



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230 146

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 02 83
(21) PV 1393-83

(51) Int. Cl.³

C 01 B 33/04

(40) Zveřejněno 25 11 83
(45) Vydáno 01 05 86

(75)
Autor vynálezu

TESAŘÍK PAVEL ing.,
ŠKUTA DUŠAN ing.,
LUNGA JAN, BOHUMÍN,
KUBÍK KAREL, ORLOVÁ

(54)

Způsob přípravy silanu

Vynález se týká způsobu přípravy silanu redukcí chloridu křemičitého v prostředí organického rozpouštědla.

Jednou z nejvýznamnějších plyných surovin používaných v mikroelektronice je silan, vyznačující se extrémně nízkými koncentracemi závadných příměsí. Do výčtu řady závadných příměsí patří uhlovodíky, přesahuje-li jejich koncentrace $5 \cdot 10^{-3} \%$.

V průmyslovém měřítku se vyrábí silan redukcí sloučenin křemíku, zejména chloridu křemičitého specifickými redukčními činidly v prostředí nevodných, nejlépe organických rozpouštědel. Pro rozpustnost v organických rozpouštědlech a vysokou reaktivitu se jako redukční činidla nejčastěji používají komplexní hydridy jako například tetrahydridohlinitan sodný, tetrahydridohlinitan lithný nebo hexahydridohlinitan trojsodný.

Z důvodů především ekonomických jsou u některých technologií částečně nahrazeny komplexní hydridy jednoduchými hydridy alkalických kovů nebo alkalických zemin. Tyto jednoduché hydridy jsou v organických rozpouštědlech prakticky nerozpustné a nereagují s chloridem křemičitým. Soustavy s jednoduchými hydridy vyžadují přítomnost látek, které tvoří s jednoduchými hydridy komplexní hydridy nebo působí jako katalyzátory. Výtěžnost a reakční rychlost v těchto soustavách jsou obecně nízké, proto se při aplikacích jednoduchých hydridů nejčastěji používá iniciační množství komplexních hydridů, obvykle v množstvích postačujících k vytvoření jejich nasycených roztoků v použitých rozpouštědlech. Jednoduché hydridy jsou přítomny jako disperze a jsou aktivovány reakčními produkty.

Silan se vyvíjí z roztoků a disperzí redukčních činidel po zavedení chloridu křemičitého. Výběr soustavy rozpouštědel je určen požadavkem maximální rozpustnosti komplexních hydridů, jejich stability při reakci a možností dokonalého odstranění jejich par ze silanu.

Klíčovým problémem v technologii silanu je fáze spojená s přípravou vlastního redukčního činidla. Příprava komplexních hydridů je spojena se značným pracovním rizikem vyplývajícím z jejich mimořádné reaktivity. Při jejich přípravě se používají vysoce těkavá rozpouštědla, která se jednak podílejí na pracovním riziku a jejich rezidua jsou zdrojem obtížně odstranitelných příměsí při výrobě silanu. Při výrobě jednoduchých hydridů se používají uhlikaté látky jako prostředek proti spékání částic. Rovněž v tomto případě jsou uhlikaté látky zdrojem příměsí v silanu a jejich koncentrace vysoce překračují požadovanou mez.

Podle vynálezu se připravuje silan redukcí chloridu křemičitého v prostředí organického rozpouštědla bez použití komplexních hydridů nebo jiných látek podílejících se na redukcí chloridu křemičitého. Podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že chlorid křemičitý se redukuje hydridem lithným nebo směsí hydridu lithného a hydridu sodného, obsahující alespoň 18 % hmotnostních hydridu lithného v prostředí organického rozpouštědla, například tetrahydrofuranu nebo jeho směsí s toluenem obsahující alespoň 30 % hmotnostních tetrahydrofuranu, přičemž výchozí hydrid lithný nebo jeho směs s hydridem sodným se připravuje předem reakcí lithia nebo jeho směsí se sodíkem a vodíku při teplotě v rozmezí 100 až 310 °C a tlaku nejméně 4,5 MPa za přítomnosti nejméně 35 % hmotnostních - vztaženo na výchozí hmotnost alkalického kovu - inertní pevné látky o teplotě tání či měknutí vyšší než 340 °C, hustotě vyšší než 1 800 kg.m⁻³ a velikosti částic menší než odpovídající střednímu průměru 0,01 mm, například chloridu sodného.

Způsob výroby silanu podle vynálezu odstraňuje nevýhody jiných způsobů. Při výrobě redukčního činidla se nepoužívají žádné uhlikaté látky. Vyloučením komplexních hydridů se sníží pracovní

riziko. Technologie přípravy redukčního činidla je materiálově nenáročná a jednoduchá, což zlepšuje význačně ekonomické parametry výroby silanu. Vznikající silan má dostatečně vysokou koncentraci, což umožňuje přípravu silanu v koncentracích blízkých 100 %. Použité redukční činidlo je nesléhavé a zachovává vysoký stupeň disperzity a vysokou reaktivitu i při krátkodobé manipulaci na vzduchu. Vůči vzduchu a vzdušné vlhkosti má sníženou reaktivitu, což omezuje jeho nebezpečné vlastnosti.

Vysoká reaktivita jednoduchých hydridů připravených podle vynálezu je způsobena vysokým stupněm původní disperzity a velkým měrným povrchem. Tyto vlastnosti jednoduché hydridy získají při svém vzniku depozicí a následovným případným uvolněním z povrchu zrnité pevné inertní látky. Inertní látkou je jakákoliv látka nereagující výrazně s alkalickými kovy, vodíkem, chloridem křemičitým a použitými organickými rozpouštědly. Výběr vhodné látky je omezen požadavkem teploty tání vyšší než 340 °C a praktické netěkavosti této látky. S výhodou lze použít bezvodé anorganické soli. Přítomnost inertní látky snižuje koncentraci vlastních hydridů, což snižuje pracovní riziko při manipulaci a zaručuje nezměněnou kvalitu redukčního činidla při manipulaci a skladování. Protože velikost částic inertní pevné látky a jeho hustota jsou velké ve srovnání s velikostí částic hydridů a hustotou hydridů, je možno po rozptýlení redukčního činidla v rozpouštědlech oddělit inertní látku od disperze jednoduchých hydridů.

Příklad provedení

Do reaktoru se předloží 25 g kovového lithia, 84 g kovového sodíku a 272 g chloridu sodného. Reaktor se naplní vodíkem na tlak 8 MPa při 23 °C. Směs v reaktoru se promíchává a teplota zvyšuje o 50 °C za hodinu. Po dosažení teploty 275 °C se ohřev přerušuje a reaktor ochladí na teplotu 20 °C. Obsah jednoduchých hydridů ve směsi je 112 g, střední průměr částic NaCl 0,005 mm a střední průměr částic jednoduchých hydridů nebo jejich agregátů.

nižší než 0,001 mm. Směs se rozmíchá s 0,460 dm³ tetrahydrofuranu a 0,455 dm³ toluenu. Do takto připravené reakční směsi se dávkuje 0,188 dm³ chloridu křemičitého, po předchozí inertizaci zařízení, rychlostí 0,12 dm³ za hodinu. Reakcí vznikne 50 g silanu. Koncentrace methanu v silanu je nižší než $1 \cdot 10^{-3}$ %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

230 146

Způsob přípravy silanu redukcí chloridu křemičitého v prostředí organického rozpouštědla, vyznačující se tím, že chlorid křemičitý se redukuje hydridem lithným nebo směsí hydridu lithného a hydridu sodného, obsahující alespoň 18 % hmotnostních hydridu lithného v prostředí organického rozpouštědla, například tetrahydrofuranu nebo jeho směsí s toluenem obsahující alespoň 30 % hmotnostních tetrahydrofuranu, přičemž výchozí hydrid lithný nebo jeho směs s hydridem sodným se připravuje předem reakcí lithia nebo jeho směsí se sodíkem a vodíku při teplotě v rozmezí 100 až 310 °C a tlaku nejméně 4,5 MPa za přítomnosti nejméně 35 % hmotnostních - vztaženo na výchozí hmotnost alkalického kovu - inertní pevné látky o teplotě tání či měknutí vyšší než 340 °C, hustotě vyšší než 1 800 kg.m⁻³ a velikosti částic menší než odpovídající střednímu průměru 0,01 mm, například chloridu sodného.