

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5103480号  
(P5103480)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl. F I  
**CO1B 33/04 (2006.01)** CO1B 33/04  
**BO1J 31/02 (2006.01)** BO1J 31/02 1O2M

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-534570 (P2009-534570)	(73) 特許権者	596012272
(86) (22) 出願日	平成19年8月29日 (2007.8.29)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2010-507559 (P2010-507559A)		アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド
(43) 公表日	平成22年3月11日 (2010.3.11)		ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/019165		2200
(87) 国際公開番号	W02008/051328	(74) 代理人	100110423
(87) 国際公開日	平成20年5月2日 (2008.5.2)		弁理士 曾我 道治
審査請求日	平成22年4月16日 (2010.4.16)	(74) 代理人	100084010
(31) 優先権主張番号	60/853, 958		弁理士 古川 秀利
(32) 優先日	平成18年10月24日 (2006.10.24)	(74) 代理人	100094695
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネオペンタシランを含む組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成物であって、  
少なくとも93% (w/w) のネオペンタシランと、  
5% (w/w) 以下の他のシランと、  
2% (w/w) 以下の炭化水素と、

を含む、組成物。

【請求項2】

少なくとも97% (w/w) のネオペンタシランを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

ネオペンタシランを含む組成物を製造する方法であって、

(i) 式  $X_3SiSiX_3$  (式中、Xは - Cl 又は - Br である) を有するヘキサハロジシランを第三級アミン触媒で処理して、テトラキス(トリハロシリル)シランと四ハロゲン化ケイ素とを含む第1の混合物を生成すること、

(ii) 該テトラキス(トリハロシリル)シランと該四ハロゲン化ケイ素とを分離すること、

(iii) 分離した該テトラキス(トリハロシリル)シランを水素化ジイソブチルアルミニウムで処理して、ネオペンタシランを含む第2の混合物を生成すること、及び

(iv) 該第2の混合物を蒸留して、該ネオペンタシランを取り出すこと、  
を含む、ネオペンタシランを含む組成物を製造する方法。

10

20

## 【請求項 4】

前記第三級アミン触媒が 1, 4 - ジアザピシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタンである、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記テトラキス (トリハロシリル) シランに対する前記水素化ジイソブチルアルミニウムのモル比が 1/2 ~ 1/4 である、請求項 3 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ネオペンタシランを含む組成物に関し、より詳細には、少なくとも 93% (w/w) のネオペンタシランを含む組成物に関する。本発明はまた、ネオペンタシランを含む組成物を製造する方法に関し、当該方法は、テトラキス (トリハロシリル) シランを水素化ジイソブチルアルミニウムで処理することを含む。

10

## 【0002】

関連出願の相互参照

該当なし。

## 【背景技術】

## 【0003】

ネオペンタシラン及びこの化合物を製造する方法は当該技術分野において既知である。例えば、Feher 他 (非特許文献 1) は、マグネシウムシリサイドの酸分解並びに蒸留及びガスクロマトグラフィによる分離による、ネオペンタシランを含むシランの混合物の製造を公表している。

20

## 【0004】

Hoefler 他 (非特許文献 2) は、- 100 °C においてジエチルエーテル中でテトラキス (トリクロロシリル) シランを水素化アルミニウムリチウムで水素化して、1:2 のイソテトラシラン - ネオペンタシラン混合物を含む黄褐色ポリマーが得られることを公表している。

## 【0005】

Andrews 他 (非特許文献 3) は、- 20 °C に維持される従来のオゾン発生管における 5 時間 ~ 10 時間の 40 kV の無声放電を用いた高分子量ケイ素 - ゲルマニウム水素化物の製造を公表している。出発原料である GeH<sub>4</sub>、SiH<sub>4</sub> 及び Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> に由来して、気液クロマトグラフィによって単離される生成物は特にネオペンタシランを含むものであった。

30

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0006】

【非特許文献 1】Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1974, 10(7), 577-579

【非特許文献 2】Inorg. Chem. Lett. 1973, 9(7), 723-725

【非特許文献 3】J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical 1966, (1), 46-48

## 【発明の概要】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

上述の参考文献は、ハロシランの還元を含む種々の方法によるネオペンタシランの製造を記載しているが、商業的生産プロセスの規模に変更することができる、高収率で高純度を有するネオペンタシランを製造する方法に対する需要が依然として残っている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、組成物であって、

少なくとも 93% (w/w) のネオペンタシランと、

5% (w/w) 以下の他のシランと、

50

2 % ( w / w ) 以下の炭化水素とを含む、組成物を対象とする。

【 0 0 0 9 】

本発明はまた、ネオペンタシランを含む組成物を製造する方法であって、

( i ) 式  $X_3SiSiX_3$  ( 式中、X は - Cl 又は - Br である ) を有するヘキサハロジシランを第三級アミン触媒で処理して、テトラキス ( トリハロシリル ) シランと四ハロゲン化ケイ素とを含む第 1 の混合物を生成すること、

( i i ) テトラキス ( トリハロシリル ) シランと四ハロゲン化ケイ素とを分離すること、

( i i i ) 分離したテトラキス ( トリハロシリル ) シランを水素化ジイソブチルアルミニウムで処理して、ネオペンタシランを含む第 2 の混合物を生成すること、及び

( i v ) 第 2 の混合物を蒸留して、ネオペンタシランを取り出すことを含む、ネオペンタシランを含む組成物を製造する方法を対象とする。

【 0 0 1 0 】

本発明の組成物は、高純度のネオペンタシランを含有する。特に、組成物は典型的に、組成物の総重量に基づき、少なくとも 93 % ( w / w ) のネオペンタシランと、5 % ( w / w ) 以下の他のシランと、2 % ( w / w ) 以下の炭化水素とを含有する。

【 0 0 1 1 】

本発明の方法は、高収率で高純度を有するネオペンタシランを製造するものである。重要なことは、ネオペンタシランを蒸留によって反応混合物から容易且つ効率的に取り出すことができることである。この分離により、純度及び収率を下げる望ましくない副反応の発生が最小限に抑えられる。また、ネオペンタシランは、或る特定の用途、特にエレクトロニクス分野において有害なおそれのある溶媒を含んでいない。さらに、本方法は、化学量論量であるか又はわずかだけ過剰な水素化ジイソブチルアルミニウムを用いて経済的に実施することができる。さらに、本方法は商業的生産プロセスの規模に変更することができる。

【 0 0 1 2 】

本発明のネオペンタシランは、化学気相成長法又は物理気相成長法によってケイ素含有膜、例えばシリカ、炭化ケイ素及び窒化ケイ素を形成するための前駆体として用いることができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 3 】

本発明による組成物は、

少なくとも 93 % ( w / w ) のネオペンタシランと、

5 % ( w / w ) 以下の他のシランと、

2 % ( w / w ) 以下の炭化水素とを含む。

【 0 0 1 4 】

組成物は、組成物の総重量に基づき、少なくとも 93 % ( w / w )、代替的には少なくとも 95 % ( w / w )、代替的には少なくとも 98 % ( w / w ) のネオペンタシランを含む。例えば、組成物は典型的に、93 % ( w / w ) ~ 100 % ( w / w )、代替的には 95 % ( w / w ) ~ 99 % ( w / w )、代替的には 97 % ( w / w ) ~ 99 % ( w / w )、代替的には 99 % ( w / w ) ~ 99.9 % ( w / w ) のネオペンタシランを含む。

【 0 0 1 5 】

ネオペンタシランに加えて、組成物は、組成物の総重量に基づき、5 % ( w / w ) 以下、代替的には 3 % ( w / w ) 以下、代替的には 1 % ( w / w ) 以下の少なくとも 1 つの他のシランを含む。他のシランの例としては、次式： $Si_3H_8$ 、 $Si_4H_{10}$ 、 $Si_6H_{14}$ 、 $Si_7H_{16}$ 、 $iso-BuSiH_3$ 、 $H_2(CH_3)SiSi(SiH_3)_3$ 、及び  $H_2(iso-Bu)SiSi(SiH_3)_3$  ( 式中、 $iso-Bu$  はイソブチルである ) を有するシランが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 1 6 】

組成物はまた、組成物の総重量に基づき、2 % ( w / w ) 以下、代替的には 1 % ( w /

10

20

30

40

50

w) 以下の少なくとも1つの炭化水素を含む。炭化水素の例としては、イソブタン、ペンタン及びヘキサン等の脂肪族炭化水素；並びにトルエン等の芳香族炭化水素が挙げられるが、これらに限定されない。

【0017】

組成物中のネオペンタシラン、他のシラン（複数可）及び炭化水素（複数可）の重量％は、実施例のセクションで以下に記載されるような組成物のプロトン核磁気共鳴（ $^1\text{H}$  NMR）スペクトルから求めることができる。

【0018】

本発明によれば、ネオペンタシランを含む組成物を製造する方法は、

(i) 式  $\text{X}_3\text{SiSiX}_3$ （式中、Xは - Cl 又は - Br である）を有するヘキサハロジシランを第三級アミン触媒で処理して、テトラキス（トリハロシリル）シランと四ハロゲン化ケイ素とを含む第1の混合物を生成すること、

(ii) テトラキス（トリハロシリル）シランと四ハロゲン化ケイ素とを分離すること、

(iii) 分離したテトラキス（トリハロシリル）シランを水素化ジイソブチルアルミニウムで処理して、ネオペンタシランを含む第2の混合物を生成すること、及び

(iv) 第2の混合物を蒸留して、ネオペンタシランを取り出すことを含む。

【0019】

本発明の方法の工程(i)では、式  $\text{X}_3\text{SiSiX}_3$ （式中、Xは - Cl 又は - Br である）を有するヘキサハロジシランを、第三級アミン触媒で処理して、テトラキス（トリハロシリル）シランと四ハロゲン化ケイ素とを含む第1の混合物を生成する。

【0020】

ヘキサハロジシランは、単一のヘキサハロジシラン又は2つ以上の異なるヘキサハロジシランを含む混合物であり得る。例えば、ヘキサハロジシランは、ヘキサクロロジシラン、ヘキサブロモジシラン、又はヘキサクロロジシランとヘキサブロモジシランとの混合物であり得る。

【0021】

ヘキサハロジシランを製造する方法は当該技術分野において既知である。例えば、ヘキサクロロジシランは、シリコン金属を塩化水素と反応させると共に144 ~ 146 の沸点を有する生成物を取り出すことによって調製することができる。また、ヘキサブロモジシランは、カルシウムシリサイドを酸素ガス及び臭素ガスで処理すること、及びその後、20 kPa ~ 27 kPaの圧力下130 ~ 140 で反応生成物を蒸留することによって調製することができる。代替的に、Walter C. Schumb (Inorg. Synth. II, 1946, 98-102)に例示されるように、ヘキサブロモジシランは、カルシウムシリサイドを臭素と反応させることによって調製することができる。

【0022】

第三級アミン触媒は、モノアミン、ジアミン、トリアミン又はポリアミンであり得る。さらに、第三級アミン触媒は、非環式、環状、又は非環式/環状構造を有し得る。第三級アミン触媒の例としては、モノアミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリ - sec - ブチルアミン、トリ - tert - ブチルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、トリ - n - ヘキシルアミン、N - メチルジエチルアミン、N - メチルジ - n - プロピルアミン、N - メチルジイソプロピルアミン、N - メチルジ - n - ブチルアミン、N - メチルジ - sec - ブチルアミン、N - メチルジ - tert - ブチルアミン、N - メチルジ - n - ペンチルアミン、N - メチルジ - n - ヘキシルアミン、N, N - ジメチルエチルアミン、N, N - ジ - n - プロピルエチルアミン、N, N - ジイソプロピルエチルアミン、N, N - ジ - n - ブチルエチルアミン、N, N - ジ - sec - ブチルエチルアミン、N, N - ジ - tert - ブチルエチルアミン、N, N - ジメチルヘキシルアミン、N, N - ジメチルヘブチルアミン、N, N - ジメチルオクチルアミン、N, N - ジメチルノニルアミン、N, N - ジメチルデシルアミン、トリシクロプロピルアミン、トリシクロブチルアミン、ト

10

20

30

40

50

リシクロペンチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロプロピルアミン、ジメチルシクロブチルアミン、ジメチルシクロペンチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、メチルジシクロプロピルアミン、メチルジシクロブチルアミン、メチルジシクロペンチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロプロピルアミン、ジエチルシクロブチルアミン、ジエチルシクロペンチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、エチルジシクロプロピルアミン、エチルジシクロブチルアミン、エチルジシクロペンチルアミン及びエチルジシクロヘキシルアミン；ジアミン、例えば、N, N, N', N' - テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル(1, 1)エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル(1, 2)エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル(1, 1)プロピレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル(2, 2)プロピレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル(1, 2)プロピレンジアミン、N, N, N', N' - テトラエチル(1, 2)エチレンジアミン、ジアゾビスクロ[2.2.2]オクタン、及びジアゾビスクロ[3.3.3]デカン；トリアミン、例えば、1, 1, 4, 7, 7 - ペンタメチルジエチレントリアミン；並びに、ポリアミン、例えば、ポリ(N - メチルエチレンイミン)及びポリ(N - アルキルエチレンイミン)が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0023】

第三級アミン触媒は、各々上記のような、単一の第三級アミン又は2つ以上の異なる第三級アミンを含む混合物であり得る。

#### 【0024】

ヘキサハロジシランは、クロロシランを第三級アミンと接触させるのに好適な任意の標準的なリアクタ内において第三級アミン触媒で処理され得る。好適なリアクタとしては、ガラスリアクタ及びテフロン（登録商標）加工ガラスリアクタが挙げられる。リアクタには、攪拌する、例えばかき混ぜる手段が備わっていることが好ましい。また、湿気のない状態の窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気において反応を実施することが好ましい。

#### 【0025】

ヘキサハロジシラン及び第三級アミン触媒は任意の順序で合わせることができる。典型的には、第三級アミン触媒を激しく攪拌しながらヘキサハロジシランに添加する。しかしながら、逆添加、即ち、第三級アミン触媒へのテトラキス（トリハロシリル）シランの添加も可能である。

#### 【0026】

ヘキサハロジシランへの第三級アミン触媒の添加（又はその逆）の速度は典型的に、反応混合物の温度が、テトラキス（トリハロシリル）シランの分解温度よりも低いままであるような速度である。

#### 【0027】

ヘキサハロジシランは典型的に、-10 ~ 300、代替的には0 ~ 100、代替的には0 ~ 60、代替的には20 ~ 60の温度において、第三級アミン触媒で処理される。温度が300を超えると、テトラキス - （トリハロシリル）シランは分解に付される。

#### 【0028】

反応時間は、ヘキサハロジシラン及び第三級アミン触媒の構造、並びに温度を含む幾つかの要因に応じて決まる。反応時間は典型的に、20 ~ 60の温度で、1時間 ~ 24時間、代替的には1時間 ~ 12時間、代替的には1時間 ~ 6時間である。最適な反応時間は、以下の実施例セクションに記載されている方法を用いた通常の実験によって求めることができる。

#### 【0029】

第1の反応混合物中の第三級アミン触媒の濃度は典型的には、ヘキサハロジシランの重量に基づき、0.001% (w/w) ~ 10% (w/w)、代替的には0.01% (w/w) ~ 1% (w/w)、代替的には0.01% (w/w) ~ 0.1% (w/w)である。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の方法の工程 ( i ) は、有機溶媒の存在下又は非存在下のいずれでも実施することができる。有機溶媒は、本発明の方法の条件下でヘキサハロジシラン、第三級アミン触媒又はテトラキス ( トリハロシリル ) シラン生成物と反応しない、任意の非プロトン性又は双極性非プロトン性の有機溶媒であり得る。

## 【 0 0 3 1 】

有機溶媒の例としては、n - ペンタン、ヘキサン、n - ヘプタン、イソオクタン及びドデカン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン及びシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシチレン等の芳香族炭化水素；メチルイソブチルケトン ( M I B K ) 等のケトン；トリクロロエタン等のハロゲン化アルカン；並びに、プロモベンゼン及びクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 3 2 】

有機溶媒は、各々上に記載及び例示したような、単一の有機溶媒又は2つ以上の異なる有機溶媒を含む混合物であり得る。

## 【 0 0 3 3 】

存在する場合、有機溶媒の濃度は典型的に、第1の反応混合物の総重量に基づき、1 % ( w / w ) ~ 9 9 % ( w / w ) 、代替的には1 0 % ( w / w ) ~ 9 9 % ( w / w ) 、代替的には5 0 % ( w / w ) ~ 9 9 % ( w / w ) 、代替的には5 0 % ( w / w ) ~ 7 5 % ( w / w ) である。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の方法の工程 ( i i ) では、テトラキス ( トリハロシリル ) シラン及び四ハロゲン化ケイ素を分離する。この分離は、混合物を真空に引いて、四ハロゲン化ケイ素及び任意の有機溶媒を取り出すことによって実施することができる。例えば、この分離は、混合物を6 0 の温度で7時間1 . 3 P a の真空に引くと共に、コールドトラップ内の四ハロゲン化ケイ素及び任意の溶媒を回収することによって実施することができる。

## 【 0 0 3 5 】

本発明の方法の工程 ( i i i ) では、分離したテトラキス ( トリハロシリル ) シランを水素化ジイソブチルアルミニウムで処理し、ネオペンタシランを含む第2の混合物を生成する。

## 【 0 0 3 6 】

水素化ジイソブチルアルミニウムは、未希釈の液体状で又は種々の有機溶媒に溶解した溶液として、市販されているものである。しかしながら、溶媒によっては、本方法の工程 ( i v ) でネオペンタシランと共に蒸留され、生成物が汚染される可能性がある。このような汚染は、高い純度を要する或る特定の用途、特にエレクトロニクス分野において問題を引き起こす。

## 【 0 0 3 7 】

テトラキス ( トリハロシリル ) シランは、ハロシランを金属水素化物還元剤と接触させるのに好適な任意の標準的なリアクタ内において水素化ジイソブチルアルミニウムで処理することができる。好適なリアクタとしては、ガラスリアクタ及びテフロン ( 登録商標 ) 加工ガラスリアクタが挙げられる。リアクタには、攪拌する、例えばかき混ぜる手段が備わっていることが好ましい。また、ネオペンタシランが自然発火性であるため、反応は典型的に不活性雰囲気中で実施する。これは、反応物を導入する前に、リアクタに窒素又はアルゴン等の乾燥不活性ガスをパージすると共に、リアクタ内にガスのブランケットを維持することによって達成することができる。

## 【 0 0 3 8 】

テトラキス ( トリハロシリル ) シラン及び水素化ジイソブチルアルミニウムは任意の順序で組み合わせることができる。典型的には、水素化ジイソブチルアルミニウムを固体テトラキス ( トリハロシリル ) シランに添加する。しかしながら、逆添加、即ち、水素化ジイソブチルアルミニウムへのテトラキス ( トリハロシリル ) シランの添加も可能である。

この場合、テトラキス(トリハロシリル)シランは典型的に、有機溶媒に溶解した溶液として水素化ジイソブチルアルミニウムに添加される。

【0039】

テトラキス(トリハロシリル)シランへの水素化ジイソブチルアルミニウムの添加(又はその逆)の速度は典型的に、反応混合物の温度が、テトラキス(トリハロシリル)シランの分解温度よりも低いままであるような速度である。

【0040】

テトラキス(トリハロシリル)シランは典型的に、 $-10 \sim 300$ 、代替的には $0 \sim 100$ 、代替的には $0 \sim 60$ 、代替的には $20 \sim 60$ の温度で、水素化ジイソブチルアルミニウムで処理される。

【0041】

反応時間は、テトラキス(トリハロシリル)シランの構造及び温度を含む幾つかの要因に応じて決まる。反応は典型的に、ネオペンタシランへのテトラキス(トリハロシリル)シランの還元が完了するのに十分な時間実施される。本明細書中で用いられる場合、用語「還元を完了する」とは、テトラキス(トリハロシリル)シラン中に元々存在するケイ素結合ハロゲン原子が水素原子で置換されることを意味している。例えば、反応時間は典型的に、 $20 \sim 60$ の温度で、 $0.1$ 時間 $\sim 4$ 時間、代替的には $0.5$ 時間 $\sim 2$ 時間、代替的には $1$ 時間 $\sim 2$ 時間である。

【0042】

テトラキス(トリハロシリル)シランに対する水素化ジイソブチルアルミニウムのモル比は典型的に、 $1.2 \sim 1.6$ 、代替的には $1.2 \sim 1.4$ 、代替的には $1.3 \sim 1.4$ である。モル比が $1.2$ 未満である場合、混合物は、ネオペンタシランに加えて未反応のテトラキス(トリハロシリル)シランを含有するであろう。モル比が $1.6$ を超える場合には、プロセスのコストが不必要に増大する。

【0043】

本発明の方法の工程(iii)は、有機溶媒の存在下又は非存在下のいずれでも実施することができる。有機溶媒は、本発明の方法の条件下でテトラキス(トリハロシリル)シラン、水素化ジイソブチルアルミニウム、又はネオペンタシラン生成物と反応しない、任意の非プロトン性又は双極性非プロトン性の有機溶媒であり得る。好適な溶媒の例は、本発明の方法の工程(i)について上に記載および例示したものである。

【0044】

本発明の方法の工程(iv)では、第2の混合物を蒸留してネオペンタシランを取り出す。第2の反応混合物は、大気圧又は準大気圧下で蒸留することができる。例えば、第2の反応混合物は典型的に減圧下、 $100$ 以下の温度で蒸留される。本明細書中で用いられる場合、用語「減圧」とは、ネオペンタシランを揮発させて、それを反応混合物から取り出すのに十分な大気圧未満の圧力を意味する。具体的な圧力は蒸留温度に応じて決まる。例えば、圧力は、 $0 \sim 100$ の温度で $1.3 \sim 3 \text{ mPa} \sim 20 \text{ kPa}$ 、代替的には $5 \sim 80$ の温度で $1.33 \text{ mPa} \sim 6.7 \text{ kPa}$ 、代替的には $20 \sim 60$ の温度で $1.33 \text{ Pa} \sim 133 \text{ Pa}$ であり得る。蒸留温度が上記範囲内で上がるにつれて、ネオペンタシランの揮発に要する圧力は下がる。また、溶媒が存在する場合、溶媒は典型的に、ネオペンタシランと共蒸留しないような沸点を有する。

【0045】

本発明の方法の工程(iii)及び工程(iv)は、順次又は同時に実施することができる。例えば、テトラキス(トリハロシリル)シランは水素化ジイソブチルアルミニウムで処理した後に、反応混合物を蒸留してネオペンタシランを取り出すことができる。代替的には、テトラキス(トリハロシリル)シランは、反応混合物の同時蒸留を用いて水素化ジイソブチルアルミニウムで処理し、ネオペンタシランが形成されたらそれを取り出して、純度及び収率を下げるおそれのある望ましくない副反応の発生を最小限に抑えることができる。

【0046】

所望であれば、本発明の方法によって得られるネオペンタシランを、少なくとも1つのさらなる蒸留によってさらに精製することができる。例えば、ネオペンタシランは典型的には減圧下100 未満の温度で蒸留される。

【0047】

本発明の組成物は高純度のネオペンタシランを含有する。特に、組成物は典型的に、組成物の総重量に基づき、少なくとも93% (w/w) のネオペンタシラン、5% (w/w) 以下の他のシラン、2% (w/w) 以下の炭化水素を含有する。

【0048】

本発明の方法は、高収率で高純度を有するネオペンタシランを製造するものである。重要なことは、ネオペンタシランを蒸留によって反応混合物から容易に且つ効率的に取り出すことができることである。この分離により、純度及び収率を下げる望ましくない副反応の発生が最小限に抑えられる。また、ネオペンタシランは、或る特定の用途、特にエレクトロニクス分野において有害なおそれのある溶媒を含んでいない。さらに、本方法は、化学量論量であるか又はわずかだけ過剰な水素化ジイソブチルアルミニウムを用いて経済的に実施することができる。さらに、本方法は商業的生産プロセスの規模に変更することができる。

【0049】

本発明のネオペンタシランは、化学気相成長法又は物理気相成長法によってケイ素含有膜、例えばシリカ、炭化ケイ素及び窒化ケイ素を形成するための前駆体として用いることができる。

【実施例】

【0050】

本発明の組成物及び方法をさらに例示するために以下の実施例を提示するが、これらは、添付の特許請求の範囲に記載される発明を限定すると見なされるものではない。特に断りのない限り、実施例中に記録される全ての部及びパーセンテージは重量に基づく。実施例中では以下の方法及び材料を用いた。

【0051】

プロトンNMRスペクトル

Varian VXR 400 MHz NMRスペクトロメータを用いてネオペンタシラン組成物のプロトン核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H}$  NMR) を得た。5 mmの直径を有するNMR管内で、サンプル (約0.2 mL) を1.0 mLのベンゼン- $d_6$ 中に溶解した。実施例中に記録される化学シフト値 ( ) は、ベンゼン- $d_6$ に対して測定される百万分率 (ppm) の単位である。

【0052】

ガスクロマトグラフィ - マススペクトロメトリ

HP 5972 質量選択検出器 (四重極質量分析計) に連結させた、DB-1カラム (30 m x 0.25 mm) を備えたHP 6890 ガスクロマトグラフから成るガスクロマトグラフ - マススペクトロメータを用いて、ネオペンタシラン組成物の成分を同定した。炉温度を35 で4分間維持し、15 /分の速度で250 に上げた後、250 で5分間維持した。

【0053】

ヘキサクロロジシラン (99 + %) は、Dow Corning Corporationで、HClガス及びシリコンからトリクロロシランを調製する際に副生成物として調製及び精製したものである。

【0054】

1, 4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン (98 %) はAldrich (Milwaukee, WI) から入手し、そのまま使用した。

【0055】

水素化ジイソブチルアルミニウム (試薬用) はAldrich (Milwaukee, WI) から入手し、使用前に真空下で30分間脱気した。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 5 6 】

## 〔 実施例 1 〕

2.5 mL のジエチルエーテル中に溶解した 0.23 g の 1,4 - ジアザビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン の溶液を乾燥室素下で、250 mL 容の二口丸底フラスコ内の 230 グラム ( 0.86 mol ) のヘキサクロロジシランに攪拌しながら添加した。この混合物を一晩静置している間に沈殿物が形成した。混合物を 1.3 Pa の圧力で 7 時間 60 に加熱して、118 g のテトラキス (トリクロロシリル) シランを白色粉末として得た。<sup>29</sup>Si NMR 分析及び GC - MS 分析によって生成物の同一性を確認した。

## 【 0 0 5 7 】

## 〔 実施例 2 〕

21.8 mL のジイソプロピルベンゼン中に溶解した 3.93 g ( 6.94 mmol ) のテトラキス (トリクロロシリル) シランの溶液を乾燥室素下で、シュレンクフラスコ内の 17.1 mL ( 95.8 mmol ) の水素化ジイソブチルアルミニウムに、混合物の温度が 60 未満に維持されるような速度で添加した。添加が完了した後、混合物を室温で 1 時間攪拌した。その後混合物を 1.3 Pa の圧力で 50 に加熱し、揮発性成分をコールドトラップ内に回収した。凝縮物は、0.81 g ( 54 % ( w / w ) ) のネオペンタシラン、0.61 g ( 41 % ( w / w ) ) のジイソプロピルベンゼン、及び 0.07 g ( 5 % ( w / w ) ) の他のシランを含有していた ( GC - MS 及び <sup>1</sup>H NMR により測定 ) 。

## 【 0 0 5 8 】

## 〔 実施例 3 〕

水素化ジイソブチルアルミニウム ( 43.2 mL、242 mmol ) を乾燥室素下で、250 ミリリットル容のシュレンクフラスコ内の 9.93 グラム ( 17.5 mmol ) のテトラキス (トリクロロシリル) シランに、混合物の温度が 60 未満に維持されるような速度で添加した。添加が完了した後、混合物を室温で 1 時間攪拌した。その後混合物を 1.3 Pa の圧力で 50 に加熱し、揮発性成分をコールドトラップ内に回収した。凝縮物は、1.9 g ( 93 % ( w / w ) ) のネオペンタシラン、5 % の他のシラン、及び 2 % ( w / w ) の炭化水素を含有していた ( GC - MS 及び <sup>1</sup>H NMR により測定 ) 。

## 【 0 0 5 9 】

## 〔 実施例 4 〕

水素化ジイソブチルアルミニウム ( 550 g、3.90 mol ) を乾燥室素下で、機械攪拌機を備えた 2 リットル容の四口フラスコ内の 160 グラム ( 0.283 mol ) のテトラキス (トリクロロシリル) シランに、混合物の温度が 55 未満に維持されるような速度で添加した。添加が完了した後、混合物を室温で 2 時間攪拌した。ショートパス蒸留装置を用いて、混合物を真空 ( < 133 Pa ) 下 80 で蒸留し、41 g のネオペンタシランを生成した。上記の手順をさらに四回繰り返して、ネオペンタシランを合計 210 g 得た。

## 【 0 0 6 0 】

熱電対、磁気攪拌棒、及び 5 段オールダーショウ (Oldershaw) 蒸留カラムを備えた 500 mL 容のジャケット付フラスコに、乾燥室素下でネオペンタシランを入れた。フラスコを真空 ( 約 6.6 kPa ) 下 67 で加熱することによって、ネオペンタシランを蒸留した。15 g の留出物を回収し、受槽 ( receiver ) を変えて蒸留を続け、158 g の高純度 ( 97.1 % ) ネオペンタシランを生成した。<sup>1</sup>H NMR ( 400 MHz、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ) : 0.10 ( t, ( H<sub>3</sub>Si )<sub>3</sub>SiH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> )、0.85 ( br s, C - H )、1.25 ( m, C - H )、2.12 ( s, PhCH<sub>3</sub> )、3.20 ~ 3.70 ( c, Si - H )、3.45 ( s, Si ( SiH<sub>3</sub> )<sub>4</sub> )、3.89 ( q, ( H<sub>3</sub>Si )<sub>3</sub>SiMeH<sub>2</sub> )、7.10 ( m, ArH ) ( ここで、多重度は次のように定められる : s = 一重線 ; t = 三重線 ; m = 多重線 ; c = 複合線 ( complex ) ; 及び br = 幅広 ) 。組成物の成分は GC - マススペクトロメトリによって同定した。表 1 に示すように統合管理型 <sup>1</sup>H NMR スペクトルを用いて組成物の純度を算出した。

【 0 0 6 1 】  
【 表 1 】

表 1

成分	プロトン	相対面積 (積分)	成分の相対モル	成分の相対重量 (g) <sup>1</sup>	成分の% (w/w)
ネオペンタンシラン (MW=152.57)	SiH <sub>3</sub>	42.74	42.74/12 =3.56	3.56×152.57 =543.40	543.40/559.36×100 =97.1
他のシラン ネオメチルペンタンシラン (MW=166.57)	SiCH <sub>3</sub>	0.14	0.14/3 =0.047	0.047×166.57 =7.77	7.77/559.36×100 =1.4
Si <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> (MW≒30n)	Si-H	43.56-42.74 -0.14/3×11 =0.31	0.31/(2n+2)	(0.31/2n)×30n =4.65	4.65/559.36×100 =0.8
炭化水素 トルエン (MW=92.13)	CH <sub>3</sub>	0.04	0.04/3 =0.013	0.013×92.13 =1.23	1.23/559.36×100 =0.2
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> (n=6~8) (MW≒14n)	C-H	0.33	0.33/(2n+2)	(0.33/2n)×14n =2.31	2.31/559.36×100 =0.4

<sup>1</sup> Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>及びC<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>の相対重量の算出において因数「2n+2」を「2n」に単純化した。これらの成分の% (w/w) に対応する値の推定誤差は±0.2%である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 キャナディー、ジョン・パトリック

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、トラヴィス・コート 3007

(72)発明者 ジョウ、シャオピン

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、スウィード・アヴェニュー 4212

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特表2006-515955(JP,A)

特開平07-267621(JP,A)

特開平11-171528(JP,A)

特開平11-260729(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00-33/193