



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010142993/05, 31.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.03.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
31.03.2008 DE 102008017304.5

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2012 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 10.01.2014 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6887448 B2, 03.05.2005. RU 2313485 C2,
27.12.2007. US 4676967 A, 30.06.1987. US
6905576 B1, 14.06.2005.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 01.11.2010

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/002336 (31.03.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/121558 (08.10.2009)

Адрес для переписки:
197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-
ПАТЕНТ"

(72) Автор(ы):

**ШМИД Кристиан (DE),
ПЕТРИК Адольф (DE),
ХАН Йохем (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**ШМИД СИЛИКОН ТЕКНОЛОДЖИ
ГМБХ (DE)**

(54) СПОСОБ И СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности для получения высокочистого кремния. Способ включает этапы: получения трихлорсилана, получения моносилана посредством диспропорционирования трихлорсилана и термического разложения моносилана. Для получения трихлорсилана кремний реагирует с хлористым водородом в процессе гидрохлорирования. Параллельно получают реакционную смесь, содержащую трихлорсилан, в процессе конверсии тетраоксида кремния, образующегося в качестве побочного продукта и

взаимодействующего с кремнием и водородом. Система включает производственную установку для получения трихлорсилана, включающую по меньшей мере реактор для гидрохлорирования, реактор для конверсии, сборный резервуар для реакционной смеси, содержащей трихлорсилан, и сепаратор; установку для получения моносилана, включающую по меньшей мере реактор для диспропорционирования и сепаратор; и установку для термического разложения полученного моносилана, включающую по меньшей мере реактор для разложения моносилана. Установка для получения моносилана соединена с установкой для

получения трихлорсилана с помощью
обратного трубопровода. Изобретение
позволяет оптимизировать процесс получения

высокочистого кремния с повторным
использованием и дальнейшей переработкой
побочных продуктов. 2 н. и 34 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 5 0 3 6 1 6 C 2

RU 2 5 0 3 6 1 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01B 33/029 (2006.01)**C01B 33/04** (2006.01)**C01B 33/107** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010142993/05, 31.03.2009**(24) Effective date for property rights:
31.03.2009

Priority:

(30) Convention priority:
31.03.2008 DE 102008017304.5(43) Application published: **10.05.2012 Bull. 13**(45) Date of publication: **10.01.2014 Bull. 1**(85) Commencement of national phase: **01.11.2010**(86) PCT application:
EP 2009/002336 (31.03.2009)(87) PCT publication:
WO 2009/121558 (08.10.2009)

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, a/ja 128, "ARS-
PATENT"**

(72) Inventor(s):

**ShMID Kristian (DE),
PETRIK Adol'f (DE),
KhAN Jokhem (DE)**

(73) Proprietor(s):

ShMID SILIKON TEKNOLODZHI GMBKh (DE)**(54) METHOD AND SYSTEM FOR OBTAINING PURE SILICON**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be applied in chemical industry for obtaining highly clean silicon. Method includes the following stages: obtaining trichlorosilane, obtaining monosilane by disproportionation of trichlorinesilane and thermal decomposition of monosilane. To obtain trichlorinesilane silicon reacts with hydrogen chloride in the process of hydrochlorination. Reaction mixture, which contains trichlorinesilane, simultaneously obtained in the process of silicon tetrachloride conversion, which is formed as by-product and interacts with silicon and hydrogen. System includes industrial installation for obtaining trichlorinesilane, which includes at least reactor

for hydrochlorination, reactor for conversion, assembled reservoir for trichlorinesilane-including reaction mixture, and separator; installation for obtaining monosilane, which includes at least reactor for disproportionation and separator; and installation for thermal decomposition of obtained monosilane, which includes at least reactor for monosilane decomposition. Installation for monosilane obtaining is connected with installation for trichlorinesilane obtaining by means of reverse pipeline.

EFFECT: invention makes it possible to optimise process of obtaining highly clean silicon with re-application and further recycling of by-products.

36 cl, 1 dwg

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к многоэтапному способу получения высокочистого кремния и к системе, в которой может быть осуществлен данный способ.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Высокоочищенный кремний, как правило, получают в многоэтапном процессе из металлургического кремния, который может содержать относительно высокую долю загрязнений. Для повышения эффективности очистки и для снижения удельного расхода энергии металлургический кремний можно преобразовать, например, в тригалогенсилан, который затем термически разлагают до высокочистого кремния. Такой принцип известен, например, из публикации DE 2919086. В другом способе, например - в способе, описанном в публикации DE 3311650, для термического разложения используют не тригалогенсилан, а моносилан (SiH_4), который можно получить, в частности, из хлорсиланов посредством диспропорционирования. Необходимые хлорсиланы при этом получают, согласно публикации DE 3311650, посредством реакции металлургического кремния, тетраоксида кремния и водорода при температуре в диапазоне от 400°C до 800°C .

Все известные до настоящего времени способы имеют недостаток, состоящий в том, что расход энергии на весь процесс преобразования металлургического кремния в высокочистый кремний необычайно высок, что все больше повышает цену на высокочистый кремний, в особенности - в последние годы. Кроме того, многие из известных способов имеют недостаток, состоящий в том, что они не оптимизированы в отношении образования и повторного использования или дальнейшей переработки побочных продуктов. Как с экономической, так и с экологической точки зрения известные способы нуждаются в значительном усовершенствовании, в частности - и в этом отношении.

В основе настоящего изобретения лежит задача обеспечить оптимизированное техническое решение для производства высокочистого кремния, которое, с учетом вышеуказанных проблем, удовлетворяло бы самым высоким требованиям.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Эта задача решена за счет способа получения высокочистого кремния с признаками, приведенными в пункте 1 формулы изобретения, а также системы для получения высокочистого кремния с признаками, приведенными в пункте 29 формулы изобретения. Предпочтительные формы осуществления способа согласно настоящему изобретению изложены в пунктах со 2 по 28 формулы изобретения. Предпочтительные формы осуществления системы согласно настоящему изобретению изложены в пунктах с 30 по 36 формулы изобретения. Точный текст всех пунктов формулы изобретения будет приведен со ссылками на содержание данного описания изобретения.

Способ получения высокочистого кремния согласно настоящему изобретению по существу можно разделить на три этапа, а именно - на этап (1), в ходе которого осуществляется получение трихлорсилана, этап (2), в ходе которого трихлорсилан, полученный на этапе (1), диспропорционируется, и этап (3), в ходе которого моносилан, полученный на этапе (2), посредством термического разложения преобразуется в кремний и водород.

Под высокочистым кремнием в контексте настоящего изобретения следует, в частности, понимать кремний, который может быть подвергнут дальнейшей переработке в полупроводниковой промышленности, например - для изготовления

солнечных ячеек или микрочипов. Напротив, в случае кремния, используемого в процессе гидрохлорирования, речь идет преимущественно о металлургическом (неочищенном) кремнии, который в значительном количестве содержит загрязнения.

Способ согласно настоящему изобретению, в частности, отличается тем, что
5 этап (1) включает по меньшей мере два параллельных процесса, в каждом из которых получают реакционную смесь, содержащую трихлорсилан. При этом для получения трихлорсилана на этапе (1) в по меньшей мере одном процессе гидрохлорирования кремний реагирует с хлористым водородом, и параллельно этому в по меньшей мере
10 одном процессе конверсии тетрахлорид кремния, образующийся в качестве побочного продукта на этапе (2), взаимодействует с кремнием и водородом с образованием реакционной смеси, также содержащей трихлорсилан. Процесс конверсии также включает гидрохлорирование, а именно - гидрохлорирование используемого кремния, но, в отличие от собственно процесса гидрохлорирования, при этом также происходит
15 преобразование тетрахлорида кремния. Тетрахлорид кремния, используемый в процессе конверсии, при этом по меньшей мере частично происходит из этапа (2). Образующаяся в процессе диспропорционирования трихлорсилана, полученного на этапе (2), реакционная смесь, содержащая моносилан, также всегда содержит
20 отделяемую часть тетрахлорида кремния как побочного продукта.

От способа, описанного в публикации DE 3311650, способ согласно настоящему изобретению, соответственно, отличается уже тем, что он включает этап гидрохлорирования с использованием хлористого водорода. Такой способ отмечен в публикации DE 3311650 как энергетически неэкономичный и трудноосуществимый.

Отдельные этапы с (1) по (3) способа согласно настоящему изобретению будут более детально описаны ниже.

Наряду с вышеупомянутым по меньшей мере одним процессом гидрохлорирования и по меньшей мере одним процессом конверсии этап (1) способа согласно настоящему изобретению предпочтительно включает по меньшей мере один процесс очистки, в
30 котором содержащую трихлорсилан реакционную смесь, полученную в этих процессах, перерабатывают, в частности - освобождают от побочных продуктов. По меньшей мере один процесс очистки при этом предпочтительно включает по меньшей мере одну стадию сухой очистки и/или по меньшей мере одну стадию мокрой очистки.

Во время по меньшей мере одной стадии сухой очистки, предпочтительно - на первом этапе, от реакционной смеси отделяют твердые крупнозернистые составные части реакционной смеси. Для этой цели на стадии сухой очистки можно использовать один или несколько циклонов. На втором этапе из реакционной смеси посредством
40 фильтрации удаляют мелкие взвешенные частицы. Подходящие для этого циклоны и фильтры известны специалистам в данной области техники.

Предпочтительно, чтобы указанные выше стадии очистки осуществлялись при температурах между 170°C и 220°C, предпочтительно - между 190°C и 200°C.

По меньшей мере одна стадия мокрой очистки также предпочтительно состоит из
45 двух этапов. Так, оказалось особо предпочтительным проводить на первом этапе предварительное охлаждение очищенной реакционной смеси (не допуская, однако, полной ее конденсации). Такое предварительное охлаждение можно осуществить, например, с помощью подходящих газопромывателей, например - скрубберов Вентури. Тогда на втором этапе можно, например - с помощью еще одного скруббера Вентури, отделить от реакционной смеси такие загрязнения, как хлористый водород и водород.

В предпочтительных формах осуществления способа согласно настоящему

изобретению очищенные реакционные смеси из по меньшей мере одного процесса гидрохлорирования и по меньшей мере одного процесса конверсии перемещают в отдельные сборные резервуары, в которых их можно хранить в течение некоторого времени, пока эти смеси остаются в химическом равновесии. Затем их можно смешать и переработать совместно. В особо предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения реакционные смеси из по меньшей мере одного процесса гидрохлорирования и по меньшей мере одного процесса конверсии смешивают еще до перемещения в по меньшей мере один сборный резервуар.

При смешивании реакционных смесей из по меньшей мере одного процесса гидрохлорирования и по меньшей мере одного процесса конверсии в смеси предпочтительно устанавливают соотношение компонентов в диапазоне от 10% до 50% или от 1:10 до 10:1. Особо предпочтительно, чтобы после смешивания объемная доля реакционной смеси из по меньшей мере одного процесса конверсии составляла от 50% до 95%, в частности - от 75% до 95%.

Наряду с уже рассмотренными процессами этап (1) предпочтительно включает по меньшей мере один процесс термического разделения, в ходе которого содержащую трихлорсилан реакционную смесь из по меньшей мере одного процесса гидрохлорирования и/или по меньшей мере одного процесса конверсии по меньшей мере частично разделяют на ее компоненты. По меньшей мере один процесс термического разделения предпочтительно следует за процессом очистки, так что трихлорсилансодержащие реакционные смеси из различных процессов не обязательно следует отделять друг от друга. Особо предпочтительно, если процесс термического разделения осуществляется после описанного выше хранения очищенных реакционных смесей в сборном резервуаре.

Кроме трихлорсилана, реакционные смеси из по меньшей мере одного процесса гидрохлорирования и по меньшей мере одного процесса конверсии, как правило, содержат монохлорсилан, дихлорсилан и, в частности, также тетрахлорсилан. Последний можно, в частности, успешно отделить в по меньшей мере одном процессе термического разделения. После отделения его предпочтительно не отбрасывают, а возвращают в этап (1), в частности - через подачу в по меньшей мере один процесс конверсии.

Гидрохлорирование металлургического кремния на этапе (1) предпочтительно осуществляют при температуре в диапазоне от 320°C до 400°C. В пределах этого диапазона предпочтительны температуры от 350°C до 370°C.

Давление при гидрохлорировании на этапе (1) предпочтительно устанавливают в диапазоне от 2 до 12 ат (технических атмосфер, кгс/см²).

Особо предпочтительно использовать в качестве исходного материала в процессе гидрохлорирования мелкие частицы кремния, предпочтительно - с диаметром в диапазоне от 0,4 мм до 3,3 мм, в частности - с диаметром в диапазоне от 0,5 мм до 1,6 мм.

Конверсию тетрахлорида кремния на этапе (1) предпочтительно осуществляют при температуре в диапазоне от 450°C до 650°C. В пределах этого диапазона особо предпочтительна температура в диапазоне от 500°C до 600°C.

Давление при конверсии на этапе (1) предпочтительно устанавливают на уровне от 8 до 15 ат.

В качестве исходного материала к тетрахлориду кремния при конверсии на этапе (1) предпочтительно добавляют порошкообразный кремний, в частности - с частицами, которые имеют диаметр в диапазоне от 0,4 мм до 2,0 мм, в частности -

от 0,5 до 2,0 мм.

В одной из форм осуществления изобретения в по меньшей мере одном процессе конверсии используют железосодержащий кремний.

5 В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения конверсия тетрахлорида кремния на этапе (1) выполняется в каталитических условиях. В качестве катализаторов рассматриваются, в частности, железо- и/или медьсодержащие катализаторы, причем предпочтительно использовать последние. В качестве железосодержащего катализатора пригодно, в частности, металлическое железо
10 (например, в виде порошка железа), а еще лучше - металлическая медь (например, в виде порошка меди или медных хлопьев). Ее можно предварительно смешать с металлическим кремнием, необходимым в процессе конверсии, что в некоторых случаях оказалось очень благоприятным.

15 При диспропорционировании трихлорсилана на этапе (2), как правило, кроме тетрахлорида кремния, в качестве побочных продуктов образуются также моноклорсилан и дихлорсилан. Диспропорционирование собственно трихлорсилана происходит в рамках способа согласно настоящему изобретению на этапе (2), предпочтительно - в гетерогенной системе, состоящей из жидких и газообразных
20 эдуктов (исходных веществ), продуктов и, при определенных условиях, других участвующих в реакции веществ, например - катализаторов. Такая система описана, например, в публикации DE 2507864. Газовая фаза при этом преимущественно состоит из паров хлорсиланов и моносилана в неконденсируемой (при условиях протекания процесса) фазе. Моносилан совместно с другими более легкими фазами непрерывно
25 концентрируется в верхней части системы, тогда как более тяжелые фазы, такие как тетрахлорид кремния, непрерывно оседают. Диспропорционирование трихлорсилана на этапе (2) также предпочтительно осуществляется в неравновесных условиях.

Как описано выше, образующийся при диспропорционировании тетрахлорид
30 кремния предпочтительно по меньшей мере частично возвращают на этап (1), в частности - в процесс конверсии на этапе (1), где он может взаимодействовать с кремнием и водородом.

Особо предпочтительно в случае реакции диспропорционирования речь идет о каталитической реакции на твердом веществе. Соответственно, в данном случае
35 предпочтительно, чтобы Диспропорционирование осуществлялось на твердом органическом катализаторе. Что касается катализатора, то в предпочтительных формах осуществления настоящего изобретения речь идет о слабоосновной макропористой анионообменной смоле с аминогруппами, предпочтительно - с
40 третичными аминогруппами или диметаллоаминогруппами.

Предпочтительно Диспропорционирование трихлорсилана, полученного на этапе (1), осуществляется в по меньшей мере одном реакторе для диспропорционирования, в частности - в по меньшей мере одной колонне, который
45 предпочтительно по меньшей мере на 50%, в частности - на 75-85%, заполнен вышеупомянутым твердым органическим катализатором. Особо предпочтительно, если нижняя часть по меньшей мере одного реактора для диспропорционирования по меньшей мере частично заполнена макропористой сильноосновной анионообменной смолой на основе фенилпиридина в качестве катализатора.

50 Чтобы Диспропорционирование трихлорсилана могло беспроблемно протекать в по меньшей мере одном реакторе для диспропорционирования, очень важно, чтобы в реакторе для диспропорционирования использовался фиксированный катализатор, содержащий как можно меньше воды. Даже незначительные доли воды в

катализаторе могут привести к гидролизу трихлорсилана на катализаторе, вследствие чего могут возникнуть такие проблемы, как коррозия и нейтрализация основных функциональных групп катализатора продуктами гидролиза, например - хлористым водородом, и, при определенных условиях, даже отравление катализатора. Поэтому
5 согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы катализатор перед началом использования в по меньшей мере одном реакторе для диспропорционирования был приведен в контакт со спиртом, в частности - с этанолом и/или метанолом. Затем спирт можно удалить посредством вакуумирования и/или с
10 помощью инертного газа. При этом из катализатора вытягивается остаточная вода, которая может сохраняться в нем при определенных условиях.

Диспропорционирование трихлорсилана предпочтительно осуществляется при температуре в диапазоне между 60°C и 120°C. В по меньшей мере одном реакторе для диспропорционирования, в частности - в по меньшей мере одной колонне для
15 диспропорционирования, при этом предпочтительно устанавливают температурный градиент. Внутри по меньшей мере одного реактора для диспропорционирования температурный градиент предпочтительно должен составлять 10°C/м (по высоте реактора).

Как и по меньшей мере один процесс конверсии и по меньшей мере один процесс гидрохлорирования на этапе (1), диспропорционирование трихлорсилана на этапе (2) предпочтительно осуществляется при повышенном давлении, предпочтительно - при давлении в диапазоне от 2 до 10 ат.

Кроме диспропорционирования, этап (2) предпочтительно включает еще один
25 процесс термического разделения, в котором содержащую моносилан реакционную смесь, образующуюся при диспропорционировании, по меньшей мере частично разделяют на ее компоненты. Кроме моносилана, при этом получают, в частности, хлорсиланы, в частности - моноклорсилан, дихлорсилан, трихлорсилан и, при
30 определенных условиях, также тетрагидрид кремния. Последний можно (так же, как тетрагидрид кремния, образующийся непосредственно при диспропорционировании) по меньшей мере частично вернуть на этап (1), в частности - в процесс конверсии на этапе (1).

Соответственно, согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы
35 аналогично такому образу действий и при разделении реакционной смеси в по меньшей мере одном процессе термического разделения образующиеся моноклор-, дихлор- и трихлорсилан также использовались повторно. В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения эти побочные продукты подаются в реактор
40 для диспропорционирования этапа (2) для повторного преобразования.

Термическое разложение моносилана на этапе (3) предпочтительно осуществляется в по меньшей мере одном реакторе для разложения, в котором моносилан приводится в контакт с по меньшей мере одним носителем, нагретым до температуры поверхности в диапазоне от 800°C до 1450°C.

45 В случае по меньшей мере одного носителя речь может идти, например, о стержнях, трубках или пластинах, предпочтительно состоящих из высокочистого кремния или другого, не загрязняющего кремний, материала.

Моносилан предпочтительно подается в по меньшей мере один реактор для
50 разложения в виде смеси с газом-носителем. Что касается газа-носителя, то особо предпочтительно речь идет о водороде, хотя, в принципе, в качестве газа-носителя могут быть использованы и инертные газы, такие как азот, или их смеси с водородом. Долю моносилана в смеси с газом-носителем предпочтительно устанавливают равной

от 0,5 мол.% до 15 мол.%, в частности - от 0,5 мол.% до 10 мол.%.

Особо предпочтительно способ согласно настоящему изобретению отличается тем, что термическое разложение моносилана осуществляется в по меньшей мере одном реакторе для разложения, через который смесь моносилана и газа-носителя поступает в циклический процесс, причем в качестве газа-носителя предпочтительно используется водород, образующийся в процессе пиролиза.

Обеспечение циркуляции смеси предпочтительно осуществляется в условиях принудительной конвекции. Обнаружено, что в таких условиях можно значительно повысить уровень или удельную скорость выделения кремния на по меньшей мере одном носителе, например - в 2 раза, следствием чего будет снижение расхода энергии и, что особенно выгодно, значительное повышение выхода осаждающегося кремния в единицу времени. Кроме того, было установлено, что при этом можно также значительно снизить образование побочных продуктов, например - полисиланов.

Для этого большую часть смеси, прошедшей через реактор для разложения, в предпочтительных формах осуществления настоящего изобретения направляют обратно в питающий трубопровод реактора для разложения, в частности - после охлаждения и фильтрации смеси для того, чтобы при необходимости удалить переносимый ею мелкий порошок кремния.

В качестве реактора для разложения можно использовать оптимизированный классический реактор с подходящими стандартными устройствами для нагревания носителя и охлаждающими устройствами для охлаждения соответствующих конструктивных узлов, например - наружного кожуха.

Разложение в принципе можно проводить как при атмосферном давлении, так и при повышенном давлении, например - при давлении до 10 бар. Упомянутую выше принудительную конвекцию газовой смеси обеспечивают, в частности, с помощью вентилятора высокого давления, который снабжен регулятором пропускной способности и в предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения расположенным перед ним фильтром.

В особо предпочтительных формах осуществления способа согласно настоящему изобретению по меньшей мере часть смеси, состоящей из моносилана и газа-носителя, после прохождения через по меньшей мере один реактор для разложения удаляют из кругооборота и возвращают на этап (1), в частности - в процесс конверсии трихлорсилана на этапе (1).

Как уже упомянуто выше, объектом настоящего изобретения является также система для получения высокочистого кремния. Такая система включает производственную установку (1) для получения трихлорсилана, дополнительную установку (2) для получения моносилана в процессе диспропорционирования трихлорсилана, полученного на этапе (1), и установку (3) для термического разложения полученного моносилана на кремний и водород.

Установка (1) при этом состоит из нескольких компонентов, а именно - из по меньшей мере одного реактора для гидрохлорирования, по меньшей мере одного реактора для конверсии, по меньшей мере одного сборного резервуара и по меньшей мере одного сепаратора. Как очевидно из описанных выше форм осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере один реактор для гидрохлорирования должен быть пригодным для осуществления реакции кремния с хлористым водородом с получением реакционной смеси, содержащей трихлорсилан. Аналогичный продукт образуется также в по меньшей мере одном реакторе для конверсии, который также должен быть пригодным для взаимодействия тетраоксида кремния с кремнием и

водородом. Подходящие реакции известны специалистам в данной области техники.

В по меньшей мере одном сборном резервуаре можно смешивать и хранить трихлорсилансодержащие реакционные смеси, полученные при гидрохлорировании и конверсии. В по меньшей мере одном сепараторе, который предпочтительно
5 расположен после сборного резервуара, реакционные смеси, содержащие трихлорсилан, можно, по меньшей мере - частично, разделить на компоненты, как уже было описано ранее. Конденсат, состоящий из различных хлорсиланов, проходит также стадию химической стабилизации, то есть перехода примесей в стабильное
10 химическое состояние, при температурах в диапазоне от +20°C до -50°C, предпочтительно - в диапазоне от +10°C до -20°C, в течение периода времени от 2 до 8 дней, предпочтительно - в течение 5 дней. После такой стадии стабилизации хлорсиланы из процессов гидрохлорирования и конверсии совместно направляют в по
15 меньшей мере один резервуар, а затем направляют на стадию разделения компонентов, где смесь разделяют по меньшей мере на основные продукты - трихлорсилан и тетрахлорсилан.

Установка (2) в качестве компонентов содержит по меньшей мере один реактор для диспропорционирования и по меньшей мере один сепаратор. По меньшей мере один
20 сепаратор служит, в частности, для выделения хлорсиланов из моносилансодержащей реакционной смеси, как уже упомянуто ранее. По меньшей мере один реактор для диспропорционирования должен быть пригодным для того, чтобы в нем можно было превращать трихлорсилан из установки (1), предпочтительно - в каталитических
25 условиях, в моносилансодержащую реакционную смесь. Такого рода реакторы для диспропорционирования также известны специалистам в данной области техники, например - из публикации DE 10 2005046105.

Установка (3) содержит, среди прочего, по меньшей мере один реактор для разложения. Как уже упомянуто, в этом реакторе моносилан из установки (2),
30 смешанный с газом-носителем, вступает в контакт с по меньшей мере одним носителем, нагретым до температуры поверхности в диапазоне от 800°C до 1450°C.

Кроме того, система согласно настоящему изобретению отличается, в частности, тем, что установка (2) связана с установкой (1) по меньшей мере одним обратным трубопроводом, так что образующийся в установке (2) тетрахлорид кремния можно
35 подать в реактор для конверсии установки (1).

В предпочтительных формах осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один сепаратор в установке (1) связан по меньшей мере одним обратным трубопроводом с по меньшей мере одним реактором для конверсии в установке (1). За
40 счет этого тетрахлорид кремния, отделенный в по меньшей мере одном сепараторе в установке (1), можно подать в по меньшей мере один реактор для конверсии установки (1).

В предпочтительных формах осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один сепаратор установки (2) связан по меньшей мере одним обратным
45 трубопроводом с по меньшей мере одним реактором для диспропорционирования установки (2). Это обеспечивает подачу отделенных в по меньшей мере одном сепараторе установки (2) моноклор-, дихлор- и/или трихлорсиланов в по меньшей мере один реактор для диспропорционирования для повторного преобразования.

По меньшей мере один реактор для разложения в установке (3) предпочтительно
50 связан по меньшей мере одним обратным трубопроводом с установкой (1), в частности - с по меньшей мере одним реактором для конверсии установки (1). Это, в частности, выгодно в том случае, если в качестве носителя при термическом

разложении моносилана используется водород. Таким образом можно полностью переработать образующийся водород в рамках способа согласно настоящему изобретению или в пределах системы согласно настоящему изобретению.

По меньшей мере один сепаратор установки (1) и/или по меньшей мере один сепаратор установки (2) предпочтительно включает по меньшей мере одну дистилляционную и/или ректификационную колонну.

В случае по меньшей мере одного реактора для диспропорционирования речь идет, в частности, о по меньшей мере одной колонне, в частности - о колонне, которая на 75-85% заполнена твердым органическим катализатором. Она уже упомянута в рамках настоящего изобретения. Здесь мы даем ссылку и направляем вас к соответствующим разделам настоящего описания изобретения.

Установка (3) предпочтительно сконструирована так, что вышеупомянутую смесь моносилана и газа-носителя можно в процессе циркуляции пропустить через по меньшей мере один реактор для разложения. В усовершенствованном варианте предпочтительно, чтобы установка (3) содержала по меньшей мере одно устройство, предпочтительно - по меньшей мере один вентилятор, с помощью которого (или с помощью которых) можно обеспечить принудительную конвекцию в замкнутом цикле. Предпочтительно установка (3) содержит регулирующие или управляющие устройства, с помощью которых можно целенаправленно отрегулировать долю моносилана в газе-носителе и скорость циркуляции. Подходящий реактор для разложения описан, например, в публикации EP 0181803.

Другие признаки настоящего изобретения станут очевидными из последующего описания предпочтительных форм осуществления настоящего изобретения совместно с зависимыми пунктами формулы изобретения. При этом отдельные признаки в одной форме осуществления настоящего изобретения могут быть использованы по отдельности или в комбинации друг с другом. Описанные предпочтительные формы осуществления настоящего изобретения служат исключительно для разъяснения и лучшего понимания сущности изобретения, и их не следует понимать как каким-либо образом ограничивающие его.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

На рисунках изображено следующее:

Фиг.1 представляет собой схему технологического процесса получения высокочистого кремния способом согласно настоящему изобретению.

На Фиг.1 изображена одна из форм осуществления способа получения высокочистого кремния согласно настоящему изобретению. Способ разделен на три этапа, а именно - этапы получения трихлорсилана, получения моносилана посредством диспропорционирования полученного трихлорсилана и термического разложения полученного моносилана.

СВЕДЕНИЯ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В реакторе 100 для гидрохлорирования кремний обрабатывают хлористым водородом с получением реакционной смеси, содержащей трихлорсилан. Полученную реакционную смесь затем обрабатывают на этапе 101 сухой очистки и на этапе 102 мокрой очистки с целью удаления, в частности, твердых и растворимых в воде загрязнений. Затем на этапе 103 реакционную смесь конденсируют и направляют на промежуточное хранение в сборный резервуар 104.

Параллельно с получением трихлорсилана посредством гидрохлорирования в реакторе 100 трихлорсилан получают также в реакторе 105 для конверсии. Здесь

тетрахлорид кремния реагирует с кремнием и водородом с образованием трихлорсилансодержащей реакционной смеси. Эту смесь, аналогично с реакционной смесью, полученной посредством гидрохлорирования, обрабатывают на этапе 106 сухой очистки и на этапе 107 мокрой очистки. Затем следует конденсация очищенной реакционной смеси на этапе 108 и последующее промежуточное хранение в сборном резервуаре 109.

После промежуточного хранения в сборных резервуарах 104 и 109 реакционные смеси смешивают и направляют в сепаратор 110, в котором их по меньшей мере частично разделяют на компоненты. Высококипящие и низкокипящие побочные продукты отводят через выпускные отверстия 110а и 110б. По обратному трубопроводу (не изображен) отделенный тетрахлорид кремния подают в реактор 105 для конверсии. Очищенный трихлорсилан (ТХС) направляют для дальнейшей переработки в сборный резервуар 111.

Затем в реакторе для диспропорционирования 112 очищенный трихлорсилан в каталитических условиях преобразуется в моносилансодержащую реакционную смесь. Низкокипящие фракции с высоким содержанием моносилана в процессе диспропорционирования постоянно отводят из реактора для диспропорционирования и очищают на этапе 113. Более высококипящие фракции с высоким содержанием тетрахлорида кремния и трихлорсилана отводят из реактора для диспропорционирования через сборный резервуар 114 в сепаратор 115. По обратному трубопроводу 116 тетрахлорид кремния, отделенный в сепараторе, подается в реактор 105 для конверсии. Отделенный трихлорсилан, напротив, снова возвращается по обратному трубопроводу 117 в реактор 112 для диспропорционирования.

Моносилан, полученный посредством диспропорционирования, направляют непосредственно в реактор 118 для разложения и в виде смеси с водородом в качестве газа-носителя приводят в этом реакторе в контакт с носителями, нагретыми до температуры в диапазоне от 800°C до 1450°C (температура поверхности). Кремний, осаждающийся в реакторе, можно относительно легко отделить. По меньшей мере часть смеси после прохождения через реактор 118 для разложения по обратному трубопроводу 119 направляют обратно в реактор 105 для конверсии.

Формула изобретения

1. Способ получения высокочистого кремния, включающий этапы:

(1) получения трихлорсилана,

(2) получения моносилана посредством диспропорционирования трихлорсилана, полученного на этапе (1), в результате чего получают моносилансодержащую реакционную смесь, которая в качестве побочного продукта содержит тетрахлорид кремния, и

(3) термического разложения полученного таким образом моносилана на кремний и водород;

отличающийся тем, что для получения трихлорсилана на этапе (1) в по меньшей мере одном процессе гидрохлорирования кремний реагирует с хлористым водородом, и параллельно этому в по меньшей мере одном процессе конверсии тетрахлорид кремния, образующийся в качестве побочного продукта на этапе (2), взаимодействует с кремнием и водородом с образованием реакционной смеси, также содержащей трихлорсилан.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что этап (1) включает по меньшей мере один процесс очистки, в котором обрабатывают трихлорсилансодержащую реакционную

смесь из по меньшей мере одного процесса гидрохлорирования и/или из по меньшей мере одного процесса конверсии, в частности освобождают от твердых побочных продуктов.

5 3. Способ по п.2, отличающийся тем, что по меньшей мере один процесс очистки включает по меньшей мере одну стадию сухой очистки и/или по меньшей мере одну стадию мокрой очистки.

4. Способ по п.2 или 3, отличающийся тем, что очищенные реакционные смеси из по меньшей мере одного процесса гидрохлорирования и по меньшей мере одного
10 процесса конверсии смешивают и перемещают в по меньшей мере один общий сборный резервуар.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что соотношение составных компонентов смеси, состоящей из реакционных смесей из по меньшей мере одного процесса гидрохлорирования и по меньшей мере одного процесса конверсии, устанавливают в
15 диапазоне от 1:10 до 10:1.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что этап (1) включает по меньшей мере один процесс термического разделения, который предпочтительно следует за по меньшей мере одним процессом очистки, и в котором трихлорсилансодержащую реакционную
20 смесь из по меньшей мере одного процесса гидрохлорирования и/или по меньшей мере одного процесса конверсии по меньшей мере частично разделяют на ее компоненты.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что тетрахлорид кремния, отделенный в по меньшем мере одном процессе термического разделения, подают в по меньшей мере
25 один процесс конверсии этапа (1).

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один процесс гидрохлорирования осуществляют при температуре в диапазоне от 320°C до 400°C, предпочтительно от 350°C до 370°C.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один процесс
30 гидрохлорирования осуществляют при давлении от 2 ат до 12 ат.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что кремний, преобразуемый в по меньшей мере одном процессе гидрохлорирования, используют в виде порошка, причем частицы кремния предпочтительно имеют диаметр в диапазоне от 0,4 до 3,3 мм.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один процесс конверсии
35 осуществляют при температуре в диапазоне от 450°C до 650°C, предпочтительно от 500°C до 600°C.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один процесс конверсии осуществляют при давлении в диапазоне от 8 до 15 ат.

40 13. Способ по п.1, отличающийся тем, что кремний, преобразуемый в по меньшей мере одном процессе гидрохлорирования, используют в виде порошка, причем частицы кремния предпочтительно имеют диаметр в диапазоне от 0,4 до 2,0 мм.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что в по меньшей мере одном процессе конверсии используют железосодержащий кремний.

45 15. Способ по п.1, отличающийся тем, что диспропорционирование трихлорсилана на этапе (2) осуществляют в неравновесных условиях.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что диспропорционирование осуществляют на твердом органическом катализаторе.

50 17. Способ по п.16, отличающийся тем, что твердый органический катализатор представляет собой слабоосновную макропористую анионообменную смолу с функциональными группами из третичных и четвертичных аминов.

18. Способ по любому из пп.16 или 17, отличающийся тем, что

диспропорционирование трихлорсилана, полученного на этапе (1), осуществляют в по меньшей мере одном реакторе для диспропорционирования, в частности в по меньшей мере одной колонне, предпочтительно на 75-85% заполненном твердым органическим катализатором.

19. Способ по п.1, отличающийся тем, что диспропорционирование осуществляют при температуре в диапазоне от 60°C до 120°C.

20. Способ по п.1, отличающийся тем, что диспропорционирование осуществляют при давлении в диапазоне от 2 ат до 10 ат.

21. Способ по п.1, отличающийся тем, что этап (2) включает по меньшей мере один процесс термического разделения, в ходе которого образующуюся при диспропорционировании моносилансодержащую реакционную смесь по меньшей мере частично разделяют на ее компоненты.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что полученные при разделении реакционной смеси моноклорсилан, дихлорсилан и трихлорсилан подают для повторного преобразования в по меньшей мере один реактор для диспропорционирования.

23. Способ по п.1, отличающийся тем, что термическое разложение моносилана на этапе (3) осуществляют в по меньшей мере одном реакторе для разложения, в котором моносилан приводят в контакт с по меньшей мере одним носителем, нагретым до температуры 800-1450°C (температура поверхности).

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что моносилан подают в по меньшей мере один реактор для разложения в виде смеси с газом-носителем.

25. Способ по п.24, отличающийся тем, что долю моносилана в смеси устанавливают в диапазоне от 0,5 мол.% до 15 мол.%.

26. Способ по любому из пп.24 или 25, отличающийся тем, что смесь в процессе циркуляции проходит через по меньшей мере один реактор для разложения.

27. Способ по п.26, отличающийся тем, что циркуляцию смеси осуществляют в условиях принудительной конвекции.

28. Способ по п.27, отличающийся тем, что по меньшей мере часть смеси после прохождения через по меньшей мере один реактор для разложения удаляют из кругооборота и возвращают на этап (1), в частности в процесс конверсии на этапе (1).

29. Система для получения высокочистого кремния, в частности, способом по любому из предыдущих пунктов, включающая производственную установку (1) для получения трихлорсилана, дополнительную установку (2) для получения моносилана посредством диспропорционирования трихлорсилана, полученного в установке (1), и установку (3) для термического разложения полученного моносилана до кремния и водорода, причем установка (1) содержит

- по меньшей мере один реактор для гидрохлорирования, в котором кремний может взаимодействовать с хлористым водородом с получением трихлорсилансодержащей реакционной смеси,

- по меньшей мере один реактор для конверсии, в котором тетрахлорид кремния может взаимодействовать с кремнием и водородом с получением трихлорсилансодержащей реакционной смеси,

- по меньшей мере один сборный резервуар, в котором можно смешать и хранить полученные трихлорсилансодержащие реакционные смеси, и

- по меньшей мере один сепаратор, который предпочтительно расположен после по меньшей мере одного сборного резервуара, в котором трихлорсилансодержащую реакционную смесь можно по меньшей мере частично разделить на ее компоненты,

установка (2) содержит

- по меньшей мере один реактор для диспропорционирования, в котором трихлорсилан из установки (1) в каталитических условиях можно преобразовать в тетрахлорид кремния и моносилансодержащую реакционную смесь, и

5 - по меньшей мере один сепаратор, в котором можно выделить хлорсиланы из моносилансодержащей реакционной смеси, установка (3) содержит

- по меньшей мере один реактор для разложения, в котором моносилан из установки (2) можно привести в контакт с по меньшей мере одним носителем,

10 нагретым до 800-1450°C (температура поверхности), причем установка (2) соединена с установкой (1) по меньшей мере одним обратным трубопроводом, по которому образующийся в установке (2) тетрахлорид кремния можно подать в по меньшей мере один реактор для конверсии установки (1).

15 30. Система по п.29, отличающаяся тем, что по меньшей мере один сепаратор установки (1) соединен по меньшей мере одним обратным трубопроводом с по меньшей мере одним реактором для конверсии установки (1), так что тетрахлорид кремния, отделенный в по меньшей мере одном сепараторе установки (1), можно подать в по меньшей мере один реактор для конверсии установки (1).

20 31. Система по любому из пп.29 или 30, отличающаяся тем, что по меньшей мере один сепаратор установки (2) соединен по меньшей мере одним обратным трубопроводом с по меньшей мере одним реактором для диспропорционирования установки (2), так что хлорсиланы, отделенные в по меньшей мере одном сепараторе установки (2), можно подать для повторного преобразования в по меньшей мере один
25 реактор для диспропорционирования.

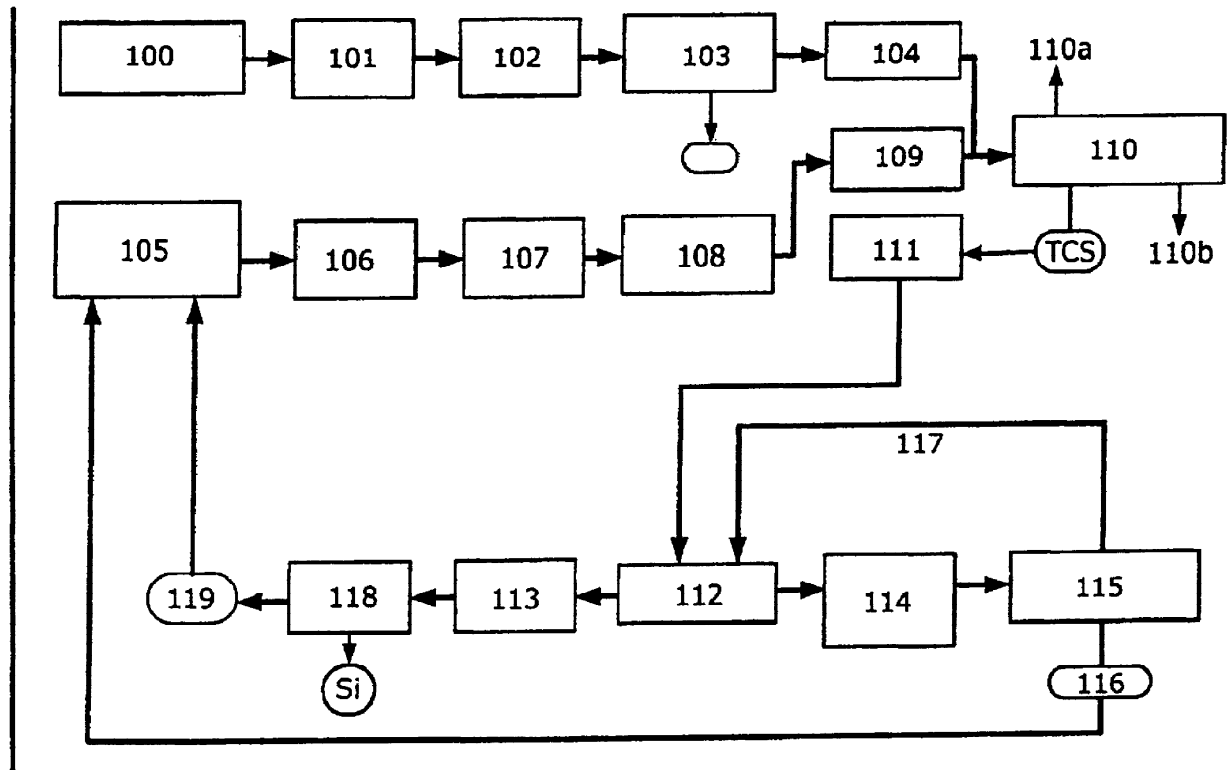
32. Система по п.29, отличающаяся тем, что по меньшей мере один реактор для разложения установки (3) соединен по меньшей мере одним обратным трубопроводом с установкой (1), в частности с по меньшей мере одним реактором для конверсии
30 установки (1).

33. Система по п.29, отличающаяся тем, что по меньшей мере один сепаратор установки (1) и/или по меньшей мере один сепаратор установки (2) включает по меньшей мере одну ректификационную колонну.

34. Система по п.29, отличающаяся тем, что реактор для диспропорционирования
35 представляет собой по меньшей мере одну колонну, в частности колонну, которая на 75-85% заполнена твердым органическим катализатором.

35. Система по п.29, отличающаяся тем, что установка (3) устроена таким образом, что смесь моносилана и газа-носителя в процессе циркуляции может быть пропущена
40 через по меньшей мере один реактор для разложения.

36. Система по п.35, отличающаяся тем, что установка (3) содержит по меньшей мере один вентилятор, с помощью которого можно обеспечить принудительную конвекцию в циркуляционном контуре.



Фиг. 1