

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
"БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ"

УДК 661.482:661.968:661.685

ВАСЮКОВ АЛЕКСАНДР ВСЕВОЛОДОВИЧ

**ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ  
МОНОСИЛАНА ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВ ДЛЯ  
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

Специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Минск 2006

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники и в Новополоцком республиканском производственном унитарном предприятии «Завод «Измеритель».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,  
академик НАН Беларуси  
*Достанко А. П.*  
(Учреждение образования  
«Белорусский государственный  
университет информатики и  
радиоэлектроники», кафедра  
электронной техники и технологии)

Официальные оппоненты: доктор технических наук, старший  
научный сотрудник  
*Зеленин В. А.*  
(Государственное научное учрежде-  
ние «Физико-технический институт  
НАН Беларуси», лаборатория  
равновесных систем)

кандидат технических наук, доцент  
*Богущ В. А.*  
(Учреждение образования  
«Белорусский государственный  
университет информатики и  
радиоэлектроники», кафедра  
защиты информации)

Оппонирующая организация: Государственное научное учреждение  
«Институт общей и неорганической  
химии НАН Беларуси»

Защита диссертации состоится 7 декабря 2006 г. в 14.00 часов на заседании сове-  
та по защите диссертаций Д 02.15.03 при учреждении образования «Белорусский  
государственный университет информатики и радиоэлектроники» (220013,  
Минск, ул. П. Бровки, 6; ауд. 232, тел. 293-89-89)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения образования «Бе-  
лорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Автореферат разослан «...» ноября 2006 года

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций,  
д.т.н., профессор

С.В. Бордусов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** В условиях экономической самостоятельности Республики Беларусь, обладающей ограниченными сырьевыми и энергетическими ресурсами, но развитой сетью промышленных предприятий различного профиля, следует учитывать энерго- и материалопотребление при синтезе материалов с использованием энергоёмких технологий, к которым, несомненно, относятся процессы получения моносилана для нужд химической и электронной отраслей промышленности. Именно этот технологический процесс является базовой основой для получения чистого кремния. Технологически сложными являются технохимическое оборудование и технология, обеспечивающие воспроизводимое получение моносилана при температурах выше 673 К. Решение этого вопроса принципиально важно для промышленного производства моносилана. Для получения моносилана по существующей в настоящее время технологии используют особо чистые дорогостоящие компоненты, что требует больших материальных затрат. Решение этих проблем определяет направление научных исследований по поиску новых низкостоймых материалов, перспективного оборудования и технологических процессов, которые могут обеспечить качественные показатели моносилану при использовании материалов отходов производств, существующих на территории Республики Беларусь, например, отходов переработки апатитов Гомельского химического завода.

Настоящая диссертационная работа посвящена разработке технологии и технохимического оборудования под технологический процесс синтеза моносилана из отходов переработки апатитов для производства поликристаллического кремния для нужд электронной промышленности, в которой затронуто целое научное направление, требующее развития новых принципов разработки и построения технохимического оборудования для получения моносилана на поверхности и в объеме тройных эвтектических расплавов хлоридов калия, лития и бора. Выполненная диссертационная работа является связующим звеном, объединяющим в единое целое, ранее защищенные диссертационные работы: «Фторидно-гидридная технология получения поликристаллического «солнечного» кремния из продуктов переработки апатитов» (Н.В. Степаненко, 2002 г.) и «Технология получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя» (О.Л. Кайдов, 2005 г.).

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Основанием для выполнения диссертационной работы послужили НИОКР № госрегистрации 20002258 «Разработать систему энергообеспечения процесса преобразования кремнефторида натрия в моносилан, выполнить монтаж технологической схемы, регламентировать требования техники безопасности и промсанитарии» (2000 – 2001 г.г.); НИОКР № госрегистрации 20021244 «Разработать систему энергообеспечения процесса пиролитического осаждения гранулированного кремния, выполнить монтаж технологической схемы, регламентировать требования тех-

ники безопасности и промсанитарии» (2002 – 2003 г.г.). Работа выполнялась в соответствии с Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 27 июля 1999 года, № 1148 и во исполнение Протокола поручений Президента Республики Беларусь А.Г. Лукашенко № 38 от 01.09.2001 г. и Постановления Совета Министров Республики Беларусь от 08.02.2002 г., № 185.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является разработка высокоэффективного технохимического оборудования и технологического процесса получения моносилана из продуктов переработки апатитов для производства поликристаллического кремния гидрогенизацией тетрафторида кремния в эвтектическом расплаве солей.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе необходимо было решить следующие задачи:

- провести анализ современных методов промышленного получения моносилана, дать оценку их эффективности. Определить наиболее перспективные направления развития технологии синтеза моносилана для получения поликристаллического кремния «солнечной» чистоты;

- на основании выполненных лабораторных исследований провести анализ физико-химических процессов, протекающих при термическом разложении гексафторсиликата натрия. Определить оптимальный температурный режим процесса синтеза тетрафторида кремния. Разработать лабораторный технохимический реактор гидрогенизации кальция и синтеза моносилана, позволяющий проводить данные процессы в едином технологическом цикле;

- на основании полученных результатов лабораторных экспериментов по гидрогенизации тетрафторида кремния в эвтектическом расплаве  $\text{LiCl} - \text{KCl}$  провести оптимизацию состава солевого расплава (с учетом фазовых равновесий) с целью повышения выхода моносилана. Разработать и провести лабораторные исследования конструкции двухкамерного технохимического барботажного реактора синтеза моносилана в солевом расплаве, исключаяющего проблему «замораживания» барботажной системы и трубопроводов подачи газа;

- провести экспериментальное исследование процесса получения гидрида кальция в двухкамерном технохимическом барботажном реакторе синтеза моносилана как на поверхности солевого расплава, так и вне контакта с поверхностью солевого расплава;

- экспериментально определить оптимальные условия проведения технологического процесса гидрогенизации кальция и моносилана. Провести исследование характеристик полученного моносилана. Руководствуясь результатами исследования, определить применимость разработанной технологии для производства моносилана, пригодного в качестве сырья для получения поликристаллического кремния «солнечного» качества;

- разработать основы опытно-промышленной технологии получения тетрафторида кремния и моносилана, в том числе: технологические схемы технохимического оборудования для получения тетрафторида кремния и моносилана в промышленных условиях; схемы рецикла солей; технологические регламенты

работы технохимического оборудования; временные диаграммы работы оборудования в производстве тетрафторида кремния и моносилана.

**Объект и предмет исследования.** *Объект исследования* – эвтектический расплав хлоридов солей щелочных и щелочноземельных металлов как реакционная среда гидрогенизации тетрафторида кремния и гидрирования кальция.

*Предмет исследования* – процесс гидрогенизации тетрафторида кремния и процесс гидрирования кальция в двухкамерном технохимическом реакторе барботажного типа.

**Методология и методы проведенных исследований.** Анализ примесного состава моносилана был выполнен на оборудовании Всероссийского научно-исследовательского института химической технологии (ВНИИХТ, Москва) методом ИК-спектроскопии на спектрометре типа Specord M-80.

Анализ элементного состава поликристаллического кремния, полученного из моносилана, синтезированного по разработанной технологии, проводился в лаборатории масс-спектрометрии и хроматографии в государственном научно-исследовательском и проектно-институте редкометаллической промышленности «Гиредмет» (Москва) и определялся методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2.

Исследования по определению эффективности разработанной технологии получения моносилана из отходов переработки апатитов выполнил международный центр микроэлектроники – IMEC, г. Лёвен, Бельгия. Из моносилана, полученного по разработанной в данной диссертации технологии, был изготовлен поликристаллический кремний. Измеренные электрофизические характеристики солнечных элементов, изготовленных из этого поликристаллического кремния, рассматривались в сравнении с характеристиками солнечных элементов из кремния марки Baysix mono ND22 и Baysix mono pi04, производимых фирмой mono-Si Solsix. По заключению международного центра микроэлектроники – IMEC, полученный из моносилана, по разработанной нами технологии, монокристаллический кремний, имеет все необходимые характеристики для производства высокоэффективных солнечных элементов.

### ***Научная новизна и значимость полученных результатов***

1. Впервые (с учетом фазовых равновесий) предложено проводить реакцию синтеза моносилана для формирования поликристаллического кремния в тройной эвтектической системе состава  $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{BaCl}_2$  с температурой эвтектического расплава 593 К, что позволило существенно (на 32 градуса) понизить температуру по сравнению с обычно применяемой двойной эвтектической системой  $\text{LiCl} - \text{KCl}$ , увеличить выход моносилана и проводить синтез при более высоких температурах без разложения.

2. Экспериментально установлен экспоненциальный характер зависимости парциального давления тетрафторида кремния ( $\text{SiF}_4$ ), образующегося при термическом разложении гексафторсиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) от температуры в реакционном объеме. Впервые показано, что наибольшая эффективность конверсии  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в  $\text{SiF}_4$  обеспечивается при температурах выше 973 К.

3. Установлены кинетические закономерности физико-химического процесса гидрогенизации кальция как вне эвтектического расплава, так и при контакте кальция с расплавом солей. Впервые описан механизм сокращения индукционного периода процесса гидрирования кальция на поверхности расплава солей, снижающий на 28 % длительность процесса и повышающий степень конверсии Ca в  $\text{CaH}_2$  с 95,7 % до 99,0. Показано, что снижение индукционного периода процесса гидрогенизации кальция происходит за счет растворения образующегося гидрида кальция в расплаве солей. Экспериментально доказано, что процесс гидрирования кальция необходимо вести при давлении водорода в реакторе не ниже 0,27 МПа.

***Практическая (экономическая, социальная) значимость полученных результатов:***

1. Предложен эвтектический расплав хлоридов калия, лития и бария (с учетом их фазовых равновесий), в котором проводится реакция обмена между  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CaH}_2$  с образованием моносилана при оптимальном температурном режиме, что повышает выход конечного продукта.

2. Впервые разработана, изготовлена и испытана оригинальная конструкция технохимического реактора синтеза моносилана и гидрирования кальция (для производства низкостоимостного поликристаллического кремния), которая исключает попадание расплава солей в холодную зону барботажной трубы, вызывающих ее закупорку и остановку всей системы. Указанное устройство содержит систему очистки отработанной соли от твердых побочных продуктов реакции и датчик уровня эвтектического расплава.

3. Разработаны технологические схемы опытно-промышленных технохимических установок для производства низкостоимостного моносилана из продуктов переработки апатитов для производства поликристаллического кремния:

- впервые разработана опытно-промышленная (пилотная) технохимическая установка термолитического разложения гексафторсилката натрия производительностью 2150 кг в год по тетрафториду кремния, позволяющая обеспечить степень конверсии  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в  $\text{SiF}_4$  на уровне 99 %, что обеспечивает производство 500 т поликристаллического кремния в год. Экспериментально установлен характер зависимости парциального давления тетрафторида кремния  $\text{SiF}_4$ , образующегося при термическом разложении гексафторсилката натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  от температуры в реакционном объеме. Впервые показано, что наибольшая эффективность конверсии  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в  $\text{SiF}_4$  обеспечивается при температурах выше 973 К;
- впервые разработана и запатентована опытно-промышленная (пилотная) технохимическая установка для проведения химических реакций в расплаве солей, обеспечивающая получение гидрида кальция и синтеза моносилана (для производства низкостоимостного поликристаллического

кремния) в едином технологическом цикле, что позволяет минимизировать материальные затраты и обеспечить безопасные условия труда (Пат. 1670, МПК7 В 01J С 01В 33/04 «Установка проведения химических реакций в расплаве солей»).

4. Впервые обнаружен близкий к стехиометрическому выход моносилана в интервале температур до 723 К при использовании трехкомпонентного эвтектического расплава ( $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{BaCl}_2$ ), который объясняется увеличением времени взаимодействия сольватированных фторид-ионов с сольватированными ионами водорода в эвтектическом расплаве.

5. Предложены пути дальнейшего снижения себестоимости производства моносилана для низкостоймостного поликристаллического кремния, включающие процессы непрерывной фильтрации солевого расплава и регенерацию фторида кальция методом электролиза и позволяющие обеспечить себестоимость продукта на уровне 6,0 USD/кг при минимальной цене продукта на мировом рынке 160 USD/кг.

Результаты диссертационной работы использованы при создании на РПУП «Завод «Измеритель» опытного участка получения моносилана из побочного продукта переработки апатита. Разработано, изготовлено и испытано лабораторное технологическое оборудование, реализующее процесс гидрогенизации кальция и моносилана в одном технологическом цикле.

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

1. Впервые предложенный и обоснованный подход к выбору тройных эвтектических расплавов (с учетом фазовых равновесий), позволяющих понизить температуру эвтектического расплава состава  $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{BaCl}_2$  на 32 градуса, по сравнению с обычно применяемой двойной эвтектической системой  $\text{LiCl} - \text{KCl}$ , что дало возможность увеличить выход моносилана и проводить его синтез при более высоких температурах без разложения.

2. Экспериментально установленный характер зависимости парциального давления тетрафторида кремния ( $\text{SiF}_4$ ), образующегося при термическом разложении гексафторсиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), от температуры в реакционном объеме с наибольшей эффективностью конверсии  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в  $\text{SiF}_4$  при температурах свыше 973 К.

3. Экспериментально установленный эффект сокращения индукционного периода процесса гидрирования кальция на поверхности расплава солей за счет растворения центров кристаллизации гидрида кальция, обеспечивающий снижение на 28 % длительность процесса и повышающий степень конверсии Ca в  $\text{CaH}_2$  с 95,7 до 99,0 %.

***Личный вклад соискателя.*** В диссертации изложены основные результаты работ, выполненных как лично автором, так и в соавторстве. Автором лично разработаны физико-химические принципы термолиза гексафторсиликата на-

трия, синтеза моносилана и гидрирования кальция. Автор диссертационной работы принимал личное участие в создании экспериментального участка получения моносилана из побочного продукта переработки апатита Гомельского химического завода и руководил выполнением работ по НИОКР № госрегистрации 20002258 и НИОКР № госрегистрации 20021244.

В совместно опубликованных научных работах автору принадлежат: определение цели и постановка задач исследований; анализ результатов экспериментальных данных, полученных при термическом разложении гексафторсиликата натрия, гидрогенизации кальция и тетрафторида кремния; выбор методик экспериментальных исследований; формулировки выводов. Все результаты, приведенные в диссертации, получены лично соискателем либо при его непосредственном участии.

Определение целей и задач исследования, интерпретация, обсуждение и обобщение основных научных результатов проводились совместно с научным руководителем д.т.н., проф., академиком НАН Беларуси А.П. Достанко.

Автор выражает благодарность к.т.н., проф. В.П. Василевичу за помощь в проведении экспериментальных исследований и обсуждении их результатов.

***Апробация результатов диссертации.*** Результаты проделанной работы докладывались и обсуждались на международных научно-технических семинарах и конференциях: Международном научно-техническом семинаре (Новополоцк, Беларусь, 2000 г.); V Международном семинаре «Российские технологии для индустрии» (Санкт-Петербург, Россия, 2001 г.); III Международной научно-технической конференции (Новополоцк, Беларусь, 2004 г.); IV Международной научно-технической конференции (Новополоцк, Беларусь, 2006 г.).

***Опубликованность результатов.*** Основные результаты научных исследований по теме диссертации опубликованы в 16 печатных работах, из которых 6 – статьи в научных журналах, 1 – статья в сборнике трудов, 8 – статьи в сборниках материалов семинаров и научных конференций, 1 – патент на полезную модель. Общий объем опубликованных по теме диссертации материалов составляет 68 страниц. В совместно опубликованных научных работах автору принадлежит 57 страниц.

***Структура и объем диссертации.*** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка используемых источников, списка публикаций автора и приложений.

Полный объем диссертации составляет 128 страниц, в том числе 85 страниц основного текста, 28 рисунков на 10 страницах, 13 таблиц на 6 страницах, список использованных источников, состоящий из 128 наименований на 9 страницах, список публикаций автора, содержащий основные научные резуль-

таты диссертации из 16 наименований на 2 страницах, 9 приложений на 16 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении и общей характеристике работы* обосновано направление выбора темы диссертации и перспективности направлений поставленных научно-исследовательских задач. Сформулированы защищаемые положения диссертации, рассмотрена актуальность практических и экспериментальных результатов проведенных научных исследований, определена новизна и область применения полученных результатов для промышленного получения низкостоимостного моносилана в производстве поликристаллического кремния для нужд Республики Беларусь с учетом энергопотребления и сбережения сырья.

*В первой главе* определена область применения моносилана в полупроводниковой промышленности для получения поликристаллического кремния, модифицируемого затем в монокристалл, идущий на изготовление СБИС и солнечных элементов. Описаны физико-химические свойства моносилана; приведены современные методы и оборудование для производства моносилана. Проанализированы объемы производства и состояние рынка моносилана. Показано, что в качестве преимуществ разработанных ими способов производства большинство производителей заявляют о возможности очистки моносилана от соединений бора при осуществлении отдельных стадий технологии. Проанализированы особенности и возможности сорбционной и ректификационной очистки моносилана. Показано, что все предложенные способы производства моносилана не находят применение для промышленного получения кремния «солнечного» качества по ценовым показателям. В качестве наиболее перспективного метода получения низкостоимостного моносилана выделена технология получения фирмой МЕМС высокочистого газообразного моносилана гидрогенизацией тетрафторида кремния ( $\text{SiF}_4$ ). С учетом возможностей сырьевой базы Республики Беларусь обосновано использование для этих целей кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  – побочного продукта переработки апатитов.

*Во второй главе* рассмотрены технологические особенности и проблемы термоллиза гексафторсиликата натрия и гидрогенизации тетрафторида кремния в промышленных условиях.

Проведен анализ условий, необходимых для создания установки для крупнотоннажного промышленного производства тетрафторида кремния из продуктов переработки апатитов для производства поликристаллического кремния.

Показано, что давление тетрафторида кремния в интервале температур зависит от толщины насыпного слоя гексафторсиликата натрия, но не от его массы (рис. 1).

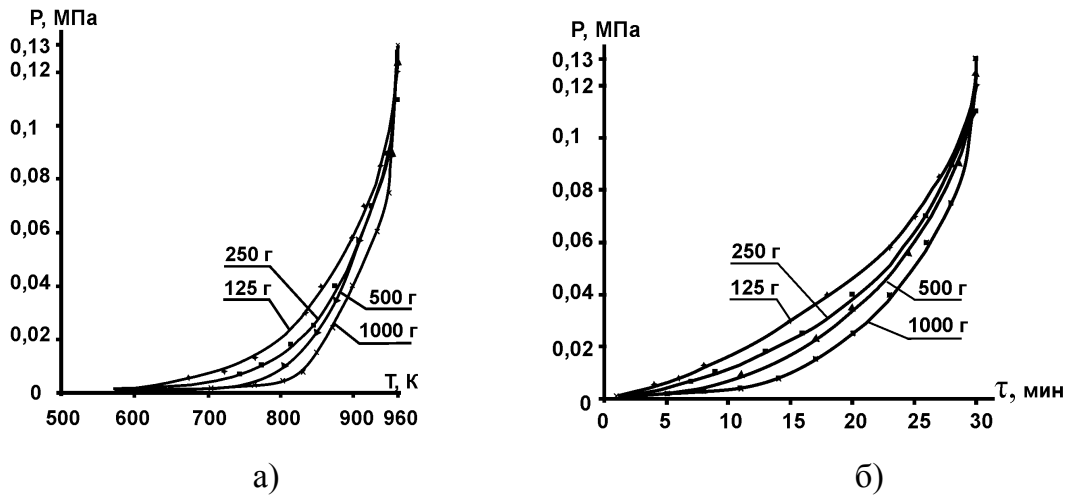


Рис. 1. Изменения парциального давления паров тетрафторида кремния:  
 а – от температуры термолиза гексафторсиликата натрия;  
 б – от времени термолиза гексафторсиликата натрия

Термолиз гексафторсиликата натрия описывается уравнением реакции:



Экспериментально определен температурный режим термолиза гексафторсиликата натрия, позволяющий осуществлять транспортировку и накопление тетрафторида кремния мембранным компрессором. На рис. 2 представлена

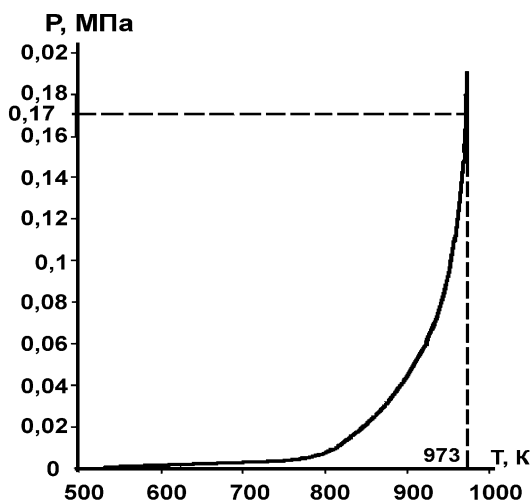


Рис. 2. Парциальное давление паров тетрафторида кремния в зависимости от температуры термолиза гексафторсиликата натрия

усредненная зависимость парциального давления паров тетрафторида кремния в зависимости от температуры термолиза гексафторсиликата натрия. Показано, что для обеспечения режима работы мембранного компрессора (давление газа не ниже 0,17 МПа) необходимо вести термолиз гексафторсиликата натрия при температуре выше 973 К. Поскольку продуктами взаимодействия  $\text{SiF}_4$  с водой являются  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , у которой степень ионизации примерно такая же, как у серной кислоты, потребовалось произвести выбор конструкционных материалов аппаратов, контактирующих с тетрафторидом

кремния и стойких к его воздействию. Показано, что в качестве материала, из которого возможно изготовление как реактора для разложения гексафторида натрия, так и реактора синтеза моносилана, наиболее подходит сплав «монель» (67 % Ni, 33 % Cu). Этот сплав обладает высокой химической стойкостью, в частно-

сти к действию кислот и фтора. В качестве реакционной среды многие авторы предлагают эвтектический расплав  $\text{LiCl} - \text{KCl}$  в соотношении масс 1:1,18, что соответствует их эвтектическому составу с температурой 625 К.

С целью облегчения режима барботирования тетрафторида кремния через расплав температуру последнего предлагалось поднять до 663...673 К. Для данного эвтектического расплава эта температура предельная, поскольку с 673 К начинается разложение моносилана до мелкодисперсного кремния, который накапливается в расплаве солей.

На рис. 3 показана более оптимальная с точки зрения снижения температуры гидрогенизации тетрафторида кремния и повышения выхода моносилана тройная эвтектическая система  $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{BaCl}_2$  с температурой плавления 593

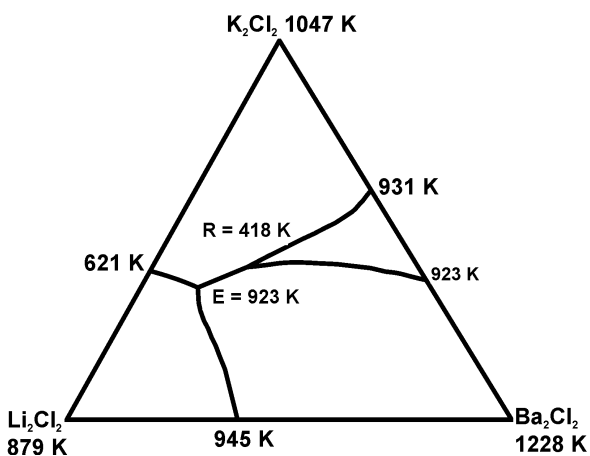


Рис. 3. Проекция поверхности кристаллизации эвтектической системы на треугольник состава:

$\text{Li}_2\text{Cl}_2$  – 51 % экв.;  $\text{BaCl}_2$  – 12 % экв.;  
 $\text{K}_2\text{Cl}_2$  – 37 % экв.  $T_{\text{пл}} = 593 \text{ К}$

К, что на 32 градуса ниже температуры эвтектического расплава  $\text{LiCl} - \text{KCl}$ . Существенным недостатком применяемого в установках синтеза моносилана реактора оказалась конструкция барботажной системы реактора, которая не исключает попадание расплава солей в холодную зону барботажной трубы, вызывая ее закупорку и остановку всей системы.

Разработана, изготовлена и испытана оригинальная конструкция теххимической установки гидрирования кальция и синтеза моносилана (для производства низкостоймостного поликристаллического кремния) в одном технологическом цикле,

реактор которой исключает попадание расплава солей в холодную зону барботажной трубы, вызывающих ее закупорку и остановку всей системы (рис. 4).

Реактор получения гидрида кальция и синтеза моносилана в расплаве солей состоит из 2-х секций, разделенных герметичной перегородкой, каждая из которых имеет свое функциональное назначение.

Показано, что для исключения осаждения соли в трубопроводах, их закупорки и аварийной остановки всей системы необходимо, чтобы уровень перехода барботажной трубки гарантированно располагался в температурной зоне синтеза моносилана. Для непрерывного контроля за качеством получаемого моносилана предложено установить ИК-спектрометр на выходе установки синтеза моносилана (после адсорбционных колонок), с выводом информации на ЭВМ. Это позволит не только оперативно контролировать качество полученного мо-

носила и работу адсорбционных колонок, но и позволит автоматизировать весь процесс гидрогенизации.

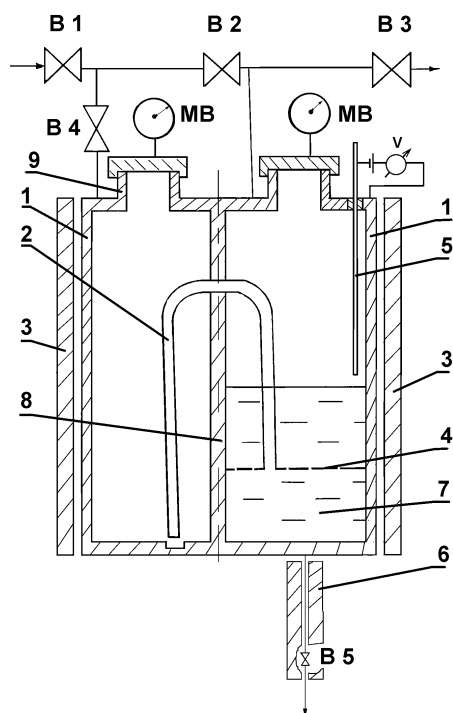


Рис. 4. Схема реактора получения гидрида кальция и синтеза моносилана в расплаве солей:

В1 – В4 – газораспределительные вентили; В5 – вентиль для слива фторида кальция и эвтектики; МВ – мановакуумметры; 1 – корпус реактора; 2 – барботажная трубка; 3 – внутренняя стенка шахтной печи; 4 – перфорированная перегородка; 5 – датчик уровня расплава солей; 6 – нагреватель сливной трубки и вентиля В5; 7 – расплав солей эвтектики; 8 – герметичная перегородка, делящая реактор на 2 независимых отсека; 9 – засыпные отверстия

Предложен способ отделения фторида кальция от расплава эвтектики путем слива его в отдельную емкость для дальнейшей переработки в установке рецикла солей.

**В третьей главе** представлены экспериментальные результаты аппаратного совмещения процессов получения гидрида кальция и синтеза моносилана в расплаве тройной эвтектической смеси солей. Определены цели и предпосылки аппаратного совмещения в производстве процессов получения гидрида кальция и моносилана. Разработаны исходные данные и методология эксперимента по гидрированию кальция в реакторе синтеза моносилана.

На рисунке 5 представлены результаты гидрирования кальция в свободном объеме реактора, по уравнению реакции:



На полученном временном графике гидрирования кальция наблюдаются характерные точки:

- точка А – характеризует момент окончания индукционного периода;
- точка В – характеризует окончание периода быстрого гидрирования, скорость реакции ограничивается диффузией водорода через пленку  $\text{CaH}_2$ ;
- точка С – характеризует практическое завершение реакции гидрирования через 110 мин (линия графика идет параллельно оси времени и соответствует давлению 0,27 МПа и остаточной массе водорода 0,47 г при стехиометрическом

значении 0,45 г). Точка С соответствует степени конверсии кальция в гидрид кальция на уровне 95,7 %.

Показано, что полной конверсии кальция препятствует недостаточная чистота металлического кальция (содержание основного продукта 99,5 %) и спекание гидроксида из-за экзотермического характера процесса гидрирования.

На рис. 6 представлены экспериментальные результаты гидрирования кальция на поверхности расплава солей. Характерная точка графика А соответствует завершению процесса гидрирования через 80 мин при степени конверсии Са в  $\text{CaH}_2$  – 99 %.

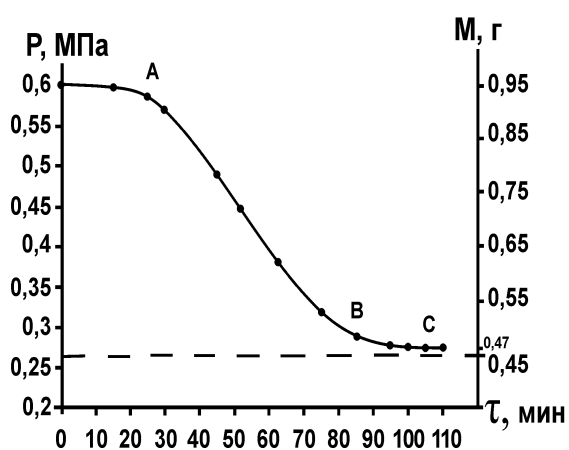


Рис. 5. Изменение давления и массы водорода от времени гидрирования кальция в свободном объеме реактора:

— — расчетное остаточное давление водорода в реакторе, соответствующее остаточной массе 0,45 г по стехиометрии реакции

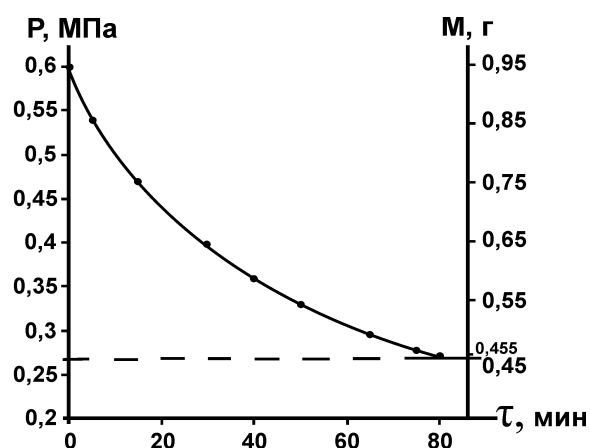


Рис. 6. Изменение давления и массы водорода от времени гидрирования кальция на поверхности расплава солей:

— — расчетное остаточное давление водорода в реакторе, соответствующее остаточной массе 0,45 г по стехиометрии реакции

При сравнении графиков, приведенных на рис. 5 и 6, установлено, что процесс гидрирования кальция на поверхности эвтектического расплава практически не имеет индукционного периода, поэтому завершение процесса гидрирования происходит за 80 мин против 110 при гидрировании в свободном объеме, что на 28 % повышает производительность процесса.

Показано, что преимущества процесса гидрирования на поверхности эвтектического расплава обусловлены активизацией поверхности Са (удаление расплавом естественной оксидной пленки  $\text{CaO}$ ), термостабилизацией реакции гидрирования благодаря контактному отводу теплоты, выделяющейся в процессе гидрирования, и растворению растущей пленки  $\text{CaH}_2$  в расплаве. Установлено, что полученные эффекты приводят к значительному повышению степени конверсии Са в  $\text{CaH}_2$  (с 95,7 до 99,0 %).

На рис. 7 совмещены результаты гидрирования кальция при парциальном давлении водорода ниже стехиометрического как в свободном пространстве реактора, так и без контакта с расплавом солей эвтектики.

Показано, что проведение реакции при парциальном давлении водорода ниже стехиометрического нецелесообразно, остаточное давление в реакторе после завершения реакции гидрирования должно быть выше или равно атмосферному.

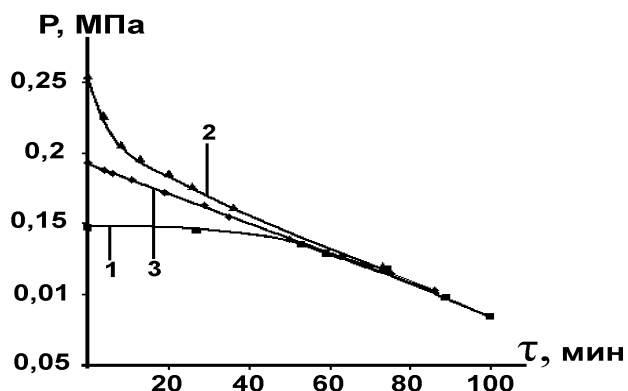


Рис. 7. Изменение скорости гидрирования кальция при парциальном давлении водорода ниже стехиометрического: 1 – 0,15 МПа; 2 – 0,193 МПа; 3 – 0,256 МПа

растворенного в расплаве солей гидроксида кальция и описывается уравнением реакции:



Установлено, что выход моносилана в эвтектическом расплаве  $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{BaCl}_2$  близок к стехиометрическому, в отличие от гидрогенизации тетрафторида кремния в эвтектическом расплаве  $\text{LiCl} - \text{KCl}$ , где выход моносилана колеблется в пределах 94...96 %.

Предложен механизм, объясняющий увеличение выхода моносилана, основанный на теории ионной сольватации. Экспериментально определена возможность аппаратного совмещения в едином технологическом цикле процессов получения гидроксида кальция и моносилана, позволяющего минимизировать материальные затраты и обеспечить безопасные условия труда.

**В четвертой главе** рассматриваются промышленные основы технологии получения тетрафторида кремния и моносилана. Разработанные аппаратные и технологические решения опытно-промышленной реализации процессов тер-

Произведенные расчеты показали, что установившаяся скорость образования гидроксида кальция в закрытой системе при давлении водорода ниже 0,2 МПа будет постоянна во времени и равна 0,00151 моль/с или 0,001 г/с.

Экспериментально получены результаты гидрогенизации тетрафторида кремния в расплаве тройной эвтектической смеси солей  $\text{KCl} - \text{LiCl} - \text{BaCl}_2$  (рис. 8). Гидрогенизация тетрафторида кремния осуществляется посредством

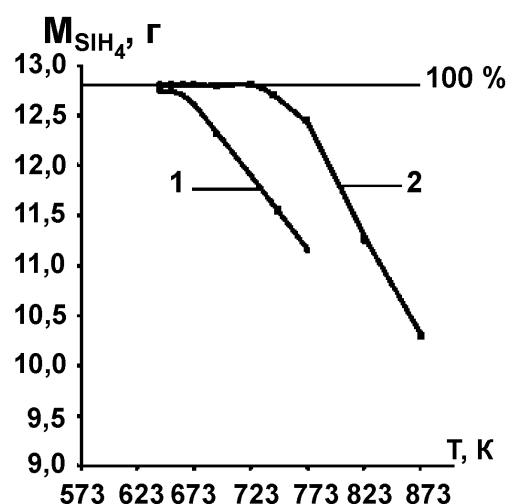


Рис. 8. Зависимость выхода моносилана от температуры расплава эвтектики:

- 1 – эвтектика состава  $\text{LiCl} - \text{KCl}$ ;  
2 – эвтектика состава  $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{BaCl}_2$

молиза гексафторсиликата натрия и синтеза моносилана позволяют создать на территории Республики Беларусь предпосылки для импортозамещающего производства отечественного моносилана не только для нужд Республики, но и для экспортных поставок. Предложенные решения вошли в технико-экономическое обоснование проектирования и строительства в Республики Беларусь производства отечественного полупроводникового кремния мощностью 500 т. Предлагаемые решения базируются на впервые полученных в ходе проведенных экспериментов практических результатах и защищены заявкой на способ получения кремния (варианты) из отходов переработки апатитов и патентом на полезную модель.

Предложена технологическая схема и устройство опытно-промышленной технохимической установки термолиза гексафторсиликата натрия, регламентирована работа установки в промышленных условиях. Промышленную стадию получения  $\text{SiF}_4$  предлагается реализовать с использованием разработанной технохимической установки производительностью 2150 кг в год по тетрафториду кремния. Основным аппаратом установки является реактор со свободным объемом  $5 \text{ м}^3$ . Реактор представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 1800 мм. Длина рабочей зоны – 1870 мм. Загрузка гексафторсиликата натрия в реактор осуществляется на противнях (по 5 противней с левой и правой стороны реактора). В промежутках между противнями установлены ТЭНы общей мощностью 360 кВт. В пространстве между противнями и дверьми установлены два теплоизолирующих экрана для снижения тепловпотерь. Полный рабочий цикл получения тетрафторида натрия путем термолиза гексафторсиликата натрия составляет 1440 мин (24 ч).

Предложена технологическая схема и устройство опытно-промышленной технохимической установки для гидрирования кальция и гидрогенизации тетрафторида кремния, регламентирована работа оборудования в промышленных условиях. Основным аппаратом установки синтеза моносилана является реактор, помещенный в шахтную печь. Реактор представляет собой герметизируемый цилиндр объемом  $6,8 \text{ м}^3$ , разделенный перегородкой на 2 равные половины, которые сообщаются барботажной П-образной трубой. Реактор предназначен для проведения химических реакций гидрирования кальция и синтеза моносилана из продуктов переработки апатитов для производства поликристаллического кремния. Суточная наработка моносилана – 141 кг. Суточная наработка фторида кальция составляет 343 кг. Регламент работы установки синтеза моносилана состоит из четырех взаимосвязанных циклов. Рабочий цикл установки синтеза моносилана – 24 ч. Для отделения образовавшегося фторида кальция от эвтектической смеси  $\text{LiCl} - \text{KCl}$  была разработана технологическая схема и устройство установки рецикла солей. Производительность установки по рециклу

соли – 3200 кг/день; по  $\text{CaF}_2$  – 1715 кг/день. Регламент работы установки рецикла соли состоит из пяти взаимосвязанных циклов. Рабочий цикл установки синтеза моносилана составляет 24 ч. Назначение рецикла – выделение фторида кальция из состава соли и возврат смеси  $\text{LiCl}$  и  $\text{KCl}$  в установку синтеза моносилана.

**В пятой главе** рассматриваются результаты аттестации полученного моносилана и перспективам совершенствования разработанной технологии. Изложены требования к моносилану, применяемому в электронной технике, даны сравнительные характеристики силанов некоторых фирм. Качественный анализ полученного моносилана был выполнен на оборудовании Всероссийского научно-исследовательского института химической технологии (ВНИИХТ, Москва) методом ИК-спектроскопии на спектрометре типа Specord M-80. Полный примесный состав навески поликристаллического кремния, изготовленного из произведенного в ходе диссертационной работы моносилана, был выполнен в «Гиредмете» (г. Москва) (Протокол испытаний примесного состава № 9549.01).

Исследования по определению эффективности разработанной технологии получения моносилана из отходов переработки апатитов для производства поликристаллического кремния выполнил международный центр микроэлектроники – IMEC, г. Лёвен, Бельгия (Protocol of Evaluation of monocrystalline silicon material produced in the NATO-Belarus project SfP-973936 ). Показано, что полученные данные свидетельствуют о пригодности изготовленного по разработанной в ходе проекта технологии моносилана из отходов переработки апатитов, для производства поликристаллического кремния, предназначенного для изготовления солнечных элементов.

Представлен годовой материальный баланс производства моносилана и планируемые объемы производства и реализации моносилана. Показано, что себестоимость 1 кг моносилана, произведенного по разработанной в ходе проекта технологии, составляет 9,259 USD.

Проведен анализ перспективы совершенствования разработанной технологии. Показано, что перевод металлического кальция в разряд возобновляемого сырья по схеме:  $\text{Ca} \rightarrow \text{CaH}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{Ca}$  позволит обеспечить себестоимость продукта на уровне 6,0 USD/кг при минимальной цене продукта на мировом рынке 160 USD/кг.

**В приложениях** представлены Протокол поручений Президента Республики Беларусь А.Г. Лукашенко № 38 от 01.09.2001 г.; Постановление Совета Министров Республики Беларусь № 185 от 08.02.2002 г; Протокол № 9549.01 испытания примесного состава поликристаллического кремния, полученного из моносилана, произведенного по предложенной технологии; Protocol of Evaluation of monocrystalline silicon material produced in the NATO-Belarus project SfP-973936; материальные балансы производства тетрафторида

кремния и моносилана; калькуляции себестоимости тетрафторида кремния, фторида натрия, моносилана, фторида кальция; а также акт внедрения результатов диссертации на РПУП «Завод «Измеритель» и акт внедрения результатов диссертации в учебный процесс УО «Полоцкий государственный университет».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые (с учетом фазовых равновесий) предложено проводить реакцию синтеза моносилана (для производства дешевого поликристаллического кремния) в тройной эвтектической системе состава  $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{BaCl}_2$  с температурой эвтектического расплава 593 К, что позволило существенно (на 32 градуса) понизить температуру, по сравнению с обычно применяемой двойной эвтектической системой  $\text{LiCl} - \text{KCl}$ , что дало возможность увеличить выход моносилана и проводить его синтез при более высоких температурах без разложения [1, 4, 6, 8].
2. Исследована кинетика гидрогенизации кальция как вне эвтектического расплава, так и при контакте кальция с расплавом солей. Показано, что процесс гидрирования необходимо вести при давлении водорода в реакторе не ниже 0,27 МПа. Экспериментально установлен эффект сокращения индукционного периода процесса гидрирования кальция на поверхности расплава солей, снижающий на 28 % длительность процесса и повышающий степень конверсии  $\text{Ca}$  в  $\text{CaH}_2$  с 95,7 % до 99,0. Показано, что снижение индукционного периода процесса гидрогенизации кальция происходит за счет растворения образующегося гидрида кальция в расплаве солей [6, 9, 14].
3. Разработана, изготовлена и испытана оригинальная конструкция технохимического реактора синтеза моносилана и гидрирования кальция (для производства дешевого поликристаллического кремния), которая исключает попадание расплава солей в холодную зону барботажной трубы, вызывающих ее закупорку и остановку всей системы. Кроме этого, указанное устройство содержит систему очистки отработанной соли от твердых побочных продуктов реакции и датчик уровня эвтектического расплава [2, 11, 12, 16].
4. Разработаны технологические схемы опытно-промышленных технохимических установок для производства дешевого поликристаллического кремния:
  - разработана опытно-промышленная (пилотная) технохимическая установка термолитиза гексафторсиликата натрия производительностью 2150 кг в год по тетрафториду кремния, позволяющая обеспечить степень конверсии  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в  $\text{SiF}_4$  на уровне 99 %, что обеспечивает производство 500 т

поликристаллического кремния в год. Экспериментально установлен характер зависимости парциального давления тетрафторида кремния  $\text{SiF}_4$ , образующегося при термическом разложении гексафторсиликата натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , от температуры в реакционном объеме. Впервые показано, что наибольшая эффективность конверсии  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в  $\text{SiF}_4$  обеспечивается при температурах выше 973 К [3, 10, 13];

- разработана и запатентована опытно-промышленная (пилотная) технологическая установка для проведения химических реакций в расплаве солей, обеспечивающая получение гидрида кальция и синтеза моносилана (для производства дешевого поликристаллического кремния) в едином технологическом цикле, что позволяет минимизировать материальные затраты и обеспечить безопасные условия труда [12, 14].

5. Обнаружен близкий к стехиометрическому выход моносилана в интервале температур до 723 К при использовании трехкомпонентного эвтектического расплава ( $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{BaCl}_2$ ), который объясняется увеличением времени взаимодействия сольватированных фторид-ионов с сольватированными ионами водорода в эвтектическом расплаве [6].
6. Предложены пути дальнейшего снижения себестоимости производства моносилана для дешевого поликристаллического кремния, включающие процессы непрерывной фильтрации солевого расплава и регенерацию фторида кальция методом электролиза и позволяющие обеспечить себестоимость продукта на уровне 6,0 USD/кг при минимальной цене продукта на мировом рынке 160 USD/кг [5 – 7, 15].

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

### Статьи в научных журналах

1. Поляченко О.Г., Степаненко В.Н., Василевич В.П., Варанкова Н.В., Дудчик Г.П., Васюков А.В. Термодинамический анализ некоторых процессов получения «солнечного» кремния из фторсодержащего сырья // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хімічных навук. – 2001. – № 2. – С. 101 – 105.
2. Васюков А.В., Василевич В.П. Реактор синтеза моносилана // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. – 2004. – № 12. – С. 86 – 89.
3. Васюков А.В., Василевич В.П., Кайдов О.Л. Предпосылки создания на территории Витебской области «Кремниевой долины» // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. D. Эконом. и юрид. науки. – 2005. – № 2. – С. 104 – 107.
4. Васюков А.В., Василевич В.П., Поляченко О.Г., Бурдин С.М. Экологически чистый процесс гидрогенизации металлического кальция и тетрафторида кремния // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. – 2005. – № 3. – С. 86 – 89.
5. Достанко А.П., Кайдов О.Л., Василевич В.П., Степаненко В.Н., Хитько В.И., Виноградов Л.М., Акулич А.В., Васюков А.В., Глушко Е.В. Энергосберегающая технология получения поликристаллического кремния солнечного качества из отходов переработки апатита на Гомельском химическом заводе // Доклады Нац. акад. наук Беларуси. – 2005. – № 3. – С. 56 – 60.
6. Васюков А.В., Василевич В.П., Достанко А.П., Кайдов О.Л. Исследование процесса синтеза моносилана в эвтектических расплавах Li, K и Ba // Докл. БГУИР. – 2006. – № 1 (13) – С. 55 – 58.

### Статьи в сборниках научных трудов

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

### Статьи в сборниках материалов научных конференций

8. Поляченко О.Г., Степаненко В.Н., Васюков А.В., Варанкова Н.В., Дудчик Г.П., Степаненко Н.В. Энергетика некоторых процессов получения кремния из фторсодержащего сырья // Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Сб. материалов Междунар. науч.-техн. семинара, Новополоцк, 29 – 31 мая 2000 г. / Полоцкий гос. ун-т. – Новополоцк, 2000. – С. 92 – 95.
9. Василевич В.П., Васюков А.В., Котов Д.А., Степаненко В.Н., Степаненко Н.В. Техничко-экономічныя прадпосылкі стварэння ў Рэспубліцы Беларусь

- производства полупроводникового кремния // Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Сб. материалов Междунар. науч.-техн. семинара, Новополоцк, 29 – 31 мая 2000 г. / Полоцкий гос. ун-т. – Новополоцк, 2000. – С. 42 – 45.
10. Степаненко В.Н., Васюков А.В., Василевич В.П., Поляченко О.Г., Варанкова Н.В., Степаненко Н.В. Разработка нетрадиционного способа получения полупроводникового кремния для гелиоэлектрических систем // Российские технологии для индустрии: Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Тез. докл. пятого междунар. семинара, Санкт-Петербург, 28 – 30 мая 2001 г. – СПб.: СПбГТУ, 2001. – С. 160 – 162.
  11. Василевич В.П., Васюков А.В., Глушко Е.В., Пушко А.В. Предпосылки создания в Республике Беларусь производства кремния электронного качества // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Сб. материалов III Междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 26 – 28 мая 2004 г. – Новополоцк: ПГУ, 2004. Т. 1. – С. 187 – 191.
  12. Василевич В.П., Васюков А.В., Глушко Е.В., Пушко А.В. Реактор синтеза моносилана // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Сб. материалов III Междунар. науч.-техн. конф., Новополоцк, 26 – 28 мая 2004 г. Новополоцк: ПГУ, 2004. Т. 1. – С. 192 – 195.
  13. Достанко А.П., Васюков А.В., Василевич В.П. Схемно-технологическое и аппаратное решение промышленного процесса получения тетрафторида кремния из кремнефторида натрия // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы IV Междунар. науч.-техн. семинара, Новополоцк, 25 – 26 мая 2006 г. Новополоцк: ПГУ, 2006. – С. 62 – 65.
  14. Васюков А.В., Василевич В.П. Оборудование для промышленного получения моносилана // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы IV Междунар. науч.-техн. семинара, Новополоцк, 25 – 26 мая 2006 г. Новополоцк: ПГУ, 2006. – С. 72 – 75.
  15. Васюков А.В. Показатели качества моносилана, полученного путем гидрогенизации тетрафторида кремния в расплаве солей // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы IV Междунар. науч.-техн. семинара, Новополоцк, 25 – 26 мая 2006 г. Новополоцк: ПГУ, 2006. – С. 82 – 85.

### Патенты

16. Пат. № 1670 Установка проведения химических реакций в расплаве солей. Зарэгістр. у Дзярж. рэестры карысных мадэлей: 2004.09.02. Дата пачатку дзеяння: 2004.03.09. / Василевич В.П., Васюков А.В., Глушко Е.В., Пушко А.П.

## РЭЗЮМЕ

Аляксандр Усеваладавіч Васюкоў

Абсталюванне і тэхналагічны працэс атрымання  
монасілана з прадуктаў перапрацоўкі апатытаў для вытворчасці  
полікрысталічнага крэмнію

**Ключавыя словы:** тэрмоліз гексафторсіліката натрыя, гідрыраванне кальцыя, гідрагенізацыя тетрафтарыда крэмнія, двухкамерны рэактар барбатажнага тыпу, эўтэктычны расплаў салеі.

**Аб’ектам даследавання** з’яўляецца эўтэктычны расплаў хларыдаў салеі шчалачных і шчолачназемельных металаў як рэакцыйнае асяроддзе гідрагенізацыі тетрафтарыда крэмнія і гідрыравання кальцыя. **Прадметам даследавання** з’яўляецца працэс гідрагенізацыі тетрафтарыда крэмнія і працэс гідрыравання кальцыя ў двухкамерным рэактары барбатажнага тыпу.

**Мэтай работы** з’яўляецца распрацоўка высокаэфектыўнага тэхналагічнага працэсу сінтэзы монасілана гідрагенізацыяй тетрафтарыда крэмнія ў іонным расплаве салеі. Распрацавана тэхналагічная схема экалагічна чыстай доследна-прамысловай устаноўкі для атрымання і назаплення тетрафтарыда крэмнія, якая заснавана на эксперыментальнай тэмпературнай залежнасці пругкасці яго пароў пры тэрмолізе тетрафтарыда натрыя, кампрэміраванні  $\text{SiF}_4$ , утылізацыі абгазных выкідаў і павышэнні каразійнай стойкасці апаратуры.

Распрацаваны прыныцы пастраення барбатажнага рэактара для правядзення хімічных рэакцый у расплаве салеі, якія выключаюць замарожванне трубаправодаў падачы газа пры ўзрастанні гідрадынамічнага супраціўлення выхаду прадукцыі. Распрацаваны тэхналагічны працэс і апісан механізм скарачэння індукцыйнага перыяду працэса гідрыравання кальцыя на паверхні расплава салеі, які зніжае на 28 % працягласць працэса і павышае ступені канверсіі  $\text{Ca}$  у  $\text{CaH}_2$  з 95,7 % да 99,0 %. Вяўлен эфект павышэння тэрмічнай стойкасці монасілана пры выкарыстоўванні дабаўкі  $\text{BaCl}_2$  у расплаў салеі  $\text{KCl}$  –  $\text{LiCl}$ . Выкарыстоўванне гэтага эфекту дае магчымасць давесці выхад монасілана да стэхіяметрычнага. Распрацавана тэхналогія доследна-прамысловага атрымання гідрыда кальцыя і монасілана ў адзіным тэхналагічным цыкле, якая ўлічвае асаблівасці эўтэктычнага расплава хларыдаў шчалачных і шчолачназемельных металаў. Прапанаваны напрамкі далейшага зніжэння сабекошту вытворчасці монасілана для таннага полікрысталічнага крэмнія “сонечнай якасці”, які дазваляць забяспечыць сабекошт прадукта на ўзроўні 6,0 USD/кг пры мінімальнай цане прадукта на сусветным рынку 160 USD/кг. Вынікі дысертацыі выкарыстаныя на РПУП «Завод «Вымяральнік» і ў навучальным працэсе УА «Полацкі дзяржаўны ўніверсітэт». Апаратныя і тэхналагічныя рашэнні эксперыментальна-прамысловай рэалізацыі працэсу атрымання монасілана рэкамендуецца выкарыстоўваць пры распрацоўцы тэхніка – экалагічнага абгрунтавання вытворчасці полікрысталічнага крэмнію з прадуктаў перапрацоўкі апатытаў.

## РЕЗЮМЕ

Александр Всеволодович Васюков

Оборудование и технологический процесс получения  
моносилана из продуктов переработки апатитов для производства  
поликристаллического кремния

**Ключевые слова:** термолиз гексафторсиликата натрия, гидрирование кальция, гидрогенизация тетрафторида кремния, двухкамерный реактор барботажного типа, эвтектический расплав солей.

**Объектом исследования** является эвтектический расплав хлоридов солей щелочных и щелочноземельных металлов как реакционная среда гидрогенизации тетрафторида кремния и гидрирования кальция. **Предметом исследования** является процесс гидрогенизации тетрафторида кремния и процесс гидрирования кальция в двухкамерном реакторе барботажного типа.

**Целью работы** является разработка высокоэффективного технoхимического оборудования и технологического процесса получения моносилана из продуктов переработки апатитов для производства поликристаллического кремния гидрогенизацией тетрафторида кремния в эвтектическом расплаве солей. Разработана технологическая схема экологически чистой опытно-промышленной установки для получения и накопления тетрафторида кремния, основанной на экспериментальной температурной зависимости упругости его паров при термолизе гексафторсиликата натрия, сбор и накопление  $\text{SiF}_4$ , утилизация отработанных газов и повышении коррозионной стойкости аппаратуры. Разработаны принципы построения барботажного реактора для проведения химических реакций в расплаве солей, исключающие замораживание трубопроводов подачи газа при возрастании гидродинамического сопротивления выходу продукции. Разработан технологический процесс и описан механизм сокращения индукционного периода процесса гидрирования кальция на поверхности расплава солей, снижающий на 28 % длительность процесса и повышающий степени конверсии Ca в  $\text{CaH}_2$  с 95,7 % до 99,0 %. Обнаружен эффект повышения термической стойкости моносилана при использовании добавки  $\text{BaCl}_2$  в расплав солей  $\text{KCl}$  –  $\text{LiCl}$ . Использование этого эффекта позволит довести выход моносилана до стехиометрического. Разработана технология опытно-промышленного получения гидрида кальция и моносилана в едином технологическом цикле, учитывающая особенности эвтектического расплава хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Предложены пути дальнейшего снижения себестоимости производства моносилана для дешевого поликристаллического кремния «солнечного» качества, позволяющие обеспечить себестоимость продукта на уровне 6,0 USD/кг при минимальной цене продукта на мировом рынке 160 USD/кг. Результаты диссертации внедрены на РПУП «Завод «Измеритель» и в учебный процесс УО «Полоцкий государственный университет». Аппаратные и технологические решения опытно-промышленной реализации процессов получения моносилана могут быть использовать при разработке ТЭО производства поликристаллического кремния из продуктов переработки апатитов.

## SUMMARY

Alexander V. Vasyukov

### Equipment and a technological process of monosilane production from apatite processing waste for the polycrystalline silicon manufacture

**Keywords:** thermolysis of sodium hexafluosilicate, calcium hydrogenation, silicon tetrafluoride hydrogenation, barbotage type bilocular reactor, eutectic melt of salts.

The object of the research is eutectic melt of salts of alkaline and alkaline earth metal chlorides as a reaction medium for silicon tetrafluoride hydrogenation and calcium hydrogenation. The subjects of a research are a process of silicon tetrafluoride hydrogenation and a process of calcium hydrogenation in a barbotage type bilocular reactor.

The aim of the work is the development of a highly efficient technological process of monosilane synthesis from apatite processing waste for a polycrystalline silicon manufacture by the silicon tetrafluoride hydrogenation in the ionic melt of salts. A technological diagram was made of the ecologically clean pilot setup for the silicon tetrafluoride manufacture and accumulation. The setup is based on an experimental temperature dependence of silicon tetrafluoride vapour pressure at sodium fluosilicate thermolysis. The setup also provides collection and accumulation of  $\text{SiF}_4$ , exhaust gas utilization and increase of equipment stability against corrosion.

The principles were developed to create barbotage type reactor to carry out chemical reactions in the melt of salts excluding gas line freezing when the hydrodynamic pressure increases at the product creation. The technological process was made and the mechanism was described of reduction of induction period of calcium hydrogenation on the surface of the melt, which reduces the process duration by 28 % and increases the ratio of Ca into  $\text{CaH}_2$  conversion from 95,7 % to 99,0 %.

The effect of thermal stability of monosilane using an admixture of  $\text{BaCl}_2$  in the melt of  $\text{KCl}$  –  $\text{LiCl}$  salts was discovered. The utilization of this effect allows bringing the yield of the monosilane to the stoichiometric one. The pilot technology of calcium hydrate and monosilane production in one technological cycle, taking into account peculiarities of eutectic melt of alkaline and alkaline earth metal chlorides. The ways of subsequent decrease of monosilane production costs for cheap silicon production of “solar” quality were proposed. Those will provide the production costs at a level of 6.0 USD/kg, when the minimum product price on the world market is 160 USD/kg.

The results of the thesis were applied at the plant "Ismeritel" and for teaching process in Polotsk state university. Apparatus and technological solutions of experimental-industrial realization of the processes for synthesis of monosilane are recommended for using at development of the technical-economical background of polycrystalline silicon production from the apatite processing wastes.

ВАСЮКОВ АЛЕКСАНДР ВСЕВОЛОДОВИЧ

**ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ  
МОНОСИЛАНА ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВ ДЛЯ  
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

Специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Подписано в печать  
Гарнитура «Таймс».  
Уч.-изд. л.

Формат 60x84 1/16  
Печать ризографическая.  
Тираж 60 экз.

Бумага офсетная.  
Усл. печ. л.  
Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»  
ЛИ №02330/0056964 от 01.04.2004. ЛП №02330/0131666 от 30.04.2004.  
220013, Минск, П. Бровки, 6.