

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 5/00 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200410055256.9

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349900C

[22] 申请日 2004.6.18

[21] 申请号 200410055256.9

[30] 优先权

[32] 2003.6.19 [33] JP [31] 174387/2003

[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 西胁宽实 津寺贵信 本间孝之
田中秀二

[56] 参考文献

US5288885 1994.2.22

审查员 陈 真

[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
代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

金属烃的纯化

[57] 摘要

一种含杂质的第 III 族金属烃的纯化是通过在沸点最高 200℃ 且比第 III 族金属烃的沸点高至少 30℃ 的溶剂中提供第 III 族金属烃与路易斯碱的加合物，使加合物与溶剂分离，然后加热加合物进行热离解，从而释放高纯度的第 III 族金属烃。

1. 纯化通式(1)的第 III 族金属烃的方法:



- 5 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是含 1 至 6 个碳原子的一价烃基, 且 M 是第 III 族金属元素, 所述方法包括以下步骤:

(a) 在沸点最高 200°C 且比通式(1)所示的第 III 族金属烃的沸点高至少 30°C 的溶剂中提供通式(2)的第 III 族金属烃加合物:



- 10 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 M 定义如上, L 是路易斯碱, x 是与路易斯碱中供体原子数目相等的整数, 和

(b) 使所述加合物进行热离解, 从而释放第 III 族金属烃。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中 L 表示的路易斯碱是有机磷。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述溶剂是芳烃。

- 15 4. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述溶剂选自甲苯、二甲苯、均三甲基苯及其混合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中第 III 族金属烃是三甲基镓。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 进一步包括在热离解步骤(b)之前通过蒸馏或蒸发使溶剂与加合物分离的步骤。

- 20 7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 进一步包括蒸馏或蒸发纯化的金属烃的步骤。

8. 通过权利要求 1 至 7 任一项的方法纯化的金属烃。

金属烃的纯化

5 技术领域

本发明涉及一种纯化用于制备复合半导体材料的金属烃的方法。

背景技术

像移动式电话的快速个人通信的卓越发展已经对使用例如砷化镓和氮化镓的第 III 族复合半导体材料的半导体器件提出了更高要求。此外，复合半导体二
10 极管已经达到了可以实际应用的水平，并且由于其具有高发射效率预计会有增加的需求。

这些材料的制备通常是通过使用含有烷基的烷基第 III 族金属形式的反应物，例如三甲基镓、三甲基铝、三甲基铟和三乙基镓，作为一种组成组分进行有机金属化合物的汽相生长。

15 复合半导体的特性主要受作为起始反应物的烷基第 III 族金属的纯度的影响。即使微量的杂质也会显著损害光学特性和电特性。因此需要一种制备高纯度烷基第 III 族金属的方法。

制备高纯度烷基第 III 族金属的方法通常涉及蒸馏步骤。由于除去沸点接近于烷基族金属的杂质很困难，因此蒸馏步骤变得更复杂。除去沸点接近于烷基第 III 族金属的杂质的一种有效方法是如 JP-B5-35154（或 WO 85/04405）描述的方法。该方法包括：在溶剂中形成烷基第 III 族金属与第 V 族供体配位体的加
20 合物，与溶剂一起除去未形成加合物的杂质，然后进行热离解，由此回收烷基第 III 族金属。

不利的是，该方法使用苯、戊烷或己烷作为溶剂，并且这些溶剂必须除去。
25 即使通过真空蒸发完全除去溶剂，也需要很长时间才能使溶剂完全通过真空蒸发由固体中除去，这从工业角度来看是不利的。如果残留了相当多的溶剂，热离解之后的烷基第 III 族金属就会含有微量的溶剂，因此需要从烷基第 III 族金属中分离溶剂的步骤。

在三甲基镓的制备过程中，溶剂例如苯、戊烷或己烷的沸点接近于三甲基
30 镓的沸点。因此将更大的负担留给了除去剩余溶剂的步骤。

在三乙基镓、三甲基铝等的制备过程中,使用的溶剂的沸点低于烷基第 III 族金属的沸点。这意味着通过蒸馏除去剩余溶剂时,在蒸馏出溶剂之后蒸馏烷基第 III 族金属。因此操作必须谨慎以防止管道被污染。

JP-A 62-185090 中公开了一种类似的纯化方法。该方法包括使烷基镓与路易斯碱形成配位化合物,使杂质组分与配位化合物分离,将配位化合物进行蒸馏,从而回收烷基镓。在这种方法中,利用沸点差进行蒸馏或蒸发以分离配位化合物和杂质组分。为了形成能同时带走杂质组分的分离气体,描述了吹入惰性气体和使用未配位的烷基镓或低级烃的方法。

然而,当配位化合物是固体时,使用吹入惰性气体的方法很难从固体内部彻底分离杂质组分。使用未配位的烷基镓导致烷基镓的损失。若使用低级烃,如果低级烃有残留,则除去低级烃是困难的。

上面提及的 JP-A 62-185090 还描述了用于分离杂质组分的重结晶方法。因为烷基第 III 族金属必须在充有惰性气体的设备中处理,晶体处理如洗涤在大规模体系中变得繁重。如果低级烃用作溶剂,则溶剂的分离变得困难。因而很难实际实施该专利的方法。

考虑到这些问题,为了通过烷基加合物的热分解制备烷基第 III 族金属,强烈希望有一种易于除去溶剂的纯化方法。

发明内容

本发明的目的是针对通过第 III 族金属烃加合物的热分解制备高纯度第 III 族金属烃并且其中任何阶段都可能引入溶剂的方法有关,提供一种能在后续步骤中易于分离溶剂的金属烃的纯化方法。

已经发现在形成第 III 族金属烃加合物、一般是形成下面通式(2)所示的烷基金属加合物中,如果使用沸点最高 200℃且比下面通式(1)所示的第 III 族金属烃的沸点高至少 30℃的溶剂,结果该溶剂共存于加合物之中,则该溶剂可以容易地从第 III 族金属烃加合物中除去。

因此,本发明提供了一种纯化通式(1)的第 III 族金属烃的方法:



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是含 1 至 6 个碳原子的一价烃基,且 M 是第 III 族金属元素。该方法包括以下步骤:

在沸点最高 200℃且比通式(1)所示的第 III 族金属烃的沸点高至少 30℃的

溶剂中提供通式(2)的第 III 族金属烃加合物:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 M 定义如上, L 是路易斯碱, x 是与路易斯碱中存在的供体原子数目相等的整数,

- 5 优选使溶剂与加合物分离, 然后
使加合物进行热离解, 从而释放第 III 族金属烃。

具体实施方式

本发明的方法使用通式(2)的金属烃加合物:



- 10 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是含 1 至 6 个碳原子的一价烃基, 优选含 1 至 4 个碳原子。这些烃基可以是直链的、支链的或环状的, 并且可以是饱和的或不饱和的。 R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同。优选 R^1 、 R^2 和 R^3 是烷基。 R^1 、 R^2 和 R^3 的具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基和环己基。

- 15 M 是第 III 族金属元素, 一般是铝、镓和铟。

L 是路易斯碱, 例如胺化合物、膦化合物和醚化合物。下标 x 是与路易斯碱中的供体原子数目相等的整数。

L 代表的路易斯碱在室温下可以是固体或液体, 但其沸点应该比通式(1)的第 III 族金属烃的沸点高:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 M 定义如上。如果路易斯碱的沸点较低, 则热离解后可能被夹带在第 III 族金属烃上, 导致第 III 族金属烃的纯度降低。

- 关于路易斯碱的实例, 合适的胺化合物包括三戊胺、二辛胺、 N -甲基十八烷基胺、三己胺、三苯基胺、三辛胺、 N,N -二乙基苯胺、 N,N,N',N' -四甲基-1,4-
25 苯二胺和 N,N' -二甲基十二烷基胺。合适的膦化合物包括三正丁基膦、三正辛基膦、三环己基膦、三苯基膦、三苄基膦、DIPHOS ($Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) 和
TRIPHOS ($Ph_2PCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2PPh_2$), 其中 Ph 代表苯基。合适的醚化合物包括二己醚、二辛醚、2-甲氧基乙醚和 2-乙氧基乙醚。其中优选有机膦, 通常
30 优选三苯基膦, 因为它们的蒸气压几乎为零, 因此在热离解后几乎不会夹带
在第 III 族金属烃上。

在形成式(2): $(R^1R^2R^3M)_xL$ 的金属烃加合物的过程中,可以使用下述方法:由第 III 族金属烃和除上述指定的路易斯碱之外的路易斯碱形成金属烃加合物,然后使该加合物与选自上述指定的胺化合物、膦化合物和醚化合物的路易斯碱接触,从而通过路易斯碱交换形成式(2)的金属烃加合物。

- 5 优选通过在沸点最高 200℃且比第 III 族金属烃的沸点至少高 30℃的溶剂存在下使第 III 族金属烃与路易斯碱接触形成金属烃加合物。在供选择的另一种方法中,在没有任何溶剂或有其它溶剂存在的情况下形成金属烃加合物,然后与沸点至高 200℃且比第 III 族金属烃的沸点高至少 30℃的溶剂混合。

- 10 尽管可以使用既不与第 III 族金属烃反应又不会分解的任何溶剂,但所使用的溶剂优选选自饱和的或不饱和的脂族烃、芳烃以及它们的卤代衍生物。如果路易斯碱是固体,使用芳烃溶剂能使操作简单,因为路易斯碱在其中的溶解度高。

- 15 溶剂的沸点必须比第 III 族金属烃的沸点高至少 30℃的理由是即使当纯化时溶剂被携带在第 III 族金属烃上,也能利用它们之间的蒸气压差通过蒸馏或蒸发简单地分离。例如,当第 III 族金属烃是沸点为 56℃的三甲基镓时,溶剂的沸点应该至少为 86℃;对于沸点为 127℃的三甲基铝,溶剂的沸点应该至少为 157℃;对于沸点为 136℃的三甲基铟,溶剂的沸点应该至少为 166℃;对于沸点为 143℃的三乙基镓,溶剂的沸点应该至少为 173℃。

- 20 溶剂的描述性实例包括正庚烷、正辛烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,2,3-三乙基戊烷、正壬烷、2,2,5-三甲基己烷、正癸烷、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、异丙基苯、均三甲基苯、正丁基苯、仲丁基苯、叔丁基苯、对异丙基甲苯、邻二乙苯、间二乙苯、对二乙苯、苯乙烯、甲基环己烷、乙基环己烷、蒎烷、 α -蒎烯、二聚戊烯、十氢化萘、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、六氯乙烷、四氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、25 1-氯戊烷、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、邻氯甲苯、对氯甲苯、三溴甲烷、1,2-二溴乙烷、1,1,2,2-四溴乙烷、溴苯、三氟甲苯和 1-溴-2-氯乙烷。根据 III 族金属烃的沸点从这些溶剂中选择可以使用的合适的溶剂。

- 30 另外,可以使用的溶剂的沸点应不高于 200℃。如果使用的溶剂沸点超过 200℃,则其蒸气压太低以至于当金属烃加合物与溶剂分离时不能通过蒸馏或蒸发馏出溶剂。因为在第 III 族金属烃中的杂质是通过利用溶剂作为载气在溶剂馏出的同

时除去的, 所以使用沸点超过 200℃的溶剂只能不理想地低效率地除去杂质。

优选在金属烃加合物热离解之前除去溶剂。如果第 III 族金属烃的沸点与溶剂的沸点相差很大, 则不需要彻底除去溶剂, 因为溶剂可以在热离解得到第 III 族金属烃之后简单地通过蒸馏或蒸发进行分离。分离溶剂通常在减压和升温条件下通过蒸馏或蒸发完成, 尽管可以通过商业上可接受的其它方法完成溶剂分离。

所使用的溶剂可以为单一溶剂或任何溶剂的混合物。如果是溶剂混合物, 则只要一种组分的沸点比第 III 族金属烃的沸点高至少 30℃, 而其它组分的沸点可以不比第 III 族金属烃高至少 30℃。原因是当在减压条件下通过加热使溶剂与金属烃加合物分离时, 低沸点溶剂组分首先除去, 而高沸点溶剂组分随后除去, 低沸点溶剂不会残留。

当使用溶剂混合物时, 所述溶剂混合物可以含沸点超过 200℃的溶剂组分。这不会影响杂质的去除效率, 因为第 III 族金属烃中的杂质是与低沸点溶剂组分一起除去的。即使沸点超过 200℃的溶剂组分在热离解之后被载带在第 III 族金属烃上, 也可以利用沸点差很容易地分离那些组分。

为了有效清除杂质且有效分离溶剂, 沸点最高 200℃且比第 III 族金属烃的沸点至少高 30℃的溶剂的比例优选按重量至少是溶剂混合物的 50%, 更优选按重量至少是 70%。

金属烃加合物的热离解通常在减压条件下在离解温度或更高的温度下加热进行。如果离解在环境压力下发生, 则不必要减压。离解温度的上限不是关键性的。通常加合物在低于第 III 族金属烃的离解温度的温度下被加热, 因为高于离解温度加热可能产生杂质。

热离解产生的第 III 族金属烃通常在冷却至第 III 族金属烃的蒸气压十分低的温度下的容器中回收。通过在热离解过程中提供惰性气体流, 可以更有效地回收第 III 族金属烃。

一系列操作优选在惰性气氛中进行, 并且通常在大气压下或低于大气压下进行。视情况而定, 即使在外加压力下操作也是可接受的。

根据本发明, 由于在第 III 族金属烃纯化过程中可以被载带的溶剂的沸点至比第 III 族金属烃的沸点高至少 30℃, 所以该溶剂可以很容易地与第 III 族金属烃分离。通过简单的方法即可获得高纯度的第 III 族金属烃。

实施例

下面给出的实施例和对比例只是为了描述本发明，本发明并不局限于此。

实施例 1

将 250 g 二甲苯与 350 g (1.33 mol) 三苯基膦在氩气氛中预混合。将 134 g
5 (1.17 mol) 含有 5,400 ppb 含硅杂质的三甲基镓加到预混物中形成烷基金属加合物。

将混合物在 0.2 kPa 真空下在 70°C 温度下加热以馏出二甲苯溶剂。然后在
0.2 kPa 真空下在 200°C 下加热加合物以热离解得到三甲基镓。离解的三甲基镓
收集到用干冰冷却的容器中。回收率是 95%。

10 NMR 和 GC 质谱分析显示回收的三甲基镓含大约 1% 的二甲苯。

将回收的三甲基镓装入内径 12 毫米、高 100 毫米的装填了 Heli Pack No. 2
(Tokyo Tokushu Kanaami K.K.) 的蒸馏塔中。回收从初馏分到终馏分的馏出物，
回收率为 90%。

通过 NMR 和 GC 质谱分析馏出的三甲基镓，没有检测到二甲苯。即使在
15 ICP 上分析，也没有发现含硅化合物。

据此证明三甲基镓除去了杂质并且所使用的溶剂可以通过简单的操作进行
分离。

对比例 1

重复与实施例 1 相同的操作，只是所使用的溶剂为苯。分析馏出物，没有
20 发现含硅化合物，但发现约 10 ppm 的苯，这表明溶剂不能彻底除去。