

УДК 666.652: 546.28

**НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОЦЕССОВ
ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КРЕМНИЯ
ИЗ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

О.Г. Поляченко

*заведующий кафедрой химии
Могилевского государственного университета продовольствия
д.х.м., профессор*

Н.В. Брановицкая

*старший преподаватель кафедры химии
Могилевского государственного университета продовольствия*

А.В. Васюков

*доцент кафедры технологии и оборудования переработки нефти
и газа Полоцкого государственного университета, к.т.н.*

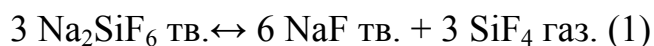
Л.Д. Поляченко

*доцент кафедра естествознания
Могилевского государственного университета
им. А.А. Кулешова, к.х.н.*

Гексафторосиликат натрия Na_2SiF_6 является побочным продуктом крупнотоннажного производства фосфорных удобрений путем серно-кислотной переработки апатитов и фосфоритов. Он широко используется для промышленного производства других соединений фтора – фтористоводородной кислоты, фторида натрия, криолита. Его применяют для модификации бетона, приготовления эмалей, непрозрачного стекла, фторирования воды, в качестве консерванта и ядохимиката.

Гексафторосиликат натрия обычно получают из водных растворов солей натрия путем осаждения гексафторкремниевой кислотой H_2SiF_6 . При этом он может содержать продукт частичного гидролиза – гидратированный диоксид кремния, присутствие которого не сказывается на возможности применения Na_2SiF_6 в перечисленных выше традиционных областях.

При нагревании до температуры порядка $600\text{ }^\circ\text{C}$ Na_2SiF_6 начинает разлагаться, образуя летучий тетрафторид кремния SiF_4 , который практически свободен от металлов, дающих труднолетучие фториды:



Поэтому он широко применяется для получения полупроводниковых материалов, в том числе может применяться для получения кремния, пригодного для изготовления солнечных батарей. В частности, известны способы получения кремния путем восстановления SiF_4 некоторыми активными металлами (Na, Mg), или путем конвертирования тетрафторида кремния в газообразный силан SiH_4 . Последующее термическое разложение SiH_4 позволяет получить полупроводниковый кремний для развития наземной солнечной энергетики. Подробная информация об этом методе содержится в диссертационной работе [1], которая была посвящена разработке технологии и технохимического оборудования для технологического процесса синтеза моносилана из отходов переработки апатита с целью производства поликристаллического кремния для нужд электронной промышленности. Тетрафторид кремния используют также для разделения изотопов кремния и получения высокочистого изотопно-обогащенного кремния – перспективного материала для микроэлектроники.

Вместе с тем нам не известно ни одного промышленного предприятия в мире, где бы такая перспективная технология получения полупроводникового кремния была осуществлена в промышленном масштабе. В чем же дело?

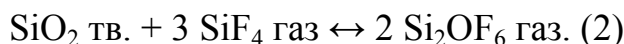
Одна из причин, по-видимому, заключается в том, что применение SiF_4 для всех этих целей ограничивают некоторые примеси, в том числе содержащие кислород. Одним из источников кислорода в тетрафториде кремния является гексафтордисилоксан Si_2OF_6 , содержание которого в продукте, полученном термическим разложением Na_2SiF_6 , может находиться на уровне нескольких процентов.

Каковы же источники этой примеси в SiF_4 ? Можно ли подбором условий синтеза Na_2SiF_6 уменьшить ее содержание? Обычно считают, что Si_2OF_6 появляется за счет гидролиза тетрафторида парами воды. Но откуда берется вода в высушенном гексафторосиликате натрия? Этот вопрос до сих пор специально никем не исследовался. Точно так же не была изучена и не учитывалась возможность его образования за счет примеси диоксида кремния. Не была исследована возможность синтеза Na_2SiF_6 , свободного от диоксида кремния.

Другой проблемой, которая мешает крупномасштабному промышленному использованию гексафторосиликата натрия для получения полупроводникового кремния, и которая также потребовала дальнейшего изучения, является необходимость обеспечить вторичное использование образующегося при термическом разложении Na_2SiF_6 большого количества фторида натрия.

К настоящему времени нами проведены исследования, которые позволили получить ответы на эти вопросы.

Выполненные приближенные термодинамические расчеты и эксперименты [2, 3] показали, что примесь дисперсного диоксида кремния может являться основным источником появления Si_2OF_6 в тетрафториде за счет реакции:



Как следует из стехиометрии реакций (1) и (2), даже небольшая примесь SiO_2 в гексафторосиликате может привести к значительному загрязнению получаемого SiF_4 оксофторидом и к существенному снижению степени использования Na_2SiF_6 . Наши исследования показали, что обычная технология получения Na_2SiF_6 дает 2–3 % примеси SiO_2 , в этом случае уменьшение степени использования Na_2SiF_6 (и, соответственно, степень загрязнения SiF_4) может достигнуть 20–30 %.

Поэтому для промышленного применения этого метода получения полупроводникового кремния потребовалось разработать новый способ синтеза Na_2SiF_6 с минимальным (на уровне 0,1 масс. %) содержанием примеси диоксида кремния [4]. Этот способ основан на взаимодействии твердого NaF с гексафторкремниевой кислотой. В случае необходимости имеется возможность усовершенствовать этот метод таким образом, чтобы содержание диоксида кремния было снижено ещё в большей степени. Потребовалось также исследовать и усовершенствовать алкалиметрическую методику анализа гексафторосиликата натрия [5] для более точного определения этой примеси в синтезированном продукте.

Для этого нам пришлось разработать лабораторную методику получения образцов чистого гексафторосиликата натрия, не содержащего примеси гидратированного диоксида кремния. Эта методика основана на многократном (многие десятки раз) выпаривании образцов загрязненного гексафторосиликата натрия с плавиковой кислотой, а под конец – с особо чистой гексафторкремниевой кислотой. Эта методика очень длительна, для получения 10–15 г очищенного гексафторосиликата натрия требуется несколько месяцев ежедневной работы. Зато полученные чистые образцы мы смогли использовать в качестве точных стандартов для отработки потенциометрической методики щелочного титрования гексафторосиликата натрия.

В результате был получен неожиданный и удивительный результат – конечная точка титрования, найденная с помощью обычно используемого индикатора фенолфталеина, отличалась от точки эквивалентности приблизительно на 2–3 % [5]. Это должно приводить к за-

нижению определяемого количества примеси диоксида кремния в гексафторосиликате на такую же величину. Если учесть, что получаемый обычно Na_2SiF_6 содержит как раз 2–3 % диоксида, то можно понять, почему широко применяемый метод щелочного титрования с фенолфталеином длительное время используется в научных и промышленных лабораториях. Ведь он показывает, и это было подтверждено нашими результатами, практически 100 % содержания Na_2SiF_6 в образцах, а образцов, не содержащих примеси SiO_2 , никто, по-видимому, никогда не имел.

Итак, в результате проведенных исследований нам удалось решить две химические проблемы, стоявшие на пути промышленного использования обсуждаемого метода получения полупроводникового кремния из фторсодержащего сырья:

– решена проблема сильного загрязнения синтезируемого из водных растворов гексафторосиликата натрия гидратированным оксидом кремния, что приводило к низкому выходу тетрафторсилана и его загрязнению кислородсодержащими соединениями кремния – разработан новый способ получения гексафторосиликата натрия из его фторида, обеспечивающий низкое содержание диоксида кремния;

– одновременно решена проблема вторичного использования фторида натрия, получаемого в больших количествах при термическом разложении гексафторосиликата – показана возможность организации замкнутого цикла производства тетрафторсилана.

В связи с изложенным нам представляется возможным поставить вопрос о необходимости проведения дальнейших технологических исследований с целью промышленной реализации этого перспективного метода получения полупроводникового кремния

Литература

1. Васюков, А.В. Оборудование и технологический процесс получения моносилана из продуктов переработки апатитов для производства поликристаллического кремния: автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.27.06 / А.В. Васюков; УО «БГУИР». – Минск, 2006. – 22 с.

2. Поляченко, О. Г. Термодинамический анализ некоторых химических процессов с участием тетрафторида кремния и кварцевого стекла / О. Г. Поляченко, Л. Д. Поляченко, В. Н. Степаненко, Г. П. Дудчик, Н. В. Варанкова // Веснік МДУ імя А.А. Куляшова. – Могилев. 2000. № 4. – С. 59–66.

3. Polyachenok, O.G. Influence of sodium fluorosilicate contamination with disperse silicon oxide on purity of produced tetrafluorosilane / O.G. Polyachenok, N.V. Branovitskaya, L.D. Polyachenok // XX Mendeleev

Congress on general and applied chemistry (Ekaterinburg, Russia, 26–30 September, 2016): Book of abstracts. V.3 – 480 p. – P.442.

4. Поляченко, О.Г. Синтез гексафторосиликата натрия для получения чистого тетрафторсилана и кремния / О.Г. Поляченко, Н.В. Брановицкая, Л.Д. Поляченко // Сборник материалов научно-практической конференции «Инновационные решения проблем экономики знаний Беларуси и Казахстана», 13.10.2016 г., БНТУ, Минск: БНТУ – 2016. – 284 с. – С. 64–65.

5. Polyachenok, O.G. Precise analysis of pure sodium fluorosilicate: Unusual results / O.G. Polyachenok, N.V. Branovitskaya, L.D. Polyachenok // Current Topics in Analytical Chemistry, 2016, Vol. 10, 73 – 77.