

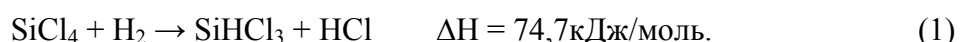
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ ВОДОРОДОМ

А.В.Гусев, Р.А.Корнев, А.Ю.Суханов

*Институт химии высокочистых веществ РАН,
603950, Н. Новгород, ГСП 75, ул. Тропинина, 49, gusev@ihps.nnov.ru*

Тетрахлорид кремния является основным побочным продуктом в процессах получения кремния по реакции водородного восстановления трихлорсилана и силана при диспропорционировании трихлорсилана. В связи с этим значительный интерес представляет разработка эффективных методов переработки тетрагидрохлорида кремния в трихлорсилан, что позволяет создать безотходное производство высокочистого кремния.

Восстановление тетрагидрохлорида кремния водородом происходит по реакции:



Перспективным методом является плазмохимическое гидрирование тетрагидрохлорида кремния водородом. Данный метод обеспечивает высокий выход и чистоту трихлорсилана.

Получение трихлорсилана проводили путем гидрирования тетрагидрохлорида кремния в водородной плазме в условиях высокочастотного (41 МГц) емкостного разряда.

Экспериментально исследовали зависимость выхода трихлорсилана от давления в диапазоне значений от 10 до 760 Торр при соотношении компонентов исходной смеси $[\text{H}_2]:[\text{SiCl}_4] = 3,5$. Удельный энергозатрат в процессе эксперимента поддерживали постоянным, равным 300 кДж/моль. Образование трихлорсилана в продуктах реакции наблюдается при давлении более 100 Торр. Зависимость выхода трихлорсилана от давления не монотонна. Максимальный выход трихлорсилана (60%) наблюдается при давлении 500 Торр.

Для практической реализации наибольший интерес представляет проведение процесса гидрирования тетрагидрохлорида кремния при атмосферном давлении. При атмосферном давлении проводилось изучение зависимости выхода трихлорсилана от удельного энергозатрата и относительной концентрации компонентов исходной смеси.

В исследованном диапазоне изменения энергозатрата (115-550 кДж/моль) выход трихлорсилана остается постоянным и составляет порядка 40%.

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

Определены оптимальные условия ($P = 500$ Торр, $[\text{H}_2]:[\text{SiCl}_4] = 6,2$), обеспечивающие максимальный выход трихлорсилана. Проведение процесса плазмохимического гидрирования тетрагидрохлорида кремния при оптимальных параметрах обеспечивает выход трихлорсилана более 50%. Немонотонный вид зависимости выхода трихлорсилана от давления позволяет предполагать о протекании реакции с участием колебательно возбужденных молекул водорода:



Экспериментально оценена степень конверсии основной углеродсодержащей примеси - четыреххлористого углерода в зависимости от давления и мольного соотношения тетрагидрохлорида кремния и водорода. При атмосферном давлении и соотношении концентраций реагентов, обеспечивающем максимальный выход

трихлорсилана, содержание SiCl_4 в продуктах гидрирования на два порядка ниже, чем в исходном тетрахлориде кремния. В исследованной области давлений (200 - 760 Торр) при постоянном исходном мольном соотношении водорода и тетрахлорида кремния (6,2) степень конверсии SiCl_4 составляет $\geq 95\%$ и с понижением давления монотонно возрастает. При изменении соотношения концентраций реагентов $[\text{H}_2]:[\text{SiCl}_4] = 3 - 8$ степень конверсии SiCl_4 повышается с увеличением степени разбавления исходной смеси водородом. Степень конверсии других углеродсодержащих примесей- хлороформа, ди-три- и тетрахлорэтилена ниже чем для SiCl_4 и также повышается при понижении давления.

Результаты позволяют заключить, что плазмохимическое гидрирование SiCl_4 обеспечивает высокий выход трихлорсилана и одновременно позволяет понизить содержание углеродсодержащих примесей.