



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112479213 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 19

(21) 申请号 202011501755.1

(22) 申请日 2020.12.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112479213 A

(43) 申请公布日 2021.03.12

(73) 专利权人 武汉新硅科技潜江有限公司
地址 433100 湖北省潜江市经济开发区盐
化一路西37号

(72) 发明人 何寿林 罗全安

(74) 专利代理机构 武汉江楚智汇知识产权代理
事务所(普通合伙) 42228
专利代理师 邓寅杰

(51) Int.Cl.
C01B 33/107 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103112859 A, 2013.05.22
CN 104402002 A, 2015.03.11
CN 106698441 A, 2017.05.24
CN 101815672 A, 2010.08.25
CN 105271246 A, 2016.01.27
CN 111643916 A, 2020.09.11
CN 108358209 A, 2018.08.03
JP 特开2013-212957 A, 2013.10.17
US 2003/0147798 A1, 2003.08.07

审查员 彭杰

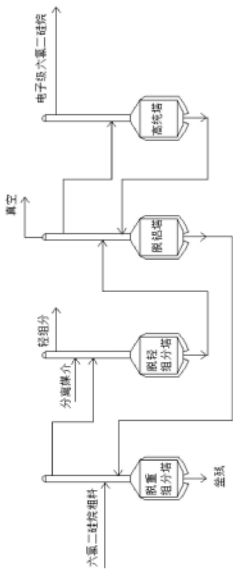
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法,包括以下步骤:S1:以多晶硅废料为原料生产六氯二硅烷粗料的步骤,所述六氯二硅烷粗料纯度75-85%;S2:以六氯二硅烷粗料为原料生产电子级六氯二硅烷的步骤。使用本发明方法生产电子级六氯二硅烷,能生产出纯度99.95%以上,以金属元素含量计算纯度达到99.999-99.99999%的高纯产品,达到欧美市场的要求,且工艺简单。



1.连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法,其特征在于:包括以下步骤:

S1:以多晶硅废料为原料生产六氯二硅烷粗料的步骤,所述六氯二硅烷粗料中六氯二硅烷纯度75-85%;

S2:以六氯二硅烷粗料为原料生产电子级六氯二硅烷的步骤;

所述S1步骤包括:

S1.1:多晶硅废料进入1塔,1塔顶采出以四氯化硅为主的轻组分进入2塔;

S1.2:2塔顶采出化工用四氯化硅,2塔釜含甲基硅烷高沸物的四氯化硅继续回1塔分离;

S1.3:1塔釜含六氯二硅烷的高沸物进入3塔,3塔顶采出所述六氯二硅烷粗料,3塔釜残渣排出;

S2中所述步骤包括:

S2.1:六氯二硅烷粗料进入脱重组分塔,高沸物、高聚硅和固体残渣从塔釜排出;

S2.2:塔顶组分送入脱轻组分塔,加入分离媒介去除轻组分;

S2.3:塔釜料进入脱铝塔,含铝高的釜料从塔釜返回脱重组分塔,铝在脱重组分塔釜聚集,与其它组分一起从脱重组分塔釜排出;

S2.4:经过脱铝后的物料进入高纯塔,进一步脱出高沸物从塔釜返回脱铝塔,电子级六氯二硅烷从塔顶采出;

S2.2中所述分离媒介为能与六氯二硅氧烷形成正偏差、与六氯二硅烷形成负偏差的物质;

S2.1中,脱重组分塔塔顶温度 $145\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔釜温度 $170\pm 5^{\circ}\text{C}$,塔顶压力0.02MPa,塔釜压力0.03 MPa;

S2.4中,高纯塔塔顶温度 $145\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔釜温度 $160\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔顶压力0.02MPa,塔釜压力0.03 MPa。

2.根据权利要求1所述连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法,其特征在于:所述分离媒介为沸点在 50°C 以下的硅烷或沸点在 0°C 以下的惰性气体。

3.根据权利要求1所述连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法,其特征在于:S2.2中,脱轻组分塔塔顶温度 $150\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔釜温度 $170\pm 5^{\circ}\text{C}$,塔顶压力0.02MPa,塔釜压力0.03 MPa。

4.根据权利要求1所述连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法,其特征在于:S2.3中,脱铝塔塔顶温度 $120\pm 2^{\circ}\text{C}$,塔釜温度 $150\pm 5^{\circ}\text{C}$,塔顶压力-0.01MPa,塔釜压力0.00 MPa。

5.根据权利要求1所述连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法,其特征在于:所述电子级六氯二硅烷的纯度99.95%以上,以金属元素表示的纯度99.999-99.99999%。

连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法

技术领域

[0001] 本发明属于六氯二硅烷生产技术领域,特别涉及连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法。

背景技术

[0002] 六氯二硅烷(六氯乙硅烷)(Hexachlorodisilane)简称HCDS,分子式为 Cl_6Si_2 ,六氯二硅烷常温下是一种无色透明的有刺激性的臭味液体,沸点:144-145.5℃,分子量:268.9,熔点:-1℃,密度:1.562g/cm³,268.88g/mol,闪点:78℃,燃点:320℃,可燃范围:3-5.5%,气化热:11.1kal/mol。

[0003] Si_2Cl_6 是一种有机中间体。电子级 Si_2Cl_6 产品纯度要求在99.9%以上,且以金属元素表示的纯度在99.999%以上。中国生产的电子级 Si_2Cl_6 产品现阶段纯度只能达到99.95%左右,以金属杂质含量计算的纯度也只能达到99.999%左右。

[0004] 然而,国际上欧美技术相对成熟的 Si_2Cl_6 生产企业除了纯度达到99.95%以上的要求外,对金属元素含量也有很高要求,即要达到99.999-99.99999%的高纯产品,且欧美企业市场占有率很大,产品附加值很高。中国企业对电子级 Si_2Cl_6 的生产主要处于加强研发和扩产阶段,目前我国主要生产的低纯度 Si_2Cl_6 (金属杂质含量计算的纯度低于99.999%)的产量最多,该产品主要作为前驱体原料被应用于光电行业及硅氧烷化工产业。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法,能生产出纯度99.95%以上,以金属元素含量计算纯度达到99.999-99.99999%的高纯产品,且工艺简单。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 连续精馏法生产电子级六氯二硅烷的方法,包括以下步骤:

[0008] S1:以多晶硅废料为原料生产六氯二硅烷粗料的步骤,所述六氯二硅烷粗料纯度75-85%;

[0009] S2:以六氯二硅烷粗料为原料生产电子级六氯二硅烷的步骤。

[0010] 更进一步地,S2中所述步骤包括:

[0011] S2.1:六氯二硅烷粗料进入脱重组分塔,高沸物、高聚硅和固体残渣从塔釜排出;

[0012] S2.2:塔顶组分送入脱轻组分塔,加入分离媒介去除轻组分;

[0013] S2.3:塔釜料进入脱铝塔,含铝高的釜料从塔釜返回脱重组分塔,铝在脱重组分塔釜聚集,与其它组分一起从脱重组分塔釜排出;

[0014] S2.4:经过脱铝后的物料进入高纯塔,进一步脱出高沸物从塔釜返回脱铝塔,电子级六氯二硅烷从塔顶采出。

[0015] 更进一步地,S2.2中所述分离媒介为能与六氯二硅氧烷形成正偏差、与六氯二硅烷形成负偏差的物质。

[0016] 更进一步地,所述分离媒介为沸点在50℃以下的硅烷或沸点在0℃以下的惰性气

体。

[0017] 更进一步地, S2.1中, 脱重组分塔塔顶温度 $145 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 塔釜温度 $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 塔顶压力 0.02mPa , 塔釜压力 0.03mPa 。

[0018] 更进一步地, S2.2中, 脱轻组分塔塔顶温度 $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 塔釜温度 $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 塔顶压力 0.02mPa , 塔釜压力 0.03mPa 。

[0019] 更进一步地, S2.3中, 脱铝塔塔顶温度 $120 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 塔釜温度 $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 塔顶压力 -0.01mPa , 塔釜压力 0.00mPa 。

[0020] 更进一步地, S2.4中, 高纯塔塔顶温度 $145 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 塔釜温度 $160 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 塔顶压力 0.02mPa , 塔釜压力 0.03mPa 。

[0021] 更进一步地, S1中所述步骤包括:

[0022] S1.1: 多晶硅废料进入1塔, 1塔顶采出以四氯化硅为主的轻组分进入2塔;

[0023] S1.2: 2塔顶采出化工用四氯化硅, 2塔釜含甲基硅烷高沸物的四氯化硅继续回1塔分离;

[0024] S1.3: 1塔釜含六氯二硅烷的高沸物进入3塔, 3塔顶采出所述六氯二硅烷粗料, 3塔釜残渣排出。

[0025] 更进一步地, 所述电子级六氯二硅烷的纯度99.95%以上, 以金属元素表示的纯度99.999-99.99999%。

[0026] 本发明的有益效果在于: 使用本发明方法生产电子级六氯二硅烷, 能生产出纯度99.95%以上, 以金属元素含量计算纯度达到99.999-99.99999%的高纯产品, 达到欧美市场的要求, 且工艺简单。

附图说明

[0027] 图1是本发明S1原料预处理工艺流程图;

[0028] 图2是本发明S2电子级产品提纯工艺流程图。

具体实施方式

[0029] 为了更好地说明本发明的目的、技术方案和优点, 下面将结合具体实施例对本发明做进一步描述。本发明可以以许多不同的形式实施, 而不应该被理解为限于在此阐述的实施例。相反, 提供这些实施例, 使得本公开将是彻底和完整的, 并且将把本发明的构思充分传达给本领域技术人员, 本发明将仅由权利要求来限定。

[0030] 一、六氯二硅烷组分检测

[0031] 杂质分二个方面: 非金属杂质和金属杂质检测

[0032] 1、非金属杂质检测:

[0033] Si_2Cl_6 的含量以及其它组分的含量用气相色谱法(GC)测定, 也可按GB/T 28654-2018《工业三氯氢硅》6.2中“三氯氢硅、二氯二氢硅、四氯化硅、氯硅烷聚合物含量的测定方法”进行。

[0034] 2、金属元素检测:

[0035] Cl_6Si_2 中的总金属杂质元素含量用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MA)测定, 也可按GB/T 29056《硅外延用三氯氢硅化学分析方法硼、铝、磷、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、钼、砷

和铈量的测定电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)规定的方法》测定。

[0036] 二、原料:多晶硅废料

[0037] 1、多晶硅废料主要杂质如下:

[0038]	组分	分子式	质量分数%	沸点/℃
	三氯氢硅	SiHCl ₃	1.71	31.85
[0039]	甲基二氯硅烷	CH ₃ SiCl ₂	0.5	41.9
	四氯化硅	SiCl ₄	61.73	57.6
	甲基三氯硅烷	CH ₃ SiCl ₃	1	66.5
	三氯化磷	PCl ₃	0.1	76.1
	二乙基二氯硅烷	C ₄ H ₁₀ SiCl ₂	0.5	130
	四氯化钛	TiCl ₄	2	135.85
	五氯二硅烷	Si ₂ Cl ₅	0.5	/
	六氯二硅氧烷	Si ₂ Cl ₆ O	4.1	137
	六氯二硅烷	Si ₂ Cl ₆	12	144-145.5
	八甲基三硅氧烷	C ₈ H ₂₄ Si ₃ O ₂	2.68	152.6
	三氯化铝	AlCl ₃	3.3	178
	八氯三硅烷	Si ₃ Cl ₈	/	211.4
	硅粉	Si	12.2	3216
	二氧化硅	SiO ₂	2.08	2230

[0040] 2、多晶硅废料主要杂质按沸点从低到高依次为:

[0041]	沸点/℃	组分
	57.6	四氯化硅
	67.5	三氯甲基硅烷
	70	二甲基二氯硅烷
	76.1	三氯化磷
	130	二乙基二氯硅烷
	135.85	四氯化钛
	137	六氯二硅氧烷
	/	五氯二硅烷
	144-145.5	六氯二硅烷
	152	八甲基三硅氧烷
	178	三氯化铝
	211.4	八氯三硅烷

[0042] 三、电子级六氯二硅烷产品质量要求

六氯二硅烷 Hexachlorodisilane

		电子级质量要求	单位
[0043]	GC 分析		
	Si ₂ Cl ₆	≥99.95	wt%
[0044]	ICP-MS 分析		
	Al	≤10	wtppb
	Ba	≤5	wtppb
	Bi	≤5	wtppb
	Ca	≤5	wtppb
	Co	≤5	wtppb
	Cr	≤5	wtppb
	Cu	≤5	wtppb
	Fe	≤10	wtppb
	Ga	≤5	wtppb
	K	≤10	wtppb
	Li	≤5	wtppb
	Mg	≤5	Wtppb
	Mn	≤5	wtppb
	Na	≤10	wtppb
	Ni	≤5	wtppb
	Pb	≤10	wtppb
	Sr	≤5	wtppb
	Ti	≤5	wtppb
	Zn	≤10	wtppb
	总和	≤125	
纯度（金属元素含量）		1-0.000000125=0.999999875（6N）	

[0045] 四、电子级六氯二硅烷生产工艺

[0046] 1、原料预处理

[0047] 工艺叙述：

[0048] 如图1所示,将多晶硅废料进1塔,常压分离,塔顶采出以四氯化硅为主的轻组分进入2塔,2塔顶采出95%化工用四氯化硅作为产品销售,2塔釜主要是含甲基硅烷高沸物的四氯化硅,继续回1塔分离。1塔釜主要是以Si₂Cl₆为代表的高沸物,进入3塔,3塔顶采出六氯二硅烷粗料, Si₂Cl₆含量75-85%,作为电子级产品提纯原料,3塔釜残渣收集,送专业机构处理。

[0049] 工艺指标：

提纯塔	规格	温度℃		压力 mPa		回流量
		塔顶	塔釜	塔顶	塔釜	
1 塔	Φ 100×1580	140±5	150±5	0.02	0.03	0.1±0.5m ³ /h
2 塔	Φ 100×1430	60±5	80±5			
3 塔	Φ 100×1330	130±5	150±5			

[0051] 以上工作主要是将原料浓缩,同时去除固体中部分金属元素和高沸物。

[0052] 2、电子级产品提纯工艺

[0053] 本申请发明了四塔连续工艺,将经过初步分离后含 Si_2Cl_6 75-85%的粗料提纯为电子级产品。

[0054] (1)粗料成分

[0055] 经预处理初步分离后的六氯二硅烷粗料GC分析结果:

[0056] 三氯氢硅3.38%;四氯化硅:6.73%,六氯二硅氧烷5.629%,六氯二硅烷:83.14%。

[0057] 金属元素杂质:

元素杂质	质量要求	样品1	样品2	单位
Al	≤ 10	15767.4	20664.7	ppb
Ti	≤ 5	1894.6	2231.8	ppb
Cr	≤ 5	16.8	65.9	ppb
Fe	≤ 10	93.4	409.9	ppb
Ni	≤ 5	10.8	34.3	ppb
Zn	≤ 10	88.3	114.2	ppb

[0059] 其中样品1和样品2为随机选取的两个批次的多晶硅废料经预处理初步分离后的六氯二硅烷粗料样品。

[0060] (2)提纯难点

[0061] ①非金属杂质

[0062] 有代表性的杂质为六氯二硅氧烷(Si_2OCl_6):

[0063] 六氯二硅氧烷 六氯二硅烷

[0064] 沸点: 137℃ 144℃

[0065] 二者沸点差只有7℃,采用常规提纯塔很难分开。申请人经过多次研究,找到了一种分离媒介,该组分加入体系中,增加了 Si_2Cl_6 与 Si_2OCl_6 之间的挥发性,提高了二个组分的相对挥发度,这样 Si_2OCl_6 就会从塔顶被分出,收到了较好效果。

[0066] 分离媒介可以是气体类也可以是液体类,凡是能与 Si_2OCl_6 形成正偏差、与 Si_2Cl_6 形成负偏差的物质都可以作为分离媒介,如某种低沸点(沸点在50℃以下)硅烷,还有低沸点(沸点在0℃以下)惰性气体也可以作为分离媒介。

[0067] 例如:低沸点硅烷如甲基硅烷,甲基氯硅烷,还有低沸点惰性气体如一氧化碳、氩气、氢气等都可以作为分离媒介。

[0068] ②金属杂质

[0069] 六氯二硅烷沸点144℃,铝(Al)以三氯化铝形式存在于 Si_2Cl_6 原料中,样品中铝含量很大。如上述随机选取的两个批次的粗料样品,1号样品铝含量:15767.4ppb;2号样品铝含量:20664.7ppb。

[0070] 三氯化铝别称:氯化铝;化学式: AlCl_3 ;英文名:Aluminum chloride;CAS登录号7446-70-0;危险性符号:第八类。沸点:181℃;在178℃(451K)(升华)。

[0071] 难点在于三氯化铝升华温度与 Si_2Cl_6 沸点相差不大,现有技术提纯塔的操作温度在180-190℃,在该温度下,要想把20664.7ppb或15767.4ppb元素铝通过常规方法提纯到 $\leq$

10ppb,是很困难的。本申请采用了低压真空特殊方法,收到了很好效果。

[0072] (3)提纯工艺

[0073] 作为其中一种实施例,本发明中脱重组分塔、脱轻组分塔、脱铝塔和高纯塔的塔高均为16米。塔内有填料,物料在塔内进行部分气化和部分冷凝,塔内有分离级(理论板),进料位置的确定原则:1、分离效果最佳;2、与塔内组分含量相近。以第1条为主。

[0074] 如图2所示,经初步分离的含75-85% Si_2Cl_6 的粗料进入脱重组分塔1米位置,该塔主要目的是通过常压精馏,将原料中含有的高沸物、 Si_3Cl_8 等高聚硅、固体残渣分出,该组分从塔釜排出,送专业单位处理。

[0075] 塔顶组分送入脱轻组分塔中部,由于 Si_2Cl_6 和 Si_2OCl_6 沸点差很小,采用加入分离媒介的特殊精馏去除轻组分,分离媒介加入位置为离塔顶1米处,轻组分从塔顶采出。

[0076] 塔釜料进入脱铝塔1米处,由于铝在操作温度升华,该塔塔顶连接真空发生装置,为脱铝塔提供低压真空环境,使提纯温度降低,三氯化铝不易升华,含铝高的釜料从塔釜返回脱重组分塔,铝在脱重组分塔釜聚集,与其它组分一起从脱重组分塔釜排出系统。

[0077] 经过脱铝后的物料进入高纯塔5米处,该塔主要目的是进一步脱出铝等高沸物从塔釜返回脱铝塔,电子级六氯二硅烷产品从塔顶采出灌装。

[0078] 需要说明的是本申请物料加入各精馏塔的位置高度为申请人经多次实验研究所得的最佳方案,按照此方案可以达到最佳的分馏效果,从而提高最终产品六氯二硅烷的纯度。

[0079] 本发明中脱重组分塔、脱轻组分塔、脱铝塔和高纯塔的塔顶还设有尾气出口,尾气出口连接淋洗塔去除尾气。

[0080] (4)操作参数

	提纯塔	规格	温度℃		压力 mPa		回流量
			塔顶	塔釜	塔顶	塔釜	
[0081]	脱重组分塔	$\Phi 100 \times 1600$ (不锈钢规整 波纹)	145 ± 2	170 ± 5	0.02	0.03	$0.1 \pm 0.5 \text{m}^3/\text{h}$
	脱轻组分塔		150 ± 2	170 ± 5			
	脱铝塔		120 ± 2	150 ± 5	-0.01	0.00	
	高纯塔		145 ± 2	160 ± 2	0.02	0.03	

[0082] 五、具体实施例

[0083] 实施例1:2018年11月5日,选取一批次的多晶硅废料采用本发明方法预处理,生产六氯二硅烷粗料,经检测六氯二硅烷纯度70%,含铝20017ppb,再采用本发明方法提纯。实验粗料10吨,得到合格产品5吨。产品纯度:99.99%,铝含量降到6.01ppb。

[0084] 实施例2:2020年9月8日,选取一批次的多晶硅废料采用本发明方法预处理,生产六氯二硅烷粗料,经检测六氯二硅烷纯度78%,含铝19680ppb,再采用本发明方法提纯。实验粗料10吨,得到合格产品5吨。产品纯度:99.97%,铝含量降到3.84ppb。

[0085] 以下为所得产品的分析结果:

	六氯二硅烷 Hexachlorodisilane				
	电子级质量要求	实施例分析结果		单位	
		实施例 1	实施例 2		
[0086]	GC 分析				
	Si ₂ Cl ₆	≥99.95	99.99	99.97	%
	ICP-MS 分析				
	Al	≤10	6.01	3.84	wtppb
	Ba	≤5	0.07	0.08	wtppb
	Bi	≤5	<0.01	<0.01	wtppb
	Ca	≤5	2.97	2.69	wtppb
	Co	≤5	<0.01	0.01	wtppb
[0087]	Cr	≤5	0.142	2.22	wtppb
	Cu	≤5	0.05	0.25	wtppb
	Fe	≤10	0.95	1.23	wtppb
	Ga	≤5	2.87	2.92	wtppb
	K	≤10	0.67	0.51	wtppb
	Li	≤5	2.78	2.81	wtppb
	Mg	≤5	0.55	0.59	wtppb
	Mn	≤5	0.02	0.05	wtppb
	Na	≤10	0.31	0.23	wtppb
	Ni	≤5	1.95	0.30	wtppb
	Pb	≤10	<0.01	0.02	wtppb
	Sr	≤5	<0.01	<0.01	wtppb
	Ti	≤5	0.88	0.12	wtppb
	Zn	≤10	0.59	0.72	wtppb
	总和	≤125	20.812	18.59	wtppb
	纯度（金属元素计算）	1-0.000000125 =0.99999987	0.99999998 （7N）	0.999999981 （7N）	

[0088] 由此可知,经过本申请方法生产电子级六氯二硅烷,六氯二硅烷纯度可以达到99.95%以上,以金属元素表示的纯度99.999-99.99999%。

[0089] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

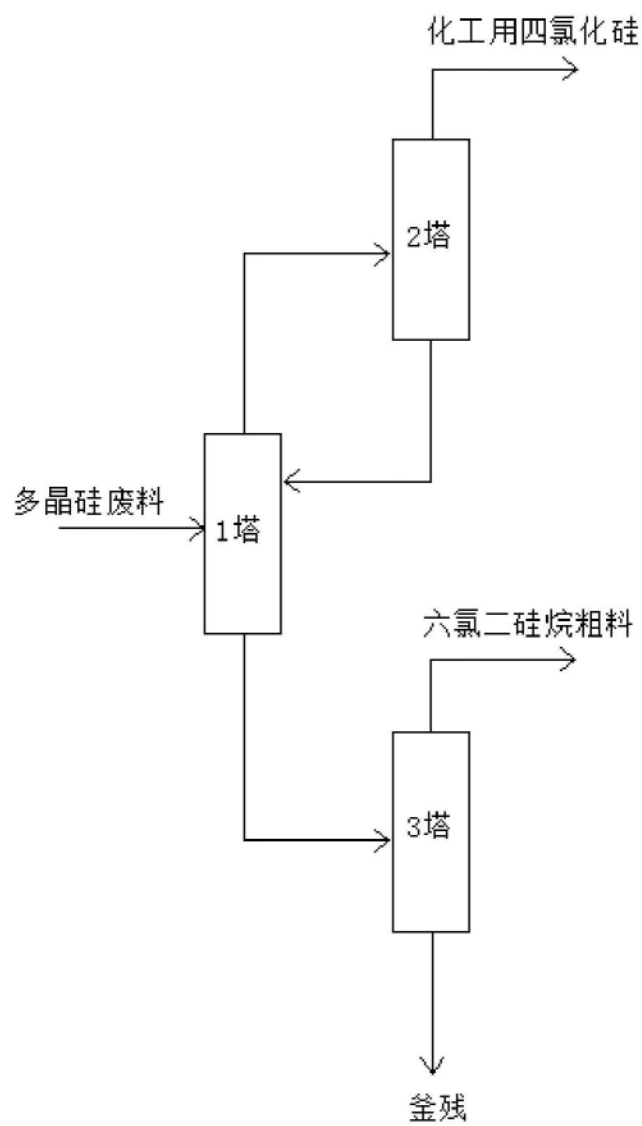


图1

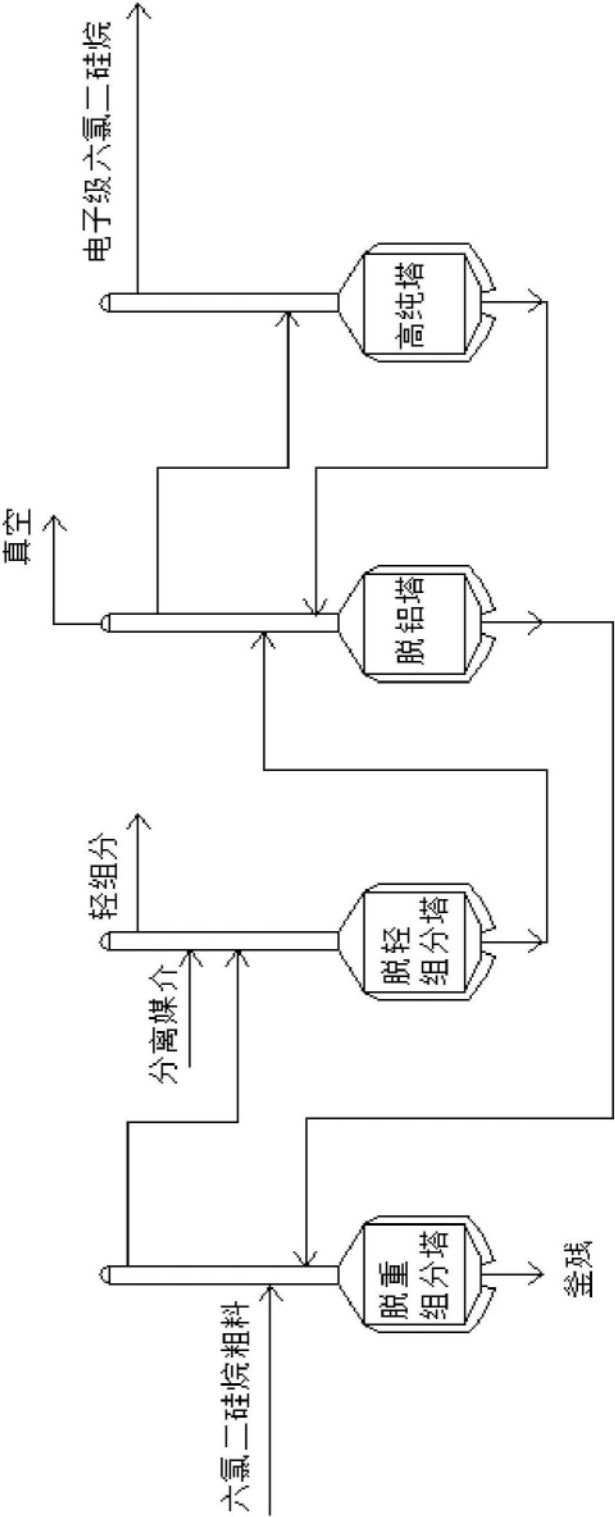


图2