



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **321276**

(13) **B1**

(51) Int Cl.

C01B 33/107 (2006.01)

C01B 33/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20033093	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2003.07.07	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2003.07.07	(30)	Prioritet	Ingen
(41)	Alm.tilgj	2005.01.10			
(45)	Meddelt	2006.04.18			
(73)	Innehaver	Elkem ASA , Postboks 5211 Majorstua, 0303 OSLO, NO			
(72)	Oppfinner	Harry Morten Rong, Nertrøa 19, 7089 HEIMDAL, NO Harald Arnljot Øye, Steinhaugen 5, 7049 TRONDHEIM, NO Jan-Otto Hoel, Nordre Risvolltun 15 H, 7036 TRONDHEIM, NO Torbjørn Røe, Astronomveien 11A, 7037 TRONDHEIM, NO			
(74)	Fullmektig	Magne Vindenes, c/o Elkem ASA, Patentavdelingen, Postboks 8040 Vågsbygd, 4675 KRISTIANSAND S, NO			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan og silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan			
(56)	Anførte publikasjoner	S. Wakamatsu et al.: "Study on selectivity in trichlorosilane producing reaction", Silicon for the Chemical Industry IV, (Konferanse), Geiranger, Norway, 3-5 juni 1998 US 5871705			
(57)	Sammendrag				

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass ved en temperatur mellom 250°C og 1100°C og ved et trykk mellom 1 og 30 atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor, eller i en fastsengreaktor hvor silisiumet som tilføres til reaktoren inneholder mellom 50 og 10 000 ppm krom. Oppfinnelsen vedrører videre silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass hvor silisiumet inneholder mellom 50 og 10 000 ppm krom, og hvor resten unntatt normale forurensninger er silisium.

Teknisk område

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass og silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan.

5 **Teknikkens stilling**

Ved fremstilling av triklorsilan (TCS) reageres metallurgisk silisium med HCl gass i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en fastsengreaktor. Prosessen utføres generelt ved en temperatur mellom 250°C og 1100°C. Ved reaksjonen dannes det også andre flyktige silaner enn TCS, hovedsakelig silisiumtetraklorid (STC). Da TCS normalt er det foretrukne produktet er selektiviteten av reaksjonen gitt som motforhold mellom TCS/(TCS og andre silaner) en viktig faktor. Den andre viktige faktoren er reaktiviteten av silisium, målt som HCl omvandling ved første gjennomgang. Mer enn 90% av HCl er fortrinnsvis overført til silaner, men industrielt kan man observere lavere reaktivitet.

Selektiviteten og reaktiviteten vil sterkt avhenge av prosessstemperaturen når silisium og HCl reageres. I henhold til likevektsberegninger skulle mengden av TCS være mellom 20 og 40% (rest hovedsakelig STC) i temperaturområdet gitt ovenfor. I praksis vil imidlertid vesentlig høyere TCS selektivitet oppnås, og ved temperaturer under 400°C er det mulig å oppnå TCS selektivitet på over 90%. Grunnen til dette store avviket fra likevekt er at produktsammensetningen er gitt ved kinetiske begrensninger (dannelse av aktive forbindelser på overflaten av silisium). Høyere temperatur vil forskyve produktsammensetningen mot likevekts-sammensetningen og gapet mellom observert selektivitet og teoretisk selektivitet vil bli mindre. Reaktiviteten vil øke med økende temperatur. Grovere silisiumpartikler kan derfor benyttes når temperaturen økes med fortsatt HCl forbruk nær 100%.

30

Høyere trykk vil favorisere en høyere TCS selektivitet.

Metallurgisk silisium inneholder en rekke forurensningselementer som Fe, Ca, Al, Mn, Ni, Zr, O, C, Zn, Ti, B, P og andre. Noen forurensningselementer vil være inert i forhold til HCl, som Fe og Ca, og vil danne faste stabile forbindelser som FeCl_2 og CaCl_2 . De stabile metallkloridene vil, avhengig av deres størrelse, enten bli blåst ut av reaktoren sammen med silanene eller bli akkumulert i reaktoren. Andre forurensningselementer som Al, Zn, Ti, B og P vil danne flyktige metallklorider som forlater reaktoren sammen med de fremstilte silanene.

O og C anrikes i slaggpartikler av silisium som ikke reagerer eller reagerer meget sakte med HCl, og som tenderer til å akkumuleres i reaktoren. De minste partiklene kan bli blåst ut av reaktoren og fanges opp i filtersystemene.

Mange av forurensningene i metallurgisk silisium innvirker på virkningen av silisium ved fremstilling av triklorsilane ved reaksjon av silisium med HCl gass. Således kan både reaktiviteten av silisium og selektiviteten av reaksjonen påvirkes både positivt og negativt.

Særlig er det kjent at metallurgisk silisium som har et økt innhold av fosfor meget negativt påvirker både reaktiviteten og selektiviteten av prosessen. Det er derfor foretrukket å anvende metallurgisk silisium med et meget lavt fosforinnhold. Lavfosforholdig silisium er imidlertid kostbar å produsere da dette krever en sterk selektering av råmaterialer med hensyn til fosforinnhold.

Beskrivelse av oppfinnelsen

Det er nå blitt funnet at silisium med et forøket krominnhold gir en forbedret selektivitet ved fremstilling av triklorsilan ved reaksjon med HCl. Det er videre blitt funnet at dersom krominnholdet i triklorsilanreaktoren kontrolleres innen bestemte grenser oppnås det en forbedret selektivitet.

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass ved en temperatur mellom 250°C og 1100°C og ved et trykk mellom 1 og 30

atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en fastsengreaktor, hvilken fremgangsmåte en kjennetegner ved at silisium som tilføres til reaktoren inneholder mellom 50 og 10 000 ppm krom, hvor krom er levert med silisium eller er mekanisk blandet med silisium

5

Silisium som tilsettes til reaktoren inneholder fortrinnsvis mellom 75 og 1 000 ppm krom.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass, hvilket silisium inneholder mellom 50 og 10 000 ppm krom hvor krom er levert med silisium eller er mekanisk blandet med silisium og hvor resten unntatt normale forurensninger er silisium.

Det har overraskende blitt funnet at tilsetning av krom til silisium forbedrer selektiviteten av TCS ved fremstilling av triklorsilan.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass ved en temperatur mellom 250°C og 1 100°C og ved et trykk mellom 1 og 30 atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en fast sengreaktor hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at krom tilsettes til reaktoren i en mengde tilstrekkelig til å kontrollere krominnholdet i reaktoren til mellom 200 ppm og 50 000 ppm basert på vekten av silisium i reaktoren.

Krom tilsettes fortrinnsvis til reaktoren i en mengde tilstrekkelig til å kontrollere krominnholdet i reaktoren til mellom 250 ppm og 25 000 ppm.

Kort beskrivelse av tegningene

Figur 1 og 2 viser diagrammer for selektivitet av TCS fremstilt fra kommersielt tilgjengelig silisiumprøver i en fastsengreaktor ved 365°C i henhold til oppfinnelsen sammenlignet med TCS selektivitet for TCS fremstilt i henhold til teknikkens stilling.

Figur 3 viser et diagram for selektivitet av TCS og HCl omvandling for rent silisium leget med 580 ppm krom i henhold til oppfinnelsen sammenlignet med TCS selektivitet ved bruk av rent silisium

5 Figur 4 viser et diagram for selektivitet av TCS fremstilt fra en kommersielt tilgjengelig silisiumprøve i en kontinuerlig fluidisert sengreaktor ved 365°C i henhold til den foreliggende oppfinnelse sammenlignet med TCS selektivitet for TCS fremstilt i henhold til teknikkens stilling.

10 Figur 5 viser et diagram for selektivitet av TCS fremstilt fra kommersielt tilgjengelige silisiumprøver i en fastsengreaktor ved 515°C i henhold til den foreliggende oppfinnelse sammenlignet med TCS selektivitet for TCS fremstilt i henhold til teknikkens stilling.

15 **Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen**

De etterfølgende eksempler 1 til 3 ble utført i en laboratorie fastsengreaktor fremstilt av kvarts og innsatt i en oppvarmet aluminiumblokk. Temperaturen av varmeblokken ble holdt på 350°C hvilket gir en temperatur i reaktoren på 365°C. For hvert forsøk ble 1 gram silisium med en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 µm tilsatt til kvartsreaktoren. Sammensetningen av produktgassen fra reaktoren ble målt med en GC. Selektivitet ble målt som $TCS/(TCS + andre\ silaner)$ og reaktiviteten ble målt som HCl omvandling, d.v.s. mengde av HCl forbrukt ved reaksjonen.

25 Det etterfølgende eksempel 4 ble utført i en laboratorium fluidisert sengreaktor fremstilt av stål og innsatt i en oppvarmet aluminiumblokk. Reaktoren ble startet med 5 gram silisium med en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 µm. En blanding av HCl og argon i mengder av henholdsvis 280 ml/min og 20 ml/min ble tilsatt til reaktoren. Reaktor-temperatur ble holdt på 325°C under forsøket. Etter som reaksjonen løper tilsettes ytterligere silisium fra toppen av reaktoren for å opprettholde en total mengde av 5 gram inne i reaktoren. Sammensetningen av produktgassen fra reaktoren ble målt med GC. Selektivitet ble målt som

TCS/(TCS + andre silaner) og reaktivitet ble målt som HCl omvandlet i d.v.s. mengde av HCl forbrukt ved reaksjonen.

Det etterfølgende eksempel 5 ble utført i en laboratorium fastsengreaktor fremstilt av kvarts og innsatt i en oppvarmet aluminiumblokk.

- 5 Temperaturen av varmeblokken ble holdt på 500°C hvilket gir en temperatur i reaktoren på 515°C. For hvert forsøk ble 1 gram silisium med en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 μm tilsatt til kvartsreaktoren. En blanding av HCl og argon i en mengde av 10 ml/min av hver ble tilført til reaktoren. Sammensetningen av produktgassen ble
- 10 målt med en GC. Selektivitet ble målt som TCS/(TCS + andre silaner) og reaktivitet ble som HC omvandlet, d.v.s. den mengde HCl som ble forbrukt i reaksjonen.

Eksempel 1

Metallurgisk silisium produsert av Elkem ASA ble preparert ved å smelte silisiumet og tilsette fosfor for å tilveiebringe 150 ppmw fosfor i silisiumet.

5 Det størknede fosforinnholdende silisiumet ble knust og malt til en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 μm . 1 vekt % krompulver ble tilsatt til en prøve av det fosforinnholdende silisiumet. Det ble således fremstilt to prøver av fosforinnholdende silisium, prøve A inneholdende 1 vekt % krom og prøve B som ikke inneholdt krom bortsett fra en

10 minimal forurensning.

Kjemisk analyse av silisiumprøvene A og B er vist i Tabell 1.

Tabell 1

	Prøve A	Prøve B
Si %	98,26	99,26
Al %	0,113	0,113
Ca %	0,002	0,002
Fe %	0,308	0,308
Zr ppmw	11	11
Sr ppmw	< 5	< 5
Pb ppmw	< 5	< 5
Bi ppmw	< 5	< 5
As ppmw	< 5	< 5
Zn ppmw	< 5	< 5
Cu ppmw	11	11
Ni ppmw	9	9
Mn ppmw	82	82
Cr	1 % vekt	13 ppmw
V ppmw	13	13
Ba ppmw	< 5	< 5
Ti ppmw	227	227
Mo ppmw	19	19
Sb ppmw	< 5	< 5
Sn ppmw	< 5	< 5
K ppmw	< 5	< 5
P ppmw	150	150

15 Prøvene A og B ble benyttet for å fremstille triklorsilan i en laboratorium fastsengreaktor som beskrevet ovenfor. To parallelle forsøk ble kjørt med prøve B. Selektiviteten for TCS produsert fra prøvene A og B er vist i Figur 2.

Som det kan ses fra figur 1, resulterte tilsetning av 1 vekt % krom til det fosforinnholdende silisium i en vesentlig økning i selektiviteten. 100 % av HCl ble omvandlet i forsøkene.

Eksempel 2

5 Silgrain® silisium produsert av Elkem ASA ble siktet til en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 µm. 0,3 og 1 vekt % krompulver ble tilsatt til en del av silisiumet. Det ble således fremstilt tre prøver av Silgrain® silisium; prøve C inneholdende 1 vekt % krom, prøve D inneholdende 0,3 vekt % krom og prøve E som bortsett fra mindre forurensning ikke
10 inneholdt krom.

Kjemisk analyse av silisiumprøvene C, D og E er vist i Tabell 2.

Tabell 2

	Prøve C	Prøve D	Prøve E
Si %	98,28	98,98	99,28
Al %	0,232	0,232	0,232
Ca %	0,019	0,019	0,019
Fe %	0,154	0,154	0,154
Zr ppmw	38	38	38
Sr ppmw	< 5	< 5	< 5
Pb ppmw	< 5	< 5	< 5
Bi ppmw	< 5	< 5	< 5
As ppmw	< 5	< 5	< 5
Zn ppmw	< 5	< 5	< 5
Cu ppmw	<5	<5	<5
Ni ppmw	<5	<5	<5
Mn ppmw	15	15	15
Cr	1 % vekt	0,3 % vekt	11 ppmw
V ppmw	12	12	12
Ba ppmw	< 5	< 5	< 5
Ti ppmw	164	164	164
Mo ppmw	15	15	15
Sb ppmw	< 5	< 5	< 5
Sn ppmw	< 5	< 5	< 5
K ppmw	< 5	< 5	< 5
P ppmw	24	24	24

15 Prøvene C, D og E ble benyttet til fremstilling av triklorsilan i en fastsengreaktor som beskrevet ovenfor. To parallelle forsøk ble utført

med prøve E. Selektiviteten for TCS fremstilt fra prøvene C, D og E er vist i Figur 2.

Som det kan ses fra Figur 2 resulterte tilsetningen av 0,3 og 1 vekt % krom til Silgrain® silisium i en vesentlig økning i selektivitet. 100% av HCl ble omvandlet i forsøkene.

Eksempel 3

Rensilisium (polysilicon kvalitet) med et meget lavt innhold av urenheter ble levert med 550 ppm krom. Det kromlegerte silisiumet ble brukt til fremstilling av triklorsilan i en reaktor som beskrevet ovenfor. Som vist på Figur 3 var selektiviteten høyere i prøven med levert krom. 100% av HCl ble omvandlet i forsøkene.

Eksempel 4

Metallurgisk silisium produsert av Elkem (prøve F) ble knust og malt til en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 μm . Den kjemiske sammensetningen er vist i Tabell 3. Prøve F ble benyttet til fremstilling av triklorsilan i en laboratorium fluidisert sengreaktor som beskrevet ovenfor. To parallelle forsøk ble utført, men i det andre forsøket ble det tilsatt 2 vekt % (0,1025 gram) krom separat til reaktoren når ca. 33 gram av silisium var forbrukt. Selektiviteten for TCS produsert fra prøve F med og uten kromtilsatt er vist i Figur 4.

Som det kan ses fra Figur 4 resulterte tilsetning av 2 vekt % krom til silisium i ca. 3% absolutt økning i selektiviteten. 100% HCl omvandling ble oppnådd i forsøkene.

Tabell 3

	Prøve F
Si %	99,24
Al %	0,120
Ca %	0,014
Fe %	0,306
Zr ppmw	6
Sr ppmw	< 5
Pb ppmw	< 5
Bi ppmw	< 5
As ppmw	< 5
Zn ppmw	< 5
Cu ppmw	12
Ni ppmw	14
Mn ppmw	82
Cr ppmw	11
V ppmw	23
Ba ppmw	< 5
Ti ppmw	228
Mo ppmw	8
Sb ppmw	< 5
Sn ppmw	< 5
K ppmw	< 5
P ppmw	17

Eksempel 5

- 5 Metallurgisk silisium produsert av Elkem ASA ble knust og malt til en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 μm . 0,54 vekt % krompulver ble tilsatt til en del av silisiumet. Det ble således fremstilt to prøver av silisium, prøve H inneholdende 0,54 vekt % krom og prøve G som ikke inneholdt krom bortsett fra mindre forurensning.
- 10 Kjemisk analyse av silisiumprøvene G og H er vist i Tabell 4.

Tabell 4

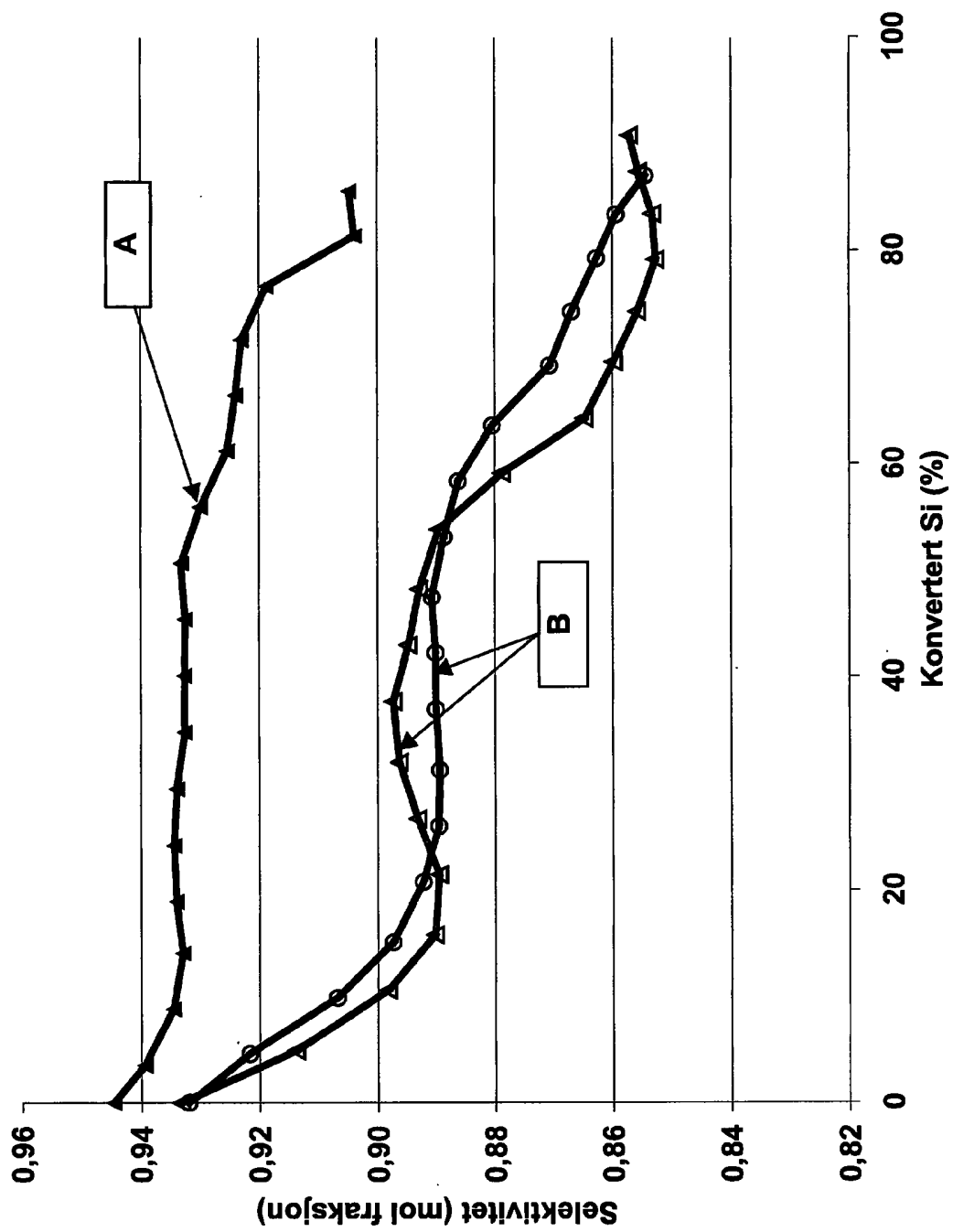
	Prøve G	Prøve H
Si %	97,68	97,14
Al %	0,132	0,132
Ca %	0,002	0,002
Fe %	1,813	1,813
Zr ppmw	147	147
Sr ppmw	<5	<5
Pb ppmw	<5	<5
Bi ppmw	<5	<5
As ppmw	<5	<5
Zn ppmw	10	10
Cu ppmw	42	42
Ni ppmw	33	33
Mn ppmw	95	95
Cr	36 ppm	0,54 % vekt
V ppmw	86	86
Ba ppmw	34	34
Ti ppmw	769	769
Mo ppmw	10	10
Sb ppmw	11	11
Sn ppmw	<5	<5
K ppmw	<5	<5
P ppmw	56	56

5 Prøvene G og H ble benyttet til produksjon av triklorsilan i en laboratorium fastsengreaktor som beskrevet ovenfor. Selektiviteten av prøvene G og H er vist i Figur 5. Sammenlignet med eksempel 1 til 4 ble selektiviteten redusert betydelig på grunn av høyere reaksjonstemperatur, men som det kan ses fra Figur 6 førte tilsetning av 0,54 vekt % krom til silisiumet i ca. 15-20% absolutt økning i selektivitet. 100% av HCl ble omvandlet i forsøkene.

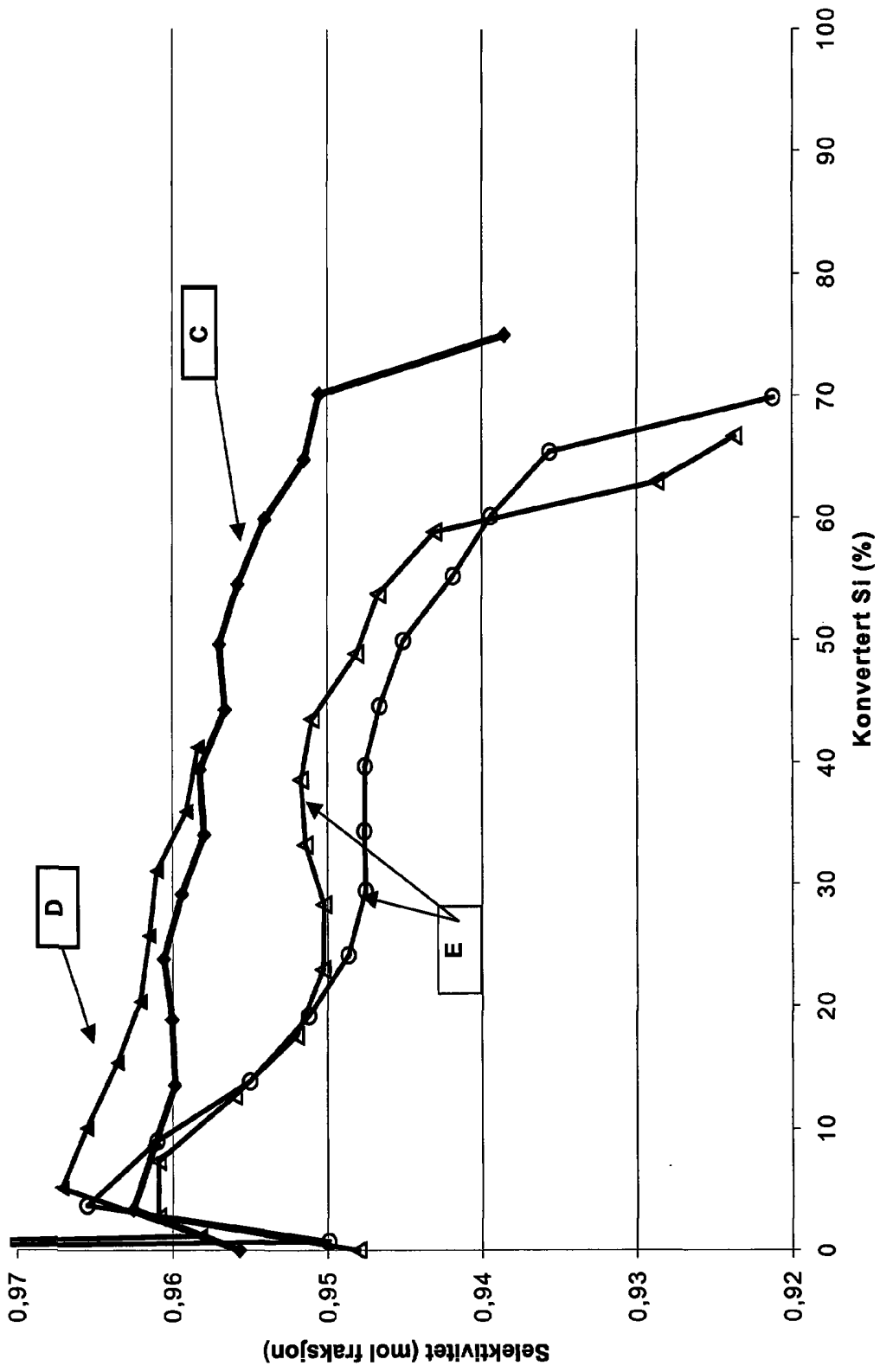
Krav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass ved en temperatur mellom 250°C og 1100°C og ved et trykk mellom 1 og 30 atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en fastsengreaktor, karakterisert ved at silisiumet som tilføres til reaktoren inneholder mellom 50 og 10 000 ppm krom, hvor krom er legert med silisium eller mekanisk blandet med silisium.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at silisiumet som tilsettes til reaktoren inneholder mellom 75 og 1 000 ppm krom.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at krom er legert med silisiumet.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at krom er mekanisk blandet med silisium.
5. Silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass, karakterisert ved at silisiumet inneholder mellom 50 og 10 000 ppm krom legert i eller mekanisk blandet med silisiumet, og hvor resten unntatt normale forurensninger er silisium.
6. Silisium ifølge krav 5, karakterisert ved at silisiumet inneholder mellom 70 og 1 000 ppm krom.
7. Silisium ifølge krav 5 eller 6, karakterisert ved at krom er legert med silisiumet.
8. Silisium ifølge krav 5 eller 6, karakterisert ved at krom er mekanisk blandet med silisiumet.

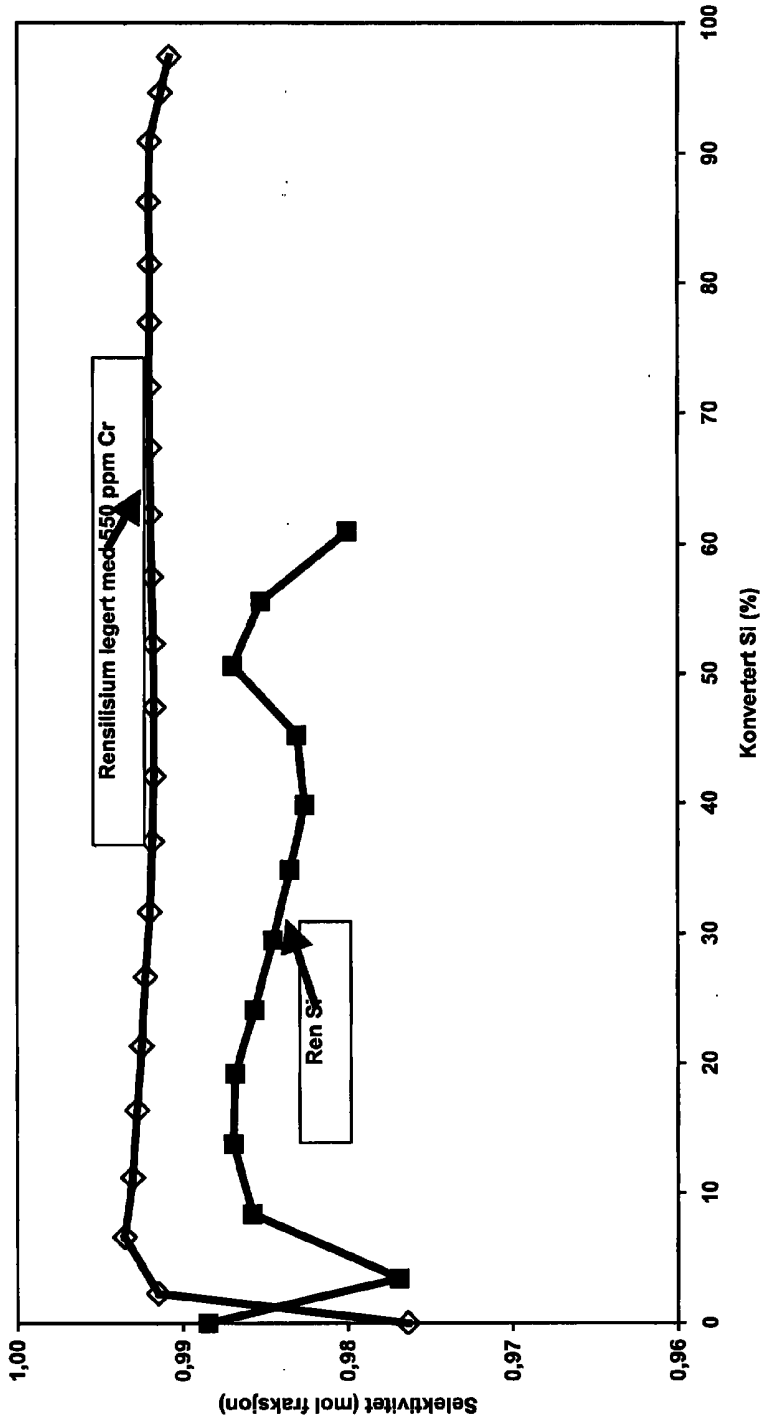
9. Fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass ved en temperatur mellom 250°C og 1 100°C og ved et trykk mellom 1 og 30 atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en fast sengreaktor, k a r a k t e r i s e r t v e d a t krom tilsettes til reaktoren i en mengde tilstrekkelig til å kontrollere *krominnholdet i reaktoren til mellom 200 ppm og 50 000 ppm basert på vekten av silisium i reaktoren.
- 10 10. Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d a t krom tilsettes til reaktoren i en mengde tilstrekkelig til å kontrollere krominnholdet i reaktoren til mellom 250 ppm og 25 000 ppm.
- 15 11. Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d a t krom som tilsettes til reaktoren er levert med silisium.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d a t krom som tilsettes til reaktoren er mekanisk blandet med silisium før blandingen tilsettes til reaktoren.
- 20 13. Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d a t krom og silisium tilsettes separat til reaktoren.



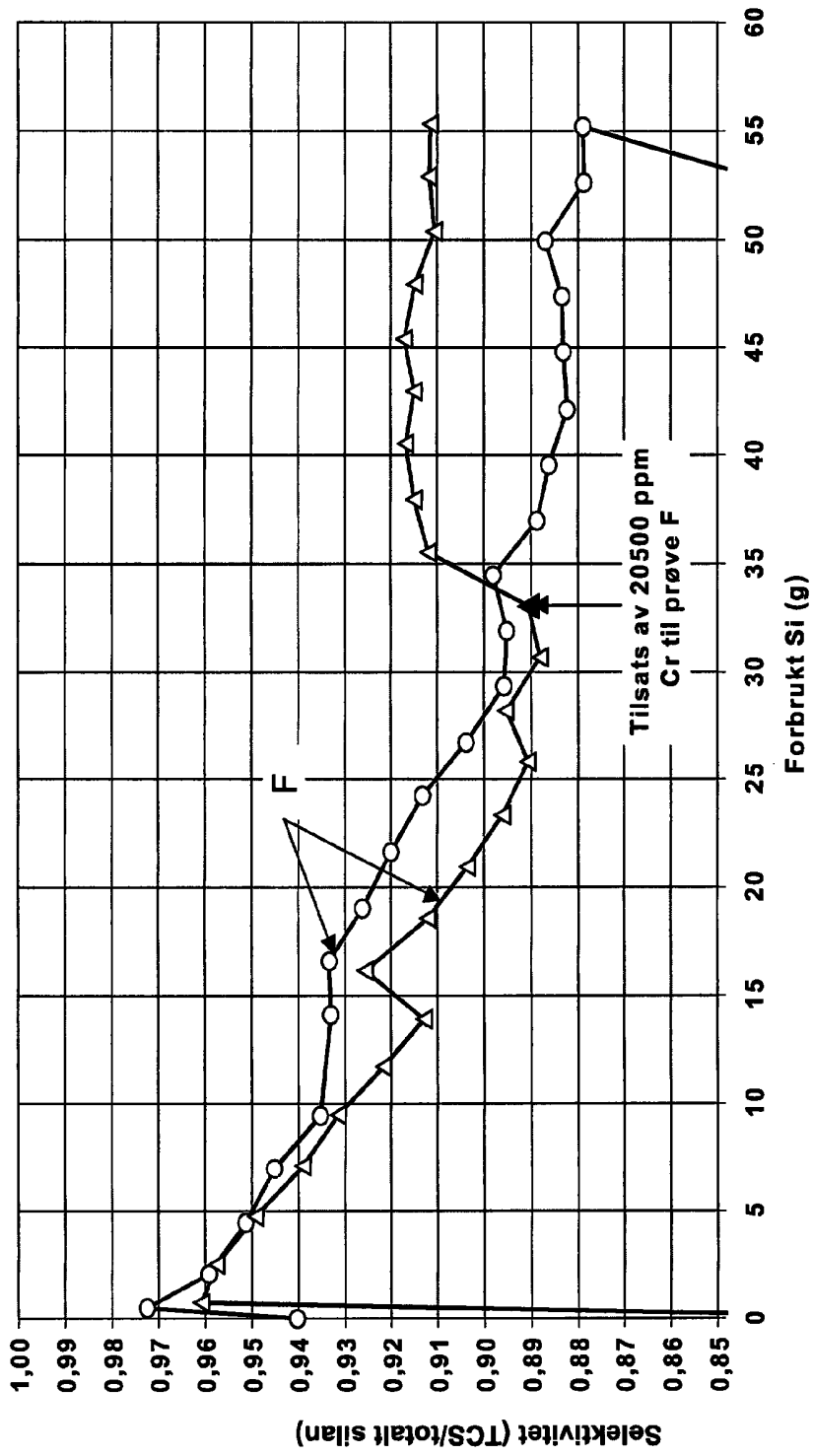
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

Figur 5

