ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Клычбаев Турсунбек Баевич, к.т.н., соискатель, КГТУ им И. Раззакова, 720044, Кыргызская Республика, г. Бишкек, пр. Ч. Айтматова 66

Момуналиева Нуризат Тыныбековна, старший преподаватель КГТУ им И. Раззакова, 720044, Кыргызская Республика, г. Бишкек, пр. Ч. Айтматова 66

Шаршеева Кундуз Токтобековна старший преподаватель КГТУ им. И. Раззакова Кыргызстан, г. Бишкек, пр. Ч. Айтматова 66

Алымкулов Салмор Аманович, д.т.н., профессор, КГТУ им. И. Раззакова, Кыргызстан, г. Бишкек, пр. Ч. Айтматова 66, e-mail: salmor55@mail.ru

Аннотация. Следует учесть, что в традиционных процессах производства используются хлорные соединения, что существенно влияет на экологическую обстановку в регионах. Во многих исследованиях ученых различных стран, большое внимание уделяется бесхлорной технологии производства поликристаллического кремния. Однако до настоящего времени использование бесхлорной технологии не нашло применения в производстве поликристаллического кремния в промышленных масштабах.

В статье изложены, как и достоинства технологических процессов, так и существенные недостатки реальных апробированных технологий. В практическом плане данная статья позволит более реально переосмыслить все уязвимые места при выборе технологии, и на что обратить особое внимание при аппаратно-технологическом решении. Дальнейшее развитие производства поликристаллического кремния следует продолжать в направлении освоения технологических процессов с учетом экологической безопасности, безотходности производства, невысоких затрат энергии, меньшего износа оборудования, удовлетворительного соотношения «цена-качество», высокого уровня выхода целевого продукта высокой чистоты в крупнотоннажных масштабах.

Ключевые слова: рециркуляционной, поликристаллический, кварцевый, монокристалл, интегральные схемы, кремний, бесхлорный, экология, кварц.

TECHNOLOGICAL PROCESSES FOR PRODUCING POLYCRYSTAL SILICON

Klychbaev Tursunbek Baevich, candidate of technical sciences, applicant, KSTU named after I. Razzakov, 720044, Kyrgyz Republic, Bishkek, 66 Aitmatova Ave

Momunalieva Nurizat Tynybekovna, Senior Lecturer, KSTU named after I. Razzakov, 720044, Kyrgyz Republic, Bishkek, 66 Aitmatova Ave

Sharsheeva Kunduz Toktobekovna senior lecturer of KSTU named after I. Razzakova Kyrgyzstan, Bishkek, 66 Aitmatova Ave

Alymkulov Salmore Amanovich, Doctor of Technical Sciences, Professor, KSTU named after I. Razzakova, Kyrgyzstan, Bishkek, 66 Ch. Aitmatova Ave., e-mail: salmor55@mail.ru

Abstract. It should be noted that chlorine compounds are used in traditional production processes, which significantly affects the environmental situation in the regions. In many studies of scientists from different countries, much attention is paid to the chlorine-free technology for the production of polycrystalline silicon. However, to date, the use of chlorine-free technology has not found application in the production of polycrystalline silicon on an industrial scale.

The article outlines both the advantages of technological processes and the significant shortcomings of real proven technologies. In practical terms, this article will allow a more realistic rethinking of all vulnerabilities when choosing a technology, and what to pay special attention to in a hardware-technological solution. Further development of the production of polycrystalline silicon should continue in the direction of mastering technological processes taking into account environmental safety, non-waste production, low energy consumption, less equipment wear, a satisfactory price-quality ratio, high yield of high purity target product on a large-scale scale.

Keywords: recirculation, polycrystalline, quartz, single crystal, integrated circuits, silicon, chlorine-free, ecology, quartz.

Поликристаллический кремний - основной материал для получения монокристаллов и литых кремниевых изделий. На его основе изготавливается основная масса полупроводниковых приборов (интегральные схемы, дискретные приборы, солнечные батареи и другие изделия) для применения в электронной технике, электротехнике, солнечной энергетики [1,2,3].

Выбор кремния в качестве исходного материала для изготовления вышеперечисленных приборов обусловлен рядом факторов:

- кремний является наиболее распространенным после кислорода элементом на Земле (27%);
 - промышленное производство его при переработки кварцевого сырья хорошо освоено;
- по сравнению с другими приборами, изготовленные из других элементов, кремниевые приборы менее чувствительны к температурным колебаниям;
- фотоэлектрические преобразователи на основе кремния подходят для использования солнечного излучения по своей спектральной чувствительности;
 - кремний позволяет достигнуть минимальных потерь на отражение.

Кремний в чистом виде не встречается, а содержится в виде различных соединений. Наиболее распространенными и хорошо известными представителями таких материалов является обычной песок, кварцевый песок и кварциты, имеющие общую формулу SiO₂, но различающиеся по чистоте и присутствию в них других, кроме кремния, элементов, называемых примесями. Наиболее чистым из этой триады является кварцит, который и используется первом этапе получения высокочистого кремния-производстве металлургического кремния. В этом процессе происходит отделение кремния от кислорода в результате реакции с углеродом SiO₂+C=Si+CO₂. Сырьем углерода, как правило, выступают древесный уголь, нефтяной кокс и другие материалы. Чистота материала определяется содержанием в нем кремния и составляет 98,50 - 99,95%.

Подход к выбору технологии производства поликристаллического кремния основывается на анализе всех существующих более или менее реальных технологий, которые на текущий момент представлены в мире.

В течение последних лет более десятка производственных и инжиниринговых компаний, в том числе Fluor, PPP, GT Solar, DEI, PST в США, SST, Центротерм, GIC, MSA в Германии и другие, продвигают на рынке усовершенствованные технологии и новые разработки оптимизированной, экологически безопасной технологии производства поликристаллического кремния, позволяющей существенно снизить нормы расхода сырья, исходных и вспомогательных материалов и энергоносителей [4,5,6].

Проведены сравнительные анализы этих технологий, которые представлены в таблице 1. Разработаны автоматизированные системы определение технологических методов и их сравнительные анализы.

Таблица 1. Сравнительный анализ технологических процессов получения поликремния

| № | Технологические методы | Достоинства | Недостатки | Комментарий |
|----|---|--|---|---|
| 1. | Сименс-метод получения ПКК в реакторах водородного восстановления $Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2 \uparrow (direct chlorination, прямое хлорирование$ | Хорошо освоенная технология; Удовлетворительное соотношение «цена-качество»; | Горячая конверсия SiCl ₄ - высокие энерго-затраты. Необходимость использования коррозионно-стойкого оборудования. Необходимость использования элементарного хлора и утилизации токсичных Cl-содержащих побочных продуктов. Высокая взрыво-пожароопасность технологии. | Наиболее отработанный процесс. Обеспечивает 80 % мирового производства поликремния. Позволяет надежно получать материал высокой чистоты в крупнотоннажных объемах. |
| 2. | Термическое разложение моносилана (SiH ₄) в реакторах пиролиза $SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$ | Сравнительно низкие температурные режимы пиролиза 850 °С; Малый расход энергии. Проводится интеграция процесса пиролиза в Сименс-реакторах, что значительно бы снизило себестоимость процесса, при этом не потеряв в качестве получаемой продукции. Усовершенствование технологического процесса позволило организовать рецикл сжиженных газов в процессе. | Отсутствие в мире примеров крупнотоннажного производства (>2 000 тонн/год) Высокая стоимость продуктов из-за дороговизны технологических процессов получения моносилана и применения сложных систем охлаждения. Высокая взрывоопасность технологии. Низкая температура. Высокие потери с выбросом пыли кремния в CVD-реакторах. | Материал используется в основном для ограничен- ного получения моно-кристаллов высокой чистоты путём бестигель-ной зонной плавки (БЗП). Побочные продукты реакции могут быть возвращены в процесс, снижая при этом себестоимость. |
| 3. | Гидрохлорировани е кремния для получения трихлорсилана: $SiCl_4+H_2+Si \leftrightarrow SiHCl_3$ | Процесс не был апробирован в России. Работает на связанном хлоре (SiCl ₄), может работать на рециклированном ЧХК, снижая выход побочной продукции и энергозатраты. Выход целевого продукта 85% | Давление в реакторе до 30 бар. Температура в реакторе 500-600°С. Дороговизна оборудования за счет использования дорогостоящих материалов. | Технология внедрена у ряда производителей, но отсутствует информация об эффективности данного способа получения ТХС. |
| 4. | Алкоксилановый способ: Si + $3C_2H_5OH \rightarrow SiH(OC_2H_5)_3 + H_2$ 4SiH $(OC_2H_5)_3 \rightarrow SiH_4 + 3 Si(OC_2H_5)_4 SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$ | Высокая чистота кремния Распространённость и неограниченность ресурсов; Цикличное использование промежуточных продуктов производства; Экологическая безопасность; Возможность изменения ассортимента и пропорции производимой продукции | Проходит лабораторные испытания. Не отработана общая технологическая схема, рецикл или утилизация побочных продуктов. | Интересен в перспективе с учетом того, что все исходные материалы легкодоступны. |
| 5. | Фторидо- гидридная тех- нология | Высокий выход кремния за счёт селективности и экзотермического | Невысокая чистота материала. Большой выход побочного продукта; | Используется компанией МЕМС на заводе в Пасадене, США. |

| 6. | Прямое карботермическое восстановление SiO ₂ +3C=SiC+2CO SiO ₂ +2SiC=3Si+2C O | характера химических реакций; Невысокие затраты энергии Из процесса исключается СІ; Высокий выход кремния; Невысокие затраты энергии; Высокая экологичность | NaAlF ₄ Не отработана общая технологическая схема, рецикл или утилизация побочных продуктов Проходит лабораторные испытания. При успешном технологическом опробовании может обеспечить потребности солнечной энергетики в низкоэффективных, но дешевых солнечных батареях | Объём - 2700 тонн в год. Метод проходил малые промышленные испытания на заводах компаний «Сименс» (Германия), «Элкем» (Норвнгия), «Дау Корнинг» и «Эксон» (США), Nippon Sheet glass, Kawasaki Steel Согр. (Япония), однако, не был использован в промышленных масштабах. |
|----|--|---|--|---|
| 7. | FBR (Fluidized Bed Reactor) Si+SiCl ₄ + $H_2 \rightarrow$ SiHCl ₃ \rightarrow SiH ₄ \rightarrow Si+H ₂ | По сравнению с «Сименс процессом»: - температурные режимы ниже; - меньший износ оборудования; -меньше энергозатраты. | Чистота материала хуже по сравнению с материалом, полученным в «Сименс- процессе»: | Имеются данные о начале опытного промышленного производства в США. |

Заключение

В традиционных процессах производства используются хлорные соединения, что существенно влияет на экологическую обстановку в регионах. Во многих исследованиях ученых различных стран, большое внимание выделяют на бесхлорную технологию производства поликристаллического кремния. Однако до настоящего времени использование бесхлорной технологии не нашло применение в производстве поликристаллического кремния в промышленных масштабах.

В статье изложены, как и достоинства технологических процессов, так и существенные недостатки реальных апробированных технологий. В практическом плане данная статья позволит более реального переосмысления всех уязвимых мест при выборе технологии, и на что обратить особое внимание при аппаратно-технологическом решении. Дальнейшее развитие производства поликристаллического кремния следует продолжать в направлении освоения процессов технологий с учетом экологической безопасности, безотходности производства, невысокие затраты энергии, меньший износ оборудования, удовлетворительное соотношение «цена-качество», высокий уровень выхода целевого продукта высокой чистоты в крупнотоннажных масштабах [7,8].

Список литературы

- 1. Лапидус И.И. и др. Металлургия полукристаллического кремния высокой частоты.-М.: Металлургия, 1971.
- 2. Венгин С.И., Чистяков А.С., Технический кремний.-М.: Металлургия, 1972.-234 с.
- 3. Фалькевич Э.С. Технология полупроводникового кремния.-М.: Металлургия, 1992.
- 4. «Rare Metal News», БИКИ №86, 2007 г.
- 5. «WACKER»-Polisilikon Expansion, June, 2007.
- 6. Асанов А.А., Клычбаев Т.Б. Технологические аспекты производства технического кремния.-Бишкек, Текник, 2009.-214 с.
- 7. Жумалиев К.М., Алымкулов С.А., Асанов А.А., Сарымсаков Ш. Исследование и разработка технологии производства угольных брикетов для промышленных и коммунально-бытовых нужд. -Бишкек, Махпринт, 2012. -254 с.
- 8. Жумалиев К.М., Абдыкалыков А.А., Алымкулов С.А., Барпиев Б.Б., Абытов А.Б. Аксыйский потландцемент.-Бишкек: Илим, 2013.-160 с.