

Глава 21. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

¹Немцев В.Н., ²Степаненко В.Н., ²Телущенко Е.А.

¹ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований-Сосны
НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь

²УО «Белорусская государственная академия авиации», г. Минск, Беларусь

Высокоочищенный тетрафторид кремния SiF_4 стал одним из основных веществ, используемых в технологии изготовления электронных устройств и материалов для волоконной оптики, а именно:

при получении эпитаксиальных слоев для интегральных схем;

для получения аморфных пленок кремния, легированных фтором, арсенида галлия, легированного кремнием и фтором, сплавов на основе кремния и германия;

с целью получения защитных пленок из чистой аморфной двуокиси кремния в результате обработки поверхности стекол тетрафторидом кремния;

для получения легированного фтором слоя диоксида кремния и дегидратации его при изготовлении заготовок для волоконных световодов.

Кроме того, ТФК используется для получения фтористых солей, моющих средств, в новых технологиях получения моносилана – материала, используемого в микроэлектронике и других материалов, применяемых в различных областях промышленности.

Одним из источников синтетических фторидов металлов является кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 (КФК), образующаяся при производстве минеральных удобрений в виде побочного продукта переработки апатита. КФК можно утилизировать, например, в кремнефториды натрия, калия, магния, кальция, алюминия. Из перечисленного ряда кремнефторид натрия Na_2SiF_6 (КФН) представляется наиболее подходящим сырьем для получения таких ценных продуктов, как тетрафторид кремния SiF_4 (ТФК) и фторид натрия NaF (ФН), которые широко применяются в различных отраслях промышленности. Особенно заметен рост объемов потребления высокоочищенного тетрафторида кремния в технологиях получения и разделения изотопов кремния, изготовления устройств электроники и волоконной оптики, получения моносилана для процессов эпитаксии, производства суперкремния и других нужд.

Кремнефтористоводородная кислота является побочным продуктом, образующимся при производстве фосфорных удобрений из апатитового концентрата. На стадиях разложения апатита и упарки экстракционной фосфорной кислоты образуются газообразные отходы, представляющие собой смесь SiF_4 и HF , которая улавливается водой в абсорбере с получением 10-12% раствора кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 (КФК). Существуют различные технологии утилизации КФК. В соответствии с одной из них водный раствор КФК преобразуют в сухой порошкообразный кремнефторид натрия Na_2SiF_6 (КФН) [1-3] с последующим переделом КФН в тетрафторид кремния SiF_4 (ТФК) и фторид натрия NaF .

Фторид натрия NaF также находит широкое применение:

в производстве алюминия и фтористого водорода;

как компонент составов для очистки и алитирования металлов, флюсов для сварки, пайки и переплавки металлов, стекол, эмалей, керамики, огнеупоров;

как компонент кислотоупорного цемента, термостойких смазок, составов для травления стекол, зубной пасты, твердых электролитов;

как консервант древесины, инсектицид, реагент для фторирования воды;

как сорбент для поглощения фторидов урана, молибдена, вольфрама, плутония, вора, для улавливания фтороводорода, для санитарной очистки отходящих газов;

как реагент при получении фторуглеродов;

как компонент спец. сортов бумаги;

как ингибитор брожения;

как компонент огнезащитных составов и средств пожаротушения;

как добавка к сухим строительным смесям (ускоритель схватывания-затвердевания).

Широкое использование названных фторидов кремния и натрия обуславливает актуальность настоящей работы, целью которой явилась разработка экономически эффективной технологии получения тетрафторида кремния и фторида натрия высокой степени чистоты.

Химизм процесса получения тетрафторида кремния

Наиболее перспективным сырьем для производства сравнительно дешевого тетрафторида кремния в Республике Беларусь является побочный продукт переработки апатитов Гомельского химического завода – кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 (КФВК), из которой могут быть получены фторсиликаты различных металлов [4-7]. Кремнефториды Me_nSiF_6 щелочных и щелочно-земельных металлов разлагаются при нагревании с выделением в газовую фазу тетрафторида кремния и получением твердого фторида соответствующего металла [8,9].

Для оптимального решения задачи получения дешевого тетрафторида кремния необходимым является определить наиболее подходящий для этих целей фторсиликат, для чего требуется провести анализ фторсодержащего сырья и сопоставление всех возможных процессов перехода от исходного продукта (КФВК) до SiF_4 .

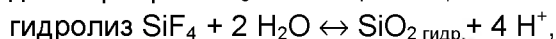
Получение чистых солей – кремнефторидов (или фторосиликатов) из КФВК, является непростой задачей, так как эта кислота в водном растворе находится в равновесии с многочисленными продуктами ее диссоциации и химических превращений. В водных растворах она диссоциирует по схеме:



Этот процесс характеризуется константой равновесия, равной $7 \cdot 10^{-7}$ [10]. В соответствии с [11], в водном растворе H_2SiF_6 содержатся также молекулы $\text{HSiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OH})\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и HF . Наиболее обстоятельное описание свойств H_2SiF_6 содержится в [12]. В соответствии с данными этой работы, свойства растворов H_2SiF_6 могут быть полностью поняты лишь при учете всех наблюдающихся в растворе равновесий. Простейшими независимыми равновесиями являются следующие:

испарение HF и SiF_4 из раствора: $\text{HF} \leftrightarrow (\text{HF})$ и $\text{SiF}_4 \leftrightarrow (\text{SiF}_4)$;

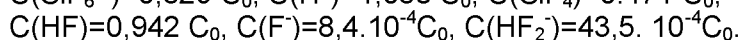
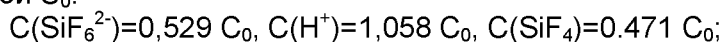
электролитическая диссоциация плавиковой кислоты



где $\text{SiO}_2_{\text{гидр.}}$ – гидратированный гидроксид кремния или кремниевая кислота (кремнекислота).

Условия равновесия последней реакции существенно зависят от свойств кремнекислоты и от того, насыщен ли раствор этой кислотой. В ненасыщенных кремнекислотой растворах повышается активность HF и уменьшается активность SiF_4 , так же влияет и уменьшение активности осадка кремнекислоты в насыщенных ею растворах. Поэтому физические и химические свойства растворов H_2SiF_6 существенно зависят от условий их приготовления [13]. В работе [12] делается очень существенный для нас вывод о том, что во многих работах нет сведений о способе приготовления исследованных растворов – поэтому их результаты часто плохо воспроизводятся.

Состав растворов H_2SiF_6 ($\text{HF} : \text{SiF}_4 = 2:1$), не насыщенных кремнекислотой, характеризуется следующими результатами расчетов [11, 12] для концентрации H_2SiF_6 , равной C_0 :



Необходимо, однако, отметить, что в этих расчетах не учитывается гидролиз иона SiF_6^{2-} ; расчет по приведенным ниже данным свидетельствует о том, что, например, для 0,1 М раствора H_2SiF_6 концентрация кремнекислоты $\text{SiO}_2_{\text{гидр.}}$ оказывается весьма заметной. Не удивительно поэтому, что, по данным [12], растворы H_2SiF_6 обладают сильным эффектом Тиндаля, что свидетельствует о присутствии коллоидных частиц кремнекислоты.

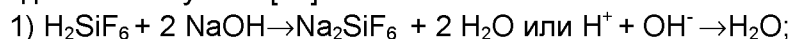
Гидролиз SiF_6^{2-} [10, с.338-340, 357-360] придает значительную кислотность растворам гексафторосиликатов:



Для константы равновесия этой реакции приводятся значения [10-12]:

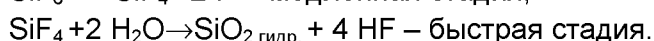
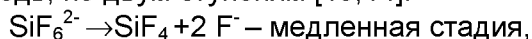
$$2,3 \cdot 10^{-27}; 1,7 \cdot 10^{-27}; 1 \cdot 10^{-27}; 4 \cdot 10^{-28}; 8 \cdot 10^{-28} (20^\circ\text{C}); 6 \cdot 10^{-27} (40^\circ\text{C}).$$

Как следует из стехиометрии этой реакции, присутствие примеси даже небольших количеств ионов F^- сильно смещает равновесие этой реакции влево и подавляет гидролиз, повышая pH раствора. При титровании H_2SiF_6 щелочью отчетливо наблюдаются 2 ступени [14]:



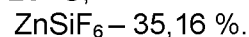
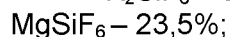
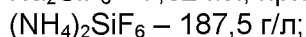
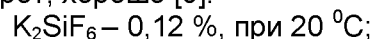
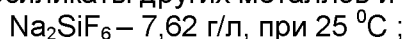
точка эквивалентности соответствует $\text{pH}=3-4$, эта реакция идет быстро. Таким образом, ион SiF_6^{2-} устойчив лишь при $\text{pH} < 3$.

2) $\text{SiF}_6^{2-} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_{2 \text{ гидр.}} + 6 \text{F}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$. Эта реакция идет медленно и, в свою очередь, по двум ступеням [13, 14]:



Этому процессу разрушения иона SiF_6^{2-} на кривой титрования соответствует $\text{pH}=7-9$.

Большинство известных солей содержат анион SiF_6^{2-} , однако известны и соли с анионом SiF_7^{3-} . Фторосиликаты Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Ba^{2+} плохо растворимы в воде, фторосиликаты других металлов и NH_4^+ – наоборот, хорошо [9]:

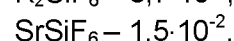
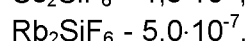
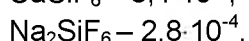
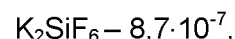
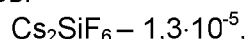
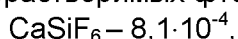


В справочной литературе [15] представлена температурная зависимость растворимости лишь четырех фторосиликатов (г/100 г воды) (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристика растворимости фторосиликатов

t, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
K_2SiF_6	0,08	0,11	0,16	0,21	0,26	0,30	0,36	0,42	0,47	0,51	0,95
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	12,3	16,2	18,6	25,2	30,2	35,4	40,5	45,6	50,5	55,2	60,0
Na_2SiF_6	0,43	-	0,73	-	1,03	-	-	-	1,86	-	2,46
BaSiF_6	-	-	0,021	0,027	0,03	0,033	-	-	-	-	0,09

Здесь же указаны сведения о произведениях растворимости следующих малорастворимых фторосиликатов:



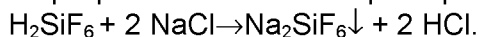
Самые подробные данные по растворимости гексафторосиликатов металлов представлены в [10, с.360-373] – для фторосиликатов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} .

Итак, анализируя процессы получения кремнефторидов металлов из водного раствора КФВК, необходимо учитывать, во-первых, что эти растворы представляют собой очень сложную систему, включающую в себя ионы H^+ , SiF_6^{2-} , F^- , молекулы SiF_4 , HF (возможно существование и более сложных молекул и ионов), а также коллоидную кремнекислоту $\text{SiO}_{2 \text{ гидр.}}$. Эти растворы могут содержать сверхстехиометрическое по отношению к формуле H_2SiF_6 количество растворенных HF или SiF_4 , причем оба эти компонента летучи. В то же время молекулы самой кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 как в виде пара, так и в растворе в заметных количествах отсутствуют.

Во-вторых, для получения достаточно чистых солей кремнефтористоводородной кислоты необходимо производить их осаждение из кислых растворов, так как уже при pH около 7 начинается разрушение ионов SiF_6^{2-} и образование кремнекислоты. Однако даже в кислых растворах H_2SiF_6 содержится коллоидно растворенная кремнекислота, которая должна неизбежно в какой-то степени захватываться осадками солей.

В-третьих, эта кремнекислота не может быть полностью обезвожена при высушивании солей. Поэтому при их нагревании с целью получения SiF_4 в газовую фазу обязательно должно переходить некоторое, возможно очень небольшое количество водяных паров, что должно привести к появлению в газовой фазе фтористого водорода. Присутствие следов влаги и HF необходимо обязательно учитывать при изготовлении технологического оборудования и при дальнейшей переработке полученного SiF_4 .

Если с этих позиций проанализировать нашу технологию получения первых опытных партий КФН, то становится ясно, что она, будучи ориентированной на обезвреживание кислых отходов производства фосфорных удобрений, не является оптимальной для получения чистого кремния. Поэтому в дальнейшем требуется усовершенствование этой технологии в направлении ее удешевления и повышения качества сырья для получения кремния. Прежде всего, необходимо осажждать кремнефториды из кислых растворов КФВК, исключив использование соды, приводящей к осаждению кремнекислоты. Одновременно исключение этого дорогого реагента (его стоимость составляет приблизительно 50% от полной себестоимости КФН опытных партий) может значительно снизить стоимость исходного сырья. Наиболее перспективный вариант замены – использование хлорида натрия, в качестве которого возможно применение отходов Солигорского ПО «Беларуськалий». В этом случае процесс можно описать реакцией:



Кислая среда, создающаяся за счет выделения соляной кислоты, будет способствовать кристаллизации фторсиликата натрия. Проведение процесса при низких температурах также будет благоприятствовать выделению Na_2SiF_6 в твердом виде.

Еще один важный вывод, полученный при термическом разложении КФН (или кремнефторида калия КФК): необходимо уже на начальном этапе процесса получения газообразного тетрафторида кремния SiF_4 организовать отделение (очистку) его от примесей паров воды и HF . Это будет предотвращать коррозию аппаратуры и загрязнение целевого продукта нежелательными примесями.

Экспериментальное исследование термолитиза всех доступных фторсиликатов потребовало бы довольно сложных, дорогих и длительных экспериментов. В этих условиях эффективным представляется термодинамический метод, позволяющий рассмотреть равновесие всех возможных реакций на основе существующих стандартных термодинамических величин [16-18].

Этот метод можно использовать для наших целей в нескольких вариантах:

анализ энергетики процесса термического разложения фторсиликатов металлов с получение тетрафторида кремния – позволяет сопоставить термическую устойчивость этих соединений и энергозатраты на получение целевого продукта;

анализ температурной зависимости изменения энергии Гиббса ΔG^0_T процессов термолитиза соответствующих солей различных металлов дает сведения о возможности осуществления тех или иных процессов при стандартном давлении и различных температурах - на начальном этапе подобной предварительной информации в большинстве случаев вполне достаточно;

точный расчет равновесия отдельных реакций с учетом теплоемкости и определением парциальных давлений P_i и зависимости степени превращения α от температуры - обычно выполняется для наиболее интересных реакций, например, это необходимо будет сделать для процесса гидролиза SiF_4 ;

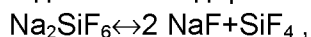
точный расчет равновесия сложных систем, при этом может рассматриваться большое количество (десятки) одновременно протекающих и взаимосвязанных реакций, в том числе с образованием твердых фаз. Подобные термодинамические расчеты дают максимально возможную информацию о равновесии в системе, однако они весьма сложны и могут быть реализованы лишь на с использованием современных компьютерных программ, что существенно облегчает также проведение расчетов.

Рассмотрим процессы термического разложения фторосиликатов. Точных данных об условиях этих процессов нет, имеются следующие ориентировочные характеристики (табл.2) [11].

Таблица 2 – Температура разложения фторосиликатов металлов

Соль	Li_2SiF_6	Na_2SiF_6	K_2SiF_6	Cs_2SiF_6	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
$t, ^\circ\text{C}$ разложения	300	570	700	>700	319

Равновесие всех этих процессов также не может быть точно рассчитано вследствие отсутствия достаточно надежных термодинамических данных. Необходимые стандартные данные имеются лишь для соединения натрия:



По данным [17]: $\Delta_r H_{298}^0 = 87,6$ кДж, $\Delta_r S_{298}^0 = 170,4$ Дж/К.

Тогда, для этой реакции $\Delta_r G_T^0 = 87600 - 170,4 T$.

Если предположить, что ΔC_p этой реакции невелико и мало повлияет на результаты вычислений, в силу чего изменение теплоемкости с изменением температуры можем не учитывать, то получаем, что

$P(\text{SiF}_4) = 1$ атм при $t = 241^\circ\text{C}$.

По данным [17, 18], для этой же реакции:

$\Delta H_{298}^0 = 144,8$ кДж, $\Delta S_{298}^0 = 177,8$ Дж/К.

Тогда $\Delta G_T^0 = 144800 - 177,8 T$ и $P(\text{SiF}_4) = 1$ атм при $t = 541^\circ\text{C}$.

Итак, расчет температуры термического разложения Na_2SiF_6 по термодинамическим данным разных справочников дает сильно различающиеся величины. Результат расчета по сведениям [17] оказывается довольно близким к данным [11] (570°C), поэтому можно использовать полученную величину $\Delta H_{298}^0 = 144,8$ кДж для оценки энергетических затрат на термическое разложение фторосиликата. В расчете на 1 кг Si получаем эту энергию равной 5150 кДж, т.е. около 1,5 кВт·ч, что лишь незначительно повышает общие энергозатраты для переработки фторидного сырья.

Температура разложения фторосиликата калия еще выше, поэтому использовать K_2SiF_6 для получения SiF_4 является более затратно. Хотя получение самого фторосиликата калия представляется более простым процессом, что связано с его меньшей растворимостью и образованием осадков большей кристалличности.

Использование фторосиликата цезия не целесообразно в связи с радиоактивностью этого металла. Получение же фторосиликатов аммония затруднительно из-за их высокой растворимости, поэтому использовать эту соль для получения SiF_4 практически невозможно. Невысокой температурой разложения характеризуется и фторосиликат лития, однако, процесс производства солей лития сопряжен с трудностями, обусловленными меньшей распространенностью.

Таким образом, оптимальным является использование в качестве исходного фторосиликата соответствующую соль натрия Na_2SiF_6 .

Разработка технологии синтеза тетрафторида кремния

Схема материального баланса процесса, рассчитанная на 1000 т тетрафторида кремния в год, представлена на рисунке 1 (потери на каждой стадии составляют около 5% от исходного реагента).

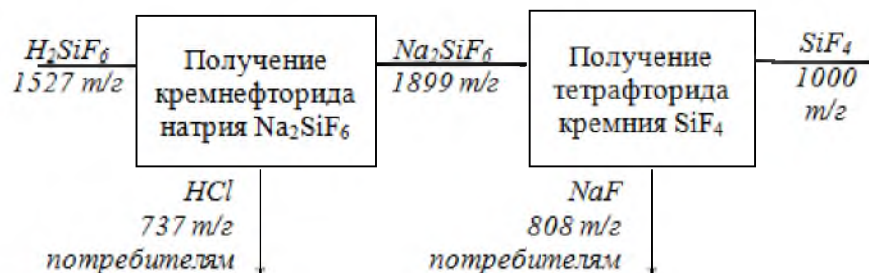


Рисунок 1 – Балансовая схема процесса получения тетрафторида кремния из кремнефтористоводородной кислоты

Для проведения процесса разложения КФН была разработана лабораторная установка термического разложения ЛУТР, для экологически безопасной работы которой было предусмотрено выполнение ряда условий. Основным из них является исключение попадания токсичных фторсодержащих веществ окружающую среду. С этой целью, кроме основных аппаратов, ЛУТР была снабжена дополнительным оборудованием, таким как фильтр, колонка с химпоглотителем, криогенная ловушка. Важным условием безопасности является тот факт, что установка ЛУТР работает при давлении в газовом контуре меньшим атмосферного. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.

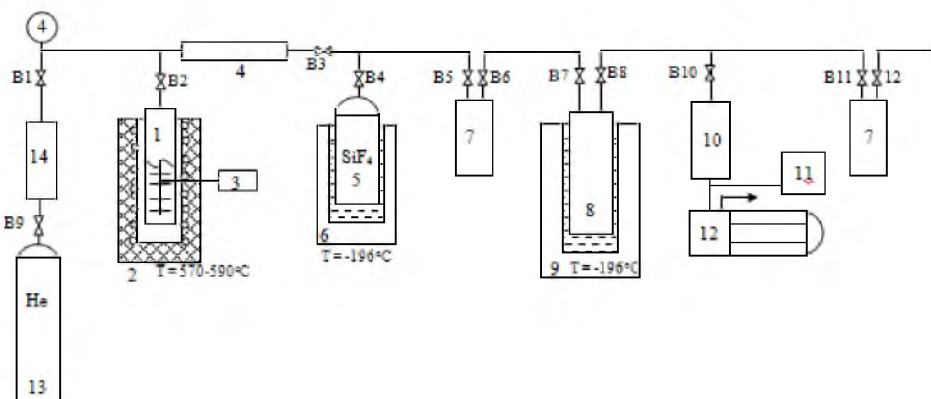


Рисунок 2 – Принципиальная газовая схема процесса получения тетрафторида кремния:
 1 – реактор термического разложения КФН, 2 – электродпечь, 3 – устройство контроля и поддержания заданной температуры, 4 – фильтр, 5 – конденсатор, 6, 9 – криостат, 7 – колонка с поглотителем, 8 – ловушка, 10 – ресивер вакуумный, 11 – вакуумметр, 12 – вакуумный насос, 13 – баллон газовый, заполненный гелием (или азотом), 14 – устройство глубокой очистки технологических газов, V1-V12 – вентили

Процесс термического разложения кремнефторида натрия с получением тетрафторида кремния и фторида натрия состоит из следующих основных технологических стадий, представленных на рисунке 3.

Как было показано выше, для повышения чистоты целевого продукта начинать процесс термического разложения необходимо с очистки газового тракта от паров воды и других загрязнений путем вакуумно-азотной промывки всех коммуникаций. В процессе термического разложения, до выхода на рабочую температуру также целесообразно периодически удалять пары воды из реактора и всей газовой системы путем ее вакууммирования.

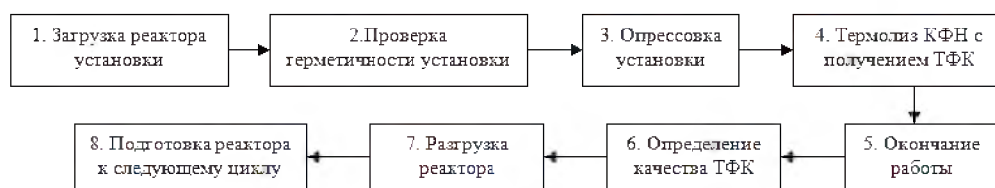


Рисунок 3 – Технологическая схема процесса термического разложения КФН с получением ТФК

При температуре выше 400°C заметно начинается процесс разложения КФН – увеличивается давление в системе – показания мановакуумметра растут до 0,95-0,96 атм.

Для эффективного процесса конденсации образующегося ТФК в баллоне-конденсаторе в течение всего процесса необходимо обязательно постоянно поддерживать температуру в криостате, достаточную для конденсации.

Баллон-конденсатор рекомендуется заполнять газом до окончания цикла разложения в реакторе, о котором можно судить по показаниям расходомера, а также

по уменьшению давления до самого предельного значения (до неизменного значения давления в газовой системе).

При этом необходимо следить, чтобы количество ТФК не превышало допустимое количество. Так, согласно ТУ 2100-067-04805898-98 «Кремния тетрафторид чистый», количество ТФК в транспортном 40-литровом баллоне не должно превышать 20 кг, при этом давление газа в баллоне при стандартных условиях соответствует ≈ 64 атм.

После окончания конденсации вентили, закрывающие вход в баллон-конденсатор, закрыть, подачу жидкого азота на охлаждение прекратить. Осуществить вакуумно-азотную промывку всех коммуникаций перед открытием реактора с целью полного удаления из газовой системы установки фторсодержащих газов. После полного охлаждения реактора, выгрузить из него твердый побочный продукт – фторид натрия. Очистить реактор и подготовить его к следующему циклу.

Одним из важнейших показателей эффективности процесса является качество получаемой продукции.

В тетрафториде кремния принято контролировать содержание следующих веществ: фтороводорода (HF), кислорода (O_2), азота (N_2), монооксида углерода (CO), диоксида углерода (CO_2), мышьяка (As), фосфора (P), бора (B). Содержание этих примесей определяет класс продукта, допустимые концентрации примесей в зависимости от класса тетрафторида кремния приведены в таблице 3[19].

В коммерческом продукте содержание различных примесей принято контролировать следующими методами: HF – инфракрасной спектроскопией, O_2 , N_2 , CO, CO_2 , а также CH_4 – газовой хроматографией, As, P, B – атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой. Однако возможно и более широкое применение инфракрасной спектроскопии для контроля примесного состава тетрафторида кремния.

Анализ спектров поглощения возможных примесей позволяет заключить, что применение ИК-спектроскопии принципиально возможно для определения наличия и количества примесей, содержащих мышьяк As, фосфор P и бор B, поскольку соединения этих элементов с водородом и фтором имеют достаточно колебаний в инфракрасной области спектра. Однако чувствительность ИК-спектроскопии уступает атомно-эмиссионной спектроскопии.

Таблица 3 – Характеристика качества наиболее известных классов тетрафторида кремния

Контролируемые примеси	Качество SiF_4 – 99,99 об. %	Качество SiF_4 – 99,90 об. %	Качество SiF_4 – 99,0 об. %
	Содержание примесей, ppm	Содержание примесей, об. %	Содержание примесей, об. %
Фтороводород (HF), не более	50,0	0,009	0,1
Кислород (O_2), не более	1,0	0,05	0,3
Азот (N_2), не более	3,0	0,05	0,3
Монооксид углерода (CO), не более	0,5	0,07	-
Метан (CH_4), не более	10,0	0,02	0,3
Диоксид углерода (CO_2), не более	1,0	0,05	-
Мышьяк (As), не более	0,5	0,003	-
Фосфор (P), не более	0,5	0,003	-
Бор (B), не более	0,5	0,003	-

Наличие и количество фтороводорода HF в газовой смеси может быть определено при помощи ИК-спектроскопии, так как HF имеет систему полос в ИК-спектре поглощения в области $4000-4300\text{ см}^{-1}$, в то время как другие исследуемые соединения в данной области не содержат сильных полос поглощения[20].

Непосредственно колебание молекулы монооксида углерода CO неактивно в ИК-спектре, однако его определение методом ИК-спектроскопии возможно благодаря системе колебательно-вращательных линий в области $2040-2230\text{ см}^{-1}$. Этот участок

спектра можно использовать для определения наличия CO в анализируемом газе, поскольку в спектре ТФК на этом участке нет полос поглощения.

Диоксид углерода CO₂ также имеет набор линий поглощения в ИК-спектрах, однако определение его наличия в образце методом ИК-спектроскопии невозможно для спектральных приборов не изолированных от атмосферы в связи с достаточно высокой концентрацией этого газа в атмосфере и постоянным изменением этой концентрации [21].

Характерный спектр поглощения метана CH₄ находится в области 2850-3150 см⁻¹. В этой же области находится и ряд полос поглощения ТФК, однако при правильном подборе фона анализ примеси метана возможен (для четкого разделения вращательных линий метана требуется получение спектров с разрешением не хуже 2 см⁻¹).

Двухатомные молекулы типа O₂ и N₂ не имеют полос поглощения в ИК-спектре в связи с тем, что колебания растяжения, характерные для данных молекул, являются симметричными и дипольный момент не изменяется при колебаниях. В то же время, для взаимодействия колебания с ИК-излучением соответствующей частоты изменение дипольного момента является необходимым условием. Поэтому ИК-спектроскопия не может применяться для контроля наличия в анализируемом газе примесей кислорода и азота [22].

Для создания методики контроля примесного состава тетрафторида кремния используется ИК Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoElectronCorporation. При измерении спектра пропускания предварительно получают спектр сравнения, представляющий собой однолучевой спектр излучения, прошедшего через пустую кювету, либо кювету, заполненную основным компонентом газовой смеси, не содержащим примесей. Затем проводится измерение спектра излучения, прошедшего через кювету с образцом, и находится отношение спектра пробы к спектру сравнения, что позволяет исключить влияние на итоговый спектр аппаратной функции прибора и кюветы.

В качестве газовой кюветы использовали одноходовую кювету из нержавеющей стали с оптическими окнами из фторида кальция CaF₂ с длиной оптического пути $l=15$ см.

Последовательность операций при работе с газовой кюветой включает:

- наполнение рабочего объема спектрометра сухим инертным газом,
- промывку газового тракта кюветы, вакуумного насоса и барбатера сухим инертным газом (азотом),
- вакуумирование кюветы для проверки герметичности измерительного тракта и проведения измерений базовой линии,
- заполнение кюветы анализируемым газом при известном давлении и температуре,
- проведение измерения спектра поглощения пробы, расчет оптической плотности и концентрации примесей,
- помывку кюветы сухим инертным газом и вакуумирование кюветы,
- заполнение кюветы сухим инертным газом между измерениями.

Барбатер заполняется щелочным раствором – нейтрализатором (25% раствор соды), смена которого осуществляется после каждого цикла измерений, так же как и контроль состояния оптических окон кюветы.

Принципиальная схема специализированной газовой кюветы, разработанной для анализа состава тетрафторида кремния, приведена на рисунке 4.

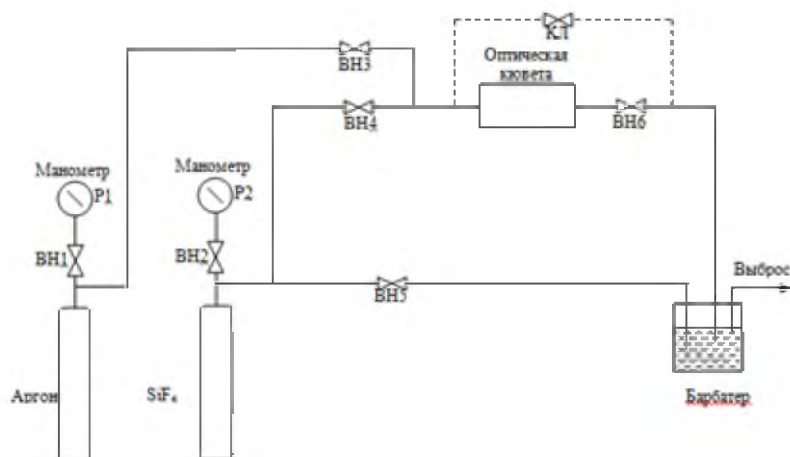


Рисунок 4 – Принципиальная схема специализированной газовой кюветы для анализа состава тетрафторида кремния

Проведенные нами анализы качества тетрафторида кремния показали, что получаемый целевой продукт удовлетворяет требованиям микроэлектроники по содержанию основного вещества и допускаемых примесей.

Анализ качества производился на ИК Фурье-спектрометре при давлении анализируемого газа в кювете 1 атм. Получены спектры проб 1 и 2 (рис.5,6).

Расшифровку спектра осуществляли на основании спектра эталонного образца тетрафторида кремния, изготовленного во ВНИИХТ, г. Москва (рис.7).

На основании анализа полученных спектров установлены концентрации основного газа и примесей в исследуемых пробах № 1 и № 2 (табл.4,5).

При наполнении пробоотборника осуществляется продувка контура и пробоотборников инертным газом – сухим очищенным азотом, в результате чего около 40 мас.% пробы № 1 составляет азот.

Также в спектре пробы обнаружено несколько полос, отсутствующих в спектре эталонного образца. Эти полосы при 1600 и 1620 см^{-1} могут быть обусловлены деформационными колебаниями связей Si-O-H, образовавшихся в одном из первых опытов, из-за присутствия микроколичеств молекул воды, адсорбированных на стенках трубопроводов газовой системы и не удаленных предварительной вакуумно-азотной промывкой[23].

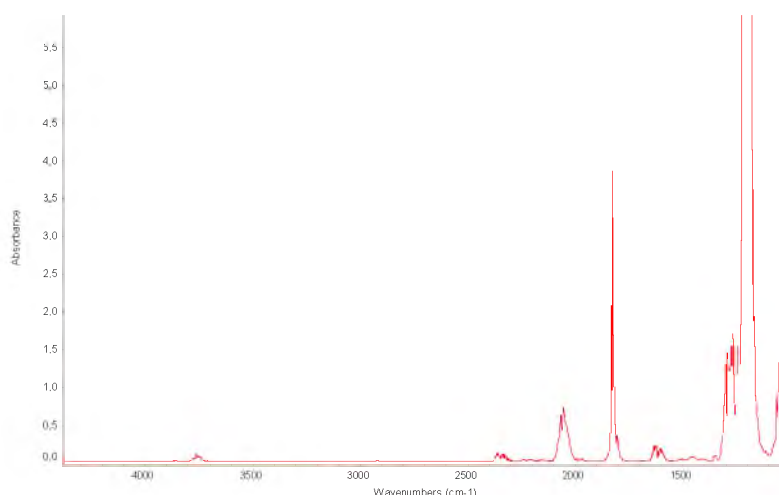


Рисунок 5 – Инфракрасный спектр поглощения исследуемого газа SiF_4 (проба № 1)

Таблица 4 – Концентрации основного газа и примесей в исследуемой пробе № 1

		Эталонный образец	Проба
Газ	ед. изм.	концентрация/наличие	концентрация/наличие
SiF_4	% об.	не менее 99,99	~60

HF	ppm об.	не более 50,0	не более 35
O ₂	ppm об.	не более 1,0	не измеряется
N ₂	ppm об.	не более 3,0	не измеряется
CO	ppm об.	не более 0,5	не более 4,5
CH ₄	ppm об.	не более 10,0	не более 25,0
CO ₂	ppm об.	не более 1,0	не измеряется
соединения As	ppm вес.	не более 0,5	не измерено*
соединения P	ppm вес.	не более 0,5	не измерено*
соединения B	ppm вес.	не более 0,5	не измерено*
HCl		присутствует	не обнаружено

* - содержание соединений As, P и B не устанавливалось, поскольку они не были обнаружены в исходном сырье.

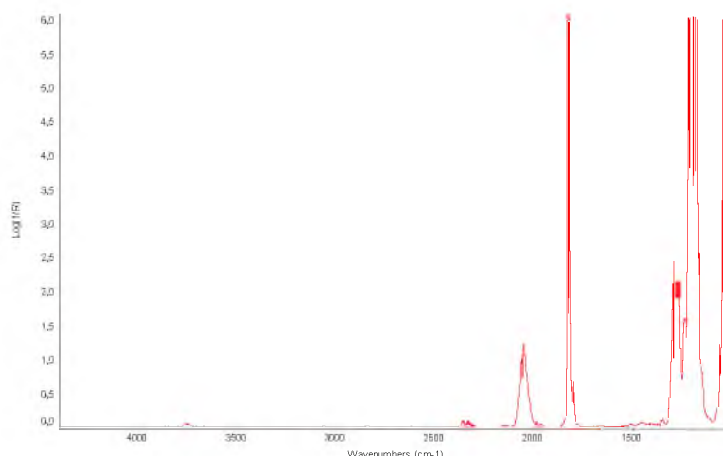


Рисунок 6 – Инфракрасный спектр поглощения исследуемого газа SiF₄ (проба № 2)

При более тщательной подготовке и очистке газового тракта эти полосы отсутствуют (рис.6, табл.5).

Таблица 5 – Концентрации основного газа и примесей в исследуемой пробе № 2

Газ	ед. изм.	Эталонный образец концентрация/наличие	Проба концентрация/наличие
SiF ₄	% об.	не менее 99,99	~100
HF	ppm об.	не более 50,0	не более 16
O ₂	ppm об.	не более 1,0	не измеряется
N ₂	ppm об.	не более 3,0	не измеряется
CO	ppm об.	не более 0,5	не более 0,1
CH ₄	ppm об.	не более 10,0	не более 5,0
CO ₂	ppm об.	не более 1,0	не измеряется
соединения As	ppm вес.	не более 0,5	не измерено*
соединения P	ppm вес.	не более 0,5	не измерено*
соединения B	ppm вес.	не более 0,5	не измерено*
HCl		присутствует	не обнаружено

* - содержание соединений As, P и B не устанавливалось, поскольку они не были обнаружены в исходном сырье.

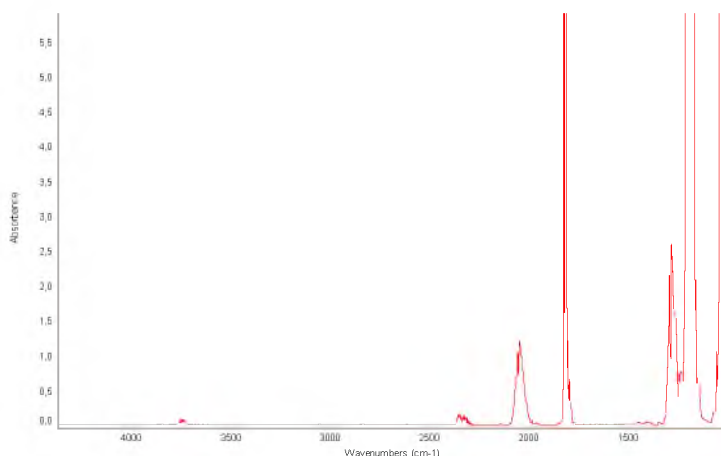


Рисунок 7 – Инфракрасный спектр поглощения эталонного образца SiF_4

Возможные виды реактора термического разложения кремнефториданатрия

С целью интенсификации, оптимизации и повышения энергоэффективности процесса термолитиза были рассмотрены различные варианты конструкции реактора.

Первый вариант конструкции экспериментального реактора термического разложения кремнефторида натрия с противнями (рис.8) включает следующие основные элементы:

- герметичный корпус реактора;
- крышка, между корпусом и крышкой имеется уплотнение, обеспечивающее герметичность;
- резистивный нагреватель;
- противни, которые засыпаются слоем;
- штуцеры, расположенные на корпусе реактора, служащие для подачи и отвода инертного газа, вакуумирования внутренней полости реактора и отвода газообразного продукта SiF_4 ;
- датчики температуры.

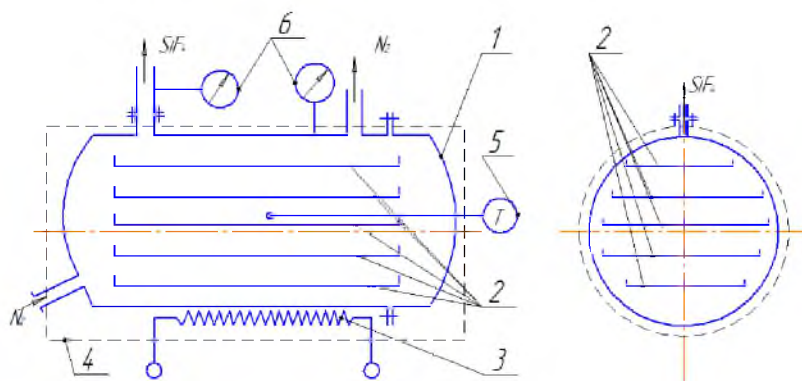


Рисунок 8 – Конструктивная схема реактора термического разложения кремнефториданатрия с противнями: 1 – крышка, 2 – противни, 3 – электронагреватель, 4 – теплоизоляция, 5 – датчики температуры, 6 – мановакуумметры

Реактор работает следующим образом.

На противни засыпается КФН. Противни с сырьем вставляются в полость реактора, монтируется и герметизируется крышка реактора. Далее, в соответствии с технологическим регламентом, производится вакуумирование реактора и проверка герметичности всей установки. Включается нагреватель, после нагрева засыпки КФН начинается разложение КФН. Газообразный продукт термолитиза (ТФК) через штуцер подается в систему очистки и далее в криостат, где собирается в баллонах-конденсаторах.

После разложения КФН электронагреватель отключается и реактор охлаждается естественным образом. Выгрузка из реактора твердого продукта разложения (ФН) производится в обратной последовательности.

Реактор готовится к следующему циклу термолиза.

Преимущество этой конструкции реактора заключается в ее простоте.

Недостатки:

- при каждом цикле загрузки-выгрузки требуется разгерметизация реактора,
- неэффективный нагрев через корпус реактора,
- неравномерное температурное поле по слою КФН.

Более эффективный и равномерный нагрев засыпки КФН осуществляется при ее перемешивании, например в реакторе с ворошителем.

Последующие варианты реактора и доработки установки обеспечивали повышение эффективности работы и улучшения качества производимых продуктов.

Фторид натрия (ФН) остается в реакторе. После полного разложения КФН выключается подача питания на нагреватель, реактор охлаждается и происходит выгрузка ФН.

Разработанная в рамках настоящей работы технология позволяет получать тетрафторид кремния высокой степени чистоты, являющийся перспективным материалом микроэлектроники. Фторид натрия, представляющий собой побочный продукт рассматриваемой технологии, также широко используется в различных областях хозяйствования.

Список литературы:

1. О перспективах реализации в Республике Беларусь комплексной безотходной технологии переработки апатита с получением редкоземельных продуктов, радиоматериалов, удобрений, кормовых добавок, гипсовых вяжущих материалов и строительных изделий / И.М.Ляшкевич, Н.Ф.Максименко, В.Н.Степаненко, В.И.Хитько, В.Н.Щурин // Техника, экономика, организация. – 1996. – № 2. – С. 42-43.

2. Техничко-экономические предпосылки создания в Республике Беларусь производства полупроводникового кремния / В.П.Василевич, А.В.Васюков, Д.А.Котов, Н.В.Степаненко, В.Н.Степаненко // Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы Международного научно-технического семинара, Новополоцк, 29-31 мая 2000 г. / Полоцкий государственный университет. – Новополоцк, 2000. – С. 42-45.

3. Результаты лабораторной демонстрации технологии получения полупроводникового кремния из вторичного продукта переработки апатитов. Вариант схемы производства кремния в Республике Беларусь / В.Н.Степаненко, В.И.Хитько, В.П.Василевич, Н.В.Степаненко, Е.В.Глушко, А.В.Васюков // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Международной научно-технической конференции, Новополоцк, 15-17 мая 2002 г. / Полоцкий государственный университет. – Т.1. – Новополоцк, 2002. – С. 75-84.

4. Туровский Б. М., Мильвидский М. Г. Цветные металлы, N 9, с.1-7, 1981.

5. Позин М.Е. Технология минеральных солей.-Л.:Химия,1974.-с.1103-1170.

6. Гордеев М. А., Кузнецов Т. Б., Пятина Т. Б., Зайцев В. А. Хим. пром. N 6, с.340-344, 1991.

7. Песина Э.Я. Фторсоли. Получение, область применения. Обзор патентной и журнальной литературы за 1969-1977 г. г. -М.: НИИТЭХИМ,1978.-43 с.

8. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1.- М.: ИЛ, 1963.-920 с.

9. Патент 2077483 РФ, МКИ С 01 В 33/04. Способ получения моносилана /Фадеев А. Л., Кварацхели Ю. К., Жирков М. С. и др., Бюл. N 11, 20.04.97.

10. Некрасов Б.В. Основы общей химии.Т.2.-М.:Химия,1967.-400с.

11. Химический энциклопедический словарь /Гл. ред. И.Л.Кнунянц.- М.: Сов. энциклопедия, 1983.-792 с.

12. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений.- М.: Госхимиздат,1956.

13. Белов Е. П., Лебедев Е. Н., Григораш Ю. П. и др. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов: Обзорн. инф./ НИИТЭХИМ. – М., 1989.- 65 с. (Хим. пром-сть. Серия – Элементоорганические соединения и их применение).
14. GmelinsHandbuchderAnorganischenChemie. 8 Auflage. Silicium. TeilB. SystemNummer 15, 1959.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.-М.:Химия,1989.-448 с.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т./ Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. – 3-е изд. перераб. и расширен. – т. 2. Кн. 2 – М.: Наука, 1979,-344 с.
17. Термические константы веществ (отв. ред. - В.П. Глушко), вып. 4. - М.: АН СССР, ВИНТИ. - 1970.- 510 с.
18. Краткий справочник физико-химических величин (под ред. А. А. Равделя). - Л.: Химия.-1983.- 232 с.
19. Технология полупроводникового кремния./Фалькевич Э.С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф. и др. – М.: Металлургия, 1992,- 408 с.
20. Логинов А. В. , Гарбар Е. К., Высокочистые вещества, 1989. N 5. с. 27.
21. Свицерский М. Ф. , Хорозова О. Д. , Довганич Г. И. , Иванова В. А., Высокочистые вещества, 1994. N 1. с. 130.
22. Свердлов Л.Н., Ковнер М.А., Крайнов Е.В. Колебательные спектры многоатомных молекул, Наука, Москва, 1970.
23. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезета. М.:Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. - 172 с.