

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4782968号
(P4782968)

(45) 発行日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日(2011.7.15)

(51) Int. Cl. F I
CO 1 B 33/02 (2006.01) CO 1 B 33/02 Z
CO 1 B 33/021 (2006.01) CO 1 B 33/021
CO 7 F 7/16 (2006.01) CO 7 F 7/16

請求項の数 12 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-588132 (P2001-588132)
 (86) (22) 出願日 平成13年5月29日(2001.5.29)
 (65) 公表番号 特表2003-535008 (P2003-535008A)
 (43) 公表日 平成15年11月25日(2003.11.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2001/001647
 (87) 国際公開番号 W02001/092153
 (87) 国際公開日 平成13年12月6日(2001.12.6)
 審査請求日 平成18年12月24日(2006.12.24)
 (31) 優先権主張番号 00/06920
 (32) 優先日 平成12年5月30日(2000.5.30)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 506393721
 ロディア シリコンヌ エス.アー. エス
 .
 Rhodia Silicones S.
 A. S.
 フランス共和国, 69457 リヨン セ
 デックス 06, 190 アヴニュー ティ
 エール, リヨン エトワール パール デ
 イユ
 (74) 代理人 100080447
 弁理士 太田 恵一
 (72) 発明者 マルガリア, トーマ
 フランス共和国, エフ-74190 パッ
 シー, アンパス デ クロ ドゥ ブアン
 , 45

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキルーまたはアリールーハロゲンシランの調製のためのケイ素粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルキルーまたはアリールーハロゲンシランの製造を目的とした、 $350\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒度であり、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子の単位質量あたりの画分が3%未満であることによって特徴づけられる未使用ケイ素粉末またはケイ素重合体。

【請求項 2】

未使用ケイ素粉末であり、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子の単位質量あたりの画分が2%未満であることによって特徴づけられる、請求項 1 に記載の未使用ケイ素粉末。

【請求項 3】

$350\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子への粉末の粉碎、水による洗浄、デカンテーション、および乾燥を含む、請求項 1 または 2 に記載の粉末の製造方法。

【請求項 4】

$350\text{ }\mu\text{m}$ 未満に粉碎された粉末が、 $50\text{ }\mu\text{m}$ で篩にかけられて $50-350\text{ }\mu\text{m}$ の粒度の断面を獲得することを特徴とする、請求項 3 に記載の粉末の製造方法。

【請求項 5】

$350\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子への粉末の粉碎、 $50-350\text{ }\mu\text{m}$ の粒度の断面を獲得するための篩い分け、および層流状態の気体の流れにおける該粉末の分散を含む、請求項 1 または 2 に記載の粉末の製造方法。

【請求項 6】

気体が酸素を失った空気であることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

10

20

【請求項 7】

250と350℃の間の温度での、ハロゲン化炭化水素の350μmより小さい粒度の未使用ケイ素粉末またはケイ素重合体との反応によるものであり、未使用ケイ素粉末またはケイ素重合体が、大きさが5μmより小さい粒子の単位質量あたりの画分が3%未満であることを特徴とする、アルキルーまたはアリアルーハロゲンシランの製造方法。

【請求項 8】

大きさが5μmより小さい粒子の単位質量あたりの画分が2%未満であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

未使用ケイ素粉末またはケイ素重合体が、350μmより小さい粒子への粉末の粉碎、水による洗浄、デカンテーション、および乾燥を含む方法により獲得されることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の方法。

10

【請求項 10】

350μm未満に粉碎された粉末が、50μmで篩にかけられて50-350μmの粒度の断面を獲得することを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

未使用ケイ素粉末またはケイ素重合体が、350μmより小さい粒子への粉末の粉碎、50-350μmの粒度の断面を獲得するための篩い分け、および層流状態の気体の流れにおける該粉末の分散を含む方法により獲得されることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の方法。

20

【請求項 12】

気体が酸素を失った空気であることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の分野】

本発明は、350μmより小さい粒度のケイ素粉末またはケイ素重合体に関するものであり、シリコンの合成を目的としたアルキルーまたはアリアルーハロゲンシランの製造に特に適合したものである。

【0002】

【技術の現状】

30

ケイ素に対する、例えば塩化メチルなどのハロゲン化炭化水素の250と350℃の間での反応による、アルキルーまたはアリアルーハロゲンシランの合成は、E. G. R O C H O Wに属する1945年に交付されたU S 2 3 8 0 9 9 5以来既知である。

【0003】

この反応は、シリコンの製造に関して重要な工業の発展に至った；該反応はしばしば、粉末ケイ素を用いた流動層の反応装置において、多くの場合350μmより小さい粒度において行われる。約50と350μmの間に含まれる粒度の画分を利用することが、長年にわたって習慣となっており、粉末における大きさが50μmより小さいケイ素粒子の存在は、物質の損失と、反応装置の収量の低下の原因となってきた。このような粒度の断面の利用の例証として、例えば、48メッシュ（300μm）と325メッシュ（45μm）の間の断面を推奨する、1986年に出願されたU n i o n C a r b i d e社のE P 0 1 9 1 5 0 2、または実施例1と2で50-350μmの断面を示す、1998年に出願されたP e c h i n e y E l e c t r o m e t a l l u r g i e社のE P 0 8 9 3 4 0 8が挙げられる。

40

【0004】

【本発明の目的】

本発明は、アルキルーまたはアリアルーハロゲンシランの製造の為の、350μmより小さい粒度のケイ素粉末またはケイ素重合体を目的としており、該ケイ素粉末またはケイ素重合体は、大きさが5μmより小さい粒子の単位質量あたりの画分を3%未満、好ましくは2%未満含んでいる。

50

【0005】

【本発明の詳細な説明】

本発明は、およそ $50-350\text{ }\mu\text{m}$ の粒度の断面を獲得するために篩にかけられたケイ素粉末のなかに、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子が無視できない分量存在するという、出願人によって証明された事実に基づいている。

【0006】

予想外の仕方で、実験により、 $50\text{ }\mu\text{m}$ より小さい画分を分離するための粉末の篩い分けは、そこから最も細かい粒子、例えば $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい画分を取り除くためには結局あまり性能が高くないことが示された。これらの非常に細かい粒子は、恐らくは生成物のコンディショニングの際に生成され、顕微鏡で粉末を観察することにより存在が確認される。

10

【0007】

それらの質量における相対的な量の評価は、レーザー粒度分析によって測定することができる；ケイ素粉末のなかに、常にそれらの調製の仕方に関係なく、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子の単位質量あたりの画分がおよそ少なくとも4%発見される。本出願人は、これらの非常に細かい粒子の含有量の除去または削減により、Rochowの反応の収量を向上させることができることも確認した。したがって、本発明はつまり、ケイ素粉末を主成分とした接触した塊を可能な限り効果的に使用するという目的において、ハロゲンシランの生成費用の大きな負担である、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒子の含有量を3%に、好ましくは2%未満に減少させることにある。

20

【0008】

この結果を獲得するために、粉末の水による洗浄を利用することができるが、該粉末は、 $350\text{ }\mu\text{m}$ 未満に粉碎され、また場合によっては篩にかけられ、 $50-350\text{ }\mu\text{m}$ の粒度の断面を獲得するものである。該洗浄の後には、選択的デカンテーション、ついで粉末の乾燥が続くが、該粉末は、水が出て行くのを容易にするための付随的な真空取り出しによって二層に分離されたものである。

【0009】

この技術は、狭義の粒度の断面が $5\text{ }\mu\text{m}$ であることを可能にし、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい残留性の画分の最終的な秤量は、0.5%に達することができる。

【0010】

同様に最も細かい粒子の選択的消去のために、速度を落とされた気体の流れにおける粉末の分散も利用することができる。所望の断面の許容限度に応じて気体の速さを選ぶが、いずれにせよ層流状態で機能する。気体に関しては、安全性から、酸素を失った空気を選ぶことが好ましい。

30

【0011】

【実施例】

比較例1

ハロゲンシランの実施に必要とされる明示に対応している、化学質の金属工学のケイ素を、アーク炉に準備した。

【0012】

重合体は流れ、固まり、ついで $350\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒度に粉碎された。

40

【0013】

1kgの生成物から五つのサンプルを採取した。

【0014】

このタイプの粉末は通常は、性能を評価するために考案された装置で検査される。そのために、粉末40gを触媒と混ぜ合わせ、混合物を攪拌装置が備わった直径30mmのガラス製の反応装置内に置く。気体の CH_3Cl の流れが、粉末を受け容れるガラス製ディスクを通して送られる。気体の流量は、 $3.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$ で一定に保たれる。

【0015】

反応性媒質の加熱および反応の開始後、システムは 300°C に保たれる。12時間の反応の後、ジメチルジクロロシランで獲得される平均流量、並びに反応の生成物の全体にお

50

るこの生成物の比率に注目する。

【0016】

サンプルn°1の粉末の粒度の質の評価について、二つの測定のタイプが実行された：

－レーザー粒度分析；

－前述されたテストと比べて単純化された検査であり、常温で、加熱せずに、触媒の付加なしで検査すべき粉末に直接作用し、また気体 CH_3Cl を窒素に替えるものである。

【0017】

レーザー粒度分析は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい大きさの細かいものを（重量で）5.5%検出した。

【0018】

単純化された検査で、12時間の処理の後、反応装置に残っていた生成物は回収され、計量された。初めの生成物40gのうち、37.2gしか残らず、すなわち7%の損失となる。

【0019】

比較例2

サンプルN°2は、比較例1の初めに調製されたものであるが、 $0-50\text{ }\mu\text{m}$ の粒度の画分を分離するため、 $50\text{ }\mu\text{m}$ の篩にかけられた。このように篩にかけられたサンプルに対し、レーザー粒度測定を実行し、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい細かいものを4.5%発見した。比較例1に記述された単純化された検査を行うために、粉末40gを採取した。12時間の処理の後、反応装置に残っていた生成物は回収され、計量された。初めの生成物40gのうち、37.8gしか残らず、すなわち5.5%の損失となる。

【0020】

実施例1

サンプルn°3は、 $350\text{ }\mu\text{m}$ より小さい粒度での、比較例1の初めに調製されたものであり、水10リットルの中で洗浄された。つぎに、獲得された混合物を一時間の間二層に分離させておき、ついで残存する液体を取り除き、二層に分離された粉末は回収され、真空の赤外線ランプの下で乾燥される。このように洗浄された粉末に、レーザー粒度測定を実行し、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい細かいものを0.5%発見した。

【0021】

この洗浄されたサンプルn°3に対し、比較例1に記述された単純化された検査を行うため、粉末を40g採取した。12時間の処理の後、反応装置に残っていた生成物は回収され、計量された。初めの生成物40gのうち、39.7gしか残らず、すなわち0.75%の損失となる。

【0022】

実施例2

サンプルn°4は、比較例1の初めに調製されたものであるが、直径50mmおよび高さ500mmのチューブの上端に、一分ごとに10gの割合で規則正しく投入することによって散らされたが、該チューブは、上昇する気体の流れが駆け巡るもので、該気体は一つの空气体積と二つの窒素体積から成り、その流量は、毎秒 60 cm^3 に調整されている。

【0023】

気体によって導かれた細かい微粒子がチューブの上端で出て行くことが確認された。チューブの下端に回収された粉末にレーザー粒度測定を実行し、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい細かいものを2%発見した。

【0024】

該サンプルn°4に対し、比較例1に記述された単純化された検査を行うため、粉末40gを採取した。12時間の処理の後、反応装置に残っていた生成物は回収され、計量された。初めの生成物40gのうち、39.0g残り、すなわち2.5%の損失となる。

【0025】

実施例3

サンプル n° 5 は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ で篩にかけられ、 $50 - 350\text{ }\mu\text{m}$ の粒度の画分の粉末が調製され、該粉末は、その後で実施例 2 に記述されている作業をもう一度おこなう為に利用される。

【0026】

チューブの下端に回収された粉末に、レーザー粒度測定を実行し、大きさが $5\text{ }\mu\text{m}$ より小さい細かいものを 1 % 発見した。こうして処理された該サンプル n° 5 に、比較例 1 に記述された単純化された検査を行うため、粉末 40 g を採取した。12 時間の処理の後、反応装置に残っていた生成物は回収され、計量された。初めの生成物 40 g のうち、39.4 g が残り、すなわち 1.5 % の損失となる。

フロントページの続き

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特公平05-057276 (JP, B2)
米国特許第03133109 (US, A)
特開平11-029319 (JP, A)
特開昭62-108727 (JP, A)
特開平06-191817 (JP, A)
特開昭58-145611 (JP, A)
特開昭63-225516 (JP, A)
特開平11-228580 (JP, A)
特開昭61-187933 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00-33/193
C07F 7/16