



(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 I602825 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：105123804

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl. : C07F7/08 (2006.01)

C01B33/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/27 南韓

10-2015-0106024

(71)申請人：S K材料股份有限公司(南韓) SK MATERIALS (KR)

南韓

(72)發明人：宋泳河 SONG, YOUNG-HA (KR)；權三奉 KWON, SAM-BONG (KR)；金性洙 KIM, SUNG-SOO (KR)

(74)代理人：楊長峯

(56)參考文獻：

TW I477447B

JP 2719211B2

US 6027705A

US 2006/0222583A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：13 共 26 頁

(54)名稱

調整高級矽烷的選擇性的方法及利用它的高級矽烷生成方法

CONTROLLING METHOD OF HIGHER SILANE SELECTIVITY AND METHOD FOR FORMING HIGHER SILANE USING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於一種調整高級矽烷的選擇性的方法，更詳細地說，本發明係關於一種高級矽烷的製備方法，該高級矽烷的製備方法把兩種以上的低級矽烷混合後進行熱分解而得以符合經濟性地以高良率製備高增值高級矽烷，尤其是符合經濟性地以高良率製備丁矽烷或戊矽烷，還能根據情況而提高特定高級矽烷的選擇性。

指定代表圖：

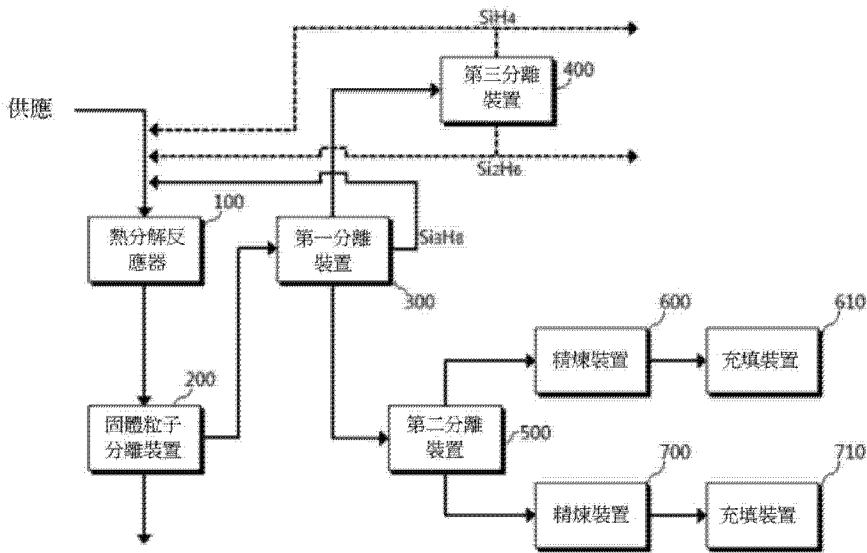


圖 1

符號簡單說明：

100 . . . 熱分解反應器

200 . . . 固體粒子分離裝置

300 . . . 第一分離裝置

400 . . . 第三分離裝置

500 . . . 第二分離裝置

600、700 . . . 精煉裝置

610、710 . . . 充填裝置



【發明摘要】

【中文發明名稱】調整高級矽烷的選擇性的方法及利用它的高級矽烷生成方法

【英文發明名稱】Controlling Method of Higher Silane Selectivity and Method for

forming Higher Silane Using the same

【中文】

本發明係關於一種調整高級矽烷的選擇性的方法，更詳細地說，本發明係關於一種高級矽烷的製備方法，該高級矽烷的製備方法把兩種以上的低級矽烷混合後進行熱分解而得以符合經濟性地以高良率製備高增值高級矽烷，尤其是符合經濟性地以高良率製備丁矽烷或戊矽烷，還能根據情況而提高特定高級矽烷的選擇性。

【指定代表圖】 第(1)圖

【代表圖之符號簡單說明】

100：熱分解反應器

200：固體粒子分離裝置

300：第一分離裝置

400：第三分離裝置

500：第二分離裝置

600、700：精煉裝置

610、710：充填裝置

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】調整高級矽烷的選擇性的方法及利用它的高級矽烷生成方法

【英文發明名稱】 Controlling Method of Higher Silane Selectivity and Method for forming Higher Silane Using the same

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種高級矽烷的製備方法，更詳細地說，該製備方法針對作為製備半導體用矽的前驅物而頗為有用的高級矽烷中特定種類的選擇性進行調整地製備。

【先前技術】

【0002】 近來，以矽為基礎的半導體元件結構的電性能要求日益嚴格而使得實現半導體線寬微細化及高積體化的矽成膜製程日益複雜化並且其難度也越來越高。目前半導體製程的多結晶矽成膜材料及矽薄膜沉積材料使用的是甲矽烷或乙矽烷。

【0003】 邏輯半導體及存儲用半導體的線寬被認為將持續減少到個位數級別的奈米寬，現有的成膜材料甲矽烷或乙矽烷之類的低級矽烷難以實現個位數級別的奈米線寬的成膜性能及優異的膜質，因此可預測到其材料將轉換成作為優異成膜材料的高級矽烷，因此高級矽烷的需求將大幅增加。

【0004】 相比於低級矽烷，高級矽烷由於分解溫度較低而得以降低薄膜生成製程的溫度，以利用低級矽烷時的溫度形成薄膜時矽薄膜成長速度快於低級

矽烷，還能形成均勻的膜質沉積。而且，利用高級矽烷成長的矽薄膜的電阻優於利用低級矽烷時的情形，因此高級矽烷會越來越廣泛地應用於半導體領域。

【0005】有很多種技術能夠製備高級矽烷。讓矽化鎂與鹽酸反應的水解法雖然可以製備高級矽烷，但其主生成物是甲矽烷，高級矽烷只能作為一部分副產物生成。因此上述方法不適合作為高級矽烷的大量生產製程。

【0006】另一方面，有些先前技術在六氯二矽烷或六乙氧基二矽烷(hexaethoxydisilane)溶劑上使用氫化鋁鋰(LiAlH_4)之類的還原劑製備高級矽烷。但該方法中作為原料物質的六氯二矽烷與還原劑的價格高昂，而且較難分離出以副產物方式生成的有機矽化合物。

【0007】作為另一種方法，可以利用放電法(electric discharge method)從甲矽烷不僅製備出乙矽烷及丙矽烷之類的低級矽烷，還製備出丁矽烷之類的高級矽烷。根據報告，上述方法能以高良率製成丁矽烷之類的高級矽烷，但是旨在商業化生產的裝置開發困難而至今無法應用於實際製備製程。

【0008】美國註冊專利公報第6027705號用於製備丙矽烷或高級矽烷，揭示了把兩個熱分解反應器連續連接而將甲矽烷予以熱分解的方法。但該方法的裝置運行複雜並且良率低而較難適用於實際製程。

【0009】美國註冊專利公報第7906094號揭示了一種把乙矽烷熱分解製成丙矽烷的方法，但上述反應的機制上的可逆反應而導致高級矽烷的良率低落，甲矽烷與乙矽烷的分解反應過度而使得固體矽粉之類的副產物比轉化成高級矽烷的量還多而降低了生產經濟性，固體相的生成物大量沉積在反應器內部並堆積在生產線並堵住該線而無法實現連續式製程。

【0010】而且，有時候需要根據情況並按照市場需求把高級矽烷中符合條件的一部分予以改變，還需要根據該要求選擇性地變更特定高級矽烷的生產量。

【發明內容】

【0011】 [解決的技術課題]

【0012】為了解決上述問題，本發明的主要目的是提供高級矽烷的製備方法，該製備方法改變原料矽烷的組分比例而得以經濟高效地製備出作為半導體用矽的前驅物而頗為有用的高級矽烷、尤其是丁矽烷或戊矽烷。

【0013】 [解決課題的技術方案]

【0014】根據本發明一實施例的調整高級矽烷的選擇性的方法，原料矽烷使用兩種以上的低級矽烷的混合物，把上述混合物所含低級矽烷的種類加以改變而得以針對所生成的高級矽烷中具備特定矽數的矽烷的選擇性進行調整。

【0015】而且在本發明的一實施例中，作為上述原料矽烷使用的低級矽烷是選自甲矽烷、乙矽烷、丙矽烷的兩種以上矽烷的混合物。

【0016】而且在本發明的一實施例中，上述兩種以上的低級矽烷是乙矽烷與丙矽烷的混合物或甲矽烷與丙矽烷的混合物。

【0017】而且在本發明的一實施例中，上述特定矽數為4個，原料矽烷是乙矽烷與丙矽烷的混合物。

【0018】而且在本發明的一實施例中，上述丙矽烷與乙矽烷以1:3~3:1的莫耳比混合，較佳地，以1:1的莫耳比混合。

【0019】而且在本發明的一實施例中，上述特定矽數為5個，原料矽烷是甲矽烷與丙矽烷的混合物。

【0020】而且在本發明的一實施例中，上述丙矽烷與甲矽烷以1:3~3:1的莫耳比混合，較佳地，以1:1的莫耳比混合。

【0021】而且，使用本發明的選擇性調整方法製備高級矽烷時，包括下列步驟：(a)按照預設比率把兩種以上的原料矽烷同時投入熱分解反應器進行熱分解；(b)在上述熱分解反應器所流出的熱分解混合物中清除固體粒子；(c)把清除了上述固體粒子的熱分解混合物加以冷卻並捕集凝縮物；及(d)從上述所捕集的凝縮物中分離出高級矽烷。

【0022】而且在本發明的一實施例中，還包括下列步驟，亦即，在上述步驟(c)所捕集的凝縮物中分離出未反應物後重新再循環到步驟(a)。

【0023】而且在本發明的一實施例中，把分離出來的未反應物再循環到步驟(a)時，讓投入熱分解反應器內的兩種以上的原料矽烷的混合比維持一定地調整再循環的未反應物的量後進行再循環。

【0024】而且在本發明的一實施例中，上述熱分解反應器中的熱分解溫度為300℃到400℃，較佳地，該熱分解溫度為325~375℃。

【0025】而且在本發明的一實施例中，上述熱分解反應器的壓力為1bar到3bar，原料矽烷的空速為50到500hr⁻¹。

【0026】而且在本發明的一實施例中，上述(a)步驟的原料矽烷和稀釋氣體混合後被導入熱分解反應器，上述稀釋氣體是氮、氬、氫、氫或它們的混合氣體，原料矽烷及稀釋氣體的混合比調整為80:20~1:99的莫耳比。

【0027】[有益效果]

【0028】根據本發明的高級矽烷的製備方法，可以利用簡單的反應結構大量生產高增值的高級矽烷，原料矽烷則將兩種以上的低級矽烷混合後使用而得

以調整高級矽烷的選擇性，因此能夠積極迎合各式各樣的市場需求。

【圖式簡單說明】

【0029】 圖1是本發明的一實施例的高級矽烷製備製程概略圖。

【0030】 圖2是示出根據甲矽烷熱分解時熱分解反應溫度的甲矽烷轉化率的曲線圖。

【0031】 圖3是示出根據甲矽烷熱分解時熱分解反應溫度的生成物良率的曲線圖。

【0032】 圖4是示出根據乙矽烷熱分解時熱分解反應溫度的乙矽烷轉化率的曲線圖。

【0033】 圖5是示出根據乙矽烷熱分解時熱分解反應溫度的生成物良率的曲線圖。

【0034】 圖6是示出本發明一實施例中各原料矽烷種類基於熱分解反應溫度的丙矽烷轉化率的曲線圖。

【0035】 圖7是示出本發明一實施例中各原料矽烷種類基於熱分解反應溫度的丁矽烷良率的曲線圖。

【0036】 圖8是示出本發明一實施例中各原料矽烷種類基於熱分解反應溫度的戊矽烷良率的曲線圖。

【0037】 圖9是示出本發明一實施例中各原料矽烷種類基於熱分解反應溫度的甲矽烷良率的曲線圖。

【0038】 圖10是示出本發明一實施例的各原料矽烷種類的乙矽烷良率的曲線圖。

【0039】圖11是示出本發明一實施例的各原料矽烷種類的固體粒子生成率的曲線圖。

【0040】圖12是本發明一實施例的各原料矽烷種類在375°C溫度下的丁矽烷及戊矽烷良率的比較曲線圖。

【0041】圖13是本發明的一實施例的乙矽烷及丙矽烷各混合比率在375°C的丁矽烷及戊矽烷的良率比較曲線圖。

【實施方式】

【0042】下面為了讓本發明所屬技術領域中具備通常知識者能夠輕易實施本發明而結合圖式詳細說明本發明的優選實施例。在本專利申請的整體說明書中，當指稱某一部分「包含」或「含有」某一構成要素時，其指的是，除非特別記載了相反內容，否則其不排除其他構成要素而還能包含其他構成要素。

【0043】在本專利申請的整體說明書中，「高級矽烷」表示矽數為4以上的矽烷，「低級矽烷」表示矽數低於4的矽烷。

【0044】而且在本專利申請的整體說明書中，「原料矽烷」指的是為了生成高級矽烷而被導入熱分解反應器進行熱分解的矽烷化合物。例如，其為甲矽烷、乙矽烷、丙矽烷、丙矽烷與甲矽烷的混合物、丙矽烷與乙矽烷的混合物等。

【0045】「原料矽烷氣體」意在表示出原料矽烷維持着氣體形態。

【0046】本發明為了製備丁矽烷及/或戊矽烷之類的高級矽烷，熱分解反應的原料不使用甲矽烷或乙矽烷而把丙矽烷或丙矽烷與其他低級矽烷的混合物作為原料使用並進行熱分解。

【0047】圖1是本發明的一實施例的丁矽烷及戊矽烷的製備製程概略圖。

【0048】請參閱圖1所示製程圖，該製程經過下列過程：首先把原料矽烷供應給熱分解反應器(100)進行熱分解後，把生成的熱分解生成物移送到固體粒子分離裝置(200)清除固體粒子，以第一分離裝置(300)把氫以外的矽烷類(生成的低級矽烷、未反應物及高級矽烷)凝縮回收後，分離高級矽烷並移送到第二分離裝置(500)。

【0049】把回收了高級矽烷的未反應物(包括所生成的低級矽烷)加以分離並且把能夠作為原料矽烷使用者重新移送到熱分解反應器(100)，其餘的低級矽烷則在第三分離裝置(400)分離後收後為了其他用途而捕集並儲存。

【0050】而且，第二分離裝置(500)分離並回收的高級矽烷則在精煉裝置(600、700)各自精煉成丁矽烷及戊矽烷後各自充填到充填裝置(610、710)。

【0051】下面具體說明上述製備製程。

【0052】把原料矽烷導入熱分解反應器進行上述原料矽烷的熱分解。

【0053】原料矽烷以氣體形態導入並且能夠在沒有稀釋氣體的情況下進行熱分解，但通常和稀釋氣體一起導入反應器。

【0054】上述稀釋氣體是選自氦(He)、氮(N₂)、氬(Ar)、氫(H₂)的一種以上氣體，把原料矽烷及稀釋氣體調整為80:20~1:99的莫耳比後使用。

【0055】上述熱分解反應溫度可以在300℃到400℃實行，較佳地，是325℃到375℃，更佳地，是350℃到375℃的溫度。

【0056】上述熱分解反應器可以是由一個以上的管構成的管型反應器，但不限定於此。

【0057】如果熱分解溫度低於300℃的話就會大幅降低特定高級矽烷的良率，熱分解溫度超過400℃的話就會導致固體粒子的生成過多而不適宜。

【0058】而且，丙矽烷氣體被導入上述熱分解反應器時能以事先預熱到300℃以下溫度的狀態導入，較佳地，能以事先預熱到280℃乃至300℃的狀態導入。上述預熱溫度超過300℃的話就會事先發生熱分解反應而不適宜。

【0059】上述原料矽烷可以是低級矽烷中的某一個，也可以是兩種以上的低級矽烷化合物的組合，較佳地，是丙矽烷與乙矽烷的混合物或者丙矽烷與甲矽烷的混合物。

【0060】上述丙矽烷與甲矽烷或者丙矽烷與乙矽烷的莫耳比可以是1:3~3:1，較佳地，是1:2~2:1，更佳地，是1:1。

【0061】以丙矽烷為原料進行熱分解時，相比於以現有的甲矽烷或乙矽烷為原料更能降低反應溫度，高級矽烷的良率相比於甲矽烷或乙矽烷的情形能夠增加數倍乃至數十倍，但是丙矽烷的價格高於甲矽烷或乙矽烷而在製程的經濟性方面處於劣勢。

【0062】在丙矽烷上混合甲矽烷或乙矽烷後作為原料矽烷使用就能彌補上述缺點。此時，把該丙矽烷與甲矽烷或者丙矽烷與乙矽烷的混合物作為原料進行熱分解的話，除了能夠降低原料矽烷的成本以外，還能讓丁矽烷與戊矽烷之類的高級矽烷的良率相比於單獨使用丙矽烷進行熱分解的情形進一步提高而得以提高製程經濟性。

【0063】而且，在丙矽烷上混合甲矽烷或者混合乙矽烷時丁矽烷與戊矽烷的選擇性互不相同。把甲矽烷和丙矽烷混合的混合氣體作為原料矽烷使用時，和僅僅將丙矽烷作為原料矽烷使用的情形相比，高級矽烷中戊矽烷的良率進一步提高，把乙矽烷與丙矽烷的混合物作為原料矽烷使用時，和僅僅將丙矽烷作為原料矽烷使用的情形相比，丁矽烷的良率得到了顯著提升。

【0064】 利用該現象的話，就能任意提高高級矽烷中特定高級矽烷的良率，因此能夠積極迎合變化無常的市場需求。

【0065】 熱分解反應時反應器內的壓力可以是常壓、加壓、減壓中的某一個狀態，但是在加壓狀態下進行反應會在分離效率、冷卻費用、裝置尺寸方面具有經濟優勢。反應壓力的範圍可以在1或3bar進行反應，較佳地，是1~1.5bar。反應壓力增加時能提高轉化率與良率，但如果是蒸汽壓較低的丙矽烷就會增加用於供應裝置的裝置投資費用。

【0066】 在反應器中原料矽烷氣體的空速介於50到500hr⁻¹的範圍，較佳地，介於100到150hr⁻¹的範圍。氣體空速(SV)指的是在反應器入口測量到的每小時流入熱分解反應器的原料氣體體積除以所通過的反應器體積後得到值。也稱為空速。提高氣體空速就能減少固體粒子的發生量，但是再循環的未反應原料氣體的量會增加很多而導致反應器體積增加，從而提高了運行成本。

【0067】 上述熱分解可以通過該技術領域所使用的一般方法進行，也可以使用電氣方式或其他公知的方式提高或維持反應器內部溫度。

【0068】 如前所述地在熱分解反應器內進行原料矽烷氣體的熱分解，作為其結果物而生成的熱分解生成物氣體包括未反應物、低級矽烷、高級矽烷、氫(沸點253℃)及次微米乃至數百微米大小的固體粒子。

【0069】 上述未反應物可以是丙矽烷(沸點53℃)、甲矽烷(沸點-112℃)或乙矽烷(沸點14℃)，上述高級矽烷是包含丁矽烷、戊矽烷在內的矽數4以上的矽烷。而且原料矽烷分解後可以生成低於原料矽烷的低級矽烷。

【0070】如前所述地在反應器內進行丙矽烷的熱分解後，得到作為其結果物而生成的熱分解生成物並且在固體粒子分離裝置清除包含在熱分解生成物內的固體粒子。

【0071】清除了熱分解生成物內的固體粒子就會消除後續製程步驟中固體粒子所導致的製程問題，還能防止因為最終產品包含次微米的粒子而使得利用高級矽烷氣體的半導體製程上發生問題的弊端。

【0072】在清除上述固體粒子時，只要是在氣體流上清除固體粒子的公知方法就不予限制。作為一例，可以利用旋風分離機或金屬過濾器等捕獲並清除固體粒子，由於0.1微米以下的粒子較難用金屬過濾器清除，因此在金屬過濾器的後端進一步安裝已調整了氣孔尺寸的陶瓷支撐件所構成的過濾杯(trap)地清除固體粒子。此時，過濾器可以定期再生後重新使用。作為另一個例子，讓含有固體粒子的氣體經過噴射水或可溶解固體粒子的水溶液的清洗塔地清除固體粒子。此時，還可以另外安裝能夠把清洗塔上發生的水分及可溶解固體粒子的水溶液予以清除的吸附塔。

【0073】如前所述地清除了熱分解生成物中的固體粒子的話，在第一分離裝置把清除了上述固體粒子的熱分解生成物予以凝縮，把高級矽烷與未反應原料矽烷及低級矽烷分離後回收高級矽烷。如前所述地在熱分解生成物把高級矽烷與未反應原料矽烷分離時，在熱分解過程中生成的低級矽烷也會和未反應物一起分離。

【0074】此時高級矽烷與未反應原料的分離方法可以利用它們的物理特性進行分離，較佳地，可以利用這些化合物的沸點差異進行分離，但不限定於此。

【0075】如前所述地從熱分解結果物回收了高級矽烷後，上述回收的高級矽烷重新在第二分離裝置分離丁矽烷或戊矽烷後回收。從高級矽烷中分離丁矽烷或戊矽烷的方法和從上述高級矽烷分離未反應物的方法一樣可以利用它們的物理特性進行分離，較佳地，可以利用這些化合物的沸點差異進行分離，但不限定於此。

【0076】把如前所述地分離的丁矽烷或戊矽烷予以液化並捕集，為了得到作為最終目的的生成物而可以進一步包括精煉步驟及捕集步驟，從高級矽烷分離的未反應原料則可以回收後再循環到前述熱分解反應器而得以儘量減少原料矽烷的損失。

【0077】上述未反應原料矽烷再循環時可以直接再循環到熱分解反應器，也可以再循環到各原料矽烷罐(tank)。

【0078】而且，未反應原料矽烷的再循環時原料矽烷為矽烷的混合物的話，為了維持其混合比而需要調整其量後導入反應器。

【0079】下面結合下列實施例詳細說明本發明。但，實施例只是本發明的例示，不得因此限制本發明的範圍。

【0080】<實施例1>

【0081】高級矽烷製備實驗把外徑1/2英寸、內徑1.1cm、長度50cm的不鏽鋼(SUS 316L)管作為熱分解反應器使用。

【0082】利用反應溫度為300~450℃的管型反應器所構成的反應裝置進行了實驗。此時，壓力為1bar(絕對壓力)，空速則以包含稀釋氣體的總氣體流量為基準設定為120h⁻¹。

【0083】反應的原料矽烷氣體使用丙矽烷與甲矽烷的混合氣體，以莫耳比為1:1地被導入熱分解反應器。導入原料矽烷氣體時稀釋氣體使用了高純度的

氮，流量則以包含稀釋氣體的總流量95ml/min供應給熱分解反應器。把稀釋氣體調整成在整體氣體中成為40%的莫耳比。

【0084】 為了針對基於反應條件的生成物的分佈進行分析而在通過on-line 連接到反應裝置的氣相色譜儀(Varian, CP3800)上安裝了填充柱(Porapak Q, 100~120mesh, 6'X 1/8"x 2.0mm, CP914534, Varian)，生成物的分析則是以熱導檢測器(Thermal Conductivity Detector, TCD)分析的。

【0085】 <實施例2>

【0086】 按照和實施例1相同的方法進行，原料矽烷氣體為乙矽烷與丙矽烷的混合氣體，混合比則分別為1:3、1:1、3:1的莫耳比。

【0087】 <比較例1>

【0088】 按照和實施例1相同的方法進行，原料矽烷則單獨使用丙矽烷。

【0089】 <比較例2>

【0090】 按照和實施例1相同的方法進行，原料矽烷則使用乙矽烷。

【0091】 <比較例3>

【0092】 按照和實施例1相同的方法進行，原料矽烷則使用甲矽烷。

【0093】 圖2到圖11示出了上述實施例及比較例所得到的矽烷化合物的轉化率與生成物的選擇性。

【0094】 轉化率及良率全以反應物及生成物的重量為基準進行了計算。比較例中生成物的轉化率以(反應的原料矽烷氣體的重量)/(供應的原料矽烷氣體的重量)表示，選擇性則以百分率表示了(生成的各成分的重量)/(反應的原料矽烷氣體的重量)。良率則以轉化率x選擇性計算。實施例把丙矽烷與乙矽烷或甲矽烷的混合物作為原料矽烷使用，因此為了方便計算，反應後在生成混合物中除去相當於作為原料投入的量的乙矽烷或甲矽烷的狀態下以丙矽烷為基準進行了計算。

【0095】請參閱圖2到圖8，和僅使用一種低級矽烷進行熱分解的情形相比，把丙矽烷與甲矽烷或乙矽烷的混合物作為原料進行熱分解時大幅提高了高級矽烷的良率。生成的高級矽烷有丁矽烷、戊矽烷等，但沒有檢測到己矽烷以上的高級矽烷。

【0096】把甲矽烷與乙矽烷單獨作為原料使用時，生成物中高級矽烷僅僅檢測到丁矽烷，戊矽烷以上則沒有檢測出來。

【0097】把丙矽烷作為單獨原料使用時，高級矽烷方面生成了丁矽烷與戊矽烷而且其生成量也相比於把甲矽烷或乙矽烷作為原料使用時的情形呈現出大幅增加的現象，在所實驗的全部熱分解溫度範圍內，戊矽烷的生成量均大於丁矽烷。

【0098】把丙矽烷與甲矽烷同時作為原料矽烷使用時，丁矽烷與戊矽烷的高級矽烷良率相比於單獨使用丙矽烷時的情形呈現出更高的現象，戊矽烷的良率比丁矽烷的良率更增加而呈現出高級矽烷中戊矽烷的選擇性更增加的傾向。

【0099】把乙矽烷與丙矽烷同時作為原料矽烷使用時，丁矽烷與戊矽烷的高級矽烷良率相比於單獨使用丙矽烷時的情形呈現出顯著增加的現象，在375℃的熱分解溫度下高級矽烷的良率大幅增加。而且，高級矽烷中丁矽烷在所實驗的整體熱分解溫度範圍內相比於戊矽烷呈現出更高的良率，其呈現出以丁矽烷單獨或者丁矽烷與甲矽烷的混合氣體進行熱分解時的情形不同的傾向。

【0100】因此，改變進行熱分解的原料矽烷的混合種類就能調整高級矽烷的選擇性，能夠根據情況而有目的地得到更多的戊矽烷或丁矽烷。

【0101】把丙矽烷、或者丙矽烷與甲矽烷或乙矽烷的混合氣體作為原料矽烷使用時，存在着高級矽烷的良率達到最高值的熱分解溫度，具備上述最高值的熱分解溫度是375℃。

【0102】圖11示出了根據熱分解溫度的固體粒子的生成情形。

第 13 頁，共 15 頁(發明說明書)

【0103】把丙矽烷、或者丙矽烷與甲矽烷或乙矽烷的混合氣體作為原料矽烷使用時在350°C附近生成固體粒子並且其生成量隨着溫度而開始增加，在400°C則有相當多的原料矽烷轉換成固體粒子，因此反應溫度應該維持在低於400°C的溫度，較佳地，維持在低於375°C的溫度時較有利於製程經濟性。325°C到375°C的熱分解溫度則更佳。

【0104】圖12以曲線圖示出在375°C下單獨使用丙矽烷或者使用50mol%甲矽烷+50mol%丙矽烷或者使用50mol%乙矽烷+50mol%丙矽烷作為原料矽烷時的丁矽烷與戊矽烷良率。如上述圖12所示，相比於單獨使用丙矽烷進行熱分解的比較例3，混合矽烷後進行熱分解的實施例1的高級矽烷良率從12.5wt%提高到14.1wt%，其增幅為13%，把乙矽烷與丙矽烷混合物作為原料矽烷使用時，高級矽烷的良率相比於單獨使用丙矽烷時的情形從12.5wt%增加到18.8wt%，因此得知製備丁矽烷時丙矽烷與乙矽烷的混合物最有效。

【0105】圖13示出了把乙矽烷與丙矽烷的混合氣體作為原料矽烷使用時根據其混合比的高級矽烷的生成物良率分佈。如圖13所示，把乙矽烷與丙矽烷的混合物熱分解製備丁矽烷時，如果把乙矽烷與丙矽烷的混合莫耳比設定為25:75的話生成的丁矽烷為7.4wt%，設定為75:25的話生成的丁矽烷為8.7wt%，與此相比，設定為50:50的話則以11.5wt%的良率生成了丁矽烷，在包含戊矽烷在內的整體高級矽烷的良率也呈現出最高的數值。憑此得知，熱分解生成物的良率不僅受到作為原料矽烷使用的混合氣體中混合氣體的種類的影響，該混合氣體的混合比也會對生成物良率分佈及整體高級矽烷的良率給予影響。

【0106】為了製備高級矽烷，尤其是為了製備丁矽烷，本發明的方法把丙矽烷與乙矽烷以1:1的莫耳比混合後進行熱分解時最佳。

【0107】本發明所屬技術領域中具備通常知識者能夠輕易地對本發明進行簡單變形或修改，這些變形或修改均應闡釋為包含在本發明的領域。

【符號說明】**【0108】**

100：熱分解反應器

200：固體粒子分離裝置

300：第一分離裝置

400：第三分離裝置

500：第二分離裝置

600、700：精煉裝置

610、710：充填裝置

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種調整高級矽烷的選擇性的方法，其中，

把低級矽烷熱分解而製備高級矽烷時，原料矽烷使用兩種以上的低級矽烷的混合物，將該混合物所含低級矽烷的種類加以改變而得以針對所生成的高級矽烷中具備特定矽數的矽烷的選擇性進行調整，

其中兩種以上的低級矽烷係為乙矽烷與丙矽烷或甲矽烷與丙矽烷。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之調整高級矽烷的選擇性的方法，其中該特定矽數為4個，該原料矽烷係為乙矽烷與丙矽烷的混合物。

【第3項】 如申請專利範圍第2項所述之調整高級矽烷的選擇性的方法，其中丙矽烷與乙矽烷係以1:3~3:1的莫耳比混合。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述之調整高級矽烷的選擇性的方法，其中該特定矽數為5個，該原料矽烷係為甲矽烷與丙矽烷的混合物。

【第5項】 如申請專利範圍第4項所述之調整高級矽烷的選擇性的方法，其中甲矽烷與丙矽烷係以1:3~3:1的莫耳比混合。

【第6項】 一種調整選擇性的高級矽烷的製備方法，係使用如申請專利範圍第1項所述之調整高級矽烷的選擇性的方法製備高級矽烷，其包括下列步驟：

(a)按照預設比率把兩種以上的原料矽烷同時投入一熱分解反應器進行熱分解；

(b)在該熱分解反應器所流出的熱分解混合物中清除固體粒子；

(c)把清除了該固體粒子的該熱分解混合物加以冷卻並捕集凝縮物；
及

(d)從所捕集的該凝縮物中分離出高級矽烷，

其中兩種以上的低級矽烷係為乙矽烷與丙矽烷或甲矽烷與丙矽烷。

【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述之調整選擇性的高級矽烷的製備方法，其更包括下列步驟，亦即在該步驟(c)所捕集的該凝縮物中分離出未反應物後，重新再循環到該步驟(a)；讓投入該熱分解反應器內的兩種以上的該原料矽烷的混合比維持一定地調整再循環的未反應物的量後進行再循環。

【第8項】 如申請專利範圍第 6 項所述之調整選擇性的高級矽烷的製備方法，其中該熱分解反應器中的熱分解溫度係為 300°C 到 400°C。

【第9項】 如申請專利範圍第 6 項所述之調整選擇性的高級矽烷的製備方法，其中該熱分解反應器的壓力係為 1bar 到 3bar，該原料矽烷的空速為 50 到 500hr⁻¹。

【第10項】 如申請專利範圍第 6 項所述之調整選擇性的高級矽烷的製備方法，其中，該步驟(a)中的該原料矽烷和選自氮、氬、氫、氫或其混合氣體的稀釋氣體混合後使用，該原料矽烷及該稀釋氣體的混合比調整為 80:20~1:99 莫耳比。

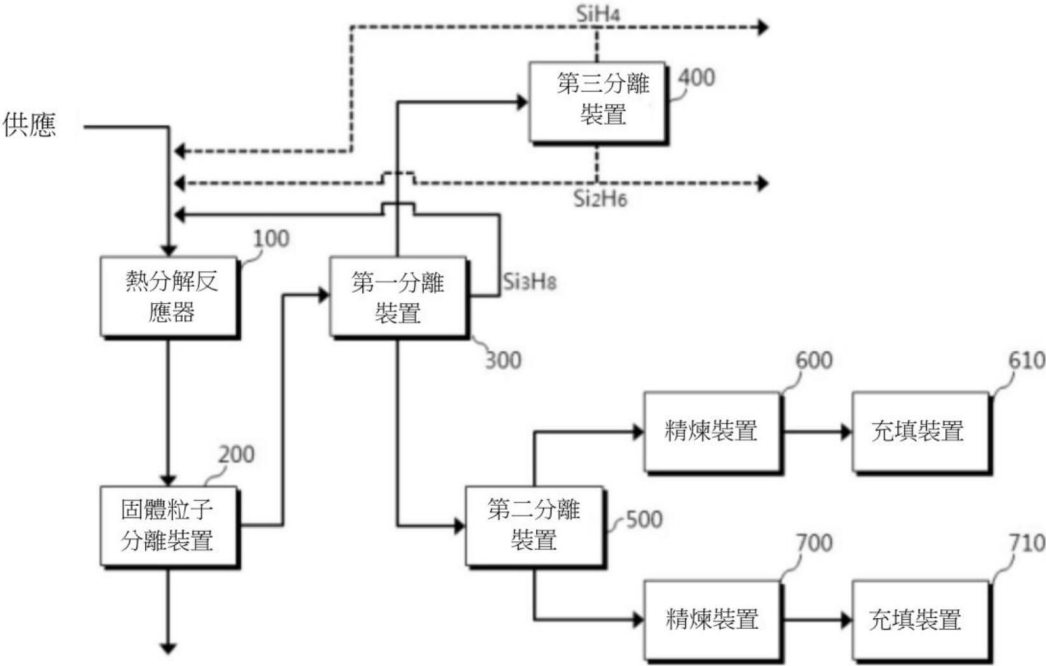


圖 1

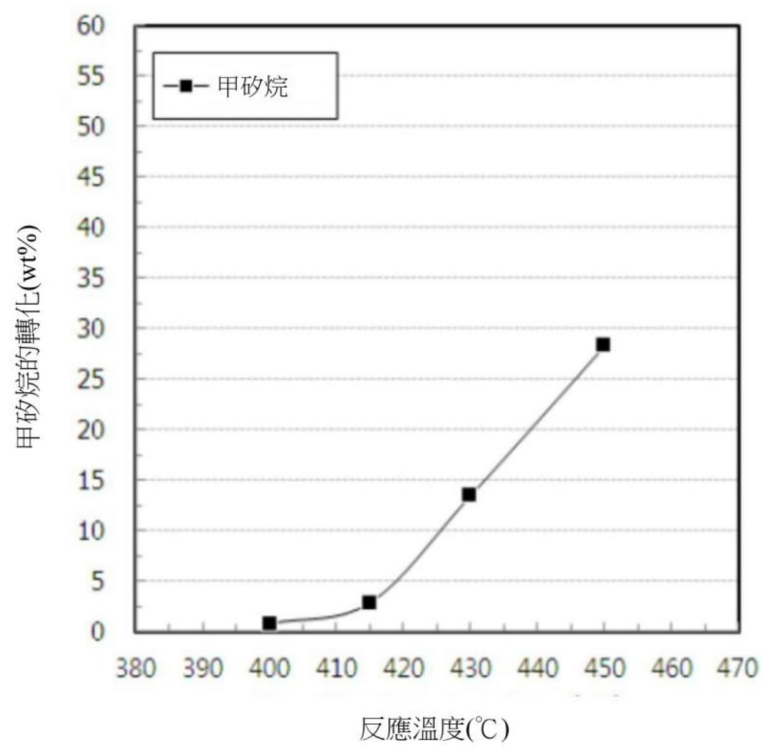


圖 2

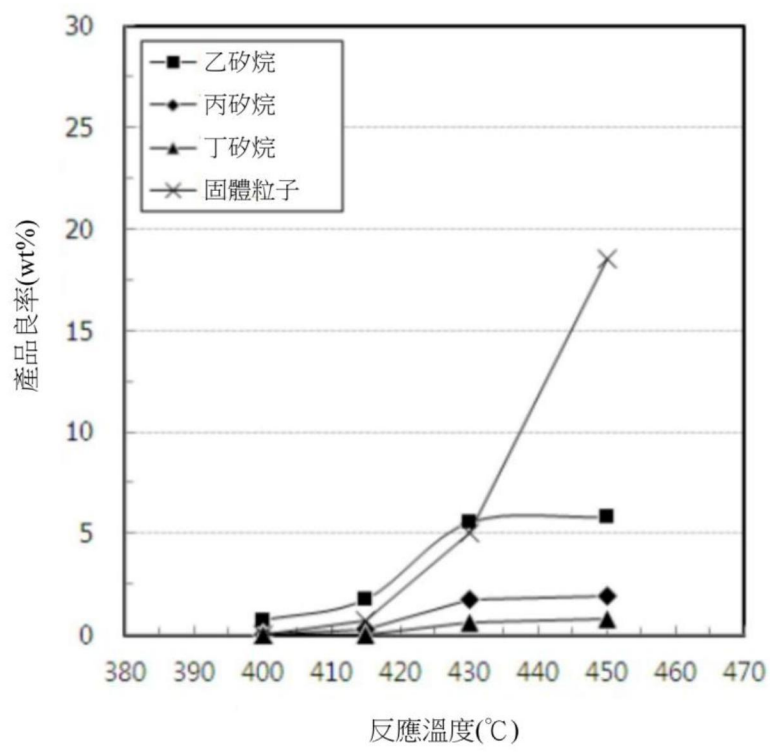


圖 3

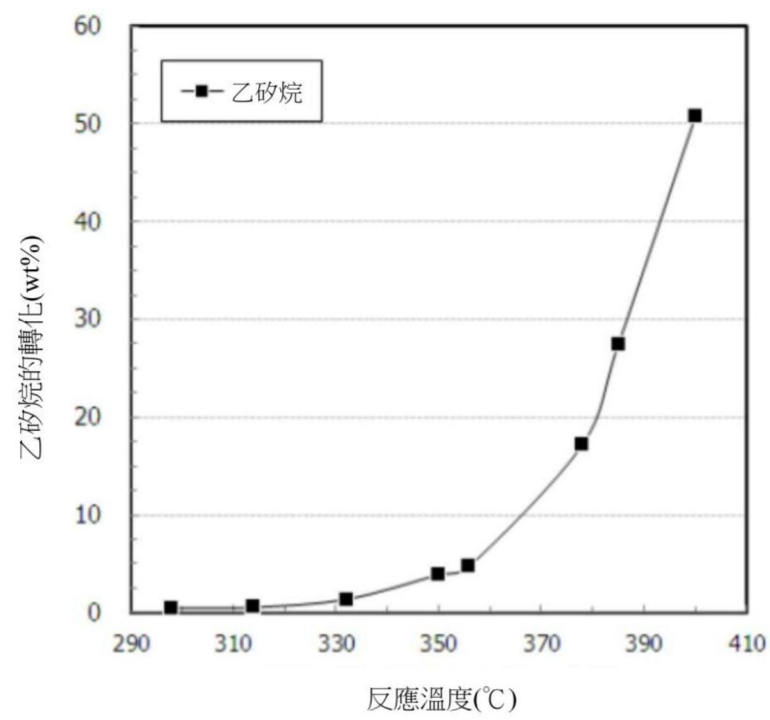


圖 4

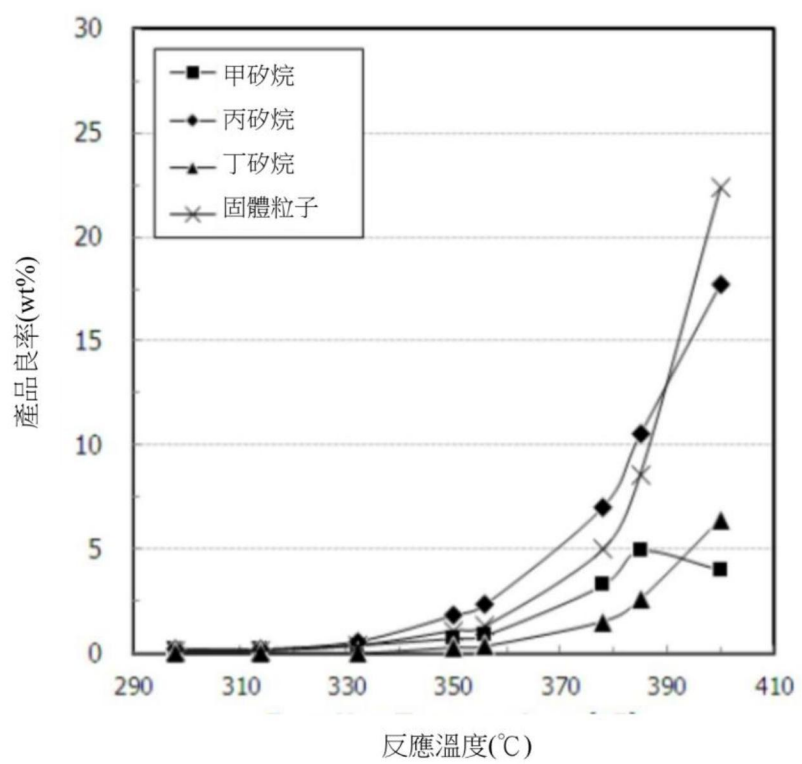


圖 5

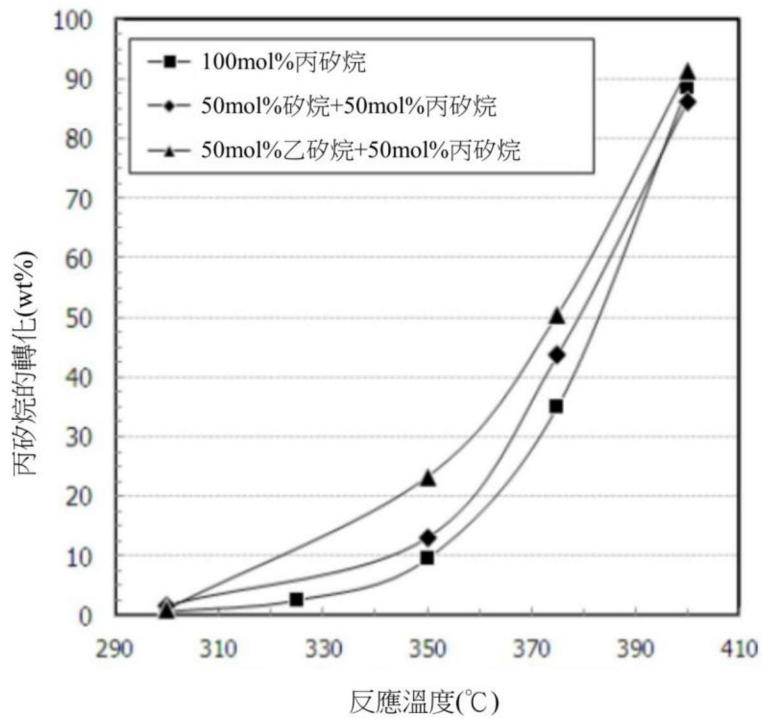


圖 6

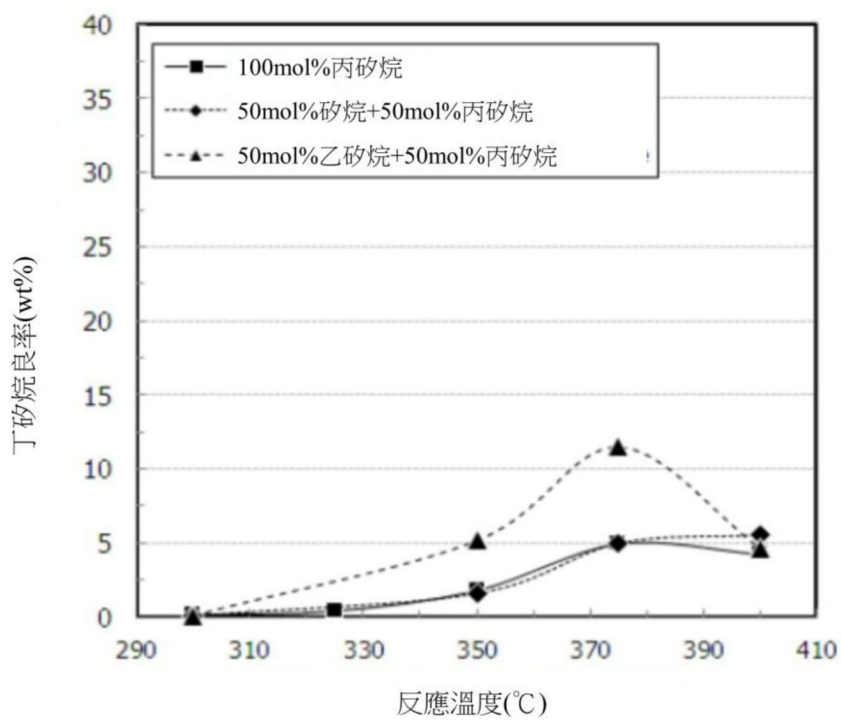


圖 7

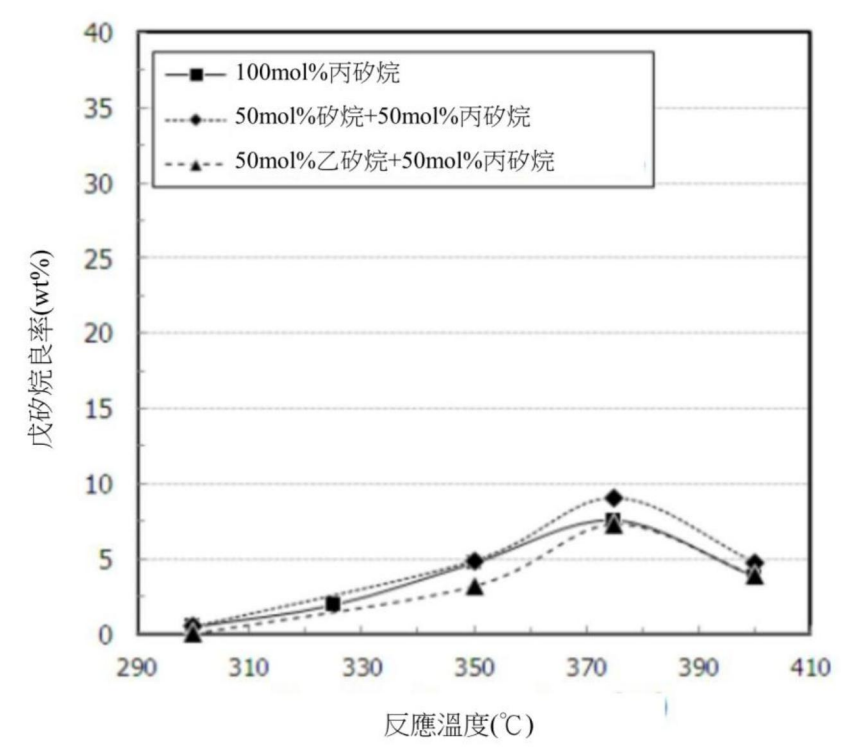


圖 8

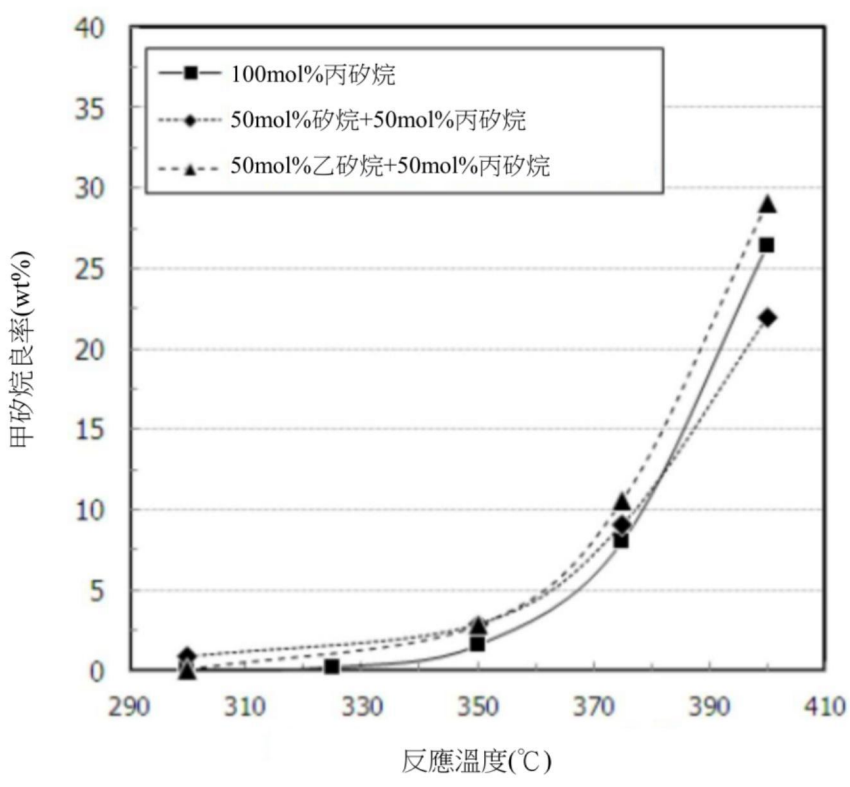


圖 9

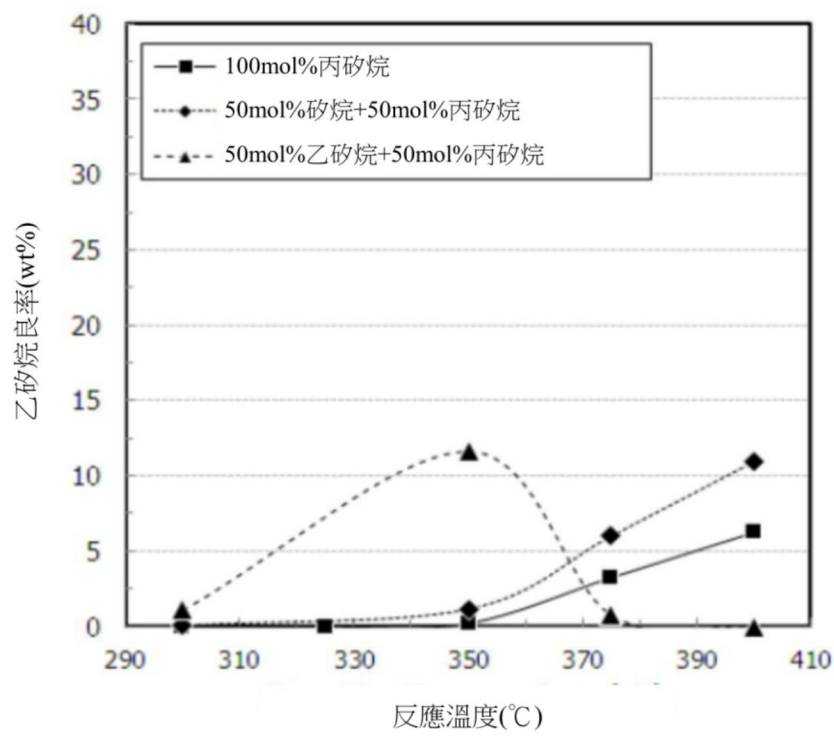


圖 10

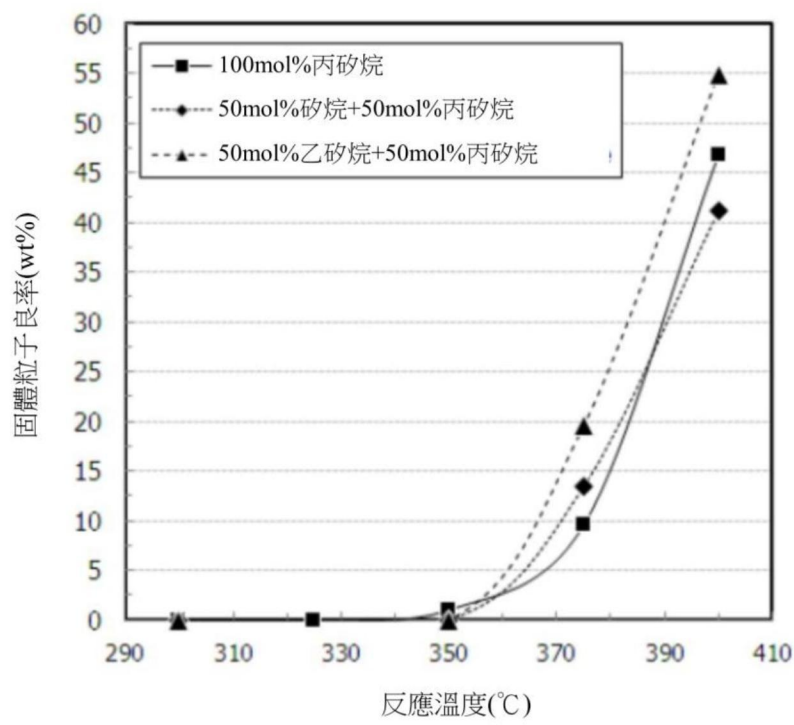


圖 11

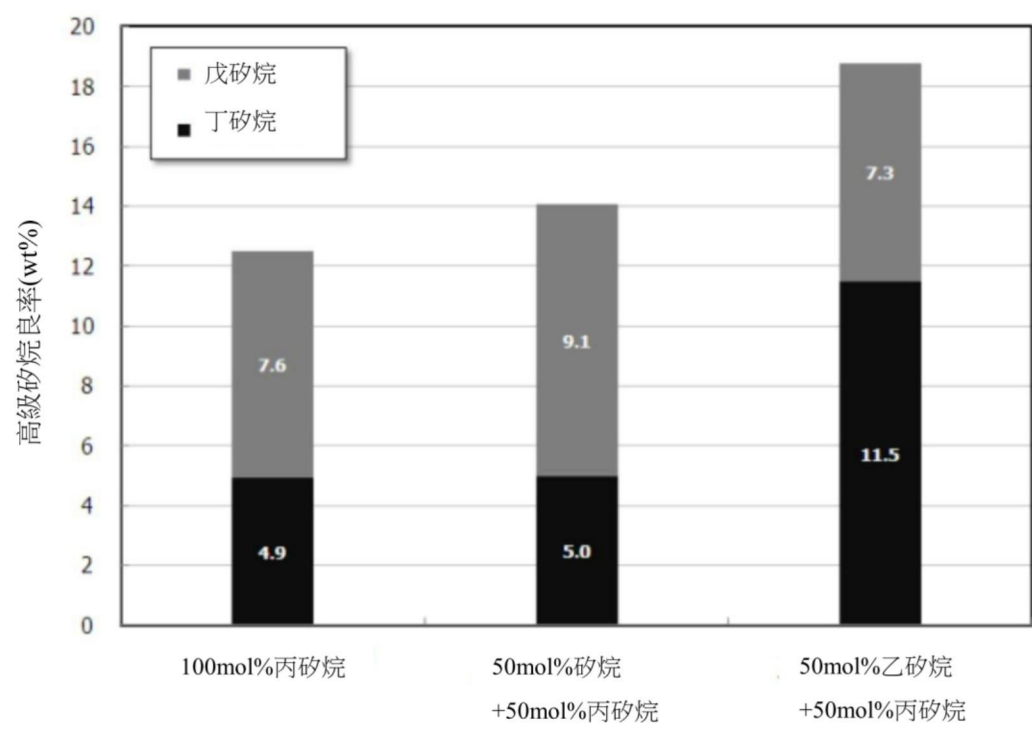


圖 12

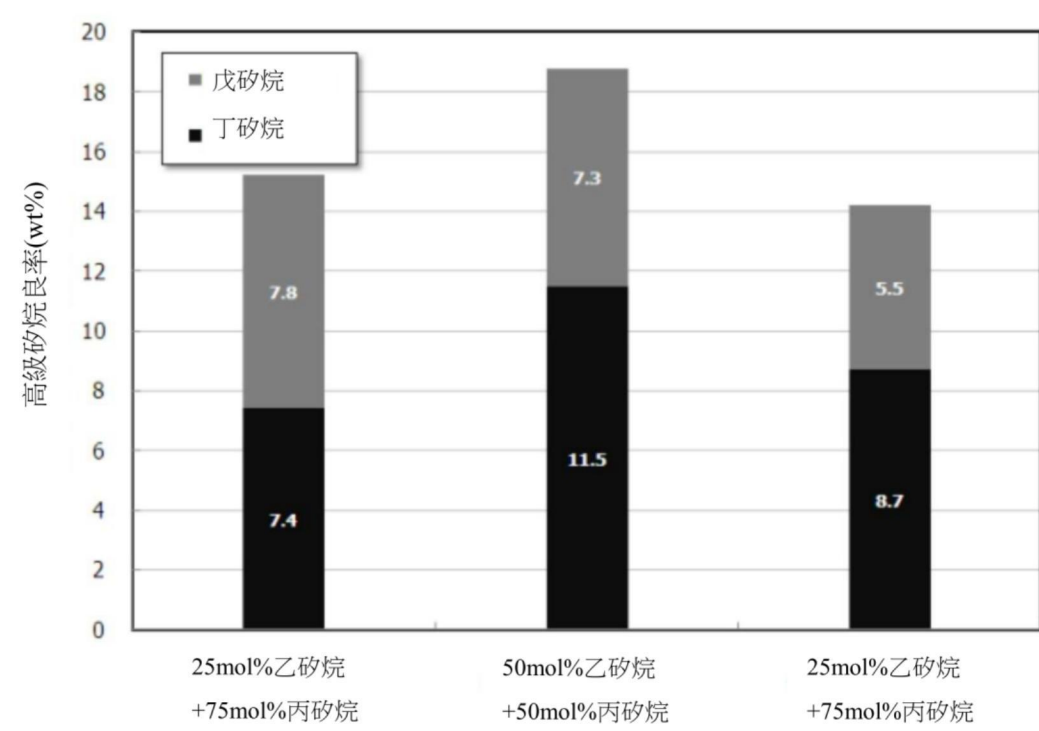


圖 13