



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009105816/15, 20.02.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.02.2009

(45) Опубликовано: 27.05.2010 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 5061470 A1, 29.10.1991. RU 2226501 C1,  
10.04.2004. RU 2077483 C1, 20.04.1997. US  
4499063 A, 12.02.1985. US 4374111 A,  
15.02.1983. JP 2004-131415 A, 30.04.2004.

Адрес для переписки:

109369, Москва, Новочеркасский б-р, 55,  
кв.240, И.К. Осколкову

(72) Автор(ы):

Петрик Виктор Иванович (RU),  
Грызлов Борис Вячеславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Петрик Виктор Иванович (RU),  
Грызлов Борис Вячеславович (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОСИЛАНА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для получения моносилана, пригодного для формирования тонкопленочных полупроводниковых изделий, производства поли- и монокристаллического кремния высокой чистоты. Взаимодействие тетрафторида кремния с галогенидидом

кальция общей формулы  $\text{CaHX}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$  или  $\text{I}$ , проводят в среде  $\text{C}_{12}\text{-C}_{30}$ -полифениловых эфиров или их смесей с дифенилом при температуре 100-250°C. Изобретение позволяет увеличить селективность процесса, повысить чистоту конечного продукта и выход до 97%. 1 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2009105816/15, 20.02.2009**(24) Effective date for property rights:  
**20.02.2009**(45) Date of publication: **27.05.2010 Bull. 15**Mail address:  
**109369, Moskva, Novocherkasskij b-r, 55, kv.240,  
I.K. Oskolkovu**

(72) Inventor(s):

**Petrik Viktor Ivanovich (RU),  
Gryzlov Boris Vjacheslavovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Petrik Viktor Ivanovich (RU),  
Gryzlov Boris Vjacheslavovich (RU)****(54) METHOD OF PRODUCING MONOSILANE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used to produce monosilane which is suitable for making thin-film semiconductor objects and producing highly pure poly- and monocrystalline silicon. Silicon tetrafluoride is reacted with calcium halogen hydride

of general formula  $\text{CaHX}$ , where  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  or  $\text{J}$ , in a medium of  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{30}$ -polyphenyl esters or their mixture with diphenyl at 100-250 °C.

EFFECT: invention increases selectivity of the process, increases purity of the end product and output to 97%.

2 cl, 2 tbl, 5 ex

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к получению моносилана, пригодного для формирования тонкопленочных полупроводниковых изделий, а также для производства поли- и монокристаллического кремния высокой чистоты различного назначения (полупроводниковая техника, солнечная энергетика).

Известен способ получения моносилана взаимодействием тетрафторида кремния с гидридом кальция статическим методом в закрытой системе при давлении не менее 30 атм и 180-200°C. Известный способ обеспечивает получение силана с выходом до 95%, однако процесс требует сложного аппаратного оформления (RU 2226501).

Известны способы получения моносилана взаимодействием хлорсиланов со смесью гидридов лития и кальция, растворенных в эвтектической смеси хлоридов лития и калия, при температурах 350-410°C (US 4499063), а также взаимодействием тетрафторида кремния с гидридом кальция в эвтектическом солевом расплаве хлоридов лития и калия при температуре 360-390°C (RU 2077483).

Недостатком известных способов является высокое энергопотребление процесса в связи с необходимостью использования высоких температур, при которых получаемый моносилан частично разлагается, а также трудоемкость процесса, заключающаяся в сложности осушки гигроскопичной эвтектики и регулярной ее регенерации для удаления нерастворимого фторида кальция.

Известны также способы получения моносилана взаимодействием галогенсодержащих силанов с гидрирующим агентом в среде эфиров, причем в качестве гидрирующего агента могут быть использованы: триалкилалюминийгидрид (JP 2004131415), гидрид щелочного или щелочноземельного металла (GB 909950), гидрид натрия (US 4407783); гидрид магния (WO 2007073196).

Недостатком этих известных способов является невысокий выход продукта, использование пожароопасных компонентов и наличие значительного количества углеводородных примесей в конечном продукте.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению (прототипом) является известный способ получения моносилана взаимодействием галогенсодержащего соединения кремния с галогенгидридом щелочноземельного металла в среде эфира (US 5061470).

В известном способе в качестве галогенгидрида щелочноземельного металла используется хлоргидрид магния; реакцию среду выбирают из следующих эфиров: тетрагидрофуран, диметоксиэтан, диэтиленгликоль, диметиловый эфир, диэтиловый эфир и дибутиловый эфир.

В качестве исходного галогенсодержащего соединения кремния в прототипе перечислены моно-, ди-, три- и тетразамещенные силаны (тетрагалогениды кремния). Однако в качестве предпочтительного соединения указывается трихлорсилан, и конкретные примеры осуществления изобретения с указанием условий процесса и его результатов приводятся только на использование трихлорсилана в качестве исходного соединения. Никаких сведений об условиях и результатах процесса с использованием других соединений кремния не приводится.

Используемый в прототипе трихлорсилан является экологически опасным веществом, поэтому его производство запрещено во многих странах мира. Мировой рынок трихлорсилана разделен между США, Японией, Германией и Италией. В бывшем СССР мощности по синтезу трихлорсилана были сосредоточены, в основном, в Украине. В связи с этим трихлорсилан не является ни дешевым, ни легкодоступным продуктом.

Применение эфиров в качестве реакционной среды является оправданным в связи с известным свойством хлоргидрида магния образовывать комплексы с простыми

эфирами (Б.В.Некрасов «Основы общей химии». М.: Химия, 1967, т.2. с.274).

Однако используемые в прототипе эфиры, имеющие сравнительно низкую температуру кипения, определяют температурные условия процесса (50-60°C), от которых зависит его селективность. Выход целевого продукта в способе по прототипу составляет от 62,8 до 84,9%. Природа реакционной среды является также фактором, определяющим наличие органических примесей в целевом продукте. Однако сведений о чистоте получаемого моносилана в прототипе не приводится.

Технической задачей предлагаемого изобретения является создание эффективного способа получения моносилана высокой чистоты.

Технический результат изобретения заключается в увеличении селективности процесса, повышении чистоты конечного продукта и использовании доступного сырья.

Указанный технический результат достигается тем, что в способе получения моносилана взаимодействием галогенсодержащего соединения кремния с галогенгидридом щелочноземельного металла в среде эфира в качестве галогенсодержащего соединения кремния используют тетрафторид кремния, в качестве галогенгидрида щелочноземельного металла используют галогенгидрид кальция общей формулы  $\text{CaHX}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{J}$ , и процесс проводят в среде  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{30}$ -полифениловых эфиров или их смесей с дифенилом.

Предпочтительно процесс получения моносилана проводят при 100-250°C.

Используемый в качестве исходного соединения кремния тетрафторид кремния представляет собой крупнотоннажный отход производства фосфорных удобрений и процессов обогащения некоторых видов минерального сырья. Значительная часть тетрафторида кремния не утилизируется и уходит в атмосферу, нарушая экологическую безопасность окружающей среды. В связи с этим на сегодняшний день, при всевозрастающем дефиците фторсодержащего природного сырья, существует серьезнейшая потребность в создании способов утилизации тетрафторида кремния.

Основной характеристикой, выделяющей тетрафторид кремния среди других галогенсодержащих соединений кремния, является его ярко выраженная комплексообразующая способность, которая в настоящее время является недостаточно изученной. Однако очевидно, что проведение процесса в среде  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{30}$ -полифениловых эфиров или их смесей с дифенилом позволяет реализовать комплексообразующую способность тетрафторида кремния, результатом чего, возможно, как будет показано ниже, и является повышение селективности процесса получения моносилана. Присущие используемой реакционной среде высокие температуры кипения позволяют осуществить способ при высоких температурах, что также способствует повышению выхода целевого продукта. Проведение такого процесса, как показали предварительные испытания, потребовало замены используемого в прототипе хлоргидрида магния на галогенгидрид кальция общей формулы  $\text{CaHX}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{J}$ .

Галогенгидриды кальция можно получить любым известным способом (см. Б.В.Некрасов «Основы общей химии» М.: Химия, 1974, т.2, с.174 или К.Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон «Современная неорганическая химия». - М.: Мир, 1969, т.2, с.275).

Полифениловые эфиры являются продуктами переработки каменноугольного дегтя и широко используются в качестве теплоносителей. В качестве полифениловых эфиров  $\text{C}_{30}$  можно использовать промышленные продукты, такие как отечественный продукт - полифениловый эфир марки 5Ф4Э или зарубежный - Polyphenyl Ether 5-ring. Хорошие результаты получены при использовании дифенилового эфира ( $\text{C}_{12}$ ).

Добавление к полифениловым эфирам дифенила снижает температуру застывания полифениловых эфиров, что позволяет осуществлять стадию смешения их с галогенидгидридом кальция без нагревания.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется следующими примерами.

#### Пример 1

В шаровой мельнице в атмосфере аргона смешивают 25 г бромидгидрида кальция и 1 л смеси 10 мас.% дифенила и 90 мас.% дифенилового эфира. Полученную смесь подают дозирующим насосом в голову колонны из кварцевого стекла с внутренним диаметром 30 мм и высотой 120 см, снабженной обогревающей рубашкой. Колонна заполнена кварцевыми кольцами Рашига диаметром 5 мм. Скорость подачи суспензии: 650 мл/час. В нижнюю часть колонны подают тетрафторид кремния в смеси с гелием при давлении 0,12 МПа. Скорость подачи тетрафторида кремния - 0,8 л/час, скорость подачи гелия - 1 л/час. В реакторе поддерживают температуру  $200 \pm 5^\circ\text{C}$ . Выходящий из головы колонны продукт пропускают последовательно через колонку (диаметр 50 мм, высота 300 мм) с фторидом натрия (ТУ 002.63.83) при  $115^\circ\text{C}$ , колонку (диаметр 50 мм, высота 300 мм) с углеродным сорбентом (ТУ 2166-002-18397015-00) при  $0^\circ\text{C}$  и вымораживают в баллон, охлаждаемый жидким азотом. Баллон кратковременно вакуумируют до остаточного давления 0,5 мм рт.ст. После указанных операций моносилан переконденсируют в литровый баллон, прогретый ( $100^\circ\text{C}$ ) и откачанный до остаточного давления 0,005 мм рт.ст. Получено 1,5 г моносилана. Выход составил 93%.

Отработанную суспензию фильтруют при  $50-60^\circ\text{C}$  через стеклянный пористый фильтр. Фильтр с осадком прогревают в вакууме при  $200^\circ\text{C}$ . Осадок с фильтром обрабатывают водой.

Содержание органических соединений в моносилане, контролируемое хроматографическим методом по содержанию углерода в пересчете на метан, после очистки составляет 0,0001 об.%.

#### Примеры 2-5

Примеры 2 и 3 осуществлены по технологии, аналогичной примеру 1, согласно предлагаемому изобретению. При этом в примере 2 использовалась смесь 80 мас.% дифенилового эфира, 20 мас.% дифенила, а в примере 3 - полифениловый эфир  $\text{C}_{30}$ .

Примеры 4 и 5 осуществлены по способу-прототипу.

Условия и результаты примеров 2-5 приведены в таблице 1.

Содержание примесей в кремнии, полученном при разложении полученного согласно изобретению моносилана при  $700^\circ\text{C}$  на нагретой кварцевой трубке, представлено в таблице 2.

Таблица 1				
Условия и результаты процесса	Примеры			
	2	3	4	5
Исходное соединение кремния	$\text{CF}_4$	$\text{CF}_4$	$\text{COCl}_3$	$\text{CF}_4$
Галогенидгидрид металла	$\text{CaHCl}$	$\text{CaHJ}$	$\text{MgHCl}$	$\text{MgHCl}$
Выход моносилана, %	97	96	85	56
Содержание органических примесей, об.%	0,0001	0,0001	0,002	0,01
Таблица 2				
Примесь	Содержание, ppb	Примесь	Содержание, ppb	
Ag	0,01	Na	<0,3	
As	0,01	Ni	0,4	
Au	$10^{-5}$	Zn	0,1	
Cd	<0,006	Sb	0,0008	

Co	0,002	Pt	<0,01
Cr	<0,02	Zr	<0,5
Cu	0,1	B	<0,1
Fe	<0,5	P	<0,1
K	<0,2	C	100
Mn	<0,2	O	100

### Формула изобретения

1. Способ получения моносилана взаимодействием галогенсодержащего соединения кремния с галогенидом щелочноземельного металла в среде эфира, отличающийся тем, что в качестве галогенсодержащего соединения кремния используют тетрафторид кремния, в качестве галогенида щелочноземельного металла используют галогенид кальция общей формулы  $\text{CaHX}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{I}$ , и процесс проводят в среде  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{30}$ -полифениловых эфиров или их смесей с дифенилом.

2. Способ получения моносилана по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят при  $100\text{-}250^\circ\text{C}$ .