



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201605874 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：104117612

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07F7/02 (2006.01)

(30)優先權：2014/05/30 美國

62/004,917

(71)申請人：道康寧公司(美國) DOW CORNING CORPORATION (US)
美國(72)發明人：周 孝賓 ZHOU, XIAOBING (US)；雷肯 布萊恩 大衛 REKKEN, BRIAN DAVID
(US)；凱拓拉 貝瑞 馬克 KETOLA, BARRY MARK (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 48 頁

(54)名稱

合成二異丙基胺基-二矽烷之程序

PROCESS OF SYNTHESIZING DIISOPROPYLAMINO-DISILANES

(57)摘要

本文揭示之化學程序包含選擇性地合成二異丙基胺基-二矽烷及胺基矽烷中氯化物之減少，並且組成物包含二異丙基胺基-二矽烷及由此製備的至少一種反應副產物。該等二異丙基胺基-二矽烷為二異丙基胺基-五氯二矽烷及二異丙基胺基-二矽烷。

Chemical processes comprise selectively synthesizing diisopropylamino-disilanes and reduction of chloride in aminosilanes, and the compositions comprise the diisopropylamino-disilanes and at least one reaction by-product prepared thereby. The diisopropylamino-disilanes are diisopropylamino-pentachlorodisilane and diisopropylamino-disilane.

201605874

發明摘要

※ 申請案號：104117612

※ 申請日：

104.6.1

※IPC 分類：C07F 7/02 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

合成二異丙基胺基-二矽烷之程序

PROCESS OF SYNTHESIZING DIISOPROPYLAMINO-DISILANES

【中文】

本文揭示之化學程序包含選擇性地合成二異丙基胺基-二矽烷及胺基矽烷中氯化物之減少，並且組成物包含二異丙基胺基-二矽烷及由此製備的至少一種反應副產物。該等二異丙基胺基-二矽烷為二異丙基胺基-五氯二矽烷及二異丙基胺基-二矽烷。

【英文】

Chemical processes comprise selectively synthesizing diisopropylamino-disilanes and reduction of chloride in aminosilanes, and the compositions comprise the diisopropylamino-disilanes and at least one reaction by-product prepared thereby. The diisopropylamino-disilanes are diisopropylamino-pentachlorodisilane and diisopropylamino-disilane.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【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)

合成二異丙基胺基-二矽烷之程序

PROCESS OF SYNTHESIZING DIISOPROPYLAMINO-DISILANES

【0001】 本發明的技術領域大致上是關於化學程序及由該程序製備之組成物。化學程序包含選擇性地合成二異丙基胺基-二矽烷，且組成物包含二異丙基胺基-二矽烷及由其製備的至少一種反應副產物。程序進一步包含減少胺基矽烷（包括胺基二矽烷）中的氯化物雜質。

【0002】 胺基矽烷、氯矽烷、及胺基氯矽烷可用於製備基於矽之材料，諸如基於矽之潤滑劑、彈性體及樹脂。

【0003】 在 US 8,043,907 B2 中，Y. Ma 等人揭示了一種在基板上製造非揮發性記憶裝置之方法。矽前驅物可用於形成多晶矽、氧化矽、氮氧化矽、氮化矽材料及含鉛材料。矽前驅物可為矽烷、烷基矽烷、鹵代矽烷、烷氧基矽烷、胺基矽烷、胺基二矽烷、矽烷疊氮、矽烷基肼、或其衍生物。矽前驅物之實例為六氯二矽烷及 1,1,2,2-四氯-雙(二異丙基胺基)二矽烷等等。具體矽前驅物與其可用於形成之材料之種類間存在極小相關性。

【0004】 H. J. Frenck 等人揭示了使用雙(二異丙基胺基)二矽烷沉積氮化矽膜 (*Application and Possibilities of the Remote PECVD Process to Deposition of Thin Nitride Films From Metalorganic Sources*, ISPC-10 Bochun, 1991 年 8 月，2.4-28，第 1-6 頁)。

【0005】 胺基氯二矽烷及胺基二矽烷一直難以以良好產率且在商業規模下合成。我們相信合成困難包含其高反應性及分子不穩定性，這可引起與起始物質及/或反應產物之副反應、分解、異構化、或其組合。我們認為對這些化合物之合成相較於分解及/或異構化副產物具有改善的選擇性之程序，將使得能夠製備包含較高產率及/或濃度之經合成的二矽烷及/或較低濃度之一種或多種反應副產物之組成物。此外，具有經減少的氯化物雜質之胺基矽烷之製備是困難的。我們相信一種用以減少氯化物雜質之程序將提供化學沉積應用中之改善性能。

【發明概述】

【0006】 我們發現了用於合成二異丙基胺基-二矽烷之改良程序。該等程序具有高於比較程序之產率及/或選擇性。本發明之實施例包括：

一種合成二異丙基胺基-五氯二矽烷之程序，該二異丙基胺基-五氯二矽烷具有式(A)： $[(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_3$ (A)，該程序包含在烴媒介物中使六氯二矽烷($SiCl_3SiCl_3$)與二異丙基胺基的來源接觸，以得到與若有之式(B)化合物： $[(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_2N[CH(CH_3)_2]_2$ (B)之產率相比更高產率的式(A)化合物，其中該二異丙基胺基的來源相對於該六氯二矽烷為 0.50 至 1.19 莫耳當量的金屬二異丙基胺化物 $[(i-Pr)_2N]_mM^A$ ，其中 i-Pr 為異丙基且下標 m 為 1 或 2，其中當 m 為 1 時， M^A 為元素週期表的 I 族元素，且當 m 為 2 時， M^A 為元素週期表的 II 族元素，或者，該二異丙基胺基的來源為 1.0 至 2.39 莫耳當量的二異丙基胺，或者，該二異丙基胺基的來源為 0.50 至 1.19 莫耳當量的二異丙基胺 $((i-Pr)_2NH)$ 與 0.50 至 1.19 莫耳當量的吡啶或三烷基胺(烷基₃N)的混合物，其中每個烷基獨立地為(C₂-C₁₀)烷基。

【0007】 一種合成二異丙基胺基-二矽烷之程序，該二異丙基胺基-二矽烷具有式(I)： $[(CH_3)_2CH]_2NSiH_2SiH_3$ (I)，該程序包含：在具有可表徵沸點的溶劑中，使金屬鋁氫化物與二異丙基胺基-五氯二矽烷接觸，以得到具有可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷，其中該溶劑之沸點為至少 90 攝氏度(°C)且比二異丙基胺基-二矽烷之沸點高至少 10°C；以及將該二異丙基胺基-二矽烷與該溶劑分離，以得到具有至少 30%產率且藉由氣相色譜法測定大於或等於 70 面積百分比 (70 面積% (GC)) 的純度的經純化形式之二異丙基胺基-二矽烷。

【0008】 一種組成物，其包含藉由該等程序中的任一程序合成的經二異丙基胺基取代的二矽烷化合物以及彼程序的至少一種反應副產物。每個反應副產物皆不同於藉由相應的程序合成的化合物。藉由相應的程序合成的經二異丙基胺基取代的二矽烷化合物分別為式(A)或(I)化合物。

【0009】 式(A)化合物適用於根據合成二異丙基胺基-二矽烷的程序製備式(I)化合物。式(I)化合物及包含相同且相應的反應副產物的相應的組成物獨立地可使用來做為用於製備用於電子及光伏打裝置之含矽材料之產矽前驅物。式(A)及(I)化合物以及包含相同且相應的反應副產物的相應的組成物具有不與電子或光伏打半導體應用相關的另外的用途，例如，用於製造基於矽之潤滑劑、彈性體及樹脂。本發明程序可具有與這些應用不相關的另外用途。

【0010】 我們亦發現了一種用於減少胺基矽烷 (包含二矽烷) 中的氯化物雜質之程序。該程序提供具有低於其他程序的氯化物雜質含量之胺基矽烷。本發明之實施例包括：

【0011】 一種用於降低胺基矽烷中氯化物含量之程序，該程序包含：

將 i)金屬氫化物或 ii)金屬胺化物鹽與包含胺基矽烷及氯化物物種的胺基矽烷組成物組合，以產生胺基矽烷及藉由金屬氫化物或金屬胺化物鹽與氯化物物種之反應所形成的反應產物之混合物；蒸餾混合物以回收胺基矽烷。

【圖式簡單說明】

無

【發明詳細說明】

【0012】 發明內容及摘要以引用方式併入本文中。上文概述之本發明實施例、用途及優點將在下文進一步描述。

【0013】 本發明具有技術性和非技術性優點。該等程序所解決的問題之一是相對於比較程序，提供製備式(A)及(I)的經二異丙基胺基取代的二矽烷化合物之改進程序。例如，合成式(A)化合物之程序改進了第一比較程序，該第一比較程序在接觸步驟中不利地使用 3.0 莫耳當量的二異丙基胺（做為反應物和酸清除劑），而不是本文的二異丙基胺基的來源。合成式(I)化合物之程序改進了第二比較程序，該第二比較程序在接觸步驟中不利地使用單甘醇二甲醚（即， $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ）做為媒介物，而不是本文的溶劑。也設想了對於其他比較程序的改進。

【0014】 取決於所使用的式(A)化合物之合成程序的具體態樣，該程序以比第一比較程序更高的純度、更高的產率、更高的選擇性、或其任二者或更多者之組合來獨立地產生該式(A)化合物。例如，第一比較程序產生式(A)及(B)化合物之混合物，其在將該混合物純化之後得到具有 7%產率的

式(A)化合物及具有 43%產率的式(B)化合物。在有利的對比中，本程序得到具有 $\geq 30\%$ 產率的式(A)化合物，較佳地在其純化之後至 ≥ 90 面積% (GC)的純度。因此，本程序以對(A)高於對(B)的選擇性且以(A)的更高產率合成式(A)化合物。

【0015】 合成式(A)化合物之程序的某些態樣使用金屬二異丙基胺化物 $[(i\text{-Pr})_2\text{N}]_m\text{M}^A$ ，替代地金屬二異丙基胺化物與二異丙基胺之混合物做為二異丙基胺的來源。使用金屬二異丙基胺化物之程序有助於產生金屬氯化物做為反應副產物，而不是氯化烷基銨諸如氯化二異丙基銨（即，二異丙基胺鹽酸鹽）或氯化三甲基銨（即，三乙胺鹽酸鹽）。有利的是，式(A)化合物與金屬氯化物反應副產物之分離易於其與氯化烷基銨反應副產物之分離。例如，將金屬氯化物從式(A)化合物濾出且分開比將二異丙基胺鹽酸鹽濾出更為容易。

【0016】 此外，與第一比較程序相比，合成式(A)化合物之程序之某些態樣可避免或最小化不期望的分解副產物二異丙基胺基三氯矽烷之產生。

【0017】 取決於所使用的式(I)化合物之合成程序的具體態樣，該程序以比第二比較程序更高的純度、更高的產率、更高的選擇性、或其任二者或更多者之組合來有利地產生該式(I)化合物。例如，溶劑之沸點獨立地有利地為至少 90°C 且比二異丙基胺基-二矽烷之沸點高至少 10°C 。此沸點差異提高了式(I)化合物之純化程度。相比之下，第二比較程序產生含有單甘醇二甲醚之反應混合物，並且，尤其是在工業規模上，使用蒸發技術（例如，蒸餾）將式(I)化合物與單甘醇二甲醚（沸點 85°C ）分離，比使用相同技術

將式(I)化合物與溶劑分離來得更加困難。此優點可能是由於式(I)化合物與溶劑之間的沸點有效差異相對於第二比較程序中該化合物與單甘醇二甲醚之間的較小有效差異的關係。本沸點差異越大，本程序之蒸發技術變得越有效。

【0018】 此外，在合成式(I)化合物之程序中，即使溶劑之沸點獨立地為至少 90°C 且比二異丙基胺基-二矽烷之沸點高至少 10°C，在接觸步驟中形成的反應混合物之凝固點可足夠低，以有利地提供用於操作該程序之寬廣溫度範圍，諸如-60°C 至 100°C，替代地-40°C 至 100°C，替代地-30°C 至 100°C。反應混合物之操作溫度可大於其凝固點且小於或等於其最低沸騰組分之沸點（其中該組分的量足以影響其蒸氣壓）。在一些態樣中，反應混合物之凝固點為反應混合物中溶劑之凝固點(f.p.)，該 f.p.可小於或等於溶劑之熔點。一般來說，熔點越低，凝固點越低。溶劑可用於在該溫度下溶解金屬鋁氯化物的至少一些，並且在式(A)化合物還原至式(I)化合物進行時，另外的金屬鋁氯化物可溶解於溶劑且變得更加為反應可用。另外，溶劑之沸點顯著地高於單甘醇二甲醚之沸點，從而使得合成式(I)化合物之本程序能夠在較高的反應混合物溫度下進行。對於給定的工廠容量，溫度愈高則愈能增加製造工廠的生產力。因此，與使用單甘醇二甲醚的第二比較程序相比，溶劑改進了在工業規模上進行反應且純化式(I)化合物之選項。

【0019】 此外，可證明，與使用單甘醇二甲醚的該化合物的比較產率相比，使用溶劑的式(I)化合物之產率可更高且/或任何含 Si 反應副產物的量可更低。

【0020】 合成式(I)化合物之程序產生金屬鋁氯化物做為固體反應副

產物。該程序採用溶劑，其可有利地支持或使得能夠形成金屬鋁氯化物在溶劑中的穩定漿液。有利地，可直接自穩定漿液中蒸餾式(I)化合物。因此，該程序使得能夠自反應混合物中純化式(I)化合物，而無需在蒸餾之前濾出金屬鋁氯化物固體及/或蒸發溶劑。

【0021】 另一個優點是合成式(I)化合物之程序之某些態樣可產生缺乏式(II)化合物： $[(CH_3)_2CH]_2NSiH_2SiH_2N[CH(CH_3)_2]_2$ (II)之反應混合物，其可為在接觸步驟期間形成的過反應的副產物。另一個優點是合成式(I)化合物之程序之某些態樣可產生式(I)化合物及式(II)化合物： $[(CH_3)_2CH]_2NSiH_2SiH_2N[CH(CH_3)_2]_2$ (II)之混合物，其中其相對量可藉由改變程序來調節。

【0022】 另一個優點是與已知程序相比，減少胺基矽烷（包括胺基二矽烷）中的氯化物雜質之程序之某些態樣可產生具有減少的氯化物含量的胺基矽烷，並且這些經減少的氯化物胺基矽烷被認為在化學沉積程序中具有更佳作用。

【0023】 本發明和優點不限於前述問題的解決方案或以上優點。本發明的某些態樣可以獨立地解決另外的問題及/或具有其他的優點。

【0024】 本發明的態樣在本文使用各種常見慣例來描述。例如，所有的物質狀態都是在 25°C 和 101.3 kPa 下測定，除非另有指明。所有的%均按重量計，除非另有說明或指明。除非另有指明，所有的%值都是以所有用以合成或製造該組合物的成分之總量計，所有用以合成或製造該組合物的成分加總為 100%。任何包含一個屬及其次屬的馬庫西群組包括該屬中的次屬，例如在「R 為烴基或烯基」中，R 可以是烯基，或者 R 可以是烴基，而

該烴基除了其他次屬之外還包括烯基。對於美國專利實務，茲以引用方式將本文中引用的所有美國專利申請公開案和專利、或其一部分（若只引用該部分）在以併入的標的物不與本實施方式抵觸下併入本文中，若有任何這樣的抵觸則以本實施方式為準。

【0025】 本發明的態樣在本文中使用各種專利用語來描述。例如，「替代地（或者）」指示不同且相異的實施例。如在比較例、比較程序或比較方法中使用之「比較」是意指非發明實驗且不應理解為先前技術。「包含 (comprises)」及其變體 (comprising、comprised of) 為開放性的。「由...組成 (consists of)」及其變體 (consisting of) 為封閉性的。「接觸」表示使之物理接觸。「可(may)」代表有選擇性，而非必要性。「可選擇（地）」代表可存在或不存在。

【0026】 本發明的態樣在本文中使用各種化學用語來描述。該等用語之涵義相對應於其由 IUPAC 發布之定義，除非本文另有定義。為方便起見，某些化學用語在本文中定義。

【0027】 用語「醚」是指為烷二醇二烷基醚(alkylene glycol dialkyl ether)或單官能二烷基醚之非質子化合物。用語「烷二醇二烷基醚」是指式(G)化合物： $R^A O - ((C_2 - C_{10}) \text{伸烷基 } O)_m - R^A (G)$ ，其中 m 為 1 至 20 之整數，且每個 R^A 獨立地為 $(C_1 - C_{10})$ 烷基，條件是式(G)化合物具有總共至少 6 個碳原子。 $(C_1 - C_{10})$ 烷基和 $(C_2 - C_{10})$ 伸烷基中的每一者獨立地為直鏈或當具有 3 或更多個碳原子時為支鏈。 $(C_2 - C_{10})$ 伸烷基可為具有式 $-(CH_2)_g -$ 的直鏈，其中 g 為 2 至 10 之整數。當 m 為 1 時，烷二醇二烷基醚可稱為簡單的烷二醇二烷基醚。當 m 為 2 至 20 時，烷二醇二烷基醚可稱為聚烷二醇二烷基醚。用語「單官能二烷

「基醚」是指式(S)化合物： $R^AOR^A(S)$ ，其中每個 R^A 獨立地為(C₁-C₁₀)烷基，條件是式(S)化合物具有總共至少 6 個碳原子。(C₁-C₁₀)烷基和(C₂-C₁₀)伸烷基中的每一者獨立地為直鏈或當具有 3 或更多個碳原子時為支鏈。

【0028】 用語「組成物」意指可以藉由其組成元素的實驗式所定義之化學物質。

【0029】 具有不同結構之「化合物」彼此之間可在至少一個屬性、功能、及/或使用上有所不同。

【0030】 用語「鹵素」是指氟、氯、溴或碘，除非另有定義。

【0031】 用語「IUPAC」是指國際純化學暨應用化學聯合會。

【0032】 用語「缺乏」是指不含或完全不存在。

【0033】 用語「金屬鋁氫化物」是指具有式 $M^b[Al(H/D)_4]_b$ 之試劑，該試劑包含至少一種鋁-氫或鋁-氘官能基，其中 H 為氫；D 為氘；「H/D」獨立地為 H、D、或 H 與 D 之組合（例如，3 H 及 1 D、2 H 及 2 D、或 1 H 及 3 D）；b 為 1 或 2；且 M^b 為不是鋁之金屬；其中當 b 為 1 時， M^b 為 I 族元素；且其中當 b 為 2 時， M^b 為元素週期表的 II 族元素。試劑可用於將鹵代矽烷還原為氫化矽烷。

【0034】 「元素週期表」是指由 IUPAC 在 2011 年公布的版本。

【0035】 用語「純化」是指增加所欲成分之濃度（多至 $\leq 100\%$ ，替代地多至 $< 100\%$ ）；或降低一種或多種非所欲成分之濃度（低至 $\geq 0\%$ ，替代地低至 0% ，替代地低至 $> 0\%$ ），無論所欲成分之濃度是否有所增加；或兩者兼具。

【0036】 用語「反應副產物」是指一種或多種反應物之化學轉換之次

要產物。

【0037】 用語「殘留物」是指遺留下的部分，例如，蒸餾後的罐殘餘物(pot residue)或過濾後的濾餅。

【0038】 用語「桿(rod)」是指侷限在兩個方向上的材料，例如具有> 2之縱橫比者。

【0039】 用語「分離」意指造成實體上分開，並因此不再直接接觸。

【0040】 用語「基板」意指具有至少一個表面的物理支撐，另一材料可配置於該至少一個表面上。

【0041】 用語「媒介物(vehicle)」是指充當載體、承托介質或另一種材料的溶劑之材料，其可為可溶或不可溶於其中。媒介物可為液體。

【0042】 本發明之一種態樣是合成二異丙基胺基-五氯二矽烷之程序，該二異丙基胺基-五氯二矽烷具有式(A)： $[(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_3$ (A)。該程序包含在烴媒介物中使六氯二矽烷($SiCl_3SiCl_3$)與二異丙基胺基的來源接觸，以得到與若有之式(B)化合物： $[(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_2N[CH(CH_3)_2]_2$ (B)之產率相比更高產率的式(A)化合物，其中 i-Pr 為異丙基。

【0043】 二異丙基胺基的來源的組成和量係經設想以實現該更高的二異丙基胺基-五氯二矽烷之產率。二異丙基胺基的來源相對於六氯二矽烷可為 0.50 至 1.19 莫耳當量的金屬二異丙基胺化物 $[(i-Pr)_2N]_mM^A$ ，其中下標 m 為 1 或 2，其中當 m 為 1 時， M^A 為元素周期表的 I 族元素並且當 m 為 2 時， M^A 為元素周期表的 II 族元素。替代地，二異丙基胺基的來源相對於六氯二矽烷可為 1.0 至 2.39 莫耳當量的二異丙基胺。替代地，二異丙基胺基的來源相對於六氯二矽烷可為 0.50 至 1.19 莫耳當量的二異丙基胺 $((i-Pr)_2NH)$ 與 0.50

至 1.19 莫耳當量的吡啶或三烷基胺（烷基₃N）之混合物，其中每個烷基獨立地為(C₂-C₁₀)烷基。混合物中吡啶或三烷基胺的量可為二異丙基胺的莫耳量的 0.90 至 1.10 倍。混合物中吡啶或三烷基胺的量與二異丙基胺的量可為等莫耳（即，莫耳量的 1.00 倍）。式(A)化合物之產率大於或等於 30%、替代地> 50%、替代地> 70%。

【0044】 二異丙基胺基的來源相對於六氯二矽烷的組成和量係經設想以得到具有大於任何式(B)化合物： $[(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_2N[CH(CH_3)_2]_2$ (B) 的產率之產率的二異丙基胺基-五氯二矽烷。例如，當二異丙基胺基的來源為金屬二異丙基胺化物時，在金屬二異丙基胺化物的莫耳當量從 0.50 增加至 1.00 時，二異丙基胺基-五氯二矽烷之理論產率從 50%增加至 100%。另外，在金屬二異丙基胺化物之莫耳當量從 0.50 增加至 1.19 時，二異丙基胺基-五氯二矽烷之實際產率可從 30%增加至≤ 100%。相似地，當二異丙基胺基的來源為二異丙基胺時，在二異丙基胺之莫耳當量從 1.00 增加至 2.00 時，二異丙基胺基-五氯二矽烷之理論產率從 50%增加至 100%。在二異丙基胺之莫耳當量從 1.00 增加至 2.39 時，二異丙基胺基-五氯二矽烷之實際產率可從 30%增加至≤ 100%。類似地，當二異丙基胺基的來源為二異丙基胺與吡啶或三烷基胺之混合物時，在二異丙基胺和吡啶或三烷基胺中的每一者之莫耳當量從 0.50 增加至 1.00 時，二異丙基胺基-五氯二矽烷之理論產率從 50%增加至 100%。在二異丙基胺和吡啶或三烷基胺中的每一者之莫耳當量從 0.50 增加至 1.19 時，二異丙基胺基-五氯二矽烷之實際產率可從 30%增加至≤ 100%。

【0045】 在合成式(A)化合物之程序之一些態樣中，金屬二異丙基胺

化物 $[(i\text{-Pr})_2\text{N}]_m\text{M}^A$ 係經使用來做為接觸步驟中的二異丙基胺基的來源。當 m 為 1 時， M^A 為 Li、Na、K、Rb、Cs、或 Fr；替代地 Li、Na、K、Rb、或 Cs；替代地 Li、Na、K、或 Cs；替代地 Li、Na、或 K；替代地 Li 或 Na；替代地 Li 或 K；替代地 Na 或 K；替代地 Li；替代地 Na；替代地 K。當 m 為 2 時， M^A 為 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、或 Ra；替代地 Mg、Ca、或 Ba；替代地 Mg 或 Ca；替代地 Mg 或 Ba；替代地 Ca 或 Ba；替代地 Mg；替代地 Ca。在一些態樣中， m 為 1 且 M^A 為 Li、Na、或 K；或 m 為 2 且 M^A 為 Mg 或 Ca。在一些態樣中，金屬二異丙基胺化物係使用來做為接觸步驟中的二異丙基胺基的來源，且 m 為 1 且 M^A 為鋰、鈉、或鉀；或 m 為 2 且 M^A 為鎂或鈣。金屬二異丙基胺化物之莫耳當量可為 0.8 至 1.15，替代地 0.90 至 1.11，全部係相對於六氯二矽烷。式(A)化合物之產率大於或等於 30%、替代地 > 50%、替代地 > 70%。

【0046】 在合成式(A)化合物之程序之其他態樣中，二異丙基胺與吡啶或三烷基胺之混合物係經使用來做為接觸步驟中的二異丙基胺基的來源。二異丙基胺之莫耳當量為 0.8 至 1.15、替代地 0.90 至 1.11，並且吡啶或三烷基胺之莫耳當量為 0.8 至 1.15、替代地 0.90 至 1.11，均相對於六氯二矽烷。式(A)化合物之產率大於或等於 30%、替代地 > 50%、替代地 > 70%。

【0047】 在合成式(A)化合物之程序之其他態樣中，二異丙基胺 $((i\text{-Pr})_2\text{NH})$ 係經使用來做為接觸步驟中的二異丙基胺基的來源。二異丙基胺之莫耳當量為 1.0 至 2.39、替代地 1.5 至 2.29、替代地 1.90 至 2.15。式(A)化合物之產率大於或等於 30%、替代地 > 50%、替代地 > 70%。

【0048】 在合成式(A)化合物之程序中，接觸步驟獨立地可在能夠實

現合成式(A)化合物之程序之任何溫度下操作。接觸可在-30°C至 50°C、替代地-20°C至 45°C、替代地-10°C至 40°C的溫度下操作。反應混合物之操作溫度可大於其凝固點且小於或等於其最低沸騰組分之沸點（其中該組分的量足以影響其蒸氣壓）。可持續接觸達到任何足以得到式(A)化合物之一段時間。可獨立地持續接觸達到足以得到具有大於 30%產率的二異丙基胺基-五氯二矽烷的一段時間。

【0049】 在合成式(A)化合物之程序中，六氯二矽烷($\text{SiCl}_3\text{SiCl}_3$)與二異丙基胺基的來源在烴媒介物中的接觸步驟係藉由將二異丙基胺基的來源添加至六氯二矽烷來進行。

【0050】 合成式(A)化合物之程序產生反應副產物。例如，取決於合成式(A)化合物之程序之具體態樣，當二異丙基胺基的來源為二異丙基胺時，該程序產生的副產物為二異丙基胺鹽酸鹽。當二異丙基胺基的來源為二異丙基胺與吡啶或三烷基胺的混合物時，該程序產生的副產物為吡啶鹽酸鹽或三烷基胺鹽酸鹽。當二異丙基胺基的來源為金屬二異丙基胺化物時，該程序產生的副產物為金屬氯化物，其中金屬為如上文所述的 M^A 。該程序可進一步包含將二異丙基胺基-五氯二矽烷與固體反應副產物分離，以得到包含在烴媒介物中的二異丙基胺基-五氯二矽烷的溶液，該溶液不含固體副產物。可藉由任何合適的方法諸如過濾或離心之後進行傾析來分離固體副產物。

【0051】 合成式(A)化合物之程序可進一步包含在接觸步驟之前的一個或多個選擇性步驟，或在接觸步驟之後的一個或多個選擇性步驟，或兩者。例如，在接觸步驟之前，程序可進一步包含合成六氯二矽烷及/或合成

金屬二異丙基胺化物之步驟。另外，在合成式(A)化合物之程序中，該程序可進一步包含將二異丙基胺與吡啶或三烷基胺混合以製備二異丙基胺與吡啶或三烷基胺之混合物之步驟。

【0052】 替代地或除此之外，在接觸步驟之後，合成式(A)化合物之程序可進一步包含將烴媒介物與二異丙基胺基-五氯二矽烷分離，以得到濃縮形式之二異丙基胺基-五氯二矽烷。該程序可進一步包含將二異丙基胺基-五氯二矽烷與相應的濃縮形式的任何其他組分分離，以得到純化形式之二異丙基胺基-五氯二矽烷。例如，該程序可進一步包含將二異丙基胺基-五氯二矽烷自其濃縮形式中蒸餾出，以得到純化形式之二異丙基胺基-五氯二矽烷。其經純化形式的二異丙基胺基-五氯二矽烷可以至少 50%產率（以接觸步驟中使用的六氯二矽烷的量計）和大於或等於 80%、替代地 $\geq 90\%$ 、替代地 $\geq 93\%$ 的純度獲得，其中最大純度可為 100%、替代地 99.9999999%、替代地 99.999999%、替代地 99.99999%、替代地 99.9999%、替代地 99.999%、替代地 99.99%、替代地 99.9%、替代地 99.0%，全部%係表示面積%(GC)。式(A)化合物的高純度可改善在其他程序中由其合成出的式(I)化合物之純度。

【0053】 合成式(A)化合物之程序係在烴媒介物中執行。烴媒介物可包含具有至少 5 個碳原子之烷烴、具有至少 5 個碳原子之環烷、具有至少 6 個碳原子之芳烴、或其任二者或更多者之混合物。烴媒介物可包含戊烷、己烷、己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、或其任二者或更多者之混合物。烴媒介物可為隨後所述之實例中所用的烴媒介物中的任一者。

【0054】 烴媒介物的組成可經設想以優化接觸步驟（例如，選擇具有用於達到所欲反應溫度的沸點的烴媒介物或缺乏溶解反應副產物的能力的

烴媒介物)。除此之外或替代地，烴媒介物的組成可經設想以最佳化選擇性的分離步驟(例如，選擇具有所欲沸點的烴媒介物，使得能夠在不蒸發式(A)化合物的情況下實現其蒸發)。烴媒介物可由碳和氫原子組成或可為由碳、氫和鹵素原子組成的鹵代烴媒介物。由 C 和 H 原子組成的烴媒介物可為烷烴、芳族烴、及其任二者或更多者之混合物。烷烴可為己烷、環己烷、庚烷、異烷烴、或其任二者或更多者之混合物。芳烴可為甲苯、二甲苯、或其任二者或更多者之混合物。鹵代烴媒介物可為二氯甲烷。當執行還原接觸步驟時，烴媒介物可保留在反應混合物中；替代地，烴媒介物可在執行還原接觸步驟之前自反應混合物中移除。具有烴媒介物的不同組成的程序彼此之間可在至少一個結果、屬性、功能、及/或使用上有所不同。烴媒介物的不同組成可為式(A)化合物、二異丙基胺基的來源、反應副產物、或其任二者或更多者之組合提供不同的溶解性。

【0055】 在合成式(A)化合物的一些態樣中，二異丙基胺基的來源為二異丙基胺與吡啶或三烷基胺(烷基₃N)的混合物。該混合物可包含二異丙基胺和吡啶；替代地二異丙基胺和三烷基胺，其中每個烷基獨立地為(C₂-C₁₀)烷基；替代地二異丙基胺、吡啶、及至少一個三烷基胺。三烷基胺的每個(C₂-C₁₀)烷基可為相同的，替代地至少兩個(C₂-C₁₀)烷基、替代地全部三個(C₂-C₁₀)烷基可為不同的。(C₂-C₁₀)烷基可為直鏈或支鏈。(C₂-C₁₀)烷基可為乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、或癸基。三烷基胺的實例為三乙胺、二異丙基乙胺、二甲基-三級-丁基胺、三丙胺、三丁胺、及其任二者或更多者之混合物。三烷基胺可為三乙胺、三丙胺、或三丁胺；替代地三乙胺；替代地三丙胺；

替代地三丁胺。

【0056】 本發明之另一種態樣為一種合成式(I)的二異丙基胺基-二矽烷之程序： $[(CH_3)_2CH]_2NSiH_2SiH_3$ (I)，該程序包含：具有可表徵沸點的溶劑中，使金屬鋁氫化物與二異丙基胺基-五氯二矽烷接觸，以得到具有可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷；以及將該二異丙基胺基-二矽烷與該溶劑分離，以得到具有至少 30%產率及大於或等於 70 面積% (GC)純度的經純化形式之該二異丙基胺基-二矽烷。溶劑之沸點為至少 90°C 且比二異丙基胺基-二矽烷之沸點高至少 10°C。

【0057】 在合成式(I)化合物的程序的一些態樣中，組成物、溶劑之沸點、及選擇性的反應混合物之凝固點係經設想以得到具有至少 30%產率及大於或等於 70 面積%(GC)純度的經純化形式之二異丙基胺基-二矽烷。例如，溶劑或者醚可由碳、氫和氧原子組成，或可為由碳、氫、氧、及鹵素原子組成的鹵代溶劑或者醚。在一個實施例中，溶劑為醚、替代地烷二醇二烷基醚。烷二醇二烷基醚可為式(G)化合物。烷二醇二烷基醚可為四乙二醇二(C₁-C₄)烷基醚、丙二醇二(C₄-C₈)烷基醚、乙二醇二(C₄ 或 C₈)烷基醚、或其任二者或更多者之組合。例如，烷二醇二烷基醚可為四乙二醇二甲醚、丙二醇二辛基醚、或乙二醇二辛基醚。鹵代烷二醇二烷基醚可為四乙二醇鹵素-取代的二(C₁-C₄)烷基醚、丙二醇鹵素-取代的二(C₂-C₄)烷基醚、乙二醇鹵素-取代的二(C₃ 或 C₄)烷基醚、或其任二者或更多者之組合。例如，鹵代烷二醇二烷基醚可為四乙二醇雙(三氟甲基)醚、丙二醇雙(3,3,3-三氟丙基)醚、或乙二醇雙(3,3,3-三氟丁基)醚。醚可為單官能二烷基醚。單官能二烷基醚可為式(S)化合物。單官能二烷基醚可為對稱化合物或非對稱化合物。對

稱化合物可為二丙基醚、二丁基醚、二戊基醚、二己基醚、二庚基醚、二辛基醚、二壬基醚、或二癸基醚。非對稱化合物可為丙基丁基醚、辛基丙基醚。醚可為兩種或更多種烷二醇二烷基醚的混合物、替代地兩種或更多種單官能二烷基醚的混合物、替代地至少一種烷二醇二烷基醚與至少一種單官能二烷基醚的混合物。醚可在完成還原接觸步驟之後自反應混合物中移除，或者醚可留在殘留物中且可將式(I)化合物自該殘留物中移除（例如，蒸餾出）以將其與醚分離。使用醚的不同組成的程序彼此之間可在至少一個結果、屬性、功能、及/或使用上有所不同。在一些態樣中，醚為烷二醇二烷基醚且該烷二醇二烷基醚為四乙二醇二(C₁-C₄)烷基醚、丙二醇二(C₄-C₈)烷基醚、乙二醇二(C₄或C₈)烷基醚、或其任二者或更多者之組合。替代地，烷二醇二烷基醚為四乙二醇二甲醚、丙二醇二丙醚、乙二醇二丁醚、五乙二醇二甲醚、六乙二醇二甲醚、或聚乙二醇二甲醚。替代地，烷二醇二烷基醚係選自由以下成員中的任五者組成之群組：四乙二醇二甲醚、丙二醇二丙醚、乙二醇二丁醚、五乙二醇二甲醚、六乙二醇二甲醚、及聚乙二醇二甲醚。替代地，烷二醇二烷基醚為四乙二醇二甲醚、或者丙二醇二丙醚、或者乙二醇二丁醚、或者五乙二醇二甲醚、或者六乙二醇二甲醚、或者聚乙二醇二甲醚。醚的不同組成可為式(A)化合物、式(I)化合物、金屬鋁氫化物、反應副產物、或其任二者或更多者之組合提供不同的溶解性。

【0058】 在合成式(I)化合物的程序的一些態樣中，溶劑之沸點為比二異丙基胺基-二矽烷之沸點高至少 30°C、替代地至少 50°C。溶劑之沸點可高達 275°C、替代地 225°C、替代地 200°C。在一些態樣中，接觸係在 60°C 至 100°C、替代地-20°C 至 100°C、替代地-20°C 至 60°C 的溫度下執行，前提條件

是該溫度大於在接觸步驟中形成的反應混合物之凝固點。反應混合物可藉由其中溶劑之固體化而凝固。烷二醇二烷基醚之熔點可低至-30°C。單官能二烷基醚之熔點可低至-122°C（二丙基醚）。

【0059】 在合成式(I)化合物之程序之一些態樣中，接觸步驟持續達到足以得到具有大於 30%產率的二異丙基胺基-二矽烷的一段時間。

【0060】 在一些態樣中，合成式(I)化合物之程序可藉由組態起始材料及/或經合成式(I)化合物的純度及/或組態程序步驟之技術來增強。此種增強可產生至少 60%之經純化形式之二異丙基胺基-二矽烷之產率及/或其中經純化形式之二異丙基胺基-二矽烷不含任何 1,2-雙(二異丙基胺基)-二矽烷。二異丙基胺基-二矽烷可在真空下純化，諸如經由藉由蒸餾管柱之真空分餾。替代地，可經由除蒸餾以外之技術，甚至是非蒸發技術來純化二異丙基胺基-二矽烷。

【0061】 在合成式(I)化合物之程序之一些態樣中，該程序可進一步包含將 i)金屬氫化物或 ii)金屬胺化物鹽與經合成的二異丙基胺基二矽烷組合。

【0062】 金屬氫化物可為包含來自元素週期表的I族或II族的金屬的任何金屬氫化物，或者金屬氫化物包含鋰或鋁。在一個實施例中，金屬氫化物為參-(三級丁氧基)-氫化鋁鋰、三乙基硼氫化鋰、或三乙基硼氫化鈉。金屬氫化物可商購自例如 Sigma Aldrich。

【0063】 金屬胺化物可為包含來自元素週期表的I族或II族的任何金屬的胺化物，或者金屬胺化物的金屬為鋰。在一個實施例中，金屬胺化物為二異丙基胺基鋰。金屬胺化物可商購自例如 Sigma Aldrich。

【0064】 金屬胺化物及/或金屬氫化物可單獨添加（純）或做為在溶

劑諸如甲苯、四氫呋喃、環己烷、或四乙二醇二甲醚中的溶液或漿液（取決於溶解度）而添加。

【0065】 與胺基矽烷及/或胺基二矽烷組合的金屬胺化物及/或金屬氫化物的量，係與胺基矽烷或胺基二矽烷中的氯化物雜質的量相比為相等莫耳量至過量莫耳量，或者金屬胺化物及/或金屬氫化物與氯化物雜質的莫耳比為 > 1 、替代地至少 2、替代地 > 1 至 100。

【0066】 金屬氫化物或金屬胺化物混合的溫度通常為 -20°C 至 110°C 、替代地 -20 至 20°C 。所屬領域中具有通常知識者可確定組合金屬氫化物或金屬胺化物的最佳溫度。

【0067】 將金屬氫化物及/或金屬胺化物與胺基矽烷及/或胺基二矽烷組合至少 1 分鐘、替代地至少 15 分鐘、替代地 15 分鐘至 24 小時。

【0068】 胺基矽烷及/或胺基二矽烷與金屬氫化物及/或金屬胺化物的組合的添加順序並不重要。

【0069】 在合成式(I)化合物之程序之一些態樣中，分離步驟可包含自溶劑、且選擇性地自任何固體反應副產物中蒸餾出二異丙基胺基-二矽烷，以得到呈經純化形式之二異丙基胺基-二矽烷之餾出物。替代地，分離可包含自溶劑中蒸發出二異丙基胺基-二矽烷，以得到呈經純化形式之二異丙基胺基-二矽烷之冷凝物之非蒸餾方法。

【0070】 在合成式(I)化合物之一些態樣中，該程序包含：在具有可表徵沸點的溶劑中，使金屬鋁氫化物與雙(二異丙基胺基)-五氯二矽烷接觸，以得到具有比該溶劑之沸點高至少 10°C 之可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷；添加第二溶劑，該第二溶劑之可表徵沸點比該二異丙基胺基-二矽烷之

沸點高至少 10°C；將該溶劑與該二異丙基胺基-二矽烷及該第二溶劑分離；以及接著將該二異丙基胺基-二矽烷與該第二溶劑分離，以得到具有至少 30%產率及至少 70 面積%(GC)純度的經純化形式之該二異丙基胺基-二矽烷。

【0071】 替代地或除此之外，在合成式(I)化合物的程序中，其經純化形式之二異丙基胺基-二矽烷可以大於或等於 80%、替代地 $\geq 90\%$ 、替代地 $\geq 93\%$ 的純度獲得，其中最大純度可為 100%、替代地 99.9999999%、替代地 99.999999%、替代地 99.99999%、替代地 99.9999%、替代地 99.999%、替代地 99.99%、替代地 99.9%、替代地 99.0%，全部%為面積%(GC)。藉由該程序合成的式(I)化合物的高純度可實現其更大的穩定性和更長的儲放時限。

【0072】 替代地或除此之外，在合成式(I)化合物的程序中，接觸步驟中使用的二異丙基五氯-二矽烷可根據合成式(A)化合物的程序的態樣中的任一者來合成。在一些態樣中，式(A)和(I)化合物可在相同反應器中循序地製備。

【0073】 在一些態樣中，合成式(I)化合物之程序可藉由組態程序步驟中反應物的相對量來增強。在合成式(I)化合物之程序之一些態樣中，二異丙基胺基-五氯二矽烷和金屬鋁氫化物的相對量可藉由二異丙基胺基-五氯二矽烷的 Si-Cl 基團與金屬鋁氫化物的 H 原子（及/或 D 原子）的莫耳比來表徵，該莫耳比為 1.0:0.5 至 1.0:1.5、替代地 1.0:0.8 至 1.0:1.5、替代地 1.0:1.0 至 1.0 至 1.5。

【0074】 在一些態樣中，合成式(I)化合物之程序可藉由金屬鋁氫化物之性質進一步界定。金屬鋁氫化物的金屬不為鋁。金屬鋁氫化物可為 I 族或

II 族金屬鋁氫化物。II 族金屬鋁氫化物可具有式 $M^B(AlH_4)_2$ 或 $M^B(AlD_4)_2$ 、替代地 $M^B(AlH_4)_2$ 、替代地 $M^B(AlD_4)_2$ ，其中 M^B 為 II 族金屬且每個 H 為氫原子，且 D 為氘原子。II 族金屬鋁氫化物之實例為氫化鎂鋁及氫化鈣鋁。替代地，金屬鋁氫化物可為 I 族金屬鋁氫化物。I 族金屬鋁氫化物可具有式 M^BAlH_4 或 M^BAlD_4 、替代地 M^BAlH_4 、替代地 M^BAlD_4 ，其中 M^B 為 I 族金屬，H 為氫原子，且 D 為氘原子。I 族金屬 M^B 可為 Li、Na、或 K。I 族金屬鋁氫化物的實例為 $KAlH_4$ 、 $NaAlH_4$ 、 $LiAlH_4$ 、 $KAlD_4$ 、 $NaAlD_4$ 、及 $LiAlD_4$ 。I 族金屬鋁氫化物可為 $KAlH_4$ 、 $NaAlH_4$ 、或 $LiAlH_4$ ；替代地 $NaAlH_4$ 或 $LiAlH_4$ ；替代地 $KAlH_4$ ；替代地 $NaAlH_4$ ；替代地 $LiAlH_4$ ；替代地 $KAlD_4$ 、 $NaAlD_4$ 、或 $LiAlD_4$ ；替代地 $NaAlD_4$ 或 $LiAlD_4$ ；替代地 $KAlD_4$ ；替代地 $NaAlD_4$ ；替代地 $LiAlD_4$ 。替代地，金屬鋁氫化物可為前述實例中的任二者或更多者之組合。例如，金屬鋁氫化物可為 $NaAlH_4$ 和 $LiAlH_4$ 之組合或 $LiAlH_4$ 及 $Mg(AlH_4)_2$ 之組合。通常至少一些、或者全部的金屬鋁氫化物為 $LiAlH_4$ 。

【0075】 具有金屬鋁氫化物的不同組成的程序彼此之間可在至少一個結果、屬性、功能、及/或使用上有所不同。不同的金屬鋁氫化物可提供不同的還原活性及/或選擇性。

【0076】 在一些實施例中，金屬鋁氫化物不進一步包含錯合劑。在其他實施例中，金屬鋁氫化物進一步包含錯合劑，其將與 Al 形成配位鍵。錯合劑可為含有 O、N 或 S 的非質子化合物，諸如烷基醚（例如，二乙醚）、氧雜環烷烴（例如，四氫呋喃）、或三烷基胺（例如，三甲胺）。錯合劑可用於增強金屬鋁氫化物的儲存穩定性、調節反應性等等。錯合劑可在執行還原接觸步驟之前自反應混合物中移除。

【0077】 適用於該程序的金屬鋁氫化物是大致已知的。合適的金屬鋁氫化物可從商業供應商諸如 Sigma-Aldrich Company (St. Louis, Missouri, USA) 容易地獲得及/或藉由任何合適的程序製備。在一些實施例中，金屬鋁氫化物不進一步包含三烷基鋁。在其他實施例中，金屬鋁氫化物進一步包含三烷基鋁。

【0078】 接觸步驟中的添加順序可能是重要的。例如，在合成式(A)化合物之程序中，將二異丙基胺基的來源添加至六氯二矽烷於烴媒介物中之混合物以利於形成化合物(A)。若將六氯二矽烷添加至二異丙基胺基的來源，則有利於化合物(B)之形成。在合成式(I)化合物之程序中，可將金屬鋁氫化物添加至式(A)化合物於溶劑中之混合物，或反之亦然。對於不同的添加順序可易於最佳化反應條件以便最大化合成式(I)化合物的產率及/或選擇性。

【0079】 在一些態樣，該等程序可進一步定義為稍後於工作實例中描述的物種中的任一種。

【0080】 在一些態樣，式(A)或(I)化合物可獨立地進一步藉由其同位素組成來定義。每種化合物可獨立地為天然豐度同位素形式、替代地經同位素濃化形式、替代地所述形式之混合物。式(A)或(I)化合物之經同位素濃化形式包括含有大於天然豐度量的氘、氚、 ^{29}Si 、 ^{30}Si 、 ^{32}Si 、或上述任二者或更多者之組合的形式。除了化合物在本文所述之使用之外，化合物之經同位素濃化形式可用於其中經同位素濃化化合物或由其製造的經同位素濃化矽材料（例如膜）的偵檢會為有益的應用中。這種應用的例子為醫學研究和防偽應用。具有不同同位素組成的式(A)或(I)化合物彼此之間可在至少一

個屬性、功能、及/或使用上有所不同。

【0081】 每種式(A)或(I)化合物可獨立地保存在無水條件下（即缺乏水）、在惰性氣氛下、或通常在兩者下（即無水惰性氣氛）。該惰性氣氛可以是分子氮、氦、氬的氣體、或上述任兩者或更多者之混合物。具有不同水濃度的式(A)或(I)化合物彼此之間可在至少一個屬性、功能、及/或使用上有所不同。

【0082】 接觸步驟中的任一者可進一步獨立地包含攪拌反應物。攪拌可增強反應物與反應混合物中的另外成分的一起混合及接觸。所述接觸步驟可獨立地在存在或不存在攪拌之下使用其他條件。此等其他條件可經過調整以增強反應物之接觸且因此增強其反應，以便於特定接觸步驟中形成所欲之反應產物。該等其他條件可為對於增強反應產率或最小化特定反應副產物的量為結果有效之條件。該等其他條件之實例為大氣、溫度、及壓力。例如，還原及/或取代接觸步驟可獨立地在諸如無水氫氣或氦氣之放氣的惰性氣氛下執行。替代地或除此之外，還原及/或取代接觸步驟可獨立地包含自可鑒別到所述反應之最小溫度至高達在所採用之壓力下最低沸騰成分之沸點低值的反應物溫度。可藉由偵檢反應物之消失或產物之出現，例如利用 ^{29}Si 及/或 ^1H 核磁共振(NMR)光譜學來鑒別反應。例如，接觸步驟可獨立地包含 -60° 至 100°C 、替代地 -20° 至 95°C 、替代地 0° 至 90°C 、替代地 20° 至 90°C 之反應物溫度。接觸步驟可獨立地在小於環境壓力、例如小於 101.3 千帕下執行。接觸步驟中的不同者中所用之條件可與本文所述的任何其他接觸步驟及/或分離步驟中所用之條件為相同或不同。

【0083】 在合成式(A)及(I)化合物之程序的一些態樣中，若接觸步驟

中之任一者在起始分離步驟之前進行太久，則來自分離步驟的(A)或(I)化合物之經純化化合物的各別產率可非所欲地降低。因此，可為有利的是同時且在相同條件下執行接觸步驟及分離步驟。此種接觸步驟及分離步驟之共同執行可例如藉由使反應物與媒介物（例如視情況而定，烴媒介物或溶劑）於以下條件下一起接觸而完成：對於執行所欲反應有利，且對於諸如經由連續蒸餾（諸如真空蒸餾）將所欲反應產物（例如視情況而定，式(A)或(I)化合物）與所得反應混合物分離有利。以此方式，可在所採用的條件下最佳化經純化的式(A)及(I)化合物之產率，因為化合物一經製成，就將其自反應混合物中移除且任選地冷卻。

【0084】 在一些態樣，合成式(I)化合物之程序使用直接自合成式(A)化合物之程序的接觸步驟獲得的反應混合物做為式(A)化合物之來源，且未進行純化。例如，可保存自合成式(A)化合物之程序獲得的反應混合物，直至未來在合成式(I)化合物之程序中的使用。該保存可包含於 $\leq -50^{\circ}\text{C}$ 的溫度下冷藏。替代地，如先前所描述，可自包含式(A)化合物之反應混合物中分離及/或純化式(A)化合物，且然後可將所得經分離及/或純化的式(A)化合物用於合成式(I)化合物之程序中。

【0085】 對於分離式(A)及(I)化合物與其等相應反應混合物所採用的分離步驟可包含適用於分離式(A)或(I)化合物與其等相應反應副產物及任何未反應反應物或另外成分（例如媒介物）的任何技術。對於不同的式(A)及(I)化合物而言較佳的技術可能不同。可採用一種技術或者可採用一系列的兩種或更多種技術。一給定的技術可執行一次或者重複兩次或更多次，每次使用前一技術之產物，以便反覆地降低雜質含量，從而產生經反覆純化



的式(A)或(I)化合物，例如具有反覆降低之濃度的氯化烷基銨之經純化式(A)化合物、或具有反覆降低之原子濃度的鋁之經純化式(I)化合物。合適的技術之實例為：傾析、蒸餾、蒸發、萃取、過濾、冷凍乾燥、氣相層析、離子交換層析、分配、相分離、逆相液相層析、汽提、揮發、及洗滌。替代地或除此之外，可使式(A)和(I)化合物之每一者經受逆相液相層析。合適的逆相液相層析技術之實例為：逆相中壓管柱層析(RP-MPLC)及逆相高壓管柱層析(RP-HPLC)，其中固定相為諸如矽膠之固體且移動相為無水的非質子有機溶劑諸如無水己烷、無水乙腈、無水乙酸乙酯、或其任二者或更多者之混合物。

【0086】 例如，在合成式(A)及(I)化合物之程序的一些態樣中，接觸步驟可獨立地產生一種反應混合物，其中具有自先前步驟（例如自任選的預備步驟）攜帶進入接觸步驟之固體，及/或其中具有於合成期間做為固體反應副產物原位形成的固體沉澱物。例如，固體反應副產物可為 $M^A X$ 或 $M^B X$ 諸如 $LiCl$ 、 $NaCl$ 、或鹽 $M^A X_2$ 或 $M^B X_2$ 諸如 $MgCl_2$ 或 $CaCl_2$ ，視情況而定可取決於 M^A 及 M^B 。在所述態樣中，分離步驟可包含過濾此種反應混合物以移除諸如鹽之固體，從而得到視情況而定含有式(A)或(I)化合物且缺少固體反應副產物之濾液。

【0087】 在過濾出固體反應副產物之後，可對視情況而定含有式(A)或(I)化合物之所得濾液進行蒸餾或汽提以自其移除揮發性組分，從而得到視情況而定含有濃縮形式的式(A)或(I)化合物之殘留物。以此方式移除的揮發性組分為沸點低於式(A)或(I)化合物之沸點之組分，且可包括例如烴媒介物、任何未反應的二異丙基胺、及/或吡啶或三烷基胺（若有）、及/或 Si-Si

鍵斷裂之任何反應副產物諸如二異丙基胺基三氯矽烷（均存在於合成式(A)化合物之程序中）。於合成式(I)化合物之程序中的揮發性組分可為單矽烷及/或 Si-Si 鍵斷裂之任何反應副產物諸如二異丙基胺基矽烷(i-Pr)₂NSiH₃。

【0088】 可經由蒸發方法將沸點低於視情況而定式(A)或(I)化合物之沸點之任何反應副產物及反應混合物的其他成分自其中移除，以分別得到濃縮形式的式(A)或(I)化合物之殘留物。可自該殘留物中蒸餾或汽提出式(A)或(I)化合物，以視情況而定得到經純化的式(A)或(I)化合物。來自蒸餾或汽提的罐殘餘物可包含含有任何非揮發性反應副產物及/或任何非揮發性另外成分的另一種殘留物。以此方式遺留的非揮發性組分為沸點高於式(A)或(I)化合物之沸點之組分，且可包括例如非揮發性媒介物諸如溶劑、或在一些態樣中第二溶劑（例如在合成式(I)化合物的程序中）、及/或在接觸步驟期間藉由兩種或更多種矽烷分子之縮合所形成的寡聚或聚合副產物。

【0089】 式(A)及(I)化合物之純度可獨立地藉由逆相液相層析、或更可能地藉由如稍後描述的氣相層析(GC)進行判定。例如，前述的式(A)及(I)化合物之純度數值可為面積% (GC)。每個≤ 100 面積% (GC)可獨立地等於 100 面積% (GC)，在該態樣中，經純化的式(A)或(I)化合物為相應的式(A)或(I)化合物本身。替代地，每個≤ 100 面積%(GC)可獨立地< 100 面積% (GC)，在該態樣中，經純化的式(A)或(I)化合物為含有式(A)或(I)化合物之外的至少一種另外組分的組成物。具有< 100 面積% (GC)之組成物中的式(A)或(I)化合物之最大純度可為 99.9999999 面積% (GC)（「九個 9」的純度）、替代地 99.999999 面積% (GC)（「八個 9」的純度）、替代地 99.99999 面積% (GC)（「七個 9」的純度）、替代地 99.9999 面積% (GC)（「六個 9」的純度）、替代地 99.999 面積

· % (GC) (「五個 9」的純度)、替代地 99.99 面積% (GC) (「四個 9」的純度)、替代地 99.9 面積% (GC)。據信，式(I)化合物、或基本上由前述六個 9 至九個 9 純度的式(I)化合物組成的組成物，可特別適用於製備用於電子器件及/或光伏應用的矽材料，其中通常 9 的純度的數字愈高，其在所述應用中的可用性愈佳。

【0090】 本發明的另一種態樣為一種用於降低胺基矽烷中的氯化物含量的程序，該程序包含：將 i)金屬氫化物或 ii)金屬胺化物鹽與包含胺基矽烷及氯化物物種的胺基矽烷組成物組合，以產生胺基矽烷與藉由金屬氫化物或金屬胺化物鹽與氯化物物種之反應所形成的含氯反應產物的混合物；以及將胺基矽烷與反應產物分離。

【0091】 所組合的金屬氫化物及金屬胺化物鹽為如上文在用於製備二異丙基胺基二矽烷的態樣中所述的。

【0092】 胺基矽烷組成物中之胺基矽烷可為任何胺基矽烷，或者胺基矽烷為胺基二矽烷，且或者胺基矽烷為如上所述的二異丙基胺基二矽烷。

【0093】 胺基矽烷組成物包含氯化物物種。氯化物物種可為包含共價地或以其他方式鍵結在化合物中的氯原子或來自任何來源之游離氯原子之任何化合物，或者氯化物物種為包含共價鍵結之氯原子之矽烷或為游離氯原子，或者氯化物物種為胺基氯矽烷或胺基氯二矽烷。不希望受理論約束，據信當氯化物物種為胺基氯矽烷或胺基氯二矽烷時，可藉由金屬氫化物或金屬胺化物鹽與胺基氯矽烷及/或胺基氯二矽烷之反應製備更多或新的胺基矽烷。

【0094】 以胺基矽烷組成物中所有材料之重量計，胺基矽烷組成物包

含大於 5 ppmw、替代地大於 10 ppmw、替代地大於 25 ppmw、替代地大於 100 ppmw 的氯化物。

【0095】 胺基矽烷組成物中的氯化物之量可藉由本領域中已知的方法測定。例如，可藉由離子層析測定氯化物之量。

【0096】 混合物中產生的胺基矽烷為如上所述的。

【0097】 不希望受理論約束，據信金屬氫化物或金屬胺化物鹽與氯化物物種的含氯反應產物可為藉由與氯化物物種之氯原子反應所形成之非揮發性材料。例如，金屬氫化物或金屬胺化物可與胺基氯矽烷雜質反應以形成新的胺基矽烷及另一種非揮發性氯化物化合物，即含氯反應產物。另外，據信金屬氫化物或金屬胺化物鹽可與氯化物物種反應，但非一定與氯化物物種之氯反應，以形成具有高於胺基矽烷之沸點的新材料。然後可輕易地透過諸如蒸餾之分離程序將胺基矽烷與更高沸點的非揮發性含氯反應產物分離。

【0098】 在一個實施例中，對混合物進行蒸餾，以將胺基矽烷與金屬氫化物或金屬胺化物鹽與氯化物物種之含氯反應產物分離。

【0099】 以所分離出的胺基矽烷之重量計，例如藉由蒸餾所分離出之胺基矽烷包含少於 20 ppmw、替代地少於 10 ppmw、替代地少於 5 ppmw 的氯化物。

【0100】 本發明之另一種態樣為一種用於合成二異丙基胺基-二矽烷之程序，該二異丙基胺基-二矽烷具有式(I)： $[(CH_3)_2CH]_2NSiH_2SiH_3$ (I)，該程序包含：

使金屬鋁氫化物與二異丙基胺基-五氯二矽烷接觸，以形成具有可表徵

沸點的二異丙基胺基-二矽烷，其中該金屬鋁氫化物之金屬為元素週期表中的 I 族或 II 族元素，其中該接觸是在真空下及使該二異丙基胺基-二矽烷在形成後揮發的溫度下進行；以及

藉由蒸餾使該二異丙基胺基-二矽烷在形成後與未反應的二異丙基胺基-五氯二矽烷及該金屬鋁氫化物分離，其中該蒸餾與該二異丙基胺基-二矽烷的該形成係同時進行。

【0101】 金屬鋁氫化物、二異丙基胺基-五氯二矽烷、及具有可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷是如上所述的。

【0102】 所屬技術領域中具有通常知識者將知悉如何進行基本蒸餾。然而，本發明的此態樣中之蒸餾是與二異丙基胺基-二矽烷的形成同時進行的。同時進行蒸餾意謂在形成二異丙基胺基-二矽烷時即開始蒸餾。據信藉由在形成二異丙基胺基-二矽烷時開始蒸餾將增加產率，因為這將限制二異丙基胺基-二矽烷經暴露於金屬鋁氫化物之時間且結果為 Si-Si 二矽烷鍵更少斷裂。

【0103】 接觸是在至少 90°C、替代地至少 80°C、替代地至少 70°C 之溫度下進行。

【0104】 接觸是在 1 至 100 托、替代地 1 至 50 托、替代地 10 至 25 托之真空下進行。

【0105】 本發明之實施例亦包括以下編號態樣：

【0106】 態樣 1.一種合成二異丙基胺基-五氯二矽烷之程序，該二異丙基胺基-五氯二矽烷具有式(A)： $[(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_3$ (A)，該程序包含在烴媒介物中使六氯二矽烷($SiCl_3SiCl_3$)與二異丙基胺基的來源接觸，以得到與

若有之式(B)化合物： $[(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_2N[CH(CH_3)_2]_2$ (B)之產率相比更高產率的式(A)化合物，其中 i-Pr 為異丙基；其中該二異丙基胺基之來源相對於六氯二矽烷為 0.50 至 1.19 莫耳當量的金屬二異丙基胺化物 $[(i-Pr)_2N]_mM^A$ 、替代地該金屬二異丙基胺化物與二異丙基胺之混合物，其中下標 m 為 1 或 2，其中當 m 為 1 時， M^A 為元素週期表的 I 族元素，且當 m 為 2 時， M^A 為元素週期表的 II 族元素，或者，該二異丙基胺基之來源為 1.0 至 2.39 莫耳當量的二異丙基胺 $((i-Pr)_2NH)$ 、替代地該金屬二異丙基胺化物與二異丙基胺之混合物，或者，該二異丙基胺基之來源為 0.50 至 1.19 莫耳當量的二異丙基胺 $((i-Pr)_2NH)$ （替代地該金屬二異丙基胺化物與二異丙基胺之混合物）與 0.50 至 1.19 莫耳當量的吡啶或三烷基胺（烷基₃N）的混合物，其中每個烷基獨立地為(C₂-C₁₀)烷基。

【0107】 態樣 2.如態樣 1 之程序，其中將該金屬二異丙基胺化物使用來做為該接觸步驟中的該二異丙基胺基之來源，並且 m 為 1 且 M^A 為鋰、鈉、或鉀；或者 m 為 2 且 M^A 為鎂或鈣；且其中式(A)化合物之產率為大於或等於 30%。

【0108】 態樣 3.如態樣 1 或 2 之程序，其中將該金屬二異丙基胺化物使用來做為該接觸步驟中的該二異丙基胺基之來源，並且該金屬二異丙基胺化物之莫耳當量相對於該六氯二矽烷為 0.9 至 1.1。

【0109】 態樣 4.如態樣 1 之程序，其中將 1.0 至 2.39 莫耳當量之該二異丙基胺 $((i-Pr)_2NH)$ 使用來做為該接觸步驟中的該二異丙基胺基之來源，並且式(A)化合物之產率為大於或等於 30%。

【0110】 態樣 5.如態樣 1 之程序，其中將該二異丙基胺與吡啶或三烷

基胺之該混合物使用來做為該接觸步驟中的該二異丙基胺基之來源，並且該二異丙基胺之莫耳當量為 0.9 至 1.1 且該吡啶或三烷基胺之莫耳當量為 0.9 至 1.1，兩者均為相對於該六氯二矽烷而言，且其中式(A)化合物之產率為大於或等於 30%。

【0111】 態樣 5.01.如態樣 1 之程序，其中在該烴媒介物中該六氯二矽烷($\text{SiCl}_3\text{SiCl}_3$)與該二異丙基胺基之來源的該接觸是藉由將該二異丙基胺基之來源添加至該六氯二矽烷來進行的。

【0112】 態樣 6.如態樣 2 至 5 中任一項之程序，其中該程序產生固體的反應副產物，且該程序進一步包含將該二異丙基胺基-五氯二矽烷與該固體反應副產物分離，以得到包含於該烴媒介物中之該二異丙基胺基-五氯二矽烷的溶液，該溶液不含該固體反應副產物。

【0113】 態樣 7.如前述態樣中任一項之程序，其進一步包含步驟(a)或(b)：(a)將該烴媒介物與該二異丙基胺基-五氯二矽烷分離，以得到濃縮形式的該二異丙基胺基-五氯二矽烷；或(b)進一步包含將該烴媒介物與該二異丙基胺基-五氯二矽烷分離，以得到濃縮形式的該二異丙基胺基-五氯二矽烷，且將該二異丙基胺基-五氯二矽烷自其濃縮形式蒸餾出，以得到具有至少 50%產率及大於或等於 90 面積% (GC)之純度的經純化形式的該二異丙基胺基-五氯二矽烷。

【0114】 態樣 8.一種合成二異丙基胺基-二矽烷之程序，該二異丙基胺基-二矽烷具有式(I)： $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NSiH}_2\text{SiH}_3$ (I)，該程序包含：在具有可表徵沸點的溶劑中，使金屬鋁氫化物與二異丙基胺基-五氯二矽烷接觸，以得到具有可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷，其中該金屬鋁氫化物之金屬為

元素週期表之 I 族或 II 族元素，並且該溶劑之沸點為至少 90°C 且比該二異丙基胺基-二矽烷的沸點高至少 10 攝氏度；以及將該二異丙基胺基-二矽烷與該溶劑分離，以得到具有至少 30%產率及大於或等於 70 面積% (GC)純度的經純化形式之該二異丙基胺基-二矽烷。

【0115】 態樣 9.如態樣 8 之程序，其中該溶劑為烷二醇二烷基醚，且該烷二醇二烷基醚為四乙二醇二(C₁-C₄)烷基醚、丙二醇二(C₄-C₈)烷基醚、乙二醇二(C₄或 C₈)烷基醚、或其任二者或更多者之組合。

【0116】 態樣 10.如態樣 9 之程序，其中該烷二醇二烷基醚為四乙二醇二甲醚、丙二醇二辛基醚、或乙二醇二辛基醚。

【0117】 態樣 11.如態樣 8 至 10 中任一項之程序，其中該溶劑之沸點為比二異丙基胺基-二矽烷高至少 50°C。

【0118】 態樣 12.如態樣 8 之程序，其中該程序包含：在具有可表徵沸點的溶劑中，使金屬鋁氫化物與雙(二異丙基胺基)-五氯二矽烷接觸，以得到具有比該溶劑之沸點高至少 10°C 之可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷；添加第二溶劑，該第二溶劑之可表徵沸點比該二異丙基胺基-二矽烷之沸點高至少 10°C；將該溶劑與該二異丙基胺基-二矽烷及該第二溶劑分離；以及接著將該二異丙基胺基-二矽烷與該第二溶劑分離，以得到具有至少 30%產率及至少 70 面積%(GC)純度的經純化形式之該二異丙基胺基-二矽烷。

【0119】 態樣 13.如態樣 8 至 12 中任一項之程序，其中該接觸係在 60 攝氏度(°C)至 100°C 之溫度下執行，前提條件是該溫度為大於該接觸步驟中所形成的該反應混合物之凝固點；並且該接觸持續進行達到足以得到大

- 於 30%產率之該二異丙基胺基-二矽烷的一段時間。

【0120】 態樣 14.一種合成二異丙基胺基-二矽烷之程序，該二異丙基胺基-二矽烷具有式(I)： $[(CH_3)_2CH]_2NSiH_2SiH_3$ (I)，該程序包含部分 A 及部分 B：部分 A：在烴媒介物中，使六氯二矽烷($SiCl_3SiCl_3$)與相對於該六氯二矽烷為 0.50 至 1.19 莫耳當量的金屬二異丙基胺化物 $[(i-Pr)_2N]_mM^A$ 接觸，其中下標 m 為 1 或 2，其中當 m 為 1 時， M^A 為元素周期表的 I 族元素，且當 m 為 2 時， M^A 為元素周期表的 II 族元素，或是與 1.0 至 2.39 莫耳當量的二異丙基胺、或是與 0.50 至 1.19 莫耳當量的二異丙基胺 $((i-Pr)_2NH)$ 與 0.50 至 1.19 莫耳當量的三乙胺(Et_3N)之混合物接觸，以得到與若有之式(B)化合物： $[(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_2N[CH(CH_3)_2]_2$ (B)之產率相比更高產率的二異丙基胺基-五氯二矽烷，其中 i-Pr 為異丙基且 Et 為乙基；以及部分 B：在具有可表徵沸點的烷二醇二烷基醚中，使氫化鋁鋰($LiAlH_4$)與來自部分 A 的該二異丙基胺基-五氯二矽烷接觸，以得到具有可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷，其中該烷二醇二烷基醚之沸點比二異丙基胺基-二矽烷之沸點高至少 30 攝氏度；以及將該二異丙基胺基-二矽烷與該烷二醇二烷基醚分離，以得到具有對於部分 B 為至少 30%產率及大於或等於 70 面積% (GC)之純度的經純化形式的該二異丙基胺基-二矽烷。

【0121】 態樣 15.如態樣 14 之程序，其中根據如態樣 2 至 7 中任一項之程序執行部分 A；根據如態樣 9 至 13 中任一項之程序執行部分 B；或兩者。

【0122】 態樣 16.一種組成物，其包含藉由如前述態樣中任一項之程序合成的化合物、及該程序之至少一種反應副產物。

【0123】 態樣 17.如態樣 1、5、及 15 中任一項之程序，其中吡啶或三烷基胺為三烷基胺，且三烷基胺為三乙胺、三丙胺、或三丁胺。

【0124】 藉由以下的非限制性實例來進一步說明本發明，並且本發明實施例可以包括以下限制性實例之特徵和限制的任意組合。

【0125】 GC-FID 條件：長度 30 公尺、內徑 0.32 mm 的毛細管柱，並且在該毛細管柱的內表面上含有塗層形式的 0.25 μm 厚固定相，其中該固定相是由苯基甲基矽氧烷所組成。載氣為以每分鐘 105 mm 的流速使用的氮氣。GC 儀是 Agilent 型號 7890A 氣體層析儀。入口溫度為 150°C。GC 實驗溫度分佈係由下列所組成：在 50°C 下浸泡（保持）2 分鐘、以 15°C/分鐘的速率升溫到 250°C、然後在 250°C 浸泡（保持）10 分鐘。

【0126】 GC-MS 儀及條件：藉由電子撞擊離子化及化學離子化氣相層析-質譜法(EI GC-MS 及 CI GC-MS)分析樣品。Agilent 6890 GC 條件包括 DB-1 管柱，具有 30 公尺(m) $\times$ 0.25 公厘(mm) $\times$ 0.50 分厘(μm)膜組態。烘箱程式為在 50°C 浸泡 2 分鐘、以 15°C/分鐘升溫至 250°C、且在 250°C 浸泡 10 分鐘。氮氣載氣係以 1 mL/分鐘之恆流流動且以 50:1 分流注入。Agilent 5973 MSD 條件包括 15 至 800 道耳頓之 MS 掃描範圍、EI 離子化、及使用 5% NH_3 及 95% CH_4 之定制 CI 氣體混合物之 CI 離子化。

【0127】 ^{29}Si -NMR 儀及溶劑：使用 Varian 400 MHz 汞分光計。使用 C_6D_6 做為溶劑。

【0128】 ^1H -NMR 儀及溶劑：使用 Varian 400 MHz 汞分光計。使用 C_6D_6 做為溶劑。

【0129】 IC 儀及樣品明細：藉由置放 0.2 至 0.3 g 於開口式 50 mL 聚

- 丙烯離心管中製備樣品。然後將樣品溶解於 10 mL 甲苯。在通風罩中用 10 mL 去離子水逐滴處理該甲苯溶液（定期手動攪拌以混合甲苯相及水相）。使寬鬆蓋上（以允許通氣）的樣品混合物在罩子中靜置約一小時。然後蓋上樣品且手動攪拌約一分鐘，接著離心。將底部水層之等分試樣過濾穿過 0.45 微米的尼龍膜注射器過濾器且藉由離子層析進行分析。

【0130】 在配備有 0.4 mm × 150 mm AS18-fast 管柱、0.4 微升樣品環路及導電率偵測器之 ICS-5000 離子層析儀上執行陰離子分析。使用 KOH 梯度進行溶析。

-7.0 至 0.0 分鐘	5 mM KOH（平衡）
0 至 1 分鐘	5 mM KOH
1 至 20 分鐘	5 至 20 mM KOH 線性上升
20 至 30 分鐘	20 mM KOH
30 至 31 分鐘	20 至 40 mM KOH
31 分鐘	停止運行
流速=10 微升/min，抑制子=ACES 300，電流=7 mA。用於陰離子 IC 標準的儲備溶液為 SPEX Certiprep ICMIX6-100，批次 21-36VYY。	

【0131】 周圍溫度為約 23°C，除非另外明確說明。

【0132】 實例(Ex.)1：使用 2.21 莫耳當量二異丙基胺進行二異丙基-五氯二矽烷之合成：在 1 升(L)圓底燒瓶中混合六氯二矽烷(HCDS；20.0 毫升(mL)、0.116 mol)及無水己烷(200 mL)。用乾冰將混合物冷卻至-20°C。在機械攪拌器之攪拌下，在近-20°C 下，於 35 分鐘內，添加二異丙基胺(DiPA; 35.8 mL, 0.256 mol)於己烷(100 mL)中的溶液。添加之後，使漿液溫熱至 23°C 且攪拌（濃稠）一夜。添加另一份 100 mL 己烷以稀釋漿液，且將經稀釋之漿液過濾穿過覆蓋有 1 吋厚之矽藻土(CELITE)的 D 型玻料。用 100 mL 己烷沖洗

所得濾餅。收集透明濾液（約 400 mL）。在真空下蒸餾濾液（<1 托）以移除揮發性有機物。回收 28.43 g（73.5%產率）呈透明微黃色液體之粗製二異丙基-五氯二矽烷。

【0133】 實例 2：使用 1.10 莫耳當量之二異丙基胺及 1.10 莫耳當量之三乙胺進行二異丙基-五氯二矽烷之合成：複製實例 1 之程序，不同的是代替於己烷(100 mL)中的 35.8 mL 之 DiPA，使用的是 DiPA(17.9 mL, 0.128 mol)及三乙胺(17.8 mL, 0.128 mol)於己烷(100 mL)中的溶液。透明濾液之量為約 450 mL。在蒸餾移除揮發性有機物之後，回收 29.2 g（75.5%產率）呈透明微黃色液體之粗製二異丙基-五氯二矽烷。

【0134】 實例 3：使用 1.10 莫耳當量之二異丙基胺基鋰進行二異丙基-五氯二矽烷之合成：在 2 L 圓底燒瓶中混合於己烷(92.0 mL; 0.920 mol)及無水己烷(828 mL)中之 10.0 M n-BuLi 溶液。在磁攪拌器之攪拌下，於最高至 40°C 下，在 15 分鐘內，添加 DiPA (129.0 mL, 0.920 mol)。在 23°C 攪拌所得的二異丙基胺基鋰溶液 1 小時。向另一個 2 L 圓底燒瓶中添加 HCDS (144.0 mL, 0.836 mol)及 93.1 mL 己烷。用近 0°C 之一些乾冰冷卻第 2 個燒瓶。在機械攪拌器之攪拌下，以一定供給率壓力供給二異丙基胺基鋰溶液穿過¼吋(0.635 公分(cm))內徑之聚(四氟乙烯)管材進入第 2 個燒瓶中。立即形成白色沉澱物。控制供給率以保持反應溫度低於 40°C。此添加費時 1 小時 15 分鐘。添加之後，將漿液攪拌（濃稠）一夜。然後使用與實例 1 類似的程序過濾漿液且移除揮發性有機物，以得到 199.8 g（71.6%產率）呈透明黃色液體的粗製二異丙基-五氯二矽烷。

【0135】 實例 4：從實例 1 的粗製二異丙基-五氯二矽烷中蒸餾出二異

丙基-五氯二矽烷，以得到包含經純化的二異丙基-五氯二矽烷之餾出液。

【0136】 實例 5：二異丙基胺基-二矽烷之合成：將四乙二醇二甲醚 (TEGDME, 760 mL) 添加至 2 L 圓底燒瓶。用乾冰冷卻 TEGDME 至 0°C，接著在 15 分鐘內在氮封下倒入粉末狀 LiAlH_4 (63.5 g, 1.67 mol) 中。將所得的漿液於 0°C 至 6°C 機械攪拌 30 分鐘，接著在全真空（小於 1 托）下對漿液進行脫氧。用乾冰將 LiAlH_4 之所得漿液冷卻至 -20°C。引入恆流之氮氣以拂掃燒瓶之頂部空間且以中等流率（2,000 mL/小時）透過鼓泡器通氣到空氣中。透過添加漏斗在小於 -10°C 下於 2.5 小時內向燒瓶中添加實例 4 的經蒸餾之二異丙基-五氯二矽烷 (446.5 g, 1.34 mol)。添加之後，使反應混合物溫熱至 23°C，且在恆定的氮氣拂掃下攪拌一夜。然後使用簡單的真空蒸餾裝置在全真空下（小於 1 托），將反應混合物遞增地加熱至 100°C，且收集呈透明無色液體之 141.2 g 粗製二異丙基胺基-二矽烷 (DPDS, 65.4% 產率)。如 GC-FID 所量化，粗製 DPDS 含有 85%（面積）DPDS。分餾粗製 DPDS，以得到具有 ≥ 98 面積% (GC) 純度之經純化 DPDS。

【0137】 實例 6：在小（2 至 6 g）規模的低氯化物 DPDS 上測試若干試劑。在設定量的時間之後，透過 150 mm Vigreux 管柱蒸餾產物，稱重得到產量，藉由 ^1H NMR 分析組成，且提交用於離子層析(IC)分析，以確定經蒸餾之產物的氯化物濃度。所使用的 DPDS 源自具有不同氯化物濃度（580 ppm Cl；及 78 ppm Cl）之兩批 DPDS。結果呈現在下表中。

樣品	[Cl] ₀ (ppm)	[Cl] _F (ppm)	時間 (h)	初始 DPDS (g)	最終 DPDS (g)	試劑之 量	產物 分解
LDA	580	54	0.5	3.01	1.68	0.01 g	否
LDA	78	8	18	6.03	4.38	0.10 g	否
於 TEGDME 中之 0.5 M LDA	580	17	2	3.68	1.30	0.32 g	否
超氫化物	580	2	2	2.45	1.33	1.2 mL	否
NaB(H)Et ₃	580	211	0.5	3.18	1.24	0.5 mL	否
於 TEGME 中之 0.18 M LiAl(H)(O <i>t</i> Bu) ₃	78	6	2	4.04	2.51	2.0 mL	是

[Cl]₀ 為起始氯化物。[Cl]_F 為最終氯化物。「超氫化物」為三乙基硼氫化鋰。「LDA」意謂二異丙基胺基鋰。

【0138】 實例 7：製備一批粗製 DPDS，且其含有氯化物物種做為雜質。粗製 DPDS 之 IC 分析揭露其具有 2752 ppm (約 0.3%) 之高氯化物濃度。所有樣品使用設定為 300 rpm 之磁力攪拌棒進行攪拌。粗製 DPDS 之空白蒸餾(blank distillation)將氯化物濃度降低至 1556±186 ppm。用於該蒸餾之真空為約 10⁻²托。

樣品	[Cl] ₀ (ppm)	[Cl] _F (ppm)	時間 (h)	初始 DPDS (g)	最終 DPDS (g)	最高罐（套 膜）溫度(°C)	試劑之 量
空白	2752	1556± 186	NA	10.00	8.34	63.0 (152)	NA
TEGDME 中之 LDA 漿液	2752	1142	3.1	10.01	8.22	84.6 (148)	0.51 g
TEGDME 中之 LDA 漿液	2752	949±6	3.2	10.01	8.00	82.3 (142)	1.00 g
超氫化物	2752	26	3.2	10.00	8.34	71.2 (172)	2.0 mL

[Cl]₀ 為起始氯化物。[Cl]_F 為最終氯化物。「超氫化物」為三乙基硼氫化鋰。「LDA」意謂二異丙基胺基鋰。「TEGDME」意謂四乙二醇二甲醚。



【0139】 實例 8：將 1.2 克氫化鋁鋰裝入經攪拌的帶夾套燒瓶中的 12 克四乙二醇二甲醚從而形成漿液。將二異丙基胺基氯二矽烷（7.5 克）裝入另一個經攪拌的帶夾套燒瓶中。將兩個帶夾套燒瓶加熱至 60℃。對裝有二異丙基胺基氯二矽烷之燒瓶施加真空(~28 inHg)。將經加熱之漿液緩慢添加至該氯矽烷。觀察到放熱反應，溫度增加至高達 90℃。在塔頂收集到約 1 克材料，其係透過在 0℃ 之帶夾套/盤管冷凝器冷凝。對塔頂材料執行 GC_TCD 分析。所得的混合物含有約 34%二異丙基胺基二矽烷，剩餘組成主要為高沸點材料。

【0140】 實例 9：使用於 51.0 g 之 TEGDME 中形成漿液的 3.69 g 之 LAH（氫化鋁鋰）原位製備這些實驗中所用的 DPDS。將罐設定成冷卻至 -15℃，且當罐達到-5℃時開始向 LAH 漿液添加二異丙基胺基五氯二矽烷 (DPDC)。經約 20 分鐘添加 25 g 之 DPDC。在 DPDC 添加完成後，將罐依次以約 5 分鐘之間隔溫熱至 0、10、及 20℃，且接著在室溫下攪拌 30 分鐘。然後添加氯化物去除劑且在汽提之前將反應混合物攪拌 3 小時。汽提程序期間，將罐依次在全真空下加熱至 50、60、70、80、90、100、及 110℃，承液燒瓶冷卻至-20℃。對於每個樣品，汽提費時約 50 分鐘。來自這些試驗之結果呈現於下表中。

樣品	[Cl] (ppm)	時間 (h)	最高 罐溫 度(℃)	真空 (托)	DPDC (g)	DPDS (g)	放 熱 (℃)	試劑 之量
超氫化物	33	3.5	108	7.0	25.0	3.7	3	4.0 mL
TEGDME 中 之 LDA 漿液	253±15	3.0	108	17.9	25.9	6.21	0	2.16 g

【0141】 將 LAH (10.94 g) 與 156 g 之 TEGDME 混合且冷卻至 -15°C。經 47 分鐘將 74.7 g 之 DPDC 添加至罐，導致罐溫由於放熱反應而升溫至最高溫度 11°C。使罐首先經 5 分鐘升溫至 10°C 且接著經 10 分鐘升溫至 20°C。將該混合物攪拌 30 分鐘。將於環己烷中之 8 mL 的 1.5 M LDA/THF 添加至混合物，導致 2 度之放熱。攪拌罐 3 小時。在最高溫度 110°C 及最高真空 2.3 托下經 70 分鐘發生汽提。每次運行生成約 22 g 產物。這產生分別具有 310 及 286 ppm 氯化物之氯化物濃度的粗製 DPDS 樣品。

【0142】 組合該等餾分(fraction)以得到 44.7 g 的粗製 DPDS，將其組合且接著分餾。將罐初始溫熱至 50°C 而冷凝器及承液器冷卻至 -25°C 且將壓力降低至 30 托。使加熱流體溫度上升至 60°C 而同時壓力降低至 22 托，從而引起粗製混合物回流。當罐溫讀取為 57°C 且壓力讀取為 19 托時，前餾分 (forecut) 餾出。收集到 8 克材料。當罐溫讀取為 78°C 且壓力讀取為 19.7 托時，收集產物餾分。收集到 13 g 產物。剩餘的 23.7 g 材料被聲稱為罐。每種餾分的氯化物濃度如下：前餾分 40 ppm，產物餾分 54 ppm，及底餾分 727 ppm。

【0143】 以下的申請專利範圍係以引用方式併入本文中，並且用語「請求項」可以用語「態樣」取代。本發明之實施例也包括這些產生的有編號態樣。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種合成二異丙基胺基-五氯二矽烷之程序，該二異丙基胺基-五氯二矽烷具有式(A)：



該程序包含：

在烴媒介物中，使六氯二矽烷($\text{SiCl}_3\text{SiCl}_3$)與二異丙基胺基的來源接觸，以得到與若有之式(B)化合物： $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NSiCl}_2\text{SiCl}_2\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ (B) 之產率相比更高產率的式(A)化合物，其中該二異丙基胺基的來源相對於該六氯二矽烷為 0.50 至 1.19 莫耳當量的金屬二異丙基胺化物 $[(i\text{-Pr})_2\text{N}]_m\text{M}^A$ ，其中 $i\text{-Pr}$ 為異丙基且其中下標 m 為 1 或 2，其中當 m 為 1 時， M^A 為元素週期表的 I 族元素，且當 m 為 2 時， M^A 為元素週期表的 II 族元素，或者，該二異丙基胺基的來源為 1.0 至 2.39 莫耳當量的二異丙基胺 $((i\text{-Pr})_2\text{NH})$ ，或者，該二異丙基胺基的來源為 0.50 至 1.19 莫耳當量的二異丙基胺 $((i\text{-Pr})_2\text{NH})$ 與 0.50 至 1.19 莫耳當量的吡啶或三烷基胺(烷基 $_3\text{N}$) 的混合物，其中每個烷基獨立地為 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ 烷基。

2. 如請求項 1 之程序，其中將該金屬二異丙基胺化物使用來做為該接觸步驟中的該二異丙基胺基之來源，並且 m 為 1 且 M^A 為鋰、鈉、或鉀；或者 m 為 2 且 M^A 為鎂或鈣；且其中式(A)化合物之產率為大於或等於 30%。
3. 如請求項 1 之程序，其中將 1.0 至 2.39 莫耳當量之該二異丙基胺 $((i\text{-Pr})_2\text{NH})$ 使用來做為該接觸步驟中的該二異丙基胺基之來源，並且式(A)化合物之產率為大於或等於 30%。

4. 如請求項 1 之程序，其中將該二異丙基胺與吡啶或三烷基胺之該混合物使用來做為該接觸步驟中的該二異丙基胺基之來源，並且該二異丙基胺之莫耳當量為 0.9 至 1.1 且該吡啶或三烷基胺之莫耳當量為 0.9 至 1.1，兩者均為相對於該六氯二矽烷而言，且其中式(A)化合物之產率為大於或等於 30%。
5. 如請求項 1 之程序，其中在該烴媒介物中該六氯二矽烷($\text{SiCl}_3\text{SiCl}_3$)與該二異丙基胺基之來源的該接觸是藉由將該二異丙基胺基之來源添加至該六氯二矽烷來進行的。
6. 如請求項 2 至 5 中任一項之程序，其中該程序產生固體的反應副產物，且該程序進一步包含將該二異丙基胺基-五氯二矽烷與該固體反應副產物分離，以得到包含於該烴媒介物中之該二異丙基胺基-五氯二矽烷的溶液，該溶液不含該固體反應副產物。
7. 如前述請求項中任一項之程序，其進一步包含步驟(a)或(b)：(a)將該烴媒介物與該二異丙基胺基-五氯二矽烷分離，以得到濃縮形式的該二異丙基胺基-五氯二矽烷；或(b)進一步包含將該烴媒介物與該二異丙基胺基-五氯二矽烷分離，以得到濃縮形式的該二異丙基胺基-五氯二矽烷，且將該二異丙基胺基-五氯二矽烷自其濃縮形式蒸餾出，以得到具有至少 50%產率及大於或等於 90 面積% (GC)之純度的經純化形式的該二異丙基胺基-五氯二矽烷。
8. 一種合成二異丙基胺基-二矽烷之程序，該二異丙基胺基-二矽烷具有式(I)： $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NSiH}_2\text{SiH}_3$ (I)，該程序包含：

在具有可表徵沸點的溶劑中，使金屬鋁氫化物與二異丙基胺基-五

- 氯二矽烷接觸，以得到具有可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷，其中該金屬鋁氫化物之金屬為元素週期表之 I 族或 II 族元素，並且該溶劑之沸點為至少 90°C 且比二異丙基胺基-二矽烷的沸點高至少 10 攝氏度；及

將該二異丙基胺基-二矽烷與該溶劑分離，以得到具有至少 30% 產率及大於或等於 70 面積% (GC) 純度的經純化形式之該二異丙基胺基-二矽烷。
- 9. 如請求項 7 之程序，其中該溶劑為烷二醇二烷基醚(alkylene glycol dialkyl ether)，且該烷二醇二烷基醚為四乙二醇二(C₁-C₄)烷基醚、丙二醇二(C₄-C₈)烷基醚、乙二醇二(C₄或 C₈)烷基醚、或其任二者或更多者之組合。
- 10. 如請求項 7 之程序，其中該程序包含：在具有可表徵沸點的溶劑中，使金屬鋁氫化物與雙(二異丙基胺基)-五氯二矽烷接觸，以得到具有比該溶劑之沸點高至少 10°C 之可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷；添加第二溶劑，該第二溶劑之可表徵沸點比該二異丙基胺基-二矽烷之沸點高至少 10°C；將該溶劑與該二異丙基胺基-二矽烷及該第二溶劑分離；以及接著將該二異丙基胺基-二矽烷與該第二溶劑分離，以得到具有至少 30% 產率及至少 70 面積% (GC) 純度的經純化形式之該二異丙基胺基-二矽烷。
- 11. 一種合成二異丙基胺基-二矽烷之程序，該二異丙基胺基-二矽烷具有式 (I)：[(CH₃)₂CH]₂NSiH₂SiH₃ (I)，該程序包含部分 A 及部分 B：

部分 A：

在烴媒介物中，使六氯二矽烷(SiCl₃SiCl₃)與相對於該六氯二矽烷為 0.50 至 1.19 莫耳當量的金屬二異丙基胺化物[(i-Pr)₂N]_mM^A 接觸，其中下

標 m 為 1 或 2，其中當 m 為 1 時， M^A 為元素周期表的 I 族元素，且當 m 為 2 時， M^A 為元素周期表的 II 族元素，或是與 1.0 至 2.39 莫耳當量的二異丙基胺、或是與 0.50 至 1.19 莫耳當量的二異丙基胺((i-Pr)₂NH)與 0.50 至 1.19 莫耳當量的三乙胺(Et₃N)之混合物接觸，以得到與若有之式(B)化合物： $[(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_2N[CH(CH_3)_2]_2$ (B)之產率相比更高產率的二異丙基胺基-五氯二矽烷，其中 i-Pr 為異丙基且 Et 為乙基；及

部分 B：

在具有可表徵沸點的烷二醇二烷基醚中，使氫化鋁鋰(LiAlH₄)與來自部分 A 的該二異丙基胺基-五氯二矽烷接觸，以得到具有可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷，其中該烷二醇二烷基醚之沸點比二異丙基胺基-二矽烷之沸點高至少 30 攝氏度；以及

將該二異丙基胺基-二矽烷與該烷二醇二烷基醚分離，以得到具有對於部分 B 為至少 30%產率及大於或等於 70 面積% (GC)之純度的經純化形式的該二異丙基胺基-二矽烷。

12. 如請求項 10 之程序，其中根據如請求項 2 至 6 中任一項之程序執行部分 A；根據如請求項 8 或 9 之程序執行部分 B；或者，根據如請求項 2 至 6 中任一項之程序執行部分 A 並且根據如請求項 8 或 9 之程序執行部分 B。
13. 一種組成物，其包含藉由如前述請求項中任一項之程序合成的化合物及該程序之至少一種反應副產物。
14. 如請求項 1 及 4 中任一項之程序，其中該吡啶或三烷基胺為三烷基胺，且該三烷基胺為三乙胺、三丙胺、或三丁胺。

15. 如請求項 7 至 11 中任一項之程序，其進一步包含將 i)金屬氫化物或 ii)金屬胺化物鹽與所合成之該二異丙基胺基二矽烷組合。
16. 如請求項 14 之程序，其中該金屬氫化物為參-(三級丁氧基)-氫化鋁鋰、三乙基硼氫化鋰、或三乙基硼氫化鈉，且該金屬胺化物為二異丙基胺基鋰。
17. 一種用於降低胺基矽烷中的氯化物含量的程序，該程序包含：

將 i)金屬氫化物或 ii)金屬胺化物鹽與包含胺基矽烷及氯化物物種的胺基矽烷組成物組合，以產生該胺基矽烷與藉由該金屬氫化物或該金屬胺化物鹽與該氯化物物種之反應所形成的反應產物之混合物；及

將該胺基矽烷與該反應產物分離。
18. 如請求項 16 之程序，其中該金屬氫化物經組合且其中該金屬氫化物包含硼或鋁。
19. 如請求項 17 之程序，其中該氫化物為參-(三級丁氧基)-氫化鋁鋰、三乙基硼氫化鋰、或三乙基硼氫化鈉。
20. 如請求項 16 之程序，其中該金屬胺化物鹽經組合且其中該金屬胺化物為胺基鋰鹽。
21. 如請求項 19 之程序，其中該胺基鋰鹽為二異丙基胺基鋰。
22. 如請求項 17 或 18 中任一項之程序，其中該金屬胺化物鹽與溶劑組合。
23. 如請求項 19 之程序，其中該溶劑為四乙二醇二甲醚。
24. 如請求項 16 至 19 中任一項之程序，其中該胺基矽烷為胺基二矽烷。
25. 如請求項 23 之程序，其中該胺基二矽烷為二異丙基胺基二矽烷且該分離是藉由蒸餾進行的。

26. 一種合成二異丙基胺基-二矽烷之程序，該二異丙基胺基-二矽烷具有式

(I)： $[(CH_3)_2CH]_2NSiH_2SiH_3$ (I)，該程序包含：

使金屬鋁氫化物與二異丙基胺基-五氯二矽烷接觸，以形成具有可表徵沸點的二異丙基胺基-二矽烷，其中該金屬鋁氫化物之金屬為元素週期表中的 I 族或 II 族元素，其中該接觸是在真空下及使該二異丙基胺基-二矽烷在形成後揮發的溫度下進行；以及

藉由蒸餾使該二異丙基胺基-二矽烷在形成後與未反應的二異丙基胺基-五氯二矽烷及該金屬鋁氫化物分離，其中該蒸餾與該二異丙基胺基-二矽烷的該形成係同時進行。

27. 如請求項 25 之程序，其中該接觸是在至少 90°C 之溫度下進行。