

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07F 9/90 (2006.01)

C07F 9/94 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02141343.6

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1259326C

[22] 申请日 2002.4.5 [21] 申请号 02141343.6

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 6 [33] US [31] 60/281,977

[71] 专利权人 希普雷公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 D·V·舍奈 - 卡特克哈特

M·B·鲍尔 A·阿曼奇安

审查员 刘 芳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈文青

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

三烷基第 VA 族金属化合物的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了以高产率和高纯度制备三烷基第 VA 族金属化合物的方法。 这样的三烷基第 VA 族金属化合物基本上不含含氧杂质、醚溶剂和金属杂质。

1. 一种制备三烷基第 VA 族金属化合物的方法, 包括以下步骤: 使第 VA 族金属三卤化物和式 $R_nM^I X_{3-n}$ 的第 IIIA 族化合物在不含氧取代物的有机溶剂中, 在叔胺存在下反应, 其中每个 R 独立地选自 (C_1-C_6) 烷基; M^I 是第 IIIA 族金属; X 是卤素和 n 是 1-3 的整数。

2. 权利要求 1 的方法, 其中有机溶剂包括脂肪烃或芳香烃。

3. 权利要求 1 至 2 中任意一项的方法, 其中 M^I 选自硼、铝、镓、铟或铊。

4. 权利要求 1 至 2 中任意一项的方法, 其中第 VA 族金属三卤化物选自三卤化锑、三卤化砷或三卤化铋。

5. 权利要求 1 至 2 中任意一项的方法, 其中叔胺的化学式为 $NR^4R^5R^6$, 其中 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自 (C_1-C_6) 烷基、二 (C_1-C_6) 烷基氨基取代的 (C_1-C_6) 烷基和苯基, 并且其中 R^4 和 R^5 可以联在一起, 与它们所附着的氮一起形成 5-7 元杂环。

6. 权利要求 1 至 2 中任意一项的方法, 其中三烷基第 VA 族金属化合物基本上不含醚溶剂和铝复合物。

三烷基第 VA 族金属化合物的制备方法

发明背景

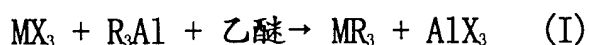
一般来说,本发明涉及有机金属化合物的领域。具体来说,本发明涉及三烷基第 VA 族金属化合物,该化合物适合用作化学气相沉积的前体。

通过各种各样的方法如化学气相沉积法(“CVD”)、物理气相沉积法(“PVD”)和其它取向生长技术如液相取向生长法(“LPE”)、分子束取向生长法(“MBE”)和化学束取向生长法(“CBE”),可以使金属膜沉积在表面上,例如非导电的表面上。化学气相沉积法,例如金属有机化学气相沉积法(“MOCVD”),在升高的温度下,即在室温以上,或者在大气压或者在减压下,通过分解有机金属前体化合物来沉积金属层。

使用这种 CVD 或 MOCVD 方法可以沉积各种金属。参见,例如 Stringfellow, *Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press, 2nd Edition, 1999 年,有这类方法的综述。在半导体和相关的电子工业中,砷、锑、和铋的有机金属化合物可以用来沉积取向生长的薄膜。取向生长薄膜如砷化镓可以应用在光电子设备如探测器、日光电池、发光二极管(“LED’s”),激光和电子交换设备如场效应晶体管(“FET’s”)和高电子迁移率的场效应晶体管(“HEMT’s”)。三元砷合金也可以存在,如砷化镓铟(“GaInAs”)和砷化铝铟(“AlInAs”),对于在 1.3 微米到 1.55 微米波长范围工作的最强大的光纤系统来说,这种三元砷合金比砷化镓或者砷化铝镓(“AlGaAs”)更有吸引力。磷砷化镓(“GaAsP”)适用于可视的 LED’s 和光纤发射器/探测器。三甲基胂已特别地用作掺杂碳的前体。在光纤通讯系统中可以应用锑和锑合金膜,特别是在 1.3 微米到 1.55 微米区域内。含有锑的半导体材料还有其它商业应用,包括搜寻探测器、夜视器和监视器(红外线探测器)和源极(LED’s 或激光)。各种含有锑的二元、三元和四元的第 III/V 族半导体系统已被评价以应用在在 3~5 微米和 8~12 微米光谱范围工作的红外线发射器和探测器上。这些波长范围很重要,因为它们是大气中红外线传输的自然窗口。取向生长的锑基第 III/V 族半导体在长波长探测器和高速电子设备上具有潜在的应用前景。

对于这种半导体和电子设备应用领域, 这些第 VA 族金属烷基化物必须是高纯度的并且基本上不含有能检测到的金属杂质, 如硅和锌, 和含氧杂质。含氧杂质一般是用于制备这类有机金属化合物的溶剂产生的, 和其它偶然的水份或氧源产生的。

制备第 VA 族金属烷基化合物最普遍的方法包括使第 VA 族金属三卤化物在醚溶剂中和格氏试剂反应, 醚溶剂的例子是: 烷基醚、甘醇二甲醚 (glymes) 或四氢呋喃。在制备第 VA 族金属烷基化合物中, 烷基铝也可以用来代替格氏试剂。例如, Zakharkin 等人, Bull. Acad. Sci. USSR, 1959 年, 第 1853 页, 公开了一种生产三烷基锑和铋化合物的方法, 如反应式 (I) 所示, 其中 R 是乙基、正丙基或异丁基, X 是氯或氟。



用传统的技术得到的目标有机金属化合物中总是残留着痕量的醚溶剂。这种残留的醚溶剂会给用该前体化合物沉积的金属膜带来有害的杂质氧。

已经尝试用非醚溶剂合成第 VA 族金属有机化合物。例如, Takashi 等人, J. Organometal. Chem., 8, 209-223 页, 1967 年, 公开了三氯化锑和三乙基铝在己烷中的反应。该反应制备三乙基锑的产率极低 (大约仅为 10%), 剩余物大约有 42% 的金属锑和约 46% 的锑铝复合物, $(\text{SbEt}_4)(\text{Al}_2\text{Et}_5\text{Cl}_2)$ 。该文献没有教导如何得到不含锑铝复合物的三乙基锑。

美国专利号 4,906,762 (Sawara 等人) 公开了使用碱金属卤化物作为络合剂在烃溶剂中用铝烷基化物和三氧化二砷制备纯的三烷基砷的方法。该方法是两步合成法, 两个阶段都是非均相反应, 最终的产率不超过 65%, 并产生高反应性的/引火的反应残渣。在该专利中没有提到叔胺。

因此, 需要能够以高产率制备第 VA 族金属烷基化物并产生较少反应性反应残渣的方法, 和用作 CVD 前体化合物的基本上不含有金属杂质和含氧杂质的第 VA 族金属化合物。

发明概述

已经发现: 在有叔胺存在的烃溶剂中, 通过第 VA 族三卤化物和第 IIIA 族烷基化物的反应, 可以高产率和高纯度地制备第 VA 族金属烷基化物。使用该方法制备的第 VA 族烷基化合物具有非常高的纯度并且基本上不含含氧杂质。

第一方面, 本发明提供了一种制备三烷基第 VA 族金属化合物的方法, 包括

以下步骤：第 VA 族金属三卤化物和式 $R_nM^I X_{3-n}$ 的第 IIIA 族化合物在不含氧取代物的有机溶剂中，在叔胺存在下反应，其中每个 R 独立地选自 (C_1-C_6) 烷基； M^I 是第 IIIA 族金属；X 是卤素和 n 是 1-3 的整数。

第二方面，本发明提供了一种在基材上沉积第 VA 族金属膜的方法，包括以下步骤：a) 在气相中输送第 VA 族金属源化合物到含有基材的沉积室；b) 在沉积室中分解第 VA 族金属源化合物；和 c) 在基材上沉积第 VA 族金属膜；其中第 VA 族金属源化合物通过包括以下步骤的方法制备：第 VA 族金属三卤化物和式 $R_nM^I X_{3-n}$ 的第 IIIA 族化合物在不含氧取代物的有机溶剂中，在叔胺存在下反应，其中每个 R 独立地选自 (C_1-C_6) 烷基； M^I 是第 IIIA 族金属；X 是卤素和 n 是 1-3 的整数。

第三方面，本发明提供一种制造电子设备的方法，包括在电子设备基材上沉积第 VA 族金属膜的步骤，所述沉积过程包括以下步骤：a) 在气相中输送第 VA 族金属化合物到含有基材的沉积室；b) 在沉积室中分解第 VA 族金属化合物；和 c) 在基材上沉积第 VA 族金属膜；其中第 VA 族金属化合物通过包括以下步骤的方法制备：第 VA 族金属三卤化物和式 $R_nM^I X_{3-n}$ 的三烷基第 IIIA 族化合物在不含氧取代物的有机溶剂中，在叔胺存在下反应，其中每个 R 独立地选自 (C_1-C_6) 烷基； M^I 是第 IIIA 族金属；X 是卤素和 n 是 1-3 的整数。

在另一方面，本发明提供了基本上不含有醚溶剂的三烷基铟化合物。在另一方面，本发明提供了基本上不含有醚溶剂的三烷基铋化合物。

发明详述

除非在上下文中清楚地另外说明，在整个说明书中所使用的下述缩写词，具有如下含义：°C=摄氏度；NMR=核磁共振；mtorr=毫托；g=克；L=升；ca.=大约；mm=毫米；和 mL=毫升。

“卤素”指氟、氯、溴和碘，“卤代”指氟代、氯代、溴代和碘代。同样地，“卤化的”指氟化的、氯化的、溴化的和碘化的。“烷基”包括直链的、支链的和环烷基。除非另外说明，所有的量均为重量百分比，所有的比例均为摩尔比。所有的数值范围都是包括两端点的并可以任意顺序结合。

本发明提供一种制备三烷基第 VA 族金属化合物的方法，包括以下步骤：第 VA 族三卤化物和式 $R_nM^I X_{3-n}$ 的第 IIIA 族化合物在不含氧取代物的有机溶剂中，在叔胺存在下反应，其中每个 R 独立地选自 (C_1-C_6) 烷基； M^I 是第 IIIA 族金属；X

是卤素和 n 是 1-3 的整数。优选的第 VA 族金属包括锑 (“Sb”), 砷 (“As”) 和铋 (“Bi”)。适合的第 VA 族三卤化物是通式为 MX_3 的那些化合物, 其中 M 是第 VA 族金属, 每个 X 独立地是氟、氯、溴或碘。优选 X 是氯、溴或碘。更优选第 VA 族三氯化物。特别适合的第 VA 族金属卤化物包括, 但是不局限于: 三氯化锑、三溴化锑、三碘化锑、三氯化砷、三溴化砷、三碘化砷、三氯化铋、三溴化铋、三碘化铋和其混合物。应该指出, 在本发明中使用混合的卤化物也是有利的。这样的第 VA 族金属三卤化物通常可以从各种商业来源获得, 也可以通过文献中的各种已知方法制备。

各种第 IIIA 族化合物可以应用在本发明中。适合应用在本发明中的第 IIIA 族化合物一般是具有式 $R_nM^1X_{3-n}$ 的化合物, 其中每个 R 独立地选自 (C_1-C_6) 烷基; M^1 是第 IIIA 族金属; X 是卤素; 和 n 是 1-3 的整数。适合的 M^1 是硼、铝、镓、铟和铊。优选地, X 选自氟、氯或溴。适合的烷基 R 包括, 但是不局限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。优选的烷基包括: 甲基、乙基、正丙基和异丙基。在一个实施方案中, 优选 n 为 3。其中 n 为 3 的这样的第 IIIA 族化合物包括: 三烷基硼、三烷基铝、一卤二烷基铝、三烷基镓、三烷基铟和三烷基铊, 优选三烷基铝化合物。在另一个实施方案中, 优选 n 为 1 或 2。其中 n 为 1-2 的这样的第 IIIA 族化合物包括一氯二烷基铝。第 IIIA 族化合物通常可以从各种商业来源获得, 也可以通过文献中的各种已知方法制备。

本发明中可以使用任何叔胺。适合的叔胺包括, 但是不局限于: 具有通式 $NR^4R^5R^6$ 的那些化合物, 其中 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自 (C_1-C_6) 烷基、二 (C_1-C_6) 烷基氨基取代的 (C_1-C_6) 烷基, 和苯基, 并且其中 R^4 和 R^5 可以联在一起, 与它们所附着的氮一起形成 5-7 元杂环。该杂环可以是芳香族的或非芳香族的。特别适合的叔胺包括, 但是不局限于: 三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三异丙胺、三异丁胺、二甲基氨基环己烷、二乙基氨基环己烷、二甲基氨基环戊烷、二乙基氨基环戊烷、 N -甲基吡咯烷、 N -乙基吡咯烷、 N -正丙基吡咯烷、 N -异丙基吡咯烷、 N -甲基哌啶、 N -乙基哌啶、 N -正丙基哌啶、 N -异丙基哌啶、 N, N' -二甲基哌嗪、 N, N' -二乙基哌嗪、 N, N' -二丙基哌嗪、 N, N, N', N' -四甲基-1, 2-二氨基乙烷、吡啶、吡嗪、嘧啶和其混合物。优选的胺包括三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三异丙胺和三正丁胺。更优选叔胺是三乙胺或三正丙胺。本领域的技术人员可以理解, 多种叔胺可以应用在本发明中。这样的叔胺通常可以从各种

商业来源获得。这样的叔胺可以原样使用，或者优选在使用前进一步纯化。

各种有机溶剂可以应用在本发明中，条件是这种有机溶剂不含含氧物质。进一步优选有机溶剂不含有氧。特别适合的有机溶剂包括，但是不局限于：烃和芳香族烃。优选的有机溶液包括苯、甲苯、二甲苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、异三十烷、环戊烷、环己烷、环庚烷和其混合物。更优选有机溶剂是苯、甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、环戊烷或环己烷。可以理解多种有机溶剂可以有利地应用在本发明中。在另一个实施方案中，叔胺可以用作有机溶剂。这样的有机溶剂通常可以从各种商业来源获得。这样的溶剂可以原样使用，或者优选在使用前纯化。

优选地，这样的有机溶剂在使用前脱氧。所述溶剂可以使用各种方法脱氧，例如用惰性气体吹扫，在真空中使溶剂脱气，或者两者结合。适合的惰性气体包括氩、氮和氦。优选氩或氮。

在本发明的方法中，第ⅢA族化合物、叔胺和有机溶剂在与第VA族金属三卤化物反应之前可以按任何顺序结合。优选地，第ⅢA族化合物首先与叔胺结合形成胺-第ⅢA族加合物。一般来说，胺-第ⅢA族加合物可以在各种温度下形成。适合的形成加合物的温度是从室温到90℃。然后第VA族金属三卤化物和胺-第ⅢA族加合物反应生成所需要的三烷基第VA族金属化合物。优选地，以纯的或以烃溶液的形式，将第VA族金属三卤化物滴加到胺-第ⅢA族加合物中。适合的形成三烷基第VA族化合物的温度为从约室温到80℃。各种叔胺和有机溶剂可以应用在本发明中。因此，在优选的实施方案中，本发明提供了一种制备三烷基第VA族金属化合物的方法，包括以下步骤：使第ⅢA族化合物在不含含氧物质的有机溶剂中与叔胺反应形成胺-第ⅢA族加合物；和使胺-第ⅢA族加合物和第VA族金属三卤化物在有机溶剂中反应。还优选第ⅢA族化合物是三烷基铝或一氯二烷基铝。

通常，叔胺与第ⅢA族化合物有一定的化学计量关系。一般地，第VA族三卤化物与第ⅢA族化合物有一定的化学计量关系，化学计量关系决定于所选择的第ⅢA族化合物、第VA族化合物和叔胺的性质。第ⅢA族化合物和第VA族化合物的摩尔比的范围为从1到3。可以预料摩尔比超过3也是有效的。

具体使用的叔胺和有机溶剂取决于具体的所需要的三烷基第VA族化合物。例如：可以选择有机溶剂和叔胺，使它们的挥发性比所需要的三烷基第VA族化

合物的挥发性大或小。这种在挥发性上的差别使三烷基第 VA 族化合物更容易从胺和有机溶剂中分离出来。本发明的三烷基第 VA 族化合物可以适当地用蒸馏法提纯。

本发明的一个优点是制备的三烷基第 VA 族化合物基本上不含醚溶剂，并优选不含醚溶剂。另一个优点是三烷基第 VA 族化合物基本上不含金属杂质，优选它们基本上不含锌和硅。本发明的三烷基第 VA 族化合物基本上不含硅。“基本上不含”意思是本发明的化合物含有少于 0.5ppm 的这些杂质。例如，按照本发明制备的三甲基镱含有大约 0.1ppm 的硅，而传统制备的三甲基镱含有 2ppm。按照本发明制备的三甲基砷含有大约 0.3ppm 的硅，而传统制备的三甲基砷含有 3ppm。再一个优点是对空气敏感的反应废物的量大大减少，而传统的制备方法一般产生引火的或高毒性的反应残渣。使用传统的醚的方法制备的三烷基镱化合物会产生微量的三烷基镱-醚复合物。该复合物很难除去，并在由它们制成的膜中引起污染。本发明可以避免这样的醚复合物。

本发明提供一种基本上不含醚溶剂和铝复合物的三烷基第 VA 族金属化合物，其中第 VA 族金属化合物选自三烷基镱、三烷基砷和三烷基铋。本发明特别适用于制备三甲基第 VA 族金属化合物。所以，本发明进一步提供了基本上不含醚溶剂和铝复合物的三甲基第 VA 族金属化合物。该三甲基第 VA 族化合物还基本上不含锌和硅。优选的三甲基第 VA 族化合物是三甲基镱、三甲基砷和三甲基铋。所以，本发明进一步提供了基本上不含锌和硅的三烷基第 VA 族金属化合物，并优选基本上不含锌、硅、醚溶剂和铝复合物。而且，本发明提供了基本上不含醚溶剂的三烷基镱。本发明还提供基本上不含醚溶剂的三烷基铋化合物。

三烷基第 VA 族化合物特别适用于作为 CVD 中的前体，特别是 MOCVD 和金属有机气相取向生长 (“MOVPE”)。本发明的三烷基镱化合物适用于沉积镱膜，三烷基砷化合物适用于沉积砷膜，三烷基铋化合物适用于沉积铋膜。这类膜适用于制造电子设备，例如集成电路和光电子设备。例如：三烷基镱化合物特别适用于镱合金的制造，该镱合金适用于光纤应用领域，特别是 1.3 微米和 1.55 微米的范围内。镱和镱合金也适用于 3 微米到 5 微米范围的红外对抗的化学传感器，基于非二氧化硅的光纤通讯系统和热光电 (“TPV”) 设备，和 8 微米到 12 微米范围的夜视设备和红外线成像设备，及低温冷却的、高迁移率的高速电子设备。

一般来说,第VA族金属膜的沉积是通过以下方法实现的:首先在具有与沉积室相连的出口的鼓泡器中放置所需要的三烷基第VA族金属化合物,即源化合物或前体化合物。可以使用各种鼓泡器,取决于使用的具体沉积设备。源化合物以液体或固体的形式保存在鼓泡器中。固体源化合物一般在输送到沉积室之前被蒸发或升华。一般地,源化合物通过使载气穿过鼓泡器而被运送到沉积室。适合的载气包括氮、氢和其混合物。一般来说,载气从源化合物的表面以下导入,穿过源化合物鼓泡到其上面的空间,同时在载气中带走或携带源化合物的蒸气。然后,带走或携带的蒸气进入沉积室。

一般来说,沉积室是一个被加热的容器,在其中可以放置至少一个或可能多个基材。沉积室有一个出口,该出口一般与真空泵相连以便将副产品从室中抽出,并且在合适时提供减小的压力。MOCVD可以在大气压或减压的条件下实施。沉积室保持足够高的温度以诱导源化合物的分解。沉积室的温度一般从约300℃到约1000℃,优化所选择的精确的温度以提供有效的沉积。如果基材维持在升高的温度下或者通过射频(“RF”)源产生如射频能的其它能量时,沉积室整体的温度可以任选性地降低。

在制造电子设备的情况下,用于沉积的合适基材可以是硅、砷化镓、磷化铟等。这些基材特别适用于集成电路的制造。

为生产具有所需性能的膜,沉积应持续需要长的时间。一般来说,当沉积停止时,膜的厚度要达到几百至几千埃或更厚。

所以,本发明提供了一种在基材上沉积第VA族金属薄膜的方法,包括以下步骤: a) 在气相中输送第VA族金属源化合物到含有基材的沉积室; b) 在沉积室中分解第VA族金属源化合物; 和 c) 在基材上沉积第VA族金属膜; 其中第VA族金属化合物通过包括以下步骤的方法制备: 使第VA族金属三卤化物和式 $R_nM^I X_{3-n}$ 的第IIIA族化合物在不含氧取代物的有机溶剂中,在叔胺存在下反应,其中每个R独立地选自(C₁-C₆)烷基; M^I是第IIIA族金属; X是卤素和n是1-3的整数。在另一个实施方案中,本发明提供了一种在基材上沉积第VA族金属膜的方法,包括在基材上沉积第VA族金属膜的步骤,所述沉积过程包括以下步骤: a) 在气相中输送三甲基第VA族金属化合物到含有基材的沉积室; b) 在沉积室中分解三甲基第VA族金属化合物; 和 c) 在基材上沉积第VA族金属膜; 其中三甲基第VA族金属化合物基本上不含醚溶剂和铝复合物。在另一个实施方案中,

本发明提供了一种在基材上沉积第 VA 族金属薄膜的方法，包括在基材上沉积第 VA 族金属膜的步骤，所述沉积过程包括以下步骤：a) 在气相中输送三烷基第 VA 族金属化合物到含有基材的沉积室；b) 在沉积室中分解三烷基第 VA 族金属化合物；和 c) 在基材上沉积第 VA 族金属膜；其中三烷基第 VA 族金属化合物基本上不含醚溶剂和铝复合物，其中第 VA 族金属化合物选自三烷基镈、三烷基钷和三烷基铽。

本发明进一步提供一种制造电子设备的方法，包括在电子设备基材上沉积第 VA 族金属膜的步骤，所述沉积过程包括以下步骤：a) 在气相中输送第 VA 族金属源化合物到含有基材的沉积室；b) 在沉积室中分解第 VA 族金属源化合物；和 c) 在基材上沉积第 VA 族金属膜；其中第 VA 族金属源化合物通过包括以下步骤的方法制备：使第 VA 族金属三卤化物和式 $R_nM^IX_{3-n}$ 的第 IIIA 族化合物在不含氧取代物的有机溶剂中，在叔胺存在下反应，其中每个 R 独立地选自 (C_1-C_6) 烷基； M^I 是第 IIIA 族金属；X 是卤素和 n 是 1-3 的整数。在另一个实施方案中，本发明提供一种制造电子设备的方法，包括在电子设备基材上沉积第 VA 族金属膜的步骤，所述沉积过程包括以下步骤：a) 在气相中输送三甲基第 VA 族金属化合物到含有基材的沉积室；b) 在沉积室中分解三甲基第 VA 族金属化合物；和 c) 在基材上沉积第 VA 族金属膜；其中三甲基第 VA 族金属化合物基本上不含醚溶剂和铝复合物。在另一个实施方案中，本发明提供一种制造电子设备的方法，包括在电子设备基材上沉积第 VA 族金属膜的步骤，所述沉积过程包括以下步骤：a) 在气相中输送三烷基第 VA 族金属化合物到含有基材的沉积室；b) 在沉积室中分解三烷基第 VA 族金属化合物；和 c) 在基材上沉积第 VA 族金属膜；其中三烷基第 VA 族金属化合物基本上不含醚溶剂和铝复合物，其中第 VA 族金属化合物选自三烷基镈、三烷基钷和三烷基铽。

下列实施例的目的是进一步说明本发明的不同方面，而不是在任何方面限制本发明的范围。

实施例 1

将三氯化铽 (114g, 0.5 摩尔) 溶解在大约 150mL 脱气二甲苯中。在氮气氛围下，通过等压滴液漏斗，将上述溶液滴加到预先在二甲苯 (200mL) 中制备的搅拌着的三甲基铝 (36g, 0.5 摩尔) 的正丙胺 (95mL, 0.5 摩尔) 加合物溶液中。在滴加过程中，会放出热，并且在滴加将结束时，会有少量的黑色铽金属

沉积下来。整个滴加过程需要 2.5 小时。得到可搅动的黑色淤浆。

通过填充不锈钢填料的 2-足真空套塔从黑色的淤浆中蒸馏出所需要的三甲基胂。在 140℃ 的油浴温度下，产品开始在蒸馏设备顶部回流。顶部的温度稳定地保持在 80℃，收集物的回流比率为 1:1。罐的温度范围为 140℃-160℃，收集物料要用 1 小时。产率为 62g (74%)。三甲基胂在 d_6 -苯中的 ^1H NMR 在 0.636ppm 处显示单峰。

实施例 2

在手套袋中，将三氯化铋 (159g, 0.7 摩尔) 装入一个 500mL 的三颈圆底玻璃烧瓶中。向该瓶中加入 200g 的脱气甲苯，在轻轻摇动下，该甲苯完全溶解固体三氯化铋。

仍然在手套袋中，将三乙基铝 (80g, 0.7 摩尔) 和脱气甲苯 (300g) 加入到带有磁性搅拌棒的 2L 三颈圆底烧瓶中。将三乙胺 (70.8g, 0.7 摩尔) 慢慢滴加到该溶液中，形成加合物的甲苯溶液。这种加合物的形成伴随着少量放热。

将烧瓶从手套袋中取出。在装有三乙基铝-三乙胺 ($\text{Et}_3\text{Al}-\text{Et}_3\text{N}$) 加合物甲苯溶液的烧瓶的一个侧颈上安装上一个冷凝器 (与氮相连)，在另一个侧颈上配备等压滴液漏斗。然后，将三氯化铋/甲苯溶液通过虹吸管加入到滴液漏斗中。然后，在室温下，将三氯化铋/甲苯溶液慢慢滴加到磁性搅拌着的 $\text{Et}_3\text{Al}-\text{Et}_3\text{N}$ 加合物甲苯溶液中。立即有黑色的沉淀物开始形成。整个的添加过程需要 4 小时。在添加的过程中，产生一些热量，使周围油浴温热至最高 45℃。

反应后，从烧瓶上移开滴液漏斗和冷凝器。将提前抽真空并反充氮气的接收烧瓶通过可弯曲的不锈钢 U 形管与该烧瓶相连。接收器用干冰/异丙醇冷却，反应容器中的挥发性物质在完全抽真空 (油泵大约 100 毫托) 的条件下在接收烧瓶中冷凝。反应容器在完全真空的条件下，慢慢加热 4 小时，达到油浴温度 50℃。在冷却之后，系统反充氮气，冷凝物的样品用 NMR 分析。NMR 显示在可能的 146g 产品中，有大约 135g 的三乙基胂 (Et_3Sb)。

通过使用不锈钢填充的蒸馏真空套塔进行分压蒸馏，使最终的产品从甲苯中分离出来，该蒸馏柱与干冰蒸馏设备顶部相连，该干冰蒸馏设备顶部与两个接收烧瓶相连。在罐的温度为 43℃-53℃ (顶部温度为 33℃-34℃)，压力为 35mm 汞柱 ("Hg") 条件下，甲苯被分离出来。然后压力降低到 12.5mm 汞柱，在第二个接收器中收集最终的产品。在罐的温度为 73℃-75℃ 和顶温度为 50℃-52℃ 时，

蒸馏结束。当收集完成后，系统反充氮气。产率为 100g (68%)。三乙基锑在 d_6 -苯中的 1H NMR 在 1.186ppm 处显示多重峰。

实施例 3

将三氯化砷 (85g, 0.47 摩尔) 溶解在 40mL 脱气甲苯中，并通过等压滴液漏斗，在氮气氛围下，滴加到在脱气甲苯 (70mL) 中提前制备的搅拌着的三甲基铝 (34.6g, 0.48 摩尔) 的正三乙胺 (49g, 0.48 摩尔) 加合物溶液中。在添加过程中，会放出热，并且在滴加将结束时，生成可搅动的褐色淤浆。整个添加过程需要 3 小时。淤浆在 80℃ 再搅拌 1 小时，然后借助于 Vigreux 柱蒸馏粗产品，得到 63g 材料，根据 NMR 数据知道含有三甲基肿、甲苯和痕量三乙胺。最后通过填充的真空套塔蒸馏粗材料，得到 31g (55%) 纯的三甲基肿。三甲基肿在 d_6 -苯中的 1H NMR 在 0.778ppm 处显示单峰。

实施例 4

将三氯化砷 (70g, 0.38 摩尔) 溶解在 40mL 脱气甲苯中，并借助于等压滴液漏斗在氮气氛围下，滴加到在脱气甲苯 (85mL) 中提前制备的搅拌着的三甲基铝 (41.8g, 0.58 摩尔) 的正三乙胺 (59g, 0.58 摩尔) 的加合物溶液中。在添加过程中，会放出热，并且在滴加将结束时，生成可搅动的褐色淤浆。整个添加过程需要 3 小时。淤浆在 80℃ 再搅拌 1 小时，然后借助于 Vigreux 柱蒸馏粗产品，得到 77g 材料，根据 NMR 数据知道含有三甲基肿、甲苯和痕量三乙胺。最后通过填充的真空套塔蒸馏粗材料，得到 38.1g (82%) 纯的三甲基肿。

实施例 5

将三氯化砷 (62g, 0.34 摩尔) 溶解在 35mL 脱气甲苯中，并借助于等压滴液漏斗在氮气氛围下，滴加到在脱气甲苯 (70mL) 中提前制备的搅拌着的一氯二甲基铝 (49g, 0.53 摩尔) 的正三乙胺 (55g, 0.54 摩尔) 的加合物溶液中。在添加过程中，会放出热，并且在加入将结束时，生成可搅动的褐色淤浆。整个添加过程需要 2 小时。所述淤浆在 80℃ 再搅拌 1 小时，然后借助于 Vigreux 柱蒸馏粗产品得到 40g 材料，根据 NMR 数据知道含有三甲基肿、甲苯和痕量三乙胺。最后通过填充的真空套塔蒸馏粗材料，得到 19g (46%) 纯的三甲基肿。