



(19) **RU** (11) **2 147 292** (13) **C1**
(51) МПК⁷ **C 01 B 33/107**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **99103236/12, 18.02.1999**

(24) Дата начала действия патента: **18.02.1999**

(46) Опубликовано: **10.04.2000**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 4309259 A, 05.01.1982. DE 3341340 A1, 23.05.1985. DE 3024319 A1, 28.01.1982. DE 4108614 A1, 24.09.1992. SU 327781 A, 05.10.1976. SU 1754655 A1, 15.08.1992.**

Адрес для переписки:
**630090, Новосибирск, пр.акад.Лаврентьева, 3,
Институт неорганической химии, патентный
отдел**

(71) Заявитель(и):
**Институт неорганической химии СО РАН,
ФУП Горно-химический комбинат**

(72) Автор(ы):
**Резниченко М.Ф.,
Кучумов Б.М.,
Кузнецов Ф.А.,
Куксанов Н.К.,
Муравицкий С.А.,
Лаврухин А.В.,
Корчагин А.И.,
Борисова Л.А.**

(73) Патентообладатель(ли):
**Институт неорганической химии СО РАН,
ФУП Горно-химический комбинат**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИХЛОРСИЛАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии кремния, а именно к получению трихлорсилана - SiHCl_3 , используемого в производстве полупроводникового кремния, из тетрахлорида кремния - SiCl_4 . Способ получения трихлорсилана включает активацию реакции взаимодействия тетрахлорида кремния с

водородом высокоэнергетическим пучком электронов с энергией 0,5 - 2,5 МэВ в реакторе проточного типа в парогазовой смеси тетрахлорида кремния с водородом или любых отработанных парогазовых смесях, содержащих тетрахлорид кремния. По изобретению снижаются энергозатраты на получение продукта. 1 з.п. ф-лы.

RU 2 1 4 7 2 9 2 C 1

RU 2 1 4 7 2 9 2 C 1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 147 292** (13) **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 01 B 33/107**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **99103236/12, 18.02.1999**

(24) Effective date for property rights: **18.02.1999**

(46) Date of publication: **10.04.2000**

Mail address:

**630090, Novosibirsk, pr.akad.Lavrent'eva, 3,
Institut neorganicheskoy khimii, patentnyj otdel**

(71) Applicant(s):

**Institut neorganicheskoy khimii SO RAN,
FUP Gorno-khimicheskij kombinat**

(72) Inventor(s):

**Reznichenko M.F.,
Kuchumov B.M.,
Kuznetsov F.A.,
Kuksanov N.K.,
Muravitskij S.A.,
Lavrukhin A.V.,
Korchagin A.I.,
Borisova L.A.**

(73) Proprietor(s):

**Institut neorganicheskoy khimii SO RAN,
FUP Gorno-khimicheskij kombinat**

(54) **TRICHLOROSILANE PRODUCTION PROCESS**

(57) Abstract:

FIELD: silicon compounds technology.
SUBSTANCE: process involves activation of silicon tetrachloride-hydrogen interaction by high-energy (0.5-2.5 MeV) electron beam in flow-type reactor

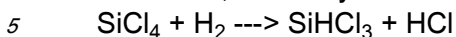
containing tetrachloride-hydrogen gas-vapor mixture or any worked-out gas-vapor mixtures containing silicon tetrachloride. EFFECT: reduced power consumption. 2 cl, 4 ex

RU 2 1 4 7 2 9 2 C 1

RU 2 1 4 7 2 9 2 C 1

Изобретение относится к области металлургии кремния, а именно к способу получения трихлорсилана - SiHCl_3 (ТХС), используемого в производстве полупроводникового кремния, из тетрахлорида кремния - SiCl_4 (ТХК).

Известно, что получение ТХС из ТХК путем гидрирования по реакции



связано с трудностью, обусловленной особой прочностью Si-Cl связи и большой скоростью обратной реакции.

В настоящее время используют в основном три способа активации этой реакции: с помощью высокой температуры (1150 - 1360 К), применения катализаторов, либо плазмы.

Известен способ получения ТХС, заключающийся в том, что парогазовую смесь ТХК с водородом продувают через катализатор, что позволяет снизить температуру процесса до 600 - 650 К при увеличении выхода ТХС и снижении энергоемкости процесса (Патент N 3458703, США, МКИ С 01 В 33/08, 1949).

Недостатками известного способа являются:

- загрязнение ТХС неконтролируемыми примесями, вносимыми катализатором трихлоридом алюминия;

- необходимость прерывания процесса для закаливания продуктов реакции (время контакта продуктов реакции 40 - 60 с).

Ближайшим к заявленному способу прототипом является способ получения ТХС путем проведения процесса гидрирования ТХК в плазме водорода при пропускании смеси газов SiCl_4 и H_2 через электродуговой плазматрон (Патент N 2530638, США, Мкл.3, С 07 F 7/02, 1984).

Процесс гидрирования ТХК до образования ТХС протекает в "горячей" плазме с закаливанием конечных продуктов для повышения выхода ТХС. Экстремально высокие температуры процесса гидрирования, необходимость закаливания определяют высокую энергоемкость процесса. Общие энергетические затраты составляют 4,5 - 5,5 кВт•ч/кг полученного ТХС.

Недостатками прототипа являются:

- высокая температура процесса;
- необходимость закаливания продуктов реакции;
- высокие общие энергетические затраты.

Задачей изобретения является снижение энергозатрат на получение ТХС.

Решение задачи достигается активацией реакции взаимодействия ТХК

с H_2 высокоэнергетическим пучком электронов с энергией 0,5 - 2,5 МэВ в реакторе проточного типа, а также тем, что в качестве исходной парогазовой смеси используют смесь ТХК с H_2 или любые отработанные парогазовые смеси, содержащие ТХК.

Предлагаемый способ заключается в следующем.

Парогазовую смесь, состоящую из ТХК и водорода, в соотношении H_2/CCl_4 0,5 - 10,0 пропускают через реактор и подвергают облучению высокоэнергетическим пучком электронов с энергией 0,5 - 2,5 МэВ, вводимым в реактор через металлическую фольгу. Процесс проводят преимущественно при нормальном или повышенном давлении. Скорость потока парогазовой смеси и доза облучения определяются размерами и конструкцией используемого реактора. Способ обеспечивает выход целевого продукта 50 - 90% с энергетическими затратами не более 0,5 кВт•ч/кг ТХС.

При облучении реакционной смеси пучком ускоренных электронов основная часть электрической энергии пучка идет на повышение энергии электронной подсистемы парогазовой смеси, что обеспечивает возбуждение молекул с частичной их диссоциацией и ионизацией. По различным химическим механизмам осуществляется процесс восстановления ТХК до ТХС.

Существенным отличием заявляемого способа от прототипа является то, что активацию реакции взаимодействия ТХК с водородом проводят высокоэнергетическим пучком электронов с энергией 0,5 - 2,5 МэВ, что позволяет существенно снизить энергозатраты на проведение процесса. Используемый оптимальный диапазон энергии обусловлен тем,

что именно при этих значениях энергий процесс активации протекает наиболее полно и равномерно во всем реакционном объеме, одновременно позволяя снизить энергозатраты до 0,23 - 0,5 кВт•ч/кг ТХС.

Использование высокоэнергетического пучка электронов позволяет осуществлять процесс гидрирования как ТХК, так и отработанных парогазовых смесей, содержащих ТХК в качестве побочного продукта, например, в процессе получения кремния водородным восстановлением ТХС.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами конкретного выполнения.

Пример 1.

В реакторе проточного типа из нержавеющей стали с внутренним диаметром 130 мм, высотой 250 мм и окном из титановой фольги толщиной 50 мкм через барботер с жидким ТХК продували водород с расходом 0,18 м³/ч. Расход ТХК при температуре источника 340 К составлял 0,165 кг/ч. Молярное соотношение H₂/SiCl₄=9. Давление парогазовой смеси в реакторе 0,3 ати. Активацию реакции гидрирования ТХК водородом осуществляли облучением смеси пучком высокоэнергетических электронов с энергией 1,4 МэВ. Доза облучения составляла 60 Мрад. Конечную смесь продуктов после активации конденсировали в азотную ловушку и подвергали фракционной разгонке с последующим масс-спектроскопическим и хроматографическим анализом.

В конечной смеси содержание целевого продукта составляло 91%. Кроме того, смесь содержала следующие компоненты, %:

SiCl₄ - 5

SiH₂Cl₂ - 0,5

SiH₃Cl - 3,5

Содержания полисиланхлоридов в продуктах гидрирования ТХК обнаружено не было. Энергетические затраты составили 0,23 кВт•ч/кг ТХС.

Пример 2.

Способ осуществления аналогичен примеру 1, за исключением того, что энергия электронов составляла 0,5 МэВ, доза облучения 40 Мрад, соотношение H₂/SiCl₄ = 6.

В конечной смеси содержание целевого продукта составляло 59%. Кроме того, смесь содержала следующие компоненты, %:

SiCl₄ - 28

SiH₂Cl₂ - 3

SiH₃Cl - 10

Содержания полисиланхлоридов не обнаружено. Энергетические затраты составили 0,24 кВт•ч/кг ТХС.

Пример 3.

Способ осуществляют аналогично примеру 1, за исключением того, что энергия электронов составляла 2,5 МэВ, доза облучения 100 Мрад, соотношение H₂/SiCl₄=4.

В конечной смеси содержание целевого продукта составило 70%.

Кроме того, смесь содержала следующие компоненты, %:

SiCl₄ - 17

SiH₂Cl₂ - 1,5

SiH₃Cl - 11,5

Содержания полисиланхлоридов не обнаружено. Энергетические затраты составили 0,48 кВт•ч/кг ТХС.

Пример 4.

Способ осуществляют аналогично примеру 1, за исключением того, что отработанная смесь газов (непрореагировавший SiCl₄ и побочные продукты реакции SiH₂Cl₂ и SiH₃Cl) после проведения активации процесса гидрирования ТХК пучком высокоэнергетических электронов (E = 1,4 МэВ, 60 Мрад), конденсации и фракционной разгонки, смешивали с водородом в соотношении H₂/смесь отходов = 8, подавали обратно в реактор для повторного гидрирования. После конденсации и фракционной разгонки в составе смеси обнаружили, %:

целевой продукт - 81

SiCl_4 - 9

SiH_2Cl_2 - 2

SiH_3Cl - 2

5 SiH_4 - > 5

Содержания полисиланхлоридов не обнаружено.

Энергетические затраты составили 0,26 кВт•ч/кг ТХС.

Использование заявляемого способа по сравнению с прототипом позволит:

10 - снизить энергетические затраты на проведение процесса с 4,5 - 5,5 до 0,23 - 0,5 кВт•ч/кг ТХС;

- снизить температуру активации процесса гидрирования ТХК до нормальной;

- исключить необходимость закаливания конечных продуктов реакции;

- исключить наличие в конечной смеси продуктов заметных количеств

15 пожаровзрывоопасных веществ (полисиланхлоридов);

- расширить функциональные возможности способа за счет использования любых отработанных парогазовых смесей, содержащих ТХК.

Формула изобретения

20 1. Способ получения трихлорсилана путем активации реакции взаимодействия тетрахлорида кремния с водородом в парогазовой смеси в реакторе проточного типа, отличающийся тем, что активацию проводят высокоэнергетическим пучком электронов с энергией 0,5 - 2,5 МэВ.

25 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходной парогазовой смеси используют смесь тетрахлорида кремния с водородом или любые отработанные парогазовые смеси, содержащие тетрахлорид кремния.

30

35

40

45

50