

УДК 533.9.15: 537.523 661.68

Конверсия SiF_4 во фторсиланы и моносилан в плазме объемного самостоятельного разряда

В.И. Аксинин, С.Ю. Казанцев, И.Г. Кононов, Е.М. Кудрявцев,
А.А. Орлов, С.В. Подлесных, К.Н. Фирсов, О.Д. Хорозова

Показана возможность эффективной конверсии SiF_4 в SiHF_3 , SiH_2F_2 и SiH_4 в объемном самостоятельном разряде, зажигаемом в смеси $\text{SiF}_4\text{:H}_2$. Величины энергетической цены синтеза SiHF_3 по энергии, запасенной в конденсаторе системы формирования разряда, и по энергии, введенной в газоразрядную плазму, составили соответственно $Q_{\text{зап}} \approx 57$ кВт·ч/кг (182 эВ/молекула) и $Q_{\text{вл}} \approx 9$ кВт·ч/кг (91 эВ/молекула). Установлено, что в диапазоне давлений смеси $P = 60\text{--}350$ Торр энергетическая цена не зависит от давления.

PACS: 52.80.-s, 52.77-j, 51.50+v, 82.33Xj, 81.20.Ka

Ключевые слова: тетрафторид кремния, фторсиланы, объемный самостоятельный разряд, инфракрасная Фурье-спектроскопия.

Введение

В последние десятилетия производству высококачественного кремния и связанным с ним технологическим разработкам уделяется большое внимание [1, 2]. Известно, что на конечном этапе производства по ряду причин использование моносилана SiH_4 является предпочтительным по сравнению с другими газообразными соединениями кремния (SiF_4 , SiHCl_3 , SiH_2 и т.п.) [2].

В России и в других странах, имеющих развитые фторидные технологии, в качестве отходов или побочного продукта на предприятиях нарабатываются большие количества SiF_4 [3, 4]. Поэтому актуален поиск эффективных и экологически безопасных технологий, позволяющих конвертировать SiF_4 в моносилан [5] с попутным возвратом фтора в производственный цикл [6].

В [5] предложен способ конверсии SiF_4 в моносилан в плазме неконтрагированного СВЧ-разряда (зажигаемого в смеси $\text{SiF}_4\text{:H}_2$), основанный на реакции каталитического диспропорционирования. Представляет несомненный интерес исследование возможности применения для этих же целей других форм неконтрагированного разряда, в частности, объемного самостоятельного разряда (ОСР) [7].

Аксинин Владимир Иванович, вед. инженер.
Казанцев Сергей Юрьевич, ст. научн. сотрудник.
Кононов Игорь Григорьевич, ст. научн. сотрудник.
Подлесных Сергей Владимирович, научн. сотрудник.
Фирсов Константин Николаевич, зав. лабораторией.
Институт общей физики РАН.
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.
Тел.: (499)503-81-34. E-mail: kazan@kapella.gpi.ru
Кудрявцев Евгений Михайлович, профессор.
НИЯУ МИФИ.
Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.
Факс: (499) 324-21-11. E-mail: kudr51@mail.ru
Орлов Андрей Александрович, зав. лабораторией.
Хорозова Ольга Дмитриевна, вед. научн. сотрудник.
ОАО ВНИИХТ
Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, 33.
Тел.: (499) 324-82-85. E-mail: 9165550800@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10 декабря 2013 г.

© Аксинин В.И., Казанцев С.Ю., Кононов И.Г., Кудрявцев Е.М., Орлов А.А., Подлесных С.В., Фирсов К.Н., Хорозова О.Д., 2014

Физика и техника формирования ОСР в разнообразных газовых средах, благодаря многолетним исследованиям и разработкам электроразрядных лазеров, хорошо развиты [7–9]. В плазме ОСР реализуется высокая неравновесность: при температуре газа ~ 300 К температура электронов может достигать $\sim 10^5$ К [10]. В отличие от дугового, СВЧ- и ВЧ-разрядов, ОСР удается зажечь в больших объемах плотных газов [7–9, 11, 12], что позволяет рассчитывать на создание плазмохимических установок с высокой производительностью [11]. За последние десятилетия достигнуто также значительное продвижение в понимании физики ОСР в сильно электроотрицательных газах (фторидах, хлоридах и йодидах) [7, 12–14].

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы и является исследование возможности эффективной конверсии SiF_4 во фторсиланы и моносилан в плазме ОСР, зажигаемого в смесях $\text{SiF}_4\text{:H}_2$.

Экспериментальная установка и методика исследований

ОСР зажигался в камере из оргстекла с объемом $\sim 1,1$ л. Камера заполнялась смесью $\text{SiF}_4\text{:H}_2 = 1:5$, для которой в [5] приводятся экспериментальные данные по конверсии SiF_4 в моносилан при ее обработке в плазме СВЧ-разряда с последующим пропуском образовавшихся продуктов через фторид натрия. Оптимизации смесей $\text{SiF}_4\text{:H}_2$ по соотношению концентраций компонентов в настоящей работе не проводилось, поскольку это является задачей дальнейших исследований.

Электроды разрядного промежутка располагались в центре разрядной камеры. На промежутке через тиратрон марки ТДИ1-50к/50П разряжался конденсатор с емкостью $C_n = 1\text{--}4,5$ нФ при напряжении $U_s = 12\text{--}35$ кВ. Ток и напряжение ОСР контролировались калиброванными шунтом и делителем напряжения, соответственно. Давление смеси варьировалось в пределах $P = 60\text{--}400$ Торр. Большинство экспериментов проводилось при частотах следования импульсов f не более 5 Гц и длительности серии импульсов t_s не более 45 мин, т.к. в реакторе не был организован газовый поток, обеспечивающий смену среды в разрядном промежутке между импульсами (см., например, [8, 11]).

Устойчивость ОСР в широком диапазоне вариаций давления смеси и электрической энергии, вводимой в газоразрядную плазму, обеспечивалась за счет применения в электродной системе анизотропно-резистивного (АР) катода. Подобные катоды применялись ранее с целью стабилизации разряда в электрохимических лазерах [11, 13]. Поверхность катода имела размеры 50×50 мм. Толщина слоя АР-материала с удельным сопротивлением $\rho \approx 25$ Ом·см [15] составляла 10 мм. Анод диаметром 50 мм из нержавеющей стали имел профиль Чанга [см., например, 13]. При межэлектродном расстоянии 11 мм объем, занимаемый плазмой ОСР, составлял $\sim 1,4$ см³.

Состав продуктов, образующихся при плазменной обработке смеси, исследовался методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. Для этого смесь из реактора перепускалась в предварительно откачанную газовую кювету из нержавеющей стали с окнами из CaF₂, длина оптического пути составляла 100 мм. Спектры пропускания газов регистрировались на однолучевом инфракрасном Фурье-спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu) в спектральном диапазоне $\nu = 4200$ – 1100 см⁻¹ с разрешением 0,5 см⁻¹. Идентификация вероятных продуктов, образующихся при плазменной обработке газовой смеси, осуществлялась с использованием следующих значений частот аналитических полос поглощения: 2316,7 см⁻¹ (SiHF₃); 2251,7 см⁻¹ (SiH₂F₂); 2216,8 см⁻¹ (SiH₃F); 2188 см⁻¹ (SiH₄) [16–19]. При количественном анализе SiF₄ (в исходной и обработанной смесях) и моносилана (после обработки смесей в реакторе) применялись абсолютные калибровки. Для определения парциальных давлений трифторсилана и дифторсилана использована методика [17]. Все измерения пропускания и давления газа проводились при комнатной температуре (295 К).

Результаты экспериментов

На рис. 1 приведен для иллюстрации один из спектров пропускания смеси, обработанной в плазме ОСР. Из рис. 1 видно, что после обработки смеси в спектре наблюдаются полосы, обусловленные появлением в реакторе SiHF₃, SiH₂F₂ и SiH₄ (слабый пик). На основе спектральных измерений, проводившихся по описанной выше методике в каждом из экспериментов, рассчитывались парциальные

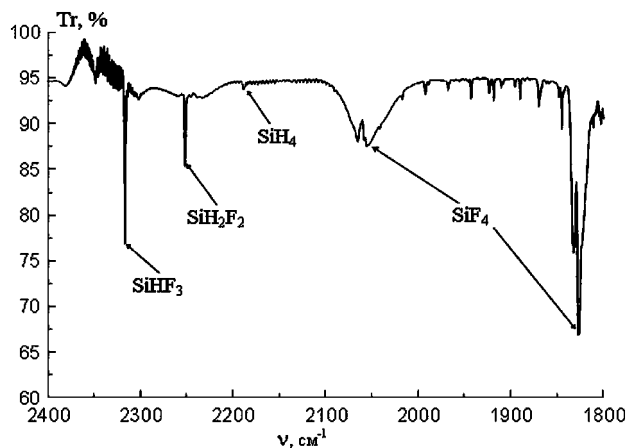


Рис. 1. Пропускание Tr газовой смеси $SiF_4:H_2=1:5$ после плазменной обработки: $t_s=30$ мин, $f=1$ Гц, $C_p=1,7$ нФ, $U_c=22$ кВ, $P=232$ Торр, давление газа в кювете для проб 160 Торр.

давления SiHF₃, SiH₂F₂ и SiH₄, образующихся в реакторе. Парциальное давление моносилана в большинстве экспериментов оказывалось существенно меньше парциальных давлений SiHF₃ и SiH₂F₂, причем SiH₃F не регистрировался.

На рис. 2 представлены зависимости парциальных давлений $P_{фс}$ фторсиланов SiHF₃ и SiH₂F₂, синтезированных в результате обработки смеси серий импульсов, от суммарной электрической энергии $E_{\Sigma} = t_s \cdot f \cdot C_n \cdot U_s^2 / 2$, затраченной на получение плазмы (суммарная энергия рассчитывалась по энергии, запасенной в конденсаторе). На графики нанесены значения $P_{фс}$, полученные при $f=1$ – $2,5$ Гц, $t_s=25$ – 50 мин и разных значениях P . Из рис. 2 видно, что выход фторсиланов растет, приблизительно, пропорционально E_{Σ} . Зависимость парциального давления SiHF₃ от E_{Σ} аппроксимируется выражением $P_{фс} = 1,26 \cdot 10^{-3} \cdot E_{\Sigma}$. Легко оценить энергетическую цену синтеза единицы массы SiHF₃ по энергии, запасенной в конденсаторе, а именно, $Q_{зап} : Q_{зап} = E_{\Sigma} : R \cdot T / (M \cdot P_{фс} \cdot V_{эфф}) \approx 57$ кВт·ч/кг (182 эВ/молекула). Здесь $M=86 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса SiHF₃, $V_{эфф} \approx 0,83$ л – эффективный объем реактора (объем разрядной камеры за вычетом объема электродов), $R=8,3$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – универсальная газовая постоянная, $T=295$ К – температура газа. Цена синтеза SiH₂F₂ оказывается, примерно, в 2 раза выше цены синтеза SiHF₃.

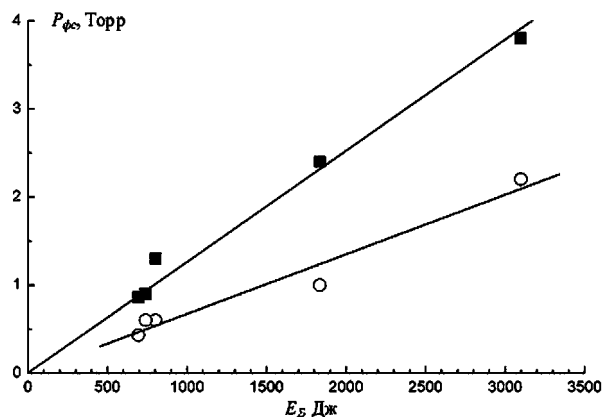


Рис. 2. Зависимости парциального давления $P_{фс}$ фторсиланов SiHF₃ и SiH₂F₂, синтезированных в реакторе, от суммарной электрической энергии E_{Σ}

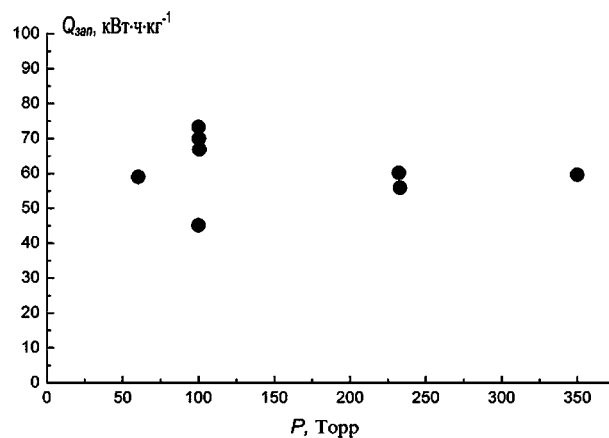


Рис. 3. Зависимость энергетической цены образования SiHF₃ по энергии, запасенной в конденсаторе, $Q_{зап}$ от давления смеси P .

К сожалению, в [5] данные об энергетической цене образования фторсиланов в плазме СВЧ-разряда не

приводятся, что не позволяет напрямую сравнить полученные здесь результаты с результатами [5].

На рис. 3 приведена зависимость величины $Q_{\text{зан}}$ для SiHF_3 от давления смеси, построенная по данным рис. 2. Из рис. 3 следует важный для практических применений вывод, а именно, в диапазоне давлений $P = 60\text{--}350$ Торр цена синтеза SiHF_3 (также и SiH_2F_2) не зависит от P . Предварительные эксперименты показали, что при $P \leq 100$ Торр получение устойчивого ОСР в смесях $\text{SiF}_4\text{:H}_2$ при изменении энергии разрядного импульса в широком диапазоне перестает быть проблемой. Это позволяет отказаться от специальных методов стабилизации разряда и применять в реакторе металлические электроды, например, простую электродную систему «стержень (катод) – плоскость» [14].

Энергозатраты на синтез фторсиланов могут быть существенно уменьшены при замене АР-катода металлическим. Сопротивление участка АР-катода, через который протекает ток разряда, составляет ~ 25 Ом. Это приводит к заметным потерям электрической энергии в разрядном контуре, в результате чего в плазму ОСР вводится лишь $\sim 50\%$ энергии, запасенной в конденсаторе. Соответственно, энергетическая цена синтеза SiHF_3 по энергии, введенной в плазму разряда $Q_{\text{пл}}$, составляет $Q_{\text{пл}} \approx 29$ кВт·ч/кг или ~ 91 эВ на молекулу. Приблизительно, такая же величина энергозатрат, но рассчитываемая по запасенной в конденсаторе энергии, должна достигаться в случае применения металлических электродов.

Величина $Q_{\text{зан}}$ увеличивается, если f превышает 3 Гц, или при $f = 1\text{--}2.5$ Гц смесь обрабатывается более 50 мин. Из-за отсутствия газового потока в камере продукты синтеза не выносятся из разрядного объема полностью в интервале времени между импульсами и не удаляются из реактора. По-видимому, это приводит к их разрушению в плазме ОСР, стимулируемого также излучением плазмы. Степень диссоциации SiF_4 растет с увеличением $E_{\text{ст}}$. В условиях одинакового суммарного энерговклада степень диссоциации увеличивается с увеличением f . При $f \geq 5$ Гц стенки реактора покрывались серебристым налетом, что, вероятно, связано с термическим разрушением SiF_4 и фторсиланов, вплоть до образования кремния [20].

Таким образом, реальные энергетические затраты на получение фторсиланов SiHF_3 , SiH_2F_2 и моносилана при использовании металлических электродов, организации протока газа через разрядный промежуток и удалении образующихся продуктов из реактора могут быть меньше величин, оцененных выше для электродной системы с АР-катодом. Организация газового потока в реакторе позволит также увеличить производительность установки за счет увеличения частоты следования импульсов. По-видимому, уменьшить энергозатраты на синтез удастся и за счет оптимизации соотношения парциальных компонентов смеси $\text{SiF}_4\text{:H}_2$.

Заключение

В работе показана возможность достаточно эффективного синтеза фторсиланов SiHF_3 , SiH_2F_2 и

моносилана при обработке газовой смеси $\text{SiF}_4\text{:H}_2 = 1:5$ импульсно-периодическим ОСР в замкнутом объеме. Энергетические затраты на синтез единицы массы SiHF_3 по энергии, запасенной в конденсаторе системы формирования ОСР, составили $Q_{\text{зан}} \approx 57$ кВт·ч/кг (182 эВ/молекула) и $Q_{\text{пл}} \approx 29$ кВт·ч/кг (91 эВ/молекула) по энергии, введенной в газоразрядную плазму. Проанализированы возможности снижения энергозатрат на синтез за счет снижения электрических потерь в разрядном контуре и организации газового потока в реакторе.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-08-00321.

Литература

1. Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червонный И.Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. – М.: Металлургия, 1992.
2. Константинов В.О., Щужин В.Г., Шарафутдинов Р.Г. и др. // Прикладная физика. 2009. № 4. С. 95.
3. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М.: Физматлит, 2003.
4. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. – М.: Физматлит, 2010.
5. Скороваров Д.И., Туманов Ю.Н., Кварацхели Ю.К., и др. // Патент Российской Федерации № 2050320. Заявка № 5062967/26 от 24.09.1992, опубликовано 20.12.1995.
6. Туманов Ю.Н., Кобзарь Ю.Ф., Кузьминых С.А., Хохлов В.А. // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 5. С. 27.
7. Казанцев С.Ю., Кононов И.Г., Кудрявцев Е.М., и др. // Тезисы докладов на XI Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС, г. Звенигород, 11-15 февраля 2013, С. 183.
8. Булаев В.Д., Гусев В.С., Казанцев С.Ю., и др. // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 7. С. 615.
9. Месац Г.А., Королев Ю.Д. // УФН. 1986. Т. 148. № 1. С. 101.
10. Словецкий Д.И., Дерюгин А.А. Функции распределения электронов по энергиям и взаимодействие электронов с многоатомными фторсодержащими газами: В кн. Химия плазмы. Ред. Смирнов Б.М. – М.: Энергоатомиздат, 1987.
11. Apollonov V.V., Belevtsev A.A., Firsov K.N., et al. // Proceedings of SPIE, International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers IV. 2002. V. 4747. P. 31.
12. Великанов С.Д., Гаранин С.Г., Домажиров А.П., и др. // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 5. С. 393.
13. Казанцев С.Ю., Кононов И.Г., Подлесных С.В., Фирсов К.Н. // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 5. С. 397.
14. Belevtsev A.A., Firsov K.N., Kazantsev S.Yu., Kononov I.G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 1759.
15. Аполлонов В.В., Белевцев А.А., Казанцев С.Ю., и др. // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. № 7. С. 629.
16. Свидерский М.Ф., Хорозова О.Д., Довганич Г.И., Иванова В.А. // Высококачественные вещества. 1994. № 1. С. 130.
17. Чупров Л.А., Сенников П.Г., Тохадзе Т.Г. и др. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 8. С. 1017.
18. Reents W.D., Wood D.L., Mujsce A.M. // Anal. Chem. 1985. V. 57. No. 1. P. 104.
19. Никонов В.И., Свидерский М.Ф., Кварацхели Ю.К., Хорозова О.Д. // Цветные металлы. 2003. № 4. С. 75.
20. Сенников П.Г., Голубев С.В., Шапкин В.И., и др. // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 160.

Conversion of SiF_4 to fluorosilanes and monosilane in plasma of volume self-sustained discharge

V. I. Aksinin¹, S. Yu. Kazantsev¹, I. G. Kononov¹, E. M. Kudryavtsev²,
A. A. Orlov³, S. V. Podlesnykh¹, K. N. Firsov¹, and O. D. Khorozova³

¹A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
38 Vavilov Str., Moscow, 119991, Russia
E-mail: kasan@kapella.gpi.ru

²National Research Nuclear University «MEPhI»
31 Kashirskoye shosse, Moscow, 115409, Russia
E-mail: kudr51@mail.ru

³Scientific Research Institute of Chemical Technology
33 Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia
E-mail: 9165550800@mail.ru

Received December 10, 2013

The possibility of efficient conversion of SiF_4 to SiHF_3 , SiH_2F_2 and SiH_4 in volume self-sustained discharge ignited in a mixture SiF_4 : H_2 has been shown. The energy cost of SiHF_3 synthesis calculated according to the energy stored in the capacitor of discharge system formation and the energy introduced into discharge plasma was $Q_{st} \approx 57 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ (182 eV/molecule) and $Q_{pl} \approx 29 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ (91 eV/molecule) respectively. It was found that in the pressure range $P = 60\text{--}350 \text{ Torr}$ energy cost does not depend on the pressure.

PACS: 52.80.-s, 52.77-j, 51.50+v, 82.33Xj, 81.20.Ka

Keywords: silicon tetrafluoride, fluorosilanes, self-sustained volume discharge, Fourier transform infrared spectroscopy.

References

1. E.S. Falkevich, E.O. Pulner, I.F. Chervonnyi, et al., *Technology of semiconductor silicium* (Metallurgiya, Moscow, 1992) [in Russian].
2. V.O. Konstantinov, V.G. Shchukin, R.G. Sharafutdinov, et al., *Prikladnaya Fizika*, No. 4, 95 (2009).
3. Yu.N. Tumanov, *Plasmic and High-Frequency Processes of Production and Treatment of Materials in Nuclear Fuel Cycle: the Present and the Future* (Fizmatlit, Moscow, 2003) [in Russian].
4. Yu.N. Tumanov, *Plasmic, High-Frequency, Microwave and Laser Technologies in the Chemical-Metallurgical Processes* (Fizmatlit, Moscow, 2010) [in Russian].
5. D.I. Skorovarov, Yu.N. Tumanov, Yu.L. Lvartskheli, et al., RF Patent No. 2050320 (December 20, 1995).
6. Yu.N. Tumanov, Yu.F. Kobzar, S.A. Kuzminykh, and V.A. Khokhlov, *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, No. 5, 27 (1996).
7. S.Yu. Kazantsev, I.G. Kononov, E.M. Kudryavtsev, et al., in *Proc. XL Intern. (Zvenigirod.) Conf. Plasama Phys. Nucl. Fusion* (Zvenigorod, February 11-15, 2013), p. 183.
8. V.D. Bulaev, V.S. Gusev, S.Yu. Kazantsev, et al., *Quant. Electron.* **40**, 615 (2010).
9. G.A. Mesyats and Yu.D. Korolev, *Usp. Fiz. Nauk* **148**, 101 (1986).
10. D.I. Slovetskii and A.A. Deryugin, in *Plasma Chemistry*. Ed. by B. M. Smirnov (Energoatomizdat, Moscow, 1987).
11. V.V. Apollonov, A.A. Belevtsev, K.N. Firsov, et al., *Proceedings of SPIE, International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers IV*, **4747**, 31 (2002).
12. S.D. Velikanov, S.G. Garanin, A.P. Domazhirov, et al., *Quant. Electron.* **40**, 393 (2010).
13. S.Yu. Kazantsev, I.G. Kononov, S.V. Podlesnykh, K.N. Firsov, *Quant. Electron.* **40**, 397 (2010).
14. A.A. Belevtsev, K.N. Firsov, S.Yu. Kazantsev, I.G. Kononov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 1759 (2004).
15. V.V. Apollonov, A.A. Belevtsev, S.Yu. Kazantsev, et al., *Quant. Electron.* **31**, 629 (2001).
16. M.F. Sviderskii, O.D. Khorozova, G.I. Dovganich, V.A. Ivanova, *Vysokochistye Veshchestva*, No. 1, 130 (1994).
17. L.A. Chuprov, P.G. Stnikov, T.G. Tokhadxe, et al., *Inorganic Materials* **42**, 1017 (2006).
18. W.D. Reents, D.L. Wood, and A.M. Mujsce, *Anal. Chem.* **57**, 104 (1985).
19. V.I. Nikonov, M.F. Sviderskii, Yu.K. Kvaratskheli, O.D. Khorozova, *Tsvetnye Metally*, No. 4, 75 (2003).
20. P.G. Sennikov, S.V. Golubev, V.I. Shishkin, et al., *Perspektivnye Materialy*, No. 10, 160 (2011).