



УДК 669.187.58

ПЛАЗМЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ «СОЛНЕЧНОГО» КРЕМНИЯ

С.В. Петров

Институт газа НАН Украины.

03113, Украина, Киев 113, ул. Дегтяревская, 39. E-mail: Petrov.St.V@nas.gov.ua

Выполнен расчет непрерывного высокопроизводительного технологического процесса получения «солнечного» кремния способом плазменного пиролиза моносилана при температуре, превышающей температуру его плавления, когда разложение моносилана проходит через газообразный кремний с последующей гомогенной конденсацией в частички кремния и гетерогенной — на поверхность расплава. При разработке нового процесса плазменного пиролиза моносилана следует руководствоваться следующими требованиями: высокая единичная производительность агрегата, более 100 кг/ч SoG–Si; удельный расход электроэнергии не более 60 кВт·ч/кг SoG–Si; качество кремния не хуже чем, полученного из того же исходного сырья по технологии Siemens CVD; полученный кремний должен иметь удобную для дальнейшей переработки форму; плазменный агрегат должен отличаться низкой металлоемкостью, высокой степенью автоматизации и ремонтоспособности; технология и оборудование должны быть конкурентоспособны и оригинальны. Плазменное разложение предполагает наличие инертного теплоносителя. Анализ пиролиза газа прекурсора моносилана в водородной плазме свидетельствует о том, что какие-либо термодинамические и кинетические запреты и ограничения термического разложения моносилана при температуре выше плавления кремния из газообразного состояния в паровую, затем жидкую фазу отсутствуют. На базе данного процесса возможно создание высокопроизводительного оборудования для непрерывного получения дешевого высокочистого кремния благодаря низким капитальным и эксплуатационным затратам. Теоретический предел по энергозатратам на получение плазмохимического кремния равняется 3...5 кВт·ч/кг SoG–Si. При полезной мощности плазмотрона 100 кВт производительность по кремнию составит около 25 кг/ч. Использование плазменного пиролиза моносилана позволяет организовать непрерывный процесс получения кремния, в отличие от традиционной циклической Siemens CVD технологии. Высокая скорость реакций пиролиза ($1 \cdot 10^{-5}$ с) за счет повышенной температуры, температуры процесса, более температуры плавления кремния (≥ 1415 °C) обеспечивает сравнительно малые размеры рабочей зоны (0,1...0,2 м), а также габаритов и массы всего реактора. Библиогр. 7, ил. 9.

Ключевые слова: плазма; моносилан; кремний; пиролиз; плазмообразующий газ; конденсация; энергозатраты

В настоящее время активно разрабатываются технологии, позволяющие обеспечить крупнотоннажное производство дешевого кремния «солнечного» качества (SoG–Si). Развивается нетрадиционный подход непрерывного высокопроизводительного получения дешевого «солнечного» кремния плазменным пиролизом моносилана при температуре, превышающей температуру плавления кремния [1]. По оценке фирмы Schmid Silicon Technology GmbH, это позволит иметь цену SoG–Si на уровне 16 евро/кг [2], что является главной целью фирм, производителей высокочистого кремния при коммерческой реализации прогнозов развития «солнечной» энергетики.

Разработка концепции плазменного пиролиза моносилана исходит из выполнения следующих требований:

- высокая единичная производительность агрегата, более 100 кг/ч SoG–Si;
- удельный расход электроэнергии, не более 60 кВт·ч/кг SoG–Si;

© С.В. ПЕТРОВ, 2013

- качество кремния, не хуже полученного из того же исходного сырья по технологии Siemens CVD;
- полученный кремний должен иметь удобную для дальнейшей переработки форму;

- плазменный агрегат должен отличаться низкой металлоемкостью, высокой степенью автоматизации и ремонтоспособности;

- технология и оборудование должны быть конкурентоспособны и оригинальны.

Разрабатываемый процесс основан на следующих положениях. Единственным технически доступным способом нагрева больших объемов газа с расходом в сотни метров кубических в час до значений температуры 3000...10000 °C является плазменный электродуговой с помощью электродуговых генераторов плазмы — плазмотронов. Современный уровень развития плазмотронной техники обеспечивает длительную непрерывную (в течение 500 ч) работу плазмотронов, что позволяет использовать их для непрерывного крупнотоннажного производства высокочистого кремния.

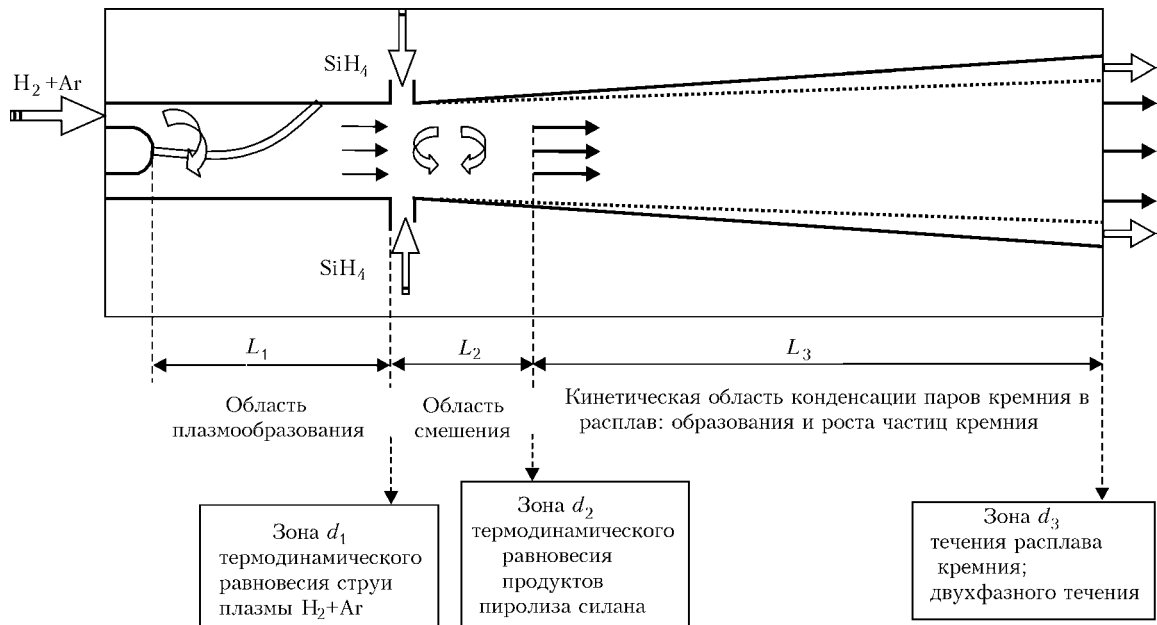
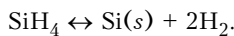


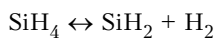
Рис. 1. Схема узла пиролиза моносилана с характерными зонами

Базовую химико-металлургическую модель процесса можно представить в следующем виде. Реакция пиролиза моносилана может быть описана такой суммарной реакцией:

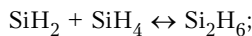


Эта реакция эндотермическая с затратами тепла 105...170 кДж/моль при значениях температуры 100...2000 °С.

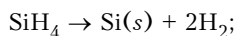
Кинетика и механизм реакции детально изучены и могут быть представлены в первом приближении двумя реакциями гомогенной



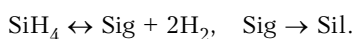
с образованием SiH₂, который в условиях протекания процесса реагирует с моносиланом и другими реагентами с получением Si₂H₆.



гетерогенное разложение SiH₄ и SiH₂ на твердой Si(s) или жидкой Si(l) фазе



Эти реакции проходят между четырьмя реагентами SiH₄, H₂, SiH₂, Si₂H₆ и одним твердым или жидким реагентом. При температуре выше температуры плавления кремния происходят следующие процессы:



Основой разработки процесса и оборудования для плазмохимического производства кремния применительно к фотоэлектронике является ин-

женерная методика их расчета. Процесс включает такие основные операции:

генерирование водородно-аргоновой плазменной струи со среднемассовой температурой 2500...3500 °С и скоростью истечения 400...800 м/с;

равномерный поперечный раздробленный струйный вдув газа прекурсора (моносилана) в сносящий поток водородной плазмы при соотношении массовых расходов SiH₄/H₂ в пределах 1/1...5/1;

формирование двухфазного (водород + пары кремния) потока с температурой 1800...2000 °С в плазменном модуле пиролиза;

тангенциальный ввод двухфазного потока в вихревую камеру реактора конденсора с температурой стенки 1400...1450 °С;

разделение паров кремния и водорода в вихревом конденсоре под действием инерционных сил вихревого движения из-за большой разности массы кремния и водорода. Кремний отжимается к стенке и переходит в расплав, который стекает на дно реактора. Водород удаляется.

При разработке нового процесса проанализированы условия с максимальным приближением к принятым схемным решениям, т.е. на первом этапе — расчет параметров процесса в плазменном модуле пиролиза моносилана плазмохимического реактора непрерывного получения расплава кремния (рис. 1), на втором, — конденсация паров кремния в конденсоре.

Допущения к расчету, первый этап:

плазма на срезе сопла в зоне d₁ перед областью смешения с моносиланом находится в состоянии термодинамического равновесия;

длина области смешения плазмы с моносиланом L₂ совпадает с длиной пути полного разложения моносилана на водород и атомарный кремний;

продукты пиролиза моносилана в канале (зона d₂) находятся в состоянии термодинамического равновесия;



канал L_3 за зоной d_2 является кинетической областью, в которой происходит конденсация паров кремния на стенке в расплав кремния, сдувание расплава газовым потоком; образование и рост частиц кремния с формированием двухфазного потока $H_2 + Ar$ + частицы кремния; течение считается адиабатическим; химически эволюционирующая система состоит из описываемых термодинамическими параметрами частей, находящихся в двух состояниях — холодного, не перемешанного сырья, и гомогенной однородной смеси сырья, а также плазмы в состоянии квазиравновесном в данный момент времени;

химические превращения в системе возможны только в квазиравновесном состоянии и представляют собой совокупность переходов по заданному механизму элементарных химических реакций с известными тепловыми эффектами и константами скоростей, определяемыми зависимостью Аррениуса;

данные химические изменения не оказывают существенного влияния на процессы массообмена. Лимитирующей стадией является турбулентное перемешивание;

изменение термодинамических условий от зоны d_1 к зоне d_2 , определяющих квазиравновесное состояние, рассматривается на основании обобщенного уравнения теплового баланса, построенного в приближении уравнений термодинамики, уравнения состояния идеального газа и уравнения неразрывности;

расчет течения в канале ведется по среднemasсовым параметрам.

Термодинамический анализ свидетельствует о том, что моносилан — это искусственное образование, которое уже при температуре окружающей среды разлагается на кремний и водород. Однако скорости установления термодинамического равновесия при невысоких температурах весьма низки. Достижение термодинамического равновесия в процессе разложения моносилана характеризуется наличием индукционного периода, который существенно зависит от температуры [3]. Поскольку температура, при которой происходит термическое разложение моносилана в данном процессе, выше температуры плавления кремния, то это на несколько порядков повышает скорость достижения термодинамического равновесия в системе $SiH_4-Si-SiH_2-Ar$, поэтому индукционным периодом можно пренебречь.

При математическом моделировании физико-химических, тепломассообменных и термогазодинамических процессов, протекающих при повышенной температуре, возникают проблемы, связанные как с определением состава продуктов реакций, так и с установлением термодинамических и транспортных свойств высокотемпературных сред, которые тоже зависят от состава рабочих тел — многокомпонентных смесей диссоциирующих газов и отдельных конденсированных фаз — и являются функциями состояния (температуры, давления, удельного объема и т.п.).

Рассмотрение кинетических и тепломассообменных процессов при повышенных температурах, как правило, уже на этапе постановки задачи моделирования приводит к значительным трудностям. В детальных расчетных схемах они обычно связаны с математическими сложностями и отсутствием необходимых «закрывающих» исходных данных, а в упрощенных моделях — с чрезмерной схематизацией процесса. В связи с этим большую популярность приобрели именно термодинамические методы моделирования, предполагающие, что рабочее тело в рассматриваемых процессах образует условно замкнутую, изолированную систему, в которой установилось локальное фазовое и химическое равновесие. В таком приближении состояние системы определяется лишь содержанием в ней химических элементов и значением двух параметров состояния. Правомочность использования термодинамически равновесного приближения в нашем случае оправдывается высоким уровнем концентрации энергии в рассматриваемых объемах и, следовательно, высокими скоростями протекания процессов превращения, мгновенно приводящими среду в состояние локального равновесия.

На рис. 2 приведена расчетная зависимость равновесных составов продуктов реакций $SiH_4 = SiH_2 + Si + H_2$ от температуры для случая, когда «запрещена» конденсация кремния. Зависимости такого рода важные. Они имеют место в реальном разрабатываемом высокотемпературном процессе, когда разложение моносилана проходит через газообразный кремний с последующей гомогенной конденсацией в частички кремния, в отличие от стандартных низкотемпературных (до $1000\text{ }^\circ\text{C}$) процессов осаждения кремния из моносилана или из трихлорсилана на поверхности в стержневых реакторах или в кипящем слое.

В соответствии с принятой схемой протекания процессов высокотемпературного разложения моносилана SiH_4 для моделирования последней стадии (конденсации паров кремния) необходимо знание зависимости давления насыщенных паров кремния от температуры фазового перехода. Разность между парциальным давлением паров кремния P_{Si} в газовой смеси и давлением насыщенных паров P_{Si}^* зависит от концентрационного напора, опреде-

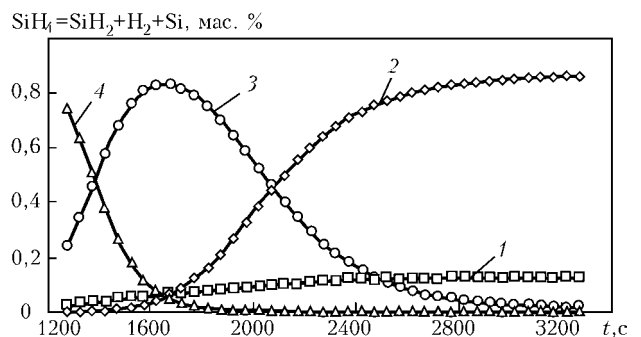


Рис. 2 Расчетная зависимость равновесного состава продуктов реакции $SiH_4 = SiH_2 + Si + H_2$ от температуры: 1 — H_2 ; 2 — Si ; 3 — SiH_2 ; 4 — SiH_4

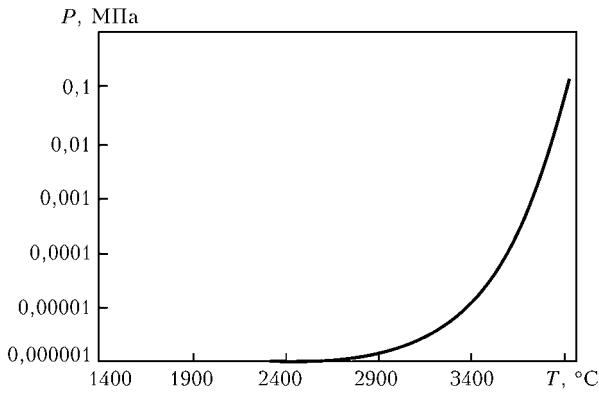


Рис. 3. Зависимость давления P насыщенных паров кремния от температуры

ляющего скорость межфазного обмена. Для установления зависимости давления насыщенных паров кремния от температуры проведены расчеты по определению температуры кипения кремния при различных давлениях. Аппроксимация этих данных дала температурную зависимость для давления насыщенных паров кремния (рис. 3).

С использованием результатов термодинамических расчетов разработано математическое обеспечение с программной реализацией для вычисления материального и энергетического балансов плазменного процесса разложения моносилана. Используя различные соотношения моносилана и плазмообразующего газа $H_2 + Ar$, состав которого также варьировался, рассчитывали основные показатели процесса термического разложения моносилана при заданных значениях мощности плазматрона и конструктивных характеристик плазменного модуля.

Основные показатели процесса разложения моносилана (температура, теплосодержание плазмы, продукты пиролиза, скорость истечения, время пребывания газовой смеси в реакционном объеме и др.) приведены на рис. 2, 3, скомпонованных для соответствующих значений исходных параметров: заданной мощности плазматрона, соотношений плазмообразующего газа и моносилана, а также состава плазмообразующего газа.

На рис. 4 показаны зависимости удельных энергозатрат, необходимых для получения 1 кг кремния, от температуры при массовом соотношении моносилана и плазмообразующего газа $1/2$

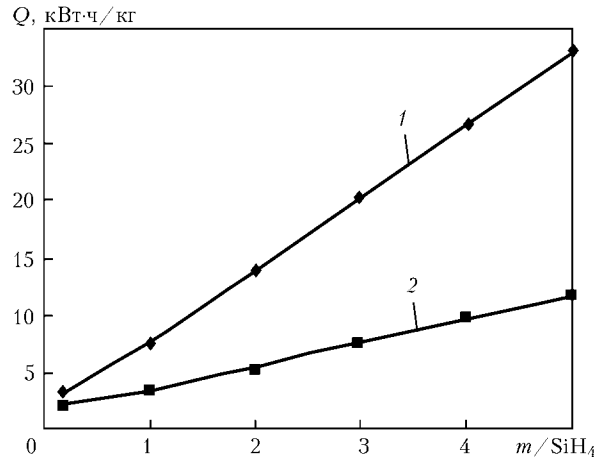


Рис. 5. Зависимости удельных энергозатрат, требуемых для получения 1 кг кремния, от температуры при различных соотношениях водорода и аргона в плазмообразующей смеси: 1 – $H_2/Ar = 1/0$; 2 – $H_2/Ar = 0,9/0,1$

силана и плазмообразующего газа (SiH_4/m). Объемное соотношение – $H_2/Ar = 1,0; 0,9/0,1; 0,95/0,05$. На рис. 4 заданы пределы рабочей температуры продуктов пиролиза (1800...2300 К – левый заштрихованный прямоугольник). С учетом заданных пределов рабочей температуры определяли необходимый диапазон значений температуры плазмы перед смешением с моносиланом (правый заштрихованный прямоугольник). Здесь накладываются ограничение на достижимую удельную мощность плазматрона, принятую в пределах 2...7 кВт·ч/м³ плазмообразующего газа. Анализ кривых на рис. 4 свидетельствует о том, что при плазменном пиролизе моносилана имеется довольно сильная зависимость выхода кремния от состава плазмообразующего газа, что иллюстрируется на рис. 5, на котором показана зависимость энергозатрат от степени разбавления плазмообразующего газа моносиланом для рабочей температуры смеси 1700 К и состава плазмообразующего газа.

На рис. 6 приведены характерные результаты расчетов рабочих параметров для реактора по схеме, приведенной на рис. 1 при мощности плазматрона 100 кВт. Как видно из расчетов, теоретический выход целевого продукта (кремния) увеличивается с уменьшением температуры, при этом уменьшают-

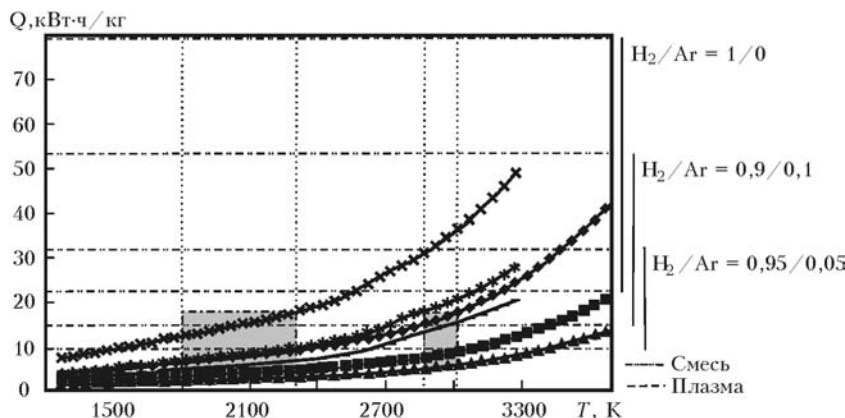


Рис. 4. Зависимость удельных энергозатрат, требуемых для получения 1 кг кремния, от температуры при массовом соотношении моносилана и плазмообразующего газа $1/2$



ся удельные энергетические затраты на единицу продукции. Однако в соответствии с разрабатываемой технологией температура в реакционном объеме не может быть ниже температуры плавления кремния.

Важно также учесть, что с уменьшением температуры экспоненциально падает скорость реакции разложения моносилана, что может привести к существенным потерям кремния из-за уноса с неразложившимся до конца моносиланом. С другой стороны, уменьшение температуры обеспечивает большее время пребывания молекул моносилана в реакционной зоне за счет снижения скорости пролета, что увеличивает степень превращения исходного сырья. Кроме того, из условий оптимальной эксплуатации плазмотрона необходимо выдерживать диапазон удельной мощности по плазмообразующему газу $H_2 + Ar$, в рассматриваемом случае равным $2...7 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{нм}^3$ (выделен штриховыми линиями).

Разработанное математическое обеспечение позволяет проводить комплексный анализ влияния указанных технологических параметров на показатели процесса термического разложения моносилана и находить оптимум в соответствии с поставленной целью. Плазменное разложение предполагает наличие инертного теплоносителя. В рассматриваемом случае это смеси водорода и аргона в различном соотношении. Выполненные расчеты кинетики термического разложения моносилана позволяют оценить количество его реально прореагировавшего в аппарате, по сравнению с теоретически возможным, полученным в результате термодинамического расчета с учетом общего энергетического баланса.

Конструктивные параметры аппарата определяют длительность пребывания смеси в реакционной зоне. При оценке максимально возможного количества переработанного моносилана (полученного кремния) предполагается, что возникновение термодинамического равновесия, т.е. весь моносилан успевает полностью разложиться или, по крайней мере, количество непрореагировавшего моносилана соответствует своему термодинамически обусловленному значению.

Такое допущение не накладывает ограничения на время пребывания смеси в зоне реакции. В то же время полученные оценки времени пребывания смеси в зоне реакции показывают, что несмотря на высокую скорость процесса разложения (рис. 7) не всегда этот процесс успевает завершиться. Использование результатов, характеризующих количество переработанного моносилана (кремния), и времени пребывания в зоне реакции совместно с вычисленными долями моносилана, который за это время успевает разложиться, позволяет оценивать эффективность процесса разложения при различных температурах tr в зоне реакции. Исходя из требования минимума энергетических затрат на получение 1 кг кремния можно определить оптимальную для данной конструкции аппарата рабочую температуру — tr_{opt} и соответствующие ей значения максималь-

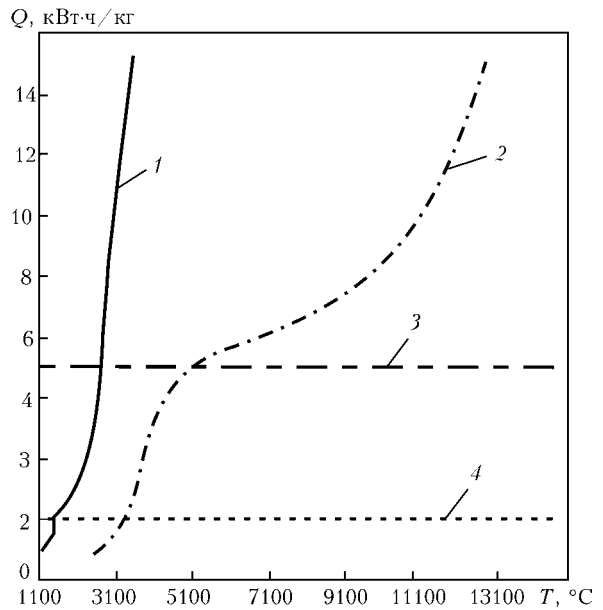


Рис. 6. Зависимость удельной мощности плазменной струи и продуктов пиролиза моносилана от температуры: 1 — Q_p ; 2 — Q_n ; 3 — $Q = 7$; 4 — $Q = 2$

ной производительности — $G_{Si_{kin}}$, минимальных удельных энергозатрат $\min Q_{Si_{уд,kin}}$, удельного вклада мощности для плазмотрона $Q_{pl_{уд,opt}}$ и максимальной температуры плазмы $t_{pl,opt}$. Результаты расчетов приведены для постоянного значения $m = 0,2$, отражающего массовое соотношение плазмообразующего агента $Ar + H_2$, и моносилана SiH_4 , которому при различных объемных соотношениях водород/аргон соответствуют значения γ , вычисляемые по формуле

$$\gamma = (mM_{SiH_2}/M_{Ar + H_2}),$$

где $M_{SiH_2} = 32$ и $M_{Ar + H_2} = 40x_{Ar}^v + 2(1 - x_{Ar}^v)$ — молекулярные массы моносилана и аргоно-водородной смеси (кг/кмоль), в которой объемная доля аргона равняется x_{Ar}^v .

Увеличение длительности пребывания в камере смесителя, например за счет увеличения ее длины L , позволяет снизить оптимальную рабочую температуру, температуру струи на выходе и удельную нагрузку плазмотрона, одновременно увеличивая максимальную производительность аппарата.

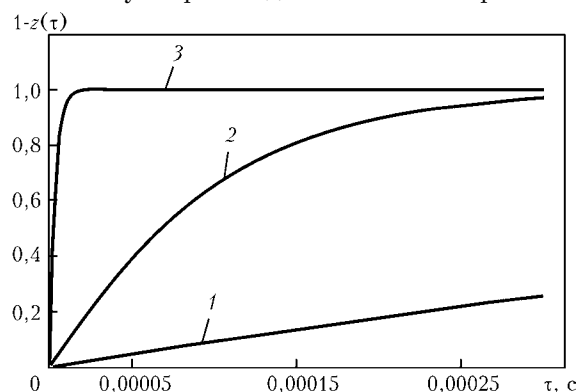


Рис. 7. Скорость разложения моносилана при различных значениях температуры, °C: 1 — 1200; 2 — 1600; 3 — 1800



Ввиду отсутствия общепринятых представлений на механизм термического разложения моносилана [4] с одновременным образованием конденсированной жидкой фазы кремния, а также надежных теоретических или экспериментальных данных относительно рассматриваемых процессов при высоких значениях температуры и производительности на данном этапе работы был принят следующий подход. Предполагается, что на первом этапе при вдувании моносилана в струю плазмы, образованной смесью водорода и аргона, происходит идеальное смешение, устанавливается температура, соответствующая энергетическому (тепловому) балансу.

В качестве оценки длительности можно принять усредненное время релаксации для газов, участвующих в процессе. В соответствии с принятой оценкой для времени установления термического равновесия и с учетом скорости движения газовой фазы в указанном элементе конструкции можно оценить длину участка реакционной зоны, рассматриваемого как теплообменник смешения. Затем начинается собственно процесс термического разложения.

Высокая степень перенасыщенности паров кремния приводит к образованию мелкодисперсной конденсированной фазы (аэрозоля) [5]. Этот процесс можно представить в виде одновременно протекающих образования первичных зародышей критического радиуса $R_{кр}$ и их последующего роста в результате тепло- и массообменных процессов между частицами и газовой фазой. Оба процесса могут рассматриваться в качестве стоков для парообразного кремния. Баланс скоростей поступления парообразного кремния в газовую фазу и его расхода определяет текущую концентрацию (парциальное давление) парообразного кремния. В свою очередь текущее значение концентрации влияет на скорость разложения моносилана, критический радиус и количество образующихся в единицу времени зародышей конденсированной фазы, скорость роста отдельных частиц.

Поскольку разложение моносилана считается эндотермическим процессом, то с энергетической (тепловой) точки зрения данный процесс является стоком. Конденсация паров кремния приводит к выделению энергии, связанной с фазовым переходом, поэтому процесс образования конденсированной фазы является источником тепловой энергии. Соотношением двух процессов определяется текущее значение температуры в реакционном объеме. В зависимости от того, при какой рабочей температуре происходит разложение моносилана с последующим образованием конденсированной фазы кремния, частицы аэрозоля могут быть в твердом или жидком состоянии. При рабочей температуре, превышающей температуру плавления кремния (рассматриваемый случай), процесс образования жидких частиц аналогичен процессу образования тумана [6]. В данном случае первичные зародыши представляют собой отдельные капли жидкого кремния, сферическая форма которых вполне естественна.

Последующий рост частиц в значительной степени связан с процессом осаждения паров кремния за счет разности парциальных давлений в газовой фазе и на поверхности частицы. Также происходит процесс слияния (коагуляции) и дробления частиц в результате их столкновения. Характер последних существенно зависит от конструктивных особенностей установки, имеющих определяющее влияние на создание той или иной газогидродинамической обстановки в аппарате [7].

Изменение размеров частиц конденсированного кремния связано с двумя процессами: образованием зародышей критического радиуса и конденсацией паров кремния на поверхности уже имеющихся частиц разного радиуса; варьированием их количества и размеров в результате дробления и слияния при столкновении.

В данной работе принято, что на начальном этапе образования и эволюции конденсированной фазы основным является первый из указанных процессов, скорость протекания которого существенно превышает скорость второго. На первом этапе имеет место гидродинамическая модель идеального вытеснения в направлении движения оси x и идеального перемешивания в направлении, ортогональном этому направлению. Кроме того, принято, что ввиду сравнительно небольшой массы отсутствует проскальзывание частиц разного радиуса относительно газового потока, т.е. все составляющие газовой и конденсированной фазы перемещаются с одинаковой скоростью. Подобная модель может служить обоснованием отсутствия процессов слияния и дробления из-за малой вероятности их столкновения при движении поперек основного направления потока.

В конечном счете время разложения определяет температура. В интересующих нас условиях время разложения, например при $1800\text{ }^\circ\text{C}$, составляет $2 \cdot 10^{-5}$ с (рис. 7). При скорости плазменного потока примерно 1000 м/с разложение моносилана произойдет на расстоянии 2 см. Таким образом, разложение моносилана не является лимитирующим фактором в выборе размеров реактора, а служит параметром оптимизации.

Важный параметр процесса — затраты энергии на плазменный пиролиз моносилана. Как следует из рис. 4, 5, они зависят от температуры процесса, состава плазмообразующего газа и расхода моносилана. С ростом температуры затраты увеличиваются. Температура продуктов пиролиза должна быть выше температуры плавления кремния, т.е. превышать $1415\text{ }^\circ\text{C}$. Из рис. 4 видна динамика изменения энергозатрат на пиролиз моносилана с получением максимально возможного количества кремния (левый выделенный прямоугольник) и соответствующих параметров плазмы (правый выделенный прямоугольник). Предполагается, что весь моносилан успевает разложиться полностью, а временные ограничения не накладываются. Очевидно, реактор должен быть сконструирован таким образом, чтобы процесс был проведен при степени разложения моносилана 100 %.

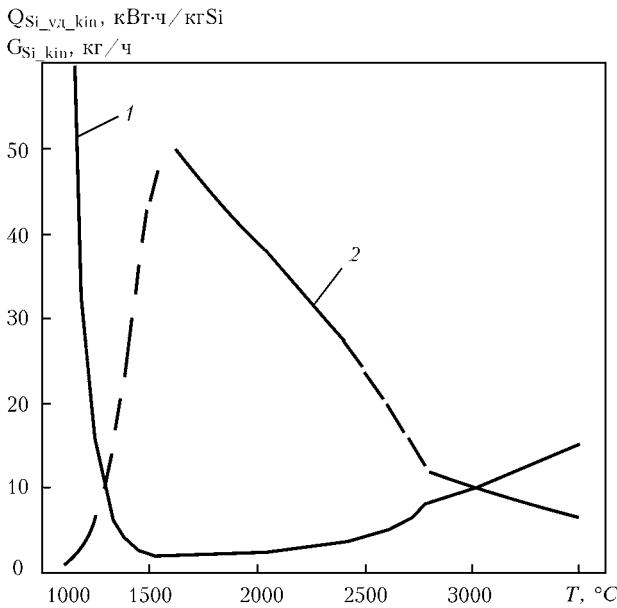


Рис. 8. Зависимость максимальной производительности и минимальных значений удельных энергозатрат от температуры, °С: 1 – $Q_{Si_yl_kin}$; 2 – G_{Si_kin}

Полученные оценки времени пребывания смеси в зоне реакции показали, что несмотря на высокую скорость процесса разложения (рис. 7) необходим обоснованный выбор размеров реакционной зоны с учетом кинетики. Использование результатов, характеризующих количество переработанного моносилана (кремния) и длительность пребывания в зоне реакции совместно с вычисленными значениями доли моносилана, который за это время успеет разложиться ($1 - z(\tau)$), позволяет оценивать эффективность проведения процесса пиролиза при различных температурах в зоне реакции tr .

Исходя из требования минимума энергетических затрат на получение 1 кг кремния можно определить оптимальную для данной конструкции устройства рабочую температуру t_{r_opt} и соответствующие ей значения максимальной производительности G_{Si_kin} , минимальных удельных энергозатрат $\min Q_{Si_yl_kin}$, удельной нагрузки для плазмотрона $Q_{pl_уд_opt}$ и максимальной температуры плазмы t_{pl_opt} . Например, при полезной мощности плазмотрона $W = 100$ кВт, объемном соотношении $Ag/V_{H_2} = 0,2/0,8$ (массовом соотношении $\gamma = 0,6667$) и длине реакционной зоны $L = 0,06$ м получим зависимость, представленную на рис. 8.

Следует отметить, что приведенные соотношения относятся к моменту времени после полного пиролиза моносилана, когда весь кремний находится еще в атомарном состоянии (до начала конденсации). Поскольку давление насыщенных паров кремния при этой температуре практически равно нулю (рис. 3), парциальное давление паров кремния с учетом разбавления моносилана плазмообразующим газом составит примерно 0,015 МПа. Последующая гомогенная и гетерогенная конденсация кремния происходит со значительным тепловыделением (рис. 9), т.е. дисперсная фаза в газовой

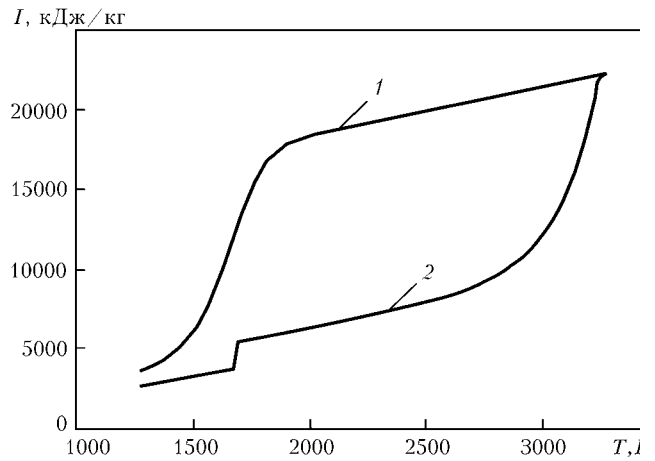


Рис. 9. Энтальпия продуктов разложения моносилана с учетом ($SiH_4 = Si + Si + 2H_2$) и без учета ($SiH_4 = Si + 2H_2$) образования конденсированной фазы Si(c): 1 – $SiH_4 = Si + 2H_2$; 2 – $SiH_4 = Si + Si + 2H_2$; I – энергия внутренняя

взвеси сама себя подогревает. Тепло, затраченное на пиролиз моносилана, частично возвращается при конденсации паров кремния. Это является положительным фактором при организации течения расплава кремния по стенкам реактора. Для устранения диффузии примесей из материала реактора в расплав кремния процесс целесообразно вести в режиме гарнисажа, т.е. с отводом тепла от стенок реактора. Можно предположить, что расплавленный кремний будет стекать по твердому кремнию, не вступая в контакт с материалом реактора.

Выполненный анализ пиролиза газа прекурсора моносилана в водородной плазме свидетельствует о том, что какие-либо термодинамические и кинетические запреты и ограничения термического разложения моносилана при температуре выше плавления кремния из газообразного состояния в паровую, затем жидкую фазу отсутствуют. На базе данного процесса может быть создано высокопроизводительное оборудование для непрерывного получения дешевого высококачественного кремния благодаря низким капитальным и эксплуатационным затратам. Теоретический предел по энергозатратам на получение плазмохимического кремния равняется 3...5 кВт·ч/кг SoG-Si. При полезной мощности плазмотрона 100 кВт производительность по кремнию составит примерно 25 кг/ч.

Использование плазменного пиролиза моносилана позволяет организовать непрерывный процесс получения кремния, в отличие от традиционной циклической технологии Siemens CVD. Высокая скорость реакций пиролиза (около $1 \cdot 10^{-5}$ с) вследствие повышенной температуры плавления кремния (≥ 1415 °С) обеспечивает сравнительно малые размеры рабочей зоны (0,1...0,2 м), а также габариты и массу всего реактора.

1. Петров С.В., Коржик В.Н., Петрик А.Г. Плазменная технология получения высококачественного кремния // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: Материалы шестой промышленной конференции с международным участием (Славское, Украина, 21–25 февраля 2006 г.). – Славское, 2006. – С. 371–375.



2. *Polysilicon production based on monosilane technology / Schmid silicon technology GmbH.* — February 2011. — 37 p.
3. *Девярых Г.Г., Зорин А.В., Кедрякин В.М.* Кинетика термического разложения моносилана, арсина и моносилана с примесью арсина // Журнал неорганической химии. — 1965. — **X**, вып. 7. — С. 1528–1533.
4. *Hogness T.R., Wilson Th.L., Johnson W.C.* The thermal decomposition of silane // J. American Chem. Soc. — 1996. — **58**. — P. 108–112.
5. *Production of ultrafine metal oxide aerosol particles by thermal decomposition of metal alkoxide vapors.* AIChE / K. Okuyama, Y. Kousaka, N. Tohge et. al. // Ibid. — 1986. — **32**, № 12. — P. 2010–2019.
6. *Evolution and control of particle properties in aerosol reactors / J.J. Wu, H.V. Nguyen, R.C. Flagan et al.* // American Institute of Chem. Eng. J. — 1988. — **34**, № 8. — P. 1249–1256.
7. *Петров С.В., Карп И.Н.* Плазменное газовоздушное напыление. — Киев: Наук. думка, 1993. — 495 с.

Calculated is the continuous high-efficient technological process of producing «solar» silicon by the method of plasma pyrolysis of monosilane at temperature, exceeding the temperature of its melting, when the monosilane decomposition is passed through a gaseous silicon with next homogeneous condensation into silicon particles and heterogeneous at the melt surface. When developing the new process of plasma pyrolysis of monosilane it is necessary to keep the following requirements: high unit efficiency of equipment, more than 100 kg/h of SoG-Si; specific consumption of electric power of not more than 60 kW·h/kg of SoG-Si; quality of silicon is not worse than that produced from the same initial raw material by Siemens CVD technology; the produced silicon should have a form convenient for next processing; plasma unit should be characterized by a low metal intensity, high degree of automation and reparability; technology and equipment should be compatible and unique. Plasma decomposition assumes the presence of inert heat carrier. Analysis of pyrolysis of gas of monosilane precursor in hydrogen plasma confirms that there are no any thermodynamic and kinetic prohibitions and limitations of thermal decomposition of monosilane at temperature above silicon melting from gaseous state to vapor one, then to liquid one. Basing on this process it is possible to create the high-efficient equipment for continuous producing of cheap high-purity silicon due to low capital and service expenses. The theoretical limit on power consumption for producing plasma-chemical silicon is 3...5 kW·h/kg of SoG-Si. At 100 kW useful power of plasmatron the efficiency as applied to silicon will be about 25 kg/h. The application of plasma pyrolysis of monosilane allows organizing the continuous process of silicon production unlike the traditional technology of cyclic Siemens CVD. The high rate of reactions of pyrolysis ($1 \cdot 10^{-3}$ s) due to increased temperature of silicon melting (≥ 1415 °C) provides the comparatively small sizes of the working zone (0.1...0.2 m) and, respectively, dimensions and mass of the integral reactor. Ref. 7, Figs. 9.

Key words: *plasma; monosilane; silicon; pyrolysis; plasma-forming gas; condensation; power consumption*

Поступила 11.09.2012

СПЕКАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ

На Запорожском металлургическом опытно-промышленном заводе ГП «ГНИП Институт титана» проведен пробный процесс по спеканию изделий из титановых порошков, произведенных на собственном производстве. Получены опытные образцы изделий (25 шт.) и определены технологические параметры процесса. Изделия направлены заказчику для апробации. При получении положительных результатов пробных испытаний изделия планируется использовать в химической промышленности. По предварительным оценкам, по этой технологии можно производить детали до 360 мм в диаметре взамен деталей, изготовленных из проката, что позволит повысить коэффициент использования металла при производстве изделий.

www.timag.org