



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471076 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201080035441. 5

代理人 王海川 穆德骏

(22) 申请日 2010. 07. 07

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C01B 33/107(2006. 01)

2009-187302 2009. 08. 12 JP

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 2009/0068081 A1, 2009. 03. 12, 全文.

2012. 02. 10

US 3252752 A, 1966. 05. 24, 第 2 栏第 26-37

(86) PCT国际申请的申请数据

行, 第 3 栏第 64 行 - 第 4 栏第 40 行.

PCT/JP2010/004441 2010. 07. 07

CN 1807433 A, 2006. 07. 26, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101065324 A, 2007. 10. 31, 全文.

W02011/018875 JA 2011. 02. 17

审查员 白璐

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 永井直树 清水孝明 上原克浩

久保田透

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

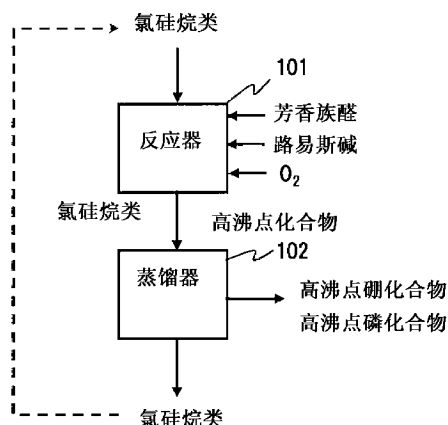
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

氯硅烷类的提纯方法

(57) 摘要

本发明提供了一种从含有硼杂质和磷杂质的氯硅烷类获得高纯度氯硅烷类的方法。基于如下发现, 所公开的方法将具有掩蔽效果的路易斯碱添加至氯硅烷类中; 通过添加芳香族醛而提纯氯硅烷类时固体副产物形成的原因是由铁离子或锈状铁造成的催化反应。路易斯碱的实例包括含硫化合物和烷氧基硅烷。含硫化合物优选为由式 $R-S-R'$ (其中 R 是包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烷基; R' 是包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烷基, 或者由包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烷基取代的羰基; 且 R 和 R' 中的碳原子的总数为 7 以上) 表示的化合物, 且烷氧基硅烷优选为由式 $R_xSi(OR')_{4-x}$ (其中 R 和 R' 各自表示碳原子数为 1 至 20 的烷基, 且 x 是 0、1、2 或 3) 表示的化合物。

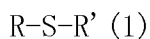


1. 一种氯硅烷类的提纯方法,其中使用芳香族醛作为杂质除去剂,并添加非亲核性路易斯碱作为固体副产物形成抑制剂,并且其中,

所述固体副产物形成抑制剂包含至少一种烷氧基硅烷。

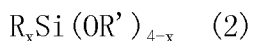
2. 根据权利要求 1 所述的氯硅烷类的提纯方法,其中所述固体副产物形成抑制剂包含至少一种含二价硫的化合物。

3. 根据权利要求 2 所述的氯硅烷类的提纯方法,其中所述含二价硫的化合物是由下式 (1) 表示的化合物:



其中 R 是包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烃基;R' 是包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烃基,或者由包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烃基取代的羰基;且 R 和 R' 中的碳原子的总数为 7 以上。

4. 根据权利要求 1 所述的氯硅烷类的提纯方法,其中所述烷氧基硅烷是由下式 (2) 表示的化合物:



其中 R 和 R' 各自为碳原子数为 1 至 20 的烷基,且 x 是 0、1、2 或 3。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的氯硅烷类的提纯方法,其中所述氯硅烷类包括三氯硅烷 ($HSiCl_3$)。

氯硅烷类的提纯方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氯硅烷类的提纯方法,更特别地,涉及通过从含有硼杂质和磷杂质的氯硅烷类中除去杂质而获得高纯度氯硅烷类的方法。

背景技术

[0002] 一般地,用作用于制造半导体等的原料的多晶硅需要高纯度。因此,需要用作用于制造多晶硅的原料的氯硅烷类应具有非常高的纯度。例如,当硼和磷作为杂质包含在氯硅烷类中时,即使非常少量的这些杂质也会明显影响多晶硅的电性能(电阻率)。因此,提供一种将包含在氯硅烷类中的硼杂质和磷杂质有效除去的技术是有实际意义的。

[0003] 通常,通过已知方法从含有相对大量的杂质的冶金级硅(所谓的金属级硅,下文称为“金属硅”)而获得粗氯硅烷类,且通过蒸馏等将由此获得的粗氯硅烷类进一步提纯至高纯度以获得氯硅烷类。然而,由于硼和磷在金属硅中的含量按照元素换算通常为几百 ppb 至几百 ppm 的等级,所以在提纯粗氯硅烷类的过程中,未将这些杂质充分除去,且在最终获得的氯硅烷类中可能仍残留硼和磷而作为杂质。这些残留的杂质可能引起问题。

[0004] 为了获得粗氯硅烷类,众所周知如下方法,其中在催化剂的存在下使金属硅与氯化氢接触以氯化金属硅,并对所得产物进行蒸馏(例如,参考日本特开平 2005-67979 号公报(专利文献 1))。粗氯硅烷类是指该蒸馏中的馏分,且通常是选自二氯硅烷、三氯硅烷和四氯硅烷的一种或两种以上氯硅烷的混合物。

[0005] 包含在金属硅中的硼杂质和磷杂质在制造粗氯硅烷类的同时被氯化,并以具有各种结构的化合物的形式混入到粗氯硅烷类中。对这种粗氯硅烷类进行提纯以获得氯硅烷类,但是在蒸馏步骤中,难于分离和除去沸点接近于最终要获得的氯硅烷类的沸点的化合物。硼化合物和磷化合物由此可能作为杂质而混入到(残留在)蒸馏馏分中。如果使用这种氯硅烷类制造多晶硅,则会将硼和磷引入到多晶硅中,从而导致不能获得具有期望性能的多晶硅的结果。

[0006] 通过一般的蒸馏方法难以除去包含在粗氯硅烷类中的作为杂质的硼和磷的主要原因是这些杂质以具有低沸点的化合物的形式存在。具体地,尽管在粗氯硅烷类中的硼和磷可采用各种氢化物或氯化物的形式,但是硼和磷通常分别以具有低沸点的三氯化硼(BCl_3)和三氯化磷(PCl_3)的形式存在。然而,一般的蒸馏方法不能将这种挥发性化合物从氯硅烷类中容易地除去至多晶硅为了具有期望性能所需要的非常低的浓度水平。

[0007] 在这种情况下,提出了各种方法以作为降低粗氯硅烷类或氯硅烷类中的硼杂质和磷杂质的含量的方法(氯硅烷类的提纯方法)。例如,D. R. D 等人的国际专利申请 1983-500895 的国家公开(专利文献 2)提出了一种方法,所述方法包括:在高温条件下将少量的氧引入到氯硅烷类中以使得所述氯硅烷类与氧发生反应而形成复合物;使所述复合物与硼杂质和磷杂质发生反应以生成新的复合物;以及在氯硅烷类的蒸馏步骤中将所述新的复合物分离,从而获得具有低杂质浓度的氯硅烷类。

[0008] 此外,F. A. Pohl 等人的美国专利 3,126,248(专利文献 3)提出了一种方法,所述

方法包括：生成包含具有孤电子对的元素的有机物如苯甲醛和戊内酯与硼杂质的加合物；然后对所得的混合物进行蒸馏以除去杂质。

[0009] 此外，相同发明人的美国专利 3, 252, 752 (专利文献 4) 报道了一种方法，所述方法包括：利用固定在吸附剂如活性炭和硅胶上的苯甲醛、丙腈等捕捉并除去硼杂质。

[0010] 另一方面，日本特开 2009-62213 号公报 (专利文献 5) 报道了，当通过在芳香族醛的存在下引入氧来对含有硼杂质和磷杂质的氯硅烷类进行处理时，可以同时将硼杂质和磷杂质转化为高沸点化合物，并可以在氯硅烷类的蒸馏期间将其容易地除去，而不需要如在专利文献 2 中公开的方法中那样使用高温。

[0011] 专利文献 5 中公开的使用芳香族醛除去杂质的方法使得可以将杂质转化为高沸点化合物、可以抑制源自单一蒸发器或蒸馏塔的底部的杂质的蒸馏、且可以将杂质浓缩并以高浓度除去，由此使得伴随废弃物的三氯硅烷的量减少。因此，该方法在成本上也具有优势。

[0012] 然而，作为本发明人研究的结果，发现当利用芳香族醛处理大量的氯硅烷类时，可能在管道或滤器中新生成源自醛化合物的固体，且所述固体可能干扰包含提纯装置的提纯系统的控制。

[0013] 特别地，在包含浓缩的芳香族醛的溶液发生滞留的地方如用于从蒸馏釜排出残渣的管道中，固体产生变得显著而堵塞管道或滤器，这将需要根据情况拆卸管道以实施固体除去操作。此外，如果通过降低浓缩率而稍微降低残渣中醛化合物的浓度以缓解固体的上述坏影响，则作为提纯的目标化合物的氯硅烷类的丢弃量会增大。因此，浓缩率的降低是不实用的。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献 1：日本特开平 2005-67979 号公报

[0017] 专利文献 2：日本特表昭 58-500895 号公报

[0018] 专利文献 3：美国专利第 3, 126, 248 号说明书

[0019] 专利文献 4：美国专利第 3, 252, 752 号说明书

[0020] 专利文献 5：日本特开 2009-62213 号公报

发明内容

[0021] 技术问题

[0022] 鉴于这种问题而完成了本发明，本发明的目的是提供一种技术，所述技术在通过添加芳香族醛而进行的氯硅烷类的提纯方法中，抑制蒸馏期间的固体产生以防止管道和滤器的闭塞，从而简化提纯系统的运行控制。

[0023] 技术方案

[0024] 为了解决这种问题，本发明的氯硅烷类的提纯方法的特征在于，使用芳香族醛作为杂质除去剂并添加非亲核性路易斯碱作为固体副产物形成抑制剂。

[0025] 众所周知，作为固体副产物形成抑制剂的非亲核性路易斯碱在分子中包含具有显示路易斯碱性的非共用电子对的原子，且其是不会导致对氯硅烷类的硅原子的亲核取代反应的分子。优选地，所述固体副产物形成抑制剂包含至少一种或多种含二价硫的化合物，如

由 R-S-R' 表示的化合物,其中 R 是包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烷基; R' 是包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 2 的烷基,或者由包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烷基取代的羰基;且 R 和 R' 中的碳原子的总数为 7 以上。

[0026] 所述固体副产物形成抑制剂可包含至少一种或多种烷氧基硅烷。

[0027] 所述烷氧基硅烷的实例包括由 $R_xSi(OR')_{4-x}$ 表示的化合物,其中 R 和 R' 各自为碳原子数为 1 至 20 的烷基,且 x 是 0、1、2 或 3。

[0028] 此外,所述氯硅烷类的实例包括三氯硅烷 ($HSiCl_3$)。

[0029] 基于如下发现,在本发明中将具有掩蔽效果的路易斯碱添加至氯硅烷类中:通过添加芳香族醛而提纯氯硅烷类时固体产生(副产物形成)的原因是由铁离子或锈状铁造成的催化反应。这使得本发明可提供一种技术,所述技术抑制了蒸馏期间的固体产生以防止管道和滤器的闭塞,从而简化了提纯系统的运行控制。

附图说明

[0030] 图 1 是用于说明本发明的氯硅烷类的提纯方法的步骤的第一实例的图。

[0031] 图 2 是用于说明本发明的氯硅烷类的提纯方法的步骤的第二实例的图。

具体实施方式

[0032] 下文中,将参考附图描述本发明的氯硅烷类的提纯方法。

[0033] 本发明人已经广泛地研究了通过添加芳香族醛而在氯硅烷类的提纯中在蒸馏期间产生的固体的抑制。结果,本发明人发现,固体产生(副产物形成)的原因是由源自蒸馏装置、管道等的材料的铁离子或锈状铁造成的催化反应。此外,本发明人发现,可以通过抑制上述催化反应来抑制上述固体副产物形成,从而完成了本发明。

[0034] 根据本发明人的研究,在通过使用芳香族醛作为非常少量杂质的除去剂而在用于制造提纯的氯硅烷类的装置中提纯氯硅烷类时,在烧瓶实验等中未产生的固体作为副产物而形成。这些固体的产生是由于源自蒸馏设备、管道等的材料的铁离子或锈状铁的催化反应。

[0035] 即,制造设备如蒸馏设备通常由铁或不锈钢制成。因此,痕量的铁离子或锈状铁不可避免地混入到用于提纯化合物如氯硅烷类的实用规模的提纯设备中。随后,这种铁离子或锈状铁在生成副产物固体的反应中充当催化剂。

[0036] 根据本发明人的研究如副产物分析,推断上述固体的副产物形成路线主要包括以下两条路线。

[0037] 副产物形成的第一路线是其中芳香族醛 ($PhCHO$) 与氯硅烷类发生反应而生成 $PhCHCl_2$ 和具有硅氧烷键的化合物即硅石 (silica) 固体的路线,如下式中所示。

[0038] 首先,根据 Fe^{n+} 或铁锈参与的以下反应式 1 生成 $HCl_2SiOSiHCl_2$ 。

[0039] $PhCHO + 2HSiCl_3 \rightarrow PhCHCl_2 + HCl_2SiOSiHCl_2$ (反应式 1)

[0040] 在上述反应式 1 中生成的 $HCl_2SiOSiHCl_2$ 按照 Fe^{n+} 或铁锈参与的以下反应式 2 与 $PhCHO$ 和 $HSiCl_3$ 发生反应。

[0041] $PhCHO + HSiCl_3 + HCl_2SiOSiHCl_2 \rightarrow PhCHCl_2 + HCl_2SiOSiHClOSiHCl_2$ (反应式 2)

[0042] 因此, Fe^{n+} 或铁锈参与的上述反应可由以下反应式 3 表示。

[0043] $n\text{PhCHO} + (n+1)\text{HSiCl}_3 \rightarrow n\text{PhCHCl}_2 + \text{HCl}_2\text{Si}(\text{OSiHCl})_{n-1}\text{OSiHCl}_2$ (反应式 3)

[0044] 第二副产物形成路线是其中由 PhCHO 与氯硅烷生成的 PhCHCl_2 与氢氯硅烷发生反应而生成 PhCH_2Cl , 且 PhCH_2Cl 或残余的 PhCHCl_2 进行弗里德-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 反应而生成苯叉基聚合物固体的路线, 如下式中所示。

[0045] 首先, 在 Fe^{n+} 或铁锈参与的以下反应式 4 中生成 PhCH_2Cl 。

[0046] $\text{PhCHCl}_2 + \text{HSiCl}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{Cl} + \text{SiCl}_4$ (反应式 4)

[0047] 在上述反应式 4 中生成的 PhCH_2Cl 按照 Fe^{n+} 或铁锈参与的以下反应式 5 与 PhCHRCI 发生反应。

[0048] $\text{PhCH}_2\text{Cl} + \text{PhCHRCI} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{-PhCHR} + \text{HCl}$ ($\text{R}:\text{H}$ 或 Cl) (反应式 5)

[0049] 因此, Fe^{n+} 或铁锈参与的上述反应可由以下反应式 6 表示。

[0050] $n\text{PhCHRCI} \rightarrow \text{PhCHR} - (\text{PhCHR})_{n-2} - \text{PhCHRCI} + (n-1)\text{HCl}$ ($\text{R}:\text{H}$ 或 Cl) (反应式 6)

[0051] 在上述第一和第二副产物形成路线中, 铁以作为路易斯酸催化剂参与。因此, 为了防止副产物形成, 将具有掩蔽效果的路易斯碱添加至氯硅烷类中是有效的。将路易斯碱添加至氯硅烷类中可抑制由铁离子或锈状铁造成的催化反应, 由此能够抑制固体副产物形成。

[0052] 作为这种固体副产物形成抑制剂的亲核性路易斯碱包含至少一种或多种含二价硫的化合物。含二价硫的化合物可有效地抑制固体副产物形成, 并且劣化氯硅烷类的品质的风险低。

[0053] 具体实例包括由 $\text{R-S-R}'$ 表示的含二价硫的化合物, 其中 R 是包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烃基; R' 是包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烃基, 或由包含脂肪族或芳香族骨架的碳原子数为 1 至 20 的烃基取代的羰基; 且 R 和 R' 中的碳原子的总数为 7 以上。

[0054] 由 R 表示的烃基可以是脂肪族基团或芳香族基团, 或者可以是具有芳香环作为取代基的烷基或具有烷基取代基的芳香环。烃基可包括碳原子数为 1 至 20 的直链、支链或环状烷基, 其可包含不饱和键。芳香族基团可包括苯基、萘基和蒽基。此外, 具有芳香环作为取代基的烷基可包括苄基和 2-苯基乙基。

[0055] 上式中的 R' 可选自由 R 表示的相同范围, 或者可以是如上所述由 R 取代的羰基 ($-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$)。在这种情况下, 由通式 $\text{R-S-R}'$ 表示的化合物是所谓的硫酯化合物。

[0056] 在由上述通式 $\text{R-S-R}'$ 表示的化合物中可以以低价大量获得且实用的化合物可包括甲基苯基硫醚、二苯基硫醚和乙酸苯基硫酯 (phenylacetate thioester)。

[0057] 通过由通式 $\text{R-S-R}'$ 表示的化合物防止固体副产物形成的功能不受 R 和 R' 本身的尺寸而大大影响, 且所述化合物可选自宽的范围。然而, 为了充当路易斯碱, 优选的是, 硫原子 (S) 的取代基体积不太大。因此, 当 R 和 R' 均为烃基时, 优选的是, 它们的至少一个为具有与硫原子结合的碳原子的甲基或亚甲基。

[0058] 根据本发明人进行的模型实验, 通过上述第一副产物形成路线, 添加至少一种烷氧基硅烷以抑制固体副产物形成也是有效的。

[0059] 烷氧基硅烷的具体实例可包括由 $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR}')_{4-x}$ 表示的烷氧基硅烷, 其中 R 和 R' 各自为碳原子数为 1 至 20 的烷基, 且 x 是 0、1、2 或 3。

[0060] 可容易地获得且实用的这种烷氧基硅烷的实例包括 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 。

[0061] 根据本发明人进行的模型实验,结果显示,尽管烷氧基硅烷类对于通过上述第一副产物形成路线来抑制固体副产物形成是有效的,但是烷氧基硅烷类通过第二副产物形成路线来抑制固体副产物形成的效果不那么高。然而,烷氧基硅烷类具有以下优选特性。

[0062] 即,如上所述,为了充当路易斯碱,优选的是,硫原子(S)的取代基体积不太大。因此,当该取代基体积稍大时,防止固体副产物形成的效果可能不充分。例如,根据本发明人进行的模型实验,当使用二苯基硫醚作为固体副产物形成抑制剂长时间处理苯甲醛和三氯硅烷时,会形成少量固体。根据模型实验,当使用两侧均具有体积比较大的取代基的硫醚类如二苯基硫醚作为固体副产物形成抑制剂时,通过上述第一副产物形成路线抑制固体副产物形成的能力降低。然而,已经发现,通过组合使用通过第一副产物形成路线抑制固体副产物形成的效果强的烷氧基硅烷类与二价硫化物,可有效地抑制固体副产物形成。

[0063] 其中使用芳香族醛作为杂质除去剂并添加路易斯碱作为固体副产物形成抑制剂的本发明的氯硅烷类的提纯方法可特别用于氯硅烷(HSiCl_3)的提纯,并使得可高效地制造高纯度多晶硅。

[0064] 图1是用于说明本发明的氯硅烷类的提纯方法中的步骤的第一实例的图。将含有硼杂质和磷杂质的氯硅烷类以及氧进料至反应器101中,其中在添加芳香族醛作为杂质除去剂并添加路易斯碱作为固体副产物形成抑制剂的环境下使硼杂质和磷杂质与氧发生反应,并将硼杂质和磷杂质转化为高沸点化合物。将在反应器101中处理之后的氯硅烷类(以及硼和磷的高沸点化合物)排出至蒸馏器102中,并将氯硅烷类与硼和磷的高沸点化合物分离,从而提纯氯硅烷类。

[0065] 在本发明中,不仅三氯硅烷,其他的氯硅烷类如二氯硅烷和四氯硅烷也可以作为提纯的对象。

[0066] 此外,在本发明中作为提纯对象的氯硅烷类的实例包括宽范围的氯硅烷类,如通过金属硅与HCl的反应而作为副产物形成的粗氯硅烷类(这种氯硅烷类通常除了三氯硅烷之外还包含二氯硅烷和四氯硅烷),通过粗氯硅烷类的蒸馏而从中除去了高沸点成分的氯硅烷类或从中除去了低沸点成分的氯硅烷类,以及经相对高度提纯的三氯硅烷部分。这些氯硅烷类中的任一种都是本发明的对象。

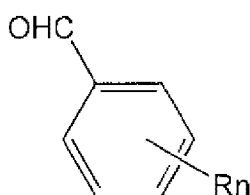
[0067] 应注意,条件如反应器101中的处理温度可以与专利文献5(日本特开2009-62213号公报)中所述的那些相同。

[0068] 在芳香族醛的存在下进行反应器101中的反应,且可以使用苯甲醛衍生物如苯甲醛作为芳香族醛。

[0069] 本发明中使用的芳香族醛的合适实例包括由以下化学式表示的苯甲醛衍生物。

[0070] (式1)

[0071]



[0072] 应注意,在以上化学式中,R是碳原子数为1至30的直链、支链或环状烷基,或者可以由碳原子数为1至30的直链、支链或环状烷基取代的苯基,且n为0、1、2或3。优选地,R是甲基或乙基,且n是0、1或2。

[0073] 其中,n为0的苯甲醛是特别优选的。n为0的苯甲醛具有包括如下的几个优点:具有优异的经济性,因为其低价且由于其分子量低而使得每摩尔的用量可比较小。此外,所述优点包括具有容易的操作性,因为其在常温下为液体、具有比较高的沸点(178℃)且还具有优异的安全性。此外,所述优点包括与硼杂质的高反应性以及对于磷杂质与氧分子的反应的高催化效果。

[0074] 芳香族醛的添加量不受特别限制,但是相对于硼和磷杂质的总摩尔数,优选为以摩尔计1至1000倍,特别优选以摩尔计1至100倍。如果所述量为以摩尔计1倍以下,则杂质可能残留,且如果所述量为以摩尔计1000倍以上,则可能是经济不利的。

[0075] 上述固体副产物形成抑制剂不仅可用于在蒸馏期间防止固体副产物形成的方法中,还可以用于在蒸馏残液的输送期间防止固体副产物形成的方法中。尽管在蒸馏期间促进了副产物形成反应,但是当在比较短时间内进行分批蒸馏时可在一定程度上避免固体形成。然而,在用于处理蒸馏残液的管道等中,高浓度芳香族醛化合物相关衍生物的滞留是不可避免的。因此,当将上述固体副产物形成抑制剂用于防止蒸馏期间的固体副产物形成时,优选的是,将抑制剂预先与芳香族醛混合并随后用于后述的杂质除去反应中。然而,当将其特定添加至蒸馏残液滞留的地方如管道和废液槽中以防止固体副产物形成时,可单独将其添加至反应后的反应器、用于输送的管道以及槽中。

[0076] 尽管可以将使用芳香族醛的氯硅烷类的提纯方法用作除去硼杂质而不会导致含有氧的方法,但是通过将芳香族醛和含氧气体两者引入到氯硅烷类中以处理所述氯硅烷类可在低温下将磷杂质转化为高沸点化合物。用于将磷化合物转化至高沸点化合物的反应的温度不受特别限制,但其优选为0℃至150℃。如果所述温度低于0℃,则用于将磷化合物转化为高沸点化合物的反应的效率下降。此外,如果所述温度高于150℃,则芳香族醛可能导致副反应或引起安全性的问题。因此,这些温度是不优选的。

[0077] 利用芳香族醛处理氯硅烷类的混合时间不受特别限制,但当采用分批法时其优选为几分钟至24小时。应注意,当通过半连续法或连续法对氯硅烷类进行反应时,可任意选择被处理的混合物在反应器中的滞留时间。

[0078] 此外,尽管可以以液态或气态将氯硅烷类与氧混合,但是当将氯硅烷类与芳香族醛混合时,所述混合优选以液态进行。应注意,当将含氧气体的混合物或芳香族醛的混合物引入到液体氯硅烷类中时,可以将所述混合物供应至液体中或供应至液体表面而没有任何特别限制。

[0079] 为了提高含氧气体或芳香族醛与包含在氯硅烷类中的硼和磷杂质的反应效率,在反应器101中的混合期间或滞留期间全部混合物优选处于搅拌或振动的状态。应注意,在上述操作中,可选择分批法、半连续法和连续法中的任一种,且操作方法不受特别限制。

[0080] 蒸馏器102可以是已知的蒸馏装置。应注意,可以任选地经由反应器101对通过蒸馏获得的氯硅烷类进行循环以重复杂质的除去以及蒸馏。这里,图1说明了经由单一反应器101对氯硅烷类进行循环的步骤的实例,但是不用说,可以设置附加的反应器和蒸馏器以重复提纯。

[0081] 此外,如图 2 中所示,通过设置多个蒸馏器,可以提供从提纯后的氯硅烷类中分离特定氯硅烷(三氯硅烷)的步骤。此外,可经由反应器 101 对通过分离获得的三氯硅烷进行循环。

[0082] 总之,提供蒸馏步骤的主要目的是除去硼和磷杂质,或者兼具从氯硅烷类中分离特定氯硅烷(例如,三氯硅烷)的目的。

[0083] 关于上述蒸馏方法,可选择已知的装置和方法而没有特别限制。例如,可任意选择蒸馏塔的种类、蒸馏段的数目、蒸馏塔塔板的数目等。此外,可选择填充塔和板式塔中的一种作为蒸馏塔。此外,可选择分批法、半连续法和连续法中的任一种作为蒸馏方法。

[0084] 在分批法的情况下,可将含氧气体和芳香族醛两者引入到蒸馏釜中的含有硼和磷杂质的氯硅烷类中以同时处理两种杂质,随后可以将所得混合物原样移至蒸馏操作。此外,在连续法的情况下,可预先将含氧气体和芳香族醛两者引入到单独反应器中的氯硅烷类中以同时处理两种杂质,随后可以将所得混合物连续输送至蒸馏釜或蒸馏塔中以对氯硅烷类进行蒸馏。

[0085] 然而,当目的在于提高氯硅烷类的回收利用率时,可以将从氯硅烷类中分离并除去已转化为高沸点化合物的硼和磷杂质的蒸馏步骤加入到整个步骤中的任意部分中。在蒸馏步骤中,由于将由氯硅烷类中的硼和磷杂质转化的高沸点化合物从氯硅烷类中分离并作为蒸馏残渣而残留在蒸馏釜中,所以根据所选的蒸馏方法将这些化合物从体系中排出。而且,由于在蒸馏残渣中还含有未反应的芳香族醛,所以以相同方式对其进行处理。在这种情况下,当在蒸馏期间使用本发明的上述固体副产物形成抑制剂时,通过抑制剂的效果而在上述反应/提纯步骤中抑制固体副产物形成。因此,即使相对于传统方法大大提高了浓缩率,残渣的量也会少,且随着残渣的排出而排出的氯硅烷类的量可大大减少。

[0086] 在蒸馏之后,蒸馏残液通过用于源自蒸馏釜的废液的管道,先储存在废液槽中,然后对其进行去毒反应,随后将其丢弃。当在该阶段使用本发明的固体副产物形成抑制剂时,优选将上述固体副产物形成抑制剂添加至蒸馏后的蒸馏残液中,随后将所得的蒸馏残液输送至废液槽。可以使用替代方法,其中将抑制剂单独添加至固体的附着特别出现问题的区域,如滤器或槽。

[0087] 实施例 1

[0088] 为了掩蔽参与形成副产物固体的反应的铁,添加了含硫化合物以确认作为固体副产物形成抑制剂的效果。

[0089] 具体地,将 1g 的 PhCHO 、 PhCH_2Cl 或 PhCHCl_2 和 2g 的 SPh_2 、 CH_3SPh 或 CH_3COSPh 添加至 HSiCl_3 (20g) 中,并向其中进一步添加 0.01g 的 FeCl_3 以作为催化剂物质。将这些试样置于密封容器中,并在常温下静置一周以检测固体副产物形成的状态。将结果示出于表 1 中。

[0090] 表 1

[0091]

	SPh ₂			CH ₃ SPh			CH ₃ COSPh		
PhCHO	○	×	×	○	×	×	○	×	×
PhCH ₂ Cl	×	○	×	×	○	×	×	○	×
PhCHCl ₂	×	×	○	×	×	○	×	×	○
FeCl ₃	○	○	○	○	○	○	○	○	○
固体副产物形成	是	否	否	否	否	否	否	否	否

[0092] ○ :添加 × :未添加

[0093] 根据表 1 中所示的结果,在上述 9 个试样中,在添加 PhCHO 和 SPh₂ 的试样以外的试样中未观察到固体副产物形成。这些结果显示,利用含硫化合物如 CH₃SPh 和 SPh₂ 有效地抑制了其中 PhCH₂Cl 和 PhCHCl₂ 在 Fe 的存在下发生聚合的弗里德-克拉夫茨聚合,且在一些情况下所述抑制效果对于硅氧烷聚合可能不充分。

[0094] 比较例 1

[0095] 将 1g 的 PhCH₂Cl 或 PhCHCl₂ 添加至 HSiCl₃ (20g) 中,并向其中进一步添加 0.01g 的 FeCl₃ 以作为催化剂物质。即,未添加含硫化合物。将这些试样置于密封容器中,并在常温下静置一周以检测固体副产物形成的状态。将结果示出于表 2 中。

[0096] 表 2

[0097]

	未添加[含硫化合物]	
PhCH ₂ Cl	○	×
PhCHCl ₂	×	○
FeCl ₃	○	○
固体副产物形成	是	是

[0098] ○ :添加 × :未添加

[0099] 在所有这些试样中都生成了副产物固体,作为副产物固体的红外吸收光谱分析的结果,观察到起因于苯基和亚甲基的强吸收。因此发现,所述副产物固体是苄叉基聚合物。

[0100] 实施例 2

[0101] 为了抑制通过硅氧烷聚合而形成副产物固体的反应,添加了烷氧基硅烷以确认作为固体副产物形成抑制剂的效果。

[0102] 具体地,将 1g 的 PhCHO、PhCH₂Cl 或 PhCHCl₂ 和 2g 的 CH₃Si(OCH₃)₃ 或 (CH₃)₂Si(OCH₃)₂ 添加至 HSiCl₃ (20g) 中,并向其中进一步添加 0.01g 的 FeCl₃ 以作为催化剂物质。将这些试样置于密封容器中,并在常温下静置一周以检测固体副产物形成的状态。将结果示出于表 3 中。

[0103] 表 3

[0104]

	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃			(CH ₃) ₂ Si(OCH ₃) ₂		
PhCHO	○	×	×	○	×	×
PhCH ₂ Cl	×	○	×	×	○	×
PhCHCl ₂	×	×	○	×	×	○
FeCl ₃	○	○	○	○	○	○
固体副产物形成	否	是	是	否	是	是

[0105] ○ :添加 × :未添加

[0106] 从该实验发现,烷氧基硅烷类具有抑制硅氧烷聚合的效果,且烷氧基硅烷类不具有防止苯叉基聚合物的副产物形成的效果,而含硫化合物具有该效果。

[0107] 比较例 2

[0108] 将 1g 的 PhCHO 添加至 HSiCl₃ (20g) 中,并向其中进一步添加 0.01g 的 FeCl₃ 以作为催化剂物质。将该试样置于密封容器中,并在常温下静置一周以检测固体副产物形成的状态。将结果示出于表 4 中。

[0109] 表 4

[0110]

	未添加[烷氧基硅烷]
PhCHO	○
FeCl ₃	○
固体副产物形成	是

[0111] ○ :添加 × :未添加

[0112] 在该试样中生成了副产物固体,作为副产物固体的红外吸收光谱分析的结果,未观察到起因于苯基和亚甲基的吸收。因此发现,副产物固体是聚硅氧烷。

[0113] 实施例 3

[0114] 进行了用于确认组合使用含硫化合物与烷氧基硅烷的效果的实验。

[0115] 具体地,将 1g 的 PhCHO、PhCH₂Cl 或 PhCHCl₂ 和 2g 作为含硫化合物的 CH₃SPh 以及 2g 作为烷氧基硅烷的 CH₃Si(OCH₃)₃ 添加至 HSiCl₃ (20g) 中,并向其中进一步添加 0.01g 的 FeCl₃ 以作为催化剂物质。将这些试样置于密封容器中,并在常温下静置一周以检测固体副产物形成的状态。将结果示出于表 5 中。

[0116] 表 5

[0117]

	添加 CH ₃ SPh 和 CH ₃ Si(OCH ₃) ₃		
PhCHO	○	×	×
PhCH ₂ Cl	×	○	×
PhCHCl ₂	×	×	○
FeCl ₃	○	○	○
固体副产物形成	否	否	否

[0118] ○ :添加 × :未添加

[0119] 在任何试样中都未观察到固体副产物形成,且可以确认,通过各抑制效果的协同

作用可以抑制形成副产物固体的反应。

[0120] 产业实用性

[0121] 本发明提供了一种通过除去硼杂质和磷杂质而从包含这些杂质的氯硅烷类获得高纯度氯硅烷类的方法。

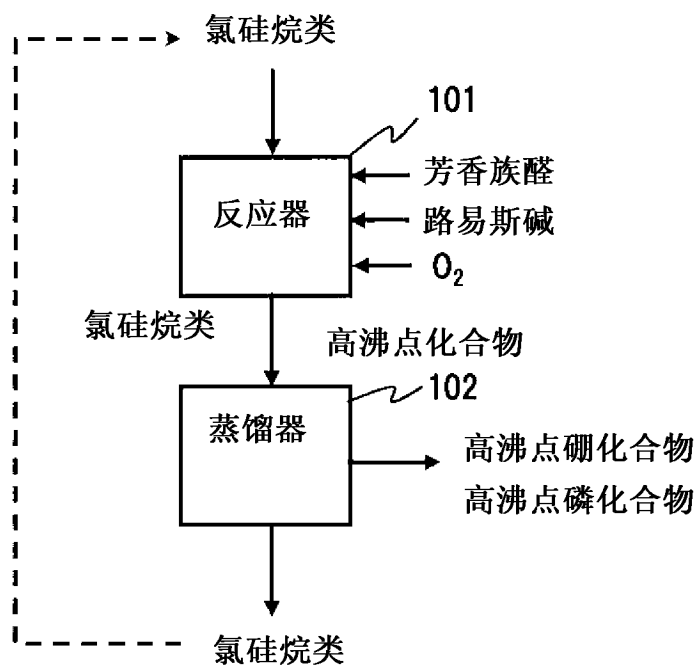


图 1

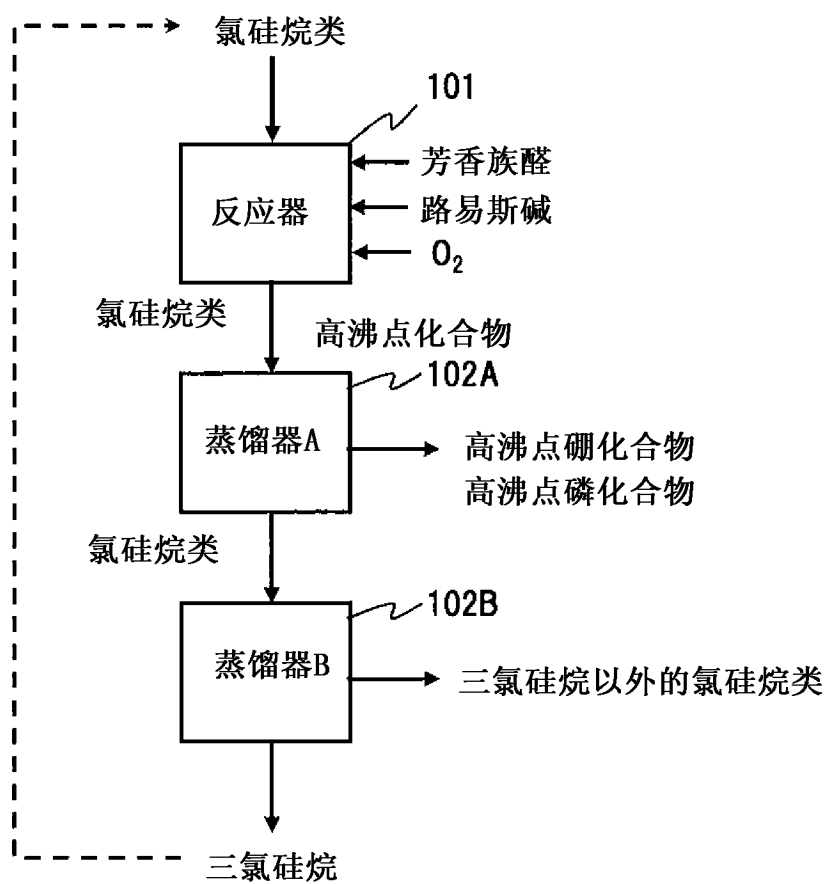


图 2