

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-512845

(P2013-512845A)

(43) 公表日 平成25年4月18日(2013.4.18)

(51) Int.Cl.

C01B 33/04 (2006.01)
C01B 33/107 (2006.01)

F 1

C01B 33/04
C01B 33/107

テーマコード(参考)

4 G 072

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2012-541539 (P2012-541539)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月6日 (2010.12.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年6月27日 (2012.6.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2010/068994
 (87) 國際公開番号 WO2011/067417
 (87) 國際公開日 平成23年6月9日 (2011.6.9)
 (31) 優先権主張番号 102009056731.3
 (32) 優先日 平成21年12月4日 (2009.12.4)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 510313360
 シュパウント プライベート ソシエテ
 ア レスポンサビリテ リミテ
 S p a w n t P r i v a t e S. a.
 r. l
 ルクセンブルク国 1148 ルクセンブ
 ルク, リュー ジャン ラヴェーグル
 16
 16, Rue Jean I' Aveu
 g le, 1148 Luxembourg
 Luxembourg
 (74) 代理人 100090022
 弁理士 長門 侃二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水素化ポリゲルマシランを製造するための方法および水素化ポリゲルマシラン

(57) 【要約】

本発明は、水素化ポリゲルマシランを純粋な化合物または化合物の混合物として製造するための方法であって、ハロゲン化ポリゲルマシランが水素化される方法に関する。本発明はまた、水素化ポリゲルマシラン、該水素化ポリゲルマシランから製造されるゲルマニウム層、およびかかる層を製造するための方法にも関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素化ポリゲルマシランを純粋な化合物または化合物の混合物として調製するための方法であって、ハロゲン化ポリゲルマシランが水素化される方法。

【請求項 2】

前記ハロゲン化ポリゲルマシランが、熱的に調製されたハロゲン化ポリゲルマシランおよびプラズマ化学反応によって調製されたハロゲン化ポリゲルマシランから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ハロゲン化ポリゲルマシランが、金属水素化物および / または半金属水素化物から選択される、水素化物である水素化剤と反応する、請求項 1 または 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

前記水素化剤が、 MH 、 MBH_4 、 $MBH_{4-x}R_x$ 、 MA_1H_4 、 $A_1H_xR_{3-x}$ 、およびこれらの混合物を包含する群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記水素化が、-60 ~ 200 を包含する範囲から選択される温度で実施される、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記水素化が、1 Pa ~ 2000 hPa を包含する範囲から選択される圧力で実施される、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。 20

【請求項 7】

前記ハロゲン化ポリゲルマシランが、水素化の前に溶媒で希釈される、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

純粋な化合物または化合物の混合物としての水素化ポリゲルマシランであって、水素を含む置換基 Z と、少なくとも 1 : 1 の Z 対ゲルマニウム / ケイ素比と、平均式 $Si_aGe_bZ_z$ (式中、 $a + b = 1$ であり、 z は 1 ~ 3 から選択される) と、

2 ~ 100 の平均鎖長 n と
を有する水素化ポリゲルマシラン。 30

【請求項 9】

請求項 1 から 7 に記載の方法によって調製される、請求項 8 に記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 10】

ゲルマニウム原子とケイ素原子との間に少なくとも 0.0001 mol % の直接結合を有する、請求項 8 および 9 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 11】

3 個を超える直接結合したゲルマニウム原子および / またはケイ素原子を有するポリゲルマシラン分子の部分を有し、これらのゲルマニウム原子および / またはケイ素原子の少なくとも 8 % が分枝部位である、請求項 8 から 10 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。 40

【請求項 12】

化合物の混合物であり、前記混合物が、前記混合物中に存在する少なくとも 1 種の個々の化合物よりも高い溶解性を有する、請求項 8 から 11 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 13】

3 個を超える直接結合したゲルマニウム原子および / またはケイ素原子を有するポリゲルマシラン分子の部分を有し、これらのポリゲルマシラン分子が、平均式 $Si_aGe_bZ_z$ (式中、 $a + b = 1$ であり、1.9 ~ 2.5 である) を有する、請求項 8 から 12 の 50

いずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 14】

Zが、ハロゲンをさらに包含する、請求項 8 から 13 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 15】

ハロゲンの割合が 2 原子 % 未満である、請求項 14 に記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 16】

水素の割合が 50 原子 % 超である、請求項 8 から 15 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 17】

¹H NMR スペクトルにおいて、6.1 から 2.0 ppm の間の化学シフト範囲に、有意な生成物シグナルを有する、請求項 8 から 16 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 18】

¹H NMR スペクトルにおいて、5.0 から 2.9 ppm の間の化学シフト範囲に、有意な生成物シグナルの全積分のシグナル強度の少なくとも 80 % を有する、請求項 8 から 17 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 19】

²⁹Si NMR スペクトルにおいて、-80 から -130 ppm の間の化学シフト範囲に、有意な生成物シグナルを有する、請求項 8 から 18 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 20】

ラマンスペクトルにおいて、2250 波数から 2000 波数まで、および 550 波数未満の範囲に、有意な生成物バンドを有する、請求項 8 から 19 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 21】

無色から黄色または象牙色である、請求項 8 から 20 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 22】

非結晶質固体または結晶性固体として存在する、請求項 8 から 21 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 23】

不活性溶媒中 10 %までの濃度で、少なくとも 20 %程度まで可溶性である、請求項 8 から 22 のいずれかに記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 24】

易溶性の水素化ポリゲルマシランが、減圧下に 20 %超の程度まで分解することなく蒸留可能および / または揮発性である、請求項 23 に記載の水素化ポリゲルマシラン。

【請求項 25】

請求項 8 から 24 に記載の水素化ポリゲルマシランから製造されるケイ素 - ゲルマニウム層。

【請求項 26】

基材にケイ素 - ゲルマニウム層を製造するための方法であって、
A) 固体または溶解された、請求項 8 ~ 24 に記載の水素化ポリゲルマシランを基材に適用するステップ、および

B) 前記水素化ポリゲルマシランを熱分解するステップ
を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

水素化ポリゲルマシランを製造するための方法、および純粋な化合物または化合物の混

10

20

30

40

50

合物としての水素化ポリゲルマシランも詳述される。

【背景技術】

【0002】

ポリゲルマシランを調製するための公知の方法は、出発物質として GeH_4 および短鎖シランを用いて実施され、まず、結果として以下を伴う。健康に有害であり取り扱いが困難である物質を扱う必要があることや、特定のポリゲルマシランしか達成可能でないこと、通常多段階の合成が必要とされることや、およびこれらの合成において、特に長鎖ポリゲルマシランの得られる収率がしばしば低いことである。特に、目標とされる方法において、より長い鎖の化合物を調製することがこれまで可能ではなかった。

【0003】

10

ポリゲルマシランは、公報テキスト（例えば、特許文献1参照）に詳述されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許出願公開第2007/0078252A1号

【特許文献2】国際公開第2010/031390号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の一実施形態の目的は、公知の方法と比較して改善された収率を示す、水素化ポリゲルマシランを調製するための簡潔化された方法を提供すること、および改善された特性を有する水素化ポリゲルマシランも提供することである。これらの目的は、請求項1に記載の方法によって、および請求項8に記載の水素化ポリゲルマシランによっても達成される。水素化ポリゲルマシランによって調製されるケイ素-ゲルマニウム層、ケイ素-ゲルマニウム層を製造するための方法、ならびに水素化ポリゲルマシランを調製するための方法および水素化ポリゲルマシランのさらなる実施形態がさらなる請求項の主題である。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

30

水素化ポリゲルマシランを純粋な化合物または化合物の混合物として調製するための方法であって、ハロゲン化ポリゲルマシランが水素化される方法が詳述される。水素化ポリゲルマシランは、2個のゲルマニウム原子間および/または2個のケイ素原子間および/または1個のゲルマニウム原子と1個のケイ素原子との間のそれぞれに少なくとも1個の直接結合を有し、例えば、純粋な化合物または化合物の混合物を意味し得る。水素化ポリゲルマシランは、水素を含む置換基Zを有し、少なくとも1:1のZ対ゲルマニウム/ケイ素比を有し、平均式 $\text{Si}_a\text{Ge}_b\text{Z}_z$ (式中、 $a + b = 1$ であり、 z は、1 $\leq z \leq 3$ 、好ましくは1.5 $\leq z \leq 3$ 、より好ましくは2 $\leq z \leq 3$ から選択される) を有し、および2 $\leq n \leq 100$ の平均鎖長 n を有し得る。

【発明を実施するための形態】

【0007】

40

用語「純粋な化合物」は、水素化ポリゲルマシランが、分枝として存在しても鎖長に差異がなく、かつ/または環の数および性質に差異がない化合物を含むことを意味すると理解される。換言すると、純粋な化合物には、水素化ポリゲルマシランが1種類しか存在しない。本明細書における「純粋な」とは、典型的な精密化学基準に従って理解されるべきである。したがって、純粋な化合物であっても、少量の不純物、例えば、微量の炭素もしくはハロゲン、または少量の異なる水素化ポリゲルマシランを含むことがある。この文脈における少量とは、0.5 mol%未満、好ましくは10 ppm未満である。

【0008】

50

これと同様に、「化合物の混合物」は、水素化ポリゲルマシランが少なくとも2種類あり、その水素化ポリゲルマシランは、分枝として存在しても鎖長が異なり、かつ/または環の性質および数が異なることを意味すると理解される。

【0009】

したがって、純粋な化合物の分子の全てまたは化合物の混合物の少なくとも2種類の分子の全てのどちらであっても、2個のゲルマニウム原子間および/または2個のケイ素原子間および/または1個のゲルマニウム原子と1個のケイ素原子との間のそれぞれに少なくとも1個の直接結合を有し得る。

【0010】

したがって、より長い鎖のポリゲルマシランについて、特に、公知の調製方法と比較して収率が増大し、あらゆる所望の鎖長も達成可能となる水素化ポリゲルマシランを調製するための方法が提供される。水素化ポリゲルマシランがハロゲン化ポリゲルマシランから調製されることから、ハロゲン化ポリゲルマシランに存在する構造は、大部分が水素化ポリゲルマシランにおいても保持されることもあれば、水素化ポリゲルマシランの構造と一致することもある。

10

【0011】

この場合における「大部分」とは、少なくとも50%を意味する。しかし、水素化の間に、ハロゲン化ポリゲルマシランの既存の構造の再配置も起こり、結果として、例えば、出発物質のハロゲン化ポリゲルマシランに存在したときよりも水素化ポリゲルマシランに分枝が多くなることもある。しかし、本方法によって調製される水素化ポリゲルマシランは、これらが調製されるハロゲン化ポリゲルマシランによって、依然として識別可能であり得る。

20

【0012】

方法によって、一般式 $Ge_xSi_yH_z$ (式中、 $x + y = 2$ であり、 $x + y = z = 2$ ($x + y = 2$ である) を有する完全に水素化されたポリゲルマシランの純粋な化合物または化合物の混合物を調製することが可能である。調製は、一般式 $Ge_xSi_yX_z$ ($x + y = 2$ であり、 $X = F, Cl, Br, I$ またはこれらの混合物であり、 $x + y = z = 2$ ($x + y = 2$ である) のハロゲン化ポリゲルマシランの水素化によって起こる。

20

【0013】

この方法により、水素化ポリゲルマシランおよび水素化オリゴゲルマシランも調製することが可能である。水素化オリゴゲルマシランは、 $2 \leq n \leq 8$ の範囲から選択される鎖長 $n = x + y$ を有する。これらの実験式は、 $Ge_xSi_yZ_z$ (式中、 $x + y = 2$ であり、 $x + y = z = 2$ ($x + y = 2$ である) である。水素化ポリゲルマシランは、 $n > 8$ の鎖長 $n = x + y$ 、および混合物についての実験式 $Ge_xSi_yZ_z$ を有する。原則として、 $2 \leq n \leq 6$ の鎖長が短鎖と称され、 $n > 6$ の鎖長が長鎖と称される。「鎖長」は、互いに直接結合したケイ素原子および/またはゲルマニウム原子の数を意味する。

30

【0014】

ハロゲン化ポリゲルマシランは、熱的に調製されたハロゲン化ポリゲルマシランおよびプラズマ化学反応によって調製されたハロゲン化ポリゲルマシランから選択され得る。熱的に調製されたハロゲン化ポリゲルマシランは、大部分が分枝を含まない場合があるプラズマ化学反応によって調製されたハロゲン化ポリゲルマシランよりも高い割合で分枝を有し得る。ハロゲン化ポリゲルマシランは、純粋な化合物であっても化合物であってもよい。

40

【0015】

プラズマ化学反応によって調製されたハロゲン化ポリゲルマシランを調製するための方法は、例えば、公報（例えば、特許文献2参照）に開示されている。この公報は、これを参考することにより本明細書に援用されている。

【0016】

ハロゲン化された、さらに特定すると高度にハロゲン化されたポリゲルマシランは、 F, Cl, Br 、および I 、ならびにこれらの混合物を包含する群から選択される置換基を有し得る。水素化の間に、これらのハロゲンは、置換基としての H によって大部分が完全に置き換えられてよい。本明細書において、大部分が完全にとは、少なくとも50%程度を意味する。この方法によって調製される水素化ポリゲルマシランのハロゲン含量は、 2

50

原子%未満、さらに特定すると1原子%未満であってよい。したがって、水素化ポリゲルマシランは、置換基Zとして、専ら水素のみを有しても、水素およびハロゲン、例えば塩素を有してもよい。

【0017】

本特許出願の目的のために、化合物または混合物、すなわち、方法から調製される塩素化ポリゲルマシランおよび水素化ポリゲルマシランの両方の塩素含量は、サンプルの完全な分解およびその後のモール法による塩化物の滴定によって求められる。H含量は、内部標準を用いた¹H-NMRスペクトルの積分および得られた積分の比較によって求められ、ここで、混合比は既知である。本発明のハロゲン化および水素化ポリゲルマシランのモル質量、ならびにハロゲン化および水素化ポリゲルマシランの混合物の平均モル質量は、凝固点降下を用いて求められる。この状態変数から、ハロゲンおよび/または水素対ケイ素/ゲルマニウムの比を求めることが可能である。

10

【0018】

ハロゲン化ポリゲルマシランは、金属水素化物および/または半金属水素化物から選択される、水素化物である水素化剤と反応し得る。金属水素化物および/または半金属水素化物はまた、それぞれ、混合された金属水素化物および/または半金属水素化物、換言すると、種々の金属および/もしくは半金属または金属ならびに有機ラジカルを含有する水素化物も包含する。水素化剤は、MH、MBH₄、MBH_{4-x}R_x、MALH₄、AlH_xR_{3-x}、およびこれらの好適な混合物を包含する群から選択され得る。含まれるかかる剤の例として、LiAlH₄、DibAlH (ジイソブチル=Dib)、LiH、およびHClがある。ゲルマン-ケイ素骨格を変更することなくハロゲン化ポリゲルマンの水素化を可能にする穏和な水素化剤を優先する。

20

【0019】

一実施形態によると、水素化は、-60 ~ 200 を包含する範囲から選択される温度で実施され得る。温度範囲は、好ましくは-30 ~ 40 、さらに特定すると-10 ~ 25 であってよい。さらに、水素化は、1Pa ~ 2000hPa、好ましくは1hPa ~ 1500hPa、より好ましくは20hPa ~ 1200hPaを包含する範囲から選択される圧力で実施されてよい。したがって、穏やかな水素化条件は、従来技術と比較して低い圧力および温度に設定される。このように、安定性の低いハロゲン化ポリゲルマシランであっても良好な収率および高い転換率で水素化され得る。

30

【0020】

ハロゲン化ポリゲルマシランは、水素化の前に溶媒で希釈されてもよい。この場合における溶媒は、溶媒がハロゲン化ポリゲルマシランに対して不活性であるように、すなわち、ハロゲン化ポリゲルマシランといずれの化学反応も起こさないものが選択される。選択される不活性な溶媒は、アルカン類であっても芳香族類であってもよく、例えば、ベンゼン、トルエンまたはヘキサンである。溶媒の混合物も想定される。水素化は、代替的には、溶解されていないハロゲン化ポリゲルマシランを用いて実施してもよい。

【0021】

したがって、この方法により、水素化ポリゲルマシランは、良好な収率で、あらゆる所望の鎖長で、危険をほとんど提示しない前駆体によって調製され得る。さらに、前駆体の好適な選択によって、水素化ポリゲルマシランの構造をほぼ決定することが可能である。さらに、ハロゲン化ポリゲルマシランのほぼ完全な水素化が、この方法によって達成され得る。

40

【0022】

純粋な化合物または化合物の混合物としての水素化ポリゲルマシランがさらに詳述される。水素化ポリゲルマシランは、水素を含む置換基Z、少なくとも1:1のZ対ゲルマニウム/ケイ素比、平均式Si_aGe_bZ_z (式中、a+b=1であり、zは、1 ~ 3、好ましくは1.5 ~ 3、より好ましくは2 ~ 3から選択される)、および2ⁿ 100の平均鎖長nを有する。水素化ポリゲルマシランは、2個のゲルマニウム原子間および/または2個のケイ素原子間および/または1個のゲルマニウム原子と1個のケイ

50

素原子との間のそれぞれに少なくとも 1 個の直接結合を有し、例えば、純粹な化合物または化合物の混合物であつてよい。

【0023】

用語「純粹な化合物」および「化合物の混合物」に関しては、類似の方法適用に関連させて既に記述している。ひいては、「純粹な」とは、典型的な精密化学基準の下に理解されるということである。したがつて、純粹な化合物であつても、少量の不純物、例えば、微量の炭素またはハロゲンを含むことがある。本明細書における少量とは、0.5 mol % 未満、好ましくは 10 ppm 未満である。

【0024】

「鎖長」は、互いに直接結合するケイ素原子および / またはゲルマニウム原子の数を意味する。水素化ポリゲルマシランの鎖長は、さらに特定すると $4 \leq n \leq 50$ 、さらに特定すると $6 \leq n \leq 20$ から選択され得る。

10

【0025】

したがつて、平均式 $Ge_aSi_bZ_z$ は、水素化ポリゲルマシラン中のゲルマニウム原子またはケイ素原子が平均で 1 ~ 3 個の置換基 Z を有することを意味することが理解されるべきである。ここでは、直鎖ポリゲルマシランにおいておよびさらには環または分枝状のポリゲルマシランにおいての両方のゲルマニウム原子およびケイ素原子が考慮される。この種の水素化ポリゲルマシランは、その化学的特性に基づいて多様な用途に好適である。

【0026】

水素化ポリゲルマシランは、上記に従つた方法によって調製され得た。したがつて、水素化ポリゲルマシランは、ハロゲン化ポリゲルマシランの水素化によって調製される。これにより、調製方法を経ての、水素化ポリゲルマシランの構造は、ハロゲン化ポリゲルマシランの構造から誘導可能であつても、ハロゲン化ポリゲルマシランの構造と一致してもよい。

20

【0027】

例えば、大部分が直鎖状の水素化ポリゲルマシランは、プラズマ化学反応によって調製されたハロゲン化ポリゲルマシランを水素化することによって得ることができ、または高い割合で分枝を有する水素化ポリゲルマシランは、熱的に調製されたハロゲン化ポリゲルマシランを水素化することによって得ることができる。水素化は、大部分が完全に実施されてよく、そのため、ポリゲルマシラン中の置換基 Z は大部分が水素を含む。本明細書における「大部分」とは、同じく、置換基中の水素の割合が少なくとも 50 % であることを意味する。しかし、水素化は、完全に進行して、置換基 Z として 100 % の割合で水素であつてもよい。

30

【0028】

一実施形態によると、水素化ポリゲルマシランは、ゲルマニウム原子とケイ素原子との間に少なくとも 0.0001 mol % の直接結合を有し得る。したがつて、ポリゲルマンおよびポリシランの混合物だけでなく、純粹な形態の化合物ならびに鎖中にゲルマニウムおよびケイ素の両方を含有する混合物の形態の化合物も存在する。

【0029】

一実施形態によると、水素化ポリゲルマシランは、3 個を超える直接結合したゲルマニウム原子および / またはケイ素原子を有するポリゲルマシラン分子の部分を有し得、ここで、これらのゲルマニウム原子およびケイ素原子の少なくとも 8 %、さらに特定すると 11 % 超が分枝部位である。この場合における、3 個を超える直接結合したゲルマニウム原子および / またはケイ素原子を有するポリゲルマシラン分子の部分は、純粹な化合物であつても、化合物の混合物の場合には水素化ポリゲルマシランの部分であつてもよい。各場合において、かかるポリゲルマシラン分子は、 $n > 3$ の鎖長を有する。用語「分枝部位」は、2 個を超える他のゲルマニウム原子および / またはケイ素原子に結合した、換言すると、置換基 Z を 1 個しか有さないまたは全く有さないゲルマニウム原子およびケイ素原子の両方を称する。分枝部位は、例えば、 1H NMR スペクトルを用いて決定され得る。

40

【0030】

50

化合物の混合物である水素化ポリゲルマシランは、混合物の形態において、混合物中に存在する少なくとも1種の個々の化合物よりも高い溶解性を有し得る。したがって、混合物の少なくとも1種の個々の成分は、化合物の混合物の他の成分と関連する個々の成分よりも低い溶解性を有する。この背景にある理由は、混合物の種々の成分が互いに可溶化剤として作用するからである。原則として、より短い鎖の分子は、より長い鎖の分子よりも良好な溶解性を有するため、化合物の混合物において、より長い鎖の分子の溶解性も改善する。

【0031】

さらなる一実施形態によると、水素化ポリゲルマシランは、3個を超える直接結合したゲルマニウム原子および/またはケイ素原子を有するポリゲルマシラン分子の部分を有してよく、ここで、これらのポリゲルマシラン分子は、平均式 $S_{i_a}Ge_bZ_z$ (式中、 $a + b = 1$ であり、 $1.9 \leq z \leq 2.5$ である) を有する。さらに特定すると、 z は、 $2.0 \leq z \leq 2.4$ から選択されてよい。

10

【0032】

さらに、水素化ポリゲルマシランは、ハロゲンをさらに含む置換基 Z を有してよい。したがって、水素化ポリゲルマシランは、水素の他に、置換基としてハロゲン、例えばF、Br、IもしくはCl、またはこれらの混合物をも有してもよい。この場合、水素化ポリゲルマシラン中のハロゲンの割合は、2原子%未満、さらに特定すると1原子%未満であってよい。したがって、ほんの少量のハロゲン置換基を有する、大部分が水素化されたポリゲルマシランが提供される。

20

【0033】

さらに、水素化ポリゲルマシランは、50原子%超、好ましくは60原子%超、さらに特定すると66原子%超である水素の割合を有してよい。このように、水素化ポリゲルマシランは、非常に高い水素の割合を有し、少なくとも1:1の置換基対ケイ素/ゲルマニウム比が、高い水素含量と併せて確立される。

【0034】

1H NMRスペクトルにおいて、水素化ポリゲルマシランは、6.1から2.0 ppmの間、さらに特定すると5から2.1 ppmの間の化学シフト範囲に、有意な生成物シグナルを有してよい。この文脈における「有意な」は、積分が全積分の1%を超えることを意味する。さらに、 1H NMRスペクトルにおいて、水素化ポリゲルマシランは、5.0から2.9 ppmの間、さらに特定すると4.0から3.0の間の化学シフト範囲に、有意な生成物シグナルの全積分のシグナル強度の少なくとも80%を有してよい。

30

【0035】

^{29}Si NMRスペクトルにおいて、水素化ポリゲルマシランは、-80から-130 ppmの間の化学シフト範囲に、有意な生成物シグナルを有し得る。

【0036】

さらに、ラマンスペクトルにおいて、水素化ポリゲルマンは、2250波数から2000波数まで、および550波数未満の範囲に、有意な生成物バンドを有し得る。ラマンスペクトルに関連する「有意な」とは、最大ピークの強度の10%超を意味する。

40

【0037】

一実施形態によると、水素化ポリゲルマシランは、無色から黄色または象牙色であってよい。水素化ポリゲルマシランは、非結晶質固体または結晶性固体として存在し得る。水素化ポリゲルマシランは、高い粘度を有さないことが好ましい。

【0038】

さらに、水素化ポリゲルマシランは、不活性溶媒中10%までの濃度で、少なくとも20%程度まで可溶性であってよい。これは、水素化ポリゲルマシランの化合物の混合物の少なくとも1種の化合物が、不活性溶媒に易溶性であることを意味する。不活性溶媒は、水素化ポリゲルマシランと反応しない溶媒である。例えば、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、 $SiCl_4$ 、および $GeCl_4$ を包含する群から選択される溶媒を選択することが可能である。

50

【0039】

上記化合物の混合物の易溶性の水素化ポリゲルマシランは、減圧下に20%超の程度まで、好ましくは80%超の程度まで分解することなく蒸留可能および/または揮発性であってよい。この場合における減圧は、好ましくは1~100Paを含む。したがって、水素化ポリゲルマシランは、効果的に単離され得る。

【0040】

上記の水素化ポリゲルマシランから製造されるケイ素-ゲルマニウム層がさらに詳述される。

【0041】

水素化ポリゲルマシランは、ひいては、ケイ素-ゲルマニウム層の製造のために工業規模で容易に入手可能である出発化合物である。水素化ポリゲルマシランは、500未満、好ましくは450未満の低い熱分解温度の結果として、単一源の前駆体であり、これを用いて、低温において、複数の層の形態でケイ素-ゲルマニウム合金を基材に堆積することが可能である。低い熱分解温度により、担体層、例えばガラスの担体層用の、およびケイ素-ゲルマニウム層が適用される基材用の材料の比較的多くの選択が可能となる。さらに、得られるケイ素-ゲルマニウム層内への担体材料からの不純物の拡散が減少または回避されるだろう。

10

【0042】

この種のケイ素-ゲルマニウム層は、例えば、太陽電池産業において、またはエレクトロニクス産業において用いられ得る。例えば、導電性ポリマーまたは発光ダイオードの製造に関しての有機金属化学における適用がさらに想到可能である。

20

【0043】

基材にケイ素-ゲルマニウム層を製造するための方法であって、A) 固体または溶解された上記の水素化ポリゲルマシランを基材に適用するステップ、およびB) 水素化ポリゲルマシランを熱分解するステップを含む方法が詳述される。この方法により、高い収率および高い転換率で、水素化ポリゲルマシランから製造されるケイ素-ゲルマニウム層が得られる。水素化ポリゲルマシランは、ケイ素前駆体およびゲルマニウム前駆体の従来の混合物よりも高い収率および高い転換率で処理されて、ケイ素-ゲルマニウム層を形成することができる。これに関連して、溶解されたまたは固体の水素化ポリゲルマシランは、容易な方法で基材に適用され得る。したがって、CVD(化学気相蒸着)もPVD(物理気相蒸着)もプラズマ蒸着も必要でない。したがって、ケイ素-ゲルマニウム層を製造する簡潔化された方法が提供される。

30

【0044】

水素化ポリゲルマシランの調製に関する実施例を以下に示す。

【0045】

GeCl₄とSiCl₄およびH₂とのプラズマ反応によって生成されるポリクロロゲルマシラン(PCGS)は、高粘性油または固体の形態をとり、それぞれ、黄色から橙色-褐色までの色を有する。8.5g(60mmol、GeCl₂当量)のPCGSを40mLの無水ベンゼンと混合し、結果として、部分的に溶解させる。0において、26mLのジイソブチルアルミニウムヒドリド(145mmol、約20%過剰)を30分間にわたって滴加する。約1時間にわたって橙色の沈降物が反応して淡黄色の粉末を形成する。反応混合物を、その後16時間攪拌し、この間に、室温まで加温する。固体を濾過によって単離し、25mLの無水ヘキサンで2回洗浄する。減圧下に乾燥した後、2.1gの水素化ポリゲルマシランを単離する。

40

【0046】

本発明は、実施例に基づいた記載によっては制限されない。代わりに、本発明は、いかなる新規の特徴およびさらには特徴のいかなる組み合わせも包含し、これらは、かかる特徴または組み合わせ自体が特許請求の範囲または実施例に明確に詳述されていなくても、特許請求の範囲における特徴のあらゆる組み合わせを特に含む。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2010/068994
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B33/04 C08G79/00 C08G85/00 C01G17/00 C23C18/08 C23C18/12		
ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B C08G C01G C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 498 015 B1 (KUNZE KLAUS [US] ET AL) 3 March 2009 (2009-03-03) column 1, lines 26-28 column 1, line 51 - column 2, line 8 column 3, line 24 - column 3, line 3 column 11, line 27 - line 37; claims -----	1-10, 13-16, 22,25,26
X	US 2005/008880 A1 (KUNZE KLAUS [US] ET AL) 13 January 2005 (2005-01-13) paragraphs [0003] - [0006], [0015] - [0017], [0026], [0027], [0066] -----	1-10, 13-16, 22,25,26
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 8 February 2011		Date of mailing of the international search report 17/02/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hein, Friedrich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/068994

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/022897 A1 (ZURCHER FABIO [US] ET AL) 31 January 2008 (2008-01-31) paragraphs [0009], [1647], [0055], [0063], [0064], [0066], [0067], [0090], [0091], [0097], [0098] -----	1-10, 13-16, 22,25,26
X	US 2008/085373 A1 (KARSHTEDT DMITRY [US] ET AL) 10 April 2008 (2008-04-10) paragraphs [0006] - [0009], [0078] - [0091], [0094], [0095] -----	8-10,13, 15,16, 22,25,26
X	US 7 485 691 B1 (GUO WENZHUO [US] ET AL) 3 February 2009 (2009-02-03) column 13, line 12 - line 40; figures 2,4 -----	1-11, 13-16, 22,25,26
X	US 2007/078252 A1 (DIOUMAEV VLADIMIR K [US]) 5 April 2007 (2007-04-05) cited in the application claims 12,15; examples 24,32,36,45 -----	1-11, 13-16,22
X	US 2009/065776 A1 (SCHER ERIK [US] ET AL) 12 March 2009 (2009-03-12) paragraphs [0030], [0031], [0054]; claims 1,5 -----	8-10,13, 15,16, 22,25,26
X	JP 8 231949 A (OSAKA GAS CO LTD) 10 September 1996 (1996-09-10) * abstract paragraph [0008] -----	8-10,13, 22
X	GB 778 383 A (STANDARD TELEPHONES CABLES LTD) 3 July 1957 (1957-07-03) page 2, line 111 - line 117 -----	25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/068994

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 7498015	B1	03-03-2009	US	7799302 B1		21-09-2010
US 2005008880	A1	13-01-2005	JP	2005051222 A		24-02-2005
			US	2009053536 A1		26-02-2009
			US	2006157677 A1		20-07-2006
			US	2006154036 A1		13-07-2006
US 2008022897	A1	31-01-2008	US	7314513 B1		01-01-2008
US 2008085373	A1	10-04-2008	EP	2069368 A2		17-06-2009
			JP	2010506001 T		25-02-2010
			KR	20090074027 A		03-07-2009
			WO	2008045327 A2		17-04-2008
US 7485691	B1	03-02-2009	US	7723457 B1		25-05-2010
			US	7491782 B1		17-02-2009
US 2007078252	A1	05-04-2007		NONE		
US 2009065776	A1	12-03-2009	CN	101681800 A		24-03-2010
			EP	2145350 A2		20-01-2010
			JP	2010526445 T		29-07-2010
			KR	20100016173 A		12-02-2010
			WO	2008137811 A2		13-11-2008
JP 8231949	A	10-09-1996		NONE		
GB 778383	A	03-07-1957	CH	371844 A		15-09-1963
			CH	422727 A		31-10-1966
			US	2910394 A		27-10-1959

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

		Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/068994
A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01B33/04 C08G79/00 C08G85/00 C01G17/00 C23C18/08 C23C18/12 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Reoherohierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01B C08G C01G C23C		
Reoherohierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die reoherohierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Reoherohre konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 7 498 015 B1 (KUNZE KLAUS [US] ET AL) 3. März 2009 (2009-03-03) Spalte 1, Zeilen 26-28 Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 2, Zeile 8 Spalte 3, Zeile 24 - Spalte 3, Zeile 3 Spalte 11, Zeile 27 - Zeile 37; Ansprüche ----- X	1-10, 13-16, 22,25,26
X	US 2005/008880 A1 (KUNZE KLAUS [US] ET AL) 13. Januar 2005 (2005-01-13) Absätze [0003] - [0006], [0015] - [0017], [0026], [0027], [0066] ----- -/-	1-10, 13-16, 22,25,26
<input checked="" type="checkbox"/> Weiters Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
8. Februar 2011	17/02/2011	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hein, Friedrich	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/068994

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2008/022897 A1 (ZURCHER FABIO [US] ET AL) 31. Januar 2008 (2008-01-31) Absätze [0009], [1647], [0055], [0063], [0064], [0066], [0067], [0090], [0091], [0097], [0098] ----- US 2008/085373 A1 (KARSHTEDT DMITRY [US] ET AL) 10. April 2008 (2008-04-10) Absätze [0006] - [0009], [0078] - [0091], [0094], [0095] ----- US 7 485 691 B1 (GUO WENZHUO [US] ET AL) 3. Februar 2009 (2009-02-03) Spalte 13, Zeile 12 - Zeile 40; Abbildungen 2,4 ----- US 2007/078252 A1 (DIOUMAEV VLADIMIR K [US]) 5. April 2007 (2007-04-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 12,15; Beispiele 24,32,36,45 ----- US 2009/065776 A1 (SCHER ERIK [US] ET AL) 12. März 2009 (2009-03-12) Absätze [0030], [0031], [0054]; Ansprüche 1,5 ----- JP 8 231949 A (OSAKA GAS CO LTD) 10. September 1996 (1996-09-10) * Zusammenfassung Absatz [0008] ----- GB 778 383 A (STANDARD TELEPHONES CABLES LTD) 3. Juli 1957 (1957-07-03) Seite 2, Zeile 111 - Zeile 117 -----	1-10, 13-16, 22,25,26 8-10,13, 15,16, 22,25,26 1-11, 13-16, 22,25,26 1-11, 13-16,22 8-10,13, 15,16, 22,25,26 8-10,13, 22 25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/068994

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 7498015	B1	03-03-2009	US	7799302	B1	21-09-2010
US 2005008880	A1	13-01-2005	JP	2005051222	A	24-02-2005
			US	2009053536	A1	26-02-2009
			US	2006157677	A1	20-07-2006
			US	2006154036	A1	13-07-2006
US 2008022897	A1	31-01-2008	US	7314513	B1	01-01-2008
US 2008085373	A1	10-04-2008	EP	2069368	A2	17-06-2009
			JP	2010506001	T	25-02-2010
			KR	20090074027	A	03-07-2009
			WO	2008045327	A2	17-04-2008
US 7485691	B1	03-02-2009	US	7723457	B1	25-05-2010
			US	7491782	B1	17-02-2009
US 2007078252	A1	05-04-2007	KEINE			
US 2009065776	A1	12-03-2009	CN	101681800	A	24-03-2010
			EP	2145350	A2	20-01-2010
			JP	2010526445	T	29-07-2010
			KR	20100016173	A	12-02-2010
			WO	2008137811	A2	13-11-2008
JP 8231949	A	10-09-1996	KEINE			
GB 778383	A	03-07-1957	CH	371844	A	15-09-1963
			CH	422727	A	31-10-1966
			US	2910394	A	27-10-1959

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アウナー, ノルベルト

ドイツ国 6 1 4 7 9 グラースフュッテン, アウフ デア プラット 5 1

(72)発明者 バオホ, クリストゥイアン

ドイツ国 0 6 7 7 4 ムルデンシュタイン, シラーシュトラーセ 1 5

(72)発明者 ホル, スヴェン

ドイツ国 6 5 5 5 8 ギュッキンゲン, ラングシュトラーセ 1

(72)発明者 デルシェフ, ルーメン

ドイツ国 0 4 3 1 9 ライプツィヒ バウマイスター - ギュンター - シュトラーセ 7

(72)発明者 モッセニ, ヤファト

ドイツ国 0 6 7 6 6 ビッターフェルト - ヴォルフェン, フライヘア - フォム - シュタイン
シュトラーセ 5

(72)発明者 リッポルト, ゲルト

ドイツ国 0 4 1 7 9 ライプツィヒ オットー - シュミート - シュトラーセ 4 5

(72)発明者 ゲーベル, トーラルフ

ドイツ国 0 1 4 6 5 ドレースデン, ドレストナー シュトラーセ 1 9

F ターム(参考) 4G072 AA05 AA08 AA11 AA15 AA16 CC04 GG01 HH05 HH07 HH10
HH11 JJ01 JJ07 JJ09 JJ25 JJ45 LL15 MM01 MM02 MM03
MM21 MM22 MM23 MM31 RR04 RR12 RR25 TT30