

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 661.68 : 661.482 : 661.968

СТЕПАНЕНКО НИКОЛАЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ФТОРИДНО-ГИДРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОЛНЕЧНОГО КРЕМНИЯ
ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВ**

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для
производства полупроводников, материалов и приборов
электронной техники

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Минск 2002

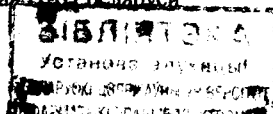
Работа выполнена в Учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель: к.т.н., профессор Василевич В.П.
ООО «Пластма», технический директор

Официальные оппоненты: д.х.н., профессор Боднарь И.В.
Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»,
кафедра химии

к.т.н. Чигирь Г.Г.
НПО «Интеграл», УП «Белмикросистемы»
ГЦ «Белмикрoанализ», сектор
электрофизических измерений

Оппонирующая организация: Государственное научное учреждение
«Институт тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова» НАН Беларуси



Защита состоится «21» ноября 2002 г. в 14⁰⁰ на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при Учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (220027, г. Минск, ул. П.Бровки, 6, БГУИР, ауд.232, 1 уч. корп., тел. 239-89-89)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Автореферат разослан «___» октября 2002 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Интенсивность развития мирового производства PV-систем солнечной энергетики характеризуется годовым приростом 15-20 %. В 2001 году 85 % из 300 МВт произведенных PV-систем выполнены на кристаллическом кремнии. При этом спрос на солнечный кремний составил 5000 тонн. К 2010 году для производства PV-систем мощностью 800 МВт потребуется 16 000 тонн солнечного кремния. Научный прогноз предполагает, что если до 2010 года сохранятся государственные субсидии производителям PV-систем, потребность в солнечном кремнии может составить 32 000 тонн.

В 2001 году годовой объем производства поликристаллического кремния составил 29 000 тонн при оптовой цене на рынке 50-60 USD/kg. Традиционно сложилось, что поликристаллический кремний, не удовлетворяющий требованиям микроэлектроники по уровню загрязнений (10-15 % от общего производства), переводят в разряд солнечного кремния и по цене около 20 USD/kg продают производителям PV-систем. Очевидно, что уже к 2003 году возникнет дефицит поликристаллического кремния для производителей PV-систем. К 2010 году потребуется нарастание производства солнечного кремния с динамикой 8 000-24 000 тонн в год. Приведенное состояние рынка (соотношение спрос-предложение) характеризуется дефицитом.

Традиционная технология получения поликристаллического кремния является энергозатратной (около 270 кВт·ч/kg) и исчерпала возможность снижения отпускной цены материала. Нетрадиционные технологии получения дешевого солнечного кремния находятся на стадии лабораторных исследований и ставят своей задачей снижение отпускной цены поликристаллического кремния с 50 до 25 USD/kg.

Необходимость производства огромных количеств солнечного кремния при его дефиците на рынке подтверждает актуальность и экономическую целесообразность проведения исследований по разработке технологий его получения из нетрадиционного сырья.

Связь работы с крупными программами и темами. Работа выполнялась в рамках госбюджетного инновационного проекта ГР 19993675 «Разработать технологию производства полупроводникового кремния из продуктов переработки апатитов Гомельского химического завода» в соответствии с Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 27 июля 1999 г. за № 1148, где автор являлся соисполнителем, при финансовой поддержке программы НАТО «Наука для мира».

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы являлась теоретическая и экспериментальная разработка процесса и технологии получения поликристаллического солнечного кремния из отходов переработки апатитов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- на основе термодинамического анализа теоретически обосновать процесс

преобразования кремнефторида натрия, выбор восстановителя и донора водорода для конвертации тетрафторида кремния в моносилан;

- разработать технологическую схему получения тетрафторида кремния из кремнефторида натрия и оптимизировать параметры технологического процесса;
- разработать процесс и технологическую схему конвертации моносилана из тетрафторида кремния, оптимизировать параметры технологического процесса;
- разработать технологическую схему производства поликристаллического кремния, провести опытную апробацию и оптимизировать параметры технологического процесса.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются отходы переработки апатитов Гомельского химического завода. Предмет исследований – процесс и технология получения поликристаллического солнечного кремния.

Методология и методы проведения исследований. В основу исследований положен системный подход термодинамического и кинетического анализа стабильности соединений кремния, совокупности процессов восстановления сильными восстановителями – донорами водорода, закономерного характера изменения свойств соединений. В работе использовались экспериментальные результаты автора, полученные с применением метода определения типа электропроводности проб, определения удельного электрического сопротивления пробы p-типа по смеси бора, пробы n-типа – по донорным примесям.

Научная новизна и значимость полученных результатов

1. Разработаны принципы фторидно-гидридной технологии получения поликристаллического кремния солнечного качества из побочного продукта переработки апатитов.

2. Впервые методом термодинамического анализа теоретически обоснована возможность значительного снижения энергетических затрат в предложенной технологии получения поликристаллического кремния по сравнению с традиционными методами.

3. Термодинамическим и кинетическим анализом процессов восстановления оксида и галогенидов кремния обосновано использование в качестве восстановителя и донора водорода гидрида кальция, что позволило синтезировать из тетрафторида кремния моносилан, пригодный для получения поликристаллического кремния.

4. Предложен механизм и выполнены теплофизические расчеты температурного вклада экзотермической реакции тетрафторида кремния с гидридом кальция, растворенным в эвтектической расплава $\text{LiCl}+\text{KCl}$, в реакторе барботажного типа, что позволило оптимизировать систему управления температурой процесса.

5. Установлен состав примесей в тетрафториде кремния и моносилане и характер их влияния на свойства поликристаллического кремния, что позволило осуществить выбор сорбентов и определить температурные режимы сорбционной очистки.

Практическая значимость полученных результатов

1. Предложено использование побочного продукта переработки апатитов – кремнефтористоводородной кислоты в качестве сырья для получения полупроводникового кремния. Это позволяет расширить товарную номенклатуру Гомельского химического завода и улучшить экологическую обстановку в регионе.

2. Разработана технология получения поликристаллического кремния из кремнефторида натрия, обладающая значительным потенциалом снижения энергетических затрат на производство из-за низких энергий связей используемых химических соединений.

3. Установлена возможность и достаточность сорбционной очистки газообразных промежуточных продуктов технологии: тетрафторида кремния и моносилана для получения солнечного кремния без применения дорогостоящей ректификационной очистки, что позволяет снизить себестоимость конечного продукта.

4. Созданы предпосылки организации на базе Новополоцкого завода «Измеритель» производства солнечного кремния мощностью 500 тонн в год, состояние рынка которого характеризуется дефицитом.

Результаты диссертационной работы использованы на Новополоцком заводе «Измеритель» для создания лабораторного оборудования и разработки технологических регламентов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Обоснование с позиций термодинамического и кинетического анализа процессов последовательного преобразования кремнефторида натрия в тетрафторид кремния, моносилан и поликристаллический солнечный кремний, а также обоснование выбора восстановителя – донора водорода (CaH_2) на стадии получения моносилана.

2. Технология производства кремния из отходов переработки апатитов и разработанные параметры технологического процесса.

3. Технология конвертации тетрафторида кремния в моносилан, отвечающий эпитаксиальной градации стандарта C3.STD.8 SEMI (СИПА), и экспериментально обоснованные параметры технологического процесса.

4. Технология производства поликристаллического солнечного кремния термолизом моносилана и экспериментально обоснованные параметры технологического процесса.

5. Состав сорбентов и режимы сорбционной очистки тетрафторида кремния и моносилана, обеспечивающие получение кремния солнечной градации.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи исследования, в создании экспериментального комплекса, планировании и проведении исследований, в теоретической разработке, анализе и обобщении полученных результатов. В совместно опубликованных работах автор осуществлял постановку задачи, предлагал и обосновывал направления решения научных проблем.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на Международном научно-техническом семинаре «Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств», Новополоцк, Беларусь, 2000 г., на конференции «Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии», Санкт-Петербург, Россия, 2001 г. и на II Международной научно-технической конференции «Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств», Новополоцк, Беларусь, 2002 г.

Опубликованность результатов. По результатам исследований опубликовано 14 научных работ, в том числе 4 статьи в научно-технических журналах, 9 статей в сборниках материалов международных научно-технических конференций и семинаров и тезисы 1 доклада.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертации составляет 174 страницы, в том числе: 29 рисунков на 23 страницах, 18 таблиц на 9 страницах, 8 приложений на 21 странице. Библиографический список содержит 145 наименований литературных источников на 12 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и дана оценка состояния проблемы получения поликристаллического солнечного кремния и связанных с этим проблем.

В первой главе представлен критический анализ состояния проблемы методов получения и технологий производства полупроводникового поликристаллического солнечного кремния.

Полупроводниковый кремний, подразделяемый на три основные категории – поликристаллический кремний электронного качества, поликристаллический солнечный кремний и модифицированный поликристаллический кремний, – получают по традиционным технологиям, требующим высоких затрат энергии. Выход кремния от содержания в сырье не превышает 60 %.

Рассмотрение термодинамических и кинетических аспектов получения поликристаллического кремния с использованием хлорсиланов показало, что высокая стабильность этих соединений, обусловленная значениями энергий диссоциации DSi-Cl в SiCl_4 , DSi-H в HSiCl_3 при практической неизменности DSi-Cl в последнем, обеспечивает применение ректификации для очистки от примесей в широком интервале температур, а предпочтение, отдаваемое трихлорсилану, обязано наличию менее прочной связи $\text{DSi-H} < \text{DSi-Cl}$, обуславливающей диссоциацию трихлорсилана с образованием радикалов $\text{HSiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_3 \cdot + \text{H} \cdot$ и участие последних в радикальных реакциях с образованием связей Si-Si, дестабилизирующих связи Si-Cl.

Проведенный анализ существующих, в том числе лабораторных, методов

получения дешевого солнечного кремния привел к обоснованному выводу, что наиболее удачными со средним КПД до 12 % являются усовершенствованные варианты уже ставшего классическим процесса электротермического восстановления SiO_2 углеродом с последующей обработкой расплава жидкостной и газовой экстракцией. Эффективными являются также многократные кристаллизационные процессы. Особое место среди них занимают крупномасштабные методы, являющиеся вариантами метода Бриджмена. Широко используется метод Чохральского.

Выполненные маркетинговые исследования показали, что при годовом приросте мощности PV-систем 15-20 % к 2010 году (рис.1) потребуется не менее 16 000 тонн поликристаллического солнечного кремния. Производство таких количеств кремния потребует больших затрат, а поэтому выбор и разработка перспективной технологии дешевого (не более 20 USD/кг) солнечного кремния является одной из важнейших проблем солнечной энергетики.

Анализ литературных данных обосновал перспективу нетрадиционного подхода к получению поликристаллического кремния из побочного продукта переработки апатитов Гомельского химического завода, реализация которого обеспечит не только нужды предприятий Беларуси, но и возможность экспорта.

Разработанная методология получения поликристаллического кремния из кремнефторида натрия по трем основным стадиям – термоллиз кремнефторида натрия на тетрафторид кремния, гидрирование тетрафторида кремния с участием катализатора и термоллиз моносилана – обеспечивает выбор оптимальных условий, на основе которых следует разработать конкретные установки лабораторного типа с ожидаемой стоимостью продукта ниже мировых цен, не превышающих 17 USD/кг. На основании рассмотренного в главе I материала поставлена цель и определены основные задачи исследования.



Рис. 1. Потребление поликристаллического кремния

Вторая глава посвящена термодинамическому обоснованию выбора условий термоллиза кремнефторида натрия и экспериментальному оборудованию, пред-

назначенному для получения тетрафторида кремния. Выполненный термодинамический анализ обосновал условия превращения кремнефторида натрия в тетрафторид кремния, технологическую схему процесса (рис.2), обеспечил возможность разработки лабораторной установки получения тетрафторида кремния (рис.3), на которой выполнены исследования, корректирующие и уточняющие оптимальные условия этого процесса.

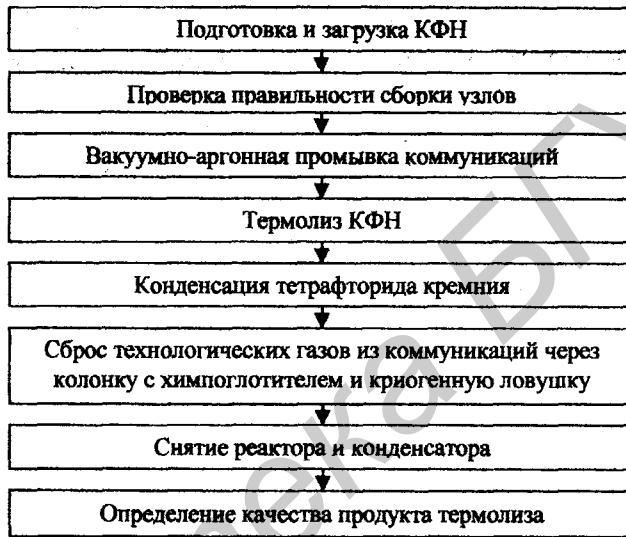


Рис.2. Технологическая схема термолиза кремнефторида натрия

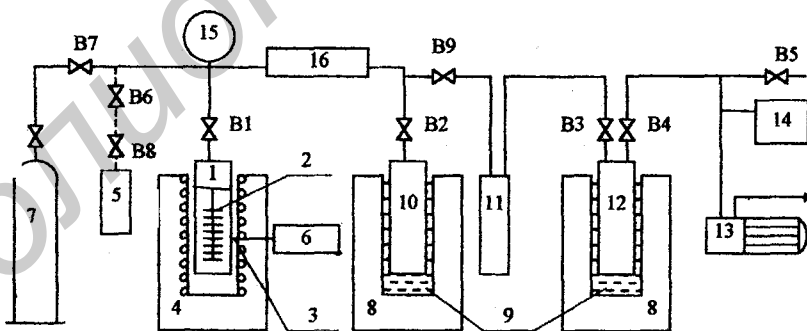


Рис.3. Схема установки термолиза кремнефторида натрия

1 – реактор; 2 – противни; 3 – термомпара; 4 – электропечь; 5 – баллон для отбора проб; 6 – прибор поддержания температуры; 7 – баллон с гелием; 8 – криостат; 9 – жидкий азот; 10 – конденсатор; 11 – колонка с поглотителем; 12 – ловушка; 13 – вакуумный насос; 14 – вакуумметр; 15 – мановакуумметр; 16 – фильтр.

Исходный кремнефторид натрия, опытная партия которого изготовлена на Гомельском химическом заводе, содержащий не менее 94 масс.% основного вещества, подвергают сушке при экспериментально выбранных условиях 120-130 °С в течение 2-3 часов. Для получения сравнительных характеристик использовался кремнефторид натрия чистотой 94-98 % ТУ 6-09-1461-85 при ступенчатом изменении температурного режима после предварительной подготовки установки, включающей операцию вакуумирования до 10^{-2} мм рт.ст. и заполнения гелием с $P_{\text{макс}} = 1-1,5$ атм. Контроль термоллиза кремнефторида натрия при ступенях 200-300, 300-340, 400-500 и 580-740 °С осуществляли по изменению давления в системе.

По измеренным количествам исходного кремнефторида натрия, остатка после термоллиза, весу пустого и заполненного тетрафторидом кремния баллона-конденсатора проверялась стехиометрия реакции процесса разложения исходного соединения и устанавливалось извлечение тетрафторида кремния. Результаты исследований с различными режимами позволили провести отработку и оптимизацию режимов, для которых проведены контрольные исследования разложения кремнефторида натрия (табл.1), и выполнен анализ тетрафторида кремния методом ИК-спектроскопии (табл.2), установлены пороговые температура и давление – 400 °С и 0,95 атм соответственно. Из данных фазового состава твердых продуктов реакции по результатам ИК-спектроскопии следует, что выход тетрафторида кремния зависит от содержания диоксида кремния и воды в твердых продуктах реакции.

Таблица 1

Данные контрольных процессов получения тетрафторида кремния

№ процесса	Масса навески КФН, г	Масса остатка, г	Давление газа в емкости-конденсаторе, кгс/см ²	Выход SiF ₄ в % от теоретического	Фазовый состав твердого остатка по данным ИК-спектроскопии, масс.%. (Фаза КФН отсутствует. Основа – NaF.)
1	120,0	53,6	4	92	SiO ₂ ≤ 1
2	120,0	53,4	4	92	SiO ₂ ≤ 1
3	120,0	53,5	3,4	79	SiO ₂ > 10
4	180,0	80,4	5,9	90,8	SiO ₂ ≤ 1
5	307,0	97,1	9,6	86,6	–

Таблица 2

Результаты анализа тетрафторида кремния

Образец	HF, об.%	CH ₄ , об.%	CO ₂ , об.%	CO, об.%	BF ₃ , об.%
Баллон V = 3,3 л, P = 13,5 атм	0,0087	0,058	0,053	0,128	0,0034

Результаты исследования показывают, что выход тетрафторида кремния соответствует стехиометрическому при условии более глубокой очистки исходного кремнефторида натрия от примеси воды. Повышение выхода тетрафторида крем-

ния возможно при условии дополнительной очистки гелия, используемого для продувки системы, от водяного пара и кислорода. Содержание трифторида бора в тетрафториде кремния (табл.2) обеспечивает синтез поликристаллического кремния с примесями бора согласно требованиям типового содержания примесей.

Третья глава посвящена термодинамическому анализу процессов и условий получения моносилана конвертацией тетрафторида кремния и разработке технологии его производства. Представленные на рис.4 энтальпии образования и энергии диссоциации фторидов, хлоридов и силанов иллюстрируют самую высокую энергию диссоциации всех ступеней у фторсодержащих соединений кремния, а выполнение неравенств

$$DF_2Si-F(579,8) > DF_2Si-F(575,4) > DH-F(566,9) > DFSi-F(562,0) > > DSi-F(500,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}),$$

$$DSi-F + 0,5DH-H(618,5-636,3) > DH-F(566,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1})$$

указывает на возможность использования водорода для восстановления тетрафторида кремния при высоких температурах. Процесс восстановления тетрафторида кремния металлами первой и второй групп (табл.3) протекает экзотермически, особенно при использовании кальция. Основными факторами вновь выступают энтальпии образования фторидов металлов и энергии диссоциации $DM-F$. Процесс восстановления тетрафторида кремния энергетически еще выгоднее при использовании гидрида кальция (CaH_2), выступающего также донором водорода (табл.4).

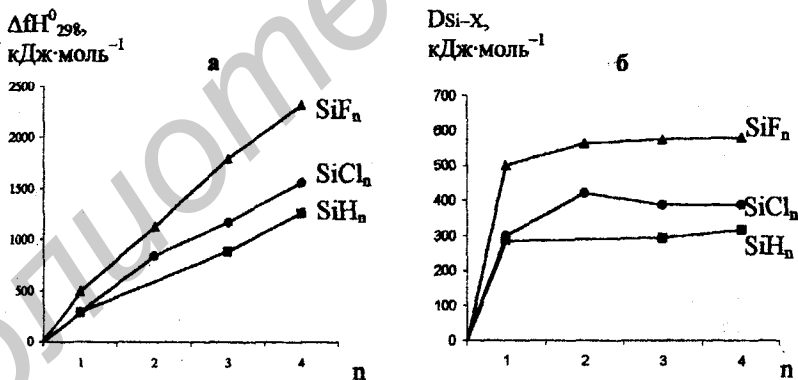
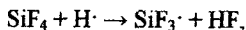


Рис.4. Зависимость энтальпии образования (а) и энергии диссоциации связей Si-X (б) от числа лигандов (n) в соединениях SiF_n, SiCl_n, SiH_n

Первая реакция термодинамически возможна при любой температуре, выбор которой должен основываться на данных по скорости процесса и энергозатратам. Вместе с тем процесс конвертации тетрафторида кремния в моносилан сопровождается выделением водорода, обеспечивающим появление в системе фтористого водорода по радикальному механизму



а появляющийся радикал $\text{SiF}_3 \cdot$ (или в общем виде радикал $\text{SiF}_{n-x} \cdot$) взаимодействует с образовавшимся на поверхности атомом кальция и гидридом кальция.

Таблица 3

Энергетика процессов восстановления тетрафторида кремния различными восстановителями

Процесс	ΔH_{298}^0 , кДж	ΔS_{298}^0 , Дж·К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , Дж	ΔG_{T}^0 , Дж (T = 100 К)
$\text{SiF}_4(\text{r}) + 4\text{Na} \rightarrow \text{Si} + 4\text{NaF}$	-691	-264	-612000	-427000
$\text{SiF}_4(\text{r}) + 2\text{Ca} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CaF}_2$	-841	-210	-778000	-641000
$\text{SiF}_4(\text{r}) + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgF}_2$	-633	-219	-569000	-418000
$\text{SiF}_4(\text{r}) + 2\text{Zn} \rightarrow \text{Si} + 2\text{ZnF}_2$	86	-200	146000	286000
$\text{SiF}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HF}(\text{r})$	522	170	471000	267000*
$\text{SiCl}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}(\text{r})$	293	174	241000	320000*

* T = 1500 К

Таблица 4

Энергетика процессов восстановления тетрафторида кремния гидридом кальция

Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж	ΔS_{298}^0 , Дж·К ⁻¹
$\text{SiF}_4(\text{r}) + 2\text{CaH}_2 \rightarrow \text{SiH}_4(\text{r}) + 2\text{CaF}_2$	-457	-24
$\text{SiF}_4(\text{r}) + 2\text{CaH}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{CaF}_2 + 2\text{H}_2(\text{r})$	-487	51
$\text{SiF}_4(\text{r}) + \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{CaF}_2 + 2\text{HF}(\text{r})$	17	111

В этом процессе с участием радикалов $\text{H} \cdot$, $\text{SiF}_3 \cdot$, $\text{SiF}_2 \cdot$, $\text{SiF} \cdot$ возможно большее число реакций, однако принципиальным и важным является то, что образующиеся при термоллизе гидрида кальция по механизму промежуточного активированного комплекса атомы кальция и радикальный водород обеспечивают прочное взаимодействие фтора с кальцием и кремния с водородом, что обуславливает образование конечных продуктов моносилана и фторида кальция.

На базе термодинамического и кинетического анализа обоснована и разработана аппаратно-технологическая схема (рис.5) химического преобразования тетрафторида кремния в моносилан в сжиженном состоянии с использованием в качестве восстановителя и донора водорода гидрида кальция и осуществлен выбор лабораторного барботажного реактора (рис.6).

В выполненных исследованиях определены следующие основные технологические режимы для разработки технологии получения моносилана:

- соотношение LiCl и KCl в расплаве соответственно 59,8 и 40,2 масс.%;
- температурный диапазон расплава эвтектического состава 360-390 °С;
- предельная растворимость CaH_2 в расплаве эвтектического состава 5 масс.%;
- избыток SiF_4 по отношению к стехиометрическому составу 20 масс.%;
- сорбент NaF ;
- температура сорбента для поглощения непрореагировавшего SiF_4 130-140 °С;

- температура сорбции фторидов бора, фосфора и мышьяка 250- 280 °С;
- рабочая масса расплава эвтектического состава в реакторе 8-11 кг.

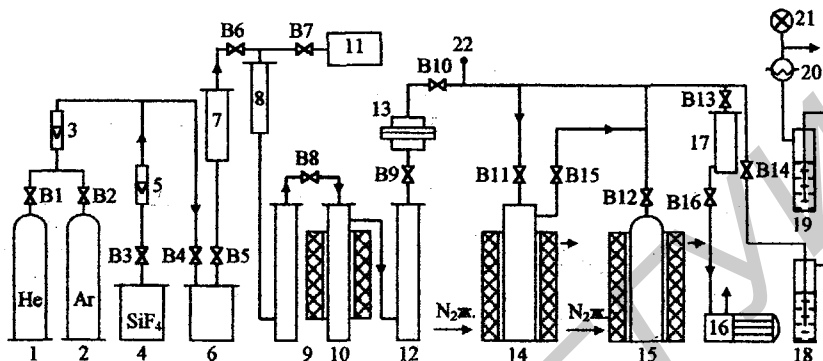


Рис.5. Аппаратно-технологическая схема синтеза моносила:

1, 2 – баллоны с гелием и аргоном; 3, 5 – ротаметры; 4 – емкость с тетрафторидом кремния; 6 – реактор синтеза моносила; 7 – расширитель-холодильник; 8 – фильтр диффузионный; 9, 10 – колонки сорбционные; 11 – газоанализатор; 12, 13 – фильтры; 14 – конденсатор-испаритель моносила; 15 – приемный баллон моносила; 16 – вакуумный насос; 17 – емкость вакуумной откачки; 18, 19 – барботажные сосуды с манометрической жидкостью; 20 – запальник с блокировкой на световую сигнализацию; 21 – сигнальная лампа; 22 – узел отбора проб, B1-B16 – вентили.

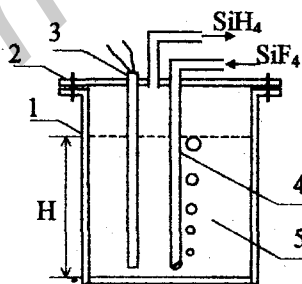


Рис.6. Схема реактора химического преобразования SiF_4 в SiH_4 :

1 – корпус, 2 – крышка, 3 – термопара, 4 – барботажное устройство, 5 – раствор гидроксида кальция в плаве эвтектики $\text{KCl} + \text{LiCl}$, H – высота плава эвтектики.

При выполнении приведенных режимов производительность установки получения моносила составила 0,5 кг в смену при 8-часовом рабочем дне.

Использование барботажного эффекта позволило существенно интенсифи-

пировать физико-химические процессы за счет прямого контакта газа и жидкости, увеличения межфазной поверхности и организованного циркуляционного движения фаз, усиливающего межфазный тепло- и массообмен. По разработанной приближенной математической модели выполнены теплофизические расчеты барботажной установки и отдельных ее параметров. В приведенных расчетах отмечено влияние на температуру расплава тепла химической реакции преобразования тетрафторида кремния в моносилан (до 25 %), что подтверждено экспериментально. Расчеты также показали, что за счет протекающих в барботажном слое физико-химических процессов происходит увеличение размеров газовых пузырей до 300 %, состоящих из смеси газов SiF_4 и SiH_4 , количественное соотношение которых меняется с момента отрыва пузыря SiF_4 от барботажного устройства до выхода пузыря из расплава: в идеале количество SiF_4 меняется от 100 % до 0 и количество SiH_4 – от 0 до 100 %. Полученная по экспериментально обоснованному для конкретного реактора регламенту опытная партия моносилана имеет химический состав (табл.5), отвечающий эпитаксиальной градации стандарта C3.STD.8 SEMI (США).

Таблица 5

Результаты анализа моносилана

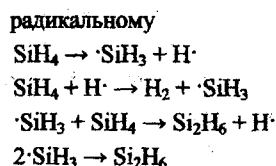
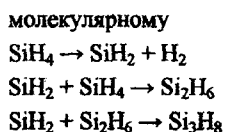
SiH ₄ , об. %	Содержание примесей, ppm							
	He	CO+CO ₂	хлор- силаны	CH ₄	H ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O
99,98	40	10	1	40	10	40	10	3

Анализ проводился методом ИК-спектрометрии; прибор Specord M-80; диапазон волновых чисел 2000–4000 см⁻¹. Пробоотборником служила стальная газовая ювета с флюоритовыми стеклами при длине оптического пути 145 мм и давлении газа 3 атм.

Термодинамически и кинетически обоснованное образование фтористого водорода по радикальному механизму обнаружено экспериментально в сорбционной колонке (сорбент NaF) и по коррозии аппарата.

Соответствие синтезированного моносилана эпитаксиальной градации стандарта C3.STD.8 SEMI (США) обеспечивает получение полупроводникового поликристаллического кремния при условии высокой степени чистоты технологических газов.

В четвертой главе представлены результаты кинетического и термодинамического обоснования условий получения поликристаллического кремния из моносилана в реакторе стержневого типа, разработка технологической схемы, лабораторной установки и обсуждены условия получения солнечного кремния. Согласно литературным данным термораспад моносилана осуществляется по двум альтернативным механизмам:



Не принимая во внимание большое число других реакций при термоллизе моносилана, уже представленные реакции указывают на неизбежное получение гидрогенизированного кремния, который влияет на кинетику и механизм процесса по двум причинам:

- конкуренция связей Si–Si, Si–H и H–H;
- зарождение радикалов и участие их в радикальных реакциях.

Конкуренция связей проявляется на стабильности молекул Si_mH_n , радикалов $\text{Si}_m\text{H}_n\cdot$ на поверхности кремния при их адсорбции. Дестабилизирующий эффект связей Si–Si проявляется в элементарных реакциях гетерогенного разложения моносилана, в которых принимают участие две соседние оборванные связи. Этот дестабилизирующий эффект связей Si–Si на связь Si–H растет с увеличением числа первых в кластере.

Следующим важным аспектом процесса разложения выступает замедление скорости реакции термоллиза из-за возрастания давления водорода, оказывающего «пассивирующее» действие на процесс разложения, так как сорбирующийся водород на образовавшемся активном кремнии принимает участие в обратной реакции при значительно заниженных его равновесных парциальных давлениях.

Оба аспекта, сопутствующие процессу термоллиза моносилана и всех силанов, влияют на скорость осаждения кремния. Факт влияния водорода на парциальную составляющую силанов в реакторе подтвержден термодинамическими расчетами по равновесным процессам



согласно которым степень превращения моносилана снижается с повышением парциального давления водорода от 0,01 до 1 атм, и степень неразложившегося силана (SiH_2) при 1000 °С составляет примерно 5 % и приближается к нулю при 1300 °С (рис.7, 8) и давлении водорода в системе 0,01 атм. При повышении парциального давления водорода до 1 атм степень неразложившегося моносилана составляет несколько процентов при той же температуре (рис.9). Поэтому факт присутствия силанов в образующихся на стенках реактора продуктах обусловлен высоким парциальным давлением водорода и недостаточным временем пребывания в зоне реакции исходного моносилана и его производных.

Получаемый поликристаллический кремний должен иметь вид цилиндрических стержней диаметром 20-35 мм, длиной 480±5 мм.

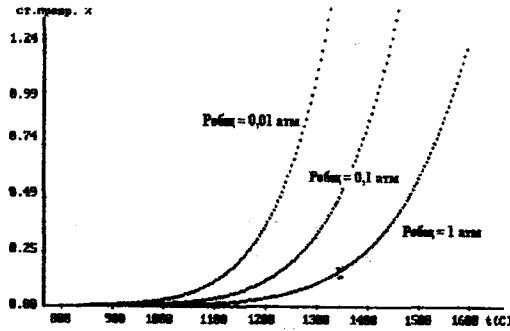


Рис. 7. Равновесие термической диссоциации силана по реакции $(\text{SiH}_4) \leftrightarrow (\text{SiH}_3) + (\text{H})$ при различных давлениях

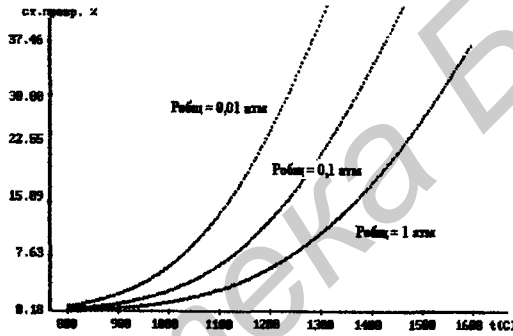


Рис. 8. Равновесие термической диссоциации силана по реакции $2(\text{SiH}_4) \leftrightarrow 2(\text{SiH}_3) + (\text{H}_2)$ при различных давлениях

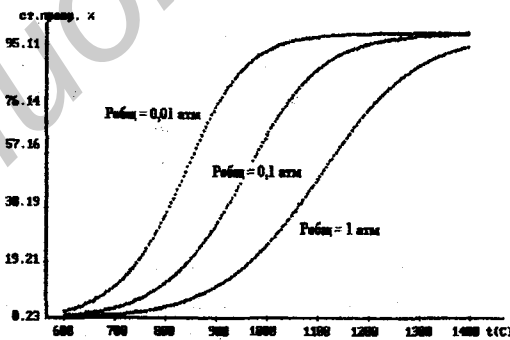


Рис. 9. Равновесие термической диссоциации силана по реакции $(\text{SiH}_4) \leftrightarrow (\text{SiH}_2) + (\text{H}_2)$ при различных давлениях

Технические данные процесса производства поликристаллического кремния термолизом моносилана:

- разрежение в реакторе при вакуумировании до $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.;
- температура на поверхности стержня при прокаливании 1100°C ;
- температуре на поверхности стержня в рабочем режиме 890°C ;
- время процесса – до 40 ч;
- расход моносилана 2-15 л/ч;
- рабочее давление в реакторе до $0,5 \text{ кгс/см}^2$;
- расход азота на продувку реактора до и после процесса до $0,4 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Производительность установки составляет 60 кг в год (рис.10).

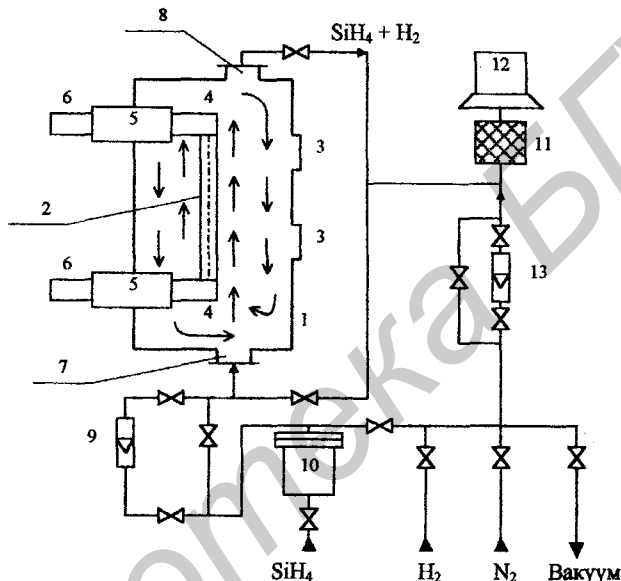


Рис. 10. Аппаратно-технологическая схема получения стержней поликристаллического кремния термоллизом моносилана:

1 – камера реактора; 2 – кремниевая основа; 3 – иллюминаторы; 4 – держатель кремниевого стержня; 5 – термоизоляторы; 6 – токовводы; 7 – питатель для ввода силана; 8 – патрубок для вывода продуктов реакции; 9, 13 – ротаметры; 10 – фильтр; 11 – огнепреградитель; 12 – зонт.

Образцы прутков поликристаллического кремния, изготовленные по разработанной технологии термоллиза моносилана с использованием общей технологической цепи: синтез кремнефторида натрия – получение тетрафторида кремния термоллизом кремнефторида натрия – конвертация тетрафторида кремния в моносилан – термоллиз последнего, – по содержанию кислорода (500 ppm масс.) соответствуют поликристаллическому солнечному кремнию. Этот моносилан соответствует градации C3.STD.8 SEMI (США), предназначенной для эпитаксии. Следовательно, примеси кислорода в прутках поликристаллического кремния обусловлены значи-

тельными примесями кислорода (0,0001-0,001 об.%) и водяного пара в водороде, используемом в технологическом процессе продувки системы перед термолизом моносилана. Поэтому дальнейшие исследования по получению полупроводникового кремния пиролизом моносилана должны быть направлены на снижение примесей кислорода и водяного пара в водороде и инертных газах, используемых в технологическом процессе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании выполненного термодинамического и кинетического анализа обоснован процесс преобразования кремнефторида натрия, применение гидрида кальция в качестве восстановителя – донора водорода для конвертации тетрафторида кремния в моносилан, определен выбор оптимальных условий проведения процесса термолиза моносилана, разработаны технологические схемы, аппаратура и лабораторные установки для получения поликристаллического солнечного кремния из отходов переработки апатитов Гомельского химического завода [1-14].

2. Разработана технология производства тетрафторида кремния из кремнефторида натрия, осуществлена ее апробация, экспериментально определены основные параметры и синтезирован конечный продукт, пригодный для синтеза моносилана, предназначенного для эпитаксии:

- показано, что тетрафторид кремния, полученный по разработанной технологии, обеспечивает синтез поликристаллического кремния, соответствующего по примесям бора и углерода типовому содержанию кремния;

- обосновано, что выход тетрафторида кремния соответствует теоретическому при условии дополнительной очистки поставляемого кремнефторида натрия от воды;

- показано, что примесные количества воды в исходном кремнефториде натрия приводят к образованию фтористого водорода, корродирующего аппаратуру, и снижению выхода конечного продукта [2, 12].

3. На основании термодинамического и кинетического анализа обоснована и разработана технологическая схема химического преобразования тетрафторида кремния в моносилан сжиженного состояния с использованием гидрида кальция в качестве восстановителя и донора водорода.

Разработаны основные параметры аппаратов лабораторной установки получения моносилана, на которой экспериментально определены технологические режимы химического процесса конвертации тетрафторида кремния и синтезирован моносилан, отвечающий эпитаксиальной градации стандарта C3.STD.8 SEMI (СИА).

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что конвертация тетрафторида кремния в моносилан с использованием гидрида кальция осуществляется с образованием фтористого водорода по побочным реакциям с радикальным механизмом. Это вызывает необходимость учитывать дополнительную очист-

ку моносилана в процессе производства полупроводникового кремния [1-4, 6, 11-14].

4. На основе результатов термодинамического и кинетического анализа стабильности силанов разработана технология получения поликристаллического кремния термолизом моносилана, проведена ее опытно-промышленная апробация, отработаны основные режимы производства и получен поликристаллический солнечный кремний.

Установлено, что неполный выход кремния при термическом разложении моносилана обусловлен присутствием в реакционной зоне в рабочем диапазоне давлений и температур силанов SiH_3 и SiH_2 и их адсорбцией холодными стенками реактора.

По уровню удельного электрического сопротивления пробы p-типа (удельное сопротивление по бору 1270 Ом·см) и пробы n-типа (удельное сопротивление по донорам 160 Ом·см) и по содержанию электрически активных примесей полученный кремний соответствует марке КП8т ТУ 48-4-319-86 «Кремний поликристаллический» и пригоден для изготовления монокристаллических слитков полупроводникового кремния. Опытные образцы кремния переданы в Бельгийский межуниверситетский центр микроэлектроники IMEC для изготовления и сертификации солнечных элементов [2, 5, 8, 12].

5. Впервые решена проблема получения поликристаллического кремния из отходов переработки апатитов Гомельского химического завода, что обеспечивает создание в Беларуси промышленного производства солнечного кремния для собственного потребления и экспорта [2, 12].

6. Разработанная технология получения моносилана и поликристаллического солнечного кремния без очистки технологических газов от примесей открывает перспективу дальнейших исследований по синтезу полупроводникового кремния электронного качества с использованием методов тонкой очистки газов от примесей кислорода и водяного пара [5].

Выполненные разработки использованы Новополоцким заводом «Измеритель» при выполнении инновационного проекта ГР 19993675.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в научно-технических журналах

1. Степаненко Н.В., Василевич В.П., Немцев В.А. Оценка теплофизических характеристик реактора барботажного типа при превращении тетрафторида кремния в моносилан // Инженерно-физический журнал. – 2002. – Т. 75. – № 6. – С. 58-60.
2. Степаненко Н.В. Получение поликристаллического солнечного кремния из продуктов переработки апатитов по фторидно-гидридной технологии // Известия Белорусской инженерной академии. – 2002. – № 2(14)/2. – С. 37-39.
3. Степаненко Н.В. Фторидно-гидридная технология получения моносилана, пригодного для производства солнечного кремния // Известия Белорусской инженерной академии. – 2002. – № 2(14)/2. – С. 29-33.
4. Немцев В.А., Степаненко Н.В. Механизм тепломассопереноса при производстве моносилана из тетрафторида кремния в барботажном устройстве // Известия Белорусской инженерной академии. – 2002. – № 2(14)/2. – С. 33-36.

Статьи в материалах международных конференций

5. Степаненко Н.В., Баев А.К., Бондарчук И.В. Термодинамический и кинетический подход к обоснованию условий получения негидрогенизированного кремния // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Международной научно-технической конференции, Новополоцк, 15-17 мая 2002 г. / Полоцкий государственный университет. – Т. 1. – Новополоцк, 2002. – С.50-54.
6. Баев А.К., Степаненко Н.В., Мохнач М.В. Термодинамический анализ процессов и условий получения моносилана конвертацией тетрафторида кремния // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Международной научно-технической конференции, Новополоцк, 15-17 мая 2002 г. / Полоцкий государственный университет. – Т. 1. – Новополоцк, 2002. – С. 55-67.
7. Галиева Ж.Н., Степаненко Н.В., Бондарук О.Н. К вопросу о производстве полупроводникового кремния: анализ отходов и варианты их переработки // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Международной научно-технической конференции, Новополоцк, 15-17 мая 2002 г. / Полоцкий государственный университет. – Т. 1. – Новополоцк, 2002. – С. 45-50.
8. Поляченко О.Г., Степаненко Н.В., Брановицкая Н.В., Дудчик Г.П. Некоторые особенности термического разложения силана в процессе получения полупроводникового кремния // Проблемы проектирования и производства радиоэлек-

- тронных средств: Материалы II Международной научно-технической конференции, Новополоцк, 15-17 мая 2002 г. / Полоцкий государственный университет. – Т. 1. – Новополоцк, 2002. – С. 24-31.
9. Адамович А.Л., Грозберг Ю.Г., Капралов М.Е., Степаненко Н.В. К вопросу об использовании СВЧ нагрева в технологии получения полупроводникового кремния // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Международной научно-технической конференции, Новополоцк, 15-17 мая 2002 г. / Полоцкий государственный университет. – Т. 1. – Новополоцк, 2002. – С. 158-162.
10. Василевич В.П., Васюков А.В., Котов Д.А., Степаненко Н.В., Степаненко В.Н. Техничко-экономические предпосылки создания в Республике Беларусь производства полупроводникового кремния // Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы Международного научно-технического семинара, Новополоцк, 29-31 мая 2000 г. / Полоцкий государственный университет. – Новополоцк, 2000. – С. 42-45.
11. Поляченко О.Г., Степаненко В.Н., Васюков А.В., Варанкова Н.В., Дудчик Г.П., Степаненко Н.В. Энергетика некоторых процессов получения кремния из фторсодержащего сырья // Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы Международного научно-технического семинара, Новополоцк, 29-31 мая 2000 г. / Полоцкий государственный университет. – Новополоцк, 2000. – С. 92-95.
12. Степаненко В.Н., Хитько В.И., Василевич В.П., Степаненко Н.В., Глушко Е.В., Васюков А.В. Результаты лабораторной демонстрации технологии получения полупроводникового кремния из вторичного продукта переработки апатитов. Вариант схемы производства кремния в Республике Беларусь // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Международной научно-технической конференции, Новополоцк, 15-17 мая 2002 г. / Полоцкий государственный университет. – Т. 1. – Новополоцк, 2002. – С. 75-84.
13. Немцев В.А., Степаненко Н.В., Степаненко В.Н. Теплофизические аспекты химического преобразования тетрафторида кремния в моносилан в барботажном реакторе // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Международной научно-технической конференции, Новополоцк, 15-17 мая 2002 г. / Полоцкий государственный университет. – Т. 1. – Новополоцк, 2002. – С. 67-74.

Тезисы докладов в сборниках тезисов научных конференций

14. Степаненко В.Н., Васюков А.В., Василевич В.П., Поляченко О.Г., Варанкова Н.В., Степаненко Н.В. Разработка нетрадиционного способа получения полупроводникового кремния для гелиоэнергетических систем // Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии (из цикла «Результаты фунда-

ментальных исследований для инвестиций): Тез. докл. V Международного семинара «Российские технологии для индустрии», С.-Петербург, 28-30 мая 2001 г. / СПб ГТУ. – С.-Петербург, 2001. – С. 160-162.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Ливанов' (Livonov), written in a cursive style.

Библиотека БГУИР

РЭЗЮМЭ

Сцепаненка Мікалай Валер'евіч, *«Фтарыдна-гідрыдная тэхналогія атрымання полікрышталічнага сонечнага крэмнію з прадуктаў перапрацоўкі апатытаў»*

Ключавыя словы: паўправадніковы крэмній, полікрышталічны крэмній, пабочны прадукт перапрацоўкі апатытаў, крэмнефтарыд натрыю, тэтрафтарыд крэмнію, монасілан, тэрмоліз, тэрмадынамічны аналіз, тэхналогія.

Аб'ект даследавання – пабочны прадукт перапрацоўкі апатытаў крэмнефтарыд натрыю, сінтэзуемы з яго тэтрафтарыд крэмнію і атрыманы канверсаваннем апошняга монасілан. Прадмет даследавання – працэс атрымання полікрышталічнага сонечнага крэмнію з пабочнага прадукта перапрацоўкі апатытаў.

Тэарэтычна абгрунтаваны працэс пераўтварэння крэмнефтарыду натрыю, выкарыстанне гідрыду кальцыю ў якасці адноўніка - донара вадароду для канверсавання тэтрафтарыду крэмнію ў монасілан, выбар умоў працэса тэрмолізу монасілана, распрацаваны апаратна-тэхналагічныя схемы, лабараторныя ўстаноўкі і атрыманы полікрышталічны сонечны крэмній з адходаў перапрацоўкі апатытаў.

Паказана, што атрыманы па распрацаванай тэхналогіі тэтрафтарыд крэмнію забяспечвае сінтэз полікрышталічнага сонечнага крэмнію, які адпавядае па наяўнасці прымесей бору, вугляроду тыповаму утрыманню крэмнію.

Распрацаваны асноўныя тэхналагічныя параметры канверсавання тэтрафтарыду крэмнію ў монасілан і тэрмолізу апошняга з атрыманнем полікрышталічнага сонечнага крэмнію па колькасці кіслароду.

Тэарэтычна абгрунтавана і эксперыментальна пацверджана, што канверсаванне тэтрафтарыду крэмнію ў монасілан з выкарыстаннем гідрыду кальцыю ажыццяўляецца з утварэннем фторыстага вадароду па пабочных рэакцыях з радыкальным механізмам.

Упершыню тэарэтычна абгрунтавана і вырашана праблема атрымання полікрышталічнага крэмнію з адходаў перапрацоўкі апатытаў Гомельскага хімічнага завода, што забяспечвае стварэнне ў Беларусі прамысловай вытворчасці сонечнага крэмнію і вызначаны шляхі далейшых даследаванняў атрымання паўправадніковага крэмнію электроннай якасці.

РЕЗЮМЕ

Степаненко Николай Валерьевич, *«Фторидно-гидридная технология получения поликристаллического солнечного кремния из продуктов переработки апатитов»*.

Ключевые слова: полупроводниковый кремний, поликристаллический кремний, побочный продукт переработки апатитов, кремнефторид натрия, тетрафторид кремния, моносилан, термолиз, термодинамический анализ, технология.

Объект исследования – побочный продукт переработки апатитов кремнефторид натрия, синтезируемый из него тетрафторид кремния и получаемый конвертацией последнего моносилан. Предмет исследования – процесс получения поликристаллического солнечного кремния из побочного продукта переработки апатитов.

Теоретически обоснован процесс преобразования кремнефторида натрия, применение гидроксида кальция в качестве восстановителя – донора водорода для конвертации тетрафторида кремния в моносилан, выбор условий процесса термолиза моносилана, разработаны аппаратно-технологические схемы, лабораторные установки и получен поликристаллический солнечный кремний из отходов переработки апатитов.

Показано, что полученный по разработанной технологии тетрафторид кремния обеспечивает синтез поликристаллического солнечного кремния, соответствующего по примесям бора, углерода типовому содержанию кремния.

Разработаны основные технологические параметры конвертации тетрафторида кремния в моносилан и термолиза последнего с получением поликристаллического солнечного кремния по содержанию кислорода.

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что конвертация тетрафторида кремния в моносилан с использованием гидроксида кальция осуществляется с образованием фтористого водорода по побочным реакциям с радикальным механизмом.

Впервые теоретически обоснована и решена проблема получения поликристаллического кремния из отходов переработки апатитов Гомельского химического завода, что обеспечивает создание в Беларуси промышленного производства солнечного кремния, и намечены пути исследований получения полупроводникового кремния электронного качества.

SUMMARY

Stepanenko Nickolay Valer'evich, "*Fluoride-hydrogen technology of obtaining polycrystalline solar grade silicon from by-products of apatite*".

Key words: semiconductor silicon, polycrystalline silicon, by-product of apatite processing, sodium siliconfluoride, silicon tetrafluoride, monosilane, thermal decomposition, pyrolysis, thermodynamic analysis.

The object of the research – by-product of apatite processing sodium silicon fluoride, resulted in synthesis of silicon tetrafluoride, which is being converted later on into monosilane.

The subject of the research – the process of polycrystalline solar grade silicon obtaining from the by-product of apatite processing.

Theoretically proved the process of converting sodium siliconfluoride, calcium hydride application as a restorer and donor of hydrogen for converting silicon tetrafluoride into monosilane, choice of processing conditions of monosilane thermal decomposition, apparatus-technological schemes and laboratory equipment have been developed, polycrystalline solar grade silicon has been obtained from by-product of apatite processing. Silicon tetrafluoride produced from the developed technology provides the synthesis of polycrystalline solar grade silicon according to the contents of boron and carbon impurities in obtained silicon.

The basic technological parameters have been developed for silicon tetrafluoride converting into monosilane and its thermal decomposition resulted in poly-crystalline solar grade silicon obtaining according to oxygen content.

Theoretically proved and experimentally confirmed that the converting of silicon tetrafluoride into monosilane using calcium hydride is being implemented with hydrofluoric acid formation in by-reactions with the radical mechanisms.

The problem of obtaining the polycrystalline silicon from by-product of apatite processing in Gomel Chemical Plant has been theoretically proved and solved for the first time, which enables to create the solar grade silicon production facility in Belarus. Further ways of researches have been determined, aimed at electronic grade silicon obtaining.

СТЕПАНЕНКО НИКОЛАЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ФТОРИДНО-ГИДРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОЛНЕЧНОГО КРЕМНИЯ
ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВ**

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для
производства полупроводников, материалов и приборов
электронной техники

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 15.10.2002.

Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная.

Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 1,63.

Уч.-изд. л. 1,3.

Тираж 90 экз.

Заказ 619.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования

«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Лицензия ЛП №156 от 05.02.2001.

Лицензия ЛП №509 от 03.08.2001.

220013, Минск, П.Бровки, 6.