



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 685 A1**

4(51) C 01 B 33/107

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPC 01 B / 266 093 5

(22) 08.08.84

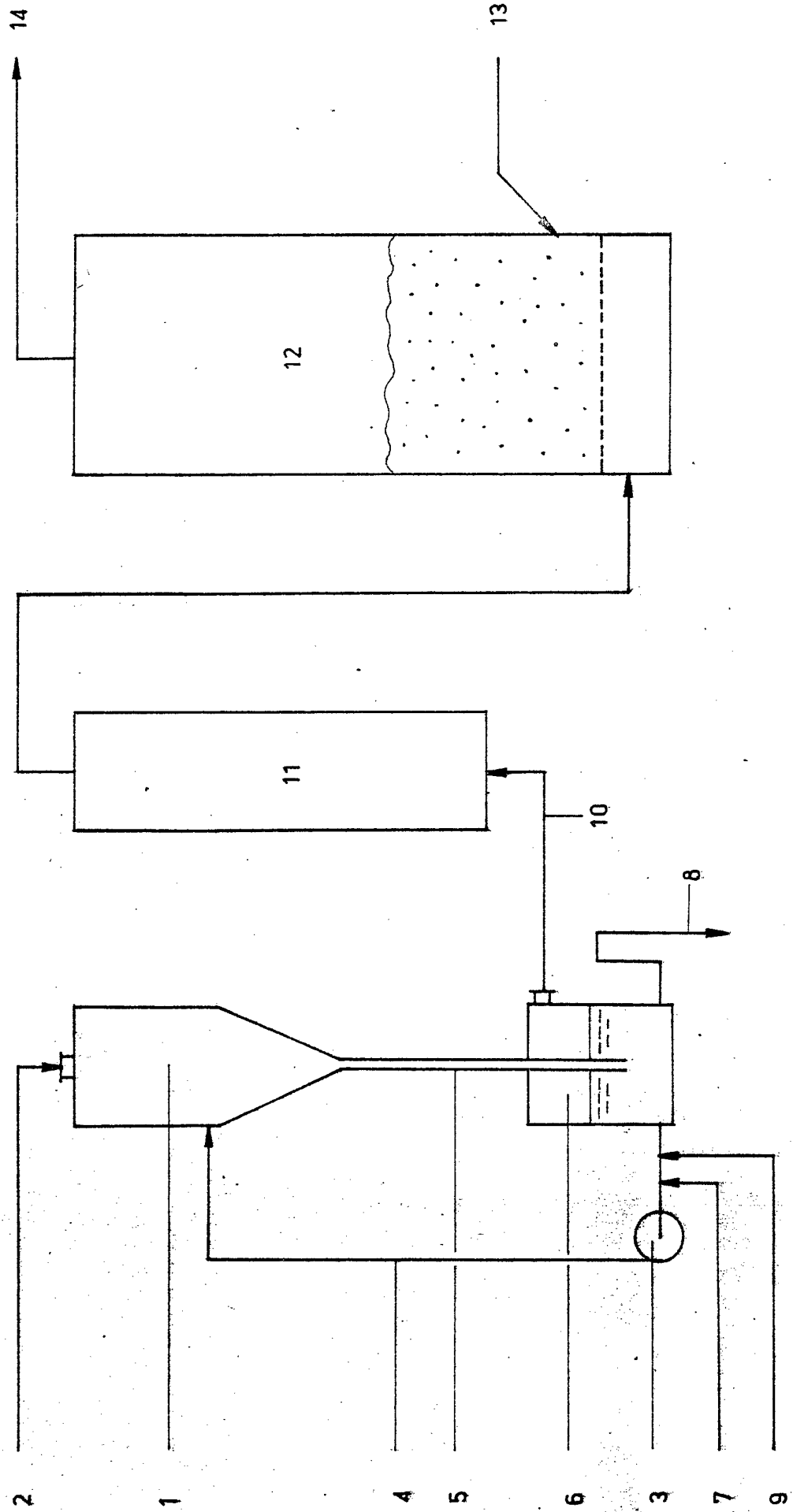
(44) 25.09.85

(71) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig-Grimma; 7010 Leipzig, Brühl 76, DD

(72) Köhler, Bernd, Dipl.-Ing.; Reichelt, Erhard, Dipl.-Ing.; Macioschek, Hans-Jürgen; Schulz, Eberhard; Ludwig, Gerhard; Werner, Karl-Heinz, Dr., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von spezialreinen Chlorsilanen aus Entfallchlorwasserstoff**

(57) Bei der Synthese von Trichlorsilan für die Halbleiterindustrie wird gewöhnlich an störenden Kohlenstoffverbindungen freier Chlorwasserstoff eingesetzt. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Verwertung von Entfallchlorwasserstoff aus der Veresterung von Chlorsilanen und/oder Organochlorsilanen mit Alkoholen oder aus der Umsetzung von Organochlorsilanen oder Gemischen aus Chlorsilanen und Organochlorsilanen mit Wasser, wäßrigen Säuren oder Wasser-Lösungsmittel-Gemischen zur Synthese von an speziellen Verunreinigungen freien Chlorsilanen. Die in diesen Entfallchlorwasserstoff enthaltenen Verunreinigungen – Alkoxysilane, Alkoxychlorsilane, Alkylsiloxane sowie leichtflüchtige Alkohole und Alkylchloride – werden durch die Behandlung mit wasserhaltiger, 20- bis 90%iger Schwefelsäure soweit abgereichert, daß eine mit „Verbrennungschlorwasserstoff“ gleichzusetzende Ausbeute an Chlorsilanen erzielt wird und eine destillative Aufarbeitung des Chlorsilangemischs mit ökonomisch vertretbarem Aufwand möglich ist. Figur



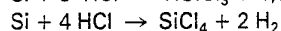
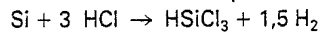
Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von spezialreinen Chlorsilanen, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Gewinnung von als Elektronik-Grundstoff geeigneten Chlorsilanen Entfallchlorwasserstoff eingesetzt wird, der flüchtige Alkoxysilane, Alkoxychlorsilane und/oder Alkylsiloxane sowie leichtflüchtige Alkohole und/oder Alkylchloride enthält, wobei diese Verunreinigungen durch Behandlung des Entfallchlorwasserstoffs mit wasserhaltiger Schwefelsäure im Gleich- oder Gegenstrom abgereichert und die dabei anfallenden Reaktionsprodukte mit der Schwefelsäure abgeführt werden.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zu Chlorsilansynthese Entfallchlorwasserstoff benutzt wird, der aus der Veresterung von Chlorsilanen und/oder Organochlorsilanen mit Alkoholen stammt.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zu Chlorsilansynthese Entfallchlorwasserstoff benutzt wird, der aus der Umsetzung von Organochlorsilanen oder Gemischen von Chlorsilanen und Organochlorsilanen mit Wasser, wäßrigen Säuren oder Wasser-Lösungsmittel-Gemischen stammt.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Vorreinigung des Chlorwasserstoffs die Schwefelsäure vorzugsweise mit einer Konzentration von 20 bis 90% eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Vorreinigung des Entfallchlorwasserstoffs ein zylindrisch-konischer Fallfilmabsorber eingesetzt wird, durch dessen zylindrischen Teil das Chlorwasserstoffgas von oben mit einer Geschwindigkeit von $0,1$ bis $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ einströmt, wonach das zu reinigende Gas mit einem turbulenten, mit einer Anfangsgeschwindigkeit von $1,0$ bis $2,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ auf dem konischen Teil nach unten strömenden Schwefelsäurefilm in Kontakt gebracht wird und gemeinsam mit der Schwefelsäure mit einer Geschwindigkeit von $5,0$ bis $10,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ durch ein sich an das konische Unterteil anschließendes Fallrohr in einen Trennbehälter geleitet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von an speziellen Verunreinigungen freien Chlorsilanen aus verunreinigtem Abfallchlorwasserstoff, der als sogenannter Entfallchlorwasserstoff (E-HCl) bei der Veresterung von Chlorsilanen und/oder Organochlorsilanen mit Alkoholen oder der Reaktion von Organochlorsilanen oder von Gemischen aus Chlorsilanen und Organochlorsilanen mit Wasser, wäßrigen Säuren oder Wasser-Lösungsmittel-Gemischen anfällt. Das Verfahren kann insbesondere dann zur Anwendung kommen, wenn ein nachfolgender Einsatz der so erzeugten Chlorsilane für die Herstellung von hochreinen Halbleitermaterialien beabsichtigt ist.

Es ist bekannt, daß zur Synthese von Chlorsilanen durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Silicium sowohl sogenannte Verbrennungssalzsäure aus dem Prozeß $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$ als auch verunreinigter Chlorwasserstoff aus einigen organischen und anorganischen Synthesen nach entsprechender Reinigung eingesetzt werden kann. Bei der Synthese der Chlorsilane laufen neben den Hauptreaktionen



eine Reihe von Nebenreaktionen im ppm-Bereich ab, wobei als Verunreinigungen, die im technischen Silicium und im Chlorwasserstoff enthalten sind, die Ursache darstellen. Dabei ist insbesondere die Bildung von Methylchlorid, Ethylchlorid (EC), Methylchlorid (MDS) und Alkylalkoxysilanen unerwünscht, da diese Verunreinigungen bei der Herstellung von Halbleitersilicium aus den Chlorsilanen zu unkontrollierbaren Kohlenstoffeinschlüssen und damit zu Ausschuß führen.

Die Verbrennungssalzsäure (V-HCl) läßt sich direkt zur Synthese von Chlorsilanen einsetzen, da deren Gehalt an derartigen Verunreinigungen so gering ist, daß sie in bekannter Weise über geeignete Destillationsstufen aus den Chlorsilanen abgetrennt werden können. Wird dagegen Chlorwasserstoff aus den eingangs genannten organischen Synthesen eingesetzt, so steigt der Anteil der Verunreinigungen, vor allem an Methylchlorid, Ethylchlorid und Methylchlorid so stark an, daß eine destillative Abtrennung unökonomisch wird, da die apparativen und energetischen Aufwendungen sowie die Ausbeuteverluste an Chlorsilanen erheblich zunehmen. Parallel dazu vermindert sich die Raum-Zeit-Ausbeute der Synthese der Chlorsilane. Außerdem treten dann in der gewöhnlich vor der Chlorsilansynthese befindlichen Trocknungs- und Verdichtungsstufe Störungen auf, die einen Dauerbetrieb nicht zulassen.

Es ist bekannt, derartig verunreinigten Chlorwasserstoff vor der Umsetzung zu reinigen. Das am meisten angewandte Verfahren ist die adiabatische Absorption mit nachfolgender Desorption. Dabei wird zunächst der Chlorwasserstoff mit Wasser oder einer verdünnten Salzsäure adiabatisch absorbiert. Die wasserdampfflüchtigen Komponenten verlassen zusammen mit dem Inertgas das System am Kopf des Adiabaten, während im Sumpf eine hochkonzentrierte Salzsäure anfällt, die aber sämtliche schwerflüchtigen Verunreinigungen und noch einen Teil der leichtflüchtigen Verunreinigungen enthält. Diese konzentrierte Salzsäure wird anschließend einer Desorptionsstufe zugeführt. Dabei wird über Kopf ein vorgereinigter Chlorwasserstoff abgenommen, der aber vor allem noch leichtflüchtige Verbindungen enthält. Im Sumpf der Desorptionsstufe fällt dabei eine verdünnte Salzsäure mit ca. 21% HCl an, die wieder als Absorptionsflüssigkeit in der adiabatischen Absorptionsstufe eingesetzt werden kann.

Mit Hilfe zusätzlicher Reinigungsverfahren, z. B. durch partielle Kondensation entsprechend der DD-PS 112246, läßt sich der so vorgereinigte Chlorwasserstoff soweit feinreinigen, daß er zur Herstellung von für die Halbleiterindustrie geeigneten Chlorsilanen eingesetzt werden kann. Nachteilig sind bei diesem Verfahren die hohen Energie-, Apparate- und Instandhaltungskosten und ein Zwangsanfall von stark verunreinigter verdünnter Salzsäure von ca. 5–20% der primär anfallenden Chlorwasserstoffmenge. Diese Salzsäure muß wiederum kostenaufwendig vernichtet, d. h. neutralisiert werden. Zusätzliche Probleme treten bei diesem Verfahren beim Einsatz von Entfallchlorwasserstoffqualitäten auf, die hydrolysierbare Verunreinigungen enthalten, welche gummiartige bis feste Hydrolyseprodukte bilden. Diese führen bereits nach kurzen Betriebszeiten zu Verstopfungen in den einzelnen Reinigungsstufen und lassen damit einen Dauerbetrieb unter Produktionsbedingungen nicht zu. Das trifft beispielsweise beim Einsatz von Entfallchlorwasserstoff aus Veresterungsprozessen von Chlorsilanen oder Organochlorsilanen mit Alkoholen und für Entfallchlorwasserstoff aus der Hydrolyse von Organochlorsilanen zu.

Als weitere Möglichkeit zur Reinigung des Chlorwasserstoffs ist dessen Verflüssigung und destillative Aufarbeitung bekannt, z. B. nach dem Verfahren gemäß DE-AS 1467074. Diese Methode ist aber hinsichtlich der energetischen und apparativen Aufwendungen nicht geringer kostspielig als die bereits beschriebene adiabatische Absorption.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von spezialreinen, für Halbleiterzwecke einsetzbaren Chlorsilanen zu entwickeln, das bei minimalem Energie- und Materialaufwand sowie kontinuierlicher Fahrweise Entfallchlorwasserstoff zur Umsetzung mit Silicium einzusetzen erlaubt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren soll der Einsatz von Entfallchlorwasserstoffqualitäten aus Veresterungsprozessen von Chlorsilanen und Organochlorsilanen mit Alkoholen und aus Hydrolyseprozessen von Organochlorsilanen ermöglicht werden, wobei die bisherigen, durch Auskreisung entstehenden Chlorwasserstoffverluste von 5–20% des eingesetzten Chlorwasserstoffs erheblich reduziert und die entstehenden feststoffartigen Hydrolyseprodukte in geeigneter Weise kontinuierlich aus dem System entfernt werden sollen, ohne daß es zu örtlichen Verstopfungen kommt. Die Raum-Zeit-Ausbeute der Umsetzung des Siliciums mit dem erfindungsgemäß behandelten Entfallchlorwasserstoff soll sich gegenüber dem Einsatz von Verbrennungschlorwasserstoff möglichst nicht verringern.

Erfindungsgemäß läßt sich diese Aufgabe lösen, indem der Entfallchlorwasserstoff vor der Umsetzung mit dem Silicium kontinuierlich mit wasserhaltiger Schwefelsäure im Gleich- oder Gegenstrom in Kontakt gebracht wird und die absorbierten und gleichzeitig dabei entstehenden feststoffartigen Produkte mit der Schwefelsäure kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem System entfernt werden. Die Schwefelsäurekonzentration kann je nach Art und Anteil der Verunreinigungen zwischen 20 und 90% H_2SO_4 liegen. Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß die feststoffartigen Reaktionsprodukte der siliciumorganischen Verunreinigungen bei der Wäsche des Entfallchlorwasserstoffs mit wasserhaltiger Schwefelsäure in einer solchen Form anfallen, daß ein Zusetzen der Reaktionsapparate vermieden wird. Gleichzeitig werden auch die leichtflüchtigen Verunreinigungen, wie Ethanol, Ethylchlorid und Methylchlorid, in unterschiedlichem Umfang absorbiert, so daß im Gegensatz zur adiabatischen Absorption und Desorption die Reinigung des Chlorwasserstoffs in einer Verfahrensstufe erfolgen kann. Auf Grund des Mengenverhältnisses zwischen den im Entfallchlorwasserstoff enthaltenen Verunreinigungen und der zum Betreiben des Absorptionsapparates erforderlichen Menge an Flüssigkeit ist es zweckmäßig, die wasserhaltige Schwefelsäure im Kreislauf zu fahren. Andererseits muß das Mengenverhältnis zwischen dem Entfallchlorwasserstoff und der wasserhaltigen Schwefelsäure so gewählt werden, daß eine freifließende förderfähige Suspension erhalten bleibt.

Zur Durchführung des Verfahrens benutzt man vorteilhaft den in der beiliegenden Zeichnung dargestellten zylindrisch-konischen Fallfilmabsorber; es lassen sich aber auch andere Waschausrüstungen, die für feststoffhaltige Säuren geeignet sind, beispielsweise Ströderwäscher, einsetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von als Elektronik-Grundstoff geeigneten Chlorsilanen unter Verwendung von Entfallchlorwasserstoff aus Veresterungsprozessen von Chlorsilanen und Organochlorsilanen mit Alkoholen und aus Hydrolysereaktionen von Organochlorsilanen oder Gemischen von Chlorsilanen und Organochlorsilanen mit Wasser, wäßrigen Säuren oder Wasser-Lösungsmittel-Gemischen erweist sich dadurch als besonders vorteilhaft, weil mit vergleichsweise geringem Material- und Energieaufwand und nahezu verlustfrei die Verunreinigungen im Entfallchlorwasserstoff so weit verringert bzw. zu feststoffartigen Produkten umgesetzt werden können, daß die Umsetzung des Siliciums mit gleicher Effektivität wie mit Verbrennungschlorwasserstoff erfolgt und die dabei erzeugten Chlorsilane problemlos in der Halbleiterindustrie einsetzbar sind. Durch die nahezu verlustlose Wiederverwendung des Chlorwasserstoffs kann auf die sonst erforderliche Behandlung des Abwassers verzichtet und damit gleichzeitig die Belastung der Umwelt verringert werden. In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen werden die Konzentrationen der Verunreinigungen im Entfallchlorwasserstoff und in den erzeugten Chlorsilanen gegenübergestellt, wobei der Zusammenhang zwischen der Art der Spurenverunreinigungen auf Grund der bei der Chlorsilansynthese erfolgenden, zum Teil durch Aluminiumchlorid katalysierten Reaktionen sehr komplex ist.

Ausführungsbeispiel 1

Dem Absorber 1, der aus einem zylindrischen Oberteil und einem konischen Unterteil besteht, wird als Strom 2 am Oberteil $100 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ E-HCl aus der Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan in konzentrierter Salzsäure und $150 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ E-HCl aus der Umsetzung von Ethanol mit einem Gemisch bestehend aus 90% SiCl_4 , 5% SiHCl_3 und 5% CH_3SiCl_3 zugeführt. Gleichzeitig werden in den konischen Unterteil des Absorbers 1 mit der Umwälzpumpe $3 \text{ 10 m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ einer 65%igen Schwefelsäure 4 eingespeist.

Im E-HCl sind folgende Hauptverunreinigungen auf Massenbasis bezogen enthalten:

- ca. 1 000 ppm Methylchlorid
- ca. 1 000 ppm EC
- ca. 500 ppm Ethanol
- ca. 15 000 ppm leichtflüchtige chlorhaltige Veresterungsprodukte
- ca. 50 ppm D_4 (Octamethylcyclisiloxan)

Auf der Oberfläche des im konischen Unterteil des Absorbers 1 nach unten strömenden Schwefelsäurefilms, beim Durchströmen des Gas-Flüssigkeits-Gemischs durch das Fallrohr 5 und beim Durchperlen des Chlorwasserstoffs durch die Schwefelsäure in der Vorlage 6 findet eine Absorption der störenden Verunreinigungen unter gleichzeitiger Feststoffbildung durch Umsetzung des D_4 und der leichtflüchtigen Veresterungsprodukte statt.

Die frische Schwefelsäure 9 wird auf der Saugseite der Kreiselpumpe 3 kontinuierlich oder diskontinuierlich eingespeist. Von der im Kreislauf befindlichen, verunreinigten Schwefelsäure, die die gebildeten Feststoffe als feinverteilte Schwebeteilchen enthält, werden entsprechend dem Verbrauch ca. $15 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ kontinuierlich oder diskontinuierlich als Strom 8 ausgekreist. Für den Fall einer zu starken Aufkonzentrierung der Schwefelsäure kann dem Kreislaufsystem auf der Saugseite der Kreiselpumpe 3 Wasser 7 zugeführt werden.

Der gereinigte Chlorwasserstoff 10 verläßt die Vorlage 6, nachdem dort die Trennung von der Schwefelsäure erfolgt ist, und kann nach Passieren des Trockners 11 im Reaktor 12 direkt mit dem Silicium 13 zu den als Elektronik-Grundstoff verwendbaren Chlorsilanen 14 umgesetzt werden. Dabei fallen ca. $260 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ Chlorsilane an, die u. a.

- ca. 500 ppm Methylchlorid
 - ca. 500 ppm EC
 - ca. 50 ppm MDS
- enthalten.

Ethanol, chlorhaltige leichtflüchtige Veresterungsprodukte und D_4 waren nicht mehr nachweisbar. Die Chlorsilane konnten problemlos zu hochreinem SiHCl_3 bzw. SiCl_4 für die Halbleiterherstellung aufgearbeitet werden.

Ausführungsbeispiel 2

Werden in gleicher Weise wie im Ausführungsbeispiel 1 $250 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ E-HCl gleicher Zusammensetzung direkt der Umsetzung mit Silicium zugeführt, so fallen nur ca. $230 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ verwertbare Chlorsilane an, die

ca. 500 ppm Methylchlorid

ca. 1 100 ppm EC

ca. 150 ppm MDS

ca. 10 000 ppm leichtflüchtige chlorhaltige Veresterungsprodukte

enthalten. Dieses Rohprodukt ließ sich mit vertretbarem Aufwand nicht zu SiHCl_3 bzw. SiCl_4 der geforderten Qualität aufarbeiten.

Der Anteil an kohlenstoffhaltigen Verbindungen lag so hoch, daß ein Einsatz dieser Chlorsilane in der Halbleiterindustrie nicht möglich war.