I535657

(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 I535657 B**

(45)公告日： 中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：102146976 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.： *C01B33/04 (2006.01)*

(30)優先權：2012/12/21 南韓 10-2012-0150993

2013/10/02 南韓 10-2013-0117796

(71)申請人：ＯＣＩ有限公司 (南韓) OCI COMPANY LTD. (KR)

南韓

等離子及雷射科技研究院 (烏茲別克) INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES (UZ)

烏茲別克

(72)發明人：金宅中 KIM, TAEK-JOONG (KR) ；金容逸 KIM, YONG-IL (KR) ；金敬烈 KIM, KYUNG-YEOL (KR) ；金德允 KIM, DEOK-YUN (KR) ；凱坦 阿謝若夫 KHATAM, ASHUROV (UZ) ；謝凱特 沙利科夫 SHAVKAT, SALIKHOV (UZ) ；藍迪密兒 羅茲特 VLADIMIR, ROTSHTEYN (UZ) ；金凱亞特 阿謝若夫 KHEKAYAT, ASHUROVA (UZ) ；阿奇斯 克本諾夫 AZIZ, KURBANOV (UZ) ；伊利右斯 阿迪沙朵夫 ILYOS, ABDISAIDOV (UZ) ；紹坦 阿奇諾夫 SULTAN, AZIZOV (UZ) ；魯斯坦 阿謝若夫 RUSTAM, ASHUROV (UZ)

(74)代理人：康清敬

(56)參考文獻：

CN 101671028A US 4931578

US 5084590

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 35 頁

(54)名稱

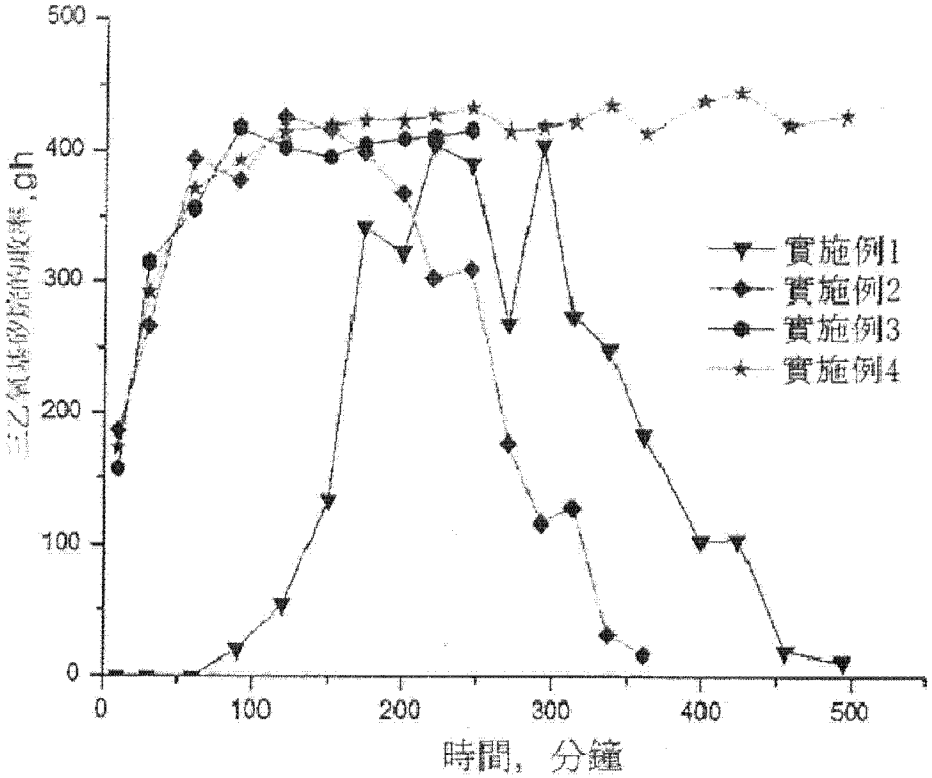
利用三烷氧基矽烷製備甲矽烷的方法

A METHOD FOR PREPARING MONO-SILANE BY USING TRIALKOXYSILANE

(57)摘要

本發明涉及甲矽烷的製備方法，更詳細地，涉及利用三烷氧基矽烷來製備高純度和高產率(Yield)的甲矽烷，從而經濟性地製備用於半導體薄膜結構的組成和多功用的高純度多晶矽甲矽烷。

指定代表圖：


三乙氧基矽烷的吸率, g/h
500
400
300
200
100
0
0
100
200
300
400
500
時間, 分鐘
實施例1
實施例2
實施例3
實施例4

第 1 圖

I535657

公告本

發明摘要

※ 申請案號：102146976

※ 申請日：102. 12. 18　　※IPC 分類：C01B 33/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

利用三烷氧基矽烷製備甲矽烷的方法/ A METHOD FOR PREPARING MONO-SILANE BY USING TRIALKOXYSILANE

【中文】

本發明涉及甲矽烷的製備方法，更詳細地，涉及利用三烷氧基矽烷來製備高純度和高產率（Yield）的甲矽烷，從而經濟性地製備用於半導體薄膜結構的組成和多功用的高純度多晶矽甲矽烷。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

利用三烷氧基矽烷製備甲矽烷的方法

A METHOD FOR PREPARING MONO-SILANE BY USING TRIALKOXYSILANE

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種甲矽烷的製備方法，更詳細地，涉及利用三烷氧基矽烷來製備高純度和高產率（Yield）的甲矽烷，從而經濟性地製備用於半導體的薄膜的形成及多功用的高純度多晶矽的甲矽烷。

【先前技術】

【0002】 甲矽烷在一般條件下，以沸點爲112℃的氣體狀態存在。在700℃或以上的溫度下，甲矽烷活躍地分解爲矽和氫，上述矽和氫成爲獲得高純度矽的基礎。

【0003】 合成甲矽烷的一系列方法廣泛熟知。例如，作爲三氯矽烷的催化劑型之歧化方法是由兩個步驟形成的技術（德國專利登錄第3311650號（1983年10月13日））。在此技術的第一步驟中，對於金屬矽進行催化劑性加氫（hydrogenation）反應，此時，加氫在溫度爲400℃-600℃、壓力爲0.7bar-41.4bar的條件下與三氯矽烷的生成共同進行。在第二步驟中，實施三氯矽烷的催化劑性歧化反應。此時，利用負離子交換樹脂與叔胺一同作爲催化劑，而歧化則在最高爲150℃的溫度下進行。隨後，除去甲矽烷的雜質。但是，這樣的發明在存在腐蝕性氯化合物的情況下，設備的壁上會向甲矽烷一側移動雜質，因此不易提煉出高純度的甲矽烷，也會提高最終產物的

價格，故難以將該方法作爲甲矽烷廣泛的製備方法之一。

【0004】 此外，作爲利用四氯化矽和氫化鋰的反應的矽烷製備方法，根據俄羅斯專利登錄第2173297號（2001）的方法也廣泛熟知。在該發明中，事先粉碎氫化鋰之後，在300℃的溫度下進行。在反應過程中生成的氯化鋰利用於氫化鋰（LiH）的再生。此時，生成氯化氫。該方法的主要缺點爲具有從矽烷除去首次試劑，尤其要除去氯化氫殘渣的必要性。與此相關地，還需額外執行從最終生成物中除去氯化氫（HCl）的困難工序。

【0005】 作爲矽烷的另一製備方法，根據俄羅斯專利登錄第2194009號（2002），有利用鹽酸、醋酸或硫酸稀釋溶液對矽化鋰進行處理，從而製備矽烷的方法。該方法的主要缺點也是需要額外執行從矽烷中除去首次試劑，即需執行除去相當於氯化氫的醋酸或硫酸殘渣的困難工序。此外，矽烷具有高放熱性，若在反應器內添加首次試劑的操作不適當，則存在有爆炸的可能性。

【0006】 利用烷氧基矽烷的催化劑性歧化的甲矽烷的製備方法是有前景的方法之一。該方法在1947年由美國專利登錄第2530367號中提出，並且，該發明中的歧化由以下反應式A來進行。

【0007】 反應式A：

$4SiH(C_2H_5O)_3 \rightarrow SiH_4 + 3Si(C_2H_5O)_4$

烷氧基矽烷的催化劑性歧化的基礎在1957年-1959年，在前蘇聯實現，推估是由於當時三乙氧基矽烷爲主要的技術發展[蘇聯技術物理雜誌（Soviet Journal of Technical Physics），1957，v.27，No.8，pp.1645-1648以及蘇聯固態物理學報（Soviet Journal of Solid State Physics），1959，v.1，

pp.999-1001]。

【0008】 美國專利登錄第3829555號（1974年8月13日）中提出了連續性的甲矽烷合成工序。在該發明中，在三乙氧基矽烷的歧化反應中，由四乙氧基矽烷內的乙氧基鈉作爲催化劑，並在液體狀態下發生反應，而三乙氧基矽烷的轉換率達到70%～90%。

【發明內容】

【0009】 爲了解決製備烷氧基矽烷時反應初期誘導期間的問題、最終產物的選擇性及轉換率降低、連續反應、生產率低下等問題，本發明的目的在於，在確保連續性、可操作性、生產率及穩定性的同時，使製備工序簡單化且提供改善製備工序的新的甲矽烷製備方法。

【0010】 並且，本發明的目的在於，急劇縮短或除去烷氧基矽烷合成反應的初期誘導期間、簡化技術、改善反應選擇性、並且確保在連續工序（持續模式）中合成甲矽烷之可能性的甲矽烷製備方法。

【0011】 本發明爲了解決如上所述的問題，提供甲矽烷的製備方法，包括：步驟（a），在液狀溶劑環境內進行濕式粉碎工序以至矽粒子的大小爲30 μm～100 μm爲止；步驟（b），將包含從上述步驟（a）獲得的粉碎矽和溶劑的懸浮液依續放入反應器內，並使用以銅爲基礎的催化劑使上述被粉碎的矽和無水乙醇發生反應，進而合成三乙氧基矽烷和四乙氧基矽烷的烷氧基矽烷；以及步驟(c)，對所獲得的三乙氧基矽烷，使用乙氧基鈉(sodium ethoxide）作爲催化劑，以執行三乙氧基矽烷的催化劑性歧化工序，進而合成甲矽烷氣體。

【0012】 利用如上所述本發明解決問題的手段來製備甲矽烷，操作性

能突出，且不僅在實驗室中，在產業中也具有充分的實施性。並且，在具有確保製備工序的連續性、可操作性、生產率及穩定性的同時，還可以使製備工序簡單以及改善製備工序的效果。

【0013】 並且，作爲具體的效果，具有如下的改善效果：

-可將烷氧基矽烷合成初期反應的誘導時間減少15倍左右；

-將作爲主產物的三乙氧基矽烷的工序選擇性控制在96%的水準；

-可利用維持既高又穩定的合成速度之連續工序來實現三乙氧基矽烷和甲矽烷合成反應；

-將試劑的接觸時間減少5倍以上，從而增加製備工序的生產率；

-向三乙氧基矽烷的甲矽烷的轉換率優秀。

【圖式簡單說明】

【0014】 第1圖是以本發明實施例1～實施例4中製備的各三乙氧基矽烷之合成工序時間的每單位時間的三乙氧基矽烷的產率（Yield）變化及初期反應誘導時間的曲線比較圖。

【實施方式】

【0015】 以下，參考附圖，對本發明的實施例進行詳細的說明，以使本發明所屬技術領域中具有通常知識者可以容易實施。本發明能夠以多種不同的形態體現，且並不侷限於在此說明的實施例。

【0016】 以下，將本發明作爲一個實施例來進行詳細說明。

【0017】 本發明提供甲矽烷製備方法，包括：步驟（a），在液狀溶劑環境下執行濕式粉碎工序，以至矽粒子的大小爲30 μm～100 μm爲止；步驟（b），將包含從上述步驟（a）獲得的粉碎矽和溶劑的懸浮液依續放入反

應器中，並使用以銅爲基礎的催化劑來使上述被粉碎的矽和無水乙醇發生反應，進而合成三乙氧基矽烷和四乙氧基矽烷的烷氧基矽烷；以及步驟（c），對於所獲得的三乙氧基矽烷，使用乙氧基鈉作爲催化劑，以執行三乙氧基矽烷的催化劑性歧化工序，進而合成甲矽烷氣體。

【0018】 如果在烷氧基矽烷的合成中利用溶劑，則會使反應混合物內的溫度範圍變的均勻且顯著減少過熱並抑制副作用（side reaction），最終改善選擇性並改善矽轉換率。

【0019】 由於在烷氧基矽烷合成時相對維持在300℃的高溫，因此所使用的溶劑應選擇在這種的溫度下不進行分解的物質。溶劑還應該使用可以確保反應系統內的溫度均勻及矽粉末有效分散的物質，並且在100℃-300℃的反應溫度下不會氧化。在一系列發明中，作爲溶劑可以使用烷基化苯和烷基化萘-“THERMINO”油。作爲適合這種高溫的溶劑的例子有：THERMINOL®59、THERMINOL®60、THERMINOL®66、DOWTHERM®HT、MARLOTHERM®S、MARLOTHERM®等。

【0020】 在醇和矽的反應中存在有誘導期間，且誘導期間可以爲1小時～12小時左右。產生誘導期間的主要原因，是由於氧化膜對矽的表面產生影響。爲了減少誘導期間，可以在烷氧基矽烷的合成工序中執行額外的活性化步驟。

【0021】 關於活性化工序，可以在產生反應的反應器內或在其他單獨的裝置中誘導活性化，在使用單獨的裝置的情況下，乾燥被活性化的矽並向處於中性環境的反應器移動。在20℃～400℃的溫度（推薦溫度爲150℃～300℃）下實現活性化，而作爲活性劑可以共同使用氫和氮。例如，可將

包含1kg的矽、14.1g的氫氧化銅、2.1kg的溶劑MARLOTHERM®S的反應懸浮液在150℃-250℃的溫度下利用氫和氮啓動65分鐘。具體地，在250℃下以4.3g/min的速度投入5小時的甲醇，將溫度降至230℃，中斷甲醇的供給後，以相同的速度開始供給乙醇。此時，也中斷氫的供給，但維持氮的供給。以化學量論性計算活性劑的總量，但應爲在二價或一價的狀態下將銅催化劑製備成玻璃銅之充分的量。

【0022】 在氮、氬等的非活性的環境中維持高溫，進而可以啓動反應物質，並可以在非活性環境中經過8小時，於事前使矽與催化劑混合。

【0023】 爲了矽的活性化，在合成前可以投入如氯化烷基、氯化氫、氯化銨、氟化氫銨（NH_4HF_2）之類的鹵化物。在進行基於矽和乙醇反應的烷氧基矽烷製備工序時，可以利用甲醇來觸發矽。這是由於甲醇相比乙醇或其以上的高度醇，對矽的反應活性更加突出。例如，在乙醇添加5%的甲醇時，反應速度顯著增加。將如鹵化物、鹵化烷基、甲醇的物質投入到合成前的反應器時，需要注意的是，必須額外從製備的目標產物除去如蒸餾等雜質。這是由於雜質會降低生產率並使烷氧基矽烷的製備工序變得複雜。

【0024】 現今廣泛熟知的解決方案不僅無法說明上述的烷氧基矽烷直接合成工序中產生誘導期間的原因及特性，而且亦無有效處理如此問題的技術解決方案。在合成工序中追加投入試劑係基礎的解決方案，但由於此追加工作之介入，於最終產物中必須除去殘渣，因此使烷氧基矽烷的製備工序複雜，最終產物的價格也因此提高。

【0025】 另一個問題係爲，由於在反應器內烷氧基矽烷進行合成反應時產生副作用而生成低聚烷氧基矽氧烷、水及其他的二次副產物，這樣的

副產物積累在反應環境中，降低了製備流程速度。這種反應大部分使用金屬作爲催化劑，且主要以雜質的形態存在於首次利用的矽中。金屬銅主要生成於在主合成反應中作爲催化劑使用的含銅物質之分解溶劑的成分內。

【0026】 如果積累包含於加工矽物質之殘留矽和雜質、烷氧基矽氧烷，同樣會降低反應速度。此後若要使用於烷氧基矽烷的合成，這樣的工序必須要再生溶劑。

【0027】 矽和醇的直接合成反應在規則模式和持續模式中都可以進行。規則的模式中，在工序一開始就將全部的矽投入反應器，並持續供給醇，直到矽結束反應。還可以以特定的量供給一次矽，並持續供給醇的方法。

【0028】 持續模式（連續工序）中，啓動後僅添加矽或包含催化劑的矽。而且，包含最少的催化劑，並需要調節，用於防止產生分解醇的副作用。

【0029】 在150℃以上的溫度下發生反應。更低的溫度下，會產生醇或溶劑的分解。較佳地，可以在200℃-260℃的溫度下進行。與甲醇的反應盡可能維持220℃-250℃的溫度，乙醇的情況溫度可以是200℃-240℃。

【0030】 烷氧基矽烷的直接合成反應對於提高壓力或降低壓力的兩種情況都可以進行工序，但較佳地，於大氣壓下進行反應。

【0031】 就本發明的甲矽烷製備方法而言，可以在大氣中將矽粉碎至500μm的粒子大小。作爲醇試劑使用乙醇或甲醇，作爲最終產物分別製備出三乙氧基矽烷或三甲氧基矽烷。作爲催化劑使用包含普通銅的化合物，其中多使用一氯化銅（CuCl），作爲溶劑使用上述的多芳香族油及其他油，

在加熱至200℃的環境下進行對粉碎矽和醇發生反應的主要工序。

【0032】 作爲技術性活性化方法，可以使用試劑。試劑在如下的條件下使用，但根據記述，在製備三烷氧基矽烷時存在於首次試劑中的雜質會累積於反應物質內，如果在最終產物存在銅，則會降低半導體級別矽的品質，即降低主要太陽能的效率。這也會導致不均勻地消耗反應物質，且部分溶劑一也會因首次試劑形成雜質的副作用而消耗。因此，反應物質中存在未反應的矽。

【0033】 如上原因進行試劑的活性化，主要是爲了在反應混合物中排出包含未反應的矽懸浮液，補充需要的量之溶劑和催化劑，將補充的試劑利用上述技術工序反覆進行。在進行上述工序期間，規則性地進行數次一系列的溢出（bleeding）作業，直到未反應的矽在反應器內形成沉澱物。

【0034】 本發明的甲矽烷製備方法，爲了製備高純度的甲矽烷，首先利用催化劑在高溫下對金屬矽和有機醇，較佳爲對乙醇進行反應。在高溫下使目標生成物成爲三烷氧基矽烷。

【0035】 在對金屬矽和有機醇進行反應的情況下，於沸點高的溶劑（醋酸纖維，草酸鹽（oxalate）或鹽化物）中使用銅化合物爲催化劑，並添加鋁或鋁矽（Al-Si）合金。此時，由於金屬矽的轉換率高（最大99.8%），因此沸點高的溶劑容易從金屬沉澱物分離，分離的溶劑可以重新使用於工序中。

【0036】 冷卻對金屬矽和有機醇進行反應而成的反應物，其中包含有三烷氧基矽烷（約50重量%）、四烷氧基矽烷（約10重量%）、未反應醇（約25重量%）、二乙氧基矽烷雜質（最多約3重量%）、氯化合物（最多約1重

量%）等。爲了降低導致反應生成物內的三乙氧基矽烷含量減少之乙氧基團的氫取代可能性，在冷凝物的第一步驟提煉中首先分離有機醇。在此一工序中，若在低壓下（約100mmHg）進行蒸餾，則在接近常溫的溫度下分離有機醇，可以幾乎完全破壞矽和氫的結合。分離的有機醇不包含水分，包含少量烷氧基矽烷和揮發性氯化合物，但避免製備烷氧基矽烷而和矽發生反應方面存在其他問題。烷氧基矽烷的此後提煉根據習知的技術來進行。

【0037】 本發明的甲矽烷製備方法具有如下的優點。順利形成在冷凝物中的揮發性成分，即有機醇的分離，這樣的工序在耗電最少的狀態下進行並可降低溫度，也幾乎不破壞二-、三-烷氧基矽烷的結合，從而增加歧化下的甲矽烷的產率。

【0038】 由二-、三-、四-烷氧基矽烷形成的進行提煉之烷氧基矽烷混合物經過催化劑性歧化。此時，反應式如下述反應式B。

反應式B：

$$4SiH(OR)_3 \xrightarrow{KAT} SiH_4 + 3Si(OR)_4;$$

$$2SiH_2(OR)_2 \xrightarrow{KAT} SiH_4 + Si(OR)_4.$$

【0039】 作爲催化劑，利用四烷氧基矽烷內的醇鹽（alkoxide）、鹼土金屬、鋁溶液。使烷氧基矽烷和催化劑的比率爲20:1～10:1，規則地或連續地供給歧化反應器，較佳地，連續向歧化反應器供給。

【0040】 所生成的甲矽烷飽和成烷氧基矽烷蒸氣，如果歧化反應溫度增加，甲矽烷內烷氧基矽烷的蒸氣濃度也會增加。因此，歧化盡可能在低溫下執行，較佳爲-20℃～+40℃的範圍。歧化製備流程最重要的特徵爲含矽和氫之結合的烷氧基矽烷向甲矽烷的轉換率。爲了達到最大轉換率，除

了其他條件外，反應進行時間非常重要。在以連續製備流程（持續模式）進行歧化製備流程的情況下，接觸時間必須爲1小時-50小時，但較佳爲10小時-25小時。鑒於雜質容易引發甲矽烷起火或爆炸，歧化必須在密閉的設備中實施，該設備不需要攪拌裝置，可借助反應器外部的發動機來進行攪拌。在以上述歧化條件下製備，烷氧基矽烷的轉換率可達到98%。

【0041】 以下，針對本發明的甲矽烷製備方法進行更詳細的說明。

【0042】 上述步驟（a）中，上述液狀溶劑在上述步驟（b）中的烷氧基矽烷之合成工序中可以作爲溶劑直接使用。

【0043】 上述步驟（a）中，三乙氧基矽烷和四乙氧基矽烷的烷氧基矽烷的合成可以在加熱至160℃-300℃的溶劑環境下執行。

【0044】 上述步驟（b）中，在進行上述烷氧基矽烷的合成工序期間，向上述反應器連續供給從上述步驟（a）獲得的包含粉碎的矽和溶劑懸浮液，進而補充在上述烷氧基矽烷的合成反應中所消耗的矽，但爲了連續且穩定地進行上述合成反應，將向上述反應器供給的上述懸浮液的量控制在與使借助上述懸浮液供給之矽的量與發生反應之矽的量相同。此時，在上述合成反應中消耗之矽的量可以從合成的烷氧基矽烷量中根據下述數學式1來計算。

數學式1：

$$mSi=k1\cdot mTES+k2\cdot mTEOS$$

在上述式中，mSi爲單位期間內直接發生反應的結果，即所消耗的矽含量，mTES爲在單位期間內直接發生反應的結果，即製備的三乙氧基矽烷含量，mTEOS作爲在單位期間內直接發生反應的結果，即製備的四乙氧基矽烷含

量，係數k1爲對三乙氧基矽烷之矽的分子量的比[矽分子量/三乙氧基矽烷分子量]，k2爲對四乙氧基矽烷之矽的分子量的比[矽分子量/四乙氧基矽烷分子量]。

【0045】 合成烷氧基矽烷時，在達到特定產率之前，存在一定程度的初期誘導期間。上述甲矽烷的製備方法，借助上述步驟（a），在液狀溶劑環境中對矽粒子進行濕式粉碎，並借助連續製備流程將濕式粉碎的矽粒子與溶劑一同投入用於合成上述步驟（b）的烷氧基矽烷的反應器，進而在合成烷氧基矽烷時，可使初期誘導期間縮短到最小化，直到達到特定產率爲止。

【0046】 更加具體地對各步驟進行說明，首先在液狀溶劑環境中執行將矽粒子粉碎至30 μm～100 μm的粒大小，進而使矽表面不與空氣接觸，同時以濕式進行矽的粉碎工序，隨後將包含上述粉碎的矽和溶劑的懸浮液直接投入到烷氧基矽烷的合成工序中，從而直接將上述懸浮液的溶劑作爲烷氧基矽烷合成工序中的溶劑使用。在進行烷氧基矽烷的合成工序期間，向反應器連續供給上述製備的懸浮液。

【0047】 具體地，利用錘式破碎機來粉碎純度爲98%-99%之金屬矽的初期矽（粒子大小最大爲1mm）。接著，根據習知的方法，利用一般的行星式磨機（planetary mill）將粒子粉碎至大小爲30 μm-100 μm。並且事前在破碎機的工作容器中添加例如THERMINOL®66或其他不同多芳香族油的溶劑，如上所述，在溶劑環境中粉碎矽。

【0048】 包含粉碎的上述矽之懸浮液可以利用計量泵持續向反應器供給。此時，在懸浮液中不會分離矽和溶劑。

【0049】 在反應器中反應無水乙醇和矽，進而合成烷氧基矽烷。除了上述無水乙醇以外，可以使用如甲醇類習知的醇。在上述烷氧基矽烷合成反應中，例如也可以使用如一氯化銅類習知的以銅爲基礎之催化劑，在沸點高的溶劑環境中實施，此時可以使用的溶劑有THERMINOL®59、THERMINOL®60、THERMINOL®66、DOWTHERM®HT、MARLOTHERM®S、MARLOTHERM®及其他多芳香族油等。

【0050】 從上述反應器重新持續抽出與向上述反應器供給的懸浮液等量的懸浮液，以除去積累於上述反應器內的雜質，便可啓動上述反應器內的合成反應。

【0051】 爲了確保連續且穩定的進行反應，在進行烷氧基矽烷的合成期間，向上述反應器連續供給包含粉碎的矽和溶劑的懸浮液，以補充與在烷氧基矽烷合成反應中消耗之同量的矽，而在烷氧基矽烷合成反應中消耗之矽的量可從合成的烷氧基矽烷量計算而定，用於該計算的公式如上述數學式1。

【0052】 爲了防止由反應環境內雜質積累引起反應性的降低，從反應器持續抽出懸浮液並進行追加的溢出（bleeding）作業，進而可以與懸浮液一同除去從反應器積累的雜質，此時，以重新補充與排出的懸浮液的等量的方式將溶劑以懸浮溶液之狀態持續向反應器供給。由此在反應器中連續生成反應產物。

【0053】 粉碎前矽粒子的大小可以爲20mm以上。例如，粉碎前矽粒子的大小可以爲20mm～50cm。此時，在粉碎前矽粒子中，“大小”意味著在一個粒子中經過粒子的重心直線與粒子表面交叉的兩個點之間最長的距

離。

【0054】 連續放入上述反應器的懸浮液，溶劑與矽的含量比可以爲1:2～2:1。

【0055】 在溶劑環境下粉碎矽的過程中，可以將在上述烷氧基矽烷合成反應時使用的含銅催化劑所需的量預先與矽粒子一同進行混合來進行濕式粉碎工序。

【0056】 在矽原料中補充烷氧基矽烷的合成工序之催化劑，但如果在粉碎之前補充，則呈現如下特徵：第一，可以同時將上述兩種物質（矽和催化劑）粉碎成相同的大小；第二，在包含溶劑的懸浮液中均勻混合且在如上所述的環境中進行粉碎。

【0057】 並且，如果矽粒子選擇粉碎前的大小爲20mm以上的粒子，可以防止表面存在氧化物的矽粒子以相當量投入到反應混合物中。

【0058】 在反應器中進行烷氧基矽烷合成反應時，爲了向反應器供給懸浮液之前維持穩定的矽和溶劑及催化劑的比率，可以持續進行攪拌。

【0059】 可以在上述反應器的本體設置陶瓷膜，並利用該陶瓷膜從上述反應器中持續抽出懸浮液，進而可以與懸浮液一同除去雜質。

【0060】 陶瓷膜內的空隙大小可以在1μm～10μm內。小於1μm的空隙會使過濾工序變得困難，而在空隙大於10μm的情況下，由於具有反應性的矽粒子通過膜，因此會增加矽的損失。假設矽粒子的大小爲30μm-100μm時，陶瓷膜的空隙大小最佳爲5μm，則矽的總損失爲0.5%以下。

【0061】 可以使上述反應器內的矽粒子含量、溶劑的含量、催化劑含量在烷氧基矽烷合成的整個過程中維持特定的比例。

【0062】 上述甲矽烷的製備方法還可以包括步驟（d），將從上述反應器中合成的三乙氧基矽烷作爲反應產物進行分離。

【0063】 上述甲矽烷的製備方法還可以包括步驟（f），提煉借助上述步驟（d）分離的三乙氧基矽烷。

【0064】 爲了將在反應器中合成的三乙氧基矽烷作爲反應產物從烷氧基矽烷合成反應中分離，可以進行冷凝工序，在這樣的冷凝工序中，可以在大氣壓下從反應產物中持續除去未反應之乙醇及三乙氧基矽烷和乙醇的共沸混合物。

【0065】 由此，上述甲矽烷的製備方法還可以包括步驟（e），在爲了分離上述步驟（d）的三乙氧基矽烷而進行冷凝的過程中，於大氣壓下從上述反應器中持續除去未反應之無水乙醇及無水乙醇和三乙氧基矽烷的共沸混合物。

【0066】 爲了烷氧基矽烷的合成，可以持續向上述反應器再反覆地供給上述除去的未反應之無水乙醇及無水乙醇和三乙氧基矽烷的共沸混合物。

【0067】 可以使上述除去的未反應之無水及無水乙醇和三乙氧基矽烷的共沸混合物向反應器的下側供給。

【0068】 從上述烷氧基矽烷合成反應的反應產物獲得的三乙氧基矽烷可以透過如以往熟知的多步驟蒸餾等方法進行提煉之後，透過催化劑性歧化反應來合成甲矽烷。

【0069】 在三乙氧基矽烷的歧化反應中，可以在進行三乙氧基矽烷的歧化反應之前直接使用製備的乙氧基鈉作爲催化劑，從而在0℃～50℃的溫

度下進行三乙氧基矽烷的歧化反應。

【0070】 在-140℃以下的溫度中，透過利用三乙氧基矽烷來吸附甲矽烷內的雜質以提煉甲矽烷，此時，如果供給甲矽烷給液體狀態的涼吸附劑，並以直接流動模式來進行提煉，則可以達成設定目標。

【0071】 上述甲矽烷的製備方法還可以包括步驟(g)，利用三乙氧基矽烷在-140℃以下的溫度條件下吸附上述甲矽烷內的雜質，來提煉上述甲矽烷。此時，上述甲矽烷的提煉可以在-140℃～-150℃條件下進行。

【0072】 在用於合成甲矽烷之三乙氧基矽烷的催化劑性歧化反應之前，在非活性氣體的環境中透過金屬鈉（sodium metal）和無水乙醇的反應以直接製備乙氧基鈉，進而可作爲三乙氧基矽烷的催化劑性歧化反應的催化劑來使用。在歧化反應前，於非活性氣體狀態下直接製備的催化劑，有利於在歧化反應時對甲矽烷合成速度及選擇性，並且可將周圍環境的氧和水分對乙氧基鈉粒子表面所產生的影響降到最低。

【0073】 如下述反應式1進行製備上述乙氧基鈉的反應。

反應式1：

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + 1/2H_2$$

在上述反應式1中，如果上述無水乙醇相比依據理論化學計量的量，以多出2倍～5倍的量發生反應，則可以更佳地達成目標。

【0074】 可根據上述反應式1在無水乙醇環境中生成的乙氧基鈉溶液中添加四乙氧基矽烷。如果預先在催化劑溶液中添加四乙氧基矽烷，由於四乙氧基矽烷的疏水性，則可阻斷空氣內水分的影響。

【0075】 可從上述生成的乙氧基鈉溶液中蒸餾無水乙醇。乙氧基鈉可

以溶解於四乙氧基矽烷。使溶解在四乙氧基矽烷的乙氧基鈉與四乙氧基矽烷的含量比爲1:100～1:2，進而可以向借助上述三乙氧基矽烷的歧化反應合成甲矽烷的甲矽烷合成反應器供給乙氧基鈉。

【0076】 例如，爲了製備乙氧基鈉催化劑，將比理論化學計量多2倍～5倍純度爲99.9%以上的金屬鈉在無水乙醇內慢慢溶解。完全溶解鈉之後，將四乙氧基矽烷添加在溶液中，且使其量控制在四乙氧基矽烷內溶解的乙氧基鈉與四乙氧基矽烷的含量比爲1:100～1:2，隨後從溶液分離乙醇，並爲了甲矽烷的合成，直接向歧化反應器供給四乙氧基矽烷內的乙氧基鈉溶液。

【0077】 向甲矽烷合成反應器供給三乙氧基矽烷，以確保三乙氧基矽烷的濃度可以在上述甲矽烷合成反應器內的反應物中維持特定的速度持續供給三乙氧基矽烷。

【0078】 可以在上述甲矽烷合成反應器的上部持續排出甲矽烷氣體，進而在收集桶冷凝。

【0079】 可將在上述甲矽烷合成反應器中合成的甲矽烷氣體供給液體狀的涼吸附劑。

【0080】 可以在甲矽烷合成反應器的下部排出溶解有乙氧基鈉催化劑的部份四乙氧基矽烷。即，在反應器的下部連續分離三乙氧基矽烷歧化反應結果生成的四乙氧基矽烷和部分乙氧基鈉催化劑，利用從溶液中蒸餾出四乙氧基矽烷的方法進行分離。爲了向反應器返還，四乙氧基矽烷的濃度透過蒸餾調節設定在定值。乙氧基鈉溶液的5%～50%則由臨歧化工序之前直接製備的催化劑溶液取代。

【0081】 從在上述四乙氧基矽烷溶解有乙氧基鈉催化劑之溶液分離四乙氧基矽烷，但可以蒸餾至上述乙氧基鈉達到向甲矽烷合成反應器供給的溶液的濃度。上述乙氧基鈉向甲矽烷合成反應器供給的溶液濃度可以是溶解於四乙氧基矽烷的乙氧基鈉與四乙氧基矽烷的含量比爲1:100～1:2。

【0082】 可以將上述四乙氧基矽烷內乙氧基鈉溶液的一部分向甲矽烷合成反應器反覆地供給。

【0083】 從甲矽烷合成反應器生成的甲矽烷持續收集後在液體環境中進行提煉。在將三烷氧基矽烷作爲吸附劑使用的情況下，於更低的溫度下提煉甲矽烷，進而可以更加減少雜質的含量，增加吸附力。

【0084】 本發明的較佳方法還可以包括，在收集在本發明各工序中獲得的四乙氧基矽烷並除去雜質之後，首先於乾燥的乙醇中利用，此後爲了製備高純度的二氧化矽（silica）和乙醇而利用于完全水解中。

【0085】 本發明甲矽烷的製備方法在溶劑中進行首次矽的粉碎，而非在空氣中進行，在這種情況下，可以防止矽粒子粉碎後與空氣內的氧接觸時，在金屬矽的表面自然生成氧化層（SiO_2）的現象。該氧化反應在任何溫度下都可以產生，且與矽的化學純度無關。若在空氣中實施矽的粉碎工作，或在其工序的步驟中進行一般粉末化，矽原料與空氣中接觸則產生氧化反應，從而在進行三乙氧基矽烷合成反應時必須具有初期反應誘導時間，因此會使工序時間變長，生產率降低。此外，薄矽粒子由於水分吸附力強，因此容易從周圍環境中吸附水分。如果在反應環境中投入水分，則會增加此副作用的可能性甚或抑制主反應。

【0086】 如果在粉碎的矽粒子的表面存在自然的氧化物和水分，在進

行利用矽和醇的技術工序方面會產生許多困難，而其中之一就是存在有反應的“誘導期間”，意即在獲得初期規定產率之前所消耗的時間。

【0087】 由於本發明中的方法係使矽在溶劑環境中進行粉碎，因此矽粒子不與空氣接觸且不產生氧化物，並且隨後可形成可活性表面，以利於自身用途的主要化學反應，進而可以解決上述的主要缺點。如此，根據本發明的技術解決方法，具有未由氧化物覆蓋的活性表面，從而完成參與化學反應的準備，並透過技術工序的主要試劑來觸發首次矽粒子的表面。

【0088】 並且，由於本發明提出的方法所示的粒子大小相對小，因此有助於大幅縮短誘導期間，且主要試劑間的接觸面積亦可增大。相反地，若在空氣中粉碎矽，則會增加誘導期間，且增加習知方法的其他缺點。如此粉碎成小粒子的矽在表面生成自然氧化物，即使是相同量的矽，如果粒子的大小減小，總表面積則急劇增加。

【0089】 本發明的甲矽烷的製備方法中，由於以連續工序進行，因此無需單獨補充反應混合物，也無需爲了將懸浮液內的成分沉澱爲沉澱物而放置較長的時間。

【0090】 除此之外，本發明所提出的方法中，爲了不從反應器中除去反應性的矽粒子，較佳地，利用陶瓷膜來過濾包含沉澱物的懸浮液。

【0091】 以下，依據本發明的實施例進行詳細說明。

【0092】 以下的實施例由以下內容構成，即，透過對用於製備三乙氧基矽烷而提出的多種方法之實施例（實施例2-實施例4）及根據在實施例1中所述之相同的實驗條件來實施，並比較習知的類似方法來證明上述例子的優點。

【0093】 所有實驗在爲了烷氧基矽烷的合成而特別製備的設備中進行。在以9L的工作容器可進行反應容量的電加熱，且安裝有在300rpm-1500rpm範圍內可以調節攪拌速度的4重葉片攪拌機的反應器中進行三乙氧基矽烷的合成。合成工序的過程，於從反應器流出的生產物中直接採取樣品，並使用氣相色譜儀Agilent®GC7890A進行分析之後，使用裝置來進行調節。

【0094】 實施例5及實施例6表示在合成三乙氧基矽烷時，對最佳的矽粒子大小範圍選擇的根據。

【0095】 實施例7-實施例10表示用於製備甲矽烷最佳的條件選擇。

【0096】 在實施例11中實現了在甲矽烷的合成時可以進行連續製備的連續模式（持續模式）。

【0097】 實施例1

【0098】 利用行星式磨機（Planetary mill）在空氣中粉碎金屬矽，直到粒子大小爲30 μm-100 μm爲止。將3.3kg的粉碎的矽和6.6kg的THERMINOL®66商標的溶劑、0.2kg的催化劑CuCl放入反應器。隨著攪拌機以850rpm的速度持續工作，將接觸物質加熱至242+2℃，並利用計量泵（Digital dosing pump）GRUNDFOS®DME60-10AR，以最大600ml/h的速度開始向反應器供給乾燥醇-乙醇。從反應器開始生成液體產物的瞬間開始，於之後的每30分鐘採取一次樣品。觀察利用氣相色譜儀Agilent®GC7890A的樣品分析，由金屬矽和乙醇反應引起的三乙氧基矽烷合成反應在供給醇之後經過反應初期誘導期間的150分鐘後才開始產生合成反應，且反應的強度逐漸增加（參照第1圖中的實施例1的曲線）。此後，經過500分鐘的醇供

給的同時，反應消滅。500分鐘獲得了1435g的三乙氧基矽烷、614g的四乙氧基矽烷。三乙氧基矽烷的選擇性爲70%。

【0099】 實施例2

【0100】 以與實施例1相同的條件進行了實驗，但設定了完全不同的反應試劑的準備環境。根據提出的方法，在6.6kg的溶劑THERMINOL®66環境中持續粉碎了金屬矽，其量爲3.3kg。在粉碎工序中，向懸浮液投入0.2kg的一氯化銅。向反應器供給醇之後，經過10分鐘的初期反應誘導期間，就開始了合成反應，且反應速度在前60分鐘增加（參照第1圖中的實施例2的曲線）。180分鐘後，三乙氧基矽烷的合成反應速度開始減小，並在供給260分鐘的醇之後反應完全消滅。獲得1635g的三乙氧基矽烷、105g的四乙氧基矽烷。三乙氧基矽烷的選擇性爲94%。

【0101】 實施例3

【0102】 以與實施例2相同的條件進行了實驗，但在以下方面存在顯著的差異，即，根據上述提出的方法向反應器持續供給混合溶劑的懸浮液狀態的矽並執行連續工序，但在與乙醇發生反應時，使消耗的含量比爲1:2。即，在烷氧基矽烷的合成工序時，將懸浮液狀態的矽以適合於反應的矽消耗速度的方式供給。如下所示，單位時間的矽消耗量根據數學式1的反應的含量均衡式來計算。

【0103】 數學式1：$mSi=k1\cdot mTES+k2\cdot mTEOS$

【0104】 在上述式中，mSi是由在單位期間內進行直接反應的結果來消耗的矽的含量，mTES是在單位期間內進行直接反應的結果來製備的三乙氧基矽烷的含量，mTEOS是在單位期間內進行直接反應的結果來製備的四

乙氧基矽烷的含量，係數k1是對三乙氧基矽烷之矽的分子量的比[矽分子量/三乙氧基矽烷分子量]，k2是對四乙氧基矽烷之矽的分子量的比[矽分子量/四乙氧基矽烷分子量]。在此，k1=0.171、k2=0.135，並且透過實驗證實。

【0105】 向反應器供給醇之後，在經過10分鐘的初期反應誘導期間的同時，開始進行合成反應，反應速度在開始的90分鐘期間增加。此後三乙氧基矽烷於達到400g/h時得到穩定（參照第1圖中的實施例3的曲線）。在供給醇之後經過250分鐘時，由於在反應產物開始產生許多泡沫，因此強制中斷反應。以混合290g的矽和580g的溶劑THERMINOL®66之懸浮液的狀態持續向反應器供給。當額外供給溶劑時，反應器內接觸物質的量增加並成爲產生泡沫的原因。在250分鐘的反應期間，獲得1600g的三乙氧基矽烷和120g的四乙氧基矽烷。三乙氧基矽烷的選擇性爲93%。

【0106】 實施例4

【0107】 以與實施例3相同的條件進行了實驗，但在以下方面存在根本性差異，即，根據提出的方法，透過設在反應器本體的陶瓷膜從反應容量連續排出溶劑，進而連續提煉積累於反應環境內的雜質。將溶解有雜質的溶劑收集在收集桶並經過再生，以利後續使用。在膜的後側形成10mbar的真空，以進行通過陶瓷膜的過濾。透過陶瓷膜從反應器持續抽出溶劑，其量爲2mSi，根據上述數學式1來規定，並與以懸浮液的狀態向反應器供給的溶劑的量相對應。由此，可使接觸物質的成分及反應器容量內接觸物質的狀態維持恆定。透過樣品採取量來調節接觸物質的成分，並且以肉眼透檢視檢查視窗調節反應器容量內接觸物質的狀態。開始向反應器供給醇之後，經過10分鐘的初期反應誘導期間，就開始了合成反應，而反應速度在

開始的60分鐘急劇增加，在到120分鐘爲止以慢速增加，此後，三乙氧基矽烷之產率於420g/h-450g/h的狀態中穩定（參照第1圖中的實施例4的曲線）。將由600g的矽和1200g的溶劑THERMINOL®66形成之懸浮液向反應器持續供給500分鐘，同時獲得3380g的三乙氧基矽烷和141g的四乙氧基矽烷。三乙氧基矽烷的選擇性爲96%。

【0108】 根據上述實施例1-實施例4的結果表示在以下表1中。

【0109】 表1

實施例	矽粉碎方法	供給醇後開始反應（誘導期間），分鐘	工作			結果		
			供給		取得			
			矽，g	溶劑，g	溶劑，g	三乙氧基矽烷量，g	四乙氧基矽烷量，g	三乙氧基矽烷選擇性，%
1	乾式	150	-	-	-	1435	614	70
2	溶劑環境內的濕式	10	-	-	-	1635	105	93
3	溶劑環境內的濕式	9	290	580	-	1600	120	94
4	溶劑環境內的濕式	10	600	1200	1200	3380	141	96

【0110】 實施例5

【0111】 以與實施例4相同的條件進行了實驗，差異僅在，金屬矽的粒子大小爲100 μm以上。

【0112】 實施例6

【0113】 以與實施例4相同的條件進行了實驗，差異僅在，金屬矽的粒子大小爲30μm以下。

【0114】 比較在上述實施例4所獲得的指標與實施例5-實施例6，來表示技術工序的生產率和選擇性，並表示在以下表2中。

【0115】 表2

	實施例 5	實施例 4	實施例 6
工序變數	100μm 以上的粒子大小	30μm～100μm 的粒子大小	30μm 以下的粒子大小
工序生產力	47%	100%	105%
三乙氧基矽烷的選擇性	92%	97%	93%
過濾時矽的損失	1%以下	1%以下	30%以上

【0116】 實施例7

【0117】 將根據實施例4製備之後提煉至純度爲99.999%的875g的三乙氧基矽烷放入到5L容量的反應器內。在反應器中預先放入四乙氧基矽烷中的乙氧基鈉溶液。催化劑溶液包含68g的西格瑪奧德里奇（sigma-aldrich）公司的商業用乙氧基鈉和680g的四乙氧基矽烷。反應物質的溫度爲50℃。在反應器的上部排出透過三乙氧基矽烷的催化劑歧化之結果來製備的甲矽烷氣體，並在收集桶中由液體氮進行冷凝。每10分鐘在反應器中採集樣品之後實施氣相色譜分析，從而分析了反應物質的成分。150分鐘之後三乙氧基矽烷的向甲矽烷的轉換率爲95%。

【0118】 實施例8

【0119】 以與實施例7相同的條件進行了實驗，但在作爲催化劑，使用在臨合成工序前於非活性氣體環境中直接製備的乙氧基鈉。在準備催化

劑時，如果使用純度爲99.9%以下的金屬鈉，則會在無水乙醇中溶解緩慢，因此收集的量超過化學理論計量的5倍。鈉完全溶解在溶液之後，添加680g的四乙氧基矽烷，此後在溶液中分離乙醇，爲了甲矽烷的合成，將直接製備膜的四乙氧基矽烷內之乙氧基鈉溶液投入到反應器中。實施層析譜後經過30分鐘，三乙氧基矽烷的峰值消失，由此證實了三乙氧基矽烷向甲矽烷的100%的轉換率。

【0120】 實施例9

【0121】 以與實施例8相同的條件進行了實驗，但甲矽烷的合成工序在30℃的溫度下進行。30分鐘之後三乙氧基矽烷向甲矽烷的轉換率達到99%以上。

【0122】 實施例10

【0123】 以與實施例8相同的條件進行了實驗，但在向反應器的送風壁確保氮液體蒸氣的0℃的溫度下進行合成工序。30分鐘後三乙氧基矽烷向甲矽烷的轉換率達到95%以上。

【0124】 將上述實施例7-實施例10的結果表示在以下表3中。

【0125】 表3

實施例	催化劑	溫度（℃）	反應持續時間（分鐘）	三乙氧基矽烷的轉換率（%）
7	西格瑪奧德里奇公司的乙氧基鈉	50	150	95%
8	剛製備的乙氧基鈉	50	30	100%
9	剛製備的乙氧基鈉	30	30	>99%

10	剛製備的乙氧基鈉	0	90	>95%

【0126】 實施例11

【0127】 以與實施例8相同的條件進行了實驗，但使用計量泵（Digital dosing pump）GRUNDFOS®DME60-10AR以規定的速度2000mL/h向反應器供給三乙氧基矽烷。利用氣相色譜儀來檢查反應器樣品的結果，發現反應物質內的三乙氧基矽烷含量在±5%的範圍內維持恆定。將甲矽烷氣體持續收集在收集桶，並在利用液體氮冷卻收集桶壁中的冷凝甲矽烷氣體。在反應器的出口，使甲矽烷氣體透過吸附閥，進而分離乙氧基矽烷蒸氣。將冷卻至-140℃以下的三乙氧基矽烷，利用吸附劑將在收集桶中液體狀態的甲矽烷向進行提煉作業的一側移動。與吸附劑的接觸時間爲15分鐘。此後，甲矽烷在-80℃的溫度下透過相位分離（phase separation）與三乙氧基矽烷分離。

【0128】 透過如上所述的實施例的實驗結果，從第1圖和表1-表3確認了如下的結果。

【0129】 （a）在空氣中進行矽粉碎工作的情況下（乾式，實施例1，參照第1圖的實施例1的曲線），在實施例1中無法避免產生相當於最長150分鐘左右的誘導期間，而且，三乙氧基矽烷的選擇性無法超過74%，且由於向反應器供給無水乙醇的瞬間開始，經過260分鐘後會完全消滅，因此反應的持續期間會受到限制。

【0130】 （b）包括以濕式準備矽的工作的提出方法（濕式，實施例2，參照第1圖的實施例2的曲線），換句話說，矽的粉碎沒有與大氣接觸而在液體環境中進行，在烷氧基矽烷的合成工作之後立即適用溶劑的情況下，最

少能減少15倍的誘導期間，確保三乙氧基矽烷的選擇性最大爲93%。

【0131】 (c)如果根據以濕式準備原料，即在溶劑環境中將矽粉碎成粉末，向反應器持續供給根據數學式1的量混合矽和溶劑的混合物，進而以連續性工序活性化之兩種特性的方法（濕式，實施例3，參照第1圖的實施例3的曲線）來實施，則減少15倍以上的誘導期間，且三乙氧基矽烷的工序選擇性增加至94%。實施例3的製備工序是故意擱置的（參照第1圖的實施例3的曲線），因此這不是因爲反應消滅，而是因爲故意擱置的瞬間的速度最高達到400g/h的水準。擱置工序的原因已在上述進行了說明，且在實施例4中完全排除。

【0132】 (d)在將根據本發明所提出的製備方法的解決問題的手段（權利要求1）所述之三種發明特性同時適用的情況下，即，如果實現在液體環境中的矽的粉碎，持續向反應器供給在本發明的方法中所述的特定量製備懸浮液，以及維持與以首次懸浮液成分向反應器追加供給的溶劑量類似的量，並從反應器持續排除相應量的溶劑來進行提煉，進而在反應器除去積累雜質的過程，則獲得如實施例4、表1、第1圖的實施例4的曲線所示結果。

【0133】 其結果進行如下概括：

-誘導期間減少最少15倍以上；

-將作爲主生成物的三乙氧基矽烷的工序選擇性可確保於96%的水準；

-可透過維持高且穩定之合成速度的連續工序(持續模式)來形成合成反應。

【0134】 (e)從上述表2所述的結果中可以瞭解到，30μm～100μm的粒子大小對於本發明方法的三乙氧基矽烷合成工序最佳。

【0135】 (f) 若按當即製備的催化劑和實施例4的條件實施，則如實施例7-實施例10所示，可確保如下效果：

-試劑的接觸時間減少5倍以上，進而增加技術工序的生產率；

-三乙氧基矽烷向甲矽烷的轉換率達到最大轉換率。

【0136】 (g) 最後，如實施例11，若同時實現根據本發明提出方法之所有特性，則會進行維持高且穩定的合成速度之連續工序的甲矽烷合成反應。

【0137】 如上所述，本發明提出解決問題的手段和實施例在解決本發明的主要問題方面是必要且充分的條件。在實施例中所述爲優選技術的多個條件更容易且更佳地實現所提出之問題的解決，並使執行條件最佳化。根據本發明提出的製備方法，其工作性能突出，這已經透過實驗證實，只要適當利用習知的技術手段，不僅在實驗室中，在產業性上也可以充分實現。

【0138】 並且，在確保持續性、可操作性、生產性及穩定性的同時，還具有改善以及簡化甲矽烷的製備工序的效果。

【符號說明】

無

公告本

104年10月30日修正替換頁

申請專利範圍

1. 一種甲矽烷（monosilane）的製備方法，其特徵在於，包括：

步驟（a），在液狀溶劑環境中以及100℃-300℃的反應溫度下執行濕式粉碎工序，直到矽粒子的大小成爲30μm～100μm爲止，所述溶劑選自烷基化苯、烷基化萘和多芳香族油所組成的群組；

步驟（b），將包含從上述步驟（a）獲得的粉碎的矽和溶劑的懸浮液連續放入反應器，連續放入上述反應器之懸浮液中的溶劑對矽的重量比爲1:2～2:1，並使用以銅爲基礎的催化劑來使上述粉碎的矽和無水乙醇（dehydrated ethyl alcohol）發生反應，進而合成三乙氧基矽烷（triehoxysilane）和四乙氧基矽烷（tetraethoxysilane）的烷氧基矽烷（alkoxysilane），三乙氧基矽烷和四乙氧基矽烷的烷氧基矽烷之合成於加熱至160℃-300℃的溶劑下執行，所述烷氧基矽烷和所述催化劑的比率爲20:1～10:1；以及

步驟（c），對於獲得的三乙氧基矽烷，使用乙氧基鈉（sodium ethoxide）作爲催化劑，來合成甲矽烷氣體；

其中，乙氧基鈉溶解在四乙氧基矽烷中，並向合成上述甲矽烷的甲矽烷合成反應器供給乙氧基鈉，以使溶解在四乙氧基矽烷的乙氧基鈉與四乙氧基矽烷的含量比爲1:100～1:2。

2. 如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在上述步驟（a）中使用的上述液狀溶劑也作爲在上述步驟（b）中的烷氧基矽烷之合成的溶劑來使用。

3. 如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在

上述步驟（a）中，於液狀溶劑環境下執行粉碎工序時，將以銅爲基礎的催化劑與矽粒子一同混合，來執行濕式粉碎工序。

4. 如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在上述步驟（b）中，於進行烷氧基矽烷的合成期間，向上述反應器連續供給包含從上述步驟（a）獲得的粉碎的矽和溶劑的懸浮液，且考慮到在上述烷氧基矽烷的合成反應中消耗的矽的量來進行補充，在上述合成反應中消耗的矽的量可根據下述數學式1合成之烷氧基矽烷的量來計算，

數學式1：

$mSi=k1\cdot mTES+k2\cdot mTEOS$，

在上述式中，mSi是由單位期間內直接發生反應的結果來消耗的矽的含量，mTES是由單位期間內直接發生反應的結果來製備的三乙氧基矽烷的含量，mTEOS是由單位期間內直接發生反應的結果來製備的四乙氧基矽烷的含量，係數k1是對三乙氧基矽烷的矽的分子量的比[矽分子量/三乙氧基矽烷分子量]，k2是對四乙氧基矽烷的矽的分子量的比[矽分子量/四乙氧基矽烷分子量]。

5. 如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，從上述反應器持續排出與向上述反應器供給之懸浮液等量的懸浮液。

6. 如申請專利範圍第5項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，利用設在上述反應器本體的陶瓷膜，從上述反應器中持續排出懸浮液，以去除雜質。

7. 如申請專利範圍第6項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，上述陶瓷膜的空隙大小選自1 μm～10 μm內。

8. 如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，還包括步驟（d），將從上述反應器中合成的三乙氧基矽烷作爲反應產物進行分離。

9. 如申請專利範圍第8項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，還包括步驟(e)，在用於分離上述步驟(d)之三乙氧基矽烷的冷凝過程中，於大氣壓力下從上述反應器中持續除去未反應無水乙醇以及無水乙醇與三乙氧基矽烷的共沸混合物。

10.如申請專利範圍第9項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在上述步驟（e）中，持續向上述反應器反覆供給從上述步驟（d）的反應產物中除去的未反應無水乙醇及無水乙醇與三乙氧基矽烷的共沸混合物。

11.如申請專利範圍第10項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，上述未反應無水乙醇或無水乙醇和三乙氧基矽烷的共沸混合物從上述反應器的下側供給。

12.如申請專利範圍第8項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，還包括步驟（f），提煉透過上述步驟（d）來分離的三乙氧基矽烷。

13.如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，還包括步驟（g），利用三乙氧基矽烷在-150℃～-140℃的溫度下吸附上述甲矽烷內的雜質，以提煉上述甲矽烷。

14.如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，上述乙氧基鈉於0℃～50℃的溫度下預先進行合成準備。

15.如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在

合成上述步驟（c）的甲矽烷氣體的工序前，於非活性氣體的環境中透過金屬鈉（sodium metal）和無水乙醇的反應直接製備乙氧基鈉，從而使用爲上述步驟（c）的上述催化劑。

16.如申請專利範圍第15項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在上述金屬鈉（sodium metal）和無水乙醇的反應中，無水乙醇相比於理論化學計量的量，以多出2倍～5倍進行反應。

17.如申請專利範圍第15項或第16項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在透過金屬鈉（sodium metal）和無水乙醇的反應直接製備乙氧基鈉時，於無水乙醇環境中生成的乙氧基鈉溶液中添加四乙氧基矽烷。

18.如申請專利範圍第17項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，從上述生成的乙氧基鈉溶液中蒸餾出無水乙醇。

19.如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在上述步驟（c）中，向合成上述甲矽烷氣體的甲矽烷合成反應器供給三乙氧基矽烷，且以上述三乙氧基矽烷能夠在上述甲矽烷合成反應器內的反應物內維持特定濃度的速度持續供給上述三乙氧基矽烷。

20.如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在上述步驟（c）中，將上述甲矽烷氣體向液體狀的吸附劑輸送。

21.如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，在上述步驟（c）中，溶解有乙氧基鈉之催化劑的四乙氧基矽烷的一部分從上述甲矽烷合成反應器的下部排出。

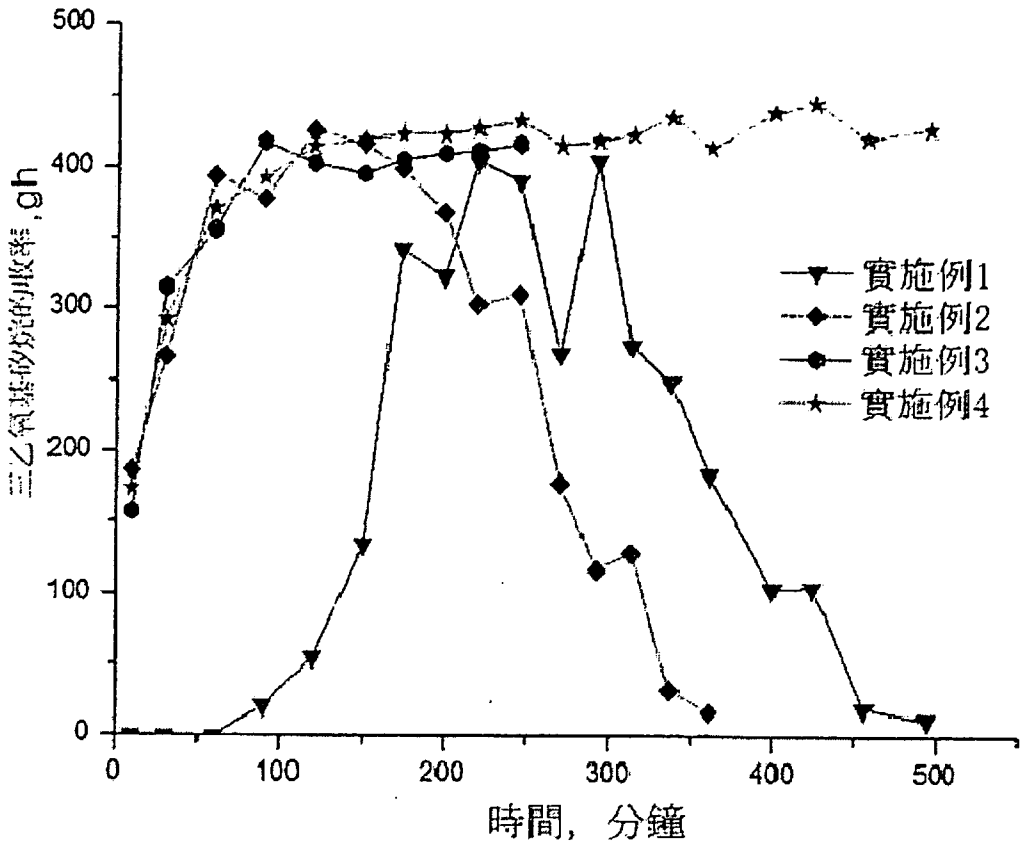
22.如申請專利範圍第21項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，從在上述四乙氧基矽烷溶解乙氧基鈉之催化劑的溶液中分離四乙氧基矽

烷，且蒸餾至溶解在四乙氧基矽烷的乙氧基鈉與四乙氧基矽烷的含量比達到1:100～1:2的濃度爲止。

23.如申請專利範圍第21項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，四乙氧基矽烷內乙氧基鈉溶液的一部分向上述甲矽烷合成反應器反覆供給。

24. 如申請專利範圍第1項所述之甲矽烷的製備方法，其特徵在於，收集在各步驟中獲得的四乙氧基矽烷並除去雜質之後，先利用於乙醇的乾燥，此後利用于完全水解，上述完全水解用於製備高純度的二氧化矽（silica）和乙醇。

圖式


500
400
300
200
100
0
0
100
200
300
400
500
時間，分鐘
實施例1
實施例2
實施例3
實施例4

第1圖