

УДК 544.431.5+546.281

А.В. Воротынцев, А.В. Кодомцева

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО МЕТИЛСИЛАНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНА С ГИДРИДОМ БАРИЯ**

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

**Цель:** Разработка методики получения метилсилана по реакции гидрирования метилтрихлорсилана гидридом бария и снятие основных кинетических зависимостей.

**Методология:** В работе применены оригинальные методики получения и очистки гидрида бария, а также разработана методика анализа исходных веществ и продуктов реакции хромато-масс спектрометрическим методом с применением вакуумной системной системы напуска.

**Результаты и область их применения:** Одним из актуальных направлений Si-Ge технологий является разработка методик синтеза и получения высокочистых исходных веществ для легирования Si-Ge структур углеродом. Одним из самых распространенных веществ является метилсилан. На сегодняшний день реакция гидрирования метилтрихлорсилана является достаточно энергозатратной, поэтому актуальной является разработка менее энергозатратных методик получения метилсилана. Для решения поставленной задачи было проведено изучение взаимодействия метилтрихлорсилана с гидридом бария и получены результаты, свидетельствующие о том, что разработанный метод является одним из наиболее эффективных.

**Выводы:** В результате проведенных исследований было показано, что гидрид бария по сравнению с гидридом кальция является более эффективным восстановителем в процессе гидрирования метилтрихлорсилана и позволяет снизить температуру реакции в три раза.

*Ключевые слова:* метилтрихлорсилан, метилсилан, гидрида бария, гидрирование, водород, хромато-масс спектрометрия.

В последнее время достаточно широкое применение нашли приборы на основе Si-Ge структур, вследствие того, что транзисторы на основе этих соединений характеризуются более высоким быстродействием. Действительно SiGe-технология обеспечивает 200–300% увеличение быстродействия транзисторов при минимальном росте их себестоимости. Также на основе Si-Ge структур ведутся разработки ИС, работающих в диапазоне сверхвысоких частот, а также приборов для опто- и наноэлектроники.

Для улучшения характеристик Si-Ge структур применяется легирование углеродом по CVD-технологии. В качестве исходного компонента наиболее перспективным и более удобным является метилсилан. Метилсилан используется для стабилизации электрофизических и оптических свойств SiGe наноструктур, позволяющих еще больше миниатюризировать полупроводниковые системы за счет очень высокой интеграционной плотности и создавать однокристалльные решения для системы («системы на кристалле») в широком (до 110 ГГц) частотном диапазоне [1]. Таким образом, продукты гидрирования хлорсиланов и органохлорсиланов, а именно метилсилан, трихлорсилан, дихлорсилан и моносилан, находят применение не только в технологиях получения наноструктур SiGe, но и полупроводникового кремния для солнечной энергетики.

Особенно нужно отметить то, что в электронике и особенно наноэлектронике, к веществам предъявляются особые требования по чистоте, поэтому необходимо разработать технологию получения метилсилана высокой чистоты с уровнем содержания основного вещества не менее 99,98 %.

Представляется перспективной технология получения покрытий из SiC методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [2], где в качестве исходного реагента применяется метилсилан [3, 4].

В работе [5] была выявлена важная особенность метилсилана. В отличие от других углеродсодержащих соединений, метилсилан обладает повышенной хемосорбцией на поверхности кремния. При этом молекула метилсилана ориентируется на поверхности Si таким образом, что атом углерода и кремния образует химическую связь с атомами поверхности подложки в местах механических напряжений и дислокаций структуры обеспечивает стабилизацию структуры.

Такая способность метилсилана позволяет повысить эффективность процесса осаждения углерода на поверхности кремния и сделать этот процесс более экологически безопасным. При этом не используется разбавление метилсилана водородом или инертными газами, что в свою очередь приводит к снижению себестоимости получаемой продукции.

Таким образом, применение относительно дешевых SiGe:C структур позволяет достичь в простых полупроводниках таких квантовых свойств, которые на данный момент были достигнуты лишь для сложных полупроводниковых структур. Однако широкому развитию этого перспективного направления препятствует отсутствие высокочистых исходных материалов (метилсилан) для CVD-технологии. В связи с этим в работе предлагается разработать новый метод получения метилсилана путем взаимодействия метилтрихлорсилана с гидридом бария. Важным аспектом является тот факт, что барий и его соли, как примесь, не являются электронноактивными примесями в кремнии и германии, что в свою очередь позволит получать достаточно чистый продукт соответствующий требованиям SEMI-стандарта.

Известны различные способы получения метилсилана, например, по реакции диспропорционирования метилдиэтоксисилана в присутствии катализатора, по реакции замещения галогена в монохлорсилане на метильный радикал с использованием литий- и цинкорганических соединений, в также путем восстановления метилхлорсиланов аланатом или гидридом лития в среде органического растворителя [6, 7].

Однако перечисленные методы синтеза, кроме последнего, предусматривают использование исходных веществ, которые промышленно не производятся. В связи с этим нашел широкое применение лишь третий метод синтеза, в котором используется пожаро- и взрывоопасный эфирный раствор аланата или гидрида лития, что снижает технологическую безопасность процесса. Кроме того, используются органические растворители, которые существенно загрязняют целевой продукт трудноудаляемыми примесями. В результате чистота продукта составляет лишь 92 %.

Поэтому интерес представляет разработка метода синтеза метилсилана без использования пожаро- и взрывоопасных веществ, а также органических растворителей. С этой точки зрения наиболее привлекательно восстановление галогенидов кремния гидридом бария до гидридов кремния [8]. Однако сведения об использовании гидрида бария для восстановления метилтрихлорсилана до метилсилана в литературе отсутствуют.

## Эксперимент

### *Методика получения гидрида бария*

В работе [9] была описана кинетика гидрирования метилтрихлорсилана гидридом кальция. Полученные результаты свидетельствуют о том что количественного выхода продукта можно добиться лишь при проведении реакции при температурах свыше 1000 °С. Исходя из этого был сделан вывод о применении более высокоактивных восстановителей, а именно гидрида бария, с целью уменьшения температуры процесса.

На первой стадии работы был проведен синтез гидрида бария по разработанной методике.

Использовали барий металлический марки "Ч" в слитках. После перегонки бария в вакууме под аргоном металл с блестящей поверхностью вносили в осушенный и очищенный

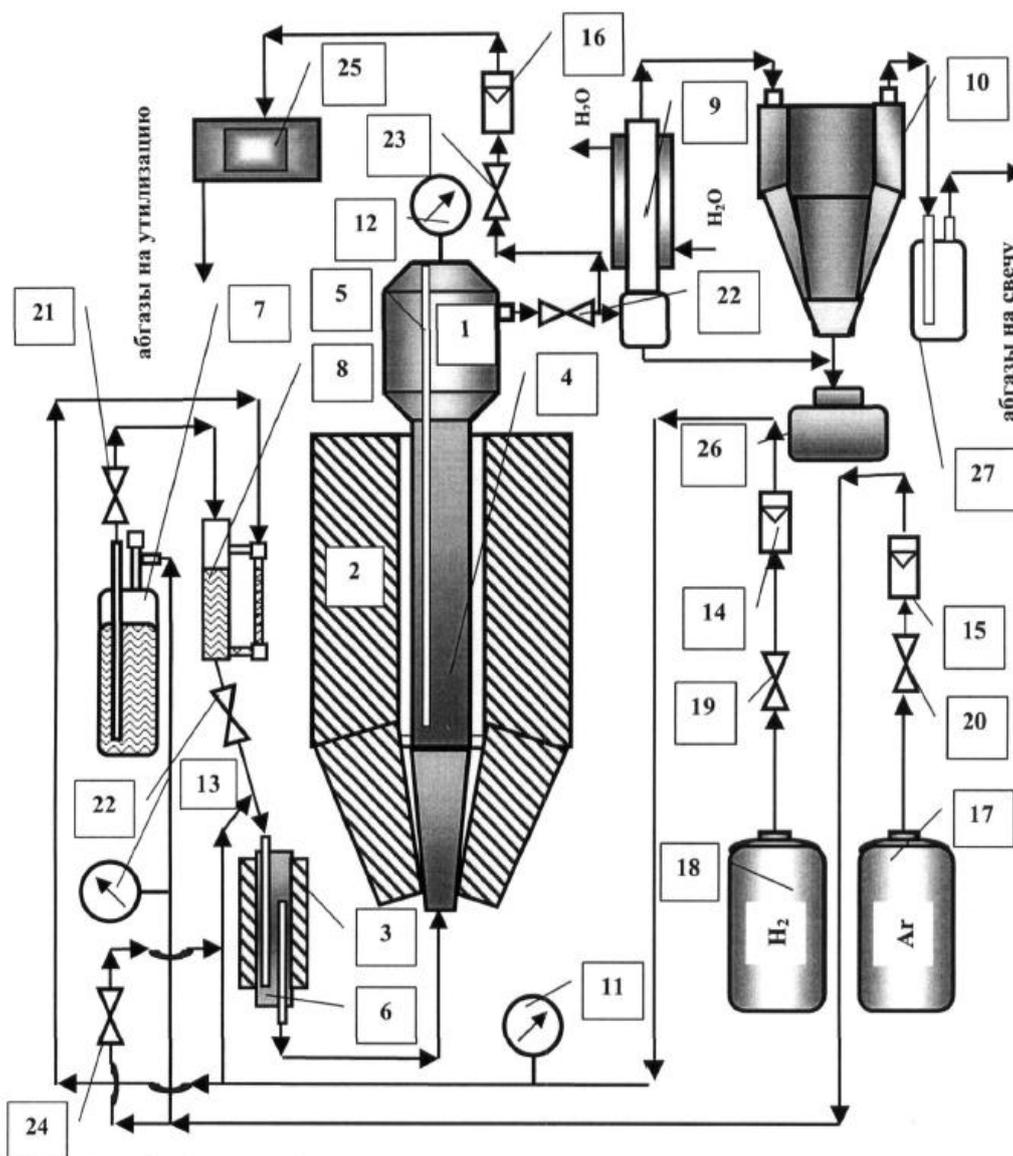
от примесей органический растворитель – гексан, марки “ОСЧ”. Далее в тигле из нержавеющей стали, вносили лодочку с металлом под слоем гексана для уменьшения корродирующего эффекта. Далее трубку с лодочкой помещали в стеклянный реактор с двумя температурными зонами и увеличивали температуру в реакторе до 100 °С, до тех пор пока весь гексан не испарился, состав ПГС выходящей из реактора анализировали на хромато-масс спектрометре Shimadzu QP-2010Plus на неполярной колонке Rtx - 1ms. После процедуры осушки реактора в него напускали тщательно очищенный сухой водород, полученный электролизом. Температуру повышали до 800 °С и до 240 °С в первой и второй зонах реактора соответственно. Таким образом после расплавления металл испарялся в первой части реактора и выпадал в виде гидрида бария во второй. Продукт представлял собой игольчатые бесцветные кристаллы. В условиях полного исключения доступа воздуха и влаги гидрид применяли в дальнейшем на стадии гидрирования метилтрихлорсилана.

#### *Гидрирование метилтрихлорсилана гидридом бария*

Реакцию гидрирования метилтрихлорсилана проводили в реакторе проточного типа с газовой системой напуска в качестве газа носителя использовался гелий марки 6.0, для чего была разработана экспериментальная лабораторная установка, принципиальная схема которой изображена на рис. 1.

Лабораторная установка (рис. 4) состояла из реактора гетерогенного гидрирования, представляющего собой реактор фильтрующего слоя (1) обогреваемого электропечью (2), испарителя метилтрихлорсилана (6), питателя метилтрихлорсилана (8), емкости с метилтрихлорсиланом (7), системы дозирования газов (ротаметров (14-16), вентилях (19-24), баллонов с водородом (18) и аргоном (17)), конденсационной системы (конденсатор (9), охлаждаемой водой и конденсатор (10), охлаждаемый смесью спиртов и жидкого азота), хромато-масс спектрометра (25), огнепреградителя (27) и сборника конденсата (26). Реактор гетерогенного гидрирования (1) имел следующие основные размеры : внутренний диаметр цилиндрической части - 0,03 м, высота цилиндрической части - 0,4 м. Загружаемый в реактор измельченный гидрид бария (4) (массой 0,05-0,07 кг и крупностью фракций от 100 - 200 до 800 - 1000 мкм). Температура в реакционной зоне реактора определяется с помощью термопары, которая помещается в термопарный чехол (5). Термопара располагается соответственно посередине высоты цилиндрической части в непосредственном контакте с реактором для получения более достоверных результатов значения температуры. Давление определяется манометрами (11-13). Перед проведением эксперимента в течение двух часов всю систему продували аргоном из баллона (17) с расходом 20-30 нл/ч, открыв вентили (20, 24), затем загружали в реактор гидрид бария, в виде взвеси гидрида в растворе осушенного петролейного эфира и сушили его в токе аргона при температуре 200 - 250 °С еще 2 часа. Расход аргона определяется по ротаметру V (15). После окончания основной предварительной продувки установки и сушки гидрида бария от паров органического растворителя нагрузку на электропечь реактора (2) уменьшали и охлаждали реактор до температуры 100 – 150 °С, при этом поддерживая подачу аргона с расходом 3 - 5 нл/ч на продувку установки. На этом подготовительные работы к проведению эксперимента заканчивались.

Материалы для изготовления данной установки были подобраны с учетом наименьших затрат и наибольшей коррозионной стойкостью к органохлорсиланам, используемым и получаемым в ходе процесса. Исходя из приведенных ранее данных был сделан вывод, что в конструкции установки следует использовать соединительные линии, емкости (7, 14) и реактор изготовленные из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, а также вакуумно-плотные вентили с фторопластовыми уплотнениями, а в местах соединения линий с кранами следует использовать фторопластовые или никелевые прокладки (в зависимости от температуры).



**Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки гидрирования метилтрихлорсилана:**

1 - реактор гетерогенного гидрирования; 2, 3 – электроды; 4 - измельченный кристаллический кремний с медным катализатором; 5 - термопарный чехол; 6 - испаритель ТК; 7 - емкость с ТК; 8 - питатель ТК; 9, 10 – конденсаторы; 11-13 - манометры, 14 - 16 – ротаметры; 17 - баллон с аргоном; 18 - баллон с водородом; 19-24 – вентили; 25 – хроматограф; 26 - сборник конденсата; 27 - огнепреградитель

### Обсуждение результатов

По результатам хромато-масс спектрометрического анализа газа, выходящего из реактора при времени контакта 15 с, была экспериментально определена зависимость концентрации МТХС в ПГС от температуры реактора при различных начальных концентрациях МТХС.

На основе полученных данных была получена зависимость скорости реакции от концентрации, которая описывается уравнением:

$$\ln V = (0,034 \pm 0,003) \cdot \ln C_{\text{чхк}} - (2,671 \pm 0,002), \quad (1)$$

где  $V$  – скорость химической реакции;  $C_{\text{чхк}}$  – текущая концентрация тетраоксида кремния.

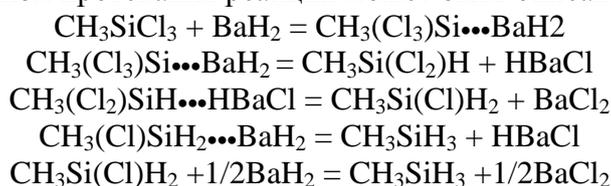
По тангенсу угла наклона был найден порядок реакции, который оказался близким к нулю, это означает что адсорбция реагирующих веществ на катализаторе велика, поэтому

скорость реакции практически не зависит от концентрации реагентов в паре. При этом скорость диффузионного поступления реагирующего компонента к активному центру гидрида бария существенно больше скорости реакции освобождения активного центра после протекания химического взаимодействия.

Полученные экспериментальные данные позволили получить зависимость константы скорости от температуры. В аррениусовских координатах зависимость имеет линейный характер. В результате обработки полученных данных методом наименьших квадратов было получено уравнение для определения константы скорости реакции в зависимости от температуры:

$$\ln k = (2,954 \pm 0,004) - (0,351 \pm 0,002) \cdot 10^3/T. \quad (2)$$

По тангенсу угла наклона прямой полученной п), была получена кажущаяся энергия активации процесса, которая составила 2,9 кДж/моль. Столь малое значение энергии активации вероятнее всего объясняется влиянием гидрида бария. В работе [10] были рассчитаны энергии активации для реакций дегалогенирования хлорсиланов атомарным хлором. Расчетное значение энергии активации составило 3,2 кДж/моль. Таким образом, вероятно, что одной из основных реакций протекающих на поверхности гидрида, является перенос атома хлора от молекулы метилтрихлорсилана к молекуле гидрида бария с образованием хлорида бария. Вероятный механизм протекания реакции может быть описан следующим образом.



На первой стадии реакции протекает образование активированного комплекса гидрида бария с метилтрихлорсиланом между атомами кремния и бария, далее происходит поэтапное замещение атомов хлора в метилтрихлорсилане на атомы водорода с образованием хлорида бария и метилсилана.

Важным аспектом является, то что реакция протекает с выходом до 90 % уже при температуре 350 °С, что свидетельствует о высокой активности гидрида бария в реакции гидрирования метилтрихлорсилана.

### Выводы

В результате проведенных исследований было показано, что гидрид бария по сравнению с гидридом кальция является более эффективным восстановителем в процессе гидрирования метилтрихлорсилана. Также были сняты основные кинетические параметры процесса, по которым был определен порядок реакции. Он оказался близким к нулю, а энергия активации процесса составила 2,9 кДж/моль.

Представляет интерес изучение других гидрирующих агентов, в частности дигидриданиогидрида бария, введение которого в систему, по предварительным расчетам, может снизить температуру процесса гидрирования до 0–5°С.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. Государственный контракт № 14.132.21.1459 от 20.09.2012 г.*

### Библиографический список

1. **Marquez, O.** Как выглядят «искусственные атомы»/ O. Marquez, L. Geelhaar and K. Jacobi // Journal Apply Physical Letter. 2001. Т. 78. С. 2309–2310.
2. **Сыркин, В.Г.** CVD-метод. Химическая парофазная металлизация / В.Г. Сыркин. – М.: Наука, 2000. – 496 с.

3. **Lee, Moon-Sook.** Bonding and Thermal Reactivity in Thin a-SiC:H Films Grown by Methylsilane CVD/ Moon-Sook Lee // Journal Physical Chemistry. 1997. Т. 101. С. 9195–9205.
4. Пат. 5620934 США, МКИ С 04В 35/571. Получение карбида кремния из кремнийорганических соединений/ Masayola Itoh. Toats Chemicals Inc. - № 413169; заявл. 29.03.95; опубл. 15.04.97; Бюл. № 62.
5. **Tillak, B.** High-Performance, Low-Cost SiGe:C BiCMOS Technology/SiGe/SOI/Strained Si: From Growth to Device Properties/ B. Tillak, D. Knoll, B. Heineman // SEMI Technology Symposium Session, Munich. – 2001. – P. 5.
6. Стороженко, П.А., Шутова, О.Г., Кузнецова, В.Н. Способ получения метилсилана. Пат. 2177946 НА, МПК 7 С07F7/08; ФГУП ГИХТЭОС. № 2000131577/04. Заявл. 18.12.00. Опубл. 10.01.02/RU.
7. **Андрианов, К.А.** Методы элементоорганической химии / К.А. Андрианов, А.Н. Несмеянов, К.А. Кошечков // Кремний. М.: Наука. 1968. – 699 с.
8. Фадеев, Л.Л., Кварацхели, Ю.К., Жирков, М.С. Способ получения моносилана. Пат. 95106886 РФ, МПК С01В33/04. Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии. № 95106886/25. Заявл. 1995.04.28. Опубл. 1997.04.27/RU.
9. **Воротынцев, В.М.** Кинетика гидрирования метилтрихлорсилана гидридом кальция / В.М. Воротынцев, Г.М. Мочалов, С.С. Суворов, И.В. Баранова // Журнал физической химии. – 2009. Т. 83. № 7. С. 1228–1231.
10. **Воротынынцев, А.В.** Квантово-химическое моделирование реакции гидрирования тетрахло-рида кремния / А.В. Воротынынцев, С.В. Зеленцов, В.М. Воротынцев // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 8. С. 1507–1512.

*Дата поступления  
в редакцию 12.11.2012*

**A.V. Vorotyntsev, A.V. Kadomtceva**

## **OBTAINING HIGH PURITY METHYLSILANE INTERACTION METHYLTRICHLOROSILANE WITH BARIUM HYDRIDE**

Nizhniy Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeev

**Purpose:** Obtaining high purity methylsilane interaction methyltrichlorosilane with barium hydride and removal basic kinetic dependencies.

**Design/methodology/approach:** In the original method used for production and purification of barium hydride, and developed a method of analysis of the raw materials and reaction products in chromato-mass spectrometry using a vacuum inject system.

**Findings:** The hydrogenation reaction is quite energy intensive methyltrichlorosilane, so urgent is the development of less energy-intensive methods to obtaining methylsilane. To solve the problem obtaining high purity methylsilane interaction methyltrichlorosilane with barium hydride is the one of the most effective method nowadays.

**Research limitations/implications:** One of the important directions of Si-Ge technology is development methods of synthesis and the production of high raw material for doping Si-Ge structures of carbon. One of the most common substances is methylsilane.

**Originality/value:** The studies showed that the barium hydride compared with calcium hydride is more effective in reducing hydrogenation methyltrichlorosilane and reduces the reaction temperature by 3 times.

*Key words:* methyltrichlorosilane, methylsilane, barium hydride, hydrogenation, hydrogen, chromato-mass spectrometry.