

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6175439号
(P6175439)

(45) 発行日 平成29年8月2日(2017.8.2)

(24) 登録日 平成29年7月14日(2017.7.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 21/082 (2006.01)

C O 1 B 21/082

C

請求項の数 12 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-534723 (P2014-534723)
 (86) (22) 出願日 平成24年10月4日(2012.10.4)
 (65) 公表番号 特表2014-528898 (P2014-528898A)
 (43) 公表日 平成26年10月30日(2014.10.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/058764
 (87) 国際公開番号 W02013/052673
 (87) 国際公開日 平成25年4月11日(2013.4.11)
 審査請求日 平成27年10月2日(2015.10.2)
 (31) 優先権主張番号 61/544,468
 (32) 優先日 平成23年10月7日(2011.10.7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591036572
 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
 ブール・レテュード・エ・レクスプロワタ
 シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
 ード
 フランス国、75007 パリ、カイ・ド
 ルセイ 75
 (74) 代理人 100090398
 弁理士 大淵 美千栄
 (74) 代理人 100090387
 弁理士 布施 行夫
 (72) 発明者 リッター コール ジェイ.
 アメリカ合衆国 18045 ペンシルベ
 ニア州 イーストン ジョン ストリート
 2650

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 濃縮相によるトリシリルアミンの製造のための装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トリシリルアミンを調製する方法であって、

- (a) 反応容器に溶媒を添加すること、
- (b) 前記溶媒にモノハロシランを添加して溶液を形成すること、
- (c) 前記溶液に無水アンモニアを添加して反応混合物を形成すること、
- (d) 前記反応混合物中においてトリシリルアミンを形成すること、
- (e) 前記反応混合物からシリルアミンを分離すること、及び
- (f) 前記シリルアミンを精製すること

を含み、

前記溶媒がモノハロシラン、アンモニア、並びにモノハロシラン及びアンモニアの反応混合物から形成される生成物、並びにトリシリルアミンと反応しない方法。

【請求項 2】

前記モノハロシランを溶媒中に濃縮して溶液を形成する前に溶媒の温度を調節することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記反応容器が 2 気圧以下の気圧で維持される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記モノハロシランが、モノフルオロシラン、モノクロロシラン、モノブロモシラン及びモノヨードシランからなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記モノハロシランがモノクロロシランである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記溶媒の温度が 70 ～ 78 に調節される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 7】

前記溶媒の温度が 50 ～ 20 に調節される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

前記溶媒の蒸気圧とトリシリルアミンの蒸気圧との比が 1 : 5 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記溶媒が、トリシリルアミンとの比で 10 : 1 以上の蒸気圧を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記溶媒が一酸素含有エーテル、エーテル、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素からなる群より選ばれる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

モノハロシランと無水アンモニアとのモル比が 1.05 : 1 ~ 3 : 1 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記溶媒がアニソールである、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶媒中でのシリルアミン、特にトリシリルアミンを合成するバッチ法に関する。本発明は、シリルアミンを高効率で合成するのに適した反応条件を実現するプロセスに関する。対象となる主要なシリルアミンはトリシリルアミンである。商業的規模の量でのジシリルアミンの製造も本発明の範囲内である。

【背景技術】

【0002】

トリシリルアミン（「TSA」）は半導体の製造に有用な分子である。トリシリルアミンは、一旦製造されると安定であるが、過剰な反応条件下では分解し、副産物を生成しやすい。特許文献 1 において、基板の入った CVD 反応チャンバーにトリシリルアミンとアンモニアとを供給することにより、この基板上に安定な窒化シリコン膜が形成されることが実証されている。

【0003】

非特許文献 1 において、塩化シリルとアンモニアとの反応により、トリシリルアミンを調製するバッチ法についての論考がなされている。非特許文献 1 には、トリシリルアミンの収率が、混合方法及び反応物の純度によって変化したとの報告がある。それによると、塩化シリルの入った 1 リットルのバルブ（bulb）へと下方からアンモニアを導入することにより、反応物をガス相において混合した。非常にゆっくりとガス状のアンモニアを導入した後、反応バルブとその内容物は 15 分間室温のまま保持された。混合を行うとすぐに多量の白い固体がバルブの壁面に析出した。生成物は取り除かれ、トリシリルアミンが回収された。このプロセスの収率は、理論量のトリシリルアミンに対して約 77 % であった。

【0004】

このバッチ反応プロセスでは、モノハロシランの全量を反応容器に入れる。バッチサイズは、この初期投入量と上記容器のサイズによって制限される。その後、アンモニアガスをゆっくりとフラスコへと添加する。モノハロシラン及びアンモニアの初期濃度並びに容器中での乱流混合効率（efficiency of turbulent mixing）によって、容器内での反応条件を変化させる。混合は、容器のサイズ、及びもし採用するのであれば機械混合装置の効

10

20

30

40

50

率の影響を受ける。加えて、バッチプロセス中、生成したシリルアミンは、同じく反応の生成物であるハロゲン化アンモニウムと接触する。塩化アンモニウム等のハロゲン化アンモニウムは触媒であり、T S A をシラン及び他の分解生成物へと不均化させてしまい、T S A の収率を低下させる。ハロゲン化シリルとアンモニアの反応は熱を生成し、これにより閉鎖系反応容器における分解条件が悪化する。

【 0 0 0 5 】

特許文献 2 は、シリルアミンを合成するための管状のガス相流反応器 (tubular flow gas phase reactor) 及びプロセスに関するものであり、高い収量効率で大量のシリルアミンを製造することが見出されている。この反応器は、栓流装置と層流装置に見られる特性を兼ね備えている。この特性の組合せにより、大量かつ高効率でシリルアミンが合成される。対象となる主要なシリルアミンはトリシリルアミンである。商業的規模の量でのジシリルアミンの製造もこの発明の範囲内である。このプロセスは、ハロゲン化アンモニウムを大量に生成するので、各製造バッチを行うごとに反応管を開放し、清掃を行う必要がある。これは、非常に面倒なプロセスであり、かなりの時間の休止につながる。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 7 , 1 9 2 , 6 2 6 号

【 特許文献 2 】 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 3 1 0 4 4 3 号

【 非特許文献 】

20

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 J. Am. Chem. Soc., 88:1, 37 (1996)

【 発明の概要 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、T S A を合成する濃縮相バッチプロセスであって、(a) 反応容器に溶媒を添加すること、(b) その溶媒を冷却すること、(c) その溶媒中でモノハロシランを濃縮して溶液を形成すること、(d) その溶液に無水アンモニアを添加して反応混合物を形成すること、(e) その反応混合物から、シリルアミン、過剰量のモノハロシラン及びT S A を分離すること、及び(f) そのシリルアミンを精製してT S A を得ることを含む、プロセスに関する。

30

【 0 0 0 9 】

過剰量のモノクロロシラン (「 M C S 」) 等のモノハロシランと、アンモニアとの濃縮相反応は、M C S の場合には塩化アンモニウム (「 N H ₄ C l 」) 塩であるハロゲン化アンモニウム塩を同時に製造しながら、T S A の生成が迅速に行われることから有益である。この塩は、溶媒と共にスラリーとして反応ゾーンに局在化している。この手法では、塩化アンモニウム塩が分散する熱伝達媒体として働く高沸点溶媒を用いるのが好ましく、下流で生成物を取り除く際に塩の生成が避けられる。この手法の一般的な利点は、濃縮相にT S A を生成した後、反応スラリーからこの生成物を真空ストリップングし、不要な塩 / 溶媒スラリーを反応容器から排出することにあり、その後、別のバッチ合成に備えて、反応器に溶媒、及び過剰量の液化モノハロシランを入れることができる。この濃縮相プロセスにおいては、反応の副産物である塩化アンモニウム塩が溶媒中のスラリーとして除去されるので、反応器を次のバッチ運転の前に清掃する必要がない。

40

【 0 0 1 0 】

この濃縮相反応スキームは以下の利点を有する。

A 溶媒中におけるアンモニアとモノハロシランとの低温濃縮相反応により、比較的短時間にT S A の生成が促進される。

B アニソール (メトキシベンゼン) 等の適切な溶媒により、M C S 試薬の蒸気圧降下 / 沸点上昇がもたらされ、これにより液化M C S の形成及び濃縮相における好適な中間生成物であるジシリルアミン (「 D S A 」) の反応速度を促進する。

C 溶媒が、反応混合物において、副産物である不要な塩の大部分を分散し局在化させる

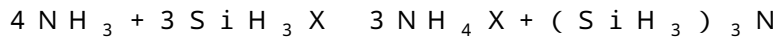
50

均一な熱伝達媒体として働く。

D 生成物の収集において、さらに下流で反応し得る部分置換シリルアミン (D S A 等) を抑制する。

【 0 0 1 1 】

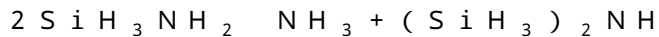
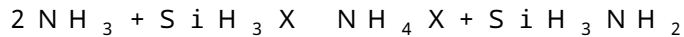
完全な反応は、



である。

【 0 0 1 2 】

本発明のシリルアミンは、下記の反応順序に従って製造されと考えられる。



式中、Xは、Cl、F、Br、Iである。

【 0 0 1 3 】

以下、添付の図面を参照して、本発明の実施形態を詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】シュレンク管を用いた本発明の濃縮相反応器の簡易概略図である。

【図 2】バル反応容器 (Parr reactor vessel) を用いた本発明の濃縮相反応器の簡易概略図である。

【図 3】実験例 8 における、温度及び圧力対時間のグラフを示す図である。

【図 4】実験例 9 における、温度及び圧力対時間のグラフを示す図である。

【図 5】実験例 1 1 における、温度及び圧力対時間のグラフを示す図である。

【図 6】実験例 1 2 における、温度及び圧力対時間のグラフを示す図である。

【図 7】実験例 1 3 における、温度及び圧力対時間のグラフを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

本発明の方法は、一般的には、以下を含む：

反応器に適切な溶媒 (アニソール、高沸点エーテル、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素等) を入れること；

溶媒又は溶媒混合物 (1 つ又は複数の溶媒) を 1 0 0 ~ - 7 8 の温度範囲に調節すること；

(系中に添加されるアンモニアの最終量に対して) 約 5 モル % ~ 約 3 0 0 モル % の範囲で過剰量のモノハロシランを濃縮すること；

ポリシラザン及びシランの生成、ならびに溶媒と反応物が反応することによる不要物の生成のいずれも引き起こすことがないような速度で、液面より下の位置にある 1 つ又は複数の浸漬管 / スパージ管を通して、前記溶液に無水アンモニアを添加すること； (前記溶液にアンモニアを添加する速度に影響する因子としては、特に限定されないが、溶媒の体積、モノハロシランの濃度、溶媒反応混合物の温度、混合効率及び反応容器からの熱伝達速度が挙げられる。中規模のバッチ反応におけるアンモニアの好ましい添加速度は、約 1 0 0 m g / 分 ~ 5 g / 分である。より大規模な製造バッチでは、この添加速度はバッチサイズに応じたものであり、そのためサイズに比例して大きくなると考えられる。アンモニアの添加の際の反応溶媒の温度は、約 7 0 から、溶媒及び反応物溶液の凝固点をちょうど上回る温度であることが好ましい。)

反応溶液から反応生成物を分離すること； (好ましい分離方法としては、生成物混合物の真空ストリッピング又は蒸留が挙げられる。これらの分離方法は、アンモニアの全量を一度に添加した後、減圧下で濾過を行い、生成物 (複数の場合もあり) を含む留出物を低温のクライオトラップ (cryotrap) を用いて捕集することにより行ってもよい。反応混合物の温度が、真空ストリッピング中に上昇してもよい。パイロットスケールのバッチでは、真空ストリッピング中に、反応混合物の温度は約 1 0 0 まで上昇した。)

10

20

30

40

50

生成物を精製して純粋なアミノシランを得ること；（好ましいアミノシランはT S Aである。好ましい精製プロセスは分留又は蒸留である。）及び

不要な塩化アンモニウム塩を溶媒中に混合して、該溶媒中に固体を懸濁又はスラリー化し、ドレーン又は圧力によってこの不要ストリームを反応器から移動させること（上記反応器は、別のバッチ合成のために再充填することができる）。

【0016】

好ましい実施形態においては、アニソールが溶媒であり、アンモニアに対して約20モル%～約50モル%過剰量のモノハロシランを用い、反応温度は約10～約60である。好ましい実施形態においては、上記モノハロシランはM C Sである。

【0017】

アンモニアの好ましい添加プロセスは、溶液中でアンモニアとM C Sとを反応させ、溶液より上のヘッドスペースにおいてあらゆる気相反応を制限することである。これにより、反応容器の露出面上及び低温トラップ（cryogenic trap）等の反応容器の下流において、塩化アンモニウムが増大するのを避けることができる。下流の貯蔵容器中に含まれる塩化アンモニウム塩を「下流塩」と称する。

【0018】

溶媒アスペクト比は、溶媒（液面）の高さを反応器の内径で除したものであると定義され、アンモニア又は中間生成物のジシリルアミン（D S A）が、溶媒とヘッドスペースとの界面で、液体表面を突破しなければならない経路に関して重要である。

【0019】

上記アスペクト比の下限値は、重要なものではないが、特定の反応器において、溶媒、M C S濃度、温度及び圧力等のパラメーターを考慮しつつ、無水アンモニアのガス流速／供給速度を設定するための、経験に基づいた指針とする。

【0020】

反応器の好ましい操作は、アンモニアの全量が溶液中でM C Sと反応し、溶液を脱出して溶媒表面より上のヘッドスペースへと入るアンモニアガスがないように、アンモニアガスの供給速度を調節することで達成される。より良いガス分散方法、より良い混合、より高い溶媒アスペクト比により、アンモニアガスの流速をより高くすることができ、これにより処理時間を速くすることができる。

【0021】

上記プロセスの好ましい温度範囲は、約-55～約60である。一般的に、反応プロセスの操作温度の下限値は溶媒中におけるM C Sの融点であり、温度上限値は生成物の分解及びプロセスの効率の低下を避けるため等といった作業条件に従って決定される。アニソールの場合、添加されるM C Sの量によって、アニソールの融点である-37.3未満に大きく融点が降下する。特定の溶媒中での所定濃度のM C Sの融点は、当業者によって過度の実験を行うことなく容易に決定される。

【0022】

本発明の溶媒は、熱輸送媒体及びT S Aの生成中に形成される塩化アンモニウムを分散する媒体として作用する。この溶媒は、下記の性質を全て有していなければならない。

出発物質、中間生成物又は最終生成物と反応せず、かつ

蒸留物／生成物の最適な回収を可能にする沸点又は蒸気圧を有する。

【0023】

所定の温度における溶媒の蒸気圧とT S Aの蒸気圧との比は、溶媒からの反応生成物の真空ストリップングを容易にする観点から、約1：5以下、好ましくは約1：10以下である。本明細書中、1：10の蒸気圧比は、1：5の蒸気圧比よりも小さいと見なされる。反対に、100：1の蒸気圧比は、10：1の蒸気圧比よりも大きいと見なされる。好ましい実施形態においては、上記溶媒はアニソールであり、約20～約40の温度において、アニソールとT S Aとの蒸気圧の比は3.5：31.5であり、これは約1：90に等しい。上記蒸気圧の比は、真空ストリップング又は蒸留によって溶媒からT S A及びD S Aを取り除く分離効率の重要な指標である。D S A及びT S Aの蒸気圧に比して低い

10

20

30

40

50

蒸気圧を有する溶媒を使用すると、反応溶媒からのD S A及びT S Aの真空ストリッピング並びにD S A生成物及びT S A生成物の収集が容易になる。

【0024】

一方、D S A及びT S Aの蒸気圧に比して高い蒸気圧を有する溶媒を使用すると、D S A及びT S Aから溶媒を除去するのが容易になり、沸点が低く蒸気圧が高い上記溶媒は収集しない貯蔵容器内に、濃縮したD S A生成物及びT S A生成物が残る。その後、収集されたD S A生成物及びT S A生成物は、本明細書及び文献に開示されるような標準的な方法によって更に精製することができる。

【0025】

適切な溶媒としては、非プロトン性溶媒、非酸性（ルイス酸性）溶媒及び強い水素結合を形成しない溶媒（水素結合の元となるN - H）が挙げられる。溶媒は、高沸点一酸素含有エーテル（mono-oxygenated ethers）からなる群から選ばれることが好ましく、そのエーテルの例は、特に限定されないが、R - O - R'（式中、R及びR'は同一でも異なってもよく、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を表す）である。本発明のプロセスにおいては、溶媒の混合物が適切である。好ましい溶媒の沸点ひいては蒸気圧は、T S Aに比して高くても低くてもよい。実施例においては、T S Aに対して少なくとも約1 : 10の蒸気圧比（溶媒 : T S A）を有する溶媒が選ばれ、これにより溶媒の移動を殆ど行うことなく、T S Aを容易に真空ストリップすることができた。例えば、25でT S Aは315 torrの蒸気圧を有し、アニソールは同温度で3.5 torrの蒸気圧を有する。

【0026】

実施例では、数種類の溶媒を使用した。好ましい溶媒はアニソールである。本発明において有用な溶媒としては、特に限定されないが、アニソール、m - キシレン、トルエン、オルト - キシレン；ジ - n - ブチルエーテル、ジ - t - ブチルエーテル、ジ - sec - ブチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、メトキシベンゼン、ジオキサン（2つの酸素を含む環状エーテル）といった高沸点エーテルが挙げられる。上述のように、高揮発性のエーテルは、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフランと同様の働きをすることができる。すなわち、後者のエーテルは、沸点及び蒸気圧が近いことから、T S Aからの分離がより困難となる。高沸点エーテルがより好ましく、ヘプタン、デカン、スクワラン、スクワレン、シクロヘキサン、環状炭化水素及び縮合環式炭化水素等の脂肪族炭化水素、トルエン、（メタ -、オルト - ）キシレン、0より低い融点を有する縮合芳香族化合物等の芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の混合物も本発明の範囲内である。

【実施例】

【0027】

実施例1

シュレンク管反応器を用いた合成（図1）

【0028】

内部熱電対プローブ15（外径1/8"のステンレス鋼製、T型）、外径1/8"のステンレス鋼製のアンモニアスパージ管18及び外径1/4"のHDPE管類を備えた250 mLのシュレンク管19に、窒素下で、100 mLの無水アニソールを入れた。このシュレンク管を温度制御槽に入れた。スパージ管の端部を液面より上に上げ、溶媒を-35まで冷却した（アニソールの凝固点は-37である）。その後、マグネティックスターラーバー17で溶媒を攪拌しながら、ヘッドスペースの窒素を、真空下でシュレンク管から除去し、最終的な圧力を1 torrより低くした。その後、上記反応管を閉じた状態で、圧力900 torrのMCS（26.4 g、397ミリモル）の入った7.8 L（内部容積）の炭素鋼製シリンダー25を近接したU字トラップ（図示しない）へと（チューブ27を介して）濃縮した。そして、シュレンク管の上に位置する弁アダプター29（図1参照）を開き、U字トラップ中のMCSを周辺温度まで温め、反応管19へと濃縮した。この反応管を更に-60まで冷却し、内部圧力はおよそ63 torrまで低下した（溶液を更に-65まで冷却すると、溶媒の凝固を引き起こした）。その後、反応管を-45まで温め、室内窒素（house nitrogen）流を数分間添加してスパージ管18

からMCSを全て除去した(内部圧力は、この間に510 torrまで上昇した)。アンモニアシリンダー10(393ミリモル、6.7gのNH₃を含む440cc sslb、内部圧力はおよそ100 psig)を開き、弁12へと加圧した。内部ガスパージは、浮子式流量計(rotameter)(14、Cole-Parmer社の65-mm correlated flow meter、Aluminum with SS float; PN:EW-32044-06)を調節することにより、低い設定に弱めた(およそ80%流量低下)。そして、無水アンモニアの供給を24の閉弁及び12の開弁によって開始した。アンモニアの圧力及び流速は、11及び14を操作することにより調節した(FM設定(FM setting at)50)。スパージ管を、MCS/アニソール溶液16中へと素早く沈めると、白い析出物がすぐに形成された。

10

【0029】

渦のない溶媒液面の中央にNH₄Cl塩の塊が生成したこと以外は、添加プロセスは全体として順調に進んだ。添加の終了に向かって、ガスの貫流が何度か観察された。ヘッドスペースにおいては塩の生成は殆ど観察されず、クライゼンアダプター20の上部では実質的に塩は観察されなかった。シュレンク管を定期的に上記槽(図示しない)から出し、振とうすることにより、反応ゾーンにおける塩化アンモニウムを破壊した。この操作を行う際には常に、アンモニアの供給速度は低下させた(FM設定10)。アンモニア流を停止してから20分後に、動的真空下で、約-30(溶媒トラップ)及び約-196(TSA、MCS、シラントラップ)に冷却した2つのU字トラップ(図示しない)により揮発性成分(すなわち、水素化物(hydrides))を真空ストリッピングした(水素化物の除去中、シュレンク管は約-30~約-10)。合計16.74gの水素化物混合物が-196のトラップで収集され、他方のトラップでは5mLより少量の溶媒が収集された。前者のトラップの内容物を440ccのステンレス鋼製レクチャーボトル(「SSLB」、図示しない)へと濃縮し、後に分別濃縮によって精製するまで、冷凍庫に保存した(温度はおよそ-23)。塩の大部分はシュレンク反応管に残っており、トラップ中の塩の量は約1グラムに満たないにもかかわらず、水素化物混合物を一旦除去すると、かなりの量の塩化アンモニウムがトラップに残っていた。-78及び-196に冷却された2つのトラップへと分別濃縮することによる後の精製によって、170mgの残渣がSSLBに残っていることがわかった。合計6.8gのTSA(63.4ミリモル)が前者のトラップに保持されており、後者トラップの内容物はSSLBへと戻した。TSAの収率は、反応に「消費された」アンモニアの量を基準として、74.4%(GC-MS分析により確認された純度98.8%)であり、全水素化物の回収率は90+% (シリコン含量を基準とする)であった。精製したTSAの分析においては、溶媒分解物の混入は認められなかった。

20

30

【0030】

実施例2

600ccのパル反応器を用いた合成(図2)

600ccのパル反応器100に、窒素下で、200mLの無水アニソール106を入れた。(反応装置を図2に示す)。この反応器を氷槽で冷却し(図示せず)、窒素を真空下で除去した。モノクロロシラン(65.7g、987ミリモル、200モル%過剰)を、浸漬管101を介して反応器へと入れた。反応器の内部圧力は、0でおよそ900 Torrであった。次いで、流量計111及びチューブ107を介して供給される窒素で浸漬管をパージし、そのライン及び浸漬管を清掃した。この浸漬管を介して、無水アンモニアをすぐに反応器へと添加した。全ての試薬の添加及び反応時間を通して、反応器を、攪拌ロッド102を用いて250rpmの速度で攪拌した。温度及び圧力を、内部K型熱電対103及び0~60 psig圧力計104によってモニターした。無水アンモニア(7.5g、440ミリモル)を140mg/分の速度で、54分間、アンモニアシリンダー110(393ミリモル、6.7gのNH₃を含む440ccのsslb、内部圧力はおよそ100 psig)から流量計109及び弁108を介して、反応器へと添加した。反応混合物を0で更に45分間攪拌し、揮発分を動的真空下で取り除いた。生成物ガスを

40

50

、 - 35 に冷却された溶媒トラップ（U型トラップ）の下流に位置する、 - 196 に保持されたU型トラップ（図示せず）にて収集した。溶媒トラップでは、2 mLよりも少量の溶媒が収集された。生成物混合物を、440 ccのステンレス鋼製レクチャーボトルへと移し、内容物を - 78 及び - 196 に冷却された2つのU型トラップを用いた分別濃縮により精製した。 - 78 のトラップの内容物は9.84 gのTSA（92ミリモル、収率83%）を含んでおり、 - 196 のトラップの内容物は過剰量のMCS及び微量のシランを含んでいた。

【0031】

実施例3～実施例7は、表1に記載の条件で、実施例2の手順に従って行った。各実施例の収率は表1に記載する。

【0032】

初めの運転はガラス製反応器中で行い、残りは600 ccの撹拌バル反応器中で行った。灰色の欄は、かなりの量の溶媒（トルエン）を含み得る生成物の収率を示している。

【0033】

【表1】

表1 実施例1～実施例7の概要

	実験番号						
	1	2	3	4	5	6	7
溶媒	アニソール	アニソール	アニソール	トルエン	トルエン	m-キシレン	アニソール
溶媒 (mL)	100	200	200	200	200	200	200
MCS (g)	26.4	54. E	54. 26	54. 0	47. 52	58. 14	65. 7
MCS濃度 (g/mL)	0. 264	0. 273	0. 271	0. 270	0. 238	0. 291	0. 329
MCSの過剰量 (モル%)	55%	25%	140%	163%	88%	150%	200%
消費されたNH ₃ (g)	5. 80	14. 91	7. 70	7. 00	8. 60	7. 90	7. 50
溶媒のアスペクト比	2:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:9	1:1
運転時間 (分)	63	142	120	86	49	80	54
NH ₃ 供給速度 (g/分)	0. 092	0. 105	0. 064	0. 081	0. 176	0. 099	0. 139
反応温度 (°C)	-30	-25 ~-30	-25	-35	-38	-30	0
塩濃度 (g/mL)	0. 137	0. 184	0. 091	0. 082	0. 101	0. 093	0. 088
TSA (g)	6. 80	15. 90	8. 65	6. 26	3. 60	4. 60	9. 84
収率 (アンモニア基準)	74%	68%	71%	58%	27%	38%	83%
下流での塩 (%)	< 5% / n	13%	3%	0%	0. 1%	0. 8%	2. 3%

【0034】

下記実施例4及び実施例5では、収率及びモルパーセントの水素化物回収結果は、残留溶媒の汚染を含む可能性がある。「下流での塩 (%)」は、各実験例で、クライオトラップにて収集された塩化アンモニウムの、最大計算量（理論量）に対する重量パーセントを示す。

【0035】

反応物は、反応条件を最適化して、生成物の分解並びに合成副産物、特にシラン及びシラザンポリマーの形成を引き起こし得る発熱反応からの熱の蓄積といった過剰な反応条件を避ける方法で接触する。例えば、このプロセスによると、反応の副産物であるハロゲン化アンモニウムを反応器に残留させ、ジシリルアミン及びトリシリルアミン等のガス状生成物は、溶媒混合物から真空ストリッピングして反応器外へと流出され、水素化物生成物

の分解を引き起こし得るハロゲン化アンモニウム及び溶媒を実質的に含まない冷却トラップ容器にて収集される。合成の副産物であるハロゲン化アンモニウムは反応条件下では結晶性であり、そのためガス状生成物が反応器を上昇しその外へと流出し続けても、反応器内の溶媒中に残留する。トリシリルアミンの沸点は、1 気圧で 52 である。

【0036】

反応器は、減圧下又は約 2000 Torr までの圧力下で運転する。反応器は、所定のどの反応温度においても、モノハロシランの蒸気圧とほぼ等しいか又はより小さい圧力に保持されることが好ましい。操作中、モノハロシランが大幅に減少すると、反応器の圧力は低下する。反応器の内部圧力は、約 100 torr ~ 約 1500 torr に維持することが好ましい。好ましい操作圧力は、約 2 気圧以下である。最大操作圧力は、約 80 psig である。

10

【0037】

本発明は、トリシリルアミンを調製する方法であって、

- (a) 反応容器に溶媒を添加すること、
- (b) 溶媒にモノハロシランを濃縮して溶液を形成すること、
- (c) 前記溶液に無水アンモニアを添加して反応混合物を形成すること、
- (d) 前記反応混合物からトリシリルアミンを分離すること、及び
- (e) 前記トリシリルアミンを精製すること

を含む、方法に関する。

【0038】

20

反応容器に溶媒を添加した後、溶液を形成するように、モノハロシランを溶媒中に濃縮する前に溶媒の温度を任意に調節することができる。溶媒の温度は、約 70 ~ 約 - 78、好ましくは約 60 ~ 約 - 20、最も好ましくは約 50 ~ 約 - 20 に調節することができる。

【0039】

本発明で有用なモノハロシランとしては、モノフルオロシラン、モノクロロシラン、モノプロモシラン及びモノヨードシランが挙げられる。モノクロロシランが好ましい。

【0040】

実施例 8 ~ 実施例 13 の概要

TSA を、溶媒媒体としてアニソールを用い、4 L のオートクレーブ攪拌タンク反応器中で合成した。目標反応温度、過剰 MCS 量、及び溶媒と NH₃ との比を変化させながら、合計で 6 回運転を行った。この運転の結果に基づき、下記の反応条件が推奨される。

30

反応温度は約 20 ~ 約 60 である。

過剰 MCS 量は、モル - モル基準で、MCS の理論量に対して約 25 % ~ 約 40 % 過剰である。

TSA の結果は理論収率に対するパーセントで表す。

溶媒と NH₃ との質量比は、約 25 : 1 ~ 約 30 : 1 である。溶媒と NH₃ との質量比は、本明細書を通して、整数で表す。

【0041】

6 回の運転中、反応器 (典型的には 10 psia ~ 18 psia) から液体窒素デュワー (LN2 dewar) 中の受器へと真空ストリップングを行った。ストリップングの速度は、1 / 4 インチライン及び標準シリンダーの弁開口部を介して、約 2.2 g / 分であった。粗生成物を上記受器でフィルターを介して収集して、反応器からのいかなる塩の持ち込みも除去する。収集された粗分は、持ち込まれた溶媒、塩及び重分 (heavies) であるなら、約 6 % (質量 %) である。図 3 ~ 図 7 の各図中、X 軸は時間 (分) を表し、Y 軸は、温度を示す上側の破線に対しては温度 () を表し、下側の実線に対しては圧力 (psig) を表す。

40

【0042】

実施例の詳細

4 L の反応器中で、合計 6 回の運転を行った。

50

【 0 0 4 3 】

実施例 8

目標反応温度 0

過剰 M C S 約 6 3 %

溶媒と NH_3 との質量比 3 0 (3 0 : 1)

【 0 0 4 4 】

反応器における温度及び圧力プロファイルを、時間の関数として図 3 に示す。図 3 中の上側の破線は温度 () を表し、下側の実線は圧力 (p s i g) を表す。

【 0 0 4 5 】

温度に見られる揺らぎは、混合が不十分であったことに因るものであった。更なる分析により、アニソールの粘度が、0 では 2 0 よりも約 3 3 % 高いことがわかった。アニソールの粘度がより高いことと、反応器中で塩の量が増加したことが、温度の揺らぎに寄与した可能性がある。T S A の収率は 8 4 % であった。

10

【 0 0 4 6 】

実施例 9

目標反応温度 2 5 / 室温

過剰 M C S 2 6 %

溶媒と NH_3 との質量比 2 8 . 4

【 0 0 4 7 】

温度及び圧力プロファイルを、時間の関数として図 4 に示す。図 4 中の上側の線は温度 () を表し、下側の線は圧力 (p s i g) を表す。T S A の収率は 8 5 . 4 % であった。

20

【 0 0 4 8 】

実施例 1 0

目標量のアンモニアを 2 回添加した。この運転の結果、過剰量の NH_3 を用いると、T S A 又は M C S は生成されず、生成物の受器に捕獲されないこと、液体中及び蒸気相中には SiH_4 及び NH_3 のみが存在することがわかった。T S A の収率は 0 % であった。

【 0 0 4 9 】

【表 2】

	蒸気相	液相
SiH_4	8 3 . 4 5 %	1 1 . 7 4 %
NH_3	1 6 . 5 5 %	8 8 . 0 2 %
H v z (? ?)	—	0 . 2 5 %

30

【 0 0 5 0 】

一旦温めた受器における初期圧力は 1 8 0 p s i g より高く、これは室温における NH_3 の蒸気圧より高いものであった。そのため、 NH_3 の大部分は液相中に存在し、この観察は、(1) NH_3 と T S A とが濃縮相において反応し、シランを形成すること、及び (2) このような反応は蒸気相では起こらないことを示している。

【 0 0 5 1 】

実施例 1 1

目標反応温度 2 5 / 室温

過剰 M C S 3 9 %

溶媒と NH_3 との比 2 5

【 0 0 5 2 】

この運転中の圧力及び温度プロファイルを図 5 に示す。図 5 中の上側の線は温度 () を表し、下側の線は圧力 (p s i g) を表す。T S A の収率は 9 4 . 3 % であった。

40

【 0 0 5 3 】

運転中の様々な時間に、反応器の蒸気相を分析した。蒸気相の濃度プロファイルを以下に示す。

50

【 0 0 5 4 】

運転中、M C S の濃度が徐々に低下し、それに対応して、S i H₄、T S A 及び D S A 等の他の種の濃度が増加した。様々な種（下記表参照）の分圧を計算することにより、蒸気相中の S i H₄ は、少なくとも初期においては、供給された M C S 中の S i H₄ に起因することがわかった。

【 0 0 5 5 】

【表 3】

時間を関数とする分圧

時間（分）	S i H ₄ (p s i a)	M C S (p s i a)	D S A (p s i a)	T S A (p s i a)
1 8	1 . 7 9	2 2 . 7 3	0 . 0 0	0 . 0 0
5 9	2 . 4 4	1 6 . 4 6	0 . 6 2	0 . 7 9
1 1 0	3 . 6 6	9 . 8 2	1 . 1 5	2 . 6 6

10

【 0 0 5 6 】

上記の結果によると、液相中の M C S が消費されると、時間の経過に伴う T S A の生成の増加とそれに対応する M C S の減少を伴って、反応が蒸気相に移動することがわかる。この S i H₄ 量の増加は、（ 1 ）供給された M C S 中の S i H₄、又は（ 2 ）塩の存在に起因するアニソール中の T S A の分解のいずれかであり得る。

【 0 0 5 7 】

20

実施例 1 2

目標反応温度 2 5 又は室温

過剰 M C S 4 2 %

溶媒と N H₃ との質量比 2 5

N H₃ の添加速度 0 . 5 g / 分

【 0 0 5 8 】

この運転中の圧力及び温度プロファイルは、図 6 に示す通りである。図 6 中の上側の線は温度（ ）を表し、下側の線は圧力（ p s i g ）を表す。T S A の収率は 8 1 . 9 % であった。

【 0 0 5 9 】

30

反応器の圧力は、運転の大部分において約 5 p s i g に安定していたが、約 1 2 0 分後に急に上昇した。運転中の様々な時間において、反応器の蒸気相のサンプルを採取した。

【 0 0 6 0 】

t = 0（ t は時間）における蒸気相中のシラン量は、供給された M C S 中のシランに起因するはずである。供給された M C S を分析したところ、約 1 % のシランを含んでいることがわかり、添加した M C S の量に基づくと、供給物中に 1 . 0 8 グラムの S i H₄ が添加されていると見積もられる。シランの全体的な質量バランスによると供給された M C S 中のシランの約 5 0 % が蒸気相に存在し、残りはアニソール中に溶解していることがわかった。M C S 及びアニソールを用いて独立した一連の試験を行ったところ、供給された M C S 中の S i H₄ の約 6 6 % が蒸気相を占めることがわかった。

40

【 0 0 6 1 】

様々な種の分圧を反応時間の関数として求めた（下記表参照）。

【 0 0 6 2 】

【表 4】

時間を関数とする分圧

時間 (分)	S i H ₄ (p s i a)	M C S (p s i a)	D S A (p s i a)	T S A (p s i a)	S i H ₄ 量 (グラム)
0	2 . 8 9	1 7 . 1 1	0 . 0 6	0 . 0 3	0 . 5 2
5	3 . 7 3	1 6 . 6 4	0 . 2 3	0 . 0 6	0 . 6 8
3 8	4 . 4 7	1 1 . 1 3	1 . 2 9	0 . 7 4	0 . 8 1
7 5	5 . 1 9	1 0 . 5 9	0 . 4 0	1 . 9 8	0 . 9 4
1 2 3	1 5 . 0 0	0 . 0 5	4 . 7 5	8 . 0 5	2 . 7 2

10

【 0 0 6 3 】

各々の時間の分圧からシランの初期分圧を引くと、分圧の差は時間を関数として増加する。これは、時間の経過に伴う反応温度の上昇を補正しても当てはまる。これにより、(i) 塩がより生成すると共に、T S A の分解がいくらか起こっていること、又は (i i) 反応が進むにつれて、溶媒に溶解したシランがゆっくりと脱離していることがわかる。N H₃ の添加の最後に、蒸気相中のシランの量が、供給された M C S を介した添加量を超えていることから、塩の存在下での S i H₄ の放出を伴う T S A の分解が実証された。

20

【 0 0 6 4 】

実施例 1 3

目標反応温度 2 5 又は室温

過剰 M C S 2 7 %

溶媒と N H₃ との質量比 2 6N H₃ 添加速度 0 . 5 g / 分

【 0 0 6 5 】

この運転中の圧力及び温度プロファイルは、図 6 に示す通りである。図 7 中の上側の線は温度 () を表し、下側の線は圧力 (p s i g) を表す。T S A の収率は 5 0 . 9 % であった。

30

【 0 0 6 6 】

時間を関数とする様々な種の分圧を下記の表に示す。

【 0 0 6 7 】

【表 5】

時間を関数とする分圧

時間 (分)	SiH_4 (psia)	MCS (psia)	DSA (psia)	TSA (psia)	NH_3 (psia)
0	1.84	17.49	0.03	0.03	0
5	1.94	16.48	0.02	0.03	0
36	2.18	15.08	0.16	0.17	0
73	2.80	13.66	0.17	0.88	0
153	15.88	0.06	5.98	12.89	3.19
183	12.20	0.04	2.56	3.19	8.11

10

【0068】

NH_3 の添加を、 $t = 153$ 分で停止し、その時間にサンプルを採取した。反応器の内容物を、更に30分引き続き攪拌し、 $t = 183$ 分にサンプルを採取した。そして、反応器の内容物のみを真空ストリッピングした。

20

【0069】

再度、各々の時間のシランの分圧からシランの初期分圧を引くと、温度の上昇を補正した後であっても、蒸気相中のシラン量が時間と共に増加することがわかる。また、先の運転（実施例9、実施例11及び実施例12）では NH_3 のピークは見られなかったが、この運転では NH_3 の急増が見られた。主な違いは、25%という過剰量のMCS及び溶媒と NH_3 との質量比25が、両方とも操作条件の下限にあることである。

【0070】

ガスクロマトグラフィー法によりTSAを分析した。分析条件を以下に示す。

【0071】

【表 6】

分析する生成物：	T S A
分析する不純物：	純度
担体	ヘリウム
カラム／メッシュ	R T X - 1
長さ	1 0 5 m、内径 0 . 5 3 m m
サンプリング条件	
ガス相	1 0 0 T o r r (静 圧)
液相－注釈 1 参照	1 0 0 T o r r (静 圧)
参照－注釈 2 参照	変化させる
オープン条件：	
初期温度 (°C) / 時間 (分)	3 5 / 4 . 5
勾配 (°C / 分)	2 5
最終温度 (°C) / 時間 (分)	1 0 0 / 3 . 0
スタンバイ温度 (一晚) (°C)	3 5
検出器	T C D
フロー A (T C D 用)	2 0 ± 2 m l . / 分
フロー B (参照ガス用)	2 0 ± 2 m l / 分
およその保持時間：	
S i H 4	1 . 9 分
M C S	2 . 3 分
D S A	3 . 6 分
T S A	4 . 7 分
S i 4 N H 1 1 (他のシリルアミン)	7 . 2 分
S i 5 N 2 H 1 4 (他のシリルアミン)	7 . 5 分

【 0 0 7 2 】

本出願は、2 0 1 1 年 1 0 月 7 日付けで出願された、「トリシリルアミンの濃縮相による製造装置及び製造方法 (APPARATUS AND METHOD FOR THE CONDENSED PHASE PRODUCTION OF TRISILYLAMINE) 」と題する米国仮特許出願第 6 1 / 5 4 4 , 4 6 8 号の優先権を主張するものであり、この開示は引用することにより本明細書の一部をなすものとする。

【 0 0 7 3 】

本発明の具体的な好ましい実施形態を説明したが、これらは本発明の範囲の限定を意図するものではない。添付の特許請求の範囲の真の趣旨及び範囲から逸脱しない範囲で、種々の変更、代替構造及び均等物を採用することができる。

【 図 2 】

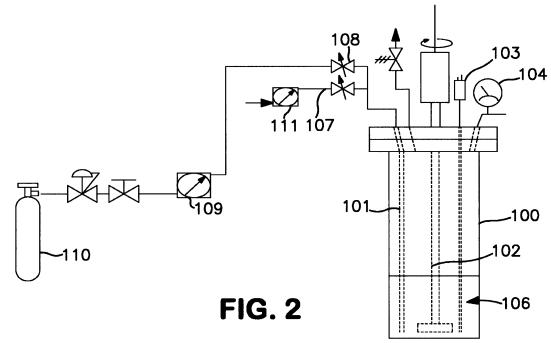
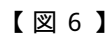


FIG. 2

時間 (分)	圧力 (実線)	温度 (点線)
0	0	10
10	0	10
20	0	20
30	0	20
40	0	20
45	0	60
50	0	35
55	0	35
60	0	60
70	10	60
75	30	60
80	40	40

【圖 4】



【 図 5 】

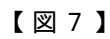


FIG. 7

フロントページの続き

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0136347(US,A1)
特開2010-235341(JP,A)
特開昭54-135098(JP,A)
特表2012-528785(JP,A)
米国特許出願公開第2010/0310443(US,A1)
特開2004-119629(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0134433(US,A1)
米国特許第04397828(US,A)
米国特許第05132354(US,A)
特開2005-336445(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C01B15/00-23/00