

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. September 2002 (26.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/074473 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B22F**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02428

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. März 2002 (06.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 13 169.0 19. März 2001 (19.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **H.C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schleeke
78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZELL, Friedrich**
[DE/DE]; Hardtstr. 37, 79618 Rheinfelden (DE).

(74) Anwalt: **HERBOLD, Mathias**; Bayer Aktiengesellschaft,
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING TANTALUM AND NIOBIUM ALKOXIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TANTAL- UND NIOBALKOHOLATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing niobium (V) and tantalum (V) alkoxides, especially niobium (V) and tantalum (V) ethoxide by reacting NbCl₅ or TaCl₅ with a corresponding alcohol in the presence of ammonium. The NbCl₅ or TaCl₅ is dissolved in alcohol at a temperature of 0 °C to -50 °C, said alcohol containing 5 to 7 mole ammonium per mole NbCl₅ or TaCl₅ to be reacted.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Niob(V)- und Tantal(V)alkoholaten, insbesondere Niob(V)- und Tantal(V)ethanolat durch Umsetzung von NbCl₅ oder TaCl₅ mit einem entsprechenden Alkohol in Gegenwart von Ammoniak, wobei NbCl₅ oder TaCl₅ bei einer Temperatur von 0°C bis -50°C in dem Alkohol aufgelöst wird, der 5 bis 7 Mol Ammoniak pro Mol umzusetzendem NbCl₅ oder TaCl₅ enthält.



WO 02/074473 A2

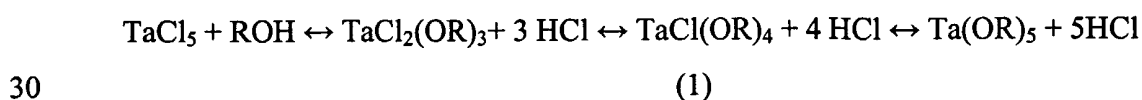
Verfahren zur Herstellung von Tantal- und Niobalkoholaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tantal- und
5 Niobalkoholaten und deren Verwendung.

Tantal- und Niobalkoholate lassen sich zur Abscheidung entsprechender Metall-
schichten mittels Chemical Vapour Deposition (CVD) nutzen und sind daher wert-
volle Ausgangsverbindungen zur Herstellung äußerst widerstandsfähiger Bauteile,
10 die beispielsweise Verwendung in der elektronischen Industrie finden.

Die Herstellung von Tantal- und Niobalkoholaten erfolgt ausgehend von den ent-
sprechenden Metallchloriden. So ist die Umsetzung von Niob(V)chlorid (NbCl_5) mit
Alkohol und Ammoniak bereits 1956 von D.C. Bradley, B.N. Chakravarti und
15 W. Wardlaw beschrieben worden (J. Chem. Soc., 1956, 2381-2384). Die Umsetzung
erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird der Alkohol mit einer Suspension von NbCl_5
in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Benzol zur Reaktion gebracht,
wobei es zu einer heftigen Reaktion kommt. Anschließend wird ein Überschuss an
Ammoniak in die Reaktionsmischung eingeleitet. Es entsteht Ammoniumchlorid, das
20 durch Filtration abgetrennt wird, und das gewünschte Niobalkoholat, das durch
Destillation isoliert wird.

Auch für die Herstellung von Tantalalkoholaten ist ein zweistufiges Verfahren be-
schrieben (G. Dändliker, „Über Alkoxyde und Phenolate von Niob und Tantal“
25 CIBA Basel, 1962), wobei zunächst der Alkohol in Gegenwart von Toluol mit
Tantal(V)chlorid umgesetzt wird. Die Reaktion verläuft bei Einsatz eines Über-
schusses Alkohol nach folgender Gleichung:



Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, wobei das Gleichgewicht in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration verschoben werden kann. Um das gewünschte Produkt Ta(OR)_5 zu erhalten, wird in einem zweiten Schritt Ammoniakgas in die Reaktionsmischung geleitet. Auch hier wird entstehendes Ammoniumchlorid abfiltriert und das Produkt destillativ aufgearbeitet. Zur Herstellung von Tantal(V)ethanolat wird beispielsweise Tantal(V)chlorid in Gegenwart von Toluol bei 50°C mit Ethanol umgesetzt, wobei es zu HCl-Freisetzung kommt. Anschließend wird Ammoniakgas eingeführt, wobei die Reaktionstemperatur auf 64°C steigt.

- Die beschriebenen Verfahren haben den Nachteil, dass es zur Freisetzung von HCl-Gas kommt, wodurch eine Vorrichtung, in der die Umsetzung durchgeführt wird, einer starken Korrosion ausgesetzt ist. Zudem erfordert die Reaktionsführung den Einsatz großer Mengen organischer Lösungsmittel, die bei der Herstellung von Niob- und Tantalalkoholaten im großtechnischen Maßstab aufwendig aufgearbeitet oder entsorgt werden müssen. Die angegebenen Reaktionstemperaturen (50°C) liegen deutlich über dem Flammpunkt von Ethanol (12°C), was im Hinblick auf die Arbeitssicherheit problematisch ist.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, ein effizientes Verfahren zur Herstellung von Niob- und Tantalalkoholaten zur Verfügung zu stellen, das ohne Zusatz organischer Lösungsmittel durchgeführt werden kann.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Niob(V)- und Tantal(V)alkoholaten der Formel



- wobei M für Nb und Ta und
R für C_1 - C_3 -Alkyl steht,

- durch Umsetzung von NbCl_5 oder TaCl_5 mit einem Alkohol der Formel

ROH (II),

wobei R die oben angegebene Bedeutung hat,

5

in Gegenwart von Ammoniak, das dadurch gekennzeichnet ist, dass NbCl_5 oder TaCl_5 in inerter Atmosphäre bei einer Temperatur von 0°C bis -50°C im Alkohol der Formel (II) aufgelöst wird, der 5 bis 7 Mol Ammoniak pro Mol umzusetzendem NbCl_5 oder TaCl_5 enthält.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt ein Arbeiten ohne Freisetzung von HCl -Gas und ohne Verwendung großer Mengen organischer Lösungsmittel. Darüber hinaus zeichnet es sich überraschenderweise trotz Reaktionsführung bei vergleichsweise tiefer Temperatur auch dadurch aus, dass die Reaktionszeit deutlich reduziert werden kann.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Niob(V)- und Tantal(V)alkoholaten der Formel (I), wobei R vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl-, i-Butyl oder n-Pentyl steht. Insbesondere bevorzugt steht R für Ethyl. Vorzugsweise steht M in Formel (I) für Tantal.

20

Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Verbindungen Niob(V)- und Tantal(V)chlorid sind dem Fachmann bekannt. Die Herstellung von NbCl_5 ist beispielsweise in „J. Chem. Soc., 1956, S. 2383“ beschrieben.

25

Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einer Temperatur von -10°C bis -45°C durchgeführt, insbesondere bevorzugt bei einer Temperatur von -25°C bis -40°C .

30

Vorzugsweise wird NbCl_5 oder TaCl_5 mit einem Alkohol der Formel (II) umgesetzt, der 5,5 bis 6 Mol Ammoniak pro Mol umzusetzendem NbCl_5 oder TaCl_5 enthält.

Der Alkohol, der die gewünschte Menge Ammoniak enthält kann dadurch hergestellt werden, dass eine definierte Menge trockenen Ammoniaks unter Zuhilfenahme einer Glaseinleitungsfritte in die entsprechende Menge gekühlten Alkohols eingeleitet wird.

5

Ammoniak wird vorzugsweise in Form von Ammoniakgas mit einem Reinheitsgrad von 99,9 % eingesetzt. Insbesondere größere Spuren von Wasser wirken sich negativ auf die gewünschte Umsetzung aus. Es ist daher vorteilhaft, das Ammoniakgas vor dessen Einleiten in den Alkohol zu trocknen, beispielsweise indem der Ammoniak über festes Natriumhydroxid geleitet wird.

10

Es ist vorteilhaft, 80-90 Mol Alkohol pro Mol umzusetzendem NbCl_5 oder TaCl_5 einzusetzen. Dabei ist es möglich, nicht umgesetzten Alkohol im Kreislauf zu führen. Vorzugsweise wird Alkohol mit einem Wassergehalt unter 0,1 Mol-% eingesetzt.

15

Obwohl die erfindungsgemäße Umsetzung vorzugsweise ohne Zusatz eines weiteren organischen Lösungsmittels durchgeführt wird, ist ein solcher Zusatz dennoch möglich. Ein geeignetes Lösungsmittel ist beispielsweise Heptan.

20

Die Umsetzung wird in inerter Atmosphäre durchgeführt. Beispielsweise kann die Umsetzung in Gegenwart von Stickstoff oder eines Edelgases erfolgen.

25

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erfolgt vorzugsweise durch Abfiltrieren entstandenen Ammoniumchlorids bei -25°C bis -35°C , Abdestillieren des Alkohols aus dem Filtrat, erneutes Filtrieren bei 5°C bis 0°C und anschließende Destillation bei reduziertem Druck.

30

Wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Tantal(V)ethanolat hergestellt, ist es vorteilhaft, nach dem erneuten Filtrieren bei 5°C bis 0°C geringe Mengen, beispielsweise ca. 1 o/oo Natriummethanolat zuzusetzen und eine doppelte Destillation bei reduziertem Druck durchzuführen.

Erfindungsgemäß hergestellte Niob- oder Tantalalkoholate können beispielsweise als Ausgangsverbindung in einer chemischen Dampfphasenabscheidung (CVD) Verwendung finden.

5

Weiterhin können die erfindungsgemäß hergestellten Niob- oder Tantalalkoholate bei der Herstellung von Katalysatoren, zur Abscheidung dünner Nioboxid-, Tantaloxid-, Niobnitrid- oder Tantalnitridfilme aus Lösungen oder zur Abscheidung homogener Niob- oder Tantalbeschichtungen mittels Spincoating, Dipcoating oder Solgel-coating eingesetzt werden.

10

Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren durch Beispiele illustriert, wobei die Beispiele jedoch nicht als Einschränkung des Erfindungsgedankens zu verstehen sind.

15

Beispiele

Beispiel 1:

5 Herstellung von Tantal(V)ethanolat

1 Mol Tantal(V)chlorid reinst (358 Gramm) wurden auf -40°C gekühlt. Eine Lösung von 5,5 Mol trockenem Ammoniak (94 Gramm) in 80 Mol absolutem Ethanol (3686 Gramm) wurden auf -40°C gekühlt. Binnen 15 Sekunden wurde das Tantal(V)-chlorid unter starkem Rühren (500 Umdrehungen pro Minute (U/Min)) unter Stickstoff-Atmosphäre in den ammoniakalischen Ethanol gegeben.

Die entstandene Suspension erwärmte sich dabei auf 5°C und wurde anschließend erneut auf -40°C gekühlt.

15

Es entstand Ammoniumchlorid, das bei -40°C über ein Filtrierpapier mit großer Porenweite (ca. 0,005 mm) abgetrennt wurde. Der Filterkuchen wurde mit 2 Mol Ethanol (92 Gramm) von -40°C portionsweise gewaschen. Der Filterkuchen bestand aus 4,5 Mol Ammoniumchlorid (241 Gramm) und 0,5 Mol Ethanol (24 Gramm).

20

Das Filtrat wurde an einem Rotationsverdampfer bei 100°C bei Normaldruck vom Ethanol befreit. Es wurden 76 Mol Ethanol (3501 Gramm) als Destillat mit einem Gehalt von ca. 0,5 Mol Ammoniak (9 Gramm) gewonnen. Der so rückgewonnene Ethanol wurde im Kreislauf geführt.

25

Der Destillationssumpf wurde auf 0°C gekühlt und erneut ausgefallenes Ammoniumchlorid über ein Filtrierpapier mit großer Porenweite (ca. 0,005 mm) abgetrennt. Dabei wurden 0,4 Mol Ammoniumchlorid (18 Gramm) mit anhaftend 0,1 Mol Tantal(V)ethanolat (41 Gramm) abgetrennt. Der produktthaltige Filterkuchen wurde im Kreislauf geführt, indem er quantitativ in die erste Fällungsstufe eines folgenden Ansatzes überführt wurde.

30

Das Filtrat wurde bei 150°C und 0,5 mbar über eine ca. 0,5 m lange Vigreux-Kolonne vakuumdestilliert. Dabei wurden 0,8 Mol Tantal(V)ethanolat (325 Gramm) gewonnen. Im Destillationsrückstand befand sich ein Gemisch von 0,1 Mol
5 Ammoniumchlorid (5 Gramm) und 0,1 Mol Tantal(V)ethanolat (41 Gramm), wobei letzteres als Gemisch von Tantal(V)ethanolat und Tantaloxid vorlag.

Die Ausbeute entsprach 80 % der Theorie. Sie konnte durch den Wiedereinsatz des Filterkuchens der zweiten Ammoniumchlorid-Fällung auf 90 % der Theorie ge-
10 steigert werden.

Zur Verringerung des Gehalts an Chlorid im gewonnenen Tantal(V)ethanolat wurde dieses unter Zusatz von ca. 1 o/oo Natriummethanolat einer erneuten Vakuumdestillation unterzogen. Der Gehalt an Chlorid konnte dadurch von 200 ppm auf <10 ppm
15 gesenkt werden.

Beispiel 2:

Herstellung von Niob(V)ethanolat

20

1 Mol Niob(V)chlorid reinst (270 Gramm) wurden auf -40°C gekühlt. Eine Lösung von 5,5 Mol trockenem Ammoniak (94 Gramm) in 80 Mol absolutem Ethanol (3686 Gramm) wurde auf -40°C gekühlt. Binnen 15 Sekunden wurde das Niob(V)chlorid unter starkem Rühren (500 U/Min.) unter Stickstoff-Atmosphäre in den ammoniakalischen Ethanol gegeben.
25

Die entstandene Suspension erwärmte sich dabei auf 5°C und wurde anschließend erneut auf -40°C gekühlt. Die Kühlung erfolgte jeweils in einer Laborgefriertruhe über Nacht.

30

Es entstand Ammoniumchlorid, das bei -40°C über ein Filtrierpapier mit großer Porenweite (ca. 0,005 mm) abgetrennt wurde. Der Filterkuchen wurde mit 2 Mol Ethanol (92 Gramm) von -40°C portionsweise gewaschen. Der Filterkuchen bestand aus 4,5 Mol Ammoniumchlorid (241 Gramm) und 0,5 Mol Ethanol (24 Gramm).

5

Das Filtrat wurde an einem Rotationsverdampfer bei 100°C bei Normaldruck vom Ethanol befreit. Es wurden 76 Mol Ethanol (3501 Gramm) als Destillat mit einem Gehalt von ca. 0,5 Mol Ammoniak (9 Gramm) gewonnen. Der so rückgewonnene Ethanol wurde im Kreislauf geführt.

10

Der Destillationssumpf wurde auf 0°C gekühlt und erneut ausgefallenes Ammoniumchlorid über ein Filtrierpapier mit großer Porenweite (ca. 0,005 mm) abgetrennt. Dabei wurden 0,4 Mol Ammoniumchlorid (18 Gramm) mit anhaftend 0,1 Mol Niob(V)ethanolat (32 Gramm) abgetrennt. Der produktthaltige Filterkuchen wurde im Kreislauf geführt, indem er quantitativ in die erste Fällungsstufe eines folgenden Ansatzes überführt wurde.

15

Das Filtrat wurde bei 140°C und 0,5 mbar über eine ca. 0,5 m lange Vigreux-Kolonne vakuumdestilliert. Dabei wurden 0,8 Mol Niob(V)ethanolat (255 Gramm) gewonnen. Im Destillationsrückstand befand sich ein Gemisch von 0,1 Mol Ammoniumchlorid (5 Gramm) und 0,1 Mol Niob(V)ethanolat (32 Gramm), wobei letzteres als Gemisch von Niob(V)ethanolat und Nioboxid vorlag.

20

Die Ausbeute entsprach 80 % der Theorie. Sie konnte durch den Wiedereinsatz des Filterkuchens der zweiten Ammoniumchlorid-Fällung auf 90 % der Theorie gesteigert werden.

25

Zur Verringerung des Gehalts an Chlorid im gewonnenen Niob(V)ethanolat wurde dieses unter Zusatz von ca. 1 o/oo Natriummethanolat einer erneuten Vakuumdestillation unterzogen. Der Gehalt an Chlorid konnte dadurch von 200 ppm auf <10 ppm gesenkt werden.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Niob(V)- und Tantal(V)alkoholaten der Formel

5



wobei M für Nb und Ta und

R für C₁-C₅-Alkyl steht,

10

durch Umsetzung von NbCl₅ oder TaCl₅ mit einem Alkohol der Formel



15

wobei R die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart von Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, dass NbCl₅ oder TaCl₅ in inerter Atmosphäre bei einer Temperatur von 0°C bis -50°C im Alkohol der Formel (II) aufgelöst wird, der 5 bis 7 Mol Ammoniak pro Mol umzusetzendem NbCl₅ oder TaCl₅ enthält.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl-, i-Butyl oder n-Pentyl steht.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R für Ethyl steht.
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von -10°C bis -45°C durchgeführt wird.

30

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von -25°C bis -40°C durchgeführt wird.
- 5 6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der verwendete Alkohol der Formel (II) 5,5 bis 6 Mol Ammoniak pro Mol umzusetzendem NbCl_5 oder TaCl_5 enthält.
- 10 7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass 80-90 Mol Alkohol pro Mol umzusetzendem NbCl_5 oder TaCl_5 eingesetzt werden.
- 15 8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch durch Abfiltrieren entstandenen Ammoniumchlorids bei -25°C bis -35°C , Abdestillieren des Alkohols aus dem Filtrat, erneutes Filtrieren bei 5°C bis 0°C und anschließender Destillation bei reduziertem Druck aufgearbeitet wird.
- 20 9. Verwendung des gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Niob- oder Tantal(V)alkoholats als Ausgangsverbindung in einer chemischen Dampfphasenabscheidung (CVD).
10. Verwendung des gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Niob- oder Tantal(V)alkoholats zur Herstellung von Katalysatoren.
- 25 11. Verwendung des gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Niob- oder Tantal(V)alkoholats zur Abscheidung von Niob- bzw. Tantaloxidfilmen oder Niob- bzw. Tantalnitridfilmen aus Lösungen.
- 30 12. Verwendung des gemäß wenigstens eines der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Niob- oder Tantal(V)alkoholats zur Abscheidung homogener Niob- bzw. Tantalbeschichtungen mittels Spincoating, Dipcoating oder Solgel-Coating.