

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 735**

51 Int. Cl.:

**B01D 3/14** (2006.01)

**B01J 8/00** (2006.01)

**C01B 21/087** (2006.01)

**C07F 7/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2012 PCT/EP2012/059019**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO2013004423**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2012 E 12722330 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2729227**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de trisililamina a partir de monoclorosilano y amoníaco**

30 Prioridad:

**06.07.2011 DE 102011078749**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.06.2017**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HOPPE, CARL-FRIEDRICH;  
RAULEDER, HARTWIG;  
LUNT-RIEG, INGRID y  
GÖTZ, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 615 735 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de trisililamina a partir de monoclorosilano y amoniaco

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de trisililamina a partir de monoclorosilano y amoniaco en la fase líquida. La presente invención se refiere además a una instalación en la que se pueda llevar a cabo tal procedimiento.

Trisililamina (TSA),  $N(SiH_3)_3$ , es un líquido muy móvil, autoinflamable y fácilmente hidrolizable, con punto de fusión  $-105,6^\circ C$  y punto de ebullición  $+52^\circ C$ . Los compuestos de silicio nitrogenados, como trisililamina, son sustancias importantes en la industria de semiconductores.

10 Desde hace tiempo es conocido el empleo de TSA para la generación de capas de nitruro de silicio (US 4,200,666, JP 1986-96741). De este modo, TSA se aplica en especial en la obtención de chips como precursor de capas para capas de nitruro de silicio u oxinitruro de silicio. A modo de ejemplo el documento EP 1 547 138 da a conocer un procedimiento muy especial para la aplicación de TSA. Debido a la aplicación en la obtención de chips es importante poder obtener trisililamina de manera segura, sin averías, y de manera constante en la calidad necesaria, por regla general altamente pura.

15 La trisililamina se puede obtener a partir de monoclorosilano y amoniaco según la siguiente ecuación



El producto secundario de la reacción es cloruro amónico. La reacción de monoclorosilano y amoniaco es una reacción espontánea, exotérmica.

20 Alfred Stock y Karl Somieski describen en Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 740 y siguientes, 1921, la reacción inmediata de gas de monoclorosilano y gas de amoniaco a temperatura ambiente según la ecuación (1). La reacción transcurre con monoclorosilano excedente bajo formación cuantitativa de trisililamina. Como producto secundario precipita cloruro amónico.

En el documento WO 2010/141551 se describe la reacción de monoclorosilano con amoniaco en la fase gaseosa.

25 El documento WO 2011/049811 enseña además el llevar a cabo la producción de sililaminas lo más cerca posible del lugar de empleo, para mantener breve la vía de suministro, y con ésta el tiempo de suministro. Según el documento WO 2011/049811, la obtención de sililaminas que contienen TSA a partir de monoclorosilano y amoniaco se puede llevar tanto en la fase gaseosa, como también en la fase líquida.

30 Ya Richard L. Wells und Riley Schaeffer describen en J. Am. Chem. Soc. 88, 37 y siguientes, 1966, la reacción de monoclorosilano con amoniaco, calentándose la mezcla de ambas sustancias de  $-196^\circ C$  a temperatura ambiente. Además de la formación de trisililamina según la ecuación (1) se observa el desarrollo de las siguientes reacciones sucesivas:



35  $(SiH_3NSiH_2)_3 + x NH_3 \rightarrow y SiH_4 + z NH_3 + \text{"polymeric material"} \quad (3)$

De este modo, trisililamina puede reaccionar adicionalmente en presencia de amoniaco para dar monosilano ( $SiH_4$ ) y N,N',N"-trisililciclotrisilazano ( $(SiH_3NSiH_2)_3$ ), así como material polímero ("polymeric material"). Las reacciones sucesivas (2) y (3) tienen un efecto desfavorable sobre el rendimiento en trisililamina.

40 Por consiguiente, la presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición una solución técnica y lo más rentable posible para la obtención de trisililamina a partir de amoniaco y monoclorosilano en la fase líquida, que reticula las corrientes de producción dentro de una instalación de varias etapas, de modo que los eductos empleados se utilizan del modo más eficiente posible para la obtención del producto final.

45 Según la invención, este problema se soluciona correspondientemente a las características en las reivindicaciones. A continuación se describe un procedimiento según la invención, así como una instalación según la invención, en la que se puede llevar a cabo ventajosamente tal procedimiento, incluyendo formas de realización preferentes.

De modo sorprendente se descubrió que se dispone ventajosamente monoclorosilano (A, así como A') en forma

5 líquida en un reactor (1), y se introduce amoníaco (B) en el depósito, y se obtiene una mezcla de productos que contiene TSA y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , que se presenta en forma sólida. A continuación se conduce la mezcla de productos obtenida de este modo desde el reactor (1) a través de una unidad de filtración (2), separándose cloruro amónico sólido (C) de la mezcla de productos. A continuación se conduce el filtrado a la columna de destilación (3), en la que el monoclorosilano excedente (A') se destila a través de la cabeza, se condensa y se alimenta de nuevo al reactor (1) en forma líquida. Además se puede descargar monosilano (D) a través de la cabeza de la columna de destilación (3). La cola (E) de la columna (3) se transporta a la columna de destilación (4), en la que se destila a través de la cabeza y se condensa el producto trisililamina (G). A través de la cola (F) se excluyen sustancias de punto de ebullición más elevado.

10 El procedimiento descrito previamente se puede llevar a cabo por cargas, como también de manera discontinua, y de este modo posible posibilita ventajosamente la obtención de TSA muy pura.

La figura 1 representa una forma preferente de realización de un esquema de proceso para el procedimiento según la invención, así como una instalación según la invención. Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de trisililamina en la fase líquida,

- 15
- disponiéndose monoclorosilano (A, o bien A') en un reactor (1) en forma líquida, y
  - introduciéndose amoníaco (B) en el depósito,
  - llevándose a cabo la reacción en el reactor (1),
  - conduciéndose a continuación la mezcla de productos obtenidas de este modo desde el reactor (1) a y a través de una unidad de filtración (2), y separándose cloruro amónico sólido (C) de la mezcla de productos,
- 20
- y
  - conduciéndose el filtrado de la unidad de filtración (2) a la columna de destilación (3),
  - destilándose en la columna de destilación (3) el monoclorosilano excedente (A') a través de la cabeza, condensándose y alimentándose al reactor (1) en forma líquida, así como
  - descargándose sustancias gaseosas (D), como monosilano, a través de la cabeza de la columna de
- 25
- destilación (3), y
  - transportándose la cola (E) a la columna de destilación (4),
  - destilándose en la columna de destilación (4) el producto trisililamina (G) a través de la cabeza y condensándose el mismo, y
  - esclusándose sustancias de punto de ebullición más elevado a través de la cola (F).

30 En este caso, la reacción se lleva a cabo preferentemente bajo gas de protección, a modo de ejemplo nitrógeno y/o un gas noble, y en ausencia de oxígeno y agua (humedad), secándose la presente instalación antes del primer proceso de carga de modo apropiado, y barriéndose la misma con gas de protección.

También las piezas de la instalación empleadas según la invención, que entran en contacto con sustancias que se producen en este caso, se realizan a partir de acero inoxidable, y son refrigerables, o bien calentables.

- 35 En el procedimiento según la invención, el componente (A, o bien A') respecto al componente (B), se emplea preferentemente en un exceso molar, cargándose al reactor (1) para la puesta en práctica de la reacción, de modo apropiado, hasta un 99 %, preferentemente de un 5 a un 95 %, de modo especialmente preferente de un 20 a un 80 % del volumen de reacción con mezcla de reacción de los componentes (A) y (B), así como de (A') recirculado de la columna de destilación (3). Ventajosamente se dispone monoclorosilano en forma líquida y se introduce amoníaco.
- 40 En este caso se puede dosificar amoníaco en forma gaseosa y/o líquida. Además, a la corriente de amoníaco se puede añadir ventajosamente un agente diluyente gaseoso, preferentemente inerte, como nitrógeno.

Además, en la puesta en práctica del procedimiento según la invención es ventajoso mezclar el contenido del reactor, en especial en la carga del reactor, así como en la reacción de los componentes. De este modo, por ejemplo se puede agitar la mezcla de reacción, o bien productos en el reactor (1).

45 La reacción en el reactor (1) se lleva a cabo según la invención a una temperatura de  $-60$  a  $+40$  °C, preferentemente a  $-15$  bis  $+15$  °C, de modo especialmente preferente  $-10$  a  $+10$  °C, de modo muy especialmente preferente  $-5$  a  $+5$  °C.

Además, en la reacción en el reactor, a través de la alimentación de monoclorosilano líquido y la adición de amoníaco, se ajusta esencialmente la presión de equilibrio vapor/líquido de una correspondiente mezcla de monoclorosilano, amoníaco y las TSA producidas, así como, en caso dado, productos secundarios proporcionales.

50

Además es objeto de la presente invención una instalación en la que se puede llevar a cabo el procedimiento según la invención, comprendiendo la instalación

- un reactor (1) con las correspondientes alimentaciones para los eductos, o bien componentes (A), (A') y (B),

- y una salida para la mezcla de productos, que desemboca en una
- unidad de filtración (2) conectada tras el reactor (1), estando equipada ésta por una parte con una salida de producto sólido para el componente (C), y por otra parte con un conducto para el transporte del filtrado de la unidad (2) a
- 5        - una siguiente unidad de destilación, que está constituida por al menos dos columnas de destilación (3) y (4), y estando equipada la columna de destilación (3) con una salida a través de la cabeza para una corriente de sustancias gaseosa (D) y una salida a través de la cabeza con recirculación para monoclorosilano condensado (A') en el reactor (1), así como con un conducto para el transporte de cola (E) de la columna de destilación (3) a la siguiente columna de destilación (4) para la obtención de trisililamina
- 10        (G), y esclusado de cola (F).

El procedimiento según la invención se lleva a cabo en general en una instalación según la invención, alimentándose monoclorosilano líquido (A, o bien A') y amoniaco (B) a un reactor (1), y mezclándose de modo apropiado, formándose una mezcla de productos que contiene TSA y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido. La mezcla de productos se conduce a continuación a través de una unidad de filtración (2), en la que se separa cloruro amónico sólido (C). El filtrado de la

15        unidad de filtración (2) se alimenta a una columna de destilación (3), en la que se destila monoclorosilano excedentes (A') a través de la cabeza, se condensa, y se alimenta de nuevo al reactor (1) en forma líquida, es decir, se recicla. Además se puede extraer monosilano (D) a través de la cabeza de la columna de destilación (3). La cola (E), que contiene generalmente TSA, así como sustancias de punto de ebullición más elevado, se transporta a la columna (4), en la que puede destilar, condensar y extraer trisililamina muy pura (G) a través de la cabeza. Las

20        sustancias de punto de ebullición más elevado (F) se puede excluir a través de la cola de la columna (4).

De este modo, la presente invención posibilita de modo sencillo y rentable obtener trisililamina en cantidades técnicas y muy buena calidad.

Lista de signos de referencia

- (1)        Reaktor
- 25        (2)        Unidad de filtración
- (3)        Columna de destilación
  - (4)        Columna de destilación
  - (A)        Monoclorosilano
  - (A')       Monoclorosilano, reciclado
- 30        (B)        Amoniaco
- (C)        Cloruro amónico
  - (D)        Sustancias gaseosas a través de la cabeza de (3), entre otras monosilano
  - (E)        Transporte de la cola de (3) a (4)
  - (G)        Trisililamina
- 35        (F)        Cola de (4)

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la obtención de trisililamina en la fase líquida

- disponiéndose monoclorosilano (A, o bien A') en un reactor (1) en forma líquida, y
- introduciéndose amoníaco (B) en el reactor (1),
- 5 - llevándose a cabo la reacción en el reactor (1),
- conduciéndose a continuación la mezcla de productos obtenidas de este modo desde el reactor (1) a y a través de una unidad de filtración (2), y separándose cloruro amónico sólido (C) de la mezcla de productos, y
- conduciéndose el filtrado de la unidad de filtración (2) a la columna de destilación (3),
- 10 - destilándose en la columna de destilación (3) el monoclorosilano excedente (A') a través de la cabeza, condensándose y alimentándose al reactor (1) en forma líquida, así como
- descargándose substancias gaseosas (D), como monosilano, a través de la cabeza de la columna de destilación (3), y
- transportándose la cola (E) a la columna de destilación (4),
- 15 - destilándose en la columna de destilación (4) el producto trisililamina (G) a través de la cabeza y condensándose el mismo, y
- esclusándose substancias de punto de ebullición más elevado a través de la cola (F).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el componente (A, o bien A') se emplea en un exceso molar respecto al componente (B).

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el reactor (1) para la puesta en práctica de la reacción se carga hasta un 99 % de volumen de reactor con mezcla de reacción de los componentes (A, A') y (B).

4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción en el reactor (1) se lleva a cabo a una temperatura de -60 a +40 °C.

25 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo de manera discontinua o continua.

6.- Instalación para la reacción al menos de los eductos silano monohalogenado (A, A') y amoníaco (B) en la fase líquida bajo formación de una mezcla de productos líquida para la obtención de trisililamina, que comprende

- un reactor (1) con las alimentaciones para los componentes (A), (A') y (B), y una salida para la mezcla de productos, que desemboca en una
- 30 - unidad de filtración (2) conectada tras el reactor (1), estando equipada ésta por una parte con una salida de producto sólido para el componente (C), y por otra parte con un conducto para el transporte del filtrado de la unidad (2) a
- una siguiente unidad de destilación, que está constituida por al menos dos columnas de destilación (3) y (4), y estando equipada la columna de destilación (3) con una salida a través de la cabeza para una corriente de substancias gaseosa (D) y una salida a través de la cabeza con recirculación para
- 35 - monoclorosilano condensado (A') en el reactor (1), así como con un conducto para el transporte de cola (E) de la columna de destilación (3) a la siguiente columna de destilación (4) para la obtención de trisililamina (G), y esclusado de cola (F).

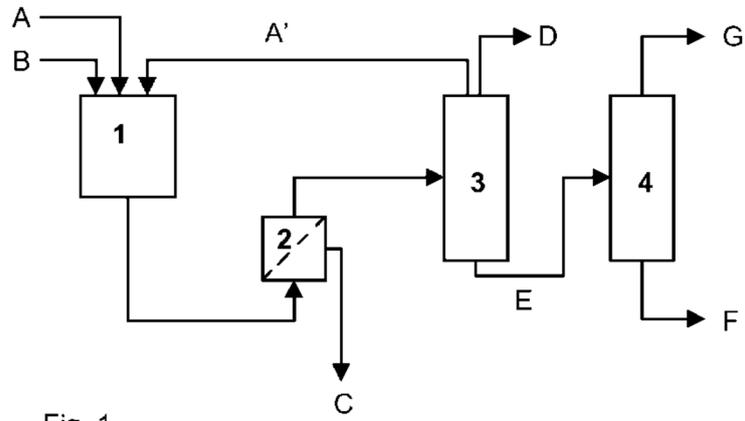


Fig. 1