

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

752185

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93117705

※申請日期：93 年 06 月 18 日

※IPC 分類：C07F5/00

壹、發明名稱：

(中) 金屬烴類之精製方法

(外) 金属炭化水素類の精製方法

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 西脇寬實

(英) NISHIWAKI, HIROMI

地 址：(中) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八一一 信越化學工業股份有限公司 合成技術研究所內

(英) 日本国新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所內

2. 姓 名：(中) 津寺貴信

(英) TSUDERA, TAKANOBU

地 址：(中) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八一一 信越化學工業股份有限公司 合成技術研究所內

(英) 日本国新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所內

3. 姓 名：(中) 本間孝之

(英) HONMA, TAKAYUKI

地 址：(中) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八一一 信越化學工業股份有限公司 合成技術研究所內

(英) 日本国新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

4. 姓 名：(中) 田中秀二

(英) TANAKA, SHUJI

地 址：(中) 日本国新潟県中頸城郡頸城村大字西福島二八一 信越化学工業股份有限公司 直江津工場内

(英) 日本国新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 直江津工場内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ； 2003/06/19； 2003-174387 ☒ 有主張優先權

(英) 日本国新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

4. 姓 名：(中) 田中秀二

(英) TANAKA, SHUJI

地 址：(中) 日本国新潟県中頸城郡頸城村大字西福島二八一 信越化学工業股份有限公司 直江津工場内

(英) 日本国新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 直江津工場内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ；2003/06/19；2003-174387 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於，適合用於製造化合物半導體材料之金屬烴類的精製方法。

【先前技術】

III 族化合物半導體材料，如砷化鎵、氮化鎵等之化合物半導體設備，因為行動電話等高速・簡易電話領域的急速發展，需求也急速增加；又，因為化合物半導體二極體之實用化的進步、其高效率發光性，更增加了今後的請求。

像這樣的材料，一直以來、以烷基為構成要素之 III 族金屬烴(三甲基鎵、三甲基鋁、三甲基銦、三乙基鎵等)為原料，經由有機化合物氣相成長法製造。

化合物半導體之特性，受到做為原料之 III 族金屬烴的純度很大的影響，就算只有微量的雜質，也會明顯降低其光學特性・電氣特性等，因此、一直在追求高純度之 III 族金屬烴的製造方法。

高純度之 III 族金屬烴的製造方法，一般包括蒸餾步驟，但是除去沸點與 III 族金屬烴相近之雜質很困難，而使蒸餾過程複雜化。關於除去沸點與 III 族金屬烴相近之雜質，例如、特公平 5-35154 號公報(專利文獻 1)中所記載的方法為有效的方法，其為於溶劑中生成 III 族金屬烴與第 V 族給予體配位基之添加物，除去不與溶劑一起生

(2)

成添加物之雜質後，經由熱分解回收 III 族金屬烷之方法。

但是，此製造方法為使用苯、戊烷、己烷做為溶劑，所以需要除去所使用的溶劑。此方法為經由減壓蒸發除去溶劑，但是要從固體中經由減壓蒸發除去溶劑需要很多時間，對於工業化很不利。如果溶劑有少量殘留時，熱分解後的 III 族金屬烷中會含有微量溶劑，就必須有 III 族金屬烷及溶劑的分離步驟。

製造三甲基鎔，因為三甲基鎔的沸點與苯、戊烷、己烷等溶劑的沸點相近，所以除去殘留溶劑的步驟變成很大的負擔。

又，製造三乙基鎔、三甲基鋁等，溶劑的沸點變得比 III 族金屬烷的沸點低，因此、進行蒸餾以除去殘留溶劑時，因為在溶劑蒸餾出來之後會有 III 族金屬烷蒸餾出來，所以必須考慮到防止混合的分界線。

又，同樣的精製方法，還有特開昭 62-185090 號公報(專利文獻 2)中所記載的方法。此為烷基鎔及路易斯鹼的配位化合物與雜質成份進行分離後，藉由解離蒸餾配位化合物，回收烷基鎔之精製方法。此方法記載有，利用沸點差蒸餾・蒸發進行分離配位化合物與雜質成份、吹入不活性氣體做為連同雜質一起帶走之分離氣體之方法、利用未配位之烷基鎔的方法、低級烴。

但是、吹入不活性氣體的方法，在配位化合物為固體時，固體內部的雜質要完全分離變得很困難；又，利用未

(3)

配位之烷基鎂的方法，會有烷基鎂損耗的問題；至於低級烴，則為如果有低級烴殘留時分離會變得困難。

又，上述特開昭 62-185090 號公報(專利文獻 2)中有記載對雜質成份分離進行再結晶，但是 III 族金屬烴需要在封入不活性氣體的裝置內進行操作，在按比率增加時，結晶的洗淨等操作變得複雜的，再加上使用低級烴做為溶劑時，溶劑的分離變得困難，所以很難實用化。

[專利文獻 1]

特公平 5-35154 號公報

[專利文獻 2]

特開昭 62-185090 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

從這些問題點看來，對於伴有烴添加物的熱分解步驟之 III 族金屬烴的製造，渴望可以容易除去所使用溶劑之精製方法。

本發明為因應上述期望所產生，係為進行 III 族金屬烴添加物之熱分解以製造高純度之 III 族金屬烴時，以提供在後續步驟可容易除去所混入的溶劑之金屬烴類的精製方法為目的。

[用以解決課題之手段及發明的實施狀態]

本發明人等為了解決前述課題進行專心檢討的結果，生成下述一般式(2)

(6)

(R^1 、 R^2 、 R^3 、M 同上述。)

所示之 III 族金屬烴具有更高沸點變得必要，因為路易斯鹼的沸點低，熱分解時路易斯鹼就會混入 III 族金屬烴，反而降低 III 族金屬烴的純度。

列舉路易斯鹼的具體例，可列舉做為胺化合物的三戊基胺、二辛基胺、N-甲基十八烷胺、三己基胺、三苯基胺、三辛基胺、N,N 二乙替苯胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-對苯二胺、N,N'-二甲基十二烷胺等。

做為磷化合物，可列舉三-n-丁基磷、三-n-辛基磷、三環己基磷、三苯基磷、三苄基磷、DIPHOS($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)、TRIPHOS($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) (Ph=苯基)等。

做為醚化物，可列舉出二己基醚、二辛基醚、2-甲氧基乙基醚、2-乙氧基乙基醚等。

特別是三苯基磷等有機磷，幾乎不具有蒸氣壓，熱分解時不易混入 III 族金屬烴內，適合使用。

又，在生成下述一般式(2)



所示之金屬烴添加物時，使用上述路易斯鹼以外的路易斯鹼及 III 族金屬烴生成金屬烴添加物後，使此金屬烴添加物與選自上述胺化合物、磷化合物、醚化合物之路易

(9)

點比 III 族金屬烴高 30°C 以上的成分，其它成分沸點不比 III 族金屬烴高 30°C 以上也可以。此時用減壓，加熱從金屬烴添加物分離溶劑，因為低沸點的溶劑會先被除去，之後再除去高沸點的溶劑成分，所以低沸點溶劑成分並不會殘留。

又，溶劑為混合物時，溶劑成份的一部分具有超過 200°C 的沸點也可以，因為 III 族金屬烴中之雜質可與低沸點的溶劑同時除去，故不會影響雜質的除去效率。又，熱分解時 III 族金屬烴內就算混入沸點超過 200°C 以上的溶劑成份，利用沸點差也可容易的進行分離。

但是、沸點比 III 族金屬烴高 30°C 以上，而且沸點為 200°C 以下之溶劑的比例，全溶劑中的 50 質量%以上，特別是從雜質的除去效率、溶劑分離效率點來看以 70%質量以上為佳。

金屬烴添加物的熱分解通常在減壓、加熱至解離溫度以上進行，但是如果減壓解離也能進行的情況下沒有必要減壓，熱分解溫度的上限沒有特別規定，但是加熱至 III 族金屬烴的分解溫度以上，因為可能會出現雜質，所以通常以低於 III 族金屬烴的分解溫度進行操作。

熱分解後的 III 族金屬烴通常回收至冷卻至 III 族金屬烴的蒸氣壓變得十分低的溫度之容器內，又，也可在熱分解時流通不活性氣體使 III 族金屬烴的回收效率化。

這一連串操作在不活性氣體下進行者為佳，通常在大氣壓、或減壓下進行者為佳，但是根據情況在加壓狀態下

(10)

進行操作也沒有問題

依本發明，因為精製 III 族金屬烴時混合加入的溶劑的沸點比 III 族金屬烴高 30℃ 以上，而使 III 族金屬烴及溶劑分離變得容易，簡單的操作就可取得高純度之 III 族金屬烴。

【實施方式】

[實施例]

以下以實施例及比較例具體的說明本發明，但是本發明並不受下述實施例所限制。

[實施例 1]

在氮氣體中混合 250g 二甲苯及 350g(1.33mol)三苯膦，加入有混入 5400ppb 含矽雜質之 134g(1.17mol)三甲基鎂，生成金屬烷添加物。

上述混合物於 0.2kPa 的減壓、加熱至 70℃ 下蒸餾分離二甲苯溶劑，之後、於 0.2kPa 的減壓、加熱至 200℃ 進行三甲基鎂的熱分解，熱分解後的三甲基鎂回收至用乾冰冷卻後的容器內時，回收率為 95%。

進行 NMR 分析、GC 質量分析後，確認出回收的三甲基鎂中含有約 1%的二甲苯。

回收的三甲基鎂使用填充有內徑 12mm、高度 100mm 的 helipack NO.2(東京特殊金網(股)製)之塔進行蒸餾，蒸餾為從最初的餾分開始回收，回收率為 90%。

(11)

蒸餾後的三甲基鎵用 NMR 分析、GC 質量分析後未檢驗出二甲苯，又，ICP 分析也未確認出含矽化合物。

從以上內容確認，三甲基鎵的雜質可除去，所使用的溶劑也可用簡單操作分離。

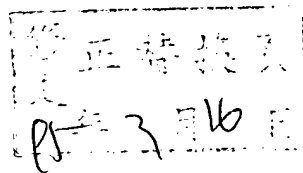
[比較例 1]

使用苯做為溶劑進行與實施例 1 同樣的實驗，蒸餾後分析餾分並未確認出含矽化合物，但是確認出含有 10ppm 左右的苯，故無法完全除去溶劑。

柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：
無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無



(4)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 各自爲碳數 1~6 之一價烴基， M 爲 III 族金屬元素， L 爲路易斯鹼， x 爲相等於路易斯鹼中之給予體原子數之整數)

所示之金屬烷添加物等之金屬烴添加物時，使用於沸點比下述一般式(1)



(R^1 、 R^2 、 R^3 、 M 同上述。)

所示之 III 族金屬烷等的 III 族金屬烴高 30°C 以上，而且沸點在 200°C 以下之溶劑，發現可以很容易除去混入 III 族金屬烴中的溶劑，而達成本發明。

所以本發明係爲提供，(a)於沸點比下述一般式(1)

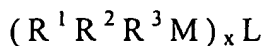


(R^1 、 R^2 、 R^3 各自爲碳數 1~6 之一價烴基， M 爲 III 族金屬元素)

所示之 III 族金屬烴高 30°C 以上，而且沸點在 200°C 以下之溶劑中，

在下述一般式(2)

(5)



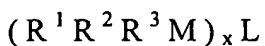
(2)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 M 同上述， L 為路易斯鹼， x 為相等於路易斯鹼中之給予體原子數之整數。)

所示之金屬烴添加物之存在下；(b)熱分解前述添加物，遊離 III 族金屬烴之金屬烴類的精製方法。

以下對本發明做更詳盡的說明。

本發明中所使用的金屬烴添加物係為下述一般式(2)



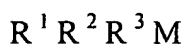
(2)

所示， R^1 、 R^2 、 R^3 各自為碳數 1~6 之一價烴基，最佳為碳數 1~4 之一價烴基，可為直鏈、支鏈、環狀之任一種，可為飽和或不飽和，又， R^1 、 R^2 、 R^3 可為相同，也可相異， R^1 、 R^2 、 R^3 以烷基為佳。

R^1 、 R^2 、 R^3 的具體例，可列舉出甲基、乙基、 n -丙基、異丙基、 n -丁基、 sec -丁基、 $tert$ -丁基、 n -戊基、環己基等。

M 表示 III 族金屬元素，具體為鋁、鎵、銦等。

L 表路易斯鹼，可列舉出胺化合物、磷化合物、醚化合物等， L 所表示的路易斯鹼於室溫下，可為固體也可為液體，但是比下述一般式(1)



(1)

(7)

p5 7 16

斯鹼接觸，經過路易斯鹼交換，對於生成下述一般式(2)



所示金屬烴添加物也沒有問題。

又，使 III 族金屬烴及路易斯鹼在沸點比 III 族金屬烴高 30℃ 以上、而且沸點 200℃ 以下之溶劑存在下接觸生成金屬烴添加物為佳，也可在無溶劑或其它溶劑存在下生成烴添加物，之後再與沸點比 III 族金屬烴高 30℃ 以上，而且沸點 200℃ 以下之溶劑混合也可以。

所使用的溶劑，以飽和或不飽和之脂肪族烴、芳香族烴、或此等之鹵化物等為佳，但是如果不與 III 族金屬烴反應，分解則可以使用沒有問題，在此，路易斯為固體時，以芳香族烴為溶劑的狀況下，路易斯鹼的溶解度變高，操作變得容易。

溶劑的沸點比 III 族金屬烴高 30℃ 以上為必要，此為在精製後的 III 族金屬烴內混入溶劑時，利用蒸餾或蒸發等蒸氣壓差可以很容易進行分離 III 族金屬烴及溶劑。例如、III 族金屬烴沸點為 56℃ 的三甲基鎂，溶劑沸點則變為 86℃ 以上；沸點為 127℃ 的三甲基鋁，溶劑沸點則變為 157℃ 以上；沸點為 136℃ 的三甲基銦，溶劑沸點則變為 166℃ 以上；沸點為 143℃ 的三乙基鎂，溶劑沸點則變為 173℃ 以上。

溶劑的具體例，可列舉 n-庚烷、n-辛烷、2,2,3-三甲

(8)

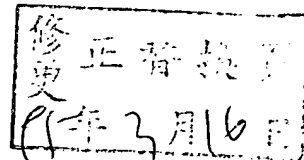
85 ~ 16

基戊烷、2,2,3-三乙基戊烷、*n*-壬烷、2,2,5-三甲基己烷、*n*-癸烷、甲苯、*o*-二甲苯、*m*-二甲苯、*p*-二甲苯、乙苯、異丙苯、1,3,5-三甲基苯、*n*-丁苯、*sec*-丁苯、*tert*-丁苯、*p*-甲基異丙基苯、*o*-二乙基苯、*m*-二乙基苯、*p*-二乙基苯、苯乙烯、甲基環己烷、乙基環己烷、*p*-萘烷、 α -蒎烯、雙戊烯、萘烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、六氯乙烷、四氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、1-氯戊烷、氯苯、*o*-二氯苯、*m*-二氯苯、*p*-二氯苯、*o*-氯甲苯、*p*-氯甲苯、三溴甲烷、1,2-二溴乙烷、1,1,2,2-四溴乙烷、溴苯、三氟甲基苯、1-溴-2-氯乙烷等，此等溶劑中，可使用的溶劑受到 III 族金屬烴的沸點的限制。

又，所使用的溶劑具有 200℃ 以下的沸點，因為使用的溶劑沸點超過 200℃，則進行蒸餾或蒸發分離金屬烴添加物與溶劑時，會因為溶劑的蒸氣低而不易蒸餾排出，而 III 族金屬烴中的雜質，在溶劑蒸餾排出時被當作溶劑的陪同氣體，在除去溶劑時同時也被除去，故溶劑沸點超過 200℃ 時，雜質的去除變得沒有效率，並不佳。

在金屬烴添加物熱分解前進行除去溶劑，但是 III 族金屬烴與溶劑的沸點差大時，就算無法完全除去溶劑，也可在 III 族金屬烴熱分解後，用蒸餾或蒸發可容易的分離溶劑；溶劑的分離通常於減壓・加熱狀態下藉由蒸餾或蒸發進行，但是也能用其它工業上可能的方法進行分離。

溶劑可為單體也可為混合物，為混合物時如果含有沸



伍、中文發明摘要

發明之名稱：金屬烴類之精製方法

本發明係關於一種金屬烴類之精製方法，其特徵為，

(a)於沸點比式(1)



(R^1 、 R^2 、 R^3 為碳數 1~6 之一價烴基，M 為 III 族金屬元素。)

所示之 III 族金屬烴高 30℃ 以上，且沸點在 200℃ 以下之溶劑中，

在式(2)



(L 為路易斯鹼，x 為相等於路易斯鹼中之給予體原子數之整數。)

所示之金屬烴添加物之存在下；(b)使前述添加物熱分解，促使 III 族金屬烴游離之方法。

依本發明內容，可在簡單的操作下製得高純度之 III 族金屬烴。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

公告本

96.2.16

拾、申請專利範圍

第 93117705 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 96 年 2 月 16 日修正

1. 一種金屬烴類之精製方法，其特徵為，(a)於沸點比下述一般式(1)



(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 為碳數 1~6 之一價烴基，M 為 III 族金屬元素)

所示三甲基鎔、三甲基鋁、或三甲基銦之 III 族金屬烴高 30℃ 以上，而且沸點在 200℃ 以下之溶劑中，

在下述一般式(2)



(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、M 同上述，L 為路易斯鹼，x 為相等於路易斯鹼中之給予體原子數之整數)

所示之金屬烴添加物之存在下；(b)使前述添加物熱分解，促使 III 族金屬烴游離之方法。

2. 如申請專利範圍第 1 項之金屬烴類之精製方法，其中 L 所表示之路易斯鹼為有機磷。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之金屬烴類之精

製方法，其中所使用的溶劑為 1 種或 2 種以上選自二甲苯、1,3,5-三甲基苯之混合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之金屬烴類之精製方法，其中 III 族金屬烴係為三甲基鎂，所使用的溶劑為甲苯以外的溶劑。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之金屬烴類之精製方法，其為將所使用之溶劑進行蒸餾或蒸發操作至分離後，再進行金屬烴添加物的熱分解者。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之金屬烴類之精製方法，其中進一步包含蒸餾或蒸發精製後的金屬烴之步驟。