

УДК 621.315.592

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

**И. Ф. Червоний**

Доктор технических наук, профессор, заведующий  
кафедрой\*

Контактный тел.: (061) 223-82-61, 050-637-01-21

E-mail: rot44@yandex.ru

**Ю. В. Реков**

Генеральный директор

ЧАО «Завод полупроводников», г. Запорожье  
ул. Тепличная, 16, г. Запорожье, Украина, 69600

Контактный тел.: (061) 223-82-61

E-mail: rot44@yandex.ru

**С. Г. Егоров**

Кандидат технических наук, доцент\*

Контактный тел.: (061) 223-82-82

E-mail: egrv@rambler.ru

**Р. Н. Воляр**

Старший преподаватель

\*Кафедра металлургии цветных металлов  
Запорожская государственная инженерная академия  
пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

Контактный тел.: (061) 223-82-82, 068-451-91-07

E-mail: voron@meta.ua

*Виконано термодинамічний аналіз реакцій, що протікають в процесі гідрохлорування технічного кремнію. Показано, що найбільший інтерес представляє використання каталітичних реакцій, які здатні значно підвищити ефективність процесу гідрохлорування технічного кремнію*

*Ключові слова: полікристалічний кремній, хлорування, трихлорсилан*

*Выполнен термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе гидрохлорирования технического кремния. Показано, что наибольший интерес представляет использование каталитических реакций, которые способны значительно повысить эффективность процесса гидрохлорирования технического кремния*

*Ключевые слова: поликристаллический кремний, хлорирование, трихлорсилан*

*The thermodynamic analysis of the reactions proceeding in the course of a hydrochlorination of technical silicon is made. It is shown that the greatest interest represents use of catalytic reactions which are capable to raise considerably efficiency of process of a hydrochlorination of technical silicon*

*Keywords: polycrystalline silicon, chlorination, trichlorosilane*

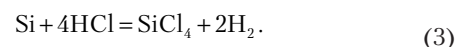
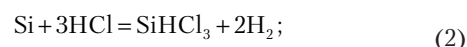
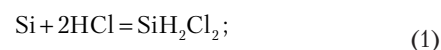
## Введение

Для производства монокристаллического кремния для нужд электроники, электротехники и альтернативной солнечной электроэнергетики используется поликристаллический кремний. Технологический цикл производства поликристаллического кремния состоит из ряда последовательных операций, которые обеспечивают необходимую степень чистоты материала [1]. Общеизвестная и применяемая многие десятилетия технология включает карботермическое восстановление кварцитов с получением технического кремния (по зарубежной классификации – металлургический кремний), хлорирование этого кремния, ректификационную очистку полученных силанов, водородное восстановление силанов до элементарного кремния в виде стержней поликристаллического кремния и выращивание монокристаллического кремния методами Чохральского или бестигельной зонной плавки (рис. 1).

Такая технологическая схема является энергоемкой, а основным ее звеном является хлоридная тех-

нология. В то же время хлоридная часть технологии имеет недостаточный выход готового продукта, вследствие образования и необходимости переработки продуктов промежуточных реакций хлорирования. Это затрудняет насыщение рынка поликристаллическим кремнием заданного качества. По данным работы [2] к 2012 году для изготовления 20 ГВт/год потребуется увеличить производство поликристаллического кремния до 200 тыс.т/год.

Промышленное производство трихлосилана ( $\text{SiHCl}_3$ ) основано на процессе гидрохлорирования ( $\text{HCl}$ ) технического кремния в специальных реакторах кипящего (псевдооживленного) слоя [1]. При этом процесс гидрохлорирования осуществляется по трем направлениям, с получением побочных продуктов



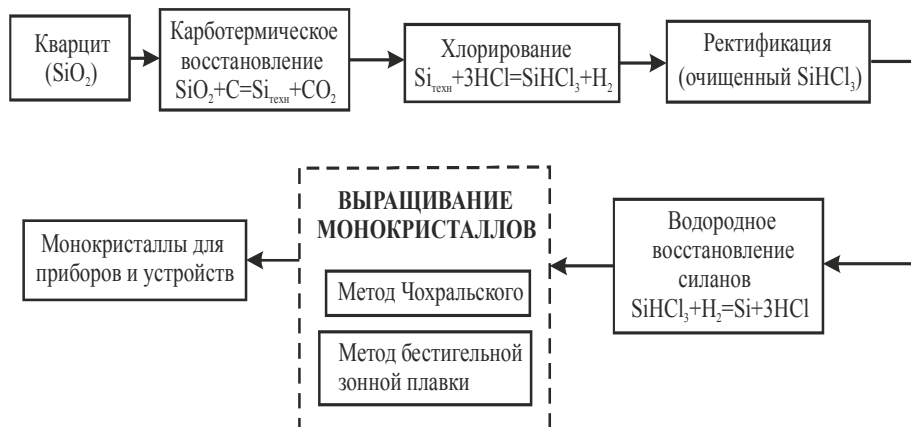


Рис. 1. Технологическая схема производства кремния

Получение побочных продуктов реакции в виде дихлорсилана ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) и тетрахлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) вызывает к необходимости выполнение дополнительных технологических операций для выделения трихлорсилана и дополнительной переработке побочных продуктов.

Для создания замкнутой технологической линии фирмой «Siliken» [3] предлагается после ректификации отделенные тетрахлорид кремния и водород возвращать на передел гидрохлорирования, обеспечивая при этом повышение коэффициента использования исходных продуктов и выхода заданного оконечного продукта – трихлорсилана (рис. 2).

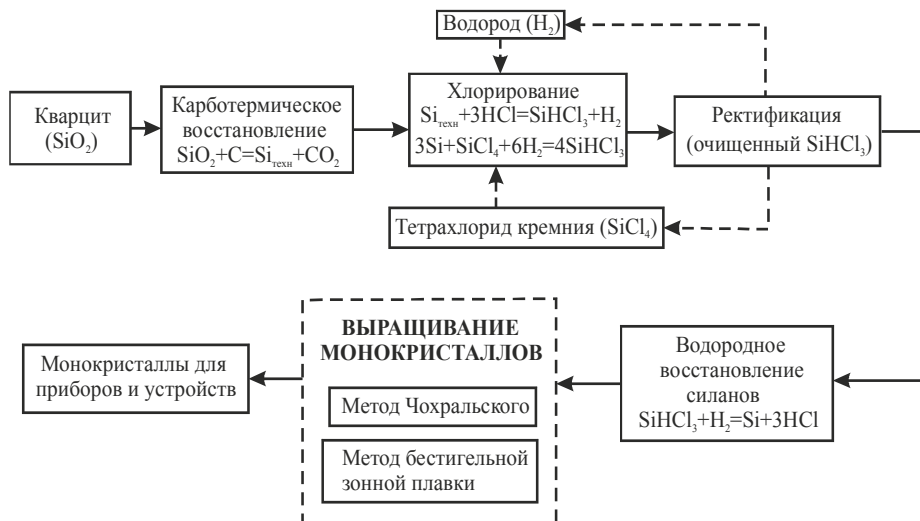
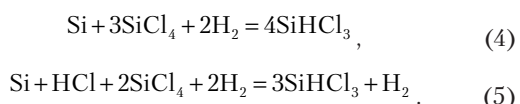
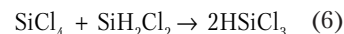


Рис. 2. Схема производства кремния с рециклингом продуктов гидрохлорирования

Возврат продуктов ректификации обеспечивает, по мнению авторов, повышение эффективности процесса гидрохлорирования с возможным протеканием реакций



В работе [4] предлагаются побочные продукты реакции гидрохлорирования – тетрахлорид кремния и дихлорсилан ( $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) преобразовывать в трихлорсилан по реакции (рис. 3)



По данным авторов этой работы эта реакция возможна при температуре окружающей среды в замкнутом цикле производства трихлорсилана и она достаточно легко контролируется и управляется.

### Цель настоящей работы

Выполнение термодинамического анализа протекающих при гидрохлорировании технического кремния реакций, а также реакций при возврате продуктов побочных реакций на передел гидрохлорирования при организации замкнутого цикла при производстве трихлорсилана.

### Выполнение исследований и обсуждение результатов

Для проведения термодинамического анализа была использована специализированная программа [5]. Расчеты выполнялись для компонентов, взятых стехиометрическом соотношении. Изменение энергии Гиббса определяли в диапазоне температур от 273 до 1000 К. Зависимость изменения энергии Гиббса для реакций (1)-(3) представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что для всех реакций изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение, что говорит о возможности протекания реакций гидрохлорирования технического кремния с образованием трех продуктов реакций.

При этом реакция образования тетрахлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) имеет больший приоритет в рассмотренных условиях.

В работах [3, 4] рассматриваются и предлагаются технологические варианты проведения гидрохлорирования с возвратом по замкнутому циклу продуктов ректификации на передел гидрохлорирования (урав-

нения (4) и (5), рисунок 2) или выделения тетрахло- рида кремния и дихлорсилана и преобразование их в трихлорсилан (уравнение (6), рисунок 3). Результа- ты термодинамических расчетов для реакций (4)-(6) представлены на рисунке 5.

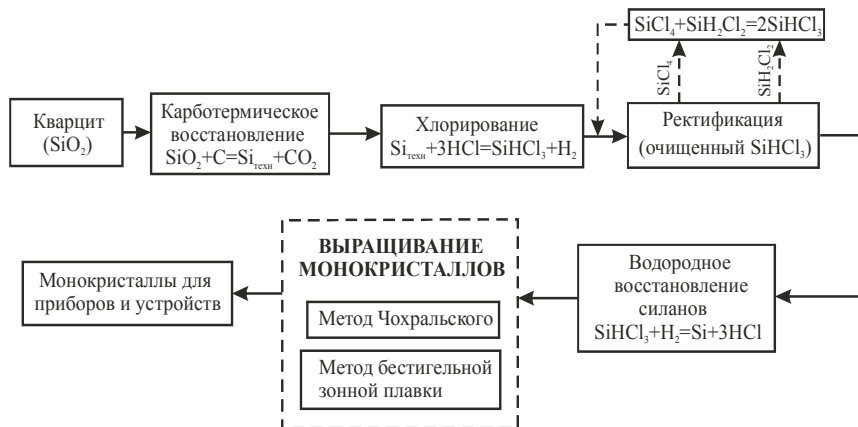


Рис. 3. Схема производства кремния с дополнительной переработкой побочных продуктов гидрохлорирования

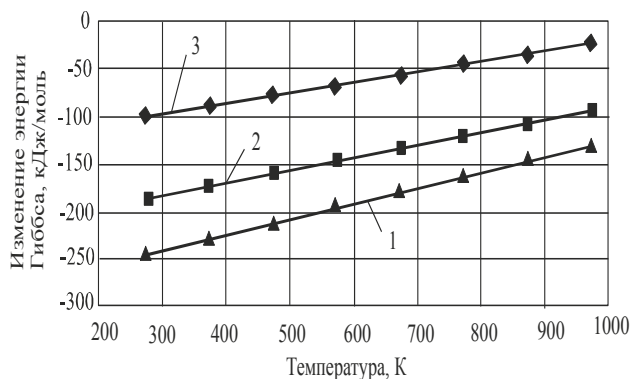


Рис. 4. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций гидрохлорирования кремния: 1 – SiCl<sub>4</sub>; 2 – SiHCl<sub>3</sub>; 3 – SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

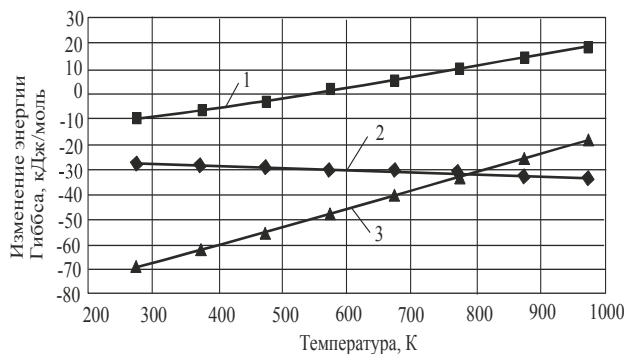


Рис. 5. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций (4)-(6): 1 – результаты по реакции (4); 2 – по реакции (6); 3 – по реакции (5)

В соответствии с данными, приведенными на рисунке 5, наиболее предпочтительной является реакция (5), кривая 4, которая осуществляется по схеме замкнутого цикла с возвратом продуктов ректифика-

ции в виде тетрахло- рида кремния и водорода в процесс гидрохлорирования. Организация процесса дополни- тельной переработки продуктов ректификации в виде тетрахло- рида кремния и дихлорсилана (кривая 2 на рисунке 5) с целью получения трихлорсилана, явля- ется энергетически недостаточно уверенной и требует,

по-видимому, специальных при- емов, сведения о которых авторы работы [4] не приводят.

Приведенный выше термо- динамический анализ реакций (1)-(6) основан был на использо- вании элементарного (чистого) кремния. В то же время, в ис- следованиях процесса гидрох- лорирования [6, 7] отмечается об улучшении процесса хлори- рования при использовании не чистого кремния, но кремния с некоторым количеством приме- си. Таким кремнием являет- ся технический кремний более низких сортов, с содержанием кремния ~98 %. По данным ра- боты [6] температура начала

реакции, и энергия активации снижаются по мере увеличения содержания примесей в ряду: кремний чистый (99,9999 %) > очищенный (99,8 %) > технический (98 %). При этом отмечается о катали- тическом влиянии примесей, например, меди на процесс гидрохлорирования технического кремния. Эффект каталитического влияния объясняется, в конечной стадии, диссоциацией молекул хлористого водорода (HCl), образованием промежуточных комплексов с активированными связями S-Cl и Si-H и последующего образования трихлорсилана.

Нами был проведен ориентировочный термодина- мический анализ процесса гидрохлорирования с учето- м каталитического эффекта действия примеси при образовании промежуточных комплексов. Примерная модель химических реакций выглядела следующим образом



Изменение энергии Гиббса, как и в предыдущих реакциях, рассчитывали для диапазона температур от 273 до 1000 К. Результаты оценки представлены на рисунке 6.

Как видно из рисунка, все реакции имеют значи- тельную отрицательную величину и обеспечивают возможность получения хлорсиланов в виде дихлор- силана (кривая 1), трихлорсилана (кривая 2) и тет- рахло- рида кремния (кривая 3) даже при комнатной температуре. При этом более вероятными являются реакции (8) и (9). Проведенные расчеты и получен- ные результаты косвенно подтверждают каталитиче- ское влияние примесей на эффективность процесса гидрохлорирования технического кремния. Для на- глядности эффективности каталитического влияния

примесей на гидрохлорирование кремния, на рисунке 7 приведен сравнительный график зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для реакций (1)-(3) и (7)-(9).

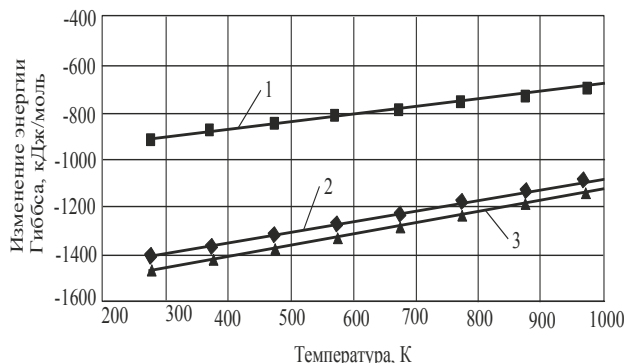


Рис. 6. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций (7)-(9): 1 – результаты по реакции (7); 2 – по реакции (8); 3 – по реакции (9)

Сравнительный анализ (рисунок 7) процессов гидрохлорирования технического кремния показывает, что для повышения эффективности целесообразно использовать каталитическое влияние ряда примесей, присутствующих в техническом кремнии.

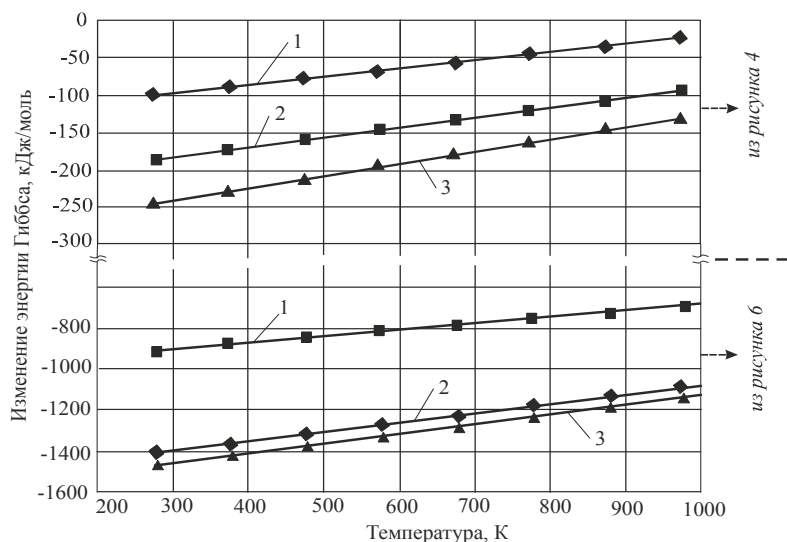


Рис. 7. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций (1)-(3) и (7)-(9): Номер кривых взят из соответствующих рисунков

### Выводы

Термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе гидрохлорирования технического кремния показал возможность протекания реакций с полу-

чением различных конечных продуктов. Наибольшее предпочтение получают реакции образования тетрагидрида кремния и трихлорсилана. Использование замкнутого цикла в производстве поликристаллического кремния требуют дополнительных исследований для повышения эффективности выбранных технологических решений. Наибольший интерес представляет использование каталитических реакций, которые способны значительно повысить эффективность процесса гидрохлорирования технического кремния.

### Литература

1. Червоний, І. Ф. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва [Текст] : монографія / І. Ф. Червоний, В. З. Куцова, В. І. Пожуєв, Є. Я. Швець, О. А. Носко, С. Г. Єгоров, Р. М. Воляр ; під заг. ред. І. Ф. Червоного. – Вид. 2-е, доп. і перер. – Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. – 488 с. – Бібліогр. : 446-484. – 300 прим. – ISBN 978-966-8462-24-5.
2. Чернюк, А. Кремний поликристаллический – производство [Электронный ресурс] / Режим доступа : <http://www.newbiz.com.ua/Partner/kremnij-polikristallicheskij-proizvodstvo.html> / Выборка 29.10.2011 г. - Загл. с экрана.
3. Siliken chemicals. Technology [Электронный ресурс] / Режим доступа : <http://www.siliken-chemicals.com/technology> / Выборка 26.10.2011 г. - Загл. с экрана.
4. Carl Merkh and Xiaojing Sun. Polysilicon plant waste recycling [Электронный ресурс] / Режим доступа : <http://www.electroiq.com/articles/pvw/2011/10/polysilicon-plant-waste-recycling.html> / Выборка 26.10.2011 г. - Загл. с экрана.
5. Outotec. Технологии. HSC Chemistry [Электронный ресурс] / Режим доступа : [http://www.outotec.com/pages/Page\\_21783.aspx?epslanguage=RU](http://www.outotec.com/pages/Page_21783.aspx?epslanguage=RU) / Выборка 26.10.2011 г. - Загл. с экрана.
6. Горбунов, А. И. Реакции кремния и германия с галогенами, гидрид- и органогалогенами. [Текст] / А. И. Горбунов, А. П. Белый, Г. Г. Филиппов // Успехи химии. – 1974. – Т. 43, вып. 4. – С. 683-706. : библиогр. С. 703-706.
7. Аркадьев, А. А. Разработка способов синтеза трихлорсилана при повышенном давлении [Электронный ресурс] / Полный текст : <http://diss.rsl.ru/diss/05/0776/050776033.pdf> / дисс. ... канд. техн. наук : 05.17-01 / Назаров Ю.Н. – М.: РГБ. 2005 (Из фондов Российской Государственной Библиотеки). – 139 с. – Библіогр. : С. 115-123.