



(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 I516495 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 11 日

(21) 申請案號：101129478

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 15 日

(51) Int. Cl. : C07F5/00 (2006.01)

C07B61/00 (2006.01)

B01J19/00 (2006.01)

(30) 優先權：2011/08/15 美國

61/523,521

(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)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

TW 589318

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 31 頁

(54) 名稱

有機金屬化合物之製備

ORGANOMETALLIC COMPOUND PREPARATION

(57) 摘要

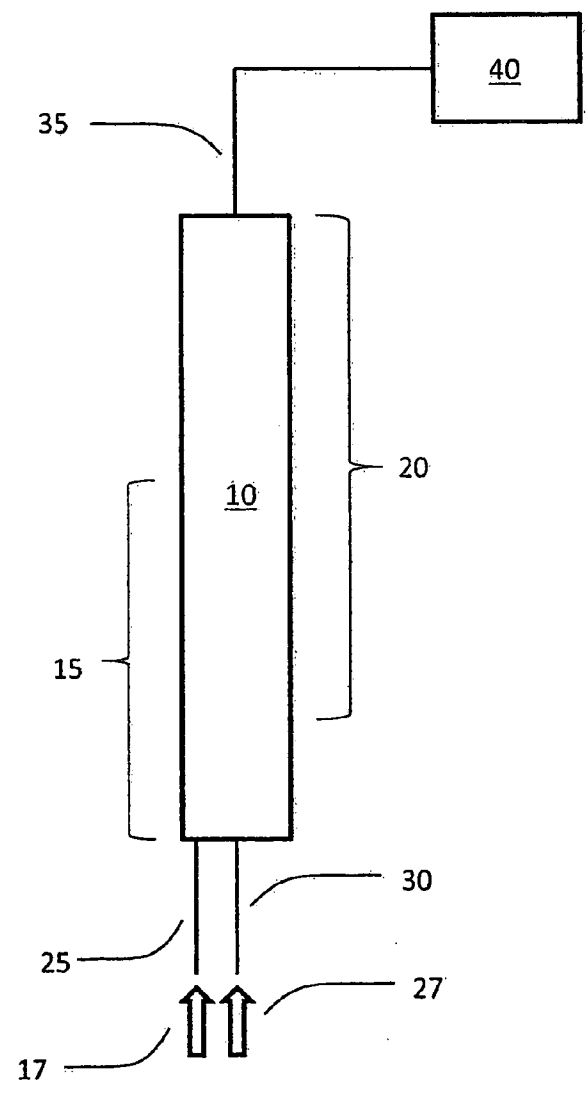
本發明係提供一種連續製造有機金屬化合物的方法，其中，兩種或更多種反應物係以維持該等反應物層流的方式輸送至反應器之接觸區域；以及，使得該等反應物形成有機金屬化合物。

A method of continuously manufacturing an organometallic compound is provided where two or more reactants are conveyed to a contacting zone of a reactor in a manner so as to maintain a laminar flow of the reactants; and causing the reactants to form the organometallic compound.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 10 . . . 反應器
- 15 . . . 接觸區域
- 17 . . . 第一反應物流
- 20 . . . 熱轉移區域
- 25 . . . 第一入口
- 27 . . . 第二反應物流
- 30 . . . 第二入口
- 35 . . . 出口
- 40 . . . 分離單元



第1圖

特徵化學式：

# 發明專利說明書 公 告 本

(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：10/129478

C07F5/00 (2006.01)

※ 申請日：10.8.15

※IPC 分類：

C07B61/00 (2006.01)

B01J19/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機金屬化合物之製備

ORGANOMETALLIC COMPOUND PREPARATION

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種連續製造有機金屬化合物的方法，其中，兩種或更多種反應物係以維持該等反應物層流的方式輸送至反應器之接觸區域；以及，使得該等反應物形成有機金屬化合物。

三、英文發明摘要：

A method of continuously manufacturing an organometallic compound is provided where two or more reactants are conveyed to a contacting zone of a reactor in a manner so as to maintain a laminar flow of the reactants; and causing the reactants to form the organometallic compound.

## 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	反應器
15	接觸區域
17	第一反應物流
20	熱轉移區域
25	第一入口
27	第二反應物流
30	第二入口
35	出口
40	分離單元

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的領域，特別係關於製備有機金屬化合物之領域。

### 【先前技術】

含金屬之化合物係用於多種應用中，如用於生長金屬膜之催化劑及源。此等化合物之一種用途係製造電子裝置如半導體。多種半導體材質係使用健全且之採用超純金屬有機(有機金屬)化合物的沉積技術製造，舉例而言，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。

由於此等有機金屬化合物或其起始材質多數對空氣具反應性且具有自燃性及/或毒性，其於處置方面面臨顯著挑戰。於此等有機金屬化合物之製造中必須小心。傳統之有機金屬化合物製造方法係小規模批次製程，其中，控制該反應及排除氧氣相對簡單。自此等批次製程獲得之產物的產率係於寬範圍內變動。舉例而言，傳統之製造三甲基鎘、三乙基鎘及三甲基錒批次製程於純化之前的產率為 80 至 100%。儘管此等製程有效，他們僅允許所欲之化合物的有限生產。對於較大量此等有機金屬化合物有需求係意指，必須施行許多該小規模生產，其極大增加所欲之化合物的成本。

美國專利第 6,495,707 號揭露了連續製造三甲基鎘 (TMG) 之方法，其係將三氯化鎘及三甲基鋁兩者加入蒸餾管

柱之反應中心中，蒸發所產生之 TMG，以及自該蒸餾柱之頂部收集該 TMG。該專利之圖式顯示，反應物自相異側入口進入管柱中。該專利中之設備似乎是設計為給出用於快速混合該等反應物之紊流。紊流係定義為具有 $\geq 4000$ 之雷諾數(Re)。惟，自該製程獲得之 TMG 的產率低，僅為 50 至 68%，且未提及所獲得之 TMG 的純度。

中國專利申請案公開第 1872861 A 號揭露了對美國專利第 6,495,707 號之製程的改良，其中，氮氣流係引入該蒸餾管柱之底部，以增加該管柱中液相部份之攪動並促進 TMG 之生成，而聲稱改良該反應之效率。惟，該專利中報導之 TMG 產率仍低，僅為 52%，與美國專利第 6,495,707 號中報導者並無不同。

對於以高產率連續製造有機金屬化合物的方法仍有需求。

### 【發明內容】

本發明係提供一種連續製備有機金屬化合物的方法，係包含：(a)提供包含反應器單元之設備，該反應器單元係包含接觸區域及熱轉移區域；(b)將第一反應物流及第二反應物流連續輸送至該接觸區域，以形成反應混合物流，其中，該第一反應物流係與該第二反應物流順流，且實質上具有層流，以及，其中，該第一反應物係含金屬之化合物；(c)使得該反應混合物流形成有機金屬化合物產物流；(d)控制該產物流於該熱轉移區域中之溫度及壓力，而將該有機金屬化合物之主要部份維持為液相；以及，(e)將該產物

流運輸至分離單元，以分離該有機金屬化合物。

本發明亦提供一種連續製備有機金屬化合物的設備，係包含：(a)第一反應物流之源，其中，該第一反應物係包含金屬；(b)第二反應物流之源；(c)層流接觸區域，係用於使該第一反應物流與第二反應物流順流地接觸；以及，(d)熱轉移區域。

### 【實施方式】

不定冠詞「一(a)」以及「一(an)」係指代單數及複數。「烷基」係包括直鏈、分支鏈及環狀烷基。「鹵素」係指代氟、氯、溴及碘。術語「複數」係指代兩個或更多個該項目。「流」係指代流體流。「流體」係指代氣體、液體或其組合。術語「順流」係指代兩種流體係以相同方向流動。術語「對流」係指代兩種流體係以相反方向流動。下列縮寫應具有下列意義：ppm=百萬分之幾；m=公尺；mm=毫米；cm=公分；kg=公斤；kPa=千帕；psi=磅/平方英吋；以及， $^{\circ}\text{C}$ =攝氏度。於圖式中，相同之數字係指代相同之元件。

應理解，當一元件指代為處於另一元件之「上」時，該元件可係直接處於另一元件上或其間可存在中介元件。反之，當一元件指代為「直接處於」另一元件之「上」時，不存在中介元件。

應理解，儘管術語第一、第二、第三等可用於本文中以揭示不同之元件、成份、區間、層、區域或區段，此等元件、成份、區間、層、區域或區段不應受限於此等術語。

此等術語僅用以將一個元件、成份、區間、層、區域或區段與另一元件、成份、區間、層、區域或區段區分開來。因此，下文所揭示之第一元件、成份、區間、層、區域或區段亦可稱為第二元件、成份、區間、層、區域或區段，而不悖離本發明之教示。

此外，相對性術語，如「下」或「底」及「上」或「頂」，可用於本文中以揭示一個元件與另一元件的關係，如可於圖式中詳細說明者。應理解，相對性術語係欲以涵蓋裝置之除了該等圖式中繪製之取向外的不同取向。舉例而言，若將該等圖式之一者中的裝置翻轉，揭示為處於另一元件「下」之元件將改處於該另一元件「上」之取向。因此，例示性術語「下」可涵蓋「下」及「上」兩種取向，取決於該圖式之特定取向。與之類似，若將該等圖式之一者中的裝置翻轉，揭示為處於另一元件「之下」或「下方」之元件將改處於該另一元件「上方」之取向。因此，例示性術語「之下」或「下方」可涵蓋「下」及「上」兩種取向。

除了另行註明者外，全部量係重量百分比且所有比係莫耳比。所有數值範圍係包括邊值且可以任何次序組合，除了此等數值範圍明顯會受限於總合為 100%之限制。

本發明係提供連續製備有機金屬化合物的方法。可使用包含一個或多個反應器單元的設備，其中，每一反應器單元係包含接觸區域及熱轉移區域。於該方法中，將第一反應物流連續地輸送至該反應器單元之接觸區域，並將第二反應物流連續地輸送至該接觸區域以形成反應混合物

流。該第一反應物流與該第二反應物流之流動係順流且實質上為層流。至少該第一反應物係含金屬之化合物。該第二反應物亦可為含金屬之化合物。該反應混合物流係歷經形成有機金屬產物流之條件，且控制該產物流於該熱轉移區域內之溫度及壓力，而將大部份該有機金屬化合物維持為液相。該有機金屬產物流係隨後自該反應器單元輸送至分離單元，以分離該有機金屬化合物。

多種不同之反應器單元可用於本發明之製程中。第 1 圖係適用於本發明製程之設備的示意圖，其係具有具接觸區域 15 及熱轉移區域 20 的反應器 10。接觸區域 15 與熱轉移區域 20 可個別具有任何適宜之長度。反應器 10 具有用於將反應物流饋入接觸區域 15 的第一入口 25 及第二入口 30。反應器 10 具有出口 35，其係與分離單元 40 流體連通。

於操作中，係藉由第一入口 25 之途徑將第一反應物流 17 輸送至反應器 10 之接觸區域 15。第二反應物流 27 係藉由第二入口 30 之途徑輸送至反應器 10 之接觸區域 15。該第一反應物流與第二反應物流於該接觸區域內之流動為順流。所得反應混合物流係沿著反應器 10 輸送穿過熱轉移區域 20。該有機金屬化合物產物流藉由出口 35 之途徑離開反應器 10，並隨後輸送至分離單元 40，於該處將所欲之有機金屬化合物係與副產物、未反應之第一反應物及第二反應物等分離開來。

第一反應物流 17 與第二反應物流 27 係以層流運載至

接觸區域 15。第 2A 至 2F 圖係反應器 10 之接觸區域 15 的橫截面示意圖。第 2A 圖例示性說明反應器 10 中之接觸區域 15，反應器 10 係具有單個第一入口 25 及單個第二入口 30，且第二入口係位於反應器 10 一端之相對中心位置。第 2B 圖例示性說明與第 2A 圖類似之接觸區域 15，但存在隔板 11 以延遲第一反應物流 17 與第二反應物流 27 之接觸的發生。另一種接觸區域 15 係顯示於第 2C 圖中，其係具有複數個第一入口 25 (僅顯示 2 個) 及單個第二入口 30。第 2D 圖例示性說明再另一種之接觸區域 15，其中，第二入口 30 延伸入反應器 10 中。於第 2E 圖中，例示性說明又一種接觸區域 15，其係具有複數個第一入口 25 (僅顯示 2 個) 以及延伸進入反應器 10 的第二入口 30。第 2F 圖例示性說明與第 2D 圖中顯示者類似之另一種接觸區段。於第 2C 及 2E 圖中，複數個第一入口 25 可呈任何環繞第二入口 30 之圖形方式排列。

反應器 10 可由任何適當之不與所使用之反應物或待生成之有機金屬化合物反應的材質組成。適宜之材質係包括，而非限於：玻璃，如硼矽酸鹽玻璃及派熱司玻璃 (Pyrex glass)；塑膠，包括全氟化之塑膠，如聚四氟乙烯；石英；或金屬。金屬係較佳者，且包括，而非限於，鎳合金及不鏽鋼。適宜之不鏽鋼係包括，但不限於，304、304 L、316、316 L、321、347 及 430。適宜之鎳合金係包括，但不限於，INOCENEL、MONEL 及 HASTELLOY 抗蝕合金。該反應器可由混合材質組成，如玻璃內襯之不鏽鋼。對適宜之反應器用

材質的選擇係處於該技術領域中具通常知識者的能力範圍內。適宜之反應器係通常可自多種來源商購之。

反應器 10 之尺寸並非關鍵。反應器 10 可具有任何適宜之長度及直徑。該長度及直徑之選擇將取決於待生成之有機金屬化合物的體積、反應物之間所需之反應時間的量，及處於該技術領域中具通常知識者能力範圍內的其他要素。典型之長度係自 1 至 15 m 之範圍，較佳係自 1.5 至 12 m，更佳係自 1.5 至 10 m，再更佳係自 1.5 至 8 m。特佳之長度為 1.5、2、3、4、5、6、7、8 及 10 m。典型之直徑係自 5 mm 至 25 cm 之範圍，更佳係自 5 mm 至 20 cm，又更佳係自 5 mm 至 15 cm，再更佳係自 5 mm 至 5 cm，甚至更佳係自 6 至 25 mm，且最佳係自 8 至 10 mm。特佳之直徑係 5、6、7、8、9、10、12 及 15 mm。

反應器 10 係包括一個接觸區域及一個或多個熱轉移區域。該接觸區域典型係延伸入該熱轉移區域中。視需要，本發明之反應器可包括一個或多個設計為促進紊流的混合區域。此等視需要之混合區域可沿著該反應器置於任何適宜之位點。該視需要之混合區域可具有任何適當之可用以控制反應物混合程度的設計。例示性混合物區域可包括靜態混合器、文氏管、孔口、彎頭以及任何其他適宜之混合手段。此等混合手段係該技術領域中習知者。該接觸區域與熱轉移區域係個別為任何適宜之長度。該接觸區域與熱轉移區域可能具有相同長度或不同長度。該接觸區域與熱轉移區域可共同擴展，亦即，該接觸區域可處於熱轉移區

域內。該接觸區域之長度將取決於所使用之反應物及待生成之有機金屬化合物、該反應為放熱反應或吸熱反應、混合區段之效率、反應物之速度、及反應所需之時間，以及彼等該技術領域中具通常知識者習知之其他要素。該熱轉移區域係包括熱交換器如冷凝器、冷卻器及加熱器。對於熱轉移區域、其長度及其於該反應器中位置的具體選擇將取決於該反應器之尺寸、待生成之有機金屬化合物的體積、生成該有機金屬化合物之反應為放熱反應或吸熱反應、以及具體之待生成之有機金屬化合物，以及該技術領域中具通常知識者習知之其他要素。對該熱轉移區域及其在反應器中之位置之選擇係處於該技術領域中具通常知識者的能力範圍內。

該第一反應物流係透過該第一入口進入該反應器之接觸區域。該第一反應物可係液相、氣相、或液相及氣相兩者。較佳地，該第一反應物之主要部份係液相。該第二反應物流係透過該第二入口進入該反應器之接觸區域。該第二反應物可係液相、氣相、或液相及氣相兩者。較佳地，該第二反應物之主要部份係液相。亦較佳係該第一反應物與第二反應物兩者皆為液相、氣相、或液相及氣相兩者。再佳者係第一反應物與第二反應物兩者皆為液相。

可藉由將該反應器適當地加熱至高於反應物熔點之溫度，而將相對低熔點固體反應物用於本發明之製程中。於該反應器之溫度為固體或液體之反應物可溶解於溶劑中，以提供液相反應物，並隨後將其輸送至該反應器中。當反

應物或所生成之有機金屬化合物產物於該反應器溫度為固體時，有機溶劑係較佳者。可使用任何有機溶劑，只要其不與該反應物或所生成之有機金屬化合物反應或使該反應物或有機金屬化合物不安定即可。適宜之溶劑係該技術領域中具通常知識者習知者。較佳之溶劑係烴類，如直鏈烷基苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯(mesitylene)、均四甲苯(durene)、喹啉、異喹啉、角鯊烷(squalane)、二氫茛(indane)、1,2,3,4-四氫萘(tetralin)及十氫萘；以及離子液體。離子液體通常為鹽類，其在低溫係為液體，具有低於 100°C 之熔點。離子液體係完全由離子組成，且他們典型係由大體積有機陽離子以及無機陰離子組成。由於此等化合物中之高庫倫力(Coulombic forces)，離子液體實際上無蒸汽壓。於本發明中，可採用任何適宜之離子液體作為該溶劑。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、烴基磷陽離子、烴基吡啶鎘陽離子及二烴基咪唑鎘陽離子。於本發明之離子液體中使用之例示性陰離子係包括，而非限於：鹵金屬酸根陰離子；氟硼酸根陰離子，如四氟硼酸根陰離子及烴基取代之氟硼酸根陰離子；以及氟磷酸根陰離子，如六氟磷酸根陰離子及烴基取代之氟磷酸根陰離子。例示性鹵金屬酸根陰離子係包括：氟鋁酸根陰離子，如四氟鋁酸根陰離子及氟三烷基鋁酸根陰離子；氟鎵酸根陰離子，如氟三甲基鎵酸根及四氟鎵酸根；以及氟碘酸根陰離子，如四氟碘酸根及氟三甲基碘酸根。



107 年 03 月 14 日修(更)正替換頁

鈿、鎢、錳、鈮、~~鈷、銻、銜、鎳、鉑、鈮、銅、銀、金、~~  
 鋅、鎳、鋁、鎳、銻、銻、錳、磷、銻及砷。較佳之金屬  
 原子係包括鎂、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、  
 銻、銻、銻、鎢、錳、鈮、鈷、銜、鎳、鉑、鈮、銅、銀、  
 金、鋅、鎳、鋁、鎳、銻、銻、錳、磷、銻及砷。更佳係該金屬原  
 子為鎂、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、  
 銻、銻、銻、鎢、錳、鈮、鈷、銜、鎳、鉑、鈮、銅、銀、金、  
 鋅、鎳、鋁、鎳、銻、銻、錳、磷、銻及砷，甚至更佳係鎂、銻、銻、銻、銻、銻、  
 銻、銻、銻、鎢、錳、鈮、鈷、銜、鎳、鉑、鈮、銅、銀、金、  
 鋅、鎳、鋁、鎳、銻、銻、錳、磷、銻及砷，又更佳係鎂、銻、銻、銻、銻、銻、  
 銻、銻、銻、鎢、錳、鈮、鈷、銜、鎳、鉑、鈮、銅、銀、金、  
 鋅、鎳、鋁、鎳、銻、銻、錳、磷、銻及砷。特佳之金屬係銻、銻、銻、銻、銻、銻、  
 銻及砷。

可用作該第一反應物之較佳之含金屬之化合物係選  
 自第 2 族至第 15 族金屬原子的鹵化物、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)羧酸鹽及  
 含胺基及烴基之化合物。此等較佳之含金屬之化合物係具  
 有通式(I)



其中，各 R 係獨立選自 H 或 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烴基；各 Y 係獨立選自  
 鹵化物、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)羧酸根、(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷氧基、R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N、二胺基-  
 或三胺基；M 為第 2 族至第 15 族金屬；R<sup>1</sup>與 R<sup>2</sup>係獨立選自  
 H 或 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基；L 係中性配位子；m 係 M 之價數；a 係 0  
 至 m；b 係 0 至 m；且 a+b=m。該技術領域中具通常知識者  
 應理解，a 與 b 不能同時為 0。術語「烴基」係指代任何烴  
 基團，且包括烷基及芳基。該烴基可視需要含有除了碳及

氫之外的原子，如氧或氮。較佳之烴基係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、環戊基、己基、環己基、環戊二烯基、甲基環戊二烯基、五甲基環戊二烯基、 $(C_1-C_3)$ 烷氧基 $(C_2-C_6)$ 烷基、脞基(amidinato)、甲脞基(formamidinato)及  $\beta$ -二酮基( $\beta$ -diketonato)。當該第一反應物含有烴基時，此基係藉由金屬-碳鍵之方式黏附於該金屬上。Y 之例示性二胺基及三-胺基係包括，而非限於，1,2-二胺基乙基、1,2-二(N-甲基胺基)乙基、1,3-二胺基丙基、1,3-二(N-甲基胺基)丙基、1,2-二胺基丙基及二伸乙基三胺。Y 較佳係氯、溴、乙醯氧基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、胺基、甲基胺基、二甲基胺基、乙基甲基胺基、二乙基胺基、1,2-二胺基乙基、1,2-二(N-甲基胺基)乙基、1,3-二胺基丙基及 1,3-二(N-甲基胺基)丙基。較佳地，Y 係氯、溴、乙醯氧基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、胺基、甲基胺基、二甲基胺基、乙基甲基胺基及二乙基胺基。

中性配位子(L)於該含金屬之反應物中係視需要存在。此等中性配位子不承載整體電荷且可作為安定劑之功用。中性配位子係包括，而非限於，CO、NO、氮( $N_2$ )、胺、膦、烷基腈、烯烴、炔烴及芳族化合物。術語「烯烴」係包括任何具有一個或多個碳-碳雙鍵的脂族化合物。例示性中性配位子係包括，而不限於： $(C_2-C_{10})$ 烯烴，如乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、

降莖烯、乙烯基胺、烯丙基胺、乙烯基三(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基矽烷、二乙烯基二(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基矽烷、乙烯基三(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷氧基矽烷及二乙烯基二(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷氧基矽烷；(C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>)二烯，如丁二烯、環戊二烯、異丙烯、己二烯、辛二烯、環辛二烯、降莖二烯及  $\alpha$ -萜品烯(terpinene)；(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)三烯；(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)炔煙，乙炔及丙炔；及芳族化合物，如苯、o-二甲苯、m-二甲苯、p-二甲苯、甲苯、o-異丙基甲苯、m-異丙基甲苯、p-異丙基甲苯、吡啶、咪喃及噻吩。中性配位子之數目係取決於所選用作 M 的特定金屬。當存在兩個或更多個中性配位子時，此等配位子可係相同或不同。

再佳係該第一反應物具有式(II)R<sup>3</sup><sub>c</sub>Y<sup>1</sup><sub>d</sub>M<sup>2</sup>L<sub>n</sub>，其中，各 R<sup>3</sup> 係選自 H 或(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基；各 Y<sup>1</sup> 係選自鹵化物；M<sup>2</sup> 係第 13 族之金屬；L 係如上定義者；c=0 至 3；d=0 至 3；c+d=3；以及 n=0 至 1。R<sup>3</sup> 較佳係 H、甲基或乙基。Y<sup>1</sup> 較佳係氯或溴。於式 II 中，當存在 L 時，較佳係該中性配位子為三級胺或三級膦。較佳係 M<sup>2</sup> 為銻或鎳。較佳之三級胺及三級膦係三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基胺及三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基膦。

適宜之第二反應物可係任何上揭之用作該第一反應物之含金屬化合物。可用作該第二反應物之其他化合物係包括，而非限於，適用於將該第一反應物烷基化或作為該第一反應物中該金屬原子之配位子的化合物。除了式 I 之含金屬化合物外，其他可用作該第二反應物之較佳化合物係：烷基胺；烷基膦； $\beta$ -二酮化物( $\beta$ -diketonate)、脒化物(amidinate)、甲脒化物(formamidinate)、胍化物

(guanidinate)及環戊二烯基之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽；  
(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基化物；(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基鋰化合物；以及(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基格任亞試劑(Grignard reagents)。適宜之烷基胺係單-、二-及三-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基胺，較佳係單-、二-及三-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基胺，更佳係三-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基胺。特佳之烷基胺係三甲胺、三乙胺及三丙胺。適宜之烷基磷係單-、二-及三-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基磷，較佳係單-、二-及三-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基磷，更佳係三-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基磷。特佳之烷基磷係三甲基磷、三乙基磷及三丙基磷。 $\beta$ -二酮化物、脘化物、甲脘化物、胍化物及環戊二烯基之鹽係藉由使相應之 $\beta$ -二酮化物、脘化物、甲脘化物、胍化物及環戊二烯與適宜之鹼如氫化鈉反應而容易地製備。較佳係此等鹽為鹼金屬鹽。適宜之脘及甲脘係美國專利第 2006/0141155 號及第 2008/0305260 號中揭露者。較佳之環戊二烯類係環戊二烯、甲基環戊二烯及五甲基環戊二烯。彼等該技術領域該技術領域中具通常知識者應明了該第一反應物與該第二反應物不同。

較佳係該第二反應物係選自烷基胺、烷基磷及上揭之式(II)化合物。再佳係該第二反應物係選自三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基胺、三(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基磷及上揭之式(II)化合物，其中，M<sup>2</sup>係選自銦及鎳，以及，其中，Y<sup>1</sup>係選自氯及溴。

該第一反應物與第二反應物，此等反應物中之任一者視需要處於有機溶劑中，係輸送至該反應器單元之接觸區域中，並使之歷經提供該等反應物受控混合的條件。反應物之受控混合容許對導向該有機金屬化合物的整體反應進

行更精確之控制。於本發明之製程中，係藉由控制該等反應物之流動而控制混合。該等反應物係以具有順流及實質上層流之方式引入該反應器的接觸區域。藉由「實質上層流」，其係意指進入該混合區域之反應物流的流動係各具有 $\leq 3500$ ，較佳 $\leq 3000$ ，更佳 $\leq 2500$ ，再更佳 $\leq 2100$ ，又更佳 $\leq 1500$ ，且最佳 $\leq 1000$ 之雷諾數(Reynolds number, Re)。再佳係該第一反應物流與第二反應物流係同心流動。當該等反應物流同心流動時，較佳係中心反應物流具有低於外圍反應物流之Re。該第一反應物與第二反應物於該等反應物流之介面反應。這提供極受控制之反應速度，以形成該有機金屬化合物，尤其是對放熱反應而言。該受控之反應容許以更高之整體產率生成有機金屬化合物，且反應之副產物的量得以降低。

一旦該第一反應物與第二反應物混合，所得反應混合物流係歷經足以使得該等反應物反應以形成所欲之有機金屬化合物條件。此等條件係熟識該技術領域者所習知者，且可包括加熱、冷卻或其組合。對於放熱反應，為了控制反應之速率，該反應器單元之熱轉移區域應含有冷卻單元。對於吸熱反應，該熱轉移區域應含有加熱單元。藉由控制反應物與該反應器單元內之居停時間來控制反應時間。

反應之後，反應混合物流此時包括所生成之有機金屬化合物、任何未反應之第一及第二反應物、反應副產物及任何所使用之有機溶劑，該反應混合物流透過該熱轉移區域之出口離開該反應器單元。典型地，於任何純化步驟之

前，該有機金屬化合物係以 $\geq 70\%$ 之產率獲得之。較佳地，該有機金屬化合物係以 $\geq 90\%$ ，更佳 $\geq 95\%$ ，再更佳 $\geq 97\%$ ，甚至更佳 $\geq 98\%$ 之產率獲得。

所生成之有機金屬化合物、未反應之第一及第二反應物、反應副產物及任何有機溶劑係自該反應器單元之出口輸送至分離單元。該分離單元可採用純化該有機金屬化合物用之任何傳統技術，包括，舉例而言，結晶、蒸餾或昇華。此等分離技術係該技術領域中習知者。較佳地，該有機金屬化合物係以 $\geq 95\%$ ，更佳 $\geq 97\%$ ，再更佳 $\geq 98\%$ ，又更佳 $\geq 99\%$ ，甚至更佳 $\geq 99.99\%$ ，且最佳 $\geq 99.9999\%$ 之純度獲得。

本發明之連續製程係適用於製備寬範圍之有機金屬化合物。較佳之有機金屬化合物係該等具式  $R^4_e M^m X_{m-e} L^1$  (式 III) 者，其中，各  $R^4$  係獨立為  $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_2-C_{20})$  烯基、 $(C_2-C_{20})$  炔基、 $(C_5-C_{20})$  芳基、 $(C_5-C_{20})$  芳基  $(C_1-C_{10})$  烷基、 $(C_1-C_{20})$  烷氧基、 $(C_2-C_{10})$  烷氧羰基、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、磷基及二價配位子；各  $X$  係獨立為  $H$ 、 $R^4$ 、氰基及鹵素； $L^1$  係中性配位子； $e$  係  $R^4$  基之價數且係  $\geq 1$  之整數；以及， $m$  係  $M$  之價數。該「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，該胺基係  $-NH_2$ 、 $(C_1-C_6)$  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。「磷基」係包括  $-PH_2$ 、 $(C_1-C_{12})$  烷基磷基及二  $(C_1-C_{12})$  烷基磷基，較佳係包括  $-PH_2$ 、 $(C_1-C_6)$  烷基磷基及二  $(C_1-C_6)$  烷基磷基，更佳係包括  $-PH_2$ 、 $(C_1-C_4)$  烷基磷基及二  $(C_1-C_4)$

烷基膦基。上述  $R^4$  基可視需要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，來替換一個或多個氫原子而經取代。舉例而言，當  $R^4$  為  $(C_1-C_{20})$  烷基時，該基團可於該烷基鏈內含有羰基。適宜之二價配位子係包括，而非限於， $\beta$ -二酮化物、脘化物、甲脘化物、磷脘化物、胍化物、 $\beta$ -二酮亞胺化物、雙環脘化物及雙環胍化物。較佳之二價配位子係包括  $\beta$ -二酮化物、脘化物、甲脘化物、磷脘化物 (phosphoamidinate) 及胍化物。依據特定之金屬原子，式 III 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)。此等中性配位子不承載整體電荷。中性配位子係包括，而非限於，CO、NO、氮、胺、醚、膦、烷基膦、芳基膦、腓、烯烴、二烯、三烯烴、炔烴及芳族化合物。本發明係欲涵蓋式 III 之有機金屬化合物與胺或膦如三級胺或三級膦之加成物。

較佳地，於式 III 中，每一個  $R^4$  基團係獨立選自  $(C_1-C_{10})$  烷基、 $(C_2-C_{10})$  烯基、 $(C_2-C_{10})$  炔基、 $(C_5-C_{15})$  芳基、 $(C_5-C_{10})$  芳基  $(C_1-C_6)$  烷基、 $(C_1-C_{10})$  烷氧基、 $(C_2-C_{10})$  烷氧羰基、胺基、 $(C_1-C_6)$  烷基胺基  $(C_1-C_6)$  烷基、二  $(C_1-C_6)$  烷基胺基  $(C_1-C_6)$  烷基、膦基及二價配位子；更佳係  $(C_1-C_6)$  烷基、 $(C_2-C_6)$  烯基、 $(C_2-C_6)$  炔基、 $(C_5-C_{10})$  芳基、 $(C_5-C_8)$  芳基  $(C_1-C_6)$  烷基、 $(C_1-C_6)$  烷氧基、 $(C_2-C_6)$  烷氧羰基、胺基、 $(C_1-C_4)$  烷基胺基  $(C_1-C_6)$  烷基、二  $(C_1-C_4)$  烷基胺基  $(C_1-C_6)$  烷基、膦基及二價配位子。再佳係各  $R^4$  係獨立選自  $(C_1-C_5)$  烷基、 $(C_2-C_3)$  烯基、 $(C_2-C_3)$  炔基、 $(C_5-C_8)$  芳基、 $(C_5-C_8)$  芳基  $(C_1-C_4)$  烷基、 $(C_1-C_5)$

烷氧基、(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)烷氧羰基、胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)  
 烷基、二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、磷基及二價配位  
 子，再更佳係(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)烯基、(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>)芳基、(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)  
 烷氧基、胺基、(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、二(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷  
 基胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基、磷基及二價配位子。

較佳之有機金屬化合物係具有式(IV)之結構



其中，各 R<sup>5</sup> 係獨立選自 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) 烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) 烯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)  
 烷基胺基 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) 烷基、二 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基胺基 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) 烷基、  
 (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) 芳基、-NH<sub>2</sub>、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基胺基及二 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基胺基；  
 各 X<sup>2</sup> 係獨立選自 H、鹵素、(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷氧基及 R<sup>5</sup>；M<sup>3</sup> 係第 2  
 族、第 4 族或第 13 族金屬；x 係 R<sup>5</sup> 基之價數且係整數；p  
 係 M<sup>3</sup> 之價數；以及，1 ≤ x ≤ p。本發明係欲涵蓋式 II 之有機  
 金屬化合物與胺或磷如三級胺或三級磷之加成物。較佳係  
 反 R<sup>5</sup> 係獨立選自 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) 烯基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) 芳基、  
 -NH<sub>2</sub>、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基胺基及二 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基胺基；更佳係 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)  
 烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>) 芳基、-NH<sub>2</sub>、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基胺基及二 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷  
 基胺基。R<sup>1</sup> 之例示性基團係包括，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、苯基、  
 環戊二烯基、甲基環戊二烯基、五甲基環戊二烯基、甲基  
 胺基、二甲基胺基及乙基甲基胺基。當 X<sup>2</sup> 為鹵素時，較佳  
 係氯及溴，更佳係氯。當 M<sup>3</sup> 為第 2 族金屬時，x 為 1 或 2。

當  $M^3$  為第 4 族金屬， $x$  為 1、2、3 或 4。當  $M^3$  為第 13 族金屬時， $x$  為 1、2 或 3。 $M^3$  較佳係鎂、銦、鉛、鋁、銻或錫，且更佳係鋁、銻或錫。

例示性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；二烷基鹵銻化合物，如氯化二甲基銻；烷基二鹵銻化合物，如二氯化甲基銻；環戊二烯基銻；三烷基銻-三烷基磷加成物，如三甲基銻-三甲基磷加成物；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、二甲基第三丁基錫、二甲基新戊基錫及甲基乙基異丙基錫；三烷基錫-胺加成物；三烷基錫-磷加成物；烷基二鹵錫化合物，如二氯化甲基錫、二氯化乙基錫及二溴化甲基錫；二烷基鹵錫化合物，如氯化二甲基錫及氯化二乙基錫；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；二烷基鹵鋁化合物，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；金屬二烷基醯胺基化合物，如肆(乙基甲基胺基)銦及肆(乙基甲基胺基)鉛；金屬  $\beta$ -二酮化物，如銦、銦、鉍及鈦之  $\beta$ -二酮化物；

以及金屬脘化物，如銅、鋁、鈉及鈷之脘化物。舉例而言，可使用諸如美國專利第 5,756,786 號、第 6,680,397 號及第 6,770,769 號中所揭示之反應物製備第 13 族有機金屬化合物。可使用諸如美國專利第 7,638,645 號及第 7,816,550 號中揭示之反應物製備金屬脘化物化合物。

藉由本發明之製程製備之有機金屬化合物可用於各種需要高純度有機金屬化合物的應用中，如某些催化劑應用及電子裝置如發光二極體之製造中。本發明之有機金屬化合物亦可用作製備其他有機金屬化合物之中間體。

### 實施例 1

下表例示性說明根據本發明之製程生成之各種有機金屬化合物。對於需要或可視需要使用之適宜有機溶劑者，適當之溶劑係列述。

化合物	第一反應物	第二反應物	溶劑
TDMAHf	HfCl <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NLi	均三甲苯或均四甲苯
TDMAZr	ZrCl <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NLi	均三甲苯或均四甲苯
TEMAHf	HfCl <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )NLi	均三甲苯或均四甲苯
TEMAZr	ZrCl <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )NLi	均三甲苯或均四甲苯
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> InCl	InCl <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al	角鯊烷或均三甲苯
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga	GaCl <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al	甲苯或均三甲苯
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> In	InCl <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al	角鯊烷或均三甲苯
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ga	GaCl <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Al	甲苯或 LAB
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> In	InCl <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Al	角鯊烷或均三甲苯
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GaCl	GaCl <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Al	甲苯或 LAB

縮寫係具有下列意義：LAB=直鏈烷基苯；TDMA=肆(二甲基胺基)或[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>4</sub>；以及，TEMA=肆(乙基甲基胺基)或[(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)N]<sub>4</sub>

### 實施例 2

將主要為液體流之 TMA 作為第一反應物於 200 至 300 kPa、10 至 30°C 之溫度以及 10 至 20 單元/小時之流速饋入具有接觸區域多個熱轉移區域以及複數個混合區域之反應器中，該接觸區域係具有第一入口及第二入口，並將主要為液體流之三丙基胺(TPA)作為第二反應物亦於 200 至 300 kPa 及 10 至 30°C 之溫度、20 至 40 單元/小時之流速饋入反應器入口之層流環境中。該等流速係設定為控制 TPA 莫耳過量，亦即 TPA 與 TMA 之莫耳比略超過 1/1。兩種反應物流係運輸至具有同心且實質上層流流動之反應器的混合區域。每種進入該混合區域之反應物流的雷諾數係 $\leq 1000$ 。該等反應物流於該反應器中之總居停時間係 $> 20$  秒。當離開該反應器時，該產物(TMA-TPA 加成物)流係輸送至分離單元以移除雜質。該反應器係大部份連續地操作超過 24 小時，僅有幾次短暫中斷，獲得 $>450\text{kg}$  之材質的產量。

### 實施例 3

將主要為液體流之來自實施例 2 的 TMA-TPA 加成物作為第一反應物於 200 至 300 kPa 之壓力、40 至 60°C 之溫度以及 20 至 40 單元/小時之流速，及主要為液體流之溶解於芳烴溶劑中的氯化鎂作為第二反應物於 2 至 10°C 之溫度、200 至 300 kPa 之壓力以及 20 至 40 單元/小時之流速饋入與實施例 2 中使用者類似的反應器中，以將鋁與鎂金屬之莫耳比維持為大於 1/1。該反應器之熱轉移區域將該反應器出口溫度維持於 85 至 100°C。該反應器係大部份連續地操作超過 24 小時，於此時間內，產物(三甲基鎂或 TMG)係

於分離單元內連續純化，生成超過 100 kg 之高純度 TMG，整體產率為 >85%。

#### 實施例 4

重複實施例 3 之過程，純化之後的整體產率為 > 90%。

#### 實施例 5

重複實施例 2 之過程，但使用三乙基鋁作為該第一反應物以生成三乙基鋁-TPA 加成物。

#### 實施例 6

重複實施例 3 之過程，但使用來自實施例 5 之三乙基鋁-TPA 加成物作為該第一反應物以生成三乙基鎂。

#### 實施例 7

重複實施例 3 之過程，但使用溶解於均三甲苯中之二甲基醯胺鋰作為該第一反應物且使用溶解於均三甲苯中之四氯化鉛作為第二反應物，以生成肆(二甲基胺基)鉛。

#### 實施例 8

重複實施例 7 之過程，但使用四氯化銻替代四氯化鉛，以生成肆(二甲基胺基)銻。

#### 實施例 9

重複實施例 7 之過程，但使用溶解於均三甲苯中之乙基甲基醯胺鋰作為該第一反應物，以生成肆(乙基甲基胺基)鉛。

#### 【圖式簡單說明】

第 1 圖係適用於本發明之製程之設備的示意圖。

第 2A 圖至第 2F 圖係適用於本發明之製程之適用設備

的適宜接觸區域入口的橫截面示意圖。

【主要元件符號說明】

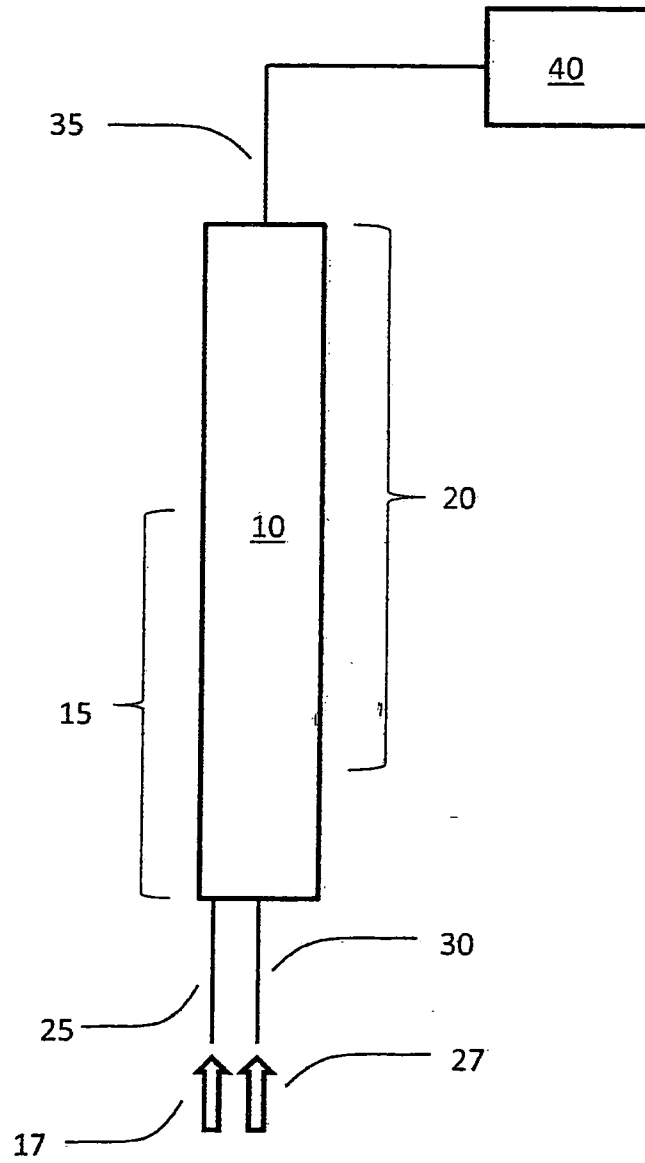
10	反應器
11	隔板
15	接觸區域
17	第一反應物流
20	熱轉移區域
25	第一入口
27	第二反應物流
30	第二入口
35	出口
40	分離單元

## 七、申請專利範圍：

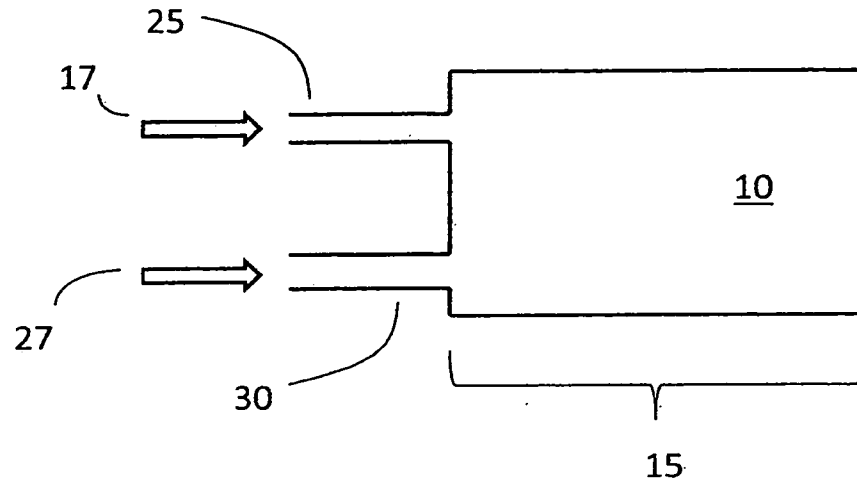
1. 一種製備有機金屬化合物的連續方法，係包含：
  - (a) 提供包含反應器單元之設備，該反應器單元係包含接觸區域及熱轉移區域；
  - (b) 將第一反應物流及第二反應物流連續輸送至該接觸區域，以形成反應混合物流，其中，該第一反應物流係與該第二反應物流順流，且實質上具有層流，以及，其中，該第一反應物係含金屬之化合物；
  - (c) 使得該反應混合物流形成有機金屬化合物產物流；
  - (d) 控制該產物流於該熱轉移區域中之溫度及壓力，而將該有機金屬化合物之主要部份維持為液相；以及
  - (e) 將該產物流運輸至分離單元，以分離該有機金屬化合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該有機金屬化合物係以 $\geq 70\%$ 產率獲得。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中，該有機金屬化合物係以 $\geq 90\%$ 產率獲得。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該第二反應物係含金屬。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該第一反應物係包含第 13 族金屬。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該設備係包含複數個反應器單元。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中，第二反應器單元係處於該反應器單元之後。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，進一步包含複數個熱轉移區域。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該第一反應物及第二反應物兩者皆係氣相、液相或其組合。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，輸送至該接觸區域之該第一反應物及第二反應物各係具有  $\leq 3500$  之雷諾數。
11. 一種用於連續製造有機金屬化合物之設備，係包含：(a) 第一反應物流之源，其中，該第一反應物係包含金屬；(b) 第二反應物流之源；(c) 用於以具有順流及實質上層流之方式引入該反應物流至層流接觸區域之手段；以及，(d) 熱轉移區域。

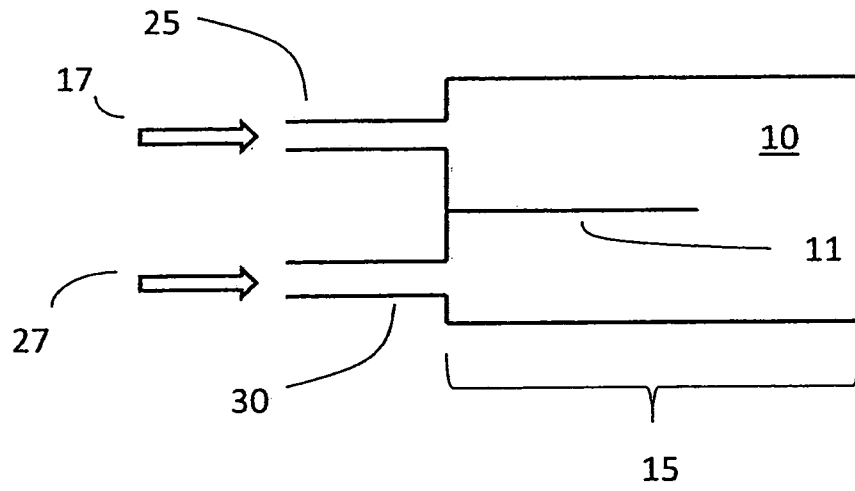
八、圖式：



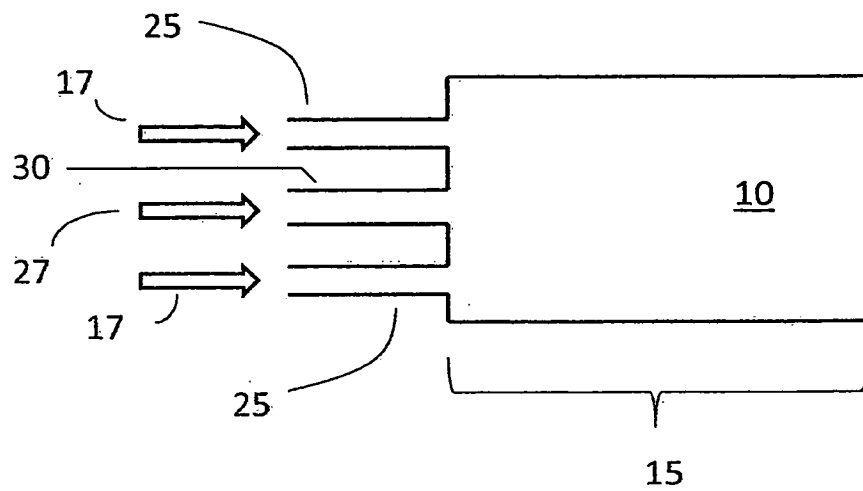
第1圖



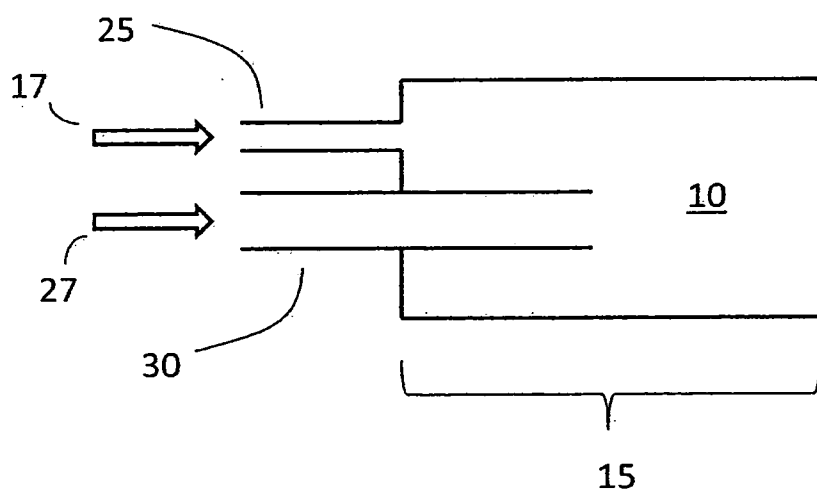
第2A圖



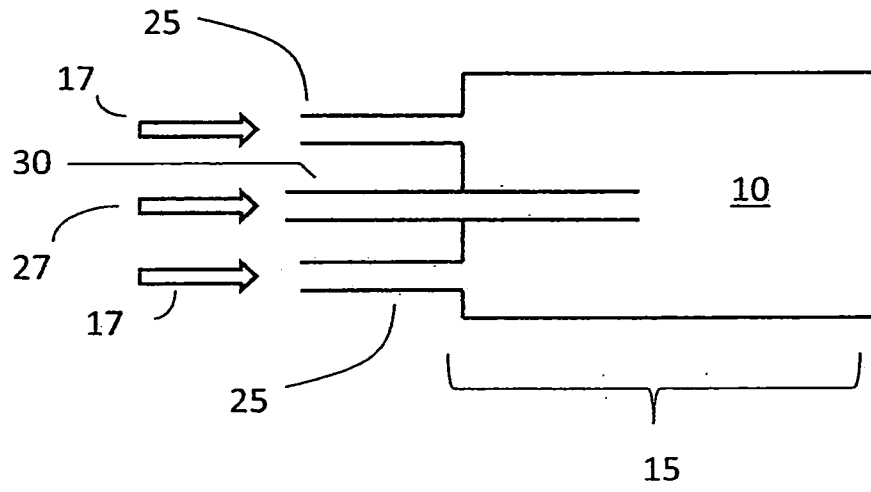
第2B圖



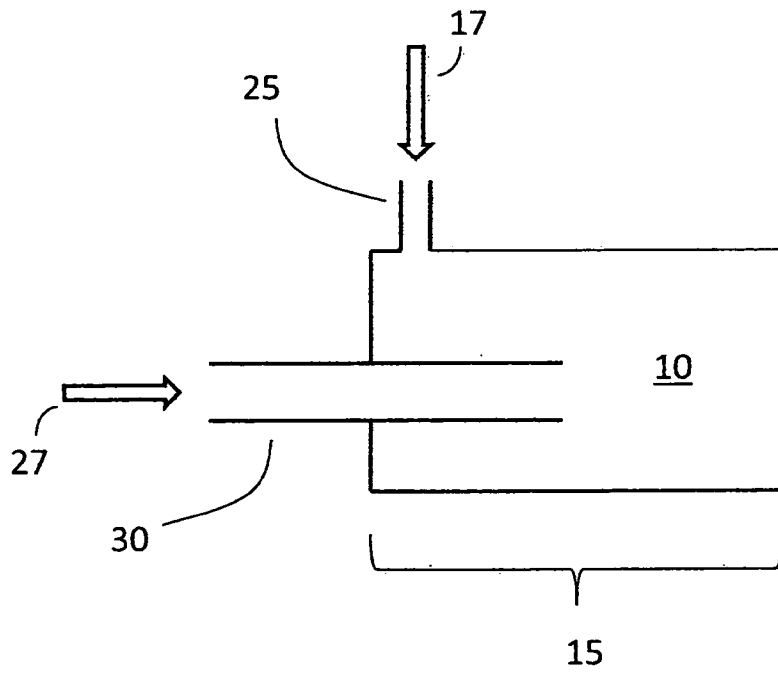
第2C圖



第2D圖



第2E圖



第2F圖