УДК 661.68: 532.54:533.92:536.24

# ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ТРИХЛОРСИЛАНА ВОДОРОДНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ В ВЧ-РАЗРЯДЕ

**Гусев А.В., Корнев Р.А., Шапошников В.А.**

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия*

**АННОТАЦИЯ**

Приведены результаты численного моделирования газодинамических и теплообменных процессов в задаче плазмохимического синтеза трихлорсилана в ВЧ разряде. Исследования проводились для оптимальных условий получения трихлорсилана с использованием современных вычислительных технологий гидрогазодинамики, что позволило детализировать поля скоростей и температур, расходы газа в области плазмы, а также определить температурный интервал реакционной зоны, составляющий 900 – 1760К и коэффициент попадания газовой смеси в область плазмы.

## ВВЕДЕНИЕ

Тетрахлорид кремния является основным побочным продуктом в процессах получения кремния по реакции водородного восстановления трихлорсилана и силана при диспропорционировании трихлорсилана [1]. Для создания безотходного производства высокочистого кремния, значительный интерес представляет разработка эффективных методов конверсии тетрахлорида кремния в трихлорсилан. Перспективны для этих целей плазменные методы [2 – 5].

Важной задачей при разработке плазменных методов является исследование тепломассообменных процессов в плазмотроне, что позволяет провести их оптимизацию и масштабирование.

Цель данной работы – моделирование газодинамических и тепловых процессов, происходящих в условиях максимальной конверсии тетрахлорида кремния в трихлорсилан в водородной плазме высокочастотного разряда – определение температурных полей, распределения скоростей и характера течения газа, что позволяет провести оценку наиболее важных для данного технологического процесса параметров: температуры газа в области плазмы и коэффициента попадания газовой смеси в область плазмы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования процесса плазмохимического восстановления тетрахлорида кремния проводили на установке, принципиальная схема которой подробно описана в [6]. Реактор (рисунок 1) представлял собой кварцевую трубу по оси которой на встречу друг другу располагались сопла – электроды, через которые осуществлялся ввод реагентов и подвод ВЧ мощности. В реактор подавали предварительно подготовленную парогазовую смесь тетрахлорида кремния и водорода.

Мощность генератора высокочастотных колебаний составляла 340 Вт, частота 40,68 МГц. Мощность (W), подводимая к зоне плазменного разряда, определялась калориметрическим методом по методике [7] и составляла 110 – 120 Вт.

Исследовали зависимость степени превращения SiCl4 от мольного соотношения реагентов при постоянном энерговкладе 300 кДж/моль и атмосферном давлении. Мольное соотношение $[H_2]:[SiCl_4]$ изменяли в интервале 2,7-11,2.

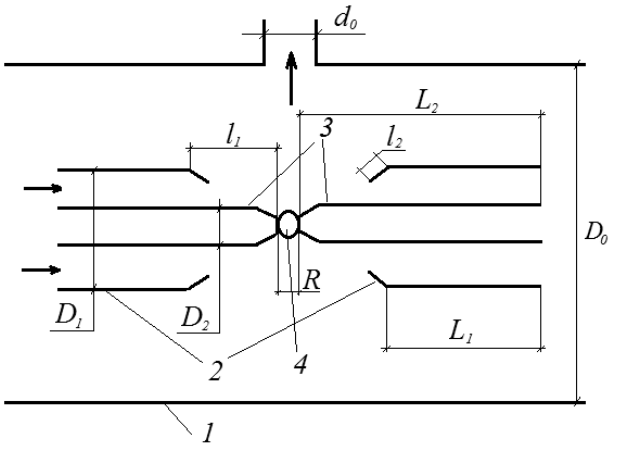


Рис.1 Плазмохимический реактор для синтеза трихлорсилана. 1-корпус плазмохимического реактора; 2-сопло; 3-электроды; 4-область плазмы.

В ходе эксперимента на электродах наблюдалось образование кремния. В газовой фазе на выходе из реактора обнаружен трихлорсилан.

Содержание трихлорсилана определяли газохроматографическим методом [8]. Предел обнаружения составлял 1%. Выход кремния определяли гравиметрическим методом с точностью $1 \cdot 10^{-4}$г.

Зависимость степени превращения $SiCl_4$ в трихлорсилан и кремний от соотношения реагентов в исходной смеси показана на рисунке 2. Максимальный выход трихлорсилана (44%) наблюдается при соотношении $[H_2]:[SiCl_4]=6,9$. При дальнейшем увеличении концентрации водорода выход трихлорсилана уменьшается. Выход кремния при увеличении концентрации водорода монотонно возрастает от 8 до 47%. Следует отметить, что наши результаты по выходу трихлорсилана (рисунке 2) хорошо согласуются с данными [9].

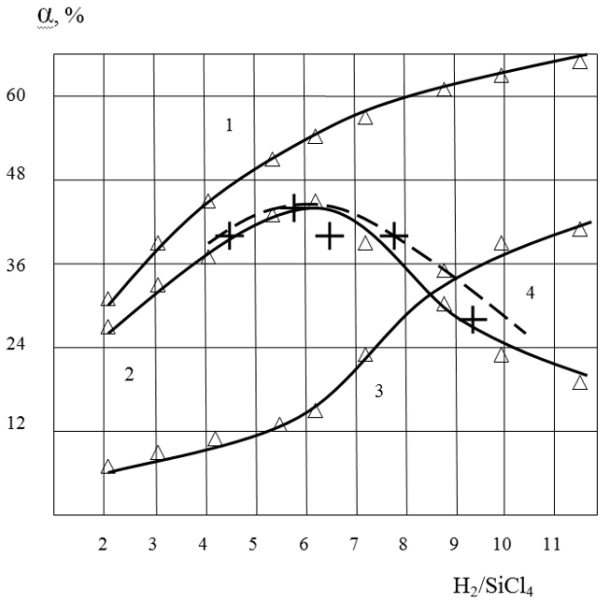


Рис.2 Зависимость общей степени конверсии $SiCl_4$ (1), процента выхода трихлорсилана (2) и кремния (3) от соотношения $H_2/SiCl_4$ в исходной смеси. (4) - данные [9].

## ФИЗИКОХИМИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

С целью предварительной оценки температуры газа в плазме проводили моделирование уравнения теплового баланса с учетом основных составляющих теплообмена: мощности, отводимой из области плазменного разряда по электродам $W_{эл}$, рассеяние в виде лучистой энергии $W_{луч}$ и мощности, расходуемой на нагрев газа $W_г$:

$$W = W_{эл} + W_{луч} + W_г. \quad (1)$$

Мощность, отводимая электродами, и в виде лучистой энергии рассчитывалась по уравнению теплопроводности и закону Стефана-Больцмана. Определенная из (1) мощность, идущая на нагрев газа, составила 15±3 Вт. Значение температуры газа в области плазменного разряда $T_г$ определяли из соотношения:

$$W_г = C_p Q(T_г - T_k) \quad (2)$$

где $Q$- поток реагентов, $C_p$- теплоемкость газа, $T_к$-температура газа на входе в реактор. Значение $T_г$ составило ~900 К.

В продуктах реакции не было обнаружено соединений $SiH_2Cl_2$ и $SiH_3Cl$. Поэтому процесс гидрирования можно описать двумя уравнениями:

$$SiCl_4 + H_2 \rightarrow SiHCl_3 + HCl \quad (3)$$

$$SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3HCl \quad (4)$$

Аналогичный результат следует из термодинамического анализа [10,11], согласно которого процесс гидрирования тетрахлорида кремния до трихлорсилана с выходом до 50% протекает при $T_г$ ниже 1000 К. Это согласуется с оцененным нами значением $T_г$ ~ 900 К и экс-

периментально наблюдаемым выходом трихлорсилана ~ 45%.

Математическая модель строилась в гомогенной постановке задачи и включала в себя пять различных сред: $H_2$, $SiCl_4$, воздух – жидкости и твердые – кремний и кварц. Теплофизические и транспортные характеристики этих сред взяты из [12,13]. Используемые при расчетах геометрические параметры реакционной камеры показаны на рисунке 1. Реактор представлял собой кварцевую трубу диаметром $D_0$ в которую коаксиально навстречу друг другу заведены сопла-электроды. Диаметр и длина сопла $D_1$ и $L_1$, длина концевой части сопла $l_1$. Диаметр и длина электрода $D_2$ и $L_2$, расстояние, на которое электрод выходит из сопла $l_2$. Расстояние между электродами R, диаметр выходного отверстия реактора $d_0$.

В математической постановке рассматривается задача теплообмена в гидродинамическом потоке смеси идеальных газов. Режим движения газов – турбулентный. Взаимодействующая в потоке смесь рассматривается с учетом теплопередачи посредством конвекции и теплопроводности и описывается следующей системой дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{V}_i) = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial (\rho_i \cdot \vec{V}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{V}_i \otimes \vec{V}_i) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau_i, \quad (6)$$

$$\frac{\partial (\rho_i \cdot c_{pi} \cdot T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i c_{pi} T \cdot \vec{V}_i) = \\ = \nabla (\lambda_{ie} \nabla T) + \nabla \cdot (\vec{V}_i \cdot \tau_i) + \frac{\partial p}{\partial t} + \eta \cdot S_E, \quad (7)$$

где индекс $i$ = 1 относится к $H_2$, $i$ = 2 – к $SiCl_4$, i = 3, – к воздуху, $i$ = 4 – к кварцу, $p$ – абсолютное давление, T – абсолютная температура, $\rho_i$ – плотность соответствующей среды, $\rho_1$,$\rho_2$ – вычисляются с помощью уравнения идеального газа, $\rho_3$ , $\rho_4$ – const, $\vec{V}_i$ – вектор скорости соответствующей среды, $S_E$ – мощность индуцируемая разрядом, $\eta$ – доля выделяемой мощности, идущая на нагрев газа посредством теплопроводности и конвекции, $\tau_i$ – тензор напряжений, связанный со скоростями деформаций обобщенной гипотезой Ньютона $\tau_i = \mu_{ie}(\nabla \vec{V}_i + (\nabla \vec{V}_i)^T - \frac{2}{3}\delta \nabla \cdot \vec{V}_i)$, $\mu_{ie}, \lambda_{ie}$ – эффективные вязкость и теплопроводность сред соответственно, $\mu_{ie} = \mu_i + \mu_{it}$, $\lambda_{ie} = \lambda_i + \lambda_{it}$, $\mu_i, \lambda_i$ – ламинарные вязкость и теплопроводность, $\mu_{it}, \lambda_{it}$ – турбулентные (вихревые) вязкость и теплопроводность, связанные между собой через турбулентное число Прандтля и определяемые по выбранной модели турбулентности [14].

Область плазмы представляла собой шар с радиусом R/2 ≈ 7мм, контактирующий с электродами. Температура электродов в местах их контакта с плазмой задается ≈ 1760 К. Для моделирования плазмы в реакторе создается источник энергии. Область выделения энергии – цилиндр, в основании которого окружность с радиусом P = $1{,}375 \cdot 10^{-3}$ м и высотой H = $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность выделения энергии задана формулой,

$$q = 10^9 \cdot (1 - 8 \cdot 10^5 \cdot (h + H)^2) \cdot \pi P^2 \quad (8)$$

где h – высота цилиндра.

Плотность выделения энергии задается так, чтобы суммарная величина в области выделения энергии соответствовала 15 Вт.

Для кварцевых стенок реактора решается только уравнение энергии, сводящееся для твердых стенок к уравнению теплопроводности. Отметим, что газы в задаче считаются сжимаемыми жидкостями. Система уравнений (5)-(7) замыкается транспортной SST моделью турбулентности Ментера. Эта модель является комбинацией k-ω модели (более точное описание течений вблизи стенок) и *k-ε* модели (моделирование течений вдали от твердых границ).

Максимальное количество узлов в сеточной модели составляло около 2 300 000. Численное решение задачи производилось с применением современных технологий вычислительной гидрогазодинамики.

Задача решалась на четырехпроцессорном вычислительном узле с 12 Гб оперативной памяти. Распараллеливание задачи производилось методом декомпозиции областей. При указанных условиях решение занимало 30 часов.

## РЕЗУЛЬТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 показано распределение температуры газа в области разряда, а также распределение температуры по длине электрода.

В точке контакта электрода с плазмой температура достигает 1766К. В данной точке, а так же в области окружающей ее, в ходе экс-

перимента наблюдается осаждение кремния. Эти наблюдения согласуются с [15] где отмечалось, что восстановление $SiCl_4$ до кремния протекает при температуре выше 1500К. В силу того, что электрод охлаждается поступающей через сопло газовой смесью, температура концевой его части составляет 398К. В результате теплообмена между электродом и газовой смесью, последняя поступает в реакционную камеру с Т = 600К, что способствует реакции восстановления $SiCl_4$.

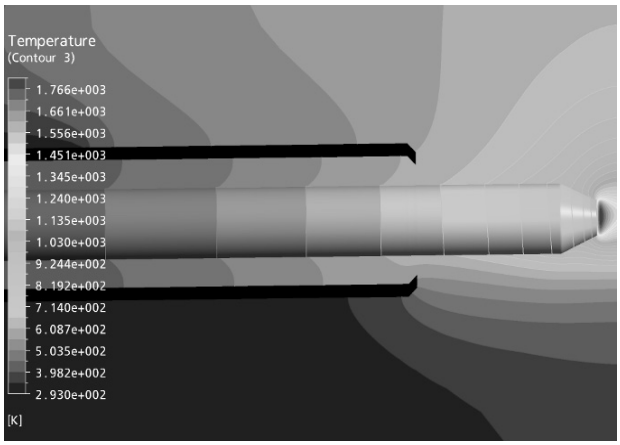


Рис.3 Распределение температурного поля в зоне плазмы, а так же по длине электрода.

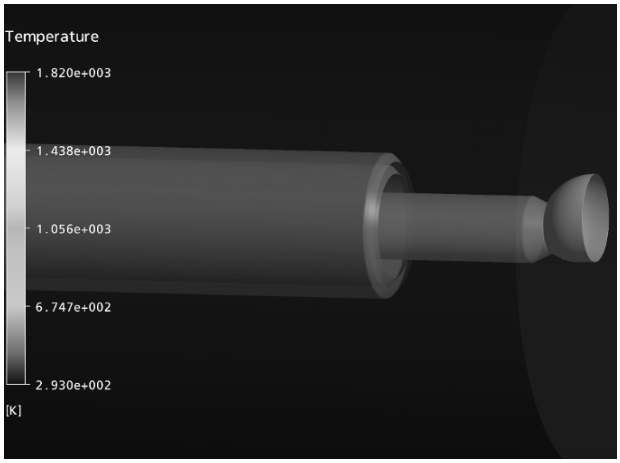


Рис.4 Сопло – электрод с изотермической поверхностью 900К.

Наибольший интерес, с точки зрения математического моделирования, представляет высокотемпературная область плазмы и прилегающая к ней зона. В физическом эксперименте плазменное образование представляет шар с радиусом 7мм, немного смещенный к верхней поверхности реакционной камеры в силу того, что выход прореагировавшей газовой смеси располагается сверху. Данная зона, согласно проведенному моделированию, находится в интервале температур 900-1000К. Это хорошо согласуется с проведенной оценкой температуры газа с помощью моделирования уравнения теплового баланса, согласно которому $T_г$ составляет 900К.

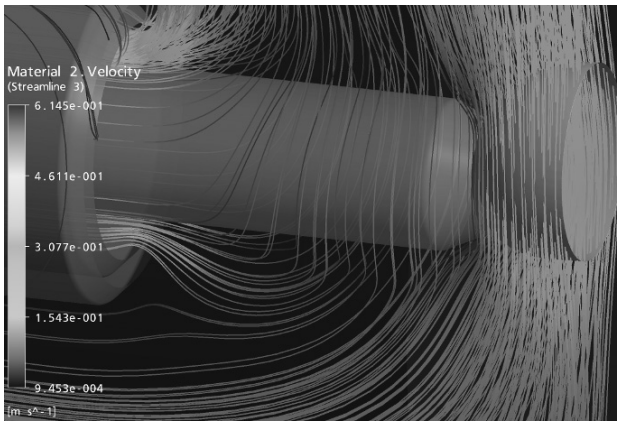


Рис.5 Линии тока газовой смеси в системе сопло-электрод-изотерма 900К.

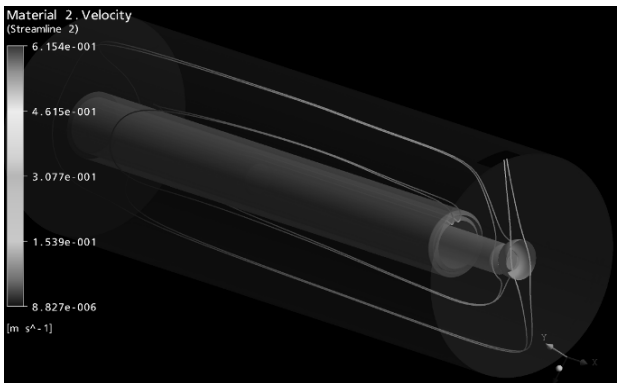


Рис.6 Единичная линия газового тока в плазмохимическом реакторе для синтеза трихлорсилана с изотермой 900К.

На рисунке 4 представлена изотермическая поверхность с Т = 900К, ограничивающая область плазменного разряда.

Данная область, так же как и в эксперименте, смещена немного вверх, что обусловлено направлением газового потока.

На рисунке 5 показаны линии тока газовой смеси через изотермическую поверхность с T = 900K соответствующей области плазмы.

Согласно проведенных численных экспериментов, через данную поверхность проходит 100% газовой смеси. Следовательно, можно утверждать, что в реакционной камере данной конфигурации происходит полное взаимодействие газовой смеси с плазмой, в которой и протекает реакция восстановления тетрахлорида кремния до трихлорсилана. Полученные данные о коэффициенте попадания газовой смеси в область плазмы позволяют утверждать, что выход трихлорсилана, равный 45%, близок к термодинамически-равновесному.

Рисунок 6 иллюстрирует единичную линию газового тока в реакторе.

Видно, что газовая смесь совершает движение по сложной траектории прежде чем попасть в зону плазмы. В результате такого движения газовая смесь нагревается до T ≈ 800K, что позволяет более эффективно использовать подводимую в разряд энергию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов, полученных с помощью численного моделирования можно заключить, что температура реакционной области химически активной плазмы составляет 900K, а количество газовой смеси, проходящей через данную область близко к 100%. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по температуре, полученными из уравнения теплового баланса, а также с анализом литературных данных по термодинамике процесса восстановления тетрахлорида кремния водородом.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Гранков И.В. Производство полупроводникового кремния за рубежом / Гранков И.В., Захаров – Черенков В.К., Иванов Л.С., Сивошинская Т.И.–М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983, –38 с. Grankov I.V., Zakharov – Cherenkov V.K., Ivanov L.S., Sivoshinskaya T.I. (1983), *Proizvodstvo poluprovodnikovogo kremniya za rubezhom* [Production of silicon semiconductor abroad], TSNIItsvetmet ekonomiki i informatsii, Moscow, Russia.
2. Русанов В.Д. Физика химически активной плазмы / Русанов В.Д., Фридман А.А. – М.: Наука, 1984, – 415 с. Rusanov V.D., Fridman A.A. (1984), *Fizika khimicheski aktivnoi plazmi* [Physics of chemically active plasma], Nauka, Moscow, Russia.
3. Карпов А.П. Термодинамический анализ процессов восстановления хлоридов / Карпов А.П., Сурис А.Л., Шорин С.Н. // «II Симпозиум по плазмохимии Тезисы докладов Т.2» Рига. – 1975. –С.178–181. Karpov A.P., Suris A.L., Shorin S.N. (1975), *"Thermodynamic analysis of the processes of recovery of chlorides"*. Proceedings of the 2th International Symposium on Plasma Chemistry Volume 2, Riga, 1975, pp. 178-181.
4. Sarma K.R., Chanley C.S. Способ гидрирования тетрахлорида кремния. Патент 4542004 США, 1985. Sarma K.R., Rice jr. M.J. (1985) *Sposob gidrirovaniya tetrakhlorida kremniya* [Process for the hydrogenation of silicon tetrachloride], United States Patent 4542004.
5. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. / Райзер Ю.П.– М.: Наука, 1987, – 592 с. Rayzer YU.P. (1987) *Fizika gazovogo razryada* [Physics of gas discharge], Nauka, Moscow, Russia.
6. Гусев А.В. Получение трихлорсилана плазмохимическим гидрированием тетрахлорида кремния / Гусев А.В., Корнев Р.А., Суханов А.Ю. //Неорганические материалы. – 2006. – Том 42. – №9. – С. 1123 – 1126. – Библиогр.: С.21. Gusev A.V., Kornev R.A., Sukhanov A.YU. (2006), «Obtaining trichlorosilane by plasma hydrogenation of silicon tetrachloride», *Neorganicheskie materiali,* Vol. 42 No. 9, pp. 1123 – 1126.
7. Крашенинников Е.Г. Диссоциация сероводорода в ВЧ разряде / Крашенинников Е.Г., Русанов В.Д., Санюк С.В., Фридман А.А. // ЖТФ. – 1986. – Том 56. – №3. – С. 32 – 38. – Библиогр.: С.5. Krashenkov E.G., Rusanov V.D., Sanyuk

S.V., Fridman A.A, «Dissociation hydrogen sulfide in RF discharge», *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki,* Vol. 56.

8. Крылов В.А. Высокочувствительное газохроматографическое определение примесей углерод- и водородсо- держащих веществ в тетрахлориде кремния / Крылов В.А., Салганский Ю.М., Чернова О.Ю. // ЖАХ. – 2001. – Том 56. – №9. – С. 956–961. – Библиогр.: С.18. Krilov V.A., Salganskii YU.M., Chernova O.YU. (2001), «Highly sensitive gas chromatographic determination of impurities of carbon-and hydrogen-containing substances in silicon tetrachloride', *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, Vol. 56 No. 9, pp. 956 – 961.
9. Sarma K.R., Rice jr. M.J. Способ гидрирования тетрахлорида кремния. Патент 4309259 США, 1982.
Sarma K.R., Rice jr. M.J. (1982) *Sposob gidrirovaniya tetrakhlorida kremniya* [Process for the hydrogenation of silicon tetrachloride], United States Patent 4309259.
10. Wolf E. und Teichmann R. (1980). Zur Thermodynamik des Systems Si – Cl – H //Z. anorg. allg. Chem. 460, pp. 65 – 80.
11. Sirtl E., Hunt L.P., and Sawyer D.H. (1974) „High Temperature Reactions in the Silicon – Hydrogen – Chlorine System", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 121 No. 7.
12. Фурман А.А. Неорганические хлориды / Фурман А.А. – М.: Химия,1980, – 416 с. Furman A.A. *Neorganicheskie khloridy* [Inorganic chlorides], Khimiya, Moscow, Russia.
13. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / Рабинович В.А., Хавин З.Я. –Л.: Химия, 1991, – 432 с. Rabinovich V.A., Khavin Z.YA. (1991), *Kratkii khimicheskii spravochnik* [Concise guide chemical], Khimiya, Leningrad, Russia.
14. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред/НигматулинР.И.–М.:Наука,1987,–464с. Nigmatulin, R.I. (1987), *Dinamika mnogofaznykh sred* [Dynamics of polyphase mediums], Nauka, Moscow, Russia.
15. Сивошинская Т.И. Переработка тетрахлорида кремния, образующегося в производстве полупроводникового кремния / Сивошинская Т.И., Гранков И.В., Шабалин Ю.П., Иванов Л.С. – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1989, 43с. Sivoshkinskaya T.S., Grankov I.V., Shabalin YU.P., Ivanov L.S. (1989), *Pererabotka tetrakhorida kremniya, obrazuyushchegosya v proizvodstve poluprovodnikovogo kremniya* [Processing of silicon tetrachloride formed in manufacture of semiconductor silicon], TSNIItsvetmet ekonomiki i informatsii, Moskow, Russia.