

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010133877/05, 20.11.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.11.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.01.2008 DE 102008004396.6

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2012 Бюл. № 6

(45) Опубликовано: 27.12.2013 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2006054325 A2, 26.05.2006. GB 1241108
A, 28.07.1971. SU 1835386 A1, 23.08.1993. US
4409195 A, 11.10.1983.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 16.08.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2008/065902 (20.11.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/089951 (23.07.2009)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры"

(72) Автор(ы):

МЮ Эккехард (DE),
РАУЛЕДЕР Хартвиг (DE),
ШОРК Райнхольд (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЭВОНИК ДЕГУССА ГМБХ (DE)

(54) УСТРОЙСТВО И СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ТИПА БОРА В
ГАЛОГЕНСИЛАНАХ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для уменьшения содержания бора и алюминия в галогенсиланах технической чистоты. Способ непрерывного получения высокочистых галогенсиланов включает получение галогенсиланов технической чистоты, содержащих бор и алюминий, из металлургического кремния, смешивание

полученных галогенсиланов с трифенилметилхлоридом в устройстве (2) для образования труднорастворимых комплексов и получение высокочистых галогенсиланов дистилляционным выделением комплексов в колонне (3). Изобретение позволяет получить высокочистые галогенсиланы, с остаточным количеством бора <5 мкг/кг. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 1 ил., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01B 33/107 (2006.01)**B01D 3/36** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010133877/05, 20.11.2008**(24) Effective date for property rights:
20.11.2008

Priority:

(30) Convention priority:
14.01.2008 DE 102008004396.6(43) Application published: **27.02.2012 Bull. 6**(45) Date of publication: **27.12.2013 Bull. 36**(85) Commencement of national phase: **16.08.2010**(86) PCT application:
EP 2008/065902 (20.11.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/089951 (23.07.2009)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**MJu Ehhkekhard (DE),
RAULEDER Khartvig (DE),
ShORK Rajnkhof'd (DE)**

(73) Proprietor(s):

EhVONIK DEGUSSA GMBKh (DE)**(54) DEVICE AND METHOD OF REDUCING CONTENT OF BORON TYPE ELEMENTS IN
HALOSILANES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be applied for reducing boron and aluminium content in halosilanes of technical purity. Method of continuous obtaining highly pure halosilanes includes obtaining halosilanes of technical purity, which contain boron and aluminium, from metallurgical silicon, mixing of

obtained halosilanes with triphenylmethylchloride in device (2) to form poorly soluble complexes, and obtaining highly pure halosilanes by distillation separation of complexes in column (3).

EFFECT: invention makes it possible to obtain highly pure halosilanes with residual quantity of boron < 5 mcg/kg.

10 cl, 1 dwg, 4 ex

Настоящее изобретение относится к способу уменьшения содержания элементов третьей главной группы периодической системы, предпочтительно бора и алюминия, в галогенсиланах технической чистоты, целью которого является получение высокочистых галогенсиланов, прежде всего высокочистых хлорсиланов. Изобретение

Из уровня техники известны два способа очистки галогенсиланов, которые основаны на использовании трифенилметилхлорида в комбинации с другими комплексообразователями. Одним из них является предложенный в патенте Великобритании GB 975000 многостадийный способ, на первой стадии которого с целью дистиляционного выделения фосфорсодержащих примесей в галогенсиланы для образования твердых осадков вводят тетрагалогениды олова и/или тетрагалогениды титана. На следующей стадии с целью осаждения солей олова или солей титана, содержащихся в полученном на первой стадии дистилляте, к нему можно добавлять большой избыток трифенилметилхлорида. Предлагаемый в цитируемом изобретении способ позволяет также удалять в виде осадка и другие при необходимости присутствующие в галогенсиланах примеси, в частности, соединения бора и алюминия. На последующей стадии способа осуществляют дистилляцию.

Из международной заявки WO 2006/054325 A2 известен многостадийный способ получения тетрахлорида кремния электронной чистоты ($\text{Si}_{\text{e.g}}$) или трихлорсилана из тетрахлорида кремния или трихлорсилана технической чистоты. На первой стадии этого способа примеси, присутствующие в тетрахлориде кремния и/или трихлорсилане технической чистоты, в частности, борсодержащие примеси (BCl_3), путем добавления дифенилтиокарбазона и трифенилхлорметана переводят в высококипящие комплексы, которые на второй стадии удаляют на дистиляционной колонне, причем на третьей стадии в качестве кубового остатка второй дистиляционной колонны выделяют хлориды фосфора (PCl_3) и фосфорсодержащие примеси, а также примеси, содержащие мышьяк и алюминий, и другие металлические примеси. Согласно цитируемой заявке необходимость в использовании двух комплексообразователей для выделения всех примесей обусловлена тем, что трифенилхлорметан способен образовывать комплексы со многими металлическими примесями, кроме бора. Дихлорсилан удаляют путем дистиляции лишь на четвертой стадии.

В основу настоящего изобретения была положена задача предложить более простой, а, следовательно, более экономичный способ и устройство для получения высокочистых галогенсиланов, прежде всего хлорсиланов, пригодных для получения используемого в солнечных элементах кремния, а также прежде всего для получения полупроводникового кремния.

Указанная задача решается с помощью предлагаемого в изобретении способа и предлагаемого в изобретении устройства, отличительные признаки которых представлены в пунктах 1 и 10 формулы изобретения. Предпочтительные варианты предлагаемых в изобретении способа и устройства приведены в соответствующих зависимых пунктах формулы изобретения.

Предлагаемый в изобретении способ позволяет получать высокочистые галогенсиланы из галогенсиланов технической чистоты, прежде всего из продуктов гидрогалогенирования металлургического кремния, путем количественного выделения элементов третьей главной группы периодической системы, прежде всего бора и/или алюминия.

Объектом настоящего изобретения является способ уменьшения содержания элементов третьей главной группы периодической системы, прежде всего бора и/или

алюминия, в галогенсиланах технической чистоты, целью которого является получение высокочистых галогенсиланов, причем способ включает следующие стадии:

а) совмещение подлежащих очистке галогенсиланов с трифенилметилхлоридом для образования комплексов трифенилметилхлорида с соединениями указанных выше элементов, прежде всего с содержащими бор и/или алюминий соединениями, и

б) получение высокочистых галогенсиланов путем дистилляционного выделения образовавшихся на стадии а) комплексов, прежде всего путем однократного дистилляционного выделения.

Согласно изобретению для непосредственного получения высокочистых галогенсиланов образовавшиеся на стадии а) комплексы выделяют путем однократной дистилляции полученной на этой стадии реакционной смеси на дистилляционной колонне, например, на ректификационной колонне с числом теоретических тарелок до 100, или на колонне иного типа. При этом образовавшиеся на стадии а) комплексы предпочтительно остаются в остатке после дистилляции. Примеси в виде соединений бора и алюминия присутствуют в предлагаемых в изобретении высокочистых галогенсиланах в количестве, которое в пересчете на соответствующий элемент составляет ≤ 50 мкг/кг.

При этом особенно предпочтительным является отсутствие предварительного выделения фосфора или фосфорсодержащих соединений из галогенсиланов технической чистоты и/или последующего выделения фосфора или фосфорсодержащих соединений из полученных высокочистых галогенсиланов. Содержание фосфора в исходных галогенсиланах технической чистоты, а также в высокочистых галогенсиланах прежде всего не превышает 4 мкг/кг, предпочтительно составляя менее 2 мкг/кг, прежде всего менее 1 мкг/кг. Содержание фосфора определяют известными специалистами методами. Пригодным методом определения фосфора является, например, ИС-масс-спектрометрия с выполняемым как обычно предварительным концентрированием фосфора в образце.

Содержание бора в получаемых высокочистых галогенсиланах предпочтительно составляет ≤ 20 мкг/кг, особенно предпочтительно ≤ 5 мкг/кг. Дистилляционную очистку предпочтительных галогенсиланов, в частности, тетрахлорида кремния и/или трихлорсилана, как правило, выполняют при температуре в верхней части дистилляционной колонны, находящейся в примерном интервале от 31,8 и 56,7°C, и абсолютном давлении около 1013,25 гПа (1013,25 мбар). В случае использования более высоких или более низких давлений температура в верхней части дистилляционной колонны соответствующим образом изменяется. Дистилляционную очистку легколетучих галогенсиланов целесообразно осуществлять при избыточном давлении.

Согласно другому варианту осуществления предлагаемого в изобретении способа стадию а), то есть смешивание подлежащих очистке галогенсиланов с трифенилметилхлоридом, целью которого является образование комплексов, можно выполнять в предназначенном для этого аппарате (2), из которого галогенсиланы и комплексы по меньшей мере частично, предпочтительно полностью, переводят на стадию б), то есть в используемую для выделения комплексов дистилляционную колонну (3). Согласно другому варианту осуществления предлагаемого в изобретении способа стадию а) реализуют независимо от стадии б) прежде всего при пространственном разделении этих стадий. На дистилляционной колонне (3) осуществляют количественное выделение содержащих бор и алюминий комплексов. Согласно изобретению стадии а) и б) связаны друг с другом в общий непрерывный технологический процесс получения высокочистых галогенсиланов, в основе которого

предпочтительно лежит превращение металлургического кремния, прежде всего гидрогалогенирование металлургического кремния.

Преимущество предлагаемого в изобретении способа обусловлено обособленностью стадии образования комплексов от стадии их выделения, благодаря 5 чему выделение содержащих бор и/или алюминий соединений может быть интегрировано в общий непрерывный технологический процесс. При этом предлагаемый в изобретении способ можно осуществлять, например, таким образом, что по меньшей мере одному используемому для образования комплексов 10 аппарату (2), предпочтительно нескольким подобным параллельно соединенным аппаратам, соответствует одна дистилляционная колонна (3). В другом варианте осуществления способа одной дистилляционной колонне (3) соответствуют несколько последовательно соединенных друг с другом, предназначенных для образования комплексов аппаратов (2). Предназначенный (предназначенные) для образования 15 комплексов аппарат (аппараты) (2) можно, например, периодически заполнять галогенсиланами (в случае аппаратов периодического действия) или непрерывно пропускать через них галогенсиланы (в случае трубчатых аппаратов) с возможностью аналитического контроля содержания в галогенсиланах бора и, при необходимости, присутствующих в них других примесей. Затем подлежащие очистке галогенсиланы 20 совмещают с трифенилметилхлоридом, который предпочтительно используют в избытке, составляющем $\leq 20\%$ мол., $\leq 10\%$ мол., предпочтительно $\leq 5\%$ мол. или менее. Образующуюся при этом реакционную смесь можно подвергать гомогенизации, с целью более полного образования комплексов, содержащих бор и или алюминий 25 соединений.

Гомогенизацию можно выполнять путем перемешивания или путем турбулизации (в случае трубчатого реактора). После этого галогенсиланы и при необходимости комплексы переводят в дистилляционную колонну (3), соответственно в куб 30 дистилляционной колонны. В дистилляционной колонне согласно изобретению осуществляют дистилляционное разделение галогенсиланов и комплексов, целью которого является получение высокочистых галогенсиланов.

Благодаря периодическому, полунепрерывному или непрерывному образованию комплексов на стадии а) и последующему дистилляционному выделению 35 галогенсиланов предлагаемый в изобретении способ может быть интегрирован в общий непрерывный технологический процесс получения высокочистых галогенсиланов, в основе которого лежит гидрогалогенирование металлургического кремния.

К элементам третьей главной группы периодической системы, содержание которых 40 в галогенсиланах технической чистоты подлежит уменьшению предлагаемым в изобретении способом, прежде всего относятся бор и/или алюминий, а также соединения, присутствие которых в галогенсиланах обусловлено технологическими причинами. В общем случае трисфенилметилхлорид способен образовывать 45 комплексы с любыми типичными кислотами Льюиса. Помимо бора и алюминия кислотами Льюиса могут являться олово, титан, ванадий и/или сурьма, а также соединения, содержащие эти посторонние металлы (металлические примеси).

Под галогенсиланами предпочтительно подразумевают хлорсиланы и/или 50 бромсиланы, причем особенно предпочтительными являются тетрахлорид кремния, трихлорсилан и/или смеси этих силанов при необходимости с другими галогенированными силанами, такими как дихлорсилан и/или мо-нохлорсилан. В соответствии с этим предлагаемый в изобретении способ в общем случае хорошо

пригоден для уменьшения содержания элементов третьей главной группы периодической системы в галогенсиланах, если соединения этих элементов обладают температурой кипения (соответственно интервалом температур кипения), сравнимой с галогенсиланами, или способны образовывать с ними азеотроп, и/или если образующие ими комплексы ограниченно растворимы в галогенсиланах. В связи с этим соединения, содержащие элементы третьей главной группы периодической системы, иногда лишь с большим трудом могут быть выделены из галогенсиланов путем дистилляции или вообще не могут быть выделены из них. В качестве температуры кипения, близкой к точке кипения галогенсилана, принимают температуру, отклонение которой от температуры кипения одного из галогенсиланов при нормальном давлении (примерно 1013,25 гПа или 1013,25 мбар) составляет $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

Предлагаемый в изобретении способ целесообразно использовать также для очистки тетрабромсилана, трибромсилана и/или смеси галогенсиланов. В общем случае в галогенсиланах независимо от атомов того или иного галогена могут присутствовать атомы любого другого галогена, выбранного из группы, включающей фтор, хлор, бром и йод, в связи с чем под галогенсиланами подразумевают также смешанные галогенсиланы, например, такие как SiBrCl_2F или SiBr_2ClF . Содержание бора может быть уменьшено не только в указанных выше, предпочтительно мономерных соединениях, но и в димерных или высокомолекулярных соединениях, таких как гексахлордисилан, декахлортетрасилан, октахлортрисилан, пента-хлордисилан и тетрахлордисилан, а также в жидких смесях, содержащих мономерные, димерные, линейные, разветвленные и/или циклические олигомерные и/или полимерные галогенсиланы.

Согласно изобретению под галогенсиланами технической чистоты прежде всего подразумевают продукты, содержание основного вещества в которых составляет $\geq 97\%$ масс., и которые содержат $\leq 0,1\%$ масс., предпочтительно от $\leq 0,1\%$ масс. до ≥ 100 мкг/кг, особенно предпочтительно от $\leq 0,1\%$ масс. до > 30 мкг/кг элементов третьей главной группы. При этом галогенсиланы предпочтительно по меньшей мере на 99,00% масс. прежде всего по меньшей мере на 99,9% масс. состоят из целевого галогенсилана или целевых галогенсиланов. Речь при этом идет, например, о смеси 97,5% масс. тетрахлорида кремния с 2,2% масс. трихлорсилана (HSiCl_3), смеси примерно 85% масс. тетрахлорида кремния с 15% масс. HSiCl_3 или о тетрахлориде кремния (до 99,0% масс.). При этом предпочтительно, если содержание фосфора в галогенсиланах технической чистоты составляет менее 4 мкг/кг, особенно предпочтительно менее 2 мкг/кг, прежде всего менее 1 мкг/кг, что прежде всего относится к продуктам, которые не были подвергнуты очистке от фосфора путем осаждения.

Под высокочистыми галогенсиланами согласно изобретению подразумевают продукты с содержанием галогенсиланов $\geq 99,99\%$ масс. и максимальным содержанием примесей (соединений соответствующего элемента третьей главной группы периодической системы, прежде всего бора и алюминия) ≤ 30 мкг/кг, прежде всего ≤ 25 мкг/кг, предпочтительно ≤ 20 мкг/кг, ≤ 15 мкг/кг или ≤ 10 мкг/кг, особенно предпочтительно ≤ 5 мкг/кг, ≤ 2 мкг/кг или ≤ 1 мкг/кг.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения под галогенсиланами технической чистоты прежде всего подразумевают галогенсиланы (а также смеси галогенсиланов) с содержанием основных веществ $\geq 97\%$ масс. и содержанием соответствующего элемента третьей главной группы периодической системы $\leq 0,1\%$ масс., предпочтительно от $\leq 0,1\%$ масс. до ≥ 6 мкг/кг, особенно

предпочтительно от $\leq 0,1\%$ масс. до >5 мкг/кг, в то время как под высокочистыми галогенсиланами подразумевают продукты с содержанием основных веществ 5:99,99% масс. и максимальным содержанием примесей (соединений, содержащих соответствующий элемент третьей главной группы периодической системы, прежде всего бор и прежде всего алюминий) ≤ 5 мкг/кг.

К содержащим бор соединениям относится, например, трихлорид бора или эфиры бора. Однако остаточное содержание полученных на стадии синтеза или уносимых с нее борсодержащих соединений в любых галогенсиланах согласно изобретению в общем случае уменьшают прежде всего до ≤ 20 мкг/кг, предпочтительно до ≤ 5 мкг/кг, до ≤ 2 мкг/кг, особенно предпочтительно до ≤ 1 мкг/кг. Содержание бора и/или борсодержащего соединения в зависимости от начальной концентрации в общем случае может быть сокращено на величину от 50 до 99,9% масс.. То же относится и к алюминию или содержащим алюминий соединениям. Типичным содержащим алюминий соединением является хлорид алюминия (AlCl_3).

Трифенилметилхлорид в качестве комплексообразующего соединения добавляют на стадии а) предлагаемого в изобретении способа предпочтительно в таком количестве, чтобы произведение растворимости образуемого с ним комплекса элемента третьей главной группы периодической системы, прежде всего комплекса содержащих этот элемент соединений, особенно предпочтительно соединений, содержащих бор и/или алюминий было превышено настолько, чтобы образовался труднорастворимый комплекс. При этом Трифенилметилхлорид особенно предпочтительно добавляют в небольшом избытке по отношению к примеси, содержащей элементы третьей главной группы периодической системы, составляющем примерно $\leq 20\%$ мол., прежде всего $\leq 10\%$ мол., особенно предпочтительно $\leq 5\%$ мол.

В связи с этим перед смешиванием галогенсиланов технической чистоты с трифенилметилхлоридом следует определить содержание в галогенсиланах примесей, прежде всего элементов третьей группы периодической системы и при необходимости других примесей, образующих с трифенилметилхлоридом труднолетучие и/или труднорастворимые комплексы. К подобным примесям, прежде всего, относятся указанные выше соединения, содержащие бор и/или алюминий. Для определения содержания примесей можно воспользоваться, например, методом ИСР-масс-спектрометрии. Необходимое количество трифенилметилхлорида может быть рассчитано в зависимости от содержания указанных элементов и/или других при необходимости присутствующих примесей, взаимодействующих с трифенилметилхлоридом.

Согласно уровню техники трифенилметилхлорид добавляют к галогенсиланам в большом избытке по отношению к содержащимся в них соединениям бора. Согласно предлагаемому в изобретении способу необходимое количество трифенилметилхлорида можно приводить в соответствие со степенью загрязнения галогенсиланов. Это позволяет уменьшить воздействие на окружающую среду, например, благодаря более точному соответствию добавляемого количества трифенилметилхлорида производству растворимости труднорастворимых комплексов бора и/или алюминия.

Подобная технология более подробно поясняется на приведенных ниже примерах.

Подачу трифенилметилхлорида на стадии а) можно осуществлять путем однократного или постепенного дозирования. При этом в зависимости от типа устройства или осуществления способа трифенилметилхлорид можно дозировать в виде твердого вещества или раствора. В качестве растворителя можно использовать

инертные высококипящие растворяющие средства или предпочтительно высокочистый галогенсилан, в частности, тетрахлорид кремния и/или трихлорсилан. Подобным образом можно осуществлять чрезвычайно точное дозирование трифенилметилхлорида и эффективное смешивание компонентов в течение короткого промежутка времени.

Галогенсиланы технической чистоты совмещают с трифенилметилхлоридом и при необходимости перемешивают, как правило, в атмосфере защитного газа.

Перемешивание указанных компонентов в целесообразном варианте выполняют в течение нескольких часов. Обычно реакционную смесь перемешивают в течение промежутка времени, составляющего от 5 минут до 10 часов, как правило, до одного часа. Затем осуществляют дистилляционную переработку реакционной смеси. Процесс при необходимости можно осуществлять в периодическом или непрерывном режиме.

Как показано в примерах 1a-1d, содержание бора можно уменьшать непосредственно после добавления трифенилметилхлорида, предшествующего дистилляционному отделению труднорастворимых комплексов. Выдержка реакционной смеси в течение известного промежутка времени не приводит к дополнительному сокращению содержания бора в высокочистых галогенсиланах.

Отсутствует также безусловная необходимость в осуществлении термической обработки реакционной смеси (нагревания) с целью обеспечения полноты взаимодействия реагентов.

Получаемые предлагаемым в изобретении способом галогенсиланы, прежде всего высокочистый тетрахлорид кремния и/или трихлорсилан, могут найти применение для изготовления эпитактильных слоев, для получения кремния, используемого в производстве моно-, мульти- или поликристаллических полупроводниковых слитков или солнечных элементов полупроводниковых пластин, для получения высокочистого кремния, используемого в производстве полупроводников, например, элементов электронных схем, или в фармацевтической промышленности для получения диоксида кремния, а также в производстве световодов или для получения других кремнийсодержащих соединений.

Объектом настоящего изобретения является также устройство (1) и его применение для уменьшения содержания элементов третьей главной группы периодической системы, прежде всего бора и/или алюминия, в используемых для получения высокочистых галогенсиланов галогенсиланах технической чистоты, причем устройство (1) включает аппарат (2) для образования комплексов соединений указанных элементов, к которому прежде всего присоединен дозатор, а также дистилляционная колонна (3).

В соответствии с предпочтительным вариантом устройство (1) для уменьшения содержания элементов третьей главной группы периодической системы, прежде всего бора и алюминия, в используемых для получения высокочистых галогенсиланов галогенсиланах технической чистоты включает аппарат (2) для образования комплексов, к которому, прежде всего, подключен дозатор, а также дистилляционная колонна (3).

Согласно другому варианту исполнения предлагаемого в изобретении устройства (1) дистилляционная колонна (3) последовательно присоединена по меньшей мере к одному используемому для образования комплексов аппарату (2), причем колонна (3), прежде всего, отделена от указанного аппарата. Благодаря подобному исполнению устройство (1) может быть встроено в общее устройство для получения высокочистых галогенсиланов из гидрогалогенированного

металлургического кремния, функционирующее, например, в непрерывном режиме. При этом аппарат (2) для образования комплексов может включать параллельно и/или последовательно соединенные друг с другом реакторы для полунепрерывного или непрерывного образования комплексов и гомогенизации реакционной смеси (например, периодические и/или трубчатые реакторы), к которым последовательно присоединена по меньшей мере одна дистилляционная колонна (3) для отделения галогенсиланов от комплексов. Целесообразным является последовательное соединение реакторов, соответственно дистилляционной колонны (3).

Дистилляционная колонна (3) включает куб и по меньшей мере один резервуар для приема высокочистых галогенсиланов. Дистилляционная колонна (3), прежде всего, ректификационная колонна, имеет от 1 до 100 теоретических тарелок. В верхней части колонны отбирают дистилляционно очищенные фракции высокочистых галогенсиланов, таких как тетрахлорид кремния и/или трихлорсилан, тогда как растворимые и/или труднолетучие комплексы остаются в кубе. Предлагаемое в изобретении устройство (1) может функционировать в периодическом или непрерывном режиме.

При этом устройство (1) может являться составной частью более крупного устройства для получения высокочистых галогенсиланов из металлургического кремния, прежде всего общего устройства, включающего реактор для превращения металлургического кремния.

Предлагаемый в изобретении способ более подробно рассмотрен в приведенных ниже примерах его осуществления, не ограничивающих объема изобретения.

Примеры

Образцы для определения содержания бора готовили известными методами аналитической химии, выполняя гидролиз деминерализованной водой и фторирование гидролизата высокочистой фтористоводородной кислотой. Остаток вводили в деминерализованную воду и определяли содержание элементов методом ЮР-масс-спектрометрии (ELAN 6000 Perkin Elmer).

Пример 1

Общая методика

Тетрахлорид кремния и трифенилметилхлорид с максимально возможной скоростью взвешивали в химическом стакане на весах соответствующей точности. Добавляемое количество трифенилметилхлорида определяли по остаточному весу чашки весов. Непосредственно при добавлении комплексообразователя, как правило, выпадал желтый хлопьевидный осадок. При этом температура реакционной смеси не изменялась. Затем реакционную смесь переводили в четырехгорлую колбу объемом 500 мл. Прежде чем выполнить дистилляционную очистку тетрахлорида кремния, реакционную смесь в течение часа кипятили с обратным холодильником. Все другие смеси подвергали непосредственной дистилляционной обработке.

Дистилляцию выполняли в атмосфере азота при перемешивании магнитной мешалкой на дистилляционной колонне с керамической насадкой в виде седел (6 мм, 20 см) и верхней частью без регулирования отбора. Нагревание осуществляли посредством масляной бани с регулируемой температурой. Температура бани во время дистиляции составляла около 80°C, температура в кубе к концу дистиляции составляла 60°C. Точка кипения тетрахлорида кремния при нормальном давлении составляла около 57°C.

Пример 1a

Реакционную смесь, состоящую из 201,0 г тетрахлорида кремния (образец 1, SiCl_4 с

хроматографической чистотой 97,5% масс. и содержанием SiHCl_3 2,2% масс.) и 0,27 г трифенилметилхлорида (фирма Acros, чистота 99%), в течение одного часа нагревали с обратным холодильником, после чего осуществляли дистилляцию тетрахлорида кремния. Содержание трифенилметилхлорида в пересчете на количество
 5 используемого галогенсилана составляло 0,134% масс. После добавления трифенилметилхлорида выпадал желтый хлопьевидный осадок. Получали 182,3 г бесцветного прозрачного дистиллята. Вес остатка после дистилляции составлял 6,5 г. Благодаря добавлению трифенилметилхлорида содержание бора удалось снизить с 880
 10 мкг/кг до <5 мкг/кг (после дистилляции).

Пример 1b

Реакционную смесь, состоящую из 199,6 г тетрахлорида кремния (образец 1, SiCl_4 с хроматографической чистотой 97,5% масс. и содержанием SiHCl_3 2,2% масс.) и 0,01 г
 15 трифенилметилхлорида (фирма Acros, чистота 99%) подвергали дистилляционной очистке непосредственно после добавления комплексообразователя. Содержание добавленного трифенилметилхлорида в пересчете на исходный галогенсилан составляло 0,005% масс. После добавления трифенилметилхлорида выпадал желтый хлопьевидный осадок. Получали 186,8 г бесцветного прозрачного дистиллята и 9,7 г
 20 остатка после дистилляции. Благодаря добавлению трифенилметилхлорида содержание бора после дистилляции удалось снизить с 880 мкг/кг до <5 мкг/кг.

Пример 1c

Реакционную смесь, состоящую из 401,7 г тетрахлорида кремния (образец 2 с хроматографически определенным содержанием SiCl_4 99% масс.) и 0,01 г
 25 трифенилметилхлорида (фирма Acros, чистота 99%), подвергали дистилляционной очистке непосредственно после добавления комплексообразователя. Содержание добавленного трифенилметилхлорида в пересчете на исходный хлорсилан составляло 0,002% масс. После добавления трифенилметилхлорида в отдельных
 30 случаях выпадал желтый хлопьевидный осадок. Получали 380,0 г бесцветного прозрачного дистиллята и 14,8 г остатка после дистилляции. Содержание бора, которое перед добавлением трифенилметилхлорида составляло 289 мкг/кг, после дистилляции удалось снизить до <5 мкг/кг.

Пример 1d

Реакционную смесь, состоящую из 401,7 г тетрахлорида кремния (образец 2 с хроматографически определенным содержанием SiCl_4 99% масс.) и 0,0052 г
 35 трифенилметилхлорида (фирма Acros, чистота 99%), подвергали дистилляционной очистке непосредственно после добавления комплексообразователя. Содержание добавленного трифенилметилхлорида в пересчете на исходный хлорсилан составляло 0,001% масс. После добавления трифенилметилхлорида в отдельных
 40 случаях выпадал желтый хлопьевидный осадок. Получали 375,3 г бесцветного прозрачного дистиллята и 19,7 г остатка после дистилляции. Содержание бора, которое перед добавлением трифенилметилхлорида составляло 289 мкг/кг, после
 45 дистилляции удалось снизить до <5 мкг/кг.

Схема предлагаемого в изобретении устройства, которое включает дистилляционную колонну, приведена на Фиг.1.

Показанное на Фиг.1 устройство (1), предназначенное для уменьшения содержания
 50 элементов третьей главной группы периодической системы в галогенсиланах, выполнено из стойкого в реакционных условиях материала, например, из специального стального сплава. Устройство (1) включает аппарат (2) для образования комплексов содержащих эти элементы соединений и присоединенную к аппарату (2)

дистилляционную колонну (3). Аппаратом (2), как правило, является реактор, который может быть периодическим или трубчатым реактором, к которому присоединена дистилляционная колонна (3). Аппарат (2) для образования комплексов снабжен одним или двумя питающими трубопроводами (2.1) и (2.2). По трубопроводу (2.1) в реактор может поступать трифенилметилхлорид, в то время как по трубопроводу (2.2) в реактор можно подавать галогенсиланы технической чистоты. Дистилляционная колонна с числом теоретических тарелок до 100 снабжена кубом для отбора высококипящих примесей и образуемых ими с трифенилметилхлорид комплексов по трубопроводу (3.2) и по меньшей мере одним приемным резервуаром (3.1) для отбора соответствующего высокочистого галогенсилана. Дистилляционная колонна (3) последовательно присоединена к аппарату (2). Для точного дозирования трифенилметилхлорида к аппарату (2) может быть присоединено соответствующее дозирующее устройство (не показано на Фиг.1).

Формула изобретения

1. Способ непрерывного получения высокочистых галогенсиланов, включающий:

а) смешивание галогенсиланов технической чистоты, содержащих элементы бор и/или алюминий, получаемых из металлургического кремния, с трифенилметилхлоридом, который используют в избытке, составляющем ≤ 20 мол.%, для образования комплексов с соединениями указанных элементов, и

б) получение высокочистых галогенсиланов путем дистилляционного выделения комплексов.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию а) смешивания галогенсиланов технической чистоты с трифенилметилхлоридом для образования комплексов осуществляют в аппарате (2), из которого галогенсиланы и комплексы по меньшей мере частично направляют в дистилляционную колонну (3) для выделения комплексов на стадии б).

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что под галогенсиланами подразумевают хлорсиланы.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что под галогенсиланами подразумевают тетрахлорсилан и/или трихлорсилан.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что получают высокочистые галогенсиланы с содержанием бора и/или алюминия ≤ 30 мкг/кг.

6. Установка (1) для непрерывного получения высокочистых галогенсиланов, которая включает реактор для получения галогенсиланов технической чистоты из металлургического кремния, содержащих элементы бор и/или алюминий, по меньшей мере одно устройство (2) для образования комплексов соединений, содержащих указанные элементы, и присоединенную к устройству (2) дистилляционную колонну (3).

7. Установка по п.6, отличающаяся тем, что дистилляционная колонна (3) по направлению потока присоединена по меньшей мере к одному устройству для образования комплекса (2).

8. Установка по п.6, отличающаяся тем, что к дистилляционной колонне присоединены дистилляционный куб и по меньшей мере один дистилляционный приемник.

9. Установка по п.6, отличающаяся тем, что к устройству для образования комплекса (2) присоединен дозатор.

10. Применение установки по одному из пп.6-9 для осуществления способа по

одному из пп.1-5.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

