



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I476156 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：099146705

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 29 日

(51)Int. Cl. : C01F7/50 (2006.01)

C01B33/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/30 美國

61/291,141

(71)申請人：MEMC 電子材料公司 (美國) MEMC ELECTRONIC MATERIALS, INC. (US)
美國(72)發明人：古普塔 潘尼特 GUPTA, PUNEET (IN)；布沙拉普 薩堤區 BHUSARAPU, SATISH
(IN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 4382071

US 4474743

US 4632816

US 6217840B1

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

製造三氟化鋁之方法

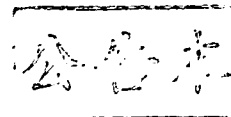
METHODS FOR PRODUCING ALUMINUM TRIFLUORIDE

(57)摘要

本發明係關於一種視情況在矽源存在下藉由酸消化鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽來製造三氟化鋁之方法；製造矽烷之方法，其包括酸消化製造矽烷之副產物以產生三氟化鋁。

Methods for producing aluminum trifluoride by acid digestion of fluoride salts of alkali metal or alkaline earth metal and aluminum, optionally, in the presence of a source of silicon; methods for producing silane that include acid digestion of by-products of silane production to produce aluminum trifluoride.

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99146705

※ 申請日： 99.12.29

※IPC 分類：C01F

一、發明名稱：(中文/英文)

製造三氟化鋁之方法

METHODS FOR PRODUCING ALUMINUM TRIFLUORIDE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種視情況在矽源存在下藉由酸消化鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽來製造三氟化鋁之方法；製造矽烷之方法，其包括酸消化製造矽烷之副產物以產生三氟化鋁。

三、英文發明摘要：

Methods for producing aluminum trifluoride by acid digestion of fluoride salts of alkali metal or alkaline earth metal and aluminum, optionally, in the presence of a source of silicon; methods for producing silane that include acid digestion of by-products of silane production to produce aluminum trifluoride.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製造氟化物化合物之方法，且特定言之藉由酸消化鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽製造三氟化鋁之方法。

【先前技術】

矽烷為具有許多工業用途之通用化合物。在半導體工業中，矽烷可用於在半導體晶圓上沈積磊晶矽層及製造多晶矽。多晶矽為用於製造許多商業產品之重要原料，包括例如積體電路及光伏打(亦即太陽能)電池，其可藉由在流體化床反應器中將矽烷熱分解至矽粒子上來製造。

可如美國專利第4,632,816號中所揭示，藉由使四氟化矽與鹼金屬或鹼土金屬鋁氫化物(諸如四氫化鋁鈉)反應來製造矽烷，該專利出於所有相關性及一致性目的以引用的方式併入本文中。矽烷製造可產生若干種副產物，諸如鹼金屬或鹼土金屬及鋁之各種氟化物鹽(例如 NaAlF_4 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 及 Na_3AlF_6)。通常，此等廢產物以低價出售或填埋處理。

三氟化鋁為可用作用於製造鋁之電解質熔融物中之組分的通用材料，且可用於各種氟化反應中。通常藉由使氟化氫與相對昂貴的氧化鋁或三水合氧化鋁反應來製造三氟化鋁。四氟化矽亦為可用於製造矽烷或各種鹵基矽烷之通用材料，且可用於離子植入、電漿沈積氟化二氧化矽、製造純二氧化矽或氮化矽且可用作金屬矽化物蝕刻劑。

持續需要再使用矽烷製造期間產生之廢物以減少必需填埋或廉價出售之材料量且提高製造矽烷及所得商業產品(例如光伏打電池)之經濟效益的方法。亦需要製造貴重原料(諸如三氟化鋁及四氟化矽)之方法。

【發明內容】

在本發明之一態樣中，製造三氟化鋁之方法包括使氟鋁酸鹽進料與酸接觸產生三氟化鋁及至少一種副產物。該進料含有至少約30重量%鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽。

在另一態樣中，製造三氟化鋁之方法包括使鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽與酸接觸產生三氟化鋁及至少一種副產物。將三氟化鋁與副產物分離。

本發明之另一態樣係關於一種製造矽烷及三氟化鋁之方法。該方法包括使四氟化矽與四氫化鋁之鹼金屬或鹼土金屬鹽接觸產生矽烷及流出物。該流出物含有鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽。使流出物與酸接觸產生三氟化鋁及至少一種副產物。將三氟化鋁與副產物分離。

關於本發明之上述態樣所說明之特徵存在多種改進。亦可向本發明之上述態樣中併入其他特徵。此等改進及其他特徵可個別地或以任何組合存在。舉例而言，下文關於本發明之任何所說明實施例所述的各種特徵可單獨或以任何組合併入本發明之任何上述態樣中。

【實施方式】

本發明條款包括藉由消化鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化

物鹽來製造氟化物(例如三氟化鋁或四氟化矽)之方法。消化反應可在水性環境或實質上無水環境中進行。其他條款包括製造矽烷及氟鋁酸鹽副產物之方法，及使用該等副產物來製造選自三氟化鋁及四氟化矽之原料。

一般而言，藉由使鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽與選自硫酸及鹽酸之酸接觸進行反應，產生氟化物化合物(例如三氟化鋁或四氟化矽)及各種副產物，諸如氟化氫及鹼金屬或鹼土金屬之氟化物或硫酸鹽。反應可在矽源存在下進行，在該情形中產生四氟化矽。若反應在無矽源存在下進行，則產生三氟化鋁。

就本發明而言，「鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽」包括通式 $M_xAl_yF_z$ 之化合物，其中 x 、 y 及 z 為1至20或甚至1至10之整數，且 M 為鹼金屬或鹼土金屬。氟化物鹽一般亦可稱為「氟化鋁鹽」、「氟鋁酸鹽」或簡稱為「鹽」，而不悖離本發明之範疇。一般而言，鹽的結構對本發明不重要，且可使用(但不限於)任何含有氟原子、鋁原子及鹼金屬或鹼土金屬原子之鹽。在一些實施例中，根據本發明使用之氟化物鹽包括通式 $M_xAl_yF_{(2x/p+3y)}$ 化合物，其中 M 為鹼金屬或鹼土金屬，且當 M 為鹼金屬時 p 為2，且當 M 為鹼土金屬時 p 為1。

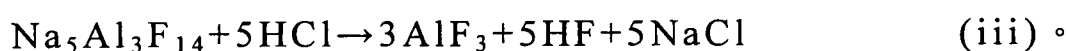
不受任何特定理論約束，咸信當氟鋁酸鹽與鹽酸在無矽存在下接觸時發生之反應可由以下通式表示，



其中M為鹼金屬或鹼土金屬，且當M為鹼金屬時p為2，且當M為鹼土金屬時p為1。舉例而言，當鋁之氟化物鹽為NaAlF₄時，反應如下進行，



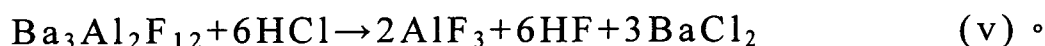
當鹽為Na₅Al₃F₁₄(亦稱為錐冰晶石)時，反應根據反應(iii)進行，



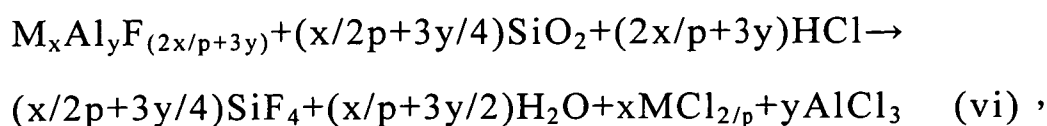
當鹽為Na₃AlF₆(亦稱為冰晶石)時，反應根據反應(iv)進行，



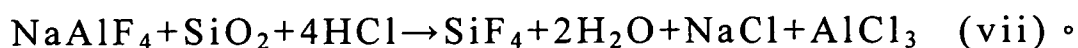
當鹽為Ba₃Al₂F₁₂時，反應根據反應(v)進行，



當氟鋁酸鹽與酸在矽源(諸如SiO₂)存在下接觸時，咸信反應如下進行，



其中M及p如上文所定義。舉例而言，當鋁之氟化物鹽為NaAlF₄時，反應根據反應(vii)進行，



當鹽為Na₅Al₃F₁₄時，反應根據反應(viii)進行，



當鹽為 Na_3AlF_6 時，反應根據反應(ix)進行，



當鹽為 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ 時，反應根據反應(x)進行，



儘管顯示上文之反應使用 HCl 作為起始物質，但應理解可使用諸如(不限於)硫酸之其他酸。就此而言，應注意僅出於說明之目的進行上述反應且不應視為限制。

本發明方法之例示性實施例包括將氟鋁酸鹽及酸(例如 HCl 或硫酸)視情況與或不與矽源一起引入至反應容器中。產生諸如三氟化鋁(AlF_3)或四氟化矽(SiF_4)之氟化物產物及若干種副產物。可將氟化物產物及副產物及任何未反應之起始物質引入至純化系統中，以分離氟化物產物及/或純化及分離副產物。

反應起始物質

在多個實施例中，氟鋁酸鹽進料材料(與「氟鋁酸鹽進料」、「氟鋁酸鹽流出物」或簡稱「流出物」同義)包括鹼金屬或鹼土金屬氟鋁酸鹽。適合之鹼金屬或鹼土金屬氟鋁酸鹽包括氟鋁酸鋰、氟鋁酸鈉、氟鋁酸鉀、氟鋁酸鎂、氟鋁酸鋇、氟鋁酸鈣及其混合物。鑒於可經濟地反應產生氫化鋁鈉(其可與四氟化矽反應產生矽烷)之鈉原料(諸如苛性鈉及鉀鹼)的廣泛可用性，氟鋁酸鹽可為作為製造矽烷之副產物產生之氟鋁酸鈉。可將一種以上氟鋁酸鹽納入氟鋁酸鹽進料中而不悖離本發明之範疇。氟鋁酸鹽進料可包括

NaAlF_4 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 及 Na_3AlF_6 中至少一者，且在一些實施例中，包括 NaAlF_4 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 與 Na_3AlF_6 之混合物。

氟鋁酸鹽進料之純度並非至關重要，因為在後續加工期間可移除進料中未反應之雜質。氟鋁酸鹽進料可包括一定量之三氟化矽、鹼金屬或鹼土金屬氟化物及/或鹼金屬或鹼土金屬及/或鋁之氯化物鹽或其他雜質。在多個實施例中，氟鋁酸鹽進料含有以乾基計少於約15重量%雜質或甚至少於10重量%雜質。就本發明而言，術語「雜質」係指除氟鋁酸鹽之外的化合物，諸如三氟化鋁及氟化物鹽(例如 NaF)。

氟鋁酸鹽進料中水分之量並不關鍵。一般而言，氟鋁酸鹽進料可為固體及/或乾燥的(亦即，一般可流動)；然而，在一些實施例中，氟鋁酸鹽進料溶解於溶劑中。一般而言，若使用溶劑，則除水之外的溶劑較佳，因為氟鋁酸鹽於水中之溶解度較低。適合溶劑可為非極性的且包括例如二甲氧基乙烷(DME)及甲苯。固體氟鋁酸鹽進料可含有少於約5重量%、少於約1重量%或甚至少於約0.1重量%水。氟鋁酸鹽進料之粒度可相對較小以促進固體反應性；然而，進料材料應足夠大以允許無顯著困難地操作材料。在一或多個實施例中，氟鋁酸鹽進料之粒度可小於約500 μm ，且在其他實施例中，小於約300 μm 、約100 μm 至約500 μm 或約200 μm 至約300 μm 。在一些實施例中，將氟鋁酸鹽納入水溶液中以將材料輸送至反應容器中(亦即可利用水閘型系統)。

氟鋁酸鹽進料可藉由製造氟鋁酸鹽(或若使用一種以上,則為多種氟鋁酸鹽)之任何已知方法製造,包括氟鋁酸鹽以副產物形式產生之方法。在一些實施例中,氟鋁酸鹽進料為製造矽烷之副產物。藉由如下文在出於所有相關性及一致性目的以引用的方式併入本文中的標題為「矽烷及氟化物產物之製造」之部分及美國專利第4,632,816號中所述使氫化鋁(例如四氫化鋁鋰或四氫化鋁鈉)與四氟化矽反應製造矽烷。一般而言,該等方法產生液體反應介質,其中反應介質中包括副產物固體(溶解或漿化)。副產物固體通常包括大量氟鋁酸鹽且可用作本發明之氟鋁酸鹽進料。

氟鋁酸鹽進料中氟鋁酸鹽之量可為以乾基計至少約30重量%氟鋁酸鹽進料,且在其他實施例中,為以乾基進料重量計至少約50重量%、至少約70重量%、至少約80重量%、至少約90重量%、約30重量%至約95重量%或約70重量%至約95重量%氟鋁酸鹽。

一般而言,如下文更詳細描述,氟鋁酸鹽進料與酸進料流中存在之酸反應。適合之酸包括HCl、硫酸或其混合物。在某些實施例中,酸進料流含有HCl且可含有HCl作為酸進料流中唯一存在之酸。在水溶液中包括HCl之實施例中,HCl之濃度可為以重量計至少約2.5%、至少約7.5%、至少約9%、約3%至約20%或約3%至約15%水溶液。在水溶液中包括硫酸之實施例中,硫酸之濃度可為以重量計至少約50%、至少約75%、至少約90%或約75%至約

99%水溶液。

酸進料流中可使用硫酸與HCl之混合物。混合物可含有以乾基計至少約10重量% HCl，以乾基計至少約25重量%、至少約50重量%、至少約75重量%或甚至至少約90重量% HCl。在某些實施例中，酸進料含有HCl且不含硫酸，或可含有硫酸且不含HCl。

在其他實施例中，酸為實質上無水之氣流。就本發明而言，「實質上無水」一般係指含有少於約5重量%水的製程流。在一些實施例中，酸進料含有少於約1重量%水或甚至少於約0.1重量%水。

如上文所述，矽源可視情況納入反應混合物中。矽之存在決定氟化物產物(亦即在矽存在下為 SiF_4 形式，而無矽存在下為 AlF_3 形式)。矽源包括矽(亦即 SiO_2)、石英、燧石、矽藻土、礦物矽酸鹽、冶金級矽(亦即多晶矽)、煙霧狀二氧化矽、氟矽酸鹽及其混合物。氟鋁酸鹽進料中可存在一定量之矽雜質(例如當氟鋁酸鹽進料為製造矽烷之副產物時)。

反應條件

一般而言，當使氟鋁酸鹽進料與酸進料在反應容器中接觸從而適合地形成反應混合物時發生本發明之反應。如下文更詳細描述，反應可在水性或無水環境中進行。

添加至反應容器中之酸與氟鋁酸鹽之莫耳比可為視氟鋁酸鹽起始物質而定且可根據反應i至x決定(例如在反應iii中，每莫耳錐冰晶石添加5莫耳酸)的大致化學計量比。或

者，可使用莫耳過量之酸(例如，至少約5莫耳%過量、至少約10莫耳%、至少約25莫耳%、至少約50莫耳%、至少約100莫耳%、至少約250莫耳%或甚至至少約500莫耳%過量之酸)。在多個實施例中(且視所用之氟鋁酸鹽起始物質而定)，饋入反應容器中之酸(例如HCl或硫酸)與饋入反應容器中之氟鋁酸鹽之量的莫耳比(或連續系統中之添加速率比)可為至少約1:1、至少約2:1、至少約3:1、至少約10:1、至少約25:1、至少約50:1或甚至至少約100:1。在一些實施例中，比率為約1:1至約100:1，約1:1至約50:1或約1:1至約25:1。

可以接近化學計量比的相對於氟鋁酸鹽之比率將矽源(例如矽)添加至反應容器中。舉例而言，如上文反應vi至x中所示，添加至反應混合物中之矽原子與氟原子的比率可為約1:4。或者，矽可以莫耳過量添加。舉例而言，添加至反應容器中之矽與氟原子之莫耳比可大於約1:3.5、大於約1:3、大於約1:2或甚至為至少約1:1。或者或另外，矽之莫耳過量可為至少約5%、至少約10%、至少約25%、至少約50%、至少約100%、至少約250%或甚至至少約500%。就此而言，應注意可以上文所列之量以外的量添加矽源。矽可以小於約化學計量之比率添加，以使得反應產物含有四氟化矽與三氟化鋁(亦即當存在矽時反應產生四氟化矽，且當矽消耗完或無矽存在時產生三氟化鋁)。矽可單獨添加至反應容器中或可在引入反應容器之前與氟鋁酸鹽進料混合。

i. 水性反應系統

在某些實施例中，反應器系統中使用酸之水溶液。酸可存在於饋入有氟鋁酸鹽之反應容器中。在連續製程中酸可連續饋入反應容器中，或在分批法中可存在個別量之酸。酸可以酸之水溶液形式或溶解於反應容器中存在之水溶液中的氣體形式饋入。

在水性反應系統中，反應容器之內容物可藉由例如機械攪拌(例如葉輪或鼓泡作用)連續混合。在某些採用水性反應系統之實施例中，反應容器之溫度為環境溫度(約 20°C 至約 25°C)，且或者或另外，在反應期間無需控制溫度，亦即在一些實施例中，不使用外部加熱或冷卻。在其他實施例中，反應器溫度保持在至少約 100°C 、至少約 150°C 、至少約 200°C 、環境溫度至約 300°C 、環境溫度至約 250°C 或約 100°C 至約 250°C 之溫度。一般而言，隨著酸濃度增加，反應容器應保持以完成反應之溫度降低。

水性系統中反應容器之設計一般在一般技術者之能力範圍內且可取決於所要生產率、轉化率、操作溫度及其類似因素。在某些實施例中，反應容器為攪拌槽，且在其他實施例中為漿料氣泡塔(slurry bubble column)，如Perry's Chemical Engineers' Handbook, 第7版。(1997)之第23-49頁所述，出於所有相關性及一致性目的該文獻以引用的方式併入本文中。可藉由將氟鋁酸鹽材料(以粉末或漿料形式)經頂部或側部注射連續添加至塔中之水性反應混合物中且鼓泡至酸中(例如經由噴射器)來操作漿料氣泡塔。可

自塔底部移除反應漿料。或者，漿料氣泡塔可以分批模式操作，其中各漿料流自頂部或側部添加至反應器中，酸性氣體係藉由底部噴射器添加。反應可持續所要滯留時間，且接著可自反應器中移除反應內容物。

反應容器之壓力可為約大氣壓力或可保持為至少約5巴、至少約10巴、至少約15巴、約大氣壓力至約20巴、約大氣壓力至約15巴或約大氣壓力至約10巴之壓力。

一般而言，在分批系統中，使反應進行至少約10分鐘、至少約30分鐘、至少約60分鐘、至少約90分鐘、約10分鐘至約120分鐘或約15分鐘至約60分鐘。在連續系統中，反應容器中之滯留時間可為約1分鐘至約60分鐘或甚至約5分鐘至約30分鐘。

ii. 無水反應系統

在一些實施例中，與氟鋁酸鹽接觸之酸為實質上無水之氣流。舉例而言，實質上無水之酸(例如實質上無水之HCl或硫酸)可饋入至懸浮有氟鋁酸鹽及視情況存在之矽源的反應容器(諸如流體化床反應器)中。

無水系統中反應容器之設計一般在一般技術者之能力範圍內且取決於所要生產率、轉化率、操作溫度及其類似因素。反應系統可為分批、連續或半分批的，而不悖離本發明範疇。在流體化床反應器用作反應容器之實施例中，流體化床反應器一般可為圓柱形直立容器；然而，可利用流體化床操作可接受的任何組態。容器之特定尺寸將主要取決於可隨不同系統而變化之系統設計因素，諸如所要系統

輸出、熱轉移效率及系統流體動力學，而不悖離本發明範疇。

在反應系統操作期間，流體化氣體穿過流體化床反應器之反應區的速度保持高於氟鋁酸鹽及視情況存在之矽源的最小流體化速度。穿過流體化床反應器之氣體速度一般保持為使流體化床內之粒子流體化必需之最小流體化速度約1倍至約8倍的速度。在一些實施例中，氣體速度為使流體化床內之粒子流體化必需之最小流體化速度的約2倍至約5倍且可甚至為約4倍。最小流體化速度視所涉及之氣體及粒子之特性而變化。可藉由習知方式測定最小流體化速度(參見Perry's Chemical Engineers' Handbook, 第7版之第17-4頁，出於所有相關性及一致性目的以引用的方式併入本文中)。儘管本發明不限於特定最小流體化速度，但適用於本發明之最小流體化速度在約0.7 cm/sec至約350 cm/sec或甚至約6 cm/sec至約150 cm/sec範圍中。

通常需要高於最小流體化流動速率之氣體速度以達到較高生產力。隨著氣體速度增加超過最小流體化速度，過量氣體形成氣泡，增加床空隙度。床可視為由氣泡及含有氣體與矽粒子接觸之「乳液」組成。在最小流體化條件下，乳液品質與床品質相當類似。乳液中之局部空隙度接近於最小流體化床空隙度。因此，氣泡由引入之過量於實現最小流體化所需的氣體產生。隨著實際氣體速度與最小流體化速度之比率增加，氣泡形成加強。在極高比率下，床中形成大氣體泡。因為床空隙度隨著總氣體流動速率增加，

所以固體與氣體之間的接觸變得不甚有效。對於既定床體積，固體與反應氣體接觸之表面積隨著床空隙度增加而降低，導致氟化物產物之轉化率降低。因此，應控制氣體速度以保持轉化率在可接受程度內。

反應容器(包括使用除流體化床反應器之外的反應容器之實施例)之溫度可保持於至少約75°C、至少約150°C、至少約200°C、約75°C至約300°C或約75°C至約200°C之溫度。用於保持反應區在該等溫度下之熱量可由習知加熱系統提供，諸如安置於反應器容器壁外部的電阻加熱器。反應容器可在約1巴至約20巴或約1巴至約10巴之壓力下操作。反應器中之滯留時間可小於約10分鐘、小於約5分鐘或甚至小於約1分鐘。

一般而言，在用於製造氟化物產物之水性及無水系統中，氟鋁酸鹽向氟化物產物之轉化率可為至少約50%，且在其他實施例中，至少約60%、至少約75%、至少約90%、或甚至至少約95%(例如約50%至約98%、約60%至約98%或約75%至約98%)。

應注意，可使用能夠進行上述反應之任何反應器而不悖離本發明範疇。此外，本發明實施例之方法可在連續或分批系統中進行，且可在單個反應容器中進行或可併入串聯或並聯組態之一或多個反應容器。

氟化物產物之回收及副產物處理

本發明方法一般涉及製備具有一或多種副產物之氟化物產物(例如三氟化鋁及/或四氟化矽)。上文所述反應之各種

產物及副產物說明於表1中且在下文中更詳細描述。分離及純化氟化物產物(例如三氟化鋁或四氟化矽)之設備及方法一般可選自(不限於)一般技術者已知及可獲得之任何設備及方法。無水系統一般比水性系統操作簡單，因為無水系統不涉及漿料處理操作；然而，無水系統可能涉及氟鋁酸鹽進料(及可能存在之矽源)的控制粒度分佈且可能涉及較高加工溫度。

	水性； 無矽存在	水性； 存在矽	無水； 無矽存在	無水； 存在矽
氟化物產物	AlF ₃ (漿化)	SiF ₄ (氣)	AlF ₃ (固)	SiF ₄ (氣)
固態或漿化副產物	鹽	鹽	鹽	鹽
液態副產物	HF(溶解) 鹽(溶解)	HF(溶解) 鹽(溶解)	-	-
氣態副產物	HF H ₂	HF F ₃ SiOSiF ₃	HF H ₂	HF

表1：在無水及水性系統中及在有或無矽存在下產生之產物及副產物

在不含矽源之水性系統中，在反應完成後，反應混合物含有一定量的在反應混合物中漿化之三氟化鋁產物。酸之鹽(例如鹼金屬或鹼土金屬氟化物或硫酸鹽)通常亦以漿化固體形式存在及/或溶解於水性反應混合物中。反應亦可產生一定量之氟化氫，其可溶解於反應混合物中或可自反應混合物抽取至流出物氣體中。此流出物氣體亦可含有一定量之氫氣及未反應且汽化之酸。

含有漿化氟化物產物之液體反應混合物可引入至固液分離單元中以產生含有三氟化鋁產物及酸之鹽(例如氟化物

及/或硫酸鹽)之固體部分及含有氟化氫、酸之鹽及一定量未反應之酸的液體部分。此項技術中一般已知固液分離單元且包括例如離心機、傾析器、過濾器(例如篩網)及其類似物。

為了分離固體三氟化鋁產物與鹽，可將固體部分引入至一或多個洗滌單元中。一般而言，鹽比三氟化鋁產物更易溶解於水中。一般藉由使氟化物/鹽固體部分與水接觸足夠長時間以允許鹽溶解於水相中來操作洗滌單元。接著可藉由用於產物回收之第二固液分離單元來分離富含鹽之水與漿化之三氟化鋁產物。此第二固液分離單元可構成洗滌單元本身之一部分。可使用多個洗滌單元且洗滌單元可(不限於)串聯或並聯排列。洗滌廢水可經加工(例如藉由乾燥，諸如急驟乾燥)以回收鹽，其可市售或如下文所述進一步加工。

可藉由添加外部熱量及/或降低壓力以自產物移除額外水及/或酸來乾燥三氟化鋁產物以移除任何剩餘水。適合之乾燥溫度為至少約50°C、至少約100°C、至少約130°C、約50°C至約150°C或約100°C至約150°C。

就此而言，應注意當三氟化鋁以氟化物產物形式產生時，三氟化鋁可以多種水合物形式存在。不受任何特定理論約束，咸信在固液分離器件中脫水之三氟化鋁固體(例如濾餅)為三水合形式 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。此外，咸信乾燥導致產物脫水及形成三氟化鋁之單水合物、半水合物或甚至無水形式中至少一者。

液體部分與固體部分在固液分離器件中分離，且自反應容器移除之流出物氣體可引入至蒸餾塔中以移除及分離未使用之酸、氟化氫及氫氣中一或多者。蒸餾法之設計及操作一般在一般技術者技術範圍內且視各種因素而定，包括進料組成、所要回收產物、所要回收率及其類似因素。在連續系統中，未反應之酸可再循環回至反應容器中。

在無矽存在之無水系統中(諸如無水酸氣體鼓泡穿過氟鋁酸鹽材料之流體化床的流體化床操作)，反應產生固體三氟化鋁產物，其可自反應器中提取出。產物微粒可包括一定量之固體副產物鹽(例如 NaCl 、 NaHSO_4 或 Na_2SO_4)，其可如下文所述分離出來。氟化氫及氫氣可以氣體副產物形式產生，其與未反應之酸一起自反應容器中提取出。

在該等無矽存在之無水系統中，通常包括三氟化鋁產物及鹽之微粒可引入至一或多個洗滌單元中以分離鹽與三氟化鋁產物。該等洗滌單元可類似於上文關於水性系統所述之洗滌單元。洗滌後，固體產物可如上文所述經乾燥以至少部分地將氟化物產物脫水。可對自反應容器移除之廢氣進行蒸餾以回收未反應之酸、氟化氫及氫氣中至少一者。

在水性及無水系統中，當反應容器中存在矽且可用於反應時，產生四氟化矽氣體作為產物。在水性系統中，酸之鹽可在反應混合物內以副產物形式漿化。在該等水性系統中，反應亦可產生一定量氟化氫，其可溶解於反應混合物中及/或可與產物氣體一起自反應混合物中提取出。此產物氣體亦可含有一定量汽化之酸及/或 $\text{F}_3\text{SiOSiF}_3$ 副產物。

在含有矽源之無水系統中，固體氟鋁酸鹽在反應期間分解成微粒鹽(例如 NaCl 、 NaHSO_4 或 Na_2SO_4)。氟化氫可以氣態副產物形式產生，其與任何未反應之酸及四氟化矽一起自反應容器中提取出。在產生四氟化矽產物氣體之水性及無水系統中，可藉由蒸餾、酸浴(例如移除未反應之 HF 的硫酸浴)及/或吸附單元(例如移除酸的基於鋅之吸附器)將四氟化矽氣體與其他氣體分離，該等單元可以任何組合及數目操作且可(不限於)串聯或並聯操作。四氟化矽產物氣體可經壓縮以供以液體產物形式儲存及/或可藉由例如與鹼金屬或鹼土金屬四氫化鋁反應經進一步加工以用於製造矽烷。

在某些實施例中，不管使用水性或無水酸且不管反應是否在矽存在下進行，氟化氫副產物宜與矽源反應產生四氟化矽氣體。氟化氫可在蒸餾塔中與其他氣體分離。就此而言，應注意無需自氟化氫移除未反應之酸，因為酸不會干擾四氟化矽的產生。氟化氫可引入至存在矽源(例如矽)之反應容器(諸如填充床或流體化床)中以產生四氟化矽。四氟化矽氣體可以硫酸洗滌以進一步移除副產物氣體，且可較佳與鋅介質一起引入至吸附器中以移除任何未反應之酸。

可藉由乾燥回收溶解之氟化物或硫酸鹽(例如，存在於反應溶液中及/或在洗滌操作期間溶解)。該等乾燥操作通常蒸發溶液中存在的任何未反應之酸，此舉使得酸經回收以供再使用。回收之副產物氟化物或硫酸鹽可市售或可與

氟矽酸反應以再產生初始酸(HCl或硫酸)且產生氟矽酸鹽，氟矽酸鹽可用作起始物質以產生本發明之氟化物產物(例如四氟化矽)。舉例而言，氟矽酸鹽可用作矽源以產生四氟化矽。

矽烷及氟化物產物之製造

上文所述之氟化物製造法一般可併入至製造矽烷之方法中，以便製造矽烷之副產物可用於產生增值產物。在一或多個例示性實施例中，四氟化矽與四氫化鋁之鹼金屬或鹼土金屬鹽接觸產生矽烷及含有一或多種氟鋁酸鹽之流出物。如上文所述，氟鋁酸鹽可與酸接觸產生三氟化鋁(在無矽存在下)或四氟化矽(在矽存在下)及至少一種副產物，副產物可與氟化物產物分離。

可藉由蒸發氟矽酸溶液產生四氟化矽起始物質。或者或另外，與四氫化鋁反應產生矽烷之四氟化矽部分可由上文所述之方法產生。四氫化鋁之鹼金屬或鹼土金屬鹽可藉由使其基本前驅物(Na、Al及H)在高壓及高溫下反應產生。

矽烷製造一般描述於美國專利第4,632,816號中，出於所有相關性及一致性目的該專利以引用的方式併入本文中。氣態四氟化矽可引入至含有四氫化鋁鹽之經攪拌液體反應介質中。液體反應介質可包括選自聚醚(例如二乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚或二噁烷)、烴(例如甲苯或戊烷)及其混合物之溶劑。反應混合物可保持為約30°C至約80°C且可使用大氣壓力。反應混合物亦可保持於較高壓力下，諸如高達約100 atm之壓力。在一些實施例中，反應介質保持

於約 1 atm 至約 10 atm 之壓力下。

化學計量量之四氟化矽及四氫化鋁可用於製造矽烷；然而，在一些實施例中，使用莫耳過量之四氫化物抑制副產物之形成。反應可逐批進行或連續進行，諸如在連續逆向混合反應器或漿料氣泡塔中。

反應產生矽烷氣體及漿化氟鋁酸鹽。可藉由此項技術中一般已知之方式分離氟鋁酸鹽與反應介質，諸如藉由使用固液分離單元(離心機、傾析器、過濾器及其類似物)。分離後，氟鋁酸鹽可與酸一起引入至反應容器中產生如上文所述之氟化物產物(三氟化鋁或四氟化矽)。

實例

實例 1：用鹽酸消化氟鋁酸鹽同時連續排出產生之氣體來製造三氟化鋁

將氟化鋁鈉(NaAlF_4)、錐冰晶石($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)與冰晶石(Na_3AlF_6)之固體混合物(15.7 g)(「氟鋁酸鹽混合物」)與二氧化矽(8 g)混合。接著在含有鹽酸水溶液(243 g, 36重量%)之TEFLON燒杯中混合固體混合物。鹽酸與氟鋁酸鹽混合物之初始莫耳比為20:1。將電磁攪拌器置於燒杯底部以供機械攪拌混合物。燒杯在1巴之環境壓力及20°C之環境溫度下。氟鋁酸鹽粉末與鹽酸水溶液劇烈反應產生煙霧(SiF_4)，將其連續排出。將混合物攪拌45分鐘，此時淺灰色氟鋁酸鹽混合物與鹽酸水溶液之漿料完全變成略帶白色之漿料。傾析漿料中之液體，且將所得固體混合物在燈下乾燥，得到27.3 g固體。對乾燥固體之分析指示氟莫耳數

損失為11%，其以重量計等於氯莫耳數的增加。以化學計量計，氟鋁酸鹽至半水合三氟化鋁及氟化氫之轉化率經估算為約60%。

實例2：在密閉容器中用鹽酸消化氟鋁酸鹽來製造三氟化鋁

在由TEFLON製成之密閉消化容器中混合氟鋁酸鹽混合物(24.7 g)與36重量%鹽酸。將容器及內容物加熱至150°C且將容器上之釋壓閥設定為在100 psig下釋放。加熱30分鐘後，使容器之內容物冷卻至環境溫度且打開釋壓閥。容器重量損失或釋放之氣體為0.11 g。傾析消化容器中之液體且將固體混合物在燈下乾燥。乾燥後固體產率為28%。將所得固體以水洗滌且再次乾燥。第二次乾燥後固體產率為64%。以化學計量計，氟鋁酸鹽至半水合三氟化鋁之轉化率為93%。

當介紹本發明之要素或其較佳實施例時，冠詞「一」及「該」意欲意謂存在一或多個要素。術語「包含」、「包括」及「具有」意欲為包涵性的且意謂除所列要素之外亦存在其他要素。

可對上述裝置及方法進行多種改變而不悖離本發明範疇，期望上文描述中所含且隨附圖式中所示之所有物質應理解為說明性的且不具限制意義。

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造三氟化鋁之方法，該方法包含：

使包含至少約30重量%鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽的氟鋁酸鹽進料與酸接觸，以產生三氟化鋁及至少一種副產物，其中該氟矽酸鹽進料包含小於該鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽之化學計量之比率之矽。

2. 如請求項1之方法，其中該進料包含至少約70重量%的鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽。

3. 如請求項1之方法，其中該酸係選自鹽酸、硫酸及其混合物。

4. 如請求項1之方法，其中該進料與酸在無矽源存在下接觸。

5. 如請求項1之方法，其中該鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽係選自由 NaAlF_4 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 Na_3AlF_6 及其混合物組成之群。

6. 如請求項1之方法，其中產生氟化氫及鹼金屬或鹼土金屬之氟化物或硫酸鹽作為副產物。

7. 如請求項6之方法，其中該氟化氫與矽源接觸產生四氟化矽。

8. 如請求項1之方法，其中該氟化物鹽為製造矽烷之副產物。

9. 如請求項1之方法，其中該酸係酸水溶液，且該鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽係被引入反應容器中，以產生含有三氟化鋁及副產物之漿料。

10. 如請求項9之方法，其中將該漿料引入至固液分離單元中，以產生含有三氟化鋁之固體部分及含有至少一種副產物之液體部分。
11. 如請求項10之方法，其中該固體部分含有三氟化鋁及鹼金屬或鹼土金屬之氟化物或硫酸鹽，且該液體部分含有水、氟化氫、未反應之酸及鹼金屬或鹼土金屬之氟化物或硫酸鹽。
12. 如請求項1之方法，其中使該鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽與實質上無水之酸接觸，及將該氟化物鹽引入至含有酸作為流體化氣體之流體化床反應器中。
13. 如請求項12之方法，其中在該流體化床反應器中產生微粒三氟化鋁及鹼金屬或鹼土金屬之氟化物或硫酸鹽。
14. 如請求項13之方法，其包含將該微粒三氟化鋁及該鹽引入至洗滌單元中以分離該三氟化鋁與該鹽。
15. 如請求項12之方法，其中產生廢氣，該廢氣包含氫氣、氟化氫及未反應之酸。
16. 如請求項15之方法，其包含在蒸餾塔中分離氫氣、氟化氫及未反應之酸中至少一者。
17. 如請求項1之方法，其中產生水合三氟化鋁。
18. 如請求項17之方法，其中該水合三氟化鋁經乾燥形成半水合三氟化鋁。
19. 一種用於製造三氟化鋁之方法，該方法包含：
使鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽與酸在無矽源存在下接觸以產生三氟化鋁及至少一種副產物；及

分離該三氟化鋁與該副產物。

20. 如請求項19之方法，其中該酸係選自鹽酸、硫酸及其混合物。

21. 如請求項19之方法，其中該酸為硫酸。

22. 一種用於製造矽烷及三氟化鋁之方法，該方法包含：

使四氟化矽與四氫化鋁之鹼金屬或鹼土金屬鹽接觸，以產生矽烷及包含鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽的流出物；

使該流出物與酸接觸以產生三氟化鋁及至少一種副產物，其中該流出物包含小於該鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽之化學計量之比率之矽；及

分離該三氟化鋁與該副產物。

23. 如請求項22之方法，其中使該四氟化矽鼓泡穿過含有該四氫化鋁之鹼土金屬鹽之反應溶液。

24. 如請求項22之方法，其中該四氟化矽與四氫化鋁之鹼土金屬鹽係在保持為約30°C至約80°C之反應介質中接觸。

25. 如請求項24之方法，其中在固液分離單元中分離該氟化物鹽與該反應介質。

26. 如請求項22之方法，其中該流出物包含約30重量%至約95重量%之鹼金屬或鹼土金屬及鋁之氟化物鹽。

27. 如請求項22之方法，其中該酸係選自鹽酸、硫酸及其混合物。

28. 如請求項22之方法，其中該流出物與酸在無矽源存在下接觸。