



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I486354 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：101125266

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : C07F3/02 (2006.01)

C07F5/00 (2006.01)

C07F5/06 (2006.01)

B01D3/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/13 美國

61/507,334

(71)申請人：陶氏全球科技責任有限公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國(72)發明人：莫特蘭 克提斯 D MODTLAND, CURTIS D. (US)；大衛森 雀特 D DAVIDSON,
CHET D. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 1872862A

US 5696287

WO 97/40053A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 26 頁

(54)名稱

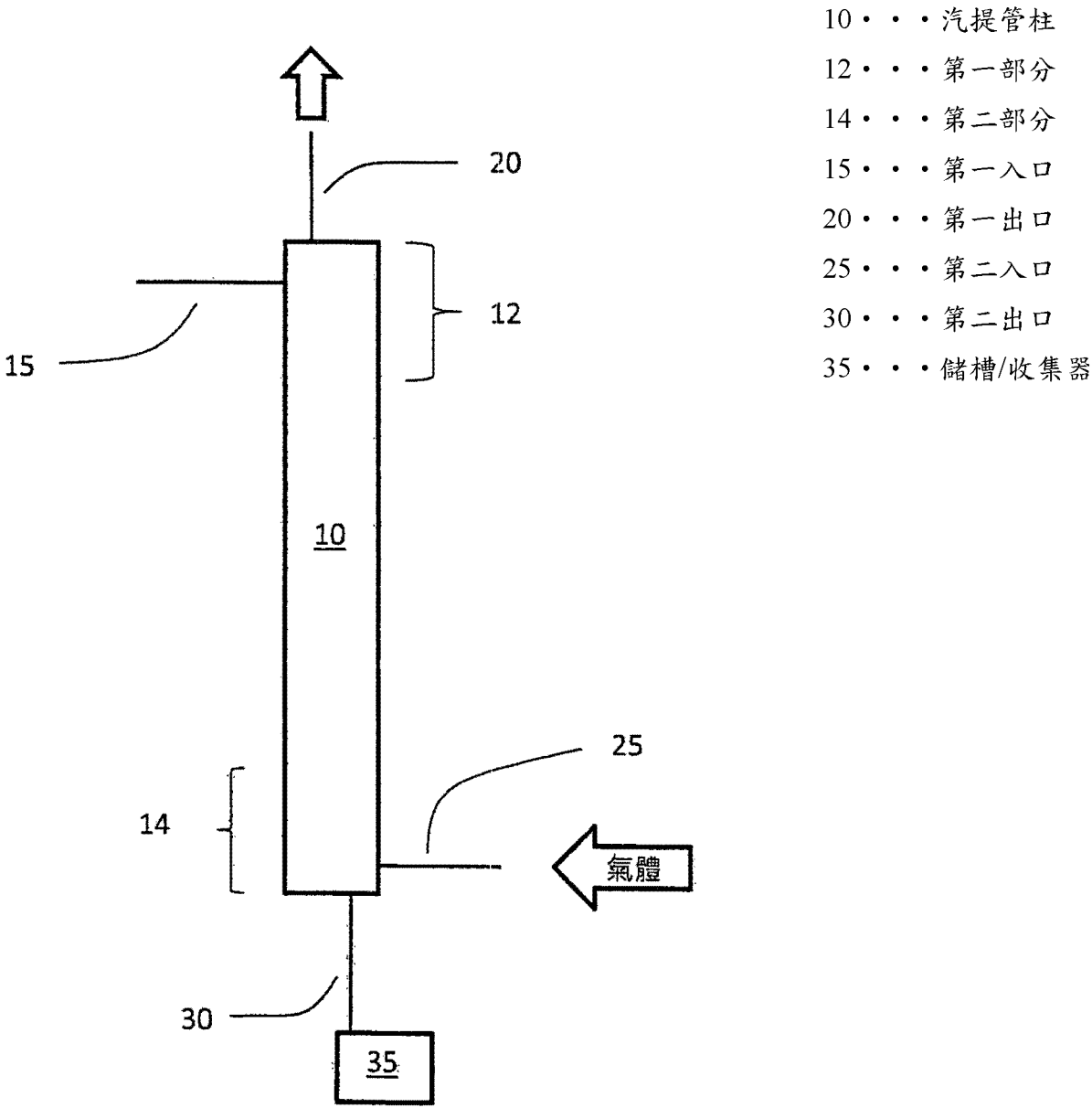
有機金屬化合物之純化及設備

ORGANOMETALLIC COMPOUND PURIFICATION AND APPARATUS

(57)摘要

本發明係提供一種使用汽提管柱及氣流之純化粗有機金屬化合物的方法。該方法移除比有機金屬化合物相對更易揮發的雜質。

A method of purifying crude organometallic compounds using a stripping column and a gas stream is provided. This method removes relatively more volatile impurities as compared to the organometallic compound.



- 10 . . . 汽提管柱
- 12 . . . 第一部分
- 14 . . . 第二部分
- 15 . . . 第一入口
- 20 . . . 第一出口
- 25 . . . 第二入口
- 30 . . . 第二出口
- 35 . . . 儲槽/收集器

第1圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101125266

C07F3/02 (2006.01)

※申請日：2012.7.13

※IPC 分類：

C07F5/00 (2006.01)

C07F5/06 (2006.01)

B01D3/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機金屬化合物之純化及設備

ORGANOMETALLIC COMPOUND PURIFICATION AND APPARATUS

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種使用汽提管柱及氣流之純化粗有機金屬化合物的方法。該方法移除比有機金屬化合物相對更易揮發的雜質。

三、英文發明摘要：

A method of purifying crude organometallic compounds using a stripping column and a gas stream is provided. This method removes relatively more volatile impurities as compared to the organometallic compound.

1/2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	汽提管柱
12	第一部分
14	第二部分
15	第一入口
20	第一出口
25	第二入口
30	第二出口
35	儲槽/收集器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含金屬之化合物之領域，尤其係關於純化含金屬之化合物之領域。

【先前技術】

含金屬之化合物係用於各種應用中，如催化劑及用於生長金屬膜之來源。此等化合物之一種用途係製造電子裝置如半導體。多種半導體材料係使用已確立之採用超純金屬有機(有機金屬)化合物的沉積技術而製造，該等技術係諸如金屬有機氣相磊晶、金屬有機分子束磊晶、金屬有機化學氣相沉積及原子層沉積。為了有用於此等製程，該等有機金屬化合物必須不含污染物及/或有害雜質。若不移除存在於該等有機金屬源中之此等雜質，該等雜質可對電子裝置之電子特性及/或光電特性造成負面效應。

粗有機金屬化合物典型係含有各種來自反應副產物、起始材料中之雜質、殘存溶劑或這些者之任何組合之雜質。此等雜質往往非常難以自所欲之有機金屬化合物移除。用以純化此等粗有機金屬化合物之典型製程係蒸餾、昇華、索氏萃取(S Soxhlet extraction)及結晶。

美國專利第 6,495,707 號揭露了一種按說不需要單獨之純化步驟而製造三甲基鎔“TMG”之方法，其係藉由加入三氯化鎔與三甲基鋁兩者至反應管柱之中心，蒸發所產生之 TMG，並自該反應管柱之頂部收集 TMG。惟，自該製程獲得之 TMG 的產率低，僅為 50 至 68%，且未討論所獲得之 TMG

的純度。

中國已公開的專利申請案第 1872862 A 號揭露了對於美國專利第 6,495,707 號之製程的改良，其中，所產生之汽化的 TMG 係自該反應管柱輸送至汽提管柱之底部，該汽提管柱具有最頂端冷凝器部。該汽提管柱之溫度係保持於高於 TMG 之沸點。氮氣亦加入該汽提管柱之底部。隨著氮氣向上移動通過該汽提管柱，其輸送經汽化之 TMG，而不在冷凝器部中冷凝之 TMG 部分與氮氣流一起自該汽提管柱之頂部離開該汽提管柱並被收集。該改良之製程仍以相對低產率(59%)產出 TMG。儘管根據中國專利申請案第 1872862 A 號產出之 TMG 係揭露為 99.96%純度，其純度仍不足以用於多種電子應用。

對於提供非常高純度的有機金屬化合物仍存在需求。

【發明內容】

本發明係提供純化有機金屬化合物的方法，係包含：
(a) 提供液相之粗有機金屬化合物；(b) 提供汽提管柱，其係具有具第一入口及第一出口之第一部分，以及具第二入口及第二出口之第二部分；(c) 將該液相之粗有機金屬化合物透過該第一入口饋入該汽提管柱之第一部分；(d) 將氣流透過該第二入口饋入該汽提管柱之第二部分；(e) 引導該粗有機金屬化合物通過該汽提管柱且與該氣流之流動方反向；以及(f) 自該第二出口收集液相之經純化的有機金屬化合物。該氣體流之流動方向係與該有機金屬化合物之流動方向相反。

本發明復提供用於連續純化有機金屬化合物之設備，係包含：(a) 液相之粗有機金屬化合物之來源；(b) 汽提氣體之來源；(c) 汽提管柱，其係具有具第一入口及第一出口之第一部分以及具第二入口及第二出口之第二部分；(d) 該第一入口係與該粗有機金屬化合物之來源液體連通 (fluid communication)；(e) 該第二入口係與該汽提氣體之來源液體連通；以及(f) 該第二出口係與經純化之有機金屬化合物收集器液體連通；其中，該汽提管柱中之粗有機金屬化合物之流動係與該汽提管柱中之汽提氣體之流動反向。該第一出口係提供該汽提氣體離開該汽提管柱之路徑。

【實施方式】

冠詞「一(a)」和「一(an)」係指單數及複數。除另行標注者，全部量係重量百分比，且全部比為莫耳比。全部數值範圍係含上下限值且可以任何次序組合，除了該數值範圍明確受限於加總至 100%。

應理解，當一元件係指為處於另一元件之「上」，可表示可能直接存在另一元件上或其間可存在介入元件。反之，當一元件係指為「直接」或「緊鄰」於另一元件之「上」時，則不存在介入元件。

應理解儘管本文中可使用術語第一、第二、第三等來描述多個元件、組件、區域、層、部分或片段，此等元件、組件、區域、層、部分或片段不應受限於此等術語。此等術語係僅用以將一個元件、組件、區域、層、部分或片段

與另一元件、組件、區域、層、部分或片段區別。因此，下文中討論之第一元件、組件、區域、層、部分或片段亦可稱為第二元件、組件、區域、層、部分或片段，而不脫離本發明之教示。

再者，如圖中可詳細揭示者，本文中可使用相對之術語如「下」或「底」及「上」或「頂」以描述一個元件與另一元件之關係。應理解相對之術語除了圖式中說明之定向外，還欲以涵蓋該裝置之不同定向。舉例而言，若將其中一圖式中之裝置翻轉，描述為處於其他元件「下」側之元件會隨後定向為位於該其他元件之「上」側。例示性術語「下」可因此涵蓋「下」及「上」之定向，取決於該圖之具體定向。類似地，若將其中一圖式中之裝置翻轉，描述為處於其他元件「下」或「下方」之元件將隨後定向為位於該其他元件之「上方」。例示性術語「下方」可因此涵蓋「下」及「上」之定向。

術語「同向流」係指兩種液體以相同之方向流動。術語「逆向流」係指兩種液體以相反方向流動。「流體」係指氣體、液體、或氣體與液體之組合。「烷基」係包括直鏈、分支鏈及環狀烷基。術語「管柱」與「塔」可互換地使用。「鹵素」係指氟、氯、溴及碘。下列縮寫應具有下列意義：ppm=每百萬分之一；m=公尺；mm=毫米；kPa=千帕；hr=小時；以及，psi=每平方吋之磅。

本發明係提供一種純化粗有機金屬化合物之方法。液相之粗有機金屬化合物係輸送至汽提管柱，該汽提管柱係

具有具第一入口及第一出口之第一部分及具第二入口及第二出口之第二部分。該液相之粗有機金屬化合物係透過該第一入口饋入該汽提管柱之第一部分。氣流係透過該第二入口饋入該汽提管柱之第二部分。該粗有機金屬化合物係以與該氣流之流動呈反向而被引導通過該汽提管柱，亦即，該液相有機金屬化合物與該氣流係具有逆向流之流動。自該第二出口收集經純化之有機金屬化合物。本發明之製程有利地移除比待純化之有機金屬化合物相對更易揮發之雜質。亦即，本發明之製程係移除具有比待純化之有機金屬化合物相對較高的蒸汽壓之雜質。

第 1 圖係適合用於本發明之製程之設備示意圖，該設備係具有具第一部分 12 及第二部分 14 之汽提管柱 10。汽提管柱 10 可視需要含有質量轉移裝置(未顯示)。第一部分 12 係具有第一入口 15 及第一出口 20。第二部分 14 係具有第二入口 25 及第二出口 30。第二出口 30 係與用於接收經純化之有機金屬化合物的收集器 35 液體連通。

於操作中，該液態之粗有機金屬化合物係藉道第一入口 15 而輸送至汽提管柱 10 之第一部分 12，且被引導朝第二部分 14 通過汽提管柱 10，並透過第二出口 30 離開該汽提管柱。氣流係藉導第二入口 25 而輸送至汽提管柱 10 第二部分 14，且被引導朝第一部分 12 通過汽提管柱 10，並藉道第一出口 20 離開汽提管柱。於第 1 圖之設備中，液相粗有機金屬化合物自第一部分 12 向下朝著第二部分 14 流動，同時該氣體自第二部分 14 向上朝著第一部分 12 流動。

該液相粗有機金屬化合物與該氣體係具有逆向流之流動。與自第一入口 15 進入汽提管柱之粗有機金屬化合物相比，來自第二出口 30 且收集於儲槽 35 中之有機金屬化合物係經純化者。

汽提管柱 10 可由將不會與待純化之有機金屬化合物反應之任何適合的材料組成。適合之材料係包括，但不限於：玻璃，如硼矽酸鹽玻璃及派熱司(PYREX)玻璃；塑膠，包括全氟化塑膠如聚(四氟乙烯)；石英；或金屬。較佳係金屬，且特別適合之金屬係包括，但不限於，鎳合金及不鏽鋼。適合之不鏽鋼係包括，但不限於，304、304 L、316、316 L、321、347 及 430。適合之鎳合金係包括，但不限於，INCONEL、MONEL 及 HASTELLOY 抗蝕合金。汽提管柱可由材料之混合物所組成，如具玻璃襯墊之不鏽鋼。選擇該汽提管柱之適用材料係屬於彼等熟識該技藝者之能力範圍內。

汽提管柱之尺寸並不重要，且該汽提管柱可具有適合之長度及直徑。該長度及直徑之選擇將取決於彼等熟識該技藝者之能力範圍內的因素，尤其是待純化之粗有機金屬化合物的體積及該液相粗有機金屬化合物與該惰性氣體所欲之接觸量。典型之長度範圍係自 1 至 12m，較佳係自 1.5 至 10m，更佳係自 2 至 8m，甚至更佳係自 2 至 5m。特佳之長度係 1.5、2、3、4、5、6、7、8 及 10m。典型之直徑範圍係自 10mm 至 3m，較佳係 15mm 至 2m，更佳係自 15mm 至 1m，再更佳係自 15 至 500mm，甚至更佳係自 15mm 至 250mm，更佳係自 25 至 200mm，且又更佳係自 25 至 150mm。特佳之

直徑係 10、15、20、25、30、35、40、50、75 及 100mm。

視需要地，汽提管柱 10 可包括一個或多個於第 1 圖中未顯示之熱轉移部分。此等熱轉移部分可存在於汽提管柱 10 之任何處。舉例而言，該熱轉移部分可係第一部分 12 之一部分、第二部分 14 之部分、或第一部分及第二部分兩者之一部分。該熱轉移部分係包括熱交換器如冷凝器、冷卻器及加熱器。舉例而言，冷卻器可用以維持該柱之溫度，使該有機金屬化合物係維持於液相。或者，當該有機金屬化合物為相對低熔點之固體時，加熱器可用以將該有機金屬化合物維持於液相。具體之熱轉移部分的選擇及其於汽提管柱之位置將取決於熟識該技藝之人士習知因素，尤其是該汽提管柱之尺寸、待純化之粗有機金屬化合物的體積、該粗有機金屬化合物之溫度、特定之待純化粗有機金屬化合物、特定之雜質、及待移除之雜質的數量。熱轉移部分及其於汽提管柱之位置的該選擇係屬於熟識該技藝之人士的能力範圍內。

汽提管柱可視需要地含有不會與該有機金屬化合物反應之任何適合之質量轉移裝置。此等質量轉移裝置可係隨機填充盤、結構化填充盤及其組合。該隨機填充材料可係各種形狀，例如，但不限於，擋板、珠、棒、管、馬蹄鐵、片、環、鞍、碟、托盤、或任何之其他適合形式如針狀、十字形、及螺旋體(線圈及螺旋)。可使用混合形狀。所使用之隨機填充材料的尺寸將取決於數種考量因素，如汽提管柱之尺寸及期望將雜質與有機金屬化合物分離之理

論板數。適合之隨機填充材料可具有廣泛多種尺寸(如，直徑)，如 2mm 或更大。隨機填充材料之尺寸的適合範圍係直徑為自 2 至 50。結構化填充材料係包括鐵絲網、波形板、單片蜂巢、格柵等。該鐵絲網可經編織或捏合，且可經穿孔及/或波形化。波形板可視需要地經穿孔及/或紋理化。較佳，該結構化填充係鐵絲網。該填充材料可係均勻尺寸或可係混合尺寸。各種盤可視需要地用於本發明之汽提管柱。例示性盤係包括，但不限於，擋板、浮閥、固定閥、篩盤、雙流盤、逆向流盤等。管柱中該質量轉移裝置之類型、尺寸、數量及位置的確定亦屬於熟識該技藝者之能力範圍內。質量轉移裝置通常係可自多種來源如 Raschig、HAT International、Koch-Glitsch、ACS Separations 及 Sulzer Chemtech 商購之。

質量轉移裝置可由不與待純化之有機金屬化合物反應的任何適合材料或材料混合物組成。可用於填充材料之例示性材料係包括，但不限於：陶瓷，如氧化鋁、氧化矽、矽酸鋁、碳化矽及氮化矽；玻璃，如硼矽酸鹽玻璃；石英；石墨球，如 Bucky 球；金屬，如不鏽鋼及上揭之鎳合金，以及鈦及鋳；以及熱固塑膠。已知某些金屬如鎳及鉻會提升第 13 族有機金屬化合物之分解，故當純化第 13 族有機金屬化合物時，最好避免使用該等金屬。惟，當純化第 13 族有機金屬化合物時，也可使用含鎳或鉻之合金。

液相之粗有機金屬化合物係通過第一入口進入該汽提管柱之第一部分。任何液相之粗有機金屬化合物可適當

地用於本發明之製程中。此等有機金屬化合物係包括於該純化步驟期間所採用之溫度為液體的化合物。舉例而言，當該有機金屬化合物為液體時，其可根據本發明之製程於高於其凝固點且低於其沸點之任何溫度予以純化。相對低熔點之固體有機金屬化合物可藉由將該汽提管柱適當地加熱至高於該有機金屬化合物之熔點但低於其沸點的溫度而於液相中予以純化。當根據本發明之製程純化液體有機金屬化合物時，較佳係適當地加熱該汽提管柱以防止該有機金屬化合物由於蒸發冷卻而固化於汽提管柱中。較佳地，液體有機金屬化合物係於高於其凝固點 5°C 至低於其沸點 5°C 的溫度，且更佳自高於其凝固點 10°C 至低於其沸點 10°C 予以純化。

可將於該汽提管柱之溫度為固體或液體的可機金屬化合物溶於溶劑中以提供液相有機金屬化合物，隨後使用本發明之製程將其純化。可使用任何適當之有機溶劑。可使用任何有機溶劑，只要其係不與有機金屬化合物反應或不會使有機金屬化合物不安定者，且該有機溶劑具有低於待移除之雜質的蒸汽壓之蒸汽壓。適當之溶劑係熟識該技藝者所習知者。較佳之溶劑係包括，但不限於：烴類，如直鏈烷基苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4,5-四甲苯、喹啉、異喹啉、二氫茚、1,2,3,4-四氫萘(萘滿(tetralin))、十氫萘及鯊烷；以及離子液體。離子液體通常係於低溫為液體之鹽，其係具有低於 100°C 之熔點。離子液體係全部由離子組成，且其典型係由巨大(bulky)之有機陽離子及無

機陰離子組成。由於此等化合物中之高庫倫力，離子液體幾乎係不具蒸汽壓。可使用任何適合之離子液體作為本發明中之溶劑。於離子液體中使用之例示性陽離子係包括，但不限於，烴基銨陽離子、烴基鎂陽離子、烴基吡啶鎂陽離子、及二烴基咪唑鎂陽離子。可用於本發明之離子液體之例示性陰離子係包括，而非限於：氯金屬酸根(chlorometalate)陰離子；氯硼酸根陰離子，如四氯硼酸根陰離子及經烴基取代之氯硼酸根陰離子；及氯磷酸根陰離子，如六氯磷酸根陰離子及經烴基取代之氯磷酸根陰離子。例示性氯金屬酸根陰離子係包括：氯鋁酸根陰離子，如四氯鋁酸根陰離子及氯三烷基鋁酸根陰離子；氯鎂酸根陰離子，如氯三甲基鎂酸根陰離子及四氯鎂酸根；以及氯碘酸根陰離子，如四氯碘酸根及氯三甲基碘酸根。

將有機金屬化合物溶解於有機溶劑中以提供液相係使得本發明之製程可用以純化可能難以使用其他方法純化有機金屬化合物。舉例而言，三甲基錫於 88°C 熔融且於 101 至 103°C 劇增性分解。這導致三甲基錫可在很小的溫度範圍純化為純物質液體而不分解。惟，已知三甲基錫於溶液中(如於鯊烷中)於 >125°C 之溫度長期安定。將三甲基錫溶解於鯊烷中容許將較大之溫度範圍用於本發明之製程之汽提管柱中而不分解三甲基錫。某些有機金屬化合物係具有相對高之熔點，如於 180°C 熔融的二環戊二烯基鎂，且可能難以呈熔融物於根據本發明之製程純化。於溶劑中提供此等具有相對較高熔點之有機金屬化合物，容許此等液相

胺基、 (C_1-C_{12}) 烷基胺基 (C_1-C_{12}) 烷基、二 (C_1-C_{20}) 烷基胺基
 (C_1-C_{12}) 烷基、膦基及二價配位子；每一 X 係獨立選自 H、
 R、氰基及鹵素；L=中性配位子；a=R 基之效價且係 ≥ 1 之
 整數；M=第 2 族至第 14 族之金屬；以及 m=M 之效價。「胺
 基」係包括 $-NH_2$ 、 (C_1-C_{12}) 烷基胺基及二 (C_1-C_{12}) 烷基胺基。
 較佳地，胺基係 $-NH_2$ 、 (C_1-C_6) 烷基胺基及二 (C_1-C_6) 烷基胺
 基，更佳係 $-NH_2$ 、 (C_1-C_4) 烷基胺基及二 (C_1-C_4) 烷基胺基。「膦
 基」係包括 $-PH_2$ 、 (C_1-C_{12}) 烷基膦基及二 (C_1-C_{12}) 烷基膦基，
 較佳係包括 $-PH_2$ 、 (C_1-C_6) 烷基膦基及二 (C_1-C_6) 烷基膦基，
 且更佳係包括 $-PH_2$ 、 (C_1-C_4) 烷基膦基及二 (C_1-C_4) 烷基膦
 基。上揭 R 基可視需要地藉由以一個或多個取代基如鹵
 素、羰基、羥基、氰基、胺基、烷基胺基、二烷基胺基及
 烷氧基置換一個或多個氫原子而經取代。舉例而言，當 R
 為 (C_1-C_{20}) 烷基時，該基可於烷基鏈中含有羰基。適合之二
 價配位子係包括，而非限於： β -二酮基(β -diketonate)、
 脒基(amiclinate)、甲脒基、磷脒基、胍基、 β -雙烯酮亞
 胺基(β -diketiminatate)、雙環脒基及雙環胍基。較佳之二
 價配位子係包括 β -二酮基、脒基、甲脒基、磷脒基及胍
 基。取決於特定之金屬原子，式 II 之有機金屬化合物可
 視需要含有一個或多個中性配位子(L)。此等中性配位子係
 不負載整體電荷。中性配位子係包括，而非限於，CO、NO、
 氮、胺類、醚類、膦類、烷基膦類、芳基膦類、腈類、烯
 類、二烯類、三烯類、炔類及芳族化合物。式 I 之有機金
 屬化合物與胺類或膦類(如三級胺類或三級膦類)之加合

物，係涵蓋於本發明範圍內。

較佳地，式 I 之每一 R 基係獨立選自 (C₁-C₁₀) 烷基、(C₂-C₁₀) 烯基、(C₂-C₁₀) 炔基、(C₅-C₁₅) 芳基、(C₅-C₁₀) 芳基 (C₁-C₆) 烷基、(C₁-C₁₀) 烷氧基、(C₂-C₁₀) 烷氧羰基、胺基、(C₁-C₆) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、二 (C₁-C₆) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、膦基及二價配位子；更佳係 (C₁-C₆) 烷基、(C₂-C₆) 烯基、(C₂-C₆) 炔基、(C₅-C₁₀) 芳基、(C₅-C₈) 芳基 (C₁-C₆) 烷基、(C₁-C₆) 烷氧基、(C₂-C₆) 烷氧羰基、胺基、(C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、二 (C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、膦基及二價配位子。再佳係每一 R 係獨立選自 (C₁-C₅) 烷基、(C₂-C₃) 烯基、(C₂-C₃) 炔基、(C₅-C₈) 芳基、(C₅-C₈) 芳基 (C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₅) 烷氧基、(C₂-C₅) 烷氧羰基、胺基、(C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₄) 烷基、二 (C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₄) 烷基、膦基及二價配位子，且又更佳係 (C₁-C₄) 烷基、(C₂-C₃) 烯基、(C₅-C₈) 芳基、(C₁-C₅) 烷氧基、胺基、(C₁-C₃) 烷基胺基 (C₁-C₄) 烷基、二 (C₁-C₃) 烷基胺基 (C₁-C₄) 烷基、膦基及二價配位子。

較佳之有機金屬化合物係具有式 II 之結構：



其中，每一 R¹ 係獨立選自 (C₁-C₆) 烷基、(C₂-C₆) 烯基、(C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、二 (C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、(C₅-C₁₀) 芳基、-NH₂、(C₁-C₄) 烷基胺基及二 (C₁-C₄) 烷基胺基；每一 X² 係獨立選自 H、鹵素、(C₁-C₁₀) 烷氧基及 R¹；M2 係第 2 族、第 4 族或第 13 族金屬；x 係 R¹ 基之效價且係整數；n 係 M2 之效價；以及 1 ≤ x ≤ n。式 II 之有機金屬化合

物與胺類或膦類(如三級胺類或三級膦類)之加成物，係涵蓋於本發明範圍內。較佳係每一 R^1 係獨立選自 (C_1-C_4) 烷基、 (C_2-C_4) 烯基、 (C_5-C_{10}) 芳基、 $-NH_2$ 、 (C_1-C_4) 烷基胺基及二 (C_1-C_4) 烷基胺基；更佳係 (C_1-C_4) 烷基、 (C_5-C_8) 芳基、 $-NH_2$ 、 (C_1-C_4) 烷基胺基及二 (C_1-C_4) 烷基胺基。更佳之 R^1 基係包括，而非限於，甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基、第三丁基、異丁基、第二丁基、正戊基、異戊基、新戊基、乙烯基、烯丙基、炔丙基、胺基甲基、胺基乙基、胺基丙基、二甲基胺基丙基、甲基胺基、二甲基胺基、乙基甲基胺基、環戊二烯基、甲基環戊二烯基及五甲基環戊二烯基。當 X^2 為鹵素時，氯及溴係較佳者，且氯係更佳者。當 $M2$ 為第 2 族金屬時， $x=1$ 或 2。當 $M2$ 為第 4 族金屬時， $x=1$ 、2、3 或 4。當 $M2$ 為第 13 族金屬時， $x=1$ 、2 或 3。 $M2$ 較佳係鎂、銦、鉛、鋁、銻或錫，更佳係鋁、銻或錫。

較佳之有機金屬化合物係包括，但不限於：三烷基銻化合物，如三甲基銻、三乙基銻、三正丙基銻、三異丙基銻、二甲基異丙基銻、二甲基乙基銻、二甲基第三丁基銻、甲基二(第三丁基)銻、甲基二異丙基銻及三(第三丁基)銻；三烷基銻-胺加成物，如三烷基銻-三級胺加成物；二烷基鹵銻化合物，如氯化二甲基銻；烷基二鹵銻化合物，如甲基二氯銻；環戊二烯基銻；三烷基銻-三烷基-膦加成物，如三甲基銻-三甲基膦加成物；三烷基錫化合物，如三甲基錫、三乙基錫、三異丙基錫、三(第三丁基)錫、二甲基異丙基錫、二乙基第三丁基錫、甲基二異丙基錫、二甲

基第三丁基鎔、二甲基新戊基鎔及甲基乙基異丙基鎔；三烷基鎔-胺加成物，如三烷基鎔-三級胺加成物；三烷基鎔-膦加成物；烷基二鹵鎔化合物，如甲基二氯鎔、乙基二氯鎔及甲基二溴鎔；二烷基鹵鎔化合物，如氯化二甲基鎔及氯化二乙基鎔；三烷基鋁化合物，如三甲基鋁、三乙基鋁、三正丙基鋁、三異丙基鋁、三(第三丁基)鋁、二甲基異丙基鋁、二甲基乙基鋁、二甲基第三丁基鋁、甲基二(第三丁基)鋁及甲基二異丙基鋁；三烷基鋁-胺加成物，如三烷基鋁-三級胺加成物；二烷基鹵鋁化合物，如氯化二甲基鋁及氯化二乙基鋁；烷基二鹵鋁化合物，如二氯化甲基鋁、二氯化乙基鋁及二溴化乙基鋁；二環戊二烯基鎂；金屬二烷基醯胺基化合物，如肆(乙基甲基胺基)鎳及肆(乙基甲基胺基)鈦；金屬- β -二酮化物，如鈐、鎳、鉍及鈦之 β -二酮化物；以及金屬脘鹽，如銅、鎳、鈦及鈷之脘鹽。此等有機金屬化合物係通常可商購者，或可藉由該技藝中已知之多種過程製備之。舉例而言，第 13 族有機金屬化合物可藉由諸如美國專利第 5,756,786；6,680,397；及 6,770,769 號中揭示之方法製備。金屬脘鹽化合物可藉由諸如美國專利第 7,638,645；及 7,816,550 號中揭示之方法製備。

該氣流係藉道第二入口輸送至該汽提管柱之第二部分中，且被引導朝第一部分通過該汽提管柱，並藉道第一出口離開汽提管柱。該氣流之流動係與該有機金屬化合物之流動相反。視需要地，可加熱該氣體。可使用多種氣流速，該流速可輕易地藉由熟識該技藝者確定。該流動之情

性氣體裹挾或以其它方式自該有機金屬化合物移除揮發性雜質，並於其通過第一出口離開該汽提管柱之同時承載此等揮發性雜質。較佳地，該氣體係惰性。對於該有機金屬化合物為惰性之任何氣體可用於本發明中。例示性惰性氣體係包括，而非限於，氮、氫、氦、甲烷、乙烷、丙烷及 CO_2 。熟識該技藝之人士將知悉由於 CO_2 可能與某些有機金屬化合物形成錯合物，其可能不適合使用於每種有機金屬化合物。此等 CO_2 錯合物係熟識該技藝之人士所習知者。

該有機金屬化合物自該汽提管柱之第一部分朝著第二部分流動，而該惰性氣體以相反(逆向流)方向逆向流。與自第一入口進入該汽提管柱之有機金屬化合物相比，通過第二出口離開該汽提管柱之有機金屬化合物係經純化者。如本文中所使用者，「經純化之有機金屬化合物」係指其中相對更易揮發之雜質業經移除之有機金屬化合物。自本發明之製程獲得之經純化之有機金屬化合物具有降低或極大消除之量的相對更易揮發之雜質。如本文中所使用者，「相對更易揮發」係指於該汽提管柱中所使用之條件下，雜質係具有比該有機金屬化合物更高之蒸汽壓。舉例而言，當該有機金屬化合物為有機鋁化合物，特別是烷基鋁化合物如鹵化二烷基鋁或三烷基鋁時，相對更易揮發之含矽之雜質係藉由本發明之製程予以移除。較佳，經純化之有機鋁化合物實質上不具有含矽之雜質。「實質上不具有」係意指經純化之有機金屬化合物係含有低於 5ppm 之特定雜質，較佳低於 3ppm，更佳低於 2ppm，甚至更佳低於 1

ppm，又更佳 ≤ 0.5 ppm之該雜質。較佳地，經純化之有機金屬化合物係含有 ≤ 0.5 ppm之選自矽、鍺及錫的金屬雜質。

由於本發明之製程移除相對更易揮發之雜質，自本發明之製程獲得之經純化之有機金屬化合物可於需要時進行進一步純化，如移除相對更難揮發之雜質。術語「相對更難揮發」係指雜質具有比待純化之有機金屬化合物更低的蒸汽壓。可使用任何用以進一步純化有機金屬化合物的傳統技術，其包括，舉例而言，蒸餾或昇華。該等進一步純化技術係該技藝中習知者。

有機金屬化合物與氣流通過該汽提管柱之逆向流係提供用於持續性純化粗有機金屬化合物之製程。然而，本發明之製程亦可用於批次純化製程中。

本發明之經純化的有機金屬化合物可用於需要使用高純度有機金屬化合物的多種應用中，如某些催化劑應用中及電子裝置如發光二極體或其他半導體之製造中。本發明之經純化的有機金屬化合物亦可用作製備其他有機金屬化合物的中間體。

實施例 1

下表係闡釋多種待根據本發明之製程而純化的有機金屬化合物。適合之有機溶劑係列述於需要此等溶劑處。

化合物	熔點(°C)	沸點(°C)	溶劑
$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$	-15	56	無或 LAB
$(\text{CH}_3)_3\text{In}$	88	101 至 103*	鯊烷
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	15	125	無
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Ga}$	-82	109	無
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{In}$	-32	184	無
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$	-46	128	無
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{GaCl}$	<10	60 至 62, 於 2mm Hg	無
$(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$	-21	127	無
$(\text{CH}_3)_2\text{InCl}$	218 至 219	-	二氫節
TDMAHf	26 至 29	85, 於 0.1mm Hg	無
TDMAZr	57 至 60	80, 於 0.1mm Hg	無
TEMAHf	< -20	-	無
TEMAZr	< -20	-	無
Cp_2Mg	180	290	鯊烷

縮寫係具有下述意義：LAB=直鏈烷基苯；Cp=環戊二烯基；TDMA=肆(二甲基胺基)或 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4$ ；以及，TEMA=肆(乙基甲基胺基)或 $[(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{N}]_4$ 。

實施例 2

將由三甲基鋁-三丙基胺加成物(TMA-TPA)以及輕微過量之三丙基胺組成的流，以 42 單位(units)/小時(hr)之速率於 136°C 之溫度饋入裝備有一體化冷凝器之填充汽提塔的頂部。將氮氣流以 2 units/hr 之流速於周邊溫度條件逆向流地流入該汽提塔之底部。將該汽提塔之壓力控制於大過大氣壓 7 至 14 kPa(1 至 2 psi)之壓力，且操作該冷凝器以使得離開氣流具有 65 至 75°C 之溫度。週期性連續運轉該汽提塔超過 24 小時，且獲得液體 TMA-TPA 流，該

流中之可量測之揮發性烴類的濃度降低且含有低於 0.5 ppm 之含矽之雜質。對相對更易揮發之雜質超過 90% 之的移除效率得以達成。

實施例 3

重複實施例 2 之過程，除了以 TEMAZr 替代 TMA-TPA，並使用氬作為該氣流。維持該汽提塔之溫度，為了將 TEMAZr 保持為液體。

實施例 4

重複實施例 2 之過程，除了以溶解於 LAB 中之 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 替代 TMA-TPA。該汽提塔之溫度係維持於 $\leq 110^\circ\text{C}$ 。

實施例 5

重複實施例 3 之過程，除了以 TDMAHf 替代 TEMAZr。該汽提塔之溫度係維持於 $\geq 40^\circ\text{C}$ 。

實施例 6

重複實施例 2 之過程，除了以溶解於鯊烷中之 $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ 替代 TMA-TPA，使用氬作為該氣體，該汽提塔之溫度係維持於 $\leq 120^\circ\text{C}$ ，較佳 $\leq 100^\circ\text{C}$ 。

實施例 7

重複實施例 4 之過程，除了以溶解於鯊烷中之 Cp_2Mg 替代溶解於 LAB 中的 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ ，並使用甲烷作為該氣體。該汽提塔之溫度係維持於 $\leq 175^\circ\text{C}$ 。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係適合用於本發明之製程之純化裝置的示意圖。

【主要元件符號說明】

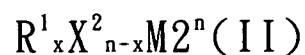
10	汽提管柱
12	第一部分
14	第二部分
15	第一入口
20	第一出口
25	第二入口
30	第二出口
35	儲槽/收集器

七、申請專利範圍：

1. 一種連續純化有機金屬化合物之方法，係包含：(a) 提供液相之粗有機金屬化合物，其中，該粗有機金屬化合物具有方程式(I)和(II)：



其中，每一 R 係獨立選自 (C₁-C₂₀) 烷基、(C₂-C₂₀) 烯基、(C₂-C₂₀) 炔基、(C₅-C₂₀) 芳基、(C₅-C₂₀) 芳基 (C₁-C₁₀) 烷基、(C₁-C₂₀) 烷氧基、(C₂-C₁₀) 烷氧羰基、胺基、(C₁-C₁₂) 烷基胺基 (C₁-C₁₂) 烷基、二 (C₁-C₂₀) 烷基胺基 (C₁-C₁₂) 烷基、膦基及二價配位子；每一 X 係獨立選自 H、R、氰基及鹵素；L 係中性配位子；a 係 R 基之效價，且係 ≥1 之整數；M 係第 2 族至第 14 族金屬；以及，m 係 M 之效價；



其中，每一 R¹ 係獨立選自 (C₁-C₆) 烷基、(C₂-C₆) 烯基、(C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、二 (C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、(C₅-C₁₀) 芳基、-NH₂、(C₁-C₄) 烷基胺基及二 (C₁-C₄) 烷基胺基；每一 X² 係獨立選自 H、鹵素、(C₁-C₁₀) 烷氧基及 R¹；M2 係第 2 族、第 4 族或第 13 族之金屬；x 係 R¹ 基之效價，且係整數；n 係 M2 之效價；以及，1 ≤ x ≤ n；

(b) 提供汽提管柱，其係具有具第一入口及第一出口之第一部分，以及具第二入口及第二出口之第二部分；(c) 將該液相之粗有機金屬化合物通過該第一入口饋入該汽提管柱之該第一部分；(d) 將惰性氣體流通過該第二

- 入口饋入該汽提管柱之該第二部分；(e)引導該粗有機金屬化合物通過該汽提管柱且與該惰性氣體流之流動反向；以及(f)自該第二出口收集液相之經純化的有機金屬化合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，步驟(a)之該粗有機金屬化合物係溶解於有機溶劑中。
 3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該粗有機金屬化合物係包含選自鎂、鋅、鉛、鋁、鎳、銻及鍺之一種或多種金屬原子。
 4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該粗有機金屬化合物係於步驟(a)中加熱。
 5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該經純化之有機金屬化合物係含有 ≤ 0.5 ppm 之選自矽、鍺及錫的金屬雜質。
 6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該惰性氣體流係選自氮、氫、氬、甲烷、乙烷、丙烷及 CO_2 。
 7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該汽提管柱復包含熱轉移區域。
 8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該汽提管柱復包含質量轉移裝置。
 9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中，該質量轉移裝置係選自隨機填充盤、結構化填充盤及其組合。
 10. 一種用於連續純化有機金屬化合物之設備，係包含：(a)液相之粗有機金屬化合物之來源，其中，該粗有機金屬

化合物具有方程式(I)和(II):



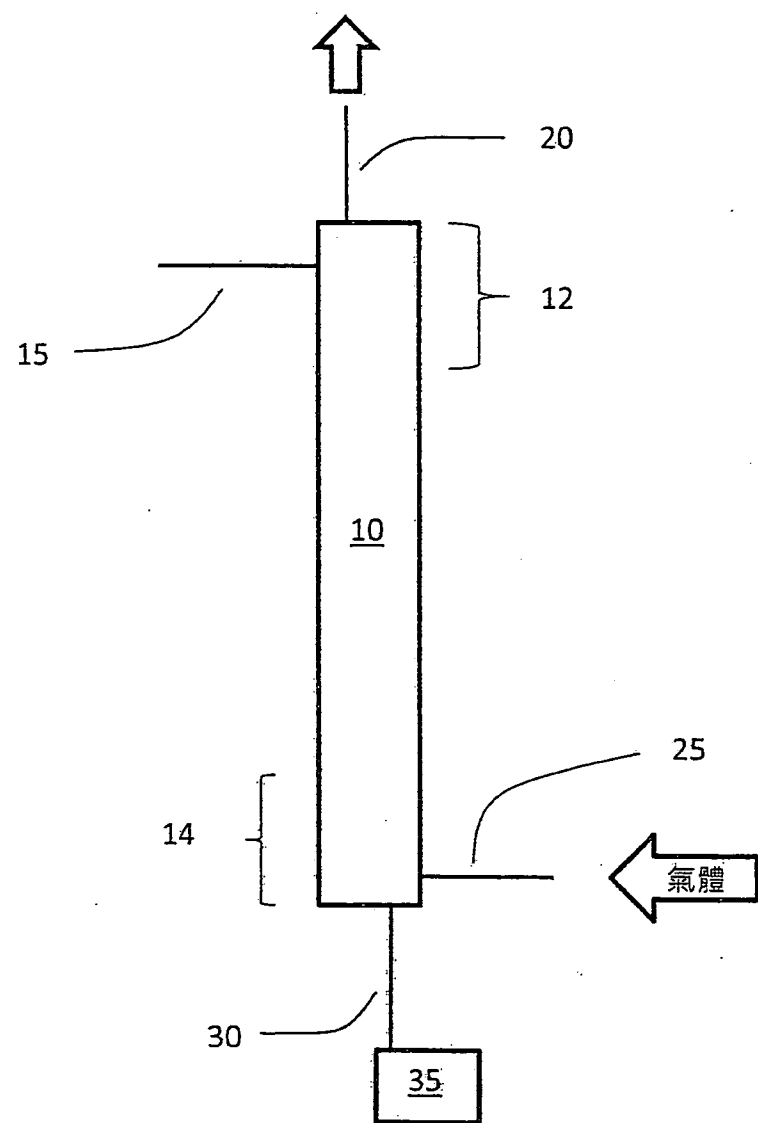
其中，每一 R 係獨立選自 (C₁-C₂₀) 烷基、(C₂-C₂₀) 烯基、(C₂-C₂₀) 炔基、(C₅-C₂₀) 芳基、(C₅-C₂₀) 芳基 (C₁-C₁₀) 烷基、(C₁-C₂₀) 烷氧基、(C₂-C₁₀) 烷氧羰基、胺基、(C₁-C₁₂) 烷基胺基 (C₁-C₁₂) 烷基、二 (C₁-C₂₀) 烷基胺基 (C₁-C₁₂) 烷基、膦基及二價配位子；每一 X 係獨立選自 H、R、氰基及鹵素；L 係中性配位子；a 係 R 基之效價，且係 ≥1 之整數；M 係第 2 族至第 14 族金屬；以及，m 係 M 之效價；



其中，每一 R¹ 係獨立選自 (C₁-C₆) 烷基、(C₂-C₆) 烯基、(C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、二 (C₁-C₄) 烷基胺基 (C₁-C₆) 烷基、(C₅-C₁₀) 芳基、-NH₂、(C₁-C₄) 烷基胺基及二 (C₁-C₄) 烷基胺基；每一 X² 係獨立選自 H、鹵素、(C₁-C₁₀) 烷氧基及 R¹；M2 係第 2 族、第 4 族或第 13 族之金屬；x 係 R¹ 基之效價，且係整數；n 係 M2 之效價；以及，1 ≤ x ≤ n；
(b) 惰性汽提氣體之來源；(c) 汽提管柱，其係具有具第一入口及第一出口之第一部分以及具第二入口及第二出口之第二部分；(d) 該第一入口係與該粗有機金屬化合物之來源液體連通；(e) 該第二入口係與該惰性汽提氣體之來源液體連通；以及(f) 該第二出口係與經純化之有機金屬化合物之收集器液體連通；其中，該汽提管柱中之該粗有機金屬化合物之流動係與該汽提管柱中之該惰性汽提氣體之流動反向。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之設備，其中，該汽提管柱復包含熱轉移區域。
12. 如申請專利範圍第 10 項所述之設備，其中，該汽提管柱復包含質量轉移裝置。

八、圖式：



第1圖