

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2448041

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет)" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2010148366

Приоритет изобретения **26 ноября 2010 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **20 апреля 2012 г.**

Срок действия патента истекает **26 ноября 2030 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



⁽¹²⁾ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2010148366/05, 26.11.2010**(24) Дата начала отсчета срока действия патента: **26.11.2010**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **26.11.2010**(45) Опубликовано: **20.04.2012**

(56) Список документов, цитированных в

отчете о поиске: **ХИМИЧЕСКАЯ****ЭНЦИКЛОПЕДИЯ. /Под ред.****И.Л.Кнунянц. - М.: Советская****энциклопедия, 1990, с.317. SU 327779 A1,****20.03.1973. US 4217335 A, 12.08.1980.**

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия,**2, СПГГИ (ТУ), отдел интеллектуальной****собственности и трансфера технологий****(отдел ИС и ТТ), А.П. Яковлеву**

(72) Автор(ы):

Дубовиков Олег Александрович (RU),**Теляков Наиль Михайлович (RU),****Иванов Иван Иванович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное**учреждение высшего профессионального****образования "Санкт-Петербургский****государственный горный институт****имени Г.В. Плеханова (технический****университет)" (RU)**⁽⁵⁴⁾ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству неметаллических тугоплавких соединений. Стакан с магнием загружают в герметичный реактор. Реактор для поддержания температуры процесса 800-900°C помещают в шахтную печь. Смесь тетрахлоридов кремния и углерода при мольном отношении 1:1 охлаждают до температуры (-5)-(-20)°C и термостатируют при постоянном перемешивании. Подают охлажденную смесь хлоридов кремния и углерода в разогретый реактор. Производят выдержку и охлаждение реактора. Удаление избыточного магния и образующихся хлоридов магния осуществляют вакуумной сепарацией при температуре 960-980°C. Полученный карбид кремния измельчают и анализируют. Изобретение позволяет получить однородный по составу поликристаллический карбид кремния с высоким содержанием связанного углерода. 1 табл., 1 пр.

Изобретение относится к производству неметаллических тугоплавких соединений, в частности к производству поликристаллического карбида кремния.

Известен способ получения карбида кремния, основанный на взаимодействии углерода и кремния $\text{Si}+\text{C}=\text{SiC}$ при температурах порядка 1600°C в среде восстановительного газа (пат. 4217335 США 1980 г.; пат. 5199281 Япония 1980 г.). Недостатками этого способа являются высокая температура процесса, так как взаимодействие кремния с углеродом протекает при температурах выше температуры плавления кремния (1690°C), и наличие в продуктах реакции карбида не только в виде зерен, но и в виде нитевидных кристаллов.

Известен способ получения карбида кремния взаимодействием диоксида кремния с углеродом в системе SiO_2+C . Это наиболее распространенный метод. Промышленные способы, разработанные еще Ачесоном, за последние десятилетия не претерпели принципиальных существенных изменений и совершенствовались лишь конструктивно или в частности (пат. 54-122312 США 1978 г.). Недостатком этого способа является то, что использование шихт стехиометрического состава всегда приводит к образованию карбидов загрязненных углеродом. Лишь при использовании шихт, содержащих избыток диоксида, возможно получение карбида, не содержащего свободного углерода. При этом карбид кремния содержит диоксид кремния.

Известен способ получения карбида кремния, принятый за прототип (Химическая энциклопедия: в 5 т.: т.2, стр.317, / Редкол. Кнулянец И.Л. (гл. ред.) и др. - М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.) Процесс получения карбида кремния осуществляют по реакции $\text{SiCl}_4+\text{CCl}_4+4\text{H}_2=\text{SiC}+8\text{HCl}$ в плазме при температурах $5000\text{--}10000^\circ\text{C}$, в состав реакционной смеси входят хлориды кремния и углерода, а также водород.

Недостатком способа является то обстоятельство, что при подаче смеси хлоридов в плазмохимический реактор, нагретый до высокой температуры, четыреххлористый углерод разлагается на хлор и сажастый углерод. В зону реакции поступает смесь, обедненная тетрахлоридом углерода, и в результате восстановления образуется нестехиометрический карбид кремния. Сажастый углерод, который образуется в результате диспропорционирования тетрахлорида углерода, теряет свою активность и, не вступая в реакцию, выводится из реакционного пространства. В конечном итоге получается карбид кремния с пониженным содержанием связанного углерода.

Технический результат предлагаемого изобретения заключается в получении гомогенного, поликристаллического карбида кремния с максимальным содержанием связанного углерода.

Технический результат достигается тем, что в способе получения поликристаллического карбида кремния, включающем восстановление смеси тетрахлоридов кремния и углерода, восстановление ведут магнием, при этом в реактор подают смесь хлоридов кремния и углерода, в мольном соотношении 1:1 охлажденную до $(-5)\text{--}(-20)^\circ\text{C}$.

При совместном металлотермическом восстановлении хлоридов кремния и углерода образуются исходные компоненты, поверхность которых «атомно чиста», свободна от примесей и характеризуется повышенной реакционной способностью. Вследствие незначительного расстояния между молекулами исходной смеси SiCl_4 и CCl_4 процесс образования карбида кремния протекает энергично на атомарном уровне. Подача жидкой смеси при низкой температуре в интервале от -20 до -5°C исключает диспропорционирование тетрахлорида углерода. Присутствие исходных реагентов в зоне реакции при мольном отношении 1:1 позволяет получать карбид кремния (по реакции $\text{SiCl}_4+\text{CCl}_4+4\text{Mg}=\text{SiC}+4\text{MgCl}_2$) стехиометрического состава с максимальной концентрацией связанного углерода и исключает наличие свободного углерода.

Выбор параметров процесса обусловлен следующим: в случае подачи исходной смеси хлоридов при температуре выше -5°C тетрахлорид углерода будет диспропорционировать до вступления в контакт с металлом-восстановителем, образующийся сажастый углерод выводится из зоны реакции, кроме того, он пассивируется; в конечном итоге получается карбид нестехиометрического состава, содержащий повышенное количество свободного углерода. При подаче смеси хлоридов при температуре ниже -20°C возрастают энергозатраты на охлаждение исходной смеси и возможна кристаллизация отдельных компонентов, что приведет к получению неоднородного материала с повышенным содержанием свободного углерода.

Пример. стакан с металлом-восстановителем (магнием) загружался в герметичный реактор, который для поддержания температуры процесса $800\text{--}900^\circ\text{C}$ помещали в шахтную печь. Смесь тетрахлоридов кремния и углерода при мольном отношении 1:1 охлаждали до температуры $(-5)\text{--}(-20)^\circ\text{C}$ и термостатировали при постоянном перемешивании. Затем производили подачу охлажденной смеси хлоридов кремния и углерода в разогретый реактор. Подача смеси хлоридов производилась из расчета достижения 35-50%-го использования металла-восстановителя. Далее производили выдержку и охлаждение реактора. Удаление избыточного магния и образующихся хлоридов магния осуществляли вакуумной сепарацией при температуре $960\text{--}980^\circ\text{C}$. Карбид кремния измельчали и анализировали. Результаты приведены в табл.1.

--

Таблица 1				
№ пп.	Температура смеси хлоридов кремния и углерода	Содержание углерода, %		Примечание
		связанного	свободного	
1	-4	28,7	1,2	отдельные неоднородные кристаллы
2	-5	29,2	0,7	гомогенные кристаллы
3	-15	29,6	0,3	гомогенные кристаллы
4	-20	29,4	0,5	гомогенные кристаллы
5	-25	28,5	1,4	неоднородные кристаллы
При стехиометрическом соотношении в SiC		29,9	0,0	кристаллы SiC

Таким образом, получают карбид кремния с высоким содержанием связанного углерода, однородный по составу.

Формула изобретения

Способ получения поликристаллического карбида кремния, включающий восстановление смеси тетрахлоридов кремния и углерода, отличающийся тем, что восстановление ведут магнием, при этом в реактор подают смесь хлоридов кремния и углерода в мольном соотношении 1:1, охлажденную до (-5)-(-20)°С.