

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5052774号  
(P5052774)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C O 7 F</b>	<b>3/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 F 3/06
<b>C O 7 F</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 F 5/00 H
<b>C O 7 F</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 F 5/00 J
			C O 7 F 5/06 A

請求項の数 9 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-250826 (P2005-250826)	(73) 特許権者	591016862
(22) 出願日	平成17年8月31日(2005.8.31)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ, エル.エル.シー.
(65) 公開番号	特開2006-104189 (P2006-104189A)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
(43) 公開日	平成18年4月20日(2006.4.20)	(74) 代理人	110000589
審査請求日	平成20年8月5日(2008.8.5)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	60/606795	(74) 代理人	100112586
(32) 優先日	平成16年9月2日(2004.9.2)		弁理士 橋本 幸治
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	デオダッタ・ビナヤク・シェナイーハトハテ
			アメリカ合衆国マサチューセッツ州01923、ダンバーズ、サリー・レーン・5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機金属化合物および有機金属化合物を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式  $R^1_a \cdot M1^b \cdot Y^1_c$  (式中、各  $R^1$  は独立して ( $C_1 - C_{10}$ ) 有機基であり、 $M1$  は I I B 族または I I I A 族金属であり、各  $Y^1$  は独立して ( $C_1 - C_4$ ) カルボキシレートまたはハロゲンであり、 $a' = 0 \sim 2$  であり、 $b'$  は  $M1$  の価数であり、 $c' = 1 \sim 3$  であり、 $a' + c' = b'$  である) の化合物を式  $R^2_x \cdot M2 \cdot Y^2_3 \cdot x$  (式中、各  $R^2$  は独立して ( $C_1 - C_{10}$ ) 有機基であり、 $M2$  は I I I A 族金属であり、各  $Y^2$  は独立して ( $C_1 - C_4$ ) カルボキシレートまたはハロゲンであり、 $x = 1 \sim 3$  である) の化合物と第3級アミン、第3級ホスフィンまたは第3級アミンと第3級ホスフィンの混合物の存在下で反応させる工程を含み、前記第3級アミンが式  $NR^4R^5R^6$  (式中、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は独立して ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、ジ ( $C_1 - C_6$ ) アルキルアミノ置換 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、およびフェニルから選択され;  $R^4$  および  $R^5$  はこれらが結合している窒素と一緒にあって 5 ~ 7 員複素環を形成することができる) を有し、第3級ホスフィンが式  $R^7R^8R^9P$  (式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、および  $R^9$  は独立して、( $C_1 - C_6$ ) アルキル、フェニルおよび ( $C_1 - C_6$ ) アルキル置換フェニルから選択される) を有し、および  $M1$  の電気陰性度が  $M2$  の電気陰性度以上である、式  $R_a M^b Y_c$  (式中、各  $R$  は独立して ( $C_1 - C_{10}$ ) 有機基であり、 $M = M1$ 、 $Y = Y^1$ 、 $a = 1 \sim 3$  であり、 $b$  は  $M$  の価数であり、 $c = 0 \sim 2$  であり、および  $a + c = b$  である) を有する有機金属化合物の調製方法。

【請求項2】

Yがハロゲンである請求項1記載の方法。

【請求項3】

反応が有機溶媒の存在下で行われる請求項1記載の方法。

【請求項4】

加熱工程をさらに含む請求項1記載の方法。

【請求項5】

各R<sup>1</sup>および各R<sup>2</sup>が(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルである請求項1記載の方法。

【請求項6】

M1およびM2がどちらもアルミニウムである請求項1記載の方法。

【請求項7】

トリアルキルアルミニウムおよびアルミニウムトリハライドが生じる請求項6記載の方法。

【請求項8】

Mが、インジウム、ガリウムまたはアルミニウムである、請求項1記載の方法。

【請求項9】

MがIIIA族金属であり、Y=ハロゲンおよびc<sub>0</sub>であり、並びに前記有機金属化合物を還元剤と有機溶媒中、任意に第3級アミン、第3級ホスフィンまたは第3級アミンおよび第3級ホスフィンの混合物の存在下で接触させて、IIIA族金属水素化合物を提供する工程をさらに含む、請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般に有機金属化合物の分野に関する。特に、本発明は蒸着および金属含有フィルムのエピタキシャル成長における使用に好適な有機金属化合物の調製に関する。

【背景技術】

【0002】

金属フィルムを、様々な手段、例えば化学蒸着法(「CVD」)、物理的蒸着法(「PVD」)、および他のエピタキシャル技術、例えば液相エピタキシー(「LPE」)、分子線エピタキシー(「MBE」)、化学線エピタキシー(「CBE」)および原子層堆積(「ALD」)により、表面上に堆積させることができる。化学蒸着法、例えば金属有機化学蒸着法(「MOCVD」)は、有機金属化合物(「前駆体」と呼ばれることが多い)を高温、すなわち室温より高い温度で、大気圧または減圧で分解することにより金属層を堆積させる。このようなCVDまたはMOCVDプロセスを用いて様々な金属を堆積させることができる。

【0003】

半導体および電子デバイスの用途のためには、これらの有機金属化合物は、純度が高くなければならず、かつ検出可能なレベルの、ケイ素および亜鉛をはじめとする金属不純物ならびに酸素化不純物が何れも実質的にないものでなければならない。酸素化不純物は、典型的にはかかる有機金属化合物を調製するために使用される溶媒、例えばエーテル系溶媒からもたらされ、水分または酸素の他の外来性供給源からももたらされる。

【0004】

IIIB族およびIIIA族金属の有機金属化合物は様々な従来法により調製され得る。かかる方法は、いくつかある方法の中でも特に、IIIB族またはIIIA族金属ハライドをグリニャール試薬と、エーテル系溶媒中で反応させること、有機ハライドを金属溶融物と反応させること、およびトリアルキルアルミニウムを用いて金属ハライドをトランスアルキル化することを含む。トランスアルキル化反応、例えば米国特許第5,756,786号、および第6,770,769号に開示されているものは、エーテル系溶媒を回避することができるものとして特に有用である。

【特許文献1】米国特許第5,756,786号明細書

【特許文献2】米国特許第6,770,769号明細書

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

IIIA族金属トリハライド、例えばインジウムトリハライド、およびトリメチルアルミニウムを用いてトランスメチル化反応を用いる場合、この反応は移動されるメチル基に関しては有効ではない。1モルのインジウムトリハライドに関して、3モルのトリメチルアルミニウムを使用しなければならない。得られる副生成物も、所望の反応生成物であるトリメチルインジウムから分離するのが困難である。従って、IIB族およびIIIA族化合物の改良された製造法が必要とされる。

## 【課題を解決するための手段】

10

## 【0006】

IIB族およびIIIA族有機金属化合物は、IIB族またはIIIA族金属ハライド化合物およびIIIA族金属アルキル化合物を第3級アミンの存在下で反応させることにより高収率かつ高純度で調製することができることを見いだされた。典型的には、かかる反応は炭化水素溶媒中で行われる。この方法により製造される有機金属化合物は、非常に純粋であり、実質的に酸素化不純物がない。

## 【0007】

本発明は、式 $R_a M^b Y_c$  (式1) (式中、各Rは独立して( $C_1 - C_{10}$ )有機基であり、MはIIBまたはIIIA族金属であり、各Yは独立して( $C_1 - C_4$ )カルボキシレートまたはハロゲンであり、 $a = 1 \sim 3$ であり、bはMの価数であり、 $c = 0 \sim 2$ であり、 $a + c = b$ である)の化合物であって、99.999%の純度を有し、0.5 ppm未満の酸素化不純物を有する化合物を提供する。

20

## 【0008】

本発明により、前記化合物を調製する方法であって：式 $R^1_a M^1_b Y^1_c$  (式2) (式中、各 $R^1$ は独立して( $C_1 - C_{10}$ )有機基であり、 $M^1$ はIIBまたはIIIA族金属であり、各 $Y^1$ は独立して( $C_1 - C_4$ )カルボキシレートまたはハロゲンであり、 $a' = 0 \sim 2$ であり、 $b'$ は $M^1$ の価数であり、 $c' = 1 \sim 3$ であり、 $a' + c' = b'$ である)の化合物を式 $R^2_x M^2 Y^2_z$  (式3) (式中、各 $R^2$ は独立して( $C_1 - C_{10}$ )有機基であり、 $M^2$ はIIIA族金属であり、各 $Y^2$ は独立して( $C_1 - C_4$ )カルボキシレートまたはハロゲンであり、 $x = 1 \sim 3$ である)の化合物と第3級アミンまたは第3級ホスフィンの存在下で反応させる工程を含み、 $M^1$ の電気陰性度が $M^2$ の電気陰性度以上である化合物の調製法も提供される。

30

## 【0009】

本発明はさらに、1以上の前記化合物を含む蒸気送達装置も提供する。加えて、前記化合物を用いて1以上のIIB族またはIIIA族金属を含むフィルムを堆積させる方法も本発明により意図される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本明細書全体にわたって使用されるように、特に他に明記しない限り、次の略号は次の意味を有する： $^{\circ}$  = 摂氏度；mol = モル；mmol = ミリモル；b.p. = 沸点；g = グラム；L = リットル； $\mu$ m = ミクロン = マイクロメートル；ppm = 百万分率；ppb = 10億分率；kPa = キロパスカル；およびmL = ミリリットル。

40

## 【0011】

「ハロゲン」とは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を意味し、「ハロ」とは、フルオロ、クロロ、プロモおよびヨードを意味する。同様に、「ハロゲン化」とは、フッ素化、塩素化、臭素化およびヨウ素化を意味する。「アルキル」は、直鎖、分岐鎖および環状アルキルを包含する。同様に、「アルケニル」および「アルキニル」はそれぞれ直鎖、分岐鎖および環状アルケニルおよびアルキニルを包含する。「アリール」なる用語は、任意の芳香族部分、好ましくは芳香族炭化水素を意味する。本発明において用いられる場合、「CVD」は、化学蒸着のあらゆる形態、例えば、MOCVD、MOVPE、OMVPE、

50

OMCVDおよびRPCVDを包含することを意図される。

【0012】

特に他に記載しない限り、全ての量は重量パーセントであり、全ての比はモル比である。全ての数値範囲は境界値を含み、かかる数値範囲が合計して100%までにされることが明らかである場合を除いては任意の順序で組み合わせ可能である。

【0013】

式  $R_a M^b Y_c$  (式1) (式中、各Rは独立して( $C_1 - C_{10}$ )有機基であり、MはIIBまたはIIIA族金属であり、各Yは独立して( $C_1 - C_4$ )カルボキシレートまたはハロゲンであり、 $a = 1 \sim 3$ であり、bはMの価数であり、 $c = 0 \sim 2$ であり、 $a + c = b$ である)の化合物が本発明により提供される。一具体例において、 $a = b$ である。Rの好適な基としては、アルキル、アルケニル、アルキニルおよびアリールが挙げられる。R基は任意に、式  $NR'R''$  (式中、 $R'$ および $R''$ は独立して、( $C_1 - C_4$ )アルキルから選択される)の1以上のジアルキルアミノ基で置換されていてもよい。「置換される」とは、有機基の1以上の水素がジアルキルアミノ基で置き換わっていることを意味する。典型的には、Rは、( $C_1 - C_6$ )アルキル基であって、任意に1以上のジアルキルアミノ基で置換されている。R基の例としては、これらに制限されるわけではないが、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、イソ-ブチル、*tert*-ブチル、イソ-ペンチルおよびネオ-ペンチルが挙げられる。かかる化合物は少なくとも1個のR基を有し、1より多く有していてもよい。化合物が1より多くのR基を含有する場合、かかるR基は同一であっても、異なってもよい。Yは( $C_1 - C_4$ )カルボキシレートまたはハロゲンを表す。カルボキシレートの例としては、ホルメート、アセテートおよびプロピオネートが挙げられる。典型的には、Yはハロゲンであり、さらに典型的にはクロロ、プロモまたはヨードである。1より多くのY基が前記化合物において存在する場合、かかるY基は同一であっても、異なってもよい。典型的には、Mは垂鉛、カドミウム、アルミニウム、インジウムまたはガリウムである。一具体例において、Mはインジウムまたはガリウムである。もう一つの具体例において、 $a = 3$ である。さらにもう一つの具体例において、 $a = 2$ および $c = 1$ である。式1の化合物がR基のみを含有する場合、R基は同一であっても、異なってもよい。すなわち、化合物はそれぞれホモレプティックであっても、ヘテロレプティックであってもよい。

【0014】

式1の化合物の例としては、これらに制限されるわけではないが、トリメチルインジウム、トリエチルインジウム、トリ-*n*-プロピルインジウム、トリ-イソ-プロピルインジウム、ジメチルイソ-プロピルインジウム、ジメチルエチルインジウム、ジメチル*tert*-ブチルインジウム、メチルジ-*tert*-ブチルインジウム、メチルジ-イソプロピルインジウム、ジメチルインジウムクロリド、ジメチルインジウムプロミド、ジエチルインジウムクロリド、ジ-イソ-プロピルインジウムクロリド、ジメチルインジウムアセテート、ジメチルインジウムプロピオネート、メチルインジウムジクロリド、エチルインジウムジクロリド、イソ-プロピルインジウムジクロリド、イソ-ブチルインジウムジクロリド、アリルジメチルインジウム、メチルジアリルインジウム、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、トリ-イソ-プロピルガリウム、トリ-*tert*-ブチルガリウム、ジメチルガリウムクロリド、ジメチルガリウムプロミド、ジエチルガリウムクロリド、ジ-イソ-プロピルガリウムクロリド、ジメチルガリウムアセテート、ジメチルガリウムプロピオネート、メチルガリウムジクロリド、エチルガリウムジクロリド、イソ-プロピルガリウムジクロリド、イソ-ブチルガリウムジクロリド、ジメチルイソ-プロピルガリウム、ジエチル*tert*-ブチルガリウム、アリルジメチルガリウム、メチルジ-イソ-プロピルガリウム、ジメチル*tert*-ブチルガリウム、ジメチルネオ-ペンチルガリウム、*tert*-ブチルガリウムジクロリド、メチルエチルイソプロピルガリウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-プロピルアルミニウム、トリ-イソ-プロピルアルミニウム、トリ-*tert*-ブチルアルミニウム、ジメチルイソ-プロピルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジメチル*tert*-ブチルアルミニ

10

20

30

40

50

ウム、メチルジ-tert-ブチルアルミニウム、メチルジ-イソ-プロピルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソ-プロピルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムアセテート、ジメチルアルミニウムプロピオネート、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、n-プロピルアルミニウムジクロリド、アリルジメチルアルミニウム、メチルジアリルアルミニウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ-イソ-プロピル亜鉛、ジ-tert-ブチル亜鉛、ジ-イソブチル亜鉛、アリルメチル亜鉛、メチルシクロペンタジエニル亜鉛、ジメチルカドミウム、ジエチルカドミウム、ジ-イソ-プロピルカドミウム、アリルメチルカドミウム、メチル亜鉛クロリド、メチル亜鉛プロミド、メチル亜鉛ヨージド、メチルカドミウムクロリド、エチルメチルカドミウム、イソ-プロピルメチルカドミウム、およびメチルシクロペンタジエニルカドミウムが挙げられる。

10

## 【0015】

式Iの化合物は実質的に純粋である。一具体例において、これらの化合物は99.9999%（シックスナイン）の純度を有する。また、これらの化合物は実質的に酸素化不純物を含まない。すなわち、これらは0.5ppm以下、好ましくは0.1ppm以下、さらに好ましくは50ppb以下の酸素化不純物を含有する。式1のかかる化合物は、電子および光学（オプトエレクトロニクスを包含する）デバイスの製造において用いられる蒸着による金属フィルムの形成に特に有用である。かかる化合物を使用して堆積される金属フィルムは、純度が増大し、欠陥が減少し、電子移動度が増大する。

## 【0016】

20

式1の化合物は、典型的には式2の化合物、および式3の有機基が置換した化合物を第3級アミンまたは第3級ホスフィンの存在下で使用する金属交換反応により調製される。式2の化合物は、式 $R^1_a \cdot M1^b \cdot Y^1_c$ （式中、各 $R^1$ は独立して（ $C_1 - C_{10}$ ）有機基であり、M1はIIBまたはIIIA族金属であり、各 $Y^1$ は独立して（ $C_1 - C_4$ ）カルボキシレートまたはハロゲンであり、 $a' = 0 \sim 2$ であり、 $b'$ はM1の価数であり、 $c' = 1 \sim 3$ であり、 $a' + c' = b'$ である）を有する。式3の化合物は式 $R^2_x \cdot M2 \cdot Y^2_3 \cdot x$ （式中、各 $R^2$ は独立して（ $C_1 - C_{10}$ ）有機基であり、M2はIIIA族金属であり、各 $Y^2$ は独立して（ $C_1 - C_4$ ）カルボキシレートまたはハロゲンであり、 $x = 1 \sim 3$ である）を有する。この金属交換反応において、式3の化合物の1以上の $R^2$ 基がIIB族またはIIIA族金属（M1）に移され、その後対応する数の $Y^1$ 基の移動が伴う。従って、M1はM2の電気陰性度以上の電気陰性度を有する。かかる反応は典型的には有機溶媒を用いて行われる。さらに、かかる金属交換反応は酸素のない雰囲気で行われる。

30

## 【0017】

式2の好適な化合物としては、これら制限されることはないが、IIB族金属ジハライド、アルキルIIB族金属ハライド、アルキルIIIA族金属ジハライド、ジアルキルIIIA族金属ハライドおよびIIIA族金属トリハライドが挙げられる。式2の化合物の例としては、カドミウムジクロリド、二塩化亜鉛、二臭化亜鉛、アルミニウムトリクロリド、アルミニウムトリプロミド、インジウムトリクロリド、インジウムトリプロミド、インジウムトリヨージド、インジウムトリフルオリド、ガリウムトリクロリド、ガリウムトリプロミド、ガリウムトリヨージド、ガリウムトリフルオリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ-イソ-プロピルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソ-プロピルアルミニウムジクロリド、イソ-ブチルアルミニウムジクロリド、イソ-プロピルアルミニウムジクロリド、ジメチルガリウムクロリド、ジメチルガリウムプロミド、ジエチルガリウムクロリド、ジ-イソ-プロピルガリウムクロリド、メチルガリウムジクロリド、エチルガリウムジクロリド、イソ-プロピルガリウムジクロリド、イソ-ブチルガリウムジクロリド、ジメチルインジウムクロリド、ジメチルインジウムプロミド、ジエチルインジウムクロリド、ジ-イソ-プロピルインジウムクロリド、メチルインジウムジクロリド、エチルインジウムジクロリド、イソ-プロピルインジウムジクロ

40

50

リド、およびイソ - ブチルインジウムジクロリドが挙げられる。一具体例において、式 2 の化合物は二塩化亜鉛、二臭化亜鉛、インジウムトリクロリド、インジウムトリプロミド、インジウムトリヨージド、インジウムトリフルオリド、ガリウムトリクロリド、ガリウムトリプロミド、ガリウムトリヨージド、およびガリウムトリフルオリドである。式 2 の化合物は一般に商業的に入手可能であるか、または当業者に周知の方法から調製することができる。

【 0 0 1 8 】

式 2 の化合物が I I I A 族金属のセスキ - Y - 置換化合物を包含し得ることは、当業者に理解される。かかるセスキ - Y - 置換された式 2 の化合物は、式  $R^1_3 M^1_2 Y^1_3$  ( 式中、 $Y^1$  は典型的にはハロゲンである ) を有する。理論により限定されることを望まないが、これらのセスキ - Y - 置換化合物 ( Y がハロゲンである場合は「セスキハライド」、および Y がカルボキシレートである場合は「セスキカルボキシレート」 ) は一般式  $R^1_2 M^1 Y^1$  および  $R^1 M^1 Y^1_2$  の化合物の 1 : 1 理論量比混合物と平衡にあると考えられる。 $R^1_2 M^1 Y^1$  および  $R^1 M^1 Y^1_2$  のいずれか、または両方とも、それぞれ 1 または 2 の有機基を付加するために金属交換を受けることができる。

10

【 0 0 1 9 】

式 3 の任意の化合物は、M 1 および M 2 が同じ電気陰性度を有する ( すなわちこれらが同じ金属であるか、または M 1 が M 2 よりも電気陰性度が高い ) という条件で、式 2 の化合物との金属交換反応において用いることができる。I I B 族および I I I A 族金属のうち、アルミニウムが 1 . 6 1 の最も低い電気陰性度を有する ( すなわち、アルミニウムが最も電氣的に陽性である ) 。アルミニウムは任意の I I B 族または I I I A 族金属の金属交換反応において用いることができる。他の I I B 族および I I I A 族金属の電気陰性度は次の通りである : Z n : 1 . 6 5 ; C d : 1 . 6 9 ; I n : 1 . 7 8 ; および G a : 1 . 8 1 。

20

【 0 0 2 0 】

一具体例において、式 3 の化合物は式  $R^2_z A l X_n$  ( 式中、 $R^2$  は (  $C_1 - C_{10}$  ) 有機基であり、X はハロゲンであり、 $z = 1 \sim 3$  であり、 $n = 0 \sim 2$ 、 $z + n = 3$  である ) を有するアルミニウム化合物である。典型的には、 $R^2$  は (  $C_1 - C_{10}$  ) アルキルであり、好ましくは (  $C_1 - C_6$  ) アルキルであり、さらに好ましくは (  $C_1 - C_3$  ) アルキルである。X は典型的には塩素である。好適なアルミニウム化合物としては、これらに限定されるわけではないが、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - n - プロピルアルミニウム、トリ - イソ - プロピルアルミニウム、トリ - イソ - ブチルアルミニウム、トリ - tert - ブチルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリドなどが挙げられる。かかるアルミニウム化合物は一般に様々な供給源から商業的に入手可能であるか、または文献において公知の様々な方法により調製することができる。

30

【 0 0 2 1 】

もう一つの具体例において、式 3 の化合物は、I I I A 族金属のセスキ - Y - 置換化合物である。式 3 のセスキ - Y - 置換化合物は、一般式  $R^2_3 M^2_2 Y^2_3$  ( 式中、 $Y^2$  は典型的にはハロゲンである ) を有する。さらに別の具体例において、式 2 のセスキハライド、例えばアルキルインジウムセスキクロリド、および式 3 のセスキハライド、例えばアルキルアルミニウムセスキクロリドは金属交換反応において用いることができる。

40

【 0 0 2 2 】

式 2 または 3 のセスキハライドは、任意の好適な方法、例えば 1 : 1 の理論量比混合物の一般式  $R_2 M Y$  および  $R M Y_2$  を有する化合物の組み合わせにより調製することができる。セスキハライドを形成するための他の方法は、当業者に周知であり、文献において見いだすことができる。

【 0 0 2 3 】

任意の第 3 級アミンまたは第 3 級ホスフィンの本発明において好適に用いることができる。好適な第 3 級アミンとしてはこれらに限定されるわけではないが、一般式  $N R^4 R^5$

50

R<sup>6</sup> (式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は独立して(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、ジ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルアミノ置換(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、およびフェニルから選択され、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はこれらが結合している窒素と一緒に5~7員複素環を形成することができる)を有するものが挙げられる。かかる複素環は、芳香族であっても、非芳香族であってもよい。第3級アミンの例としては、これらに限定されるわけではないが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-イソ-プロピルアミン、トリ-イソ-ブチルアミン、ジメチルアミノシクロヘキサン、ジエチルアミノシクロヘキサン、ジメチルアミノシクロペンタン、ジエチルアミノシクロペンタン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-n-プロピルピロリジン、N-イソ-プロピルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-n-プロピルピペリジン、N-イソ-プロピルピペリジン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N'-ジエチルピペラジン、N,N'-ジプロピルピペラジン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,2-ジアミノエタン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、およびその混合物が挙げられる。特に有用な第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-イソ-プロピルアミン、およびトリ-n-ブチルアミンが挙げられる。一具体例において、第3級アミンはトリエチルアミンまたはトリ-n-プロピルアミンである。

#### 【0024】

第3級ホスフィンの例としては、これらに限定されるわけではないが、一般式R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>P(式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、およびR<sup>9</sup>は独立して、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、フェニルおよび(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル置換フェニルから選択される)のものが挙げられる。好適な第3級ホスフィンとしては、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、フェニルジエチルホスフィンおよびブチルジエチルホスフィンが挙げられる。

#### 【0025】

1より多くの第3級アミンまたは第3級ホスフィンを本発明において使用することができることを当業者は理解する。第3級アミンと第3級ホスフィンの混合物も使用することができる。かかる第3級アミンおよび第3級ホスフィンは一般に様々な供給源から商業的に入手可能である。かかる第3級アミンおよび第3級ホスフィンはそのまま使用することもできるし、あるいは使用前にさらに精製してもよい。かかる精製技術は当業者にはよく知られている。

#### 【0026】

様々な有機溶媒を本発明において任意に用いることができる。典型的には、かかる有機溶媒はエーテル結合などの酸素化部分を含有せず、好ましくは酸素を含有しない。有機溶媒の例としては、これらに限定されるわけではないが、炭化水素および芳香族炭化水素が挙げられる。好適な有機溶媒としては、これらに限定されるわけではないが、ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、スクアラン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、およびその混合物が挙げられる。1より多くの有機溶媒が本発明において有利に用いられ得ることが理解される。別の具体例において、第3級アミンは有機溶媒として用いられ得る。かかる有機溶媒は一般にAldrich(ミルウォーキー、ウィスコンシン)をはじめとする様々な供給源から商業的に入手可能である。かかる溶媒は、そのまま使用することもできるし、あるいは使用前に精製することもできる。

#### 【0027】

好ましくは、かかる有機溶媒は使用前に脱酸素化される。溶媒は、不活性ガスをパージするか、真空中で溶媒を脱気するか、またはその組み合わせをはじめとする様々な手段により脱酸素化され得る。好適な不活性ガスとしては、アルゴン、窒素およびヘリウムが挙げられ、典型的にはアルゴンまたは窒素が挙げられる。

#### 【0028】

使用される具体的な第3級アミン、第3級ホスフィンおよび有機溶媒は、所望される個

10

20

30

40

50

々の式1の化合物によって決まる。例えば、有機溶媒および第3級アミンは、式1の所望の化合物よりも揮発性が高いかまたは低くなるように選択され得る。揮発性におけるかかる差により、アミンおよび有機溶媒の両方からの所望の化合物の分離がより容易になる。第3級アミン、第3級ホスフィンおよび有機溶媒の選択は当業者の能力の範囲内である。

【0029】

一般に、第3級アミンおよび/または第3級ホスフィン、式3の化合物に対してほぼ化学量論的量において存在する。式2の化合物と式3の化合物とのモル比は、広範囲(例えば1:0.1から1:5)にわたって変化し得、具体的なモル比は所望の式1の化合物によって決まる。モル比の別の好適な範囲は、1:0.5~1:2である。1:5より大きいモル比も有効であると予想される。金属交換反応から得られる式1の特定の化合物は、式2の化合物と式3の化合物のモル比を選択することにより制御することができる。すなわち、式2の化合物において置換されるY<sup>1</sup>基の数は使用される式3の化合物のモル数により制御することができる。

10

【0030】

一具体例において、式3の化合物、第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンおよび有機溶媒は、式2の化合物との反応前に任意の順序で組み合わせることができる。さらなる具体例において、式3の化合物はまず第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンと組み合わせられて、アミン-式3の化合物の付加物またはホスフィン-式3の化合物の付加物を形成する。典型的には、アミン-式3の化合物の付加物またはホスフィン-式3の化合物の付加物は様々な温度で形成することができる。付加物を形成するための好適な温度は、周囲温度から90である。式2の化合物を次にアミン-式3の化合物の付加物またはホスフィン-式3の化合物の付加物と反応させて、所望の式1の化合物を形成する。典型的には、式2の化合物は、そのまま、または炭化水素溶液としてのいずれかで付加物に滴下される。あるいは、付加物が式2の化合物にそのまま、または炭化水素溶液としてのいずれかで滴下されてもよい。式1の化合物を形成するための好適な温度は周囲温度から100である。

20

【0031】

もう一つ別の具体例において、式2の化合物は、式3の化合物および任意に有機溶媒と、第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンの添加前に組み合わせることができる。次に、第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンおよび任意に有機溶媒を滴下などにより式2の化合物および式3の化合物の混合物に添加することができる。あるいは、式2の化合物および式3の化合物の混合物を、滴下などにより第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンおよび任意に有機溶媒に添加してもよい。

30

【0032】

式1の化合物は、任意に連続的に調製することができる。例えば、式2の化合物およびアルミニウム化合物を、芳香族または脂肪族炭化水素をはじめとする好適な溶媒中第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンを含む反応容器に独立して連続的に添加することができる。式2の化合物およびアルミニウム化合物の添加は、様々な適当な手段、例えばマスフローコントローラーの使用により制御することができる。かかる連続的プロセスにおいて、式2の化合物およびアルミニウム化合物を反応容器に添加しつつ、所望の式1の化合物を、例えば蒸留により除去することができる。さらに別の方法において、式2の化合物およびアルミニウム化合物の混合物を好適な溶媒中において第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンに添加することができる。かかる別の連続法において、式2の化合物/アルミニウム化合物混合物を反応容器に添加しつつ、所望の式1の化合物を蒸留などにより除去することができる。かかる連続操作は、第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンの定期的または連続的補充を必要とする。

40

【0033】

式2および3の化合物は、かかる化合物が組み合わせられた場合に、セスキ-Y-置換化合物が形成されるように選択することができる。第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンを次いでかかるセスキ-Y-置換化合物に添加することができる。あるいは、か

50



かるセスキ-Y-置換化合物を第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンに添加することができる。かかる反応は任意に加熱され、加熱されるのが好ましい。例えば、アルキルアルミニウムジハライドは式2の化合物として使用することができ、ジアルキルアルミニウムハライドは式3の化合物として使用することができる。混合した場合、かかる化合物は典型的には式 $R_3Al_2X_3$  (式中、Rはアルキルであり、Xはハロゲンである)のアルキルアルミニウムセスキハライドを形成する。かかるセスキハライドを第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンと、任意に加熱しながら、任意に有機溶媒の存在下で、接触させる場合、トリアルキルアルミニウムおよびアルミニウム(III)ハライドが生成する。かかる方法はトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウムおよびトリブチルアルミニウムの製造に特に適している。ヘテロレプティックトリアルキルアルミニウム化合物は、かかる反応を用いて調製することもできる。「ヘテロレプティック」とは、対称的でない、すなわち、金属に結合している基の全てが同じであるわけではない有機金属化合物を意味する。

10

## 【0034】

本発明の方法は、適当に純粋な形態で、そのまま使用することができる式1の化合物を提供する。しかしながら、このような式1の化合物は、様々な技術、例えば蒸留、昇華、および再結晶によりさらに精製することができる。本発明の方法は、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズをはじめとする金属不純物が実質的に含まれない(0.5ppm)式1の化合物を提供する。式1の化合物はまた、エーテル系溶媒および酸素化有機金属をはじめとする酸素化不純物も実質的に含まれず(0.5ppm)、かかる酸素化不純物は含まれないのが好ましい。

20

## 【0035】

加えて、前記方法により金属交換反応のより有効な利用が可能になる。例えば、トリメチルインジウムを調製するために用いられる通常金属交換反応(第3級アミンまたは第3級ホスフィンのいずれかの不存在下で行われる)は、1モルのトリクロロインジウムにつき3モルのトリメチルアルミニウムを使用する。第3級アミンまたは第3級ホスフィンの何れかを使用する本発明の方法に従って、2モルのインジウムトリクロリドおよび3モル(または2モルでも)のトリメチルアルミニウムを使用してトリメチルインジウムを調製することができる。かくして、同じ量のトリメチルアルミニウムを用いて2倍以上ものトリメチルインジウムを生成させることができる。

30

## 【0036】

MがIIIA族金属であり、1以上のハロゲンを含む式1の化合物をさらに還元して、対応する水素化合物を形成することができる。様々な還元剤を使用することができる。特に有用な還元剤としては、これらに制限されないが、水素化ホウ素還元剤、例えば水素化ホウ素ナトリウムおよび水素化ホウ素リチウム;水素化アルミニウム還元剤、例えば水素化リチウムアルミニウムおよび $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ ;ボラン還元剤、例えばジメチルアミンボラン、シクロヘキシルアミンボラン、モルホリンボランおよびアラン還元剤、例えば、トリメチルアミンアラン、メチルピロリジンアラン、およびジメチルエチルアミンアランが挙げられる。

## 【0037】

一般に、IIIA族金属水素化合物は、式1(式中、Yはハロゲンであり、 $c \geq 0$ )のIIIA族金属ハライド化合物を還元剤と有機溶媒中、任意に第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンの存在下で反応させることにより調製される。かかる還元反応は、典型的にはエーテル系溶媒、特に175以上の沸点を有するエーテル系溶媒、さらに詳細には200以上の沸点を有するエーテル系溶媒中で行われる。第3級アミンまたは第3級ホスフィンは前記の任意のものであってよい。任意の第3級アミンおよび/または第3級ホスフィン、有機溶媒および還元剤を、式1のIIIA族金属ハライドとの反応の前に任意の順序で組み合わせることができる。式1の化合物は、典型的には、そのまま、または炭化水素溶液としてのいずれかで、アミン還元剤および/またはホスフィン還元剤混合物に滴下される。典型的には、還元は広範囲の温度、例えば周囲温度未満から90ま

40

50

で行うことができる。

【0038】

かかる還元反応において、第3級アミンおよび/または第3級ホスフィン典型的には還元される式1の化合物におけるハロゲンの数に基づいた化学量論的量で存在するが、他の好適な量も使用することができる。例えば、式1の化合物が2個のハロゲンを含む場合には、第3級アミンおよび/または第3級ホスフィンは式1の化合物のモル量の2倍で用いられる。還元剤の量は典型的には還元される式1の化合物中のハロゲンの数に基づいた化学量論的量において存在するが、他の好適な量も使用することができる。

【0039】

IIIB族および/またはIIIA族金属のフィルムは、典型的にはまず式1の所望の金属化合物、すなわちソース化合物または前駆化合物を、堆積チャンバーに連結された出口を有するデリバリー装置(シリンダーまたはパプラー)に入れることにより堆積される。使用される個々の堆積装置によって様々なシリンダーを用いることができる。ソース化合物は典型的にはシリンダー中に液体または固体として保持される。固体ソース化合物を堆積チャンバーに輸送する前に典型的には気化または昇華させる。ソース化合物は典型的には、キャリアガスをシリンダーに通すことにより堆積チャンバーに輸送される。好適なキャリアガスとしては、窒素、水素、およびその混合物が挙げられる。一般に、キャリアガスはソース化合物の表面下に導入され、ソース化合物を通して泡だつてその上のヘッドスペースに上昇し、キャリアガス中にソース化合物の蒸気を運び去りまたは輸送する。運び去りまたは輸送された蒸気を次に堆積チャンバーに通す。

【0040】

堆積チャンバーは、典型的にはその中で少なくとも1つ(可能ならば多く)の基体が配置される加熱容器である。堆積チャンバーは、典型的にはチャンバーから副生成物を抜き取るため、および適するならば減圧をもたらすために真空ポンプに連結された出口を有する。MOCVDは大気圧または減圧で行うことができる。堆積チャンバーは、ソース化合物の分解を誘発するために十分高い温度で維持される。典型的な堆積チャンバー温度は、約300 から約1000 であり、選択される正確な温度は、有効な堆積を提供するために最適化される。任意に、堆積チャンバー中の温度は、基体が高温に維持されるか、あるいは他のエネルギー、例えばラジオ周波数(RF)エネルギーがRF供給源により生成する場合には、全体として低下させることができる。

【0041】

電子装置製造の場合において、堆積のために好適な基体は、ケイ素、ヒ化ガリウム、インジウム燐、および他の好適な基体である。かかる基体は、集積回路、発光ダイオード、光学装置および電子光学装置の製造において特に有用である。

【0042】

堆積は、所望の性質を有するフィルムを製造するために望ましいだけ長く続けられる。典型的には、フィルム厚は、堆積が停止した時に数百から数千オングストロームまたはそれ以上である。

【0043】

式1の本発明の化合物は、IIIB族および/またはIIIA族金属(その合金を包含する)を含む任意のフィルムの堆積において有用である。好適なフィルムとしては、これらに限定されないが、インジウム、インジウム-燐化物、インジウム-ガリウム-ヒ化物、インジウム-ガリウム-アルミニウム-燐化物、インジウム-ガリウム-ヒ化物-燐化物、インジウム-ガリウム-ヒ化物/ガリウム-ヒ化物/アルミニウム-ガリウム-ヒ化物、ガリウム-窒化物、インジウム-ガリウム-窒化物、インジウム-ヒ化物、インジウム-アンチモン化物、インジウム-ヒ化物-ビスマス化物、亜鉛-セレン化物、カドミウム-テルル化物およびカドミウム-水銀-テルル化物が挙げられる。

【0044】

従って、本発明はIIIB族および/またはIIIA族金属を含むフィルムを基体上に堆積させるための方法であって：a)式1の化合物を気相において、基体を含む堆積チャン

10

20

30

40

50

パーに輸送する工程； b ) 堆積チャンバー中の式 1 の化合物を分解する工程； および c ) I I B 族および / または I I I A 族金属を含むフィルムを基体上に堆積させる工程を含む方法を提供する。

【 0 0 4 5 】

次の実施例は、本発明の様々な態様を説明することを意図されるが、本発明の範囲を限定することを意図されるものではない。

【実施例 1】

【 0 0 4 6 】

ガリウムトリクロリド ( 1 5 6 g 、 0 . 8 8 モル ) を新たに脱気されたトルエン ( 1 4 0 m L ) 中に溶解させ、脱気されたトリエチルアミン ( 1 3 7 g 、 1 . 3 6 モル ) およびトリメチルアルミニウム ( 9 8 g 、 1 . 3 6 モル ) を 2 5 ° で混合することにより調製された付加物に攪拌しながら滴下した。反応は発熱反応であることが判明し、反応マスを 8 0 ° 未満に維持した。添加完了後、反応混合物を 1 時間 1 0 0 ° で攪拌した。大気圧での分別蒸留により、 5 6 ° で沸騰するフラクションとして、粗生成物、トリメチルガリウム ( 8 2 g 、 8 1 % ) を得た。フーリエ変換核磁気共鳴分析法 ( 「 F T - N M R 」 ) および誘導結合プラズマ発光分光分析 ( 「 I C P - O E S 」 ) 技術をそれぞれ用いた有機および金属不純物の不在についての分析により、最終生成物を基準試料と比較した。

10

【実施例 2】

【 0 0 4 7 】

ニートのトリエチルアルミニウム ( 7 4 5 g 、 6 . 5 3 モル ) を、脱気したトリプロピルアミン ( 9 4 4 g 、 6 . 6 0 モル ) に室温で攪拌しながら滴下した。得られる付加物を数時間減圧で攪拌し、次いでニートのガリウムトリクロリド ( 7 3 0 g 、 4 . 1 5 モル ) 粉末に添加した。添加速度を調節することにより反応温度を 1 0 0 ° 未満に維持した。添加が完了したら、反応混合物を 2 時間 1 0 0 ° で攪拌した。減圧蒸留により、 7 6 ~ 7 8 ° で沸騰するフラクション ( 6 0 t o r r 、 8 k P a ) として粗生成物を分離した。トリエチルガリウムの、最終生成物の収量は、 6 0 0 g ( 9 2 % ) であることが判明した。それぞれ F T - N M R および I C P - O E S 技術を用いた有機および金属不純物の不在についての分析により、最終生成物を基準サンプルと比較した。

20

【実施例 3】

【 0 0 4 8 】

ガリウムトリクロリド ( 2 9 g 、 0 . 1 6 モル ) を脱気されたトルエン ( 2 0 m L ) 中に溶解させ、攪拌しながら塩化ジメチルアルミニウム ( 4 6 g 、 0 . 4 9 モル ) に滴下した。反応は、初期の添加中は発熱であることが判明した。冷却して、脱気されたトリエチルアミン ( 5 0 g 、 0 . 4 9 モル ) を反応混合物に滴下した。反応フラスコを次いでさらに 1 時間 1 0 0 ° で加熱した。粗生成物を次いで大気圧で V i g r e u x カラムにより蒸留した。 5 5 ~ 7 9 ° 以内で沸騰するフラクションを粗生成物として集めた。これにより、 N M R スペクトル ( 4 0 0 M H z ) によると、トリメチルガリウムおよびトルエンを 8 . 4 : 1 のモル比で含有する正味 1 7 g の物質が得られた。こうして、粗トリメチルガリウムの収量は 1 5 . 5 g ( 8 2 % ) であった。

30

【実施例 4】

【 0 0 4 9 】

二塩化亜鉛 ( 6 8 g 、 0 . 5 モル ) の、脱気されたトルエン ( 1 0 0 m L ) 中の攪拌懸濁液に、トリメチルアルミニウム ( 3 7 g 、 0 . 5 1 モル ) 、トリエチルアミン ( 5 2 g 、 0 . 5 1 モル ) およびトルエン ( 6 0 m L ) を混合することにより調製される付加物の溶液を滴下した。添加が完了すると、予想される生成物であるジメチル亜鉛は大気圧で V i g r e u x カラムを用いて蒸留され、高収率で得られると予想される。

40

【実施例 5】

【 0 0 5 0 】

カドミウムジクロリド ( 9 2 g 、 0 . 5 モル ) の、脱気された直鎖アルキルベンゼン ( 1 0 0 m L ) 中の攪拌懸濁液に、ジメチルアルミニウムクロリド ( 9 4 g 、 1 . 0 1 モル

50

)、トリプロピルアミン(145 g、1.01モル)および直鎖アルキルベンゼン(100 mL)を混合することにより調製される付加物の溶液を滴下する。添加が完了したら、予想される生成物であるジメチルカドミウムは充填された蒸留塔を用いて大気圧で蒸留され、高収率で得られると考えられる。

## 【実施例6】

## 【0051】

次の表中の生成物は、前記手順の1以上を用いて製造されると予想される。使用される出発物質および手順を表に記載する。

## 【0052】

## 【表1】

式2の化合物	式3の化合物	第3級アミン/ 第3級ホスフィン	生成物	手順
GaBr <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> N	Me <sub>3</sub> Ga	実施例1
MeGaCl <sub>2</sub>	i-Pr <sub>3</sub> Al	n-Pr <sub>3</sub> N	i-Pr <sub>2</sub> GaMe	実施例2
Me <sub>2</sub> GaCl	Me <sub>2</sub> AlCl	Et <sub>3</sub> N	Me <sub>3</sub> Ga	実施例3
i-BuGaCl <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	n-Pr <sub>3</sub> N	i-BuGaMe <sub>2</sub>	実施例2
Et <sub>2</sub> GaCl	Me <sub>3</sub> Al	n-Pr <sub>3</sub> N	Et <sub>2</sub> GaMe	実施例1 or 2
Me <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	n-Pr <sub>3</sub> Al	EtNMe <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Ga(n-Pr)	実施例1 or 2
Me <sub>2</sub> InCl	i-Bu <sub>3</sub> Al	n-Pr <sub>3</sub> N	i-BuInMe <sub>2</sub>	実施例2
Me <sub>2</sub> In(OAc)	Et <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> N	Me <sub>2</sub> InEt	実施例1
i-PrInCl <sub>2</sub>	n-Pr <sub>3</sub> Al	t-Bu <sub>3</sub> N	i-PrIn(n-Pr) <sub>2</sub>	実施例1 or 2
Et <sub>2</sub> AlCl	Me <sub>3</sub> Al	n-Pr <sub>3</sub> N	Et <sub>2</sub> AlMe	実施例2
t-BuAlCl <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> Al	n-Bu <sub>3</sub> N	t-BuAlEt <sub>2</sub>	実施例3
n-PrAl(OAc) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	n-Pr <sub>3</sub> P	n-PrAlEt <sub>2</sub>	実施例2
(DMAP)AlCl <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> Al	n-Bu <sub>3</sub> N	(DMAP)AlMe <sub>2</sub>	実施例2
Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	i-Bu <sub>3</sub> Al	i-Pr <sub>3</sub> N	i-BuAlEt <sub>2</sub>	実施例2
(DMAP)ZnCl	Me <sub>3</sub> Al	n-Bu <sub>3</sub> N	(DMAP)ZnMe	実施例4
MeZnCl	Et <sub>3</sub> Al	n-Pr <sub>3</sub> N	MeZnEt	実施例4
CpZnCl	n-Pr <sub>3</sub> Al	n-Pr <sub>3</sub> N	CpZn(n-Pr)	実施例4
MeZn(OAc)	Me <sub>3</sub> Al	Et <sub>3</sub> N	Me <sub>2</sub> Zn	実施例4
EtCdCl	Et <sub>3</sub> Al	n-Bu <sub>3</sub> N	Et <sub>2</sub> Cd	実施例5
CdCl <sub>2</sub>	i-Bu <sub>3</sub> Al	n-Bu <sub>3</sub> P	i-Bu <sub>2</sub> Cd	実施例5
CdCl <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> AlCl	n-Bu <sub>3</sub> N	Et <sub>2</sub> Cd	実施例5

## 【0053】

上記表において、次の略号を使用する：Me = メチル；Et = エチル；Pr = プロピル；Bu = ブチル、OAc = アセテート；DMAP = ジメチルアミノプロピル；Cp = シクロペンタジエニル；i - = イソ；n - = ノルマル；t - = ターシャリー。

## 【実施例7】

## 【0054】

インジウムトリクロリド(77 g、0.35モル)を、脱気された直鎖アルキルベンゼン(200 mL)中に分散させ、この懸濁液に攪拌しながらメチルアルミニウムジクロリド(40 g、0.35モル)、ジメチルアルミニウムクロリド(32 g、0.35モル)およびトリヘキシルアミン(240 mL、191 g、0.7モル)の混合物を滴下した。反応は若干激しく、発熱を伴うことが予想され、反応マスを適当に冷却し、制御して添加することがアルキル交換を首尾良く行うのに重要であることが予想される。試薬の添加完了後、反応マスを90 ~ 100 に1時間加熱する。副生成物はアルミニウムトリクロリド-トリヘキシルアミン複合体と少量(10%未満)のメチルアルミニウムジクロリド-トリヘキシルアミンであると予想される。粗生成物はバキュームトランスファーにより得

10

20

30

40

50

られ、真空中での昇華によりさらに精製されることが予想される。トリメチルインジウムは高収率で、酸素化有機および金属不純物を、FT-NMRおよび/またはICP-OES技術により分析すると0.1ppm未満で含有すると予想される。

【実施例8】

【0055】

メチルインジウムジクロリド(90g、0.45モル)、ジメチルインジウムクロリド(80g、0.45モル)、およびトリブチルアミン(85g、0.46モル)の混合物に、攪拌しながらニートのトリメチルアルミニウム(45mL、34g、0.46モル)を滴下した。反応は発熱であると予想される。試薬の添加完了後、反応マスを90~100に1時間加熱する。副生成物は、アルミニウムトリクロリド-トリブチルアミン複合体と少量のメチルアルミニウムジクロリド-トリブチルアミンであると予想される。粗生成物は、バキュームトランスファーにより得られ、真空中での昇華によりさらに精製されると予想される。トリメチルインジウムは高収率で、FT-NMRおよび/またはICP-OES技術により分析すると0.1ppm未満の酸素化有機および金属不純物を含有すると予想される。

10

【実施例9】

【0056】

メチルインジウムジクロリド(60g、0.30モル)を脱気されたスクアラン(250mL)中に分散させ、この懸濁液に攪拌しながらトリ-イソプロピルアルミニウム(47g、0.30モル)とトリブチルアミン(70mL、55g、0.30モル)の付加物を滴下した。反応は若干激しく、発熱を伴うと予想される。従って、反応マスを適当に冷却し、有機アルミニウム付加物の制御された添加が、所望のアルキル交換を首尾良く行うのに重要であると予想される。試薬の添加完了後、反応マスを80~90に1時間加熱する。副生成物は、イソプロピルアルミニウムジクロリド-トリブチルアミン複合体と少量のアルミニウムトリクロリド-トリブチルアミン複合体であると予想される。粗生成物はバキュームトランスファーにより得られ、減圧蒸留によりさらに精製されると予想される。ジイソプロピルメチルインジウムは高収率で得られ、酸素化有機および金属不純物をFT-NMRおよび/またはICP-OES技術により分析すると0.1ppm未満で含有すると予想される。

20

【実施例10】

【0057】

70~90に維持されたメチルアルミニウムジクロリド(45g、0.40モル)、ジメチルアルミニウムクロリド(37g、0.40モル)、および直鎖アルキルベンゼン(200mL)の混合物に、トリオクチルアミン(135mL、110g、0.42モル)を素速く攪拌しながら滴下する。反応はゆっくりと進行し、トリメチルアルミニウムおよびトリクロロアルミニウムとトリオクチルアミンの複合体を生成すると予想される。添加が完了すると、反応マスを100に2時間加熱して、反応を確実に完了させる。副生成物は、少量のメチルアルミニウムジクロリド-トリオクチルアミン複合体を含有すると予想される。粗生成物はバキュームトランスファーにより得られ、充填された蒸留塔を用いた減圧蒸留によりさらに精製されると予想される。トリメチルアルミニウムは高収率で得られ、酸素化有機および金属不純物をFT-NMRおよび/またはICP-OES技術により分析すると0.1ppm未満で含有すると予想される。

30

40

【実施例11】

【0058】

ドーブされていないGaAs層の堆積を、商業的な低温壁(cold-wall)、垂直チャンバー(vertical chamber)、および大気圧で作動し、グロースあたり1ウエハを収容する誘導加熱されたMOCVDリアクター中で行った。6μmの厚さを有する薄いGaAs層を、約200μmの厚さを有するGaAs基体上、620で標準的MOCVD技術により堆積させた。基体を標準的脱脂技術によりあらかじめ化学的に処理した。ガリウム供給源はトリエチルガリウム(TEG)であり、ヒ素ガスをヒ素供

50

給源として使用した。キャリアガス希釈剤、水素を、150のV/III比（すなわち、ヒ素/ガリウム比）をもたらすフロー比で使用した。水素化物原料、ヒ素を別のラインにより導入した。反応物質を620に加熱されたGaAs基体上で分解させた。GaAsのエピタキシャル層を、300および77Kの両方での電子移動度およびキャリア濃度の標準的ファンデルパウホール効果（van der Pauw Hall-effect）測定により分析した。2つの別個の商業的供給源（AおよびB）の半導体グレードのTEGを、実施例2の手順により得られたTEG生成物の比較評価のために、同じフィルム成長条件下で使用した。次の表に示すように、優れた電氣的性質、すなわち、高い電子移動度および低いキャリア濃度が、実施例2の手順により生成されたTEGを用いて達成された。

10

【0059】

【表2】

TEG 供給源	成長基準	V/III 比	成長温度 (°C)	300 K		77 K	
				移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	キャリア 濃度 (cm <sup>-3</sup> )	移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	キャリア 濃度 (cm <sup>-3</sup> )
商業的 供給源 A	0583	150	620	6,500	1.0E14	147,000	1.0E14
実施例 2	0585	150	620	7,700	6.9E13	189,000	5.5E13
商業的 供給源 B	0587	150	620	7,500	1.14E14	161,000	1.0E14

20

【実施例12】

【0060】

コンデンサーおよび磁気攪拌棒を備えたフラスコ中で攪拌されたインジウム金属（5g、44モル）のスクアラン（20mL）中の懸濁液に、ヨードメタン（9.3g、66ミリモル）を滴下して、メチルインジウムセスキヨードを合成した。反応を窒素雰囲気下で行った。反応は、反応マスを110に加熱した後にだけ開始することが判明した。加熱を2時間続け、内容物を冷却した。反応混合物を<sup>1</sup>H FT-NMRにより分析し、トリメチルインジウムの存在が示された。サイフォン技術を用いてトリメチルアルミニウム（4.7g、66ミリモル）の付加物およびトリプロピルアミン（9.4g、66ミリモル）を反応混合物に滴下した。反応混合物を90に1時間加熱した。バキュームトランスファーを用いて生成物を単離する試みを行った。形成され得るトリメチルインジウムを検出するために、粗生成物をFT-NMRにより分析した。分析により、粗生成物はトリメチルインジウム、過剰のトリメチルアルミニウム-トリプロピルアミン付加物、およびスクアランからなることが示された。

30

【0061】

比較例

40

コンデンサーおよび磁気攪拌棒を備えたフラスコ中、インジウム金属（5g、44ミリモル）の直鎖アルキルベンゼン（20mL）中の懸濁液に、ヨードメタン（10g、64ミリモル）を滴下して、エチルインジウムセスキヨードを合成した。反応を窒素雰囲気下で行った。反応マスを110に加熱した後にのみ反応が開始することが判明した。加熱を2時間続け、内容物を冷却した。サイフォン技術を用いてトリメチルアルミニウム（3g、42ミリモル）を反応混合物に滴下した。バキュームトランスファーを用いて生成物を単離する試みを行った。形成される可能性のあるトリメチルインジウムを検出するために、粗生成物をFT-NMRにより分析した。分析により、粗生成物はトリメチルアルミニウム、ヨードメタンおよび直鎖アルキルベンゼンからなることが示された。トリメチルインジウムは粗生成物において検出されなかった。

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 アルタシエス・アマンチャン  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01880, ウェイクフィールド, バレー・ストリート・65  
 , ナンバー2

審査官 杉江 渉

(56)参考文献 特開平02 - 067230 (JP, A)  
特開2003 - 335785 (JP, A)  
特開平07 - 224071 (JP, A)  
特開平11 - 071381 (JP, A)  
特開平06 - 041151 (JP, A)  
特開2003 - 64090 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07F 3/06  
C07F 3/08  
C07F 5/00  
C07F 5/06