

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6832432号
(P6832432)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月3日(2021.2.3)

| | | | | | |
|--------------------|------------------|-------------|--|------|--|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | |
| CO1B 21/082 | (2006.01) | CO1B 21/082 | | C | |
| BO1J 31/02 | (2006.01) | BO1J 31/02 | | IO1M | |

請求項の数 9 (全 5 頁)

| | | | |
|--------------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2019-534107 (P2019-534107) | (73) 特許権者 | 590001418 |
| (86) (22) 出願日 | 平成29年11月29日 (2017.11.29) | | ダウ シリコーンズ コーポレーション |
| (65) 公表番号 | 特表2020-502035 (P2020-502035A) | | アメリカ合衆国 48686-0994 |
| (43) 公表日 | 令和2年1月23日 (2020.1.23) | | ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2017/063588 | | ルツバーグ ロード 2200 |
| (87) 国際公開番号 | W02018/125476 | (74) 代理人 | 110000589 |
| (87) 国際公開日 | 平成30年7月5日 (2018.7.5) | | 特許業務法人センダ国際特許事務所 |
| 審査請求日 | 令和1年6月21日 (2019.6.21) | (72) 発明者 | ブライアン・ディー・レッケン |
| (31) 優先権主張番号 | 62/439, 238 | | アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 |
| (32) 優先日 | 平成28年12月27日 (2016.12.27) | | ミッドランド マギー・コート 100 |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US) | | 3 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリル交換触媒作用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4 ~ 6 個のクロロ基を有する塩素化シラザンの製造方法あって、前記方法が、(a) ジシラザンと；(b) クロロシランと；(c) (i) スルホン酸の亜鉛塩または(ii) スルホン酸イミドの亜鉛塩である触媒とを接触させる工程を含む方法。

【請求項 2】

前記ジシラザンが、ヒドロカルビル基、クロロ基またはそれらの組み合わせでのみ置換されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ヒドロカルビル基が C₁ - C₁₀ ヒドロカルビル基である、請求項 2 に記載の方法

10

【請求項 4】

前記クロロシランがクロロ置換モノシランである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記クロロシランがテトラクロロシラン、トリクロロシランまたはジクロロシランである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒が、少なくとも 1 個のトリフルオロメチル基を有するスルホン酸またはイミドの亜鉛塩である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

20

(a)、(b)および(c)が、20 ~ 150 の温度で接触させられる、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記ヒドロカルビル基がC₁ - C₄ヒドロカルビル基である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記スルホン酸が、芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、またはxが1 ~ 10の整数であるHO₃S(CF₂)_xCF₃である、請求項8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、シリル交換反応の触媒方法に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化亜鉛によって触媒されるシリル交換反応は、D. E. Spielvogel & C. L. Frye, J. Organometallic Chem., 1978 (161) 165 - 169に報告されているように、公知である。しかしながら、本明細書に報告される触媒がより有効である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0003】

本発明によって解決される課題は、シリル交換反応のための追加の触媒の必要性である。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、塩素化シラザンの製造方法を提供する。本方法は、(a)ジシラザンと；(b)クロロシランと；(c) (i)スルホン酸または(i i)スルホン酸イミドの亜鉛塩である触媒とを接触させる工程を含む。

【発明を実施するための形態】

【0005】

30

百分率は、重量百分率(重量%)であり、温度は、特に明記しない限り 単位である。操作は、特に明記しない限り室温(20 ~ 25)で行われた。ヒドロカルビル基は、水素原子の除去によってC₁ - C₂₀炭化水素から誘導される置換基である。好ましくは、ヒドロカルビル基は、直鎖または分岐である。アルケニル基は、少なくとも1個の炭素炭素二重結合を有するヒドロカルビル基である。好ましくは、アルケニル基は、1個の炭素炭素二重結合を有する。アルキル基は、直鎖または分岐であってもよい飽和のC₁ - C₂₀ヒドロカルビル基である。

【0006】

好ましくは、ジシラザンは、ヒドロカルビル基、クロロ基またはそれらの組み合わせのみ置換されている。好ましい実施形態において、ジシラザンは、パーヒドロカルビルジシラザンである。好ましくは、ヒドロカルビル基は、C₁ - C₁₀ヒドロカルビル基、好ましくはC₁ - C₆、好ましくはC₁ - C₄ヒドロカルビル基、好ましくはメチルまたはエチル、好ましくはメチルである。好ましくは、ヒドロカルビル基は、アルキル基または1個の二重結合を有するアルケニル基である。特に好ましいパーヒドロカルビルジシラザンには、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 1 - トリクロロ - 3, 3, 3 - トリメチルジシラザンおよび1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ジビニルシラザンが含まれる。

40

【0007】

好ましくは、クロロシランは、クロロ置換モノシランまたはジシランである。好ましくは、クロロシランは、少なくとも2個のクロロ基、好ましくは、少なくとも3個のクロロ基を有する。特に好ましいクロロシランには、ジクロロシラン、トリクロロシランおよび

50

テトラクロロシランが含まれる。

【0008】

好ましくは、塩素化シラザン生成物は、4～6個のクロロ基を有する。好ましくは、塩素化シラザン生成物は、ヘキサクロロジシラザンまたは1, 1, 3, 3-テトラクロロジシラザンである。

【0009】

好ましくは、触媒は、少なくとも1個のトリフルオロメチル基を有するスルホン酸またはイミドの亜鉛塩である。好ましくは、スルホン酸は、芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、またはxが1～10の整数である $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ である。好ましくは芳香族スルホン酸はp-トルエンスルホン酸である。好ましくは、xは、少なくとも2、好ましくは少なくとも3；好ましくは9以下、好ましくは8以下、好ましくは7以下、好ましくは6以下、好ましくは5以下である。

10

【0010】

好ましくは、反応剤(a)、(b)および(c)は、20～150の温度；好ましくは少なくとも40、好ましくは少なくとも50；好ましくは100以下、好ましくは80以下の温度で加熱される。好ましくは、加熱時間は、0.5～8時間、好ましくは0.5～2時間である。適切な加熱時間は、装置、他のパラメータなどに基づいて容易に決定され得る。好ましくは、塩素化シラザンは、蒸留によって精製される。好ましくは、反応剤は、75～150kPaの圧力で接触させられる。蒸留は典型的には、大気圧よりも低い圧力で行われる。

20

【0011】

好ましくは、反応剤(a)、(b)および(c)は、反応剤以外の溶媒の実質的な不在下で組み合わせられる、すなわち、(a)、(b)および(c)の反応混合物は、5重量%以下の溶媒、好ましくは1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、好ましくは0.2重量%以下の溶媒を含む。好ましくは、反応剤(a)か(b)かのどちらかが、反応剤(c)と、次に反応剤(a)および(b)の他のものと組み合わせられる。好ましくは、(a)、(b)および(c)を含む反応混合物は、ニトリル溶媒、例えば、アセトニトリルを実質的に含まない；すなわち、それは、3重量%以下のニトリル溶媒、好ましくは0.5重量%以下、好ましくは0.2重量%以下、好ましくは0.1重量%以下のニトリル溶媒を含む。

30

【0012】

塩素化シラザン生成物は、例えば、物理蒸着、原子層堆積(ALD)、または化学蒸着(CVD)などの、公知の技術によってシリコン-ヘテロ原子フィルムを形成するために使用され得る。物理蒸着法は、スパッタリングを含み得る。好適なスパッタリング法には、直流(DC)マグネトロンスパッタリング、イオンビームスパッタリング、反応性スパッタリング、およびイオンアシストスパッタリングが含まれる。典型的には、蒸着方法は、ALDまたはCVDを含む。好ましくは、ヘテロ原子は、炭素、酸素および窒素から選択される。

【0013】

好適なALD法には、プラズマ原子層堆積法(PEALD)、空間的原子層堆積(SALD)法および熱原子層堆積(TALD)法が含まれる。PEALD法が用いられる場合、プラズマは、前述のプラズマのいずれか1つであってもよい。プラズマは任意選択的に、窒素分子またはアルゴンガスなどのキャリアガスをさらに含有してもよい。プラズマは、窒素分子と水素分子との混合物を含んでもよい、プラズマ形成ガスから形成される。

40

【0014】

好適なCVD法には、シンプルな熱蒸着、プラズマ化学蒸着(PECVD)、電子サイクロトロン共鳴(ECRCVD)、大気圧化学蒸着(APCVD)、低圧化学蒸着(LPCVD)、超高真空化学蒸着(UHV CVD)、エアロゾル支援化学蒸着(AACVD)、直接液体注入化学蒸着(DLICVD)、マイクロ波プラズマ化学蒸着(MPCVD)、リモートプラズマ化学蒸着(RPECVD)、原子層化学蒸着(ALCVD)、ホット

50

ワイヤ化学蒸着 (HWCVD)、ハイブリッド物理 - 化学蒸着 (HPCVD)、高速熱化学蒸着 (RTCVD)、および気相エピタキシー化学蒸着 (VPECVD)、光アシスト化学蒸着 (PACVD)、およびフレイムアシスト化学蒸着 (FACVD) が含まれる。

【実施例】

【0015】

実施例 1 : 1, 1, 3, 3 - テトラクロロジシラザンの合成

5.00 g のトリクロロシランを、0.17 g のトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛および 10.75 g のアセトニトリルと混合し、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛のほとんどを溶解させた。1.49 g のヘキサメチルジシラザンを 2 分にわたって添加した。溶液を次に還流 (38.5) に加熱し、トリクロロシランが消費されるにつれて温度をゆっくり上げた。加熱を 52 分間続行し、そこでそれは 51.3 に達した。温度を 2 分間保持し、次に 6 分間ゆっくり放冷した。熱源を取り除いた。粗物質の GC は、TCDD の 70% 収率を示した。

10

【0016】

実施例 2 : 1, 1, 3, 3 - テトラクロロジシラザンの精製

粗生成物 1, 1, 3, 3 - テトラクロロジシラザンを、15 cm のビグリュウ (Vigreux) カラムによって蒸留して 96% の 1, 1, 3, 3 - テトラクロロジシラザンを得た。

【0017】

実施例 3 : 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサクロロジシラザンの合成

0.25 g のトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛を 5.00 g のアセトニトリルに溶解させた、これは、完全に溶解するのにしばらく時間がかかる可能性がある。混合物を次に、11.75 g の四塩化ケイ素に添加し、加熱してこの溶液を還流させた。還流する溶液に、調製 1 の、5.00 g の 1, 1, 1 - トリクロロ - 3, 3, 3 - トリメチルジシラザンを 5 分にわたって添加した。反応物を約 5 時間還流させた。粗生成物の GC - TCDD は、混合物が 47.5% の収率を与えることを示した。

20

【0018】

実施例 4 : 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサクロロジシラザンの精製

実施例 3 からの混合物を、15 cm のビグリュウ (Vigreux) カラムによって蒸留して 1.24 g の 95% のヘキサクロロジシラザンを集めた (19.4% 単離収率)。

30

【0019】

実施例 5 : 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサクロロジシラザンの合成

アセトニトリルに溶解させた 3% のトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛を、四塩化ケイ素入りの圧力反応器へロードして 3% の全質量の反応混合物を得た。反応器を 140 に加熱し、ヘキサメチルジシラザンを 5 時間にわたって供給し、室温まで冷却して粗混合物中の 2.8% 収率の 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサクロロジシラザンを得た。

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル・ディー・テルゲンホフ

アメリカ合衆国 ミシガン州 48686 ミッドランド ウェスト サルツバーグ ロード 2
200 ダウ シリコーンズ コーポレーション内

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開2013-100240(JP,A)

特開昭60-135431(JP,A)

特開平05-132560(JP,A)

DUFFAUT et al, BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE, 1964年, 11, pp.2736-2737

XU, Cai-Hong et al., FACILE SYNTHESIS OF 1,3-DICHLOROTETRAORGANODISILAZANES, SYNTHETIC
COMMUNICATIONS, 米国, 2001年, Vol.31, No.15, pp.2271-2275

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 21/082

B01J 31/02