве. В этом случае происходит непрерывная хемосорбция SiF_4 на растворенном фториде с образованием гексафторсиликата, что приводит к увеличению времени пребывания ионов кремния и фтора в реакционной смеси и соответственно к увеличению степени конверсии тетрафторида кремния в моносилан. В связи с этим, одним из путей оптимизации технологии синтеза моносилана представляется разработка новых составов эвтектических смесей, содержащих элементы с большими ионными радиусами, например: Rb^+ , Sr^{++} , Cs^+ , Br , J . Кроме того, перспективным путем усовершенствования технологии является переход к новому типу барботажных реакторов синтеза моносилана – двухкамерным реакторам, конструктивно совмещающим процессы гидрирования металлического кальция и синтеза моносилана. Также представляют существенный научный и практический

интерес исследования, направленные на выделение (рецикл) металлического кальция из побочных продуктов реакции (1), поскольку стоимость кальция существенно влияет на себестоимость поликристаллического кремния (при ценовом ограничении стоимости "солнечного" кремния в 25 дол. США за 1 кг цена кальция составляет 10 дол. США за 1 кг, т.е 40 % себестоимости).

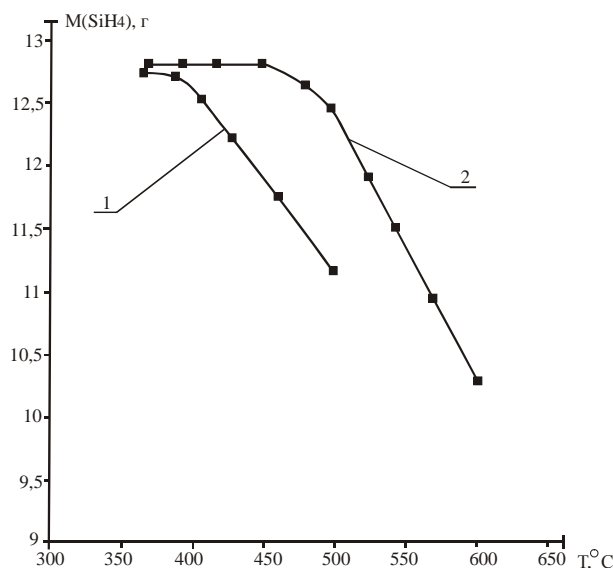


Рис. 3. Зависимость массы образовавшегося моносилана от температуры расплава эвтектики: 1 — эвтектика состава LiCl/KCl; 2 — эвтектика состава LiCl/KCl/BaCl₂

RESEARCH OF THE PROCESS MONOSILANE SYNTHESIS IN EUTECTICS OF Li, K AND Ba

A.P. DOSTANKO, V.P. VASILEVICH, A.V. VASYUKOV, A.L. KAIDAU

Abstract

The process of monosilane synthesis in eutectics of Li, K and Ba is described. The kinetics of calcium hydrating in eutectics of Li, K and Ba is researched. The ways of process optimization is proposed.

Литература

1. Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоний И.Ф. Технология полупроводникового кремния М., 1992.
2. Tayler P.A. // Solid State Technol. 1987. № 7. P. 53.
3. Поляченко О.Г., Степаненко В.Н., Васюков А.В. и др. // Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы I Междунар. науч.-техн. конф. Новополюцк, ПГУ, 2000. С. 92–95.
4. Белов Е.П., Лебедев Е.Н., Григораиш Ю.П. и др. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов. М., 1989.