



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57126

(13) C2

(51) 7 C01B33/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СИЛАНУ

1

2

(21) 2000084848

(22) 15 08 2000

(24) 16 06 2003

(46) 16 06 2003, Бюл. № 6, 2003 р.

(72) Бекетов Борис Анатольєвич, KZ, Жандаєв Нурлан Мукатаєвич, KZ, Жирков Александр Борисович, KZ, Касаткін Юрій Александрович, RU, Петрик Адольф Гаврилович, Савіденко Дмитрій Іванович, RU, Турсунов Кубаничбек Джанибекович, KG, Шварцман Леонід Якович

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "Ц Е С - УКРАЇНА"

(56) US 4808392 A, 28 02 1989

US 4099936 A, 11 07 1978

US 4698218 A, 06 10 1987

(57) 1 Спосіб одержання силану, який включає обробку дрібнодисперсної кремнієвмісної речовини розбавленою кислотою та подальше очищення силану, який **відрізняється** тим, що при обробці кремнієвмісної речовини кислотою додатково здійснюють депасивацію поверхні частинок кремнієвмісної речовини, очищення силану проводять фільтрацією при температурі від -95°C до -110°C , а як кремнієвмісну речовину використовують реакційну масу, одержану сплавленням доменного шлаку з алюмінієм при їх масовому співвідношенні 1 0,2-0,5 відповідно

2 Спосіб одержання силану за п. 1, який **відрізняється** тим, що фільтрацію силану здійснюють із швидкістю $0,5-1,5\text{ см}^3/\text{сек.см}^2$

Винахід відноситься до металургії, а саме до способів одержання силану, який використовують у напівпровідниковій промисловості

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, до винаходу, що заявляється, є спосіб одержання силану (див. з Франції № 2556708 від 19 12,83, опубл. 21 06 85, М. кл. $\text{C}01\text{B } 33/04$), який включає оброблення дрібнодисперсної кремнієвмісної речовини розбавленою кислотою та подальше очищення силану

Як кремнієвмісну речовину використовують сплав кремнію промислового виробництва, який містить 30 - 35% алюмінію, 15 - 20% кальцію та 35 - 40% кремнію. Оброблення дрібнодисперсного сплаву кремнію здійснюють розбавленою соляною кислотою (2н-6н) у герметичному реакторі при температурі $50 - 90^{\circ}\text{C}$

Внаслідок взаємодії сплаву кремнію з кислотою утворюється силан у суміші з дисиланом та полісиланами

Очищення одержаного силану здійснюють таким чином. Газ, що утворився у реакторі, охолоджують для конденсації парів води, фільтрують для видалення слідів металевого пилу, а далі конденсують гідриди кремнію при температурі рідкого азоту і розподіляють їх фракційною перегонкою. При температурі -78°C і тиску $3 \cdot 10^4\text{ Па}$ виділяють

силанову фракцію, при 0°C і тиску $5 \cdot 10^4\text{ Па}$ - дисиланову фракцію, при температурі $+80^{\circ}\text{C}$ і тиску $1 \cdot 10^4\text{ Па}$ - полісиланову фракцію

Одержаний відомим способом силан містить 97% силану, 2,5% дисилану і 0,5% інших домішок і після додаткового очищення може бути використаний в електронній промисловості

Вихід силану, згідно з прикладом, наведеним в опису, складає 12%, а сумарний вихід гідридів кремнію не перевищує 20% від стехіометричного

Відомий спосіб характеризується низьким виходом чистого силану, що пояснюється недостатньо високою активністю кремнієвмісної речовини, що використовується у способі. Це призводить до неповної взаємодії кремнію з кислотою і утворення поряд з силаном складної суміші вищих гідридів кремнію і обумовлено структурним, хімічним та мінералогічним складом кремнієвого сплаву та утворенням на поверхні його частинок плівки, яка перешкоджає взаємодії кремнію з кислотою

Утворення складної суміші гідридів кремнію, частка силану в якій не перевищує 60%, обумовлює необхідність проведення багатоступінчастого очищення силану, що знижує технологічність відомого способу

Послідовність дій по очищенню силану у відомому способі, а саме

(13) C2

(11) 57126

(19) UA

охолодження газової суміші в конденсаторі для видалення сконденсованої води.

фільтрація газу для очищення від слідів металевого пилу,

конденсація пдридів кремнію при температурі рідкого азоту (-196°C),

фракційна перегонка для розділення суміші пдридів кремнію на фракції силанову, дисиланову та полісиланову,

потребує складного апаратного оформлення та пов'язана із значними енерговитратами, що підвищує собівартість силану і при цьому не забезпечує високого ступеня його очищення від води. Після конденсації води у конденсаторі місткість її у газі складає приблизно 15 г/м^3 . Подальша фільтрація не змінює місткість води у газі, оскільки фільтрацією очищують газ від твердих домішок.

При конденсації пдридів кремнію шляхом охолодження газу до температури рідкого азоту вода кристалізується з утворенням аерозольних частинок у суміші рідких пдридів. При фракційній перегонці пдридів кремнію вода знову потрапляє до газових потоків. Оскільки виділення силанової фракції здійснюють при температурі -78°C і тиску $3 \cdot 10^4\text{ Па}$ місткість залишкової води у силані становить не менше $1 \cdot 10^3\text{ об\%}$. Для використання одержаного відомим способом силану в електронній промисловості необхідно проводити його додаткове очищення, що також підвищує енерговитрати і, як наслідок, собівартість силану.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу одержання силану, в якому шляхом виконання нових дій, нової їх послідовності та нових умов виконання відомих дій забезпечують підвищення виходу чистого силану при одночасному підвищенні технологічності способу, і за рахунок цього досягається зниження собівартості одержаного силану.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі одержання силану, який включає оброблення дрібнодисперсної кремнієвмісної речовини розбавленою кислотою та подальше очищення силану, новим, згідно з винаходом, що заявляється, є те, що при обробленні кремнієвмісної речовини кислотою додатково здійснюють депасивацію поверхні частинок кремнієвмісної речовини, очищення силану проводять фільтрацією при температурі (-95°C) - (-110°C), а як кремнієвмісну речовину використовують реакційну масу, одержану сплавленням доменного шлаку з алюмінієм при їх масовому співвідношенні $1 : (0,2 - 0,5)$ відповідно.

Новим є також те, що фільтрацію силану ведуть із швидкістю $0,5 - 1,5\text{ м}^3/\text{сек} \cdot \text{см}^2$. Між сукупністю суттєвих ознак винаходу, що заявляється, та технічним результатом, що досягається, є такий причинно-наслідковий зв'язок. Сукупність дій, їх послідовність та умови їх виконання, що заявляються, а саме оброблення дрібнодисперсної кремнієвмісної речовини розбавленою кислотою з одночасною депасивацією поверхні частинок кремнієвмісної речовини, використання як кремнієвмісної речовини реакційної маси, одержаної сплавленням доменного шлаку з алюмінієм у співвідношенні, що заявляється,

очищення силану, який одержують, фільтрацією при температурі, що заявляється, забезпечують підвищення виходу чистого силану при одночасному підвищенні технологічності способу, і за рахунок цього досягається зниження собівартості силану, який одержують.

Використання як кремнієвмісної речовини реакційної маси, одержаної сплавленням доменного шлаку з алюмінієм у співвідношенні, що заявляється, забезпечує підвищення виходу силану і знижує при цьому утворення вищих гідридів кремнію. Це пояснюється високою активністю реакційної маси, що, в свою чергу, обумовлено структурним, хімічним та мінералогічним складом доменного шлаку і оптимальним проходженням окислювально-відновних реакцій при алюмотермічному відновленні доменного шлаку.

Депасивація поверхні частинок реакційної маси, яку здійснюють при її обробленні розбавленою кислотою, забезпечує більш повну взаємодію кремнію з кислотою з утворенням переважно силану. Це обумовлено підвищенням активності реакційної маси за рахунок руйнування плівки на поверхні її частинок і призводить до підвищення виходу силану.

Переважає утворення силану при кислотному обробленні реакційної маси з одночасною депасивацією поверхні її частинок і умови очищення силану, що заявляються, а саме очищення силану фільтрацією при температурі (-95°C) - (-110°C), обумовлюють також підвищення технологічності способу, оскільки дозволяють знизити енерговитрати і спростити технологічну схему в цілому за рахунок виключення конденсації силану у суміші з іншими пдридами кремнію і фракційної перегонки суміші гідридів.

Очищення силану фільтрацією при температурі, що заявляється, забезпечує одержання високочистого силану, який може бути використаний у напівпровідниковій промисловості без проведення додаткового очищення. При охолодженні силану до температури, що заявляється, близької до температури кипіння силану (-112°C), вода, присутня в газоподібному силані, кристалізується з утворенням аерозольних частинок. Фільтрація такого газу при температурі, що заявляється, забезпечує відділення аерозольних частинок від силану на фільтрі, в результаті місткість води в силані складає $1 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^7\text{ об\%}$, що відповідає рівноважній місткості парів води в силані для температури (-95°C) - (-110°C).

Температура фільтрації силану, яка заявляється, є необхідною і достатньою для забезпечення указаної чистоти силану. При температурі фільтрації нижче -110°C відбувається конденсація силану, що недоцільно. Фільтрація при температурі вище -95°C призводить до зростання вмісту води у силані.

Співвідношення, що заявляється, доменного шлаку і алюмінію при одержанні реакційної маси сплавленням указаних компонентів є оптимальним і встановлено експериментально. Саме таке співвідношення доменного шлаку і алюмінію обумовлює оптимальне проходження окислювально-відновних реакцій при алюмотермічному відновленні доменного шлаку з утворенням найбільш

активної реакційної маси, що забезпечує підвищення виходу чистого силану, а також підвищення технологічності способу

Підвищення частки доменного шлаку у співвідношенні з алюмінієм вище заявленої обумовлює зниження виходу силану внаслідок неповного відновлення кремнію і зниження активності реакційної маси

Підвищення частки алюмінію у співвідношенні з доменним шлаком вище заявленої недоцільно, тому що не призводить до подальшого підвищення активності реакційної маси

Заявлена швидкість фільтрації охолодженого газу є оптимальною і встановлена експериментально. При більш високих швидкостях фільтрації погіршується якість очищення газу, що призводить до підвищення місткості води у силані. Зниження швидкості фільтрації нижче заявленої недоцільне, тому що підвищує тривалість процесу і при цьому не поліпшує якість очищення силану.

Спосіб, що заявляється, реалізується таким чином

В нагріту електропіч послідовно завантажують здрібнений доменний шлак та алюміній у заявленому співвідношенні. Після завершення реакції алюмотермічного відновлення кремнію розплав виливають у виливницю і відділяють вторинний шлак. Одержану реакційну масу здрібнюють до дисперсності частинок менше 1 мм у кульовому млині.

Дрібнодисперсну реакційну масу завантажують до герметичного реактора, в якому здійснюють її оброблення розбавленою соляною кислотою (2н - 6н) при температурі 30 - 90°C з одночасною депасивацією поверхні частинок реакційної маси, що може бути реалізовано, наприклад, шляхом збудження імпульсних коливань в реакційному об'ємі реактора, шляхом барботування хлористого водню в реакційний об'єм, шляхом здійснення взає-

модії реагентів в реакторі типу кульового млина або іншим чином

Утворений у реакторі газ охолоджують ступінчасто, спочатку у холодильнику для конденсації основної частини парів води, далі у криогенному апараті, спорядженому фільтром. Газ у криогенному апараті охолоджується до температури (-95°C) - (-110°C) і фільтрується для відділення аерозольних частинок закристалізованої води від силану. Швидкість фільтрації підтримують у межах 0,5 - 1,5 см³/сек-см².

Одержаний силан характеризується високим ступенем чистоти (місткість у ньому води складає 1 · 10⁻⁵ - 1 · 10⁻⁷ об %) і може бути використаний у напівпровідниковій промисловості безпосередньо без проведення додаткового очищення.

Спосіб, що заявляється, було випробувано в лабораторних умовах. В експериментах змінювали співвідношення доменного шлаку і алюмінію при сплавленні для одержання реакційної маси, змінювали температуру та швидкість фільтрації. Хімічний склад одержаної реакційної маси визначали хімічним аналізом. У різних експериментах у межах заявленого співвідношення доменного шлаку і алюмінію реакційна маса як основний компонент містила такі сплави кремнію поряд з іншими інтерметалідами: Ca₂Al₂Si₅, MgCa_{0,1}Al_{1,5}Si₅, Mg_{1,17}Ca_{1,54}Al_{1,44}Si₅.

Склад одержаного силану визначали газохроматографічним методом, а вихід силану - на підставі розрахунків з урахуванням складу реакційної маси, яка використовувалася в експерименті, та складу одержаного силану.

Найкращі результати, а саме вихід силану, який дорівнює 85-88% від стехіометричного, з місткістю у ньому води 1 · 10⁻⁵ - 1 · 10⁻⁷ об %, були досягнуті при здійсненні заявленої сукупності і послідовності дій та заявлених умов їх виконання.