

УДК 537.311.33: 621.315.592

Методы получения трихлорсилана для производства поликристаллического кремния

© 2021 г. В. Н. Яркин¹, О. А. Кисарин², Т. В. Критская^{2,§}

¹ *Wachendorff-Chemie GmbH, Лангбаугиттрассе, д. 15, Тройсдорф, 53842, Германия*

² *Инженерный учебно-научный институт Запорожского национального университета, просп. Соборный, д. 226, Запорожье, 69006, Украина*

Аннотация. Проведен анализ новых технических решений и идей, направленных на повышение производительности процессов получения поликристаллического кремния «солнечного» и полупроводникового качества. Доминирующей технологией производства поликристаллического кремния остается Сименс-процесс, включающий перевод технического кремния (получаемого карботермическим восстановлением кварцитов) в трихлорсилан с последующими ректификационной очисткой и водородным восстановлением. Для снижения стоимости получаемого кремния необходимо уменьшать затраты на производство трихлорсилана путем совершенствования технологии и аппаратурного оформления. Рассмотрены преимущества, недостатки и пути снижения производственных затрат четырех известных методов получения трихлорсилана: взаимодействия хлористого водорода с техническим кремнием (*direct chlorination*, DC), гомогенного гидрирования тетрахлорсилана (конверсии), реакции тетрахлорсилана и водорода с кремнием (*hydro chlorination silicon*, HC), а также взаимодействия тетрахлорсилана и дихлорсилана в присутствии катализатора (реакция перераспределения или контрдиспропорционирования). Эти методы остаются актуальными и постоянно совершенствуются. Большую роль играют каталитические процессы на поверхности кремния, понимание механизма которых позволит найти новые приложения и получить новые результаты. Отмечено, что необходимыми элементами аппаратурно-технологических схем являются рециклы и совмещенные процессы, в том числе реактивная дистилляция. Это позволяет наиболее полно использовать исходный трихлорсилан, получать полезные продукты и снижать стоимость изготавливаемого кремния.

Ключевые слова: кремний, поликристаллический кремний, Сименс-процесс

Введение

Суммарное потребление электроэнергии в мире в 2020 г. достигло ~229 млрд кВт·ч и, по прогнозам, к 2050 г. возрастет в 1,4 раза [1]. Наряду с традиционными источниками энергии (нефть, уголь, газ, расщепление атома) все большее значение приобретает преобразование энергии Солнца. Согласно прогнозам [2], к 2025 г. солнечная энергия сможет конкурировать с энергией, полученной из природного газа, а по темпам развития уже сейчас обгоняет атомную энергетику. Объем установленных мощностей солнечной энергетики в 2019 г. в мире составил 42,3 %, а к 2050 г. возрастет до 60,1 %, заняв лидирующее положение среди прочих возобновляемых источников [1, 3]. Мир может разблокировать рост мирового ВВП на 100 трлн долл. США и обеспечить миллионы новых рабочих мест к 2050 г., если он сделает возобновляемые источники энергии центральным элементом

восстановления экономики после COVID-19. Солнечная энергетика сегодня стала ведущим сектором мировой электроэнергетики по объемам привлекаемых ежегодно инвестиций (~150 млрд долл. США/год) и вводимых мощностей (>100 ГВт/год) [4].

Базовые технологии производства фотоэлектрических преобразователей за прошедшие 20 лет эффективного развития фотовольтаики претерпели существенные изменения. Если со второй половины 2000-х годов основным, занимавшим большую рыночную долю материалом для производства модулей являлся поликристаллический (мультикристаллический) кремний, то сегодня очевиден переход к более эффективным монокристаллическим солнечным элементам, которые в ближайшее время будут доминировать на мировом рынке (рис. 1).

В 2018 г. на модули из монокристаллического кремния приходилось 46 % выпуска, но уже в 2020 г. «высокоэффективным» монокристаллическим фотоэлектрическим преобразователям (ФЭП) принадлежало 79 % рынка. В производстве солнечных панелей 25—30 % от общих затрат приходится на кремний.

Ситуация на рынке поликристаллического кремния (ПКК) постоянно изменяется. В 2020 г.

Владимир Н. Яркин¹ — канд. техн. наук, e-mail: dr.vladimir_jarkin@t-online.de; **Олег Алексеевич Кисарин**² — канд. техн. наук, доцент, e-mail: okisarin@gmail.com; **Татьяна Владимировна Критская**^{2,§} — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой электронных систем, e-mail: krytskaja2017@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6933-0460>

§ Автор для переписки

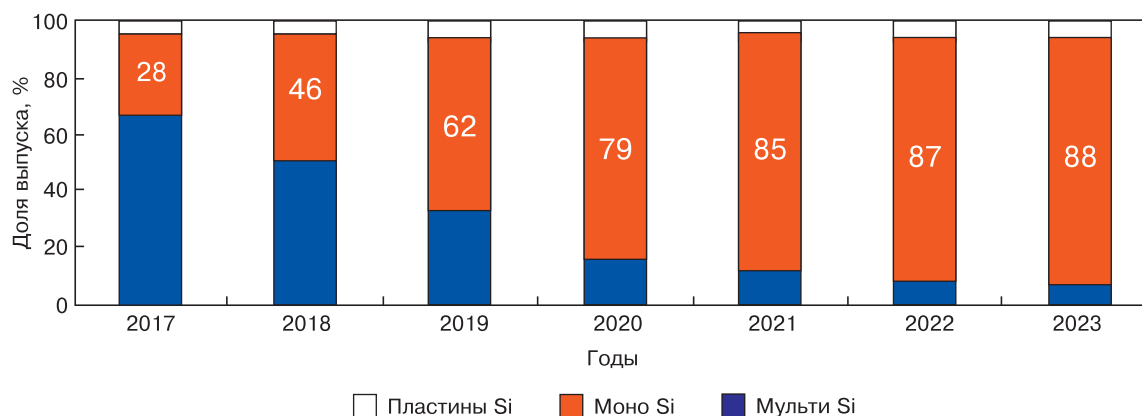


Рис. 1. Использование различных видов кристаллического кремния в технологии фотоэлектрических преобразователей [4]
Fig. 1. Use of different crystalline silicon types in photovoltaic converter technologies [4]

основное количество ПКК в мире было изготовлено на 15 фирмах, причем 11 из них принадлежали Китаю. Производственные мощности фирм-производителей ПКК постоянно расширяются (в среднем на 8—12 % в год) и оцениваются сегодня в 660—675 тыс. т [5, 6]. Лидером производства ПКК является Китай. В конце 2018 г. его мощности по производству ПКК составляли 388 тыс. т, в то время как для всех других стран совокупный объем производства соответствовал 210 тыс. т [7]. По прогнозам [8], к концу 2020 г. китайские фирмы должны были получить 450 тыс. т ПКК. В 2020 г. примерно 81 % всего кремния в мире выпускала так называемая «большая шестерка». Производственные мощности по ПКК большой шестерки представлены ниже [9].

Производитель ПКК	Производственная мощность, тыс. т/год
Tongwei Co. Ltd Китай	96
GCL Poly	90
Wacker	84
Dago New Energy	80
Xinte Energy	80
East Hope	80

Таким образом, суммарная производственная мощность производства ПКК большой шестеркой составляет 510 тыс. т/год, т. е. потенциал производства этих шести фирм-производителей превышает объем кремния, выпущенного в 2016 г. всеми фирмами мира. Точных данных по объему выпуска ПКК названные фирмы не сообщают, указывая лишь суммы продаж или коэффициент использования оборудования (*utilization rate*), который обычно находится в пределах 0,86—0,90.

Если производство поликремния для фотопреобразователей варьируется в зависимости от спроса изготовителей модулей и имеет тенденцию роста до 2025 г. [4—7], то производство высокочистого поликремния для микроэлектроники и силовых полупроводниковых приборов на протяжении по-

следних 5—7 лет остается практически постоянным на уровне ~35 тыс. т/год. Стоимость ПКК на мировом рынке после пика цен 2008 г. (до 500 долл. США/кг), вызванного быстрым ростом солнечной энергетики и отставанием мощностей по производству сырья, упала в несколько раз и в настоящее время составляет менее 12 долл. США/кг [5—7, 9]. Один из лидеров производства ПКК — компания Dago New Energy — во втором квартале 2020 г. добилась снижения затрат на производство до 5,86 долл. США/кг [10]. Воздействие демпинговых цен, торговые барьеры, возведенные Китаем для иностранных фирм-поставщиков на рынок Китая, привели к тому, что некоторые фирмы, бывшие ранее в числе ведущих производителей ПКК, например Hemlock (США), REC (Норвегия), OSCI-Poly (Южная Корея) и Sun Edison (США), были вынуждены сократить или совсем прекратить производство и уволить персонал. Государственные инвестиции и субсидии, льготные тарифы на электроэнергию для собственных фирм в сочетании с высокими пошлинами на импорт ПКК из-за рубежа являются элементами стратегии Китая, который стремится сделать свою страну полностью независимой от внешних поставок [11].

Создание частных производств «по рыночной стратегии» на постсоветском пространстве особого успеха не имело. Государство также не стремилось взять на себя значительную долю рисков при проектировании, строительстве предприятий, производстве качественной продукции и организации ее сбыта. Выделяемые инвестиции не преследовали цели глобальной поддержки кремниевых отраслей. Однако следует учитывать, что ориентация на импорт делает полупроводниковую промышленность незащищенной от санкционных ограничений, в особенности при производстве продукции двойного назначения. Изготовление полупроводниковых приборов и интегральных микросхем из кремния неизвестного качества, приобретение изделий электроники в обход авторизованных каналов могут привести к серьезным проблемам контрафакта. Особую опас-

ность эта ситуация представляет для производства изделий силовой электроники и микроэлектроники, при разработке космических и оборонных проектов, где требуются специальные комплектующие, выпускаемые под конкретный заказ. Совместное использование элементной базы электроники как от европейских, так и от азиатских производителей потребует новых коопераций с поставщиками, повлечет за собой блокирование и приостановку производства, а в итоге — потерю времени.

Поэтому сегодня необходима смена парадигмы развития отечественной промышленности, производящей кремний полупроводниковой чистоты, — переход к выпуску продукции с доказуемо высокими качественными характеристиками при низком уровне затрат и обеспечении экологической безопасности его производства.

Снижение затрат на производство ПКК может быть достигнуто за счет следующих действий:

- расширение объема производства (использование так называемого масштабного фактора, объем производства ПКК свыше 5 тыс. т/год снижает заводскую стоимость кремния);
- сокращение энергозатрат; многие фирмы, наряду с техническим переоснащением производства и использованием энергосберегающего оборудования, имеют собственные электростанции [9];
- уменьшение расхода основных исходных материалов на производство ПКК.

Основным исходным материалом для производства ПКК как по технологии Сименс, так и по моносилановой технологии является трихлорсилан. В структуре себестоимости ПКК его доля, в зависимости от технологии и особенностей производства, составляет 12—18 %. Рынок трихлорсилана, ориентированный в основном на производство ПКК, расширяется в среднем на 6,4 % в год. К 2025 г. его объем в денежном выражении составит 10 млрд долл. США [12].

Неоднократно отмечалось [13—16] сходство основных операций в различных вариантах (схемах) Сименс-процесса и силановой технологии:

- получение (синтез) летучих кремниевых соединений;
- очистка летучих соединений;
- разложение соединений до элементарного кремния;
- утилизация и рецикл побочных продуктов.

При этом высокие инвестиционные издержки, в сочетании с низкими ценами на ПКК, сдерживают приток капитала на принципиально новые производства и препятствуют инновациям [17]. Поэтому действующие производители предпочитают усовершенствовать используемые основные процессы и концентрируют свои усилия на уже апробированных технологиях. Настоятельная необходимость снижения стоимости поликремния стимулирует поиск и выбор наиболее эффективных методов полу-

чения трихлорсилана, независимо от того, поступает ли он из внешнего источника и/или его производят на предприятии.

Цель работы — анализ известных методов и «идейных подходов» при получении трихлорсилана для использования в производстве ПКК «солнечного» и полупроводникового качества.

Получение трихлорсилана

Трихлорсилан является исходным материалом для получения кремния как по технологии Сименс, так и для силановой технологии. В настоящее время его получают взаимодействием хлористого водорода с техническим кремнием, гомогенным гидрированием тетрахлорсилана, реакцией тетрахлорсилана и водорода с кремнием, иногда с добавкой хлористого водорода, а также взаимодействием тетрахлорсилана и дихлорсилана в присутствии катализатора.

Первый, наиболее известный и распространенный метод, называемый в научной и патентной литературе «прямой синтез» или «гидрохлорирование кремния», предложено в последнее время называть *direct chlorination (DC)*, т. е. прямым хлорированием [18, 19].

Второй метод известен как метод «гидрирования тетрахлорсилана» (конверсия тетрахлорсилана). Его используют для превращения тетрахлорсилана, возникающего в процессе осаждения кремния, в трихлорсилан.

Третий метод, известный ранее как гидрирование тетрахлорсилана, сейчас определяют как *hydrochlorination silicon (HC)*, т. е. «гидрохлорирование кремния».

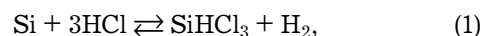
В работах китайских исследователей используют определение «холодное гидрирование» или «холодная конверсия». Это понятие применяют при описании процессов превращения тетрахлорсилана в трихлорсилан при более низких (~535 °C) температурах, чем гомогенное гидрирование (конверсия), которую проводят при температуре ~1200 °C.

Четвертый метод, разработанный относительно недавно, называют методом перераспределения или контрдиспропорционирования. В нем трихлорсилан получают взаимодействием тетрахлорсилана и дихлорсилана в присутствии катализатора.

Ниже, в дальнейшем, будет использована новая терминология.

Получение трихлорсилана прямым хлорированием (DC) или прямым синтезом.

Процесс основан на следующих реакциях:



Наряду с целевым продуктом, трихлорсиланом, образуется также тетрахлорсилан, дихлор-

силан, а также высококипящие и низкокипящие продукты с соединениями Si—Si или Si—O—Si . Для промышленного производства важны условия проведения процесса с наиболее высокой селективностью трихлорсилана, заданным содержанием тетрахлорсилана и высокой степенью конверсии хлористого водорода. Механизм реакций (1) и (2) изучался в лабораторных условиях рядом исследователей [19—25]. Выдвинутые в работах [20—24] постулаты касательно образования тетрахлорсилана подтверждены экспериментально в работе [25]. Установлено, что тетрахлорсилан образуется в результате консеквтивной реакции (2) и, в сущности, является вторичным продуктом по отношению к трихлорсилану. На протекание реакций в ходе получения трихлорсилана прямым хлорированием или прямым синтезом оказывают влияние примеси металлов в техническом кремнии. Влияние примесей будет рассмотрено ниже.

Различные аспекты промышленного производства трихлорсилана описаны в работах [22, 26—29]. Принципиальная схема синтеза трихлорсилана прямым хлорированием, принятая на Wacker Chemi AG (Германия), представлена на рис. 2.

Основные факторы, влияющие на процесс прямого синтеза органосиланов, идентифицированы авторами работ [30, 31]. Эти факторы присущи и для

синтеза трихлорсилана прямым хлорированием, и будут рассмотрены ниже.

Влияние примесного состава кремния. Типичный состав металлургического кремния, кремния «солнечного качества» и кремния электронного качества приведен в табл. 1 [32].

Путем целенаправленного легирования особо чистого кремния соответствующей примесью и последующего прямого синтеза трихлорсилана из полученных проб [25] выявлено влияние элементов группы железа на повышение селективности трихлорсилана в следующей последовательности: $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$. В дальнейшем было установлено [33], что Fe и Al в кремнии уменьшают стартовую температуру реакции (1). Богатые железом фазы Al—Fe—Si приводят к образованию FeCl_2 , который накапливается в реакторе. Силицид железа FeSi_2 инертен к атмосфере HCl . Богатые алюминием фазы Al—Fe—Si активно взаимодействуют с хлористым водородом и переходят в газовую фазу. Твердая фаза Al_2CaSi , воздействуя на поверхность окружающего кремния, приводит к увеличению стартовой температуры процесса. Селективность трихлорсилана, получаемого в лабораторных условиях, всегда выше, чем в индустриальном реакторе [23, 33]. Протекание реакций в процессе синтеза меняется за счет изменения видов примесей и не коррелирует

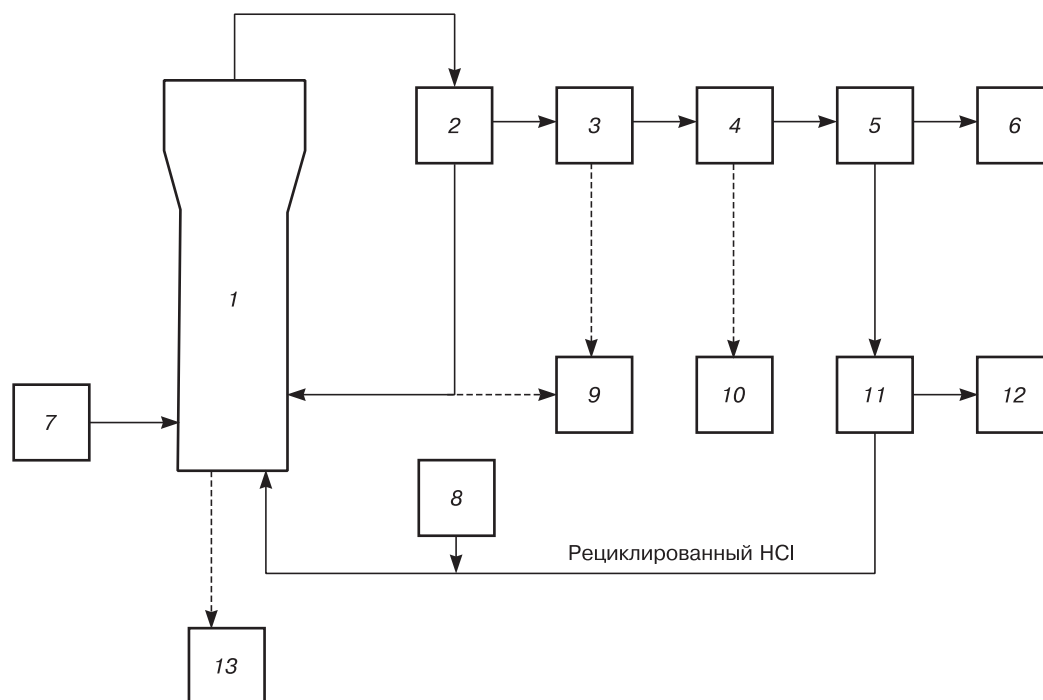


Рис. 2. Схема получения трихлорсилана прямым хлорированием (DC), Wacker [22, 29]:

1 — реактор кипящего слоя; 2 — циклон; 3 — система фильтрации; 4 — отделитель AlCl_3 ; 5 — конденсатор; 6 — накопительная емкость смеси хлорсиланов; 7 — частицы исходного металлургического кремния; 8 — подпитка свежим HCl ; 9 — накопитель кремниевой пыли; 10 — накопитель AlCl_3 ; 11 — сепаратор отходящих газов; 12 — рециклированный водород; 13 — отходы кремния

Fig. 2. Diagram of trichlorosilane synthesis by direct chlorination adopted at Wacker [22, 29]:

1 is fluidized bed reactor, 2 is cyclone separator, 3 is filtering system, 4 is AlCl_3 separator, 5 is condenser, 6 is chlorosilane mixture container, 7 raw metallurgical grade silicon particle, 8 is fresh HCl feed, 9 is silicon dust container, 10 is AlCl_3 container, 11 is effluent gas separator, 12 is recycled hydrogen, 13 is silicon waste

Таблица 1

Типичный состав кремния различной градации [32]
 [Typical compositions of different silicon grades]

Элемент	Металлургический кремний, ppm	Кремний для солнечных батарей, ppm	Кремний для электроники, ppm
Si	98—99 %	99,9999 % (6N)	99,9999999 (9N)
Fe	2000—3000	<0,3	<0,01
Al	1500—4000	<0,1	<0,0008
Ca	500—600	<0,1	<0,003
B	40—80	<0,3	<0,0002
P	20—50	<0,1	<0,0008
C	600	<3	<0,5
O	3000	<10	—
Ti	100—200	<0,01	<0,003
Cr	50—200	<0,1	—

с массовым анализом кремния. При изучении так называемой индуктивной фазы в процессе прямого синтеза, авторы работы [34] пришли к выводу, что вместе с адсорбцией хлористого водорода на поверхности кремния происходит и диффузия хлора в объемную фазу. Поэтому, наряду с химическим составом металлургического кремния, необходимо учитывать распределение в нем интерметаллических фаз, наличие шлаковых включений и пор, а также распределение кристаллических зерен [35]. Взаимодействию кремния с хлористым водородом препятствует наличие на его поверхности оксидной пленки. Возможна пассивация и другого вида, например образование поверхностных соединений или слоев, ограничивающих приток хлористого водорода к реакционной поверхности [36]. Подобные пассивирующие слои можно разорвать (разрушить) повышением температуры или специальной подготовкой кремния к прямому хлорированию.

Влияние подготовки кремния на его реакционную способность. В литературе описаны различные методы подготовки кремния к процессу прямого синтеза, например, обработка измельченного кремния перед процессом плавиковой или серной кислотой [30]. В работе [37] предложен размол металлургического кремния в вибрационной мельнице с одновременной подачей в объем хлористого водорода. В патенте [38] кусковой кремний сначала расплавляют, а затем подвергают направленной кристаллизации. Загрязненную часть кремния механически удаляют, а более чистую разрушают с помощью электрического разряда под водой. Материал с зернами 100—1000 мкм подвергают кислотному травлению. В близком к предложенному в работе [38] техни-

ческом решении [39] металлургический кремний сначала размельчают с помощью электрического разряда под водой. Затем частицы подвергают химическому травлению, сушке, плавке в вакууме и направленной кристаллизации. Более простым методом, применимым к прямому синтезу трихлорсилана, является грануляция кремния в воде [40, 41]. Гранулированный в воде кремний проявляет более выраженную реакционную способность, чем обычный кусковой кремний [22].

Порошок, улавливаемый из отходящих газов, осевший на фильтрах и в циклонах после реактора синтеза, можно подвергнуть магнитной сепарации в среде инертного газа, воздействуя магнитным полем с величиной индукции 1—1,7 Тл [42]. Немагнитная фракция с высоким содержанием кремния и низким содержанием примесей направляется в реактор синтеза, а магнитная фракция подвергается дальнейшей переработке или утилизации. Таким образом, предварительная обработка кремния перед процессом синтеза, устраняя дефекты кристаллической структуры, пассивирующие слои, ингибиторные эффекты, влияет на реакционную способность его поверхности. Следует также учитывать, что кремний от различных производителей (как и разные партии от одного и того же поставщика) может иметь различную реакционную способность. При относительно низкой реакционной способности кремния в отходящих из реактора синтеза газах растет содержание хлористого водорода, и нагрузка на систему регенерации увеличивается. Высокая реакционная способность кремния ведет к образованию перегретых зон в кипящем слое. В результате этого выход тетрахлорсилана возрастает, а селективность трихлорсилана снижается [22].

Влияние температуры и давления на реакционную способность кремния. Так как реакция кремния с хлористым водородом протекает с высокой скоростью и значительным выделением тепла, важным является поддержание температуры в заданных пределах. При 260 °С концентрация трихлорсилана в продуктах реакции составляет 95 % (мас.), при 400 °С ~ 70 % (мас.), при 600 °С ~ 40 % (мас.) и при 800 °С ~ 20 % (мас.) [43]. Для поддержания необходимой температуры возможна установка в реакторе трубопроводов с циркулирующей внутри охлаждающей жидкостью (водой или маслом) [44]. Возможно также использование множества трубопроводов небольшого диаметра¹.

Подача в реактор кипящего слоя частичек кремния размером ~ 80 мкм приводит к росту селективности трихлорсилана и снижению затрат на производство [45]. Добавление частиц такой фракции стабилизирует температуру в кипящем слое, а их источником является производство кускового кремния (пылевидные остатки).

¹ Пат. CN 101279735; Пат. CN 101125654.

Поддержание постоянной температуры в кипящем слое и увеличение выхода трихлорсилана возможно за счет рециклирования низкокипящих соединений из побочных продуктов или ввода высококипящих соединений из продуктов синтеза, или процесса осаждения кремния при водородном восстановлении хлорсиланов [46, 47]. В техническом решении, предложенном в работе [48], отходы производства поликремния, содержащие высококипящие полисиланы в смеси с хлористым водородом, подают в печь для разложения при температуре 450—700 °С. Полученный продукт направляют в реактор синтеза. Управление процессом синтеза возможно путем контроля охлаждения реактора, поддержания с высокой точностью скорости подачи металлургического кремния в слой и температурного профиля в реакционной зоне (± 1 °С) [49]. Однако вследствие необходимости использования в этом методе множества датчиков температуры, установление оптимальных селективности трихлорсилана и конверсии хлористого водорода труднодостижимо. Поэтому в техническом решении авторами работы [50] предложено вначале отделять из отходящих газов хлорид алюминия и контролировать его состав хроматографией или спектральным анализом. Для поддержания температурного профиля в слое в заданных пределах используют эмпирическую формулу, которая включает высоту реактора.

Проведение процесса при повышенном давлении (0,18—0,5 МПа) способствует увеличению содержания трихлорсилана в синтезируемой парогазовой смеси. Авторы работ [49, 51] объясняют это улучшением структуры псевдоожиженного слоя и устранением застойных зон, в которых возможен перегрев и образование дополнительного количества тетрахлорида кремния. Оптимальным давлением в процессе синтеза трихлорсилана признано

значение 0,4 МПа, установленное в лабораторных условиях [51].

Влияние состава газовой среды, поступающей в реактор. Термодинамические расчеты прямого хлорирования показали, что добавка водорода в реактор синтеза увеличивает выход трихлорсилана и делает систему более устойчивой к нарушению равновесия [52].

В патенте [53] из абгазов реактора синтеза сначала отделяют хлорсиланы, а остаточную смесь с высоким содержанием водорода рециклируют в реактор, предварительно смешав с хлористым водородом. Соотношение парциального давления $\text{HCl} : \text{H}_2$ в смеси при этом поддерживают в пределах 1 : 1 — 1 : 50. При соотношении $\text{HCl} : \text{H}_2 = 1 : 4$ можно получить смесь хлорсиланов с повышенным содержанием дихлорсилана [54]. Следует отметить, что подача водорода (а в ряде случаев азота [55]) может иметь и негативные последствия. В кипящем слое образуются пузыри, возникают их локальные перемешивания, «фонтаны». При этом происходит унос трихлорсилана и хлористого водорода из слоя, растет нагрузка на последующую цепочку улавливания абгазов, усложняются ректификация и разделение хлорсиланов.

Влияние катализаторов. Методы прямого синтеза трихлорсилана с использованием катализаторов, повышающих его селективность, описаны преимущественно в патентной литературе (табл. 2).

Однако патентные исследования, являясь собственностью фирм, имеют низкую воспроизводимость при промышленной реализации, в частности не подтверждены каталитические свойства хрома [25]. Достаточно подробно изучено влияние меди на синтез трихлорсилана [26], предлагаемая реакционная схема описана в работе [56].

Влияние конструкции реактора. Для получения трихлорсилана прямым хлорированием (DC) при-

Таблица 2

Катализаторы, применяемые при прямом синтезе трихлорсилана
[Catalysts used for direct trichlorosilane synthesis]

Катализатор	Патент	Авторы	Фирма	Дата публикации
Cr	US 7462341	Hoel J.-O. Rong H.M. Roc T.	Elkem AS (NO)	09.12.2008
Ti, P	EP 3013745	Sobota M. Alber A.	Wacker Chemie (D)	04.05.2016
Fe, Cu, Al, V, Sb	US 20090060818	Bill Jr., John Merkh C.	Dynamic Engineering (USA)	05.02.2009
Ba, Cu	WO 2012021064	Hoel J.-O. Kjenli H. et.al.	Elkem AS (NO)	16.02.2012
Al	DE 102012103755	Mockel M. Keck Chr.	Centrotherm Si Tec GmbH (D)	31.10.2013
Cu	US 2943918	Panlis G.	Pechiney SA (Fr)	05.07.1960
	WO 2011075836	Dold P. et.al.	Arise Tech Corp (USA)	30.06.2011

меняют, в основном, реакторы кипящего слоя. Схематические конструкции используемых реакторов представлены на рис. 3.

Многие параметры кипящего слоя (температура, высота, размер частиц кремния, их дисперсность) оказывают решающее влияние на процессы переноса при синтезе и, в итоге, на его эффектив-

ность. Параметры кипящего слоя в процессе синтеза трихлорсилана подробно обсуждены в работах [26, 57]. Сообщается, также², о ряде усовершенствований, влияющих на гидродинамику потоков в реакторе. Новое поколение реакторов синтеза фирмы

² Пат. US 20179758384 (2017); Пат. WO 2012048494 (2012); Пат. US 200910123359 (2009).

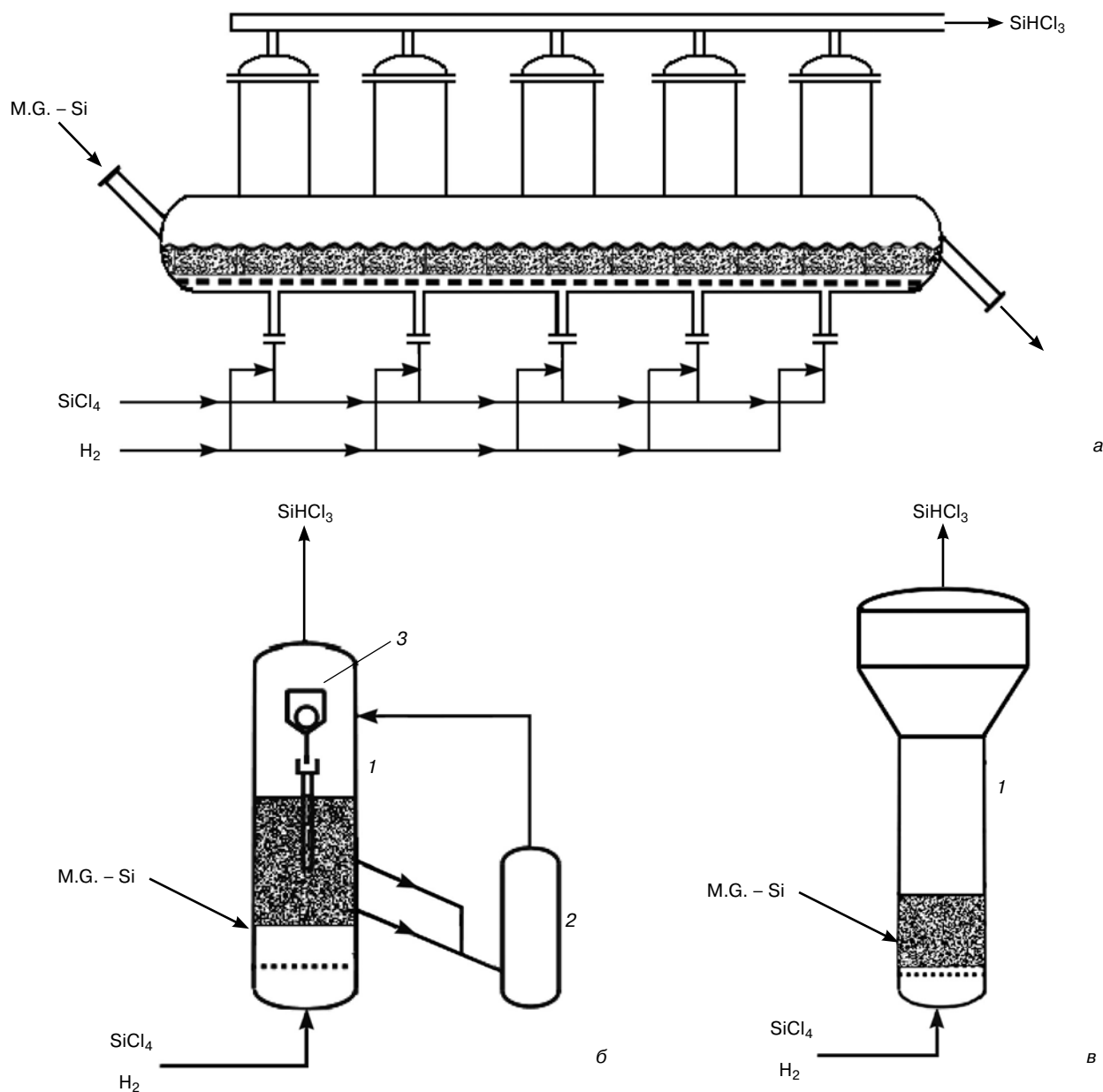


Рис. 3. Конструкции некоторых реакторов для прямого синтеза трихлорсилана:

а — многоступенчатый реактор для синтеза ТХС, кремниевые частицы флюидизируют в нескольких сообщающихся между собой зонах, которые могут иметь различное соотношение состава реакционного газа и подаваемого исходного материала (Pat. US 8778292, 2014);

б — два реактора 1 и 2, работающих параллельно, частицы кремния могут направляться из первого реактора во второй, реактор 1 снабжен избирательным сепаратором 3 для Si-частиц (DE 102009037155, 2010);

в — реактор 1 снабжен водоохлаждаемой рубашкой и работает под давлением 0,5 МПа, температура в кипящем слое поддерживается с точностью 1 °С, подача кремния в слой — с точностью 5 % (Pat. US 20110297884, 2011)

Fig. 3. Some designs of direct trichlorosilane synthesis reactors:

(a) multistage trichlorosilane synthesis reactor: silicon particles are fluidized in several interconnected zones that may have different composition ratios of reaction gas and supplied raw material (Pat. US 8778292, 2014); (b) two reactors (1 and 2) work in parallel: silicon particles can be directed from the first reactor to the second one; reactor 1 has selective separator 3 for Si particles (DE 102009037155, 2010); (v) reactor 1 has water cooled piping and operates at 0.5 MPa pressure; the fluidized bed temperature is maintained accurate to 1 °C; silicon supply rate to the fluidized bed is maintained accurate to 5% (Pat. US 20110297884, 2011)

Wacker (Германия) [22] обеспечивает практически 100%-ную степень конверсии хлористого водорода. При этом содержание хлористого водорода в абгазах снижается, а эффективность сепарации газов в системе улавливания повышается.

Новые реакторы увеличивают селективность трихлорсилана и позволяют поддерживать желаемое соотношение $\text{SiHCl}_3 : \text{SiCl}_4$ в продуктах синтеза. Значительно уменьшен унос пыли из слоя и, следовательно, снижено количество отходов. Кроме того, обеспечивается возможность более детально контролировать состав реакционной массы. Выбор оптимальной конструкции реактора синтеза продолжается, конструкции реакторов проектируют и разрабатывают, исходя из опыта эксплуатации аппаратов конкретной фирмы. Результаты проводимых работ для широкого круга недоступны.

Параллельно с разработкой конструкции ведется поиск материала реактора и других частей установки (циклон, теплообменники, трубопроводы и т. д.). Углеродистая сталь, устойчивая в среде сухого хлористого водорода, интенсивно корродирует в условиях синтеза трихлорсилана из-за наличия следов влаги, особенно при циклическом производстве. Кремниевые частицы, участвующие в процессе, имеют высокую твердость и оказывают абразивное воздействие на защитный слой силицидов. Происходит точечная и щелевая коррозия. При работе в условиях повышенного и высокого давления углеродистая сталь охрупчивается. Примерно через 36 недель среднюю часть реактора необходимо ремонтировать и через четыре–пять кампаний — менять. Коррозионные испытания [58, 59] показали высокую устойчивость Ni—Mo-сплава Hastelloy В-2 и нержавеющей стали с высоким содержанием никеля и хрома (Inkolloy 800Н) при скорости коррозии 0,7—1,2 мм/год. Для изготовления реактора синтеза возможно применять сплавы с содержанием никеля не менее 40 % [60]. При содержании никеля более 95 % сплав должен содержать 0,5—4,0 % (мас.) титана. Из этого же сплава³ изготавливают и внутренние стенки циклона, который эксплуатируют при $T > 190$ °С. Результаты исследования механизма коррозии материалов в производстве трихлорсилана показали необходимость учета действия частиц кремния и давления в реакторе на износоустойчивость сталей и сплавов [61]. Установлено, что стали с высоким содержанием никеля и хрома обладают наиболее высокой резистентностью. Так, сплав Alloy 625 имеет коррозионную устойчивость 0,45 мм/год, сплав Alloy 617 — 0,59 мм/год, аустенитная сталь — 1,3 мм/год. Для сравнения, сталь 12Х18Н10Т в реакторе синтеза трихлорсилана (330 °С) корродирует со скоростью 3 мм/год, а сталь 10Х17Н13М2Т в реакторе гидрохлорирования (600 °С) — со ско-

ростью 1 мм/год [62]. Для сварных соединений этот показатель возрастает до 2,4 мм/год.

Известны способы защиты стенок реактора синтеза углеродом [37] или нанесением покрытий из карбида вольфрама⁴.

Однако использование высоколегированных сталей и сплавов на основе никеля приводит к существенному удорожанию производства трихлорсилана и не решает окончательно проблему коррозии и износа реактора. Нанесение покрытий из карбида вольфрама или карбида кремния на большие поверхности технически трудноосуществимо. В настоящее время изучается коррозионная стойкость в условиях синтеза хлорсиланов более дешевой стали AISI316L, содержащей 10,0—13,0 % Ni, 2,0—2,5 % Mo, 16,5—18,5 % Cr, 2,0 % Mn, 0,045 % P, 1,0 % Si и 0,030 % C [63].

Авторы работы [64] предложили иное решение проблемы коррозии и износа стенок реактора синтеза. К внутренней стенке реактора приваривают сетку, изготовленную из тянутого перфорированного стального листа. На сетку наносят суспензию из цементного раствора с частицами карбида кремния, нитрида бора, нитрида кремния, диоксида циркония или нитрида алюминия. Цемент также содержит добавки (заполнители) из групп оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CrO , Fe_2O_3 . Толщина нанесенного слоя раствора может составлять 5—50 мм. Слой цемента сушат при комнатной температуре в течение 10—30 сут. Затем реактор вводят в эксплуатацию. Через 65 нед. цемент удаляют и наносят новый слой. Реактор можно эксплуатировать при температуре 300—600 °С и давлении 10—30 МПа в течение до 12 лет.

Получение трихлорсилана гидрохлорированием.

В процессе производства ПКК по Сименс-методу, а также силановым методом образуются значительные объемы тетрахлорсилана (SiCl_4). Объемы SiCl_4 на разных стадиях процесса зависят от принятой технологической схемы. Авторы работы [65] приводят следующие количества возникающего тетрахлорсилана на 1 кг ПКК:

- 2—5 кг на стадии прямого синтеза трихлорсилана;
- 11—14 кг на стадии получения поликремния из трихлорсилана;
- 22—27 кг в процессе диспропорционирования трихлорсилана (силановая технология).

Тетрахлорсилан можно использовать для производства аэросила, кварцевых тиглей, этилсиликата, в процессах эпитаксии и производстве кварцевых волоконных световодов. Технологически и экономически целесообразным является повторное применение тетрахлорсилана в схеме производства кремния (табл. 3).

Экономически и технологически более рационально повторное применение тетрахлорсилана

³ Pat. DE 3739578 (1988).

⁴ Pat. WO 2008/088465 (2008).

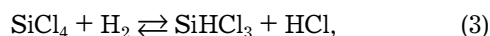
Таблица 3

Ориентировочная рыночная стоимость кремния и некоторых соединений на его основе
 [Approximate market prices for silicon and some silicon based compounds]

Наименование соединения	Химическая формула	Чистота, % (мас.)	Цена, долл. США/кг	Источник информации
Кремний технический	Si	98—99	1,75—2,07	www.metal.com
Трихлорсилан	SiHCl ₃	99,9	6,3	http://original.metal.com
Тетрахлорсилан	SiCl ₄	99,9	1,2—1,86	www.zauba.com
Аэросил	SiO ₂	99,8	0,5—0,8	www.china.com
Этилсиликат	Si(OC ₂ H ₅) ₄	99,3	1,5—2,2	www.china.com
Дихлорсилан	SiH ₂ Cl ₂	99,9—99,99	23,26—46,5	www.china.com
Силан	SiH ₄	99,9999	55—90	alibaba.com
Кремний для солнечных элементов	Si	99,9999	12—19,2	www.metal.com

после превращения его в трихлорсилан. Эти методы рассмотрены ниже.

Гомогенное гидрирование тетрахлорсилана (конверсия тетрахлорсилана). Процесс гомогенного гидрирования тетрахлорсилана основан на реакции



протекающей при высоких (700—1400 °C) температурах с последующим резким охлаждением (закалкой) смеси. Гидрирование кремнийорганических соединений водородом описано впервые в 1929 г. в работе [66]. В патенте фирмы Моторола (США) [67] (1979) предложено смесь тетрахлорсилана и водорода с молярным соотношением 1 : 1—1 : 3 пропускать через реакционную камеру с температурой 900—1200 °C. Время пребывания смеси в камере должно составлять несколько секунд. Выход трихлорсилана при этом достигал 12—13 %. Более высокий выход трихлорсилана удалось получить авторам работы [68]. Процесс гидрирования тетрахлорсилана проводили в графитовой трубе при температурах от 600 до 1200 °C, молярном соотношении SiCl₄ : H₂ = 1 : 1—1 : 50 в равновесии с трихлорсиланом и водородом и быстром охлаждении смеси до 300 °C в течение 50 мс с помощью охлаждающей жидкости. Этот метод из-за использования охлаждающей жидкости является энергозатратным. Дальнейшее развитие метода описано во многих работах⁵⁻⁹.

Предлагалось различное аппаратное оформление процесса⁵, воздействие на него критическим давлением⁶, а также охлаждение с различной скоростью после пребывания смеси в реакционной зоне⁷.

⁵ Пат. DE 102005046703 (2007); Пат. US 5906799 (1999).

⁶ Пат. US 2010/0008842A1 (2010).

⁷ Пат. US 2012/0308465A1 (2012); Пат. WO 2006/081980 (2006).

Для повышения эффективности конверсии рекомендовалось использовать разные методы нагрева⁸ и различные виды массообмена реакционной смеси⁹.

В работе [69] проведены термодинамические расчеты системы SiCl₄—H₂ в процессе конверсии SiCl₄ в SiHCl₃. Наилучших результатов (25 %), в сравнении с обычными на практике (20 %), можно достичь при температуре $T = 1100$ °C, давлении 0,3 МПа и молярном соотношении H₂ : SiCl₄ = 4 : 1.

Моделирование процесса в проточном реакторе идеального вытеснения [70] с учетом 63 возможных реакций и 26 их продуктов показало, что наивысшую степень конверсии (39,34 %) достигают при молярном соотношении SiCl₄ : H₂ = 1 : 4, температуре $T = 1200$ °C и скорости охлаждения 50,92 К · с⁻¹.

Конверторы тетрахлорсилана в трихлорсилан. Аппаратурное оформление конверторов тетрахлорсилана в трихлорсилан сходно с реакторами осаждения кремния. В охлаждаемой реакционной камере размещены нагреваемые электрическим током до 1200—1400 °C графитовые стержни или трубы. В среднем один конвертор предназначен для обслуживания 2—5 реакторов осаждения кремния [14].

Рост выпуска кремния и строительство новых заводов с объемом производства более 10000 т/год обусловили ряд изменений в организации технологических процессов конверсии тетрахлорсилана. Потребовалось уменьшить количество рециркуляционных потоков, число конверторов, снизить затраты на обслуживание, повысить безопасность. Фирмы-разработчики оборудования для производства ПКК объявили о создании одноходового конвертора SiCl₄ мощностью 7500 т/год [71]. В дальнейшем тенденция увеличения единичной мощности конверторов сохранилась. Недавно сотру-

⁸ Пат. WO 2011/098064 (2011).

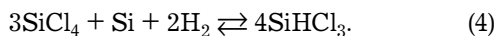
⁹ Пат. US 8663573 (2014); Пат. US 9776878 (2017).

ники фирмы Silicon Products GmbH (Германия) на основе симуляционных процессов гидродинамики в конверторе и кинетической модели конверсии тетрахлорсилана в трихлорсилан создали новый тип конвертора (рис. 4).

Конвертор подобного типа имеет производительность до 15 т/ч SiCl_4 и позволяет достичь степени конверсии 16,5 % (мас.) (20,7 % (мол.)). Предприятие с объемом производства Si до 10 тыс. т/год при стоимости электроэнергии 0,05 долл. США/(кВт·ч) в случае применения подобного конвертора снижает удельное потребление энергии с 3 до 0,7 кВт·ч/кг SiHCl_3 . За счет снижения затрат на электроснабжение возможно получить экономию 230 млн долл. США/год.

Сообщалось также о разработке конструкции конвертора, который состоит из множества блоков кольцевой формы и нагревателей такой же формы [72]. Нагреватели покрыты карбидом кремния (SiC), карбидом ниобия (NbC), гафния, тантала или оксидами алюминия, тантала (T_2O_5), циркония (ZrO_2), иттрия (Y_2O_3). Дизайн конвертора обеспечивает интенсивный конвективный перенос тепла, оптимизирует температуру нагревателей, увеличивает срок службы конвертора.

Получение трихлорсилана методом гидрохлорирования (НС) кремния. Этот метод получил еще название «гидрирование тетрахлорида в присутствии кремния» и «холодное гидрирование». Процесс основан на реакции



Реакция является слабо эндотермической, в виде побочных продуктов образуются в небольших количествах дихлорсилан и хлористый водород. В работе [28], со ссылкой на неопубликованные исследования фирмы Union Carbide (1948 г.), сообщают, что с помощью реакции (4) при атмосферном давлении и кажущемся равновесии удавалось получить выход трихлорсилана 16 % (мол.), который возрастал с увеличением давления. В 1952 г. G.H. Wagner и C.H. Erickson получили патент на процесс, в котором гидрохлорирование проводят при температуре 400—525 °С и давлении ~35 МПа в присутствии меди, никеля или их соединений [73]. В зависимости от температуры, давления, мольного соотношения $\text{H}_2 : \text{SiCl}_4$, времени контакта и размера частиц кремниевых порошков им удавалось получать выход трихлорсилана от 14 до 38 % (мол.).

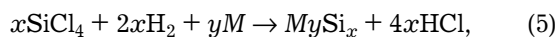
В дальнейшем реакцию изучали в лабораторных реакторах с неподвижным слоем кремния [74—78] и в лабораторных реакторах кипящего слоя [79, 80].

Согласно выводам указанных выше авторов, превращение SiCl_4 в SiHCl_3 в присутствии кремния и водорода имеет термодинамические ограничения.

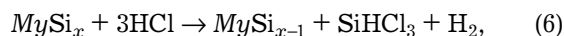
При нормальном атмосферном давлении и температуре 500—600 °С выход трихлорсилана не превышает 20 % (мол.). Более высокого выхода трихлорсилана можно достичь увеличением давления до 30 МПа. Тем не менее, значительное количество SiCl_4 не конвертируется. Добавка катализатора способствует увеличению выхода трихлорсилана, а также сокращению длительности фазы инициирования реакции, которая обычно составляет от 30 мин. до 2 ч. Увеличение мольного соотношения $\text{H}_2 : \text{SiCl}_4$ ведет к повышению выхода трихлорсилана, но снижает удельную производительность реактора. В отсутствие медного катализатора каталитическое влияние на процесс оказывает, главным образом, железо.

При изучении частиц кремния с помощью растровой электронной микроскопии (REM-анализ), оптической эмиссионной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и другими методами [77, 79] было обнаружено, что реакция гидрохлорирования происходит в областях поверхности, богатых железом.

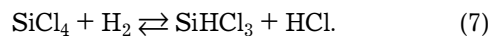
Взаимодействие силицидов со смесью $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ также изучалось в работах [81—83]. Исходя из результатов экспериментов, процесс гидрохлорирования может протекать при участии силицидов. Вначале в смеси $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ происходит образование силицида металла:



которое сопровождается реакцией образования трихлорсилана за счет деструкции (разложения) силицидов:



и дальнейшее образование трихлорсилана осуществляется по реакции



Согласно работе [82], общая реакция включает в себя адсорбцию молекулы SiCl_4 и передачу к ней электрона от силицида металла, являющегося катализатором. При этом на поверхности катализатора и адсорбированной молекулы SiCl_4 образуется промежуточное соединение силлил (SiCl_2). Молекула водорода инжектирует электрон в твердую фазу, посредством чего хлористый водород генерируется на поверхности. Трихлорсилан образуется вследствие оксидативной добавки HCl к хемосорбированному SiCl_2 .

Следует также учитывать, что в качестве катализаторов на скорость процесса ($T = 660$ °С, соотношение $\text{H}_2 : \text{SiCl}_4$ от 4 и выше) в различной степени влияют и другие металлы: $\text{Co} > \text{Re} > \text{Ni} = \text{Pd} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mo}$, образующие силициды [77].

Рис. 4. Конвертор тетрахлорсилана в трихлорсилан:

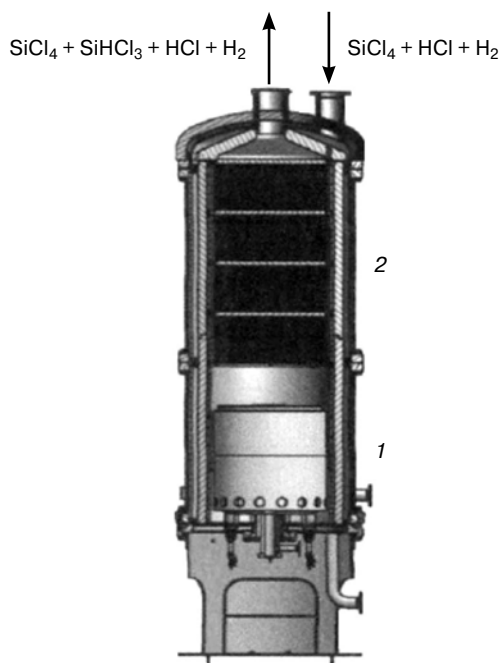
а — общий вид конвертора: 1 — нагреватель; 2 — нагреваемый теплообменник;
 б — схема потоков реагентов испаритель—конвертор: 1 — испаритель; 2 — конвертор; 3, 4 — жидкий SiCl_4 и H_2 соответственно, направляемые на испаритель; 5 — парогазовая смесь SiCl_4 и H_2 на входе конвертора; 6 — нагретая конвертированная парогазовая смесь SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 и HCl на выходе из конвертора; 7 — охлажденная в испарителе смесь SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , HCl ; 8, 9 — вход и выход водяного охлаждения оболочки конвертора; 10, 11 — вход и выход водяного охлаждения электродов конвертора;
 в — графитовый нагреватель.

Источник: <http://www.silicon-products-GmbH.com>

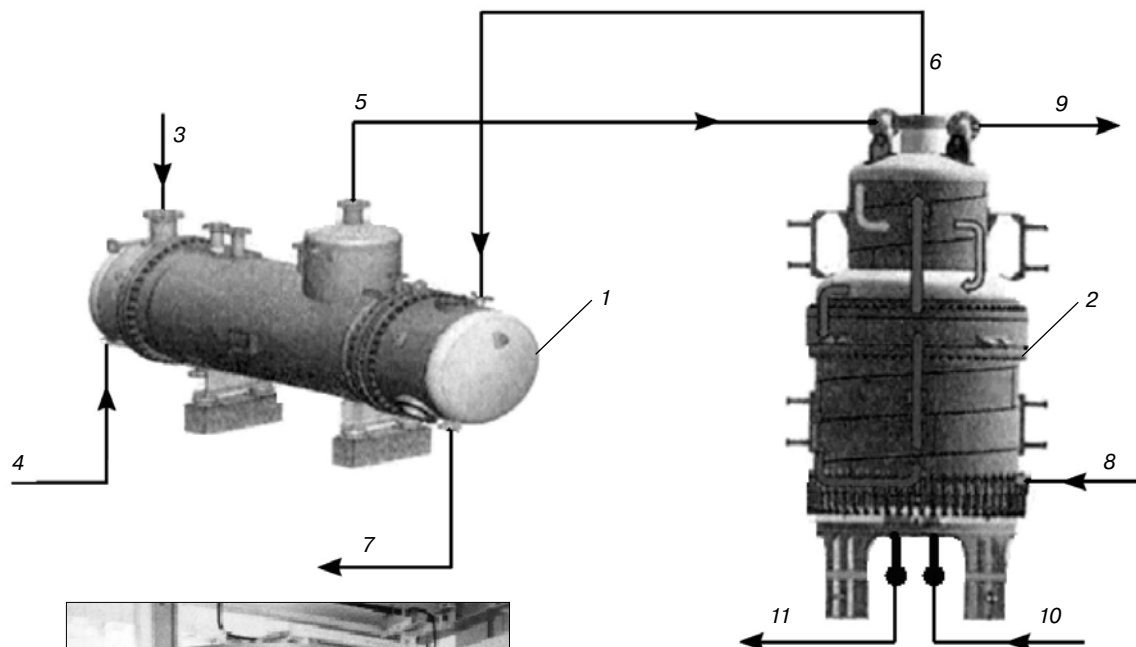
Fig. 4. Tetrachlorosilane to trichlorosilane converter:

(a) converter general appearance: (1) heater, (2) heated heat exchanger;
 (b) evaporator to converter reactant flow diagram: (1) evaporator, (2) converter, (3, 4) liquid SiCl_4 and H_2 directed from evaporator to converter, (5) vapor/gas SiCl_4 and H_2 mixture at converter input, (6) heated converted vapor/gas SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 and HCl mixture at converter output, (7) evaporator-cooled SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 and HCl mixture, (8, 9) converter enclosure water coolant input and output, (10, 11) converter electrode water coolant input and output; (v) graphite heater.

Source: <http://www.silicon-products-GmbH.com>



a



b

v



При использовании меди в качестве катализатора при $P = 30$ МПа скорость процесса гидрохлорирования в 6 раз выше, чем при использовании Fe. Однако медный катализатор имеет и ряд недостатков: порошок Cu пирофорен также, как и поступающая с медью пыль, отвалы, загрязненные медью, плохо как депонировать, так и перерабатывать (медь довольно дорогая и т. д.). Поэтому проводится достаточно большое число исследований, доказывающих предпочтительность использования железа в качестве катализатора (см. табл. 2). Для равномерного распределения железа размалывают вместе с кремнием и гранулируют [40, 41].

Свободная от металлов поверхность частиц кремния в реакции не участвует. При проведении исследований в реакторе кипящего слоя наибольший выход трихлорсилана ~31 % получали при температурах 525—575 °С, давлении 6,1 МПа и времени пребывания > 5 с. Согласно данным термодинамических расчетов, учитывающих основную реакцию (4) и шесть побочных реакций [84], степень конверсии тетрахлорсилана достигает 0,41 при соотношении $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2 = 1 : 5$, давлении 5 МПа и температуре 200 °С. Чтобы увеличить степень конверсии SiCl_4 и выход трихлорсилана, предлагали частицы кремния смешивать с медным или железным катализатором [85]. Смешивание проводили в присутствии водорода при длительности смешивания до 60 мин. и температуре 100—400 °С. В качестве источника меди и

железа могут быть использованы и их оксидные соединения. Кремний для реакции гидрохлорирования должен содержать силициды железа (~1—5 % (мас.)) и его предпочтительно получать гранулированием в воде [86]. При этом соотношение $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2$ в реагирующей смеси поддерживают в пределах 0,25 : 1—4 : 1, температуру — в диапазоне 400—800 °С, давление до 40 МПа. Средний размер зерен кремния должен находиться в пределах 10—1000 мкм, а соответствующие им зерна катализатора должны быть в 30—100 раз меньше по размеру [87].

Сообщалось также [88] об использовании бикатализатора из никеля и меди. Катализатор изготавливают соосаждением гидроксидов меди и никеля. За счет синергетического эффекта катализатор оказывает заметное влияние на степень конверсии SiCl_4 .

Реакцию гидрохлорирования наиболее целесообразно проводить в реакторе кипящего слоя. Существенное преимущество этого типа реакторов — отсутствие температурных градиентов, благодаря интенсивному перемешиванию твердых частиц и газовой фазы. Кроме того, в реактор легко вводить частицы кремния и/или катализатора и отбирать отработанный материал.

Так как процесс проводят при повышенном давлении и относительно высоких температурах, для изготовления реактора необходимо использовать сплавы Ni—Cr—Mo с содержанием хрома не менее 5 % (мас.), железа менее 4 % (мас.), других легирующих элементов 0—10 % (мас.), остальное никель. Наиболее подходящими являются сплавы Inconel 617, Inconel 625, Alloy 59 [89].

Моделирование работы реактора гидрохлорирования проводилось на основании результатов лабораторных испытаний [90], гидродинамику протекающих процессов хорошо интерпретирует модель Кунии—Левеншпиля.

Для создания равномерного температурного поля в реакторе можно использовать микроволновый нагрев [91]. Описан процесс гидрохлорирования, в котором парогазовая смесь $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ перед подачей в реактор предварительно подогревается в специальном нагревателе до температуры 525—575 °С [92].

В качестве конструкционного материала нагревателя и реактора гидрохлорирования используют сплав Incolloy 800 (C ≤ 0,12 %, Si — 1,0 %, Mn ≤ 2,0 %, P ≤ 0,3 %, S — 0,015 %, Cr ~ 19—23 %, Ni — 30—34 %, Ti — 0,15—0,60 %, Al — 0,15—0,60 %, Fe ≥ 38,63 %).

В патентной литературе описаны различные конструкции реакторов гидрохлорирования¹⁰. Схема одного из них, в котором процесс проводят при постоянной температуре (без подвода тепла), приведена на рис. 5 [93].

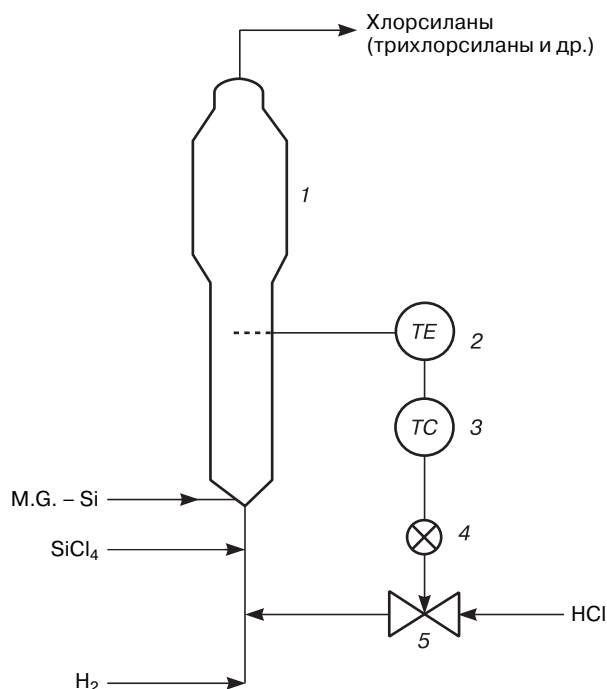


Рис. 5. Схема реактора гидрохлорирования с нулевым подводом тепла [93]:

1 — реактор кипящего слоя; 2 — датчик температуры; 3 — модуль управления; 4 — привод клапана; 5 — клапан

Fig. 5. Schematic hydrochlorination reactor with zero heat supply [93]: (1) fluidized bed reactor, (2) temperature gage, (3) control unit, (4) valve drive, (5) valve

¹⁰ Пат. WO 2010/028878 (2010); Пат. WO 2011/150642 (2011); Пат. CN 102674369 (2012).

Постоянная температура в реакторе поддерживается за счет периодической подачи в объем хлористого водорода. Тепло периодически выделяется в результате взаимодействия HCl с Si .

Для повышения выхода трихлорсилана процесс гидрохлорирования проводят в двух последовательно соединенных реакторах кипящего слоя [94]. С этой же целью предложено в металлургический кремний при расплавлении вводить один из катализаторов из ряда Cu , Ni , Co , Pt , Au , Rh , Pd . Затем при проведении процесса гидрохлорирования на поверхность кремния подают катализатор другого вида из ряда, указанного выше. Такой прием позволяет повысить выход трихлорсилана на 11 % по сравнению с базовым методом [95].

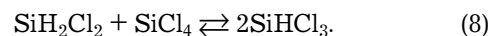
Получение трихлорсилана методом перераспределения или антидиспропорционирования тетрахлорсилана

В этом методе (другие названия — метод редистрибуции или антидиспропорционирования) используется реакция перераспределения (*redistribution*) тетрахлорсилана. В процессе производства кремния, наряду с трихлорсиланом, образуется дихлорсилан. Он возникает в ходе прямого синтеза трихлорсилана, особенно в случае применения катализаторов, а также в процессе осаждения кремния. Термодинамическое изучение поведения SiH_2Cl_2 в Сименс-процессе показало [96, 97], что при давлении 1—5 МПа, мольном соотношении $\text{H}_2 : \text{SiHCl}_3 = 2—50$ и температурах 727—1227 °С наибольшее влияние на выход дихлорсилана оказывает давление. Температура и мольное соотношение газовой смеси $\text{H}_2 : \text{SiHCl}_3$ на выход SiH_2Cl_2 существенного влияния не оказывают. Дихлорсилан, выделяемый из абгазов процесса осаждения кремния, можно после дополнительной очистки использовать в качестве исходного продукта для получения эпитаксиальных слоев, пленок нитрида кремния или силицида вольфрама [98]. Сложность очистки дихлорсилана заключается в близости температур кипения SiH_2Cl_2 (8,4 °С) и хлорида бора BCl_3 (12,6 °С). Необходимо использовать охлаждаемые колонны ректификации, которые работают при повышенном давлении. Возможность использования дихлорсилана как компонента для производства ПКК исследовали в 80-х годах XX в. в рамках проекта NASA на фирме Hemlock Semiconductor [99], а также в одном из предприятий СССР [100]. Предполагалось, что более низкая температура осаждения кремния из дихлорсилана потребует меньшей энергии и, таким образом, снизит производственные затраты. В ходе предварительных испытаний удавалось получать стержни с мелкокристаллической однородной структурой [26, 99, 100] и добиваться более высокого до (40 %) извлечения кремния. Однако скорость роста

стержней при этом незначительно отличалась от процессов с использованием трихлорсилана. Контроль за процессом осложнялся образованием «тумана» в реакторе и осаждением аморфного порошка кремния на базовой плите и вверху реактора.

Небольшие добавки дихлорсилана к трихлорсилану улучшают технико-экономические показатели процесса осаждения кремния. При этом регулирование процесса должно учитывать содержание дихлорсилана в смеси, температуру стержней, их диаметр и количество подаваемой в реактор смеси [101]. Из-за своей нестабильности, пожаро- и взрывоопасных свойств дихлорсилан не получил признания в качестве ключевого (исходного) компонента для осаждения кремния и, начиная с 1990 г., в чистом виде в производстве ПКК не используется [102, 103]. Для многотоннажного производства кремния утилизация дихлорсилана представляет сложную задачу со значительными затратами на нейтрализацию абгазов и сточных вод.

Фирма Dynamic Engineering сообщила о новом методе утилизации ди- и тетрахлорсилана [102, 104]. Метод основан на реакции



Эта реакция экзотермична (+11 ккал/моль SiH_2Cl_2) и сдвигается вправо при понижении температуры. Процесс проводят с помощью катализатора — макропористой анионообменной смолы из стирола и дивинилбензола с функциональной группой из третичных аминов (анионит Dowex M43). Принципиальная схема реактора показана на рис. 6 [102].

Реакторы подобного типа были поставлены фирмой Dynamic Engineering для завода поликремния GCL Solar мощностью 1000 т/год [105, 106]. Из 1000 т/год рециклированного дихлорсилана и 1700 т/год тетрахлорсилана удалось получить 2295 т/год трихлорсилана. При незначительных расходах на оборудование и энергию за счет снижения расхода едкого натрия на нейтрализацию абгазов и сточных вод было сэкономлено ~3825 млн долл. США/год [107].

В дальнейшем процесс активно изучался китайскими исследователями, и получил название «процесса антидиспропорционирования трихлорсилана» или «GCL-процесса». Операцию взаимодействия дихлорсилана и тетрахлорсилана проводили в реакционно-ректификационных колоннах [108—110]. Принципиальная схема одного из способов показана на рис. 7 [110]. Часть SiCl_4 поступает в колонну 19 в виде пара в нижнюю (отгонную или стрипперную часть), а жидкая часть из SiCl_4 и возможных тяжелокипящих примесей проходит через два теплообменника (17, 18). Поток жидкого SiCl_4 по трубопроводу 11 направляют в колонну ректификации на орошение. Загрязненный высококипящими

Рис. 6. Принципиальная схема реактора конверсии смеси SiH_2Cl_2 — SiCl_4 [102]:

1 — реактор диспропорционирования; 2 — сечение реактора и реакционные трубки; 3, 4 — верхняя и нижняя головки реактора; 5 — выпуск; 6 — трубопровод реагирующей смеси SiH_2Cl_2 + SiCl_4 ; 7 — статический смеситель; 8 — рециркуляционная труба; 9 — оболочка для охлаждения реакционных трубок; 10, 11 — нижнее и верхнее сита; 12, 13 — ввод и вывод охлаждающей среды; 14 — рециркуляционный насос; 15, 16 — клапаны управления

Fig. 6. Basic schematic of SiH_2Cl_2 — SiCl_4 mixture conversion reactor [102]:

(1) disproportioning reactor, (2) reactor cross-section and reaction pipes, (3, 4) top and bottom reactor heads, (5) input, (6) SiH_2Cl_2 + SiCl_4 reaction mixture pipeline, (7) static mixer, (8) recirculation pipe, (9) reaction piping cooling enclosure, (10, 11) top and bottom sieves, (12, 13) cooling mixture input and output, (14) recirculation pump, (15, 16) control valves

примесями SiCl_4 периодически выводят из системы (поток 9).

Моделирование и оптимизация процесса, проведенные в работе [111] с помощью программы AspenPlus, позволили найти предпочтительные параметры для его осуществления. При температуре 55 °С, давлении 0,7 МПа и расходе 250 кг/ч достигалась степень конверсии 98—99 %. Достоинством этого способа является использование побочных продуктов SiCl_4 и SiH_2Cl_2 . Для процесса требуются малые затраты на оборудование и незначительный расход энергии. При этом наблюдается увеличение выхода SiHCl_3 на 2—4 % на переделе прямого синтеза и на 3—6 % на стадии рецикла продуктов в Сименс-процессе [104]. Однако метод не дает возможности полностью конвертировать весь возникающий в производстве тетрахлорсилан и поэтому является вспомогательным.

Рис. 7. Принципиальная схема процесса антидиспропорционирования трихлорсилана [110]:

1—3 потоки тетрахлорсилана (SiCl_4), дихлорсилана (SiH_2Cl_2) и газообразного трихлорсилана соответственно; 4 — флегма (преимущественно трихлорсилана); 5 — конечный продукт (чистый трихлорсилан); 6, 8 — трубопроводы продукта (преимущественно тетрахлорсилана); 7 — трубопровод испаренного тетрахлорсилана; 9 — вывод высококипящих остатков; 10 — продукт со средней температурой кипения; 11 — охлажденный тетрахлорсилан; 12 — верхняя ректификационная секция; 13 — средняя секция (реакционная зона), заполненная насадкой с катализатором; 14 — отгонная часть колонны (стриппер-часть); 15 — дефлегматор; 16 — ребойлер; 17 — холодильник разделения; 18 — низкотемпературный холодильник; 19 — колонна реактивной дистилляции

Fig. 7. Basic schematic of trichlorosilane anti-disproportioning process [110]:

(1) trichlorosilane (SiCl_4) flow; (2) dichlorosilane (SiH_2Cl_2) flow; (3) gaseous trichlorosilane flow; (4) reflux liquid (mainly trichlorosilane), (5) final product (pure trichlorosilane), (6, 8) product pipelines (mainly tetrachlorosilane), (7) evaporated tetrachlorosilane pipeline, (9) high boiling point residual fraction output, (10) average boiling point product, (11) cooled tetrachlorosilane, (12) top rectifying section, (13) middle section (reaction zone) with a catalyst head, (14) stripper column section, (15) reflux column, (16) reboiler, (17) separating refrigerator, (18) low-temperature refrigerator, (19) reactive distillation column

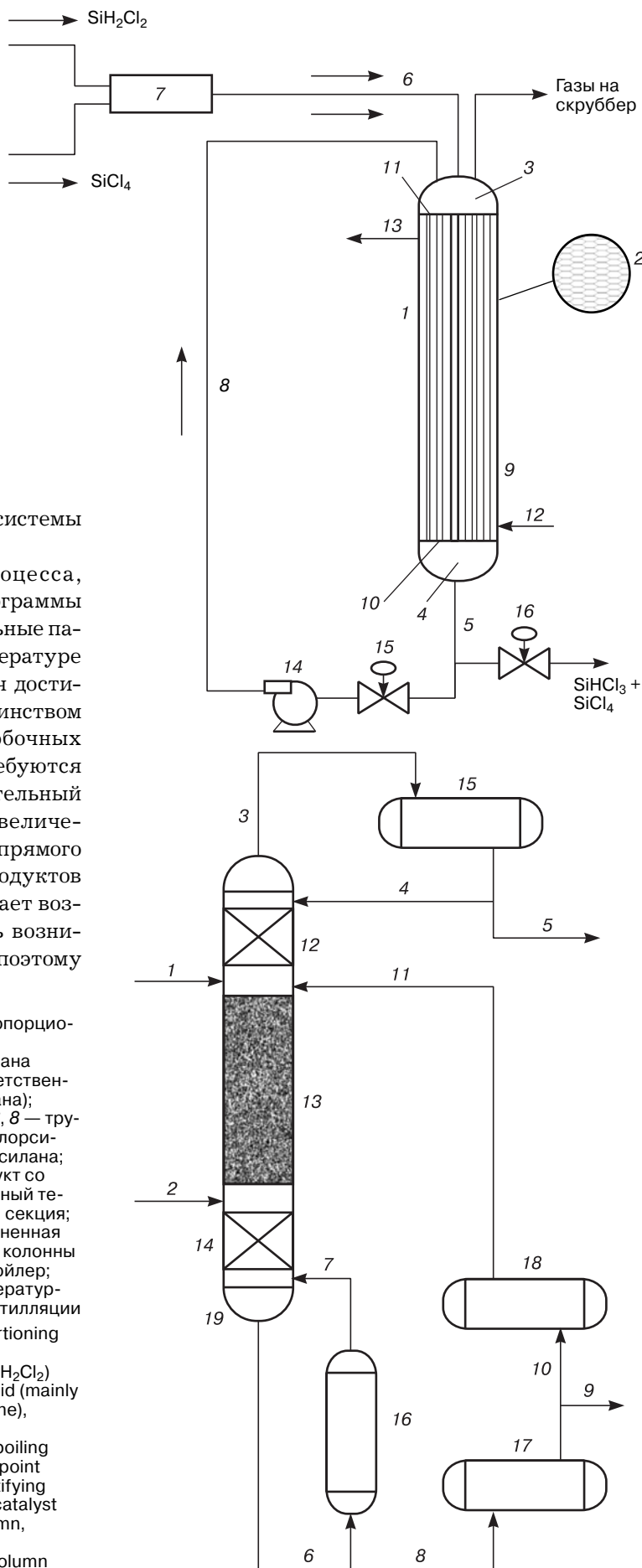


Таблица 4

**Сравнение технических характеристик процессов гидрохлорирования кремния
и гидрирования тетрахлорсилана [118]**

[Comparison of technical parameters of silicon hydrochlorination and tetrachlorosilane hydration methods]

№ п/п	Показатель	Гидрохлорирование кремния	Гидрирование тетрахлорсилана
1	Единичная производственная мощность по SiCl_4 , кг/ч	12500	500—1500
2	Степень конверсии, %	23—28	17—22
3	Реакционная температура, °C	400—600	1200—1300
4	Потребляемая мощность, кВт · ч/кг SiHCl_3	0,4—0,7	2,0—3,5
5	Срок непрерывной работы, дни	150—330	~120
6	Особенности режима работы	Сложность подачи кремниевого порошка в реакционный объем из-за условий герметичности. Особые требования к габаритам и герметичности в связи с использованием высокого давления	Графитовые электроды и углеродные части необходимо регулярно менять. Углерод вовлечен в реакцию при высокой температуре и снижает качество продукции

В работах [112, 113] описаны способы превращения дихлорсилана совместно с тетрахлорсиланом в трихлорсилан на углеродсодержащих катализаторах¹¹ при температурах 50—1000 °C. Несколько иной путь предложен в работе [114]. Смесь SiH_2Cl_2 и SiCl_4 вместе с метаном CH_4 при соотношении $(\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4) : \text{CH}_4 = 1 : 1—1 : 10$ нагревают до температуры 600—1100 °C и затем охлаждают до температуры < 200 °C. В результате реакции образуется метилхлорсилан, который может быть использован для производства кремнийполимеров, гидрофобизации различных материалов, в производстве морозостойкого бетона и др.

В патенте [115] дихлорсилан, выводимый из процесса водородного восстановления трихлорсилана, используют для производства силана. Дихлорсилан в чистом виде или в смеси с другими продуктами направляют в нижнюю часть обогреваемого до 30—100 °C четырехсекционного каталитического реактора. Давление в реакторе составляет 2,5—3,5 МПа, в качестве катализатора используют анионообменную смолу на базе полистирола с четвертичными аминогруппами и *n*-бутиламин. Образующийся в реакторе газ (SiH_4) направляют в нижнюю часть обогреваемой ребойлером ректификационной колонны, а парожидкостную фазу из верхней части реактора — в середину колонны. С верха колонны отбирают очищенный силан, который может быть использован в качестве товарного продукта или для производства кремния. Метод позволяет из дихлорсилана, являющегося отходом производства кремния из трихлорсилана, получить более ценный продукт — силан, повысить эффективность силанового и кремниевого производства. При этом уменьшается эмиссия сточных вод, отвалов и абгазов.

¹¹ Пат. WO 2012 098069 (2012).

**Методы получения трихлорсилана в схемах
производства поликристаллического кремния**

Эффективность производства ПКК находится в непосредственной зависимости от применяемой технологии, аппаратного оформления, расхода трихлорсилана, энергетических показателей. Структура затрат определяется также объемом производства и актуальной рыночной стоимостью ПКК.

Завод по производству ПКК мощностью 3000 т/год с технологической схемой Сименс-процесса (прямой синтез трихлорсилана, колонны ректификации и разделения, реакторы осаждения кремния, регенерация парогазовой смеси и конверсия тетрахлорсилана) расходует электроэнергию в количестве, равном потреблению города с населением 50 тыс. чел. [104].

Преимущество китайских производителей ПКК, по сравнению с конкурентами, достигается с помощью активной поддержки государства и, в том числе, благодаря более низкой стоимости электроэнергии. В то время как в Германии стоимость электроэнергии для промышленных потребителей составляет ~4 цента за 1 кВт · ч, стоимость электроэнергии в Китае не превышает 2 цента за 1 кВт · ч [116].

Использование методов конверсии тетрахлорсилана или гидрохлорирования кремния в схемах производства ПКК уменьшает расход электроэнергии на 20—30 кВт · ч/кг кремния [117]. Сравнение методов гидрохлорирования кремния и гидрирования тетрахлорсилана приведено в табл. 4 [118].

Хотя процесс конверсии тетрахлорсилана обеспечивает получение чистого трихлорсилана и, как результат, более чистого кремния, процесс гидрохлорирования более экономичен.

Ввод в эксплуатацию заводов мощностью более 5000 т/год и широкое использование метода гидрохлорирования (с исходным материалом SiCl_4) выявило следующие недостатки этих схем.

1. Реакторы гидрохлорирования имеют ограниченное масштабирование.

2. Для заводов мощностью 10 тыс. т/год необходимо рециклировать значительное количество тетрахлорсилана. Это сопряжено с большими производственными затратами и капиталовложениями в оборудование.

3. В производстве должен быть занят высококвалифицированный и опытный персонал.

Компромиссным решением для заводов с мощностью более 10 тыс. т/год является совместное использование реакторов прямого синтеза трихлорсилана и реакторов гидрохлорирования, так называемый «гибридный способ» [119, 120]. Особенностью способа также является проведение прямого синтеза трихлорсилана с «турбозагрузкой» реактора кипящего слоя, под которой понимают подачу в реактор дополнительно инертного материала с размером частиц, удельным и насыпным весом, близкими к одноименным параметрам частиц кремния. Этот материал может состоять из кварцевого порошка, стеклянных шариков, оксидов или галогенидов металлов (кроме железа), циркона. Благодаря турбозагрузке температурный профиль в кипящем слое очень равномерен, селективность трихлорсилана превышает 95 %. Экономия электроэнергии составляет 220 тыс. кВт · ч/год.

В работе [121] с помощью программы Aspen Plus были рассмотрены три технологические схемы:

- классический Сименс–процесс, где трихлорсилан получают прямым хлорированием (DC);
- процесс Union Carbide, где трихлорсилан получают гидрохлорированием (HC) и затем диспропорционируют для получения силана;
- «гибридный процесс» (по определению авторов), в котором трихлорсилан получают гидрохлорированием (HC) и используют для осаждения кремния в Сименс–реакторе.

Все процессы смоделированы для производства объемом 2000 т/год.

Согласно расчетам, оптимизация всех процессов позволит сократить годовые затраты от 53 до 88 %. Сименс–процесс показал наименьшие затраты и лучшие экологические показатели, но наименьшую производительность. Наилучшие результаты показал упомянутый выше «гибридный процесс», который показал наиболее высокое извлечение кремния и наиболее высокую прибыль, но уступил Сименс–процессу по экологическим показателям. Процесс Union Carbide оказался наиболее дорогим из трех названных процессов.

Таким образом, Сименс–технология и ее модификация остается привлекательной и актуальной

для производства поликремния. На вводимых в эксплуатацию новых заводах по производству кремния в России и Китае используют модернизированные технологические схемы Сименс–метода. В схемах применяют совмещенные процессы прямого синтеза трихлорсилана и гидрохлорирования кремния в одном аппарате или их комбинации [118—122].

Заключение

Последние данные [123—125] показывают, что китайские и другие известные производители увеличивают объемы производства кремния. Это связано с оживлением спроса и благоприятными предпосылками снижения уровня цен на кремний в 2021 г. Таким образом, потребность производителей кремния в трихлорсилане увеличивается. Так, фирма Hemlock Semiconductor (США), приобрела у фирмы Du Pont de Nemours Inc. (США) производство трихлорсилана [126]. Другие фирмы, для того, чтобы снизить затраты материалов, в том числе трихлорсилана, используют стратегию в направлении повышения эффективности процессов, совершенствования оборудования.

Доминирующей технологией получения поликремния остается Сименс–процесс, при этом прямой синтез трихлорсилана, гидрирование тетрахлорсилана и гидрохлорирование кремния остаются актуальными и постоянно совершенствуются. Большое внимание уделяется процессам на поверхности кремния [127], включая каталитические реакции. Понимание механизмов этих процессов позволит найти новые полезные приложения, снизить энергопотребление, решить экологические проблемы и улучшить качественные показатели кремния полупроводниковой чистоты. Необходимыми элементами аппаратно–технологических схем являются рециклы и совмещенные процессы, например реактивная дистилляция. Они позволяют наиболее полно использовать исходные реагенты, получать ценные сопутствующие продукты и снижать стоимость выпускаемого кремния.

Библиографический список

1. Мировая энергетика. <http://www.eeseaec.org>
2. Colthore A. Lux research utility-scale solar can complete with natural gas by 2025 / www.pv-tech.org/news/31983 (дата обращения: 03.12.2013)
3. US installiert mehr Solarstrom als Gas im Jahr 2015. / www.pv-tech.org/news/us-installed-move-solar-power-than-gas-in-2015 (дата обращения: 06.02.2016)
4. Рыночные перспективы гетероструктурных (HJT) модулей — интрига солнечной энергетики. <https://reen.ru/market-prospects-for-heterojunction-hjt-modules-solar-energy-intrigue/>
5. Global and China's polysilicon market industries, 2019—2023 examined in new market research report. <https://www.whatech.com/markets-research/materials-chemicals/597111-research-report-on-global-and-china-s-polysilicon-market-industries-2019-2023> (дата обращения: 16.06.2020)
6. Photovoltaic I: Polycrystalline Silicon. <https://www.globalmarketmonitor.com> (дата обращения: 27.07.2020)
7. Global and China Polysilicon Industry Report 2019—2023. <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/05/24/1843135/0/en/>

Global-and-China-Polysilicon-Industry-Report-2019-2023.html (дата обращения: 24.02.2020)

8. China's polysilicon output will reach 450,000 tons in 2020. <https://www.funcmater.com/china-s-polysilicon-output-will-reach-450-000-tons-in-2020.html> (дата обращения: 24.02.2020)

9. Polysilicon manufacturers. <https://www.bernreuter.com/poly-silicon/manufacturers/> (дата обращения: 19.10.2020)

10. Taiyang News: Daqo sold more polysilicon than guided in Q2/2020. <http://taiyangnews.info/business/daqo-sold-more-polysilicon-than-guided-in-q22020/> (дата обращения: 18.10.2020)

11. Bellini E. China holds firm on strategy to build self-sufficient domestic polysilicon industry. <https://www.pv-magazine.com/2020/01/20/china-holds-firm-on-strategy-to-build-self-sufficient-domestic-polysilicon-industry/> (дата обращения: 20.01.2020)

12. Kunal Ahuja, Kritika Mamtani. Trichlorosilane Market Size worth over \$10bn by 2025. <https://www.gminsights.com/pressrelease/trichlorosilane-market> (дата обращения: 17.10.2019)

13. Hesse K. Advanced Solar-Grade Si Material // In: Petrova-Koch V., Hezel R., Goetzberger A. (Eds) High-Efficient Low-Cost Photovoltaics. Berlin; Heidelberg: Springer, 2009. P. 45—54. DOI: 10.1007/978-3-540-79359-5_4

14. Яркин В. Н., Кисарин О. А., Реков Ю. В., Червоный И. Ф. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития // Теория и практика металлургии. 2010. № 1–2. С. 114—126.

15. Fabry L., Hesse K. Crystalline Silicon Feedstock Preparation and Analysis // In: Willeke G. P., Weber E. R. (Eds) Semiconductors and Semimetals. V. 87. San Diego: Academic Press, 2012. P. 185—261. DOI: 10.1016/B978-0-12-388419-0.00007-8

16. Ceccaroli B., Pizzini S. Processes // In: Pizzini S. (Ed.) Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications. John Wiley & Sons, Ltd., 2012. P. 21—78. DOI: 10.1002/9781118312193.ch2

17. Fu R., James T. L., Woodhouse M. Economic measurements of polysilicon for the photovoltaic industry: market competition and manufacturing competitiveness // IEEE J. Photovoltaics. 2015. V. 5, N 2. P. 515—524. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2388076

18. Coleman L. The Chemistry of Silicon Hydrochlorination. <http://www.consultant-on-demand.net/> (дата обращения: 17.10.2019)

19. Crawford A. Cost saving of using a metallurgical grade silicon with higher trichlorosilane yield in the hydrochlorination based polysilicon process // Silicon for the Chemical and Solar Industry XIII. Kristiansand (Norway), 2016. P. 201—217. <https://www.ntnu.no/trykk/publikasjoner/Silicon%20for%20the%20chemical%20and%20solar%20industry%20XIII/HTML/files/assets/common/downloads/page0209.pdf>

20. Samori H., Enocuchi M., Aimoto T. et al. Effect of trace elements in metallurgical silicon on trichlorosilane synthesis reaction // Silicon for the Chemical Industry III. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 1996. P. 157—167.

21. Kürschner U., Pätzold U., Hesse K., Lieske H. Studies on trichlorosilane syntheses // Silicon for the Chemical Industry VII. Tromsø-Bergen (Norway), 2004. P. 177—178.

22. Hesse K., Pätzold U. Survey over the TCS process // Silicon for Chemical Industry VIII. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 2006. P. 157—166.

23. Kürschner U., Radnik J., Lieske H. On Reasons for Selectivity Losses in TCS Synthesis // In: Auner N., Weis J. (Ed.) Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials. V. 1. New York; Amsterdam: Wiley-VCH, 2005. 1020 p. (P. 119—125). DOI: 10.1002/9783527618224.ch2a

24. Dropka N., Hoang D. L., Küvshnev U., Martin A., Pätzold U., Hesse K., Lieske H. Kinetic studies on trichlorosilane synthesis // Silicon for Chemical Industry VIII. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 2006. P. 167—180.

25. Demin A. Reaktionstechnische Untersuchungen zur Hydrochlorierung von metallurgischem Silicium: Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr. Ing.) genehmigte Abhandlung. Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, 2012. <https://elib.uni-stuttgart.de/handle/11682/1374>

26. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф., Шварцман Л. Я., Яркин В. Н., Салли И. В. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992. 408 с.

27. Kanner B., Lewis K. M. Commercial production of silanes by the direct synthesis // In: Lewis K. M., Rethwisch D. G. (Ed.) Catalyzed Direct Reaction of Silicon. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993. 644 p. (P. 1—66).

28. Breneman W. C. Direct synthesis of chlorosilanes and silan // In: Lewis K. M., Rethwisch D. G. (Ed.) Catalyzed Direct Reaction of Silicon. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993. 644 p. (P. 441—457).

29. Liebisch S., Weidhaus D., Weiss T. Integrated loops: a prerequisite for sustainable and environmentally friendly polysilicon production // Photovoltaics International Journal. 2010. P. 44—51.

30. Noll W. Chemie und Technologie der Silicone. Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1960. 460 p.

31. Voorhoeve R. J. H. Organosilanes: Precursors to Silicones. New York: Elsevier, 1967. 437 p.

32. Chigondo F. From Metallurgical-Grade to Solar-Grade Silicon: An Overview // Silicon. 2018. V. 10. P. 789—798. DOI: 10.1007/s12633-016-9532-7

33. Andersen G. J., Hoel J. O., Rong H., Øye H. A. Selectivity and Reactivity of the Trichlorosilane Process. <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconIX/352-Andersen.pdf>

34. Demin A., Montsch T., Klemm E. Untersuchungen der Induktionsphase der Hydrochlorierung von metallurgischem Silicium // Chem. Ing. Techn. 2011. V. 83, N 10. P. 1728—1733. DOI: 10.1002/cite.201100069

35. Rong H. M., Forwald K. et al. Quality criteria for silicon used for organo-silicon industry // In: Lewis K. M., Rethwisch D. G. (Ed.) Catalyzed Direct Reaction of Silicon. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993. 644 p. (P. 93—105).

36. Bonitz E. Reaktionen des elementaren Siliciums // Angewandte Chemie. 1966. V. 78, Iss. 9. P. 475—482. DOI: 10.1002/ange.19660780903

37. Bade S., Hoffmann U. Development of a new reactor for combined comminution and chemical reaction // Chem. Eng. Comm. 1996. V. 143, Iss. 1. P. 169—193. DOI: 10.1080/00986449608936440

38. Patent 102006027273 (DE). Verfahren zur Gewinnung von Reinstsilizium / B. Beck, T. Neußer, T. Müller, 2006. <https://patentimages.storage.googleapis.com/82/49/da/a6bd219f1bde8c/DE102006027273B3.pdf>

39. Patent 102009014562 (DE). Aufreinigung von metallurgischem Silizium / A. Petrik, Ch. Schmid, J. Hahn, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/c6/45/f7/7ecc679b4f89de/DE102009014562A1.pdf>

40. Nygaard L., Brekken H., Lie H. U., Lie H. U., Magnussen Th. E., Sveine A. Water Granulation of Ferrosilicon and Silicon Metal // In: INFACON 7. Trondheim (Norway), 1995. P. 665—671. <https://www.pyro.co.za/InfaconVII/665-Nygaard.pdf>

41. Patent 0402665A3 (EP). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallpulver / P.-A. Lundström, A. West, G. A. Andersson, Ju. Mägi, 1993. <https://patentimages.storage.googleapis.com/33/ae/8f/7e6410a1174279/EP0402665B1.pdf>

42. Patent 2003018207A1 (WO). Procédé de suppression d'impuretés a partir de résidus contenant du silicium / H. M. Rong, H. Sørheim, H. A. Øye, 2003. <https://patentimages.storage.googleapis.com/97/79/08/a2aldebf71b5ea/WO2003018207A1.pdf>

43. Patent 3230590A1 (DE). Verfahren zur herstellung von trichlorosilan und siliciumtetrachlorid aus silicium und chlorwasserstoff / T. Ito, H. Hori, 1985.

44. Patent 4176710A (US). Fluidized bed reactor / J. Gansauge, J. Muschi, H. Freudlsperger, 1979. <https://patentimages.storage.googleapis.com/ae/64/48/43daa1a905c253/US4176710.pdf>

45. Patent 1586537B1 (EP). Verfahren zur Herstellung von Trichlormonosilan / B. Pflügler, G. Traunsperger, W. Dr. Grünleitner, 2005. <https://patentimages.storage.googleapis.com/07/56/85/0c5a9ee2f8fe18/EP1586537B1.pdf>

46. Patent 2013037639A1 (WO). Verwertung niedrigsiedender verbindungen in chlorsilan-prozessen / H. Seiler, N. Schladerbeck, H. Mertsch, F. Becker, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/b3/c6/28/b3d55daf434934/WO2013037639A1.pdf>

47. Patent 20090016947A1 (US). Recycling of high-boiling compounds within an integrated chlorosilane system / L. Fabry, U. Paetzold, M. Stepp, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/92/c7/d2/e031d445e89e00/US20090016947A1.pdf>

48. Patent 9533279B2 (US). Method and apparatus for manufacturing trichlorosilane / N. Tachino, H. Takesue, H. Satoh, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/6c/3e/f9/29afadd2d67224/US9533279.pdf>

49. Patent 20110129402A1 (US). Method of producing trichlorosilane (TCS) rich product stably from hydrogenation of silicon tetra chloride (STC) in fluidized gas phase reactor (FBR) and the structure of the reactor / Yong Chae Chee, Tetsunori Kunimune, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/4b/e7/e1/ebbe96cab5800a/US20110129402A1.pdf>

50. Patent 3017298B1 (EP). Analyse der zusammensetzung eines gases oder eines gasstromes in einem chemischen reaktor und ein verfahren zur herstellung von chlorsilanen in einem wirbelschichtreaktor / Th. Goebel, W. Haeckl, W. Muenzer, U. Paetzold, N. Sofina, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/35/eb/66/2f6286019a636d/EP3017298B1.pdf>

51. Аркадьев А. А., Назаров Ю. Н., Кох А. А., Чапыгин А. М., Новиков А. В. Влияние давления на соотношение трихлорсилана и тетраоксида кремния в парогазовой смеси, образующейся в процессе прямого синтеза трихлорсилана // Цветные металлы. 2012. № 7. С. 62—64.

52. Fischer C., Wolf E. Zur Darstellung von Trichlorosilan durch Hydrochlorierung von reinem Silicium bei 300—800 °C // Z. Anorg. und Allg. Chem. 1964. V. 333, N 1–3. P. 46—53. DOI: 10.1002/zaac.19643330108

53. Patent 1942280A1 (DE). Verfahren zur Herstellung von Halogensilanen / R. Schwarz, E. Meyer-Simon, 1971.
54. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. Т. 3. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 744.
55. Patent 4044109A (US). Process for the hydrochlorination of elemental silicon / H.-J. Kotsch, H.-J. Vahlensieck, W. Josten, 1977. <https://patentimages.storage.googleapis.com/51/c8/56/6a0ec6056bc8ee/US4044109.pdf>
56. Ehrich H., Lobreyer T., Hesse K., Lieske H. Some phenomenological and mechanistic aspects of the use of copper as catalyst in trichlorosilane synthesis // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000. V. 130. P. 2267—2272. DOI: 10.1016/S0167-2991(00)80806-X
57. Иванов В. Н., Трубицын Ю. В. Развитие конструкции реакторов псевдоожиженного слоя для синтеза трихлорсилана // *Цветные металлы*. 2013. № 7. С. 51—57.
58. Jain M. P., Sathiyamoorthy D., Rao V. G. Studies on hydrochlorination of silicon in a fluidized bed reactor // *Indian Chem. Engineering*. 2010. V. 51, N 4. P. 272—280. DOI: 10.1080/00194500903444417
59. Mui J. Y. P. Corrosion Mechanism of Metals and Alloys in the Silicon-Hydrogen-Chlorosilane System at 500 °C // *Corrosion*. 1985. V. 41, Iss. 2. P. 63—69. DOI: 10.5006/1.3581973
60. Patent 3640172C1 (DE). Reactor of nickel-containing material for reacting granular Si-metal-containing material with hydrogen chloride to form chlorosilanes / K. Ruff, 1988.
61. Kraus Ch. Korrosionsverhalten metallischer und keramischer Werkstoffe in Prozeßgasen zur Herstellung von Silarsilizium: Diss. Aachen: Techn. Hochschule, 2002. 156 p.
62. Бокшицкая Н. А., Мещерякова И. Д., Колпенская А. В. и др. Коррозионная стойкость материалов в условиях производства хлорсиланов. М.: НИИТЭХИМ, 1985. 30 с.
63. Aller J., Ellingwood K., Jacobson N., Gannon P. High temperature chlorosilane corrosion of AISI 316L // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163, N 8. P. 425—458. DOI: 10.1149/2.0751608jes
64. Patent 102015205727A1 (DE). Fluidized bed reactor for the production of chlorosilanes / M. Babl, S. Liebishev, 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/90/7c/eb/9d3f1f35ba5fb7/DE102015205727A1.pdf>
65. Ivanov V. N., Trubitsin Yu. V. Approaches to hydrogenation of silicon tetrachloride in polysilicon manufacture // *Russ. Microelectron.* 2011. V. 40, N 8. P. 559—561. DOI: 10.1134/S1063739711080099
66. Ipatiew W., Dolgow B. Über Hydrierung und Zerfall von silizium-organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen und Drucken (Vorläufige Mitteilung) // *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 1929. V. 62, N 5. P. 1220—1226.
67. Patent 4170667 (US). Process for manufacturing pure polycrystalline silicon / M. A. Rodgers, 1979. <https://patentimages.storage.googleapis.com/48/c3/c5/d313ee70534a40/US4170667.pdf>
68. Patent 4217334A (US). Process for the production of chlorosilanes. W. Weigert, E. Meyer-Simon, R. Schwarz, 1980. <https://patentimages.storage.googleapis.com/de/4b/9b/f82584e72dadbf/US4217334.pdf>
69. Zhou Y.-M., Fand W.-B., Li Y.-G., Nie Z.-F., Ma W.-H., Dai Y.-N., Hou Y.-Q. Equilibrium concentrations of SiHCl₃ and SiCl₄ in SiCl₄-H₂ system for hydrogenation of SiCl₄ to SiHCl₃ // *J. Chem. Eng. Jpn.* 2017. V. 50, N 12. P. 871—877. DOI: 10.1252/jcej.16we321
70. Kunishi N., Moriyama Y., Fuwa A. Kinetics of the conversion of silicon tetrachloride into trichlorosilane obtained through the temperature control along a plug-flow reactor // *Int. J. Chem. Kinetics*. 2016. V. 48, N 1. P. 45—57. DOI: 10.1002/kin.20969
71. PST and DEI Launch Large Scale Silicon Tetrachloride Converter for Polysilicon Market. <https://www.cnbc.com/2010/11/12/pst-and-dei-launch-large-scale-silicon-tetrachloride-converter-for-polysilicon-market-solar-and-semiconductor-polysilicon-provider-offers-largest-single-train-stc-converter.html>
72. Patent 9217609 (US). Apparatus and methods for conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane / S. Fahrenbrück, B. Hazeltine, A. Schweyen, S. Skinner, 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/e2/ec/52/8f5a1b0c621d25/US9217609.pdf>
73. Patent 2595620A (US). Hydrogenation of halogenosilanes / G. H. Wagner, C. H. Erickson, 1952. <https://patentimages.storage.googleapis.com/5a/c5/84/36b86273ac5704/US2595620.pdf>
74. Mui J. Y. P., Seyferth D. Investigation of the hydrogenation of SiCl₄. Final Report DOE/JPL, Contract No. 955382. Cambridge (M.A.): Massachusetts Institute of Technology, 1981.
75. Mui J. Y. P. Investigation of the Hydrogenation of SiCl₄. Final Report DOE/JPL, Contract No. 956061. Bellingham (M.A.): Solarelectronics Inc., 1983.
76. Ingle W. M., Peffley M. S. Kinetics of the hydrogenation of silicon tetrachloride // *J. Electrochem. Soc.* 1985. V. 132, N 5. P. 1236—1240. DOI: 10.1149/1.2114078
77. Lehnen R. J. Untersuchungen zur katalysierten Hydrochlorierung von metallurgischem Silizium mit Siliziumtetrachlorid und Wasserstoff in einem Laborfestbettreaktor: Diss. zur Erlangung des Grades Dr. Bochum, 2002. 173 p.
78. Ding W.-J., Wang Z.-B., Yan J.-M., Xiao W.-D. CuCl — catalyzed hydrogenation of silicon tetrachloride in the presence of silicon: mechanism and kinetic modeling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53, N 43. P. 16725—16735. DOI: 10.1021/ie503242t
79. Sill T., Buchholz S., Weber R., Mleczko L. Thermodynamic, mechanistic and reaction engineering aspects of hydrochlorination of silicon // In: *Silicon for the Chemical Industry*. Trondheim (Norway), 2000. P. 107—120.
80. Hoel J. O., Andersen G., Røe, T., Rong H. Maximizing trichlorosilane production in the reaction between silicon, silicon tetrachloride and hydrogen // In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*. Bergen-Ulvik (Norway), 2012. P. 157—166.
81. Bohmhammel K., Roewer G., Walter H. Hydrodehalogenation of chlorosilanes in the presence of metal silicides: experimental studies of gas and solid phase composition related to thermodynamic calculations // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 91, N 21. P. 3879—3882. DOI: 10.1039/FT9959103879
82. Walter H., Roewer G., Bohmhammel K. Mechanism of the silicide-catalysed hydrodehalogenation of silicon tetrachloride to trichlorosilane // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V. 92, N 22. P. 4605—4608. DOI: 10.1039/FT9969204605
83. Röver I., Acker K., Bohmhammel K., Roewer G., Hesse K., Pätzold U. The catalytic hydrodehalogenation of chlorosilanes — the crucial point of electron-grade silicon // In: *Silicon for the Chemical Industry VI*. Trondheim (Norway), 2002. P. 209—224.
84. Wu J., Chen Z., Ma W., Dai Y. Thermodynamic estimation of silicon tetrachloride to trichlorosilane by a low temperature hydrogenation technique // *Silicon*. 2017. V. 9, N 1. P. 69—75. DOI: 10.1007/s12633-015-9353-0
85. Patent 7056484 (US). Method for producing trichlorosilane / A. Bulan, R. Weber, 2006. <https://patentimages.storage.googleapis.com/fc/c8/f7/634afcabab971a/US7056484.pdf>
86. Patent 2002022501A1 (WO). Method for producing trichlorosilane / A. Bulan, R. Weber, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/ee/66/63/cd03538edaff68/WO2002022501A1.pdf>
87. Patent 2002022500A1 (WO). Verfahren zur herstellung von trichlorosilan / A. Bulan, R. Weber, L. Mleczko, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/2c/1d/36/130ba865b2d364/WO2002022500A1.pdf>
88. Patent 108855091 (CN). The catalyst and preparation method thereof of trichlorosilane is prepared for silicon tetrachloride cold hydrogenation / Sun Yongshi, Fan Xiecheng et al., 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d7/87/b6/2442318a1ce15c/CN108855091A.pdf>
89. Patent 2002049754A1 (WO). Fluidised bed reactor made of a nickel-chrome-molybdenum-alloy for the synthesis of trichlorosilane / M. Pfaffelhuber, R. Weber, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d0/eb/83/e7bae271ee3b32/WO2002049754A1.pdf>
90. Colomb M., Palanki S., Sylvester N. D. Modeling the hydrochlorination reaction in a laboratory-scale fluidized bed reactor // *Powder Technol.* 2016. V. 292. P. 242—250. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.12.044
91. Patent 19534922 (DE). Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan und Silicium / R. Griebhammer, F. Köppl, F. Schrieder, 1997.
92. Hazeltine B. Advances in hydrochlorination technology within a polysilicon plant // In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*, Bergen-Ulvik (Norway), 2012. P. 167—175.
93. Patent 20110311398A1 (US): Zero-heat-burden fluidized bed reactor for hydro-chlorination of SiCl₄ and M.G.-Si / Kuyen Li, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/86/c0/6e/34e838132862f4/US20110311398A1.pdf>
94. Patent 109694077 (CN). A kind of converting silicon tetrachloride is the device and method of trichlorosilane / Fan Xiecheng, Liu Xiping, Qin Wenjun et al., 2019. <https://patentimages.storage.googleapis.com/93/f2/e2/03e25cf630c545/CN109694077A.pdf>
95. Patent 10065864 (US). Method of preparing trichlorosilan / G. H. Kim, J. H. Kim, K. H. Park, D. H. Lee, 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/25/4b/66/389b857887cbf4/US10065864.pdf>
96. Patent 20150158732A1 (US). Process for producing trichlorosilane / S. Gandhi, B. Hazeltine, 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a2/d7/48/2d9374e9d02687/US20150158732A1.pdf>
97. Dongming Song, Yangting Hou, Gang Xie, Zhuohuang Ma. Thermodynamic behavior of SiH₂Cl₂ in polysilicon production by Siemens process // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 712—715. P. 325—328. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.712-715.325
98. Яркин В. Н., Петрик А. Г., Фалькевич Э. С. Выбор метода промышленного получения дихлорсилана // *Цветные металлы*. 1988. № 6. С. 70—73.
99. Mc Cormick J. R., Arvidson A. N., Sawyer D. H., Müller D. M. Development of a polysilicon process based on chemical vapor deposition of dichlorosilane in an advanced Siemen's reactor: final report. Hemlock Semiconductor Corp., 1983.

100. Чашин Ю. М., Яркин В. Н., Петрик А. Г., Гашенко В. С. Состав и строение стержней кремния, полученных в процессе водородного восстановления дихлорсилана // Цветные металлы. 1989. № 5. С. 86—87.
101. Patent 20170058403A1 (US). Dichlorosilane compensating control strategy for improved polycrystalline silicon growth. J. V. Bucci, M. R. Stachowiak, C. A. Stibitz, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/7c/71/09/0af4540d94ffbb/US20170058403A1.pdf>
102. Patent 20100150809A1 (US). Enhancements for a chlorosilane redistribution reactor / J. M. Bill, C. W. Merkh, C. L. Griffith III, 2010. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3e/19/70/b8833fb94b561b/US20100150809A1.pdf>
103. Mauritis J. E. A. Silicon production // In: Treatise on Process Metallurgy. V. 3: Industrial Processes, Pt A. Amsterdam: Elsevier, 2014. 1097 p. (P. 945).
104. Bill J., Drumm K., Li Kuyen. Strategies for new entrants into polysilicon // Proc. Int. Solar Energy Expo 8 Conference. Kintex (Korea), 2010.
105. Staff B. GCL Solar Completes DCS Redistribution with Dynamic Engineering. <https://www.benzinga.com/press-releases/b63908/gcl-solar-completes-dcs-redistribution-with-dynamic-engineering>
106. Osborne M. Dynamic Engineering completes largest DCS project for GCL Solar. https://www.pv-tech.org/dynamic_engineering_completes_largest_dcs_project_for_gcl_solar/
107. Merkh C., Sun Xiaojing. Polysilicon plan waste recycling. <https://www.renewableenergyworld.com/baseload/polysilicon-plant-waste-recycling/#gref>
108. Patent 101955187 (CN). Method and apparatus for preparing trichlorosilane through rectification by using proportionate reaction / Huang Guoqiang, Wang Guofeng, Wang Hongxing, Hua Chao, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/c7/8c/69/bdbdc0d75a12e7/CN101955187B.pdf>
109. Patent 102491341A (CN). Reactive distillation device for preparing trichlorosilane from mixed chlorosilane and method for device / Liu Chunjiang, Duan Changchun, Huang Zheqing, Huang Guoqiang, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/fa/28/5c/7c3d256990284c/CN102491341A.pdf>
110. Patent 103086380A (CN). Method and device for treating dichlorosilane waste by utilizing reactive distillation / Huang Guoqiang, Sun Shuaishuai, Wang Hongxing, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/75/13/64/7bce901d8891c9/CN103086380A.pdf>
111. Zhu Y.-Q., Zong B., Wang X.-B., Tang D.-C., Dong H.-T., Wei D.-L., Wang T.-H. Research and optimization on preparation of trichlorosilane by anti-disproportionation method // Chem. Engineering (Chin.). 2016. V. 44, N 3. P. 64—67. DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2016.03.013
112. Ju Young Lee, Woo Hyung Lee, Yong-Ki Park, Hee Young Kim, Na Young Kang, Kyung Byung Yoon, Won Choon Choi, O-Bong Yang. Catalytic conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane for a poly-Si process // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. V. 105. P. 142—147. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.06.009
113. Patent 101242437B1 (KR). Manufacturing method for trichlorosilane / W. C. Choi, Y. K. Park, H. Y. Kim, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3e/da/b2/53711dac12c035/KR101242437B1.pdf>
114. Patent 2009147028A1 (WO). Method for converting silicon tetrachloride or mixtures of silicon tetrachloride and dichlorosilane using methane / M. Stepp, U. Pätzold, H. Voit, R. Weidner, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/cc/7c/ac/45f5953a1b50ad/WO2009147028A1.pdf>
115. Patent 102874817 (CN). Method for preparing silane by disproportionating dichlorosilane / Li Bo, Gorg Yousheng, Tan-chuan Richard, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a3/1a/86/423ae5e7f57ebc/CN102874817A.pdf>
116. Wacker stellt Jahresprognose 2020 wegen Coronakrise unter Vorbehalt. <https://www.wacker.com/cms/de-de/about-wacker/press-and-media/press/press-releases/detail-139777.html>
117. Ceccaroli B., Lohne O., Øvrelid E. J. New advances in polysilicon processes correlating feedstock properties and good crystal and wafer performances // Phys. Status Solidi C. 2012. V. 9, N 10—11. P. 2062—2070. DOI: 10.1002/pssc.201100167
118. Yan D. Siemens Process // In: Yang D. (Ed.) Handbook of Photovoltaic Silicon. Berlin; Heidelberg: Springer, 2019. P. 37—68. DOI: 10.1007/978-3-662-56472-1_4
119. Chee Y., Kunimune T. 10000 MTA polysilicon plan commercialization comparison // News & Information for Chemical Engineering. 2014. V. 32, N 3. P. 339—355. <https://www.cheic.org/PDF/NICE/NI32/NI32-3-0339.pdf>
120. Patent 20120114546A1 (US). Hybrid TCS-siemens process equipped with 'turbo charger' FBR; method of saving electricity and equipment cost from TCS-siemens process polysilicon plants of capacity over 10,000 MT/YR / Y. Chee, T. Kunimune, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/5f/09/f8/23c73bf5ea794c/US20120114546A1.pdf>
121. Ramírez-Márquez C., Vidal Otero M., Vázquez-Castillo J. A., Martín M., Segovia-Hernández J. G. Process design and intensification for the production of solar grade silicon // J. Cleaner Production. 2018. V. 170. P. 1579—1593. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.126
122. Митин В. В., Кох А. А. Развитие рынка и технологии производства поликристаллического кремния // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 2. С. 99—106. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-99-106
123. Anu Bhambhani. GCL – Poly Adding 10000 MT Granular Silicon Capacity. <http://taiyangnews.info/business/gcl-poly-adding-10000-mt-granular-silicon-capacity/> (дата обращения: 03.02.2021)
124. Anu Bhambhani. Increased Demand For Mono-Grade Polysilicon & Higher ASP enabled Dago New Energy. <http://taiyangnews.info/business/daqos-q32020-net-income-grew-to-20-8-million/> (дата обращения: 25.11.2020)
125. REC Silicon could restart poly production at Moses Lake. <https://www.pv-magazine.com/2020/10/29/rec-silicon-could-restart-poly-production-at-moses-lake/> (дата обращения: 29.10.2020)
126. DuPont Divests Trichlorosilane Business and its Stake in Hemlock Semiconductor Joint Venture. https://s23.q4cdn.com/116192123/files/doc_news/2020/09/HSC-and-TCS-Release_FINAL-9.9.20.pdf (дата обращения: 09.09.2020)
127. Yadav Sh., Singh Ch. V. Molecular adsorption and surface formation reactions of HCl, H₂ and chlorosilanes on Si(100)-c(4×2) with applications for high purity silicon production // Appl. Sur. Sci. 2019. V. 475. P. 124—134. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.253>

Статья поступила в редакцию 30 января 2021 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2021, vol. 24, no. 1, pp. 5—26.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-5-26

Methods of trichlorosilane synthesis for polycrystalline silicon production

V. N. Jarkin¹, O. A. Kisarin², T. V. Kritskaya^{2,§}

¹ *Wachendorff-Chemie GmbH, 15 Langbaurchstraße, Troisdorf-Spich 53842, Germany*

² *Engineering Educational and Scientific Institute of Zaporozhye National University, 226 Soborny Ave., Zaporizhzhia 69006, Ukraine*

Abstract. Novel technical solutions and ideas for increasing the yield of solar and semiconductor grade polycrystalline silicon processes have been analyzed. The predominant polycrystalline silicon technology is currently still the Siemens

Information about authors:

Vladimir N. Jarkin¹: Cand. Sci. (Eng.), PhD (dr.vladimir_jarkin@t-online.de); **Oleg A. Kisarin²:** PhD, Assistant Professor (okisarin@gmail.com); **Tatyana V. Kritskaya^{2,§}:** Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of Department (krytskaja2017@gmail.com); <https://orcid.org/0000-0001-6933-0460>

§ Corresponding author

process including the conversion of technical grade silicon (synthesized by carbon–thermal reduction of quartzites) to trichlorosilane followed by rectification and hydrogen reduction. The cost of product silicon can be cut down by reducing the trichlorosilane synthesis costs through process and equipment improvement. Advantages, drawbacks and production cost reduction methods have been considered with respect to four common trichlorosilane synthesis processes: hydrogen chloride exposure of technical grade silicon (direct chlorination, DC), homogeneous hydration of tetrachlorosilane (conversion), tetrachlorosilane and hydrogen exposure of silicon (hydro chlorination silicon, HC), and catalyzed tetrachlorosilane and dichlorosilane reaction (redistribution of anti–disproportioning reaction). These processes remain in use and are permanently improved. Catalytic processes play an important role on silicon surface, and understanding their mechanisms can help find novel applications and obtain new results. It has been noted that indispensable components of various equipment and process designs are recycling steps and combined processes including active distillation. They provide for the most complete utilization of raw trichlorosilane, increase the process yield and cut down silicon cost.

Keywords: trichlorosilane synthesis, polycrystalline silicon, silicon, polysilicon, Siemens process

References

- World energy. (In Russ.). <http://www.eeseaec.org>
- Colthore A. Lux research utility–scale solar can compete with natural gas by 2025. https://www.pv-tech.org/lux_research_utility_scale_solar_can_compete_with_natural_gas_by_2025 (accessed: 03.02.2021)
- US installiert mehr solarstrom als gas im Jahr 2015. <https://www.pv-tech.org/> (accessed: 06.02.2016)
- Market Prospects for Heterojunction (HJT) Modules — Solar Energy Intrigue. (In Russ.). <https://renen.ru/market-prospects-for-heterojunction-hjt-modules-solar-energy-intrigue/>
- Global and China's Polysilicon market industries, 2019—2023 examined in new market research report. <https://www.whatech.com/markets-research/materials-chemicals/597111-research-report-on-global-and-china-s-polysilicon-market-industries-2019-2023> (accessed: 16.06.2020)
- Photovoltaic I: Polycrystalline Silicon. <https://www.globalmarketmonitor.com> (accessed: 27.07.2020)
- Global and China Polysilicon Industry Report 2019–2023. <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/05/24/1843135/0/en/Global-and-China-Polysilicon-Industry-Report-2019-2023.html> (accessed: 24.02.2020)
- China's polysilicon output will reach 450,000 tons in 2020. <https://www.funccmater.com/china-s-polysilicon-output-will-reach-450-000-tons-in-2020.html> (accessed: 24.02.2020)
- Polysilicon manufacturers. <https://www.bernreuter.com/poly-silicon/manufacturers/> (accessed: 19.10.2020)
- Taiyang News: Daqo sold more polysilicon than guided in Q2/2020. <http://taiyangnews.info/business/daqo-sold-more-polysilicon-than-guided-in-q22020/> (accessed: 18.10.2020)
- Bellini E. China holds firm on strategy to build self-sufficient domestic polysilicon industry. <https://www.pv-magazine.com/2020/01/20/china-holds-firm-on-strategy-to-build-self-sufficient-domestic-polysilicon-industry/> (accessed: 20.01.2020)
- Kunal Ahuja, Kritika Mamtani. Trichlorosilane Market Size worth over \$10bn by 2025. <https://www.gminsights.com/pressrelease/trichlorosilane-market> (accessed: 17.10.2019)
- Hesse K. Advanced Solar–Grade Si Material. In: Petrova–Koch V., Hezel R., Goetzberger A. (Eds) *High–Efficient Low–Cost Photovoltaics*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2009, pp. 45–54. DOI: 10.1007/978-3-540-79359-5_4
- Yarkin V. N., Kisarin O. A., Rekov Yu. V., Chervonyi I. F. Silicon for solar energy: technology competition, market influence, development problems. *Teoriya i praktika metallurgii*. 2010, no. 1–2, pp. 114–126. (In Russ.)
- Fabry L., Hesse K. Crystalline Silicon Feedstock Preparation and Analysis. In: Willeke G. P., Weber E. R. (Eds) *Semiconductors and Semimetals*. Vol. 87. San Diego: Academic Press, 2012, pp. 185–261. DOI: 10.1016/B978-0-12-388419-0.00007-8
- Ceccaroli B., Pizzini S. Processes. In: Pizzini S. (Ed.) *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*. John Wiley & Sons, Ltd., 2012, pp. 21–78. DOI: 10.1002/9781118312193.ch2
- Fu R., James T. L., Woodhouse M. Economic measurements of polysilicon for the photovoltaic industry: market competition and manufacturing competitiveness. *IEEE J. Photovoltaics*. 2015, vol. 5, no. 2, pp. 515–524. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2388076
- Coleman L. *The Chemistry of Silicon Hydrochlorination*. <http://www.consultant-on-demand.net/> (accessed: 17.10.2019)
- Crawford A. Cost saving of using a metallurgical grade silicon with higher trichlorosilane yield in the hydrochlorination based polysilicon process. In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XIII*. Kristiansand (Norway), 2016, pp. 201–217. <https://www.ntnu.no/trykk/publikasjoner/Silicon%20for%20the%20chemical%20and%20solar%20industry%20XIII/HTML/files/assets/common/downloads/page0209.pdf>
- Samori H., Enocuchi M., Aimoto T. et al. Effect of trace elements in metallurgical silicon on trichlorosilane synthesis reaction. In: *Silicon for the Chemical Industry III*. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 1996, pp. 157–167.
- Kürschner U., Pätzold U., Hesse K., Lieske H. Studies on trichlorosilane syntheses. In: *Silicon for the Chemical Industry VII*. Tromsø–Bergen (Norway), 2004, pp. 177–178.
- Hesse K., Pätzold U. Survey over the TCS process. In: *Silicon for Chemical Industry VIII*. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 2006, pp. 157–166.
- Kürschner U., Radnik J., Lieske H. On Reasons for Selectivity Losses in TCS Synthesis. In: Auner N., Weis J. (Ed.) *Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials*. Vol. 1. New York; Amsterdam: Wiley–VCH, 2005, 1020 p. (pp. 119–125). DOI: 10.1002/9783527618224.ch2a
- Dropka N., Hoang D. L., Küvshnev U., Martin A., Pätzold U., Hesse K., Lieske H. Kinetic studies on trichlorosilane synthesis. In: *Silicon for Chemical Industry VIII*. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 2006, pp. 167–180.
- Demin A. Reaktionstechnische Untersuchungen zur Hydrochlorierung von metallurgischem Silicium: Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.–Ing.) genehmigte Abhandlung. Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, 2012. <https://elib.uni-stuttgart.de/handle/11682/1374>
- Falkevich E. S., Pulner E. O., Chervony I. F., Shvartsman L. Ya., Yarkin V. N., Sally I. V. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya* [Semiconductor silicon technology]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 408 p. (In Russ.)
- Kanner B., Lewis K. M. Commercial production of silanes by the direct synthesis. In: Lewis K. M., Rethwish D. G. (Ed.) *Catalyzed Direct Reaction of Silicon*. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993, 644 p. (pp. 1–66).
- Breneman W. C. Direct synthesis of chlorosilanes and silan. In: Lewis K. M., Rethwish D. G. (Ed.) *Catalyzed Direct Reaction of Silicon*. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993, 644 p. (pp. 441–457).
- Liebishev S., Weidhaus D., Weiss T. Integrated loops: a prerequisite for sustainable and environmentally friendly polysilicon production. *Photovoltaics International Journal*. 2010, pp. 44–51.
- Noll W. *Chemie und Technologie der Silicone*. Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1960, 460 s.
- Voorhoeve R. J. H. *Organosilanes: Precursors to Silicones*. New York: Elsevier, 1967, 437 p.
- Chigondo F. From Metallurgical–Grade to Solar–Grade Silicon: An Overview. *Silicon*. 2018, vol. 10, pp. 789–798. DOI: 10.1007/s12633-016-9532-7
- Andersen G. J., Hoel J. O., Rong H., Øye H. A. Selectivity and Reactivity of the Trichlorosilane Process. <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconIX/352-Andersen.pdf>
- Demin A., Montsch T., Klemm E. Untersuchungen der Induktionsphase der Hydrochlorierung von metallurgischem Silicium. *Chem. Ing. Techn.* 2011, vol. 83, no. 10, pp. 1728–1733. DOI: 10.1002/cite.201100069
- Rong H. M., Forwald K. et al. Quality criteria for silicon used for organo–silicon industry. In: Lewis K. M., Rethwish D. G. (Ed.) *Catalyzed Direct Reaction of Silicon*. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993, 644 p. (pp. 93–105).
- Bonitz E. Reaktionen des elementaren Siliciums. *Angewandte Chemie*. 1966, vol. 78, no. 9, pp. 475–482. DOI: 10.1002/ange.19660780903
- Bade S., Hoffmann U. Development of a new reactor for combined comminution and chemical reaction. *Chem. Eng. Comm.* 1996, vol. 143, no. 1, pp. 169–193. DOI: 10.1080/00986449608936440
- Patent 102006027273 (DE). Verfahren zur Gewinnung von Reinstsilizium. B. Beck, T. Neußer, T. Müller, 2006. <https://patentimages.storage.googleapis.com/82/49/da/a6bd219f1bde8c/DE102006027273B3.pdf>

39. Patent 102009014562 (DE). Aufreinigung von metallurgischem Silizium. A. Petrik, Ch. Schmid, J. Hahn, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/c6/45/f7/7ecc679b4f89de/DE102009014562A1.pdf>
40. Nygaard L., Brekken H., Lie H. U., Magnussen Th. E., Sveine A. Water Granulation of Ferrosilicon and Silicon Metal. In: *INFACON 7*. Trondheim (Norway), 1995, pp. 665—671. <https://www.pyro.co.za/InfaconVII/665-Nygaard.pdf>
41. Patent 0402665A3 (EP). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallpulver. P.-A. Lundström, A. West, G. A. Andersson, Ju. Mägi, 1993. <https://patentimages.storage.googleapis.com/33/ae/8f/7e6410a1174279/EP0402665B1.pdf>
42. Patent 2003018207A1 (WO). Procédé de suppression d'impuretés à partir de résidus contenant du silicium. H. M. Rong, H. Sørheim, H. A. Øye, 2003. <https://patentimages.storage.googleapis.com/97/79/08/a2a1deb71b5ea/WO2003018207A1.pdf>
43. Patent 3230590A1 (DE). Verfahren zur herstellung von trichlorsilan und siliciumtetrachlorid aus silicium und chlorwasserstoff. T. Ito, H. Hori, 1985.
44. Patent 4176710A (US). Fluidized bed reactor. J. Gansauge, J. Muschi, H. Freudsperger, 1979. <https://patentimages.storage.googleapis.com/ae/64/48/43daa1a905c253/US4176710.pdf>
45. Patent 1586537B1 (EP). Verfahren zur Herstellung von Trichlormonosilan. B. Pflügler, G. Traunspurger, W. Dr. Grünleitner, 2005. <https://patentimages.storage.googleapis.com/07/56/85/0c5a9ee2f8fe18/EP1586537B1.pdf>
46. Patent 2013037639A1 (WO). Verwertung niedrigsiedender verbindungen in chlorsilan-prozessen. H. Seiler, N. Schladerbeck, H. Mertsch, F. Becker, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/b3/c6/28/b3d55daf434934/WO2013037639A1.pdf>
47. Patent 20090016947A1 (US). Recycling of high-boiling compounds within an integrated chlorosilane system. L. Fabry, U. Paetzold, M. Stepp, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/92/c7/d2/e031d445e89e00/US20090016947A1.pdf>
48. Patent 9533279B2 (US). Method and apparatus for manufacturing trichlorosilane. N. Tachino, H. Takesue, H. Satoh, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/6c/3e/f9/29afadd2d67224/US9533279.pdf>
49. Patent 20110129402A1 (US). Method of producing trichlorosilane (TCS) rich product stably from hydrogenation of silicon tetra chloride (STC) in fluidized gas phase reactor (FBR) and the structure of the reactor. Yong Chae Chee, Tetsunori Kunimune, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/4b/e7/e1/ebbe96cab5800a/US20110129402A1.pdf>
50. Patent 3017298B1 (EP). Analyse der zusammensetzung eines gases oder eines gasstromes in einem chemischen reaktor und ein verfahren zur herstellung von chlorsilanen in einem wirbelschichtreaktor. Th. Goebel, W. Haeckl, W. Muenzer, U. Paetzold, N. Sofina, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/35/eb/66/2f6286019a636d/EP3017298B1.pdf>
51. Arkadyev A. A., Nazarov Yu. N., Kokh A. A., Chapygin A. M., Novikov A. V. The effect of pressure on the ratio of trichlorosilane and silicon tetrachloride in the steam-gas mixture, which is formed in process of the direct synthesis of trichlorosilane. *Tsvetnye metall*. 2012, no. 7, pp. 62—64. (In Russ.)
52. Fischer C., Wolf E. Zur Darstellung von Trichlorsilan durch Hydrochlorierung von reinem Silicium bei 300—800 °C. *Z. Anorg. und Allg. Chem.* 1964, vol. 333, no. 1—3, pp. 46—53. DOI: 10.1002/zaac.19643330108
53. Patent 1942280A1 (DE). Verfahren zur Herstellung von Halogensilanen. R. Schwarz, Eu. Meyer-Simon, 1971.
54. *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu* [Guide to inorganic synthesis: in 6 volumes]. Vol. 3. G. Brower (Ed.). Moscow: Mir, 1985, p. 744. (In Russ.)
55. Patent 4044109A (US). Process for the hydrochlorination of elemental silicon. H.-J. Kotsch, H.-J. Vahlensieck, W. Josten, 1977. <https://patentimages.storage.googleapis.com/51/c8/56/6a0ec6056bc8ee/US4044109.pdf>
56. Ehrich H., Lobreyer T., Hesse K., Lieske H. Some phenomenological and mechanistic aspects of the use of copper as catalyst in trichlorosilane synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000, vol. 130, pp. 2267—2272. DOI: 10.1016/S0167-2991(00)80806-X
57. Ivanov V. M., Trubitsin Yu. V. Development of design of the fluidized bed reactors for the trichlorosilane synthesis. *Tsvetnye metall*. 2013, no. 7, pp. 51—57. (In Russ.)
58. Jain M. P., Sathiyamoorthy D., Rao V. G. Studies on hydrochlorination of silicon in a fluidised bed reactor. *Indian Chem. Engineering*. 2010, vol. 51, no. 4, pp. 272—280. DOI: 10.1080/00194500903444417
59. Mui J. Y. P. Corrosion Mechanism of Metals and Alloys in the Silicon-Hydrogen-Chlorosilane System at 500 °C. *Corrosion*. 1985, vol. 41, no. 2, pp. 63—69. DOI: 10.5006/1.3581973
60. Patent 3640172C1 (DE). Reactor of nickel-containing material for reacting granular Si-metal-containing material with hydrogen chloride to form chlorosilanes. K. Ruff, 1988.
61. Kraus Ch. Korrosionsverhalten metallischer und keramischer Werkstoffe in Prozeßgasen zur Herstellung von Silarsilizium: Diss. Aachen: Techn. Hochsch., 2002, 156 p.
62. Bokshitskaya N. A., Meshcheryakova I. D., Kolpenskaya A. V. et al. *Korrozionnaya stoikost' materialov v usloviyakh proizvodstva khlorosilanov* [Corrosion resistance of materials in the production of chlorosilanes]. Moscow: NIITEKhIM, 1985, 30 p. (In Russ.)
63. Aller J., Ellingwood K., Jacobson N., Gannon P. High temperature chlorosilane corrosion of AISI 316L. *J. Electrochem. Soc.* 2016, vol. 163, no. 8, pp. 425—458. DOI: 10.1149/2.0751608jes
64. Patent 102015205727A1 (DE). Fluidized bed reactor for the production of chlorosilanes. M. Babl, S. Liebishev, 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/90/7c/eb/9d3f1f35ba5fb7/DE102015205727A1.pdf>
65. Ivanov V. N., Trubitsin Yu. V. Approaches to hydrogenation of silicon tetrachloride in polysilicon manufacture. *Russ. Microelectron.* 2011, vol. 40, no. 8, pp. 559—561. DOI: 10.1134/S1063739711080099
66. Ipatiev W., Dolgow B. Über Hydrierung und Zerfall von silizium-organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen und Drucken (Vorläufige Mitteilung). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 1929, vol. 62, no. 5, pp. 1220—1226.
67. Patent 4170667 (US). Process for manufacturing pure polycrystalline silicon. M. A. Rodgers, 1979.
68. Patent 4217334A (US). Process for the production of chlorosilanes. W. Weigert, E. Meyer-Simon, R. Schwarz, 1980. <https://patentimages.storage.googleapis.com/de/4b/9b/f82584e72dadbf/US4217334.pdf>
69. Zhou Y.-M., Fand W.-B., Li Y.-G., Nie Z.-F., Ma W.-H., Dai Y.-N., Hou Y.-Q. Equilibrium concentrations of SiHCl₃ and SiCl₄ in SiCl₄-H₂ system for hydrogenation of SiCl₄ to SiHCl₃. *J. Chem. Eng. Jpn.* 2017, vol. 50, no. 12, pp. 871—877. DOI: 10.1252/jcej.16we321
70. Kuniyoshi N., Moriyama Y., Fuwa A. Kinetics of the conversion of silicon tetrachloride into trichlorosilane obtained through the temperature control along a plug-flow reactor. *Int. J. Chem. Kinetics*. 2016, vol. 48, no. 1, pp. 45—57. DOI: 10.1002/kin.20969
71. PST and DEI Launch Large Scale Silicon Tetrachloride Converter for Polysilicon Market. <https://www.cnbc.com/2010/11/12/pst-and-dei-launch-large-scale-silicon-tetrachloride-converter-for-polysilicon-market-solar-and-semiconductor-polysilicon-provider-offers-largest-single-train-stc-converter.html>
72. Patent 9217609 (US). Apparatus and methods for conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane. S. Fahrenbrück, B. Hazeltine, A. Schweyen, S. Skinner, 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/e2/ec/52/8f5a1b0c621d25/US9217609.pdf>
73. Patent 2595620A (US). Hydrogenation of halogensilanes. G. H. Wagner, C. H. Erickson, 1952. <https://patentimages.storage.googleapis.com/5a/c5/84/36b86273ac5704/US2595620.pdf>
74. Mui J. Y. P., Seyferth D. Investigation of the hydrogenation of SiCl₄. Final Report DOE/JPL, Contract No. 955382. Cambridge (M.A.): Massachusetts Institute of Technology, 1981.
75. Mui J. Y. P. Investigation of the Hydrogenation of SiCl₄. Final Report DOE/JPL, Contract No. 956061. Bellingham (M.A.): Solarelectronics Inc., 1983.
76. Ingle W. M., Peffley M. S. Kinetics of the hydrogenation of silicon tetrachloride. *J. Electrochem. Soc.* 1985, vol. 132, no. 5, pp. 1236—1240. DOI: 10.1149/1.2114078
77. Lehnen R. J. Untersuchungen zur katalysierten Hydrochlorierung von metallurgischem Silizium mit Siliziumtetrachlorid und Wasserstoff in einem Laborfestbettreaktor: Diss. zur Erlangung des Grades Dr. Bochum, 2002, 173 p.
78. Ding W.-J., Wang Z.-B., Yan J.-M., Xiao W.-D. CuCl — catalyzed hydrogenation of silicon tetrachloride in the presence of silicon: mechanism and kinetic modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, vol. 53, no. 43, pp. 16725—16735. DOI: 10.1021/ie503242t
79. Sill T., Buchholz S., Weber R., Mleczko L. Thermodynamic, mechanistic and reaction engineering aspects of hydrochlorination of silicon. In: *Silicon for the Chemical Industry*. Trondheim (Norway), 2000, pp. 107—120.
80. Hoel J. O., Andersen G., Røe, T., Rong H. Maximizing trichlorosilane production in the reaction between silicon, silicon tetrachloride and hydrogen. In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*. Bergen-Ulvik (Norway), 2012, pp. 157—166.
81. Bohmhammel K., Roewer G., Walter H. Hydrodehalogenation of chlorosilanes in the presence of metal silicides: experimental studies of gas and solid phase composition related to thermodynamic calculations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, vol. 91, no. 21, pp. 3879—3882. DOI: 10.1039/FT9959103879
82. Walter H., Roewer G., Bohmhammel K. Mechanism of the silicide-catalysed hydrodehalogenation of silicon tetrachloride to trichlorosilane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996, vol. 92, no. 22, pp. 4605—4608. DOI: 10.1039/FT9969204605
83. Röver I., Acker K., Bohmhammel K., Roewer G., Hesse K., Pätzold U. The catalytic hydrodehalogenation of chlorosilanes — the crucial

point of electron-grade silicon. In: *Silicon for the Chemical Industry VI*. Trondheim (Norway), 2002, pp. 209—224.

84. Wu J., Chen Z., Ma W., Dai Y. Thermodynamic estimation of silicon tetrachloride to trichlorosilane by a low temperature hydrogenation technique. *Silicon*. 2017, vol. 9, no. 1, pp. 69—75. DOI: 10.1007/s12633-015-9353-0

85. Patent 7056484 (US). Method for producing trichlorosilane. A. Bulan, R. Weber, 2006. <https://patentimages.storage.googleapis.com/fc/c8/f7/634afcabab971a/US7056484.pdf>

86. Patent 2002022501A1 (WO). Method for producing trichlorosilane. A. Bulan, R. Weber, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/ee/66/63/cd03538edaff68/WO2002022501A1.pdf>

87. Patent 2002022500A1 (WO). Verfahren zur herstellung von trichlorosilan. A. Bulan, R. Weber, L. Mleczo, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/2c/1d/36/130ba865b2d364/WO2002022500A1.pdf>

88. Patent 108855091 (CN). The catalyst and preparation method thereof of trichlorosilane is prepared for silicon tetrachloride cold hydrogenation. Sun Yongshi, Fan Xiecheng et al., 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d7/87/b6/2442318a1ce15c/CN108855091A.pdf>

89. Patent 2002049754A1 (WO). Fluidised bed reactor made of a nickel-chrome-molybdenum-alloy for the synthesis of trichlorosilane. M. Pfaffelhuber, R. Weber, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d0/eb/83/e7bae271ee3b32/WO2002049754A1.pdf>

90. Colomb M., Palanki S., Sylvester N. D. Modeling the hydrochlorination reaction in a laboratory-scale fluidized bed reactor. *Powder Technol.* 2016, vol. 292, pp. 242—250. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.12.044

91. Patent 19534922 (DE). Verfahren zur Herstellung von Trichlorosilan und Silicium. R. Griebhammer, F. Köppl, F. Schrieder, 1997.

92. Hazeltine B. Advances in hydrochlorination technology within a polysilicon plant. In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*, Bergen-Ulvik (Norway), 2012, pp. 167—175.

93. Patent 20110311398A1 (US). Zero-heat-burden fluidized bed reactor for hydro-chlorination of SiCl_4 and M.G.-Si. Kuyen Li, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/86/c0/6e/34e838132862f4/US20110311398A1.pdf>

94. Patent 109694077 (CN). A kind of converting silicon tetrachloride is the device and method of trichlorosilane. Fan Xiecheng, Liu Xinpeng, Qin Wenjun et al., 2019. <https://patentimages.storage.googleapis.com/93/f2/e2/03e25cf630c545/CN109694077A.pdf>

95. Patent 10065864 (US). Method of preparing trichlorosilan. G. H. Kim, J. H. Kim, K. H. Park, D. H. Lee, 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/25/4b/66/389b857887cbf4/US10065864.pdf>

96. Patent 20150158732A1 (US). Process for producing trichlorosilane. S. Gandhi, B. Hazeltine, 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a2/d7/48/2d9374e9d02687/US20150158732A1.pdf>

97. Dongming Song, Yangting Hou, Gang Xie, Zhuohuang Ma. Thermodynamic behavior of SiH_2Cl_2 in polysilicon production by Siemens process. *Adv. Mater. Res.* 2013, vol. 712—715, pp. 325—328. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.712-715.325

98. Yarkin V. N., Petrik A. G., Falkevich E. S. Choice of a method for industrial production of dichlorosilane. *Tsvetnye metall.* 1988, no. 6, pp. 70—73. (In Russ.)

99. Mc Cormick J. R., Arvidson A. N., Sawyer D. H., Müller D. M. Development of a polysilicon process based on chemical vapor deposition of dichlorosilane in an advanced Siemens reactor: final report. Hemlock Semiconductor Corp., 1983.

100. Chashchinov Yu. M., Yarkin V. N., Petrik A. G., Gashenko V. S. Composition and structure of silicon rods obtained in the process of hydrogen reduction of dichlorosilane. *Tsvetnye metall.* 1989, no. 5, pp. 86—87. (In Russ.)

101. Patent 20170058403A1 (US). Dichlorosilane compensating control strategy for improved polycrystalline silicon growth. J. V. Bucci, M. R. Stachowiak, C. A. Stibitz, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/7c/71/09/0af4540d94ffbb/US20170058403A1.pdf>

102. Patent 20100150809A1 (US). Enhancements for a chlorosilane redistribution reactor. J. M. Bill, C. W. Merkh, C. L. Griffith III, 2010. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3e/19/70/b8833fb94b561b/US20100150809A1.pdf>

103. Mauritis J. E. A. Silicon production. In: *Treatise on Process Metallurgy*. Vol. 3: Industrial Processes, Pt A. Amsterdam: Elsevier, 2014, 1097 p. (p. 945).

104. Bill J., Drumm K., Li Kuyen. Strategies for new entrants into polysilicon. *Proc. Int. Solar Energy Expo 8 Conference*. Kintex (Korea), 2010.

105. Staff B. GCL Solar Completes DCS Redistribution with Dynamic Engineering. <https://www.benzinga.com/press-releases/b63908/gcl-solar-completes-dcs-redistribution-with-dynamic-engineering>

106. Osborne M. Dynamic Engineering completes largest DCS project for GCL Solar. https://www.pv-tech.org/dynamic_engineering_completes_largest_dcs_project_for_gcl_solar/

107. Merkh C., Sun Xiaojing. Polysilicon plan waste recycling. <https://www.renewableenergyworld.com/baseload/polysilicon-plant-waste-recycling/#gref>

108. Patent 101955187 (CN). Method and apparatus for preparing trichlorosilane through rectification by using proportionate reaction. Huang Guoqiang, Wang Guofeng, Wang Hongxing, Hua Chao, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/c7/8c/69/bdbdc0d75a12e7/CN101955187B.pdf>

109. Patent 102491341A (CN). Reactive distillation device for preparing trichlorosilane from mixed chlorosilane and method for device. Liu Chunjiang, Duan Changchun, Huang Zheqing, Huang Guoqiang, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/fa/28/5c/7c3d256990284c/CN102491341A.pdf>

110. Patent 103086380A (CN). Method and device for treating dichlorosilane waste by utilizing reactive distillation. Huang Guoqiang, Sun Shuaishuai, Wang Hongxing, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/75/13/64/7bce901d8891c9/CN103086380A.pdf>

111. Zhu Y.-Q., Zong B., Wang X.-B., Tang D.-C., Dong H.-T., Wei D.-L., Wang T.-H. Research and optimization on preparation of trichlorosilane by anti-disproportionation method. *Chem. Engineering (Chin.)*. 2016, vol. 44, no. 3, pp. 64—67. DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2016.03.013

112. Ju Young Lee, Woo Hyung Lee, Yong-Ki Park, Hee Young Kim, Na Young Kang, Kyung Byung Yoon, Won Choon Choi, O-Bong Yang. Catalytic conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane for a poly-Si process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012, vol. 105, pp. 142—147. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.06.009

113. Patent 101242437B1 (KR). Manufacturing method for trichlorosilane. W. C. Choi, Y. K. Park, H. Y. Kim, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3e/da/b2/53711dac12c035/KR101242437B1.pdf>

114. Patent 2009147028A1 (WO). Method for converting silicon tetrachloride or mixtures of silicon tetrachloride and dichlorosilane using methane. M. Stepp, U. Pätzold, H. Voit, R. Weidner, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/cc/7c/ac/45f5953a1b50ad/WO2009147028A1.pdf>

115. Patent 102874817 (CN). Method for preparing silane by disproportionating dichlorosilane. Li Bo, Gorg Yousheng, Tan-chuan Richard, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a3/1a/86/423ae5e7f57ebc/CN102874817A.pdf>

116. Wacker stellt Jahresprognose 2020 wegen Coronakrise unter Vorbehalt. <https://www.wacker.com/cms/de-de/about-wacker/press-and-media/press/press-releases/detail-139777.html>

117. Ceccaroli B., Lohne O., Øvrelid E. J. New advances in polysilicon processes correlating feedstock properties and good crystal and wafer performances. *Phys. Status Solidi C*. 2012, vol. 9, no. 10—11, pp. 2062—2070. DOI: 10.1002/pssc.201100167

118. Yan D. Siemens Process. In: Yang D. (Ed.) *Handbook of Photovoltaic Silicon*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2019, pp. 37—68. DOI: 10.1007/978-3-662-56472-1_4

119. Chee Y., Kunimune T. 10000 MTA polysilicon plan commercialization comparison. *News & Information for Chemical Engineering*. 2014, vol. 32, no. 3, pp. 339—355. <https://www.cheric.org/PDF/NICE/NI32/NI32-3-0339.pdf>

120. Patent 20120114546A1 (US). Hybrid TCS-siemens process equipped with 'turbo charger' FBR; method of saving electricity and equipment cost from TCS-siemens process polysilicon plants of capacity over 10,000 MT/YR. Y. Chee, T. Kunimune, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/5f/09/f8/23c73bf5ea794c/US20120114546A1.pdf>

121. Ramírez-Márquez C., Vidal Otero M., Vázquez-Castillo J. A., Martín M., Segovia-Hernández J. G. Process design and intensification for the production of solar grade silicon. *J. Cleaner Production*. 2018, vol. 170, pp. 1579—1593. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.126

122. Mitin V. V., Kokh A. A. The development of the market and the production technology of polycrystalline silicon. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 99—106. (In Russ.). DOI: 10.10703/1609-3577-2017-2-99-106

123. Anu Bhambhani. GCL - Poly Adding 10000 MT Granular Silicon Capacity. <http://taiyangnews.info/business/gcl-poly-adding-10000-mt-granular-silicon-capacity/> (accessed: 03.02.2021)

124. Anu Bhambhani. Increased Demand For Mono-Grade Polysilicon & Higher ASP enabled Dago New Energy. <http://taiyangnews.info/business/daqos-q32020-net-income-grew-to-20-8-million/> (accessed: 25.11.2020)

125. REC Silicon could restart poly production at Moses Lake. <https://www.pv-magazine.com/2020/10/29/rec-silicon-could-restart-poly-production-at-moses-lake/> (accessed: 29.10.2020)

126. DuPont Divests Trichlorosilane Business and its Stake in Hemlock Semiconductor Joint Venture https://s23.q4cdn.com/116192123/files/doc_news/2020/09/HSC-and-TCS-Release_FINAL-9.9.20.pdf (accessed: 09.09.2020)

127. Yadav Sh., Singh Ch. V. Molecular adsorption and surface formation reactions of HCl , H_2 and chlorosilanes on $\text{Si}(100)-c(4\times 2)$ with applications for high purity silicon production. *Appl. Sur. Sci.* 2019, vol. 475, pp. 124—134. DOI: 10.1016/j.japsusc.2018.12.253