

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
"БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ"

УДК 669.3.782.61.1

КАЙДОВ ОЛЕГ ЛЕОНИДОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО КРЕМНИЯ ИЗ  
МОНОСИЛАНА В РЕАКТОРЕ КИПЯЩЕГО СЛОЯ**

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 2005

Работа выполнена в учреждении образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники".

Научный руководитель      доктор технических наук, профессор  
*Достанко Анатолий Павлович*  
(Учреждение образования  
"Белорусский государственный  
университет информатики и  
радиоэлектроники", кафедра  
электронной техники и технологии)

Официальные оппоненты:    доктор химических наук, профессор  
*Боднарь Иван Васильевич*  
(Учреждение образования  
"Белорусский государственный  
университет информатики и  
радиоэлектроники", кафедра химии)

кандидат технических наук  
*Пальченко Геннадий Иванович*  
(Государственное научное учреждение  
"Институт тепло - и массообмена  
НАН Беларуси", лаборатория дисперсных  
систем)

Оппонирующая организация:    УП "Завод "Транзистор" НПО "Интеграл"

Защита состоится 3 ноября 2005 г. в 14.00 час на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при учреждении образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" по адресу: 220013, г. Минск, ул. П.Бровки, 6, корп.1, ауд. 232, тел. 239 – 89 – 89.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования "Белорусский государственный университет информатики и  
....."

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** Одной из наиболее актуальных проблем энергетики является поиск альтернативных источников электрической энергии. Наиболее перспективным источником электрической энергии представляется солнечная энергия. В то же время, развитие солнечной энергетики сдерживается отсутствием источников сырья для производства солнечных элементов фотоэлектрических преобразователей. На сегодня наиболее широко используемым материалом для изготовления солнечных элементов является монокристаллический кремний. Сырьем для получения монокристаллического кремния является поликристаллический кремний, получаемый термическим разложением газофазных кремнийсодержащих соединений — трихлорсилана  $\text{SiHCl}_3$  и моносилана  $\text{SiH}_4$  в реакторе стержневого типа. Технология получения поликристаллического кремния в реакторе стержневого типа характеризуется высокими затратами электрической энергии, в связи с чем предлагаемый на рынке поликристаллический кремний обладает высокой стоимостью, что не позволяет обеспечить прибыль в производстве фотоэлектрических преобразователей. Традиционные источники поликристаллического кремния для индустрии производства солнечных элементов в виде отходов полупроводниковой промышленности недостаточны для удовлетворения потребности производителей фотоэлектрических преобразователей в поликристаллическом кремнии.

Таким образом, стратегическим условием развития солнечной энергетики в настоящее время является разработка новых, высокоэффективных технологий получения поликристаллического кремния, обеспечивающих снижение его стоимости. В связи с этим, исследования, направленные на изучение основных закономерностей процессов получения поликристаллического кремния и разработку высокоэффективных технологических процессов получения поликремния, обладают высокой актуальностью. Применение результатов, полученных в ходе этих исследований, может создать предпосылки для развития индустрии производства фотоэлектрических преобразователей как на территории Республики Беларусь, так и в других регионах.

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Диссертационная работа выполнялась в рамках НИОКР № госрегистрации 19993675 и НИОКР № госрегистрации 2002967.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является разработка высокоэффективной технологии получения гранулированного кремния из моносилана методом термического разложения моносилана в реакторе кипящего слоя. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе

необходимо было решить следующие задачи:

– провести анализ современных методов получения поликристаллического кремния, дать оценку их эффективности. Определить наиболее перспективные направления развития технологии получения поликристаллического кремния для фотоэлектрических преобразователей;

– провести теоретический анализ физико – химических процессов, протекающих при термическом разложении моносилана в реакторе кипящего слоя. Определить условия протекания химической реакции разложения моносилана, при которых обеспечивается наибольшая производительность процесса и максимальная степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний при минимальном выделении продуктов гомогенных реакций;

– разработать лабораторную технологию получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя;

– провести экспериментальное исследование процесса получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя. Экспериментально определить оптимальные условия проведения технологического процесса. Провести исследование параметров полученного гранулированного кремния. Руководствуясь результатами исследования, определить применимость разработанной технологии для производства поликристаллического кремния, пригодного в качестве сырья для получения солнечных элементов;

– разработать основы промышленной технологии получения гранулированного кремния, включая: разработку технологических схем оборудования для получения гранулированного кремния в промышленных условиях; разработку схемы производства гранулированного кремния; разработку технологических регламентов работы оборудования; разработку временной диаграммы работы оборудования в производстве гранулированного кремния.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования является псевдооживленный слой гранул кремния. Предметом исследования является процесс термического разложения моносилана в псевдооживленном слое гранул кремния.

**Методология и методы проведенного исследования.** Определение геометрических размеров исходных гранул кремния и гранул кремния, полученных термическим разложением моносилана в реакторе кипящего слоя, проводилось методом автоматического анализа изображения (Mini – Magiscan). Исследование морфологии поверхности гранул проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (Нанолаб – 7). Определение параметров кристаллической решетки гранулированного кремния проводилось методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН – 3). Контроль примесного состава по-

лученного гранулированного кремния проводился методом искровой масс – спектрометрии (JMS – 01 – BM2).

***Научная новизна и значимость полученных результатов.***

1. Получено уравнение роста гранул кремния в кипящем слое. Показано, что процесс роста гранул кремния в кипящем слое определяется начальным диаметром гранул и концентрациями моносилана и водорода в реакционной зоне. Предложено использование полученных результатов при автоматизации управления технологическим процессом.

2. Установлено, что влияние скорости подачи реакционной смеси в реактор на степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний выражается в снижении степени преобразования при увеличении числа псевдоожижения  $u/u_0$ . Показано, что наиболее высокая степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний достигается в диапазоне чисел псевдоожижения  $u/u_0 = 3 - 8$ .

3. Установлено, что влияние диаметра псевдоожижаемых гранул на степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний выражается в снижении степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний при увеличении диаметра гранул. Показано, что снижение степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний определяется уменьшением времени пребывания реакционной смеси в слое. Получены уравнения для расчета граничных значений диаметров гранул, при которых обеспечивается заданная степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний.

4. Исследованы особенности теплового режима процесса термического разложения моносилана в реакторе кипящего слоя. Показано, что процесс получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя характеризуется значительным снижением затрат электрической энергии по сравнению с технологией получения поликристаллического кремния в реакторе стержневого типа вследствие снижения тепловых потерь. Установлено, что процесс термического разложения моносилана в кипящем слое сопровождается выравниванием температурного профиля по высоте реактора. Получены аналитические выражения для теплотехнического расчета реактора кипящего слоя.

5. Показано, что влияние водорода на характер протекания химической реакции термического разложения моносилана в кипящем слое выражается в подавлении гомогенной составляющей химической реакции. Установлено, что наиболее эффективное подавление гомогенных реакций в системе в сочетании с высокой скоростью процесса достигается в диапазоне парциальных давлений водорода 20 – 30% от общего давления реакционной смеси.

### ***Практическая значимость полученных результатов.***

1. Разработана технология получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя, обеспечивающая значительное увеличение производительности (около 5 раз) технологического процесса по сравнению с технологией получения поликристаллического кремния в реакторе стержневого типа и значительное снижение (более чем в 50 раз) затрат электрической энергии на проведение процесса.

2. Разработаны методики расчета конструктивных параметров реактора кипящего слоя и технологических режимов процесса получения гранулированного кремния из моносилана, учитывающие физико – химические и гидродинамические особенности кипящего слоя. Использование данных методик позволяет произвести конструктивный расчет оборудования и выбор технологических режимов процесса получения гранулированного кремния из моносилана.

3. С использованием результатов теоретического анализа процесса термического разложения моносилана в кипящем слое разработано лабораторное технологическое оборудование, реализующее процесс получения гранулированного кремния из моносилана и разработаны технологические регламенты работы оборудования.

4. Обоснована целесообразность организации производства гранулированного кремния из моносилана на основе поэтапной схемы выращивания гранул кремния. Предложены технологические схемы оборудования для получения гранулированного кремния в промышленных условиях.

Основные результаты диссертационной работы использованы при создании на РПУП «Завод «Измеритель» опытного участка получения поликристаллического кремния из побочного продукта переработки апатита.

### ***Основные положения диссертации, выносимые на защиту.***

1. Разработанная технология получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя, обеспечивающая значительное увеличение производительности и снижение затрат электрической энергии на проведение процесса по сравнению с технологией получения поликристаллического кремния в реакторе стержневого типа.

2. Установленные закономерности переноса тепла в процессе термического разложения моносилана в кипящем слое, позволившие установить факт снижения удельных затрат электрической энергии на проведение технологического процесса получения гранулированного кремния в реакторе кипящего слоя по сравнению с процессом получения поликристаллического кремния в реакторе стержневого типа.

3. Установленная зависимость степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний от диаметра псевдоожигаемых гранул, выражающаяся в снижении степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний при увеличении диаметра гранул.

4. Установленная зависимость степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний от рабочей скорости подачи реакционной смеси в реактор, выражающаяся в снижении данного показателя с увеличением числа псевдоожигания  $u/u_0$  и наличии интервала значений числа псевдоожигания, в котором обеспечивается наиболее полное преобразование моносилана в поликристаллический кремний ( $u/u_0 = 3 - 8$ ).

5. Установленная зависимость характера протекания реакции термического разложения моносилана в кипящем слое от парциального давления водорода в кипящем слое, выражающаяся в снижении скорости гомогенной составляющей химической реакции при увеличении парциального давления водорода в реакционной смеси, а также в наличии интервала значений парциального давления водорода в смеси, в котором достигается наиболее эффективное подавление гомогенных реакций в сочетании с высокой производительностью процесса (20 – 30 % от общего давления реакционной смеси).

**Личный вклад соискателя.** В диссертации изложены результаты научно-исследовательских работ, выполненных автором лично и в соавторстве. В совместно опубликованных научных работах автору принадлежат: определение цели и постановка задач исследований, математический анализ физико – химических процессов при термическом разложении моносилана в кипящем слое, обоснование методик экспериментальных исследований, данные, полученные при непосредственном проведении исследований, результаты анализа и формулировки выводов.

Автор диссертационной работы в качестве начальника опытной лаборатории РГУП «Завод «Измеритель» (г. Новополоцк) принимал личное участие в создании опытного участка получения поликристаллического кремния из побочного продукта переработки апатита Гомельского химического завода в ходе работ по НИОКР № госрегистрации 19993675 и НИОКР № госрегистрации 2002967.

Определение целей и задач исследований, интерпретация и обобщение научных результатов проводились совместно с научным руководителем диссертации, д.т.н., проф. А.П. Достанко; к.т.н., проф. В.П. Василевичем; в.н.с ГНУ «ИТМО НАН Беларуси», к.х.н. Л.М. Виноградовым, м.н.с. ГНУ «ИТМО НАН Беларуси» А.В.Акуlichem.

**Апробация результатов диссертации.** Материалы, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на 3 конференциях: XIV Международном конгрессе по гелиоэнергетике «EuroSun 2004» (Фрайбург, ФРГ, 2004 г.); международной конференции «Кремний – 2004» (Иркутск, РФ, 2004 г.); III Международной научно – технической конференции «Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств» (Новополоцк, РБ, 2003 г.).

**Опубликованность результатов.** По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах, 3 статьи в научно – технических сборниках и сборниках материалов научных конференций, 1 тезисы доклада. Общий объем опубликованных по теме диссертации материалов составляет 43 страницы. Без соавторства опубликованы 2 работы (12 стр.).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, 4 глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертации составляет 160 страниц, в том числе 98 страниц основного текста, 37 иллюстраций на 34 страницах, 4 таблицы на 4 страницах, список использованных источников из 103 наименований на 8 страницах и 8 приложений на 16 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана общая оценка современного этапа развития индустрии производства фотоэлектрических преобразователей, проанализированы пути решения проблемы дефицита поликристаллического кремния для фотоэлектрических преобразователей, дана оценка эффективности современных методов получения поликристаллического кремния.

**В общей характеристике работы** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен анализ современных методов и оборудования для производства поликристаллического кремния. Проанализированы особенности наиболее распространенной технологии получения поликристаллического кремния – хлорсилановой. Показано, что хлорсилановая технология получения поликристаллического кремния в реакторе стержневого типа является непригодной для получения поликристаллического кремния, используемого в производстве солнечных элементов, в связи с чем применение данного метода не может решить проблему дефицита «солнечного» кремния. Проведен анализ новых ме-



тодов получения поликристаллического кремния. Показано, что большинство новых методов получения поликристаллического кремния (моносилановая технология получения поликристаллического кремния в реакторе стержневого типа, металлургические методы, усовершенствованные варианты хлорсилановой технологии) непригодны для получения поликристаллического кремния, используемого в производстве солнечных элементов. В качестве наиболее перспективного метода получения дешевого поликристаллического кремния выделена технология получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя.

**Вторая глава** посвящена расчету конструктивных параметров реактора кипящего слоя и технологических режимов процесса получения гранулированного кремния.

Разработана методика расчета конструктивных параметров реактора кипящего слоя. Получено уравнение для расчета объема исходной загрузки гранул в реактор. Приведены уравнения для расчета основных геометрических размеров реактора.

Проведен анализ процессов теплопереноса при термическом разложении моносилана в реакторе кипящего слоя. Получено уравнение для расчета минимальной мощности, необходимой для инициирования процесса:

$$P_{SiH_4} = \eta_{SiH_4} \int_{T_1}^{T_2} C_{pSiH_4} \cdot dT + \eta_{разб} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p^{разб} \cdot dT, \quad (1)$$

где  $\eta_{SiH_4}$  — скорость подачи моносилана в реактор, моль/с;  $C_{pSiH_4}$  — молярная теплоемкость моносилана, Дж/(моль·К);  $C_p^{разб}$  — молярная теплоемкость газоразбавителя, Дж/(моль·К),  $T$  — температура, К.

Уравнение (1) позволяет рассчитать мощность нагревателей реактора, необходимую для инициирования процесса. При этом в установившемся режиме мощность нагревателя может быть уменьшена на величину теплового эффекта химической реакции термического разложения моносилана (реакция является экзотермической и имеет тепловой эффект  $\Delta H_{SiH_4} = -20,95$  кДж/моль).

Получено уравнение для расчета минимальной поверхности теплоотвода, при которой температура газораспределителя поддерживается ниже температуры начала интенсивного термического разложения моносилана (350 °С):

$$F_T \geq \frac{C_{z.p.} \cdot M_{z.p.}}{\Delta t \cdot K_T}, \quad (2)$$

где  $C_{z.p.}$  — теплоемкость материала газораспределительной решетки, Дж/(кг·К);  $M_{z.p.}$  — масса газораспределительной решетки, кг;  $t$  — время, с;  $K_T$  — коэффициент теплопередачи от слоя к хладагенту через стенку теплообменного элемента, который может быть рассчитан из выражения:

$$K_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha'} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{1}{\alpha_x'}}, \quad (3)$$

где  $\alpha'$  — средний коэффициент теплоотдачи от слоя к стенке теплообменной поверхности, Дж/(с·м<sup>2</sup>·К);  $\alpha_x'$  — коэффициент теплоотдачи от хладагента, протекающего внутри контура охлаждения, к его стенке, Дж/(с·м<sup>2</sup>·К);  $\delta_{cm}$  — толщина стенки теплообменного элемента, м;  $\lambda_{cm}$  — коэффициент теплопроводности стенки, Дж/(с·м·К).

Расчет поверхности теплообмена из уравнения (2) позволяет определить габаритные размеры канала охлаждения газораспределительной решетки реактора для заданной формы канала.

Получено уравнение для расчета минимального расхода охлаждающего агента  $u_x$ , при котором обеспечивается поддержание температуры газораспределителя ниже 350°C:

$$u_x^{0.8} \geq \frac{d_{mp}^{0.2} \cdot \nu_x^{0.38} \cdot \lambda_x^{-0.57} \cdot \delta_{cm} \cdot C_{z.p.} \cdot M_{z.p.}}{C_x^{0.43} \cdot \rho_x^{0.43} \cdot (F_T \cdot \lambda_{cm} - C_{z.p.} \cdot M_{z.p.} \cdot \delta_{cm})}, \quad (4)$$

где  $C_x$  — теплоемкость хладагента, Дж/(моль·К);  $d_{mp}$  — диаметр цилиндрической части реактора, м;  $\nu_x$  — динамическая вязкость хладагента, Па·с;  $\rho_x$  — плотность хладагента, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_x$  — коэффициент теплопроводности хладагента, Вт/(м·К).

При температурах газораспределителя ниже 350°C исключается закупори-

вание газораспределительной решетки, происходящее вследствие осаждения на ней продуктов термического разложения моносилана.

В результате математического анализа процесса роста гранул кремния получено дифференциальное уравнение роста гранул кремния в кипящем слое:

$$\frac{d(d_{zp})}{dt} = \frac{W_{SiH_4}(t) \cdot M_{Si} \cdot d_0}{3 \cdot \rho_{Si} \cdot S \cdot H \cdot (1 - \varepsilon)}, \quad (5)$$

где  $W_{SiH_4}$  — скорость гетерогенного термического разложения моносилана, моль/с;  $M_{Si}$  — молярная масса кремния, г/моль;  $d_0$  — начальный диаметр гранул, см;  $\rho_{Si}$  — плотность кремния, г/см<sup>3</sup>;  $S$  — площадь сечения реактора, см<sup>2</sup>;  $H$  — высота слоя гранул, см.

В уравнении (5) скорость гетерогенного разложения моносилана может быть рассчитана из уравнения:

$$W_{SiH_4}(t) = \frac{k_{s0} \cdot \frac{S}{V}(t)}{1 + K_{H_2} \cdot R \cdot T \cdot C_{H_2}(t) + K_{SiH_4} \cdot R \cdot T \cdot C_{SiH_4}(t)} \cdot C_{SiH_4}(t), \quad (6)$$

где концентрации моносилана  $C_{SiH_4}(t)$  и водорода  $C_{H_2}(t)$  являются функциями времени и начальной концентрации веществ в реакционной зоне:

$$C_{SiH_4}(t) = C_{SiH_{40}} \cdot e^{-kt}, \quad (7)$$

$$C_{H_2}(t) = C_{H_{20}} + 2\Delta C_{SiH_4}, \quad (8)$$

где  $C_{H_{20}}$  — начальная концентрация водорода в реакционной зоне, моль/см<sup>3</sup>;  $C_{SiH_{40}}$  — начальная концентрация моносилана в реакционной зоне, моль/см<sup>3</sup>;  $k$  — константа скорости химической реакции, с<sup>-1</sup>.

Удельная площадь поверхности слоя ( $S/V$ ) также является функцией времени:

$$\frac{S}{V}(t) = \frac{\pi \cdot d_{zp}^2(t) \cdot (1 - \varepsilon_0)}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_{zp}^3(t) \cdot V \cdot \varepsilon_0} = \frac{6}{d_{zp}(t)} \cdot \frac{1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}, \quad (9)$$

$R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К),  $T$  — температура, К;

$K_{SiH_4}$  — константа замедления реакции моносиланом,  $\text{Па}^{-1}$ ;  $K_{H_2}$  — константа замедления реакции водородом,  $\text{Па}^{-1}$ ;  $k_{s0}$  — кажущаяся константа скорости гетерогенной реакции первого порядка,  $\text{м/с}$ .

Расчетная зависимость диаметра гранул от времени, полученная в результате численного решения уравнения (7), представлена на рис. 1.

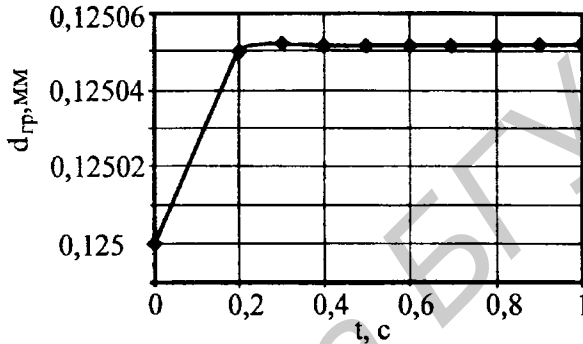


Рис. 1. Расчетная зависимость диаметра гранул от времени

Уравнение (5) может быть использовано при расчете скорости псевдооживления гранул слоя, которая определяется из уравнения Тодеса:

$$Re = \frac{Ar}{1400 + 5.22 \cdot \sqrt{Ar}}, \quad (10)$$

где  $Re$  — критерий Рейнольдса;  $Ar$  — критерий Архимеда.

При этом

$$Re = \frac{u_0 \cdot d}{\nu}, \quad (11)$$

$$Ar = \frac{g \cdot d^3}{\nu^2} \cdot \frac{(\rho_m - \rho_z)}{\rho_z}, \quad (12)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ ;  $d$  — средний диаметр гранул,  $\text{м}$ ;  $\nu$  — кинематический коэффициент вязкости газа,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\rho_m$  — плотность гранул,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\rho_z$  — плотность псевдооживающего газа,  $\text{кг/м}^3$ .

Как следует из уравнений (10) – (12), скорость псевдооживления в процессе по-

лучения гранулированного кремния в кипящем слое является функцией диаметра гранул, который может быть рассчитан с помощью уравнений (5)–(9). Уравнения (5)–(12), позволяющие рассчитать диаметр гранул  $d_{zp}$  и соответствующую ему скорость псевдооживления  $u_0$  в любой момент времени, могут использоваться при автоматизации управления технологическим процессом.

Получены выражения для определения минимального  $d_{zp}^{\min}$  и максимального  $d_{zp}^{\max}$  диаметров гранул, обеспечивающих заданную степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний:

$$Z \cdot \frac{g \cdot d_{zp}^{\min} \cdot \frac{\rho_{Si} - \rho_{SiH_4}}{\rho_{SiH_4}}}{v} \geq \frac{4 \cdot \pi \cdot M_{SiH_4}}{\pi^2 \cdot M_{Si} \cdot \rho_{SiH_4}}, \quad (13)$$

$$d_{zp}^{\min} \cdot (1400 + 5.22 \cdot \sqrt{\frac{g \cdot d_{zp}^{\min 3} \cdot \frac{\rho_{Si} - \rho_{SiH_4}}{\rho_{SiH_4}}}{v^2}})$$

$$d_{zp}^{\max} \leq \frac{t \cdot \varepsilon \cdot (1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{SiH_4} \cdot P_{SiH_4}) \cdot (-\ln(1 - X))}{6 \cdot k_{s0} \cdot (1 - \varepsilon)}, \quad (14)$$

где  $V$  — коэффициент кинематической вязкости моносилана,  $m^2/c$ ;  $\rho_{SiH_4}$  — плотность моносилана,  $кг/м^3$ ;  $M_{SiH_4}$  — молярная масса моносилана,  $г/моль$ .

Получено выражение, определяющее граничные значения диапазона скоростей подачи реакционной смеси в реактор, в котором обеспечивается заданная степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний:

$$u_0 \leq u \leq \frac{k \cdot V_a}{(-\ln(1 - X_{zem}))}, \quad (15)$$

где  $u_0$  — скорость псевдооживления,  $м/с$ ;  $V_a$  — объем аппарата,  $м^3$ .

В результате расчета согласно выражений (13) и (15) применительно к разработанному лабораторному реактору кипящего слоя, установлено, что снижение степени преобразования ниже заданного значения происходит при диаметрах гранул более 0,315 мм и числах псевдооживления менее 3 и более 8.

Проведен анализ влияния водорода на характер протекания реакции термического разложения моносилана в кипящем слое. Для определения степе-

ни преобразования моносила в продукты гомогенных реакций уравнение термического разложения моносила представлено в виде:

$$\frac{dX_{20M}}{(1 - X_{20M})} = \frac{k_{v0} \cdot dt}{1 + K_U \cdot P_H}, \quad (16)$$

где  $X$  — общая степень разложения моносила;  $X_{20M}$  — степень преобразования моносила в продукты гомогенных реакций.

Расчетная зависимость степени преобразования моносила в продукты гомогенной реакции от парциального давления водорода в реакционной смеси представлена на рис. 2. Как следует из рис. 2, при увеличении парциального давления водорода в смеси более 30%, снижение степени преобразования моносила в продукты гомогенной реакции замедляется, вследствие чего дальнейшее разбавление моносила водородом нецелесообразно. В то же время, при парциальных давлениях водорода менее 20% от общего давления смеси, степень преобразования моносила в продукты гомогенных реакций высока, в связи с чем оптимальным представляется проведение процесса при парциальном давлении водорода в смеси 20–30%.

**В третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований процесса термического разложения моносила в реакторе кипящего слоя. Исследован температурный режим реактора кипящего слоя. Показано, что в ходе химической реакции термического разложения моносила в кипящем слое наблюдается выравнивание температуры по всей высоте нагреваемой части реактора (рис. 3). Экспериментально определен удельный расход элект-

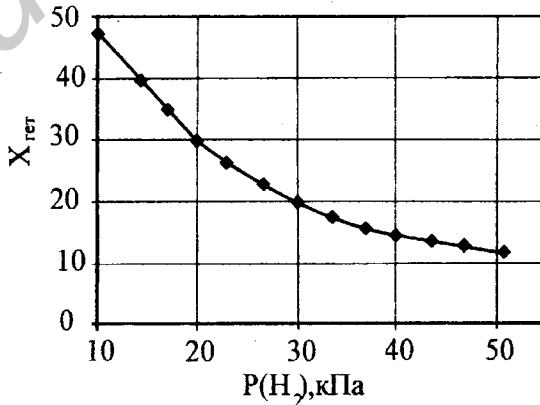


Рис. 2. Расчетная зависимость степени преобразования моносила в продукты гомогенных реакций от парциального давления водорода в реакционной смеси.

Абсолютное давление в реакторе 100 кПа

рической энергии на проведение процесса. Показано, что технологический процесс получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя характеризуется значительным (более чем в 50 раз) снижением затрат электрической энергии на получение 1 кг поликристаллического кремния по сравнению с технологическим процессом в реакторе стержневого типа. Показано, что снижение затрат электрической энергии в данном случае обусловлено уменьшением тепловых потерь, что связано с уменьшением площади принудительно охлаждаемой поверхности в реакторе кипящего слоя.

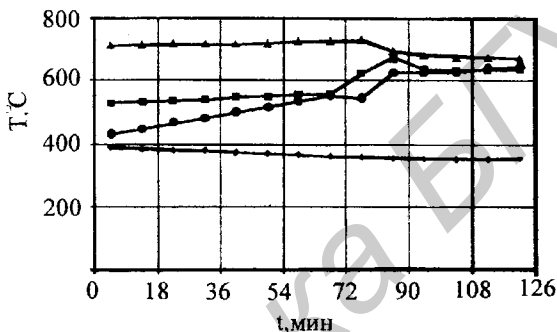


Рис. 3. Зависимость температуры от времени в различных зонах по высоте реактора ◆—зона 1; ●—зона 4; ■—зона 2; ▲—зона 3

Экспериментально определены основные показатели технологического процесса получения гранулированного кремния в реакторе кипящего слоя. Показано, что технология получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя характеризуется значительным увеличением производительности (около 5 раз) при высокой степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний (91%).

Исследовано влияние скорости подачи реакционной смеси в реактор на степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний. Установлено, что увеличение числа псевдооживления  $u/u_0$  выше значения, рассчитанного из уравнения (15), приводит к снижению степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний, что может быть объяснено уменьшением времени пребывания реакционной смеси в слое. Зависимости степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний числа псевдооживления  $u/u_0$  для различных диаметров гранул представлены на рис. 4–5.

Исследовано влияние зависимости степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний от диаметра гранул слоя (рис. 6). Установлено, что увеличение диаметра гранул слоя выше максимального значения, рассчитан-

ного из выражения (14), приводит к снижению степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний  $X_{\text{гет}}$  ниже заданного значения, что объясняется значительным ростом скорости псевдооживления с увеличением диаметра гранул и уменьшением времени пребывания реакционной смеси в слое.

Исследовано влияние водорода на характер протекания химической реакции термического разложения моносилана в кипящем слое. Установлено, что увеличение парциального давления водорода в реакционной смеси сопровождается уменьшением количества продуктов гомогенных реакций в конечном продукте. Вместе с тем, увеличение количества водорода в смеси сопровождается снижением производительности процесса из-за уменьшения количества подаваемого в реактор моносилана, в связи с чем оптимальным представляется проведение технологического процесса при парциальных давлениях водорода 20 – 30 % от общего давления реакционной смеси (рис. 7).

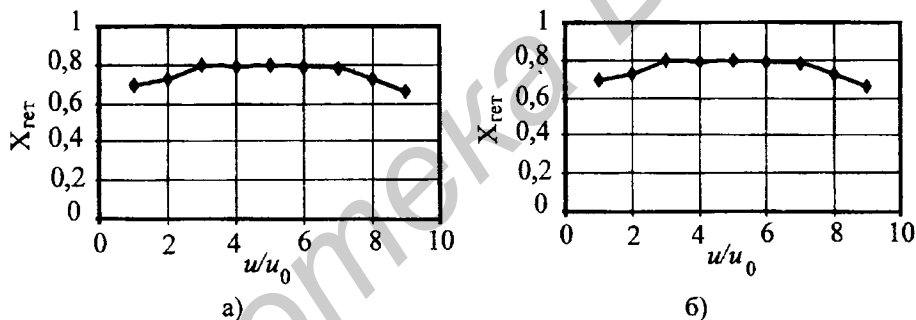


Рис. 4. Экспериментальная зависимость степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний от числа псевдооживления для гранул диаметра 0,125 мм (а) и 0,250 мм (б)

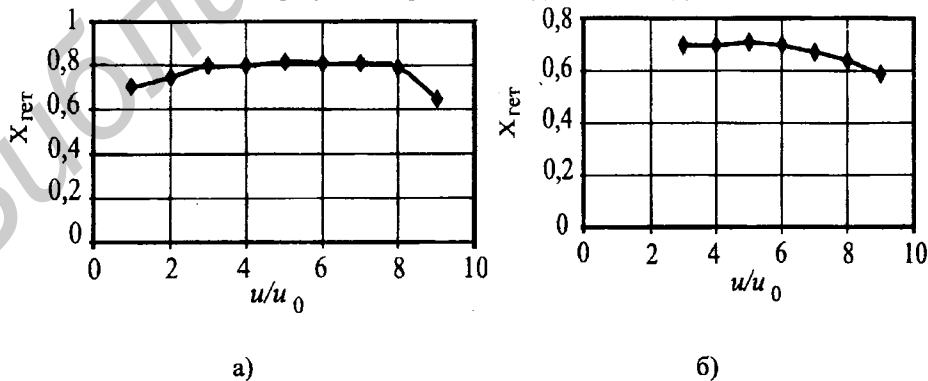


Рис 5. Экспериментальная зависимость степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний от числа псевдооживления для гранул диаметра 0,397 мм (а) и 0,500 мм (б)



Проведено исследование параметров гранул для исходного гранулированного кремния и гранулированного кремния, полученного термическим разложением моносилана в реакторе кипящего слоя. Обнаружены различия исходных и полученных гранул по длине, ширине и фактору формы. Для исходных гранул данные параметры составили 336 мкм, 346 мкм и 0,8 соответственно. Аналогичные показатели для конечных гранул составили 478 мкм, 479 мкм и 0,99. Проведено исследование фазового состава и определение параметров кристаллической решетки для исходного и конечного гранулированного кремния. Проведен анализ примесного состава гранулированного кремния методом искровой масс-спектрометрии. Определено содержание бора и фосфора в полученных гранулах. Анализ примесного состава показал, что полученный гранулированный кремний пригоден для использования в производстве солнечных элементов.

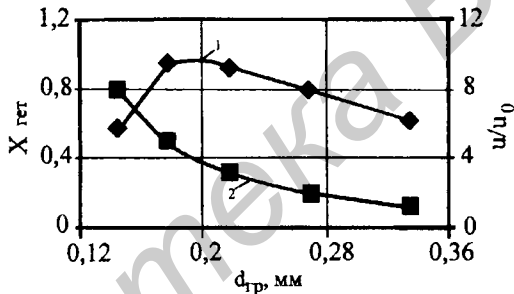


Рис. 6. Экспериментальная зависимость числа псевдооживления  $u/u_0$  и степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний от диаметра гранул. Скорость подачи реакционной смеси в реактор  $u=6,3$  см/с. 1 —  $X_{грт}$ ; 2 —  $u/u_0$

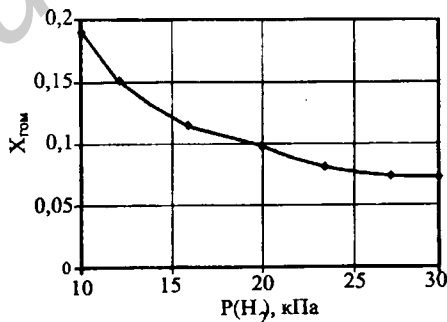


Рис. 7. Экспериментальная зависимость степени преобразования моносилана в продукты гомогенных реакций от парциального давления водорода в реакционной смеси

**Четвертая глава** посвящена разработке основ промышленной технологии получения гранулированного кремния из моносилана. Предложены схе-

мы технологического оборудования для получения гранулированного кремния, регламентирована работа оборудования в промышленных условиях. Предложена схема производства гранулированного кремния. Разработана временная диаграмма организации работы в производстве гранулированного кремния.

*В приложениях* представлены спецификации к технологическим схемам разработанного оборудования, а также акты использования результатов диссертационной работы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены основные закономерности и получено уравнение роста гранул кремния в кипящем слое при термическом разложении моносилана, что создает математическую основу для автоматизации технологического процесса [1, 5].

2. Разработана лабораторная технология получения гранулированного кремния из моносилана, обеспечивающая значительное (до 5 раз) увеличение производительности по сравнению с технологией получения поликристаллического кремния в реакторе стержневого типа и существенное (до 50 раз) снижение затрат электрической энергии на получение 1 кг поликристаллического кремния. Установлено, что гранулированный кремний, полученный с применением разработанной технологии, пригоден для использования в производстве солнечных элементов [4, 6, 7, 8].

3. Установлены закономерности влияния диаметра псевдоожижаемых гранул слоя и скорости подачи реакционной смеси в реактор на характер протекания реакции термического разложения моносилана в реакторе кипящего слоя. Определены граничные значения данных параметров процесса, при которых обеспечивается заданная степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний [6].

4. Показано, что наиболее эффективное подавление гомогенной составляющей химической реакции термического разложения моносилана в сочетании с высокой производительностью и малой энергоемкостью процесса обеспечивается в узком интервале парциальных давлений водорода в смеси (20–30% от общего давления реакционной смеси) [6].

5. Разработаны основы технологии получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя, включая разработку аппаратного комплекса, структурной схемы технологического процесса, регламентов работы оборудования. Обосновано использование шестистадийной схемы скоростного выращивания гранул в производстве гранулированного кремния [2, 3, 9].

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

### Статьи в научных журналах

1. Кайдов О.Л., Достанко А.П. Теоретическое моделирование процесса получения поликристаллического гранулированного кремния в реакторе кипящего слоя // Известия Белорусской инженерной академии. — 2003. — № 1(15)/2. — С. 151—153.
2. Васюков А.В., Василевич В.П., Кайдов О.Л. Предпосылки создания на территории Витебской области «Кремниевой долины» // Вестник Полоцкого государственного университета. — 2005. — №2. — С. 104—107.
3. Достанко А.П., Василевич В.П., Кайдов О.Л. Тенденции и перспективы развития технологии и производства поликристаллического кремния для фотоэлектрических преобразователей // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. — 2005. — № 1(9). — С. 73—80.
4. Достанко А.П., Кайдов О.Л., Василевич В.П., Степаненко В.Н., Хитько В.И., Виноградов Л.М., Акулич А.В., Васюков А.В., Глушко Е. В. Энергосберегающая технология получения поликристаллического кремния солнечного качества из отходов переработки апатита на Гомельском химическом заводе // Доклады национальной Академии наук Беларуси. — 2005. — №3. — С. 56—60.
5. Кайдов О.Л. Некоторые аспекты математического моделирования процесса получения гранулированного кремния из моносилана // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. — 2005. — №2(10) — С. 112—115.

### Статьи в сборниках трудов

6. Бородуля В. А., Виноградов Л.М., Акулич А.В., Рабинович О.С., Гринчук П.С., Степаненко В.Н., Василевич В.П., Васюков А.В., Кайдов О.Л. Пиролитическое разложение моносилана в реакторе кипящего слоя с образованием гранулированного кремния // Тепло-и массоперенос-2003: Сб. науч. тр. — Минск — 2003. — С. 64—69.

### Материалы научных конференций

7. Kaidau A. Production of Crystalline Silicon from Re-Use row Materials of Apatite Production to be Used in PV-Systems. // EuroSun 2004: Proceedings of XIVth. Intern. Sonnenforum. — Freiburg 2004. — P 562- 569.

8. Кайдов О.Л., Акулич А.В. Перспективы развития технологии получения поликристаллического кремния // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы III Международной научно-технической конференции — Новополоцк: ПГУ, 2004. — С. 170 — 173.

#### Тезисы докладов

9. Василевич В.П., Достанко А.П., Кайдов О.Л. Фторидно-гидридная технология получения гранулированного кремния солнечного качества из вторичного продукта переработки апатита // «Кремний-2004»: Материалы международной конференции. — Иркутск, 2004. — С. 37.



## РЭЗІЮМЭ

Кайдаў Алег Леанідавіч.

Тэхналогія атрымання гранулаванага крэмнія з монасілана ў  
рэактары кіпячага слою

**Ключавыя словы:** тэрмічны расклад монасілана; кіпячы слой; закамернасці росту гранулаў крэмнію; ступень пераўтварэння монасілана ў полікрысталічны крэмній.

**Аб'ектам даследавання** з'яўляецца кіпячы слой гранулаў крэмнію.  
**Прадметам даследавання** з'яўляецца працэс тэрмічнага раскладу монасілана ў кіпячым слоі гранулаў крэмнію.

**Мэтай работы** з'яўляецца распрацоўка высокаэфектыўнай тэхналогіі атрымання полікрысталічнага крэмнія з монасілана метадам тэрмічнага раскладу монасілана ў рэактары кіпячага слою.

Распрацавана тэхналогія атрымання полікрысталічнага крэмнія з монасілана, якая забяспечвае значнае павышэнне магутнасці і памяншэнне выдаткаў электрычнай энергіі на правядзенне працэса ў параўнанні з традыцыйнай тэхналогіяй.

Атрымана ўраўненне росту гранулаў крэмнія ў кіпячым слоі. Тэарэтычна прааналізавана залежнасць ступені пераўтварэння монасілана ў полікрысталічны крэмній ад хуткасці падачы рэакцыйнай сумесі ў рэактар і дыяметру гранулаў слою, вызначаны межы змянення дадзеных параметраў працэса, ў якіх забяспечваецца зададзеная ступень пераўтварэння монасілана ў полікрысталічны крэмній. Прааналізавана уздзеянне вадарода на характар рэакцыі тэрмічнага раскладу монасілана ў кіпячым слоі. Вызначаны аптымальны дыяпазон парцыяльных ціскаў вадароду ў рэакцыйнай сумесі.

Эксперыментальна паказана істотнае павелічэнне магутнасці і зніжэнне выдаткаў электрычнай энергіі ў рэактары кіпячага слою. Даследавана залежнасць ступені пераўтварэння монасілана ў полікрысталічны крэмній ад хуткасці падачы рэакцыйнай сумесі ў рэактар і дыяметру гранулаў слою. Вызначаны аптымальныя дыяпазоны змянення дадзеных тэхналагічных параметраў працэса. Даследавана уздзеянне вадарода на працэс тэрмічнага распаду монасілана, вызначаны аптымальны дыяпазон парцыяльных ціскаў вадарода ў рэакцыйнай сумесі.

Результаты дысертацыйнай работы выкарыстаны пры стварэнні эксперыментальнага ўчастка атрымання полікрысталічнага крэмнія в атходу апрацоўкі апатыта на РГУП «Завод «Вымяральнік».

## РЕЗЮМЕ

Кайдов Олег Леонидович

Технология получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя

**Ключевые слова:** термическое разложение моносилана; кипящий слой; закономерности роста гранул кремния; степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний.

**Объектом исследования** является псевдооживленный слой гранул кремния. **Предметом исследования** является процесс термического разложения моносилана в псевдооживленном слое гранул кремния.

**Целью работы** является разработка высокоэффективной технологии получения поликристаллического кремния из моносилана методом термического разложения моносилана в реакторе кипящего слоя.

Разработана технология получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя, обеспечивающая значительное увеличение производительности и снижение затрат электрической энергии на проведение процесса по сравнению с традиционной технологией.

Получено уравнение роста гранул кремния в кипящем слое. Теоретически исследована зависимость степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний от скорости подачи реакционной смеси в реактор и диаметра гранул слоя, определены границы изменения данных параметров процесса, в которых обеспечивается заданная степень преобразования моносилана в поликристаллический кремний. Проанализировано воздействие водорода на характер реакции термического разложения моносилана в кипящем слое. Определен оптимальный диапазон парциальных давлений в реакционной смеси.

Экспериментально показано существенное увеличение производительности и снижение энергопотребления в реакторе кипящего слоя. Исследована зависимость степени преобразования моносилана в поликристаллический кремний от скорости подачи реакционной смеси и диаметра гранул слоя. Определены оптимальные диапазоны значений данных технологических параметров процесса. Исследовано влияние водорода на процесс термического разложения моносилана в кипящем слое, определен оптимальный диапазон парциальных давлений водорода в реакционной смеси.

Результаты диссертационной работы использованы при создании опытного участка получения поликристаллического кремния из побочного продукта переработки апатита на РПУП «Завод «Измеритель».

## SUMMARY

Aleh L. Kaidau

### Technology of Production granular Silicon from Monosilane in fluidized bed Reactor

**Key words:** monosilane thermal decomposition; fluidized bed; rules of silicon granules grows; transformation degree of monosilane to polycrystalline silicon.

**Object of investigation:** fluidized layer of silicon granules. **Subject of investigation:** process of thermal decomposition of monosilane in fluidized layer of silicon granules;

**The aim of the work** is development of high-efficient technology of producing polycrystalline silicon from monosilane by thermal decomposition of monosilane in fluidized bed reactor.

The technology of production of polycrystalline silicon from monosilane in fluidized bed reactor, which characterized of essential increasing of productivity and decreasing of outgoing of electrical energy carrying out process, were developed.

The equation of granules grows in fluidized bed reactor were received. The dependence of degree of transformation of monosilane to polycrystalline silicon vs. advance speed of reaction mixture to reactor and granules diameter was theoretically researched, the limits of advance speed of reaction mixture to reactor and granules diameter, in which maximum degree of transformation of monosilane to polycrystalline silicon is provided, were defined

The influence of hydrogen on thermal decomposition of monosilane in fluidized bed was theoretically analyzed. The optimum range of partial pressure in reaction mixture was defined.

The essential increasing of productivity and power intensity decreasing in fluidized bed reactor was shown. The dependence of transformation degree of monosilane to polycrystalline silicon vs. advance speed and granules diameter in reaction layer was experimentally research. The range of modification of technological parameters, in which adjusted transformation degree of monosilane to polycrystalline silicon provided, was defined. The influence of hydrogen on thermal decomposition of monosilane in fluidized bed were researched, the optimal range of partial pressure of hydrogen in reaction mixture were defined.

The results of dissertation was used for the development shop creating polycrystalline silicon from apatite production re-use raw materials at «Izmeritel» plant.

КАЙДОВ ОЛЕГ ЛЕОНИДОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО  
КРЕМНИЯ ИЗ МОНОСИЛАНА В РЕАКТОРЕ  
КИПЯЩЕГО СЛОЯ**

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	26.09.2005.	Формат 60x84 1/16.	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Печать ризографическая.		Усл. печ. л. 1,63.
Уч.-изд. л. 1,3.	Тираж 60 экз.		Заказ 598.

---

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»  
Лицензия на осуществление издательской деятельности №02330/0056964 от 01.04.2004.  
Лицензия на осуществление полиграфической деятельности №02330/0131518 от 30.04.2004.  
220013, Минск, П. Бровки, 6.