



NORGE

(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **313568**

(13) **B1**

(51) Int Cl<sup>7</sup> G 01 N 33/20, C 01 B 33/037

## Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	19940012	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1994.01.04	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1994.01.04	(30) Prioritet	1993.01.11, US, 3041
(41) Alm. tilgj.	1994.07.12		
(45) Meddeilt dato	2002.10.21		
(71) Patenthaver	Dow Corning Corp, 3901 South Saginaw Road, Midland, MI 48686-0994, US		
(72) Oppfinner	Richard Dewayne Daugherty, Hanover, IN, US Roland Lee Halm, Madison, IN, US Charles Spencer Kuivila, Crestwood, KY, US		
(74) Fullmektig	Curo AS, 7231 Lundamo		

---

(54) **Benevnelse** **Framgangsmåte for analysering av Si mht. ikke-metalliske forurensninger**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Framgangsmåte for analysering av silisium med hensyn til ikke-metalliske forurensninger, hvorved det a) framskaffes en legering omfattende Si og et metall som fremmer separasjon av ikke-metalliske forurensninger tilstede i legeringen, b) de ikke-metalliske forurensningene separeres fra legeringen, og c) de fraskilte ikke-metalliske forurensninger analyseres med hensyn til kjemisk innhold. Framgangsmåten er særlig egnet til analyse av Si av metallurgisk kvalitet tiltenkt bruk i direkteprosessen for framstilling av organohalosilaner med hensyn til nærvær av oksider og karbider av Ca, Al og Si.

Oppfinnelsen angår en framgangsmåte for analysering av silisium med hensyn til ikke-metalliske forurensninger, idet de ikke-metalliske forurensningene velges blant oksider og karbider av kalsium, aluminium og silisium. Framgangsmåten omfatter å (A) framskaffe en legering omfattende silisium og et metall som fremmer separasjon av ikke-metalliske forurensninger tilstede i legeringen, (B) separere de ikke-metalliske forurensningene fra legeringen, og (C) analysere de fraskilte ikke-metalliske forurensninger med hensyn til kjemisk innhold. Oppfinnelsen er særlig egnet til å analysere Si av metallurgisk kvalitet tiltenkt bruk i direkteprosessen for framstilling av organohalosilaner for nærvær av oksider og karbider av kalsium, aluminium og silisium.

10

**Bakgrunn.**

Organohalosilaner, særlig dimetyldiklorsilan, er viktige mellomprodukter i silikonindustrien. Organohalosilanene blir typisk hydrolysert og kondensert for å danne polyorganosiloksaner som dermed kan bearbeides til å danne eksempelvis silikonvæsker, elastomere og harpikser. Den framherskende kommersielle prosess for framstilling av disse organohalosilan-mellomproduktene er en som omtales som "direkteprosessen", opprinnelig beskrevet av Rochow i US patentskrift 2.380.995.

På grunn av det store volumet av organohalosilaner som anvendes innen silikonindustrien er det gjort store anstrengelser for å optimalisere omsetningen av silisium til organohalosilaner, særlig diorganodihalosilaner. Innen silikonindustrien er det kjent at ulike produktpartier av silisium av metallurgisk kvalitet reagerer ulikt i direkteprosessen.

I et forsøk på å kontrollere den parti-avhengige variasjon i reaktivitet for silisium av metallurgisk kvalitet i direkteprosessen har produsenter satt strenge bestemmelser på de akseptable typer og mengde forurensninger tilstede i silisium. J. of Organometallic Chemistry, 376:165-222 (1989) gir en omfattende oversikt over direkteprosessen for framstilling av metylklorsilaner og forurensningers effekt på prosessen.

Opphavsmennene bak den foreliggende oppfinnelsen antar at en vesentlig årsak til den parti-avhengige reaktiviteten for silisium av metallurgisk kvalitet i direkteprosessen er nærværet av ikke-metalliske forurensninger i silisium, slik som oksider og karbider av kalsium, aluminium og silisium. Mens disse oksidene og karbidene er antatt å være ødeleggende for direkteprosessen, er mindre mengder av visse metalliske bestanddeler som inneholder disse metallene ansett for å være nyttige i direkteprosessen.

Standardmetoder for analysering av silisium av metallurgisk kvalitet mht. forurensninger omfatter en elementanalyse av hovedmassen av silisium mht. elementer, slik som kalsium og aluminium. Disse metodene skiller derfor ikke mellom eksempelvis kalsium og aluminium, som kan være tilstede i silisium av metallurgisk kvalitet som metalliske bestanddeler og kalsium og aluminium som kan være tilstede i silisium i en ødeleggende ikke-metallisk form.

### Oppfinnelsen.

Den foreliggende oppfinnelsen anviser en framgangsmåte i samsvar med den karakteriserende delen av patentkrav 1. Ytterligere fordelaktige trekk er angitt i de tilhørende uselvstendige krav. Framgangsmåten kan skille de ikke-metalliske former av elementer, slik som kalsium, aluminium og silisium, fra de andre formene i silisium. Oppfinnerne har oppdaget at ved å legeres silisium med et metall som fremmer separasjon av ikke-metalliske forurensninger tilstede i legeringen vil en oppnå en metode der de ikke-metalliske forurensninger kan skilles fra legeringen og analyseres med standardmetoder mht. deres elementinnhold.

I den foreliggende framgangsmåten blir ikke-metalliske forurensninger separert fra silisium. Et foretrukket silisium til bruk i den foreliggende framgangsmåten er silisium av metallurgisk kvalitet. Med silisium av "metallurgisk kvalitet" menes silisium som omfatter 98 - 100 vekt% silisium. Raffinert silisium av metallurgisk kvalitet er foretrukket. Det er enda mere foretrukket at silisium av metallurgisk kvalitet er raffinert med en oksidasjonsprosess. Det smeltete silisium kan for eksempel raffineres ved å kontakte det med oksygen, luft eller en oksiderende forbindelse, slik som silisiumdioksid. I en foretrukket raffineringsprosess kontaktes det smeltete silisium med oksygen eller luft i nærvær av en eller flere slagghkomponenter.

Silisium legeres med et metall som fremmer separasjon av ikke-metalliske forurensninger tilstede i legeringen. Legeringen kan gjennomføres med standardmetoder for legering av metaller. For eksempel kan det lages en blanding av silisium og legeringsmetallet og blandingen varmes i en induksjonsovn til en temperatur tilstrekkelig til å danne en smelte av silisium og legeringsmetallet. Dersom kopper er legeringsmetallet ligger en foretrukket legeringstemperatur i området 1100-1500°C, helst 1300-1450°C.

Det er foretrukket at legeringen kan gjennomføres i en inert atmosfære, for eksempel under et argonteppe. Dette reduserer potensialet for dannelse av ikke-metalliske forbindelser under legeringsprosessen og tillater en mere nøyaktig bestemmelse av ikke-metalliske forurensninger tilstede i hovedmassen av silisium hvorfra legeringsprøven var tatt. Metallene som fremmer separasjon av ikke-metalliske forurensninger tilstede i legeringen, heretter omtalt som legeringsmetallet, kan være ethvert metall med følgende generelle egenskaper: smeltepunkt ved lav temperatur, blandbarhet med Si i smeltet tilstand, lavt damptrykk ved legeringens smeltetemperatur, gjør spesifikk densitet av smeltet legering forskjellig fra ikke-metalliske forurensninger tilstede i legeringen og danner en legering med lavt smeltepunkt. Betegnelsen "lav temperatur" viser generelt til de legeringsmetaller og legeringer som har et smeltepunkt under det for silisium. Legeringsmetallet kan for eksempel velges blant gruppen bestående av aluminium, kopper, jern, indium, magnesium, mangan, tinn, eller en kombinasjon av to eller flere av disse metallene. Kopper er et foretrukket legeringsmetall.

Legeringsmetallet legeres med silisium ved en vektprosent som fremmer separasjon av ikke-metalliske forurensninger fra legeringen. Vektprosenten av legeringsmetallet som anvendes vil være avhengig av det spesielle legeringsmetallet som anvendes og i en mindre grad de spesielle ikke-metalliske forurensninger som skal skilles fra legeringen. En andel i området 10-90 vekt% legeringsmetall har generelt vist seg å være nyttig. En lavere vektandel legeringsmetall kan anvendes, men kan medføre redusert separasjon av ikke-metalliske forurensninger fra legeringen. Større andeler av legeringsmetall kan også anvendes, men uten noen merkbar forbedring. En vektandel av legeringsmetall i området 20-80 vekt% i legeringen er foretrukket.

De ikke-metalliske forurensninger separeres fra legeringen. De ikke-metalliske forurensninger kan separeres fra legeringen mens den er i smeltet tilstand eller legeringen kan tillates å størkne og de ikke-metalliske forurensninger skilles fra. Når legeringen er i smeltet tilstand kan de ikke-metalliske forurensninger separeres fra legeringen med standardmetoder for separasjon av partikkelformede innleiringer fra smeltete metaller. De ikke-metalliske forurensningene kan separeres fra den smeltete legering ved eksempelvis filtrering, sentrifugering, bruk av ei trakt, skraping ("raking") eller oljeskumming.

Framgangsmåten for separasjon av de ikke-metalliske innleiringer fra den størknete legering er ikke kritisk i den foreliggende oppfinnelsen og kan være enhver metode som

bevirker separasjon av ikke-metalliske innleiringer fra legeringen uten noen vesentlig forurensning av de gjenvunnete ikke-metalliske innleiringer. Det kan anvendes fluss for å tillempe separasjon av de ikke-metalliske innleiringer fra legeringen. De ikke-metalliske innleiringer kan separeres fra den størknete legering ved for eksempel å plassere legeringen i et væskemedium, slik som vann, og foreta fysisk røring av den resulterende blandingen ved f.eks. ultralydbehandling. Når separering av de ikke-metalliske innleiringer fra den størknete legering foretas ved neddykking i vann, er det foretrukket å tilsette en vannløselig fluss til metoden under legeringstrinnet. Den vannløselige fluss kan for eksempel være bariumklorid ved legeringstemperaturer. Dersom det anvendes bariumklorid som fluss, er det foretrukket at bariumklorid er tilstede i en konsentrasjon innen et område fra 2 til 50 vekt% av legeringen.

De fraskilte ikke-metalliske forurensninger analyseres mht. kjemisk innhold. De ikke-metalliske forurensninger kan analyseres med standardutstyr for utføring av fysikalsk analyse og elementanalyse av partikler. Fysikalske metoder omfatter eksempelvis optisk mikroskopi, SEM og bildeanalyse. Elementanalyse omfatter for eksempel plasmaemisjon, røntgenstråle-fluorescens og atomabsorpsjon.

#### **Eksempel 1.**

Prøver av silisium fra forskjellige partier ble evaluert for å bestemme nivået av ikke-metalliske forurensninger ved bruk av kopper som et legeringsmetall for å fremme separasjon av ikke-metalliske forurensninger tilstede i legeringen. Bariumklorid ble brukt som et vannløselig fluss for å fremme separasjon av de ikke-metalliske forurensninger fra kopper-silisium-legeringen.

Hver prøve av silisium ble testet ved å lage en blanding omfattende 100 g silisium, 400 g kopper og 20 g BaCl<sub>2</sub> i en 250 ml aluminadigel. Silisiumprøve nr. 1 var silisium av elektronisk kvalitet framstilt ved kjemisk dampavsetning. Silisiumprøve nr. 2 til 5 var silisium av metallurgisk kvalitet framskaffet fra kommersielle silisiumprodusenter. Blandingen ble varmet til 1300°C i en induksjonsovn i argonatmosfære. Den resulterende smelten ble holdt ved 1300°C i 10 minutter, ovnen ble slått av og smelten fikk størkne og danne en kopper-silisium-legeringsbarre med innhold av bariumkloridfluss. Barren av Cu-Si-legering ble overført til et 400 ml begerglass og det ble tilsatt tilstrekkelig med vann til å neddykke barren fullstendig. Begerglasset og innholdet ble plassert i et ultralydbad i 30

minutter for å løse opp bariumkloridfluss og separere uløselige forurensninger fra barren. De uløselige forurensningene ble gjenvunnet ved sentrifugering og dekantering av bariumkloridløsningen. De uløselige forurensningene ble vasket med destillert vann, gjenvunnet ved sentrifugering og lufttørket i en ovn ved 110°C. Plasmaemisjonsanalyse ble utført på de 5 uløselige forurensningene for å bestemme aluminium-innholdet. Røntgendiffraksjonsanalyse ble utført på de uløselige forurensningene for å bestemme silisiumkarbidinnholdet. Resultatene er gjengitt i tabell 1 som vektprosent av den opprinnelige silisiumprøve på 100 g.

I tillegg ble det evaluert en prøve av hver testet mht. ikke-metalliske forurensninger i en 10 kommersiell direkteprosess for framstilling av metylklorosilaner. Disse resultatene er gitt i tabell 1 ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  utbytte (%)) for å illustrere forholdet mellom nivåene av ikke-metalliske forurensninger i silisium og ytelsen av silisium i direkteprosessen. Resultatene for utbyttet i direkteprosessen ble beregnet som:  $\text{Utbytte\%} = \text{Me}_2\text{SiCl}_2 \text{ selektivitet (w\%)} \text{ multiplisert med massefraksjonen av reagert silisium.}$

15

**Tabell 1**

Ikke-metalliske forurensninger i Si og korrelasjon med ytelse i direkteprosessen

	<i>Prøve nr.</i>	<i>Vekt% Al</i>	<i>Vekt% SiC</i>	<i>Utbytte (%) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub></i>
20	1	0.001	ia*	ia
	2	0.022	ia	86.6
	3	0.024	0.062	85.1
	4	0.050	0.178	81.9
	5	0.057	0.183	80.9

25 \*ia = ikke analysert.

**Eksempel 2.**

En prøve av Si av metallurgisk kvalitet ble evaluert for å bestemme nivået av ikke-metalliske forurensninger ved bruk av kopper som legeringsmetall for å fremme separasjon 30 av ikke-metalliske forurensninger tilstede i legeringen. Dette Si av metallurgisk kvalitet som ble testet var fra samme parti som Si nr. 5 i eksempel 1. Prosessen ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel 1 med unntak av at det ikke ble anvendt noe flux for å lette separasjon av de ikke-metalliske forurensninger fra legeringen. For å gjenvinne de ikke-

metalliske forurensninger ble i dette eksemplet legeringsbarren behandlet med en fortynnet vandig blanding av HF og HNO<sub>3</sub>. Syreløsningen ble fordampet til tørrhet for å gjenvinne faststoff fjernet fra barren. De gjenvunnete faste stoffene ble analysert med metodene beskrevet i eksempel 1, og resultatene er gjengitt i tabell 2.

5

**Tabell 2**

Ikke-metalliske forurensninger i Si av metallurgisk kvalitet og korrelasjon med ytelse i direkteprosessen

	<i>Prøve nr.</i>	<i>Vekt% Al</i>	<i>Vekt% SiC</i>	<i>Utbytte (%) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub></i>
10	5	0.039	ia	80.9

**Patentkrav:**

- 15 1. Framgangsmåte for analysering av silisium med hensyn til ikke-metalliske forurensninger, hvorved de ikke-metalliske forurensningene velges blant oksider og karbider av kalsium, aluminium og silisium,
- karakterisert** ved å
- a) framskaffe en legering omfattende Si og et metall som fremmer separasjon av ikke-
- 20 metalliske forurensninger tilstede i legeringen,
- b) separere de ikke-metalliske forurensningene fra legeringen, og
- c) analysere de fraskilte ikke-metalliske forurensninger med hensyn til kjemisk innhold for å bestemme ikke-metalliske forurensninger tilstede i Si.
- 25 2. Framgangsmåte ifølge krav 1,
- karakterisert** ved at de ikke-metalliske forurensninger separeres mens legeringen er i flytende form.
3. Framgangsmåte ifølge krav 1,
- 30 **karakterisert** ved at de ikke-metalliske forurensningene separeres etter at legeringen har størknet.

4. Framgangsmåte ifølge krav 3,

**karakterisert** ved at legeringen tilsettes et flussmiddel mens legeringen er i smeltet tilstand.

5. Framgangsmåte ifølge krav 4,

5 **karakterisert** ved at flussmidlet er bariumklorid, og settes til legeringen til en konsentrasjon fra 10 til 90 vekt% av legeringen.

6. Framgangsmåte ifølge krav 1,

**karakterisert** ved at legeringen framskaffes ved en temperatur i området 1300-1450°C.

10

7. Framgangsmåte ifølge krav 1,

**karakterisert** ved at metallet som fremmer separasjon av ikke-metalliske forurensninger tilstede i legeringen velges blant en gruppe metaller bestående av Al, Cu, Fe, In, Mg, Mn,

15 Sn og en kombinasjon av to eller flere av metallene.

8. Framgangsmåte ifølge et av kravene 1-7,

**karakterisert** ved at silisiumet er silisium av metallurgisk kvalitet.