

ТЕХНИКА ИЛИМДЕРИ
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCES

Клычбаев Т.Б., Бапаев Т.З., Алымкулов С.А.

**ПОЛИКРИСТАЛЛДЫК КРЕМНИЙДИ АЛУУНУН
ӨРКҮНДӨТҮЛГӨН «СИМЕНС» ТЕХНОЛОГИЯСЫ**

Клычбаев Т.Б., Бапаев Т.З., Алымкулов С.А.

**УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ «СИМЕНС» ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

T.B. Klychbaev, T.Z. Bapaev, S.A. Alymkulov

**IMPROVED SIEMENS TECHNOLOGY FOR
PRODUCING POLYCRYSTAL SILICON**

УДК: 661

Бул «электрондук» жана «күн» сапатындагы поликристаллдык кремнийди алыгыктуу баада өндүрүүдөгү технологиялык жана өнөр жайлык мамилелерде сыналган дүйнөдөгү жалгыз процесс болуп саналат. Дүйнөнүн бардык компаниялары поликремнийдин өндүрүшүн кеңейтүүдө жогоруда көрсөтүлгөн технологияны өркүндөтүүнү пландаштырууда. Поликристаллдык кремнийди өндүрүү процессин өркүндөтүүгө болгон кызыгуу, кээ бир иштетилгенден кийин, бириктирилген хлорсиланалардын ири агымын негизги өндүрүшкө кайтаруу технологиясын колдонууга негизделген. Өркүндөтүлгөн ыкманын негизги артыкчылыгы катары өндүрүштүн экологиялык коопсуздугунун жогорку деңгээлине жетишүү, реактордон поликристаллдык кремнийди чыгаруунун оптималдуу режими, негизги жана көмөкчү этаптардагы негизги жана стандарттык эмес жабдуулардын санын кыскартууну жана чийки зат энергия тапчуу заттарды керектөө нормаларын төмөндөтүүнү кошо алганда, капиталдык чыгымдардын олуттуу кыскарышы эсептелет. Ошентип, бул поликристаллдык кремнийди өндүрүү боюнча өркүндөтүлгөн технологиялык процесс техникалык жана технологиялык иш-чаралардын натыйжалуулугун кыйла жогорулатат, кремний өндүрүүнүн бир катар экономикалык жана экологиялык көрсөткүчтөрүн жакшыртат.

Негизги сөздөр: рециркуляциялык, трихлоросилан, сименс-реактору, поликремний, конденсация, рецикл, пиролиз, экология.

Данный процесс является единственным апробированным в технологическом и производственном отношениях в мировой практике производства поликристаллического кремния «электронного» и «солнечного» качества по

приемлемой себестоимости. В планах по расширению объектов производства поликремния во всех мировых компаниях планируется усовершенствование вышеуказанной технологии. Интерес к усовершенствованию процесса производства поликристаллического кремния основан в применении технологии возврата больших потоков попутных хлорсиланов в основное производство, после определенной переработки. Основным достоинством усовершенствованного метода является достижение высокого уровня экологической безопасности производства, оптимальный режим выхода поликристаллического кремния из реактора, снижение расходных норм сырья и энергоносителей, что существенно снижает капитальные затраты, включая снижение количества единиц основного и нестандартного оборудования на основных и вспомогательных переделах. Таким образом, данный усовершенствованный технологический процесс получения поликристаллического кремния позволит значительно повысить эффективность технических и технологических мероприятий, улучшить ряд экономических и экологических показателей кремниевого производства.

Ключевые слова: рециркуляционной, трихлорсилан, сименс-реактор, поликремний, конденсация, рецикл, пиролиз, экология.

This process is the only one and tested in technological and industrial relations in the world practice of producing polycrystalline silicon of «electronic» and «solar» quality at an acceptable cost. Plans to expand polysilicon production facilities in all world companies plan to improve the above technology. The interest in improving the process of production of polycrystalline silicon is based on the application of technology for the return of large flows of associated chlorosilanes to the main production, after some processing. The main advantage of

the improved method is the achievement of a high level of environmental safety of production, the optimal mode of output of polycrystalline silicon from the reactor, a reduction in the consumption rates of raw materials and energy carriers, which significantly reduces capital costs, including reducing the number of units of basic and non-standard equipment in the main and auxiliary stages. Thus, this improved technological process for producing polycrystalline silicon will significantly increase the efficiency of technical and technological measures, improve a number of economic and environmental indicators of silicon production.

Key words: *recirculation, trichlorosilane, siemens reactor, polysilicon, condensation, recycling, pyrolysis, ecology.*

Технологический процесс «Сименс» назван по имени компании «Сименс», которая запатентовала его в 1956 году. В основе процесса лежала идея превращения относительно грязного кремния, в кремний содержащую жидкость, которую можно почистить классическим методом многостадийной дистилляции, называемым «ректификацией», и далее разложить очищенный продукт с выделением высокочистого кремния на затравку. Такая жидкость нашлась, это был трихлорсилан (Si HCl_3) и вся технология строилась по принципу: синтез трихлорсилана → очистка (ректификация) → пиролиз (термическое разложение с осаждением кремния на затравке). Несмотря на кажущуюся простоту идеи, её аппаратное оформление оказалось достаточно сложным [1,2,3].

Получение поликристаллического кремния «электронного» качества и тогда и сегодня является единственным в мировой практике и примером получения особо чистых веществ (концентрация микропримесей менее $\leq 5 \cdot 10^{12}$ ат/см³) в крупно тоннажных объемах.

Поэтому технология долгое время была под силу 8 компаниям в мире, расположенных в наиболее развитых в технологическом отношении странах (США, Япония, Германия), которые, по сути, монополизировали его производство.

Традиционными проблемами «Сименс – технологии» считаются высокие энергозатраты, применение в производстве больших потоков хлорсиланов, часть из которых необходимо постоянно выводить из производственного цикла частично в виде отходов и утилизировать частично в виде малоценной побочной продукции.

В последние годы многие производители поликристаллического кремния продвигают современные решения ликвидации «узких мест». «Сименс – технологии» с помощью рециркуляционной технологии, то есть с возможностью возврата в основное производство попутных и промежуточных продуктов. Таким образом, достигается высокий уровень экологической безопасности производства, оптимальный режим выхода жидкого поликристаллического кремния и эффективное энергосбережение, именно поэтому, в мировой практике производством поликристаллического кремния около 80% мирового объема производства использует «Сименс-технологии».

Следует особо отметить, что «Сименс – технологии» является наиболее апробированным в технологическом и производственном отношениях, а также позволяет организовать устойчивое производство поликристаллического кремния как «электронного», так и «солнечного» качества по приемлемой себестоимости.

Разработана блок-схема (рис. 1), где изложена вся технологическая цепочка получения поликристаллического кремния от добычи сырья до выхода готового продукта, с приведением основных формул с указанием в стадии 4 основного процесса рецикла. Собственно, сам сименс-реактор вступает в работу на стадии 3 основного процесса [4,5,6].

В процессе производства поликристаллического кремния используется большое количество различных высокочистых газов (вспомогательные материалы), которые после использования не выбрасываются в атмосферу, а посредством отделения и очистки возвращаются на соответствующие стадии производства. Такой подход в технологии поликристаллического кремния называется «рецикл».

Процесс очистки металлургического кремния начинается с синтеза трихлорсилана – основного вещества, используемого при современном производстве высокочистого кремния. Данный процесс ведут в специальных реакторах, куда в виде порошка подается металлургический кремний, а также хлорид водорода, которые взаимодействуют между собой по реакциям стадии 1.

Одновременно с основным продуктом – трихлорсиланом - в реакторе образуются еще ряд других хлорсиланов в качестве попутных продуктов.

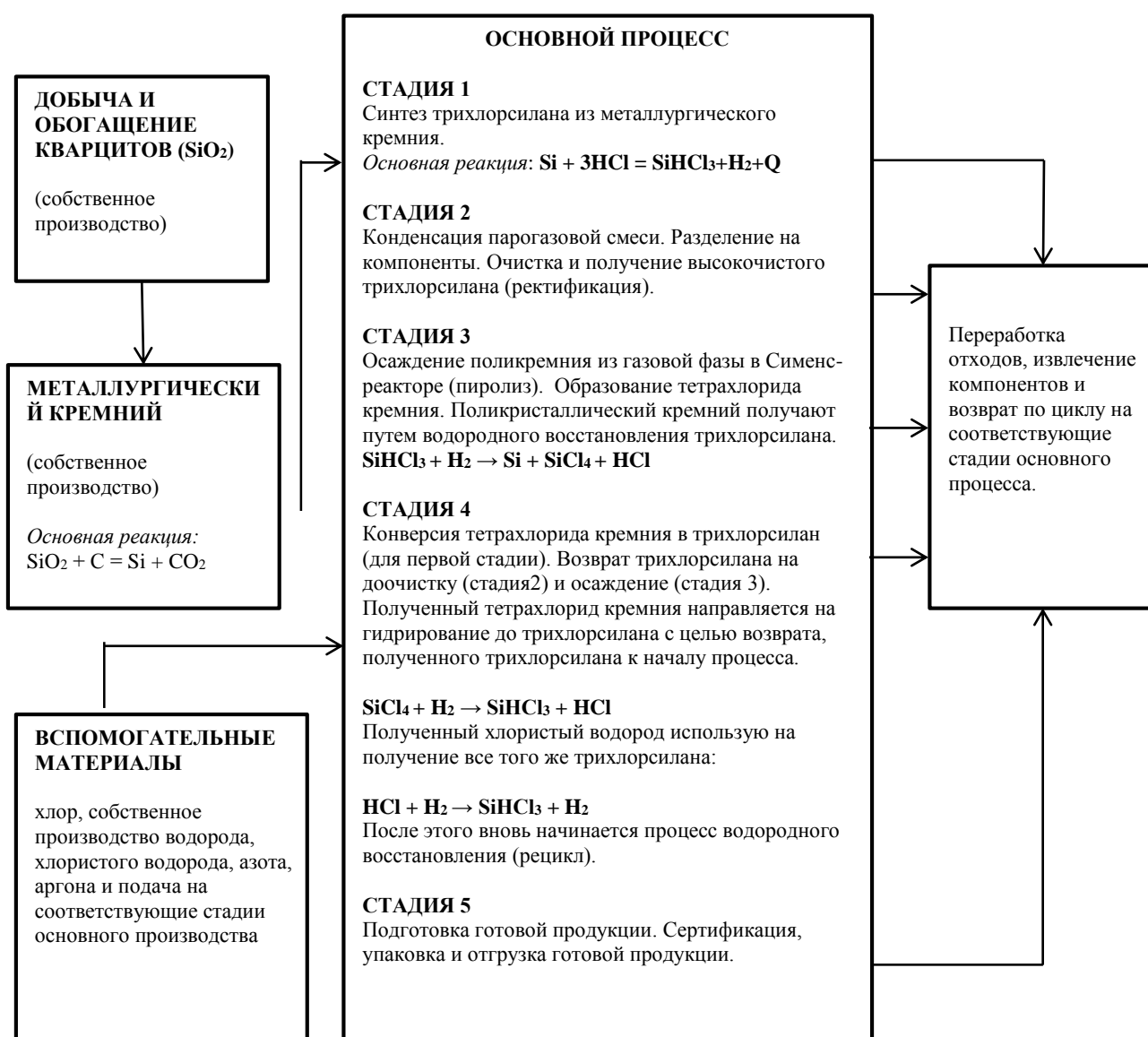


Рис. 1. Усовершенствованная блок-схема «Сименс-процесса».

Конденсация и очистка. Далее (стадия 2) технология предусматривает конденсацию парогазовой смеси, выходящую из реактора, в жидкость, разделение этой жидкости на компоненты, превращение попутных компонентов в основной продукт и возврат других продуктов по рециклу в голову процесса. Далее идет процесс многостадийной дистилляции (ректификации), т.е. испарения грязного вещества в специальной колонне и его конденсации с выделением из него примесных компонентов. Процесс на производстве ведут в специальных колоннах, конструкция ко-

торых и определяет качество очистки. Очистка трихлорсилана от посторонних примесей – самый ответственный элемент процесса. Именно на этой стадии формируется жидкий высококачественный продукт, который и определяет все замечательные свойства будущего кремния.

Поликристаллический кремний. Следующая стадия 3 направлена на извлечение высококачественного кремния из высококачественного трихлорсилана без его загрязнения. Жидкий высококачественный трихлорсилан вновь испаряется в специальном устройстве и в смеси

с водородом подается в реактор, в котором размещены предварительно подготовленные тонкие (6-8 мм) кремневые стержни, нагретые до 1100-1050⁰С. На эти стержни и осаждается из газа высокочистый поликремний. Процесс осаждения в Сименс-реакторе длится 4-5 дней, в результате чего тонкие стержни превращаются в толстые колонны (диаметр 160 мм, высота 2500 мм). Толстые стержни высокочистого поликремния извлекают из реактора, обрабатывают, его измеряют, дробят, расфасовывают в специальные пакеты и направляют потребителю (стадия 5).

Рецикл. В процессе извлечения высокочистого поликремния только часть трихлорсилана превращается в кремний, а другая часть – в отмеченные ранее на стадии 1 попутные хлорсиланы. Попутные хлорсиланы выводятся из реактора, конденсируются и разделяются на компоненты, подобно тому, как это делалось на стадии 1. Далее их превращают вновь в трихлорсилан с помощью химической реакции с водородом при высокой температуре (стадия 4). Газ попутных хлорсиланов пропускают через специальное устройство, называемое конвертор, где при высокой температуре попутные продукты превращаются в трихлорсилан, далее идут на дополнительную очистку и вновь поступают в Сименс - реактор.

На всех этапах производства отходы от технологических операций направляются в цех переработки отходов, где они преобразуются в различные полезные продукты [7]. Иными словами, в современном производстве поликремния понятие «отходы» весьма условно. На самом деле это исходное сырье для различных товарных продуктов, таких как клеи, герметики, материалы стройиндустрии и дорожных покрытий, высокопрочные алюминиевые диски для автомобилей и удобрения, материалы водоподготовки горячего водоснабжения и многие другие. Все они тщательно собираются, не выбрасываются, а по специальным технологиям перерабатываются в ценные продукты [8].

Разработаны автоматизированные системы управления технологическими процессами и их сравнительные анализы.

Техническим результатом усовершенствованной технологии является восполнение тетрахлорида кремния, рециркулируемого в реактор синтеза трихлорсилана. Заданный результат реализуется за счет того, что способ получения поликристаллического кремния по замкнутому технологическому циклу, включающий водородное термическое восстановление трихлорсилана, разделение и очистку компонентов газо-

вой смеси, выходящей из реактора, повторное использование их для получения поликристаллического кремния и синтеза трихлорсилана, отличается тем, что смесь газообразных продуктов фильтруют от механических примесей, конденсирование ведут при температуре жидкого азота с отделением рециркулируемого водорода, сублимирует хлористый водород и вместе с тетрахлоридом кремния используют при взаимодействии с техническим кремнием на стадии синтеза трихлорсилана.

Основной сущностью, усовершенствованной технологии заключается в новой совокупности операций и режимов их осуществления, обеспечивающих рециркуляцию в реактор водородного восстановления, как непрореагировавших компонентов – водорода и трихлорсилана, так и трихлорсилана, являющегося продуктом конверсии тетрахлорида кремния.

Следует особо учесть, что усовершенствованный способ получения поликристаллического кремния позволяет получить:

- высокий выход конечного продукта и его качество;
- полную рециркуляцию в процессе непрореагировавших соединений (водород, трихлорсилан, тетрахлорид кремния);
- практически полную утилизацию образующиеся тетрахлорида кремния и хлористого водорода;
- сокращение энергозатрат;
- возможность использования одних и тех же приемов регенерации компонентов отходящих газовых фаз в двух рециркуляционных контурах упрощающих аппаратную схему процесса в целом;
- обеспечить высокую экологическую безопасность производства;
- обеспечить снижение пожаро – и взрывоопасности производства.

Заключение. Интерес усовершенствованию процесса производства поликристаллического кремния основан в применении технологии возврата больших потоков попутных хлорсиланов в основное производство, после определенной переработки.

Основным достоинством усовершенствованного метода является достижение высокого уровня экологической безопасности производства, оптимальный режим выхода поликристаллического кремния из реактора, снижение расходных норм сырья и энергоносителей, что существенно снижает капитальные затраты, включая снижение количества единиц основного и нестандартного оборудования на основных и вспомогательных переделах.

Таким образом, данный усовершенствованный технологический процесс получения поликристаллического кремния позволит значительно повысить эффективность технических и технологических мероприятий, улучшить ряд экономических и экологических показателей кремниевого производства.

Литература:

1. Лapidус 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» - Polysilikon Expansion, June, 2007.
 6. Асанов А.А., Клычбаев Т.Б. Технологические аспекты производства технического кремния. - Бишкек, Техник, 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: Maxprint, 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.
-