



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111032667 B

(45) 授权公告日 2024.05.17

(21) 申请号 201880050021.0

(22) 申请日 2018.07.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111032667 A

(43) 申请公布日 2020.04.17

(30) 优先权数据
2975104 2017.08.02 CA(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.02(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2018/050933 2018.07.31(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/023797 EN 2019.02.07

(73) 专利权人 海星化学有限公司

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

(72) 发明人 R·奥德拉 董存海
D·法布里亚克 W·格拉夫(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266
专利代理师 徐迅 崔佳佳(51) Int.Cl.
C07F 7/22 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)
C23F 1/02 (2006.01)(56) 对比文件
US 2017102612 A1, 2017.04.13

审查员 张洁

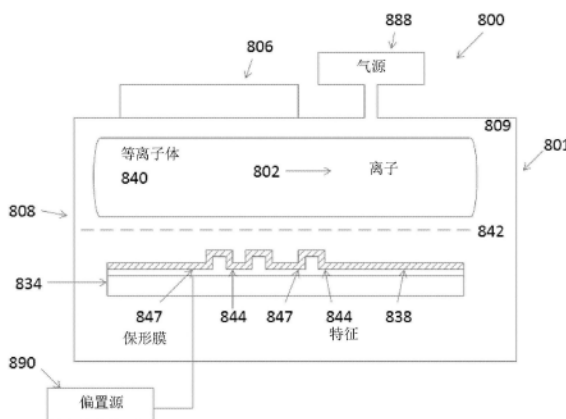
权利要求书1页 说明书11页 附图15页

(54) 发明名称

有机金属化合物和所述有机金属化合物的
纯化

(57) 摘要

本文公开了可用于沉积高纯度氧化锡的有机金属化合物和所述有机金属化合物的纯化。所述化合物沉积的膜表现出高的保形性、高的蚀刻选择性并且是光学透明的。此类化合物为下式的那些化合物： R_x-Sn-A_{4-x} 其中，A选自下组： $(Y_a R'_z)$ 和3至7元含氮杂环基；每个R基团独立地选自下组：具有1至10个碳原子的烷基或芳基；每个R'基团独立地选自下组：具有1至10个碳原子的烷基、酰基或芳基；x是0至4的整数；a是0至1的整数；Y选自下组：N、O、S和P；且当Y为O、S或Y不存在时，z为1；当Y为N或P时，z为2。



1. 一种纯化有机金属化合物的方法, 包括:

A) 在第一阶段中蒸馏式I的有机金属化合物:



其中,

每个R基团独立地选自下组: 具有1至10个碳原子的烷基;

每个R'基团独立地选自下组: 具有1至10个碳原子的烷基;

x是0至3的整数;

i) 将含有第一有机金属化合物的进料以降低的第一压力进料至第一蒸馏空间,

ii) 将第一蒸馏空间加热至第一温度以蒸发一部分进料, 以及

iii) 从第一蒸馏空间移除进料的蒸发部分, 从而形成馏出物;

B) 在至少一个后续阶段中蒸馏来自前一阶段的所述馏出物,

其中, 蒸馏来自前一阶段的所述馏出物包括:

i) 将来自前一阶段的馏出物在降低的后续压力下进料至后续的蒸馏室,

ii) 将所述后续的蒸馏空间加热到后续的温度, 以蒸发一部分来自前一阶段的所述馏出物,

iii) 从所述后续的蒸馏空间中除去来自前一阶段的所述馏出物的蒸发部分, 从而形成后续的馏出物; 和

C) 从后续的阶段的最后阶段中移除最终馏出物,

其中, 步骤A) 和B) 共进行2至20级以将金属污染降低至<1ppm。

2. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 步骤A) 和B) 共需要2至20级以将金属污染降低至<100ppb。

3. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 在每个后续阶段中, 所述蒸馏空间具有的后续压力低于先前阶段中的后续压力。

4. 如权利要求3所述的方法, 其特征在于, 在每个后续阶段中, 后续温度均低于先前阶段中的后续温度。

5. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 在每个阶段中, 所述加热步骤是通过管中的蒸汽进行的, 并且在每个后续阶段中, 所述管中的蒸汽是来自前一阶段的原料或馏出物的蒸发部分。

6. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 每个R基团是独立选择的具有1至4个碳原子的烷基。

7. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 每个R'基团代表不同的烷基。

8. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 式I的有机金属化合物选自下组: $Me_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $Me_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $t-BuSn(NEtMe)_3$ 、 $t-BuSn(NMe_2)_3$ 、 $i-PrSn(NEtMe)_3$ 、 $n-PrSn(NEtMe)_3$ 、 $EtSn(NEtMe)_3$ 、 $i-BuSn(NEtMe)_3$ 、 $Et_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $Me_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $Sn(NMe_2)_4$ 、 $Sn(NEt_2)_4$ 、 $Sn(NEtMe)_4$ 、 $Bu_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $Et_2Sn(NMe_2)_2$ 和 $Me_2Sn(NEt_2)_2$ 。

9. 如权利要求8的方法, 其特征在于, 式I的有机金属化合物是 $Sn(NMe_2)_4$ 。

有机金属化合物和所述有机金属化合物的纯化

技术领域

[0001] 本公开涉及可用于沉积高纯度氧化锡的有机金属化合物以及此类有机金属化合物的纯化。

[0002] 背景

[0003] 半导体工业正在生产越来越多的具有越来越小的特征尺寸的部件。这种半导体器件的生产揭示了新的设计和制造挑战,必须解决这些挑战才能维持或改善半导体器件的性能。具有高密度、高产量、良好的信号完整性以及合适的功率输出的半导体布线堆叠的生产也提出了挑战。

[0004] 光刻是一种关键的图案转移技术,广泛用于制造各种包含微观结构的电子器件,例如半导体器件和液晶器件。随着器件结构的小型化,必须优化光刻工艺中使用的掩模图案,以将图案准确地转移到下层。

[0005] 为了增强半导体器件的特征密度,多重图案化光刻是为光刻技术开发的一类技术。双重图案化是多重图案化的子集,采用多个掩模和光刻步骤来创建特定级别的半导体器件。利用更紧密的间距和更窄的导线等优点,双重图案化可改变与半导体器件导线和导线质量有关的变量之间的关系,以维持性能。

[0006] 最近,已经报道了一种液浸光刻法,旨在解决行业面临的一些问题。在该方法中,抗蚀剂膜通过具有预定厚度的例如纯水或碳氟惰性液体的液体折射率介质(折射率液体,浸没液)曝光,液体折射率介质至少位于透镜之间的抗蚀剂膜上以及衬底上的抗蚀剂膜上。

[0007] 通过使用液浸光刻法,可以使用安装在现有曝光系统上的透镜以低成本形成具有更高的分辨率和优异的景深的抗蚀剂图案,如此液浸光刻法引起了极大的关注。

[0008] 由于转向了浸没式光刻和多重图案化,因此需要在光致抗蚀剂、BARC和其他传统掩模层上沉积的一类新型的保形沉积材料。这个新的保形沉积层可以行使2个主要功能:

[0009] 1) 它可以充当透明保护层(或“掩模”),以防止浸没式光刻液引起的化学腐蚀。在这种情况下,保形层需要是透明的,并且能够与光刻工艺集成在一起,而不会产生不利的图案化和曝光问题。

[0010] 2) 它可以具有比现有技术 and 传统膜(例如非晶碳(随厚度增加而变得更不透明))更高的蚀刻选择性。例如,多重图案化工艺可能需要较厚的(>10,000Å),因此需要更不透明的非晶碳层,以实现必要的蚀刻保护。为了获得类似的抗蚀刻性,金属氧化物保形膜可以保持透明,同时在等离子体蚀刻过程中保持所需的蚀刻选择性。

[0011] 为了确保、平滑、蚀刻和沉积特性、100%台阶覆盖/保形性要求,需要在这些过程中使用具有高纯度的反应气体。

[0012] 由于在蚀刻期间或在光刻浸没处理期间将膜用作抗蚀剂保护层,因此还要求所产生的膜的纯度高。膜中的杂质会在化学或光学方面产生不良反应,这些不良反应会影响图案质量,并可能影响器件特征的关键尺寸,从而导致集成器件性能下降。

[0013] 由于多种原因,常规抗蚀剂组合物不能总是用于液浸光刻工艺中。例如,在液浸光刻工艺中,抗蚀剂膜在曝光期间直接与折射率液体(浸没液)接触,因此抗蚀剂膜容易受到

液体的侵蚀。适用于液浸光刻工艺的抗蚀剂组合物还必须对曝光光透明。此外,尽管常规抗蚀剂组合物可用于通过空气层曝光的光刻中,但由于液体使得其性质的改变,常规抗蚀剂组合物可能无法在液浸光刻中获得令人满意的图案分辨率。

[0014] 因此,仍然需要能够满足工业上提高要求的改进的透明抗蚀剂保护层。此外,如上所述,需要更高选择性的ALD膜用于多重图案化。

[0015] 概述

[0016] 本文公开了可用于沉积高纯度氧化锡的化合物。使用这种化合物沉积的膜表现出高的保形性、高的蚀刻选择性、高的硬度和模量,并且是光学透明的。

[0017] 化合物包括以下式I的那些:

[0018] R_x-Sn-A_{4-x} 式I

[0019] 其中,

[0020] A选自下组: $(Y_a R'_z)$ 和3至7元含氮杂环基;

[0021] 每个R基团独立地选自下组:具有1至10个碳原子的烷基或芳基;

[0022] 每个R'基团独立地选自下组:具有1至10个碳原子的烷基、酰基或芳基;

[0023] x是0至4的整数;

[0024] a是0至1的整数;

[0025] Y选自下组:N、O、S和P;且

[0026] 当Y为O、S或Y不存在时,z为1;当Y为N或P时,z为2。

[0027] 使用式I化合物允许在低温下进行氧化锡的化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD),并产生由具有低金属杂质、高硬度和高模量,以及超过器件特征和形貌的>99%台阶覆盖率(即高保形性)的高纯度氧化锡组成的膜。

[0028] 还公开了通过多级蒸馏纯化式I化合物。与通过常规方法纯化的化合物相比,这种纯化得到金属杂质含量低得多的所谓“超纯”化合物。与本领域已知的那些相比,在本文公开的方法中使用这种超纯化合物导致膜的性质改善。例如,所述膜可的气密性能改善,金属杂质低以及由此类金属杂质导致的相关的产率损失和长期可靠性故障的改善。多级蒸馏可以采用填充塔、采用塔板的级蒸馏塔、多级蒸馏塔或其他类型的多级蒸馏的形式进行。

[0029] 与多层膜集成技术中使用的传统掩膜和保形层相比,如此生产的氧化锡膜还具有较高的蚀刻选择性,与传统膜(例如无定形碳、掺硼碳等)相比,导致更薄的膜要求。

[0030] 在一个实施方式中,在式I的有机金属化合物中,A选自下组: (NR'_2) 基和3至7元含N杂环基。在一个实施方式中,A是 (NR'_2) 基团。在一个实施方式中,A为3至7元含N的杂环基。在一个实施方式中,A为吡咯烷基。在一个实施方式中, A_{4-x} 是 $(NMe_2)_2$ 或 $(NEtMe)_2$ 。

[0031] 在其他实施方式中,R和R'基团是独立选择的具有1至10个碳原子的烷基。预期每个R和R'基团可以是独立选择的具有1至6个碳原子的烷基。在实施方式中,每个R和R'基团是独立选择的具有1-4个碳原子的烷基。在实施方式中,R和R'独立地选自下组:甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基和正丁基。在实施方式中,R和R'代表不同的烷基。

[0032] 在一个实施方式中,式I化合物选自下组: $Me_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $Me_2Sn(NEtMe)_2$ 、t-BuSn $(NEtMe)_3$ 、i-PrSn $(NEtMe)_3$ 、n-Pr $(NEtMe)_3$ 、EtSn $(NEtMe)_3$ 、i-BuSn $(NEtMe)_3$ 、 $Et_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $Me_2Sn(NEtMe)_2$ 、Sn $(NEtMe)_4$ 、 $Bu_2Sn(NEtMe)_2$ 、 $Et_2Sn(NMe_2)_2$ 、 $Me_2Sn(NEt_2)_2$ 、Sn(吡咯烷基) $_4$ 和 Bu_2Sn (吡咯烷基) $_2$ 。

[0033] 在实施方式中,式I化合物选自下组: $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 、 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_4$ 和 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_2$ 。

[0034] 在实施方式中,式I化合物选自下组: $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 和 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 。

[0035] 在实施方式中,式I化合物为 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 。

[0036] 在实施方式中,提供了一种组合物,其包含任何公开的化合物的有机金属化合物和另一种含Sn的有机金属化合物。另一种有机金属化合物可以是式I化合物。

[0037] 在各种实施方式中,另一种有机金属化合物选自下组: $\text{MeSn}(\text{NMe}_2)_3$ 和 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 。

[0038] 在一个实施方式中,公开了一种使用多级蒸馏来纯化有机金属化合物的方法。在一个实施方式中,需要2至20级以将金属污染降低至 $<1\text{ppm}$ 。在一个实施方式中,需要2至20级以将金属污染降低至 $<100\text{ppb}$ 。在一个实施方式中,需要2至20级以将金属污染降低至 $<10\text{ppb}$ 。在一个实施方式中,需要2至20级以将金属污染降低至 1ppb 或更小。

[0039] 根据以下对优选实施例的详细描述,如附图所示,本发明的前述和其他特征以及本发明的优点将变得更加明显。将会认识到,在不脱离本发明的情况下,本发明能够在各个方面进行修改。因此,附图和说明书本质上应被认为是说明性的,而不是限制性的。

[0040] 附图简要说明

[0041] 图1显示了 $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 的NMR谱图。

[0042] 图2显示了 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 的NMR谱图。

[0043] 图3显示了 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 的NMR谱图。

[0044] 图4显示了 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR谱图。

[0045] 图5显示了 Me_2SnEt_2 的NMR谱图。

[0046] 图6显示了 Me_4Sn 的NMR谱图。

[0047] 图7显示了 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 的NMR谱图。

[0048] 图8显示了 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 的NMR谱图。

[0049] 图9显示了 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR谱图。

[0050] 图10显示了 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 的NMR谱图。

[0051] 图11显示了 $\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_4$ 的NMR谱图。

[0052] 图12显示了 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_2$ 的NMR谱图。

[0053] 图13显示了 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_2$ 的NMR谱图。

[0054] 图14显示了 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR谱图。

[0055] 图15显示了 $\text{tBuSn}(\text{NMe}_2)_3$ 的NMR谱图

[0056] 图16显示了 $(\text{NMe}_2)_4\text{Sn}$ 与乙醇的反应的NMR。

[0057] 图17显示了 $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 与水反应的NMR。

[0058] 图18显示了 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 与甲醇反应的NMR。

[0059] 图19显示了 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 与乙酸反应的NMR。

[0060] 图20显示了 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 与甲醇反应的NMR。

[0061] 图21显示了在 200°C 加热前后 Me_4Sn 的NMR。

[0062] 图22显示了在 200°C 加热之前和之后, $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR。

[0063] 图23显示了在 150°C 加热之前和之后 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR。

[0064] 图24显示了式I的示例性化合物的分解温度。

- [0065] 图25示出了多级蒸馏设备的示意图。
- [0066] 具体实施方式的详细描述
- [0067] 公开了以下式I的有机金属化合物：
- [0068] R_x-Sn-A_{4-x} 式I
- [0069] 其中，
- [0070] A选自下组： $(Y_a R'_z)$ 和3至7元含N杂环基；
- [0071] 每个R基团独立地选自下组：具有1至10个碳原子的烷基或芳基；
- [0072] 每个R'基团独立地选自下组：具有1至10个碳原子的烷基、酰基或芳基；
- [0073] x是0至4的整数；
- [0074] a是0至1的整数；
- [0075] Y选自下组：N、O、S和P；且
- [0076] 当Y为O、S或Y不存在时，z为1；当Y为N或P时，z为2。
- [0077] 式I化合物包括其中R选自下组的那些：具有1至10个碳原子的烷基和芳基。特别的化合物是其中R选自下组的那些：具有1至6个碳原子的烷基和芳基。更特别地是其中R选自下组的那些：具有1至4个碳原子的烷基和芳基。这样的化合物的实例包括其中R是甲基、乙基或丁基的那些。
- [0078] 式I化合物包括其中R'选自下组的那些：具有1至10个碳原子的烷基、酰基和芳基。特别的化合物是其中R'选自下组的那些：具有1-6个碳原子的烷基、酰基和芳基。更特别地是其中R'选自下组的那些：具有1-4个碳原子的烷基、酰基和芳基。这种化合物的实例包括其中R'是甲基、乙基或乙酰基的那些。
- [0079] 式I化合物包括其中Y选自下组的那些：N、O、S和P。特别的化合物是其中Y选自下组的那些：N和O。
- [0080] 式I化合物包括其中x是0至4的整数的那些。在特定的实施方式中，x是1至3的整数。更优选地，x为2。
- [0081] 式I化合物包括其中A为3至7元含氮杂环基的那些，例如叠氮基、吡咯烷基和哌啶基。特别的化合物是其中A是吡咯烷基或哌啶基的那些。
- [0082] 式I化合物包括其中R为烷基且A为 NR'_2 基团，且其中R'为烷基的化合物。特别的化合物是其中R和R'代表不同烷基的化合物。
- [0083] 式I化合物是热稳定的，同时表现出良好的反应性。因此，将化合物输送到沉积室而不会发生分解。(分解会导致沉积膜不均匀)。如本发明的化合物所证明的，良好的稳定性和反应性特征还意味着需要更少的材料被输送至生长室(更少的材料更经济)，并且循环将更快(因为在过程结束时还留在腔室中将要抽走的材料更少)，这意味着可以在更短的时间内沉积较厚的薄膜，从而提高了产量。此外，与本领域方法相比，使用式I化合物可以在低得多的温度(或使用更宽的温度范围)下进行ALD。热稳定性还意味着合成后可以更轻松地纯化材料，并且处理也变得更加容易。
- [0084] 此类化合物可用于封装和保护在液浸光刻中使用的抗蚀剂层(即，充当“掩模”)。因此，本文公开的化合物可用于制造具有适合于在光致抗蚀剂或其他有机掩模层上沉积的性质的透明氧化锡膜，以允许在液体浸没式光刻期间保护下面的层，并且允许制造工业上所需的半导体器件性能改善的器件，例如低缺陷密度、改进的器件可靠性、高器件密度、高

成品率、良好的信号完整性和合适的功率输出。

[0085] 此外,在本文公开的方法中使用式I化合物允许在低温下进行氧化锡的化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD),并产生由金属杂质低, α 发射特性低以及在器件特征和形貌上>99%台阶覆盖率(即高保形性)的高纯度氧化锡组成的膜。

[0086] 式I化合物可以通过本领域已知的方法制备。以下示例说明了此类过程,但并不旨在进行限制。

[0087] 实施例1:Me₃Sn(NMe₂)₂的合成

[0088] 在250mL烧瓶中加入20mL的2.5M丁基锂的己烷溶液和50mL的无水己烷。向溶液中通入Me₂NH气体直至完全反应,并将反应混合物搅拌2h。然后加入10g Me₃SnCl在100mL无水己烷中的溶液,并将混合物搅拌12h。进行过滤以除去固体。减压除去溶剂。通过减压蒸馏将液体产物纯化。NMR确认产物为Me₃SnNMe₂,如图1所示。

[0089] 实施例2:Sn(NMe₂)₄的合成

[0090] 在250mL烧瓶中加入80mL的2.5M丁基锂的己烷溶液和50mL的无水己烷。向溶液中通入Me₂NH气体直至完全反应,并将反应混合物搅拌2h。然后加入13g SnCl₄在100mL无水苯中的溶液,并将混合物回流4h。冷却后,进行过滤以除去固体。减压除去溶剂。通过减压蒸馏将液体产物纯化。NMR确认产物为Sn(NMe₂)₄,如图2所示。

[0091] 实施例3:Me₂Sn(NEtMe)₂的合成

[0092] 在惰性气氛下,向1L圆底烧瓶中加入25.00mL的2.5M丁基锂的己烷溶液和200mL的无水己烷,然后缓慢加入100mL无水己烷配制的5.40mL的HNEtMe。然后将反应混合物在室温搅拌1h。然后将6.70g Me₂SnCl₂在200mL无水苯中的溶液添加到烧瓶中(在冰浴中冷却的同时),并将反应混合物在室温搅拌过夜。在减压下从滤液中除去溶剂。通过在减压下(80℃, 9.8x10⁻²托)下蒸馏分离液体产物。如图3所示,通过NMR光谱确认该产物为Me₂Sn(NEtMe)₂。

[0093] 1) nBuLi+HNEtMe→LiNEtMe+丁烷式II

[0094] 2) Me₂SnCl₂+2LiNEtMe→Me₂Sn(NEtMe)₂+2LiCl式III

[0095] 实施例4:Bu₂Sn(NMe₂)₂的合成

[0096] 在250mL烧瓶中加入24mL的2.5M丁基锂的己烷溶液和100mL的无水己烷。向溶液中通入Me₂NH气体直至完全反应,并将反应混合物搅拌2h。然后加入9.11g Bu₂SnCl₂在100mL无水苯中的溶液,并将混合物搅拌4h。进行过滤以除去固体。减压除去溶剂。通过减压蒸馏将液体产物纯化。NMR确认产物为Bu₂Sn(NMe₂)₂,如图4所示。

[0097] 实施例5:Me₂SnEt₂的合成

[0098] 将6.59g Me₂SnCl₂溶于100mL无水乙醚中,然后在N₂下添加30mL 3M EtMgBr。搅拌4h后,将混合物用0.1MHCl溶液处理,并收集有机层。然后将收集的有机层用饱和NaHCO₃溶液处理,并收集有机层。在N₂下进行蒸馏以除去乙醚。通过减压蒸馏进行纯化。如图5所示, NMR确认产物为Me₂SnEt₂。

[0099] 实施例6:Me₄Sn的合成

[0100] 在N₂下,向23.5g SnCl₄的乙醚溶液中加入150mL 3M MeMgI。搅拌4h后,将混合物用0.1M HCl溶液处理,并收集有机层。然后将收集的有机层用饱和NaHCO₃溶液处理,并收集有机层。进行分馏以除去乙醚。通过减压蒸馏进行纯化。如图6所示, NMR确认产物为Me₄Sn。

[0101] 实施例7:Bu₂Sn(OMe)₂的合成

[0102] 向250mL烧瓶中加入20g Bu_2SnCl_2 和20mL无水甲醇,然后加入在30mL无水甲醇中的7g甲醇钠。将所得混合物回流12h。进行过滤以除去固体。减压除去溶剂。通过减压蒸馏将液体产物纯化。如图7所示,NMR确认产品为 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 。

[0103] 实施例8: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 的合成

[0104] 首先通过将6g乙酸添加到5.4g甲醇钠在30mL无水甲醇中的溶液中来制备乙酸钠。然后将其加入到30g Bu_2SnCl_2 在30mL无水甲醇中的混合物中。将所得混合物回流4h。进行过滤以除去固体。减压除去溶剂。通过减压蒸馏将液体产物纯化。如图8所示,NMR确认产物为 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 。

[0105] 实施例9: $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的合成

[0106] 向1L烧瓶中加入22mL的2.5M丁基锂的己烷溶液和400mL无水己烷。使 Me_2NH 3气体通过溶液,并将反应混合物搅拌1h。然后加入6.71g Et_2SnCl_2 在100mL无水苯中的溶液,并将混合物搅拌4h。进行过滤以除去任何固体产物。在减压下从滤液中除去溶剂。通过减压蒸馏将液体产物纯化。如图9所示,NMR确认产物为 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 。

[0107] 实施例10: $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 的合成

[0108] 在250mL烧瓶中加入24mL的2.5M丁基锂的己烷溶液和50mL的无水己烷,然后添加4.39g的 Et_2NH 。将反应混合物搅拌2h。然后加入6.59g Me_2SnCl_2 在100mL无水乙醚中的溶液,并将混合物搅拌4h。进行过滤以除去固体。减压除去溶剂。通过减压蒸馏将液体产物纯化。如图10所示,NMR确认产物为 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 。

[0109] 实施例11: $\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_4$ 的合成

[0110] 在惰性气氛下,向100mL圆底烧瓶中加入0.5mL $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 和25mL无水己烷,然后逐滴加入1.1mL吡咯烷。在室温下搅拌反应混合物2h后,通过减压蒸馏除去溶剂。通过NMR光谱确认残留在反应烧瓶中的残余物为 $\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_4$,如图11所示。

[0111] 实施例12: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_2$ 的合成

[0112] 在惰性气氛下,向1L圆底烧瓶中加入25mL 2.5M丁基锂的己烷溶液和200mL无水己烷,然后缓慢添加在25mL无水己烷中的5.3mL吡咯烷。然后将反应混合物在室温搅拌1h,然后放入冰浴中。然后将9.46g Bu_2SnCl_2 在50mL无水己烷中的溶液添加到烧瓶中,并将反应混合物在室温搅拌2h。进行过滤以除去任何固体产物。在减压下从滤液中除去溶剂。如图12所示,通过NMR光谱确认该产物为 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_2$ 。

[0113] 实施例13: $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_2$ 的合成

[0114] 在惰性气氛下,向1L圆底烧瓶中装入5.3mL吡咯烷和200mL无水戊烷。将反应烧瓶置于冰浴中后,在剧烈搅拌的同时将25mL的2.5M丁基锂的己烷溶液缓慢加入到反应烧瓶中。然后将反应混合物在室温搅拌1h,然后放回冰浴中。然后将7.7g Et_2SnCl_2 在100mL无水戊烷和20mL无水苯中的溶液加入到烧瓶中,并将反应混合物在室温搅拌过夜。进行过滤以除去任何固体产物。在减压下从滤液中除去溶剂。最终产物通过真空蒸馏纯化。如图13所示,通过NMR光谱确认该产物为 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{吡咯烷基})_2$ 。

[0115] 实施例14: $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的合成

[0116] 在惰性气氛下,向1L烧瓶中加入25mL的2.5M丁基锂己烷溶液和400mL无水己烷。将反应烧瓶置于冰浴中,使 Me_2NH 气体通过溶液,直到获得白色泥状溶液(约15分钟)。之后,将反应混合物在室温搅拌1h。将反应烧瓶再次置于冰浴中,并缓慢加入6.7g Me_2SnCl_2 在100mL

无水苯中的溶液,并将混合物在室温搅拌过夜。进行过滤以除去任何固体产物。在减压下从滤液中除去溶剂。通过减压蒸馏将液体产物纯化。如图14所示,通过NMR光谱确认产物为 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 。

[0117] 实施例15: $\text{tBuSn}(\text{NMe}_2)_3$ 的合成

[0118] $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4 + \text{tBuLi} \rightarrow \text{tBuSn}(\text{NMe}_2)_3 + \text{LiNMe}_2$ 式IV

[0119] 在惰性气氛下,向5L的圆底烧瓶中装入100mL $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 和约3L无水己烷。使用机械搅拌器搅拌混合物,并将其置于 -15°C 的乙二醇浴中。在手套箱中,向1L烧瓶中装入200mL 1.7M叔丁基锂的无水己烷溶液,和约200mL无水己烷。然后将tBuLi溶液缓慢加入反应烧瓶中。将反应混合物在室温搅拌3h。然后停止搅拌,并且将盐从反应混合物中沉淀出来,过夜。将液体注入到另一个5L圆底烧瓶中。通过蒸馏除去溶剂,并通过减压蒸馏(120°C , 6.2×10^{-2} 托)分离出62g最终产物。如图15所示,通过NMR光谱确认产物为 $\text{tBuSn}(\text{NMe}_2)_3$ 。90% $\text{tBuSn}(\text{NMe}_2)_3$ 和10% $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 。

[0120] 类似地,可以通过上述步骤通过使 $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$ 与RLi反应来合成 $\text{RSn}(\text{NEtMe})_3$ 类型的络合物,其中 $\text{R}=\text{Et}, i\text{Pr}, i\text{Bu}, n\text{Pr}$

[0121] $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4 + \text{RLi} \rightarrow \text{RSn}(\text{NEtMe})_3 + \text{LiNEtMe}$ 式V

[0122] 其中 $\text{R}=\text{Et}, i\text{Pr}, i\text{Bu}, n\text{Pr}$

[0123] 实施例16: $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4 + \text{EtLi} \rightarrow \text{EtSn}(\text{NEtMe})_3 + \text{LiNEtMe}$

[0124] 在惰性气氛下,向5L的圆底烧瓶中装入100g的 $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$ 和约2.5L无水己烷。使用机械搅拌器搅拌混合物,并将其置于 -15°C 的乙二醇浴中。在手套箱中,向1L烧瓶中装入655mL的0.5M乙基锂的无水苯溶液,和约200mL无水苯。然后将EtLi溶液缓慢加入到反应烧瓶中。将反应混合物在室温搅拌3h。然后停止搅拌,并且将盐从反应混合物中沉淀出来,过夜。将液体注入到另一个5L圆底烧瓶中。通过蒸馏除去溶剂,并通过减压蒸馏分离出最终产物。

[0125] 实施例17: $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4 + i\text{PrLi} \rightarrow i\text{PrSn}(\text{NEtMe})_3 + \text{LiNEtMe}$

[0126] 在惰性气氛下,向5L的圆底烧瓶中装入100g的 $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$ 和约2.5L无水己烷。使用机械搅拌器搅拌混合物,并将其置于 -15°C 的乙二醇浴中。在手套箱中,向1L烧瓶中装入468mL 0.7 M异丙基锂的无水戊烷溶液,和约200mL无水己烷。然后将iPrLi溶液缓慢加入反应烧瓶中。将反应混合物在室温搅拌3h。然后停止搅拌,并且将盐从反应混合物中沉淀出来,过夜。将液体注入到另一个5L圆底烧瓶中。通过蒸馏除去溶剂,并通过减压蒸馏分离出最终产物。

[0127] 实施例18: $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4 + i\text{BuLi} \rightarrow i\text{BuSn}(\text{NEtMe})_3 + \text{LiNEtMe}$

[0128] 在惰性气氛下,向5L的圆底烧瓶中装入100g的 $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$ 和约3L无水己烷。使用机械搅拌器搅拌混合物,并将其置于 -15°C 的乙二醇浴中。在手套箱中,向1L烧瓶中装入193mL 1.7 M异丁基锂的无水庚烷溶液,和约200mL无水己烷。然后将iBuLi溶液缓慢加入反应烧瓶中。将反应混合物在室温搅拌3h。然后停止搅拌,并且将盐从反应混合物中沉淀出来,过夜。将液体注入到另一个5L圆底烧瓶中。通过蒸馏除去溶剂,并通过减压蒸馏分离出最终产物。

[0129] 实施例19: $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4 + n\text{PrLi} \rightarrow n\text{PrSn}(\text{NEtMe})_3 + \text{LiNEtMe}$

[0130] 在惰性气氛下,向5L的圆底烧瓶中装入100g的 $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$ 和约3L无水己烷。使用

机械搅拌器搅拌混合物,并将其置于-15℃的乙二醇浴中。在手套箱中,向1L烧瓶中装入193mL1.7 M正丙基锂的无水庚烷溶液,和约200mL无水己烷。然后将nPrLi溶液缓慢加入反应烧瓶中。将反应混合物在室温搅拌3h。然后停止搅拌,并且将盐留过夜从反应混合物中沉淀出来。将液体注入到另一个5L圆底烧瓶中。通过蒸馏除去溶剂,并通过减压蒸馏分离出最终产物。

[0131] 实施例20:比较反应性测试

[0132] a)

[0133] • 向 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 添加水。反应自发地发生。透明的 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 变浑浊,形成白色固体。

[0134] • 向 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 中加入无水乙醇。混合物升温,NMR证实-NMe₂基团被-OEt基团完全取代。加入更多的乙醇,并进行NMR以进一步确认反应的完成(图16)。

[0135] b)

[0136] • 向 $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 添加水。NMR表明没有反应发生。将混合物在50℃加热1h。NMR表明发生了反应(图17)。

[0137] • 向 $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 添加无水甲醇。NMR表明没有反应发生。将混合物在50℃加热1h。透明溶液变浑浊。NMR确认反应已经发生。

[0138] c)

[0139] • 向 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 添加水。反应自发地发生。透明 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 变浑浊,形成白色固体。

[0140] • 向 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 添加无水甲醇。NMR表明没有反应发生(图18)。

[0141] d)

[0142] • 向 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 添加水。反应自发地发生。透明 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 变浑浊,形成白色固体。

[0143] • 向 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 添加乙酸。NMR显示一些-OMe基团已被-OAc基团取代(图19)。

[0144] e)

[0145] • 向 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 添加水。反应自发地发生。透明 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 变浑浊,形成白色固体。

[0146] • 向 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 添加甲醇。NMR显示一些-NMe₂基团已被-OMe基团取代(图20)。

[0147] 实施例21:热稳定性测试

[0148] 在密封的玻璃安瓿瓶中进行式I化合物的热稳定性测试,将其在设定温度下加热1h。进行NMR以查看是否存在任何热分解。还使用肉眼检查,以寻找热处理后的固体形成。图21显示了在200℃加热之前和之后 Me_4Sn 的NMR。基于NMR和目测,在200℃加热1h后,没有显著变化。

[0149] 图22显示了在200℃加热之前和之后 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR。基于NMR和目测,在200℃加热1h后,没有显著变化。

[0150] 图23显示了在150℃加热之前和之后 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR。基于NMR和目测,在150℃加热24h后,没有显著变化。

[0151] 图24显示了式I的代表性化合物的分解温度。

[0152] 这些结果证明了式I化合物是热稳定的,表明将化合物输送至沉积室将发生没有观察到的分解发生。

[0153] 多级蒸馏

[0154] 多种形式的多级蒸馏在化学制造工业中是已知的,但是尚未用于纯化包括四甲基锡或其他式I化合物在内的有机金属材料。

[0155] 如图25的示意图所示,多效或多级蒸馏(MED)是常用于海水淡化的蒸馏工艺。它由多个阶段或“效应”组成。(在图25的示意图中,第一阶段在顶部。粉色区域是蒸气,浅蓝色区域是液体进料。绿松石色代表冷凝水。未示出进料如何进入除第一阶段以外的其他阶段,但是应该容易理解。F-进料进、S-加热蒸气进、C-加热蒸气出、W-净化后的物料(冷凝水)出、R-废料出、O-冷却液进、P-冷却液出、VC是最后阶段的冷却器。)在每个阶段,进料都通过管中的蒸汽加热。一些进料蒸发,该蒸汽流入下一阶段的管中,加热并蒸发更多的馏出液。每个阶段基本上都重复使用前一阶段的能量。

[0156] 可以将所述设备看作是一系列由管壁隔开的封闭空间,一端有热源,另一端有散热器。每个空间由两个连通子空间组成,即阶段n的管的外部 and 阶段n+1的管的内部。每个空间的温度和压力都比之前的空间低,并且管壁的温度是每一侧的流体温度之间的中间温度。一个空间中的压力不能与两个子空间的壁的温度保持平衡。它具有中间压力。结果,第一子空间中的压力太低或温度太高,并且进料蒸发。在第二子空间中,压力太高或温度太低,并且蒸汽冷凝。这将蒸发能量从较热的第一子空间携带到较冷的第二子空间。在第二子空间处,能量流通过传导经管壁传向较冷的下一个空间。

[0157] 如下表1所示,与通过常规方法纯化的化合物相比,通过多级蒸馏纯化 SnMe_4 得到的化合物具有明显更低的杂质含量。

[0158]

| 表1: | | | | | |
|-----|-----|-------|-------|------|---------|
| 元素 | 多级 | 单级选项1 | 单级选项2 | 平均单级 | Δ 多级与单级 |
| | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb% 差异 |
| Ag | 5 | 10 | 5 | 7.5 | -33% |
| Al | 5 | 40 | 20 | 30 | -83% |
| As | 50 | 50 | 100 | 75 | -33% |
| Au | 10 | 10 | 5 | 7.5 | 33% |
| B | 40 | 70 | 10 | 40 | 0% |
| Be | 1 | 1 | 5 | 3 | -67% |
| Bi | 1 | 2 | 5 | 3.5 | -71% |
| Ca | 80 | 270 | 100 | 185 | -57% |
| Cd | 1 | 1 | 5 | 3 | -67% |
| Co | 0 | 1 | 5 | 3 | -100% |
| Cr | 2 | 3 | 5 | 4 | -50% |
| Cu | 4 | 12 | 5 | 8.5 | -53% |
| Fe | 11 | 31 | 10 | 20.5 | -46% |
| Hf | 0 | 0 | 5 | 2.5 | -100% |
| K | 30 | 30 | 20 | 25 | 20% |
| Li | 2 | 5 | 50 | 27.5 | -93% |
| Mg | 8 | 35 | 50 | 42.5 | -81% |

[0159]

| | | | | | |
|----|-----|-----|-----|------|------|
| Mn | 0.5 | 0.5 | 5 | 2.75 | -82% |
| Mo | 0.5 | 1.8 | 5 | 3.4 | -85% |
| Na | 200 | 200 | 100 | 150 | 33% |
| Nb | 0.5 | 0.5 | 5 | 2.75 | -82% |
| N | 150 | 150 | 5 | 77.5 | 94% |
| Pb | 0.4 | 2.1 | 2 | 2.05 | -80% |
| Pd | 0.5 | 0.5 | 5 | 2.75 | -82% |
| Ag | 2 | 2 | 5 | 3.5 | -43% |
| Al | 1 | 1 | 5 | 3 | -67% |
| As | 0.5 | 0.5 | 5 | 2.75 | -82% |
| Au | 0.5 | 0.5 | 5 | 2.75 | -82% |
| B | 0.5 | 0.5 | 5 | 2.75 | -82% |
| Be | 20 | 120 | 250 | 185 | -89% |

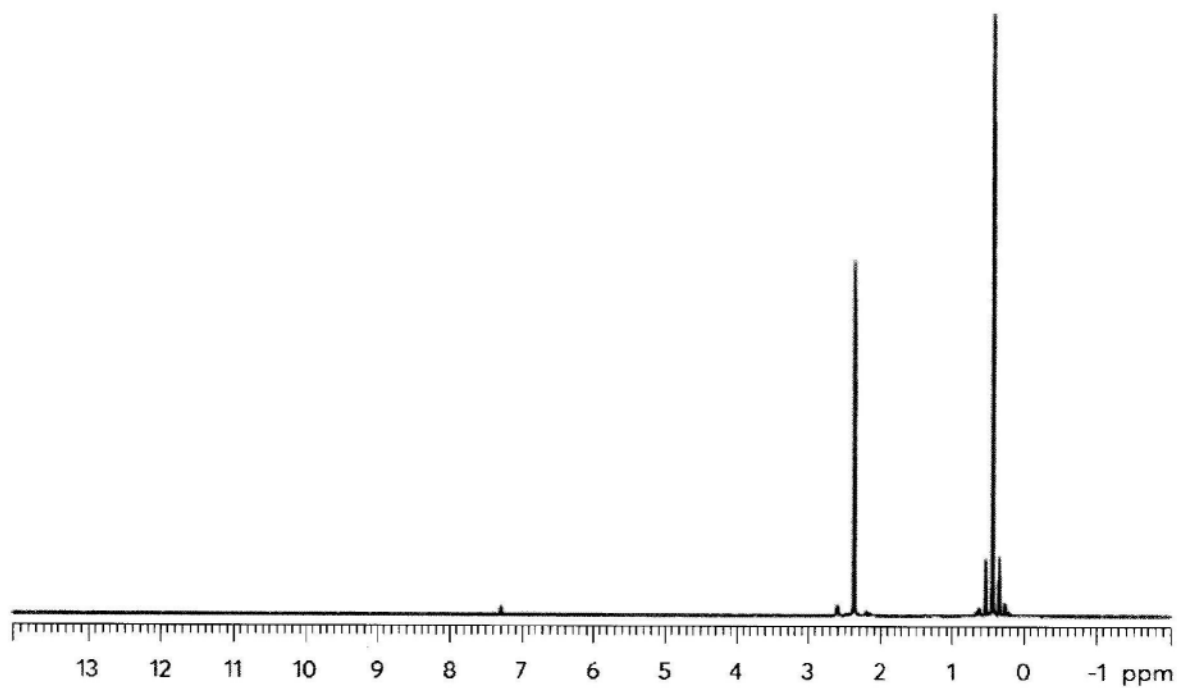
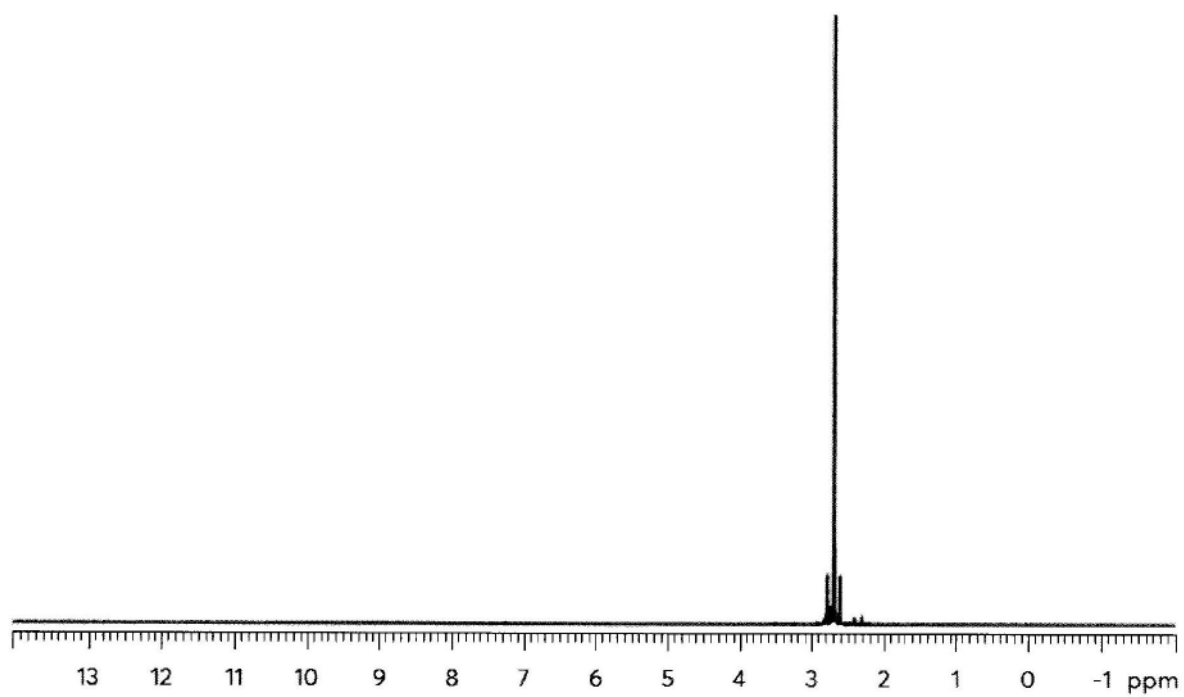
[0160] 在描述本发明的上下文中(特别是在以下权利要求的上下文中)术语“一”,“一个”和“该”以及类似指代的使用应被解释为涵盖单数和复数,除非另有说明或前后矛盾。除非另有说明,否则术语“包含”,“具有”,“包含”和“包括”应解释为开放式术语(即,意思是“包括但不限于”)。术语“连接”应被解释为部分或全部包含在、附接或结合在一起,即使存在某些介入。

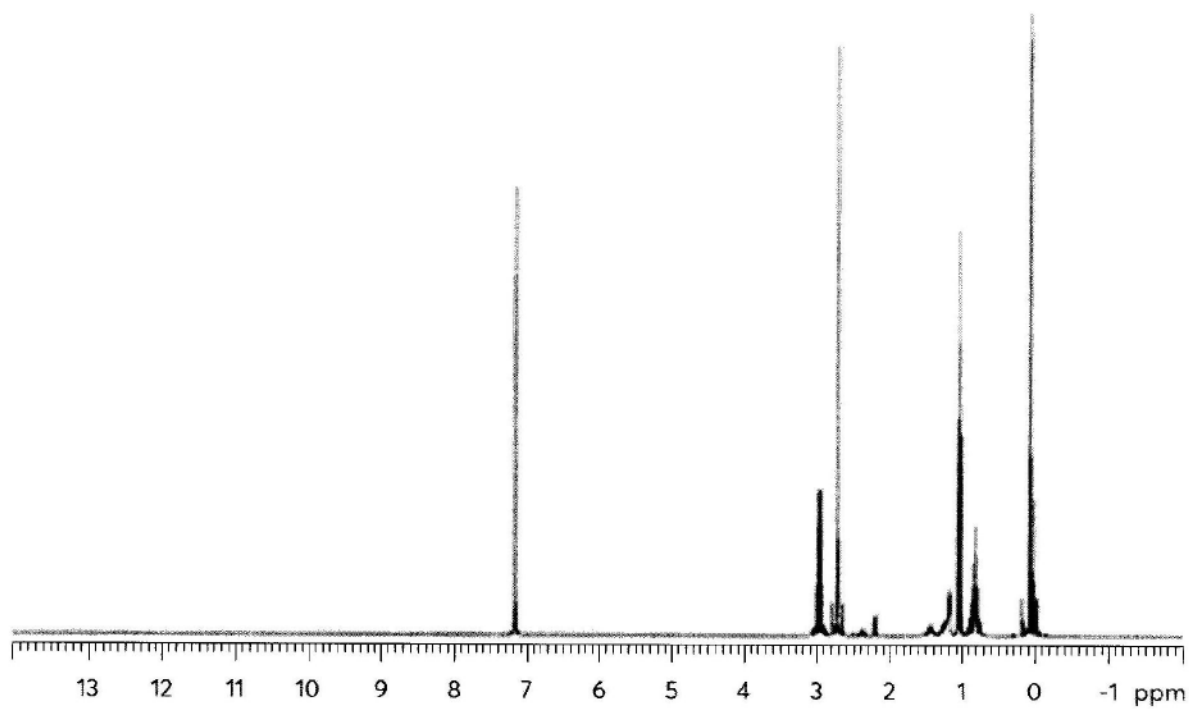
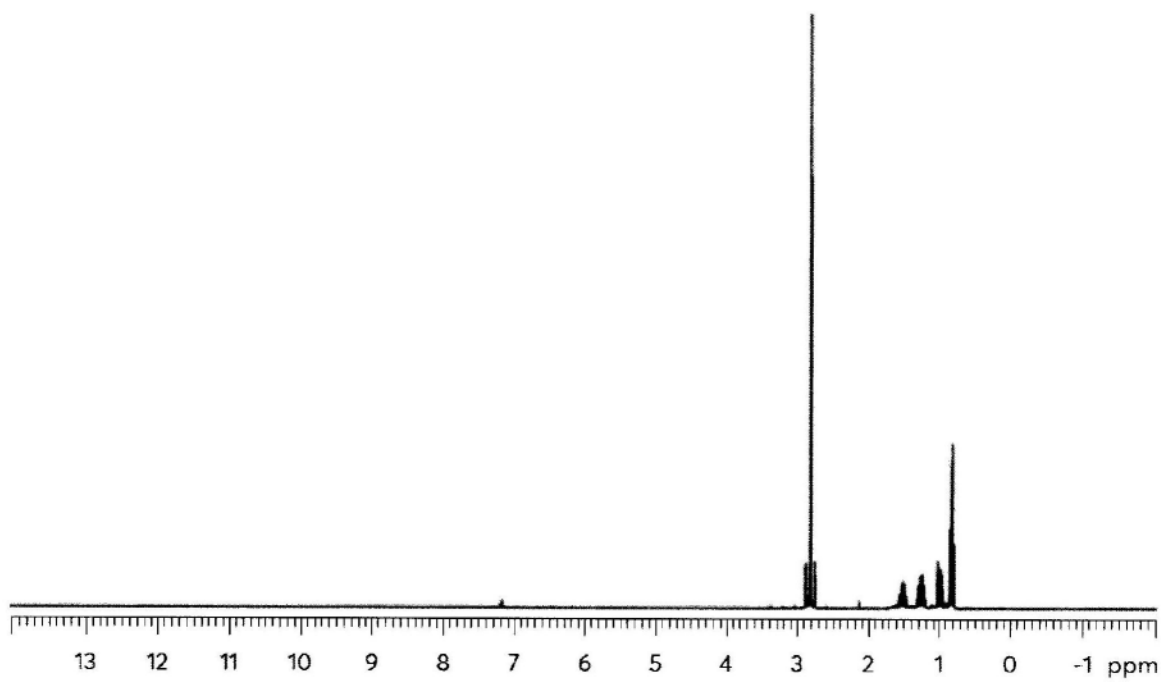
[0161] 除非在此另外指出,否则本文中数值范围的列举仅旨在用作分别指代落入该范围内的每个单独值的简写方法,并且每个单独值都被并入说明书中,如同其在本文中被单独列举一样。

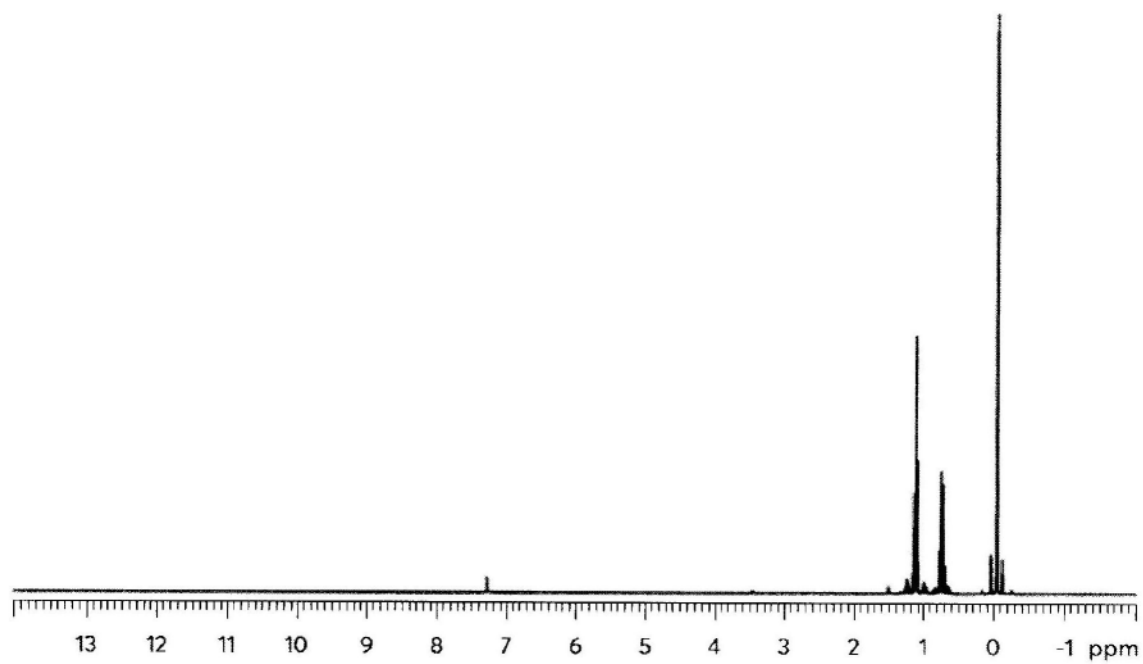
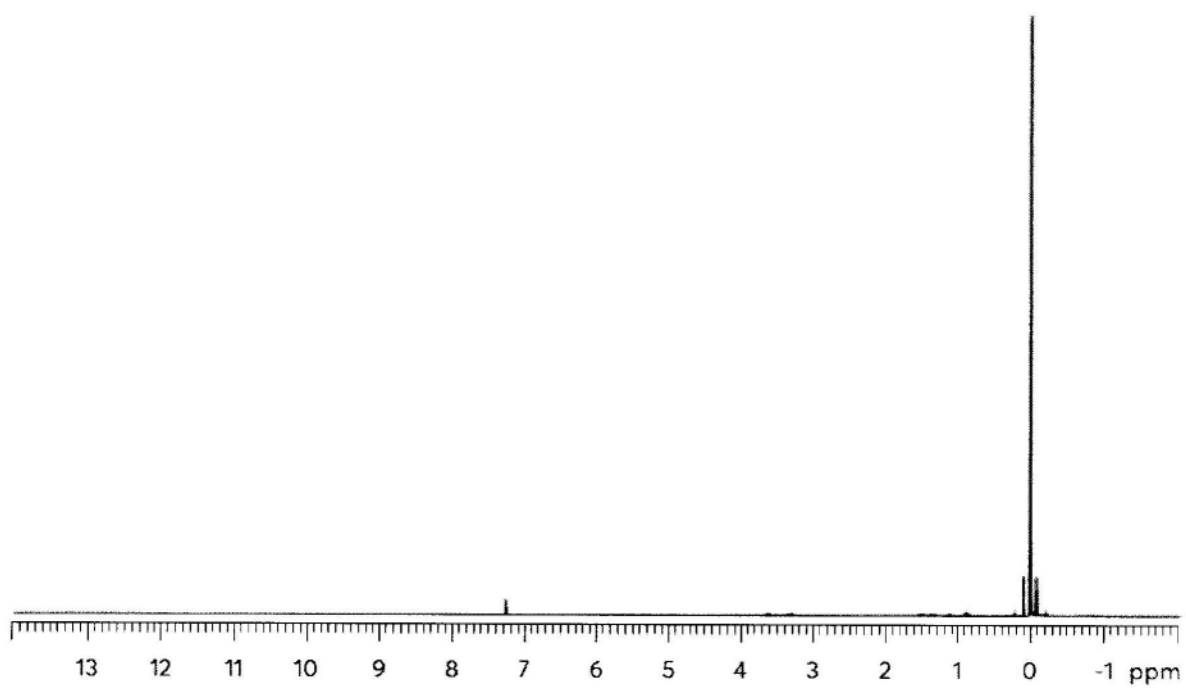
[0162] 除非本文另外指出或与上下文明显矛盾,否则本文描述的所有方法可以以任何合适的顺序执行。除非另外要求,否则本文提供的任何和所有示例或示例性语言(例如“如”)的使用仅旨在更好地阐明本发明的实施例,并且不对本发明的范围施加限制。各种实施例和元件可以根据需要以任何合适的方式互换或组合。

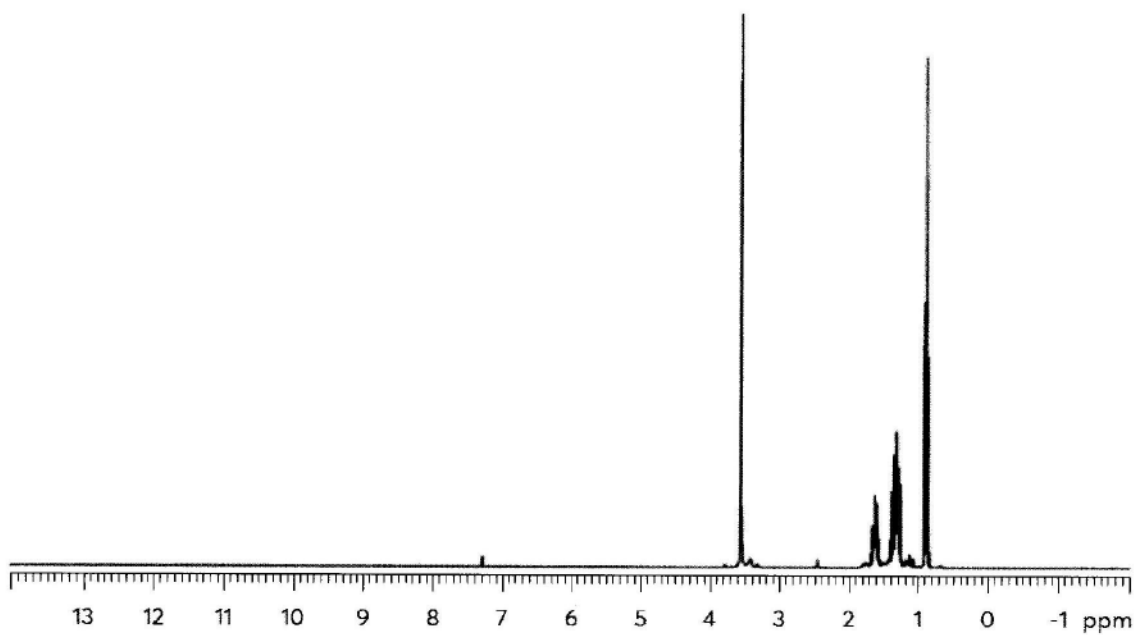
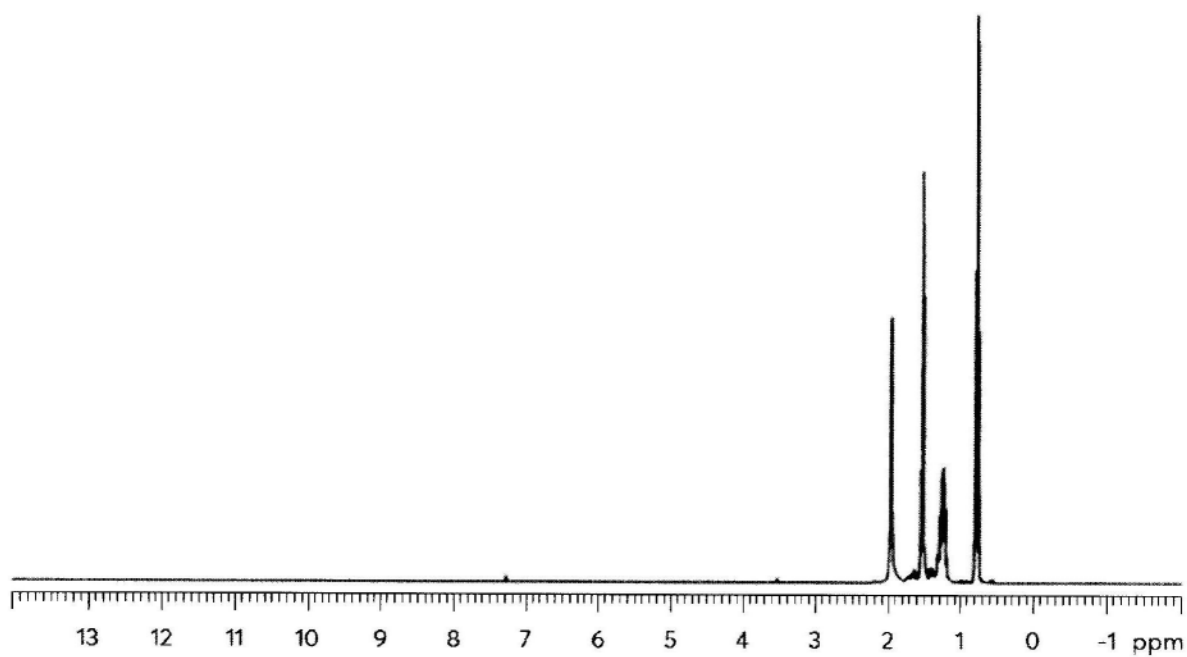
[0163] 说明书中的任何语言都不应解释为指示任何未要求保护的要素对于实施本发明必不可少。

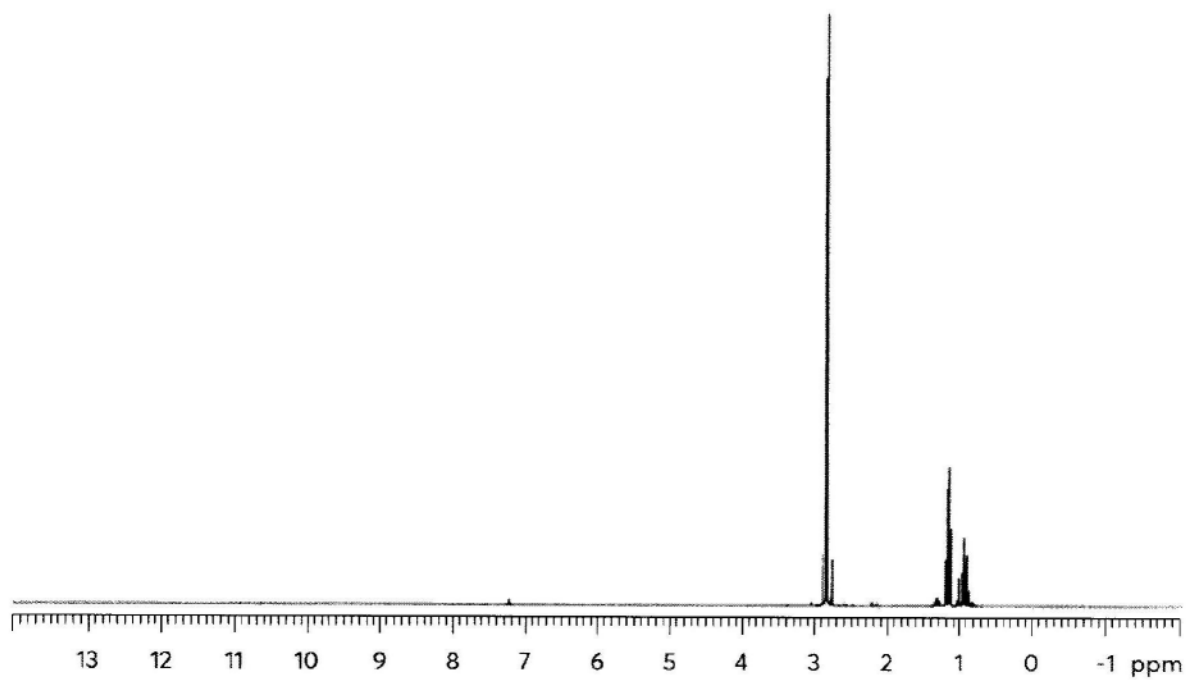
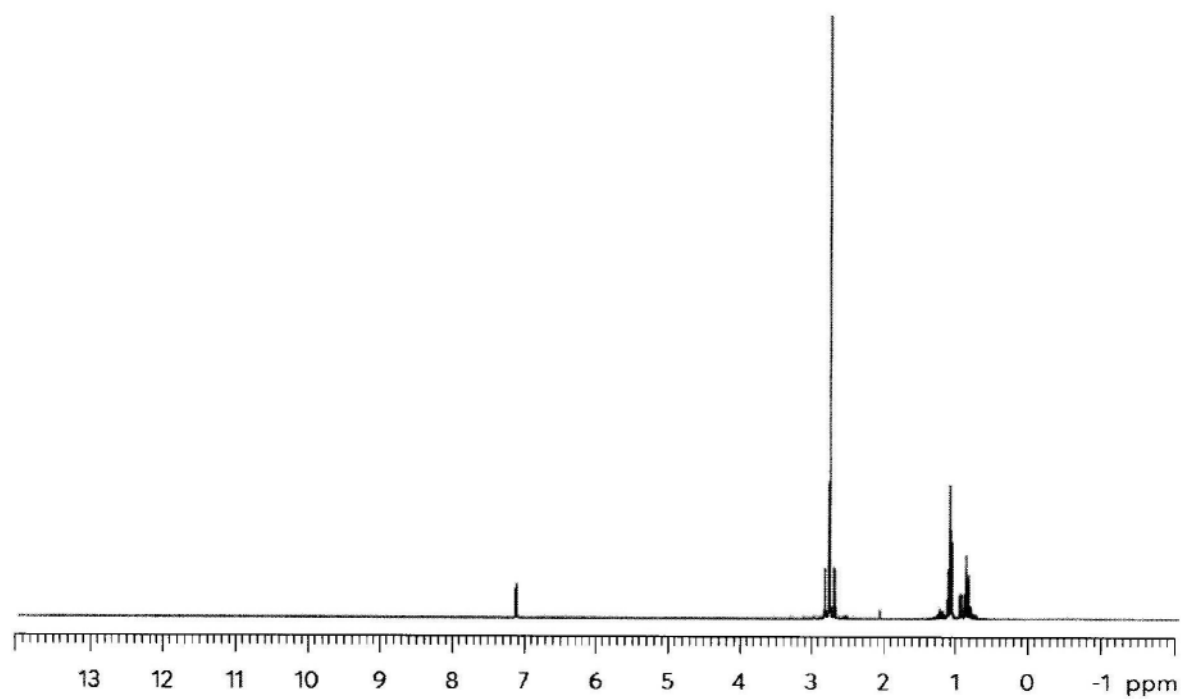
[0164] 对于本领域技术人员将显而易见的是,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以对本发明进行各种修改和变型。无意将本发明限制为所公开的一种或多种特定形式,而是相反,其意图是涵盖落入如所附权利要求书所限定的本发明的精神和范围内的所有修改、替代构造和等同物。因此,本发明意图涵盖本发明的修改和变型,只要它们落入所附权利要求及其等同物的范围内。

图1: $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 的NMR谱图图2: $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 的NMR谱图

图3: $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 的NMR图4: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR

图5: Me_2SnEt_2 的NMR图6: Me_4Sn 的NMR

图7: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 的NMR图8: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 的NMR

图9. $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR图10. $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 的NMR

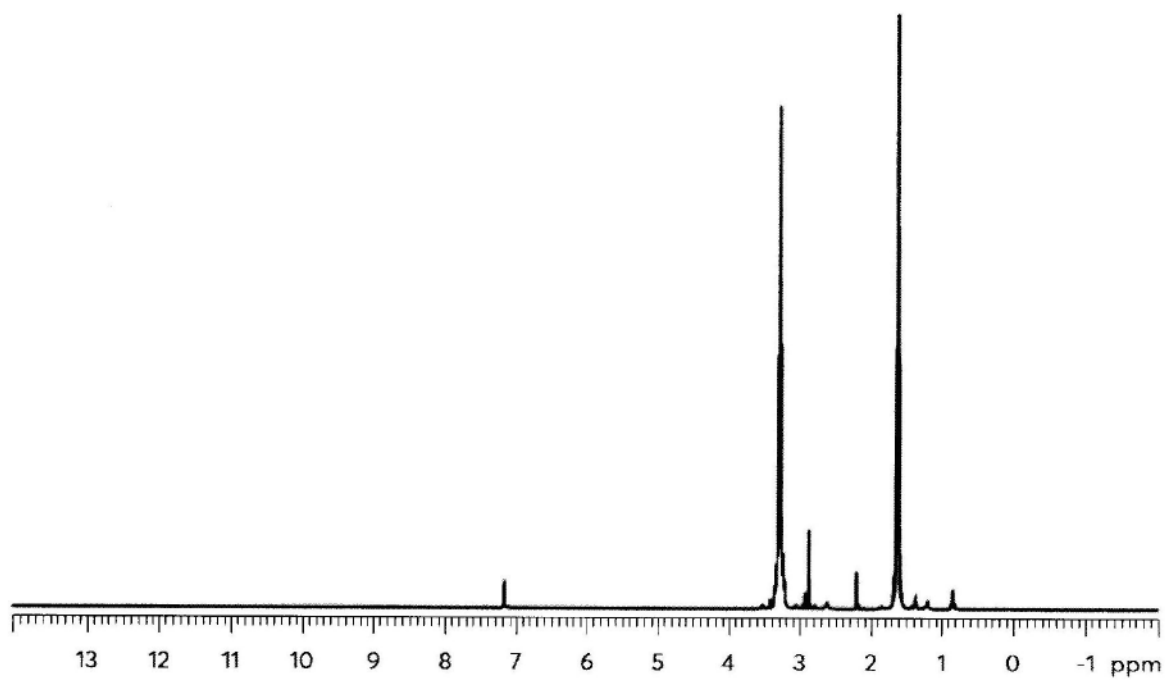
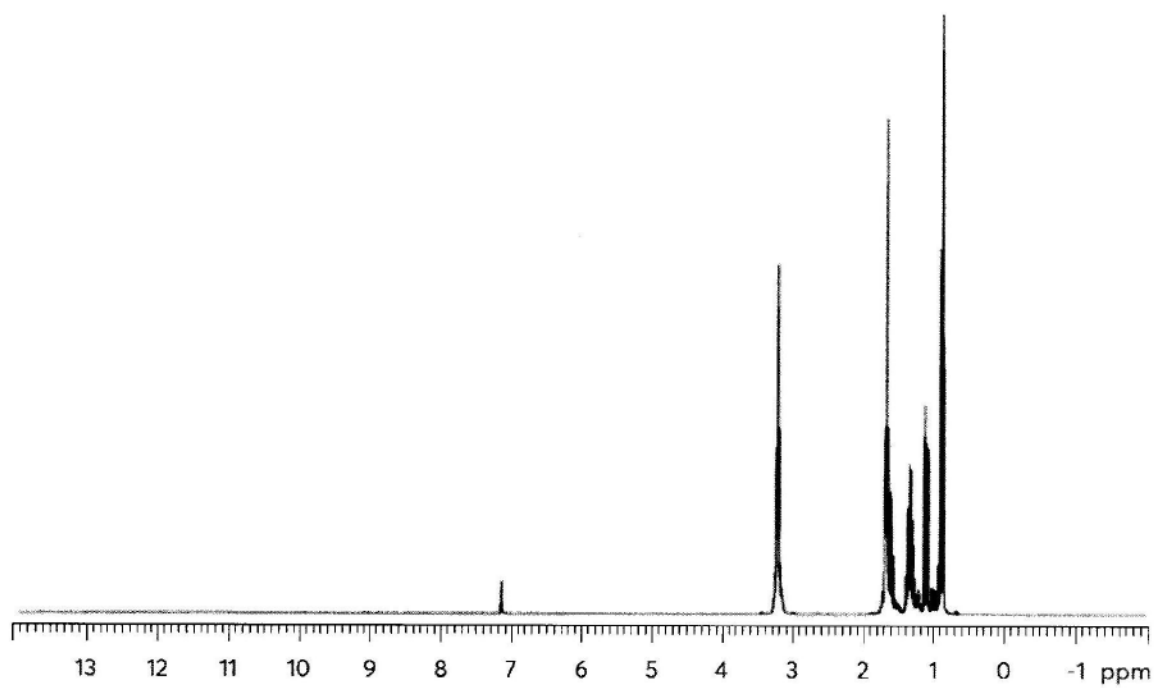
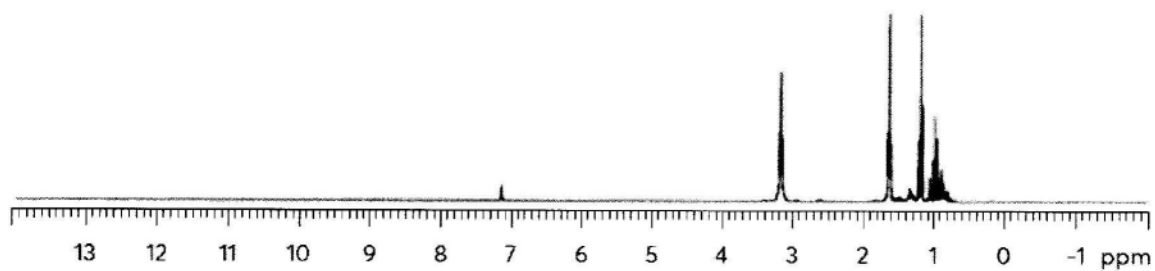
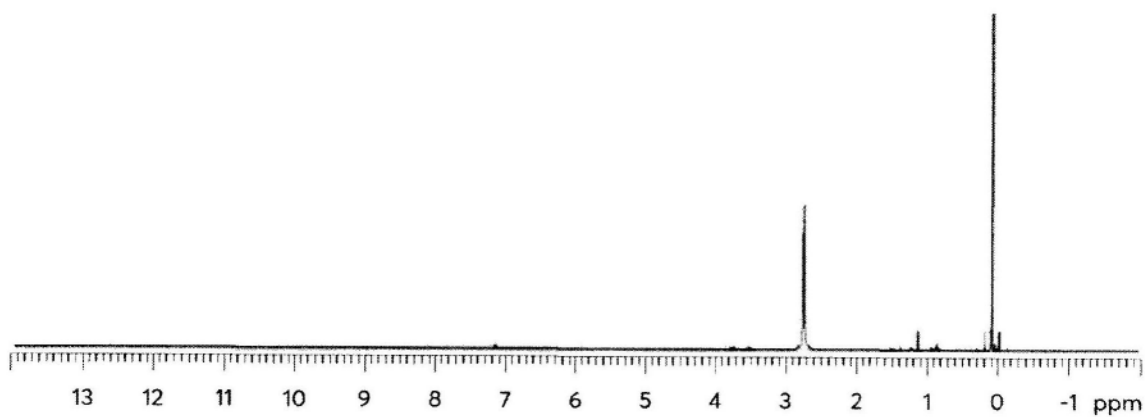
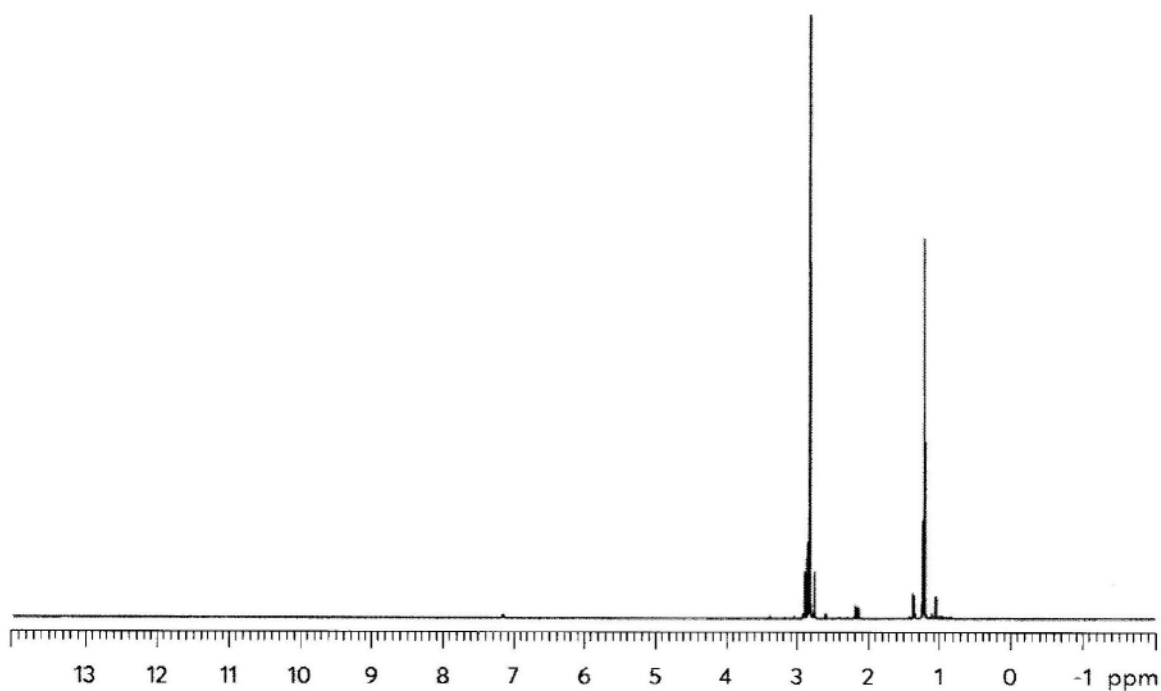
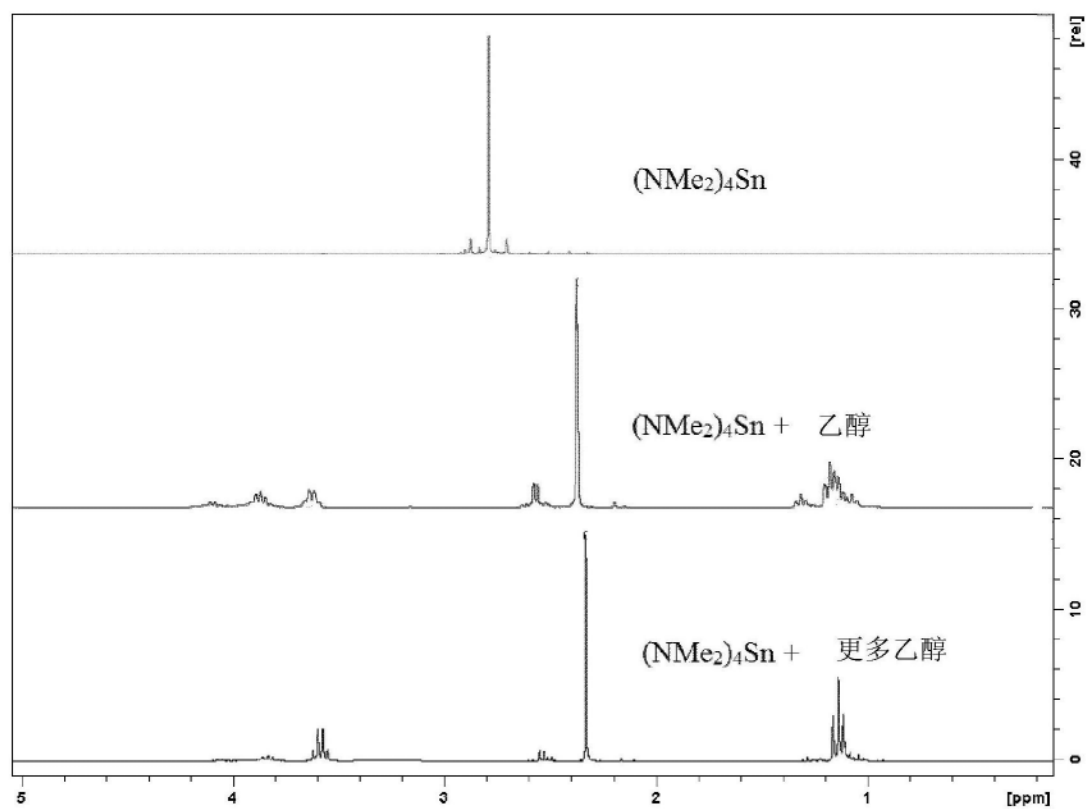
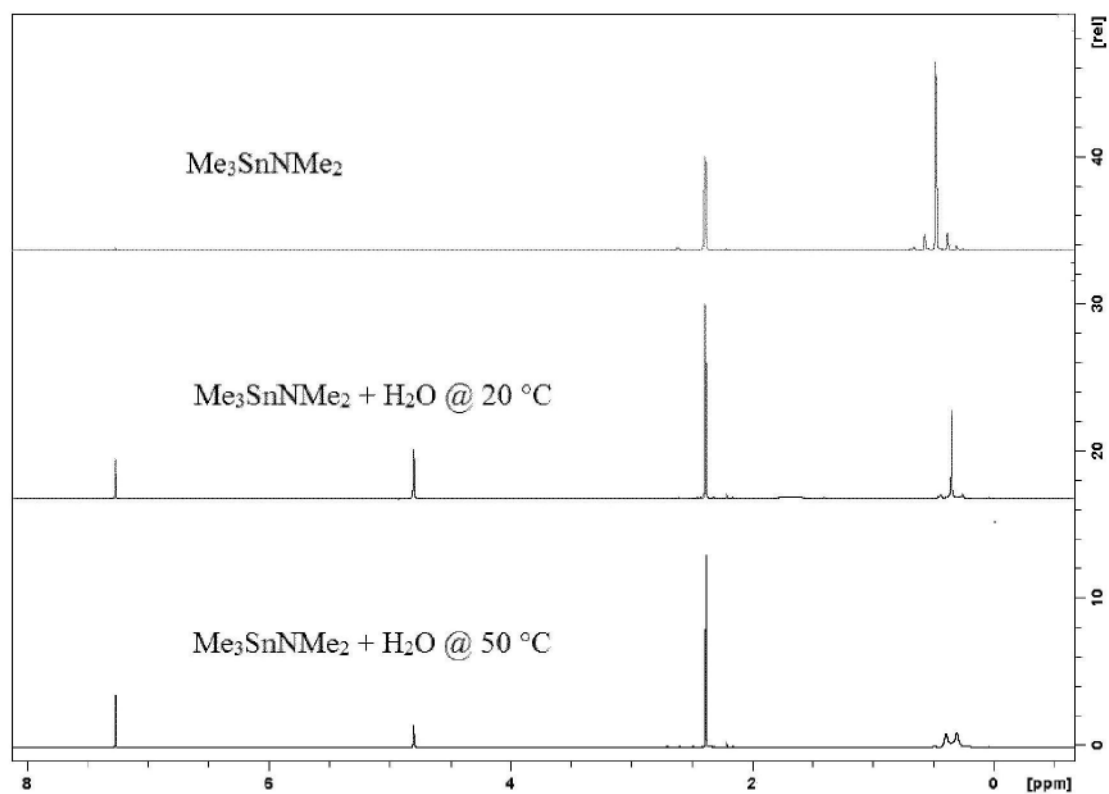
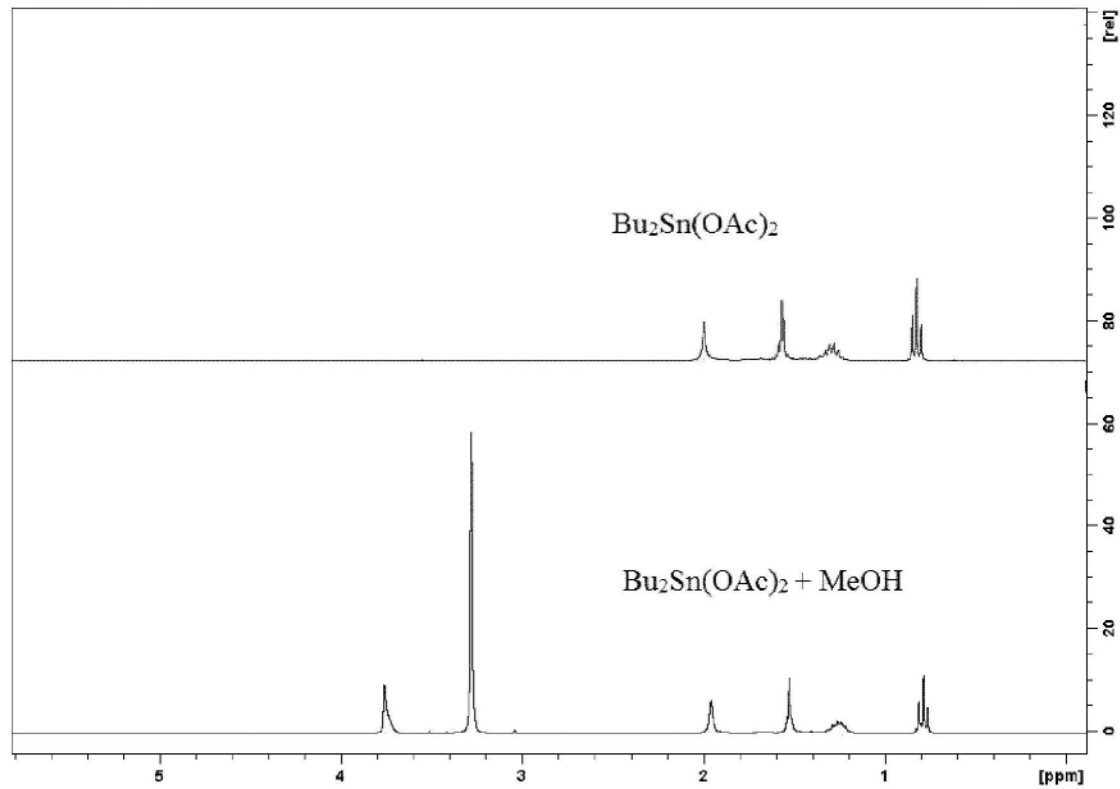


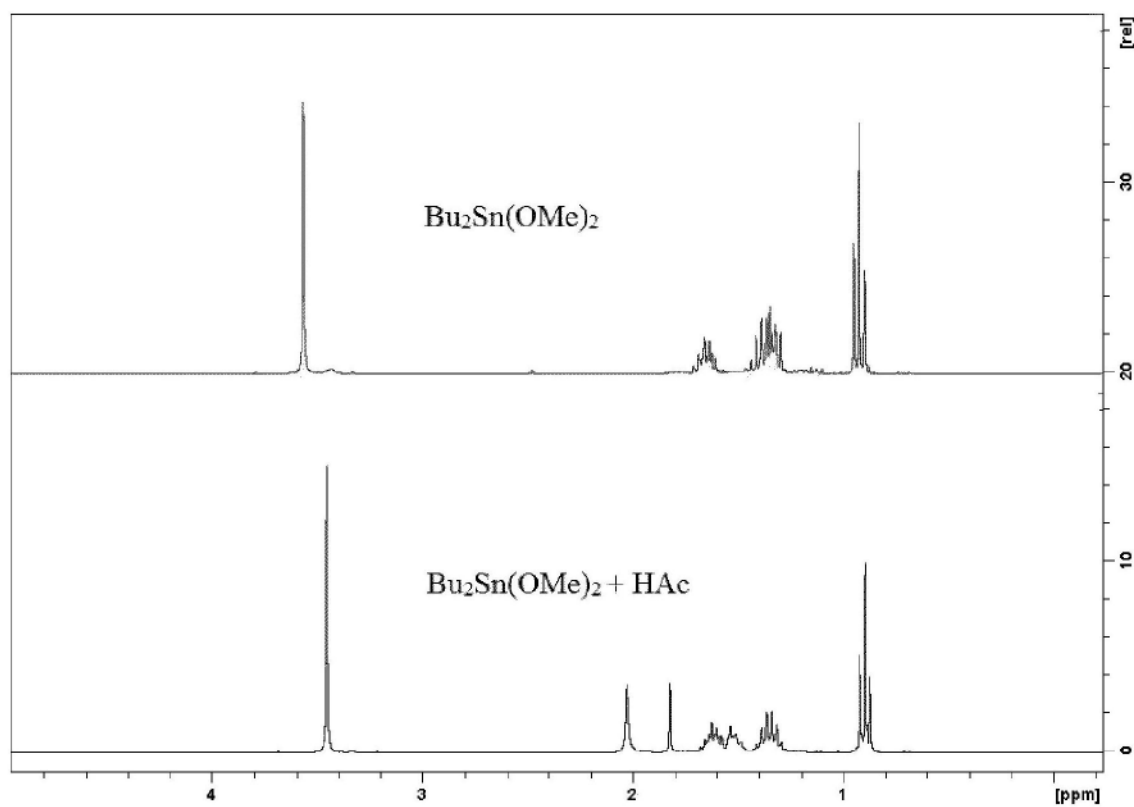
图11.Sn(吡咯烷基) 4的NMR

图12.Bu₂Sn(吡咯烷基) 2的NMR

图13. Et₂Sn(吡咯烷基)₂的NMR图14. Me₂Sn(NMe₂)₂的NMR图15: tBuSn(NMe₂)₃的NMR

图16. $(\text{NMe}_2)_4\text{Sn}$ 与乙醇的反应的NMR

图17. $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 与水反应的NMR图18. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 与甲醇反应的NMR

图19. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 与乙酸反应的NMR

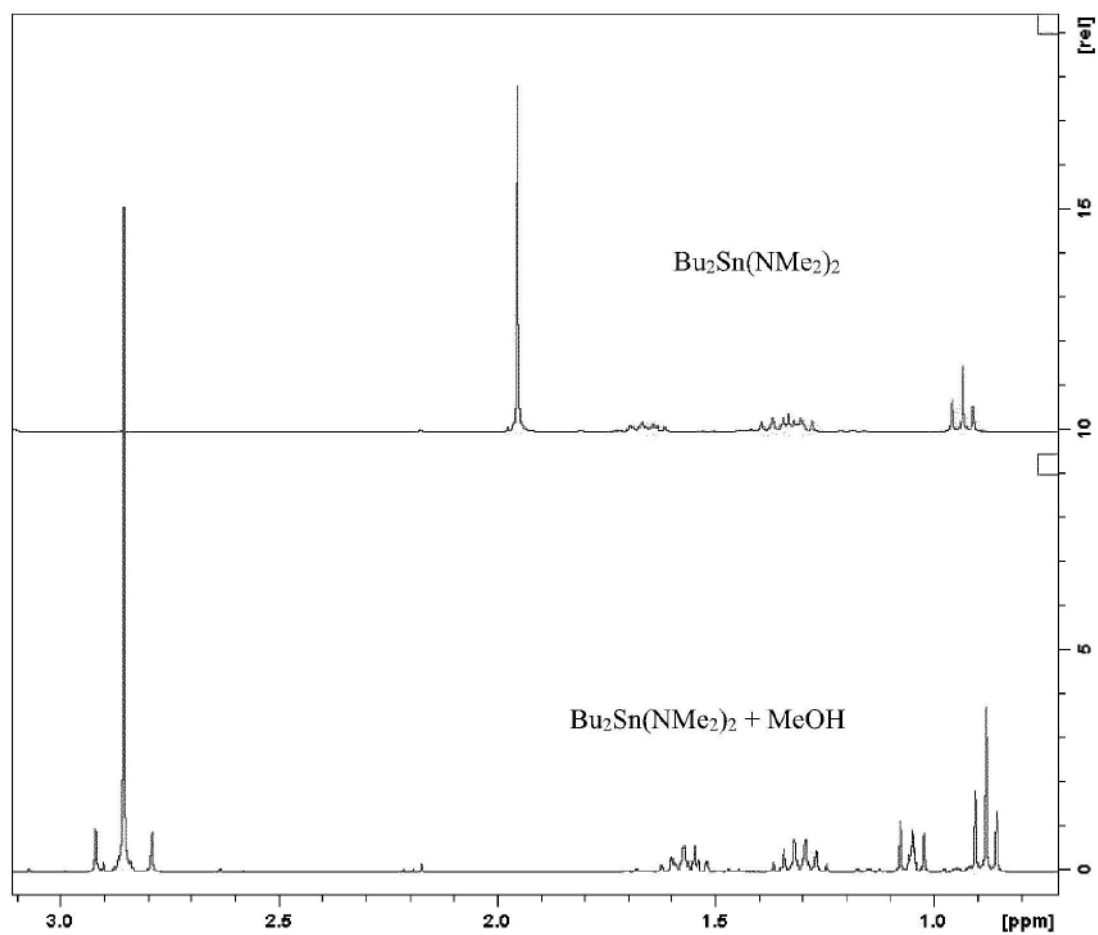
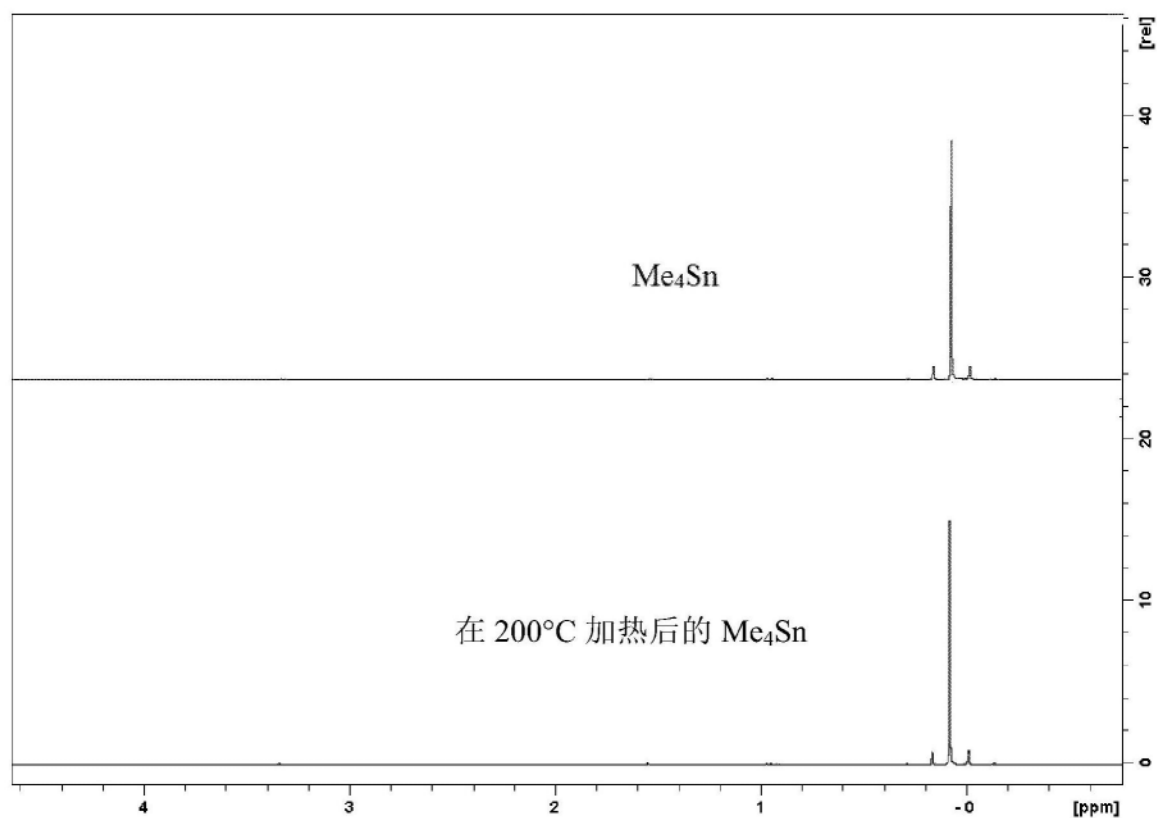


图20. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 与甲醇反应的NMR

图21. 在200°C加热前后 Me_4Sn 的NMR

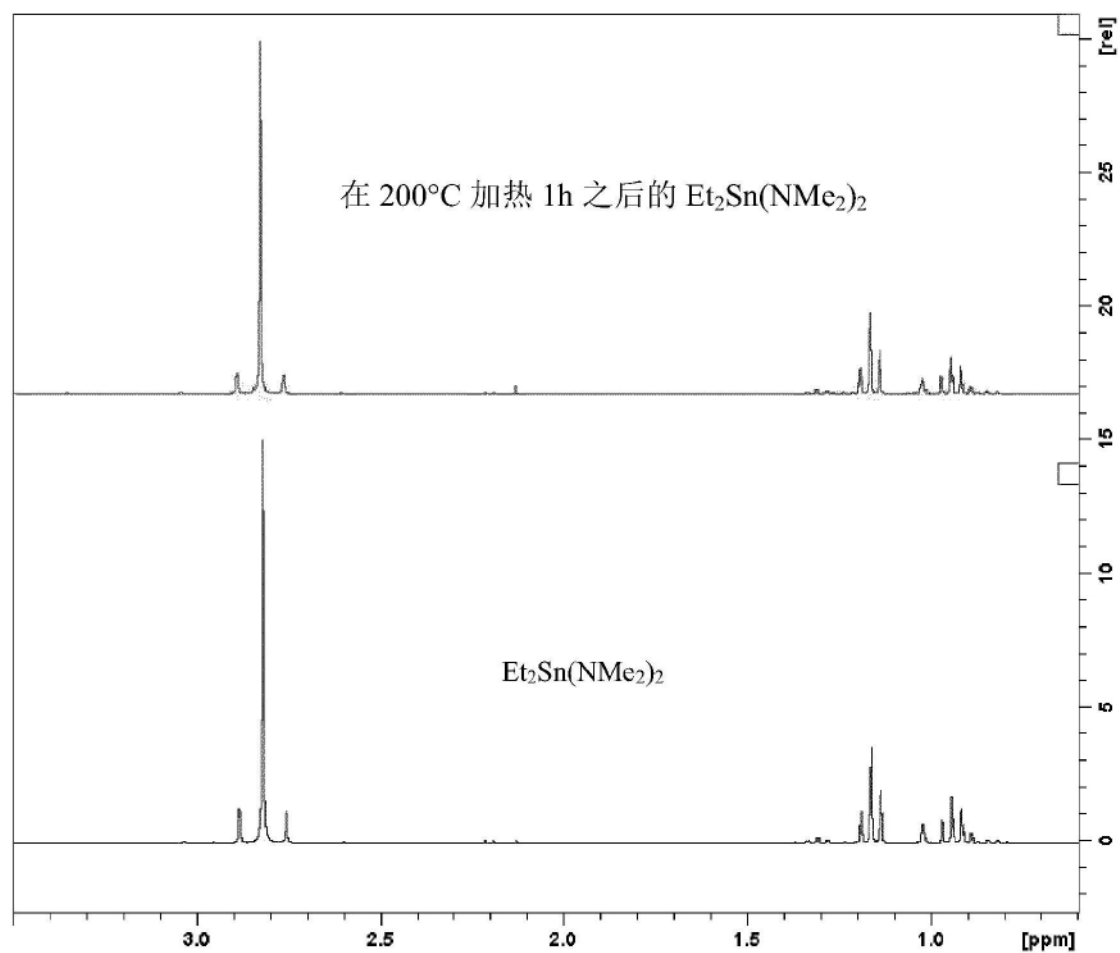


图22. 在200°C加热之前和之后, $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR

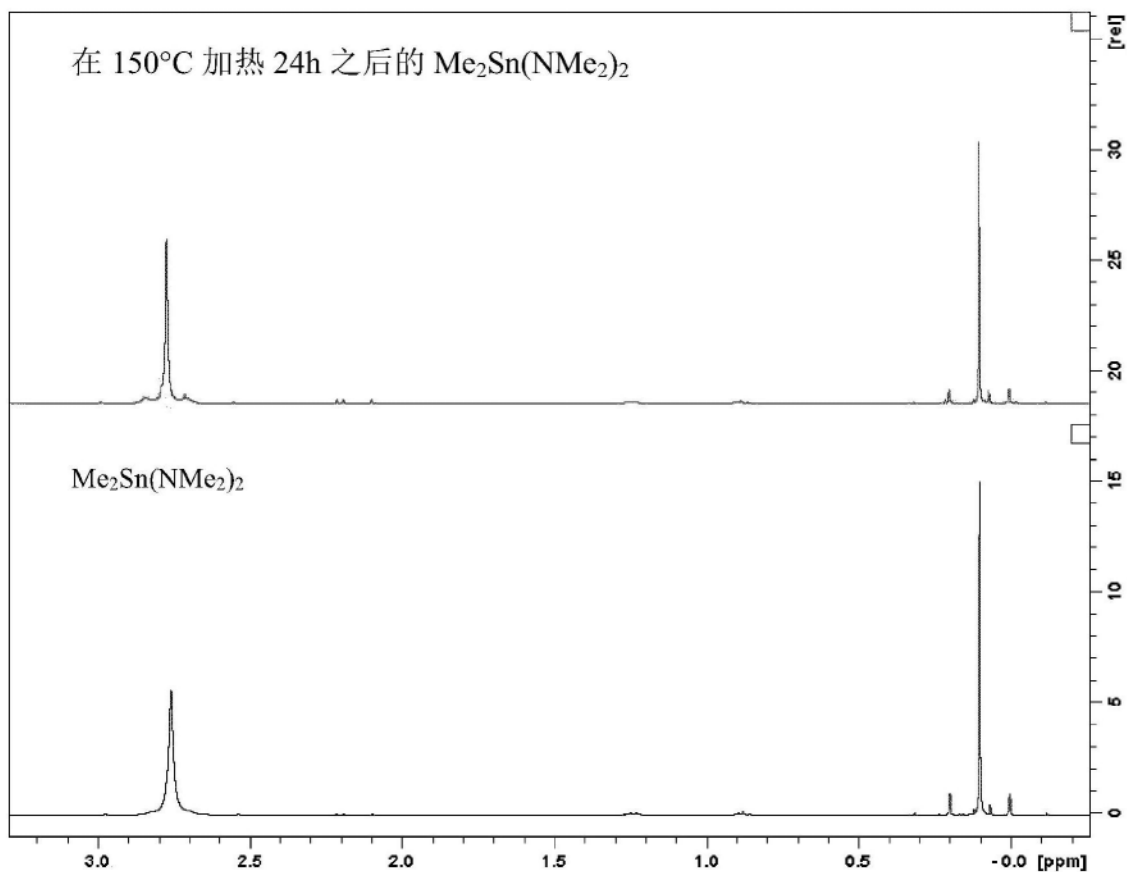
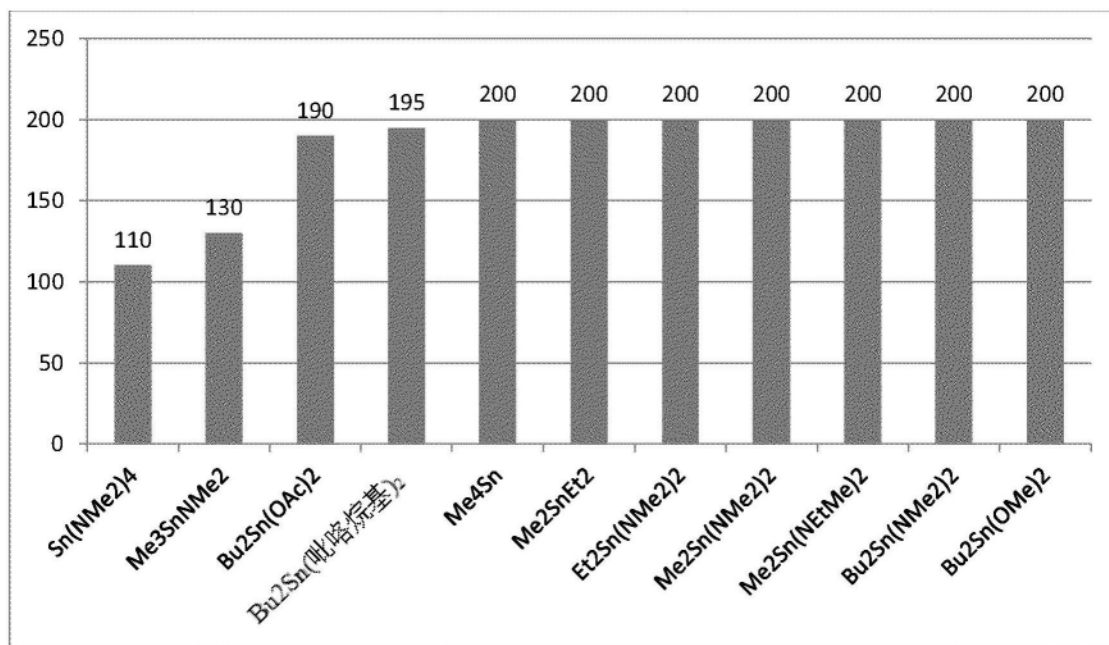
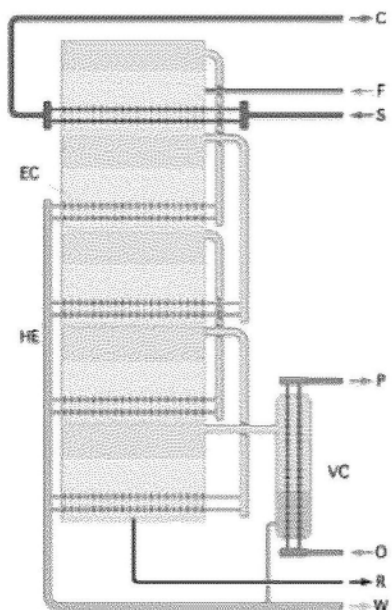
图23. 在150°C加热之前和之后 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 的NMR

图24. 式I的示例性化合物的分解温度



多级蒸馏设备的示意图。第一阶段在顶部。粉色区域是蒸气，浅蓝色区域是液体进料。强绿松石色代表冷凝水。未示出进料如何进入除第一阶段以外的其他阶段。F-进料进、S-加热蒸气进、C-加热蒸气出、W-净化后的物料(冷凝水)出、R-废料出、O-冷却液进、P-冷却液出、VC 是最后阶段的冷却器。

图25. 多级蒸馏实施例