



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01803007.6

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1193932C

[22] 申请日 2001.7.26 [21] 申请号 01803007.6
[30] 优先权
[32] 2000. 8. 2 [33] JP [31] 234621/2000
[86] 国际申请 PCT/JP2001/006450 2001.7.26
[87] 国际公布 WO2002/012122 日 2002.2.14
[85] 进入国家阶段日期 2002.6.3
[71] 专利权人 三菱综合材料多晶硅股份有限公司
地址 日本三重县四日市市
[72] 发明人 桐井精一 生川满敏 竹末久幸
审查员 王 静

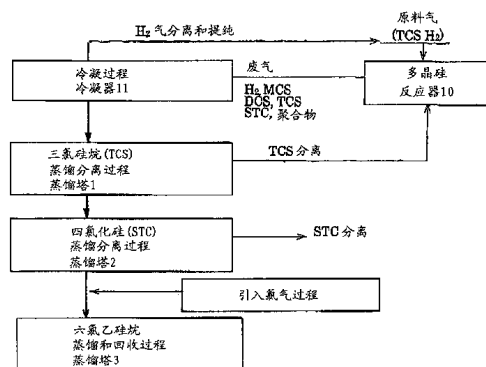
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 温宏艳 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 生产六氯乙硅烷的方法

[57] 摘要

将从用氯硅烷和氢气生产多晶硅的炉子中排出的废气冷凝以分离出氢气。将所得冷凝物蒸馏以分离出未反应的氯硅烷和副产物四氯化硅,然后进一步蒸馏以回收六氯乙硅烷。四氯乙硅烷可以与六氯乙硅烷一起回收。回收的六氯乙硅烷和四氯乙硅烷的纯度比用金属硅生产的常规产品的纯度高得多。



1. 一种生产六氯乙硅烷的方法，其中六氯乙硅烷是由通过在高温下热裂解和氢化还原氯硅烷来沉积多晶硅的硅反应体系排放的废气制得，该方法包括：

5 冷却该废气得到冷凝物；和

 蒸馏该冷凝物以回收六氯乙硅烷，

 其中所述废气包含氢气、一氯硅烷、二氯硅烷、三氯硅烷、四氯化硅和包括四氯乙硅烷、六氯乙硅烷、八氯丙硅烷和十氯丁硅烷的氯化硅的聚合物。

10 2. 按照权利要求1的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：

 冷却多晶硅反应体系排放出的废气，以使冷凝物与氢气分离；

 蒸馏该冷凝物以分离未反应的氯硅烷和副产物四氯化硅；和

 回收蒸馏出的六氯乙硅烷。

3. 按照权利要求1的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：

15 第一蒸馏过程，其中蒸馏与氢气分离的冷凝物，以分离未反应的氯硅烷；

 第二蒸馏过程，其中蒸馏第一蒸馏过程残留的液体，以分离四氯化硅；和

20 第三蒸馏过程，其中蒸馏第二蒸馏过程残留的液体，以分离六氯乙硅烷。

4. 按照权利要求1的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：

 一次蒸馏过程，其中蒸馏与氢气分离的冷凝物，以连续分离未反应的氯硅烷和四氯化硅；和

25 一次蒸馏过程，其中蒸馏所述蒸馏过程残留的液体，以分离六氯乙硅烷。

5. 按照权利要求1-4任一项的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：在六氯乙硅烷的蒸馏过程中，分出初馏分；和

 在高温下回收主要组分为六氯乙硅烷的馏分。

30 6. 按照权利要求1-4任一项的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：在六氯乙硅烷的蒸馏过程中，分出初馏分；

 回收具有四氯乙硅烷作为主要组分的中间馏分；和

 在高温下回收主要组分为六氯乙硅烷的馏分。

7. 按照权利要求 1-4 任一项的生产六氯乙硅烷的方法, 其中通过使用各个蒸馏塔连续进行氯硅烷、四氯化硅和六氯乙硅烷的蒸馏过程。

5 8. 按照权利要求 1-4 任一项的生产六氯乙硅烷的方法, 其中在氯硅烷蒸馏过程与四氯化硅的蒸馏过程之间、四氯化硅的蒸馏过程与六氯乙硅烷的蒸馏过程之间、在四氯化硅的蒸馏过程中或者在六氯乙硅烷的蒸馏过程中引入氯。

9. 按照权利要求 8 的生产六氯乙硅烷的方法, 该方法包括:

10 在各蒸馏过程中引入氯以进行氯化, 将在每一蒸馏过程后得到的残余液体中残存的氯脱气。

10. 按照权利要求 9 的生产六氯乙硅烷的方法, 该方法包括:

将惰性气体引入残留的液体中; 和

通过鼓泡将氯脱气。

11. 按照权利要求 8 的生产六氯乙硅烷的方法, 该方法还包括:

15 在氯硅烷、四氯化硅或六氯乙硅烷的蒸馏过程中的至少一个蒸馏过程之后, 向残余液体中引入氯以进行氯化,

将残存的氯脱气,

将该残余液体引入下一蒸馏过程, 或者

向该残余液体中引入氯以进行氯化,

20 将该残余液体引入下一蒸馏过程, 和

将氯脱气。

生产六氯乙硅烷的方法

发明领域

- 5 本发明涉及生产六氯乙硅烷(Si_2Cl_6)的方法,其中六氯乙硅烷可从生产高纯度多晶硅的方法排放的废气中有效地回收。并且,本发明优选涉及回收四氯乙硅烷($\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$)与六氯乙硅烷的生产方法。

发明背景

- 10 六氯乙硅烷(Si_2Cl_6)可用作无定形硅薄膜、用于光学纤维的原料玻璃和乙硅烷等的原料。作为生产六氯乙硅烷的方法,已知的是下述方法:其中将含硅的合金粉末氯化为多氯硅烷的混合气体,并使该混合气体冷却和凝结,然后进一步蒸馏分离六氯乙硅烷(日本专利特开昭 59-195519)。此外,还已知一种方法,其中用搅拌混合卧管反应器使高硅铸铁与氯气反应(日本专利特开昭 60-145908)。然而,这
- 15 些生产方法都使用金属硅级的硅粗品作为原料,并且原料的污染无法避免,因此难以获得高纯度的产品。尤其是,当混有钛和铝时,由于这些氯化物,即 TiCl_4 和 AlCl_3 的沸点接近六氯乙硅烷,因而通常难以蒸馏精制。

本发明公开

- 20 本发明解决了生产六氯乙硅烷方法中的上述常见问题,并提供了这种可有效获得高纯度的六氯乙硅烷的方法。也就是说,在本发明中,通过考虑其中使用高纯度原料气体的生产多晶硅的方法,发现在含未反应的氢气、三氯硅烷和副产物四氯化硅的废气中包含一种高纯度的聚合物,例如六氯乙硅烷,其中具有高于四氯化硅沸点的组分被称为
- 25 聚合物,然后可容易地从该废气中回收六氯乙硅烷。此外,由于这类聚合物中也包含较多的四氯乙硅烷,本发明还提供在回收六氯乙硅烷的同时回收四氯乙硅烷的方法。

因此,本发明提供一种生产六氯乙硅烷的方法,包括以下构成。

- [1] 一种生产六氯乙硅烷的方法,其中六氯乙硅烷是由通过在高
- 30 温下热裂解或氧化还原氯硅烷来沉积多晶硅的硅反应体系排放的废气制得,该方法包括:

冷却废气得到冷凝物; 和

蒸馏该冷凝物以回收六氯乙硅烷。

[2] 按照上述[1]的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：
冷却多晶硅反应体系排放出的废气，以使冷凝物与氢气分离；
蒸馏该冷凝物以分离未反应的氯硅烷和副产物四氯化硅；和
回收蒸馏出的六氯乙硅烷。

[3] 按照上述[1]或[2]的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：

第一蒸馏过程，其中蒸馏与氢气分离的冷凝物，以分离未反应的氯硅烷；

第二蒸馏过程，其中蒸馏第一蒸馏过程残留的液体，以分离四氯化硅；和

第三蒸馏过程，其中蒸馏第二蒸馏过程残留的液体，以分离六氯乙硅烷。

[4] 按照上述[1]或[2]的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：

一次蒸馏过程，其中蒸馏与氢气分离的冷凝物，以连续分离未反应的氯硅烷和四氯化硅；和

一次蒸馏过程，其中蒸馏所述蒸馏过程残留的液体，以分离六氯乙硅烷。

[5] 按照上述[1] - [4]任一项的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：在六氯乙硅烷的蒸馏过程中，分流初馏分；和
在高温下回收主要组分为六氯乙硅烷的馏分。

[6] 按照上述[1] - [4]任一项的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：在六氯乙硅烷的蒸馏过程中，分流初馏分；

回收具有四氯乙硅烷作为主要组分的中间馏分；和
在高温下回收主要组分为六氯乙硅烷的馏分。

[7] 按照上述[1] - [6]任一项的生产六氯乙硅烷的方法，其中通过使用各个蒸馏塔连续进行氯硅烷、四氯化硅和六氯乙硅烷的蒸馏过程。

[8] 按照上述[1] - [7]任一项的生产六氯乙硅烷的方法，其中在氯硅烷蒸馏过程与四氯化硅的蒸馏过程之间、四氯化硅的蒸馏过程与六氯乙硅烷的蒸馏过程之间、在四氯化硅的蒸馏过程中或者在六氯乙

硅烷的蒸馏过程中引入氯。

[9] 按照上述[8]的生产六氯乙硅烷的方法，该方法包括：

在各蒸馏过程中引入氯以进行氯化，将残余液体中残存的氯脱气。

5 [10] 按照上述[9]的生产六氯乙硅烷的方法，该方法包括：

将惰性气体引入残留的液体中；和

通过鼓泡将氯脱气。

[11] 按照上述[8]、[9]或[10]的生产六氯乙硅烷的方法，该方法还包括：

10 在氯硅烷、四氯化硅或六氯乙硅烷的蒸馏过程中的至少一个蒸馏过程之后，向残余液体中引入氯以促进氯化；

将残存的氯脱气；

将该残余液体引入下一蒸馏过程；或者

向残余液体中引入氯以促进氯化；

15 将该残余液体引入下一蒸馏过程；和

将氯脱气。

按照本发明的生产方法，可从由氯硅烷和氢气生产多晶硅的反应器中排放的废气中有效地回收六氯乙硅烷。而且，按照本发明的生产方法，可与六氯乙硅烷一起回收四氯乙硅烷。此外，由于本发明的六氯乙硅烷和四氯乙硅烷是从用作半导体材料的多晶硅的反应废气中回收的，它们的纯度比由金属硅制得的常规产物高得多。另外，在本发明的处理过程中，通过向蒸馏溶液中引入氯促进氯化可提高六氯乙硅烷的回收率。再者，在这种情况下，通过将引入氯的溶液中残留的氯脱气可防止在蒸馏时产生细颗粒。

25 附图简述

附图 1 是显示本发明生产方法的一个实例的流程图。

本发明的最佳实施方式

下文根据本发明的实施方案附图具体解释本发明。附图 1 是显示一个本发明生产方法实例的流程图。另外，除非特别表明，%是重量
30 %。再者，下列解释中所示的蒸馏温度等是根据塔的内压或蒸馏过程具体限定的。

本发明的生产方法是这样一种方法，其中六氯乙硅烷可从硅的蒸

汽相沉积反应体系排放的废气中回收，在所述体系中多晶硅通过高温下热裂解或氢化还原氯硅烷气体沉积在加热体上。即，是这样一种生产方法，其中将这种废气冷却以使其冷凝，分离氢气，蒸馏所得冷凝物以分离未反应的氯硅烷，即三氯硅烷 (SiHCl_3) 等，和副产物四氯化硅 (SiCl_4)，然后进一步蒸馏以回收六氯乙硅烷 (Si_2Cl_6)。此外，在含六氯乙硅烷的这种废气中还包含许多四氯乙硅烷 ($\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$)，因此通过本发明的方法，在回收六氯乙硅烷的同时还可回收四氯乙硅烷。再者，作为生产多晶硅原料的氯硅烷，虽然主要使用三氯硅烷，但也可使用二氯硅烷 (SiH_2Cl_2)、四氯化硅或这些化合物的混合物。

10 在附图 1 所示的制备过程的实例中，有 4 个过程，即冷凝过程（冷凝器 11），其中从反应器 10 排出的废气被冷却以分离出氢气；其中将所得冷凝物蒸馏以分离出三氯硅烷的过程（蒸馏塔 1）；其中将四氯化硅蒸馏以分离出来的过程（蒸馏塔 2）；和其中将六氯乙硅烷蒸馏以回收的过程（蒸馏塔 3）。此外，虽然氯引入过程是在四氯化硅的蒸馏分离过程与六氯乙硅烷的蒸馏回收过程之间进行，但是可以按照需要采用该过程。

作为生产具有高纯度的多晶硅——一种半导体材料——的方法，Siemens 方法是众所周知的。该生产方法的一个实例是这样的方法，其中将三氯硅烷与氢气的混合气体用作原料气体，在高温下引入到反
20 应炉中，并且通过原料气体的热裂解和氢还原而生成的硅晶体沉积在反应器内赤热的硅晶种条（约 $800-1200^\circ\text{C}$ ）表面上，以逐渐生长具有厚半径的多晶硅棒。

在该生产方法中，硅主要通过氢还原 ($\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$) 和热裂解三氯硅烷 ($4\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{Si} + 3\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$) 来沉积的。然而，
25 因为热裂解很快，所以生成了副产物四氯化硅，并且有大量四氯化硅与许多未反应的氢气以及未反应的三氯硅烷一起包含在从反应器排出的废气中。此外，还含有在高温反应下生成的副产物一氯硅烷 (SiH_3Cl)、二氯硅烷 (SiH_2Cl_2)、或氯化硅聚合物。

在本发明生产方法中，使用含有氯硅烷、四氯化硅、和未反应的
30 氢气的废气作为原料。首先，将该废气引入到冷凝过程（冷凝器 11）中，以在约 -60°C 、例如 $-65^\circ\text{C} - -55^\circ\text{C}$ 温度下冷却。此时保持气态的氢气被分离出来，其它气体组分被液化成冷凝物。将回收的氢气精制以

返回硅反应器中，并再用作原料气体的一部分。

在上述冷凝物中含有氯硅烷例如三氯硅烷、一氯硅烷或二氯硅烷、四氯化硅、和包含其它氯化硅化合物的聚合物。因此，将该冷凝物引入到第一个蒸馏分离过程（蒸馏塔 1）内，将该塔顶部的温度设置为三氯硅烷的蒸馏温度以回收蒸馏的三氯硅烷。蒸馏温度设置为大于三氯硅烷的沸点 - 小于四氯化硅的沸点，例如在 0 - 0.1 MPaG 压力下为 33℃ - 55℃。

将回收的三氯硅烷返回反应器 10 中，以再用作生产硅的原料。此外，沸点为约 -30℃ 的一氯硅烷和沸点为约 8.2℃ 的二氯硅烷的沸点低于三氯硅烷的沸点约 33℃，因此在三氯硅烷之前被蒸馏出来。所以，可以在该状态下通过与三氯硅烷分离先回收将一氯硅烷和二氯硅烷。因为这些一氯硅烷和二氯硅烷具有高纯度，所以它们可用作生产用于电材料的金属硅或无定形硅的原料。此外，因为四氯化硅的沸点是约 58℃，并高于这些氯硅烷的沸点，所以在该蒸馏过程中四氯化硅从塔底部排出。

接下来，将从蒸馏分离过程（蒸馏塔 1）排出的液体引入到下一个蒸馏分离过程（蒸馏塔 2）。将塔顶部的温度设置为四氯化硅的蒸馏温度以回收蒸馏的四氯化硅。蒸馏温度设置为大于四氯化硅的沸点 - 小于六氯乙硅烷的沸点，例如在 0 - 0.1 MPaG 压力下为 57℃ - 80℃。在该蒸馏过程中，虽然将四氯化硅蒸馏，但是含有高沸点的成分的聚合物仍然保留在液体中。回收的四氯化硅可再用作生产三氯硅烷的原料。

在附图 1 所示的生产方法的实例中，3 个蒸馏过程可通过各个蒸馏塔独立地进行，即，进行将与氢气分离的冷凝物蒸馏以分离出未反应的氯硅烷的第一个蒸馏过程、将第一个蒸馏过程的残余液体蒸馏以分离出四氯化硅的第二个蒸馏过程、和将第二个蒸馏过程的残余液体蒸馏以分离出六氯乙硅烷的第三个蒸馏过程。然而，可将第一个蒸馏过程与第二个蒸馏过程联合进行以连续蒸馏出未反应的氯硅烷和四氯化硅，并且之后，将该蒸馏过程的残余液体蒸馏以分离出六氯乙硅烷。

将从四氯化硅蒸馏过程（蒸馏塔 2）排出的液体引入到六氯乙硅烷的蒸馏回收过程（蒸馏塔 3）内，将塔顶部的温度设置为六氯乙硅烷的蒸馏温度以回收蒸馏的六氯乙硅烷。蒸馏温度设置为大于六氯乙硅烷

的沸点 - 小于高沸点成分的沸点, 例如在 0 - 0.1 MPaG 压力下为 144 °C - 165 °C。此时, 在具有低蒸馏温度的初始馏份中, 因为液体中含有残余的四氯化硅, 所以分流出该馏份。之后, 随着蒸馏温度的提高, 因为蒸馏出了沸点为约 135 °C - 140 °C 的四氯乙硅烷 ($\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$), 将该中间馏份分流出或者按照需要分离以回收。此外, 当蒸馏温度达到沸点为约 144 °C 的六氯乙硅烷的沸点时, 就蒸馏出来并回收了高纯度的六氯乙硅烷。

对于一个实例, 在低于 135 °C 的初始馏份中含有大量四氯化硅, 并且四氯乙硅烷主要在 135 °C - 149 °C 的馏份中。在较高温度的 149 °C - 150 °C 馏份中含有六氯乙硅烷。当温度超过 150 °C 时, 因为蒸馏出了具有高沸点的化合物, 所以在蒸馏出所述化合物之前停止蒸馏。在保留在塔内的残余液体中含有八氯丙硅烷和十氯丁硅烷。此外, 在蒸馏塔 3 内的六氯乙硅烷蒸馏回收过程中, 不仅可以进行上述分批蒸馏, 也可以进行连续蒸馏。

在上述生产方法中, 氯引入可在四氯化硅蒸馏分离过程与六氯乙硅烷蒸馏回收过程之间进行。在该方法中, 将氯气加到从四氯化硅的蒸馏分离过程排出的残余液体中以进行聚合物成分的分解、氯化 and 脱氢。这样, 通过将液体引入到六氯乙硅烷的蒸馏回收过程中, 可提高六氯乙硅烷的收率。引入的氯的量优选为从四氯化硅蒸馏分离过程排出的液体的量的 5% - 10%。此外, 氯引入不仅可以在四氯化硅蒸馏分离过程与六氯乙硅烷蒸馏回收过程之间, 还可以在三氯硅烷蒸馏过程与四氯化硅蒸馏过程之间进行, 在四氯化硅蒸馏过程中进行, 或者在六氯乙硅烷蒸馏回收过程中进行。任何一种情况都可提高六氯乙硅烷的收率。

如上所述, 通过蒸馏后向残余液体中加入氯以促进氯化可提高六氯乙硅烷的收率。然而, 当氯保留在残余液体中时, 残余的氯可以与蒸馏组分反应以在蒸馏条件下形成粉末。该粉末粘着在蒸馏系统内部形成积垢, 从而带来不利影响, 例如使得液体和气体不能自由流动, 以及由于流动计量器的显示误差而使得蒸馏变得不稳定等。此外, 由于粉末与蒸馏的六氯乙硅烷混合, 六氯乙硅烷的纯度下降了。因此, 当蒸馏后向残余液体引入氯气时, 优选在所述氯引入后进行残余氯的脱气过程。作为氯气的脱气过程, 可使用的方法有, 引入氯气后将

惰性气体例如氮气和氢气引入到残余液体中，并进行真空加热。引入的惰性气体的量优选为先前引入的氯气的量的3倍。

氯引入和残余氯的脱气可在任意蒸馏过程之间进行，或者在蒸馏过程中进行，并且这些过程可分步进行。此外，氯引入后，残余氯的脱气可连续进行，或者在下一个蒸馏过程中进行。也就是说，至少任一个氯硅烷、四氯化硅、和六氯乙硅烷的蒸馏过程后，将氯引入到残余液体中以促进氯化。然后，将残余的氯脱气，并将该残余液体引入到下一个蒸馏过程中。作为另一个方法，将氯引入到残余液体中以促进氯化后，把残余液体引入到下一个蒸馏过程以将氯脱气。

在上述生产方法中，三氯硅烷的蒸馏过程（蒸馏塔1）、四氯化硅的蒸馏过程（蒸馏塔2）、和六氯乙硅烷的蒸馏过程（蒸馏塔3）是通过各自的塔1、2、和3（在附图所示的生产方法的实例中）连续进行的。然而，这并不仅限于这样的方法，通过控制蒸馏温度，蒸馏塔1和2或2和3可在同一蒸馏塔中进行，或者可将各个蒸馏过程任意组合来进行。

用下述实施例来具体解释本发明。

[实施例1]

在反应系统中，在反应器10中通过热裂解和氢还原于约1000℃将多晶硅沉积在加热体的表面上，此处三氯硅烷与氢的混合气体是封闭的。在如附图1所示的该反应系统中，将从反应器10排出的废气（6910 Nm³/小时）引入到冷凝器11中，冷却直至-55℃。将未冷凝的氢气回收输送到反应器10中，将冷凝水（4.2 m³/小时）引入到蒸馏塔1内，在0.1 MPaG将蒸馏温度设置为52℃。然后回收馏份（3.7 T/小时）。当通过气相色谱分析馏份时，三氯硅烷的量为97.1%，其中其它成分

是二氯硅烷。

接下来，将蒸馏塔1的残余液体引入到蒸馏塔2中，将塔顶部的温度在0.1 MPaG设置为79℃，以回收馏份（1.9T/小时）。当通过气相色谱分析馏份时，四氯化硅的量为99.3%，其中其它成分是三氯硅烷。

然后，将称为制备液体的从蒸馏塔2排出的残余液体引入到蒸馏塔3中、并不引入氯气，将塔顶部的温度设置为150℃后进行蒸馏。首先，分离出蒸馏温度为31℃以下到135℃的初始馏份，之后进一步分

离出蒸馏温度为 135℃ - 149℃ 的中间馏份。然后回收蒸馏温度为 149℃ - 150℃ 的馏份—即产物。将蒸馏温度超过 150℃ 的馏份作为残余物排除。通过气相色谱分析回收的气体组分，结果如给出了回收量的表 1 所示。此外，与之相对照的是，表 1 还给出了制备液体的组分。如这些结果所示，依据本发明，回收了占制备液体的量 19% 的六氯乙硅烷。
[实施例 2]

如实施例 1 所述进行蒸馏，除外的是向制备液体 (77.1 kg) 中引入氯气 (4.2 kg)。结果如表 1 所示。依据本发明方法，回收了占制备液体量的 79% 的六氯乙硅烷。

10 表 1

组分	制备液体	实施例 1 (制备液体 59.0 kg)				实施例 2 (制备液体 77.1 kg + 氯 4.2 kg)			
		初始	中间	产物	残余物	初始	中间	产物	残余物
SiCl ₄	66.4 %	35.0	-	-	-	48.4	-	-	-
Si ₂ H ₂ Cl ₄	14.6 %	-	11.5	-	-	-	4.0	-	-
Si ₂ Cl ₆	14.2 %	-	-	1.6	-	-	-	8.7	-
其它	4.8 %	-	-	-	10.7	-	-	-	19.8
注释		Si ₂ Cl ₆ 回收率 19 %				Si ₂ Cl ₆ 回收率 79 %			

(注解) 初始是分流出的初始馏份的量。中间是中间馏份的量。产物是回收的六氯乙硅烷部分的量。单位是 kg。残余物是蒸馏后的部分的量。实施例 1 中间馏份含有 6.7 kg Si₂Cl₆。实施例 2 中间馏份含有 2.2 kg Si₂Cl₆。

15 [实施例 3]

将通过本发明方法生产的未稀释的六氯乙硅烷溶液引入到用于精制的蒸馏塔 3 内，其中所述含有该聚合物的未稀释溶液是从蒸馏塔 2 排出的。精制的六氯乙硅烷中含有的杂质如表 2 所示。另一方面，作为参照实施例，将通过使用金属硅作为原料制得的未稀释的六氯乙硅烷溶液引入到蒸馏塔 3 内以通过常规方法精制。与实施例 3 相对照的杂质的量如表 2 所示。如这些结果所示，通过本发明方法生产的六氯乙硅烷中的杂质远低于通过常规方法生产的六氯乙硅烷中的杂质，并且可获得具有高纯度的产物。

实施例 3 的分步蒸馏步骤如下：

分流小于 135℃ 的初馏分（主要是 STC）；

若需要，在 135 - 149℃ 回收中间馏份（主要是四氯乙硅烷）；

在 149 - 150℃ 回收产物馏分（六氯乙硅烷）；

5 在高于 150℃ 停止蒸馏（残余物）：八氯丙硅烷，十氯丁硅烷。

表 2

	本发明产物	参照产物		本发明产物	参照产物
Na	< 100 ppbw	2000 ppbw	Cr	< 10 ppbw	500 ppbw
Al	< 50 ppbw	4000 ppbw	Fe	< 10 ppbw	3000 ppbw
K	< 10 ppbw	70000 ppbw	Ni	< 10 ppbw	2000 ppbw
Ca	< 10 ppbw	1000 ppbw	Cu	< 10 ppbw	800 ppbw
Ti	< 50 ppbw	600000 ppbw			

（注解）参照产物是通过常规方法使用金属硅作为原料制得的六氯乙硅烷。

10 [实施例 4]

在类似于实施例 1 的蒸馏过程中，将制备液体设置为 75.5 kg，向从四氯化硅蒸馏过程排出的残余液体中引入氯气（4.1 kg）以进行氯化。然后以 50 L/分钟的流速通入 197 分钟的氯气，并鼓泡以除去液体中的氯气。将进行脱气处理的该溶液引入到六氯乙硅烷的蒸馏塔内，用颗粒计数器测定蒸馏时产生的粉末。结果如表 3 所示。另一方面，在类似于该实施例的蒸馏过程中，将制备液体设置为 77.1 kg，向从四氯化硅蒸馏过程排出的残余液体中引入氯气（4.2 kg）以进行氯化。不用氯气鼓泡，将该溶液引入到六氯乙硅烷的蒸馏塔内，用颗粒计数器测定蒸馏时产生的粉末。结果如表 3 中参照实施例所示。

20 如实施例 2 所示，通过向蒸馏溶液中引入氯以进行氯化，可显著地提高六氯乙硅烷的收率。然而，如本实施例的表 3 所示，引入氯后，通过进一步脱气处理，可防止在蒸馏时产生细颗粒。在该溶液中，当引入氯后不进行脱气处理时，产生了大量小于 5 μm 的细颗粒。

表 3

粉末粒径 μm	进行氯脱气处理	没有进行氯脱气处理
10~100	少于 1 个颗粒/ cm^3	2 个颗粒/ cm^3
5~10	少于 1 个颗粒/ cm^3	690 个颗粒/ cm^3
3~5	少于 1 个颗粒/ cm^3	多于 800 个颗粒/ cm^3
2~3	少于 1 个颗粒/ cm^3	多于 800 个颗粒/ cm^3

[工业实用性]

- 5 按照本发明的生产方法，可容易地从由氯硅烷和氢气作为原料生产多晶硅的反应器中排放的废气中以高收率回收六氯乙硅烷。从所述废气中回收六氯乙硅烷的该方法是未知的，因此本发明方法也可用作废气的再利用方法。而且，按照本发明的生产方法，可将四氯乙硅烷与六氯乙硅烷一起回收。此外，通过本发明方法，由于本发明的六氯
- 10 乙硅烷和四氯乙硅烷是从用作半导体材料的多晶硅的反应废气中回收的，它们的纯度比由金属硅制得的常规产物高得多。另外，通过向蒸馏溶液中引入氯进行氯化可提高六氯乙硅烷的回收率，并且在这种情况下，通过将引入氯的溶液中残留的氯脱气可防止在蒸馏时产生细颗粒。

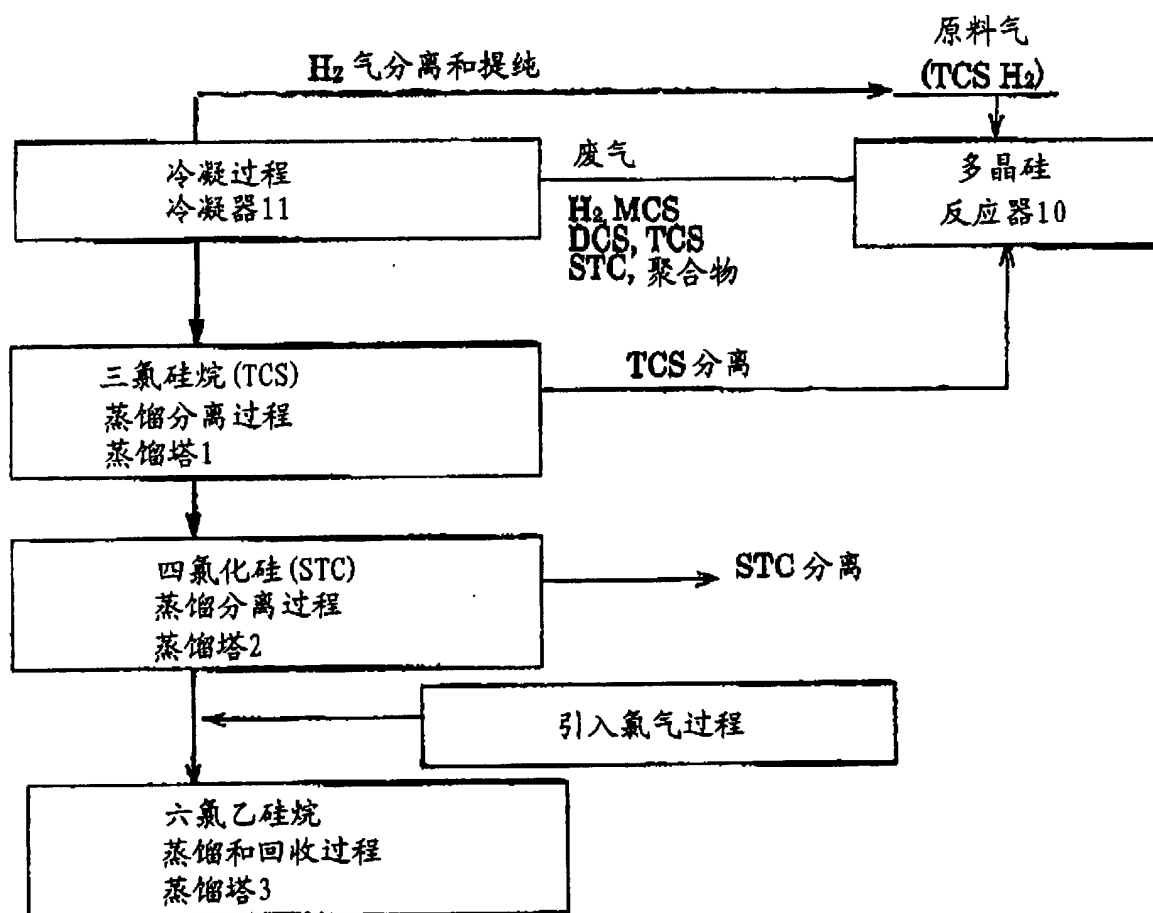


图 1