

Кварцевый песок – доступное недорогое сырье для технологий электроники и фотовольтаники

Татьяна Критская¹, Михайло Сукач², Євген Баженов³

¹ Национальный университет «Запорожская политехника»
ул. Жуковского 66, Запорожье, Украина, 69006
krytskaja2017@gmail.com, orcid.org/0000-0001-6933-0460

² Киевский национальный университет строительства и архитектуры
Воздухофлотский просп. 31, Киев, Украина, 03037
msukach@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-0485-4073>

³ Национальный университет «Запорожская политехника»
ул. Жуковского 64, Запорожье, Украина, 69063
bazeugen@gmail.com, orcid.org/0000-0002-2889-788X

Received 08.10.2022, accepted 20.12.2022
<https://doi.org/10.32347/uwt.2022.12.1801>

Аннотация. На основании анализа современных методов получения полупроводникового кремния выделены критические факторы, влияющие на перспективы развития отрасли. Базовая компонента производственной схемы получения кремния полупроводникового качества сегодня – карботермическая технология получения металлургического кремния. Доминирование данной схемы в большей степени продиктовано экономическими причинами развития капиталоемких производств. Накопление во времени объективных потребностей определяют необходимость преодоления инерционного барьера эволюционных шагов развития технологии кремния полупроводникового качества. В первую очередь актуализированы проблемы сырьевого обеспечения и высокой энергоемкости традиционных производственных процессов. Задача сформулирована в направлении поиска сырьевого источника, снимающего во временной перспективе проблемы обеспечения потенциального увеличения объемов производства кремния полупроводникового качества, а также проблемы энергетического обеспечения этого процесса роста.

Как перспективное решение, предложен метод получения кремния полупроводникового качества непосредственно из кварцевого песка, исключая использование дорогих и дефицитных кварцитов и древесного угля. Перспективы кварцевого песка как сырья, замещающего квар-



Татьяна Критская
заведующая кафедры электроники, информационных систем и программного обеспечения Инженерного учебно-научного института им. М.Ю. Потемни, д.т.н., проф.



Михаил Сукач
профессор кафедры строительных машин, д.т.н., проф.



Евгений Баженов
с.н.с. кафедры оборудования и технологии сварочного производства, к.т.н.

цит, объективно predeterminedены высокой схожестью физико-химических характеристик этих материалов. Объективные предпосылки процесса замены кварцита подкреплены имеющейся практикой опробования в промышленных масштабах предлагаемых технологических решений.

Для этого применяются молеэнергоекмкие процессы получения и очистки силанов, утилизации и реверсирования промежуточных технологических продуктов. Энергетическая эффективность метода обеспечивается исключением из технологии многотоннажного, энергоекмкого процесса получения металлургического кремния, а также энергоекмких методов, связанных с использованием низких температур (–30...–80°C). Технологическое решение позволяет отказаться от необходимости синтеза хлористого водорода – соответственно исключить из производства взрывоопасный высокотемпературный процесс. Предлагаемые решения открывают возможности вариативного использования известных технологий применительно к актуальным требованиям потребителей к качеству поликристаллического кремния.

Ключевые слова: кварцевый песок, кремний поликристаллический, полупроводниковое качество, энергоекмкость.

ОЦЕНКА ПРОБЛЕМЫ

Нормализация общественной жизни по завершению военных действий на территории Украины определит потребности восстановления промышленности. Эффективность процесса восстановления может быть обеспечена ориентацией работ на науоекмкие отрасли, имеющих многолетнюю историю становления и требующих инвестиционных шагов модернизации. Практическое решение задачи будет состоять в восстановлении производственных схем на основе современных технологий и оборудования.

Применительно для восстановления производства кремния полупроводникового качества усилия должны быть направлены на освоение технологий, отвечающих современному мировому уровню.

Органичная интеграция Украины в мировые схемы производства и соответствующий интерес инвесторов могут быть обеспечены имеющимся научно-производственным опытом и сырьевыми ресурсами – использование данных факторов отечественного потенциала создаст долгосрочные перспективы сотрудничества и позволит сглаживать острые углы рыночной конкуренции.

Очевидно, что направление работы должно соответствовать мировым тенденциям, главная из которых – обеспечение экологической, энергетической и экономической эффективности. Примером может служить Программа “Европейский зеленый курс” (European Green Deal – далее EDG) [1 – 3], состоящая из нескольких основных стратегических задач, в том числе:

- повышение энергоэффективности промышленных процессов;
- внедрение экономики замкнутого типа, так называемой циркулярной экономики;
- расширение применения технологий по сокращению выбросов CO₂.

Предлагаемая к рассмотрению технологическая схема в рамках концепции EGD позволяет решить задачи текущей оптимизации получения кремния полупроводникового качества для устройств электроники и фотовольтаники:

- уменьшения затрат энергии;
- расширения сырьевой базы (путем широкого вовлечения в переработку кварцевых песков);
- декарбонизации производства (исключение из технологической схемы передела карботермического восстановления кремния из кварцитов);
- уменьшение экологической нагрузки на природу от современной промышленности путем использования в качестве сырьевых добавок техногенных отходов абразивной, электродной промышленности, промышленности кремнийорганических соединений.

Целью работы является экологически и энергетически обоснованное расширение используемой сырьевой базы производства кремния полупроводникового качества с интеграцией предлагаемых решений в современные производственные схемы, замкнутые по используемым реагентам.

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Наиболее широко распространенная практика производства кремния полупроводникового качества предполагает получение поликристаллического кремния (далее

ПКК) в виде стержней, получаемых осаждением кремния (CVD-процесс, Chemical vapor deposition) в реакторах водородного восстановления трихлорсилана (SiHCl_3 , далее – ТХС). Наибольшим мировым признанием пользуется технология так называемого «Siemens-процесса» (оценочно, до 80% мирового производства ПКК).

Технология «Siemens-процесса» составляла в течение многих лет предмет профессионального интереса коллектива специалистов Запорожского титано–магниевого комбината (ЗТМК, Запорожье, Украина) [4].

В предельно упрощенном виде схема «Siemens-процесса» производства ПКК в соответствии с карботермическим способом получения промежуточного продукта – металлургического кремния (далее MG-Si) – приведена на Рис.1.

Кремний полупроводникового качества характеризуется высокой чистотой металла.

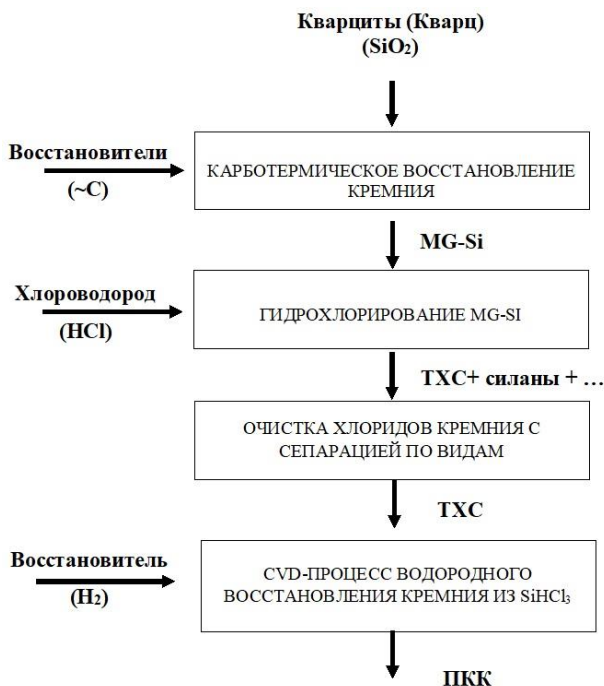


Рис.1. Схема (предельно упрощено) организации получения ПКК с карботермическим переделом получения технического кремния

Fig. 1. Scheme (extremely simplified) of organizing the production of PCC with a carbothermic redistribution of the production of technical silicon

Возможности технологии получения полупроводникового кремния по обеспечению чистоты металла оцениваются уровнем примесных концентраций [5]. Приведенные в Табл.1 данные задают взаимосвязь переделов в последовательности понижения примесей в продукте – не более. Абсолютные значения концентраций примесей уточняются при рассмотрении конкретных вариантов реализации технологии переделов.

Распространённость технологии «Siemens-процесса» определяется устойчивостью во времени ряда ее достоинств:

- относительная простота технологической и технической организации;
- невысокая себестоимость расходуемого в CVD-реакторе реагента – ТХС;
- возможность эффективного получения ТХС с показателями чистоты, гарантирующими заданное качество конечного продукта – ПКК;
- высокий уровень извлечения кремния из ТХС и высокая скорость осаждения кремния из газовой фазы в процессе формирования поликристалла в CVD-реакторе.

Базовая реакция промышленного способа получения основного промежуточного продукта – ТХС, представлена реакцией гидрохлорирования MG-Si:



Получение же MG-Si реализуется карботермическим восстановлением кремния из кварцитов. Процесс ведется в рудно-термических печах при температуре 1800...2400°C. В качестве восстановителя используется древесный уголь. Затраты электроэнергии на процесс 15...17 МВт·ч на тонну MG-Si.

Процесс гидрохлорирования ведется в реакторах псевдооживленного слоя: температура 300...350°C, избыточное давление хлороводорода 0,15...0,3 МПа.

Хлороводород в свою очередь получают в отдельном реакторе. Процесс взрывоопасен, идет при высоких температурах – температура в факеле 2300...2500°C. Выход продукта (хлороводорода) составляет 60...70%.

Таблица 1. Концентрации примесей (ppm), определяющих степень чистоты кремния [5]
Table 1. Impurity concentrations (ppm), which determine the degree of purity of silicon [5]

Концентрация примесей	10 ⁴	10 ³	10 ²	10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
Si электронного качества								+	+
Si “солнечного” качества				+	+	+			
Si металлургический высоко-кочистый (UMG-Si)		+	+						
Si металлургический (MG-Si)	+	+							

Очистка хлоридов кремния с сепарацией по видам ведется последовательными процессами конденсации и ректификационной очистки с использованием низких температур, -30...-80°C.

CVD-процесс водородного восстановления кремния из ТХС ведется в Siemens-реакторе при температурах 1000...1100°C.

Несмотря на известность, «Siemens-процесс» остается сложным производственно-технологическим комплексом, имеющим ряд перспективных направлений совершенствования с устранением имеющихся недостатков, а именно:

- высокие требования к химической чистоте исходного сырья (кварцит) и восстановителя (древесный уголь) для процесса карботермического восстановления кремния;

- высокие температуры процесса карботермического восстановления кремния при значительных затратах энергии;

- необходимость синтеза хлористого водорода, реализуемого процессом повышенной взрывоопасности;

- энергоемкие низкотемпературные процессы разделения и очистки хлорсиланов;

- образование значительных объемов побочного продукта – **тетрахлорида кремния (SiCl₄, далее – ТК)**, Рис.2.

Эффективность и логическая завершенность комплекса процессов получения ПКК значительно повышаются введением конверсии ТК в ТХС путем гидрирования:

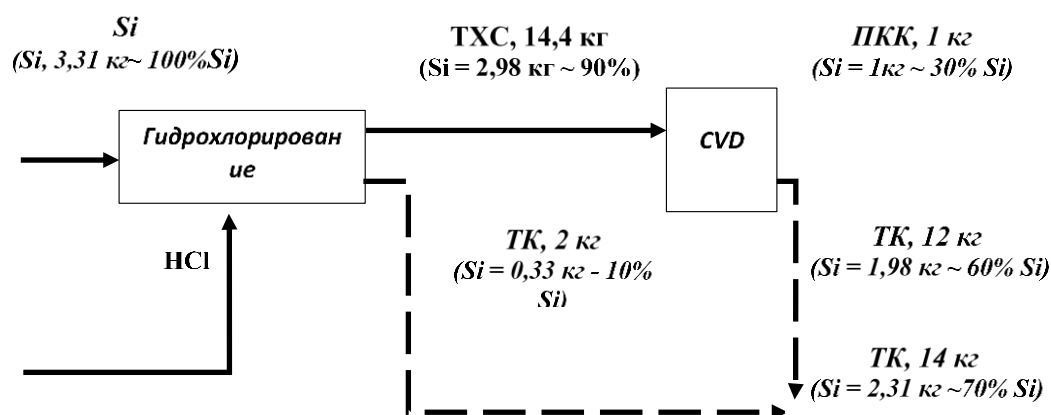
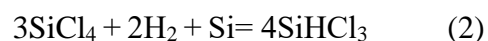


Рис.2. Схема образования ТК и баланс кремния при реализации «Siemens-процесса»
Fig. 2. Scheme of the formation of TC and the balance of silicon in the implementation of the "Siemens-process"

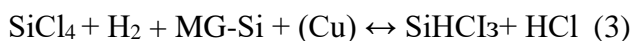
Конверсия ТК в ТХС (Рис.3) с реверсом в процесс образующихся побочных кремний-содержащих веществ снижает себестоимость и устраняет экологические проблемы – так как уменьшаются объемы применения агрессивного хлороводорода, сохраняется чистота промежуточных реагентов и в процесс реверсируется кремний из побочного продукта. Подробный анализ технологии выполнен в работе [6].

Процесс ведется при температуре 1100...1200°C. Первые реализации процесса обеспечивали степень конверсии ТК в ТХС на уровне 12...13% мас. В соответствии с законами термодинамики равновесие реакции (2) может быть смещено вправо за счет повышения давления. Например, при давлении 0,6 МПа конверсия ТК в ТХС составляет 20...25% мас.

Дальнейшая оптимизация технологии получения ПКК реализована введением процесса низкотемпературного (500...600°C) каталитического гидрирования при повышенном давлении (варианты 1,2...4 МПа). Помимо оптимизации материальных потоков существенно снижается энергопотребление (оценочно в 4 раза), повышается степень конверсии тетрахлорида кремния (оценочно, до 30...32% мас.). Такой подход в течение уже значительного периода времени признан перспективным для совершенствования производства ПКК [7].

Процессы каталитического гетерогенного гидрирования ТК с целью получения ТХС предполагают применение катализаторов (Si, Fe, Al), что обеспечивает значительное повышение скорости реакции, увеличение выхода ТХС, снижение температуры и энергоемкости процесса [6]. Наличие в исходном MG-Si примесных элементов (Fe, Al), является дополнительным благоприятным фактором.

Процесс конверсии ТК в ТХС фирмой Union Carbide, США [8, 9] реализуется гидрированием по схеме:



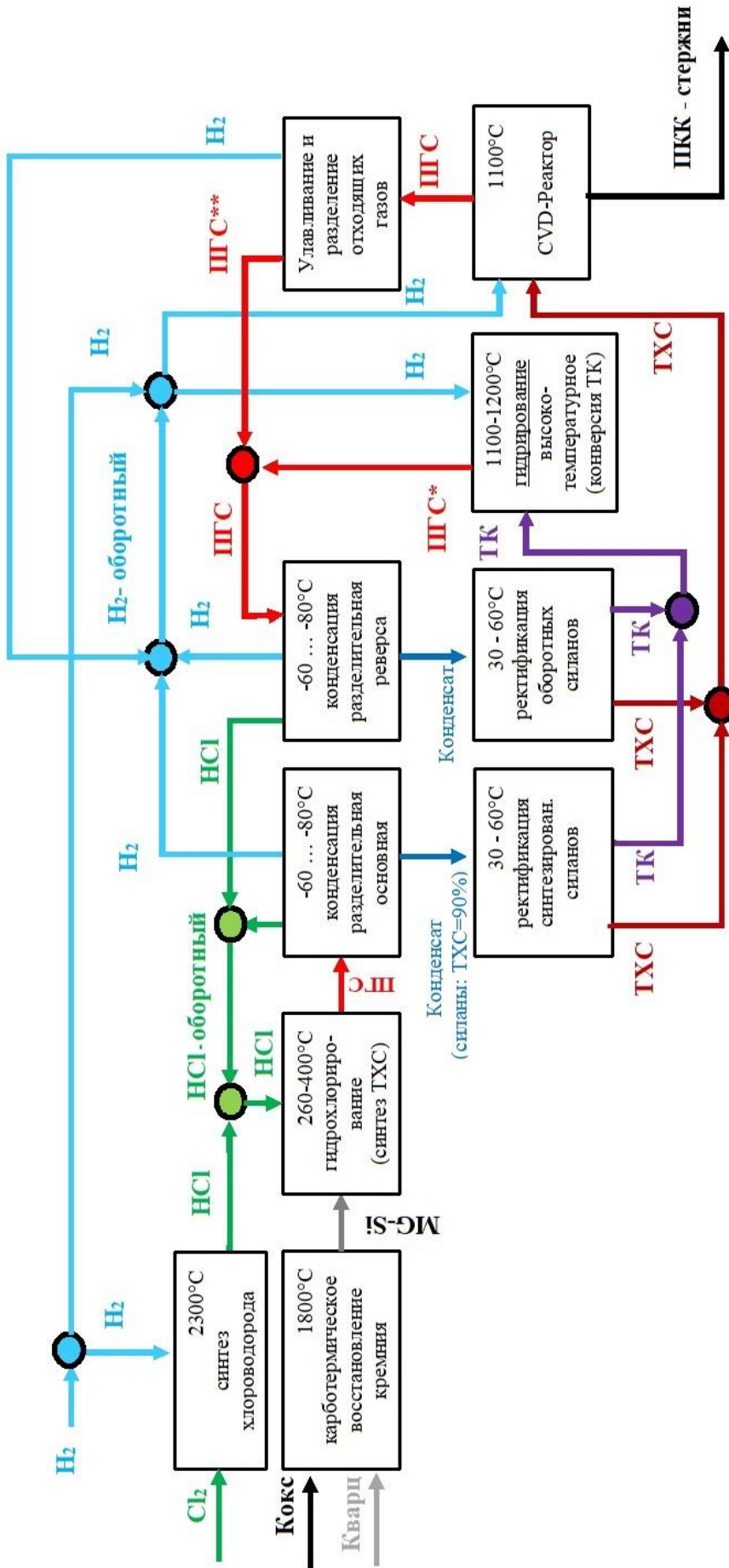
Процесс ведется при температуре 500°C и давлении 3,6 МПа в присутствии медного

катализатора (до 4 % мас.). Реакция обратима, автотермична, отличается высокой скоростью, с достижением равновесия в течение 20 с. Конверсия ТК составляет 38 %.

На Рис.4 представлена в упрощенном виде производственно-технологическая схема фирмы Union Carbide, США (вариант с использованием покупного сырья - тетрахлорида кремния и металлургического кремния). Как видно из схемы, процесс получения ПКК в виде стержней переориентирован на пиролиз моносилана (SiH_4 , далее – МС), что имеет как технико-экономические преимущества, так и некоторые технические недостатки. В схему введен энергоэффективный процесс конверсии силанов – каталитическое диспропорционирование ТХС. Трихлорсилан, получаемый в процессе гидрирования ТК, последовательно, в определенных пропорциях переводится в хлорсиланы с финишной конверсией их части в МС (отражено на схеме Рис.4). Реализация схемы позволяет использовать такие технические преимущества МС, как его химическая инертность по отношению к ряду конструкционных материалов и явные преимущества его сепарации от прочих силанов (в силу значительного различия температур конденсации, для МС конденсация проводится в диапазоне температур 55...59°C).

Преимуществом технологической схемы также является возможность использования CVD-реактора в качестве установки пиролитического разложения МС. Несмотря на энергоемкость и невысокую производительность процесса, себестоимость ПКК в этом случае значительно уменьшается, прежде всего за счёт оптимизации технико-экономических показателей схемы в целом. Данная схема применима для производства ПКК как электронного, так и “солнечного” качества.

Известные варианты оптимизации технологии получения ПКК касаются как разработки новых процессов, так и сочетания известных процессов в единых производственных комплексах (в Табл.2 использованы обозначения степени чистоты металла: N6 определяется концентрацией примесей 1 ppm, N9 ~ 10⁻³ ppm).



ШГС* - паро-газовая смесь, без учета водорода - примерный состав:
 ТК ~ 75%мас.; ТХС ~ 20%мас.; HCl ~ 5%мас.
ШГС** - паро-газовая смесь, после отделения водорода - примерный состав:
 ТК ~ 48%мас.; ТХС ~ 46%мас.; ДХС ~ 3%мас.; HCl ~ 3%мас.

Рис.3. Схема (упрощено) процесса получения ПКК с конверсией ТК в ТХС высокотемпературным гидрированием
Fig. 3. Scheme (simplified) of the process of obtaining PCS with the conversion of ST to TCS by high-temperature hydrogenation

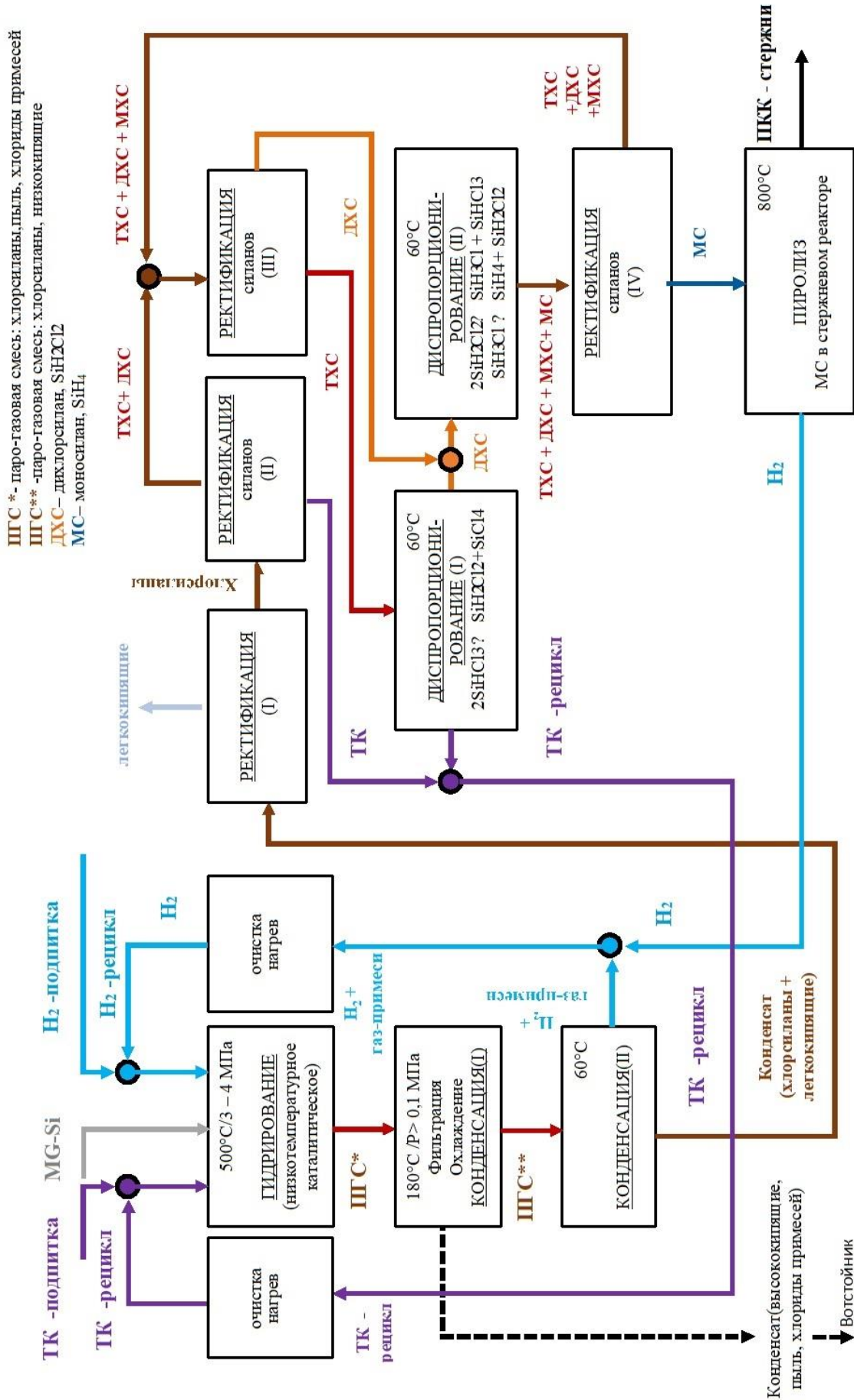


Рис.4. Схема низкотемпературного каталитического гидрирования ТК и диспропорционирования силанов
 Fig. 4. Scheme of low-temperature catalytic hydrogenation of ST and disproportionation of silanes

В общем случае промышленную технологию можно представить как систему, обеспечивающую решение большого числа задач, состоящую из некоторого множества целевых критериев. Для производства поликристаллического кремния можно выделить следующие критериальные оценки:

- 1) экономическая эффективность;
- 2) энергетическая эффективность;
- 3) выход целевых продуктов;
- 4) сырьевое и энергетическое обеспечение технологии;
- 5) степень чистоты получаемых продуктов;
- 6) безопасность работы реакторов (аппаратов);
- 7) устойчивость реакторов (аппаратов) во времени работы;
- 8) экологическая безопасность технологии.

Оценка эффективности системы может привести к ситуации, при которой ни один критерий не может быть улучшен без ухудшения какого-либо другого. В качестве примера может быть приведена технология компании REC (Норвегия, США) [10, 11], базируемая на производстве поликристаллического кремния силановым методом и признанная в начале XXI века наиболее успешной в мире. Коммерческие преимущества компании REC обеспечивались высокой конкурентоспособностью за счет повышения чистоты производимого кремния при наличии далеко не оптимальных технических критериев. Например, скорость осаждения кремния была почти в два раза ниже, чем в трихлорсилановом CVD-процессе, а энергозатраты (200–220 кВт·час/кг) заметно выше, чем у немецких фирм Wacker (120 кВт·час/кг) и Centrotherm (90 кВт·час/кг) [12]. Тем не менее, доля продукции фирмы REC на мировом рынке в то время составляла более 50 %.

Устойчивость во времени традиционной карботермической технологии определяется не отсутствием в принципе альтернативных решений, а в значительной степени высокой инерционностью процессов развития капиталоемких производств. Мировые проблемы

определяют актуальность кардинальных изменений в решении удовлетворения потребностей цивилизации в кремнии полупроводникового качества – эволюционные шаги развития традиционной технологии в значительной степени себя исчерпали.

Оценивание перспективных технологий требует выделения подмножество критериев 6) – 8) как отдельной группы доминирующих оценок, определяющих жизнеспособность технологии в современных условиях развития общественного производства. Значения критериев в этом случае определяются в соответствии с техническими показателями, сопоставимыми с достигнутыми (а лучше – превышающими достигнутые) аналогичные оценки действующих производств в настоящее время.

В рамках остаточного множества критериев 1) – 5), критерии отличаются высокой степенью взаимной функциональной зависимости.

Как оптимизируемый функционал развития системы можно выделить критерий экономической эффективности. Логика решения состоит в том, что экономическая эффективность есть отражение энергетических затрат и затрат, связанных с использованием исходного сырья и в значительной степени зависящей от качества целевого продукта.

Предлагаемое к рассмотрению техническое решение состоит в замене дорогих и дефицитных кварцитов на дешевый и значительно более доступный кварцевый песок. Такое решение исходно создает потенциал экономических перспектив: существенно расширяются возможности обеспечения производства доступным сырьем, без ограничений в объемах потребления и времени пользования ресурсом.

Приводимые далее в материале решения позволяют принципиально изменить схему производства и вписаться в современные требования удовлетворения потребностей цивилизации в кремнии полупроводникового качества - предложена новая парадигма технологии кремния для электроники и солнечной энергетики.

Таблица 2. Выборка характеристик известных процессов получения ПКК
Table 2. Selection of characteristics of known processes for the production of PCS

Фирма	Технология получения силана	Реагенты - силаны	Продукт	Особенности
Технологии на базе химических процессов				
Siemens (Германия)	Гидрохлорирование MG-Si	TXC MC	Si – электрон. CVD-процесс (TXC) Si – “солн.” CVD-процесс-модифицированный (MC)	1. Получение TXC – Гидрохлорирование MG-Si CVD-Реактор: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$ Стержни ПКК электронного качества (N9) 2. Получение MC – Диспропорционирование TXC CVD-Реактор: $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ Стержни ПКК солнечного качества (N6)
Union Carbide (США)	Гидрирование ТК + Диспропорционирование силанов 1980	TК TXC MC	Si – “солн.” CVD- процесс модифицированный (TXC) Si – “солн.” CVD- процесс-модифицированный (MC) гранулы Si – “солн.” FBR-процесс (MC)	1. Получение TXC – Гидрирование ТК 2. Получение MC – Диспропорциониров. TXC + Ректификация силанов CVD-Реактор: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$ Стержни ПКК солнечного качества (N6) CVD-Реактор: $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ Стержни ПКК солнечного качества (N6) FBR-Реактор: $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ Гранулы ПКК солнечного качества (N6)
Фирма	Технология получения силана	Реагенты-силаны	Продукт	Особенности
Технологии на базе химических процессов				
Renewable Energy Corporation (REC), (Норвегия, заводы в США)	Гидрирование ТК + Диспропорционирование силанов (~Union Carbide)	TК TXC MC	Si – “солн.” CVD-процесс-мод. (MC) гранулы S – “солн.” FBR-процесс (MC) СИЛАНЫ (MC, ДХС) – товар для электронной промышленности	1. Получение TXC – Гидрирование ТК 2. Получение MC – Диспропорциониров. TXC + Ректификация силанов CVD-Реактор: $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ Стержни ПКК солнечного качества (N6) FBR-Реактор: $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ Гранулы ПКК солнечного качества (N6) Диспропорционирование TXC
Wacker Chemie AG Wacker Polysilicon (Бургхаузен, Германия)	Гидрохлорирование MG-Si 2004	TXC	Si - электрон. CVD-процесс (TXC) гранулы Si – “солн.” FBR-процесс (TXC)	1. Получение TXC – Гидрохлорирование MG-Si CVD-Реактор: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$ Стержни ПКК электронного качества (N9) FBR-Реактор: $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ Гранулы ПКК солнечного качества (N6)
Фирма	Технология получения силана	Реагенты-силаны	Продукт	Особенности
Технологии на базе химических процессов				
Токуяма Corporation (Япония)	Гидрохлорирование MG-Si	TXC	Si - электрон. CVD-процесс (TXC) SI – “солн.” ПЖО-процесс (TXC)	1. Получение TXC – Гидрирование ТК CVD-Реактор: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$ Стержни ПКК электронного качества (N9) Паро-жидкостное осаждение TXC на жидкую пленку Si
ЗТМК, Кремнийполимер (Запорожье Украина)	Гидрохлорирование MG-Si	TXC MC	Si – электрон. Si – “солн.” CVD-процесс (TXC) Si – “солн.” CVD-процесс-мод. (MC)	1. Получение TXC – Гидрирование ТК CVD-Реактор: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$ Стержни ПКК электронного качества (N9) 2. Получение MC – Диспропорционирование TXC. CVD-Реактор: $\text{SiH}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ Стержни ПКК солнечного качества (N6)
Технологии на базе металлургических процессов				
Chisso Corporation (Кумамото, Япония)	Хлорирование MG-Si	TК	Si – “солн.” Восстановление Zn + Электролиз (ТК)	1. Получение ТК – Хлорирование MG-Si $\text{MG-Si} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SiCl}_4$ Восстановление цинком: $\text{SiCl}_4 + \text{Zn} \leftrightarrow \text{Si}$ (ПКК, N6)

КВАРЦЕВЫЙ ПЕСОК КАК СЫРЬЕВОЙ МАТЕРИАЛ

Источником кремния в современных технологиях промышленного производства ПКК был и остается диоксид кремния (SiO_2) [4, 13]. В природе он встречается в виде жильного кварца, кварцитов, песков и кварцитовидных песчаников.

Жильный кварц, состоящий из сросшихся агрегированных кристаллов кварца -наиболее чистое сырье. Содержание сторонних примесей минимально.

Кварциты. В структуре кварцитов присутствуют примеси различных минералов в виде включений как между кварцевых зерен, так и включений в кварцевые зерна.

Пески кварцевые состоят из отдельных зерен кварца, и являются продуктом разрушения коренных залежей.

Кварцитовидные песчаники характеризуются наличием в песках вяжущих компонентов, что приводит к их цементации.

Современные процессы промышленного производства ПКК высокочувствительны к качеству используемого кварца. Наличие в сырьевых материалах примесных элементов в значительной степени определяет технологические особенности и технико-экономические показатели производства ПКК. Более того, и кварц и кварциты различных месторождений накладывают свои особенности на технологические процессы в силу различной степени восстанавливаемости.

Современные процессы промышленного производства ПКК высокочувствительны к качеству используемого кварца. Наличие в сырьевых материалах примесных элементов

в значительной степени определяет технологические особенности и технико-экономические показатели производства ПКК. Более того, и кварц и кварциты различных месторождений накладывают свои особенности на технологические процессы в силу различной степени восстанавливаемости.

Качество кварцевого сырья, пригодного для производства кристаллического кремния полупроводникового качества, должно соответствовать «усредненному» химическому составу (Табл.3).

В соответствии с требованиями к качеству используемых кварцитов в традиционных технологиях получения ПКК, содержание примесей не должно превышать 50...100 ppm (0,005...0,01%мас.) [14]. В природе имеются месторождения кварца и кварцевых песков и с более низким содержанием примесей – менее 1 ppm (0,0001% мас.) [15]. Однако, наличие экологических и логистических ограничений привело к практике использования сырьевых материалов более низкого качества, с более высоким содержанием примесей. Указанные обстоятельства привели к необходимости выполнения специальных методов дополнительной очистки.

В настоящее время, как уже было отмечено, первая стадия очистки реализуется путем карботермического восстановления кварцитов с получением MG-Si. В соответствии с возможностями существующей технологии получение MG-Si с содержанием примесей не более 1...2% мас. (соответственно в Табл.1 – концентрация примесей 10^4 ppm) требуется соблюдение жестких условий как по сырью, так и по восстановителю.

Таблица 3. Усредненный химический состав кварцевого сырья, применимого в технологии [13]

Table 3. Average chemical composition of quartz raw materials applicable in technology [13]

SiO_2 (% мас.)	Al_2O_3 (% мас.)	TiO_2 (% мас.)	Fe_2O_3 (% мас.)	CaO (% мас.)	MgO (% мас.)
от 98,62 до 99,55	от 0,02 до 1,00	от 0,001 до 0,1	от 0,04 до 0,87	от 0,03 до 0,3	от 0,001 до 0,1

Кварцевые пески (Рис.5) по физико-химическим параметрам [16 – 18] незначительно отличаются от кварцитов, применяемых в традиционных схемах производства ПКК. Преимущество песков – существенно больший промышленный потенциал вследствие широкой распространённости в природе. Примеры химического состава кварцевых песков различных месторождений представлены в Табл.4.

Гранулометрический состав этих же песков [16 – 18] приведен в Табл.5.

Возможная нестабильность характеристик используемого сырья влечет либо корректировку существующей технологии,

либо применение новых технологических схем.

Например, с целью расширения сырьевой базы путем вовлечения в переработку кварцевых песков в Норвегии, Японии, РФ предпринимались попытки ведения процессов с предварительно брикетированной шихтой. Проблемы брикетирования были определены физической особенностью кварца, увеличивающего свой объем при нагреве. При температуре 573°C наблюдается фазовый переход α -кварца в β -кварц, что приводит к увеличению объема кварца на 0,8 %, а при температуре 870°C происходит фазовое пре-

Таблица 4. Примеры химсостава кварцевых песков ряда разрабатываемых месторождений
Table 4. Examples of the chemical composition of quartz sands from a number of developed fields

Источник информации	SiO ₂ (% мас.)	Al ₂ O ₃ (% мас.)	TiO ₂ (% мас.)	Fe ₂ O ₃ (% мас.)	Na ₂ O (% мас.)	K ₂ O (% мас.)	п.п.п. (% мас.)
[16] (ПК-020-3)	99,5	0,10		0,02			
[16] (ПК-050-3)	99,1	0,25		0,05			
[17] (ПК-040-3)	99,58... 99,6	0,049... 0,086		0,024... 0,028			0,14... 0,18
[18]	95,80	2,4	0,16	0,2	0,13	1,03	0,27
[17] (ПК-050-II)	99,30... 99,58	0,053... 0,097		0,031... 0,048			0,12... 0,26
[17] (ПК-040-3)	99,58... 99,60	0,049... 0,086		0,024... 0,028			0,14... 0,18

Таблица 5. Гранулометрический состав кварцевых песков из Табл.4
Table 5. Granulometric composition of quartz sands from Table 4

Маркировка песка	Содержание (%) фракций с размером зерен, мм						
	0,63	0,4	0,315	0,2	0,16	0,1	0,16...0,4
[16] (ПК-020-3)		0,02	7,84	83,70	7,86	0,22	
[16] (ПК-050-3)		0,04	7,02	83,22	8,42	0,28	
[17] (ПК-040-3)	–	0,08... 0,26	4,65... 8,22	87,02... 90,76	1,69... 3,38	0,70... 2,48	97,18... 98,78
[18]		–			100		Не оценивался
[17] (ПК-050-II)	0,06... 0,21	1,09... 3,23	1,57... 7,32	16,53... 37,69	26,76... 35,99	21,60... 40,86	50,97... 76,45
[17] (ПК-040-3)	–	0,08... 0,26	4,65... 8,22	87,02... 90,76	1,69... 3,38	0,70... 2,48	97,18... 98,78

вращение α -кварца в α -тридимит с увеличением объема на 14,7% [19]. Следствие – деградация брикета. Разрушение брикета приводит к нарушению газодинамики, интенсивному выносу пылевидных частиц, нарушению стехиометрии химических реакций. Такое положение усложняет управление и нарушает стабильность процесса во времени.



Рис.5. Кварцевый песок (увеличение $\times 10$)
Fig. 5. Quartz sand (Magnification $\times 10$)

ВЫВОДЫ

При всей актуальности задачи вовлечения в переработку кварцевых песков, возникают объективные проблемы практической реализации технологических процессов в промышленном масштабе.

Актуальность работы создала организационные предпосылки, а наличие промышленной базы и опыт работы позволили впервые в промышленном масштабе реализовать процесс получения тетрахлорида кремния (SiCl_4), в котором кварцевый песок был использован как сырьевой компонент [20, 21]. Полученный результат обобщил опыт работ в данном направлении, что изложено в работах [22 – 24].

БЛАГОДАРНОСТИ

Непосредственное участие в работе как организатор и изобретатель принимал Шварцман Леонид Яковлевич (1941 – 2021), член-корреспондент Академии инженерных наук Украины, Лауреат премии Совета Министров РСФСР (1985), заслуженный изобретатель Украины, кандидат технических наук, доктор философии, научный консультант Официального представительства на Украине Международного информационного центра А. Нобеля. Опубликовал более 140 патентов и авторских свидетельств, 268 работ в научно-технических изданиях.



Вся его творческая деятельность посвящена работе в Запорожском титано-магнито-комбинате. Круг научных интересов – теория и разработка производства кремния, титана и магния. Леонид Яковлевич внес значительный вклад в изучение термодинамики и кинетики процессов, протекающих в реальных условиях промышленного производства цветных металлов и полупроводников, в том числе в изучении свойств полисиланхлоридов, синтеза трихлорсилана и хлористого водорода, термического разложения моносилана, пирометаллургии и металлургии. Самая значительная работа – разработка безотходной технологии производства полупроводникового кремния.

Разработки по ключевым проблемным вопросам металлургии и химии полупроводникового кремния (вопросы химической технологии) обобщены в монографии "Технология полупроводникового кремния" [4], созданной коллективом авторов Запорожского титано-магниевого комбината с участием и значительным вкладом Шварцмана Л.Я. Монография стала и в течение многих лет настольной книгой для инженеров и ученых, обеспечивающих развитие технологии полупроводников.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Green New Deal for Europe** (2019). Edition II, предисловие Энн Петтифори Билл Мак Киббен <https://report.gndforeurope.com>.
2. **Андрусевич Андрей, Андрусевич Наталия, Козак Зоряна, Мищук Зоряна** (2020). Европейский зеленый курс: формирование будущего Восточного Партнерства. Экологическая политика стран Восточного партнерства в условиях ЕЗК. Аналитический документ. Ресурсно-аналитический центр, Общество и окружающая среда, 64 <https://www.rac.org.ua/uploads/content/593/files/webrueuropean-green-dealandeapru.pdf>.
3. **Владимир Панченко** (2021). Зеленый курс Европы – тревога и неопределенность Украины (24.03.2021) <https://zn.ua/macrolevel/zelenyj-kurs-evropy-trevoha-i-neopredelennost-ukrainy.html>.
4. **Фалькевич Э.С., Шварцман Л.Я., Пульнер Э.О., и др.** (1992). Технология полупроводникового кремния. Москва, Металлургия, 408 <http://chemteq.ru/library/inorganic/2072.html>.
5. **Непомнящих А.И., Красин Б.А., Васильева И.Е. и др.** (2000). Кремний для солнечной энергетики. Изд-во Институт геохимии СО РАН, ЗАО Кремний, Иркутский госуниверситет http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/3071/1/bulletin_tpu-2000-303-2-12.pdf.
6. **Яркин В.Н. Кисарин О.А., Критская Т.В.** (2021). Методы получения трихлорсилана для производства поликристаллического кремния. Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, Том 24, Вып.1, 5-26.
7. **Аркадьев А.А.** (2005). Разработка способов синтеза трихлорсилана при повышенном давлении. Дисс. канд. техн. наук, 05.17.01, Москва, 139 <https://static.freereferats.ru/avtoreferats/01002801746.pdf>.
8. **Bakay Carl** (1976). James Process for making silane. Bakay Carl James. United States Patent 3.968.199, July 6, 1976.
9. **Antonio L.** (2011). Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Antonio Luque (Editor), Steven Hegedus, John Wiley & Sons, 1162.
10. **REC-ASA-REC** weiteren Anstieg der Produktion von Polysilicium in bestehenden Anlagen (20.09.2006) <http://www.recgroup.com/default.asp%3F>.
11. **REC-ASA-Quebec** fur künftige Siliziumerweiterung gewählt (15.02.2007), Solar <http://www.presseecho.de/finanzen/NA87331252844.htm> 64.
12. **Brenemann W.C., Dawson H.J.** (1998). Comparison of the Trichlorsilane and Silane Routes in the Purification of Metallurgical Grade Silicon to Semiconductor Quality. Silicon for the Chemical Industry IV. Geiranger. Norway. June 3-5.1998. Ed. H.A. Шье, H.M. Rong, L. Nygaard, G. Schlussler, J.Kr. Tuzet. Trondheim. Norway, 101-112.
13. **Червоный И.Ф., Реков Ю.В., Головки О.П. и др.** (2012). Основы технологии поликристаллического кремния <https://www.sworld.com.ua/simpoz1/98.htm>.
14. **Критская Т.В., Колобов Г.А.** (2010). Рафинирование кремния (Сообщение 2). Запорожская государственная инженерная академия https://old-zdia.znu.edu.ua/gazeta/METALURG_21_12.pdf.
15. **Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С.** (2010). Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей. Известия Томского политехнического университета, Т.317, Вып.3, 73-76 <https://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-optimalnyh-parametrov-sublimateionoy-ochistki-geksaforosilikata-ammoniya-ot-primesej/viewer>.
16. **Будівельні матеріали** (2007). ПІСОК КВАРЦОВИЙ. Технічні умови ДСТУ Б В.2.7-131:2007 https://dnaop.com/html/59354/doc-ДСТУ_Б_В.2.7-131_2007.
17. **Брагина Л.Л., Машкин В.В., Яицкий С.Н.** (2016). Использование кварцевых песков месторождений харьковской области при производстве флот-стекла. X Міжнародна науково-практична конференція, Матеріали конференції, Ч.2, 239 http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPIPress/26066/1/Mashkin_Ispolzovanie_kvartsevykh_2016.pdf.
18. **Демьянова Л.П., Буйновский А.С., Римкевич В.С., Маливицкий Ю.Н.** (2010). Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом. Химия http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/3368/1/bulletin_tpu-2010-317-3-17.pdf.
19. **Гасик М.И., Гасик М.М.** (2011). Электротермия кремния. Днепропетровск, Национальная металлургическая академия Украины, 487.
20. **Прутцков Д.В., Криворучко Н.П.** (2013). Новые технические решения в производстве тетраоксида кремния. Цветные металлы. Вып.11, 62-64.

21. **Прутков Д.В., Шварцман Л.Я., Криворучко Н.П.** (2015). Перспективы интенсификации процесса хлорирования кварцевого песка. Вып.1, 57-60.
22. **Прутков, Д.В., Криворучко Н.П.** (2013). Опыт переработки кремнийсодержащих отходов производства органохлорсиланов. Цветные металлы, Вып.3, 52–56.
23. **Прутков, Д.В., Лебедев В.Н., Криворучко Н.П.** (2008). Опыт использования брикетированных материалов в электротермии кремния. Цветные металлы, Вып.1, 63.
24. **Прутков, Д.В., Криворучко Н.П.** (2010). Опыт освоения технологии выплавки кремния с применением SiC-содержащих материалов. Цветные металлы, Вып.12, 53-55.

REFERENCES

1. **Green** New Deal for Europe (2019). Edition II, Foreword by Anne Pettifori Bill McKibben <https://report.gndforeurope.com>.
2. **Andrusevich Andrey, Andrusevich Natalia, Kozak Zoryana, Mishchuk Zoryana** (2020). European Green Deal: Shaping the Future of the Eastern Partnership. Ecological policy of the countries of the Eastern Partnership in the conditions of EZK. Analytical document. Resource and Analytical Center Society and Environment, 64 <https://www.rac.org.ua/uploads/content/593/files/webrueuropean-green-dealandeapru.pdf>.
3. **Vladimir Panchenko** (2021). Europe's Green Deal – Ukraine's Anxiety and Uncertainty (03.24.2021) <https://zn.ua/macrolevel/zelenyj-kurs-evropy-trevoha-i-neopredelennost-ukrainy.html>.
4. **Falkevich E.S., Shvartsman L.Ya., Pulner E.O., et al.** (1992). Semiconductor silicon technology. Moscow, Metallurgy, 408 <http://chemteq.ru/library/inorganic/2072.html>.
5. **Nepomnyashchikh A.I., Krasin B.A., Vasil'eva I.E. et al.** (2000). Silicon for solar energy. Publishing House Institute of Geochemistry SB RAS, CJSC Kremniy, Irkutsk State University http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/3071/1/bulletin_tpu-2000-303-2-12.pdf.
6. **Yarkin V.N. Kisarin O.A., Kritskaya T.V.** (2021). Methods for obtaining trichlorosilane for the production of polycrystalline silicon. News of higher educational institutions. Materials of electronic engineering, Vol.24, Iss.1, 5-26.
7. **Arkadiev A.A.** (2005). Development of methods for the synthesis of trichlorosilane at elevated pressure. Diss. cand. tech. Nauk, 05.17.01, Moscow, 139 <https://static.freereferats.ru/avtoreferats/01002801746.pdf>.
8. **Bakay Carl** (1976). James Process for making silane. Bakay Carl James. United States Patent 3,968,199, July 6, 1976.
9. **Antonio L.** (2011). Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Antonio Luque (Editor), Steven Hegedus, John Wiley & Sons, 1162.
10. **REC-ASA-REC** weiteren Anstieg der Produktion von Polysilicium in bestehenden Anlagen (20.09.2006) <http://www.recgroup.com/default.asp%3F>.
11. **REC-ASA-Quebec** fur künftige Siliziumerweiterung gewählt (15.02.2007), Solar <http://www.presseecho.de/finanzen/NA87331252844.htm> 64.
12. **Brenemann W.C., Dawson H.J.** (1998). Comparison of the Trichlorosilane and Silane Routes in the Purification of Metallurgical Grade Silicon to Semiconductor Quality. Silicon for the Chemical Industry IV. Geiranger. Norway. June 3-5.1998. Ed.: H.A. Шье, H.M. Rong, L. Nygaard, G. Schlussler, J.Kr. Tuzet. Trondheim. Norway, 101-112.
13. **Chervony I.F., Rekov Yu.V., Golovko O.P. and etc.** (2012). Fundamentals of poly-crystalline silicon technology. <https://www.sworld.com.ua/simpoz1/98.htm>.
14. **Kritskaya T.V., Kolobov G.A.** (2010). Silicon refining (Message 2). Zaporozhye State Engineering Academy https://old-zdia.znu.edu.ua/gazeta/METALURG_21_12.pdf.
15. **Borisov V.A., Dyachenko A.N., Kantaev A.S.** (2010). Determination of the optimal parameters of sublimation purification of ammonium hexafluorosilicate from impurities. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, V.317, Issue 3, 73-76 <https://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-optimalnyh-parametrov-sublimatsionoy-ochistki-geksaftorosilikata-ammoniya-ot-primesej/viewer>.
16. **Building materials** (2007). QUARTZ SAND. Specifications DSTU Б В.2.7-131:2007 https://dnaop.com/html/59354/doc-ДСТУ_Б_В.2.7-131_2007.
17. **Braghina L.L. Mashkin V.V., Yaitsky S.N.** (2016). The use of quartz sands from the Kharkov region in the manufacture of float glass. X International scientific-practical conference, Materials of the conference, Part 2, 239 http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPIPress/26066/1/Mashkin_Ispolzovanie_kvartsevykh_2016.pdf.
18. **Demyanova L.P., Buynovsky A.S., Rymkevych V.S., Malovytskyi Y.N.** (2010).

Rational processing of quartz-containing raw materials by the fluoride method. chemistry, http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/3368/1/bulletin_tpu-2010-317-3-17.pdf.

19. **Hasyk M.I., Hasyk M.M.** (2011). Silicon electrothermia. Dnipropetrovsk, National Metallurgical Academy of Ukraine, 487.
20. **Prutskov D.V., Krivoruchko N.P.** (2013). New technical solutions in the production of silicon tetrachloride. Non-ferrous metals. Iss.11, 62-64.
21. **Prutskov D.V., Shvartsman L.Ya., Kryvoruchko N.P.** (2015). Prospects for the intensification of the quartz sand chlorination process? Iss.1, 57-60.
22. **Prutskov D.V., Krivoruchko N.P.** (2013). Experience in the processing of silicon-containing effluents from the production of organochlorosilanes. Non-ferrous metals, Iss.3, 52-56.
23. **Prutskov D.V., Lebedev V.N., Kryvoruchko N.P.** (2008). Experience in using briquetted materials in silicon electrothermy. Non-ferrous metals, Iss.1, 63.
24. **Prutskov, D.V., Krivoruchko N.P.** (2010). Experience in the development of silicon smelting technology using SiC-containing materials. Non-ferrous metals, Iss.12, 53-55.

Quartz sand is an affordable inexpensive raw material for technologies of electronics and photovoltaics

*Tatiana Kritskaia, Mykhailo Sukach,
Yevgen Bazhenov*

Abstract. Based on the analysis of modern methods for obtaining semiconductor silicon, critical factors influencing the prospects for the development of the industry are identified. The basic component of the production scheme for producing silicon of semiconductor quality today is the carbothermal technology for producing metallurgical silicon. The dominance of this scheme is largely dictated by economic reasons for the development of capital-intensive industries. The accumulation of objective needs over time predetermine the need to

overcome the inertial barrier of evolutionary steps in the development of semiconductor quality silicon technology.

First of all, the problems of raw material supply and high energy intensity of traditional production processes are actualized. The task is formulated in the direction of searching for a source of raw materials that removes in the time perspective the problems of ensuring a potential increase in the volume of production of semiconductor quality silicon, as well as the problems of energy supply for this growth process. As a promising solution, a method is proposed for obtaining silicon of semiconductor quality directly from quartz sand, excluding the use of expensive and scarce quartzites and charcoal. The prospects for quartz sand as a raw material replacing quartzite are objectively predetermined by the high similarity of the physicochemical characteristics of these materials. The objective prerequisites for the process of replacing quartzite are supported by the existing practice of testing the proposed technological solutions on an industrial scale.

For this purpose, low energy-intensive processes for the production and purification of silanes, utilization and reversal of intermediate technological products are used. The energy efficiency of the method is ensured by the exclusion from the technology of a large-tonnage, energy-intensive process for obtaining metallurgical silicon, as well as energy-consuming methods associated with the use of low temperatures ($-30 \dots -80 \text{ }^\circ\text{C}$). The technological solution eliminates the need for the synthesis of hydrogen chloride and, accordingly, eliminates the explosive high-temperature process from production. The proposed solutions open up possibilities for the variable use of known technologies in relation to the current consumer requirements for the quality of polycrystalline silicon.

Keywords: quartz sand; silicon polycrystalline; semiconductor quality; high-energy processing; energy intensity.