



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103958401 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201280049320. 5

(22) 申请日 2012. 10. 04

(30) 优先权数据

61/544, 468 2011. 10. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/058764 2012. 10. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/052673 EN 2013. 04. 11

(73) 专利权人 伏太斯公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 科尔·J·里特

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 纪晓峰

(51) Int. Cl.

C01B 21/068(2006. 01)

B01J 8/00(2006. 01)

B01J 19/18(2006. 01)

(56) 对比文件

US 3927057 , 1975. 12. 16, 摘要, 第三栏第 20-40 行 .

US 2008/0319148 A1, 2008. 12. 25, 第 99-100 段 .

US 2011/0136347 A1, 2011. 06. 09, 说明书第 16-20 段, 第 23 段 .

审查员 卫立现

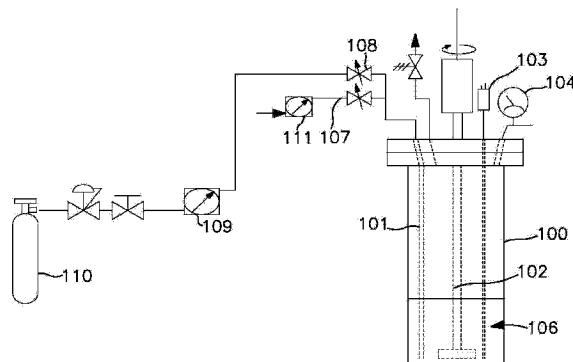
权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

用于凝相制备三甲硅烷基胺的设备和方法

(57) 摘要

本发明涉及用于合成三甲硅烷基胺 (TSA) 的凝相分批方法。描述了一种改良的合成方法, 该方法引入溶剂以帮助促进氨气 (或液体) 与液化一氯甲硅烷 (MCS) 之间以良好产率进行凝相反应。该方法有利于去除副产物废料, 并且几乎没有反应器停车时间, 实质性地减少下游固体污染和得自第一轮蒸馏的高纯度产物。



1. 一种制备三甲硅烷基胺的方法,包括:

- (a) 将溶剂添加至反应器容器中;
- (b) 将一卤代硅烷添加至所述溶剂中以形成溶液;
- (c) 将无水氨添加至所述溶液中以形成反应混合物;
- (d) 在所述反应混合物中形成三甲硅烷基胺;
- (e) 从所述反应混合物分离三甲硅烷基胺;和
- (f) 纯化三甲硅烷基胺;

其中所述溶剂是茴香醚。

2. 如权利要求 1 所述的方法,还包括在将所述一卤代硅烷添加至所述溶剂中以形成溶液之前调节溶剂温度。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述反应器容器维持在两个大气压或更小的压力下。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述一卤代硅烷选自由一氟甲硅烷、一氯甲硅烷、一溴甲硅烷和一碘甲硅烷组成的组。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述一卤代硅烷是一氯甲硅烷。

6. 如权利要求 2 所述的方法,其中在将一氯甲硅烷添加至所述溶剂中之前所述溶剂温度被调节为 70°C 至 -78°C。

7. 如权利要求 2 所述的方法,其中在将一氯甲硅烷添加至所述溶剂中之前所述溶剂温度被调节为 50°C 至 -20°C。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中一卤代硅烷与无水氨的摩尔比是 1.05:1 至 3:1。

9. 一种制备三甲硅烷基胺的方法,包括:

- (a) 将溶剂添加至反应器容器中;
- (b) 将一卤代硅烷添加至所述溶剂中以形成溶液;
- (c) 将无水氨添加至所述溶液中以形成反应混合物;
- (d) 在所述反应混合物中形成三甲硅烷基胺;
- (e) 从所述反应混合物分离三甲硅烷基胺;和
- (f) 纯化所述三甲硅烷基胺,

其中所述溶剂是茴香醚,所述一卤代硅烷是一氯甲硅烷。

10. 如权利要求 9 所述的方法,还包括在将所述一卤代硅烷添加至所述溶剂中以形成溶液之前调节溶剂温度。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其中在将一氯甲硅烷添加至所述溶剂中之前所述溶剂温度被调节为 50°C 至 -20°C。

12. 如权利要求 9 所述的方法,其中一卤代硅烷与无水氨的摩尔比是 1.05:1 至 3:1。

用于凝相制备三甲硅烷基胺的设备和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在溶剂中合成甲硅烷基胺,尤其是三甲硅烷基胺的分批方法。本发明涉及促成适于高效合成甲硅烷基胺的反应条件的方法。所关注的主要甲硅烷基胺是三甲硅烷基胺。制备商业量的二甲硅烷基胺也在本发明的范围之内。

背景技术

[0002] 三甲硅烷基胺 (“TSA”) 是用于半导体制造的有用分子。其在制造后是稳定的,但易于在极端反应条件下分解以及合成副产物。Dussarrat 等人的 US7,192,626 证实,通过将三甲硅烷基胺和氨送入至含有基板的 CVD 反应室中在基板上形成稳定的氮化硅膜。

[0003] Wells 和 Schaeffer (J. Am. Chem. Soc., 88:1, 37 (1996)) 论述了通过使甲硅烷基氯化物与氨反应来制备三甲硅烷基胺的分批方法。他们报道三甲硅烷基胺的产率根据反应物的混合方法和纯度而变化。Wells 和 Schaeffer 通过从下方将氨引入至含有甲硅烷基氯化物的 1L 烧瓶中而使反应物以气相混合。在非常缓慢地引入气态氨后,将反应烧瓶及内容物在室温下保持 15min。一进行混合,就有大量白色固体沉淀于烧瓶壁上。移除产物并回收三甲硅烷基胺。该方法的产率为理论量的三甲硅烷基胺的约 77%。

[0004] 在分批反应器方法中,所有的一卤代硅烷被送入反应器容器内。分批规模由该初始装料和容器尺寸限制。然后将氨气非常缓慢地加入到烧瓶内。容器内的反应条件将根据一卤代硅烷和氨的初始浓度以及容器内的湍流混合效率而改变。混合受到容器尺寸以及机械混合装置(如果采用了这种装置)效率的影响。此外,在分批方法的过程中,所产生的甲硅烷基胺与同样为反应产物的卤化铵相接触。诸如氯化铵的卤化铵是催化剂并且会将 TSA 歧化成硅烷和其它降解产物,从而降低 TSA 的产率。甲硅烷基卤化物与氨的反应产生热,从而加剧密闭反应器容器中的降解条件。

[0005] US2010 / 0310443 涉及用于合成甲硅烷基胺的管式流动气相反应器和方法,已发现其以高产出效率制备大量的甲硅烷基胺。该反应器具有在活塞流和层流装置中所见的特性的组合。该性质组合导致大量高效的合成甲硅烷基胺。所关注的主要甲硅烷基胺是三甲硅烷基胺。制备商业量的二甲硅烷基胺也在本发明的范围之内。该方法产生大量的卤化铵,要求在生产出各生产批次后打开并清洁反应管。这是劳动密集型工艺,导致显著的停机时间。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明涉及用于合成 TSA 的凝相 (condensed phase) 分批方法,所述方法包括:(a) 将溶剂添加至反应器容器中;(b) 将溶剂冷却;(c) 将一卤代硅烷冷凝至该溶剂中以形成溶液;(d) 将无水氨添加至该溶液中以形成反应混合物;(e) 从反应混合物中分离甲硅烷基胺、过量的一卤代硅烷和 TSA;以及 (f) 纯化所述甲硅烷基胺以获得 TSA;

[0008] 过量的一卤代硅烷(诸如一氯甲硅烷 (“MCS”) 与氨的凝相反应是有益的,因为 TSA 的形成快速发生,伴随产生卤化铵盐,在 MCS 的情况下该盐是氯化铵 (“ NH_4Cl ”) 盐。这些盐与溶剂一起作为浆料位于反应区中。这种方法优选利用高沸点溶剂来充当传热介质,

氯化铵盐分散在该传热介质中且下游产物移除时没有盐形成。这种方法的总体益处是，TSA 在凝相中形成，接着从反应浆料中真空汽提产物，并从反应器容器排出废料盐 / 溶剂浆料，其后可以对反应器再装填溶剂和过量的液化一卤代硅烷用于另一批次合成。在此凝相方法中，不必在下一批作业前清洁反应器，因为反应的氯化铵盐副产物已作为溶剂中的浆料被去除。

[0009] 此凝相反应方案提供以下益处：

[0010] A. 氨与一卤代硅烷在溶剂中进行低温凝相反应，其中 TSA 的形成在相对短的时期内得到提高。

[0011] B. 诸如茴香醚（甲氧基苯）的合适溶剂对 MCS 试剂提供蒸汽压降低 / 沸点升高，这促进液化 MCS 的形成和有利的凝相二甲硅烷基胺（“DSA”）中间反应动力学。

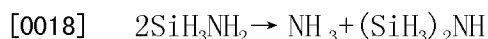
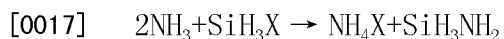
[0012] C. 该溶剂用作均匀传热介质，其中副产物废料盐分散于并且主要位于反应混合物中。

[0013] D. 抑制可以在产物收集期间在下游进一步反应的部分取代的甲硅烷基胺（诸如 DSA）。

[0014] 完整的反应为：



[0016] 据信根据下述反应顺序来制备本发明的甲硅烷基胺：



[0020] 其中 X=Cl、F、Br、I。

[0021] 附图简述

[0022] 下面参照下述内容对本发明的具体实施方式说明。

[0023] 图 1 是利用 Schlenk 管的本发明的凝相反应器的简化示意图。

[0024] 图 2 是利用 Parr 反应器容器的本发明的凝相反应器的简化示意图。

[0025] 图 3 是针对实验 8 的温度和压力相对于时间的图示。

[0026] 图 4 是针对实验 9 的温度和压力相对于时间的图示。

[0027] 图 5 是针对实验 11 的温度和压力相对于时间的图示。

[0028] 图 6 是针对实验 12 的温度和压力相对于时间的图示。

[0029] 图 7 是针对实验 13 的温度和压力相对于时间的图示。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明的总体方法包括下述：

[0032] 用合适溶剂（茴香醚、高沸点醚、脂族烃和芳族烃等）填充反应器；

[0033] 将溶剂或溶剂制剂（一种或多种溶剂）调节至 100℃ 与 -78℃ 之间的温度范围；

[0034] 将过量的一卤代硅烷（相对于添加到体系中的最终氨量）冷凝在约 5mol % 至约 300mol % 的范围内；

[0035] 通过一个或多个低于液面的汲取 / 喷射管，以不导致聚硅氮烷和硅烷形成以及溶剂与反应物反应而形成非所需产物的速率将无水氨添加至溶液中。影响将氨添加至溶液中的速率的因素的非限制性列举包括，溶剂体积、一卤代硅烷浓度、溶剂反应混合物温度、混

合效率以及热量从反应容器传出的速率。对于中型分批反应而言添加氨的优选速率将为约 100mg / min 至 5g / min, 对于更大规模制造批次而言, 添加速率将是批次大小的函数并因此将成比例地更大; 在添加氨的整个过程中反应溶剂的优选温度为约 70°C 至刚刚高于溶剂和反应物溶液的冰点。

[0036] 从反应溶液分离反应产物。优选的分离方法包括真空汽提或蒸馏产物混合物, 在这之前当已添加全部氨时可在减压下进行过滤, 以及在低温冷阱中收集含有一种或多种产物的馏出物。反应混合物的温度可以在真空汽提期间升高。在中试规模批次中, 反应混合物温度在真空汽提期间升高至约 100°C。

[0037] 纯化产物以获得纯氨基硅烷。优选的氨基硅烷是 TSA; 优选的纯化方法是分馏或蒸馏。

[0038] 在溶剂中混合废料氯化铵盐以使固体在溶剂中悬浮或浆化, 并将废料流排出或加压转移出反应器。

[0039] 然后可再装填反应器用于另一批次合成。

[0040] 在优选的实施方式中, 茴香醚是溶剂, 且使用相对氨过量约 20 摩尔% 至约 50 摩尔% 的一卤代硅烷且反应温度为约 10°C 至约 60°C。在优选的实施方式中, 一卤代硅烷是 MCS。

[0041] 优选的氨添加方法是使氨与 MCS 在溶液中反应并限制溶液上方顶空中的任何气相反应, 从而避免在反应器容器的暴露表面上和反应容器下游 (诸如在冷阱中) 累积氯化铵。在下游储存容器中发现的氯化铵盐称为“下游盐”。

[0042] 溶剂高宽比 (aspect ratio) 定义为溶剂的高度 (液位) 除以反应器的内径的关系且其对于氨或二硅烷基胺 (DSA) 中间产物突破溶剂-顶空界面处的液体表面所需移动的路径是重要的。

[0043] 高宽比的下限值并不关键但却是根据以下参数设定特定反应器中的无水氨气流动 / 进料速率的以经验为基础的指导值, 这些参数为溶剂、MCS 浓度、温度和压力。

[0044] 当氨气的进料速率被调节为使得全部氨与 MCS 在溶液中反应且氨气均不逸出溶液进入溶剂表面上方的顶空时, 实现反应器的优选操作。更好的气体分散方法、更好的混合以及更高的溶剂高宽比是将支持更高氨气流速由此加速加工时间的工艺方法。

[0045] 所述方法的优选温度范围为约 -55°C 至约 60°C。一般而言, 反应方法的操作温度的下限是 MCS 在溶剂中的熔点, 而温度上限由工程化条件决定, 例如以避免产物分解和方法效率降低。在茴香醚的情况中, 取决于 MCS 添加量的多少, 熔点会显著下降至低于茴香醚熔点 -37.3°C。指定浓度的 MCS 在特定溶剂中的熔点可以容易地由本领域技术人员确定而不需过度实验。

[0046] 本发明的溶剂用作传热介质并且用作使在 TSA 形成期间所形成的氯化铵分散的介质。溶剂应具有所有的以下特性:

[0047] - 不与起始物料、中间体或最终产物反应

[0048] - 具有容许最佳蒸馏 / 产物回收的沸点或蒸汽压。

[0049] 指定温度下的溶剂蒸汽压与 TSA 蒸汽压之比为约 1 : 5, 优选为约 1 : 10 或更小以利于从溶剂真空汽提反应产物。在本说明书中, 1 : 10 的蒸汽压比率将被视为小于 1 : 5 的蒸汽压比率。相反, 100 : 1 的蒸汽压比率将被视为大于 10 : 1 的比率。在优选的实

施方式中,溶剂是茴香醚并且在约 20℃至约 40℃的温度下,茴香醚与 TSA 的蒸汽压之比为 3.5 : 315,约等于 1 : 90。蒸汽压比率是通过真空汽提或蒸馏将 TSA 和 DSA 自溶剂移除的分离效率的重要指标。相对于 DSA 和 TSA 的蒸汽压具有低蒸汽压的溶剂将有利于从反应溶剂真空汽提 DSA 和 TSA 以及收集 DSA 和 TSA 产物。

[0050] 相对于 DSA 和 TSA 具有高蒸汽压的溶剂也将有利于溶剂自 DSA 和 TSA 的去除,在储存容器中留下浓缩的 DSA 和 TSA 产物,而不收集沸点较低蒸汽压较高的溶剂。随后可通过标准技术,诸如在本文和文献中所公开的技术,来进一步纯化所收集的 DSA 和 TSA 产物。

[0051] 合适溶剂是非质子的非酸性(路易斯酸的)溶剂和不形成强氢键(N-H,氢键合的来源)的溶剂。优选的溶剂选自高沸点的单氧化醚,非限制性实例为:R-O-R';R=R';和R≠R',其中R和R'是直链、支链或环状烷基。溶剂混合物在本发明方法中是适合的。优选溶剂的沸点进而蒸汽压相对于TSA而言可以更高或更低。在实施例中,选择相对于TSA的蒸汽压比率(溶剂:TSA)为至少约1:10的溶剂,其中TSA可容易地被真空汽提而几乎没有溶剂传输。例如,TSA在25℃下具有315托的蒸汽压,而茴香醚在相同温度下具有3.5的蒸汽压。

[0052] 在实施例中使用多种溶剂。优选的溶剂是茴香醚。可用于本发明的溶剂的非限制性列举可包括:茴香醚、间二甲苯、甲苯、邻二甲苯、高沸点醚;二正丁基醚、二叔丁基醚、二仲丁基醚、二正己基醚、甲氧基苯、二氧杂环己烷(两个氧,环醚)。参见上文,高挥发性醚诸如二乙醚和四氢呋喃也可以起作用;后面的这些醚可能更难从TSA分离,因其沸点和蒸汽压相近。高沸点醚是更优选的,优选脂族烃:如庚烷、癸烷、角鲨烷、角鲨烯、环己烷、环状烃和稠环烃;芳族烃:甲苯、二甲苯(间-、邻-),熔点低于0℃的稠合芳族化合物。溶剂混合物也在本发明的范围之内。

[0053] 实施例 1

[0054] 使用 Schlenk 试管反应器的合成图 1:

[0055] 配备有内部热电偶探头(1/8"o.d. 不锈钢,T型)15、1/8"o.d. 不锈钢氨喷射管18和1/4"o.d. HDPE 管线的250mL Schlenk 试管19在氮气下装填100mL 无水茴香醚。将该试管置于温度控制浴槽中。将喷射管的末端升高到液位以上,并将溶剂冷却至-35℃(茴香醚的冰点为-37℃)。随后在用磁力搅拌棒17进行的溶剂搅拌下,在真空下从Schlenk 试管去除顶空氮气,至小于1托的最终压力。随后将含有900托压力MCS(26.4g,397mmol)的7.8L(内容积)碳钢瓶25冷凝(经由管27)至邻接的U型收集器(U-trap)(未示出)中,并封闭反应试管。然后打开Schlenk 试管上的阀门适配器(参见图1)29并使U型收集器中的MCS升温至环境温度,此时使其冷凝至反应试管19中。将该试管进一步冷却至-60℃且内压下降至约63托(将溶液进一步冷却至-65℃导致溶剂冻结)。随后使反应试管升温至-45℃,并添加室压氮气流以清除喷射管18内的任何MCS持续数分钟(在此期间内压升高至510托)。开启氨瓶(440cc ss1b,含有6.7g NH₃,393mmol;内压约100psig)10并加压至阀门12。通过将旋转式流量计(14,Cole-Parmer65-mm 相关流量计,铝,带有SS浮子;PN:EW-32044-06)调节至较低设定(约80%流量下降)来减小惰性气体清扫。之后通过关闭24和打开12开始无水氨进料;通过操控11和14(FM设定在50)来调节氨压和流速。将喷射管快速浸没至MCS/茴香醚溶液16中,立即形成白色沉淀物。

[0056] 整个添加过程较为平静,但在溶剂液位的中点处形成有大量NH₄Cl盐,在其中未观

察到涡流。观察到一些气体突破直至添加结束。在顶空中观察到极少量盐形成且在 Claisen 适配器 20 的顶部基本上未观察到盐。定期将 Schlenk 试管从浴槽（未显示）移出并振动以使反应区中的氯化铵破碎。每当这样完成后，降低氨进料速率（FM 设定在 10）。在切断氨流后，在动态真空下（在氢化物移除期间在约 -30°C 至约 -10°C 下的 Schlenk 试管），经由两个 U 型收集器（未示出，其冷却至约 -30°C （溶剂收集器）和约 -196°C （TSA、MCS、硅烷收集器））对挥发性组分（即氢化物）真空汽提 20 分钟。在 -196°C 收集器中收集共 16.74g 氢化物混合物且在另一收集器中收集少于 5mL 的溶剂。将前一收集器的内容物冷凝至 440cc 不锈钢气阀瓶（“SSLB”，未示出）中并保存在冷藏箱（温度约 -23°C ）中直至其随后经分级冷凝纯化。移除氢化物混合物后，大量氯化铵留在收集器中；尽管大部分盐留在 Schlenk 反应试管中且收集器中的盐量小于约一克。随后纯化，经由分级冷凝进入冷却至 -78°C 和 -196°C 的两个收集器中，显示 170mg 残余物留在 SSLB 中。共 6.8g TSA (63.4mmol) 保留在前一收集器中并将后一收集器内容物转移回 SSLB 中。基于反应中“消耗”的氨量，TSA 产率为 74.4%（经 GC-MS 分析核实为 98.8% 纯度），总氢化物回收率（基于硅含量）为 90+%。在对纯化的 TSA 进行的分析中未观察到溶剂分段污染的证据。

[0057] 实施例 2：使用 600cc Parr 反应器的合成（图 2）。在氮气下对 600cc Parr100 反应器装填 200mL 无水茴香醚 106。（反应设备示于图 2 中）。随后在冰浴（未示出）中冷却反应器并在真空下去除氮气。将一氯甲硅烷（65.7g, 987mmol, 200 摩尔% 过量）经由汲取管 101 装填至反应器中。反应器的内压在 0°C 下为约 900 托。然后通过经由流量计 111 和管道 107 输送的氮气来清扫汲取管，以清洁管线和汲取管。立即通过汲取管将无水氨添加至反应器。在整个试剂装料和反应时期中用搅拌棒 102 以 250rpm 的速率搅拌反应器。通过内部的 K-型热电偶 103 和 0 ~ 60psig 压力计 104 监控温度和压力。通过流量计 109 和阀门 108，在 54 分钟的期间内以 140mg / min. 的速率将无水氨（7.5g, 440mmol.）从氨瓶（440cc sslb, 含有 6.7g NH_3 , 393mmol；内压为约 100psig）110 添加至反应器。在 0°C 下将反应混合物再搅拌 45 分钟并在动态真空下移除挥发物。将产物气体收集于维持在 -196°C 下的 U 型收集器（未示出）中，该收集器在冷却至 -35°C 的溶剂收集器（U 型收集器）的下游。在溶剂收集器中收集少于 2mL 的溶剂。将产物混合物转移至 440cc 不锈钢气阀瓶中，并使用冷却至 -78°C 和 -196°C 的两个 U 型收集器通过分级冷凝来纯化内容物。 -78°C 收集器的内容物含有 9.84g TSA (92mmol, 83% 产率) 且 -196°C 收集器含有过量 MCS 和痕量硅烷。

[0058] 实施例 3-7 在表 1 所描述的条件下通过实施例 2 的程序来进行制备。各实施例的产率报告于表 1 中。

[0059] 第一轮作业在玻璃中进行，其余在 600cc 搅拌 Parr 反应器中进行。灰色框指示产物产率，其可能含有大量溶剂（甲苯）。

[0060] 表 1 实施例 1-7 概述

[0061]

	试验编号						
	1	2	3	4	5	6	7
溶剂	茴香醚	茴香醚	茴香醚	甲苯	甲苯	间二甲苯	茴香醚
溶剂 (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浓度 (g/mL)	0.264	0.273	0.271	0.270	0.238	0.291	0.329
MCS 摩尔%过量	55%	25%	140%	163%	88%	150%	200%
消耗的NH ₃ (g)	5.80	14.91	7.70	7.00	8.60	7.90	7.50
溶剂高宽比	2:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:9	1:1
运行时间 (min.)	63	142	120	86	49	80	54
NH ₃ 进料速度 (g/min.)	0.092	0.105	0.064	0.081	0.176	0.099	0.139
反应温度 (°C)	-30	-25至-30	-25	-35	-38	-30	0
盐浓度 (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
产率 (以氨计)	74%	68%	71%	58%	27%	38%	83%
% 下游盐	< 5% /n	13%	3%	0%	0.1%	0.8%	2.3%

[0062] 在以下的实施例 4 和实施例 5 中,所回收氯化物的产率和摩尔百分比结果可能含有残余溶剂污染。“%下游盐”指示在冷阱中所收集的氯化铵对于各实验算得的最大量(理论量)的重量百分比。

[0063] 反应物以优化反应条件的方式相接触,由此避免过度的反应条件,例如来自放热反应的热积累,其可能导致产物分解和合成副产物尤其是硅烷和硅氮烷聚合物的形成。例如,该方法致使当诸如二甲硅烷基胺和三甲硅烷基胺的气态产物从溶剂混合物被真空汽提并流出反应器以及被收集在冷阱容器中而基本上不含可导致氢化物产物分解的卤化铵和溶剂时,反应的卤化铵副产物滞留在反应器中。该合成的卤化铵副产物在反应条件下是结晶的,因此当气态产物继续沿反应器向上行进并离开反应器时,其保留在反应器的溶剂中。三甲硅烷基胺在一个大气压下的沸点是 52°C。

[0064] 反应器在减压下或在至多达约 2000 托的压力下工作。优选将反应器保持在约等于或低于在任何指定反应温度下一卤代硅烷的蒸汽压的压力。在操作中,反应器压力将随着一卤代硅烷耗尽而下降。优选将反应器内压维持在约 100 托至约 1500 托。优选的操作压力将是约两个大气压或更低。最大操作压力为约 80psig。

[0065] 本发明涉及一种制备三甲硅烷基胺的方法,包括:

[0066] (a) 将溶剂添加至反应器容器中;

[0067] (b) 将一氯甲硅烷冷凝至溶剂中以形成溶液;

[0068] (c) 将无水氨添加至溶液中以形成反应混合物;

[0069] (d) 从反应混合物分离三甲硅烷基胺;和

[0070] (e) 纯化三甲硅烷基胺。

[0071] 在将溶剂添加至反应容器后,可在将一氯甲硅烷冷凝至溶剂中形成溶液之前任选地调节溶剂温度。可将溶剂的温度调节在约 70°C 至约 -78°C,优选约 60°C 至约 -20°C,最优选为约 50°C 至约 -20°C。

[0072] 可用于本发明中的一卤代硅烷包括一氟甲硅烷、一氯甲硅烷、一溴甲硅烷和一碘甲硅烷。优选一氯甲硅烷。

[0073] 概述实施例 8_13

[0074] 在 4L 高压釜搅拌罐反应器中以茴香醚作为溶剂介质来合成 TSA。以变化的目标反应温度、过量的 MCS 量以及溶剂与 NH_3 的比率进行共六轮作业。基于作业结果,推荐以下反应条件:

[0075] 反应温度等于约 20°C 至约 60°C

[0076] 过量的 MCS 量以摩尔比计算等于理论 MCS 量的约 25% 至约 40% 过量。

[0077] TSA 结果报告为理论产率的百分比。

[0078] 溶剂与 NH_3 的质量比等于约 25 : 1 至约 30 : 1。在本说明书全文中,溶剂与 NH_3 的质量比将以整数表示。

[0079] 在六轮作业中,从反应器(通常在 10psia 至 18psia 下)真空汽提至 LN2 杜瓦瓶(dewar)中的接收器。经由 1 / 4 英寸的管线和标准气瓶阀开口的汽提速率为约 2.2g / min。通过过滤器将粗产物收集在接收器中以去除从反应器带来的任何盐。并且,如果对收集的粗产物进行估算,有约 6% (按质量计) 为带来的溶剂、盐和重物。在图 3 至图 7 中,X 轴为时间(以分钟计),对于表示温度的顶部虚线而言,Y 轴为温度(以 $^\circ\text{C}$ 计),且对于各图的底部实线而言,Y 轴为压力 (psig)。

[0080] 实施例详情

[0081] 总共在 4L 反应器中进行六轮作业。

[0082] 实施例 8

[0083] 目标反应温度 0°C 。

[0084] 过量 MCS 等于约 63%

[0085] 溶剂与 NH_3 的质量比为 30 (30 : 1)

[0086] 作为时间函数的反应器温度和压力曲线示于图 3 中。图 3 中的顶部虚线表示温度 ($^\circ\text{C}$) 且底部实线表示压力 (psig)。

[0087] 温度中所见的波动归因于混合不佳。经进一步分析,确定茴香醚在 0°C 下的粘度比在 20°C 下高出约 33%。因此,可能是较高的茴香醚粘度与反应器中增加的盐量组合可能促使温度波动。TSA 产率为 84%。

[0088] 实施例 9

[0089] 目标反应温度 -25°C / 室温

[0090] 过量 MCS-26%

[0091] 溶剂与 NH_3 的质量比 =28.4

[0092] 作为时间函数的温度和压力曲线示于图 4 中。图 4 中顶部线条表示温度 ($^\circ\text{C}$) 且底部线条表示压力 (psig)。TSA 产率为 85.4%。

[0093] 实施例 10

[0094] 添加两倍于目标量的氨。此轮作业的结果表明,使用过量 NH_3 ,无 TSA 或 MCS 产生和被捕集于产物接收器中,且在液相和蒸汽相中仅观察到 SiH_4 和 NH_3 。TSA 产率为 0%。

[0095]

	蒸汽相	液相
SiH_4	83.45%	11.74%

[0096]

NH ₃	16.55%	88.02%
Hvz (??)	-	0.25%

[0097] 一旦升温,接收器中的初始压力为大于 180psig,高于 NH₃在室温下的蒸汽压,因此大部分 NH₃见于液相中,此观察结果说明 (i)NH₃与 TSA 在凝相中反应以形成硅烷,和 (ii)在蒸汽相中不发生此反应。

[0098] 实施例 11

[0099] 目标反应温度 =25℃ / 室温

[0100] 过量 MCS=39%

[0101] 溶剂与 NH₃之比 =25

[0102] 此轮作业过程中的压力和温度曲线在图 5 中给出。图 5 中的顶部线条表示温度 (°C) 且底部线条表示压力 (Dsig)。TSA 产率为 94.3%。

[0103] 在作业期间的不同时间分析反应器蒸汽相且蒸汽相浓度分布曲线在以下给出。

[0104] MCS 浓度在作业期间逐渐下降,且诸如 SiH₄、TSA 和 DSA 的其它物质的浓度相应升高。不同物质的分压计算结果 (参见下表) 表明,蒸汽相中的 SiH₄至少在初始时是来自 MCS 进料中的 SiH₄。

[0105] 作为时间函数的分压

[0106]

时间 (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

[0107] 以上结果表明,随着液相中的 MCS 被消耗,反应移至蒸汽相,且 TSA 形成随时间增加,同时 MCS 有相应下降。SiH₄量的增加可以源自 (i)MCS 进料中的 SiH₄,或 (ii) 因存在盐而导致茴香醚中的 TSA 分解。

[0108] 实施例 12

[0109] 目标反应温度 =25℃或室温

[0110] 过量 MCS=42%

[0111] 溶剂 / NH₃质量比 =25[0112] NH₃添加速率 =0.5g/min

[0113] 作业过程中的压力和温度曲线在后面图 6 中。图 6 中的顶部线条表示温度 (°C) 且底部线条表示压力 (psig)。TSA 产率为 81.9%。

[0114] 对于大部分作业,反应器压力稳定在约 5psig,但在约 120 分钟后,压力迅速增大。在作业过程中的不同时间对反应器中的蒸汽相取样。

[0115] 在 t=0 (t= 时间) 时,蒸汽相中的硅烷量应来自 MCS 进料中的硅烷。MCS 进料分析显示其含有约 1%硅烷,因此基于 MCS 的添加量,可估计进料中添加有 1.08g SiH₄。硅烷的总质量平衡显示在进料 MCS 中约 50%硅烷处于蒸汽相,因此余下部分应溶解在茴香醚中。对 MCS 和茴香醚进行的一组独立测试显示在 MCS 进料中约 66%的 SiH₄可视为处于蒸汽相。

[0116] 计算作为反应时间函数的不同物质的分压（参见下表）。

[0117] 作为时间函数的分压

时间 (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

[0119] 如果从不同时间时的分压减去硅烷的初始分压，则分压差随着时间增加而增大。即使针对反应温度随时间推进而升高进行校正，这也仍然成立。这表明，(i) 随着更多盐形成，有一定的 TSA 分解，或 (ii) 随着反应进行，溶解于溶剂中的硅烷缓慢解吸。考虑到在 NH₃ 添加结束时，蒸汽相中的硅烷量超过经由 MCS 进料所添加的量，证实 TSA 在盐的存在下分解，同时 SiH₄ 逐步形成。

[0120] 实施例 13

[0121] 目标反应温度 = 25°C 或室温

[0122] 过量 MCS = 27 %

[0123] 溶剂 / NH₃ 质量比 = 26

[0124] NH₃ 添加速率 = 0.5 g/min

[0125] 作业过程中的压力和温度曲线在后面图 6 中。图 7 中的顶部线条表示温度 (°C) 且底部线条表示压力 (Dsig)。TSA 产率为 50.9 %。

[0126] 作为时间函数的不同物质的分压在下表中给出。

[0127] 作为时间函数的分压

时间 (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

[0129] NH₃ 添加在 t=153 分钟时停止，在那时取样。将反应器内容物再继续搅拌另外 30 分钟并在 t=183 分钟时取样。随后仅对反应器内容物真空汽提。

[0130] 从不同时间时的硅烷分压减去硅烷的初始分压再次显示蒸汽相中的硅烷量随时间增大，即使在针对温度升高进行校正后也如此。并且，在此作业中观察到 NH₃ 突破，而在之前的作业（实施例 9、11 和 12）中未见到 NH₃ 峰。主要差别在于，25% 的过量 MCS 和 25 的溶剂 / NH₃ 质量比在操作条件的下端。

[0131] 通过气相层析程序来分析 TSA。分析条件在以下示出。

[0132]

待分析产物：	TSA
待分析杂质：	纯度
载体	氦
柱 / 网	RTX-1
长度	105m. 0. 53mm i. d.
取样条件	
气相	100 托静态
液相 - 参见注意事项 1	100 托静态
参照 - 参见注意事项 2	变化
烘箱条件：	
初始温度 (°C) / 时间 (min)	35 / 4. 5
温度斜坡 (°C / min)	25
最终温度 (°C) / 时间 (min)	100 / 3. 0
待机 (过夜) 温度 (°C)	35
检测器	TCD
流速 A (针对 TCD)	20+ / -2ml. /min
流速 B (针对参照气体)	20+ / -2ml / min
近似保留时间：	
SiH ₄	1. 9min
MCS	2. 3min

[0133]

DSA	3.6min
TSA	4.7min
Si4NH11(其它甲硅烷基胺)	7.2min
Si5N2H14(其它甲硅烷基胺)	7.5min

[0134] 本申请要求于 2011 年 10 月 7 日提交的题为“APPARATUS ANDMETHOD FOR THE CONDENSED PHASE PRODUCTION OFTRISILYLAMINE”(用于三甲硅烷基胺的凝相制备的设备和方法)的美国临时专利申请系列号 61 / 544, 468 的优先权,该申请通过引用并入本文。

[0135] 对本发明的示例说明性的优选实施方式的描述并不意在限定本发明的范围。在不脱离所附权利要求的实质精神和范围的情况下可以采用各种变型、替换构造和等同物。

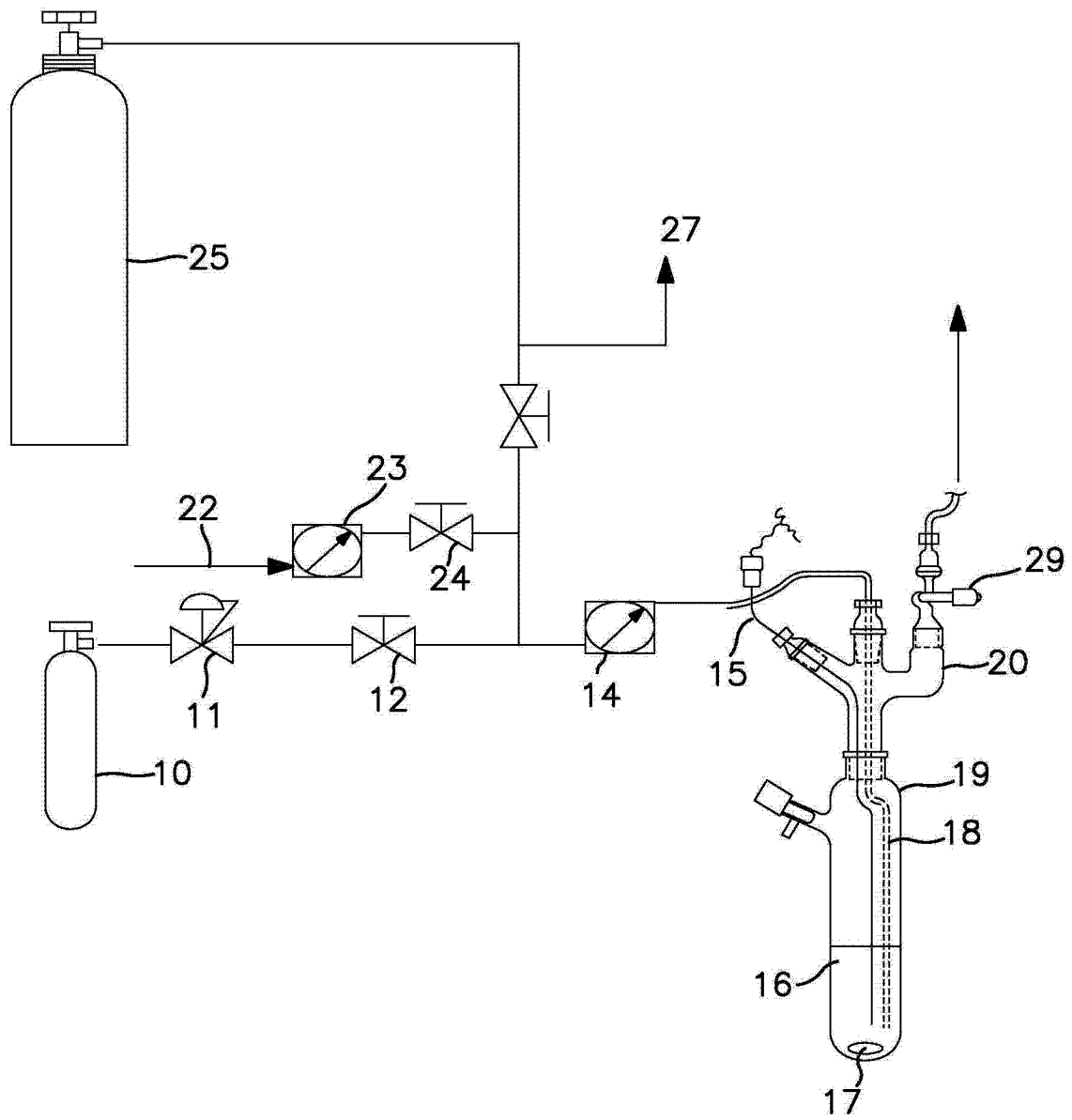


图 1

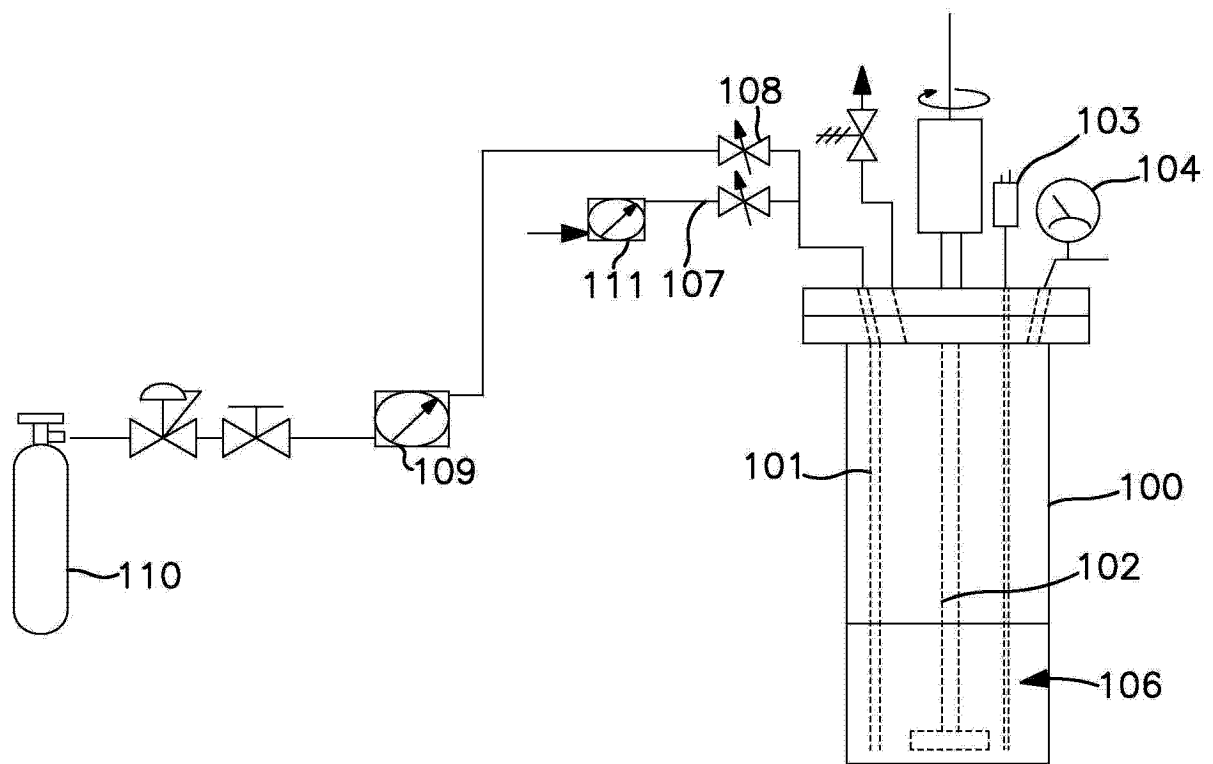


图 2

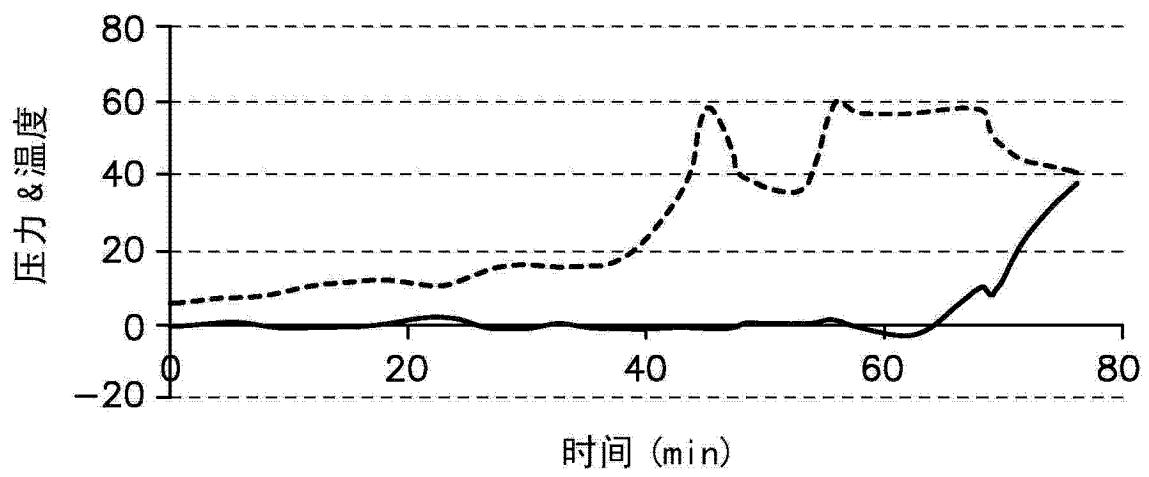


图 3

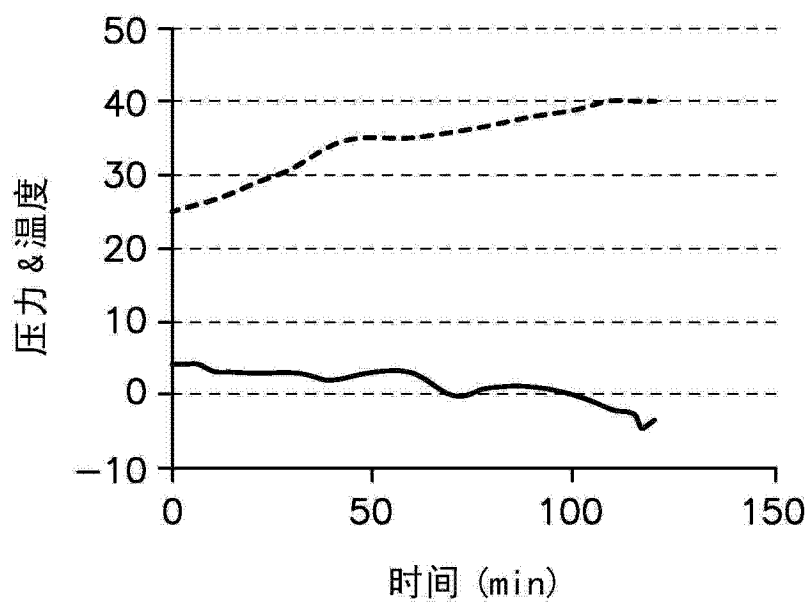


图 4

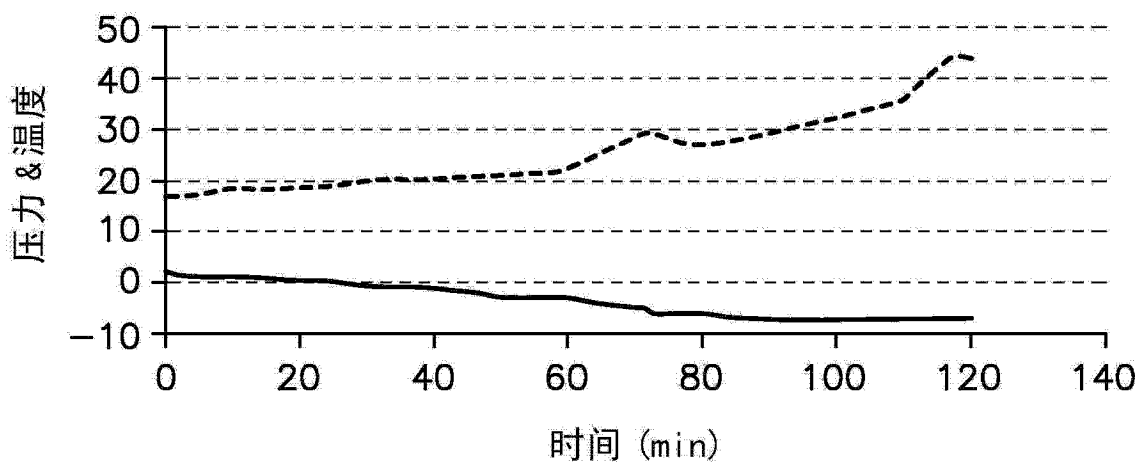


图 5

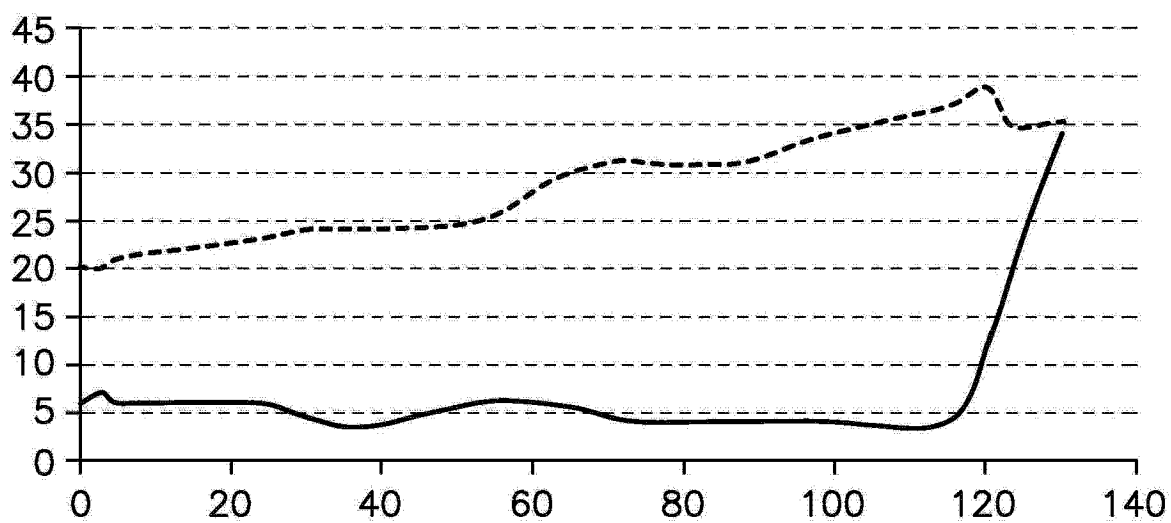


图 6

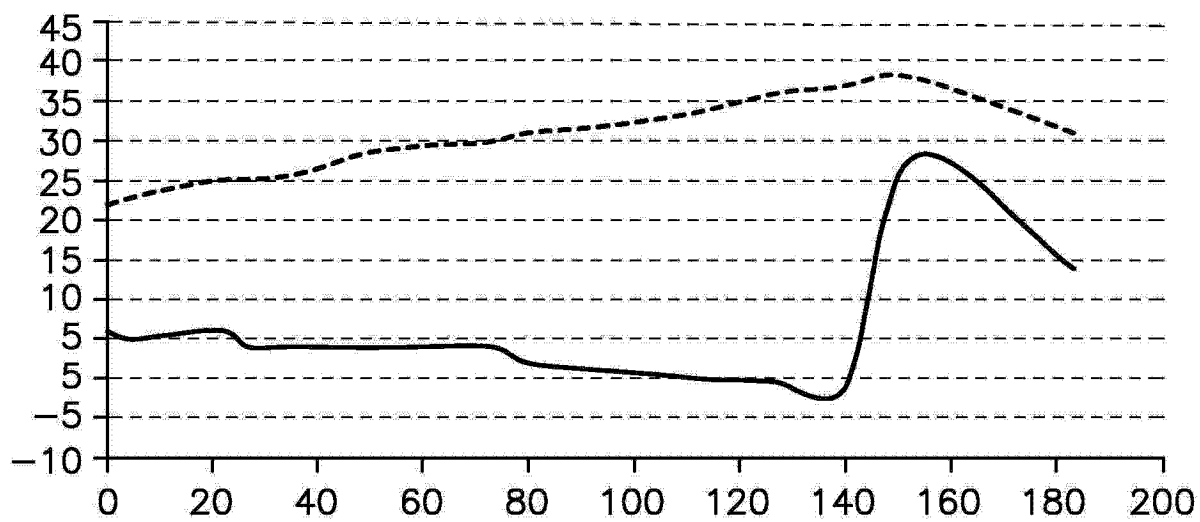


图 7