

Methylchlorosilanes의 직접 생산 반응에서 반응기구

김종팔[†] · 이광현

동의대학교 화학공학과
 47340 부산광역시 부산진구 엄광로 176
 (2017년 11월 1일 접수, 2017년 11월 27일 수정본 접수, 2017년 12월 15일 채택)

Reaction Scheme on the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes

Jong Pal Kim[†] and Kwang Hyun Lee

Department of Chemical Engineering, Dongeui University, 176 Yungwang-ro, Pusanjin-Gu, Busan, 47340, Korea
 (Received 1 November 2017; Received in revised form 27 November 2017; accepted 15 December 2017)

요 약

구리 촉매를 이용하여 실리콘으로부터 기체상태의 methylchlorosilanes을 직접 생성하는 공정이 Rochow에 의해 제시되었고 이 후로 직접 생산 반응에 관하여 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 직접 반응 촉매로서의 구리 외에 조촉매들을 첨가함으로써 반응의 활성을 증가시키고, 주 생산물인 DMDC 로의 선택도를 증가시키는 연구도 많이 보고되었다. 하지만 반응 기구에 있어서는 DMDC 의 생성을 설명하는 연구 외에 부산물로 함께 생성되는 여러 종류의 methylchlorosilanes 들의 생성과정을 설명하는 연구는 없는 실정이다. 그래서 본 연구에서는 실리콘 표면에 존재하는 것으로 보여지는 실리콘 활성점인 $=SiCl_2$ 와 $=Si(CH_3)Cl$ 의 존재를 제시하고 이 활성점 들에 메틸, 염소 및 수소가 첨가되어 methylchlorosilanes이 생성된다고 간주하였다. Methyl chloride (CH_3Cl)의 해리 흡착으로 인한 메틸-실리콘 결합의 생성과 해리 흡착한 후 표면에 존재하여 표면 이동을 하는 것으로 간주되는 Cl와 H를 이용하여 각 silanes 의 생성 경로를 제시하였다. 제시된 각 silanes 들의 생성 경로는 반응 결과 생성된 각 silanes의 종류뿐만 아니라 TPD 과정에서 생성되는 silanes 종류의 생성도 정확하게 설명해 주고 있다.

Abstract – Direct synthesis of methylchlorosilanes was developed by Rochow with addition of copper on the silicon surface as a catalyst and many research were followed. Most of research were focused on the increase of reaction activity through addition of promoters and concentrated on the increase of selectivity of DMDC. However, there are very few studies about the reaction mechanism. Although formation of DMDC was explained in literature, formation of other silanes were not mentioned at all. This research focused on the explanation about formation of all silanes obtained during direct reaction and TPD. Reaction paths were proposed by means of dissociative adsorption of methyl chloride and spillover of surface Cl and H. Surface silicon sites were considered as $=SiCl_2$ and $=Si(CH_3)Cl$. The synthesis of all methylchlorosilanes were explained by the adsorption of methyl group on the silicon sites and by the surface diffusion of nearby Cl and H. The proposed reaction mechanism explains the formation of all silanes during the reaction and also during the TPD process.

Key words: Rochow reaction, Direct synthesis, Silanes, Reaction scheme

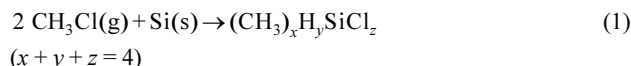
1. 서 론

실리콘을 methyl chloride와 직접 촉매 반응 시켜서 methylchlorosilanes을 직접 합성하는 방법이 Rochow에 의해 개발 되었고[1], 실리콘 오일과 고무 등의 생산의 첫 단계로 산업계에서 필요한 단량체로서 DMDC의 효과적인 생산이 가능해졌다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jpkim@deu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



이 직접 생산 반응에서 구리 촉매를 실리콘 입자 표면에 첨가 시키는데 질량비로 5~10%의 구리가 주로 촉매로 이용되고 있고, 구리는 CuCl 형태로 실리콘 표면에 분포하게 된다. Sn, Zn, P 등은 조촉매로서 반응 활성을 높일뿐 아니라 DMDC 로의 선택성을 90% 이상으로 높이는 역할을 하고 있다는 연구들이 발표되었고, 부산물로서는 MTCS, TMCS, MDCS, DMCS 등이 생성되고 있다[2-7]. 대부분의 이전 연구는 직접 생산 반응의 활성과 DMDC 로의 선택성 증가에

초점을 맞추어 연구가 진행되어 왔고, 이를 위해 조촉매들을 첨가함으로써 활성화와 선택성 향상에 많은 연구가 진행되었고 많은 성과가 얻어졌다. 최근에 보고된 조촉매로는 In_2O_3 가 촉매로 이용되는 CuO 와 함께 활성화와 선택성을 높이는 연구도 제시되었다[8-10]. 그러나 반응 활성화와 DMDC로의 선택성을 높이는 연구 과정에서 표면에 존재할지 모르는 촉매 표면 활성점의 구조 및 반응 경로, 구리의 역할 등에 대해서는 아직 적절한 결과가 제시되지 않고 있다. 그리고, silanes의 생성에 관해서는 DMDC가 생기는 반응 과정을 설명해주는 연구는 있지만 함께 생산되는 부산물인 다른 silanes들, 즉 MTCS, TMCS, MDCS 및 DMCS 등의 생산을 설명해주는 연구는 없는 실정이다. 이들 과정은 생성물의 분석이 주로 GC를 이용하여 분석하였기 때문에 짧은 시간 간격으로 결과를 분석하는데 있어서의 한계 때문이었다. 본 연구에서는 생성물 분석을 GC와 함께 FTIR을 이용하여 기체 cell을 제작 설치함으로써 짧은 시간에 생성물을 분석할 수 있었고, 그래서 TPD 실험이 가능해짐으로써 촉매 시스템의 표면을 유추할 수 있게 되었다. 이를 이용하여 표면 물질의 존재를 확인 할 수 있었고 동시에 모든 silanes들의 생성 경로를 설명할 수 있게 되었다. 더욱이 반응 과정에서 생성되는 부산물들인 다른 silanes들의 생성과정도 설명하였고 TPD 과정 중에 생성되는 silanes들도 설명이 가능해져서 silanes들의 생성과정을 설명해 줄 수 있는 새로운 반응 경로가 본 연구에서 제시되었다.

2. 실험

순도 99.99% 정도의 고순도 실리콘은 Union Carbide (80-100 mesh)에서 제공되었다. 본 연구에 사용된 촉매의 형태는 일반적인 SiCu (95/5)로서 95 wt% 실리콘과 5 wt%의 구리가 표면에 존재하는 형태로 되어 있다. 촉매 형태로의 제조는 고순도의 $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aesar, 99.99% 순도)를 핵산과 함께 섞어 24 시간 정도 불침을 이용하여 완전히 섞이도록 한 뒤 실리콘 분말에 부어 섞은 뒤, 100 °C에서 진공을 가하여 핵산을 제거함으로써 SiCu (95/5)의 촉매 시스템이 만들어 지도록 하였다. 불순물에 의한 영향을 최소화하기 위하여 고순도의 실리콘과 고순도의 구리 화합물 및 용매가 이용되었다.

Silanes의 직접 생산 공정의 반응 연구는 고정층 반응기를 이용하여 진행되었다. 열전달을 빠르게 하기 위하여 0.25 인치 o.d.의 스테인레스 스틸 관을 반응기로 이용하였고 약 2 g의 제조된 SiCu (95/5)를 반응기에 채운 후 반응기에 진공을 걸어주어 공기를 제거하고 촉매 시스템을 활성화 하기 위하여 헬륨(Air Products, 99.998% 순도)을 3~5 cc/min의 유속으로 흘리면서 반응기의 온도를 10 K/min 속도로 상승시켜 250~300 °C의 온도에서 3 시간 정도 가열하여 촉매 시스템의 표면을 활성화 시켰다. 이 활성화 과정 이후 반응기를 상온으로 냉각 시키고 진공을 걸어서 반응기 내의 헬륨 기체를 제거한 뒤 반응물인 methyl chloride (Matheson, 99.9% 순도)를 반응기 내로 흘렸다. 그런 후 반응기를 10 K/min의 속도로 온도를 상승시켜 원하는 반응 온도인 300 °C로 가열 하였고 반응이 진행되는 과정에서 생성된 silanes 등을 분석하였다. 반응기가 반응온도에 도달한 후 1시간 정도 반응시켜 생성물의 분포 변화가 거의 없어졌을 때의 반응 결과를 반응온도 300 °C에서의 반응 결과로 정하고 생성물의 분포 등을 분석하였다. Methyl chloride의 유속은 물질전달의 영향을 최소화하기 위하여 3 cc/min로 유지하였고 반응 생성물은 가스크

로마트그래피를 이용하여 각 성분의 농도를 분석하였다.

TPD 실험은 300 °C에서 30 분과 3 시간 동안 반응을 시킨 두 가지 경우에 대하여 실험 하였다. 30 분 반응시킨 실험은 반응 초기의 표면 상태를 분석하기 위해서이고, 3 시간 동안 반응시킨 실험은 정상상태에서의 표면 상태를 나타낼 수 있기 때문에 이 둘을 비교 분석하기 위해서였다. 이 두 가지 경우에 대하여 반응 시킨 후 반응기를 상온으로 냉각 시키고 반응기 내부를 30 초 정도 진공을 가하여 내부 기체(methyl chloride)를 제거한 후 헬륨을 3~5 cc/min의 속도로 주입하여 반응기 내부를 헬륨이 흐르도록 하였다. 그런 후 반응기의 온도를 10 K/min의 속도로 상승시키면서 FTIR을 이용하여 4 cm^{-1} 의 간격의 스펙트럼을 매 분 간격으로 분석하여 가열 온도에 따라 배출되는 각 silanes의 종류와 양을 조사 하였다. 온도의 상승은 온도 프로그래머를 사용하였고 사용된 FTIR은 Mattson, Polaris infrared spectrometer를 이용 하였으며, 얻어진 스펙트럼들의 정성 및 정량 분석은 내재되어 있는 소프트웨어를 이용하여 수행되었다. IR 분석을 위한 기체 cell은 자체 제작하였고 분석과정 동안 이 cell은 100 °C를 유지하도록 하여 생성물의 응축등을 방지하여 분석의 정밀도를 높이도록 하였다. IR 스펙트럼으로 분석이 확실하지 않는 물질들은 앞의 GC 실험 결과를 비교하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 SiCu (95/5)의 촉매 시스템을 헬륨을 흘리면서 온도를 상승시켜 활성화 과정을 수행하였다. 이 과정 중에 silanes들이 생성되었는데 이 들은 QCS와 TCS였으며 HCl도 생성되었다[3]. 이 과정은 표면에서 실리콘 활성점이 생성되는 과정으로 간주 될수 있고 촉매 시스템의 표면이 활성화되는 단계라고 여겨진다. 그 후 상온으로 냉각시킨 후 진공을 걸어 헬륨을 제거한후 methyl chloride를 흘리면서 온도를 상승 시켜 반응 실험을 수행하였다. 직접 생산 반응 과정 중에서 생산되는 silanes들의 종류는 주 생성물인 DMDC를 비롯해 MTCS, TMCS, MDCS 및 DMCS들이다. 반응 과정 중에는 methyl chloride가 반응기에 흐르고 있으므로 methyl chloride 흡착에 의한 silanes들의 형성이 주를 이룰 것으로 생각 할수 있다.

SiCu (95/5) 촉매 시스템을 methyl chloride를 흘리면서 반응기의 온도를 10 K/min의 속도로 상승 시켰을 때 대략 150 °C 정도에서 silanes들이 검출되기 시작 하였고, 그 후 급격히 증가하여 300 °C 정도의 온도에서 DMDC로의 최대 선택도를 보였다. 본 연구에서 사용된 촉매 시스템인 SiCu (95/5) 경우에 DMDC로의 최대 선택도는 대략 58% 정도 였다. 그런 후 반응기의 온도를 300 °C로 유지시키면서 정상상태에서 생성되는 silanes을 포함한 생성물들을 분석하였다. 반응속도는 methyl chloride가 해리 흡착 한다고 많이 보고 되어있어서[11,12] 메틸 기준과 염소의 기준으로 반응 속도를 계산해 본 결과 두 계산 모두 비슷한 값을 나타내었다[7]. 반응 온도를 300 °C로 유지시키면서 정상 상태에서의 반응 속도와 생성된 silanes의 분포를 조사한 결과 300 °C 반응 온도에서 정상상태의 반응 속도는 대략 $6.0 \times 10^{-7} \text{ gmol}/(\text{sec})(\text{initial g bed})$ 로 계산되었고 생성된 silanes들의 분포는 Table 1에 나타내었다.

일반적으로 조촉매들의 첨가가 반응 속도를 상승시키고 DMDC로의 선택도를 증가시키는 것으로 많이 보고되어 있지만, 본 연구에서는 반응의 진행 경로와 생성물들의 생성과정 분석에 초점을 맞추었기 때문에 반응중 이들 조촉매들의 효과는 언급하지 않았다.

Table 1. Silanes selectivity during steady-state reaction at 300 °C (mol%) and silanes distribution obtained during TPD with flowing helium after 3 h reaction with CH₃Cl at 300 °C (mol%). Catalyst system is SiCu (95/5)

Silane name		Silanes obtained during steady-state reaction at 300 °C	Total silanes obtained during TPD after 3 h reaction at 300 °C
TMCS	Trimethylchlorosilane	3	-
DMDC	Dimethyldichlorosilane	58	-
DMCS	Dimethylchlorosilane	1	-
MDCS	Methyldichlorosilane	10	3
MTCS	Methyltrichlorosilane	28	22
QCS	Tetrachlorosilane	-	50
TCS	Trichlorosilane	-	25

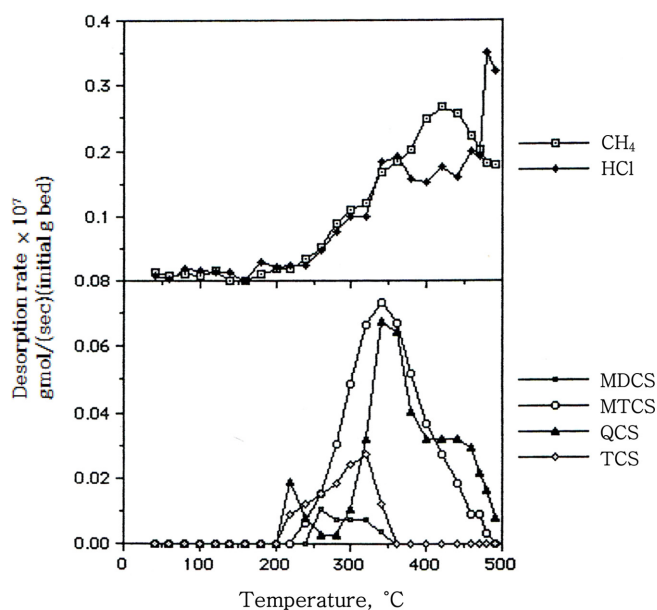
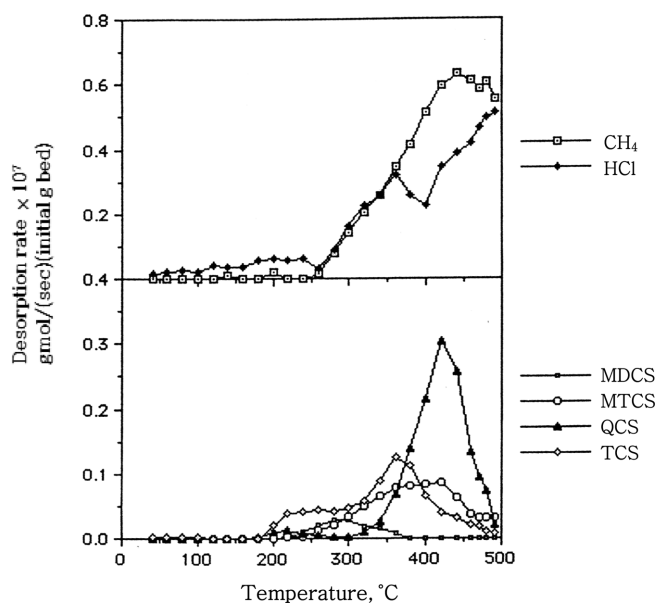
Table 2. Apparent reaction rate orders during steady-state reaction at 300 °C. The rate equations for all products are assumed as $r = k P_{MeCl}^n \cdot CH_3Cl$ was diluted with helium to make desired partial pressure. Catalyst system is SiCu (95/5)

Species	Apparent reaction order
Overall	1.6
CH ₄	1.6
TMCS	2.3
DMDC	1.7
DMCS	1.0
MDCS	1.3
MTCS	1.5

구리를 포함하지 않고 조촉매들만으로 실험한 결과 silanes 들은 검출되지 않고 약간의 CH₄와 HCl 만 검출되어서 silanes 들의 생성에는 구리가 필수 촉매라는 것도 확인 하였다. 반응속도를 속도도식으로 간주하여 methyl chloride에 대한 겉보기 반응 차수를 계산 해본 결과는 Table 2에 나타내었다. 전체적으로 1.6차 정도 였지만 생성된 silanes 내에서 메틸 그룹의 비율이 높을수록, 예를들어 TMCS의 경우 반응 차수가 2.3으로 나타나 기체 반응물인 methyl chloride의 압력 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 반면 수소를 포함하고 있는 silanes의 경우, 즉 DMCS 및 MDCS의 경우에는 각기 1.0과 1.3으로 나타나 전체적인 반응차수 보다 낮은 것으로 분석되어 methyl chloride의 압력에 영향을 적게 받고 있는 것으로 나타났다. 수소는 흡착된 메틸 그룹의 coking 과정에서 생성되어 silanes 등 생성물에 포함된 것으로 간주 될수 있다.

TPD 실험의 결과는 반응후 30분과 반응후 3시간 후의 두가지 조건에 대하여, 즉 초기 반응 조건 에서의 표면 분석과 정상상태에서의 표면 분석을 비교하기 위해 수행되었다. 생성물 분석 결과 CH₄와 HCl의 기체 생성물이 측정 되었고 silanes 들이 검출, 분석되었다. 생성된 silanes 들의 종류는 반응 실험에서 생성된 silanes 들과는 완전히 다른 종류의 silanes 들, 즉 QCS, TCS, MTCS 및 MDCS 만 이 검출 분석 되었다(Table 1). 반응 중에는 DMDC가 주로 생성된 silane 이었지만 TPD 과정에서는 검출되지 않았다. 이는 반응 과정 과 TPD 과정 중에 생성된 완전히 다른 종류의 silanes 들은 이 들의 생성 과정이 다른 형태 일 것이란 것을 보여주고 있다. 더욱이 이 현상은 조촉매가 포함된 촉매 시스템에서도 같은 결과를 보이고 있고 silanes 들의 분포만 다를 뿐 똑같은 종류의 silanes 들이 TPD 과정 중에 생성되었다[13].

반응 후 30분과 반응 후 3시간 후에 촉매 시스템을 냉각 시킨 후 헬륨을 흘리면서 TPD를 수행한 결과는 Fig. 1, 2에 나타내었다. 생성된 silanes의 가열 온도에 따른 생성 분포는 250 °C 정도에서 silanes 들이 생성되기 시작하여 500 °C까지 생성이 계속되었다. SiCu (95/5)

**Fig. 1.** Products distribution during TPD according to heating temperature. Catalyst system was reacted with CH₃Cl for 30 min at 300 °C.**Fig. 2.** Products distribution during TPD according to heating temperature. Catalyst system was reacted with CH₃Cl for 3 h at 300 °C.

에서는 MTCS와 QCS가 MDCS와 TCS 보다 많은 양이 분석되었다. 생성된 전체 silanes 들의 양은 30분 후의 경우에 16.9×10^{-5} gmole/g

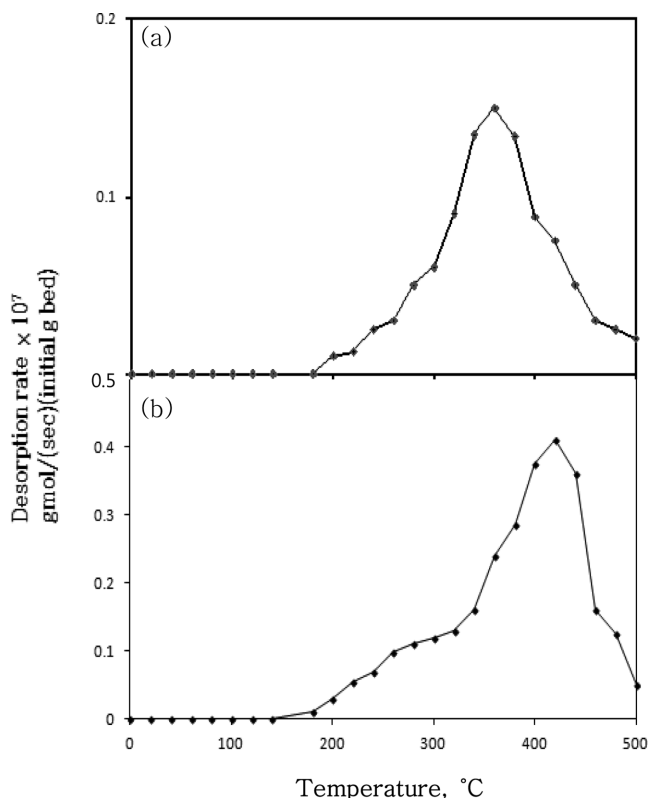


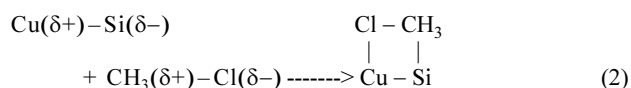
Fig. 3. Total silane products formed during TPD according to heating temperature. Catalyst system was reacted with CH_3Cl (a) for 30 min at 300 °C (b) for 3 h at 300 °C.

bed) 이었고 3시간 후의 경우에는 59.4×10^{-5} gmol/(g bed) 이었다. 이는 반응 시간에 따라 실리콘 표면의 반응 범위가 넓어지고 있음을 알 수 있다. CH_4 와 HCl 은 silanes 보다 더 많은 양이 검출 되었다. TPD 과정 중에 생성된 전체 silanes 들의 양을 온도에 따라 분석하고 비교해본 결과는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 30분 정도 반응 혹은 흡착 시킨 후 TPD 실험의 결과로 보면 silanes 들이 대개 두 부분의 영역에서, 즉 350 °C 정도의 부분과 420 °C 정도의 부분에서 silanes 들이 생성되고 있는 반면, 3 시간 반응 시킨 후의 TPD 실험 결과에서는 silanes 들의 생성 온도가 거의 모두 420 °C 정도의 온도에 분포되어 있음을 볼 수 있다. 즉 표면에 두 가지 형태의 반응점들이 존재 하는 것으로 볼 수 있는데 실리콘에 메틸, 염소 및 수소로 4개의 기가 모두 결합해야 silanes 이 생성되는 것으로 볼 때, 이 TPD 과정중 350 °C에서의 silanes 생성을 4개중 3개가 결합되어 있는 표면 구조로 간주할 수 있고, 420 °C에서 생성된 silanes은 4개중 2개가 결합되어 있는 표면 구조로부터 silanes 들이 생성되는 것이 아닌 가 유추해 볼 수 있다. 그렇게 생각을 연결 시켜 보면 정상상태에서의 표면의 활성화 구조는 2개의 결합이 이루어져 있는 형태로 간주할 수 있다고 보여 진다. 그래서 TPD 실험 결과로부터 정상 상태에서는 실리콘 표면에 2개의 가지가 연결된 실리콘 활성점들을 제시 할 수 있고, 생성된 silanes 중에 수소 2개가 포함된 반응의 생성물이 존재하지 않고 있으므로 표면 실리콘 활성점에는 수소가 포함된 구조로 보기는 어려워 보인다.

그래서 반응 기구 혹은 경로에 대하여 문헌을 조사하여 보았다. 처음으로 반응 경로를 제시한 문헌은 Hurd 와 Rochow 었다[14]. 이들은 촉매로서의 구리의 역할은 methyl chloride 내의 메틸과 염

소가 구리 표면에 해리흡착 하는 것으로 설명하였다. Klebanskii 와 Fikhtengol'ts의 경우에는 식 (2)에서 보듯이 전자의 기울어짐으로 인한 polarity 때문에 구리-실리콘 표면에 구리에 염소가 실리콘에 메틸이 해리흡착 한다고 보고하였다[12]. 그리고 인접한 구리에 있는 염소가 메틸이 흡착된 실리콘으로 이동하여 DMDC가 생성 된다고 설명하였다. 즉, 두 분자의 methyl chloride가 Si-Cu의 합금같은 표면에 흡착함으로써 실리콘에 두 개의 메틸기와 인접한 구리들에 염소가 흡착된 형태가 되고 인접한 염소가 실리콘 구조에 이동함으로써 DMDC가 생성되는 것으로 설명하고 있다. 하지만 이 반응 기구는 DMDC의 생성은 설명해 주지만 다른 silanes 들의 생성 경로에 대해서는 설명하지 못하고 있다. 예를 들어, MTCS, TMCS, MDCS, DMCS, QCS, TCS 등의 생성 silanes 들의 설명은 못하고 있다. 생성 반응 과정 중에 실리콘 표면에 존재하는 표면구조에 대해서도 연구가 거의 진행되지 않았다. 그래서 직접 생성 반응 과정 중에 생성된 silanes 등과 TPD 과정 중에 생성된 silanes 들의 생성과정을 설명해 줄 수 있는 새로운 반응 경로가 본 연구에서 제시되었다.

먼저 반응 경로를 제시하기 위한 기본 설정에 대하여 언급하면 첫째, 구리의 역할은 실리콘-실리콘 내부의 연결을 약하게 하여 실리콘 원자들을 분리시키는 촉매로서의 역할을 하고 있고 구리-실리콘 형태에 methyl chloride 가 해리흡착하여 메틸-실리콘과 염소-구리의 형태로 흡착하여 표면 상태를 유지한다고 생각되어진다.



두 번째로, silanes 들에 포함하고 있는 Si- CH_3 , Si-Cl 및 Si-H의 결합들의 생성 형태 중 Si- CH_3 는 methyl chloride 이 구리-실리콘 쌍에 메틸이 실리콘에 염소가 구리에 해리흡착 함으로서 생긴다고 볼 수 있고, 이는 메틸그룹이 많은 silanes 종류의 methyl chloride의 결합 반응 차수가 높은 것과도 일치되는 결과이다(Table 2). Si-Cl은 methyl chloride 중 염소가 구리에 해리흡착 한 후, 표면에 있는 Cl이 표면 이동하여 생성되는 것으로 보는 것이 타당하게 보여 진다. Si-H는 표면에 흡착된 메틸이 분해하여 생긴 표면 H 들이 표면 이동을 하여 생성 한다고 간주 할 수 있고 수소의 표면 이동은 염소에 비하여 빠를 것으로 사료된다. 마지막으로, TPD에서 생성되는 CH_4 와 HCl 은 표면에 존재하는 CH_3 , Cl, H가 존재하고 있음을 보여주고 있다. TPD 과정에 생성된 silanes 들의 종류는 조촉매를 포함한 경우를 포함하여 모든 형태의 촉매 시스템의 경우에서 항상 QCS, TCS, MTCS, MDCS 만 분석 되었고[13], TPD 과정 중에 생기는 silanes의 종류는 반응기 내에 methyl chloride가 존재하지 않으므로 Cl과 H의 표면 이동에 의해서만 생성되는 것으로 간주되기 때문에, 표면에 가장 많이 존재 하는 표면 구조는 활성점으로 $=\text{SiCl}_2$ 와 $=\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ 이라고 볼 수 있다. 이 둘이 표면 활성점으로서 표면구조에 가장 많이 존재 한다고 사료된다.

실리콘 활성점들의 생성 경로는 식 (3)에서 식 (8)의 과정에서 설명 하였듯이 해리 흡착 과정에서 메틸은 실리콘에 염소는 구리에 흡착한 후, Cl은 표면 이동성을 가진 표면 물질로 볼 수 있고, 표면 메틸이 분해하여 생성된 표면 H 도 역시 높은 표면 이동성을 가지고 있다고 보여 진다. 식 (7)과 식 (8)은 표면 활성점인 $=\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ 과 $=\text{SiCl}_2$ 의 생성을 설명해 주고 있다. 식 들에서 별표(*)는 구리, 실리콘, 조촉매, 불순물 등으로 여겨질 수 있고, TPD 과정 중 생성

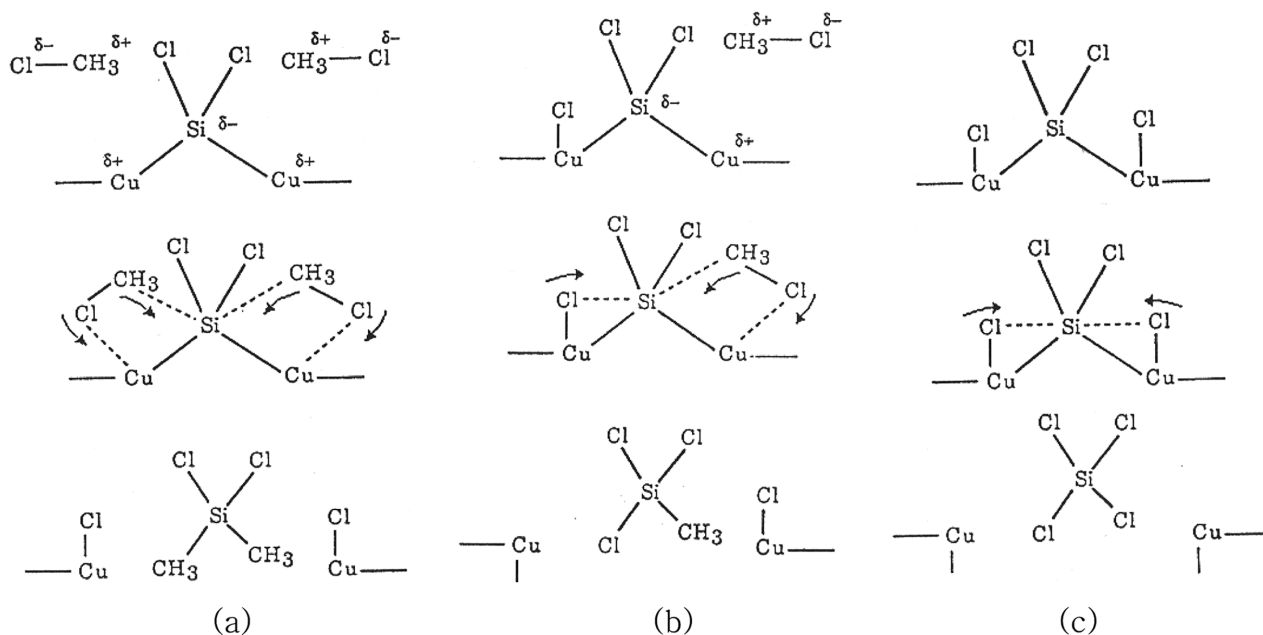
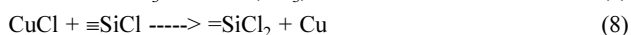
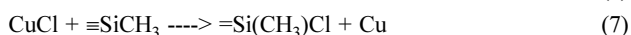
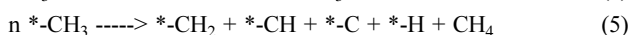
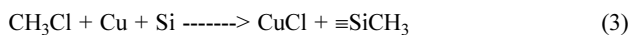


Fig. 4. Formation scheme of (a) DMDC, (b) MTCS and (c) QCS on $=\text{SiCl}_2$ silicon site.

되는 CH_4 , HCl , CH_3Cl 은 표면에 있는 CH_3 , Cl , H 에 의하여 생성 되는 것으로 간주 할수 있다.



먼저 $=\text{SiCl}_2$ 의 활성점에서 silanes 생성에 관하여 생각해 보면 Fig. 4(a)에서 보듯이 두 분자의 methyl chloride가 접근하여 이웃한 구리와 실리콘 활성점에 해리 흡착하면 메틸-실리콘과 구리-염소 결합은 강해지고 Cu-Si 결합이 약해져 곧 바로 DMDC가 생성되고 인접한 구리에는 염소가 붙어 표면 Cl 이 된다고 볼 수 있다. 이 단계는 한 단계로도 이루어 질수 있지만 두단계로 나뉘어진 메틸의 흡착에 의해서도 생성 될수 있다고도 보여진다.

Fig. 4(b)에는 MTCS가 생성되는 과정을 설명하고 있는데 methyl chloride 한 분자가 해리 흡착하고 하나의 표면 염소가 반응에 참여 하게 되면 MTCS가 생성 될수 있다. 이 역시 한단계로 표현 했지만 두 단계로 이루어 질수 있을 것이다. 만약에 인접한 염소 대신 수소가 반응에 참여하면 MDSC가 같은 형태로 하여 생성 되어진다. 비슷하게 Fig. 4(c)과 같이 methyl chloride의 흡착 없이 인접한 두 개의 표면 염소가 활성점인 $=\text{SiCl}_2$ 에 표면 이동하여 반응에 참여하면 QCS가 생성되어진다. 이는 methyl chloride가 포함된 반응 대신에 TPD 과정에서 생성된 silanes의 종류가 될 것이다. 만약에 두 개의 표면 염소 대신 하나의 염소와 하나의 표면 수소가 반응에 참여하면 Fig. 4(c)에서와 같은 형태로는 TCS가 생성됨을 알 수 있다. 즉, 실리콘 활성점 $=\text{SiCl}_2$ 에서는 DMDC, MTCS, MDSC, QCS 및 TCS가 생성될수 있음을 보여준다.

똑같은 반응 경로를 다른 실리콘 활성점인 $=\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ 에 적용을 해보면 식 (9)에서 식 (13)와 같은 경로로 두 분자의 methyl chloride가

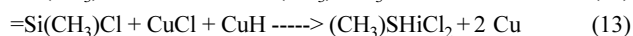
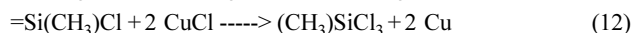
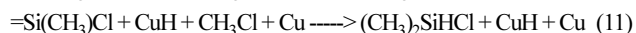
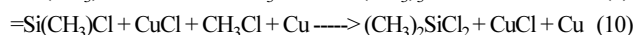
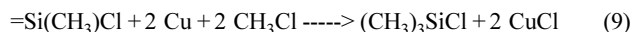
흡착하면 TMCS가 생성되고 (Fig. 4(a)), 한분자의 methyl chloride와 한 원자의 표면 염소가 반응에 참여하면(Fig. 4(b)) DMDC가 생성 되어진다. Fig. 4(c)과 같이 인접한 표면 염소 2 개가 silane 합성 반응에 참여하면 MTCS이 생성되고 표면 염소 한 원자와 표면 수소 한 원자가 반응에 참여하면 QCS와 TCS 대신에 DMCS과 MDSC가 생성되어 진다. 즉 실리콘 활성점 $=\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ 에서는 TMCS, DMDC, DMCS, MTCS 및 MDSC의 silanes 종류가 생성된다고 볼 수 있다. 이 들은 식 (9)에서 식 (13)에 설명되어져 있고, 이들을 요약하면 Table 3에 나타낼 수 있는데, 여기에서 볼 때 반응과정 중 혹은 TPD 과정 중 생성되는 모든 종류의 silanes의 생성을 모두 정확하게 설명해 주고 있다.

그래서 반응 경로를 정리해 보면 본 연구에서 제시된 반응 경로 들이 모든 silanes 들의 생성을 완벽하게 설명해 주고 있다. 즉 실리콘 활성점 $=\text{SiCl}_2$ 에서는 DMDC, MTCS, MDSC, QCS 및 TCS가 생성 될수 있고, 실리콘 활성점 $=\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ 에서는 TMCS, DMDC, DMCS, MTCS 및 MDSC의 silanes 종류가 생성되어 질 수 있으므로 관찰된 모든 silanes의 형성을 설명해 주고 있다. 반응의 주 생산 silanes인 DMDC도 앞에서 제시된 두 개의 실리콘 활성점에서 모두 생성 되어 지므로 주 생성물로서의 생성도 설명 해주고 있다.

TPD 과정 중에서는 흡착할 methyl chloride가 없기 때문에 silanes의 생성은 표면 Cl 과 H 의 이동에 의해서만 생성되므로 Table 3에서 보듯이 QCS, TCS, MTCS 및 MDSC만이 생성 되어 져야 하는데 이는 TPD 실험 결과의 silanes 종류와 정확히 일치하고 있다. 그래서 제시된 반응 경로의 설명은 TPD 과정 중의 모든 silanes들의 합성경로를 정확하게 설명 해주고 있음을 알 수 있다.

Table 3. Summary of each silane formation on surface silicon sites

Reaction scheme	$=\text{SiCl}_2$ site	$=\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ site
two CH_3Cl adsorption	DMDC	TMCS
one CH_3Cl adsorption and one Cu-Cl diffusion	MTCS	DMDC
one CH_3Cl adsorption and one Cu-H diffusion	MDSC	DMCS
two Cu-Cl diffusion	QCS	MTCS
one Cu-Cl and one Cu-H diffusion	TCS	MDSC



4. 결 론

SiCu (95/5) 촉매 시스템을 헬륨을 흘리면서 가열하여 촉매시스템 표면에 실리콘을 활성화 시키고 반응시킨 후 TPD 실험을 통하여 실리콘 표면에 생성된 반응의 활성점으로 $=SiCl_2$ 와 $=Si(CH_3)Cl$ 을 제시할 수 있었다. 여기에 methyl chloride를 흘려 반응 시키면 methyl chloride는 구리-실리콘 쌍에 해리 흡착하여 구리-염소와 실리콘-메틸을 형성하고, 염소와 표면에서 생성된 수소는 표면 이동에 의하여 실리콘들과 결합을 생성 하는 것으로 간주 할 수 있다. 반응 과정 중에는 methyl chloride가 흡착하여 반응에 관여하기 때문에 이것으로부터 silanes들이 생성을 설명할 수 있고, TPD 과정 중에는 기체 methyl chloride가 존재하지 않아 H와 Cl의 표면 이동에 의한 silanes들이 생성되기 때문에 제시된 반응 기구로 반응 과정과 TPD 과정 중에 분석된 silanes들의 생성 과정을 모두 설명해 주고 있다. 이들은 Table 3에 요약되었다.

사용기호

TMCS : Trimethylchlorosilane $(CH_3)_3SiCl$
 DMDC : Dimethyldichlorosilane $(CH_3)_2SiCl_2$
 DMCS : Dimethylchlorosilane $(CH_3)_2HSiCl$
 MDCS : Methylchlorosilane $(CH_3)HSiCl_2$
 MTCS : Methyltrichlorosilane $(CH_3)SiCl_3$
 QCS : Tetrachlorosilane $SiCl_4$
 TCS : Trichlorosilane $HSiCl_3$

감 사

이 연구는 동의대학교 연구년에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Rochow, E. G., "The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds," *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 963(1945).
2. Andrianov, K. A., Zhdanov, A. A. and Golubtsov, S. A., "Synthesis of Dimethyldichlorosilanes," *Uspekhi Khim.*, **18**, 145(1945).
3. Wessel, T. J. and Rethwisch, D. G., "Activation of CuSi and CuZn-SnSi Contact Masses for the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **58**, 7-12(1996).
4. Gordon, A. D., Hinch, B. J. and Strongin, D. R., "Effects of Individual Promoters on the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes," *J. Catal.*, **266**, 291-298(2009).
5. Enrich, E., Born, D., Mendau-Richter, D. and Lieske, H., "Interaction of Alkali Salt Promoters and Silicon Impurities in Rochow Contact Masses," *Appl. Organometallic Chem.*, **12**, 257-264(1998).
6. Gordon, A. D. and Strongin, D. R., "Effect of Individual Promoters on the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes," *J. Catal.*, **266**, 291(2009).
7. Kim, J. P. and Rethwisch, D. G., "Reaction Kinetics for the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes," **134**, 168(1992).
8. Zhang, Y., Li, J., Liu, H., Ji, Y., Zhong, Z. and Su, F., "Promoting Effect of In_2O_3 on CuO for the Rochow Reaction: The Formation of P-N junctions at the Hetero-Interfaces," *J. Catal.*, **348**, 110-124(2017).
9. Zhang, Y., Li, J., Liu, H., Ji, Y., Zhong, Z. and Su, F., "Hierarchical Zinc-copper Oxide Hollow Microspheres as Active Rochow Reaction Catalysts: The Formation and Effect of Charge Transferable Interfaces," *J. Catal.*, **348**, 233-245(2017).
10. Zu, S., Ji, Y., Li, J., Jin, Z., Jia, L. and Gu, X., "Novel Leaflike Cu-O-Sn Nanosheet as Highly Efficient Catalysts," *J. Catal.*, **337**, 1-13(2016).
11. Bazant, V., "On the Mechanism of the Direct Synthesis of Organohalogensilanes," *Pure Appl. Chem.*, **19**, 473(1969).
12. Voorhoeve, R. J. H., "Organosilanes: Precursors to Silicones," Elsevier, New York(1967).
13. Kim, J. P., "TPD Study for the Direct Synthesis of Methylchlorosilanes," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 454(1995).
14. Hurd, D. T. and Rochow, E. G., "On the Mechanism of the Reaction between Methyl Chloride and Silicon-Copper," *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1057(1945).