

文章编号: 1000-5862(2019)02-0172-05

电子级三甲基硅烷的合成与提纯工艺改进

谢贤清¹, 吴良发²

(1. 江西师范大学国家单糖化学合成工程技术研究中心, 江西 南昌 330027;

2. 江西省药品检验检测研究院, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 江西 南昌 330029)

摘要: 以氯甲烷、二甲基一氯硅烷为原料, 经格氏反应生成格氏试剂再与二甲基一氯硅烷反应得到三甲基硅烷, 经加压精馏得到电子级三甲基硅烷, 总收率达到 68.2% (以二甲基一氯硅烷计), 最终产物结构通过¹H NMR、ESI-MS 进行表征。气相色谱检测产品有机纯度达 99.99% 以上, ICP-MS 检测无机纯度达到 99.999 99%。考察了溶剂的种类、卤代烷的种类、二甲基一氯硅烷的用量及其他反应条件对三甲基硅烷收率的影响。结果表明: 2-甲基四氢呋喃为最佳的溶剂, 氯甲烷是较经济又方便提纯的原料, 确定了二甲基一氯硅烷最佳摩尔比为 $n(\text{二甲基一氯硅烷}) : n(\text{格氏试剂}) = 1.0 : 1.2$, 最佳反应温度为 30 °C, 合成收率为 92.3%。对精馏提纯的回流比、精馏压力和产品接收方式进行研究, 确定最佳回流比为 5:1, 精馏压力为 200 kPa 时, 提纯效果最佳。

关键词: 电子级; 有机纯度; 无机纯度; 回流比; 加压精馏

中图分类号: TQ 2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2019.02.10

0 引言

我国半导体芯片^[1]的年进口额已经远超原油的进口额, 过分依赖进口无疑对我国的国家安全构成不小的威胁。鉴于此, 我国政府以多种政策鼓励方式、投入巨额资金支持开展芯片的国产化研究与产业化生产。超纯电子气体处于半导体产业链的上游, 被称为半导体的“源”, 因此, 我国开展芯片的产业化必须解决原材料的国产化。

近年来, 三甲基硅烷($(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$)作为半导体层间的成膜原料^[2], 在芯片领域应用得到了扩展, 目前国内未见生产, 需求大量依赖进口。用于半导体领域的化学品对其纯度有很高的要求, 有机纯度需达到 99.99%, 无机纯度高达 7N(99.999 99%), 故称为电子级三甲基硅烷^[3-4]。三甲基硅烷的制备文献报道极少, 据专利报道一般使用合适的氢化剂还原三甲基氯硅烷^[5-6]制备三甲基硅烷, 如一种在乙二醇二甲醚(DME)溶剂中重排三甲基氯硅烷和氢化铝锂反应的合成方法, 三甲基氯硅烷作为这些合成方法中的一种常用原料, 通常被 SiCl_4 等杂质污染。当这些杂质与氢化剂反应时, 生成相应的硅烷、

甲基三氯氢硅、二甲基二氯硅烷、二甲基硅烷。三甲基硅烷被这些硅烷系列杂质污染, 对后续的提纯增加了很大难度。近年来, 半导体对高纯度成膜原料的需求不断增加, 使用合成的三甲基硅烷作为半导体前驱体材料^[7-8]必须减少这些杂质的含量。去除这些杂质的方法, 蒸馏操作通常用于精炼。在使用最常用的蒸馏装置的情况下, 需要提供具有大量级的蒸馏塔, 以完全除去沸点相对接近三甲基硅烷的二甲基硅烷^[9], 从而导致成本增加。此外, 当试图通过蒸馏完全除去少量的具有接近沸点的杂质时, 产品的损失增加, 导致产量降低。文献[10-11]公开了一种利用活性炭吸附的方法和利用吸收溶液洗涤气体的方法, 通过活性炭吸附的方法去除杂质。在使用活性炭的方法中, 当精制的三甲基硅烷与活性炭接触以除去杂质时, 活性炭通过吸附热将具有较高的温度。由于这种热量, 在活性炭填充的设备中易出现机械故障, 吸附的杂质被解吸, 并且发生三甲基硅烷的歧化反应, 结果可能会引起待精制物质中杂质浓度升高等问题。

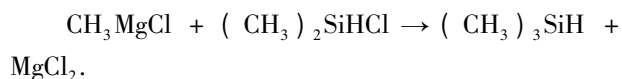
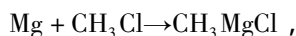
本文考虑到用氢化剂还原三甲基氯硅烷时, 会生成相应的硅烷、甲基三氯氢硅、二甲基二氯硅烷、二甲基硅烷, 难以提纯达到电子级要求, 采用全新的

收稿日期: 2018-06-21

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0404303)和江西省青年科学基金(20161BAB213068)资助项目。

作者简介: 谢贤清(1980-), 男, 湖南邵阳人, 助理研究员, 主要从事精细化学品合成研究。E-mail: xxqhjh117@163.com

一条制备路线,先采用格氏试剂^[12-13]与二甲基一氯硅交换反应生产三甲基硅烷,该合成工艺操作简单,原料廉价易得,转化率高。再用加压精馏^[14]方式(压力为200 kPa),成功将有机杂质分离,无机杂质质量分数控制在 1×10^{-7} 以下,反应总收率为68.2%。在对比2条路线的基础上,对合成及提纯工艺进行了改进和优化,安全性和环保性能也得到进一步提高。产品成本明显降低,更加适合于工业化生产。合成路线为



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

金属镁(阿拉丁试剂上海有限公司);氯甲烷(苏州百与化工有限公司);碘甲烷(济南嘉东化工有限公司);二甲基一氯硅烷(上海迈瑞尔化学技术有限公司);2-甲基四氢呋喃(常州友丰化工有限公司);Agilent 7890A型气相色谱仪,美国Agilent公司;ICP-MS Agilent 8800,美国Agilent公司;Bruker DRX500(500 MHz)核磁共振光谱仪,德国Bruker公司;X-4数字显示显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司;HP5989A型质谱仪,美国Agilent公司。

1.2 检测方法

有机纯度气相色谱测试:检测器,FID;SE-30型石英毛细管柱,30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μ m;进样器温度为200 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度为250 $^{\circ}\text{C}$;柱温,程序升温40~100 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;载气为 N_2 ;检测方法:进样量为0.2 μL ,用面积归一法^[15]测定有机纯度。

无机纯度ICP-MS^[16]检测:用混合标准溶液(包含28种元素)和超纯水对ICP-MS进行测试的标准化校正。校正后,将空白和待测试样在ICP-MS上进行测定,扣除空白后即为试样元素含量,用100%减去试样28种杂质元素总量即得无机纯度。

1.3 实验步骤

1.3.1 三甲基硅烷的合成 在1 L的玻璃瓶中加入10 g金属钠,加入750 mL 2-甲基四氢呋喃,搅拌1 h,加热蒸馏得2-甲基四氢呋喃600 mL,经检测水分质量分数在 2×10^{-4} 以下。在500 mL的玻璃反应釜中加入250 mL新精制的2-甲基四氢呋喃,称取8.5 g镁屑(比 CH_3Cl 过量1.2倍),加入釜中,氮气置换,搅拌,待镁屑均匀分散后滴加5 g碘甲烷,引发格氏反应,至釜温不再升高时开始通入干燥的氯甲烷,约通入15.15 g后,停止通气,将釜温升高至70 $^{\circ}\text{C}$,维持2 h。称取二甲基一氯硅烷23.66 g到滴液漏斗,待温度降至30 $^{\circ}\text{C}$ 并稳定后,开始滴加二甲基一氯硅烷,直至滴加完毕。升温至50 $^{\circ}\text{C}$,维持2 h,用蛇形冷凝管在两端冷却夹套瓶,并将产品加热蒸馏收集在夹套瓶中得到三甲基硅烷17.3 g(以二甲基一氯硅烷计),收率92.3%,熔点5~7 $^{\circ}\text{C}$ (文献值6.7 $^{\circ}\text{C}$),有机纯度99.5%(GC值),无机纯度99.99%(ICP-MS)。

1.3.2 三甲基硅烷的提纯 将夹套瓶置于低温恒温槽中并接入加压装置体系,体系用氮气置换3次,控制体系压力为199~202 kPa,设置恒温槽温度25 $^{\circ}\text{C}$,回流比^[17-18]5:1,接收前馏分至钢瓶中,钢瓶置于干冰冷阱中,出料(15 ± 5)%后,调整回流比为2:1,接收至产品钢瓶中,出料(65 ± 5)%时,调至全回流,关闭加热,精馏结束,得三甲基硅烷11.8 g,收率73.8%。前馏分与釜残回收利用。有机纯度99.99%(GC值),无机纯度99.999 99%(ICP-MS)。 ^1H NMR(500 MHz, C_6D_6), δ : 0.13(s, 9H), 3.88(s, 1H)。ESI-MS, m/z : 75.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$,理论值75.2。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

采用格氏反应制备三甲基硅烷,溶剂中的水分对反应收率、纯度有重大影响,所以实验中对溶剂都需进行除水精制处理。考察了不同溶剂对三甲基硅烷收率的影响,结果见表1。

表1 不同溶剂对三甲基硅烷收率的影响

溶剂	乙醚	四氢呋喃	2-甲基四氢呋喃	正己烷	乙二醇二甲醚
合成收率	91.6	89.2	92.3	73.8	82.5

注:格氏试剂0.5 mol;溶剂250 mL; $n((\text{CH}_3)_2\text{SiHCl})=0.4$ mol;滴加温度30 $^{\circ}\text{C}$,滴加完毕维持2 h。

表 1 结果表明: 当以乙醚和 2-甲基四氢呋喃为溶剂时产品收率较高, 但以乙醚作溶剂在后续提纯过程中很难除去, 因为乙醚与三甲基硅烷沸点相近, 且沸程较长, 因此很难得到高纯的电子级三甲基硅烷。

2.2 卤代烷的选择

考察了氯甲烷、溴甲烷、碘甲烷制备格氏试剂对三甲基硅烷反应收率及粗品纯度的影响, 结果见表 2。

表 2 氯甲烷、溴甲烷、碘甲烷制备格氏试剂对三甲基硅烷反应收率及粗品纯度的影响

卤代烷	氯甲烷	溴甲烷	碘甲烷
收率	91.8	91.5	92.6
粗品纯度	99.53	99.34	99.46

结果表明: 碘甲烷更易反应, 反应条件温和, 但总体收率与纯度差距不大。溴甲烷^[19]是一种会消耗臭氧层的物质, 发达国家于 2005 年淘汰, 发展中国家于 2015 年淘汰。我国正积极推进淘汰溴甲烷的进程, 同时考虑到碘甲烷^[20]价格昂贵且毒性较大, 故选择低毒性、价格便宜的氯甲烷为卤代试剂, 加入少许碘甲烷引发反应即可。

2.3 试剂用量、反应温度对收率的影响

分别考察了格氏试剂用量对三甲基硅烷反应收率的影响、滴加反应温度对收率的影响, 结果见表 3。

表 3 格氏试剂用量、反应温度对三甲基硅烷收率的影响

滴加温度 /℃	20	20	30	30	30	40	40	50
$n((\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}) : n(\text{格氏试剂})$	1.0:1.0	1.0:2.0	1.0:1.1	1.0:1.2	1.0:1.4	1.0:1.2	1.0:1.3	1.0:1.2
合成收率 /%	78.3	83.6	85.8	92.2	91.5	88.1	82.6	79.8

注: 格氏试剂的用量以 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 的物质的量计, 滴加完毕后维持反应时间 2 h。

由表 3 可知 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 与格氏试剂反应时, 格氏试剂物质的量为 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 的 1.2 倍时较好, 过量会导致副产物增加, 降低收率; 滴加产物 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 时反应温度应控制在 30℃ 左右, 温度过高会引起收率降低。推测温度过高, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 气化, 格氏试剂与 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 未完

全反应导致收率降低; 温度太低反应时间较长, 且副产物增多, 难以纯化。

2.4 回流比对三甲基硅烷纯度的影响

研究了在精馏压力为 200 kPa 时, 精馏回流比对三甲基硅烷纯度的影响, 结果见表 4。

表 4 精馏回流比对三甲基硅烷纯度的影响

回流比	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	8:1	10:1
有机纯度 /%	99.53	99.66	99.81	99.92	99.99	99.99	100.00

由表 4 可知, 在釜压为 200 kPa 时, 精馏出的三甲基硅烷纯度随回流比的变大而上升, 当回流比大于 5:1 后, 精馏出的三甲基硅烷纯度相近。从节约能源、降低成本角度考虑三甲基硅烷的精馏适宜回流

比为 5:1。

2.5 精馏压力对三甲基硅烷纯度的影响

在回流比相同情况下, 在不同的精馏压力下, 精馏得到的三甲基硅烷结果见表 5。

表 5 不同精馏压力对三甲基硅烷纯度的影响

精馏压力 /kPa	100	150	200	250	300
有机纯度 /%	99.78	99.89	100.00	100.00	100.00
无机纯度 /%	99.999 90	99.999 95	99.999 99	99.999 99	99.999 99

注: 精馏回流比为 5:1。

从表 5 可看出, 由于三甲基硅烷与其杂质沸点均较低, 且沸点相近, 加压精馏有利于杂质的分离, 产品的纯度随着精馏压力的增大而提高, 当压力为 200 kPa 时, 产品有机纯度达 99.99% 以上, 无机纯度达 99.999 99%。压力再增大对产品纯度影响不

大, 且能耗很大。为节能考虑, 选择精馏压力为 200 kPa。

2.6 三甲基硅烷纯度稳定性的考察

精馏压力及回流比相同情况下, 对三甲基硅烷纯度稳定性作了研究, 结果见表 6。

表 6 三甲基硅烷纯度稳定性结果

精馏压力 /kPa	回流比	釜温 /℃	顶温 /℃	有机纯度 /%	无机纯度 /%
200	5:1	21.5	16.9	99.99	99.999 99
200	5:1	21.2	16.7	100.00	99.999 99
200	5:1	21.3	16.8	99.99	99.999 99
200	5:1	21.2	16.7	100.00	99.999 99

由表 6 看出 ,当精馏压力为 200 kPa ,回流比为 5:1 时 ,精馏得到的三甲基硅烷有机纯度均大于 99.99% ,无机纯度均大于 99.999 99% ,说明在精馏压力及回流比一定的条件下精馏得到的产品合格 ,纯度基本稳定.

2.7 接收容器的选择

由于产品为电子级三甲基硅烷 ,无机纯度达 99.999 99% ,即无机总杂质质量分数在 1×10^{-7} 以下. 为防止因盛装容器的杂质而造成产品的污染 ,接收容器的选择也较为关键. 本文筛选了不同材质、不同结构的产品接收容器 ,最终确定产品接收瓶为不锈钢 316L 材质^[21] ,内壁电解抛光的接收钢瓶 ,防止内壁金属杂质带入产品中. 接收瓶进出口配有隔膜阀 ,接收产品时置于干冰冷阱中 ,插底管进三甲基硅烷 ,高口排气 ,并在接收瓶中装有液位感应器 ,能准确判断液位. 产品经冷却收集后可直接分装成各种规格的电子级三甲基硅烷.

3 结论

现有文献报道利用氢化还原得到三甲基硅烷 ,该法还原剂成本高 ,且还原选择性差 ,杂质难以去除达到电子级要求. 本文采用全新的制备路线 ,并对合成与提纯进行了优化 ,得到的最优工艺条件如下: 以 2-甲基四氢呋喃为溶剂合成格氏试剂 ,滴加二甲基一氯硅烷 ,并将产品加热蒸馏收集在夹套瓶中. 通过加压精馏 ,得到电子级三甲基硅烷. 气相色谱仪检测有机纯度 99.99% 以上 ,ICP-MS 检测无机纯度达 99.999 99% 以上 ,总收率 68.2% . 该工艺过程革除了氢化还原产生大量还原性杂质 ,降低了成本 ,提高了安全性 ,同时使后续精馏除杂更加简单; 反应条件温和 ,收率较高 ,具有良好的工业化应用前景.

4 参考文献

[1] 梁春广. 半导体芯片: 国民经济发展的驱动器和倍增

器 [J]. 半导体技术 2001 2(4) : 17-18.

[2] 马锋 ,王世荣. 有机薄膜晶体管半导体材料的研究进展 [J]. 有机化学 2012 32(3) : 497-510.

[3] 田新 ,吴锋 ,于跃. 电子级多晶硅生产技术探讨 [J]. 山东化工 2017 46(18) : 116-117 ,122.

[4] Method for refining trimethylsilane. EP20130751853 [P]. 2013-01-16.

[5] 李英奇 ,彭雨春. 三甲基氯硅烷在有机合成中的应用进展 [J]. 精细化工中间体 2005 3(1) : 1-4.

[6] Method for simultaneously producing trimethylsilane and ralkylchlorosilane. JP2002212188(A) [P]. 2002-07-31.

[7] Lin Yuchuan ,Jariwala Bhakti ,Bersch Brian M ,et al. Real-izing large-scale ,electronic-grade two-dimensional semi-conductors [J]. ACS Nano 2018 12(2) : 965-975.

[8] Anna Klisinska ,Anne-Sophie Mamede ,Eric M Gaigneaux. Effect of the nature of the precursor on the morphology of MoO₃ thin films spin-coated on Si(100) [J]. Thin Solid Films 2008 516(10) : 2904-2912.

[9] 刘勇军 ,宋才生 ,叶尚辉 ,等. 二(4-苯氧基苯基) 二甲基硅烷的合成与表征 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2004 25(6) : 394-396.

[10] 方卢秋 ,李秋. 脱水污泥活性炭的制备及其吸附特性研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2013 33(3) : 306-309 ,333.

[11] Polyakov N S ,Dubinin M M ,Kataeva L I ,et al. Porous structure and adsorption properties of active carbon [J]. Pure and Applied Chemistry 2013 10: 2189-2192.

[12] 高明章 ,许遵乐. 碘化亚铜对烯丙基格氏试剂与羰基化合物加成反应的影响 [J]. 精细化工 1999 16(4) : 3.

[13] Anu Ploom ,Ants Tuulmets ,Dmitri Panov ,et al. A kinetic view of the mechanism of the grignard reaction with alkox-silanes [J]. Phosphorus ,Sulfur ,and Silicon and the Re-lated Elements 2015 190(4) : 509-519.

[14] 黄碧慧. 加压精馏塔压力控制新方法的研究 [D]. 天津: 天津大学 2009.

[15] 李健隽. 面积归一化法分析混合气体中各组分含量 [J]. 计量与测试技术 2012 39(4) : 86-88.

[16] Sabine Becker J. Inductively coupled plasma mass spec-

- trometry(ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides [J]. International Journal of Mass Spectrometry 2004 ,11(9) : 183-195.
- [17] Davide Manca. Optimization of the variable reflux ratio in a batch distillation column through a heuristic method [D]. Milan: Politecnico di Milano 2011.
- [18] Jia Yangwang ,Zuo Yongli ,Zhang Bi ,et al. The impact of reflux ratio on rectification column theoretical plate number [J]. Advanced Materials Research ,2012 ,418/419/420: 578-580.
- [19] Reed N R ,Lim L. Methyl bromide [J]. Elsevier Books , 2014 88: 270-273.
- [20] Mileson ,Sweeney ,Gargas ,Kinzell. Iodomethane human health risk haracterization [J]. Inhalation Toxicology , 2009 21(6) : 583-605.
- [21] 陈科丰. 不锈钢电化学腐蚀性能试验研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学 2013.

The Process Improvement of Synthesis and Purification Process of Electronic Grade Trimethylsilane

XIE Xianqing¹ ,WU Liangfa²

(1. National Monosaccharide Chemical Synthesis Engineering Technology Research Center ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330027 ,China; 2. Jiangxi Provincial Institute for Drug Control ,Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Drug and Medical Devices Quality ,Nanchang Jiangxi 330029 ,China)

Abstract: The trimethylsilane is obtained from chloromethane and Chlorodimethylsilane as raw materials ,and the reagent is reacted with Chlorodimethylsilane after the Grignard reaction to obtain trimethylsilane ,and the electron-grade trimethylsilane is rectified under pressure. The total yield reached 68. 2% (measured as Chlorodimethylsilane) . The final product structure is characterized by ¹H NMR and ESI-MS. The organic purity of the product is 99. 99% ,and the inorganic purity of ICP-MS is 99. 999 99% . The effects of solvent types ,halogenated alkanes , amount of Chlorodimethylsilane and reaction conditions on the yield of trimethylsilane are investigated. The results show that 2-methyltetrahydrofura is the best solvent ,and chloromethane is a more economical and convenient purification raw material. The optimum molar ratio of Chlorodimethylsilane is determined to be $n(\text{Chlorodimethylsilane}) : n(\text{Grignard reagent}) = 1. 0 : 1. 2$,the optimum reaction temperature is 30 ℃ ,and the synthetic yield is 92. 3% . The reflux ratio ,distillation pressure and product receiving mode of distillation and purification are studied. The optimal reflux ratio is 5: 1 and the distillation pressure is 200 kPa ,and the purification effect is best.

Key words: electron grade; organic purity; inorganic purity; reflux ratio; pressurized distillation

(责任编辑: 刘显亮)