

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5792828号

(P5792828)

(45) 発行日 平成27年10月14日(2015.10.14)

(24) 登録日 平成27年8月14日(2015.8.14)

(51) Int.Cl.

F I

CO 1 B 33/107 (2006.01)  
 BO 1 J 23/36 (2006.01)  
 BO 1 J 23/656 (2006.01)  
 BO 1 J 23/889 (2006.01)  
 BO 1 J 23/50 (2006.01)

CO 1 B 33/107 Z  
 BO 1 J 23/36 M  
 BO 1 J 23/656 M  
 BO 1 J 23/889 M  
 BO 1 J 23/50 M

請求項の数 6 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-544672 (P2013-544672)  
 (86) (22) 出願日 平成23年12月13日(2011.12.13)  
 (65) 公表番号 特表2014-503456 (P2014-503456A)  
 (43) 公表日 平成26年2月13日(2014.2.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/064544  
 (87) 国際公開番号 W02012/082686  
 (87) 国際公開日 平成24年6月21日(2012.6.21)  
 審査請求日 平成26年8月26日(2014.8.26)  
 (31) 優先権主張番号 61/424,118  
 (32) 優先日 平成22年12月17日(2010.12.17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590001418  
 ダウ コーニング コーポレーション  
 DOW CORNING CORPORA  
 TION  
 アメリカ合衆国 48686-0994  
 ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ  
 ルツバーグ ロード 2200  
 (74) 代理人 100147485  
 弁理士 杉村 憲司  
 (74) 代理人 100165951  
 弁理士 吉田 憲悟  
 (74) 代理人 100183519  
 弁理士 櫻田 芳恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリハロシランを作製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トリハロシランを作製する方法であって、

( i ) Re、( i i ) Re と、Pd、Ru、Mn、Cu、及びRhから選択される少なくとも1つの元素とを含む混合物、( i v ) Mn、( v ) Mn とRhとを含む混合物、( v i ) Ag、並びに( v i i ) Mg から選択される金属を含む触媒の存在下、300～800 で、式 $RSiX_3(I)$ (式中、Rが、 $C_1 \sim C_{10}$  ヒドロカルビルであり、それぞれのXが、独立して、ハロである)に従うオルガノトリハロシランを水素と接触させて、式 $HSiX_3$ (式中、Xは先に定義した通り)のトリハロシランを形成する工程であって、前記オルガノトリハロシランと水素とのモル比が、1：3～1：2300である工程を含む方法。

10

【請求項 2】

前記触媒の存在下、前記水素と前記オルガノトリハロシランとを接触させる前に、前記触媒を活性化させる工程、

前記触媒の存在下、前記水素と前記オルガノトリハロシランとを接触させた後に、前記触媒を再生させる工程、及び、

前記トリハロシランを回収する工程

から選択される1つ以上の追加の工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

Rが、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキルであり、それぞれのXがクロロである、請求項1又は2に

20

記載の方法。

【請求項 4】

前記接触が、0 超～2,900 キロパスカル（ゲージ）の反応圧力において、及び／又は、摂氏 500～700 度（ ）で行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

接触が、前記オルガノシラン及び水素と接触する接触部分を有する反応装置中で実施され、

前記接触部分が、20 重量パーセント未満の鉄含量を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

生成された前記トリハロシランが、高純度ポリシリコンを作製するために使用されるか、又はポリシロキサンを生成するために使用される、請求項 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

（関連出願の相互参照）

なし

【0002】

（発明の分野）

本発明は、

（i）Re、（ii）Re と、Pd、Ru、Mn、Cu、及びRh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合物、（iii）Ir と、Pd 及び Rh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合物、（iv）Mn、（v）Mn と Rh とを含む混合物、（vi）Ag、（vii）Mg、並びに（viii）Rh から選択される金属を含む触媒の存在下、300～800 で、オルガノトリハロシランを水素と接触させて、トリハロシランを形成することにより、トリハロシランを作製する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

トリハロシランの多くの製造方法が、開示されている。例えば、塩化水素とゼロ価ケイ素との反応が記載されている。これに加え、四塩化ケイ素、水素、及び塩化水素をゼロ価ケイ素上に 600 で通すことにより、トリクロロシランが製造されている。更に、第 1 段階において、水素及び四塩化ケイ素をケイ素粒子の上に通し、この第 1 段階からの流出物に塩化水素を加え、次いでこの流出物及び塩化水素を、所望により触媒（すなわち、CuCl）を含む、追加のケイ素粒子の上に第 2 段階において通すことにより、トリクロロシランが製造されている。最後に、水素、四塩化ケイ素、及び塩化水素を、均一に分配されたケイ化銅を含有するゼロ価ケイ素上に通すことにより、トリクロロシランが製造されている。

【0004】

当該技術分野でトリクロロシランの製造方法が説明されているが、それらの方法には幾つかの制限がある。例えば、これらのプロセスの多くは、ゼロ価ケイ素を利用する。ゼロ価ケイ素は、典型的には、極めてエネルギー多消費型である二酸化ケイ素の炭素熱還元により製造されるので、その使用はこれらのプロセスのコストを直接増加させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、ゼロ価ケイ素の直接的使用を避ける、より経済的なトリハロシランの製造方法が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0006】

要約は、参照により本明細書に組み込まれる。本発明は、（i）Re、（ii）Re と、Pd、Ru、Mn、Cu、及びRh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合

10

20

30

40

50

物、(i i i) Ir と、Pd 及び Rh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合物、(i v) Mn、(v) Mn と Rh とを含む混合物、(v i) Ag、(v i i) Mg、並びに (v i i i) Rh から選択される金属を含む触媒の存在下、300 ~ 800 で、式  $RSiX_3(I)$  (式中、R が、 $C_1 \sim C_{10}$  ヒドロカルビルであり、それぞれの X が、独立して、ハロである) に従うオルガノトリハロシランを水素と接触させて、式  $HSiX_3$  (式中、X は先に定義した通り) のトリハロシランを形成する工程であって、前記オルガノトリハロシランと水素とのモル比が、0.009 : 1 ~ 1 : 2300 である、トリハロシランを作製する方法を対象とする。

#### 【0007】

本発明の方法は、トリハロシランを作製するためにゼロ価ケイ素を直接利用しないため、本方法は、より経済的であり、トリハロシランの製造に関して、当該技術分野における他の方法ほどエネルギーを必要としない。

#### 【0008】

本発明の方法に従って製造されたトリハロシランは、太陽電池又は電子チップに使用される高純度ポリシリコン、即ち高純度多結晶ケイ素を作製するために使用され得るか、又は多くの工業及び応用に用途が見いだされるポリシロキサンを製造するために、公知のプロセスで加水分解され得る。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

課題を解決するための手段は、参照により本明細書に組み込まれる。幾つかの実施形態では、本方法は、トリハロシランを作製する方法であってもよく、本方法は、(i) Re、(i i) Re と、Pd、Ru、Mn、Cu、及び Rh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合物、(i i i) Ir と、Pd 及び Rh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合物、(i v) Mn、(v) Mn と Rh とを含む混合物、(v i) Ag、並びに (v i i) Mg から選択される金属を含む触媒の存在下、300 ~ 800 で、式  $RSiX_3(I)$  (式中、R は、 $C_1 \sim C_{10}$  ヒドロカルビルであり、それぞれの X が、独立して、ハロである) に従うオルガノトリハロシランを水素と接触させて、式  $RSiX_3$  (式中、X は先に定義した通り) のトリハロシランを形成する工程であって、該オルガノトリハロシランと水素とのモル比が、1 : 3 ~ 1 : 2300 である工程を含む。トリハロシランは、式  $HSiX_3$  (式中、X は上記に定義した通り) のものであってもよい。本明細書の任意の及びすべての実施例は、限定されない。

#### 【0010】

本方法は、接触工程で、ジハロシランを作製することを更に含んでもよく、ジハロシランは、式  $H_2SiX_2$  (式中、X はトリハロシランに関して定義された通り) のものである。本方法は、接触工程で、モノハロシランを作製することを更に含んでもよく、モノハロシランは、式  $H_3SiX$  (式中、X はトリハロシランに関して定義された通り) のものである。本方法は、接触工程で、副産物としてテトラハロシランを作製することを更に含んでもよく、テトラハロシランは、式  $SiX_4$  (式中、X はトリハロシランに関して定義された通り) のものである。トリハロシラン、あるいはトリハロシラン及びジハロシランを作製する接触工程は、後で記載するように、水素を希釈ガス(即ち不活性ガス、例えば窒素ガス)で希釈する工程を更に含んでもよい。本方法は、接触工程における方法によって作製された全シランの総重量に基づき、少なくとも 50 重量パーセントのトリハロシラン及びジハロシラン(トリハロシランの重量%とジハロシランの重量%の合計)を作製するための組み合わせた選択性によって特徴付けられ得る。特定の触媒、反応条件、反応装置材料、及び利用される滞留時間により、作製されたシランは、トリハロシラン、並びに所望によりジハロシラン、モノハロシラン、テトラハロシラン、式  $RHSiX_2$  のシラン、式  $RH_2SiX$  のシラン、及び式  $RH_3Si$  のシランのうちの任意の 1 つ以上であってもよい。あるいは、作製されたシランは、トリハロシラン、ジハロシラン、及びテトラハロシラン、あるいはトリハロシラン及びジハロシラン、あるいはトリハロシラン及びモノハロシラン、あるいはトリハロシランを含んでもよい。作製されたシランは、式  $RHSi$

10

20

30

40

50

$X_2$  のシランを更に含んでもよい。前述の全 Si H 選択性において、R はメチル (Me) であってもよく、X はクロロであってもよい。

【0011】

オルガノトリハロシランは、式  $RSiX_3$  (I) (式中、R が  $C_1 \sim C_{10}$  ヒドロカルビルであり、それぞれの X は、独立して、ハロである) に従う。それぞれのハロ、即ちハロゲン原子は、独立して、クロロ、ブromo、フルオロ、又はヨードである。それぞれの X は、クロロ、即ち塩素原子であってもよい。

【0012】

R で表されるヒドロカルビル基は、典型的に、1 ~ 10 個の炭素原子、あるいは 1 ~ 6 個の炭素原子、あるいは 1 ~ 4 個の炭素原子、あるいは 1 ~ 3 個の炭素原子、あるいは 1 個の炭素原子を有する。少なくとも 3 個の炭素原子を含有する非環式ヒドロカルビル基は、分枝鎖又は非分枝鎖構造を有し得る。ヒドロカルビル基の例としては、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $C_1 \sim C_4$  アルキル、 $C_1 \sim C_3$  アルキル、メチル、エチル、プロピル、1 - メチルエチル、ブチル、1 - メチルプロピル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチル、ペンチル、1 - メチルブチル、1 - エチルプロピル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、1, 2 - ジメチルプロピル、2, 2 - ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、及びデシル等のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びメチルシクロヘキシル等のシクロアルキル、フェニル及びナフチル等のアリール、トリル及びキシリル等のアルカリル、ベンジル及びフェネチル等のアラールキル、ビニル、アリル、及びプロペニル等のアルケニル、スチリル及びシンナミル等のアラールケニル、並びにエチニル及びプロイニル (proynyl) 等のアルキニルが挙げられる。

【0013】

オルガノトリハロシランの例としては、( $C_1 \sim C_{10}$  アルキル)トリクロロシラン、( $C_1 \sim C_6$  アルキル)トリクロロシラン、( $C_1 \sim C_4$  アルキル)トリクロロシラン、( $C_1 \sim C_3$  アルキル)トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン ( $CH_3SiCl_3$ )、メチルトリブromosiラン、メチルトリフルオロシラン、メチルトリヨードシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリブromosiラン、エチルトリフルオロシラン、エチルトリヨードシラン、プロピルトリクロロシラン、プロピルトリブromosiラン、プロピルトリフルオロシラン、プロピルトリヨードシラン、ブチルトリクロロシラン、ブチルトリブromosiラン、ブチルトリフルオロシラン、ブチルトリヨードシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリブromosiラン、フェニルトリフルオロシラン、フェニルトリヨードシラン、ベンジルトリクロロシラン、ベンジルトリブromosiラン、ベンジルトリフルオロシラン、及びベンジルトリヨードシランが挙げられる。一実施形態では、オルガノトリハロシランは、メチルトリクロロシランである。オルガノトリハロシランは、少なくとも 2 つの異なるオルガノトリハロシランの混合物、例えば  $CH_3SiCl_3$  及び  $CH_3SiBr_3$ 、又は  $CH_3SiCl_3$  及び  $CH_3CH_2SiCl_3$ 、又は  $CH_3SiCl_3$  及び  $CH_3SiCl_2Br$ 、又は  $CH_3SiCl_3$  及び  $CH_3CH_2SiBr_3$  を含む混合物を含んでもよい。

【0014】

オルガノトリハロシランを作製する方法は、当該技術分野において既知である。これらの化合物の多くは、商業的に入手可能である。

【0015】

触媒は、(i) Re、(ii) Re と、Pd、Ru、Mn、Cu、及び Rh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合物、(iii) Ir と、Pd 及び Rh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合物、(iv) Mn、(v) Mn 及び Rh を含む混合物、(vi) Ag、(vii) Mg、並びに (viii) Rh から選択される金属を含む。あるいは、触媒は、(i) Re、(ii) Re と、Pd、Ru、Mn、Cu、及び Rh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合物、(iii) Ir と、Pd 及び Rh から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む混合物、(iv) Mn、(v) Mn 及び Rh を含む混合物、(vi) Ag、並びに (vii) Mg から選択される金属を含む。触

10

20

30

40

50

媒金属は、(i)、(iv)、(vi)、及び(vii)、あるいは(ii)、(iii)、及び(v)、あるいは(i)、あるいは(ii)、あるいは(iii)、あるいは(iv)、あるいは(v)、あるいは(vi)、あるいは(vii)から選択され得る。あるいは、触媒金属は、(ii)、(iii)、(v)、及び(viii)、あるいは(ii)、(iii)、及び(viii)、あるいは(v)、及び(viii)、あるいは(iii)、(v)、及び(viii)、あるいは(ii)及び(viii)、あるいは(iii)及び(viii)、あるいは(v)及び(viii)、あるいは(viii)から選択され得る。

#### 【0016】

(ii)、(iii)、及び(v)における混合物は、典型的に、混合物の総重量に基づき、0.1~100%(w/w)未満、あるいは50~100%(w/w)未満、あるいは70~100%(w/w)未満、あるいは80~99.9%(w/w)のRe、Ir、又はMnをそれぞれ含み、残りは、(ii)、(iii)、及び(v)において上述される混合物の他の元素のうちの少なくとも1つである。

#### 【0017】

触媒は、担体を更に含んでよい。担体の例としては、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、及びケイ素の酸化物；活性炭；カーボンナノチューブ；フラーレン、グラフェン及び炭素の他の同素形が挙げられる。1つの実施形態においては、担体は、活性炭である。例えば、触媒は、活性炭上にReを、活性炭上にRe及びPdを、活性炭上にRh及びReを、活性炭上にRu及びReを、活性炭上にMn及びReを、活性炭上にRe及びCuを、活性炭上にAgを、活性炭上にMn及びRhを、活性炭上にMgを、活性炭上にRh及びIrを、活性炭上にIr及びPdを、又は活性炭上にRhを含んでよい。触媒は、今言及した触媒のうちのいずれか1つであってよい。触媒のいずれか、例えば活性炭上のRhは、対応する $\text{RHSiX}_2$ （例えば $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ ）の量より多い量（例えば、 $2 \times (\text{w/w})$ 、あるいは $4 \times (\text{w/w})$ 、あるいは $10 \times (\text{w/w})$ ）で $\text{HSiX}_3$ （例えば、 $\text{HSiCl}_3$ ）をもたらすような反応温度及び圧力の条件下で利用され得る。幾つかの実施形態では、触媒は、 $\text{RHSiX}_2$ をもたらすことなく $\text{HSiX}_3$ をもたらす。直前の担持多金属触媒(ii)、(iii)、又は(v)において、少なくとも2つの金属のそれぞれは、活性炭上にあってよい。更に、多金属触媒は、少なくとも2つの金属のうちの2番目に列挙されるもののw/w%と比較して、少なくとも2つの金属のうちの最初に列挙されるものが高いw/w%を有してよい。

#### 【0018】

触媒が担体を含む場合には、触媒は、担体及び金属又は混合物の総重量に基づき、典型的に、0.1~100%(w/w)未満、あるいは0.1~50%(w/w)、あるいは0.1~35%(w/w)の金属又は金属の混合物を含む。

#### 【0019】

本明細書において使用するとき、用語「金属」は、ゼロ価金属、金属化合物、又はゼロ価金属と金属化合物との組み合わせを指す。金属の酸化数は、例えば0から元素周期表の金属の族数と等しい酸化数まで変動し得る。一実施形態では、金属の酸化数は、0である。

#### 【0020】

触媒は、塊、顆粒、フレーク、及び粉末を含む、種々の物理形状を有することができる。

#### 【0021】

非担持触媒の例としては、Re、Re及びPd、Re及びRu、Re及びMn、Re及びCu、Re及びRh、Ir及びPd、Ir及びRh、Mn、Mn及びRh、Ag、Mg、及びRhが挙げられ、Mgを除く金属のそれぞれは、0の酸化数を有し、Mgは、+2の酸化数を有する。つまり、Mgは $\text{Mg(II)}$ である。

#### 【0022】

担持触媒の例としては、活性炭担体上の上述の非担持触媒の金属（複数可）が挙げられ

10

20

30

40

50

る。

#### 【0023】

非担持及び担持触媒は、当該技術分野において既知のプロセスにより作製することができる。例えば、非担持触媒を作製するために、ゼロ価金属を混合して、触媒を形成することができる。例えば、ゼロ価Re及びPdを混合して、非担持触媒を形成してもよい。あるいは、ハロゲン化物、酢酸塩、硝酸塩、及びカルボン酸塩を含む金属塩を望ましい組み合わせ及び割合で混合し、次いで典型的に500前後の高温で水素により還元してもよい。担持触媒を作製するための1つのそのような還元プロセスを以下に述べる。

#### 【0024】

担持触媒は、塩化レニウム等の金属塩、又は塩化レニウムと塩化パラジウム等の異なる金属の少なくとも2つの可溶性塩を水又は酸等の溶媒に溶解し、この金属塩溶液を担体に適用し、担体の表面上の塩を還元することにより調製され得る。例えば、 $\text{ReCl}_3$ を水又は塩酸に溶解し、活性炭と混合してもよい。次いで、過剰の $\text{ReCl}_3$ 溶液を除去し、活性炭- $\text{ReCl}_3$ 混合物を乾燥させてもよい。次いで、 $\text{ReCl}_3$ を、水素により典型的に約500の高温で活性炭上で還元し、担持レニウム触媒を得てもよい。担持触媒を調製するために、添加及び還元の順序並びに塩の多段階添加とそれに続く還元もまた行うことができる。担持多金属触媒は、同じ担体の同じ粒子を含む、同じ担体上に堆積される少なくとも2つの金属のそれぞれを有してもよい。少なくとも2つの金属は、同時に又は順次堆積されてもよく、それぞれの堆積後に乾燥工程を伴う。加えて、又はあるいは、別個の担体上の別個の金属を別個に還元し、次いで別個に担持された金属を混合して担持多金属触媒を形成することにより、担持多金属触媒が調製できると、想定される。担持触媒を作製する方法は、以下の実施例の項にも詳細に記載されている。これらの触媒の幾つかは、市場でも購入できる。

#### 【0025】

本発明の方法における反応装置は、ガスと固体を混合するのに適した任意の反応装置であり得る。例えば、反応装置の形体は、充填床、攪拌床、振動床、移動床、流動床、又は反応装置管であってよい。反応を促進するために、反応装置には、反応領域の温度を制御する手段が必要である。反応装置は、カーボン又はステンレススチールを含む、本方法と共に使用するのに適した任意の材料から作製され得る。反応装置は、相互に操作接触する接触部分と非接触部分とを有する。接触部分は、反応中にオルガノトリハロシラン及び水素、並びに所望により触媒のうちの少なくとも1つと接触し、一方、非接触部分（例えば、外側部分）は接触しない。接触部分及び非接触部分の材料は、同一であるか、又は異なってもよい。予想外に、反応装置の接触部分の材料が本方法の前述する選択性に影響を及ぼす場合がある。高鉄含量は、低選択性をもたらすことが分かった。そのような選択性に対する任意のそのような有害な反応装置材料の作用を避ける又は低減するために、反応装置の接触部分は、鉄に乏しいか、あるいは鉄含量が低くてもよい。本明細書における低鉄含量とは、20重量パーセント(wt%)未満、あるいは<11重量%、あるいは10重量%、あるいは5重量%、あるいは1重量%を有する材料を意味し、すべて材料の総重量に基づく。例えば、スチールは、>50重量%のFe含量（例えばステンレススチールFe含量は約60～約70重量%である）を有するため、接触部分の材料は、スチール（例えば炭素鋼又はステンレススチール）以外である。接触部分（及び所望する場合、反応装置全体）における選択性保存反応装置材料の例としては、鉄含量の低い石英ガラス、INCONEL合金(Special Metals Corporation, Huntington, West Virginia USA)、及びHASTELLOY合金(Haynes International, Kokomo, Indiana USA)である。HASTALLOY合金は、Niと、次の元素：Co(3重量%)、Cr(1～30重量%)、Mo(5.5～28.5重量%)、W(0～4重量%)、Fe(以下を参照)、Si(0.08～1重量%)、Mn(0～3重量%)、及びC(0.01重量%)のうちの少なくとも幾つかとを含む、合計100重量%のNi系合金である。HASTALLOY合金は、次の合金：B-2(Fe 2重量%)、B-3(Fe

10

20

30

40

50

1.5重量%、6.5重量% Ni、Al 0.5重量%、及びTi 0.2重量%)、C-4 (Fe 3重量%及びTi 0.7重量%)、C-2000 (Fe 3重量%及びCu 1.6重量%)、C-22 (Fe 3重量%及びV 0.35重量%)、C-276 (Fe 5重量%及びV 0.35重量%)、N (Fe 5重量%、Al 0.5重量%、Ti 0.5重量%、及びCu 0.35重量%)、及びW (Fe 6重量%及びV 0.6重量%)のうちの任意の1つであってよい。INCONEL合金は、72重量%のNi、14~17重量%のCr、6~10重量%のFe、1重量%のMn、及び0.5重量%のCu、及び所望により他の元素を含む合金を含み、合計は100重量%である。接触部分は、非接触部分の内側にライニング(例えば石英ガラス内張ステンレススチール反応装置)を含んでもよい。よって、接触は、オルガノシラン及び水素並びに所望により触媒と接触する接触部分を有する反応装置中で実施され得、接触部分は、12重量パーセント未満(例えば10重量%以下、あるいは0重量%)の鉄含量を有する。

10

**【0026】**

触媒の存在下、水素とオルガノトリハロシランとが接触する温度は、典型的に、300~800、あるいは400~700、あるいは500~700、あるいは500~600、あるいは700~800である。例えば、触媒は活性炭上のRhであってよく、接触は700~800で行われてもよい。

**【0027】**

水素とオルガノトリハロシランとが触媒と接触する圧力(反応圧力)は、亜大気圧、大気圧、又は超大気圧であってよい。例えば、圧力は、典型的に、 $>0 \sim 2,900$ キロパスカル(ゲージ)(kPag)、あるいは $>0 \sim 1,000$ kPag、あるいは $>0 \sim 830$ kPag、あるいは $>0 \sim 500$ kPag、あるいは $>0 \sim 120$ kPagである。圧力は、超大気圧であってよく、これは、 $>120 \sim 2,900$ kPag、あるいは $>120 \sim 1,100$ kPag、あるいは $>120 \sim 900$ kPag、あるいは $>120 \sim 830$ kPagであってよい。

20

**【0028】**

触媒の存在下、接触するオルガノトリハロシランと水素とのモル比は、 $0.009:1 \sim 1:2300$ であってよい。典型的に、モル比は、後に表20~23のいずれか1つに列挙されるモル比の少なくともいずれか1つより低いモル比数値、例えば少なくとも $0.010:1$ 、あるいは少なくとも $0.10:1$ 、あるいは少なくとも $2.1:1$ 、あるいは少なくとも $4.2:1$ 、あるいは少なくとも $10:1$ を有する。触媒の存在下、接触するオルガノトリハロシランと水素とのモル比は、典型的に、 $1:3 \sim 1:2300$ 、あるいは $1:10 \sim 1:2000$ 、あるいは $1:20 \sim 1:1000$ 、あるいは $1:43 \sim 1:300$ である。あるいは、オルガノトリハロシランと水素とのモル比は、 $0.009:1 \sim <1:3$ 、あるいは $10:1 \sim <1:3$ であってよい。あるいは、モル比は、 $RSiCl_3/H_2$ のモル比、あるいは $MeSiX_3/H_2$ のモル比、あるいは $MeSiCl_3/H_2$ のモル比(式中、R及びXは、Xは上述で定義された通り)であってよい。

30

**【0029】**

水素及びオルガノトリハロシランの滞留時間は、トリハロシランを形成するのに十分である。例えば、水素及びオルガノトリハロシランの十分な滞留時間は、典型的には、少なくとも0.01秒(s)、あるいは少なくとも0.1秒、あるいは0.1秒~10分(min)、あるいは0.1秒~1分、あるいは1秒~10秒である。本明細書において使用するとき、「滞留時間」は、反応ガス(即ち、水素及びオルガノトリハロシラン)の1反応装置容量が触媒を充填した反応装置を通過する時間(即ち接触時間)を指す。望ましい滞留時間は、水素及びオルガノトリハロシランの流量を調節することにより達成できる。

40

**【0030】**

水素及びオルガノトリハロシランは、典型的に、反応装置(中)へ同時に供給されるが、別個のバルスなどによる他の混合方法も想定される。水素は希釈ガスで希釈され得、得られたガス混合物は反応装置に供給され得る。希釈ガスは、窒素、アルゴン、又はヘリウムガス等の不活性ガスである。希釈ガスは、水素と希釈ガスのモル比が $7:2 \sim 2:7$ 、

50

あるいは5 : 2 ~ 2 : 5であるような量で使用され得る。希釈ガスの使用は、 $\text{HSiX}_3$ 、又は $\text{HSiX}_3$ 及び $\text{H}_2\text{SiX}_2$ を作製するための方法の選択性を増加してもよい。オルガノトリハロシラン及び水素、又は水素/希釈ガス混合物は、同じ又は異なる流量（例えばsccmで測定される）で反応装置に供給され得る。水素及び希釈ガスは、水素/希釈ガス混合物（例えば $\text{H}_2/\text{N}_2$ ）を作製するために、同じ又は異なる流量で供給され得る。例えば、水素の流量と希釈ガスの流量の比は、7 : 1 ~ 1 : 7、あるいは6 : 1 ~ 2 : 5、あるいは5 : 1 ~ 3 : 4に調節され得る。希釈ガスが本方法において利用されるとき、オルガノトリハロシランと水素とのモル比（例えば $\text{MeSiCl}_3/\text{H}_2$ のモル比）は、有利に高くてもよく（即ち、 $\text{H}_2$ の使用量を下げてもよい）、反応圧力（例えば反応装置圧力）は、希釈ガスを利用しない方法の実施形態において、対応するモル比及び反応装置圧力より高くてもよい。希釈ガスを利用しない方法の実施形態における反応圧力は、100 ~ 200 psig (690 ~ 1380 kPag)、例えば150 psig (1040 kPag)であってもよい。希釈ガスを利用する方法の実施形態における反応圧力は、> 200 ~ 500 psig (> 1380 kPag ~ 3450 kPag)、あるいは225 ~ 450 psig (1550 kPag ~ 3100 kPag)、あるいは250 ~ 400 psig (1730 kPag ~ 2800 kPag)、あるいは> 200 ~ 300 psig (> 1380 kPag ~ 2100 kPag)であってもよい。オルガノトリハロシランの水素に対するより高いモル比は、有利に、 $\text{H}_2$ の使用量を低減する。より高い反応圧力は、有利に、トリハロシラン、又はトリハロシラン及びジハロシランの転換又は収率を増加させる。よって、希釈ガス及び高反応圧力を利用する方法の実施形態のトリハロシラン、あるいはトリハロシラン及びジハロシランを作製するための選択性は、したがって、希釈ガス又は高反応圧力を利用しない方法の実施形態の選択性よりも高くてもよい。

#### 【0031】

触媒は、触媒有効量で存在する。本明細書において使用するとき、「触媒有効量」は、触媒の存在下、水素とオルガノトリハロシランとが接触するとき、以下に記載されるトリハロシランを形成するのに十分な触媒量である。例えば、触媒の触媒有効量は、少なくとも触媒0.01 mg / 反応装置容積  $\text{cm}^3$ 、あるいは少なくとも触媒0.5 mg / 反応装置容積  $\text{cm}^3$ 、あるいは触媒1 ~ 10,000 mg / 反応装置容積  $\text{cm}^3$  である。

#### 【0032】

本発明の方法は、バッチ、半連続、連続、又は任意の他のプロセスレジームとして行われ得る。本方法は、典型的に、連続的又は半連続的に行われる。本明細書において使用するとき、「連続的」は、オルガノトリハロシラン流及び水素流が触媒を含有する反応装置に常に供給されることを意味し、一方で、トリハロシラン生成物、未反応オルガノトリハロシラン、及び水素、並びに任意の副産物は取り除かれる。

#### 【0033】

本発明の方法は、典型的に、トリハロシラン生産率が既定の制限を下回るまで行われ、その時点で、触媒は交換又は再生され得る。例えば、本方法は、典型的に、トリハロシラン生産率が同一実験において初期のトリハロシラン生産率の95%を下回る、あるいは85%を下回る、あるいは10 ~ 85%を下回るまで行われる。「初期のトリハロシラン生産率」は、同一実験における初期時点からのトリハロシラン生産率であり、特定の実験からの最初のトリハロシラン生産率と異なってよい。

#### 【0034】

本発明の方法は、触媒の存在下、水素とオルガノトリハロシランとを接触させた後、例えば、触媒がオルガノトリハロシラン及び水素と接触した後に、触媒を再生する工程も含むことができる。触媒は、触媒を、例えば $\text{HCl}$ 若しくは $\text{Cl}_2$ 又は $\text{COCl}_2$ 等の塩化水素化剤又は塩素化剤と接触させることにより再生され得る。触媒を塩化水素化剤と接触させる工程は、典型的に、100 ~ 800 で、あるいは200 ~ 600 で、あるいは250 ~ 550 で、及び大気圧から超大気圧（反応圧力）において、あるいは0 ~ 2000 kPagにおいて、あるいは5 ~ 500 pKagにおいて行われる。再生は、上述され、上記に例示されるように、反応装置中で行われ得る。再生は、典型的に、塩化水素化



剤の触媒との接触からケイ素種がほとんど又は全く生成されなくなるまで行われる。

【0035】

本発明の方法は、水素とオルガノトリハロシランとの接触前にパージする工程も含むことができる。本明細書において使用するとき、「パージ」は、触媒を含有する反応装置にガス流を導入し、望ましくない材料を除去することを意味する。望ましくない材料は、例えば $O_2$ 及び $H_2O$ である。パージは、アルゴン、窒素、若しくはヘリウム等の不活性ガス、又は水分と反応し、それによってそれを除去する四塩化ケイ素等の活性ガス、又は水素ガスをを用いて達成され得る。

【0036】

本発明の方法は、触媒の存在下、水素とオルガノトリハロシランとを接触させる前に、触媒を活性化させる工程も含むことができる。触媒の活性化は、典型的には500前後の高温で、典型的には1～3時間の時間期間、触媒を水素で処理することにより達成される。

10

【0037】

本方法は、触媒の存在下、水素と接触させる前に、既知の方法によりオルガノトリハロシランを予備加熱し、ガス化することを更に含むことができる。あるいは、プロセスは、触媒と接触させる前に、オルガノトリハロシランを通して水素を気泡させて、オルガノトリハロシランを気化させる工程を更に含むことができる。

【0038】

本プロセスは、トリハロシランを回収する工程を更に含むことができる。トリハロシランは、例えば、ガス状トリハロシラン及び任意の他のガスを反応装置から取りだし、次いでトリハロシランを蒸留により分離して回収することができる。

20

【0039】

トリハロシランは、式 $HSiX_3$ （式中、Xはオルガノトリハロシランに関して定義された通り）を有する。本プロセスに従って調製されるトリハロシランの例としては、 $HSiCl_3$ 、 $HSiBr_3$ 、及び $HSiI_3$ が挙げられる。更なる例は、 $HSiCl_2Br$ である。

【0040】

本発明の方法は、水素及びオルガノトリハロシランからトリハロシランを製造する。本方法は、ゼロ価ケイ素を直接使用しないため、本方法は、ゼロ価ケイ素を使用する方法より少ないエネルギーを使用し、より経済的にトリハロシランを製造することができる。

30

【0041】

本発明のプロセスは、高純度ポリシリコンの作製に使用できる、又はポリシロキサン製造のために公知の方法により加水分解できるトリハロシランを製造する。高純度ポリシリコンは、例えば、太陽電池及びコンピュータチップに用途が見いだされ、ポリシロキサンは多くの工業及び応用に用途が見いだされる。

【実施例】

【0042】

以下の実施例は、本発明の方法をよりよく説明するために示されるものであり、添付の特許請求の範囲内において示される発明を制限するものと考えられるべきではない。特に断りのない限り、実施例に記録されるすべての部及び百分率は重量による。次の表1において、実施例で使用される略語を説明する。

40

## 【表 1】

表 1. 実施例で使用された略語のリスト。

略称	単語
g	グラム
mg	ミリグラム
Me	メチル
wt	重量
%	比率 (%)
mol	モル
hr	時間
°C	摂氏温度
NA	該当せず
mL	ミリリットル
cm	センチメートル
sccm	毎分当たりの標準立方センチメートル
TCD	熱伝導度検出器
収率 (%)	全ケイ素含有化合物に基づく、反応装置を退出するトリハロシランのモル%
GC	ガスクロマトグラフィー
ND	検出されず
Temp.	温度
P	圧力
psig(kPag)	1平方インチ当りのポンド(ゲージ)(1psig=6.9kPag)
kPag	キロパスカル(ゲージ)
min	分
s	秒

10

20

## 【0043】

触媒を製造する方法：

金属塩化物、又は2つの異なる金属塩化物を水又は塩酸に溶解した。活性炭担体を混ぜ入れ、真空下、20～30分間引いた。過剰な液体をデカントし、触媒を120～150のオープンで乾燥させた。

## 【0044】

約0.5gのオープン乾燥させた触媒を、両側に石英ウールを用いて定位置に保持された開口ガラス管の中に充填した。管を流れ反応装置に接続した。Lindberg/Blue Minimateの1インチ(2.54cm)の管炉中で、触媒を500で2時間、30～40sccmのH<sub>2</sub>と、又は450で約15時間、5～10sccmのH<sub>2</sub>と接触させた。AirgasのH<sub>2</sub>は、超高純度であった。水素の流量は、MKS 1179A質量流量制御装置を用いて制御された。H<sub>2</sub>及びRSiCl<sub>3</sub>が、ある温度で触媒の上を流された合計時間は、実施例の表に後に記録される。

30

## 【0045】

反応装置。実施例1～17及び24の反応装置は、触媒を定位置に保持するための石英ウールを備えた開口石英ガラス管からなる。管は接触部分を有し、Lindberg/Blue Minimateの1インチの管炉を備える流れ反応装置、及びガス流を制御するためのMKS 1179A質量流量制御装置に接続された。高圧実験において、ガラス管は、ガラス管が嵌まるのに十分な程良い大きさの内径のスチール管の中に挿入された。外部周辺へのガスの流れを防止するために、オリングを入口でガラス管上に嵌めた。GOR Regulatorの背圧調整器(0～500psi(0～3447kPa))は、管炉の出口で反応装置に取り付けられた。実施例18～23及び25の反応装置の接触部分は、例が後述され得るが、石英ガラス、ステンレススチール、又はINCONEL合金から作製された。

40

## 【0046】

試薬。水素は、Airgas(Radnor, PA)の超高純度水素であった。活性炭

50

及び金属塩は、Sigma Aldrich (Milwaukee, WI) から購入した。

#### 【0047】

生成物の分析。生成物及び副生成物を含む反応装置からの流出物を、廃棄前に、100  $\mu$ Lの一定量の注入ループを有する6方作動バルブ(Vici)を通した。注入バルブを作動させて試料を反応流から採取し、分析のために100  $\mu$ Lの試料を注入口におけるスプリット比を5:1として、Agilentの6890A型GCの注入口に直接通した。GCには出口でスプリットする、単一の30mのRtx-DCAカラム(Restek、内径320  $\mu$ m、厚さ1  $\mu$ mのフィルム)が取り付けられていた。1つの流路は反応生成物の定量のためにTCDに繋がり、他の流路は水素炎イオン化検出器に繋がっていた。

10

#### 【0048】

流量。メチルトリクロロシランの流量比は、気化可能な液体を含有するバブラーの操作、並びに標準温度及び圧力での水素の流量を調節する既知の熱力学的原理を使用して決定された。

#### 【0049】

実施例1：炭素上のRe。流れ反応装置に、炭素上に5.9% (w/w)のReを含む約0.6gの触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、450 で約15時間、10 sccmのH<sub>2</sub>で行われた。反応装置の温度を200 に下げ、MeSiCl<sub>3</sub>バブラーを通してH<sub>2</sub>を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のためにGCに注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、及びMeSiCl<sub>3</sub>バブラーの温度、を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。HSiCl<sub>3</sub>は、下の表2に列挙される条件及び収率で生成された。

20

#### 【表2】

表2. 炭素上にReを用いたHSiCl<sub>3</sub>の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	155	10	2.1	28.3	2.4
500	300	10	1.1	14.0	4.1
500	342	10	0.5	0.2	6.0
500	390	10	0.2	-15.2	9.7
500	429	30	0.5	-14.7	5.6

30

#### 【0050】

実施例2：炭素上にRe及びPd。7.5% (w/w)のRe及び0.2% (w/w)のPdの両方を炭素上に含む約0.5gの触媒を流れ反応装置に充填した。500 で約3時間、20 sccmのH<sub>2</sub>流量で触媒を処理した。触媒の処理後、反応装置の温度を300 に下げ、H<sub>2</sub>及びメチルトリクロロシランを、最初にメチルトリクロロシランを含有するバブラーを通してH<sub>2</sub>を通し、反応装置の管の中に通すことにより、反応装置の管に導入した。反応温度、圧力、流量、及び流量比を変更し、トリハロシラン収率に対するその影響を判定した。生成物流から試料を定期的に採取し、GCにより分析した。分析結果及び条件を表3に列挙する。

40

## 【表 3】

表 3. 炭素上に R e - P d を用いた H S i C l<sub>3</sub> の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	P (psig(kPa))	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	108	10	0.8	1.1(7.58)	0.6	11.4
600	146	10	0.8	1.1(7.58)	1.5	16.5
700	187	10	0.8	1(6.89)	0.4	23.8
700	224	10	0.3	1(6.89)	-15.4	34.2
700	270	20	0.2	1.1(7.58)	-31.4	42.0
700	305	10	0.1	36.5(251.7)	-14.2	54.5
700	348	30	0.01	70.5(486.1)	-53.4	58.4
700	385	20	0.04	70(482.6)	-33	68.4
800	420	20	0.07	76.5(527.4)	-23.1	53.8

10

## 【0051】

実施例 3：炭素上の R e 及び P d。流れ反応装置に、8.1% (w/w) の R e 及び 1.0% (w/w) の P d の両方を炭素上に含む約 0.5 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、450 で約 15 時間、10 sccm の H<sub>2</sub> で行われた。反応装置の温度を 400 に下げ、MeSiCl<sub>3</sub> バブラーを通して H<sub>2</sub> を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために G C に注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、及び MeSiCl<sub>3</sub> バブラーの温度、を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。H S i C l<sub>3</sub> は、下の表 4 に列挙される条件で生成された。

20

## 【表 4】

表 4. 炭素担持触媒上に R e 及び P d を用いた H S i C l<sub>3</sub> の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	47	10	2.1	26.1	6.5
600	86	10	2.2	27.0	8.6
700	121	10	2.3	27.6	17.3
700	164	10	0.9	8.0	22.2
700	204	10	0.3	-15.0	43.5
700	238	2	0.06	-15.8	42.8
700	287	20	0.4	-15.4	47.2
600	337	10	0.2	-14.8	22.1

30

## 【0052】

実施例 4：炭素上の P d 及び R e。流れ反応装置に、15.4% (w/w) の P d 及び 5.2% (w/w) の R e の両方を炭素上に含む約 0.4 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、450 で約 15 時間、10 sccm の H<sub>2</sub> で行われた。反応装置の温度を 300 に下げ、MeSiCl<sub>3</sub> バブラーを通して H<sub>2</sub> を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために G C に注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、及び MeSiCl<sub>3</sub> バブラーの温度、を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。H S i C l<sub>3</sub> は、下の表 5 に列挙される条件で生成された。

40

## 【表 5】

表 5. 炭素上に Pd 及び Re を用いた  $\text{HSiCl}_3$  の生成

温度 (°C)	時間 (分)	$\text{H}_2$ (sccm)	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ (sccm)	バブラー 温度 (°C)	$\text{HSiCl}_3$ 収率 (%)
500	46	10	1.7	25.8	2.9
700	82	10	1.7	26.5	11.7
700	132	10	1.0	15.7	13.9
700	166	10	0.5	-0.1	28.3
700	206	10	0.2	-15.2	26.8
500	240	10	0.2	-15.8	6.1
500	275	20	0.3	-14.7	4.1
200	289	10	1.9	28.9	0.0
500	397	3	0.5	20.1	2.4
500	461	3	0.09	-14.5	5.8
700	500	3	0.09	-14.4	21.6
700	544	20	0.4	-14.2	14.3

10

## 【0053】

実施例 5：炭素上の Rh 及び Re。流れ反応装置に、5.0% (w/w) の Rh 及び 1.7% (w/w) の Re の両方を炭素上に含む約 0.5 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、500 で 2 時間、30 sccm の  $\text{H}_2$  で行われた。反応装置の温度を 300 に下げ、 $\text{MeSiCl}_3$  バブラーを通して  $\text{H}_2$  を通すことにより、反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために GC に注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、 $\text{MeSiCl}_3$  バブラーの温度、及び圧力、を変更しながら行った。 $\text{HSiCl}_3$  は、下の表 6 に列挙される条件で生成された。

20

## 【表 6】

表 6. 炭素上に Rh 及び Re を用いた  $\text{HSiCl}_3$  の生成

温度 (°C)	時間 (分)	$\text{H}_2$ (sccm)	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ (sccm)	P (psig(kPa))	バブラー 温度 (°C)	$\text{HSiCl}_3$ 収率 (%)
500	98	10	0.7	1.3(8.96)	-0.4	10.0
600	132	10	0.6	1.3(8.96)	-3.3	23.7
700	165	10	0.6	1.3(8.96)	-3.8	24.4
700	207	10	0.2	1.3(8.96)	-20.5	35.6
700	241	20	0.2	22.5(155.1)	-21.3	49.7
700	282	20	0.06	69(475.7)	-26.8	49.2
500	314	20	0.1	74.1(510.9)	-16.4	59.9
400	353	10	0.2	26.8(184.8)	-8	10.1
500	398	10	0.2	73.3(505.4)	8.7	28.4
500	451	10	0.08	77.9(537.1)	-7.7	50.0
500	490	10	0.03	77.6(535.0)	-22.6	56.0
500	535	10	0.01	73.6(507.5)	-41.0	61.7
500	574	10	0.004	74.4(512.9)	-52.7	63.9
500	614	5	0.002	70.9(488.8)	-52.7	67.4
500	655	20	0.01	78.3(539.9)	-49.9	63.5
500	692	30	0.03	72.9(502.6)	-43.7	55.6
450	730	20	0.04	70(482.6)	-31.2	52.5
400	768	20	0.05	71.5(492.9)	-29.2	26.9
300	803	20	0.05	70.6(486.8)	-30.6	5.1

30

40

## 【0054】

実施例 6：炭素上の Rh 及び Re。流れ反応装置に、4.7% (w/w) の Rh 及び 4

50

． 7 % ( w / w ) の R e の両方を炭素上に含む約 0 . 5 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、5 0 0 で 2 時間、4 0 s c c m の H<sub>2</sub> で行われた。反応装置の温度を 5 5 0 に上げ、M e S i C l<sub>3</sub> バブラーを通して H<sub>2</sub> を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために G C に注入した。反応は、ほぼ一定条件で行われた。H S i C l<sub>3</sub> は、下の表 7 に列挙される条件で生成された。

【表 7】

表 7 . 炭素上に R h 及び R e を用いた H S i C l<sub>3</sub> の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H2 (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	P (psig(kPa))	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
550	14	30	0. 03	86. 3(595. 0)	-38. 1	3. 5
550	53	30	0. 04	88. 4(609. 5)	-36. 6	23. 3
550	90	30	0. 06	88. 7(611. 6)	-30. 1	40. 7
550	127	30	0. 08	93(641. 2)	-24. 3	48. 5
550	175	30	0. 05	95. 3(657. 1)	-32. 8	54. 5
550	220	30	0. 06	85. 9(592. 3)	-31. 2	58. 8
550	237	30	0. 03	80. 4(554. 3)	-41. 3	63. 6
550	273	30	0. 04	88. 1(607. 4)	-35. 9	70. 8
550	311	30	0. 04	89. 7(618. 5)	-34. 7	68. 9
550	351	30	0. 05	89. 6(617. 8)	-33	65. 7
550	385	30	0. 05	88. 3(608. 8)	-32. 8	65. 7
550	428	30	0. 03	88. 9(612. 9)	-37. 9	65. 1
550	464	30	0. 04	88. 5(610. 2)	-37. 2	64. 6
550	515	30	0. 02	123. 7(852. 9)	-39. 5	64. 3
550	555	30	0. 05	123. 6(852. 2)	-29. 2	64. 4
550	602	30	0. 2	88(606. 7)	-4. 8	63. 2
550	645	30	0. 2	1. 6(11. 0)	-40. 3	13. 8

## 【 0 0 5 5 】

実施例 7 : 炭素上の R u 及び R e 。流れ反応装置に、5 . 1 % ( w / w ) の R u 及び 5 . 1 % ( w / w ) の R e の両方を炭素上に含む約 0 . 5 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、4 5 0 で約 1 5 時間、1 0 s c c m の H<sub>2</sub> で行われた。反応装置の温度を 3 0 0 に下げ、M e S i C l<sub>3</sub> バブラーを通して H<sub>2</sub> を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために G C に注入した。反応は、次の条件：反応温度及び M e S i C l<sub>3</sub> バブラーの温度を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。H S i C l<sub>3</sub> は、下の表 8 に列挙される条件で生成された。

【表 8】

表 8 . 炭素上に R u 及び R e を用いた H S i C l<sub>3</sub> の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H2 (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	83	5	0. 8	26. 9	4. 5
600	119	5	0. 5	27. 4	17. 8
700	155	5	0. 6	28. 1	17. 7
700	193	5	0. 3	15. 7	22. 0
700	233	5	0. 1	0. 6	31. 1
700	269	5	0. 07	-14. 4	36. 1
600	305	5	0. 07	-14. 6	46. 1
500	358	5	0. 07	-14. 3	21. 9
600	492	5	0. 1	-2. 6	25. 4

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 6 】

実施例 8：炭素上の Mn 及び Re。流れ反応装置に、2.7% (w/w) の Mn 及び 2.6% (w/w) の Re の両方を炭素上に含む約 0.5 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、450 で約 15 時間、10 sccm の H<sub>2</sub> で行われた。反応装置の温度を 300 に下げ、MeSiCl<sub>3</sub> バブラーを通して H<sub>2</sub> を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために GC に注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、及び MeSiCl<sub>3</sub> バブラーの温度、を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。HSiCl<sub>3</sub> は、下の表 9 に列挙される条件で生成された。

【表 9】

表 9. 炭素上に Mn 及び Re を用いた HSiCl<sub>3</sub> の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	バブラー温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	47	10	2.3	23.0	1.4
700	83	10	2.2	23.4	12.0
700	132	10	0.9	5.4	15.6
700	214	10	0.3	-13.7	24.9
500	272	10	0.4	-10.4	0.7
700	329	20	0.6	-15.2	16.3
700	374	3	0.1	-13.8	36.1

## 【 0 0 5 7 】

実施例 9：炭素上の Re 及び Cu。流れ反応装置に、6.5% (w/w) の Re 及び 0.9% (w/w) の Cu の両方を炭素上に含む約 0.5 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、500 で 3 時間、30 sccm の H<sub>2</sub> で行われた。反応装置の温度を 400 に下げ、MeSiCl<sub>3</sub> バブラーを通して H<sub>2</sub> を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために GC に注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、圧力、及び MeSiCl<sub>3</sub> バブラーの温度、を変更しながら行った。HSiCl<sub>3</sub> は、下の表 10 に列挙される条件で生成された。

【表 10】

表 10. 炭素上に Re 及び Cu を用いた HSiCl<sub>3</sub> の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	P (psig(kPa))	バブラー温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	60	10	0.7	1.1(7.58)	-1.8	10.6
600	95	10	0.8	1.1(7.58)	1.6	15.3
700	137	10	0.7	1.1(7.58)	-0.3	17.7
700	178	10	0.3	1.1(7.58)	-13.8	28.2
700	215	10	0.1	40.8(281.3)	-8.1	37.3

## 【 0 0 5 8 】

実施例 10：炭素上の Re。流れ反応装置に、炭素上に 7.1% (w/w) の Re を含む約 0.5 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、500 で 3 時間、20 sccm の H<sub>2</sub> で行われた。反応装置の温度を 400 に下げ、MeSiCl<sub>3</sub> バブラーを通して H<sub>2</sub> を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために GC に注入した。反応は、次の条件：反応温度、MeSiCl<sub>3</sub> バブラーの温度、及び H<sub>2</sub> の流量を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。HSiCl<sub>3</sub> は、下の表 11 に列挙される条件で生成された。

## 【表 1 1】

表 1 1. 炭素上に R e を用いた H S i C l <sub>3</sub> の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	53	10	2. 1	22. 1	4. 5
600	96	10	1. 9	19. 6	12. 2
600	132	10	1. 9	19. 5	6. 8
700	168	10	2. 0	20. 6	15. 2
700	211	10	1. 2	10. 6	16. 6
700	275	10	0. 6	−1. 5	22. 5
700	336	10	0. 3	−14. 9	35. 9
700	481	5	0. 2	−13. 6	35. 9

10

## 【 0 0 5 9】

実施例 1 1 : 炭素上の A g。流れ反応装置に、炭素上に 1 5 . 7 % ( w / w ) の A g を含む約 0 . 5 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、4 5 0 で約 2 . 5 時間、5 0 s c c m の H<sub>2</sub> で行われた。反応装置の温度を 4 0 0 に下げ、M e S i C l<sub>3</sub> バブラーを通して H<sub>2</sub> を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために G C に注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、及び M e S i C l<sub>3</sub> バブラーの温度、を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。H S i C l<sub>3</sub> は、下の表 1 2 に列挙される条件で生成された。

20

## 【表 1 2】

表 1 2. 炭素上に A g を用いた H S i C l<sub>3</sub> の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	47	10	2. 6	26. 3	0. 1
600	82	10	2. 6	27. 0	2. 3
700	118	10	2. 8	27. 9	10. 3
700	161	10	0. 9	5. 5	13. 8
700	208	10	0. 3	−15. 6	21. 8
700	244	2	0. 06	−14. 8	34. 4

30

## 【 0 0 6 0】

実施例 1 2 : 炭素上の M n 及び R h。流れ反応装置に、3 . 5 % ( w / w ) の M n 及び 2 . 5 % ( w / w ) の R h の両方を炭素上に含む約 0 . 4 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、4 5 0 で約 1 5 時間、1 0 s c c m の H<sub>2</sub> で行われた。反応装置の温度を 4 0 0 に下げ、M e S i C l<sub>3</sub> バブラーを通して H<sub>2</sub> を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために G C に注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、及び M e S i C l<sub>3</sub> バブラーの温度、を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。H S i C l<sub>3</sub> は、下の表 1 3 に列挙される条件で生成された。

40



## 【表 1 3】

表 1 3. 炭素上にMn及びRhを用いたHSiCl<sub>3</sub>の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	54	10	2.5	26.5	1.3
600	90	10	2.6	27.1	3.6
700	125	10	2.7	27.8	9.5
700	175	10	1.0	7.3	12.7
700	220	10	0.3	-15.6	25.1
700	269	20	0.5	-16.6	21.9
700	319	2	0.06	-13.7	37.4
600	363	10	0.4	-10.5	6.4

10

## 【0061】

実施例 1 3 : 炭素上のMg。流れ反応装置に、4.1% (w/w) のMg (II) を炭素上に含む約 0.5 g の触媒 (MgCl<sub>2</sub> の水性溶液として充填) をガラス管に充填した。触媒の活性化は、500 で 2.5 時間、20 sccm のH<sub>2</sub>で行われた。反応装置の温度を300 に下げ、MeSiCl<sub>3</sub> バブラーを通してH<sub>2</sub>を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のためにGCに注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、MeSiCl<sub>3</sub> バブラーの温度、及び圧力、を変更しながら行った。HSiCl<sub>3</sub> は、下の表 1 4 に列挙される条件で生成された。

20

## 【表 1 4】

表 1 4. 炭素上にMg (II) を用いたHSiCl<sub>3</sub>の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> (sccm)	P (psig(kPa))	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
600	136	10	0.7	1.3(8.96)	0.0	1.0
700	172	10	0.7	1.3(8.96)	-0.2	20.0
700	208	10	0.3	1.3(8.96)	-17.3	27.8
700	251	20	0.3	21.8(150.3)	-14.9	38.9
700	291	20	0.05	47.7(328.9)	-35.2	53.1
500	327	20	0.09	57.2(394.4)	-21.9	1.4

30

## 【0062】

実施例 1 4 : 炭素上のRh及びIr。流れ反応装置に、3.3% (w/w) のRh及び2.7% (w/w) のIrの両方を炭素上に含む約 0.4 g の触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、450 で約 15 時間、10 sccm のH<sub>2</sub>で行われた。反応装置の温度を300 に下げ、MeSiCl<sub>3</sub> バブラーを通してH<sub>2</sub>を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のためにGCに注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、及びMeSiCl<sub>3</sub> バブラーの温度、を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。HSiCl<sub>3</sub> は、下の表 1 5 に列挙される条件で生成された。

40

## 【表 15】

表 15. 炭素上にRh及びIrを用いたH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	MeSiCl <sub>3</sub> (sccm)	バブラー 温度 (°C)	H <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> 収率%	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	53	10	2.6	26.3	0.0	1.2
600	90	10	2.7	27.1	0.2	2.5
700	124	10	2.8	27.9	0.7	9.1
700	201	10	1.5	15.1	0.8	8.5
700	260	10	0.7	0.5	1.2	10.9
700	311	10	0.3	-14.7	2.1	17.7
700	368	2	0.06	-15.5	2.1	32.0

10

## 【0063】

実施例15：炭素上のIr及びPd。流れ反応装置に、4.1% (w/w) のIr及び1.5% (w/w) のPdの両方を炭素上に含む約0.5gの触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、500で3時間、20sccmのH<sub>2</sub>で行われた。反応装置の温度を300に下げ、MeSiCl<sub>3</sub>バブラーを通してH<sub>2</sub>を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のためにGCに注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、圧力、及びMeSiCl<sub>3</sub>バブラーの温度、を変更しながら行った。H<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>は、下の表16に列挙される条件で生成された。

20

## 【表 16】

表 16. 炭素上にIr及びPdを用いたH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	MeSiCl <sub>3</sub> (sccm)	P (psig(kPa))	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	64	10	2.4	1.1(7.58)	23.0	1.2
600	98	10	1.6	1.1(7.58)	14.9	4.0
700	136	10	1.7	1.1(7.58)	16.2	14.8
700	178	10	0.8	1.1(7.58)	0.8	17.6
700	112	10	0.4	1.1(7.58)	-12.9	23.0
700	262	10	0.3	1.1(7.58)	-16.3	21.9
700	296	10	0.2	20.7(142.7)	-12.3	43.0
700	331	10	0.1	52.3(360.6)	-8.2	35.1
500	368	10	0.09	50.2(346.1)	-13	7.3

30

## 【0064】

実施例16：炭素上のRh及びRe。流れ反応装置に、4.7% (w/w) のRh及び4.7% (w/w) のReの両方を炭素上に含む約0.4gの触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化は、500で2時間、50sccmのH<sub>2</sub>で行われた。プロピルトリクロロシランバブラーを通してH<sub>2</sub>を通すことにより、反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のためにGCに注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、圧力、及びPrSiCl<sub>3</sub>バブラーの温度、を変更しながら行った。H<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>は、下の表17に列挙される条件で生成された。

40

## 【表 17】

表 17. 炭素上にRh及びReを用いたHSiCl<sub>3</sub>の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	PrSiCl <sub>3</sub> (sccm) <sup>+</sup>	P (psig(kPa))	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
500	24	30	9.0	3.0(20.7)	22.2	17.0
550	58	30	3.2	28.3(195.1)	22.4	42.6
550	91	30	2.0	50.0(344.7)	22.4	54.2
550	125	30	1.2	89.7(618.5)	22.6	63.3
550	162	30	0.5	94.2(649.5)	3.2	66.0
550	200	60	1.3	100.2(690.9)	10.5	66.6
550	245	60	1.4	124.3(857.0)	15.6	70.1
550	281	100	2.7	114.4(788.8)	17.6	71.0
650	319	100	2.7	121.2(835.6)	19.2	73.4
450	354	100	2.8	123.7(852.9)	20.3	56.6
500	375	30	4.9	13.0(89.6)	21.0	25.1
500	453	30	2.2	42.4(292.3)	21.6	46.8
500	497	30	1.1	101.8(701.9)	22.2	73.6
500	606	15	0.5	112.3(774.3)	22.3	82.0
300	651	30	1.0	114.4(788.8)	22.6	14.1
350	709	30	1.0	114.0(786.0)	22.8	31.9
400	743	30	1.0	114.2(787.4)	23.0	56.2
450	778	30	1.0	114.0(786.0)	22.9	76.3
550	825	15	0.5	116.7(804.6)	22.9	78.6

10

20

## 【0065】

実施例17：炭素上のRh及びRe(EtSiCl<sub>3</sub>)。流れ反応装置に、3.6%(w/w)のRh及び3.7%(w/w)のReの両方を炭素上に含む約0.45gの触媒をガラス管に充填した。触媒の活性化を、600で3時間、50sccmのH<sub>2</sub>で行った。エチルトリクロロシランバブラーを通してH<sub>2</sub>を通すことにより、反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のためにそれらをGCに注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、圧力、及びEtSiCl<sub>3</sub>バブラーの温度、を変更しながら行った。HSiCl<sub>3</sub>は、下の表18に列挙される条件で生成された。

30

## 【表 18】

表 18. 炭素上にRh及びReを用いたHSiCl<sub>3</sub>の生成

温度 (°C)	時間 (分)	H <sub>2</sub> (sccm)	EtSiCl <sub>3</sub> (sccm)	P (psig(kPa))	バブラー 温度 (°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率 (%)
700	29	60	3.2	2(13.8)	23	26
600	45	60	3.2	2(13.8)	23	2.4
500	402	30	0.2	112(772.2)	23	7.4
550	419	30	0.2	118(813.6)	23	20.7
600	434	30	0.2	118(813.6)	23	45.8
650	449	30	0.2	118(813.6)	23	59.9
700	470	30	0.2	118(813.6)	23	70.2
750	487	30	0.2	119(820.5)	23	68.2
550	526	15	0.1	112(772.2)	23	61.6
600	454	15	0.1	114(786.0)	23	69.7
650	480	15	0.1	114(786.0)	23	70.1
700	497	15	0.1	114(786.0)	23	70.3
700	1073	60	<0.4	115(792.9)	15	75.3
700	1099	60	<0.4	113(779.1)	5	74.3
550	1145	60	<0.4	114(786.0)	14	26.1
600	1245	100	0.6	115(792.9)	21	31.9
600	1314	5	0.03	114(786.0)	21	57.9

## 【0066】

実施例18: HSiCl<sub>3</sub>の生成に対する圧力の影響。この実施例は、本方法の反応性（転換又は収率）及び選択性に対する反応圧力の作用を例示する。ステンレススチール製の反応装置（内側寸法：内径0.75インチ（1.9cm）（id）、長さ18インチ（46cm））に、4.7%（w/w）のRh及び4.7%（w/w）のReの両方を炭素上に含む約2.0gの触媒を充填した。500で2時間、200sccmのH<sub>2</sub>で触媒を活性化した。次いで、反応装置の温度を600に上げ、1時間当たり2.0ミリリットル（mL/h）の流量で、シリンジポンプを介してMeSiCl<sub>3</sub>を反応装置に供給した。ドライアイスで冷却したコンデンサに試料を2時間かけて収集し、ガスクロマトグラフ（GC）により分析した。この結果を下の表19に示す。

## 【表 19】

表 19. 600°Cでの4.7重量%のRh-Re/C触媒上でのHSiCl<sub>3</sub>の生成に対する反応圧力の作用。

反応圧力 (psig(kPa))	MeSiCl <sub>3</sub> 転換(%)	選択性(重量%)			SiH収率 (重量%)
		SiCl <sub>4</sub>	MeHSiCl <sub>2</sub>	総SiH	
100(689.5)	66.7	44.2	7.2	48.6	32.4
200(1378.9)	93.6	53.8	0.7	45.5	42.6
300(2068.4)	97.3	49.1	0.4	50.5	49.1
400(2757.9)	97.0	47.6	0.5	51.9	50.4

Me = メチル; SiH = H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> + HSiCl<sub>3</sub>、ステンレススチール製反応装置、MeSiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>モル比 = 0.071。表19に見られるように、高反応圧力は、高MeSiCl<sub>3</sub>転換及び高HSiCl<sub>3</sub>（TCS）、H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>（DCS）選択性、高DCS/TCS比を支持し、MeHSiCl<sub>2</sub>を最小限に抑える。300psig（2068.4kPa）より上の反応圧力で大幅なSiHの改善は観察されなかった。

## 【0067】

実施例19: RSiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>モル比の作用。この実施例は、本方法の反応性（転換又は収率）及び選択性に対するRSiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>モル比の作用を例示する。INCON

EL合金製の反応装置（内側寸法：0.375インチ（0.95cm）（id）、長さ18インチ（46cm））に、1.0%（w/w）のRh及び1.0%（w/w）のReの両方を炭素上に含む約2.0gの触媒を充填した。500 で2時間、200 sccmのH<sub>2</sub>で触媒を活性化した。次いで、反応装置の温度を600 に上げ、2.0mL/時間～175mL/時間の流量で、シリンジポンプを介してMeSiCl<sub>3</sub>を反応装置に供給した。MeSiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>モル比を0.010～10の範囲で変更するために、30 sccm～700 sccm範囲の範囲で水素流を使用した。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のためにGCに注入した。この結果を下の表20に示す。

【表20】

表20. 600℃で1.0重量%のRh-Re/C触媒上でのHSiCl<sub>3</sub>生成に対するMeSiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>生成の比の作用。

H <sub>2</sub> (sccm)	MeSiCl <sub>3</sub> 流	MeSiCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> モル比	Me転換 (重量%)	選択性(重量%)				SiH収率 (重量%)
				HCl	MeHSiCl <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>	SiH	
60	2.9	10	2.7	0.63	24.7	66.0	8.7	0.23
30	0.58	4.2	11.0	0.03	22.6	64.1	13.3	1.5
30	0.3	2.1	18.4	0.04	22.4	56.2	21.3	3.9
100	0.03	0.0699	58.8	0.80	9.2	45.6	44.4	26.1
700	0.03	0.010	85.2	2.6	4.6	27.2	65.7	56.0

Me = メチル ; SiH = H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> + HSiCl<sub>3</sub>

表20に見られるように、高H<sub>2</sub>流及び低MeSiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>モル比は、高MeSiCl<sub>3</sub>転換、及び高SiH収率を支持し、SiCl<sub>4</sub>及びMeHSiCl<sub>2</sub>の選択性を減少させた。

【0068】

実施例20：H<sub>2</sub>希釈の作用。この実施例は、MeSiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比を減少させるためにN<sub>2</sub>ガスを用いたH<sub>2</sub>希釈の本方法の反応性（転換又は収率）及び選択性に対する作用を例示する。INCONEL合金製の反応装置（内側寸法：0.375インチ（0.95cm）（id）、長さ18インチ（46cm））に、1.0%（w/w）のRh及び1.0%（w/w）のReの両方を炭素上に含む約2.0gの触媒を充填した。500 で2時間、200 sccmのH<sub>2</sub>で触媒を活性化した。次いで、反応装置の温度を600 に上げ、2.0mL/時間の流量で、シリンジポンプを介してMeSiCl<sub>3</sub>を反応装置に供給した。200 sccm～700 sccm範囲の範囲でH<sub>2</sub>ガス流、及び0 sccm～500 sccm範囲の範囲でN<sub>2</sub>ガス流が使用され、総ガス流は、N<sub>2</sub>ガスでH<sub>2</sub>を希釈し、150 psig（1034.2 kPa）の反応圧力で反応を行うことにより、700 sccmに維持された。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のためにGCに注入され、結果（平均4～6の実験）を下の表21に示す。

【表21】

表21. 600℃及び150 psig（1034.2 kPa）の反応圧力での1.0重量%のRh-Re/C触媒上でのHSiCl<sub>3</sub>の生成に対するN<sub>2</sub>を用いたH<sub>2</sub>希釈の作用

N <sub>2</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	MeSiCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> モル比	MeSiCl <sub>3</sub> 転換(重量%)	選択性(重量%)				SiH収率 (重量%)
				HCl	MeHSiCl <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>	SiH	
0	700	0.0100	92.1	0.3	2.2	32.0	65.5	60.4
200	500	0.0140	74.7	0.0	7.9	32.1	60.0	44.8
500	200	0.0351	49.0	0.0	15.4	37.2	47.4	23.2

10

20

30

40

50

Me = メチル ; SiH =  $H_2SiCl_2 + HSiCl_3$

表 2 1 に示すように、結果は、類似する反応圧力で  $N_2$  による  $H_2$  希釈が  $MeSiCl_3$  転換及び  $HSiCl_3$  (TCS)、 $H_2SiCl_2$  (DCS) 選択性を減少させ、 $SiCl_4$  及び  $MeHSiCl_2$  を増加させたことを示す。

【 0 0 6 9 】

実施例 2 1 :  $H_2$  希釈反応に対する反応圧力の作用。この実施例は、 $H_2$  希釈反応に対する圧力の作用を例示する。INCONEL 合金製の反応装置 (内側寸法 : 0 . 3 7 5 インチ ( 0 . 9 5 c m ) ( i d )、長さ 1 8 インチ ( 4 6 c m ) ) に、1 . 0 % ( w / w ) の Rh 及び 1 . 0 % ( w / w ) の Re の両方を炭素上に含む約 2 . 0 g の触媒を充填した。5 0 0 で 2 時間、2 0 0 s c c m の  $H_2$  で触媒を活性化した。次いで、反応装置の温度を 6 0 0 に上げ、2 . 0 m L / 時間の流量で、シリンジポンプを介して  $MeSiCl_3$  を反応装置に供給した。1 0 0 s c c m ~ 7 0 0 s c c m 範囲の範囲で  $H_2$  ガス流、及び 0 s c c m ~ 6 0 0 s c c m 範囲の範囲で  $N_2$  ガス流が使用され、総ガス流は、 $N_2$  ガスで  $H_2$  を希釈し、1 5 0 p s i g ( 1 0 3 4 . 2 k P a ) の反応圧力で成分を接触させることにより、7 0 0 s c c m に維持された。反応圧力は、1 5 0 p s i g ~ 4 0 0 p s i g ( 1 0 3 4 . 2 k P a ~ 2 7 5 7 . 9 k P a ) まで変動した。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために GC に注入され、結果 ( 平均 4 ~ 6 の実験 ) を下の表 2 2 a 及び 2 2 b に示す。

【表 2 2】

表 2 2 a . 6 0 0 ° C で の 1 . 0 重量 % の Rh - Re / C 触媒上での  $N_2$  による  $H_2$  希釈に対する圧力の作用。

エントリー	$N_2$ (sccm)	$H_2$ (sccm)	$MeSiCl_3/H_2$ モル比	MeSiCl <sub>3</sub> 転換 (重量 %) @		
				150psig* (1034. 2kPa)	250psig* (1723. 7kPa)	400psig* (2757. 9kPa)
1	0	700	0. 0100	92. 1	97. 2	N/d
2	200	500	0. 014	74. 7	89. 4	89. 7
3	500	200	0. 0351	49. 0	62. 0	69. 3
4	600	100	0. 0699	N/d	37. 8	46. 5

【表 2 3】

表 2 2 b

エントリー	SiH 選択性 (重量 %) @		
	150psig* (1034. 2kPa)	250psig* (1723. 7kPa)	400psig* (2757. 9kPa)
1	65. 5	65. 9	N/d
2	60. 0	65. 5	66. 2
3	47. 4	53. 2	56. 8
4	N/d	39. 0	43. 3

Me = メチル ; SiH =  $H_2SiCl_2 + HSiCl_3$  ; \* 反応圧力 ; N / d は、判定されなかったことを意味する。

表 2 2 a 及び 2 2 b において、結果は、実施例 2 0 に示される、 $H_2$  希釈反応における  $MeSiCl_3$  転換及び SiH (  $HSiCl_3 + H_2SiCl_2$  ) 選択性の減少が、反応圧力を増加することによって実施例 2 1 において改善され得る ( 表 2 2 のエントリー 1 をエントリー 2 ~ 4 と比較 ) ことを示す。例えば、7 0 0 s c c m の  $H_2$  流 (  $MeSiCl_3 / H_2$  比 = 0 . 0 1 0 0 ) での  $MeSiCl_3$  転換及び SiH 選択性は、 $N_2$  希釈条件下、反応圧力を約 2 5 0 p s i g ( 約 1 7 2 3 . 7 k P a ) に増加することにより、低  $H_2$  流 ( 5 0 0 s c c m ) 及び高  $MeSiCl_3 / H_2$  比 ( 0 . 0 1 4 0 ) で達成され得る。同様の反応能力は、更に高い反応圧力 ( > 4 0 0 p s i g ( > 2 7 5 7 . 9 k P a ) ) で、更に低い  $H_2$  流及び高  $MeSiCl_3 / H_2$  比で達成され得る。

【 0 0 7 0 】

実施例 22：反応装置の構成材料の作用。この実施例は、本方法の反応性（転換又は収率）及び選択性に対する反応装置の構成材料（MOC）の作用を例示する。反応装置 MOC（a）INCONEL 合金反応装置、（b）石英ガラス内張り反応装置、又は（c）ステンレススチール製反応装置、の 3 つの異なる型の反応装置のうちの 1 つ（すべて、内側寸法：0.375 インチ（0.95 cm）（id）、長さ 18 インチ（46 cm）を有する）を使用した。別個の実施例において、各反応装置に 4.7%（w/w）の Rh 及び 4.7%（w/w）の Re の両方を炭素上に含む約 2.0 g の触媒を充填した。500 で 2 時間、200 sccm の  $H_2$  で触媒を活性化した。次いで、反応装置の温度を 600 に上げ、2.0 mL / 時間の流量で、シリンジポンプを介して  $MeSiCl_3$  を反応装置に供給した。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のために GC に注入した。反応は、5～6 時間続いた。この手順は、異なる反応装置のそれぞれを使用して、異なる  $MeSiCl_3 / H_2$  モル比で繰り返され、結果を下の表 23 に示す。

【表 24】

表 23. 異なる反応装置における 600℃での 4.7 重量%の Rh-Re/C 触媒上での  $HSiCl_3$  の生成の比較

反応装置 MOC	$MeSiCl_3 / H_2$ モル比	$MeSiCl_3$ 転換 (重量%)	選択性(重量%)				SiH 収率 (重量%)
			HCl	$MeHSiCl_2$	$SiCl_4$	総 SiH	
INCONEL	0.071	75.3	2.0	6.2	51.9	39.8	30.0
石英ガラス	0.071	70.0	1.18	7.6	44.5	46.7	32.7
ステンレス	0.071	91.6	1.55	0.4	72.8	25.2	23.1
INCONEL	0.012	80.3	0.13	5.3	32.5	62.0	49.8
石英ガラス	0.012	78.3	0.59	5.3	32.8	61.3	48.0
ステンレス	0.012	94.2	1.38	0.6	50.4	47.6	44.8

$Me$  = メチル ;  $SiH = H_2SiCl_2 + HSiCl_3$

表 23 に示すように、結果は、高鉄含量（Fe 含量 50 重量%）の反応装置が高 SiH 選択性を好まないことを示唆する。好適な反応装置材料は、低い鉄含量を含有する。

【0071】

実施例 23：炭素上に Rh。この実施例は、反応装置の反応性及び選択性に対する 4.7% の Rh/C 触媒の作用を例示する。ステンレススチール製の反応装置（内側寸法：内径 0.75 インチ（1.9 cm）（id）、長さ 18 インチ（46 cm））に、4.7%（w/w）の Rh を炭素上に含む約 2.0 g の触媒を充填した。500 で 2 時間、100 sccm の  $H_2$  で触媒を活性化した。次いで、反応装置の温度は、500 に保たれるか、又は 600 に上げられるかのいずれかであり、 $MeSiCl_3$  は、2.0 mL / 時間の流量で、シリンジポンプを介して反応装置に供給された。反応圧力は、100～120 psig（689.8～827.4 kPa）であった。試料を 2 時間かけてドライアイスで冷却したコンデンサに収集し、ガスクロマトグラフにより分析し、結果を下の表 24 に示す。

【表 25】

表 24. Rh/C を用いた  $HSiCl_3$  の生成。（ $Me$  = メチル ;

$SiH = H_2SiCl_2 + HSiCl_3$ ）

温度 (°C)	$H_2$ (sccm)	$MeSiCl_3$ 転換 (重量%)	選択性(重量%)				SiH 収率 (重量%)
			HCl	$MeHSiCl_2$	$SiCl_4$	総 SiH	
500	100	19.8	0.08	21.9	47.4	30.7	6.1
600	100	73.4	0.11	4.0	56.8	39.2	28.7

【0072】

実施例 24：炭素上に Rh。流れ反応装置に、約 0.3 g の炭素上の 7.3 重量%の Rh をガラス管に充填した。触媒の活性化は、450 で約 15 時間、10 sccm の  $H_2$

で行われた。反応装置の温度を300 に下げ、 $\text{MeSiCl}_3$  バブラーを通して $\text{H}_2$ を通すことにより反応を開始させた。試料を反応流から採取し、オンラインスイッチ弁を使用して、分析のためにGCに注入した。反応は、次の条件：反応温度、水素の流量、 $\text{MeSiCl}_3$  バブラーの温度、及び $\text{MeSiCl}_3$  の流量、を変更しながら行った。触媒の活性化及び反応は、システムに背圧を適用することなく行われた。 $\text{HSiCl}_3$  は、下の表25に列挙される条件で生成された。

【表26】

表25：Rh/Cを用いた $\text{MeSiCl}_3$ から $\text{HSiCl}_3$ への転換

温度 (°C)	H <sub>2</sub> (sccm)	MeSiCl <sub>3</sub> (sccm)	バブラー 温度(°C)	HSiCl <sub>3</sub> 収率%	MeHSiCl <sub>2</sub> 収率%	SiCl <sub>4</sub> 収率%	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> 収率%
300	10	0	25.2	0.0	0.0	3.9	0.1
400	10	0	25.7	0.6	0.7	1.6	0.4
500	10	0	26.3	1.1	2.5	2.8	0.6
600	10	0	26.8	2.4	6.4	5.1	0.7
700	10	0	27.4	10.1	5.5	18.6	1.0
700	10	0	15.6	11.0	6.5	16.6	0.8
700	10	0	0.7	14.5	6.9	19.5	0.6
700	10	0	-14.7	22.9	5.5	28.2	0.4
700	10	3	-12.9	6.9	0.0	91.7	-1.5
700	20	0	-14.7	20.5	6.6	23.1	0.4
800	10	0	-15.5	25.1	0.0	73.3	-1.5

表25の結果は、Rh/Cが選択的に $\text{HSiCl}_3$ を生じさせることができ、比較的ほとんど又は全くAlkyl $\text{HSiCl}_2$ を生じないことを示す。

【0073】

実施例25： $\text{H}_2$ 希釈反応に対する反応圧力の作用。この実施例は、反応圧力が400 psig (2757.9 kPa)ではなく300 psig (2068.4 kPa)であったことを除き、実施例21のエントリー1の再現であった。 $\text{MeSiCl}_3$ 転換は99.5重量%であり、SiH選択性は65.6重量% (Si =  $\text{H}_2\text{SiCl}_2 + \text{HSiCl}_3$ )であり、N/dは、判定されなかったことを意味する)であった。結果は、実施例20に示される、 $\text{H}_2$ 希釈反応における $\text{MeSiCl}_3$ 転換及びSiH ( $\text{HSiCl}_3 + \text{H}_2\text{SiCl}_2$ )選択性の減少が反応圧力を増加させることにより実施例21で改善され得ることを示す。



## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
**B 0 1 J 23/02 (2006.01)** B 0 1 J 23/02 M  
**B 0 1 J 32/00 (2006.01)** B 0 1 J 32/00
- (72)発明者 ステファニー ベルガー  
 アメリカ合衆国 ケンタッキー州 4 0 0 1 4 クレストウッド チェリー レーン 5 9 1 1  
 アパートメント エフ 4
- (72)発明者 ディミトリス カトスーリス  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ワイルドフラワー サークル 5 8 1  
 0
- (72)発明者 ロバート トーマス ラーセン  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド モーニング ドーン ドライブ 2 4  
 3 7
- (72)発明者 マシュー ジェイ マクラフリン  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド イースト ウィーラー ストリート  
 2 3 1 1
- (72)発明者 ウンニクリシュナン アール ビライ  
 アメリカ合衆国 ケンタッキー州 4 1 0 9 1 ユニオン ホイットルセー ドライブ 1 0 0 7  
 6
- (72)発明者 ジョナサン デイヴィッド ワインランド  
 アメリカ合衆国 ケンタッキー州 4 0 0 0 6 ベッドフォード アール ディー ケンデル ロ  
 ード 2 9 0

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開昭 5 1 - 0 2 3 2 2 6 ( J P , A )  
 特開昭 6 3 - 0 2 5 2 1 1 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 4 - 5 3 2 7 8 6 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3  
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4