



(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 201731765 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：106101260

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 08 日

(51)Int. Cl. : C01B33/04 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/07 美國 61/544,468

2012/10/04 美國 13/645,184

(71)申請人：伏太斯公司(美國) VOLTAIX, INC. (US)

美國

(72)發明人：瑞特 柯爾 J 三世 RITTER, COLE J., III (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：7 共 29 頁

(54)名稱

用於凝結相製造三矽烷胺之裝置及方法

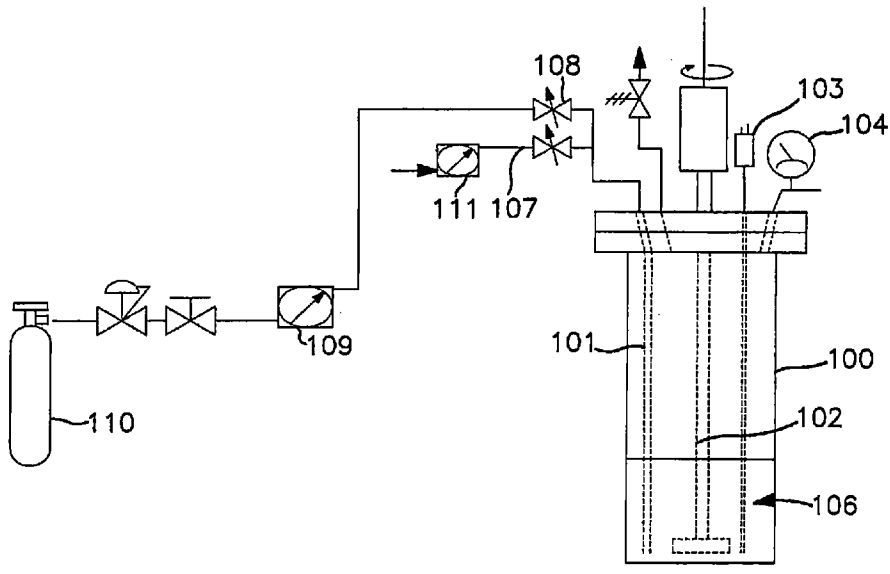
APPARATUS AND METHOD FOR THE CONDENSED PHASE PRODUCTION OF TRISILYLAMINE

(57)摘要

本發明係關於合成三矽烷胺(TSA)之凝結相分批方法。描述一種改良之合成方法，該方法合併溶劑以幫助增進氨氣(或液體)與液化單氯矽烷(MCS)之間以良好產率進行凝結相反應。此方法利於移除副產物廢料，導致極短或無反應器停機時間，實質降低下游固體污染及獲得自第一輪蒸餾之高純度產物。

The present invention is directed to a condensed phase batch process for synthesis of trisilylamine (TSA). An improved synthesis method that incorporates a solvent to help promote a condensed-phase reaction between ammonia gas (or liquid) and liquified monochlorosilane (MCS) in good yields is described. This method facilitates the removal of the byproduct waste with little to no reactor down time, substantial reduction of down-stream solids contamination and high-purity product from first-pass distillation.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 100 . . . 反應器
 - 101 . . . 汲取管
 - 102 . . . 攪拌棒
 - 103 . . . 熱偶
 - 104 . . . 壓力計
 - 106 . . . 無水苯甲醚
 - 107 . . . 試管
 - 108 . . . 閥門
 - 109 . . . 流量計
 - 110 . . . 氮筒
 - 111 . . . 流量計

圖 2

※ 申請案號：106101260 (由101137127分割)

※ 申請日： 101/10/08 ※IPC 分類： **C01B 33/04** (2006.01)

【發明名稱】

用於凝結相製造三矽烷胺之裝置及方法

APPARATUS AND METHOD FOR THE CONDENSED PHASE
PRODUCTION OF TRISILYLAMINE

【中文】

本發明係關於合成三矽烷胺(TSA)之凝結相分批方法。描述一種改良之合成方法，該方法合併溶劑以幫助增進氨氣(或液體)與液化單氯矽烷(MCS)之間以良好產率進行凝結相反應。此方法利於移除副產物廢料，導致極短或無反應器停機時間，實質降低下游固體污染及獲得自第一輪蒸餾之高純度產物。

【英文】

The present invention is directed to a condensed phase batch process for synthesis of trisilylamine (TSA). An improved synthesis method that incorporates a solvent to help promote a condensed-phase reaction between ammonia gas (or liquid) and liquified monochlorosilane (MCS) in good yields is described. This method facilitates the removal of the byproduct waste with little to no reactor down time, substantial reduction of down-stream solids contamination and high-purity product from first-pass distillation.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	反應器
101	汲取管
102	攪拌棒
103	熱偶
104	壓力計
106	無水苯甲醚
107	試管
108	閥門
109	流量計
110	氮筒
111	流量計

【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】

用於凝結相製造三矽烷胺之裝置及方法

APPARATUS AND METHOD FOR THE CONDENSED PHASE
PRODUCTION OF TRISILYLAMINE

【技術領域】

本發明係關於一種在溶劑中合成矽烷胺，尤其是三矽烷胺之分批方法。本發明係關於一種增進適宜矽烷胺之高效率合成之反應條件之方法。所關注之主要矽烷胺係三矽烷胺。製造商業量二矽烷胺亦屬於本發明之範圍內。

【先前技術】

三矽烷胺(「TSA」)係用於半導體製造中之有用分子。其在製造後穩定，但易於在極端反應條件下分解及合成副產物。Dussarrat等人，US 7,192,626證實穩定氮化矽膜係藉由將三矽烷胺及氨進料至含有基板之CVD反應室中而形成於該基板上。

Wells及Schaeffer(J. Am. Chem. Soc., 88: 1, 37(1996))論述藉由使矽烷基氯與氨反應製備三矽烷胺之分批方法。其等報告三矽烷胺之產率係視混合方法及反應物純度而變化。Wells及Schaeffer透過將氨自下導入至含有矽烷基氯之1公升燒瓶而以氣相形式混合反應物。在極緩慢地導入氣態氨後，將反應燒瓶及內容物在室溫下維持15分鐘。在進行混合時，燒瓶壁上沉澱大量白色固體。移除產物及回收三矽烷胺。方法產率為三矽烷胺理論量之約77%。

於分批反應器方法中，將全部單鹵矽烷注入反應容器中。批料大小受此初始裝填及容器尺寸限制。隨後將氨氣緩慢添加至燒瓶中。

反應條件將視單鹵矽烷及氨之初始濃度及在該容器中之湍流混合效率而在容器中變化。混合受容器尺寸及機械混合裝置(若採用)之效率影響。此外，在分批方法期間，將所製造之矽烷胺與鹵化銨接觸，該鹵化銨亦係反應產物。鹵化銨，如氯化銨，係觸媒且將TSA不均衡分配至矽烷及其他降解產物中，藉此降低TSA之產率。矽烷基鹵與氨之反應產生熱，藉此加劇密閉反應容器中之降解條件。

US 2010/0310443係關於用於合成矽烷胺之湍流流動氣相反應器及方法，已發現其產生高體積，具有高矽烷胺產出效率。該反應器具有栓流及層流裝置中所發現之特性之組合。此性質組合導致矽烷胺之高體積高效率合成。所關注之主要矽烷胺係三矽烷胺。製造商業量之二矽烷胺亦屬於本發明之範圍。此方法產生高體積鹵化銨，要求反應試管開放及在製造各次製造批料後清潔。此係極其費力之方法，導致巨大停機時間。

【發明內容】

本發明係關於一種合成TSA之凝結相分批方法，包含：(a)將溶劑添加至反應容器中；(b)冷卻該溶劑；(c)將單鹵矽烷凝結至該溶劑中以形成溶液；(d)將無水氨添加至該溶液以形成反應混合物；(e)自反應混合物分離矽烷胺、過量單鹵矽烷及TSA；及(f)純化矽烷胺以獲得TSA；

過量單鹵矽烷(如單氯矽烷(「MCS」))與氨之凝結相反應甚為有利，係因TSA快速形成，伴隨產生鹵化銨鹽，在MCS之情況中，該鹽係氯化銨(「 NH_4Cl 」)鹽。此等鹽係以與溶劑之漿液形式位於反應區中。此方法較佳利用高沸點溶劑作為熱傳導介質，在該熱傳導介質中分散有氯化銨鹽及下游產物移除不導致鹽產生。此方法之基本益處係TSA在凝結相中形成，接著將產物自反應漿液真空汽提及自反應容器排出廢料鹽/溶劑漿液，然後可以溶劑及過量液化單鹵矽烷再裝填該

反應器用於下一批合成。於此凝結相方法中，反應器不必在下一批作業前清潔，係因反應之氯化銨鹽副產物已以溶劑中之漿液被移除。

此凝結相反應方案提供以下益處：

A. 氨與單鹵矽烷在溶劑中之低溫凝結相反應，其中TSA之形成在相對短時間內得以增強。

B. 合適溶劑，如苯甲醚(甲氧基苯)提供MCS試劑之蒸氣壓抑制/沸點升高，此增進液化MCS之形成及令人滿意之凝結相二矽烷胺(「DSA」)中間反應動力學。

C. 該溶劑用作均勻熱傳導介質，其中副產物廢料鹽佔主導地分散及位於反應混合物中。

D. 抑制經部分取代之矽烷胺(如DSA)，該等矽烷胺可在產物收集期間在下游進一步反應。

完全反應為：



據信本發明之矽烷胺係依照以下反應順序製造：



其中X=Cl、F、Br、I

【圖式簡單說明】

本發明之具體實施例將參照以下描述。

圖1係利用Schlenk試管之本發明凝結相反應器之簡化示意圖。

圖2係利用Parr反應容器之本發明凝結相反應器之簡化示意圖。

圖3係關於實驗8之溫度及壓力對時間之圖形表示。

圖4係關於實驗9之溫度及壓力對時間之圖形表示。

圖5係關於實驗11之溫度及壓力對時間之圖形表示。

圖6係關於實驗12之溫度及壓力對時間之圖形表示。

圖7係關於實驗13之溫度及壓力對時間之圖形表示。

【實施方式】

本發明之基本方法包括以下：

以合適溶劑(苯甲醚、高沸點醚、脂族及芳族烴等)填充反應器；

調節溶劑或溶劑調配物(一或多種溶劑)至100攝氏度與-78攝氏度之間之溫度；

將過量單鹵矽烷凝結在約5至約300莫耳%之範圍內(相對於添加至系統之氨之最終量)；

將無水氨經由低於液位之一或多個汲取/噴管，在不導致聚矽氨烷及矽烷形成及溶劑與反應物反應形成非所需產物之速率下添加至溶液中。影響將氨添加至溶液中之速率之因素之非限制性清單包括，溶劑體積、單鹵矽烷濃度、溶劑反應混合物溫度、混合效率及熱傳導出反應容器之速率。對於中等尺寸分批反應而言添加氨之較佳速率可為約100 mg至5 g/分鐘，對於較大尺寸製造批料而言，添加速率可為批料大小之函數及因此可依比例增大；在添加氨過程中反應溶劑之較佳溫度為約70攝氏度至剛好高於溶劑及反應物溶液之冰點。

將反應產物自反應溶液分離。較佳分離方法包括真空汽提或蒸餾產物混合物，然後，當已添加全部氨時可在減壓下進行過濾，及在低溫冷阱中收集含有產物之餾出物。反應混合物之溫度可在真空汽提期間升高。於試量產規模批料中，反應混合物溫度可在真空汽提期間升高至約100攝氏度。

純化產物以獲得純胺基矽烷。較佳胺基矽烷係TSA；較佳純化方法係分餾或蒸餾。

於溶劑中混合廢料氯化銨鹽以將固體懸浮或漿化於溶劑中及將廢料流抽提或壓逼轉移出反應器。

隨後可再裝填反應器用於下一批合成。

於一較佳實施例中，溶劑係苯甲醚及使用相對氨過量約20至約50莫耳%之單鹵矽烷及反應溫度為約10攝氏度至約60攝氏度。於一較佳實施例中，單鹵矽烷係MCS。

較佳氨添加方法係使氨與MCS於溶液中反應且限制在溶液頂空中之任何氣相反應，藉此避免在反應容器之曝露表面上及反應容器下游(如於低溫收集器中)累積氯化銨。存在於下游儲存容器中之氯化銨鹽稱為「下游鹽」。

溶劑寬高比定義為溶劑之高度(液位)除以反應器之內徑之關係且其對於氨或中間二矽烷基胺(DSA)產物必經移動貫穿溶劑-頂空界面處之液體表面之路徑甚為重要。

寬高比之下限值並不關鍵但係以經驗為基礎之指導值，以根據以下參數設定在特定反應器中之無水氨氣流動/進料速率：溶劑、MCS濃度、溫度及壓力。

當調節氨氣之進料速率以使全部氨與MCS溶液反應且氨氣不逃逸出溶液進入溶劑表面上方之頂空時，可實現反應器之較佳操作。較佳氣體分散方法、較佳混合及較高溶劑寬高比係可支持較高氨氣流速，藉此加速加工時間之製程方法。

該方法之較佳溫度範圍為約-55攝氏度至約60攝氏度。一般而言，該反應方法之操作溫度之下限係MCS在溶劑中之熔點及溫度上限係由工程化條件決定，如避免產物分解及方法效率下降。於苯甲醚之情況中，視添加MCS的多少，熔點將顯著下降至低於苯甲醚熔點-37.3°C。指定濃度MCS在特定溶劑中之熔點可由熟習本項技術者在不過度實驗下輕易確定。

本發明之溶劑用作熱傳導介質及用作分散在TSA形成期間所形成之氯化銨之介質。溶劑應具有所有以下特性：

- 不與起始材料、中間物或最終產物反應
- 具有容許最佳蒸餾/產物回收之沸點或蒸氣壓。

在指定溫度下溶劑蒸氣壓對TSA蒸氣壓之比為約1:5，較佳約1:10或更小以便利反應產物自溶劑之真空汽提。於此描述中，1:10之蒸氣壓比視為小於1:5之蒸氣壓比。相反，100:1之蒸氣壓比視為大於10:1之比。於一較佳實施例中，溶劑係苯甲醚及在約20至約40攝氏度之溫度下，苯甲醚對TSA之蒸氣壓比為3.5:315，約等於1:90。蒸氣壓比係透過真空汽提或蒸餾將TSA及DSA自溶劑移除之分離效率之重要指標。對於DSA及TSA之蒸氣壓而言具有低蒸氣壓之溶劑將便利DSA及TSA自反應溶劑之真空汽提及收集DSA及TSA產物。

對於DSA及TSA具有高蒸氣壓之溶劑亦便利溶劑自DSA及TSA之移除，在儲存容器中留下濃縮DSA及TSA產物，而不收集較低沸點較高蒸氣壓溶劑。隨後可藉由標準技術，如在本文及文獻中所揭示之技術，進一步純化所收集之DSA及TSA產物。

合適溶劑係非質子性、非酸性(利維斯酸性)之溶劑及不形成強氫鍵(N-H，氫鍵結之源)之溶劑。較佳溶劑係選自由高沸點、單氧化醚組成之群，非限制性實例為： $R-O-R'$ ， $R=R'$ 及 $R\neq R'$ ，其中R及R'係直線、支化或環狀烷基。溶劑之混合物適合本發明方法。較佳溶劑之沸點及蒸氣壓可高或低於TSA。於實例中，選擇具有相對TSA之至少約1:10蒸氣壓比(溶劑：TSA)之溶劑，其中TSA可輕易真空汽提而幾乎不存在溶劑傳導。例如，TSA在25攝氏度下具有315托之蒸氣壓，而苯甲醚在相同溫度下具有3.5之蒸氣壓。

在實例中使用數種溶劑。較佳溶劑係苯甲醚。可用於本發明之溶劑之非限制性清單可包括：苯甲醚、間二甲苯、甲苯、鄰二甲苯、高沸點醚；二正丁醚、二第三丁醚、二第二丁醚、二正己醚、甲氧基苯、二氧雜環己烷(兩個氧，環狀醚)。參見上文，高揮發性醚亦可

用，如二乙醚及四氫呋喃；此等醚較難自TSA分離，係因其等沸點與蒸氣壓相近。高沸點醚較佳，如脂族烴：如庚烷、癸烷、角鯊烷、角鯊烯、環己烷、環狀及稠環烴；芳族烴：甲苯、二甲苯(間、鄰)，具有低於0°C之熔點之稠化芳族化合物較佳。溶劑混合物亦屬於本發明之範圍內。

實例1

使用Schlenk試管反應器圖1之合成：

250 ml Schlenk試管19，配備有內部熱偶探針(1/8" o.d.不鏽鋼，T型)15，1/8" o.d.不鏽鋼氮噴管18，及1/4" o.d. HDPE管線，在氮氣下以100 ml無水苯甲醚裝填。將該試管置於溫度控制槽中。使噴管末端升高，高出液位及將溶劑冷卻至-35°C(苯甲醚之冰點係-37°C)。隨後在真空下將頂空氮氣自Schlenk試管移除，藉由磁力攪拌棒17攪拌溶劑，至小於1托之最終壓力。隨後將含有900托壓力MCS(26.4 g，397毫莫耳)之7.8 L(內容積)碳鋼筒25凝結(經由管27)至鄰接U型收集器(未顯示)中，封閉反應試管。隨後打開在Schlenk試管上之閥門適配器(參見圖1)29及使U型收集器中之MCS升溫至室溫，然後凝結至反應試管19中。將該試管進一步冷卻至-60°C及使內壓下降至約63托。(溶液進一步冷卻至-65°C，導致溶劑結冰)。隨後使反應試管升溫至-45°C及添加室壓氮氣流以清除噴管18中之任何MCS數分鐘。(內壓在此期間升高至510托)。開啟氮筒(440 cc sslb，含有6.7 g NH₃，393毫莫耳；內壓約100 psig)10及加壓至閥門12。藉由將流量計(14，Cole-Parmer 65-mm相關流量計，Aluminum with SS float；PN: EW-32044-06)調節至較低設定(約80%流動下降)降低惰性氣體清洗。隨後藉由封閉24及打開12開始無水氮進料；藉由操控11及14(FM設定在50)調節氮壓力及流速。將噴管快速浸沒至MCS/苯甲醚溶液16中及立即形成白色沉澱物。

整個添加方法順利進行，但在溶劑平面之中點處形成大量 NH_4Cl 鹽，在其中觀察不到渦流。觀察到一些氣體穿過流向添加終點。在頂空中觀察到極少量鹽形成且在Claisen適配器20之頂部基本上觀察不到鹽。Schlenk試管週期性地自槽(未顯示)移除及振動以打碎反應區中之氯化銨。此行為結束後，降低氨進料速率(FM設定在10)。於終止氨流動後，在動態真空下(在氫化物移除期間Schlenk試管在約 -30°C 至約 -10°C 下)，經由兩個U型收集器(未顯示，及冷卻至約 -30°C (溶劑收集器)及約 -196°C (TSA、MCS、矽烷收集器)對揮發性組分(即氫化物)真空汽提20分鐘。在 -196°C 收集器中收集共16.74 g氫化物混合物及在另一收集器中收集少於5 ml溶劑。將前一收集器之內容物凝結至440 cc不鏽鋼壓縮氣瓶(「SSLB」，未顯示)中及保存在冷藏器(溫度約 -23°C)中直至隨後經由分級凝結純化。移除氫化物混合物後，大量氯化銨留在收集器中；但大部分鹽留在Schlenk反應試管中及在收集器中之鹽量小於約一克。隨後純化，經由分級凝結至經冷卻至 -78°C 及 -196°C 之兩個收集器中，結果170 mg殘餘物留在SSLB中。共6.8 g TSA(63.4毫莫耳)保留在前一收集器中及將後一收集器內容物移回SSLB中。基於反應所「消耗」之氨量之TSA產率為74.4%(經GC-MS分析核實為98.8%純度)，具有90+%之總氫化物回收率(基於矽含量)。在經純化之TSA之分析中觀察不到溶劑分段污染。

實例2：利用600 cc Parr反應器(圖2)之合成。在氮氣下以200 ml無水苯甲醚106裝填600 cc Parr 100反應器。(反應設備顯示於圖2中)。隨後在冰浴(未顯示)中冷卻反應器及真空移除氮氣。將單氯矽烷(65.7 g，987 mmol，200莫耳%過量)經由汲取管101裝填至反應器中。反應器之內壓在 0°C 下為約900托。隨後藉由遞送通過流量計111及試管107之氮氣清洗汲取管以清潔管線及汲取管。立即將無水氨經由汲取管添加至反應器。在整個試劑上料及反應時間過程中藉由攪拌

棒102以250 rpm之速率攪拌反應器。藉由內部K-型熱偶103及0至60 psig壓力計104監視溫度及壓力。將無水氨(7.5 g，440 mmol)以140 mg/分鐘之速率，在54分鐘內自氨筒(440 cc sslb 含有6.7 g NH₃，393 毫莫耳；內壓為約100 psig)110，經由流量計109及閥門108添加至反應器。在0℃下將反應混合物再攪拌45分鐘及在動態真空下移除揮發物。將產物氣體收集於維持在-196℃下之U型收集器(未顯示)中，上游為冷卻至-35℃之溶劑收集器(U型收集器)。在溶劑收集器中收集少於2 ml溶劑。將產物混合物轉移至440 cc不鏽鋼壓縮氣瓶及經由分級冷凝，利用經冷卻至-78及-196℃之兩個U型收集器純化內容物。-78℃收集器之內容物含有9.84 g TSA(92 mmol，83%產率)及-196℃收集器含有過量MCS及痕量矽烷。

實例3至7係藉由實例2之製程，在表1中所描述之條件下製備。各實例之產率出示在表1中。

在玻璃中進行第一輪，其他在600 cc攪拌Parr反應器中進行。灰色欄指示產物產率，其可含有大量溶劑(甲苯)。

表1 實例1至7之概述

	實驗編號						
	1	2	3	4	5	6	7
溶劑	苯甲醚	苯甲醚	苯甲醚	甲苯	甲苯	間二甲苯	苯甲醚
溶劑 (mL)	100	200	200	200	200	200	200
MCS (g)	26.4	54 .E	54 .26	54.00	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莫耳% 過量	55%	25%	140%	163%	88%	150%	200%
消耗之NH ₃ (g)	5.80	14.91	7.70	7.00	8.60	7.90	7.50
溶劑寬高比	2:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:9	1:1
運行時間(min.)	63	142	120	86	49	80	54
NH ₃ 進料速率 (g/min.)	0.092	0.105	0.064	0.081	0.176	0.099	0.139

反應溫度 (°C)	-30	-25 to -30	-25	-35	-38	-30	0
鹽濃度(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
產率 (以氨計)	74%	68%	71%	58%	27%	38%	83%
%下游鹽	< 5° /n	13%	3%	0%	0.1%	0.8%	2.3%

於以下實例4及5中，所回收之氯化物之產率及莫耳百分比結果可含有殘餘溶劑污染。「%下游鹽」指在低溫收集器中所收集之氯化銨對各實驗計得之最大量(理論量)之重量百分比。

反應物係依使反應條件最優化之方式接觸，藉此避免過度反應條件，如來自放熱反應之熱積累，其可導致產物分解及合成副產物之形成，尤其是矽烷及矽氮烷聚合物。例如，該方法導致當諸如二矽烷胺及三矽烷胺之氣態產物自溶劑混合物真空汽提及流出反應器並收集於實質上不含可導致氯化物產物分解之鹵化銨及溶劑之冷收集容器中時，反應之鹵化銨副產物停留在反應器中。合成之鹵化銨副產物在反應條件下係晶體，因此當氣態產物持續沿反應器向上行進並離開反應器時，其保留在反應器之溶劑中。三矽烷胺在一大氣壓下之沸點係52攝氏度。

反應器係於減壓下或在至高約2000托之壓力下作業。較佳地，將反應器維持在約等於或低於單鹵矽烷在任何指定反應溫度下之蒸氣壓之壓力下。於操作中，反應器壓力將隨著單鹵矽烷耗盡而下降。較佳地，維持反應器內壓在約100托至約1500托下。較佳操作壓力將為約兩個大氣壓或更低。最大操作壓力為約80 psig。

本發明係關於一種製備三矽烷胺之方法，包含：

- (a) 將溶劑添加至反應容器；
- (b) 將單鹵矽烷凝結至溶劑中形成溶液；
- (c) 將無水氨添加至溶液中以形成反應混合物；

- (d) 將三矽烷胺自反應混合物分離；及
- (e) 純化三矽烷胺。

在將溶劑添加至反應容器後，可視需要調節溶劑之溫度，然後使單氯矽烷凝結至溶劑中形成溶液。可將溶劑之溫度調節在約70攝氏度至約-78攝氏度，較佳約60攝氏度至約-20攝氏度，及最佳約50攝氏度至約-20攝氏度。

可用於本發明中之單鹵矽烷包括單氟矽烷、單氯矽烷、單溴矽烷及單碘矽烷。單氯矽烷較佳。

概述實例8至13

在4 L高壓釜攪拌罐反應器中，以苯甲醚作為溶劑介質合成TSA。以不同標的反應溫度、過量MCS量及溶劑對NH₃比進行共六輪作業。基於作業結果，推薦以下反應條件：

反應溫度等於約20°C至約60°C

過量MCS量等於理論MCS量之約25%至約40%過量，以莫耳比計。

TSA結果以理論產率百分比出示。

溶劑對NH₃質量比等於約25:1至約30:1。在本說明書全文中，溶劑對NH₃質量比將以完整數字表示。

於六輪作業中，自反應器(基本上在10至18 psia下)真空汽提至LN₂杜瓦瓶(dewar)中之接收器。經由1/4英寸管線及標準圓柱形閥門開口之汽提速率為約2 gm/分鐘。將粗產物經由過濾器收集於接收器中以移除自反應器帶來之任何鹽。且，經估算，粗產物有約6%(質量)為帶來溶劑、鹽及重物。於圖3至7中，X軸係時間(以分鐘計)及對於頂部表示溫度之虛線而言，Y軸係溫度(以攝氏度計)及對於各圖之底部實線而言，Y軸係壓力(psig)。

實例細節

總言之，在4 L反應器中進行六輪作業。

實例8

標的反應溫度0°C。

過量MCS等於約63%

溶劑對NH₃質量比為30(30:1)

在反應器中作為時間之函數之溫度及壓力曲線顯示於圖3中。圖3中之頂部虛線表示溫度(攝氏度)及底部實線表示壓力(psig)。

溫度波動源自不良混合。在進一步分析時，確定苯甲醚在0攝氏度下之黏度比20攝氏度下高出約33%。因此，較高苯甲醚黏度與增加反應器中之鹽量組合可加劇溫度波動。TSA產率為84%。

實例9

標的反應溫度為25°C /室溫

過量MCS為26%

溶劑對NH₃質量比=28.4

作為時間之函數之溫度及壓力曲線顯示於圖4中。圖4中頂部線表示溫度(攝氏度)及底部線表示壓力(psig)。TSA產率為85.4%。

實例10

添加兩倍於標的量之氨。此輪作業之結果說明利用過量NH₃，無TSA或MCS產生及捕集於產物接收器中，且在液及氣相中僅觀察到SiH₄及NH₃。TSA產率為0%。

	氣相	液相
SiH ₄	83.45 %	11.74 %
NH ₃	16.55 %	88.02 %
Hvz (??)	-	0.25 %

在升溫後，接收器中之初始壓力為大於180 psig，高於室溫下之NH₃蒸氣壓及在液相中觀察到大部分NH₃，此現象說明(i)NH₃與TSA在

凝結相中反應以形成矽烷，及(ii)在氣相中不發生此反應。

實例11

標的反應溫度=25°C /室溫

過量MCS=39%

溶劑對NH₃比=25

於該輪作業期間之壓力及溫度曲線出示在圖5中。圖5中之頂部線表示溫度(攝氏度)及底部線表示壓力(psig)。TSA產率為94.3%。

在作業期間之不同時間分析反應器氣相及在下文指出氣相濃度情況。

MCS濃度在作業期間逐漸下降，同時諸如SiH₄、TSA及DSA之其他物質之濃度相應提高。不同物質之分壓之計算(參見下表)說明，在氣相中之SiH₄，至少在起始時，來自MCS進料中之SiH₄。

作為時間之函數之分壓

時間 (min)	SiH ₄ (psia)	MCS (psia)	DSA (psia)	TSA (psia)
18	1.79	22.73	0.00	0.00
59	2.44	16.46	0.62	0.79
110	3.66	9.82	1.15	2.66

以上結果說明隨著液相中之MCS消耗，反應移動至氣相，同時隨著時間增加而形成TSA，MCS相應下降。SiH₄量之增加可源自(i)MCS進料中之SiH₄，或(ii)因存在鹽而導致苯甲醚中之TSA分解。

實例12

標的反應溫度=25°C 或室溫

過量MCS=42%

溶劑/NH₃質量比=25

NH₃添加速率=0.5克/分鐘

在作業期間之壓力及溫度曲線出示在圖6中。圖6中之頂部線表示溫度(攝氏度)及底部線表示壓力(psig)。TSA產率為81.9%。

就大部分作業而言，反應器壓力穩定在約5 psig下，但在約120分鐘後，該壓力快速增大。在作業期間之不同時間取出反應器中之氣相樣品。

在 $t=0$ (t =時間)時，氣相中之矽烷量應來自MCS進料中之矽烷。MCS進料之分析顯示其含有約1%矽烷及因此基於所添加之MCS之量，可估計在進料中添加1.08 gm SiH_4 。矽烷之總質量平衡顯示在進料MCS中約50%矽烷處於氣相中及因此餘下部分應溶解在苯甲醚中。對MCS及苯甲醚之一組獨立測試顯示在MCS進料中之約66%之 SiH_4 可視為在氣相中。

計算作為反應時間之函數之不同物質之分壓(參見下表)。

作為時間之函數之分壓

時間 (min)	SiH_4 (psia)	MCS (psia)	DSA (psia)	TSA (psia)	SiH_4 量(克)
0	2.89	17.11	0.06	0.03	0.52
5	3.73	16.64	0.23	0.06	0.68
38	4.47	11.13	1.29	0.74	0.81
75	5.19	10.59	0.40	1.98	0.94
123	15.00	0.05	4.75	8.05	2.72

若自不同時間下之分壓減去矽烷之初始分壓，則分壓差作為時間之函數增大。即使針對隨時間發生之反應溫度提高進行校正，此仍成立。此說明(i)隨著更多鹽形成，有一些TSA分解，或(ii)溶解於溶劑中之矽烷隨著反應進行而緩慢脫附。考慮到在 NH_3 添加結束時，在氣相中之矽烷之量超過經由MCS進料所添加之量，故證實在鹽存在下TSA將分解，同時 SiH_4 逐步形成。

實例13

標的反應溫度=25°C 或室溫

過量MCS=27%

溶劑/NH₃質量比=26

NH₃添加速率=0.5克/分鐘

於作業期間之壓力及溫度曲線顯示於圖7中。圖7中之頂部線表示溫度(攝氏度)及底部線表示壓力(psig)。TSA產率為50.9%。

作為時間之函數之不同物質之分壓出示於下表中。

作為時間之函數之分壓

時間 (min)	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

NH₃添加在t=153分鐘時停止及在彼時間下取出樣品。將反應器內容物再持續攪拌30分鐘及在t=183分鐘時取出樣品。隨後僅真空汽提反應器內容物。

再次，自不同時間下之矽烷分壓減去矽烷之初始分壓，顯示在氣相中之矽烷量隨時間增大，即使在針對溫度升高而進行校正之後。且，在此作業中觀察到NH₃穿過，而在先前作業(實例9、11及12)中觀察不到NH₃峰值。主要差異係25%之過量MCS及25之溶劑/NH₃質量比在操作條件之下端。

藉由氣相層析法分析TSA。分析條件出示如下。

待分析之產物	TSA
待分析之雜質	純度
載體	氮氣
管柱/網	RTX-1
長度	105 m, 0.53 mm i.d.
取樣條件	
氣相	100托 靜態
液相-參見注意事項1	100托 靜態
參照-參見注意事項2	變化
烘箱條件:	
初始溫度(°C) /時間(min)	35/4.5
斜率(°C / min)	25
最終溫度(°C) /時間(min)	100/3.0
待機(過夜)溫度(°C)	35
偵測器	TCD
流動A (針對TCD)	20 +/- 2 ml./min
流動B (針對參照Gas)	20 +/- 2 ml/min
近似滯留時間	
SiH4	1.9 min
MCS	2.3 min
DSA	3.6 min
TSA	4.7 min
Si4NH11(其他矽烷胺)	7.2 min
Si5N2H14 (其他矽烷胺)	7.5 min

本申請案主張2011年10月7日申請之標題為「APPARATUS AND METHOD FOR THE CONDENSED PHASE PRODUCTION OF

TRISILYLAMINE」之美國臨時專利申請案61/544,468之優先權，該案係以引用之方式併入本文。

本發明之說明性及較佳實施例之描述不期望限制本發明之範圍。可採用各種修改、替換結構及等效物而不脫離附接申請專利範圍之真實精神及範圍。

【符號說明】

10	氮筒
11	閥門
12	閥門
14	流量計
15	熱偶探針
16	溶液
17	磁力攪拌棒
18	噴管
19	試管
20	適配器
24	閥門
25	碳鋼筒
27	管
29	閥門適配器
100	反應器
101	汲取管
102	攪拌棒
103	熱偶
104	壓力計
106	無水苯甲醚

107	試管
108	閥門
109	流量計
110	氮筒
111	流量計

申請專利範圍

1. 一種製備三矽烷胺之方法，包含：
 - (a) 將溶劑添加至反應容器；
 - (b) 將單鹵矽烷添加至該溶劑以形成溶液；
 - (c) 將無水氨添加至該溶液中以形成反應混合物；
 - (d) 將矽烷胺自該反應混合物分離；及
 - (e) 純化該等矽烷胺。
2. 如請求項1之方法，其進一步包含在將該單鹵矽烷凝結至該溶劑中形成溶液之前調節該溶劑溫度。
3. 如請求項1之方法，其中將該反應容器維持在約兩個大氣壓或更低之壓力下。
4. 如請求項1之方法，其中該單鹵矽烷係選自由單氟矽烷、單氯矽烷、單溴矽烷及單碘矽烷組成之群。
5. 如請求項1之方法，其中該單鹵矽烷係單氯矽烷。
6. 如請求項2之方法，其中將該溶劑溫度調節於約70攝氏度至約-78攝氏度。
7. 如請求項2之方法，其中將該溶劑溫度調節於約50攝氏度至約-20攝氏度。
8. 如請求項1之方法，其中該溶劑不與該單鹵矽烷、氨及由該單鹵矽烷與氨反應混合物形成之產物及TSA反應。
9. 如請求項1之方法，其中該溶劑具有高沸點。
10. 如請求項1之方法，其中該溶劑蒸氣壓對TSA之蒸氣壓之比為約1:5或更小。
11. 如請求項1之方法，其中該溶劑對TSA具有約10:1或更大之蒸氣壓比。

12. 如請求項1之方法，其中該溶劑具有以下特性：
不與該等起始材料、中間物或最終產物反應；
具有容許達成最佳蒸餾/產物回收之沸點或蒸氣壓。
13. 如請求項11之方法，其中該溶劑係選自由高沸點單氧化醚、低沸醚、脂族烴及芳族烴組成之群。
14. 如請求項1之方法，其中該單鹵矽烷對無水氨之莫耳比為約1.05:1至約3:1。
15. 如請求項1之方法，其中該溶劑係苯甲醚。
16. 一種製備三矽烷胺之方法，包含：
(a) 將溶劑添加至反應容器；
(b) 將單鹵矽烷添加至該溶劑中以形成溶液；
(c) 將無水氨添加至該溶液中以形成反應混合物；
(d) 將矽烷胺自該反應混合物分離；及
(e) 純化該等矽烷胺，
其中該溶劑係苯甲醚，該單鹵矽烷係單氯矽烷及該矽烷胺係三矽烷胺。
17. 如請求項16之方法，其進一步包含在將該單鹵矽烷凝結至該溶劑中以形成溶液之前調節該溶劑溫度。
18. 如請求項17之方法，其中將該溶劑溫度調節於約50攝氏度至約-20攝氏度。

圖式

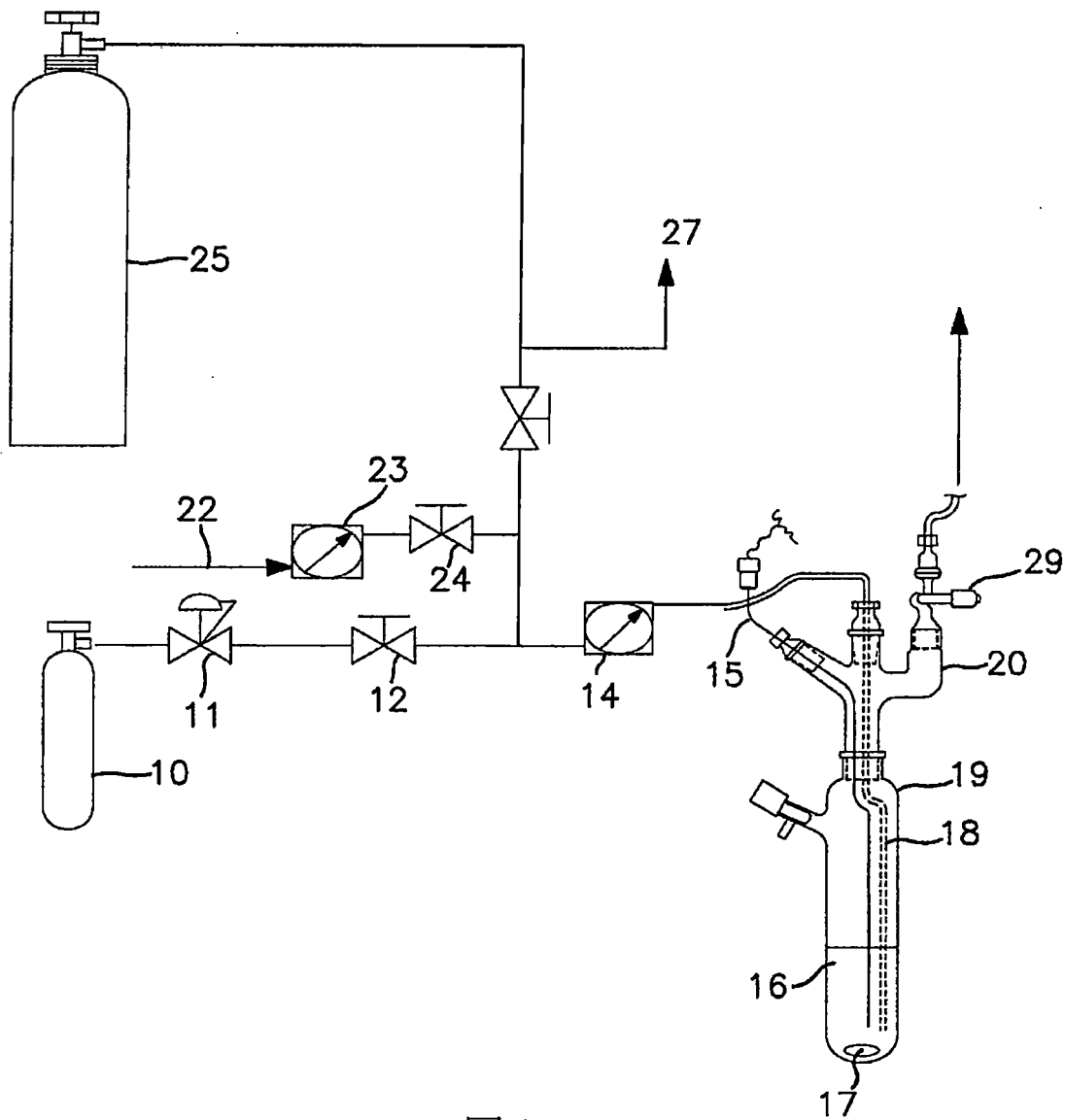


圖 1

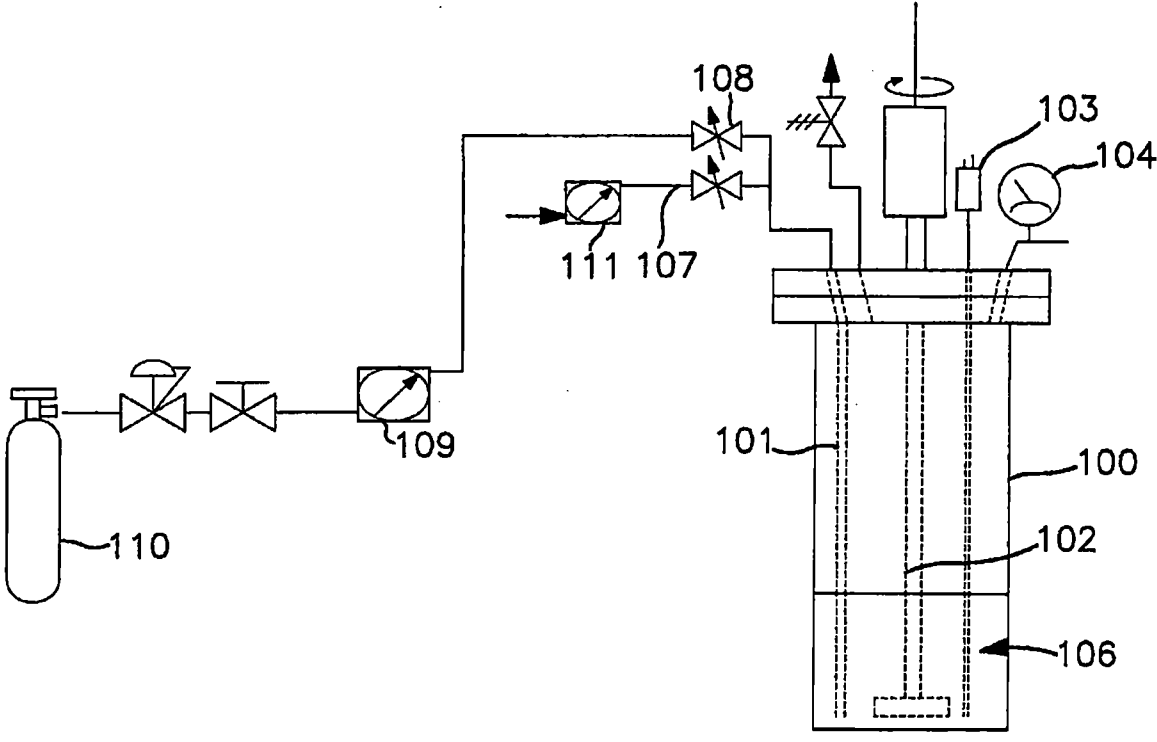


圖 2

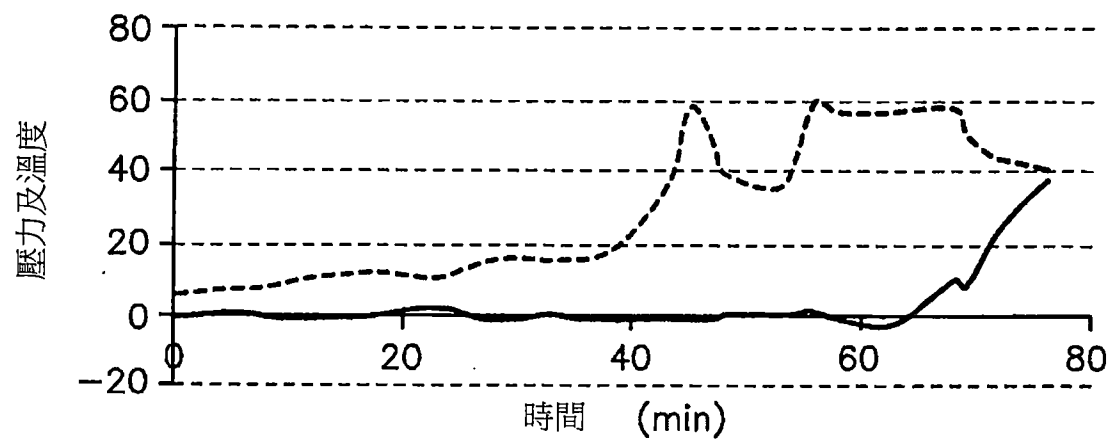


圖 3

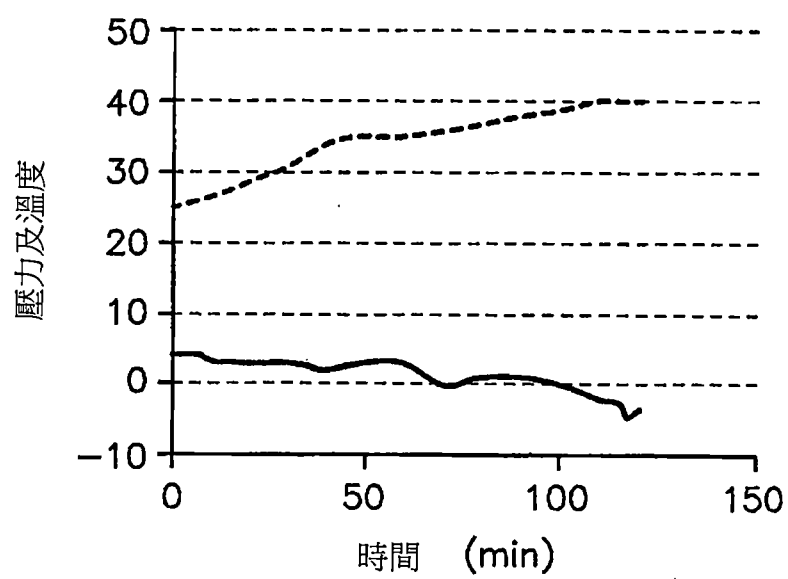


圖 4

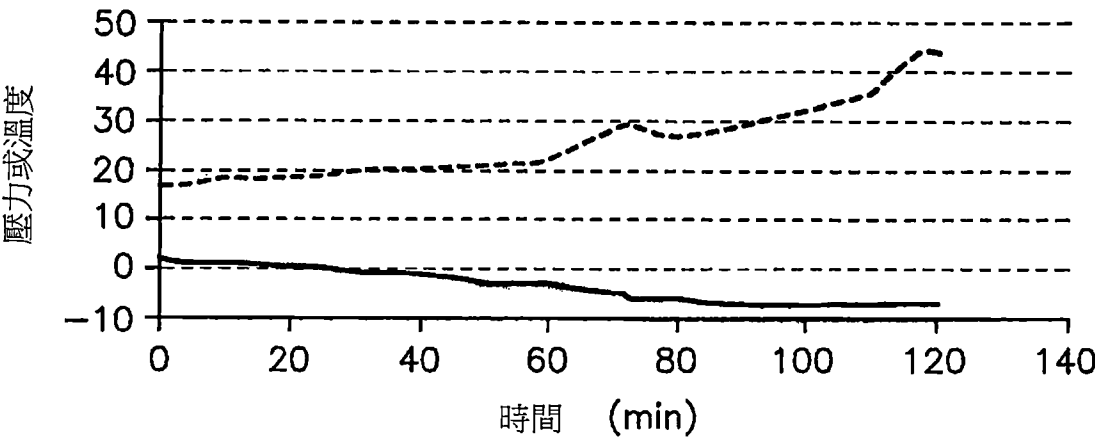


圖 5

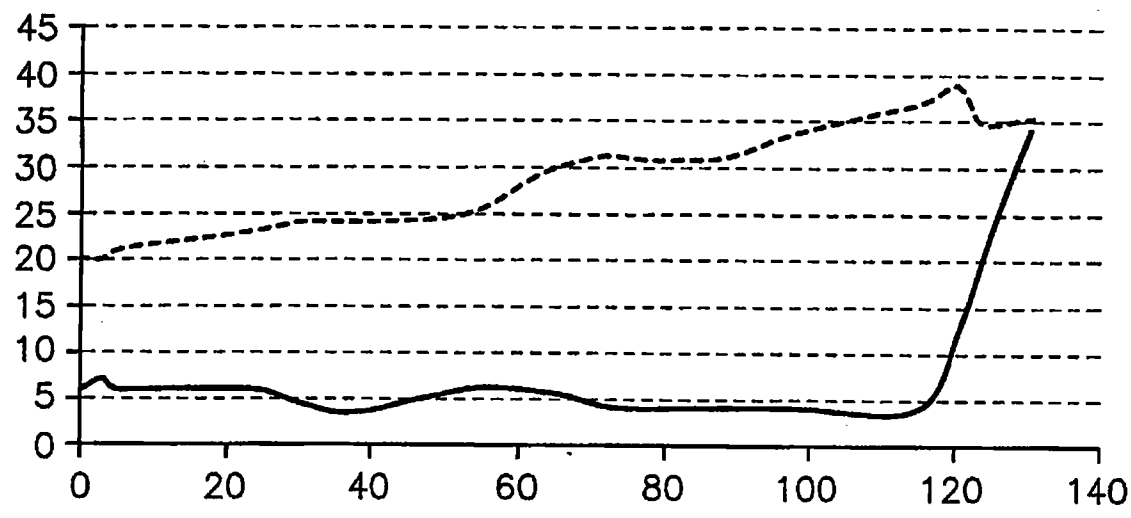


圖 6

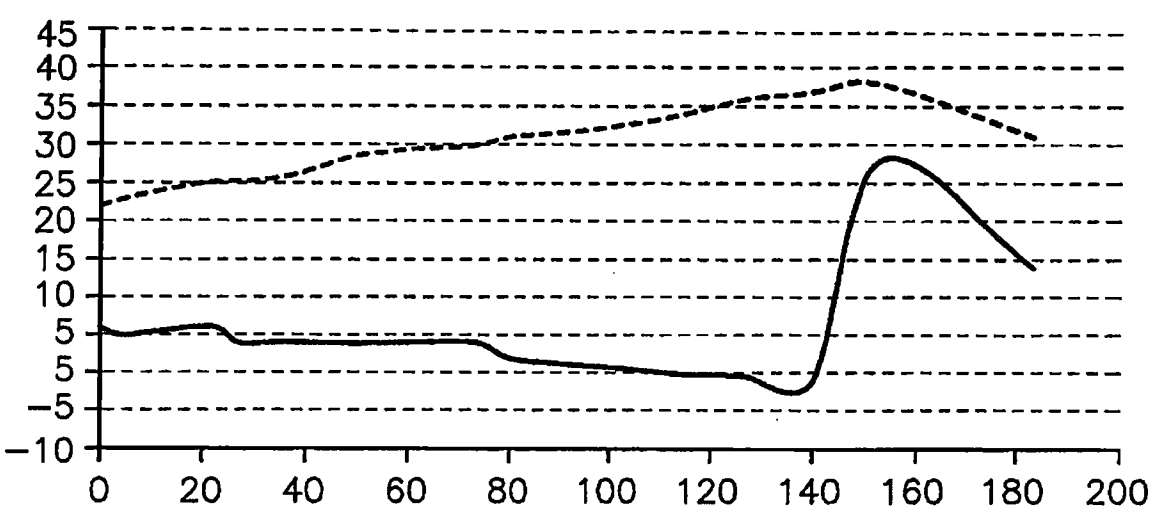


圖 7

申請專利範圍

1. 一種製備三矽烷胺之方法，包含：
 - (a) 將芳族溶劑添加至反應容器；
 - (b) 將單鹵矽烷添加至該溶劑以形成溶液；
 - (c) 將無水氨添加至該溶液中以形成包含三矽烷胺之反應混合物；
 - (d) 過濾該反應混合物以移除鹽；及
 - (e) 蒸餾該經過濾之反應混合物，將三矽烷胺自該經過濾之反應混合物分離，以製造經純化之產物。
2. 如請求項1之方法，其中單鹵矽烷係以相較於氨約5莫耳%至約20莫耳%之過量添加。
3. 如請求項1之方法，其中該單鹵矽烷係單氯矽烷。
4. 如請求項3之方法，其中該溶劑係苯甲醚或二甲苯。
5. 一種製備三矽烷胺之方法，包含：
 - (a) 將芳族溶劑添加至反應容器；
 - (b) 將單鹵矽烷添加至該溶劑中以形成溶液；
 - (c) 將無水氨添加至該溶液中以形成包含三矽烷胺之反應混合物；
 - (d) 真空汽提該反應混合物以將三矽烷胺自該反應混合物分離；及
 - (e) 蒸餾該三矽烷胺以製造經純化之產物。
6. 如請求項5之方法，其中單鹵矽烷係以相較於氨約5莫耳%至約20莫耳%之過量添加。
7. 如請求項5之方法，其中該單鹵矽烷係單氯矽烷。
8. 如請求項7之方法，其中該溶劑係苯甲醚或二甲苯。