

Змістовий модуль 6. Методи отримання полікристалічного кремнію.

Тема 6. Методи отримання полікристалічного кремнію.

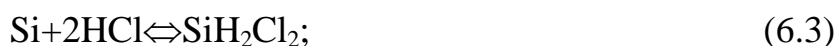
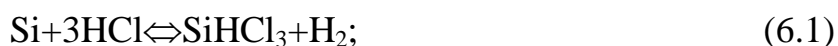
Отримання силанів. Очистка з'єднань кремнію методом ректифікації.
Методи отримання полікристалічного кремнію.

Методи отримання полікристалічного кремнію.

Способи отримання трихлорсилану. Вперше трихлорсилан був одержаний при взаємодії кремнію і осушеного хлористого водню. Реакція протікає з помітною швидкістю при 553...623 К.

У промисловості найбільшого поширення набув метод гидрохлорування кристалічного (технічного) кремнію при 563...623 К.

Використовуючи термодинамічні характеристики силана і його похідних, були розраховані рівноважні склади найбільш вірогідних реакцій:



Реакції (6.1) і (6.2) протікають у всьому інтервалі температур, при яких проводять процес синтезу трихлорсилану, з достатньо високим виходом. Підвищення температури сприяє збільшенню виходу по реакції (6.2). Реакція (6.3) практично протікає лише до 623 К, вище цієї температури утворення дихлорсилану значно знижується. Для реакції (6.4) ця температурна межа складає 1273 К.

Основні технологічні операції і практика роботи при виробництві трихлорсилану. Перед завантаженням в реактор кремній дроблять в щічних дробарках і подрібнюють в кульових млинах. Розмір шматків кремнію

визначається розміром приймального отвору щічної дробарки і, як правило, складає 340 мм.

Після дроблення шматки кремнію <60 мм безперервно вивантажуються в приймальний кюбель, який перевантажується у витратний бункер кульових млинів для подрібнення, що проводиться з метою отримання кремнію з розміром частинок 1,6...0,071 мм, але при цьому утворюється до 5 % частинок Si розмірами 2,0...1,6 мм і до 10 % <0,071 мм. Кульовий млин є барабаном, частково заповненим сталевими кулями діаметром 80, 100, 120 мм. Загальна маса куль 1500...2000 кг

Подрібнений кремній прокидається через нижній розвантажувальний отвір в кожусі млина в пневмонасосу. Заповнення пневмонасосу кремнієм контролюється радіоізотопним вимірником рівня. Після заповнення пневмонасосу кремній прямує в проміжні збірки, звідки зсипається в спеціальні герметичні судини (кюбеля).

Завантаження кремнію в бункер реактора синтезу трихлорсилану здійснюється безпосередньо з пневмонасосу пневмотранспортом.

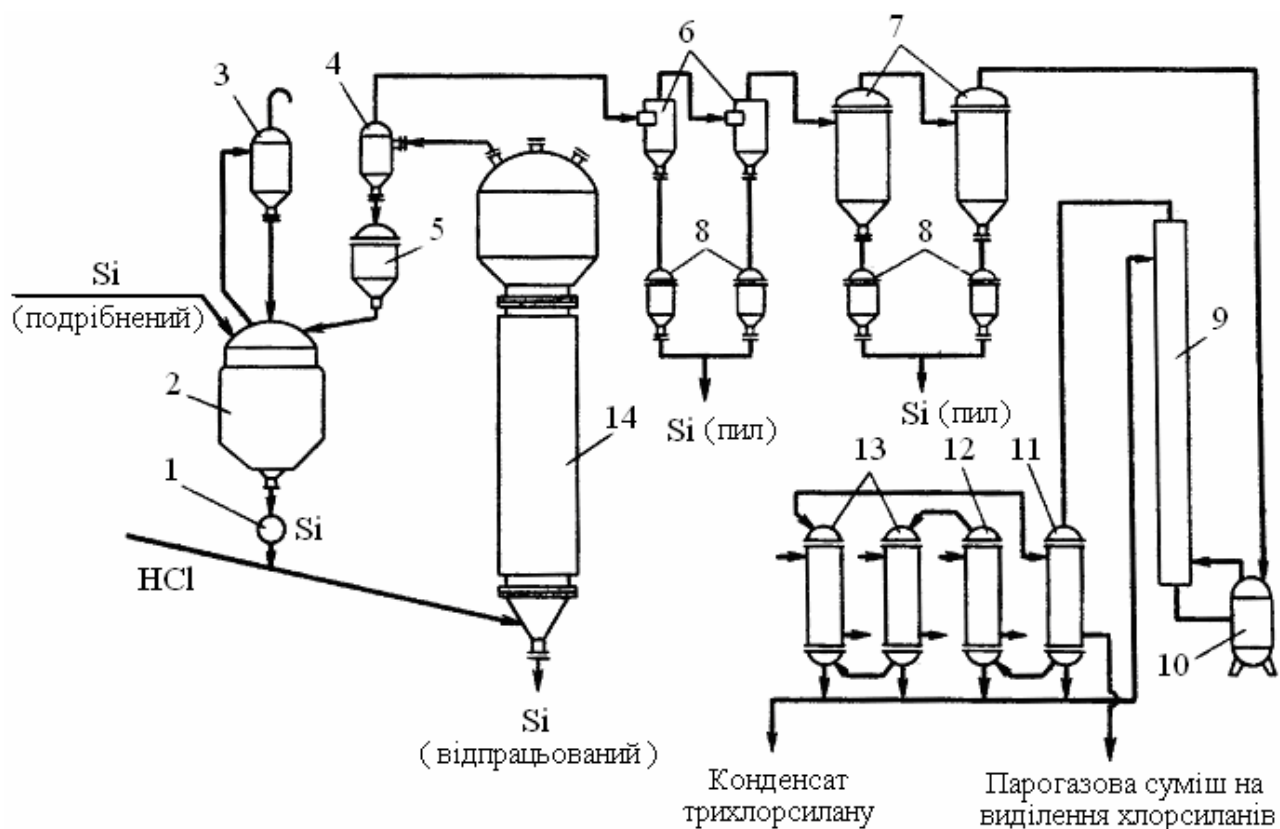
Хлористий водень одержують прямим синтезом газоподібного хлору і водню, що спалюється в печах в співвідношенні, близькому до стехіометричного (з надміром водню 5 %), згідно реакції: $H_2 + Cl_2 = 2HCl + 2530,76 \text{ кДж/кг}$.

Початкові продукти хлор і водень подаються в піч. Тиск хлору на виході 3,04...392 кПа. Водень, одержаний при електролізі води, після осушення сорбцією на цеолітах поступає на синтез під тиском 980 кПа і перед піччю редукується до 304...392 кПа. Витрата хлору і водню контролюється реєстрацією на вторинних приладах.

Розглянемо детальніше технологічний процес отримання трихлорсилану гідрохлоруванням подрібненого кремнію в киплячому шарі і подальшу конденсацію продуктів реакції (рис.6.1)

Оскільки процес гідрохлорирования здійснюється за рахунок тепла хімічних реакцій, перед проведенням процесу при пуску реактора кремній заздалегідь нагрівають, а потім подають хлористий водень. Нагрівають кремній

електричними нагрівачами, розташованими усередині реактора в потоці гарячого азоту, який сприяє псевдозрідженню. При цьому теплота в шарі розподіляється рівномірно, теплообмін інтенсифікувався. Досягши 583...593 К замість гарячого азоту подають хлористий водень, який поступає безперервно в конусне днище реактора. Після початку реакції і досягнення температури 593...623 К електричні нагрівачі відключають. Подальший процес проводиться за рахунок теплоти реакції, що виділяється. Надмірну теплоту нейтралізують шляхом зрошування стінок реактора водою.



1 – живильник; 2 – бункер-осушувач кремнію; 3 – фільтр газовий; 4 – перший циклон; 5,8 – збірки пилу кремнію; 6 – другий і третій циклони; 7 – фільтр; 9 – барботажна колона; 10 – куб барботажної колони; 11 – рекуперативний теплообмінник; 12 і 13 – і фреонового холодильники розсолу відповідно; 14 – реактор синтезу

Рисунок 6.1 - Технологічна схема отримання трихлорсилану-конденсату

Отримання моносилану. Моносилан вперше був одержаний Веллером і Буфом дією розчину соляної кислоти на силіциди магнію і кальцію. Продукти реакції є складною сумішшю силанів і їх сумарний вихід складає < 25...38 %. При проведенні реакції між силіцидом магнію і бромистим або хлористим амонієм в рідкому аміаку вихід силану досягає 70...80 %.

На рис.6.2 приведена апаратурно-технологічна схема процесу диспропорціонування триетоксисилану з конденсацією з моносилану ефірів і спирту в спеціальних конденсаторах.

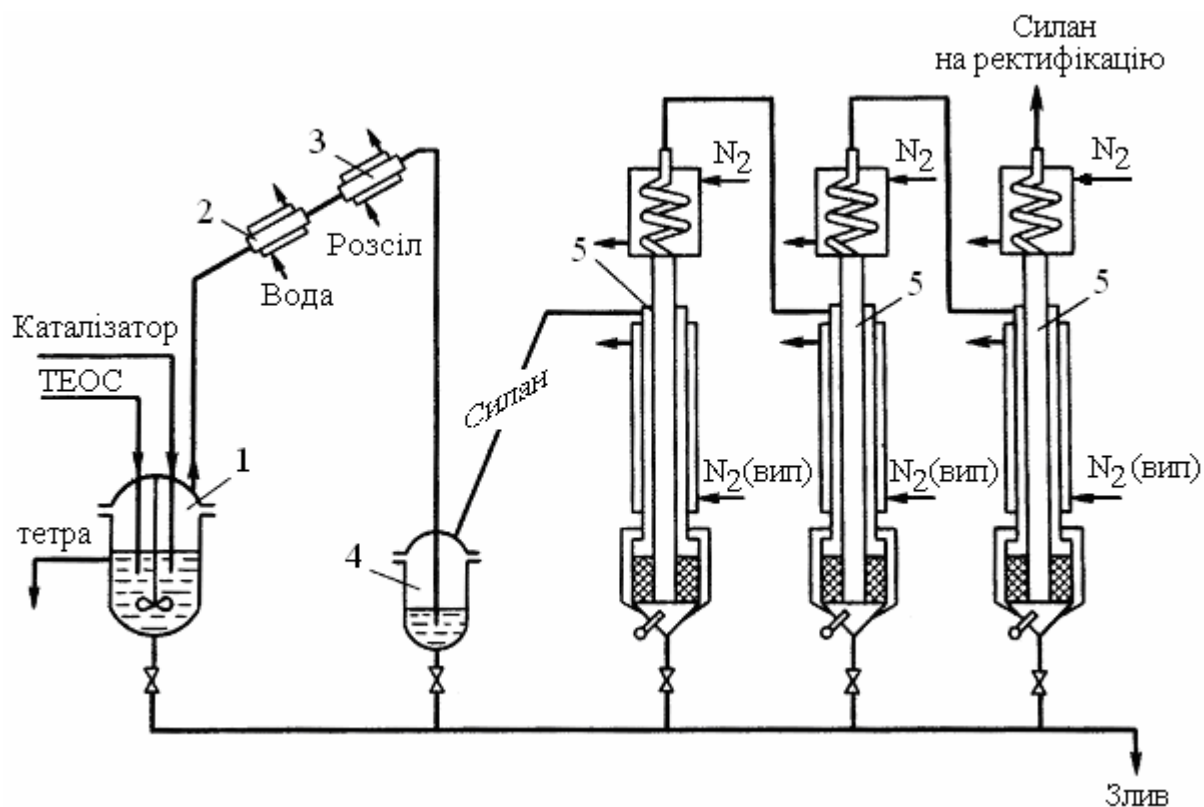


Рисунок 6.6 - апаратурно-технологічна схема диспропорціонування триетоксисилану

Тріетоксисилан (ТЕОС) в дозованій кількості подається в апарат диспропорціонування 1 безперервно. Туди ж подається рідкий каталізатор - алкоголят натрію. У апараті при нагріві і перемішуванні йде реакція утворення моносилану. Надмірні рідкі продукти, в основному тетраетоксисилан і каталізатор, зливаються з апарату, забезпечуючи в ньому постійний рівень

рідини. Залишки триетоксисилану реагують в приймальному баку 4. Моносилан з апарату диспропорціювання поступає на охолодження у водяній 2 і розсіл 3 холодильники (263 К), після чого його подають на три конденсатори 5, розташовані послідовно. У нижній частині конденсаторів на насадці відбувається конденсація домішок. Після кожного конденсатора є підігрівач для випаровування туманоподібних частинок, що утворилися при конденсації. Гріючим газом використовують азот з температурою 400 К. Після конденсатора моносилан поступає на подальше очищення методом низькотемпературної ректифікації.

Очищення з'єднань кремнію ректифікацією. Ректифікація є основним методом очищення проміжних кремнійвмісних з'єднань від домішок, які перейшли в ці з'єднання з початкової сировини (технічного кремнію і хлористого водню). У технології глибокого очищення речовин великого поширення набули методи, зв'язані з використанням двофазних систем (наприклад, рідина-пара). Поява поверхні розділу фаз полегшує не тільки процес розділення домішки між фазами, тобто різними частинами загального об'єму системи, але і відділення збагаченої домішками частини фазового простору. Наприклад, перехід рідини в пару пов'язаний також з перерозподілом домішки між парою і рідиною. Ректифікація бінарних систем є процесом розділення розчинів на різні по складу суміші (або чисті речовини) шляхом здійснюваного в колоні, ректифікації, багатократного двостороннього масообміну між рухомими протитечією парами і рідиною. Визначення основних співвідношень між складами рідини і пари було вперше дане Д.П. Коноваловим, який відкрив два закони, лежачі в основі теорії процесів перегонки і ректифікації. Згідно першому закону Коновалова пар збагачений тим компонентом розчину, додавання якого до рідини підвищує загальний тиск пари або при постійному тиску зменшує температуру кипіння. Другий закон Коновалова встановлює, що в точці екстремуму на кривій тиск пари (склад-тиск) склад пари співпадає з складом рідини. Розчини такого складу називають азотропними сумішами і розділити такі розчини перегонкою не

можна. Кількісно ефективність елементарного процесу розділення можна охарактеризувати коефіцієнтом розділення α :

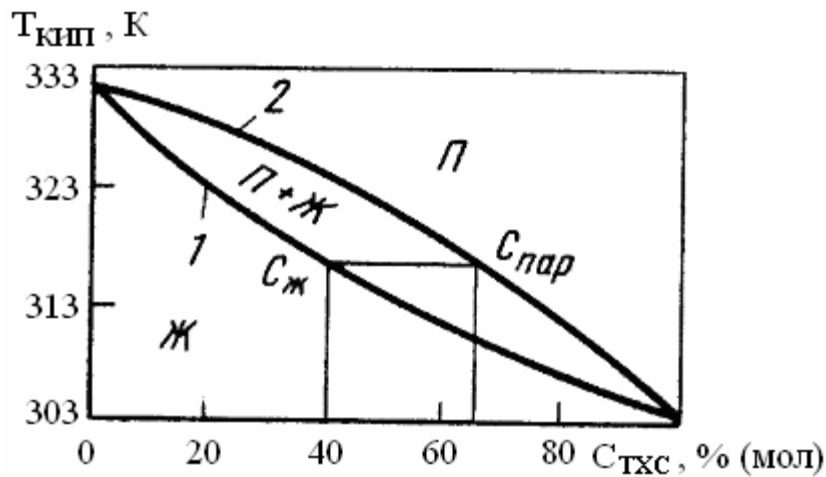
$$\alpha = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)},$$

де: y і x - мольні частка речовини в парі і в рідині відповідно.

Якщо розчини розбавлені, то y і x нескінченно малі і $(1-y)$ і $(1-x)$ близькі до 1. В цьому випадку $\alpha = y/x$. Якщо α виразити через тиск насиченої пари компонентів, то $\alpha = p_1^0/p_2^0$, де p_1^0 і p_2^0 - тиск насиченої пари компонентів, що становлять розчин при даній температурі (наприклад, речовини, що очищається, і домішки).

Величину α можна оцінити, використовуючи після деяких перетворень рівняння Клапейрона-Клаузіуса: $d \ln p / dT = -(\lambda / RT^2)$, рішення якого для суміші двох речовин буде: $\ln(p_1/p_2) = \ln \alpha = (\lambda_2 - \lambda_1) / RT = \Delta \lambda / RT$. У цих рівняннях λ_2 і λ_1 - теплота випаровування компонентів. Таким чином, коефіцієнт розділення (або відносна летючість) визначається різницею теплот випаровування. Якщо речовини близькі по властивостях, тобто мають близькі значення теплот випаровування ($\Delta \lambda \rightarrow 0$), то зменшуватиметься величина $\ln \alpha$ ($\ln \alpha \rightarrow 0$), а $\alpha \rightarrow 1$. На практиці будують діаграми стани, які описують рівновагу в системі рідина - пара суміші двох речовин (рис.6.3).

Тиск суміші газів або пари $p_{\text{сум}}$ рівний сумі парціального тиску складових частин p_i : $p_{\text{сум}} = \sum p_i$. Якщо рідина містить, наприклад, трихлорсилану 40 % ($x=0,4$) і тетрахлорсилану 60 % ($1-x=0,6$), то в рівновазі з рідиною цього складу знаходитиметься пара, більш збагачена трихлорсиланом [концентрація трихлорсилану ~ 65 % (див. рис. 6.3)].



1 – лінія рівноваги рідина–(рідина +пар); 2 – лінія рівноваги (рідина+пар)– пар

Рисунок 6.3 – Рівноважна діаграма температура-склад в системі трихлорсилан (ТХС)–тетрахлорсилан (ідеальний розчин):

В цьому випадку за законом Дальтона для трихлорсилану $p_{ТХС} = (65/100) p_{заг}$, а для тетрахлорсилана $p_{ТК} = (35/100) p_{заг}$. Відношення парціального тиску в паровій фазі $p_{ТХС}/p_{ТК} = 65/35 = 1,857$. Якщо виразити $p_{ТХС}$ і $p_{ТК}$ за законом Рауля через концентрації в рідкій фазі і розділити частини рівності одне на інше, одержимо:

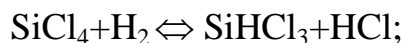
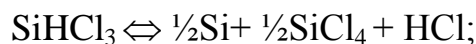
$$\frac{p_{ТХС}}{p_{ТК}} = \frac{p_{ТХС}^0 \cdot x}{p_{ТК}^0 \cdot (1-x)}$$

Звідси
$$\alpha = \frac{p_{ТХС} \cdot (1-x)}{p_{ТК} \cdot x} = 1,857 \cdot \frac{60}{40} = 2,78$$

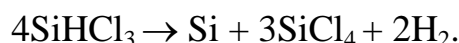
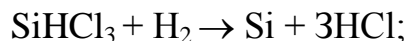
У промислових умовах, як правило, ректифікація здійснюється у вигляді безперервного процесу.

Фізико-хімічні основи водневого відновлення хлорсиланів. Температура початку утворення кремнію в процесі водневого відновлення трихлорсилану 1073...1173 К. Процес водневого відновлення хлорсиланів звичайно здійснюють

при температурах стрижнів-підкладок 1273...1473 К. Згідно термодинамічним розрахункам в процесі осадження відбуваються наступні реакції:



Тут приведені фактично всі з'єднання системи Si-H-Cl, які експериментально були виявлені в газовій фазі при осадженні кремнію. Для інженерних розрахунків звичайно використовують наступні реакції:



Залежність витягання кремнію від молярного відношення $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3$ при 1323 К приведена на рис.6.4.

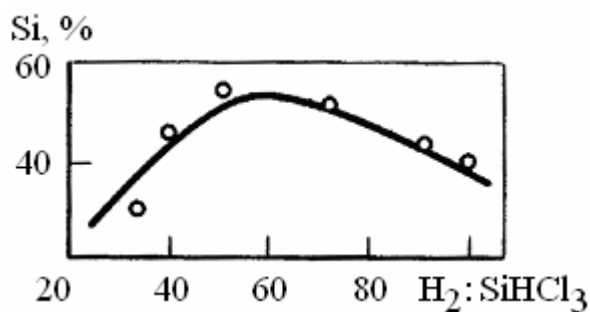


Рисунок 6.4 - Теоретична залежність виходу кремнію від молярного співвідношення H_2 до SiHCl_3 при 1323 К

Теоретично максимально можливе витягання кремнію з трихлорсилану $\sim 60\%$ при $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3=60:1$. Проте на практиці в такому діапазоні температур і молярних відносин, як правило, не працюють із-за низьких швидкостей осадження. Крім того, підвищення молярного відношення $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3$ і збільшення температури завжди приводять до розвитку і укрупнення дендритів. Звичайно

прагнуть проводити процес при $H_2:SiHCl_3 < 15:1$ і температурі < 1300 К хоч би тому, що при цих параметрах процесу вдається досягти високих швидкостей осадження, а абгази, що виходять з реактора, які містять хлорсилани, що не прореагували, легше конденсувати і регенерувати. Теоретично можливий вихід кремнію при $H_2:SiHCl_3 = 5:1 \div 40:1$ обчислений за допомогою ЕОМ. Для $H_2:SiHCl_3 = 5:1 \div 10:1$ і температури осадження $1300 \dots 1500$ К вихід кремнію мало залежить від температури і складає $25 \dots 30$ %. Одержано також вираз для середньої (інтегральної) швидкості осадження:

$$R = \alpha \cdot C \cdot v \cdot \left\{ 1 - \frac{2,3v \cdot (T_R / T_0)}{2\pi r h (r - r_0)} \cdot \log \left[\frac{2\pi r k h + v \cdot (T_R / T_0)}{2\pi r_0 k h + v \cdot (T_R / T_0)} \right] \right\}$$

де: R - швидкість осадження кремнію, г-атом/с; α - термодинамічний ступінь витягання кремнію; C - концентрація трихлорсилану в газовому потоці, моль/м³; v - швидкість потоку в реакторі, м/с; $k \approx 3,5$ коефіцієнт масопереносу; r_0 і r - початковий і кінцевий діаметри стрижня відповідно, м; h - довжина стрижня, м; T_0 і T_R - температура стрижнів на початку і в кінці процесу, К.

В процесі зростання стрижня поверхня його постійно оновлюється і є активною в хіміко-кристалізаційному відношенні. Основний внесок в процес зростання вносить $SiCl_2$, який у вигляді молекул мігрує по поверхні і, у принципі, може взаємодіяти з атомами Н і Сl, наявність яких в свою чергу визначається складом газової фази в реакторі (співвідношенням Сl/Н).