

Корнев



На правах рукописи

Корнев Роман Алексеевич

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА
СИНТЕЗА ТРИХЛОРСИЛАНА ПО РЕАКЦИИ
ГИДРИРОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ
В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ**

02 00 01 – неорганическая химия

Автореферат
Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

24 МАЙ 2007

Нижний Новгород – 2007

Работа выполнена в Институте химии высокочистых веществ РАН

Научный руководитель: – доктор химических наук
Гусев Анатолий Владимирович

Официальные оппоненты: – доктор химических наук
Кутьин Александр Михайлович
– кандидат физико-математических наук
Животов Виктор Константинович

Ведущая организация: ФГУП Государственный научно-исследовательский институт редкометаллической промышленности

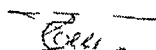
Защита состоится "23" мая 2007 г в 10 час на заседании диссертационного совета Д 002 104 01 при Институте химии высокочистых веществ РАН по адресу г Нижний Новгород, ГСП 75, ул Тропинина, 49

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии высокочистых веществ РАН.

Автореферат разослан "20" апреля 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета

д х н



Гавришук Е М

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время основным полупроводниковым материалом является кремний. По трихлорсилановой схеме, образование высокочистого кремния происходит по реакции восстановления трихлорсилана водородом. Основным побочным продуктом в этом процессе является тетрахлорид кремния. По силановой схеме, предварительно, по реакции диспропорционирования трихлорсилана на ионообменных смолах, получают моносилан. Побочным продуктом в этом процессе так же является тетрахлорид кремния.

Таким образом, трихлорсилан является необходимым веществом для производства кремния, а тетрахлорид кремния – основным побочным продуктом этого производства [1].

Содержание примесей в тетрахлориде кремния находится на уровне чистоты исходного трихлорсилана. Кроме того, как побочный продукт тетрахлорид кремния требует определенного хранения и утилизации. Поэтому, с точки зрения ресурсосбережения и экологической безопасности, представляется целесообразным вернуть высокочистый продукт в основную технологическую цепочку, и тем самым организовать безотходный цикл производства кремния. В связи с этим перспективной задачей является разработка методов перевода тетрахлорида кремния в трихлорсилан.

Существующие химические методы гидрирования SiCl_4 имеют ряд недостатков, что не позволяет в полной мере использовать их в процессе перевода тетрахлорида кремния в трихлорсилан. Поэтому представляет интерес развитие более эффективных методов гидрирования.

Другой важной проблемой при развитии безотходных процессов получения кремния является поиск и реализация высокоэффективных методов отделения водорода от хлорсиланов, так как выходящая из реактора парогазовая смесь состоит из водорода и хлорсиланов в соотношении 1:3-1:7. Большой интерес представляют исследования процессов разделения водорода и хлорсиланов на мембранах из сплавов на основе палладия, характеризующихся высокой селективностью и диффузионной проницаемостью водорода [2].

Целью данной работы была разработка и исследование метода синтеза трихлорсилана по реакции гидрирования тетрахлорида кремния в водородной плазме и отделения водорода от хлорсиланов через металлические мембраны.

Научная новизна.

– Исследовано влияние основных технологических параметров на выход трихлорсилана в процессе плазмохимического гидрирования тетра-

хлорида кремния в условиях высокочастотного, емкостного разряда Установлены зависимости выхода трихлорсилана от мольного соотношения $H_2/SiCl_4$, давления и энергозатрат Проведена оценка температуры газа в плазме, которая составляет 900 К Предложен вероятный механизм образования трихлорсилана с участием колебательно – возбужденных молекул H_2 Определены оптимальные условия, $P = 550$ тор и $H_2/SiCl_4 = 6,2$, обеспечивающие выход трихлорсилана ~ 60%

– Разработана конструкция плазмотрона в которой реализован устойчивый, разряд между кремниевыми электродами, позволяющий проводить процесс плазмохимического гидрирования с энергозатратами в четыре раза меньшими, чем в известных плазмохимических методах Энергозатраты в разработанном методе синтеза трихлорсилана составляют менее 2 кВт ч/кг, что сравнимо с энергозатратами в химических методах

– Исследовано влияние давления и мольного соотношения реагентов на степень превращения углеродсодержащих примесей CCl_4 и $CHCl_3$ в карбид кремния и углерод Максимальная степень превращения для примеси CCl_4 составляет более 99,9%, для примеси $CHCl_3$ – более 96,7% при давлении 100 тор и соотношений $H_2/SiCl_4 = 6,2$ Вероятный механизм конверсии данных примесей заключается в образовании радикала CCl_2 , по механизму диссоциативного прилипания, и его рекомбинации с молекулами $SiCl_4$

– Исследована пропускная способность мембран из сплавов Pd – In (5,5%) – Ru (0,5%) и Pd – Ru (6%) по водороду от температуры Проведена оценка разделительной способности мембран данных сплавов при разделении смеси водорода с хлорсиланами Показано, что рабочий интервал температур для сплава Pd – In (5,5%) – Ru (0,5%) составляет 250 – 270⁰С, для сплава Pd – Ru (6%) – 170 – 270⁰С Установлена возможность практического применения мембран Pd – Ru (6%) для разделения смесей хлорсиланов с водородом

Практическая значимость работы.

Разработан метод синтеза трихлорсилана по реакции гидрирования тетрахлорида кремния в водородной плазме

Данный метод позволяет переводить тетрахлорид кремния в трихлорсилан с выходом 60% и удельными энергозатратами менее 2 кВтч/кг трихлорсилана, обеспечивает низкий уровень фоновых загрязнений и способствует понижению углеродсодержащих примесей, среди которых основными являются CCl_4 и $CHCl_3$

Показано, что мембраны из сплава Pd – Ru (6%) могут применяться для разделения смесей хлорсиланов с водородом, что обеспечивает возможность реализации безотходной, технологически замкнутой схемы получения высокочистого кремния

Предложена схема метода синтеза трихлорсилана в водородной плазме включающая стадии плазмохимического синтеза трихлорсилана и отделения водорода от продуктов гидрирования с последующим возвратом в технологический процесс

На защиту выносятся следующие положения:

– Результаты поиска условий существования плазменного разряда, позволяющего проводить синтез трихлорсилана в неравновесных условиях, с высоким выходом – 60% и низкими энергозатратами

– Результаты исследования влияния параметров плазмохимического процесса синтеза трихлорсилана энерговклада, давления и мольного соотношения $H_2/SiCl_4$ на выход трихлорсилана

– Результаты исследования влияния параметров плазмохимического процесса синтеза трихлорсилана давления и мольного соотношения $H_2/SiCl_4$ на степень конверсии углеродсодержащих примесей – CCl_4 и $CHCl_3$

– Результаты исследования температурной зависимости пропускной способности мембран Pd – In – Ru и Pd – Ru и определение рабочих температурных режимов разделения водорода от хлорсиланов

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на II – VI, VIII, IX Нижегородских сессиях молодых ученых (г Дзержинск, 1997 – 2001, 2003, 2004 гг), I, II Конференциях молодых ученых – химиков г Нижнего Новгорода (1998, 1999 гг), XI конференции по химии высококичистых веществ (г Нижний Новгород, 2000 г), 3-ем Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (г Иваново 2002 г), XXXIV Международной конференции по физике плазмы и УТС (г Москва 2007 г)

Публикации. По материалам диссертации опубликована 1 статья и тезисы 12 докладов Две статьи приняты к печати

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы (120 наименований) и содержит 14 таблиц и 36 рисунков

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе, являющейся литературным обзором, проводится анализ имеющихся химических и плазмохимических методов гидрирования тетрахлорида кремния до трихлорсилана, а так же основных термодинамических данных процесса восстановления $SiCl_4$ Рассмотрены особенности процесса восстановления тетрахлорида кремния в плазме Приведен сравнительный анализ методов гидрирования $SiCl_4$

Существующие химические методы гидрирования SiCl_4 можно классифицировать по трем направлениям

1) Методы гидрирования с использованием в качестве восстановителей металлов и гидридов металлов. Выход трихлорсилана составляет 25%, дихлорсилана – 3 – 5%. Основным недостатком метода является загрязнение целевого продукта восстановителями и их соединениями [3 – 5]

2) Методы высокотемпературного гидрирования. Выход трихлорсилана составляет до 37%. Основными недостатками являются высокие энергозатраты [6]

3) Методы каталитического гидрирования. Выход трихлорсилана составляет до 30%. Основными недостатками метода являются использование высоких давлений, сложное аппаратное оформление [7]

Перечисленные недостатки не позволяют в полной мере использовать химические методы перевода тетрахлорида кремния в трихлорсилан. Поэтому представляет интерес развитие более эффективных методов гидрирования

Из термодинамического анализа процесса водородного восстановления SiCl_4 следует, что оптимальным температурным интервалом для эффективной конверсии тетрахлорида кремния в трихлорсилан является область 900–1200 °С и диапазон мольных отношений $\text{H}_2:\text{SiCl}_4 = (1 - 20) : 1$. Выход трихлорсилана при данных параметрах находится в пределах 20–50% [8,9]

Методы гидрирования в плазме высокого давления позволяют получать трихлорсилан с выходом – до 50%. В тоже время значительные энергозатраты (~7,5 кВт ч на 1 кг трихлорсилана) экономически не оправдывают их практической реализации [10 – 12]

Столь высокие энергозатраты обусловлены проведением процесса гидрирования в равновесной высокотемпературной плазме при $T = 2000 - 5000\text{K}$. Особенностью данного процесса является участие атомарного водорода в реакции гидрирования

Рассмотрены основные особенности некоторых плазмообразующих газов H_2 , Ar и He с целью определения состава газа, необходимого для проведения синтеза SiHCl_3 из SiCl_4 . Проанализированы возможные процессы перераспределения энергии, полученной от свободных электронов плазмы: а) ионизация, б) возбуждение внутренних электронных состояний, в) передача энергии колебательным степеням свободы, г) вращательным степеням свободы, д) диссоциация

Рассмотрена специфика плазмы в электроотрицательных газах. Показано, что для проведения процесса синтеза трихлорсилана оптимальным вариантом является использование смеси $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$

На основании литературного обзора можно заключить, что химические методы не позволяют в полной мере реализовать процесс перевода

тетрахлорида кремния в трихлорсилан. Плазмохимические методы перевода тетраоксида кремния в трихлорсилан протекают в условиях равновесной высокотемпературной плазмы. Однако, анализ физико-химических процессов в водородной плазме и плазме состоящей из смеси водорода и тетраоксида кремния, позволяет утверждать о возможности проведения процесса синтеза трихлорсилана в неравновесных условиях, при которых возможны низкие энергозатраты и высокий выход целевого продукта.

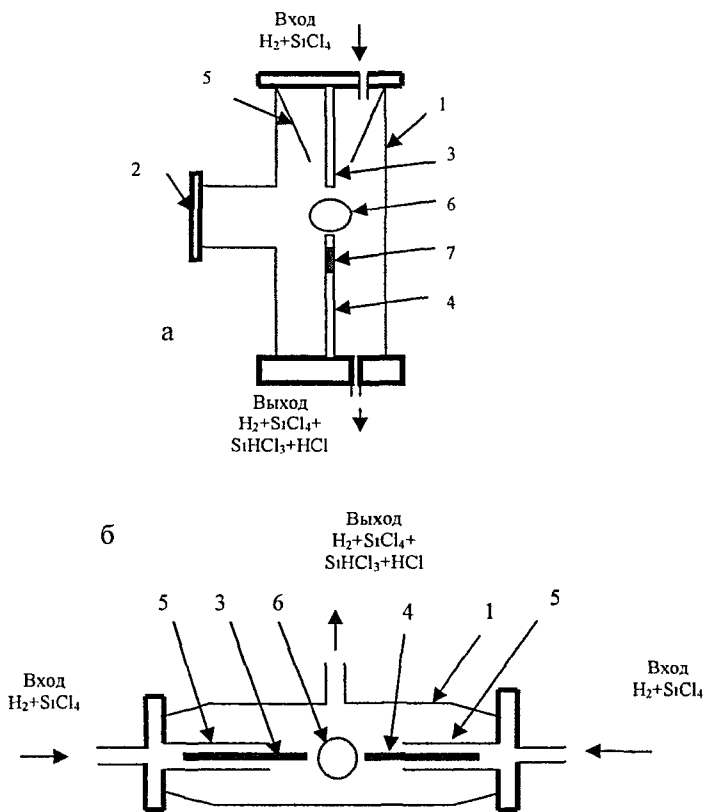


Рисунок 1 Схемы реакторов для плазмохимического восстановления тетраоксида кремния
 1 – корпус реактора, 2 – смотровое окно, 3, 4 – электроды из Si, 5 – формирователь газового потока, 6 – область плазмы, 7 – область подтавливания электрода

Вторая глава посвящена разработке методики водородного восстановления тетраоксида кремния в высокочастотном (40,68 МГц) емкост-

ном разряде и поиску условий, при которых происходит образование трихлорсилана

В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь водорода и тетрахлорида кремния

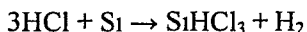
Зажигание разряда проводилось в атмосфере водорода при давлении 100 Тор Далее, путем подачи водорода в реакционную камеру давление повышали до атмосферного

По достижению атмосферного давления, через реактор начинали пропускать поток водорода Запуск тетрахлорида кремния в зону разряда осуществлялся посредством пропускания потока водорода через термостатируемый барботер с SiCl_4

При попадании в плазму SiCl_4 разряд трансформировался в шаровое образование ярко синего цвета Таким образом была получена реакционно-способная, стабильная плазма атмосферного давления в потоке смеси $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$

Предварительные эксперименты по восстановлению тетрахлорида кремния водородом в ВЧ разряде проводили в реакторе, конструкция которого представляет собой кварцевую трубу с расположенными вертикально электродами (рис 1, а) Реакционная смесь подавалась в кварцевый реактор 1 сверху через конусный формирователь газового потока 5 Разряд зажигался между электродами 3,4 Пройдя через зону разряда продукты реакции поступали в нижнюю часть реактора и затем удалялись

В качестве электродов 3, 4 были использованы кремниевые стержни, и попадание материала электродов в продукты реакции не приводило к загрязнению продуктов реакции При длительной работе реактора с данной конфигурацией электродов происходило разрушение нижнего электрода в области 7 за счет взаимодействия хлористого водорода, образовавшегося в результате реакции восстановления тетрахлорида кремния, с кремниевым электродом Взаимодействие происходило по реакции



Данная реакция идет в диапазоне температур 320–350 °С, поэтому можно предполагать, что в том месте, где происходило разрушение, электрод имел температуру близкую к 350°С

Подобрана наиболее удобная конфигурация электродов, позволяющая избежать подтрав электродов (рис 1, б) Электроды располагались горизонтально и струи реакционной смеси были направлены на встречу друг другу Конусный формирователь газового потока был заменен на металлические сопла (рис 2), которые одновременно играли роль тоководов

Исследована зависимость выхода трихлорсилана от расстояния X между концом электрода и краем сопла Данные исследований показаны на рисунке 3

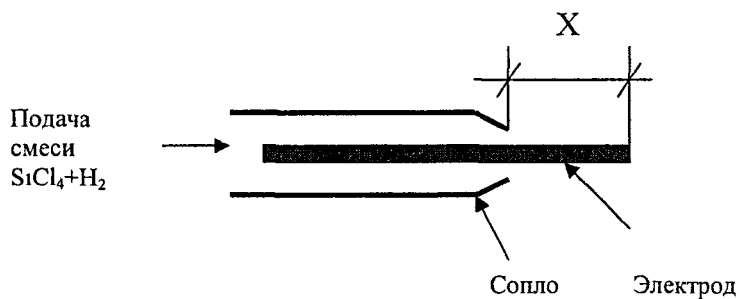


Рисунок 2 Сопло с кремниевым электродом

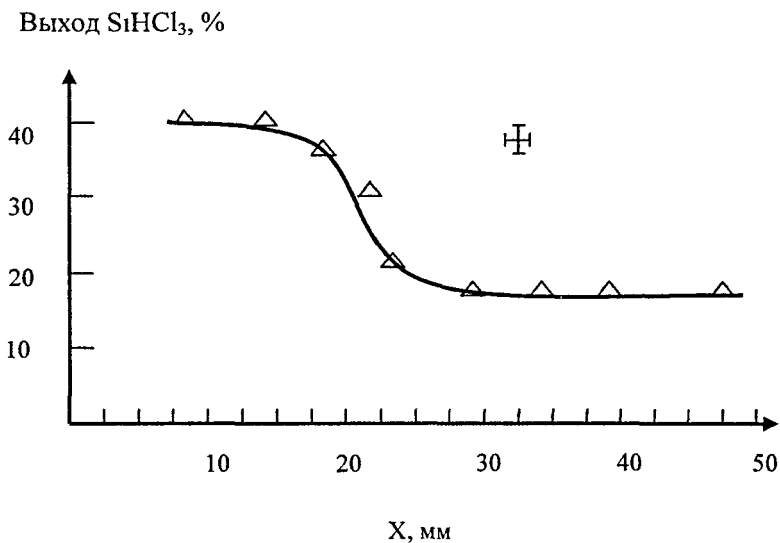


Рисунок 3 Зависимость выхода трихлорсилана от расстояния между концом электрода и краем сопла

Видно, что в диапазоне значений $X = 50 - 30$ мм выход трихлорсилана не меняется и составляет 17%. Это объясняется тем, что в данном случае

попадание реагентов в зону разряда происходит за счет конвекции и не зависит от наличия сопел В диапазоне значений $X = 30 - 15$ мм выход трихлорсилана увеличивается и при значении $X = 15$ составляет около 40% В диапазоне значений $X = 15 - 10$ мм выход трихлорсилана не зависит от положения сопла, что говорит о достижении равновесной концентрации при данном температурном режиме

Таким образом, была разработана конструкция плазмохимического реактора, обеспечивающая устойчивый режим процесса плазмохимического синтеза трихлорсилана Оптимизированы параметры реактора в отношении оптимального расстояния между электродами и конструкции газоподающего сопла Подобран газодинамический режим, обеспечивающий выход трихлорсилана около 40%

В третьей главе приведены результаты исследований технологических параметров плазмохимического синтеза трихлорсилана удельного энергозатрата, мольного соотношения и давления Определена мощность поступающая в зону разряда и температура газа в плазме

Определение мощности, вкладываемой в разряд, является важной характеристикой плазмохимического процесса

Для определения мощности, подводимой в разряд, была принята модель, согласно которой данная мощность идет на проведение реакции гидрирования тетрахлорида кремния, на нагрев газа, отводится по электродам, а также рассеивается в виде лучистой энергии Мощность, необходимая для проведения реакции, составляла незначительную величину, равную $1 \cdot 10^{-3}$ Вт Таким образом, уравнение теплового баланса имеет вид

$$W = W_{\text{эл}} + W_{\text{луч}} + W_{\text{г}}, \quad (1)$$

где W – мощность, подводимая к разряду от источника ВЧ - колебаний,

$W_{\text{луч}}$ – лучистая энергия, излучаемая разогретыми электродами,

$W_{\text{г}}$ – мощность, идущая на нагрев газа,

$W_{\text{эл}}$ – мощность, отводимая по электродам

Предполагалось, что все три составляющие $W_{\text{луч}}$, $W_{\text{г}}$ и $W_{\text{эл}}$ поглощаются стенками реактора, переходя в тепло Таким образом, для определения величины W , необходимо было провести измерение теплоты, выделяющейся со стенок реактора $Q_{\text{нр}}$

Определение величины $Q_{\text{нр}}$ проводили калориметрическим методом По формуле

$$Q_{\text{нр}} = C_p \nu \Delta T, \quad (2)$$

где $Q_{\text{нр}}$ – энергия, идущая на нагрев корпуса реактора,

C_p – теплоемкость воды,

ν – количество, прошедшей воды в молях,

ΔT – разность температуры воды на входе и на выходе индуктора была определена энергия, идущая на нагрев корпуса реактора и определена мощность, которая составляла $116 \pm 5 \text{ Вт}$

Мощность, отводимая электродами, и в виде лучистой энергии рассчитывалась по уравнению теплопроводности и закону Стефана-Больцмана. Определенная из (1) мощность, идущая на нагрев газа составила $15 \pm 3 \text{ Вт}$. Значение температуры газа в области плазменного разряда T_r определяли из соотношения

$$W_r = C_p Q (T_r - T_k), \quad (3)$$

где Q – поток реагентов, C_p – теплоемкость газа, T_k – температура газа на входе в реактор. Значение T_r составило $\sim 900 \text{ К}$

Таким образом, можно утверждать, что образование трихлорсилана в наших условиях происходит в неравновесной плазме

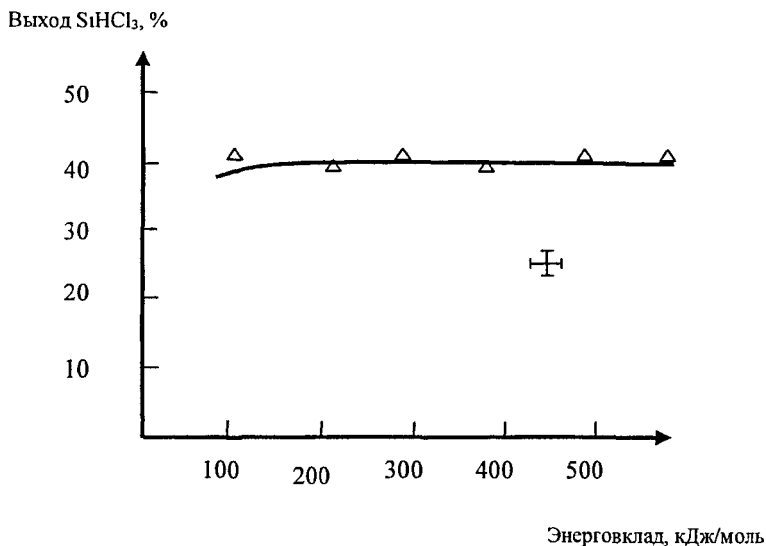


Рисунок 4 Зависимость выхода трихлорсилана от удельного энерговклада

Зависимость выхода трихлорсилана от удельного энерговклада (P), определяемого отношением мощности, подводимой в разряд (W) к потоку реагентов (Q)

$$P = W / Q \quad (4)$$

показана на рисунке 4

Видно, что выход трихлорсилана практически не зависит от энерговыклада и составляет порядка 40%. Данная величина выхода трихлорсилана близка к термодинамически равновесной

Минимальные энергозатраты на моль получаемого трихлорсилана, определяемые по формуле.

$$A = P / \sigma, \quad (5)$$

где A – удельные энергозатраты,

σ – степень конверсии

составляют 0,3кВт ч/моль, или 2кВт ч/кг

Для сравнения, в работе [12], при образовании трихлорсилана в дуговом разряде удельные энергозатраты составляют более 4,5кВт ч/кг, в [10], для высокочастотного разряда – 7,5кВт ч/кг

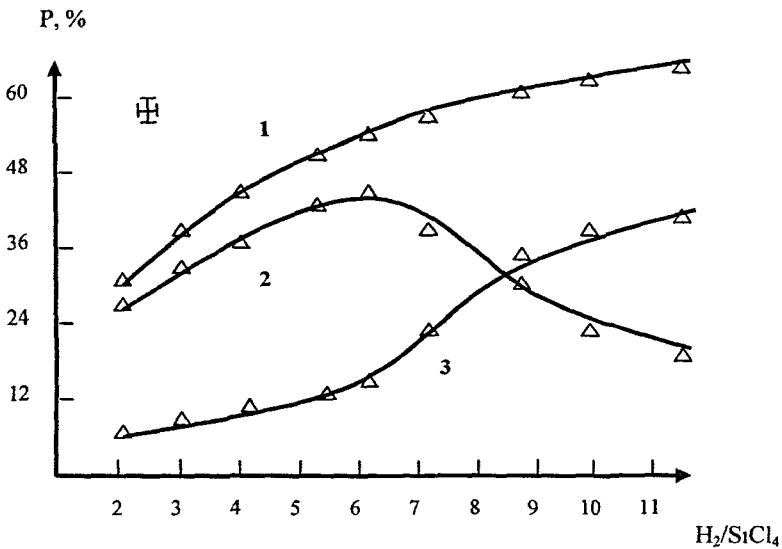
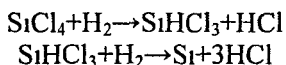


Рисунок 5 Зависимость степени превращения $SiCl_4$ в трихлорсилан и кремний от соотношения реагентов в исходной смеси 1 – общий процент переработки $SiCl_4$, 2 – процент выхода $SiHCl_3$, 3 – процент выхода Si

Зависимость степени превращения SiCl_4 в трихлорсилан и кремний от соотношения реагентов в исходной смеси (рис 5) изучали при постоянной скорости подачи тетрахлорида кремния (0,7 моль/час) и постоянной мощности разряда (110 Вт) Максимальный выход трихлорсилана (44%) наблюдается при соотношении $[\text{H}_2] / [\text{SiCl}_4] = 6,9$ При дальнейшем увеличении концентрации водорода выход трихлорсилана уменьшается Выход кремния при увеличении концентрации водорода монотонно возрастает от 8 до 47%

Следует отметить, что наши результаты по выходу трихлорсилана (рис 3) хорошо согласуются с данными [11]

В продуктах реакции не было обнаружено соединений SiH_2Cl_2 и SiH_3Cl Поэтому процесс гидрирования можно описать двумя уравнениями

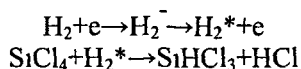


Аналогичный результат следует из термодинамического анализа [8, 9]

Процесс гидрирования тетрахлорида кремния до трихлорсилана с выходом до 50% протекает при T_g ниже 1000 К Это согласуется с оцененным нами значением $T_g \sim 900$ К и экспериментально наблюдаемым выходом трихлорсилана $\sim 45\%$

Зависимость выхода SiHCl_3 от давления приведена на рисунке 6 При проведении процесса в интервале давления 10 – 70 Тор трихлорсилан не образуется Основными продуктами реакции являлись хлористый водород, кремний и полихлорсиланы Образование трихлорсилана в продуктах реакции наблюдается при давлении более 70 Тор Максимальный выход трихлорсилана (60%) наблюдается при давлении 550 Тор

Высокий выход трихлорсилана при давлении выше 70 Тор позволяет предполагать механизм образования трихлорсилана с участием колебательно возбужденных молекул водорода H_2^*



Энергия колебательного кванта молекулы водорода составляет 0,53 эВ [13], в то время как, тепловой эффект реакции гидрирования SiCl_4 до SiHCl_3 – 0,77 эВ Таким образом, энергия первого колебательного уровня молекулы водорода может существенно понизить энергию активации реакции гидрирования тетрахлорида кремния [14]

В пользу предполагаемого механизма свидетельствует также наличие резкого максимума при давлении 550 Тор В [14] показана высокая эффективность использования энергии колебательного возбуждения реагентов в

преодолении энергетического порога реакции. Так как сечение возбуждения первого колебательного уровня молекулы водорода в зависимости от энергии электронов имеет резонансный характер [15], можно предположить, что максимум выхода трихлорсилана при $P = 550$ Тор связан с эффективным возбуждением колебаний молекулы водорода в разряде. Высокая эффективность использования энергии колебательного возбуждения молекул наблюдается и в некоторых других плазмохимических реакциях [14].

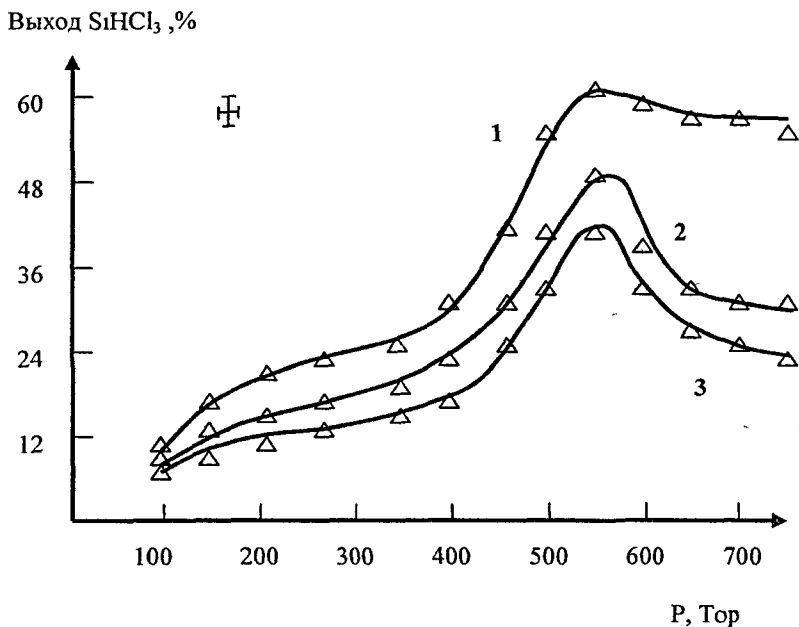


Рисунок 6 Зависимость выхода SiHCl_3 от давления
 1 - $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 6,2$, 2 - $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 3,9$, 3 - $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 8,9$,

Увеличение давления выше 550 Тор, возможно, приводит к уменьшению доли колебательно возбужденного водорода за счет повышения скорости колебательно-поступательного обмена энергией. Это может быть причиной понижения выхода трихлорсилана.

В четвертой главе рассматривается поведение углеродсодержащих примесей четыреххлористого углерода и хлороформа. Концентрация при-

месей в исходном тетрахлориде кремния во всех экспериментах была постоянной и составляла $2,4 \times 10^{-4}$ масс% для CCl_4 и $3,1 \times 10^{-5}$ масс% для CHCl_3

На основании значений концентрации примеси в исходном SiCl_4 $C_{\text{исх}}$ и продуктах реакции $C_{\text{пр}}$ определяли степень конверсии α

$$\alpha = (C_{\text{исх}} - C_{\text{пр}}) / C_{\text{исх}} \times 100\%$$

Экспериментально исследовали зависимость степени конверсии α от давления в разряде и соотношения $[\text{H}_2] / [\text{SiCl}_4]$

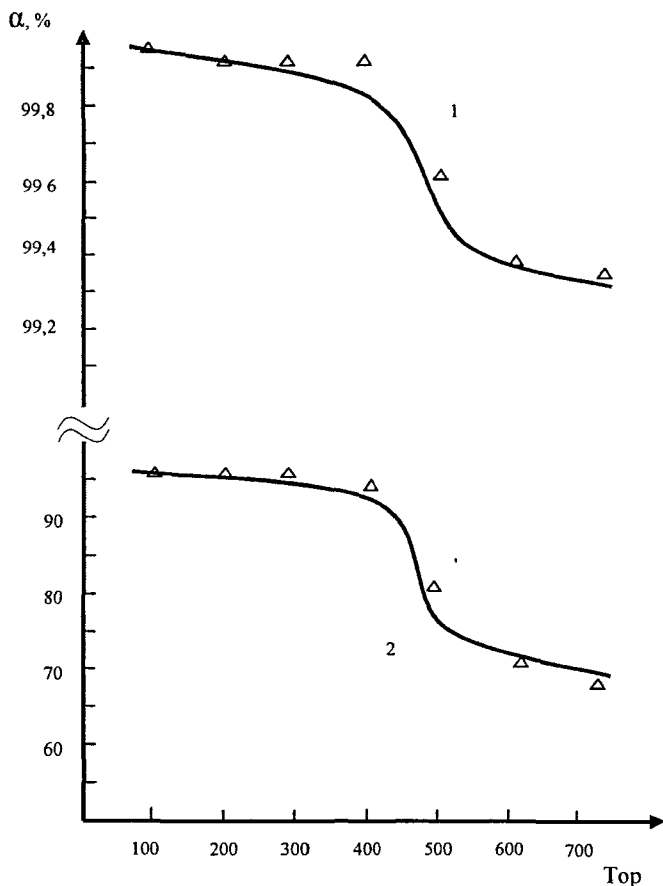


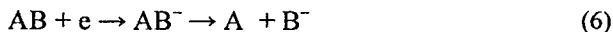
Рисунок 7 Зависимость степени конверсии примесей CCl_4 и CHCl_3
1 – степень конверсии CCl_4 , 2 – степень конверсии CHCl_3 $[\text{H}_2] / [\text{SiCl}_4] = 6,2$

На рисунке 7 приведены зависимости степени конверсии примесей от давления при постоянном соотношении $[H_2] [SiCl_4] = 6,2$

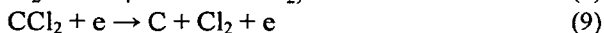
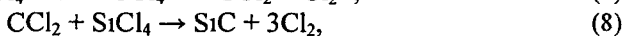
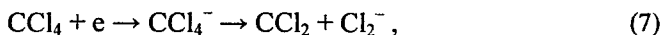
Степень конверсии четыреххлористого углерода в продуктах гидрирования при атмосферном давлении составляет ~99,3% и возрастает с понижением давления. Степень конверсии хлороформа при атмосферном давлении ~51% и также возрастает при понижении давления. При давлении ниже 550 Тор наблюдается довольно сильное увеличение степени конверсии примесей CCl_4 и $CHCl_3$ в продуктах гидрирования.

Зависимости для степени конверсии примесей хлороформа и четыреххлористого углерода имеют сходный S-образный характер. Интервал давлений 400–550 Тор, в котором наблюдается наиболее резкое изменение степени конверсии для примесей и максимум выхода трихлорсилана совпадают, что позволяет сделать предположение о вероятном механизме процесса конверсии, который заключается в диссоциативном прилипании электрона к молекулам примесей.

В общем виде процесс диссоциативного прилипания электрона к молекуле представляют уравнением



Можно предполагать, что в нашем случае диссоциативное прилипание электрона к молекуле CCl_4 происходит с образованием радикала CCl_2 (7) с последующей рекомбинацией с образованием карбида кремния и углерода:



Об образовании радикалов CCl_2 в неравновесной плазме отмечается в [16]

Можно предположить, что примесь $CHCl_3$ участвует в тех же процессах взаимодействия с электронами, что и CCl_4 (см реакции 7, 8, 9). Это объясняется близкими значениями энергии связи между атомами C–Cl в этих соединениях.

Энергия связи C–Cl в молекуле четыреххлористого углерода равна 307 кДж/моль, в молекуле хлороформа 320 кДж/моль [17]

Образование в качестве нелетучих соединений карбида кремния и углерода было подтверждено опытами по плазмохимическому превращению модельной смеси $CCl_4 : SiCl_4 : H_2 = 1 : 1 : 4$, при атмосферном давлении. В данных условиях наблюдалось интенсивное выделение твердофазных продуктов на электродах.

Рентгенофазный анализ осадка показал, что основными компонентами, входящими в состав нелетучих осадков являются карбид кремния (β -модификация) и элементарный углерод

Зависимость степени конверсии четыреххлористого углерода и хлороформа в продуктах гидрирования при атмосферном давлении приведены на рисунке 8. Соотношение водорода и тетрахлорида кремния изменялось от 2 до 8. Видно, что степень конверсии четыреххлористого углерода увеличивается с увеличением степени разбавления. Максимальная степень конверсии CCl_4 составляет более 99,5%. Повышение степени конверсии с увеличением концентрации водорода можно объяснить интенсификацией процессов рекомбинации радикала CCl_2 (реакции 8, 9) вследствие повышения концентрации свободных электронов.

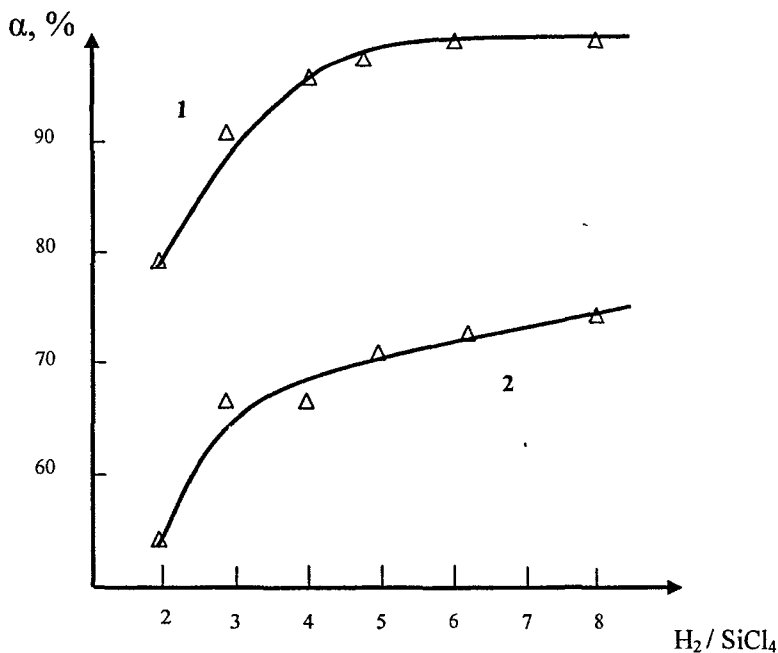


Рисунок 8. Зависимость степени конверсии четыреххлористого углерода и хлороформа от соотношения водорода и тетрахлорида кремния. 1 – степень конверсии CCl_4 , 2 – степень конверсии CHCl_3 . $P = 1$ атм.

Таким образом, в исследованном диапазоне давлений 100–760 Тор, максимальная степень конверсии для примеси CCl_4 составляет более 99,9%, для примеси CHCl_3 – более 96%. В диапазоне соотношений H_2/SiCl_4 2 – 8, максимальная степень конверсии для примеси CCl_4 составляет более 99,5%, а для примеси CHCl_3 более 74%

В пятой главе приведены исследования пропускной способности сплавов $\text{Pd} - \text{In}(5,5\%) - \text{Ru}(0,5\%)$ и $\text{Pd} - \text{Ru}(6\%)$ при низких температурах и возможности применения данных сплавов для отделения водорода из смеси с хлорсиланами, выходящей после реактора плазмохимического синтеза трихлорсилана

Было установлено, что мембрана, из сплава $\text{Pd} - \text{In}(5,5\%) - \text{Ru}(0,5\%)$ пропускает водород, начиная с температуры $\sim 100^\circ\text{C}$. В интервале температур от 100 до 200°C (рис. 9) зависимость проницаемости от температуры имеет не линейный характер и далее от 200°C начинает возрастать. Таким образом, была определена переходная фазовая область и рабочий диапазон сплава, который начинается с температуры 250°C

J , мл/мин cm^2

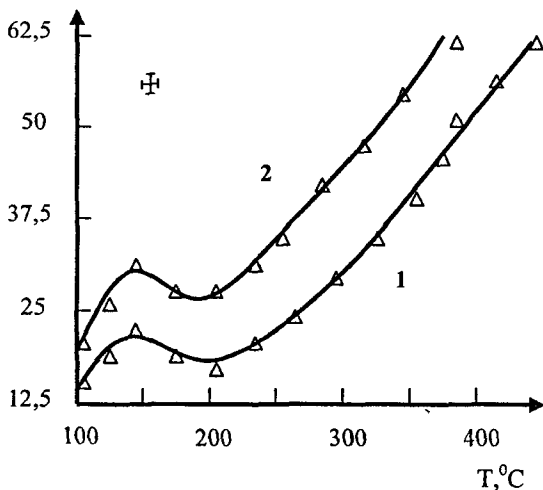


Рисунок 9 Зависимость водородопроницаемости сплава $\text{Pd} - \text{In}(5,5\%) - \text{Ru}(0,5\%)$ от температуры
1 - $\Delta P = 3$ атм, 2 - $\Delta P = 5$ атм

При исследовании применимости мембраны из сплава Pd – In(5,5%) – Ru(0,5%) для отделения водорода от хлорсиланов в температурном диапазоне 250–400 °С использовали смеси SiCl₄ SiHCl₃ H₂, в соотношении от 1 1 6 до 1 1 14 Процесс разделения проводили при перепаде давления на мембране 3 атм Было установлено, что в процессе отделения на поверхности мембраны происходит образование кремниевого порошка, т е идет процесс восстановления хлорсиланов до кремния Установлено снижение проницаемости мембраны за счет блокирования поверхности осаждающимся кремнием

В случае сплава Pd – Ru производительность разделительной мембраны по водороду растет до температуры 100 °С В диапазоне 100–125 °С наблюдается спад водородопроницаемости и затем, начиная с 125 °С, водородопроницаемость монотонно возрастает Спад водородопроницаемости, который связан с фазовым переходом, в случае сплава Pd – Ru, наблюдается в диапазоне 100–125 °С

То есть, устойчивый диапазон рабочих температур для отделения водорода от хлорсиланов, начинается с температуры 170 °С Данный температурный диапазон шире, чем для сплава Pd – In – Ru Поэтому сплав Pd – Ru более удобен при практической реализации

Разделительная способность мембраны Pd – Ru(6%) при разделении водорода от хлорсиланов исследовалась при перепаде давлений $\Delta P = 3$ атм и $T = 200$ °С Заметного изменения проницаемости водорода из смеси с хлорсиланами в зависимости от соотношения концентраций [H₂] [хлорсиланы] в изученном интервале не отмечается

В процессе разделения на поверхности мембраны не было обнаружено следов кремнийсодержащих осадков, которые появляются на поверхности мембраны из сплава Pd – In(5,5%) – Ru(0,5%)

Показано, что мембраны из сплава палладий – рутений могут быть использованы для разделения смесей хлорсиланов с водородом, что обеспечивает возможность реализации безотходной, технологически замкнутой схемы получения высокочистого кремния

Выводы

1 Исследовано влияние основных технологических параметров на выход трихлорсилана в процессе плазмохимического гидрирования тетрахлорида кремния в условиях высокочастотного емкостного разряда Установлены зависимости выхода трихлорсилана от мольного соотношения H₂/SiCl₄, давления и энерговклада Предложен вероятный механизм образования трихлорсилана с участием колебательно – возбужденных молекул H₂ Определены оптимальные условия, $P = 550$ тор и H₂/SiCl₄ = 6,2, обеспечивающие выход трихлорсилана 60%

2 Энергозатраты в разработанном методе синтеза трихлорсилана составляют менее 2 кВт ч/кг, что сравнимо с энергозатратами в химических методах

3 Исследовано влияние давления и мольного соотношения реагентов на степень превращения углеродсодержащих примесей CCl_4 и CHCl_3 в карбид кремния и углерод. Максимальная степень превращения для примеси CCl_4 составляет более 99,9%, для примеси CHCl_3 – более 96,7%

4 Проведена оценка разделительной способности мембран из сплавов Pd – In (5,5%) – Ru (0,5%) и Pd – Ru (6%) при разделении смеси водорода с хлорсиланами. Показано, что рабочий интервал температур для сплава Pd – Ru (6%) составляет 170 – 270°C. Установлена возможность практического применения мембран Pd – Ru (6%) для разделения смесей хлорсиланов с водородом.

5 Предложена схема безотходного метода синтеза трихлорсилана в водородной плазме включающая стадии плазмохимического синтеза трихлорсилана и отделения водорода от продуктов гидрирования с последующим возвратом в технологический процесс.

Список цитируемой литературы

1 Гранков И В, Захаров-Черенков В К, Иванов Л С, Сивошинская Т И Производство полупроводникового кремния за рубежом – М ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983 – С 38

2 Словецкий Д И Мембранные палладиевые сплавы в научно-техническом прогрессе – создании высоких технологий XXI века // Драгоценные металлы и драгоценные камни, 2003 – № 1. – С 119–127

3 Taylor P A Purification Techniques and Analytical Methods for Gaseous and Metallic Impurities in High – Purity Silane // J Crystal Growth, 1988 – V 89 – P 28–38

4 Wilson J M, Radley J A, Neale E D Метод получения высокочистого кремния термическим разложением силана Патент 745698 – Великобритания, 1956

5 Radley J A, Elliott G Метод получения силана для производства высокочистого кремния. Пат 838275 – Великобритания, 1960

6 Eugen M – S, Schwarz R Процесс получения хлорсиланов Пат 4217334 – США, 1980

7 Iya S K Production of Ultra – High – Purity Polycrystalline Silicon // J Crystal Growth, 1986 – V 75 – P 88–90

8 E Wolf und R Teichmann Z anorg allg Chem 460, 65 – 80 (1980)

9 E Sirtl, L P Hunt, and D H Sawyer, J Electrochem Soc – Vol 121 – № 7, July, 1974

- 10 Патент 4309259 США, МКИ C01B 33/107 Sarma K R , Rice jr M J
Способ гидрирования тетрахлорида кремния, 1982
- 11 Патент 4542004 США, МКИ C01B 33/107 Sarma K R , Chanley C S
Способ гидрирования тетрахлорида кремния 1985
- 12 Заявка 2530638 Франция, МКИ C07F 7/02 Lepage J – L , Gerard S
Получение трихлорсилана, используемого для получения высокочистого кремния, 1984
- 13 Хьюбер К П , Герцберг Г Константы двухатомных молекул В 2-х ч Ч 2 Пер с англ – М Мир, 1984 – С. 368
- 14 Русанов В Д , Фридман А А Физика химически активной плазмы – М Наука, 1984 – С 415
- 15 Райзер Ю П Физика газового разряда – М Наука 1987 – С 592
- 16 Кравченко Ю С , Осадчук В С , Словецкий Д И , Коровяноко В Н //Химия высоких энергий 1989, Том 23 – № 5 – С 444–449
- 17 Рабинович В А , Хавин З Я /Краткий химический справочник – Л Химия, 1991 – С 432

Основные результаты работы изложены в публикациях:

- 1 Гусев А В , Корнев Р А , Суханов А Ю Получение трихлорсилана плазмохимическим гидрированием тетрахлорида кремния // Неорганические материалы 2006 Т 42 – № 9 – стр 1123–1126
- 2 Гусев А В , Корнев Р А , Суханов А Ю Исследование процесса плазмохимического восстановления тетрахлорида кремния водородом // 3-й Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии Тез докл , Иваново, Россия, 2002 – стр 254
- 3 Гусев А В , Корнев Р А , Суханов А Ю Поведение примесей CCl_4 и $CHCl_3$ в процессе плазмохимического синтеза трихлорсилана //XXXIV Международная конференция по физике плазмы и УТС. Тез докл , Москва, Россия, 2007 – стр 211
- 4 Корнев Р А , Суханов А Ю Гусев А В Исследование процесса получения трихлорсилана по реакции гидрирования тетрахлорида кремния в водородной плазме // XI Конференция по химии высокочистых веществ Тез докл , Н Новгород, 2000 – стр 116
- 5 Корнев Р А Диагностика процесса восстановления тетрахлорида кремния водородом в ВЧ-разряде// Девятая Нижегородская сессия молодых ученых Тез докл , Н Новгород, 2004 – стр 169
- 6 Корнев Р А К вопросу о механизме плазмохимического гидрирования тетрахлорида кремния // Восьмая Нижегородская сессия молодых ученых Тез докл , Н Новгород, 2003 – стр 34
- 7 Корнев Р А Исследование процесса синтеза трихлорсилана по реакции гидрирования $SiCl_4$ в ВЧ-разряде // Шестая Нижегородская сессия молодых ученых Тез докл , Н Новгород, 2001 – стр 118

8 Корнев Р А Исследование процесса синтеза трихлорсилана по реакции гидрирования SiCl_4 в ВЧ-разряде // Пятая Нижегородская сессия молодых ученых Тез докл , Н Новгород, 2000 – стр 164

9 Корнев Р А , Суханов А Ю Поведение примеси четыреххлористого углерода в процессе плазмохимического гидрирования тетрахлорида кремния // Четвертая Нижегородская сессия молодых ученых Тез докл , Н Новгород, 1999 – стр 207

10 Корнев Р А Поведение некоторых хлорорганических примесей в процессе плазмохимического гидрирования тетрахлорида кремния // Вторая конференция молодых ученых-химиков, Тез докл , Н Новгород, 1999 – стр 50

11 Корнев Р А , Суханов А Ю Плазмохимическое гидрирование тетрахлорида кремния водородом // Первая конференция молодых ученых-химиков Тез. докл , Н Новгород, 1998 – стр 14

12 Корнев Р А , Суханов А Ю Плазмохимическое гидрирование тетрахлорида кремния в области пониженного давления // Третья Нижегородская сессия молодых ученых Тез докл , Н.Новгород, 1998 – стр 147

13 Корнев Р А Загрязняющее действие конструкционных материалов установки при плазмохимическом гидрировании тетрахлорида кремния // Вторая Нижегородская сессия молодых ученых Тез докл , Н Новгород, 1997 – стр 166

Формат бумаги 60×84 $\frac{1}{16}$ Бумага ксероксная
Усл печ л 1,0 Уч -изд л 1,0
Заказ 325 Тираж 100

Отпечатано в ООО «Сириус»
603605, Нижний Новгород, ул Свободы, 63