

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-144688

(P2013-144688A)

(43) 公開日 平成25年7月25日(2013.7.25)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C O 7 F 9/00 (2006.01) C O 7 F 9/00 C S P Z 4 H O 5 O

審査請求 有 請求項の数 6 O L 外国語出願 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2013-37739 (P2013-37739)	(71) 出願人	307046626
(22) 出願日	平成25年2月27日 (2013. 2. 27)		ハー・ツェー・シュタルク・ゲゼルシャフ
(62) 分割の表示	特願2006-228987 (P2006-228987) の分割		ト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツン グ
原出願日	平成18年8月25日 (2006. 8. 25)		H. C. S t a r c k G m b H
(31) 優先権主張番号	102005040618.1		ドイツ連邦共和国38642ゴスラー、イ ム・シュレーケ78-91番
(32) 優先日	平成17年8月27日 (2005. 8. 27)	(74) 代理人	100100158
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 鮫島 睦
(31) 優先権主張番号	102005052444.3	(74) 代理人	100068526
(32) 優先日	平成17年11月3日 (2005. 11. 3)		弁理士 田村 恭生
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100138863
			弁理士 言上 恵一
		(74) 代理人	100132252
			弁理士 吉田 環

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度ジルコニウム、ハフニウム、タンタル及びニオブアルコキサイドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】高純度ジルコニウム、ハフニウム、タンタル及びニオブアルコキサイド（アルコレート） $M(OR)_x$ の新規な製造方法、新規なタンタル及びニオブ化合物、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】(a) 不純物として少なくとも0.05重量%の単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドを含む、ハロゲン含有量 >200 ppmの粗アルコキサイド生成物 $M(OR)_x$ を、(b) 粗アルコキサイドの合計を基準に、多くとも30重量%の ROH [Rは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基]と混合し、(c) その後又は同時に、単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドを基準として過剰のアンモニアを配量する方法である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高純度金属アルコキサイド $M(OR)_x$ [M は、 Nb 、 Ta 、 Zr 又は Hf であり、 $M = Nb$ 又は Ta の場合、 x は 5 であり、 $M = Zr$ 又は Hf の場合、 x は 4 であり、 R は、互いに独立して、同じ又は異なる $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基である] の製造方法であって、

(a) 不純物として少なくとも 0.05 重量%の単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドを含む、ハロゲン含有量 > 200 ppm の粗金属アルコキサイド生成物 $M(OR)_x$ を、

(b) 粗アルコキサイドの合計を基準として、多くとも 30 重量%のアルコール ROH [R は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基である] と混合し、

(c) その後又は同時に、単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドの量を基準とすると過剰のアンモニアであり、粗アルコキサイドの合計を基準とすると好ましくは 0.1 ~ 5.0 重量%のアンモニアを計量して加える

製造方法。

【請求項 2】

M は、 Ta 又は Nb であり、不純物として存在する単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドは、化合物 $M_2(OR)_9Hal$ である [Hal は、 F 、 Cl 、 Br 又は I であり、 R は、請求項 1 に規定した通りである] 請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

M は、 Zr 又は Hf であり、不純物として存在する単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドは、少なくとも 1 の化合物 $M_p(OR)_{4p-q}Hal_q$ である [Hal は、 F 、 Cl 、 Br 又は I であり、 q は、1、2、3 又は 4 であり、 p は、2、3 又は 4 であり、 R は、請求項 1 に規定した通りである] 請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

R 基は、 $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、 Hal は、 Cl である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

OR 基は、エトキシ基であり、 M は、 Ta である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

R は、請求項 1 に規定した通りであり、 M は、 Ta 又は Nb であり、 Hal は、 F 、 Cl 、 Br 及び I を含んで成る群からのハロゲン、好ましくは Cl である化合物 $M_2(OR)_9Hal$ 。

【請求項 7】

R は、 $C_1 \sim C_5$ アルキル基であり、 Hal は、 Cl である請求項 6 に記載の化合物 $M_2(OR)_9Hal$ 。

【請求項 8】

$Ta_2(OEt)_9Cl$ である請求項 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

少なくとも 0.05 重量%の請求項 6 に記載の化合物 $M_2(OR)_9Hal$ を含む、 $M(OR)_5$ と $M_2(OR)_9Hal$ の混合物。

【請求項 10】

R は、 $C_1 \sim C_5$ アルキル基であり、 Hal は、 Cl である請求項 9 に記載の混合物。

【請求項 11】

$Ta_2(OEt)_9Cl$ と $Ta(OEt)_5$ から成る請求項 9 に記載の混合物。

【請求項 12】

ハロゲン含有量は、0.1 ~ 10.0 重量%である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 13】

アルコール ROH の量は、4 ~ 12 重量%である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

アンモニアの量は、0.1～5.0重量%の間である請求項1に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高純度ジルコニウム、ハフニウム、タンタル及びニオブアルコキサイド（アルコレート）の新規な製造方法、新規なタンタル及びニオブ化合物、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ジルコニウム、ハフニウム、タンタル及びニオブアルコキサイド（アルコレート）は、化学蒸着（CVD）を用いて、対応する金属酸化物の蒸着に使用することができ、従って、例えば電子産業で使用される極めて抵抗性成分を製造するために価値ある出発化合物である。そのような金属酸化物層を、ゾルゲル法を用いて、加水分解によって、対応するジルコニウム、ハフニウム、タンタル及びニオブアルコキサイドから製造することができる。極めて高い誘電率は、例えば、ジルコニウム、ハフニウム及びタンタル酸化物層をいわゆるDRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・リード/ライト・メモリー）に使用することを可能とする。

10

【0003】

しかし、電子産業の課題は、そのような層のための出発材料、即ち、アルコキサイドの純度に関する極端な要求であり、その結果、例えばニオブ及びタンタルアルコキサイドを精製するための特別な方法の特許文献の記載に不足はない。

20

【0004】

最も一般的で、技術的に簡単で最も経済的な、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル及びニオブアルコキサイドの製造は、対応する金属塩化物とアルコールに基づく。広範囲にわたる調査が、D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell 及び A. Singh による書籍「Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals」Academic Press, 2001 に記載されている。典型的手順は例えば DE 10113169 A1 に記載されている。

【0005】

金属塩化物からの製造は、アルコキサイドから分離すべき主たる不純物の一つとして、必然的に塩化物を生ずる。従って、蒸留前の粗タンタルエトキサイドのCl含有量は、およそ500～1000ppm又はそれ以上である。例えば、DE 10113169 A1 に基づいて製造される粗生成物は、典型的には3000ppmを超えるClを含む。

30

【0006】

従って、塩化物の除去は、Ta及びNbアルコキサイドを精製するために、上述の特許の発明の最も頻繁に引用される主題でもある。これは、蒸留のみが唯一の限定的な適切な方法であるという事実に特に起因する。例えば、粗タンタルエトキサイドの簡単な高真空蒸留のみが、Cl含有量を約半分に減ずることが経験的に示される。充填カラムを用いる蒸留でより良好な結果が得られる。しかし、大部分のアルコキサイド、例えばタンタルエトキサイドは、たとえ低圧でも高沸点なので、この方法は、時間とエネルギーの観点から相当の出費を伴い、1mbarより低い操作圧力である技術的に費用のかかる製造を伴う。単蒸留の分離効果は、通常不十分であり、相当非経済的な複数カラム蒸留が必要である。これらの困難も、ジルコニウム及びハフニウムアルコキサイドからのClの除去を生じさせる。

40

【0007】

JP 2002161059 A2 の出願人は、エタノール性アルカリ金属水酸化物溶液、特にNaOH溶液を用いて粗タンタルエトキサイド（例えば、450ppmのClを含有する）を後処理することでこの問題を解決することを試みる。この方法はCl含有量を所望の低濃度範囲に減少させるが、そのような操作によるタンタルエトキサイドとアルカリ金属化合物との間の接触は、蒸留にかかわらず、生成物に望ましくない高いアルカリ金属含有量をもたらすことが経験的に示される。

50

【 0 0 0 8 】

同様の手順がJP 06220069 A2 に提案され、それは、アルカリ金属ハイドライド（例えば、LiH）又はこれらのハイドライドのコンプレックス化合物を用いる。これもアルカリ金属イオンによるタンタルアルコキサイドの追加の汚染という問題を生じさせる。

【 0 0 0 9 】

JP 06192148 A2 に使用される方法に、全く相違はない。ここで使用されるアルカリ金属又はアルカリ土類金属アルコキサイド、例えばリチウム又はナトリウムエトキサイドは、同様に、所望の方法でCl含有量を減らすが、前と同様に、生成物中のアルカリ金属イオン濃度は高く望ましくない。例えば、ナトリウムエトキサイドをタンタルエトキサイドに加えると、Na値は、その後蒸留するにもかかわらず、典型的には、1ppm > から、2 ~ 4 ppmに上昇する。

10

【 0 0 1 0 】

最後に、JP 10036299 A2 も、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物を用いる後処理を開示するが、この場合はカーボネートを用いる。実質的にClのない生成物にアルカリ金属又はアルカリ土類金属の汚染の影響は、上述した特許出願と同様に、またもや不利である。該特許出願に提案された炭酸銀も、経済的理由のみで不利である。

【 0 0 1 1 】

全ての上述の特許出願において、塩基性アルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物を精製に使用する。このことは、タンタル及びニオブアルコキサイドの技術的に常套の製造方法において、金属五ハロゲン化物とアルコールとの反応の補助的塩基としてアンモニアを使用することで、費用のかかる蒸留を含む追加の後処理及び精製工程を用いることなく、例えば100ppmより少ないClを含む生成物を与えない又は認めないという事実に基づく。従って、先行技術の状態の教示は、タンタル又はニオブ塩化物とアルコールとの反応の補助塩基として、アンモニアを使用することで、100ppmより多いClを常に含む粗生成物を得られ、通常蒸留により更に精製する前はこの量の何倍ものClを含む粗生成物を得られる。

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

発明の要約

従って、本発明の目的は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物を使用することなく、蒸留により更に精製する前に、200ppmより少ない、特に100ppmより少ない及び好ましくは50ppmより少ないClを含む、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル及びニオブアルコキサイド粗生成物を製造することを可能とする方法を提供することである。従って、そのような製造方法は、従来技術的に不可能であった、低蒸留コストと、極めて広い範囲でアルカリを有さないで、Clの少ない生成物を組み合わせることを可能とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

驚くべきことに、先行技術状況の教示に反して、適切な、特定の選択された条件下で、アルコールとアンモニアを使用することで、後ほど蒸留する前に、200ppmより小さい、特に100ppmより小さい、好ましくは50ppmより少ないハロゲン含有量、特にCl含有量を有するジルコニウム、ハフニウム、タンタル及びニオブアルコキサイドを提供できることが、見出された。

40

【 0 0 1 4 】

本発明は、高純度金属アルコキサイド $M(OR)_x$ [Mは、Nb、Ta、Zr又はHfであり、好ましくはNb又はTaであり、 $M = Nb$ 又は Ta の場合、 X は5であり、 $M = Zr$ 又は Hf の場合、 X は4であり、Rは、互いに独立して、同じ又は異なる $C_1 \sim C_1$ アルキル基である] の製造方法であって、

・不純物として少なくとも0.05重量%、好ましくは0.1 ~ 10.0重量%の単核

50

又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドを含む、ハロゲン含有量 > 100 ppm、場合により > 200 ppm の粗金属アルコキサイド $M(OR)_x$ を、

・粗アルコキサイドの量の合計を基準として、多くとも30重量%、好ましくは4~12重量%のアルコール ROH [Rは、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基である] と混合し、

・その後又は同時に(例えば、アルコール ROH への先の溶解後)、単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドの量を基準とすると過剰のアンモニアであり、粗アルコキサイドの量の合計を基準とすると好ましくは0.1~5.0重量%のアンモニアを計量して加える(配量する又は測って入れる)

ことを特徴とする製造方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

発明の詳細な説明

例で使用されるものを含み、明細書及び特許請求の範囲に使用されるものとして、もし他に明示的に記載されていないならば、全ての数値は、たとえ用語「約」を明示的に記載していなくても、まるで用語「約」を前に記載しているように読むことができる。更に、明細書に記載の数値範囲は、その中に含まれる全ての部分的範囲を含むことを意図する。

【0016】

好ましくは、本発明の方法において、R基は、 $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、HalはClである。特に好ましくは、本発明の方法において、R基は $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、HalはClであり、MはTaである。極めて特に好ましい方法は、式(I)の化合物において、MはTa、Rはエチル、HalはClである方法である。

【0017】

タンタル及びニオブアルコキサイドの場合、この精製操作の本質的要旨は、粗生成物混合物中の、従来文献に記載されていない、下記化合物の存在による、分析的に検知されるハロゲン化物、好ましくはClの主部分の起源(出所又は由来)である：



Mは、ニオブ又はタンタルであり、Rは、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、Halは、F、Cl、Br及びIを含む群からのハロゲンであり、好ましくはClである。

【0018】

同様に、粗ジルコニウム及びハフニウムアルコキサイドの、分析的に検知されるハロゲン化物、好ましくはClの主部分の起源は、粗生成物混合物中の、下記、可能なコンプレックス化合物の存在に帰する：



ここで、 $q = 1, 2, 3$ 又は 4 であるが、主に 1 又は 2 であり、ジルコニウム及びハフニウムアルコキサイドの分子の複雑さのために、特定の枝分かれ、特に三級アルコキサイドを除き、 $p > 1$ であり、実際は $2, 3$ 又は 4 であるが、主に 3 又は 4 である。Zr及びHfアルコキサイドの複雑さ、即ち、オリゴマークラスターの存在については、例えば、D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell 及び A. Singh による「Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals」Academic Press, 2001を参照されたい。ここで、Mはジルコニウム又はハフニウム、Rは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、Halは、F、Cl、Br及びIを含む群からのハロゲンであり、好ましくはClである。

【0019】

従って、本発明に基づく方法を用いて、粗アルコキサイドから除去される単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドは、本質的に $M = Nb$ 又は Ta の場合、式 $M_2(OR)_9Hal$ の二核ハロゲン含有化合物であり、本質的に $M = Zr$ 又は Hf の場合、式 $M_p(OR)_{4p-q}Hal_q$ の単核又はそれ以上の多核コンプレックスハロゲン含有化合物である。

【0020】

特に特定の枝分かれの場合、特に三級アルキル基Rの場合、ジルコニウム及びハフニウムアルコキサイドについてもタンタル及びニオブアルコキサイドについても、単核ハロゲ

10

20

30

40

50

ン含有金属アルコキサイド、即ち一般式 (I I) の化合物で p が 1 のものが、粗生成物混合物に不純物として存在することも可能である。

【 0 0 2 1 】

本発明の構成内で、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基は、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、*n*-ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル及び*n*-ドデシルである。

10

【 0 0 2 2 】

好ましい $C_1 \sim C_5$ アルキル基は、特に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル及び*n*-ペンチルを含む群に属するものであるが；エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル及び*n*-ペンチルが特に好ましい。

【 0 0 2 3 】

好ましく精製することが可能な適する化合物の例は、タンタルメトキサイド、タンタルエトキサイド、タンタル*n*-プロポキサイド、タンタル2-プロポキサイド、タンタル*n*-ブトキサイド、タンタル2-ブトキサイド (= タンタル*sec*-ブトキサイド)、タンタルイソブトキサイド (= タンタル2-メチル-1-プロポキサイド)、タンタル*tert*-ブトキサイド、タンタル*n*-ペントキサイド及び対応するニオブ化合物である。タンタルエトキサイド、タンタル*n*-プロポキサイド、タンタル*n*-ブトキサイド及びタンタル*n*-ペントキサイドが特に好ましい。

20

【 0 0 2 4 】

混合物中に存在し、 $M_2(OR)_9Hal$ 又は $M_p(OR)_{4p-q}Hal_q$ によって汚染された化合物 $M(OR)_x$ 及び ROH から離れ、不活性溶媒、即ち、金属化合物と反応しない溶媒を、新規な方法で更に使用することができる。そのような溶媒の例は、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン及びシクロヘキサン等の直鎖状、枝分かれ状、環状脂肪族炭化水素、又はトルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素、又はそれらの溶媒の混合物である。典型的には、追加で用いられるこれらの溶媒の重量割合は、金属化合物の重量を超えない。

30

【 0 0 2 5 】

上述の粗金属オキサイドをもたらす合成工程は、本発明に基づく精製方法と無関係であるが、金属ハロゲン化物 $MHal_5$ からの合成が常に行われなければならない。そのような合成は、文献及び特許文献にしばしば記載されている；例えば、D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell 及び A. Singh による「Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals」Academic Press, 2001を参照されたい。本発明に基づく方法は、 $MHal_5$ と ROH から以外の方法、例えば、金属アミド又はアミド-イミドと ROH からの方法、又は例えばアルコール ROH 中での金属 M の電気分解によって製造された粗金属アルコキサイドの精製に適用されない。

40

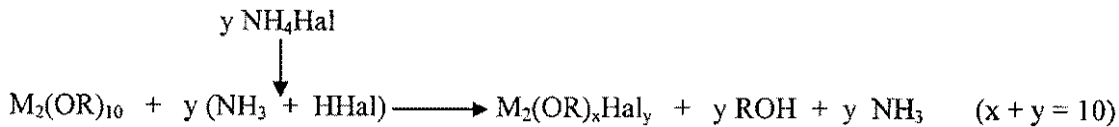
【 0 0 2 6 】

上述したようにアンモニア/ ROH を用いて反応したアルコキサイドは、生成したハロゲン化アンモニウムの濾過と、例えば減圧して蒸留によって全ての溶媒を除去することによって後処理される。本発明では、必須ではないが、濾過の前に、好ましくは減圧して、蒸留により使用したアルコール ROH を除去することが有利である。もしこの除去を行う場合、より低い温度、好ましくは 40 より低い温度を選択することが重要である。より高い温度、特に 80 ~ 100 及びより高い温度では、ハロゲン化アンモニウムが存在する場合、平衡で存在する $HHal$ の濃度によって下記式 (例として、タンタル及びニオブ

50

アルコキサイドを用いて詳細に示す)に基づいて金属アルコキサイドの反応が生ずる; 明にするために、「ペンタアルコキサイド」 $M(OR)_5$ より実際に通常多く存在するダイマーアルコキサイドについて、該式を表し、簡単にする目的で参照する:

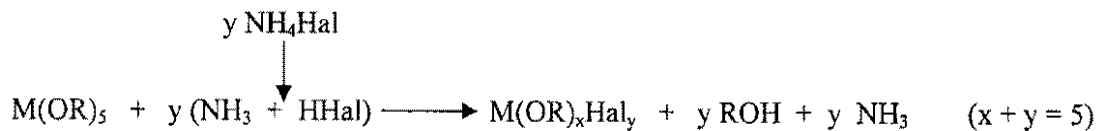
【化1】



【0027】

分子 $M(OR)_5$ が実際に存在する非ダイマー金属アルコキサイドのために、同様に下記の様に式で表した:

【化2】



【0028】

精製すべき生成物のハロゲン含有量は、高温でのこの反応で再び増加し、 NH_3/ROH を用いる精製操作の成功は否定されるであろう。

【0029】

同様の反応を、ジルコニウム及びハフニウムアルコキサイド $M(OR)_4$ について同様に表すことができる。

【0030】

NH_3/ROH を用いる反応後に得られる混合物を、蒸留により ROH を除去する前又は後で、脂肪族炭化水素(HC)、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン又はシクロヘキサン、又は例えばトルエン又はキシレン等の芳香族炭化水素を用いて処理し、その後濾過する好ましい変形も有利である。本発明で加えるHCの量は、広い範囲で様々であるが;粗アルコキサイドの量を基準として、20~200重量%の量が特に有利である。

【0031】

従って、新規な方法は、 NH_3/ROH を用いる粗アルコキサイドの反応後の後処理の種々の好ましい変形を有する:

- 1) 濾過、その後蒸留による ROH の除去
- 2) 蒸留による ROH の除去、その後濾過
- 3) 濾過、蒸留による ROH の除去、HCの添加、濾過
- 4) 蒸留による ROH の除去、HCの添加、濾過
- 5) HCの添加、濾過、蒸留による HC/ROH の除去

【0032】

実行できる、更により多くの考慮できる濾過/ ROH の除去/ HC の添加の順序がある。変形3)及び4)が、生成物の純度のために特に有利である。

【0033】

本発明に基づく粗アルコキサイドの精製は、通常、続いて蒸留が行われる。この蒸留は、今や大きな蒸留効果、即ち、相当の蒸留効果を有する蒸留装置又は充填カラムを必要とせず、一度実行することで200より小さい、特に100より小さい、好ましくは50ppmより小さいHalを含むアルコキサイドを得られるということが、本発明の特に有利なことである。従って、本発明は、時間、エネルギー及び装置に関する節約を行うことで、金属アルコキサイド製造の経済性を相当改良する。

【0034】

本発明は、従来文献に記載のない化合物 $M_2(OR)_9 Hal$ と、少なくとも0.05重量%の $M_2(OR)_9 Hal$ 、好ましくは0.1~10重量%の $M_2(OR)_9 Hal$

10

20

30

40

50

と $M(OR)_5$ との混合物 [M は、 Ta 又は Nb である] も提供する。

【0035】

好ましい化合物又は対応する混合物は、 $R = C_1 \sim C_5$ アルキル及び $Hal = Cl$ のものである。特に好ましい化合物は、タンタル化合物及びその混合物である [$R = C_1 \sim C_5$ アルキル及び $Hal = Cl$ である]。きわめて特に好ましい化合物は、 $M = Ta$ 、 $R =$ エチル及び $Hal = Cl$ のものである。

【0036】

例えば金属アルコキサイド $M(OR)_5$ 又は $M_2(OR)_{10}$ を適当な化学量論比でハロゲン化物 $MHal_5$ と反応させることで、化合物 $M_2(OR)_9Hal$ を製造することができる (「コンプロポーシオネーション: comproportionation」)。溶媒を用いて又は好ましくは溶媒を用いないで加熱して好ましくは $40 \sim 120$ で、このコンプロポーシオネーション反応を行うことができる。これらの化合物を製造するための可能な別法は、金属アルコキサイドとハロゲン化アセチルとの $2 : 1$ のモル比での反応であり、例えば $Hal = Cl$ の場合塩化アセチルとの反応である。

【0037】

例えば適する求核試薬 (例えば、場合により置換されたアミノ基、アルキル基、アルキルチオ基又は他のアルコキシ基) でハロゲンを置換することによって形成される二次化合物用抽出物 (又は遊離体) として、これらの新規な化合物を、使用することができる。

【0038】

より高度にハロゲン化された、混合金属アルコキサイド-ハロゲン化物、例えば $M(OR)_4Hal$ 又は $M_2(OR)_8Hal_2$ の製造にも、コンプロポーシオネーションは適する。

【0039】

下記の例は、限定することを意味することなく、例として本発明を説明する。

【実施例】

【0040】

例 1

粗タンタルエトキシサイドの精製

初期重量:

DE 10113169 A1 に基づいて製造した 2992 g の粗未蒸留タンタルエトキシサイド

299 g のエタノール (無水)

15.5 g のアンモニア、気体状 (ガス)、無水

タンタルエトキシサイド (3500 ppm の Cl) 及びエタノールを反応容器に入れた; 室温で冷却しないで、アンモニアを 2 時間かけて攪拌しながら導入した (約 30 まで発熱)。反応混合物を更に室温で 2 時間攪拌した。一夜間放置した後、水流ポンプで減圧し、最後に 1 mbar より低い高真空に減圧して最高で 40 でエタノールを除去した。 1500 ml のヘキサンをその後加え、混合物をヒダ付き濾紙で濾過した。その後ヘキサンを $16\text{ mbar} / 80$ で、最後に $< 1\text{ mbar} / 80$ で除去した。

Cl (測色法又は比色法による): 25 ppm

【0041】

例 2

タンタルエトキシサイドの製造及び精製

53.8 g (150 mmol) の塩化タンタルを、 30 ml の乾燥ヘプタンに懸濁した。 500 ml (853 mmol) の無水エタノールを半時間かけて計量して入れた。水/氷を用いて冷却しながら内温を 30 以下に保ちつつ、発熱を減らすためにエタノールを最初はゆっくり滴下した。混合物をその後 25 で半時間攪拌した。

その後、 24.94 g (1.464 mol) のアンモニアを 1.5 時間かけて最大 30 で (氷/水を用いて冷却しながら)、入れた。一夜間放置した後、塩化アンモニウムを濾過で除き、エタノールを 2 mbar で、最後に 1 mbar > の高真空で減圧蒸留して除いた。

10

20

30

40

50

4. 3 gの無水エタノールを、得られた42.9 gの粗エトキサイドに加えた。その後、2.07 g (121 mmol)のアンモニアを1時間かけて室温で入れた。23 で更に1.5時間攪拌した後、エタノールを< 40 で除き、40 mlのヘキサンを加え、混合物を濾過した。その後ヘキサンを20 mbar / < 40 で蒸留して除いた。Cl (測色法による) : 33 ppm

【0042】

例3

ニオブエトキサイドの製造及び精製

40.5 g (150 mmol)の塩化ニオブを、30 mlの乾燥ヘプタンに懸濁した。550 gの無水エタノールを半時間かけて計量して入れた。水/氷を用いて冷却しながら内温を40 以下に保ちつつ、発熱を減らすためにエタノールを最初はゆっくり滴下した。混合物をその後25 で半時間攪拌した。

その後、16.61 g (97.5 mmol)のアンモニアを1.5時間かけて最大35 で(水/氷を用いて冷却しながら)、入れた。塩化アンモニウムを濾過で除き、エタノールを20 mbarで、最後に1 mbar >の高真空で減圧蒸留して除いた。

3.5 gの無水エタノールを、得られた粗エトキサイドに加えた。その後、1.69 g (99.2 mmol)のアンモニアを23 で半時間かけて入れた。23 で更に2時間攪拌した後、40 mlのヘキサンを加え、混合物を濾過し、フィルター上の塩化アンモニウムをヘキサンを用いてすすいだ。ヘキサン溶液を蒸留した；ヘキサンの蒸留後得られたニオブエトキサイドは、約40 ppmのClを含んでいた。160 / 0.49 mbarで蒸留後、35.9 g (理論量の75%)のニオブエトキサイドを得た。Cl (測色法による) : 20 ppm

【0043】

例4

タンタルエトキサイドと塩化タンタルからTa₂(OEt)₉Clの製造

3.58 g (10 mmol)の塩化タンタルと36.56 g (90 mmol)のタンタルエトキサイドを攪拌しながら混合し80 で7時間加熱した。冷却後、底に少量の固体を有する液体生成物を得た。液相は、傾斜して移し(デカントし又は上澄み液を移し)(約3 g)、それはTa₂(OEt)₉Clから成る。

¹H NMR (C₆D₆、400 MHz、はTMS基準) : 1.24 (t、J = 6.85 Hz) ; 1.32 (t、J = 6.85 Hz) ; 1.44 (t、J = 6.85 Hz) ; 4.62 (m、br) ; 4.85 (m、br)

元素分析% : C 26.9 ; H 5.65 ; Cl 4.42

C₁₈H₄₅ClO₉Ta₂ : C 27.1 ; H 5.9 ; Cl 4.32

【0044】

例5

タンタルエトキサイドと塩化アセチルからTa₂(OEt)₉Clの製造

40.62 g (100 mmol)のタンタルエトキサイドを、100 mlの乾燥トルエンに入れた。3.92 g (50 mmol)の塩化アセチルを滴下して加え、混合物を1時間還流した。その後全ての揮発成分を30 / 0.5 mbarまでで蒸留で除いた。液体残部を少量の固体から傾斜して移した。それは、Ta₂(OEt)₉Clから成っていた。

¹H NMR (C₆D₆、400 MHz、はTMS基準) : 1.24 (t、J = 6.85 Hz) ; 1.31 (t、J = 6.85 Hz) ; 1.44 (t、J = 6.85 Hz) ; 4.62 (m、br) ; 4.85 (m、br)

【0045】

例6

文献に基づくTa(OEt)₄Clの製造 : Kapoor, R.N.; Prakash, Sarla; Kapoor, P.N. Indian Journal of Chemistry (1967), 5(9), 442-3

(本発明に基づかない、Ta₂(OEt)₉Clと異なるものであることを確認する比較

例)

20.3 g (50 mmol) のタンタルエトキサイドを100 ml の乾燥トルエンに入れた。3.92 g (50 mmol) の塩化アセチルを滴下して加え、混合物を1時間還流した。全ての揮発性成分をその後30 / 0.5 mbar までで蒸留で除去した。白色ワックス状残渣：Ta(OEt)₄Cl

融点：61 ~ 65

¹H NMR (C₆D₆、400 MHz、はTMS基準)：1.21 (12 H、t、J = 6.85 Hz)；1.30 (6 H、t、br)；1.48 (6 H、t、J = 6.85 Hz)；4.59 (4 H、m、br)；4.74 (4 H、m、J = 6.85 Hz)；4.85 (8 H、m、br)

元素分析%： C 22.7；H 4.53；Cl 9.15

C₈H₂₀ClO₄Ta：C 24.2；H 5.08；Cl 8.94

【0046】

例7

コンプロポーシオネーションによるTa(OEt)₄Clの製造(本発明に基づかない、Ta₂(OEt)₉Clと異なるものであることを確認する)

11.02 g (30.8 mmol) の塩化タンタルと50.00 g (123 mmol) のタンタルエトキサイドを攪拌しながら混合し80 で6時間加熱した。冷却後、均一な白色ワックス状生成物を得た。

融点：65

¹H NMR (C₆D₆、400 MHz、はTMS基準)：1.21 (12 H、t、J = 6.85 Hz)；1.30 (6 H、t、br)；1.48 (6 H、t、J = 6.85 Hz)；4.59 (4 H、m、br)；4.74 (4 H、m、J = 6.85 Hz)；4.85 (8 H、m、br)

【0047】

例8

粗ハフニウムエトキサイドの精製

初期重量：

DE 10113169 A1 に基づいてHfCl₄から製造される25 gの粗未蒸留ハフニウムエトキサイド

2 gの無水エタノール

38 mlのヘキサン

1.5 gのアンモニア、気体状及び無水

ハフニウムエトキサイド(Cl > 1000 ppm)、エタノール及びヘキサンを反応容器に入れた；室温で、冷却しないで、攪拌しながらアンモニアを35分間かけて入れた。その後反応混合物を、更に室温で2(1/4)時間攪拌した。約7.5 gのエタノール/ヘキサン混合物をその後水流ポンプで減圧しながら最高40 で取り除いた。その後19 mlのヘキサンを加え、混合物をひだ付き濾紙で濾過した。その後ヘキサンを16 mbar / 80、最後に< 1 mbar / 70 で除去した。

Cl (測色法による)：128 ppm

【0048】

本発明を説明することを目的として、詳細に説明したが、そのような詳細な説明は、単にそのような目的のためのものであり、特許請求の範囲によって制限され得ることを除いて、本発明の精神と範囲から離れることなく、当業者であれば種々の変更を行うことができることを、理解するべきである。

【手続補正書】

【提出日】平成25年3月27日(2013.3.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

10

20

30

40

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

R は、互いに独立して、同じ又は異なる $C_{1} \sim C_{12}$ アルキル基であり、M は、Ta 又は Nb であり、Hal は、F、Cl、Br 及び I を含んで成る群からのハロゲンである化合物 $M_2(OR)_9Hal$ 。

【請求項 2】

R は、 $C_{1} \sim C_{5}$ アルキル基であり、Hal は、Cl である請求項 1 に記載の化合物 $M_2(OR)_9Hal$ 。

【請求項 3】

化合物は $Ta_2(OEt)_9Cl$ である請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

少なくとも 0.05 重量%の請求項 1 に記載の化合物 $M_2(OR)_9Hal$ を含む、 $M(OR)_5$ と $M_2(OR)_9Hal$ の混合物。

【請求項 5】

R は、 $C_{1} \sim C_{5}$ アルキル基であり、Hal は、Cl である請求項 4 に記載の混合物。

【請求項 6】

$Ta_2(OEt)_9Cl$ と $Ta(OEt)_5$ から成る請求項 4 に記載の混合物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

より高度にハロゲン化された、混合金属アルコキサイド - ハロゲン化物、例えば $M(OR)_4Hal$ 又は $M_2(OR)_8Hal_2$ の製造にも、コンプロポーシオネーションは適する。

以下に本発明の主な態様を記載する。

1.

高純度金属アルコキサイド $M(OR)_x$ [M は、Nb、Ta、Zr 又は Hf であり、M = Nb 又は Ta の場合、X は 5 であり、M = Zr 又は Hf の場合、X は 4 であり、R は、互いに独立して、同じ又は異なる $C_{1} \sim C_{12}$ アルキル基である] の製造方法であって、

(a) 不純物として少なくとも 0.05 重量%の単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドを含む、ハロゲン含有量 > 200 ppm の粗金属アルコキサイド生成物 $M(OR)_x$ を、

(b) 粗アルコキサイドの合計を基準として、多くとも 30 重量%のアルコール ROH [R は、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキル基である] と混合し、

(c) その後又は同時に、単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドの量を基準とすると過剰のアンモニアであり、粗アルコキサイドの合計を基準とすると好ましくは 0.1 ~ 5.0 重量%のアンモニアを計量して加える

製造方法。

2.

M は、Ta 又は Nb であり、不純物として存在する単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドは、化合物 $M_2(OR)_9Hal$ である [Hal は、F、Cl、Br 又は I であり、R は、上記 1 に規定した通りである] 上記 1 に記載の製造方法。

3.

M は、Zr 又は Hf であり、不純物として存在する単核又は多核ハロゲン含有金属アルコキサイドは、少なくとも 1 の化合物 $M_p(OR)_{4p-q}Hal_q$ である [Hal は、

F、Cl、Br又はIであり、qは、1、2、3又は4であり、pは、2、3又は4であり、Rは、上記1に規定した通りである]上記1に記載の製造方法。

4.

R基は、C₁～C₅アルキルであり、Halは、Clである上記1～3のいずれかに記載の製造方法。

5.

OR基は、エトキシ基であり、Mは、Taである上記1～4のいずれかに記載の製造方法。

6.

Rは、上記1に規定した通りであり、Mは、Ta又はNbであり、Halは、F、Cl、Br及びIを含んで成る群からのハロゲン、好ましくはClである化合物M₂(OR)₉Hal。

7.

Rは、C₁～C₅アルキル基であり、Halは、Clである上記6に記載の化合物M₂(OR)₉Hal。

8.

Ta₂(OEt)₉Clである上記7に記載の化合物。

9.

少なくとも0.05重量%の上記6に記載の化合物M₂(OR)₉Halを含む、M(OR)₅とM₂(OR)₉Halの混合物。

10.

Rは、C₁～C₅アルキル基であり、Halは、Clである上記9に記載の混合物。

11.

Ta₂(OEt)₉ClとTa(OEt)₅から成る上記9に記載の混合物。

12.

ハロゲン含有量は、0.1～10.0重量%である上記1に記載の製造方法。

13.

アルコールROHの量は、4～12重量%である上記1に記載の製造方法。

14.

アンモニアの量は、0.1～5.0重量%の間である上記1に記載の製造方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100138885

弁理士 福政 充睦

(72)発明者 クヌト・ロイター

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 0 クレーフェルト、トルン - ブリッカー - シュトラーセ 9 番

(72)発明者 フリードリッヒ・ツェル

ドイツ連邦共和国デー - 7 9 6 1 8 ラインフェルデン、ハルトシュトラーセ 3 7 番

(72)発明者 マルティナ・エプナー

ドイツ連邦共和国デー - 7 9 7 3 0 ムルク、オルトシュタインシュトラーセ 1 3 番

Fターム(参考) 4H050 AA01 AB80 WB13 WB17 WB22

【外国語明細書】

PO-8778
STA 273-US Col/wa/XP

5 **PROCESS FOR THE PREPARATION OF HIGH-PURITY ZIRCONIUM,
 HAFNIUM, TANTALUM AND NIOBIUM ALKOXIDES**

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATION

This application claims priority under 35 U.S.C. §119(a-e) to German application
DE 10 2005 052444, filed November 3, 2005.

10

FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to a novel process for the preparation of high-purity
zirconium, hafnium, tantalum and niobium alkoxides (alcoholates), to novel
tantalum and niobium compounds and to a process for their preparation.

15

BACKGROUND OF THE INVENTION

Zirconium, hafnium, tantalum and niobium alkoxides (alcoholates) can be used for
the deposition of corresponding metal oxide layers by means of Chemical Vapour
Deposition (CVD) and are therefore valuable starting compounds for the
20 production of extremely resistant components used e.g. in the electronics industry.
Such metal oxide layers can also be produced from the corresponding zirconium,
hafnium, tantalum or niobium alkoxides via hydrolysis by the sol-gel method. The
very high dielectric constant makes it possible e.g. to use zirconium, hafnium and
tantalum oxide layers in so-called DRAMs (Dynamic Random Access Read/Write
25 Memories).

30

However, a problem in the electronics industry is the extreme demands made on
the purity of the starting materials for such layers, i.e. the alkoxides, so there is no
lack of e.g. descriptions in the patent literature for special processes for the
purification of niobium and tantalum alkoxides.

STA 273-US

- 2 -

The most common, technically simplest and most economic preparation of zirconium, hafnium, niobium and tantalum alkoxides is based on the corresponding metal chlorides and alcohols. A comprehensive survey is given in the book "Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals" by D.C. Bradley, R.C.

5 Mehrotra, I.P. Rothwell and A. Singh, Academic Press, 2001. A typical procedure is described e.g. in DE 10113169 A1.

Preparation from the metal chlorides inevitably produces chloride as one of the main impurities that have to be separated from the alkoxides. The Cl content of
10 crude tantalum ethoxide prior to distillation is thus around 500 – 1000 ppm or more. For example, crude products prepared according to DE 10113169 A1 typically contain over 3000 ppm of Cl.

The removal of chloride is therefore also the most frequently cited subject of the
15 invention in the aforementioned patent for the purification of Ta and Nb alkoxides. This is due in particular to the fact that distillation alone is a process of only limited suitability. For example, experience has shown that a simple high-vacuum distillation of crude tantalum ethoxide only reduces the Cl content to about half. Better results are achieved by distillation over packed columns.
20 However, because of the high boiling point of most alkoxides, e.g. tantalum ethoxide, even at low pressure, this method entails considerable expenditure in terms of time and energy and the technically expensive production of an operating pressure of <1 mbar. The separation effect of a single distillation is usually insufficient, so a rather uneconomic multiple column distillation is required.
25 These difficulties also arise in the removal of Cl from zirconium and hafnium alkoxides.

The Applicants of JP 2002161059 A2 attempt to solve this problem by
aftertreating the crude tantalum ethoxide (containing e.g. 450 ppm of Cl) with
30 ethanolic alkali metal hydroxide solution, especially NaOH solution. Although

STA 273-US

- 3 -

this method reduces the Cl content to the desired low range, experience has shown that contact between the tantalum ethoxide and alkali metal compounds in such operations leads to unwanted high alkali metal contents in the product, despite distillation.

5

A similar procedure is proposed in JP 06220069 A2, which uses alkali metal hydrides (e.g. LiH) or complex compounds of these hydrides. This again gives rise to the problem of additional contamination of the tantalum alkoxides with alkali metal ions.

10

The method used in JP 06192148 A2 is no different. The alkali metal or alkaline earth metal alkoxides used here, e.g. lithium or sodium ethoxide, likewise reduce the Cl content in the desired manner, but once again there are unwanted high alkali metal ion concentrations in the product. For example, when sodium ethoxide is added to tantalum ethoxide, the Na value typically rises from <1 ppm to 2 – 4 ppm, despite subsequent distillation.

15

Finally, JP 10036299 A2 also indicates an aftertreatment with alkali metal or alkaline earth metal compounds, in this case using carbonates. The effects of the alkali metal or alkaline earth metal contaminations on the products substantially freed of Cl are once again disadvantageous, in the same sense as in the patent applications cited above. The silver carbonate also proposed in said patent application is disadvantageous on economic grounds alone.

20

In all the cited patent applications, basic alkali metal and alkaline earth metal compounds are used for the purification. This is obviously based on the fact that, in the technically conventional methods of preparing tantalum and niobium alkoxides, the use of ammonia as an auxiliary base for the reaction of metal pentahalides with alcohols does not afford or allow products containing less than e.g. 100 ppm of Cl without additional aftertreatment and purification steps,

25
30

STA 273-US

- 4 -

including expensive distillations. Thus the teaching of the state of the art is that the use of ammonia as auxiliary base in the reaction of tantalum or niobium chloride with alcohols gives crude products that always contain more than 100 ppm of Cl, and usually many times this amount, prior to further purification by
5 distillation.

SUMMARY OF THE INVENTION

The object of the present invention is therefore to provide a process which makes it possible, without the use of alkali metal or alkaline earth metal compounds, to
10 prepare zirconium, hafnium, tantalum and niobium alkoxide crude products that contain less than 200, especially less than 100 and preferably less than 50 ppm of Cl before they are purified further by distillation. Such a process therefore makes it possible to combine products low in Cl and to the greatest possible extent free of alkali with a low distillation cost, which has been technically impossible hitherto.

15 Surprisingly, it has been found that, contrary to the teaching of the state of the art, it is possible to provide zirconium, hafnium, tantalum and niobium alkoxides with halogen contents, especially Cl contents, of less than 200, especially of less than 100 and preferably of less than 50 ppm, prior to their subsequent distillation, by
20 using alcohols and ammonia under appropriate, specially chosen conditions.

The invention provides a process for the preparation of high-purity metal alkoxides $M(OR)_x$, in which M is Nb, Ta, Zr or Hf, preferably Nb or Ta, x is 5 in the case of $M = Nb$ or Ta and 4 in the case of $M = Zr$ or Hf, and R independently
25 of one another are identical or different C_1 - C_{12} -alkyl radicals, characterized in that

- crude metal alkoxides $M(OR)_x$ with a halogen content, especially Cl content, of >100 ppm, optionally of >200 ppm, containing as impurity at least 0.05 wt.%, preferably 0.1 to 10.0 wt.%, of mononuclear or polynuclear halogen-
30 containing metal alkoxides, are mixed with

STA 273-US

- 5 -

• at most 30 wt.%, preferably 4 to 12 wt.%, based on the total amount of crude alkoxide, of an alcohol ROH, in which R is a C₁-C₁₂-alkyl radical, and

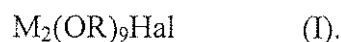
5 • subsequently or simultaneously (e.g. after prior dissolution in the alcohol ROH), an excess of ammonia, based on the amount of mononuclear or polynuclear halogen-containing metal alkoxides, preferably of 0.1 to 5.0 wt.%, based on the total amount of crude alkoxide, is metered in.

10 **DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

As used herein in the specification and claims, including as used in the examples and unless otherwise expressly specified, all numbers may be read as if prefaced by the word "about", even if the term does not expressly appear. Also, any numerical range recited herein is intended to include all sub-ranges subsumed
15 therein.

Preferably, in the process, the radical R is C₁-C₅-alkyl and Hal is Cl. Particularly preferably, in the process, the radical R is C₁-C₅-alkyl, Hal is Cl and M is Ta. A very particularly preferred process is that in which, in the compound of formula
20 (I), M is Ta, R is ethyl and Hal is Cl.

An essential aspect of this purification operation in the case of tantalum and niobium alkoxides is the origin of the major part of the analytically detected halide, preferably Cl, from the presence of the following compound, not described
25 in the literature hitherto, in the crude product mixture:



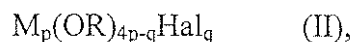
M is niobium or tantalum, R is a C₁- to C₁₂-alkyl group and Hal is a halogen from
30 the group comprising F, Cl, Br and I, preferably Cl.

STA 273-US

- 6 -

Likewise, the origin of the major part of the analytically detected halide, preferably Cl, in crude zirconium and hafnium alkoxides is attributable to the presence of the following, possibly complex compounds in the crude product mixture:

5



in which $q = 1, 2, 3$ or 4 , principally 1 or 2 , and, because of the molecular complexity of the zirconium and hafnium alkoxides, $p > 1$ and in fact is $2, 3$ or 4 ,
10 principally 3 or 4 , except possibly for specific branched, preferably tertiary alkoxides. For the complexity of Zr and Hf alkoxides, i.e. the presence of oligomeric clusters, cf., for example, "Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals" by D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, I.P. Rothwell and A. Singh, Academic Press, 2001. Here M is zirconium or hafnium, R is a C_1 - to C_{12} -alkyl group and Hal is a
15 halogen from the group comprising F, Cl, Br and I, preferably Cl.

Thus the mononuclear or polynuclear halogen-containing metal alkoxides removed from the crude alkoxides by means of the process according to the invention are essentially the dinuclear halogen-containing compound of the
20 formula $M_2(OR)_9Hal$ in the case of $M = Nb$ or Ta and essentially one or more polynuclear complex halogen-containing compounds of the formula $M_p(OR)_{4p-q}Hal_q$ in the case of $M = Zr$ or Hf .

Particularly in the case of specific branched, especially tertiary alkyl radicals R, it
25 is also possible, both for zirconium and hafnium alkoxides and for tantalum and niobium alkoxides, for mononuclear halogen-containing metal alkoxides, i.e. compounds of general formula (II) in which p is 1 , to be present as impurities in the crude product mixture.

STA 273-US

- 7 -

Within the framework of the invention, C₁-C₁₂-alkyl is e.g. methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, neopentyl, 1-ethylpropyl, n-hexyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethyl-1-methylpropyl, 1-ethyl-2-methylpropyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl and n-dodecyl.

10

Preferred C₁-C₅-alkyl radicals are especially those belonging to the group comprising methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl and n-pentyl; ethyl, n-propyl, n-butyl and n-pentyl are particularly preferred.

15

Examples of suitable compounds that can preferably be purified are tantalum methoxide, tantalum ethoxide, tantalum n-propoxide, tantalum 2-propoxide, tantalum n-butoxide, tantalum 2-butoxide (= tantalum sec-butoxide), tantalum isobutoxide (= tantalum 2-methyl-1-propoxide), tantalum tert-butoxide, tantalum n-pentoxide and the corresponding niobium compounds. Tantalum ethoxide, tantalum n-propoxide, tantalum n-butoxide and tantalum n-pentoxide are particularly preferred.

20

Apart from the compounds M(OR)_x and ROH present in the mixture and contaminated by M₂(OR)₉Hal or M_p(OR)_{4p-q}Hal_q, inert solvents, i.e. solvents that do not react with the metal compounds, can additionally be used in the novel process. Examples of such solvents are linear, branched or cyclic aliphatic hydrocarbons such as n-pentane, n-hexane, n-heptane, isooctane or cyclohexane, or aromatic hydrocarbons such as toluene or xylene, or mixtures of such solvents. Typically, the proportion by weight of these solvents that are additionally used does not exceed the amount by weight of metal compounds.

30

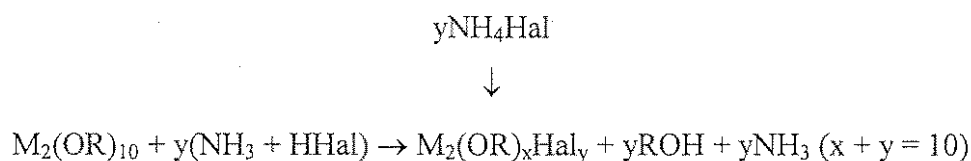
STA 273-US

- 8 -

The synthesis steps which have led to the above-mentioned crude metal oxides are irrelevant to the purification process according to the invention, although a synthesis from metal halides $MHal_5$ must always have taken place. Such syntheses are frequently described in the literature and patent literature; cf., for example, “Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals” by D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, I.P. Rothwell and A. Singh, Academic Press, 2001. The process according to the invention does not apply to the purification of crude metal alkoxides prepared by processes other than from $MHal_5$ and ROH, e.g. from metal amides or amide-imides and ROH, or e.g. by electrolysis of the metals M in alcohols ROH.

The alkoxides reacted with ammonia/ROH as described above are worked up by filtration of the ammonium halide formed and removal of all the solvents by distillation, e.g. under reduced pressure. It is advantageous here, although not obligatory, to remove the alcohol ROH used by distillation – preferably under reduced pressure – before the filtration. If this removal is carried out, it is important to choose a lower temperature preferably of $<40^\circ\text{C}$. At higher temperatures, especially at $80 - 100^\circ\text{C}$ and above, a reaction of the metal alkoxide takes place according to the equation below (shown in detail using tantalum and niobium alkoxides as examples) due to the concentration of $HHal$ that exists in equilibrium when ammonium halide is present; for the sake of clarity, said equation has been formulated for the dimeric alkoxides that are usually present in reality rather than the “pentaalkoxides” $M(OR)_5$ referred to by way of simplification:

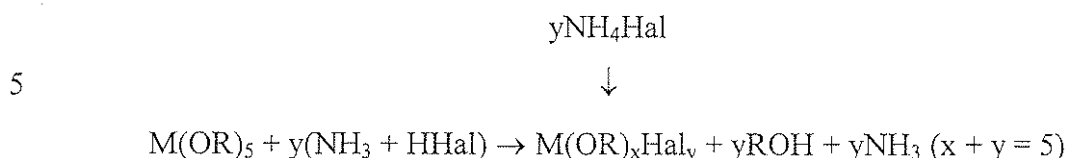
25



STA 273-US

- 9 -

For non-dimerizing metal alkoxides for which molecules $M(OR)_5$ do actually exist, the equation shall be formulated analogously as follows:



The halogen content of the product to be purified is again increased by this reaction at elevated temperatures, so the success of the purification operation with NH_3/ROH would be negated.

Similar reactions can be formulated by analogy for the zirconium and hafnium alkoxides $M(OR)_4$.

Also advantageous is a preferred variant in which the mixture obtained after the reaction with NH_3/ROH is treated, before or after the removal of ROH by distillation, with an aliphatic hydrocarbon (HC) such as n-pentane, n-hexane, n-heptane, isooctane or cyclohexane, or an aromatic HC, e.g. toluene or xylene, and then filtered. The amount of HC added here can be varied within wide limits; amounts by weight of 20 to 200%, based on the amount of crude alkoxide, are particularly advantageous.

Thus the novel process has various preferred variants of the work-up following the reaction of the crude alkoxide with NH_3/ROH :

25

- 1) Filtration, then removal of ROH by distillation.
- 2) Removal of ROH by distillation, then filtration.
- 3) Filtration, removal of ROH by distillation, addition of HC, filtration.
- 4) Removal of ROH by distillation, addition of HC, filtration.
- 30 5) Addition of HC, filtration, removal of HC/ROH by distillation.

STA 273-US

- 10 -

There are yet more conceivable sequences of filtration/removal of ROH/addition of HC which can be implemented. Variants 3) and 4) are particularly advantageous for the purity of the product.

5 The purification of the crude alkoxides according to the invention is conventionally followed by a distillation. It is a particular advantage of the invention that this distillation now no longer requires a large separation effect, i.e. a packed column or a distillation apparatus of comparable separation effect, and only has to be carried out once to obtain an alkoxide containing less than 200,
10 especially less than 100 and preferably less than 50 ppm of Hal. The invention thus improves the economics of the metal alkoxide preparation considerably by making savings in terms of time, energy and equipment.

The invention also provides the compounds $M_2(OR)_9Hal$, not hitherto described in
15 the literature, as well as mixtures of $M(OR)_5$ and at least 0.05 wt.% of $M_2(OR)_9Hal$ and preferably 0.1 to 10 wt.% of $M_2(OR)_9Hal$, in which M is Ta or Nb.

Preferred compounds or corresponding mixtures are those in which R = C₁-C₅-
20 alkyl and Hal = Cl. Particularly preferred compounds are tantalum compounds and mixtures thereof in which R = C₁-C₅-alkyl and Hal = Cl. Very particularly preferred compounds are those in which M = Ta, R = ethyl and Hal = Cl.

The compounds $M_2(OR)_9Hal$ can be prepared e.g. by reacting metal alkoxides
25 $M(OR)_5$ or $M_2(OR)_{10}$ in the appropriate stoichiometric ratio with halides $MHal_5$ ("comproportionation"). This comproportionation reaction can be carried out with a solvent or, preferably, without a solvent at an elevated temperature preferably of 40 to 120°C. A possible alternative for the preparation of these compounds is to react the metal alkoxides with acetyl halides in a molar ratio of 2:1, e.g. with
30 acetyl chloride in the case where Hal = Cl.

STA 273-US

- 11 -

These novel compounds can be used e.g. as educts for secondary compounds formed by replacement of the Hal with suitable nucleophiles, e.g. optionally substituted amino groups, alkyl groups, alkylthio groups or other alkoxy groups.

- 5 The comproportionation is also suitable for the preparation of more highly halogenated, mixed metal alkoxide-halides, e.g. $M(OR)_4Hal$ or $M_2(OR)_8Hal_2$.

The Examples which follow serve to illustrate the invention by way of example without implying a limitation.

10

EXAMPLES

Example 1

Purification of crude tantalum ethoxide

- 15 Initial weights:

2992 g crude undistilled tantalum ethoxide prepared according to DE 10113169

A1

299 g ethanol abs.

- 20 15.55 g ammonia, gaseous (gas.) and anhydrous (anh.)

Tantalum ethoxide (3500 ppm of Cl) and ethanol were placed in the reaction vessel; at RT and without cooling, ammonia was introduced over 2 h, with stirring (exothermic up to approx. 30°C). The reaction mixture was stirred for a further
25 2 h at RT. After standing overnight, ethanol was stripped off at max. 40°C under a water-jet vacuum and finally under a high vacuum of <1 mbar. 1500 ml of hexane were then added and the mixture was filtered on a fluted filter. Hexane was then removed at 16 mbar/80°C and finally at <1 mbar/80°C.

- 30 Cl (by colorimetry): 25 ppm.

STA 273-US

- 12 -

Example 2

Preparation of tantalum ethoxide and purification

- 53.8 g (150 mmol) of tantalum chloride were suspended in 30 ml of dry heptane.
- 5 500 ml (853 mmol) of abs. ethanol were metered in over ½ h, the internal temperature being kept below 30°C by cooling with water/ice and the ethanol being slowly added dropwise in the initial phase in order to reduce the exothermicity. The mixture was subsequently stirred for ½ h at 25°C.
- 10 24.94 g (1.464 mol) of ammonia were then introduced over 1.5 h at max. 30°C (cooling with water/ice). After standing overnight, the ammonium chloride was filtered off and ethanol was distilled off at 20 mbar and finally under a high vacuum of <1 mbar.
- 15 4.3 g of abs. ethanol were added to 42.9 g of the crude ethoxide obtained, and 2.07 g (121 mmol) of ammonia were then introduced over 1 h at RT. After stirring for a further 1.5 h at 23°C, ethanol was stripped off at <40°C, 40 ml of hexane were added and the mixture was filtered. The hexane was then distilled off at 20 mbar/<40°C. Cl (by colorimetry): 33 ppm.

20

Example 3

Preparation of niobium ethoxide and purification

- 40.5 g (150 mmol) of niobium chloride were suspended in 30 ml of dry heptane.
- 25 550 g of abs. ethanol were metered in over ½ h, the internal temperature being kept below 40°C by cooling with water/ice and the ethanol being slowly added dropwise in the initial phase in order to reduce the exothermicity. The mixture was subsequently stirred for ½ h at 25°C.

STA 273-US

- 13 -

16.61 g (975 mmol) of ammonia were then introduced over 1.5 h at max. 35°C (cooling with water/ice). The ammonium chloride was then filtered off and ethanol was distilled off at 20 mbar and finally under a high vacuum of <1 mbar.

- 5 3.5 g of abs. ethanol were added to the crude ethoxide obtained, and 1.69 g (992 mmol) of ammonia were then introduced over ½ h at 23°C. After stirring for a further 2 h at 23°C, 40 ml of hexane were added, the mixture was filtered and the ammonium chloride on the filter was rinsed with hexane. The hexane solutions were distilled; the niobium ethoxide obtained after distillation of the hexane
- 10 contained approx. 40 ppm of Cl. After distillation at 160°/0.49 mbar, 35.9 g (= 75% of theory) of niobium ethoxide were obtained. Cl (by colorimetry): 20 ppm.

Example 4

Preparation of Ta₂(OEt)₉Cl from tantalum ethoxide and tantalum chloride

15

3.58 g (10 mmol) of tantalum chloride and 36.56 g (90 mmol) of tantalum ethoxide were mixed and heated at 80°C for 7 h, with stirring. After cooling, a liquid product was obtained with a small amount of solids at the bottom. The liquid phase was decanted off (approx. 3 g) and consisted of Ta₂(OEt)₉Cl.

20

¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz, δ rel. to TMS): 1.24 (t, *J* = 6.85 Hz); 1.32 (t, *J* = 6.85 Hz); 1.44 (t, *J* = 6.85 Hz); 4.62 (m, br); 4.85 (m, br).

Elemental analysis %: C 26.9; H 5.65; Cl 4.42;

25

C₁₈H₄₅ClO₉Ta₂: C 27.1; H 5.9; Cl 4.32.

STA 273-US

- 14 -

Example 5

Preparation of Ta₂(OEt)₉Cl from tantalum ethoxide and acetyl chloride

40.62 g (100 mmol) of tantalum ethoxide were placed in 100 ml of dry toluene.

- 5 3.92 g (50 mmol) of acetyl chloride were added dropwise and the mixture was refluxed for 1 h. All the volatile constituents were then distilled off up to 30°C/0.5 mbar. The liquid residue was decanted from a small amount of solids and consisted of Ta₂(OEt)₉Cl.

- 10 ¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz, δ rel. to TMS, ppm): 1.24 (t, *J* = 6.85 Hz); 1.31 (t, *J* = 6.85 Hz); 1.44 (t, *J* = 6.85 Hz); 4.62 (m, br); 4.84 (m, br).

Example 6

Preparation of Ta(OEt)₄Cl according to the literature: Kapoor, R.N.; Prakash,

- 15 Sarla; Kapoor, P.N. Indian Journal of Chemistry (1967), 5 (9), 442-3
(Comparative Example to verify the different identity from Ta₂(OEt)₉Cl, not according to the invention)

20.3 g (50 mmol) of tantalum ethoxide were placed in 100 ml of dry toluene.

- 20 3.92 g (50 mmol) of acetyl chloride were added dropwise and the mixture was refluxed for 1 h. All the volatile constituents were then distilled off up to 30°C/0.5 mbar. White waxy residue: Ta(OEt)₄Cl.

M.p.: 61 – 65°C.

25

¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz, δ rel. to TMS, ppm): 1.21 (12H, t, *J* = 6.85 Hz); 1.30 (6H, t, br); 1.48 (6H, t, *J* = 6.85 Hz); 4.59 (4H, m, br); 4.74 (4H, m, *J* = 6.85 Hz); 4.85 (8H, m, br).

STA 273-US

- 15 -

Elemental analysis %: C 22.7; H 4.53; Cl 9.15;

$C_8H_{20}ClO_4Ta$: C 24.2; H 5.08; Cl 8.94.

5 **Example 7**

Preparation of $Ta(OEt)_4Cl$ by comproportionation (to verify the different identity from $Ta_2(OEt)_9Cl$, not according to the invention)

11.02 g (30.8 mmol) of tantalum chloride and 50.00 g (123 mmol) of tantalum
10 ethoxide were mixed and heated at 80°C for 6 h, with stirring. After cooling, a uniform, white waxy product was obtained.

M.p.: 65°C.

1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz, δ rel. to TMS, ppm): 1.21 (12H, t, $J = 6.85$ Hz); 1.30
15 (6H, t, br); 1.48 (6H, t, $J = 6.85$ Hz); 4.59 (4H, m, br); 4.74 (4H, m, $J = 6.85$ Hz); 4.85 (8H, m, br).

Example 8

Purification of crude hafnium ethoxide

20

Initial weights:

25 g crude undistilled hafnium ethoxide prepared from $HfCl_4$ according to

DE 10113169 A1

25 2 g ethanol abs.

38 ml hexane

1.5 g ammonia, gaseous and anhydrous

Hafnium ethoxide (>1000 ppm of Cl), ethanol and hexane were placed in the
30 reaction vessel; at RT and without cooling, ammonia was introduced over 35 min,

STA 273-US

- 16 -

with stirring. The reaction mixture was subsequently stirred for a further 2¼ h at
RT. About 7.5 g of ethanol/hexane mixture were then stripped off under a water-
jet vacuum at max. 40°C. 19 ml of hexane were then added and the mixture was
filtered on a fluted filter. Hexane was then removed at 16 mbar/80°C and finally
5 at <1 mbar/70°C.

Cl (by colorimetry): 128 ppm.

Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose
10 of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and
that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from
the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

STA 273-US

- 17 -

WHAT IS CLAIMED IS:

1. Process for the preparation of high-purity metal alkoxides $M(OR)_x$, in which M is Nb, Ta, Zr or Hf, x is 5 in the case of M = Nb or Ta and 4 in the case of M = Zr or Hf, and R independently of one another are identical or different C_1 - C_{12} -alkyl radicals, wherein
 - (a) a crude metal alkoxide product $M(OR)_x$ with a halogen content of >200 ppm, containing as impurity at least 0.05 wt.% of mononuclear or polynuclear halogen-containing metal alkoxides, is mixed with
 - (b) at most 30 wt.% based on the total amount of crude alkoxide, of an alcohol ROH, in which R is a C_1 - C_{12} -alkyl radical, and
 - (c) subsequently or simultaneously an excess of ammonia, based on the amount of mononuclear or polynuclear halogen-containing metal alkoxides, based on the total amount of crude alkoxide, is metered in.
2. Process according to Claim 1, wherein M is Ta or Nb and the mononuclear or polynuclear halogen-containing metal alkoxide present as impurity is the compound $M_2(OR)_9Hal$, in which Hal is F, Cl, Br or I and R is as defined in Claim 1.
3. Process according to Claim 1, wherein M is Zr or Hf and the mononuclear or polynuclear halogen-containing metal alkoxide(s) present as impurity is (are) at least one compound $M_p(OR)_{4p-q}Hal_q$, in which Hal is F, Cl, Br or I, q is 1, 2, 3 or 4, p is 2, 3 or 4 and R is as defined in Claim 1.
4. Process according to at least one of Claims 1 to 3, wherein the radical R is C_1 - C_5 -alkyl and Hal is Cl.

STA 273-US

- 18 -

5. Process according to at least one of Claims 1 to 4, wherein the radical OR is an ethoxy group and M is Ta.
6. Compounds $M_2(OR)_9Hal$ in which R is as defined in Claim 1, M is Ta or Nb and Hal is a halogen from the group comprising F, Cl, Br and I, preferably Cl.
7. Compounds $M_2(OR)_9Hal$ according to Claim 6 in which R is a C_1-C_5 -alkyl radical and Hal is Cl.
8. Compound according to Claim 7, wherein it is $Ta_2(OEt)_9Cl$.
9. Mixtures of compounds $M_2(OR)_9Hal$ according to Claim 6 and $M(OR)_5$ containing at least 0.05 wt.% of $M_2(OR)_9Hal$.
10. Mixtures according to Claim 9 in which R is a C_1-C_5 -alkyl radical and Hal is Cl.
11. Mixtures according to Claim 9 consisting of $Ta_2(OEt)_9Cl$ and $Ta(OEt)_5$.
12. Process according to Claim 1, wherein the halogen content is from 0.1 to 10.0 wt.%.
13. Process according to Claim 1, wherein the amount of alcohol ROH is from 4 to 12 wt.%.
14. Process according to Claim 1, wherein the amount of ammonia is between 0.1 to 5.0 wt.%.

PO-8778
STA 273-US

- 19 -

**PROCESS FOR THE PREPARATION OF HIGH-PURITY ZIRCONIUM,
HAFNIUM, TANTALUM AND NIOBIUM ALKOXIDES**

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A novel process for the preparation of high-purity zirconium, hafnium, tantalum and niobium alkoxides (alcoholates), novel tantalum and niobium compounds and a process for their preparation are provided. The process comprises the steps of mixing crude metal alkoxides $M(OR)_x$ having a halogen impurity of at least 0.05 wt.%, with an alcohol ROH, in which R is a C₁-C₁₂-alkyl radical, and subsequently or simultaneously metering in an excess of ammonia, based on the amount of mononuclear or polynuclear halogen-containing metal alkoxides.