



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1769289 B

(45) 授权公告日 2010.12.15

(21) 申请号 200510113286.5

(22) 申请日 2005.06.17

(30) 优先权数据

2004-180971 2004.06.18 JP

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 津寺贵信 岩井大祐 本间孝之

西脇宽实 田中秀二

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 蔡胜有

(51) Int. Cl.

C07F 5/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1345726 A, 2002.04.24, 全文.

JP 6-145177 A, 1994.05.24, 权利要求1, 说明书实施例1-3.

审查员 李宗韦

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

有机金属化合物精制方法及由此制得的有机金属化合物

(57) 摘要

本发明涉及一种有机金属化合物精制方法, 该方法包括蒸馏要精制有机金属化合物, 同时使惰性气体吹过有机金属化合物蒸气, 从而从有机金属化合物中除去比有机金属化合物蒸气压高的杂质。

1. 一种有机金属化合物精制方法,该方法包括蒸馏要精制的有机金属化合物,同时使惰性气体吹过有机金属化合物蒸气,从而从有机金属化合物中除去比有机金属化合物蒸气压高的杂质。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中有机金属化合物是三甲基铝。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中杂质是比有机金属化合物蒸气压高的有机硅化合物。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中惰性气体为氦、氩、氮、氢或其混合物。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中按有机金属化合物的蒸气计,惰性气体的吹扫速率为 50 体积%或更低。

有机金属化合物精制方法及由此制得的有机金属化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机金属化合物,尤其是三甲基铝的精制方法。更具体地说,本发明涉及一种降低杂质,尤其是有机硅化合物的浓度的方法,该杂质包含在被有效用来生产化合物半导体产品的有机金属化合物,例如三甲基铝中,并且该杂质具有比该有机金属化合物高的蒸气压。本发明还涉及一种通过该精制方法制得的精制的有机金属化合物。

背景技术

[0002] 化合物半导体材料,例如砷化镓、磷化铟和磷化镓是运用在电子工业中的公知材料,例如用在微波振荡器、半导体发光二极管、激光和红外探测器中。对于有机金属化合物经外延生长而制得的化合物半导体,其质量主要受有机金属化合物原料中的杂质控制。因此,需要高纯度的有机金属化合物以制得高功能的化合物半导体材料。

[0003] 用于生产化合物半导体的有机金属化合物的典型实例包括三甲基镓、三甲基铟和三甲基铝。其中,三甲基镓和三甲基铟分别是由氯化镓和三甲基铝以及氯化铟和三甲基铝产生的,而三甲基镓和三甲基铟的纯度取决于作为原料的三甲基铝。因此,在这些有机金属化合物的生产中,获得高纯度三甲基铝是最重要的步骤。

[0004] 欲精制的有机金属化合物中的杂质包括烃类化合物以及还有含有与欲精制的有机金属化合物中的金属不同的有机金属化合物和金属化合物。在这些杂质中,与欲精制的有机金属化合物相比,具有更高或相似蒸气压的那些杂质如果在精制之后仍然残存,则可能在由精制有机金属化合物制得的化合物半导体中形成杂质夹杂物,因此,这些杂质是非常有害的。

[0005] 在具有高蒸气压的杂质中,希望彻底除去其中含有 IV 族金属的有机硅组分,因为,如果这些成分含在化合物半导体中,则他们降低 III-V 族化合物半导体,例如砷化镓家的电气性质和光学性质。

[0006] 对于除去具有高蒸气压杂质的方法,此前已经报导了加合物精制方法(JP-B5-35154 和 JP-A 62-185090)、包括与金属钠或金属钾接触的蒸馏的方法(JP-A62-132888 和 JP-A 8-12678) 和通过冷却和固化液体有机金属化合物来进行的精制方法(JP-A 2003-518007)。

[0007] 然而,加合物精制方法和包括与金属钠或金属钾进行接触的蒸馏的方法有许多缺点,因为这些方法需要添加溶剂和化学品来处理需要精制的有机金属化合物,在添加所述的溶剂和化学品之前需要将其制成高纯度的溶剂和化学品,使用后需要处理所述的溶剂和化学品,溶剂和化学品昂贵,并且溶剂和化学品的处理是危险的。包括有机金属化合物的冷却和固化的精制方法也存在一些问题,因为合适的有机金属化合物有限,并且杂质不能完全除去。

发明内容

[0008] 因此,本发明的目的是提供一种有机金属化合物的精制方法,该方法能在工业上

易于从有机金属化合物中高效地除去高蒸气压杂质而不使用任何添加剂,并且还提供一种由该方法制得的精制的有机金属化合物。

[0009] 为了实现上述目的,本发明人进行了广泛的调查研究。结果发现,在蒸馏精制期间,用惰性气体吹过有机金属化合物蒸气可有效地除去蒸气压比有机金属化合物高的杂质,并且不使用任何添加剂,通过工业上易行的方法就可实现上述目的,从而完成了本发明。

[0010] 这样,本发明的一方面提供一种有机金属化合物的精制方法,该方法包括蒸馏要精制有机金属化合物,同时使惰性气体吹过有机金属化合物蒸气,从而从有机金属化合物中除去比有机金属化合物蒸气压高的杂质。所述的有机金属化合物优选三甲基铝。杂质可以是比所述的有机金属化合物蒸气压高的有机硅化合物。本发明的另一方面还提供一种通过上述精制方法制得的有机金属化合物,其中比有机金属化合物蒸气压高的有机硅化合物的含量为 1ppm 或更低。

[0011] 本发明的方法能产生工业优点,即在有机金属化合物中高蒸气压的杂质能容易地高效除去。此外,高度精制的有机金属化合物的外延生长能产生高质量的化合物半导体。

具体实施方式

[0012] 本发明的有机金属化合物精制方法包括下述精制有机金属化合物的方法:该方法包括蒸馏要精制有机金属化合物,同时使惰性气体吹过有机金属化合物蒸气,从而从有机金属化合物中除去比有机金属化合物蒸气压高的杂质。

[0013] 通过本发明方法精制的有机金属化合物的实例包括三甲基铝、三甲基镓、三乙基镓、三乙基铝、三甲基铟、二甲基锌、二乙基锌、二(环戊二烯基)镁和二(甲基环戊二烯基)镁。

[0014] 另一方面,包含在有机金属化合物中的杂质具有高蒸气压,并要被从有机金属化合物中除去,其例子包括含有 Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Si 或 Zn(与需要精制的有机金属化合物中的金属不同)的有机金属化合物,和具有 1-9 个碳原子的低沸点烃类化合物,尤其是有机硅化合物,例如四甲基硅烷、三甲基氯硅烷、四氯化硅、甲基三氯硅烷、乙基三甲基硅烷、二甲基乙基氯硅烷、二乙基甲基氯硅烷、二甲基二乙基硅烷、乙基三氯硅烷、三乙基甲基硅烷、二乙基二氯硅烷、三乙基氯硅烷和四乙基硅烷。

[0015] 应当注意,在三甲基铝的情况下,例如,由于在三甲基铝的生产步骤中,包含在金属铝中的金属硅通过化学反应变成有机硅化合物,因此上述的有机硅化合物包含在三甲基铝里,并且这些有机硅组分在精制前在三甲基铝中的总含量通常在约 10-200ppm,但是通过本发明的方法能将有机硅组分的浓度降低到 1ppm 或更低。还应注意,术语“有机硅组分的浓度”表示杂质有机硅化合物中 Si 的浓度。

[0016] 此外,通过蒸馏还可除去有机金属化合物中的低蒸气压杂质,例如金属化合物、三铝氧化物、具有 10 个或更多碳原子的高沸点烃类组分等。

[0017] 在对有机金属化合物蒸馏精制时,使惰性气体吹过有机金属化合物的蒸气。在本发明中用做惰性气体的气体包括氦、氩、氮、氢或其混合物。惰性气体既可单独使用也可组合使用。希望的是,使用通过降低氧和水的浓度高度精制形式的惰性气体。

[0018] 按有机金属化合物的蒸气计,惰性气体的吹扫速率为 50%(体积)或更低,优选

1-10%（体积）。低于1%（体积）的吹扫速率不能完全有效的除去杂质，而高于50%（体积）的吹扫速率存在以下问题，即有机金属化合物的回收率低。

[0019] 惰性气体可以在任何存在有机金属化合物蒸气的位置通入，例如蒸馏釜、塔、精制管或冷凝器。惰性气体可以在以下任何一个过程中通入：全回流、预-蒸馏、主蒸馏和后-蒸馏，或在蒸馏期间。通常只要进行仅一次蒸馏精制就足够了。然而，如果需要，蒸馏精制可重复几次。

[0020] 实施例

[0021] 以描述方式给出本发明的实施例和比较实施例，但不作为对本发明的限制。应当注意，在以下实施例的有机金属化合物中，有机硅组分的浓度是基于在烃类溶剂中萃取后，经过感应耦合等离子体发射光谱分析定量确定的。

[0022] 实施例 1

[0023] 用氦彻底吹扫装有回流冷凝器和 40-塔板蒸馏柱的 1000-mLSUS 容器，然后将三甲基铝 (497g) 进料到容器中。在以 100mL/min 的速率通入高纯氦气的同时，在环境压力下，在 127℃ 下进行蒸馏精制以产生主蒸馏物 (347g)。有机硅组分浓度的测量结果发现，与精制前的 173ppm 相比，精制后浓度降低到 0.7ppm。

[0024] 实施例 2

[0025] 按实施例 1 中相同的方法精制三甲基铝，不同的是精制前三甲基铝中有机硅组分浓度为 24.5ppm，高纯氦气的吹扫速率为 50mL/min。根据精制后三甲基铝中有机硅组分浓度的测量结果，浓度为 0.2ppm。

[0026] 实施例 3

[0027] 按实施例 2 中相同的方法精制三甲基铝，不同的是精制前三甲基铝中有机硅成分浓度为 25.3ppm。根据精制后三甲基铝中有机硅成分浓度的测量结果，浓度为 0.08ppm。

[0028] 对比实施例 1

[0029] 按实施例 1 中相同的方法精制三甲基铝，不同的是不吹入高纯氦气。根据精制后三甲基铝中有机硅成分浓度的测量结果，浓度为 9.4ppm。

[0030] 对比实施例 2

[0031] 按实施例 2 中相同的方法精制三甲基铝，不同的是不吹入高纯氦气。根据精制后三甲基铝中有机硅成分浓度的测量结果，得浓度为 0.7ppm。

[0032] 对比实施例 3

[0033] 按实施例 3 中相同的方法精制三甲基铝，不同的是不吹入高纯氦气。根据精制后三甲基铝中有机硅成分浓度的测量结果，得浓度为 0.4ppm。