

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 mars 2011 (31.03.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/036367 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C01B 33/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2010/051814

(22) Date de dépôt international :  
1 septembre 2010 (01.09.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0956553 23 septembre 2009 (23.09.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR  
LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE  
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES  
CLAUDE [FR/FR]; 75 Quai d'Orsay, F-75007 Paris  
(FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : BELOT,  
Dominique [FR/FR]; 42 Bis Boulevard Saint-Antoine,  
F-78150 Le Chesnay (FR).

(74) Mandataire : DE BEAUFORT, François-Xavier; AIR  
LIQUIDE S.A., Service DPI, 75 Quai d'Orsay, F-75321  
CEDEX 07 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : PRODUCTION OF SILANES BY GRINDING SILICON GRAINS MIXED WITH A METAL SUCH AS MG, AL, CA, ZN IN A HYDROGEN ATMOSPHERE

(54) Titre : Production de silanes par broyage de grains de silicium mélangé à un métal tel que Mg, Al, Ca, Zn sous atmosphère hydrogène

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing monosilane ( $\text{SiH}_4$ ) and/or at least one compound of formula  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  wherein n is a whole number equal to 2 or 3. Said method comprises at least the following steps: metallurgical silicon pieces (3) mixed with a quantity of metal M selected from magnesium, aluminium, calcium and zinc or a mixture thereof are introduced into a reactor (2) of a ball mill, said reactor (2) containing balls (5) of a material harder than metallurgical silicon; b) pressurised hydrogen is introduced into the reactor (2); c) said metallurgical silicon pieces (3) are crushed by the balls (5) that are stirred by means of a stirring means (6, 7) connected to said ball mill reactor (2). The invention is characterised in that the mixture of silicon pieces (3) with a metal M introduced into the reactor in step a) contains between 1 wt. % and 10 wt. % of metal M.

(57) Abrégé : Procédé de préparation de monosilane ( $\text{SiH}_4$ ) et/ou d'au moins un composé de formule  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  dans laquelle n est un entier égal à 2 ou 3, comprenant au moins les étapes : a) introduction de morceaux (3) de silicium métallurgique mélangés à une quantité de métal M choisi parmi le magnésium, l'aluminium, le calcium et le zinc ou un mélange de ceux-ci dans un réacteur (2) de broyeur à boulets, ledit réacteur (2) contenant au préalable des billes (5) d'un matériau plus dur que le silicium métallurgique; b) introduction d'hydrogène sous pression dans le réacteur (2); c) concassage desdits morceaux (3) de silicium métallurgique par agitation des billes (5) à l'aide d'un moyen d'agitation (6,7) relié audit réacteur (2) de broyeur à boulets; caractérisé en ce que le mélange morceaux de silicium (3) avec un métal M introduit dans le réacteur à l'étape a) contient de 1 % à 10% en poids de métal M.

WO 2011/036367 A1

**Production de silanes par broyage de grains de silicium mélangé à un métal tel que Mg, Al, Ca, Zn sous atmosphère hydrogène**

5

La présente invention concerne la production des hydrures de silicium ou silanes à partir d'un procédé mettant en œuvre un broyeur à boulets.

Certains silanes et plus particulièrement le monosilane, ou tétrahydure de silicium ( $\text{SiH}_4$ ) sont utilisés comme vecteur de silicium dans des techniques de  
10 dépôts de silicium amorphe, silicium polycristallin, silicium nanocristallin ou microcristallin aussi appelé nano ou micromorphe, de silice, de nitrure de silicium, ou autre composé de silicium par exemple dans des techniques de dépôt en phase vapeur.

Les dépôts en couche mince de silicium amorphe, et silicium microcristallin  
15 obtenu à partir de silane, permettent de fabriquer des piles solaires.

On peut également obtenir des revêtements résistants à la corrosion par les acides, par craquage de silane et fabrication de composés tels que le carbure de silicium.

Enfin, le silane est susceptible de s'additionner sur les liaisons simples ou  
20 multiples des hydrocarbures insaturés pour donner des organosilanes.

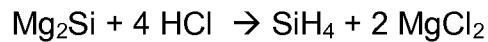
Le marché du monosilane va connaître une très forte expansion à la fois pour la fabrication des semiconducteurs intégrés et la fabrication des piles solaires (photovoltaïques) couches mince ou cristalline, les composants semiconducteurs et la fabrication d'écrans plats.

25 Plusieurs types de procédés de production de silanes, décrits ci-dessous ont été utilisés jusqu'à maintenant.

Tout d'abord la réduction de  $\text{SiCl}_4$  par  $\text{LiH}$  dans un bain de  $\text{KCl/LiCl}$  à des températures entre  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  est connue. Le rendement de la réaction est intéressant mais le procédé repose, d'une part, sur la disponibilité de  $\text{LiH}$  alors  
30 que les ressources de lithium sont très limitées et d'autre part sur la possibilité de recycler le lithium métal par électrolyse. Le milieu réactionnel est très corrosif et met en œuvre des matériaux particuliers. Ce procédé a été utilisé pour produire des petites quantités de silane.

La réduction de  $\text{SiF}_4$  par  $\text{NaAlH}_4$  en milieu solvants organiques est un autre exemple. Ce procédé n'est industriellement viable que lorsqu'il existe du  $\text{SiF}_4$ , sous-produit d'une autre production chimique et du sodium pour fabriquer l'hydrure d'aluminium sodium. Ce procédé n'est pas facilement utilisable, notamment pour ces deux raisons.

Une autre réaction connue est l'attaque acide en milieu  $\text{NH}_3$  liquide d'un alliage stœchiométrique  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Le bilan de la réaction est le suivant :



$\text{NH}_3$  liq.

Ce procédé est réalisé à température proche de la température ambiante à pression atmosphérique. Le siliciure de magnésium ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) a été abondamment testé en milieu aqueux et ammoniac. Bien que suffisamment acceptable pour conduire à des unités de productions industrielles, le procédé présente les inconvénients majeurs suivants :

- Le siliciure de magnésium industriel du fait de la volatilité du magnésium ne contient que 70% à 80 % du composé stœchiométrique. Les conditions de fabrication du composé stœchiométrique en font un produit trop cher pour cette industrie.

- En parallèle de la production du monosilane par cette voie, beaucoup de silanes supérieurs dont des polychlorosilanes, des siloxanes et des gommages de silicones sont fabriqués, rendant le bilan de matière en monosilane peu intéressant et induisant des difficultés importantes de gestion du procédé.

- La fabrication de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ne peut se faire que par frittage sous hydrogène de poudres sous pression supérieure à  $10 \cdot 10^5$  Pa et température supérieure à  $400^\circ\text{C}$ . La qualité du siliciure produit est aléatoire.

- L'usage de grandes quantités de  $\text{HCl}$  gazeux.

- L'usage d'ammoniac gazeux.

- Le traitement des rejets solides chlorés hygroscopiques.

Ce procédé n'est pas satisfaisant à cause de la difficulté du pilotage du procédé et de la mise en oeuvre d'ammoniac liquide très réglementée.

Une autre réaction connue est la dismutation du  $\text{SiHCl}_3$  sur des résines comportant des groupes aminés greffés ou autres. Le procédé complet se décrit ainsi :

a)  $4 \text{ Si}_{\text{Métal}} + 12 \text{ HCl} \rightarrow 4 \text{ SiHCl}_3 + 4 \text{ H}_2$  (température comprise entre environ 300°C et environ 1000°C)

b)  $4 \text{ SiHCl}_3 \leftrightarrow \text{SiH}_4 + 3 \text{ SiCl}_4$  (température proche de l'ambiante)

c)  $3 \text{ SiCl}_4 + 3 \text{ H}_2 \rightarrow 3 \text{ SiHCl}_3 + 3 \text{ HCl}$  (température d'environ 1000°C),

5 soit le bilan réactionnel suivant:

$4 \text{ Si}_{\text{Métal}} + 9 \text{ HCl} \rightarrow \text{SiH}_4 + 3 \text{ SiHCl}_3 + \text{H}_2$

Une variante de la réaction ci-dessus se décrit ainsi :

a)  $4 \text{ Si}_{\text{Métal}} + 16 \text{ HCl} \rightarrow 4 \text{ SiCl}_4 + 8 \text{ H}_2$  (température comprise entre environ 1000°C et environ 1100°C)

10 b)  $4 \text{ SiCl}_4 + 4 \text{ H}_2 \rightarrow 4 \text{ SiHCl}_3 + 4 \text{ HCl}$  (température d'environ 1000°C)

$4 \text{ SiHCl}_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + 3 \text{ SiCl}_4$ ,

soit le bilan réactionnel suivant:

$4 \text{ Si}_{\text{métal}} + 12 \text{ HCl} \rightarrow \text{SiH}_4 + 3 \text{ SiCl}_4 + 4 \text{ H}_2$

Ce procédé demande des hautes températures dans un milieu extrêmement  
 15 corrosif et consomme beaucoup d'énergie (environ 50 KWh/kg pour l'étape b)). Pour atteindre le maximum de rendement, l'étape b) requière de nombreuses boucles de recirculation de mélanges de chlorosilanes. Outre la mise en oeuvre de produits extrêmement corrosifs, toxiques et inflammables, un tel type de procédé est très couteux en énergie et présente beaucoup de risques industriels.  
 20 En outre, l'arrêt et la mise en route du procédé demandent plusieurs semaines.

La génération de monosilane et silanes supérieurs a été décrite dans le Handbook of Inorganic Chemistry Gmelin Si-Silicon, en faisant réagir en phase aqueuse, des siliciures et alliages de silicium en milieu acide ou basique.

Dans les demandes de brevet EP146456 et WO2006/041272, la synthèse du  
 25 monosilane en phase aqueuse en faisant tomber une poudre de  $\text{Al}_x \text{Si}_y \text{Ca}_z$ , x, y et z représentant les pourcentages respectivement d'aluminium, de silicium et de calcium, dans une solution de HCl, est décrite. La composition des gaz produits était environ 80% de monosilane, 10% de disilane et 5% de trisilane ainsi que des traces de disiloxane. Ce type de procédé présente l'inconvénient de la  
 30 manipulation et du stockage de HCl pur ou fortement concentré. Des sous-produits issus d'une telle réaction sont produits en grande quantité et sont néfastes pour l'environnement (en particulier des chlorures). Un autre inconvénient d'un tel procédé est la formation en abondance d'une mousse dans

le milieu réactionnel, ce qui diminue le rendement de la réaction et nécessite la présence d'un anti-moussant. Une telle réaction est très exothermique et des températures supérieures à 100°C sont assez vite atteintes si la vitesse d'introduction de la poudre d'alliage n'est pas considérablement réduite.

- 5        Tous ces travaux décrits ci-dessus ne garantissent pas les conditions nécessaires à la réalisation d'un procédé rentable pour un développement industriel. La mise au point de procédés impliquant des conditions de réaction moins difficiles et ou permettant d'être utilisés pour des petites et moyennes unités dans la quasi-totalité des environnements et à proximité de l'usage du monosilane
- 10       est un enjeu majeur pour les industries citées plus haut.

- Les producteurs de monosilane ont alors le choix entre investir dans des usines de grosse capacité dans les endroits où les infrastructures utilisées seront disponibles à long terme et à des coûts prédictibles et investir dans des moyens logistiques importants ; ou investir localement dans des usines « on-site » dédiées
- 15       à une ou plusieurs usines de piles solaires.

      Pour être techniquement et économiquement viables, ces usines de monosilane « on-site » devront remplir quatre critères :

- mettre en œuvre peu ou pas de produits toxiques pour l'environnement ;
- émettre peu de rejets toxiques pour l'environnement et ne pas nécessiter

20       des techniques lourdes pour retraiter ces rejets ;

- avoir le minimum d'opérations et d'équipements sur le site afin de réduire les contraintes d'exploitation ;
- mettre en oeuvre un procédé modulaire simple ne nécessitant pas des périodes de maintenance longues et devant être simple de mise en route.

- 25       Néanmoins les procédés décrits précédemment ne remplissent pas les quatre critères ainsi définis.

      Il existe en outre une voie de synthèse dite directe, consistant à faire réagir du silicium (ou de la silice) avec de l'H<sub>2</sub>.

      Il est connu que :

- 30       - l'enthalpie libre standard (0°C, 10<sup>5</sup> Pa) de la réaction « Si +H<sub>2</sub> » est de 56,9 KJ/mole ;
- la décomposition thermique du monosilane devient mesurable à partir de 375°C et ne devient significative qu'au-delà de 600°C.

En dehors de l'énergie d'activation nécessaire, qui sera beaucoup fonction de l'état de surface du silicium, les données ci-dessus indiquent que la synthèse directe par réaction directe « Si+H<sub>2</sub> » est possible dans des contraintes industrielles courantes.

- 5 La littérature cite plusieurs travaux sur la conversion directe du silicium en silanes par réaction avec l'hydrogène.

Exemples :

- a)** Sels fondus (LiCl/KCl, Mg/MgCl<sub>2</sub>) réagissant avec de l'hydrogène H<sub>2</sub> à des températures comprise entre 500°C et 1000°C (Petrik et al ;1973). Bien que l'usage de sels fondus permette de chauffer de façon homogène le silicium (ou SiO<sub>2</sub>) en suspension dans le bain, cette méthode n'est pas viable, car elle induit des contraintes d'exploitation particulières pour la manipulation des sels. De plus le silicium métallurgique contenant au moins 4 % de métaux résiduels, le retraitement des sels rendrait difficile l'atteinte du critère « environnement » décrit ci-dessus.

- b)** Réaction de Silicium en poudre avec des catalyseurs (Pt, Pd, Ni, Ag) et de l'hydrogène H<sub>2</sub> à des températures et pressions entre 20°C à 50.10<sup>5</sup> Pa et 600°C à 10<sup>5</sup> Pa. L'addition de catalyseurs au silicium n'est pas viable non plus pour les applications visées ici, car ceux-ci sont facilement empoisonnés par beaucoup de métaux et métalloïdes tels que le soufre. La séparation et le retraitement des catalyseurs ne rempliraient pas le critère de simplicité d'exploitation décrit ci-dessus.

- c)** Réaction de Silicium en poudre avec Al/AlCl<sub>3</sub> et de l'hydrogène H<sub>2</sub> pour produire du silane de formule SiH<sub>4</sub> à 350°C et à une pression inférieure à 50.10<sup>5</sup> Pa. (Hance& wagner-UCC Linde Division –Air Products 1950).

**e)**  $3 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ Al} + 6 \text{ H}_2 \rightarrow 3 \text{ SiH}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$  dans un bain de sels fondus NaCl /AlCl<sub>3</sub> (175°C) et H<sub>2</sub> sous haute pression à 400.10<sup>5</sup> Pa.

Dans chaque cas des silanes supérieurs (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) sont formés par décomposition du monosilane.

- 30 Il est connu par ailleurs que le silicium métallurgique industriel contient, environ 4% de fer et d'autres composants comme le phosphore P, As, S, ou encore des métaux lourds ; que la surface contient des oxydes et nitrures de silicium ainsi que des oxydes de métaux contenus dans le silicium.

Un but de la présente invention est de pallier tout ou partie des inconvénients de l'art antérieur relevés ci-dessus.

A cette fin, l'invention a pour objet un procédé de préparation de monosilane ( $\text{SiH}_4$ ) et/ou d'au moins un composé de formule  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  dans laquelle n est un entier égal à 2 ou 3, comprenant au moins les étapes :

a) introduction de morceaux de silicium métallurgique mélangés à une quantité de métal M choisi parmi le magnésium, l'aluminium, le calcium et le zinc ou un mélange de ceux-ci dans un réacteur de broyeur à boulets, ledit réacteur contenant au préalable des billes d'un matériau plus dur que le silicium métallurgique ;

b) introduction d'hydrogène sous pression dans le réacteur;

c) concassage desdits morceaux de silicium métallurgique par agitation des billes à l'aide d'un moyen d'agitation relié audit réacteur de broyeur à boulets ;

caractérisé en ce que le mélange morceaux de silicium avec un métal M introduit dans le réacteur à l'étape a) contient de 1% à 10% en poids de métal M.

La méthode objet de la présente invention met en œuvre une technique de broyage à boulets (en anglais « Ball Milling ») dans un réacteur spécialement conçu à cet effet. Il s'agit d'une réaction de silicium métallurgique en présence d'hydrogène sous pression. La méthode de broyage à boulets est généralement utilisée pour conduire des réactions de synthèse entre un solide et un réactif liquide.

Le principe utilise le concassage et l'attrition du solide par des boulets réfractaires agités. Le concassage et l'attrition provoqués à la fois par les boulets et les frictions entre les morceaux de solide (ici le silicium et le métal M), provoquent un effet thermique important au niveau de la surface et renouvelle en permanence la surface du solide disponible pour la réaction. Cette technique permet d'apporter la chaleur nécessaire sur la surface au lieu de chauffer la masse du solide. Ceci évite d'avoir à chauffer par l'extérieur la masse du solide (technique inefficace en particulier dans le cas du silicium dont la conductivité thermique est faible).

Par ailleurs, des modes de réalisation de l'invention peuvent comporter l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

Un procédé tel que défini ci-dessus, comprenant en outre une étape de:

d) distillation fractionnée à une pression proche de la pression ambiante destinée à séparer le monosilane des silanes supérieurs et autres composés volatils.

Un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que les billes  
5 contenues dans le réacteur du broyeur à boulets ont un diamètre compris entre 3 cm et 5 cm.

Un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que la masse totale de billes ne dépasse pas 10% de la masse totale de produits introduits dans le réacteur.

10 Un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que les billes sont en alumine, en corindon ou en carbure de silicium.

Un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que les morceaux de silicium métallurgique ont un diamètre compris entre 1 mm et 3 cm.

Un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que la température à  
15 l'intérieur du réacteur est comprise entre 150°C et 400°C et la pression à l'intérieur du réacteur est comprise entre  $10 \cdot 10^5$  Pa et  $100 \cdot 10^5$  Pa.

Un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que la température à l'intérieur du réacteur est comprise entre 200°C et 300°C et la pression à l'intérieur du réacteur est comprise entre  $10 \cdot 10^5$  Pa et  $50 \cdot 10^5$  Pa.

20 Un procédé tel que défini ci-dessus caractérisé en ce que le moyen d'agitation comprend un agitateur muni dans sa partie basse d'un ou plusieurs croisillons, chacun des axes horizontaux des croisillons étant muni de pales tournant sur leur axe horizontal et entraînant de bas en haut les billes avec les morceaux de silicium métallurgique.

25 Un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que l'hydrogène n'ayant pas réagit dans le réacteur avec le silicium métallurgique est recyclé dans le réacteur à l'aide d'un moyen de recyclage.

D'autres particularités et avantages apparaîtront à la lecture de la description ci-après, faite en référence à la figure 1.

30 - La figure 1 représente un schéma d'une installation servant à mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

L'unité de production 1 comporte un réacteur 2 dans lequel le solide 3, ici le silicium métallurgique mélangé au métal M, est introduit en grains ou morceaux



sous atmosphère d'hydrogène à la pression choisie ; puis l'outillage de « broyage à boulets » est mis en action. Le silicium 3 mélangé au métal M est versé dans le réacteur 2 depuis un moyen 4 d'écoulement. Un tel moyen d'écoulement est par exemple une trémie 4 initialement remplie de silicium métallurgique mélangé au  
5 métal M sous forme de grains ou de morceaux de diamètre compris par exemple entre 1 mm et 3 cm.

L'outillage de « broyage à boulets » comporte des billes (ou boulets) 5 faites dans un matériau très dur comme l'alumine, le corindon ou encore le carbure de silicium. Ces billes 5 sont mises en agitation à l'aide d'un agitateur 6. Par exemple,  
10 l'agitateur 6 tourne autour de son axe vertical comme l'indique la flèche de la figure 1. L'agitateur 6 est muni dans sa partie basse d'un ou plusieurs croisillons. Chacun des axes horizontaux des croisillons est muni de pales 7 en forme de « S » tournants sur leur axe horizontal comme décrit sur la figure 1. Par leur mouvement autour de leur axe horizontal, les pales 7 entraînent de bas en haut,  
15 les billes 5 avec la poudre de silicium métallurgique et de métal M. Les billes retombant sur la poudre.

Le principe de la technique de « broyage à boulets » est de transformer en effet Joule local, l'énergie cinétique communiquée à des billes 5 plus dures que les solides 3 contenus dans le réacteur 2 et de fractionner les mêmes solides 3 en  
20 poudres fines sous les faits des chocs multiples. En général les solides à faire réagir et les billes sont introduits dans un réacteur 2 mu par un système multiaxes 6. Le choc des billes 5 sur les solides 3 et le brassage des solides 3 provoque le double effet recherché.

L'hydrogène  $H_2$  est introduit par le fond 8 du réacteur 2 au travers, par  
25 exemple, de diffuseurs 9. Dans le cas présent, les connexions entrées sorties de gaz  $H_2$ , imposent de générer le mouvement des billes 5 par l'intérieur.

La taille des billes 5 est fixée par le meilleur compromis en fonction de l'impact thermique local visé, l'énergie cinétique transmissible par le système d'agitation (6, 7), la dureté des solides 3 en jeu dans la réaction et la vitesse de  
30 réaction minimum souhaitée pour la pression d'hydrogène maximale atteignable.

On prendra de préférence pour le procédé de la présente invention des billes de diamètre compris entre 3 cm et 5 cm. La masse totale de billes ne dépassant pas 10% de la masse totale introduite dans le réacteur 2.

Compte tenu de l'abrasion du milieu solide 15, délimité sur la figure 1 par la ligne 10 de niveau de solide, constitué du silicium mélangé au métal M 3 introduit dans le réacteur 2, des billes 5 et des résidus initialement contenus dans le silicium métallurgique 3 (Fer, P, As, S...), le réacteur 2 comporte une sorte de chemise 11 amovible que l'utilisateur peut remplacer lorsqu'elle sera trop usée. Un fond, de forme bombée 12, taré obture le trou du réacteur permettant la chasse, par écoulement sous pression, des solides 13 n'ayant pas réagit. Ces solides 13 peuvent être soit recyclés, soit évacués par un dispositif 17 prévu à cet effet.

La température de réaction est maintenue à la température choisie, par mesure des gaz ( $H_2$ , silanes, impuretés telles que  $CO_2$ ,  $H_2O$ , hydrocarbures,  $PH_3...$ ) sortant du milieu solide 15 et ajustement par pilotage de l'outillage de « broyage par boulets » avec un appoint de chauffage de l'hydrogène circulant dans le réacteur 2.

La vitesse de réaction est fonction de :

- la surface créée par le broyage ;
- la température moyenne des gaz sortant du milieu solide 15;
- la pression partielle d'hydrogène dans le ciel gazeux 14 ;

Le ciel gazeux 14 est le milieu, dans le réacteur 2, situé au dessus du milieu solide 15 par lequel s'échappent le silane et autres produits issus de la réaction du silicium métallurgique solide avec l'hydrogène gazeux.

La pression partielle de silanes dans le ciel gazeux 14 est imposée par l'optimum nécessaire au bon fonctionnement de la chaîne d'épuration aval. L'hydrogène excédentaire sortant de la chaîne d'épuration est recyclé vers le réacteur 2, comme détaillé ci-dessous.

Dans le cas de la présente invention, le silicium mélangé à des morceaux de métal M choisi parmi Mg, Ca, Al, Zn est introduit en grains ou morceaux dans le réacteur 2 de « ball milling ». La température des gaz sortant du lit solide 15 est maintenue aux alentours de  $375^\circ C$  en ajustant la vitesse de l'outillage de « ball milling » et avec chauffage de l'hydrogène injecté si nécessaire. Les conditions de température et de pression à l'intérieur du réacteur 2 sont les suivantes :

- La température est comprise entre  $150^\circ C$  et  $400^\circ C$ , de préférence entre  $200^\circ C$  et  $300^\circ C$ .

- La pression est comprise entre  $10 \cdot 10^5$  Pa et  $200 \cdot 10^5$  Pa, de préférence entre  $10 \cdot 10^5$  Pa et  $50 \cdot 10^5$  Pa.

Pour initier la réaction, du HCl gazeux peut être introduit temporairement dans le but d'éliminer les couches d'oxydes et nitrures à la surface du silicium. De plus le silicium peut être lavé dans une unité séparée avec une solution d'acide fluorhydrique HF à 33% dans l'eau avant son introduction dans le réacteur 2 et après rinçage à l'eau déionisée et séchage sous atmosphère inerte ( $N_2$ , Ar,  $H_2$ ).

Dans l'objectif d'une unité de production « on-site », la pression maximum dans le réacteur 2 est fixée de préférence à  $200 \cdot 10^5$  Pa. Ce niveau de pression est utilisé dans l'industrie couramment en pétrochimie pour l'hydrogénation de fraction pétrolière par exemple. Un avantage de la présente invention, en ajoutant un métal M choisi parmi Mg, Ca, Al, Zn au silicium métallurgique qui, sous atmosphère d'hydrogène, réagit et produit du silane est d'augmenter la vitesse de ladite réaction tout en ne nécessitant pas de pressions supérieures à des pressions exploitables pour des unités « on-site ». Le magnésium forme avec  $H_2$  un hydrure réversible à  $200^\circ C$  et  $10 \cdot 10^5$  Pa, ( $MgH_2$ ) qui est un candidat pour le stockage d'hydrogène pour les piles à combustibles.

De même le calcium forme un hydrure réversible à  $400^\circ C$ .

L'ajout de ce type de métal au silicium métallurgique vise à réduire la pression et/ou la température de réaction pour une même vitesse de réaction. Les métaux magnésium, calcium, aluminium, zinc, étant beaucoup moins durs que le silicium, ils sont transformés en fines particules par le processus de « Ball Milling » avant le silicium et offrent une surface disponible pour l'hydrogénation beaucoup plus grande que le silicium. Les hydrures, très friables, formeront des poudres fines. Ces poudres seront évacuées ou recyclées via le dispositif 17. Dans le procédé objet de la présente invention, au maximum 10% en masse d'un de ces métaux sont introduits dans le réacteur 2.

Les silanes gazeux issus du réacteur 2, sont dirigés vers un système de séparation, tel qu'un cyclone 16, en vue de séparer les fines particules solides présentes dans le gaz. Un cyclone est une unité technologique imposant une rotation rapide à un gaz afin d'en séparer les fines particules solides qui y sont mélangées. Ce procédé s'applique aux petites particules (poussières d'un diamètre de l'ordre d'un centième de millimètre) qui ont tendance à suivre la

même trajectoire que le flux gazeux, leur vitesse de chute étant inférieure à 0,3 m/s. Les particules plus grosses sont plus aisément séparées à l'aide de simples décanteurs. Son faible coût de capitalisation et d'entretien, sa relative simplicité de construction, son utilisation en continu sans accumulation de particules, sa faible consommation en énergie, la possibilité de s'adapter aux conditions de température et de pression du procédé, ainsi que son efficacité jusqu'à des concentrations importantes en particules en font un équipement de prédilection pour la collecte de particules. Une fois séparées du flux gazeux contenant les silanes, les fines particules résiduelles issues du cyclone 16 sont conduites vers une conduite 29 afin de les réinjecter dans le réacteur 2.

Une fois les silanes purifiés par passage dans le cyclone 16, le flux gazeux est dirigé via une conduite 18 vers un échangeur 19 au travers duquel les silanes sont séparés de l'hydrogène restant. A la sortie de l'échangeur 19, le flux d'hydrogène est redirigé via une conduite 20 vers un dispositif de chauffage 21, afin d'être recyclé vers le réacteur 2 grâce à une conduite 22. D'autre part, les silanes issus de l'échangeur 19 sont conduits vers un dispositif d'épuration. Le flux de silanes rencontre tout d'abord un filtre 23, par exemple un filtre électrostatique, destiné à séparer les silanes des poussières restantes de métaux, d'hydrures ou autres. Les dites poussières sont alors récupérées dans un dispositif adéquat 24.

Ensuite, les hydrures tels que  $\text{PH}_3$  ou  $\text{H}_2\text{S}$  sont séparés du flux de silanes par l'intermédiaire d'un épurateur 25. A la sortie de l'épurateur 25, afin de récupérer les silanes désirés, le flux gazeux est conduit vers un système d'épuration comportant au moins une colonne à distiller 26.

Ledit système d'épuration 26 comporte au moins une colonne de fractionnement présente pour séparer les silanes des autres produits présents et enfin une colonne de double distillation 27 servant à récupérer le monosilane pur, utilisé ensuite pour les applications désirées. Il est également prévu, un système de fractionnement apte à délivrer un mélange silane / disilane. En effet, l'utilisation d'un mélange contenant environ 80% de silane et environ 20% de disilane peut être envisagée dans des techniques de dépôts de silicium.

Ainsi, selon un mode particulier, l'invention a pour objet un procédé et une unité de production permettant de produire en continu des mélanges de silanes gazeux dont les mélanges monosilane/disilane. Ces mélanges sont utilisables

directement pour la fabrication des piles solaires en couches minces. Le procédé permet de produire des mélanges de composition typique 80% de monosilane et 20% de disilane en volume.

5 L'hydrogène encore présent à ce stade du procédé est évacué par le haut d'une colonne de fractionnement 26 via une conduite 28. Ce flux d'hydrogène est alors envoyé vers l'échangeur 19, puis est recyclé vers le réacteur 2, par les moyens de recyclage tels que décrits plus haut, 20, 21, 22.

En conclusion, la méthode de production de silanes objet de la présente invention remplit les critères énoncés en préambule :

- 10 - les seuls produits utilisés sont l'hydrogène ( $H_2$ ), le silicium métallurgique et des métaux tels que le magnésium, l'aluminium, le calcium et le zinc, ayant peu d'impacts sur l'environnement ;
- les rejets sont essentiellement des métaux ou oxydes ou hydrures non toxiques et recyclables ;
- 15 - un nombre réduit d'étapes dans le procédé ;
- le procédé peut être modulaire par ajout de réacteurs 2 de broyeur à boulets (« ball milling ») disposés en parallèle.

Par silanes supérieurs on comprend les composés de formules  $Si_nH_{2n+2}$ ,  $n \geq 2$  dont le disilane, trisilane ou tétrasilane.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de monosilane ( $\text{SiH}_4$ ) et/ou d'au moins un composé de formule  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  dans laquelle n est un entier égal à 2 ou 3, comprenant au moins les étapes :
- a) introduction de morceaux (3) de silicium métallurgique mélangés à une quantité de métal M choisi parmi le magnésium, l'aluminium, le calcium et le zinc ou un mélange de ceux-ci dans un réacteur (2) de broyeur à boulets, ledit réacteur (2) contenant au préalable des billes (5) d'un matériau plus dur que le silicium métallurgique ;
- b) introduction d'hydrogène sous pression dans le réacteur (2) ;
- c) concassage desdits morceaux (3) de silicium métallurgique par agitation des billes (5) à l'aide d'un moyen d'agitation (6,7) relié audit réacteur (2) de broyeur à boulets ;
- caractérisé en ce que le mélange morceaux de silicium (3) avec un métal M introduit dans le réacteur à l'étape a) contient de 1% à 10% en poids de métal M.
2. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre une étape de:
- d) distillation fractionnée à une pression proche de la pression ambiante destinée à séparer le monosilane des silanes supérieurs et autres composés volatils.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les billes (5) contenues dans le réacteur (2) du broyeur à boulets ont un diamètre compris entre 3 cm et 5 cm.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la masse totale de billes (5) ne dépasse pas 10% de la masse totale de produits introduits dans le réacteur (2).
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les billes (5) sont en alumine, en corindon ou en carbure de silicium.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les morceaux de silicium métallurgique ont un diamètre compris entre 1 mm et 3 cm.

5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la température à l'intérieur du réacteur (2) est comprise entre 150°C et 400°C et la pression à l'intérieur du réacteur (2) est comprise entre  $10 \cdot 10^5$  Pa et  $100 \cdot 10^5$  Pa.

10 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la température à l'intérieur du réacteur (2) est comprise entre 200°C et 300°C et la pression à l'intérieur du réacteur (2) est comprise entre  $10 \cdot 10^5$  Pa et  $50 \cdot 10^5$  Pa.

15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le moyen d'agitation comprend un agitateur (6) muni dans sa partie basse d'un ou plusieurs croisillons, chacun des axes horizontaux des croisillons étant muni de pales (7) tournant sur leur axe horizontal et entraînant de bas en haut les billes (5) avec les morceaux (3) de silicium métallurgique.

20 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'hydrogène n'ayant pas réagit dans le réacteur (2) avec le silicium métallurgique est recyclé dans le réacteur (2) à l'aide d'un moyen de recyclage (20, 21, 22).

1/1

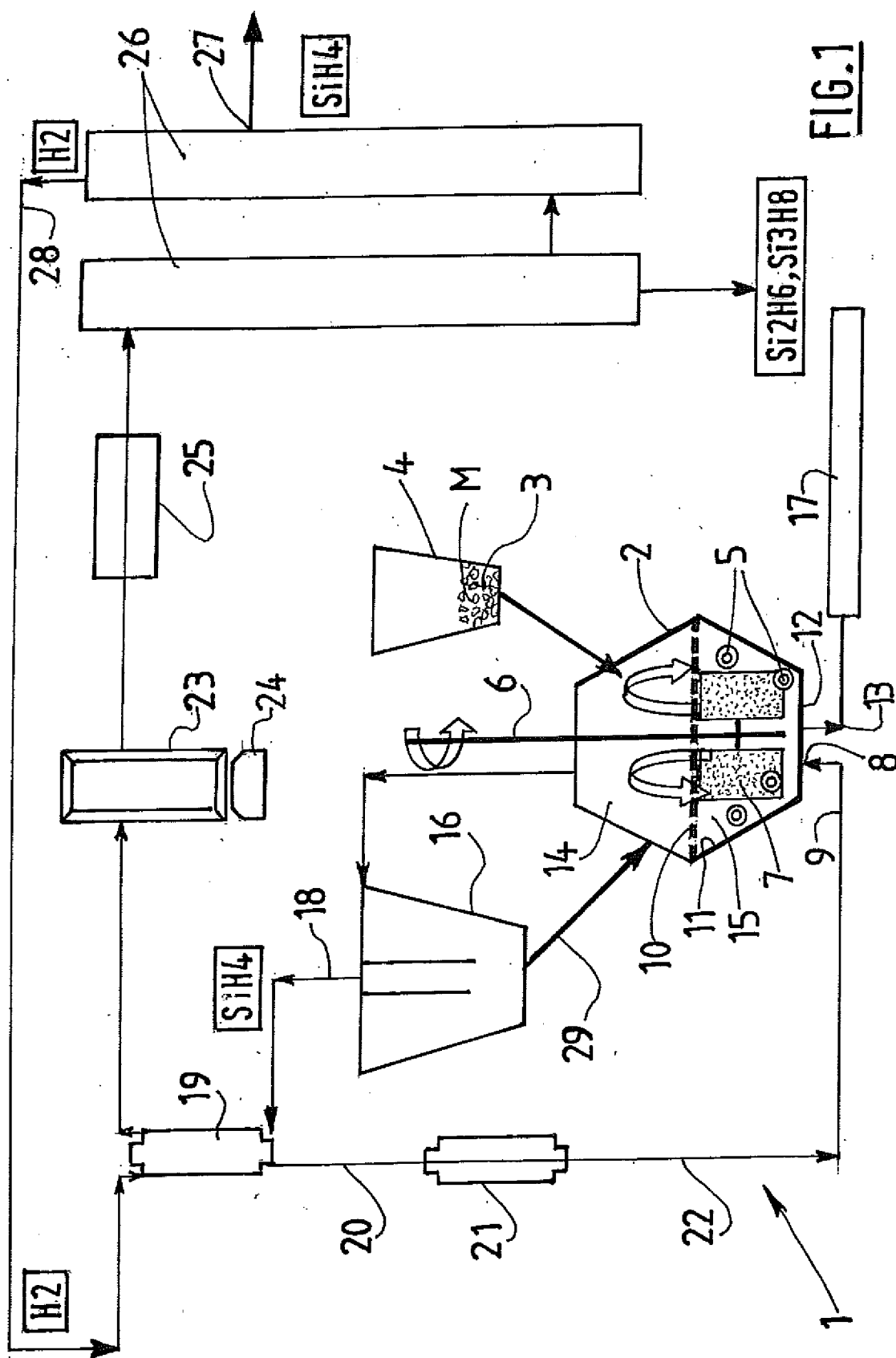


FIG. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/051814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C01B33/04  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C01B B02C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1 233 321 A (DU PONT) 12 October 1960 (1960-10-12) page 1, column 1, line 27 - page 3, column 5, line 10; examples 4-22 -----	1-10
A	US 4 676 967 A (BRENNAN WILLIAM C [US]) 30 June 1987 (1987-06-30) page 4, column 4, line 24 - page 5, column 6, line 54; claim 1 -----	1-10
A	DE 11 39 103 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 8 November 1962 (1962-11-08) claim 7; example 1 -----	1-10
A	US 4 808 392 A (ITOH MASAYOSHI [JP] ET AL) 28 February 1989 (1989-02-28) example 1 ----- -/-	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2011

Date of mailing of the international search report

02/02/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lecerf, Nicolas

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/051814

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 11 50 959 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 4 July 1963 (1963-07-04) page 1, column 1, line 1 - page 2, column 3, line 11 -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051814

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1233321	A	12-10-1960	NONE
US 4676967	A	30-06-1987	NONE
DE 1139103	B	08-11-1962	NONE
US 4808392	A	28-02-1989	AU 585641 B2 22-06-1989
		AU 6200486 A	05-03-1987
		CA 1266161 A1	27-02-1990
		DE 3671204 D1	21-06-1990
		EP 0215606 A2	25-03-1987
DE 1150959	B	04-07-1963	NONE

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051814

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C01B33/04  
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
C01B B02C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 1 233 321 A (DU PONT) 12 octobre 1960 (1960-10-12) page 1, colonne 1, ligne 27 - page 3, colonne 5, ligne 10; exemples 4-22 -----	1-10
A	US 4 676 967 A (BRENNEMAN WILLIAM C [US]) 30 juin 1987 (1987-06-30) page 4, colonne 4, ligne 24 - page 5, colonne 6, ligne 54; revendication 1 -----	1-10
A	DE 11 39 103 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 8 novembre 1962 (1962-11-08) revendication 7; exemple 1 -----	1-10
A	US 4 808 392 A (ITOH MASAYOSHI [JP] ET AL) 28 février 1989 (1989-02-28) exemple 1 ----- -/-	1-10



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 janvier 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/02/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lecerf, Nicolas

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051814

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 11 50 959 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 4 juillet 1963 (1963-07-04) page 1, colonne 1, ligne 1 - page 2, colonne 3, ligne 11 -----	1-10

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051814

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1233321	A	12-10-1960	AUCUN	
US 4676967	A	30-06-1987	AUCUN	
DE 1139103	B	08-11-1962	AUCUN	
US 4808392	A	28-02-1989	AU 585641 B2	22-06-1989
			AU 6200486 A	05-03-1987
			CA 1266161 A1	27-02-1990
			DE 3671204 D1	21-06-1990
			EP 0215606 A2	25-03-1987
DE 1150959	B	04-07-1963	AUCUN	