



등록특허 10-2715899



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월10일
(11) 등록번호 10-2715899
(24) 등록일자 2024년10월07일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C07F 7/22 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) *C23C 16/505* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 7/2284 (2013.01)
C23C 16/407 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7006021
- (22) 출원일자(국제) 2018년07월31일
심사청구일자 2021년07월28일
- (85) 번역문제출일자 2020년02월28일
- (65) 공개번호 10-2020-0033946
- (43) 공개일자 2020년03월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/CA2018/050933
- (87) 국제공개번호 WO 2019/023797
국제공개일자 2019년02월07일

(30) 우선권주장
2975104 2017년08월02일 캐나다(CA)

(56) 선행기술조사문현
JP2006159090 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 32 항

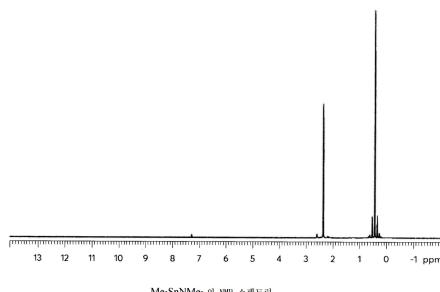
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 유기금속 화합물 및 유기금속 화합물의 제제

(57) 요약

고순도 산화주석의 증착을 위해 유용한 화합물이 본원에 개시되어 있다. 또한 이러한 화합물을 사용한 산화물 필름의 증착을 위한 방법이 개시되어 있다. 이러한 필름은 높은 컨포멀리티, 높은 에칭 선택도를 나타내고, 광학적으로 투명하다. 이러한 화합물은 R_x-Sn-A_{4-x} 에 따른 화학식의 것이며, 여기서 A는 ($Y_aR'_z$) 및 3- 내지 7-원 N-함유 헤테로사이클릭기로 이루어진 군으로부터 선택되고; 각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고; 각각의 R' 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아실 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고; x는 0 내지 4의 정수이고; a는 0 내지 1의 정수이고; Y는 N, O, S, 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되고; 그리고 z는 Y가 0, S이거나 또는 Y가 부재인 경우에 1이고, z는 Y가 N 또는 P인 경우에 2이다.

대 표 도

Me₃SnNMe₂의 NMR 스펙트럼

(52) CPC특허분류

C23C 16/45536 (2013.01)

C23C 16/45553 (2013.01)

C23C 16/505 (2013.01)

(72) 발명자

페블야크, 다이애나

캐나다 브이8더블유 1014 브리티시 콜롬비아 빅토리아 브라우튼 스트리트 303-838

그래프, 웨슬리

싱가포르 싱가포르 089394 22-04 에버튼 로드 42

(56) 선행기술조사문헌

JP2012513516 A*

US20170102612 A1*

KR1020130009701 A*

KR1020130037569 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

유기금속 화합물을 정제하는 방법으로서,

A) 제1 단계에서 화학식 I의 유기금속 화합물을 증류하는 단계
를 포함하고,



식 중,

각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

각각의 R' 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

x는 0 내지 3의 정수이고;

상기 제1 단계에서 증류하는 단계는:

- i) 감소된 제1 압력에서 제1 증류 공간으로 상기 유기금속 화합물을 함유하는 공급 물질을 공급하는 단계,
- ii) 상기 공급 물질의 일부를 증발시키도록 제1 온도로 상기 제1 증류 공간을 가열하는 단계, 및
- iii) 유출물(distillate)이 형성되도록 상기 제1 증류 공간으로부터 상기 공급 물질의 증발된 일부를 제거하는 단계를 포함하고,

상기 방법은,

B) 적어도 하나의 후속 단계에서, 이전 단계로부터의 유출물을 증류하는 단계
를 포함하고,

상기 이전 단계로부터의 유출물을 증류하는 단계는:

- i) 감소된 후속 압력에서 후속 증류 공간으로 이전의 단계로부터의 유출물을 공급하는 단계,
- ii) 이전의 단계로부터의 유출물의 일부를 증발시키도록 후속 온도로 상기 후속 증류 공간을 가열하는 단계, 및
- iii) 후속 유출물이 형성되도록 상기 후속 증류 공간으로부터 이전의 단계로부터의 유출물의 증발된 일부를 제거하는 단계

를 포함하고,

상기 방법은,

C) 후속 단계들 중 마지막으로부터 최종 유출물을 제거하는 단계
를 포함하고,

단계 B는, 핵자기공명(NMR) 분광법에 의해 측정된 98%를 넘는 순도를 갖는 상기 유기금속 화합물의 최종 유출물을 획득하기 위해 충분한, 감소된 후속 압력에서의 횟수로 반복되는, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 B는 1 내지 19회 반복되는, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

각 후속 단계에서, 증류 공간은 이전 단계에서의 후속 압력보다 더 낮은 후속 압력을 갖는, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

각 후속 단계에서, 후속 온도는 이전 단계에서의 후속 온도보다 더 낮은, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

각 단계에서, 가열 단계는튜브 내의 증기에 의해 수행되고, 각 후속 단계에서, 튜브 내의 증기는 이전 단계로부터의 공급 물질 또는 유출물의 증발된 일부인, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

각각의 R 기는,

1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선택된 알킬기인, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

각각의 R' 기는 상이한 알킬기를 나타내는, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 I의 유기금속 화합물은,

Me₂Sn(NMe₂)₂, Me₂Sn(NEtMe)₂, t-BuSn(NEtMe)₃, t-BuSn(NMe₂)₃, t-BuSn(NEt₂)₃, i-PrSn(NEtMe)₃, i-PrSn(NEtMe₂)₃, n-PrSn(NEtMe)₃, n-PrSn(NEtMe₂)₃, EtSn(NEtMe)₃, i-BuSn(NEtMe)₃, i-BuSn(NEtMe₂)₃, n-BuSn(NMe₂)₃, sec-BuSn(NMe₂)₃, Et₂Sn(NEtMe)₂, Me₂Sn(NEtMe)₂, Sn(NMe₂)₄, Sn(NEt₂)₄, Sn(NEtMe)₄, Bu₂Sn(NEtMe)₂, 및 Me₂Sn(NEt₂)₂로 이루어진 군으로부터 선택되는,

유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 화학식 I의 유기금속 화합물은 Sn(NMe₂)₄인, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 감소된 제1 압력 및 상기 감소된 후속 압력 중 적어도 하나는 10⁻¹ torr 미만인, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 11

유기금속 화합물을 정제하는 방법으로서,

A) 제1 단계에서 화학식 I의 유기금속 화합물을 증류하는 단계

를 포함하고,

$R_x\text{-Sn-(NR')}_2\text{)}_{4-x}$

화학식 I

식 중,

각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

각각의 R' 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

x는 0 내지 3의 정수이고;

상기 제1 단계에서 중류하는 단계는:

- i) 감소된 제1 압력에서 제1 중류 공간으로 상기 유기금속 화합물을 함유하는 공급 물질을 공급하는 단계,
- ii) 상기 공급 물질의 일부를 증발시키도록 제1 온도로 상기 제1 중류 공간을 가열하는 단계, 및
- iii) 유출물(distillate)이 형성되도록 상기 제1 중류 공간으로부터 상기 공급 물질의 증발된 일부를 제거하는 단계를 포함하고,

상기 방법은,

B) 적어도 하나의 후속 단계에서, 이전 단계로부터의 유출물을 중류하는 단계

를 포함하고,

상기 이전 단계로부터의 유출물을 중류하는 단계는:

- i) 감소된 후속 압력에서 후속 중류 공간으로 이전의 단계로부터의 유출물을 공급하는 단계,
- ii) 이전의 단계로부터의 유출물의 일부를 증발시키도록 후속 온도로 상기 후속 중류 공간을 가열하는 단계, 및
- iii) 후속 유출물이 형성되도록 상기 후속 중류 공간으로부터 이전의 단계로부터의 유출물의 증발된 일부를 제거하는 단계

를 포함하고,

상기 방법은,

C) 후속 단계들 중 마지막으로부터 최종 유출물을 제거하는 단계

를 포함하고,

단계 B는, 1ppm 미만의 금속 오염을 갖는 상기 유기금속 화합물의 최종 유출물을 획득하기 위해 충분한, 감소된 후속 압력에서의 횟수로 반복되는, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 단계 B는 100ppb 미만으로 금속 오염을 감소시키기 위해 충분한 횟수로 반복되는, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 단계 B는 1ppb 이하로 금속 오염을 감소시키기 위해 충분한 횟수로 반복되는, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 단계 B는 1 내지 19회 반복되는, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

각 후속 단계에서, 증류 공간은 이전 단계에서의 후속 압력보다 더 낮은 후속 압력을 갖는, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

각 후속 단계에서, 후속 온도는 이전 단계에서의 후속 온도보다 더 낮은, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 17

제11항에 있어서,

각 단계에서, 가열 단계는 투브 내의 증기에 의해 수행되고, 각 후속 단계에서, 투브 내의 증기는 이전 단계로부터의 공급 물질 또는 유출물의 증발된 일부인, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 18

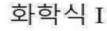
제11항에 있어서,

각각의 R 기는,

1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선택된 알킬기인, 유기금속 화합물을 정제하는 방법.

청구항 19

감소된 압력에서의 다단계 증류에 의해 획득된 조성물에 있어서, 상기 조성물은 불순물과 화학식 I의 유기금속 화합물을 포함하는 것이고:



식 중,

A는 (YR'_z) 및 포화된 3- 내지 7-원 N-함유 헤테로사이클릭기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

각각의 R' 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

x는 0 내지 3의 정수이고;

Y는 N, O, 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되고; 그리고

z는 Y가 0인 경우에 1이고, z는 Y가 N 또는 P인 경우에 2이고,

상기 조성물 내의 상기 유기금속 화합물은 핵자기공명(NMR) 분광법에 의해 측정 시에 98%를 넘는, 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 조성물 내의 상기 유기금속 화합물은 NMR 분광법에 의해 측정 시에 99%를 넘는, 조성물.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 A는 (NMe_2) , $(NEtMe)$, 또는 (NEt_2) 인, 조성물.

청구항 22

제19항에 있어서,

각각의 R기는,

1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선택된 알킬기인, 조성물.

청구항 23

제19항에 있어서,

z 가 2인 경우, 각각의 R' 기는 상이한 알킬기를 나타내는, 조성물.

청구항 24

제19항에 있어서,

상기 화학식 I의 유기금속 화합물은,

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NETMe})_2$, $t\text{-BuSn}(\text{NETMe})_3$, $t\text{-BuSn}(\text{NMe}_2)_3$, $t\text{-BuSn}(\text{NET}_2)_3$,

i-PrSn(NEtMe)₃, i-PrSn(NMe₂)₃, n-PrSn(NEtMe)₃, n-PrSn(NMe₂)₃, EtSn(NEtMe)₃,

i-BuSn(NEtMe)₂, i-BuSn(NMe₂)₃, n-BuSn(NMe₂)₂, sec-BuSn(NMe₂)₂, Et₂Sn(NEtMe)₂, Me₂Sn(NEtMe)₂, Sn(NMe₂)₄

$\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$, $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, $\text{t-BuSn}(\text{OtBu})_3$.

t-BuSn(OBu)₃, n-BuSn(OtBu)₃, i-BuSn(OtBu)₃, sec-BuSn(OtBu)₃, i-PrSn(OtBu)₃

$n\text{-PrSn(OtBu)}_3$, $\text{Bu}_2\text{Sn(NEtMe)}_2$, $\text{Et}_2\text{Sn(NMe)}_2$, 및 $\text{Me}_2\text{Sn(NEt)}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되거나,

Sn(NMe₂)₄의 조성물.

청구항 25

제19항에 있어서

상기 유기금속 화합물의 특성 숙도는.

증기 증착 공정에 의해 기판 상에 산화주석층을 증착하기 위한 방법에 있어서의 사용에 충분한 조성물.

청구학 26

감소된 압력에서의 다단계 증류에 의해 획득된 조성물에 있어서, 상기 조성물은 금속 오염물과 화학식 I의 유기 금속 화합물을 포함하는 것이고:

R_x-Sn-A_{4-x} 화학식 I

식 중

A는 (YR₁) 를 포함된 3-내지 7-원 N-함유 헤테로사이클릭기로 이루어진 고으로부터 선택되고;

각각의 B 기능 둘다 적용으로 1 내지 10개의 템소 원자를 갖는 암 킵기로 이루어진 쿠으로부터 선택되고:

각각의 R' 기능 둘다 적용으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 암기기로 이루어진 쿠으로부터 선택되고;

x 는 0 내지 3의 정수이고;

Y는 N, 0, 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되고; 그리고

z 는 V 가 0인 경우에 1이고, z 는 V 가 N 또는 P 인 경우에 2이고

상기 조성물 내의 상기 금속 유해물을 0 초과 1ppm 미만이 조성물

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 금속 오염물은 100ppb 이하인, 조성물.

청구항 28

제26항에 있어서,

상기 A는 (NMe_2), (NEtMe), 또는 (NEt_2)인, 조성물.

청구항 29

제26항에 있어서,

각각의 R 기는,

1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선택된 알킬기인, 조성물.

청구항 30

제26항에 있어서,

z가 2인 경우, 각각의 R' 기는 상이한 알킬기를 나타내는, 조성물.

청구항 31

제26항에 있어서,

상기 화학식 I의 유기금속 화합물은,

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$, $t\text{-BuSn}(\text{NEtMe})_3$, $t\text{-BuSn}(\text{NMe}_2)_3$, $t\text{-BuSn}(\text{NEt}_2)_3$,

$i\text{-PrSn}(\text{NEtMe})_3$, $i\text{-PrSn}(\text{NMe}_2)_3$, $n\text{-PrSn}(\text{NEtMe})_3$, $n\text{-PrSn}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{EtSn}(\text{NEtMe})_3$,

$i\text{-BuSn}(\text{NEtMe})_3$, $i\text{-BuSn}(\text{NMe}_2)_3$, $n\text{-BuSn}(\text{NMe}_2)_3$, $sec\text{-BuSn}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$, $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$,

$\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$, $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, $t\text{-BuSn}(\text{OtBu})_3$,

$t\text{-BuSn}(\text{OnBu})_3$, $n\text{-BuSn}(\text{OtBu})_3$, $i\text{-BuSn}(\text{OtBu})_3$, $sec\text{-BuSn}(\text{OtBu})_3$, $i\text{-PrSn}(\text{OtBu})_3$,

$n\text{-PrSn}(\text{OtBu})_3$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$, $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$, 및 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되거나,

$\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 인, 조성물.

청구항 32

제26항에 있어서,

상기 금속 오염물은,

증기 증착 공정에 의해 기판 상에 산화주석층을 증착하기 위한 방법에 있어서의 사용에 충분한, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 개시내용은 고순도 산화주석의 증착을 위해 유용한 유기금속 화합물 및 유기금속 화합물의 정제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

반도체 산업은 작고 더 작은 피처 크기를 갖는 더 많고 많은 성분을 제조하고 있다. 이러한 반도체 소자의 제조는 반도체 소자 성능을 유지하거나 또는 개선하기 위해 다루어져야 하는 신규한 설계 및 제조 극복과제를 나타낸다. 고밀도, 고수율, 양호한 신호 무결성뿐만 아니라 적합한 전력 공급을 갖는 반도체 와이어링 스택

(semiconductor wiring stack)의 제조는 또한 극복과제를 나타낸다.

[0003] 리소그래피는 마이크로구조를 함유하는 다양한 전자 소자, 예컨대 반도체 소자 및 액정 소자의 제조에서 널리 사용되는 중요한 패턴 전사 기술이다. 소자 구조가 소형화됨에 따라, 리소그래피 공정에서 사용되는 마스킹 패턴은 기저층으로 정확하게 패턴을 전사하도록 최적화되어야 한다.

[0004] 멀티-패턴 리소그래피는 반도체 소자의 피처 밀도를 향상시키기 위한 포토리소그래피를 위해 개발된 일정 부류의 기술을 나타낸다. 멀티-패터닝의 하위부류인 더블-패터닝은 특정 수준의 반도체 소자를 생성하기 위해 포토리소그래피 단계 및 복수의 마스크를 이용한다. 보다 조밀한 피처 및 더 좁은 와이어와 같은 장점을 갖는 더블-패터닝은 성능을 유지하기 위해 반도체 소자 와이어링 및 와이어 품질과 관련된 변수들 사이의 관계를 변경한다.

[0005] 최근, 액침 리소그래피 방법이 보고된 바 있고, 이는 상기 산업이 직면한 일부 문제점을 다루는 것으로 언급된다.

[0006] 액침 리소그래피를 이용하는 것에 의해, 더 높은 해상도 및 우수한 초점 심도를 갖는 레지스트 패턴이 기존 노출 시스템 상에 설치된 렌즈를 사용하여 저비용으로 형성될 수 있고, 이로써 액침 리소그래피는 상당한 관심을 받고 있다.

[0007] 액침 리소그래피 및 멀티-패터닝으로의 이전의 결과로서, 포토 레지스트, BARC, 및 다른 종래의 마스킹 층의 상면에 증착되는 새로운 부류의 컨포멀 증착되는 물질에 대한 필요성이 존재한다. 이러한 새로운 컨포멀 증착층은 2개의 주요 역할을 할 수 있다:

[0008] 1) 이는 액침 리소그래피 유체에 의한 화학적 공격을 방지하기 위한 투명한 보호층(또는 "마스크")로서 작용할 수 있다. 이러한 경우, 컨포멀층은 투명할 필요가 있고, 부적절한 패터닝 및 노출 문제점이 없이 리소그래피 공정과 통합될 수 있다.

[0009] 2) 이는 선행 기술의 종래의 필름 예컨대 비결정성 탄소 (두께가 증가함에 따라 보다 불투명하게 됨)보다 더 높은 에칭 선택도를 가질 수 있다. 예를 들어, 멀티-패터닝 공정은 필요한 에칭 보호를 달성하기 위해 더 두꺼운 ($>10,000\text{A}$), 이에 따라 보다 불투명한, 비결정성 탄소층을 필요로 할 수 있다. 유사한 에칭 저항성을 달성하기 위해, 금속 산화물 컨포멀 필름은 플라즈마 에칭 공정 과정에서 요구되는 에칭 선택도를 유지하면서도 투명하게 유지될 수 있다.

[0010] 평활성, 에칭 및 증착 특성, 100% 단차 피복성(step coverage)/컨포멀리티(conformality) 요건에 대해 일정한 화학적 구성을 보장하기 위해 이러한 공정에서 사용되는 고순도의 반응성 가스가 요구된다.

[0011] 리소 액침 공정 과정에서 또는 에칭 과정에서 레지스트 보호층으로서 필름을 사용하는 것으로 인하여 제조되는 필름의 순도는 또한 높을 것이 요구된다. 필름에서의 불순물은 화학적으로 또는 광학적으로 패턴 품질을 방해하고, 소자 피처에 대한 임계 치수에 영향을 줄 수 있는 부적절한 반응을 가질 수 있고, 이는 집적 소자 성능의 열화를 야기한다.

[0012] 종래의 레지스트 조성물은 다양한 이유로 액침 리소그래피 공정에서 항상 사용될 수 없다. 예를 들어, 액침 리소그래피 공정에서, 레지스트 필름은 노출 과정에서 굴절액 (액침 액체)과 직접 접촉되고, 이에 따라 레지스트 필름은 액체에 의한 공격에 취약하다. 액침 리소그래피 공정에서 사용하기에 적합한 레지스트 조성물은 노출 광에 대해 투과성이어야 한다. 게다가, 종래의 레지스트 조성물은 공기의 층을 통과한 노출을 이용하는 리소그래피에서의 그것의 유용성에도 불구하고, 액체에 의한 그것의 특성의 변화로 인하여 액침 리소그래피에서 패턴의 만족스러운 해상도를 달성할 수 없을 수 있다.

[0013] 따라서, 산업의 증가된 요구를 충족시킬 수 있는 개선된 투명한 레지스트 보호층에 대한 필요성이 존재한다. 게다가, 더 높은 선택도 ALD 필름은 상기 개략된 바와 같이 멀티-패터닝에 대해 필요로 된다.

발명의 내용

요약

[0015] 고순도 산화주석의 증착을 위해 유용한 화합물이 본원에 개시되어 있다. 이러한 화합물을 사용하여 증착된 필름은 높은 컨포멀리티, 높은 에칭 선택도, 높은 경도 및 모듈러스를 나타내고, 광학적으로 투명하다.

[0016] 상기 화합물은 하기 화학식 I의 것을 포함한다:



화학식 I

[0018] 식 중,

[0019] A는 $(Y_aR'^z)$ 및 3- 내지 7-원 N-함유 헤테로사이클릭기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0020] 각각의 R' 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0021] 각각의 R' 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아실 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0022] x는 0 내지 4의 정수이고;

[0023] a는 0 내지 1의 정수이고;

[0024] Y는 N, O, S, 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되고; 그리고

[0025] z는 Y가 0, S이거나 또는 Y가 부재인 경우에 1이고, z는 Y가 N 또는 P인 경우에 2이다.

[0026] 화학식 I의 화합물의 사용은 저온에서의 산화주석의 화학 기상 증착 (CVD) 및 원자층 증착 (ALD)을 가능하게 하고, 낮은 금속 불순물, 높은 경도 및 모듈러스, 및 소자 피처 및 토포그래피 (topography)에 대한 >99% 단차 피복성 (즉, 높은 컨포멀리티)를 갖는 고순도 산화주석으로 이루어진 필름을 생성한다.

[0027] 또한, 다단계 증류에 의해 화학식 I의 화합물의 정제가 개시되어 있다. 이러한 정제는 종래의 수단에 의해 정제된 화합물과 비교하여 금속 불순물의 훨씬 더 낮은 수준을 갖는 소위 "초순수" 화합물을 산출한다. 본원에 개시된 공정에서의 이러한 초순수 화합물의 사용은 본 기술분야에 알려진 것과 비교하여 개선된 특성을 갖는 필름을 야기한다. 예를 들어, 필름은 개선된 밀폐 특성, 낮은 금속 불순물 및 이러한 금속 불순물로부터 야기되는 관련된 수율 손실 및 장기 신뢰성 불량에서의 개선을 가질 수 있다. 다단계 증류는 팩킹된 컬럼, 트레이를 이용하는 단계 증류 컬럼, 복수의 증류 컬럼, 또는 다른 형태의 다단계 증류의 형태로 실시될 수 있다.

[0028] 이와 같이 제조된 산화주석 필름은 또한 다층 패터닝 통합 기술에서 사용되는 종래의 마스킹 및 컨포멀 층에 비해 높은 예칭 선택도를 나타낼 수 있고, 이는 종래의 필름 예컨대 비결정성 탄소, 봉소 도핑된 탄소 등과 비교하여 더 얇은 필름 요건을 야기한다.

[0029] 일 구현예에서, 화학식 I의 유기금속 화합물에서, A는 (NR'^2) 기 및 3- 내지 7-원 N-함유 헤테로사이클릭기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일 구현예에서, A는 (NR'^2) 기이다. 일 구현예에서, A는 3- 내지 7-원 N-함유 헤테로사이클릭기이다. 일 구현예에서, A는 피롤리디닐기이다. 일 구현예에서, A_{4-x} 는 $(NMe_2)_2$ 또는 $(NEtMe)_2$ 이다.

[0030] 다른 구현예에서, R 및 R' 기는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선택된 알킬기이다. 각각의 R 및 R' 기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선택된 알킬기일 수 있는 것으로 고려된다. 일 구현예에서, 각각의 R 및 R' 기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 독립적으로 선택된 알킬기이다. 구현예에서, R 및 R'는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, tert-부틸, 이소-부틸 및 n-부틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. 구현예에서, R 및 R'는 상이한 알킬기를 나타낸다.

[0031] 일 구현예에서, 화합물 I의 화합물은 $Me_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEtMe)_2$, $t-BuSn(NEtMe)_3$, $i-PrSn(NEtMe)_3$, $n-Pr(NEtMe)_3$, $Et_2Sn(NEtMe)_3$, $i-BuSn(NEtMe)_3$, $Et_2Sn(NEtMe)_2$, $Me_2Sn(NEtMe)_2$, $Sn(NEtMe)_4$, $Bu_2Sn(NEtMe)_2$, $Et_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEt_2)_2$, $Sn(피롤리디닐)_4$ 및 $Bu_2Sn(피롤리디닐)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0032] 일 구현예에서, 화합물 I의 화합물은 $Me_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEtMe)_2$, $Et_2Sn(NMe_2)_2$, $Me_2Sn(NEt_2)_2$, $Sn(피롤리디닐)_4$ 및 $Bu_2Sn(피롤리디닐)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0033] 구현예에서, 화합물 I의 화합물은 $Me_2Sn(NEtMe)_2$ 및 $Me_2Sn(NMe_2)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0034] 구현예에서, 화합물 I의 화합물은 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 이다.
- [0035] 구현예에서, 개시된 화합물 중 임의의 것의 유기금속 화합물 및 Sn을 함유하는 다른 유기금속 화합물을 포함하는 조성물이 제공된다. 다른 유기금속 화합물은 화합물 I의 화합물일 수 있다.
- [0036] 다양한 구현예에서, 다른 유기금속 화합물은 $\text{MeSn}(\text{NMe}_2)_3$ 및 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0037] 삭제
- [0038] 삭제
- [0039] 삭제
- [0040] 삭제
- [0041] 삭제
- [0042] 삭제
- [0043] 일 구현예에서, 다단계 중류를 사용하여 유기금속 화합물을 정제하는 방법이 개시되어 있다. 일 구현예에서, <1ppm로 금속 오염을 감소시키기 위해 2 내지 20개의 단계가 요구된다. 일 구현예에서, <100ppb로 금속 오염을 감소시키기 위해 2 내지 20개의 단계가 요구된다. 일 구현예에서, <10ppb로 금속 오염을 감소시키기 위해 2 내지 20개의 단계가 요구된다. 일 구현예에서, 1ppb 이하로 금속 오염을 감소시키기 위해 2 내지 20개의 단계가 요구된다.
- [0044] 삭제
- [0045] 삭제
- [0046] 삭제
- [0047] 삭제
- [0048] 삭제
- [0049] 삭제
- [0050] 삭제
- [0051] 삭제

[0052]

본 발명의 상기 그리고 다른 특징 및 본 발명의 장점은 수반된 도면에 예시된 바와 같이 바람직한 구현예의 하기 상세한 설명의 관점에서 보다 분명해질 것이다. 구현될 것인 바와 같이, 본 발명은 본 발명을 완전히 벗어남 없이 다양한 측면에서 수정이 이루어질 수 있다. 따라서, 도면 및 설명은 제한하는 것이 아닌 특성을 예시하는 것으로 여겨져야 한다.

도면의 간단한 설명

[0053]

도 1은 $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 2는 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 3은 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 4는 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 5는 Me_2SnEt_2 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 Me_4Sn 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 7은 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 8은 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 9는 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 10은 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NET}_2)_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 11은 $\text{Sn}(\text{피롤로디닐})_4$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 12는 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{피롤로디닐})_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 13은 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{피롤로디닐})_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 14는 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 15는 $\text{tBuSn}(\text{NMe}_2)_3$ 의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 16은 $(\text{NMe}_2)_4\text{Sn}$ 과 에탄올의 반응의 NMR을 나타낸다.

도 17은 $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 와 물의 반응의 NMR을 나타낸다.

도 18은 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 와 메탄올의 반응의 NMR을 나타낸다.

도 19는 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 와 아세트산의 반응의 NMR을 나타낸다.

도 20은 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 와 메탄올의 반응의 NMR을 나타낸다.

도 21은 200°C에서의 가열 이전 및 이후의 Me_4Sn 의 NMR을 나타낸다.

도 22는 200°C에서의 가열 이전 및 이후의 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR을 나타낸다.

도 23은 150°C에서의 가열 이전 및 이후의 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR을 나타낸다.

도 24는 화학식 I의 예시적인 화합물의 분해 온도를 나타낸다.

도 25는 다단계 증류 장치의 개략도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 화학식 I의 유기금속 화합물이 하기에 개시되어 있다:

[0055] R_x-Sn-A_{4-x} 화학식 I

[0056] 식 중,

[0057] A는 $(Y_aR'^z)$ 및 3- 내지 7-원 N-함유 헤테로사이클릭기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0058] 각각의 R 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0059] 각각의 R' 기는 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아실 또는 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0060] x는 0 내지 4의 정수이고;

[0061] a는 0 내지 1의 정수이고;

[0062] Y는 N, O, S, 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되고; 그리고

[0063] z는 Y가 0, S이거나 또는 Y가 부재인 경우에 1이고, z는 Y가 N 또는 P인 경우에 2이다.

[0064] 화학식 I의 화합물은 R이 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함한다. 특정 화합물은 R이 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다. R이 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 보다 특별하다. 이러한 화합물의 예는 R이 메틸, 에틸 또는 부틸 기인 것을 포함한다.

[0065] 화학식 I의 화합물은 R'가 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아실 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함한다. 특정 화합물은 R'가 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아실 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다. R'가 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아실 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 보다 특별하다. 이러한 화합물의 예는 R'가 메틸기, 에틸기 또는 아세틸기인 것을 포함한다.

[0066] 화학식 I의 화합물은 Y가 N, O, S, 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함한다. 특정 화합물은 Y가 N 및 O로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0067] 화학식 I의 화합물은 x가 0 내지 4의 정수인 것을 포함한다. 특정 구현예에서, x는 1 내지 3의 정수이다. 보다 바람직하게는, x는 2이다.

[0068] 화학식 I의 화합물은 A가 3- 내지 7-원 N-함유 헤�테로사이클릭기 예컨대 아지리디닐, 피롤리디닐, 및 피페리디닐인 것을 포함한다. 특정 화합물은 A가 피롤리디닐 또는 피페리디닐 기인 것이다.

[0069] 화학식 I의 화합물은 R이 알킬기이고, A가 NR'^2 기이고, R'가 알킬기인 것을 포함한다. 특정 화합물은 R 및 R'가 상이한 알킬기를 나타내는 것이다.

[0070] 화학식 I의 화합물은 양호한 반응성을 나타내면서도 열적으로 안정하다. 따라서, 증착 챔버로의 화합물의 전달은 분해가 발생되지 않고 일어날 것이다. (분해는 균일하지 않을 것이 증착된 필름을 야기한다). 본 발명의 화합물에 의해 증명되는 바와 같은 양호한 안정성 및 반응성 프로파일은 또한 성장 챔버로 전달하는 데 더 적은 물질이 요구되는 것을 의미한다 (더 적은 물질이 보다 경제적이고), (펌핑되어 제거되는 공정의 종료시의 챔버에 남겨진 더 적은 물질이 존재할 것이기 때문에) 순환은 더 빠를 것이고, 이는 더 두꺼운 필름이 더 단기간에 증착될 수 있고, 이에 따라 처리량이 증가되는 것을 의미한다. 또한, ALD는 본 기술분야의 공정들보다 더 낮은 온도에서 (또는 더 넓은 온도 윈도우를 사용하여) 화학식 I의 화합물을 사용하여 실시될 수 있다. 열안정성은 또한 물질이 합성 이후 보다 더 용이하게 정제될 수 있고, 취급은 보다 용이해지는 것을 의미한다.

[0071] 이러한 화합물은 액침 리소그래피에서 사용되는 레지스트층을 캡슐화하고 보호하는데 (즉, "마스크"로서 작용하는 데) 유용하다. 따라서, 본원에 개시된 화합물은 액침 리소그래피 과정에서 기저층을 보호할 수 있도록 포토레지스트, 또는 다른 유기 마스킹층 상에 증착에 적합한 특성을 갖는 투명한 산화주석 필름의 제조를 위해 사용될 수 있고, 이는 산업에서 요구되는 바와 같이 개선된 반도체 소자 성능 예컨대 낮은 결함 밀도, 개선된 소자 신뢰성, 높은 소자 밀도, 높은 수율, 양호한 신호 무결성 및 적합한 전력 공급을 갖는 소자의 제조를 가능하게 한다.

- [0072] 또한, 본원에 개시된 방법에서 화학식 I의 화합물의 사용은 저온에서의 산화주석의 화학 기상 증착(CVD) 및 원자층 증착(ALD)을 가능하게 하고, 낮은 금속 불순물 및 소자 피쳐 및 토포그래피에 대한 >99% 단차 피복성 (즉, 높은 컨포멀리티)을 갖는 고순도 산화주석으로 이루어진 필름을 생성한다.
- [0073] 삭제
- [0074] 삭제
- [0075] 삭제
- [0076] 삭제
- [0077] 삭제
- [0078] 삭제
- [0079] 화학식 I의 화합물은 본 기술분야에 알려진 공정에 의해 제조될 수 있다. 하기 실시예는 이러한 공정을 예시하지만, 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0080] 삭제
- [0081] 삭제
- [0082] 삭제
- [0083] 삭제
- [0084] 삭제
- [0085] 삭제
- [0086] 삭제
- [0087] 삭제
- [0088] 삭제

[0089] 삭제

[0090] 삭제

[0091] 삭제

[0092] 삭제

[0093] 삭제

[0094] 삭제

[0095] 삭제

[0096] 삭제

[0097] 삭제

[0098] 삭제

[0099] 삭제

[0100] 삭제

[0101] 삭제

[0102] 삭제

[0103] 삭제

[0104] 삭제

[0105] 삭제

[0106] 삭제

[0107]

삭제

[0108]

삭제

[0109]

삭제

[0110]

실시예 1: $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{NMe}_2)$ 의 합성

[0111]

250 mL 플라스크에 헥산 중의 20 mL의 2.5M 부틸리튬 용액 및 50 mL의 무수 헥산을 충전하였다. 완전하게 반응될 때까지 용액에 Me_2NH 가스를 통과시켰고, 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 100 mL의 무수 헥산 중의 10 g의 Me_3SnCl_2 의 용액을 이후 첨가하였고, 혼합물을 12시간 동안 교반하였다. 여과를 실시하여 고형물을 제거하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 하에 증류에 의해 정제하였다. 도 1에 나타난 바와 같이 NMR로 생성물이 $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 인 것을 확인하였다.

[0112]

실시예 2: $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 의 합성

[0113]

250 mL 플라스크에 헥산 중의 80 mL의 2.5M 부틸리튬 용액 및 50 mL의 무수 헥산을 충전하였다. 완전하게 반응될 때까지 용액에 Me_2NH 가스를 통과시켰고, 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 100 mL의 무수 벤젠 중의 13 g의 SnCl_4 의 용액을 이후 첨가하였고, 혼합물을 4시간 동안 환류시켰다. 냉각시 여과를 실시하여 고형물을 제거하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 하에 증류에 의해 정제하였다. 도 2에 나타난 바와 같이 NMR로 생성물이 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 인 것을 확인하였다.

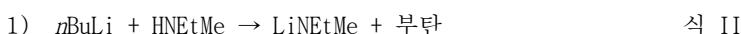
[0114]

실시예 3: $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 의 합성

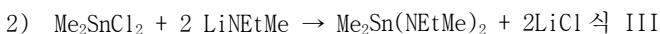
[0115]

불활성 분위기 하에, 1 L 둥근 바닥 플라스크에 헥산 중의 25.00 mL의 2.5M 부틸리튬 용액 및 200 mL의 무수 헥산을 충전하였고, 이후 100 mL의 무수 헥산 중의 5.40 mL의 HNEtMe 를 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 이후 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 200 mL의 무수 벤젠 중의 6.70 g의 Me_2SnCl_2 의 용액을 이후 (얼음 배스에서 냉각시키면서) 플라스크에 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반되도록 두었다. 용매를 여과물로부터 감압 하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 (9.8×10^{-2} Torr에서 80°C) 하에 증류에 의해 분리하였다. 도 3에 나타난 바와 같이, NMR 분광법에 의해 생성물이 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEtMe})_2$ 인 것을 확인하였다.

[0116]



[0117]



[0118]

실시예 4: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 합성

[0119]

250 mL 플라스크에 헥산 중의 24 mL의 2.5M 부틸리튬 용액 및 100 mL의 무수 헥산을 충전하였다. 완전하게 반응될 때까지 용액에 Me_2NH 가스를 통과시켰고, 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 100 mL의 무수 벤젠 중의 9.11 g의 Bu_2SnCl_2 의 용액을 이후 첨가하였고, 혼합물을 4시간 동안 교반하였다. 여과를 실시하여 고형물을 제거하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 하에 증류에 의해 정제하였다. 도 4에 나타난 바와 같이 NMR로 생성물이 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 인 것을 확인하였다.

[0120]

실시예 5: Me_2SnEt_2 의 합성

[0121]

6.59 g의 Me_2SnCl_2 를 100 mL의 무수 에테르에 용해시켰고, 이후 N_2 하에 30 mL의 3M EtMgBr 를 첨가하였다. 4시간 동안의 교반 이후, 혼합물을 0.1M HCl 용액으로 처리하였고, 유기층을 수집하였다. 수집된 유기층을 이후 NaHCO_3 포화 용액으로 처리하였고, 유기층을 수집하였다. N_2 하의 증류를 실시하여 에테르를 제거하였다. 감압

하의 종류에 의해 정제를 실시하였다. 도 5에 나타난 바와 같이, NMR로 생성물이 Me_2SnEt_2 인 것을 확인하였다.

[0122] 실시예 6: Me_4Sn 의 합성

[0123] 에테르 중의 23.5 g의 SnCl_4 의 용액에 N_2 하에서 150 mL의 3M MeMgI 를 첨가하였다. 4시간 동안의 교반 이후, 혼합물을 0.1 M HCl 용액으로 처리하였고, 유기층을 수집하였다. 수집된 유기층을 이후 NaHCO_3 포화 용액으로 처리하였고, 유기층을 수집하였다. 분별 증류를 실시하여 에테르를 제거하였다. 감압 하의 증류에 의해 정제를 실시하였다. 도 6에 나타난 바와 같이, NMR로 생성물이 Me_4Sn 인 것을 확인하였다.

[0124] 실시예 7: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 의 합성

[0125] 250 mL 플라스크에 20 g의 Bu_2SnCl_2 및 20 mL의 무수 메탄올을 충전하였고, 이후 30 mL의 무수 메탄올 중의 7 g의 나트륨 메톡사이드를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 12시간 동안 환류시켰다. 여과를 실시하여 고형물을 제거하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 하의 증류에 의해 정제하였다. 도 7에 나타난 바와 같이, NMR로 생성물이 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 인 것을 확인하였다.

[0126] 실시예 8: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 의 합성

[0127] 6 g의 아세트산을 30mL의 무수 메탄올 중의 5.4 g의 나트륨 메톡사이드의 용액에 첨가하여 아세트산나트륨을 우선 제조하였다. 이를 이후 30 mL의 무수 메탄올 중의 30 g의 Bu_2SnCl_2 의 혼합물을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 4시간 동안 환류시켰다. 여과를 실시하여 고형물을 제거하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 하의 증류에 의해 정제하였다. 도 8에 나타난 바와 같이, NMR로 생성물이 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 인 것을 확인하였다.

[0128] 실시예 9: $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 합성

[0129] 1 L 플라스크에 헥산 중의 22 mL의 2.5M 부틸리튬 용액 및 400 mL의 무수 헥산을 충전하였다. Me_2NH 가스를 용액에 통과시켰고, 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 100 mL의 무수 벤젠 중의 6.71 g의 Et_2SnCl_2 의 용액을 이후 첨가하였고, 혼합물을 4시간 동안 교반하였다. 여과를 실시하여 임의의 고체 생성물을 제거하였다. 용매를 여과물로부터 감압 하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 하의 증류에 의해 정제하였다. 도 9에 나타난 바와 같이, NMR로 생성물이 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 인 것을 확인하였다.

[0130] 실시예 10: $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 의 합성

[0131] 250 mL 플라스크에 헥산 중의 24 mL의 2.5M 부틸리튬 용액 및 50 mL의 무수 헥산을 충전하였고, 이후 4.39 g의 Et_2NH 를 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 100 mL의 무수 에테르 중의 6.59 g의 Me_2SnCl_2 의 용액을 이후 첨가하였고, 혼합물을 4시간 동안 교반하였다. 여과를 실시하여 고형물을 제거하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 하의 증류에 의해 정제하였다. 도 10에 나타난 바와 같이, NMR로 생성물이 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 인 것을 확인하였다.

[0132] 실시예 11: $\text{Sn}(\text{피롤리디닐})_4$ 의 합성

[0133] 불활성 분위기 하에서, 100 mL 등근 바닥 플라스크에 0.5 mL의 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 및 25 mL의 무수 헥산을 충전하였고, 이후 1.1 mL의 피롤리덴을 적가하였다. 실온에서 2시간 동안 반응 혼합물을 교반한 이후, 용매를 감압 하의 증류를 통해 제거하였다. 도 11에 나타난 바와 같이 NMR 분광법에 의해 반응 플라스크에 남은 잔류물이 $\text{Sn}(\text{피롤리디닐})_4$ 인 것으로 확인하였다.

[0134] 실시예 12: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{피롤로디닐})_2$ 의 합성

[0135] 불활성 분위기 하에서, 1 L 등근 바닥 플라스크에 헥산 중의 25 mL의 2.5M 부틸리튬 용액 및 200 mL의 무수 헥산을 충전하였고, 이후 25 mL의 무수 헥산 중의 5.3 mL의 피롤리덴을 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 이후 실온에서 1시간 동안 교반하였고, 이후 열음 배스에 배치시켰다. 50 mL의 무수 헥산 중의 9.46 g의 Bu_2SnCl_2 의 용액을 이후 플라스크에 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반되도록 두었다. 여과를 실시하여 임의의 고체 생성물을 제거하였다. 용매를 여과물로부터 감압 하에 제거하였다. 도 12에 나타난 바와 같이 NMR

분광법에 의해 생성물이 Bu_2Sn (페롤로디닐)₂인 것으로 확인하였다.

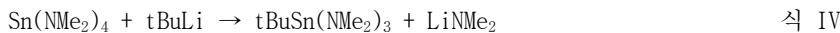
[0136] 실시예 13: Et_2Sn (페롤로디닐)₂의 합성

[0137] 불활성 분위기 하에서, 1 L 등근 바닥 플라스크에 5.3 mL의 페롤리텐 및 200 mL의 무수 펜탄을 충전하였다. 반응 플라스크가 얼음 배스에 배치된 때에, 헥산 중의 25 mL의 2.5M 부틸리튬 용액을 강하게 교반하면서 반응 플라스크에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였고, 이후 얼음 배스에 다시 배치하였다. 100 mL의 무수 펜탄 중의 7.7 g의 Et_2SnCl_2 의 용액 및 20 mL의 무수 벤젠을 이후 플라스크에 첨가하였고, 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반되도록 두었다. 여과를 실시하여 임의의 고체 생성물을 제거하였다. 용매를 여과물로부터 감압 하에 제거하였다. 최종 생성물을 진공 증류를 통해 정제하였다. 도 13에 나타난 바와 같이 NMR 분광법에 의해 생성물이 Et_2Sn (페롤로디닐)₂인 것으로 확인하였다.

[0138] 실시예 14: $Me_2Sn(NMe_2)_2$ 의 합성

[0139] 불활성 분위기 하에서, 1 L 플라스크에 헥산 중의 25 mL의 2.5M 부틸리튬 용액 및 400 mL의 무수 헥산을 충전하였다. 반응 플라스크를 얼음 배스에 배치하였고, 백색 슬러시 용액이 얻어질 때까지(약 15분) Me_2NH 가스를 용액에 통과시켰다. 이후 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 플라스크를 얼음 배스에 다시 배치시키고, 100 mL의 무수 벤젠 중의 6.7 g의 Me_2SnCl_2 의 용액을 서서히 첨가하였고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 여과를 실시하여 임의의 고체 생성물을 제거하였다. 용매를 여과물로부터 감압 하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 하의 증류에 의해 정제하였다. 도 14에 나타난 바와 같이 NMR 분광법에 의해 생성물이 $Me_2Sn(NMe_2)_2$ 인 것으로 확인하였다.

[0140] 실시예 15: $tBuSn(NMe_2)_3$ 의 합성



[0142] 불활성 분위기 하에서, 5 L 등근 바닥 플라스크에 100 mL의 $Sn(NMe_2)_4$ 및 약 3 L의 무수 헥산을 충전하였다. 혼합물을 기계적 교반기를 사용하여 교반하였고, -15°C에서 에틸렌-글리콜 배스에 배치하였다. 글로스박스에서, 1 L 플라스크에 무수 헥산 중의 200 mL의 1.7M tert-부틸리튬 용액 및 약 200 mL의 무수 헥산을 장입하였다. $tBuLi$ 용액을 이후 반응 플라스크에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 교반을 이후 중지하였고, 밤새 반응 혼합물로부터 석출되어 염이 남겨졌다. 액체를 다른 5 L 등근 바닥 플라스크로 캐뉼레이션하였다. 용매를 증류를 통해 제거하였고, 62 g의 최종 생성물을 감압 (120°C, 6.2×10^{-2} Torr) 하의 증류에 의해 분리하였다. 도 15에 나타난 바와 같이 NMR 분광법에 의해 생성물이 $tBuSn(NMe_2)_3$ 인 것을 확인하였다. 90% $tBuSn(NMe_2)_3$ 및 10% $tBu_2Sn(NMe_2)_2$.

[0143] 유사하게는, $Sn(NEtMe)_4$ 를- RLi 와 반응시킴으로써 유형 $RSn(NEtMe)_3$ 의 복합체가 상기 과정에 따라 합성될 수 있고, 여기서 R=Et, iPr, iBu, nPr이다.



[0145] 여기서 R = Et, iPr, iBu, nPr

[0146] 실시예 16: $Sn(NEtMe)_4 + EtLi \rightarrow EtSn(NEtMe)_3 + LiNETMe$

[0147] 불활성 분위기 하에서, 5 L 등근 바닥 플라스크에 100 g의 $Sn(NEtMe)_4$ 및 약 2.5 L의 무수 헥산을 충전하였다. 혼합물을 기계적 교반기를 사용하여 교반하였고, -15°C에서 에틸렌-글리콜 배스에 배치하였다. 글로스박스에서, 1 L 플라스크에 무수 벤젠 중의 655 mL의 0.5 M 에틸리튬 용액 및 약 200 mL의 무수 벤젠을 장입하였다. $EtLi$ 용액을 이후 반응 플라스크에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 교반을 이후 중지하였고, 밤새 반응 혼합물로부터 석출되어 염이 남겨졌다. 액체를 다른 5 L 등근 바닥 플라스크로 캐뉼레이션하였다. 용매를 증류를 통해 제거하였고, 최종 생성물을 감압 하의 증류를 통해 분리하였다.

[0148] 실시예 17: $Sn(NEtMe)_4 + iPrLi \rightarrow iPrSn(NEtMe)_3 + LiNETMe$

- [0149] 불활성 분위기 하에서, 5 L 등근 바닥 플라스크에 100 g의 $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$ 및 약 2.5 L의 무수 헥산을 충전하였다. 혼합물을 기계적 교반기를 사용하여 교반하였고, -15°C 에서 에틸렌-글리콜 배스에 배치하였다. 글로스박스에서, 1 L 플라스크에 무수 펜坦 중의 468 mL의 0.7 M 이소프로필리튬 용액, 및 약 200 mL의 무수 헥산을 장입하였다. iPrLi 용액을 이후 반응 플라스크에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 교반을 이후 중지하였고, 밤새 반응 혼합물로부터 석출되어 염이 남겨졌다. 액체를 다른 5 L 등근 바닥 플라스크로 캐뉼레이션하였다. 용매를 중류를 통해 제거하였고, 최종 생성물을 감압 하의 중류를 통해 분리하였다.
- [0150] 실시예 18: $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4 + \text{iBuLi} \rightarrow \text{iBuSn}(\text{NEtMe})_3 + \text{LiNEtMe}$
- [0151] 불활성 분위기 하에서, 5 L 등근 바닥 플라스크에 100 g의 $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$ 및 약 3 L의 무수 헥산을 충전하였다. 혼합물을 기계적 교반기를 사용하여 교반하였고, -15°C 에서 에틸렌-글리콜 배스에 배치하였다. 글로스박스에서, 1 L 플라스크에 무수 헵탄 중의 193 mL의 1.7 M 이소부틸리튬 용액, 및 약 200 mL의 무수 헥산을 장입하였다. iBuLi 용액을 반응 플라스크에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 교반을 이후 중지하였고, 밤새 반응 혼합물로부터 석출되어 염이 남겨졌다. 액체를 다른 5 L 등근 바닥 플라스크로 캐뉼레이션하였다. 용매를 중류를 통해 제거하였고, 최종 생성물을 감압 하의 중류를 통해 분리하였다.
- [0152] 실시예 19: $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4 + \text{nPrLi} \rightarrow \text{nPrSn}(\text{NEtMe})_3 + \text{LiNEtMe}$
- [0153] 불활성 분위기 하에서, 5 L 등근 바닥 플라스크에 100 g의 $\text{Sn}(\text{NEtMe})_4$ 및 약 3 L의 무수 헥산을 충전하였다. 혼합물을 기계적 교반기를 사용하여 교반하였고, -15°C 에서 에틸렌-글리콜 배스에 배치하였다. 글로스박스에서, 1 L 플라스크에 무수 헵탄 중의 193 mL의 1.7 M 프로필리튬 용액, 및 약 200 mL의 무수 헥산을 장입하였다. nPrLi 용액을 이후 반응 플라스크에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 교반을 이후 중지하였고, 밤새 반응 혼합물로부터 석출되어 염이 남겨졌다. 액체를 다른 5 L 등근 바닥 플라스크로 캐뉼레이션하였다. 용매를 중류를 통해 제거하였고, 최종 생성물을 감압 하의 중류를 통해 분리하였다.
- [0154] 실시예 20: 비교 반응성 시험
- [0155] a)
- [0156] \bullet $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 에 물을 첨가하였다. 반응은 자발적으로 일어났다. 투명한 $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 는 탁하게 변하였고, 백색 고형물이 형성되었다.
- [0157] \bullet $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ 에 무수 에탄올을 첨가하였다. 혼합물을 가온시켰고, NMR로 $-\text{OEt}$ 기로의 $-\text{NMe}_2$ 기의 완전한 대체를 확인하였다. 더 많은 에탄올을 첨가하였고, NMR을 실시하여 반응의 완료를 추가로 확인하였다(도 16).
- [0158] b)
- [0159] \bullet $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 에 물을 첨가하였다. NMR은 반응이 일어나지 않았음을 나타내었다. 혼합물을 1시간 동안 50°C 로 가열하였다. NMR은 반응이 일어났음을 나타내었다 (도 17).
- [0160] \bullet $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ 에 무수 메탄올을 첨가하였다. NMR은 반응이 일어나지 않았음을 나타내었다. 혼합물을 1시간 동안 50°C 로 가열하였다. 투명한 용액은 탁하게 변하였다. NMR로 반응이 일어났음을 확인하였다.
- [0161] c)
- [0162] \bullet $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 에 물을 첨가하였다. 반응은 자발적으로 일어났다. 투명한 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 는 탁하게 변하였고, 백색 고형물이 형성되었다.
- [0163] \bullet $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 에 무수 메탄올을 첨가하였다. NMR은 반응이 일어났음을 나타내었다 (도 18).
- [0164] d)
- [0165] \bullet $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 에 물을 첨가하였다. 반응은 자발적으로 일어났다. 투명한 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 는 탁하게 변하였고, 백색 고형물이 형성되었다.

[0166]  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 에 아세트산을 첨가하였다. NMR은 일부 $-\text{OMe}$ 기가 $-\text{OAc}$ 기로 대체되었음을 나타낸다 (도 19).

[0167] e)

[0168]  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 에 물을 첨가하였다. 반응은 자발적으로 일어났다. 투명한 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 는 탁하게 변하였고, 백색 고형물이 형성되었다.

[0169]  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 에 메탄올을 첨가하였다. NMR은 일부 $-\text{NMe}_2$ 기가 $-\text{OMe}$ 기로 대체되었음을 나타낸다 (도 20).

[0170] 실시예 21: 열안정성 시험

[0171] 화학식 I의 화합물의 열안정성 시험을 밀봉된 유리 앰플에서 실시하였고, 이를 1시간 동안 설정 온도로 가열하였다. NMR을 수행하여 임의의 열 분해가 존재하였는지 여부를 알 수 있었다. 시각적 확인을 또한 사용하였고, 열 처리 이후의 고형물 형성을 관찰하였다. 도 21은 200°C에서의 가열 이전 및 이후의 Me_4Sn 의 NMR을 나타낸다. NMR 및 시각적 확인 모두에 기초하여 1시간 동안 200°C에서의 가열 이후에 유의미한 변화는 없었다.

[0172] 도 22는 200°C에서의 가열 이전 및 이후의 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR을 나타낸다. NMR 및 시각적 확인 모두에 기초하여 1시간 동안 200°C에서의 가열 이후에 유의미한 변화는 없었다.

[0173] 도 23은 150°C에서의 가열 이전 및 이후의 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR을 나타낸다. NMR 및 시각적 확인 모두에 기초하여 24시간 동안 150°C에서의 가열 이후에 유의미한 변화는 없었다.

[0174] 도 24는 대표적인 화학식 I의 화합물의 분해 온도를 나타낸다.

[0175] 이러한 결과는 화학식 I의 화합물은 열안정성인 것을 입증하고, 이는 분해 챔버로의 화합물의 전달이 관측 가능한 분해가 일어나지 않고 일어날 것임을 나타낸다.

[0176] 삭제

[0177] 삭제

[0178] 삭제

[0179] 다단계 증류

[0180] 삭제

[0181] 삭제

[0182] 삭제

[0183] 삭제

[0184] 다양한 형태의 다단계 증류는 화학물질 제조 산업에서 알려져 있으나, 테트라메티 주석(tetramethyl tin) 또는 다른 화학식 I의 화합물을 포함하는 유기금속 물질의 정제를 위해 이용되지 않았다.

[0185] 도 25에 나타난 개략도에 의해 예시되는 바와 같이, 다중-실시 또는 다단계 증류(MED)는 대개 해수 탈염을 위해 사용되는 증류 공정이다. 이는 다중 단계 또는 "실시"로 이루어진다. (도 25에서의 개략도에서, 제1 단계는 상부에 있다. 분홍색 부분은 증기이고, 더 옅은 청색의 부분은 액체 공급 물질이다. 청록색은 응축물을 나타낸다.

이는 공급 물질이 최초의 것 이외의 다른 단계로 유입되는 방식을 나타내지 않지만, 이는 용이하게 이해될 것이다. F - 유입 공급물. S - 유입 가열 증기. C - 유출 가열 증기. W - 유출된 정제된 물질 (응축물). R - 유출 폐기물. O - 유입 냉각수. P - 유출 냉각수. VC는 최종-단계 냉각기이다.) 각각의 단계에서, 공급 물질을 투브 내의 증기에 의해 가열한다. 일부 공급 물질은 증발되고, 이러한 증기는 다음 단계의 투브로 유동하고, 더 많은 유출물을 가열하고 증발시킨다. 각각의 단계는 근본적으로 이전 단계로부터의 에너지를 재사용한다.

[0186] 플랜트는 일단부에서의 열 공급원 및 다른 단부에서의 히트 싱크(heat sink)를 갖는 투브 벽면에 의해 분리된 밀폐된 공간의 순서로서 보여질 수 있다. 각각의 공간은 단계 n의 투브의 외부 및 단계 n+1에서의 투브의 내부인 2개의 연통되는 하위공간으로 이루어진다. 각각의 공간은 이전 공간보다 더 낮은 온도 및 압력을 갖고, 투브 벽면은 각 측면 상의 유체의 온도들 사이의 중간 온도를 갖는다. 공간에서의 압력은 두 하위 공간의 벽면의 온도로 평형화될 수 없고; 이는 중간 압력을 가진다. 그 결과, 압력은 제1 하위공간에서 매우 낮거나 또는 온도는 매우 높고, 공급 물질이 증발된다. 제2 하위공간에서, 압력은 매우 높거나 또는 온도는 매우 낮고, 증기는 응축된다. 이는 더 따듯한 제1 하위공간으로부터의 증발 에너지를 더 차가운 제2 하위공간으로 이송한다. 제2 하위 공간에서, 에너지는 전도에 의해 투브 벽면을 통해 더 차가운 다음 공간으로 유동한다.

[0187] 하기 표 2에 나타난 바와 같이, 다단계 증류에 의해 SnMe_4 의 정제는 종래의 수단에 의해 정제된 것과 비교하여 상당하게 더 낮은 수준의 불순물을 갖는 화합물을 야기한다.

원소	단단계	단일 단계 선택사항1		단일 단계 선택사항2		평균 단일 단계	텔타 복수 대 단수
		ppb	ppb	ppb	ppb		
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%	
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%	
Pt	2	2		5	3.5	-43%	
Rb	1	1		5	3	-67%	
Re	0.5	0.5		5	2.75	-82%	
Rh	0.5	0.5		5	2.75	-82%	
Ru	0.5	0.5		5	2.75	-82%	
Sb	20	120		250	185	-89%	

[0188]

본 발명을 기술하는 문맥에서의 (특히 하기 청구항의 문맥에서의) 단수 용어("a" 및 "an" 및 "the") 및 유사한 지시대상의 사용은 본원에서 달리 나타내지 않거나 또는 문맥에서 분명하게 모순되지 않는 한, 단수 및 복수 모두를 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 용어 "포함하는(comprising)", "갖는", "포함하는(including)", 및 "함유하는"은 달리 언급하지 않는 한, 개방형 용어(즉, "비제한적으로 포함하는"을 의미함)로서 해석되어야 한다. 용어 "연결되는"은 일정 개입이 존재할 수 있더라도, 부분적으로 또는 전체적으로 그 안에 함유되거나, 부착되거나, 또는 함께 연결되는 것으로 해석되어야 한다.

[0190]

본원의 값의 범위의 인용은 단지 본원에서 달리 나타내지 않는 한, 상기 범위 내에 포함되는 각각의 별개의 값을 개별적으로 언급하는 약칭 방법으로서 역할을 하는 것으로 의도되며, 각각의 별개의 값은 그것이 개별적으로 인용되는 것처럼 명세서에 포함된다.

[0191]

본원에 기재된 모든 방법은 본원에서 달리 나타내거나 또는 문맥에서 달리 분명하게 모순되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 임의의 모든 예, 또는 예시적인 표현(예를 들어, "예컨대")의 사용은 단지 본 발명의 구현예를 더 잘 예시하기 위한 것으로 의도되며, 달리 청구되지 않는 한, 본 발명의 범위에 제한을 부여하지 않는다. 다양한 구현예 및 구성요소는 필요에 따라 임의의 적합한 방식으로 상호교환되거나 또는 조합될

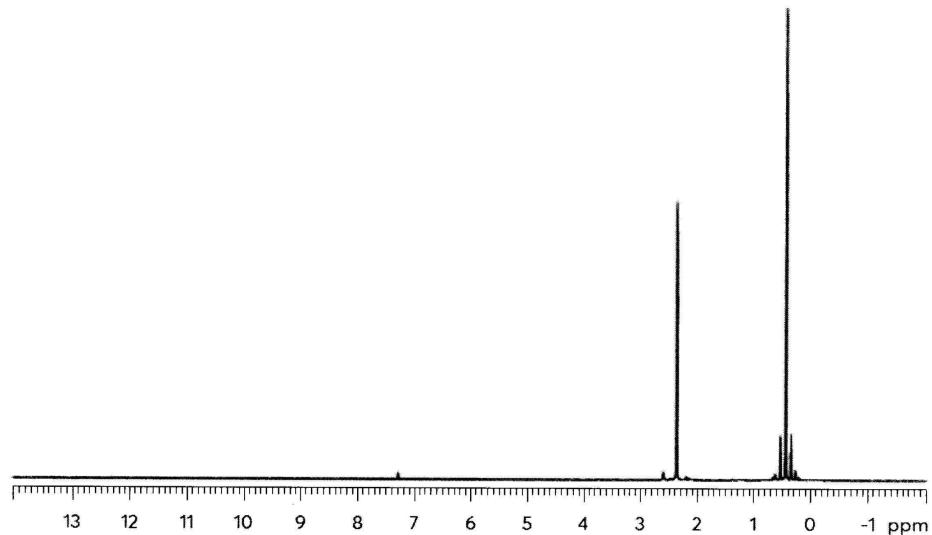
수 있다.

[0192] 명세서의 표현은 본 발명의 실시에 본질적인 임의의 비청구된 구성요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0193] 다양한 수정 및 변형은 본 발명의 사상 및 범위를 벗어남 없이 본 발명에 대해 이루어질 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다. 본 발명을 개시된 특정 형태 또는 형태들로 제한하기 위한 의도는 없지만, 반면 첨부된 청구항에 정의된 바와 같이 본 발명의 사상 및 범위 내에 포함되는 모든 수정예, 대안적인 구성, 및 균등물을 포함하는 것으로 의도된다. 따라서, 첨부된 청구항 및 이의 균등물의 범위 내에 포함되는 경우에 본 발명은 본 발명의 수정 및 변형을 포함하는 것으로 의도된다.

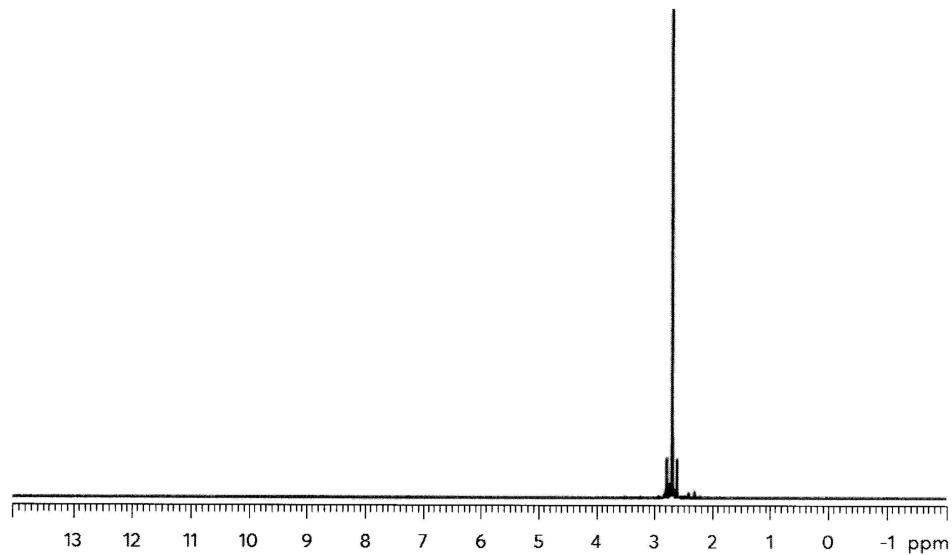
도면

도면1



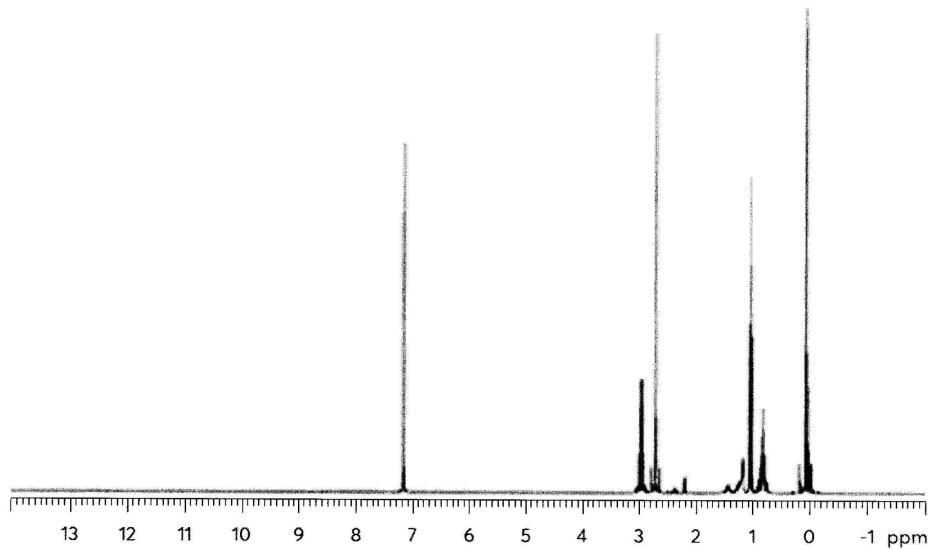
Me₃SnNMe₂ 의 NMR 스펙트럼

도면2



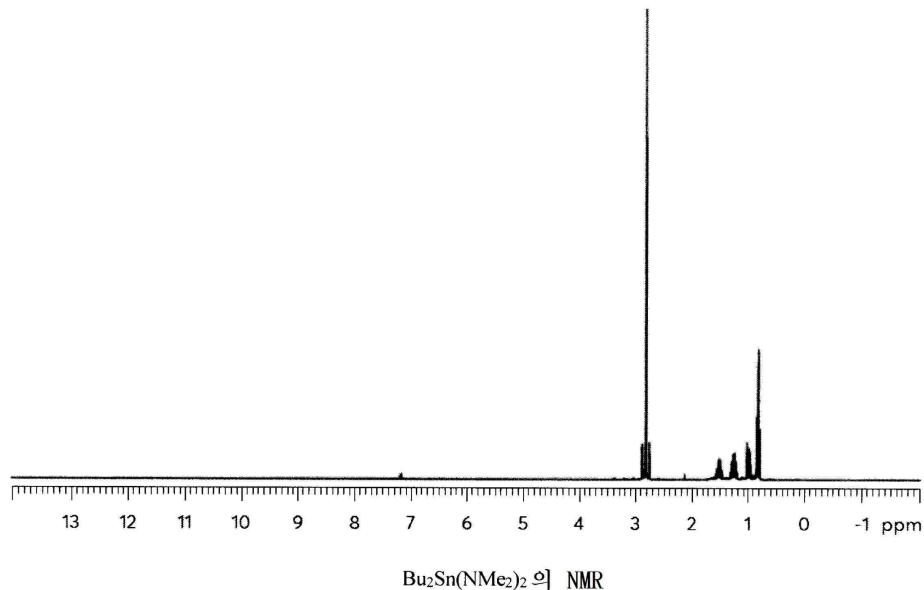
Sn(NMe₂)₄ 의 NMR 스펙트럼

도면3

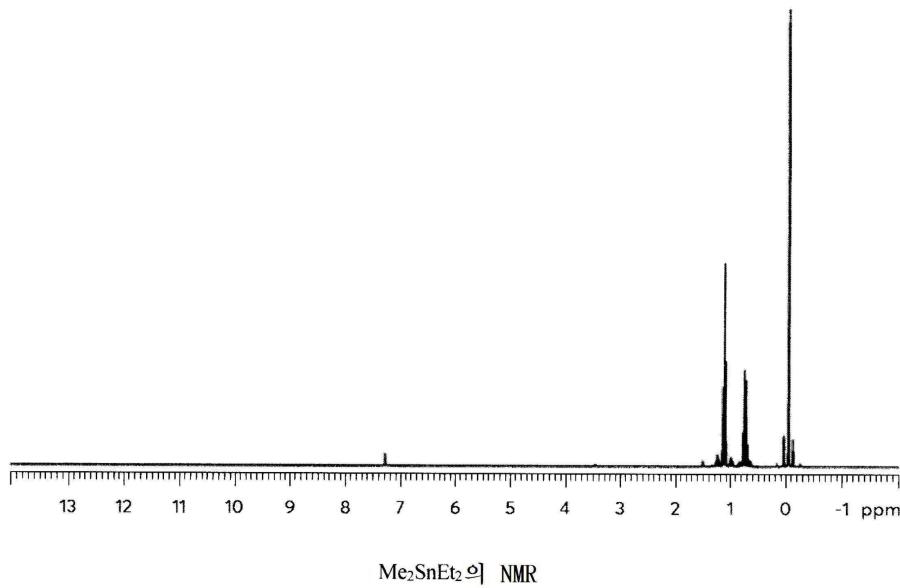


Me₂Sn(NEtMe)₂ 의 NMR

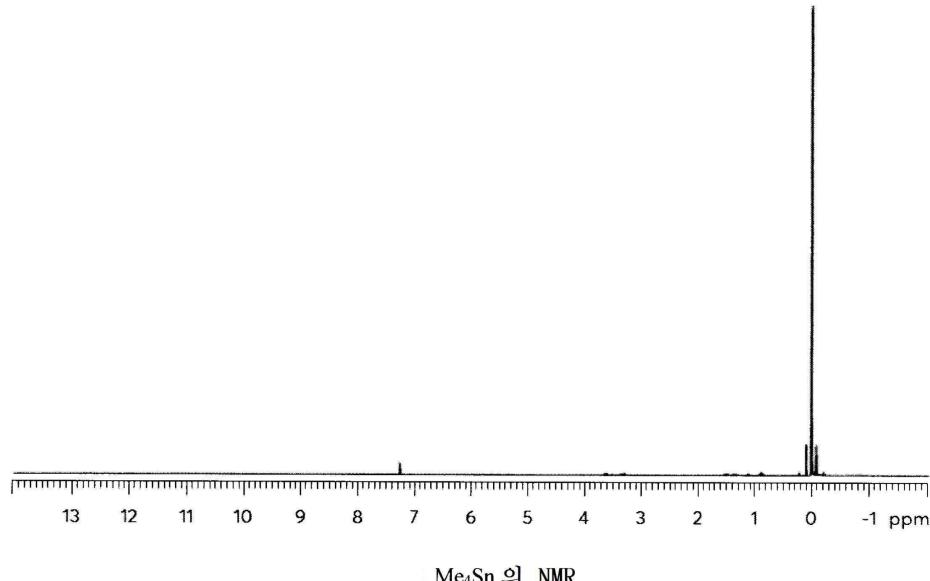
도면4



도면5

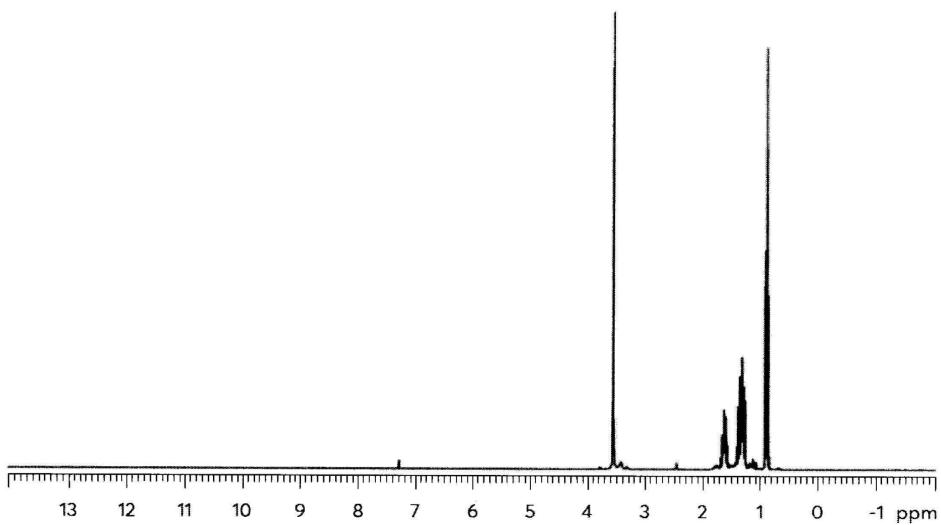


도면6



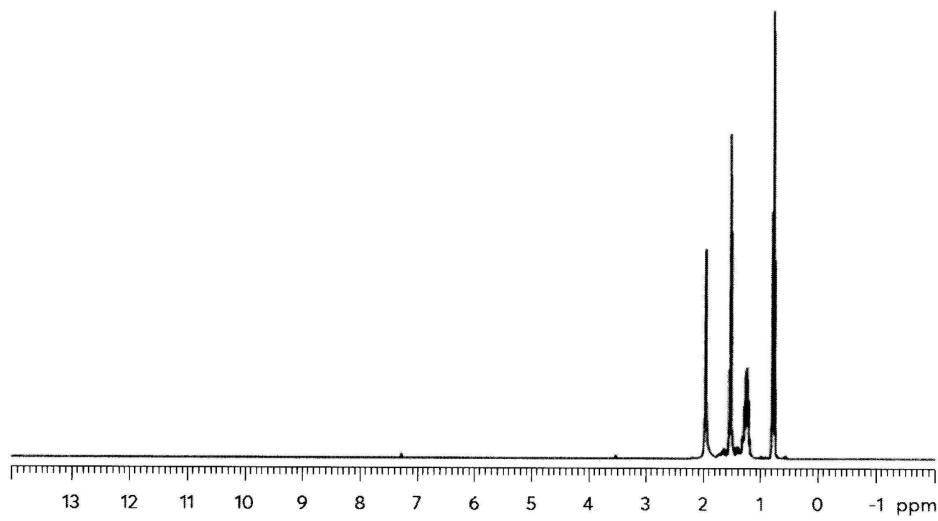
Me_4Sn 의 ^1H NMR

도면7



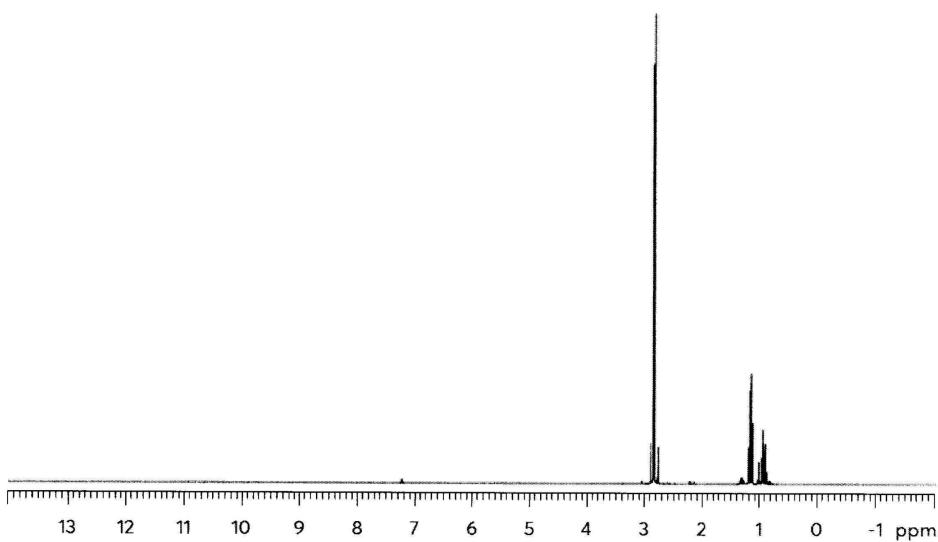
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 의 ^1H NMR

도면8



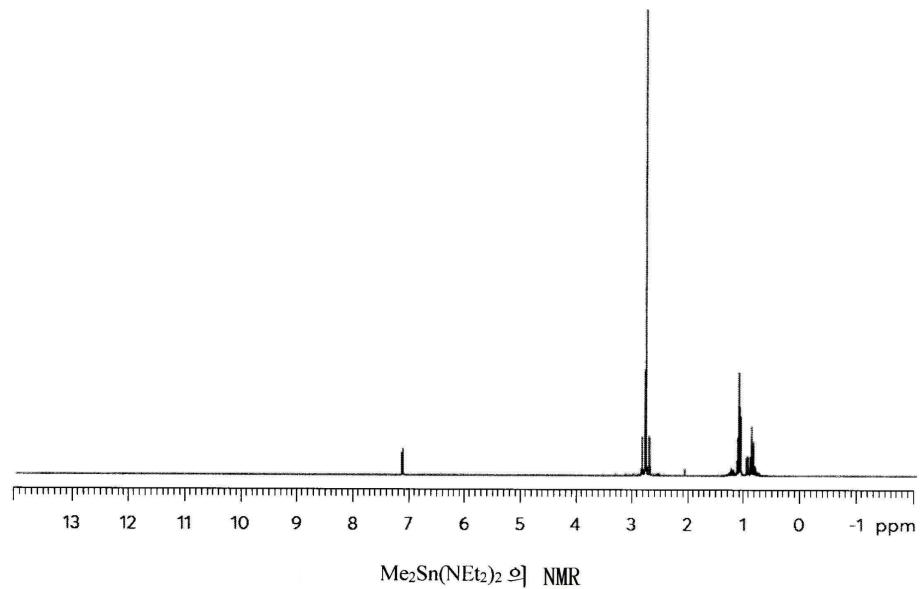
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 의 ^1H NMR

도면9



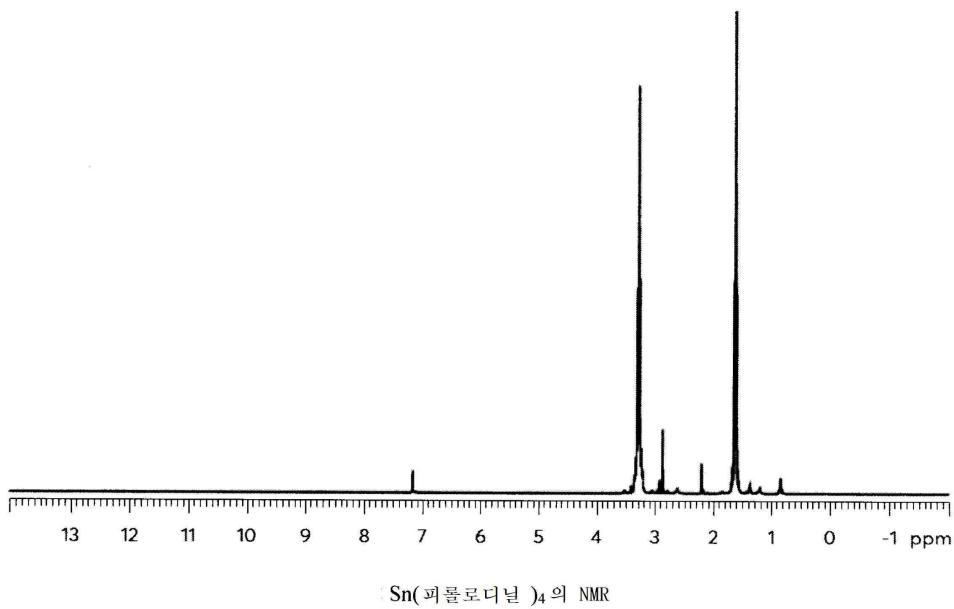
$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 ^1H NMR

도면10



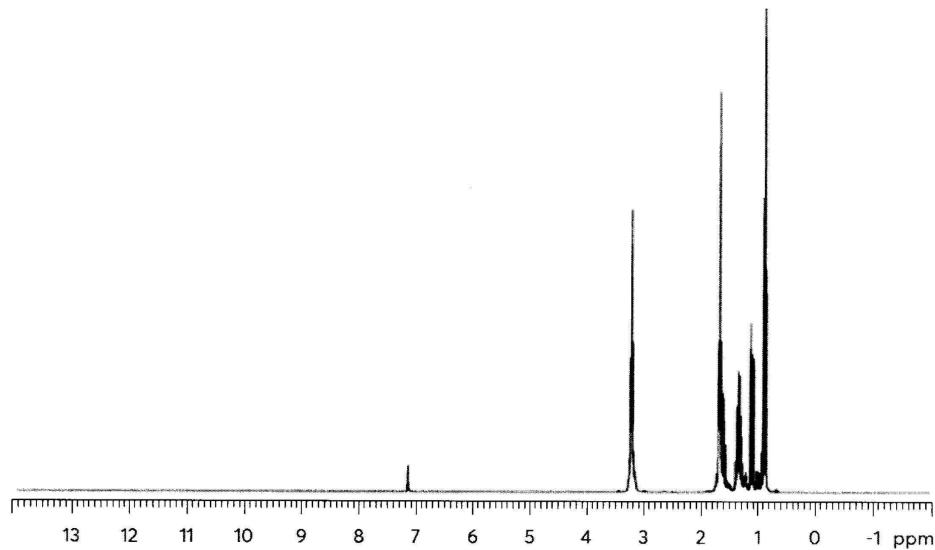
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ 의 NMR

도면11



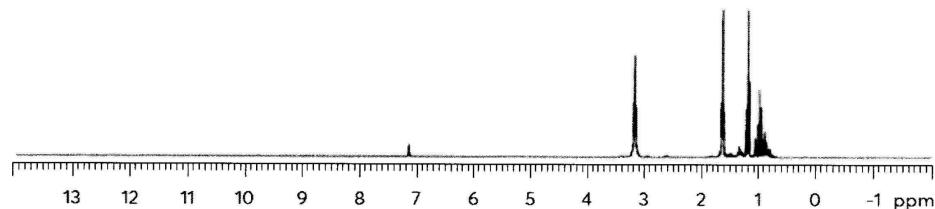
$\text{Sn}(\text{페롤로디닐})_4$ 의 NMR

도면12



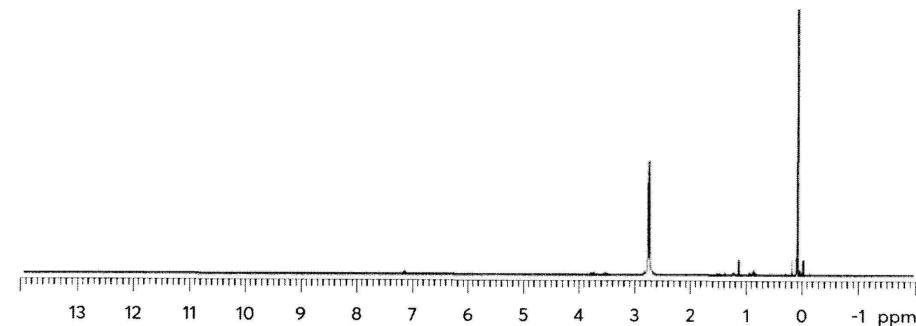
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{페롤로디닐})_2$ 의 NMR

도면13



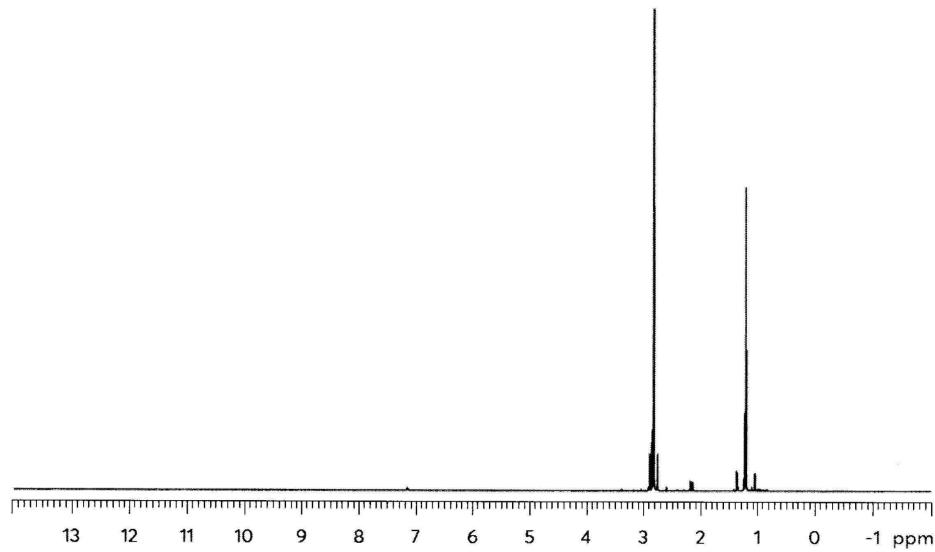
$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{페롤로디닐})_2$ 의 NMR

도면14

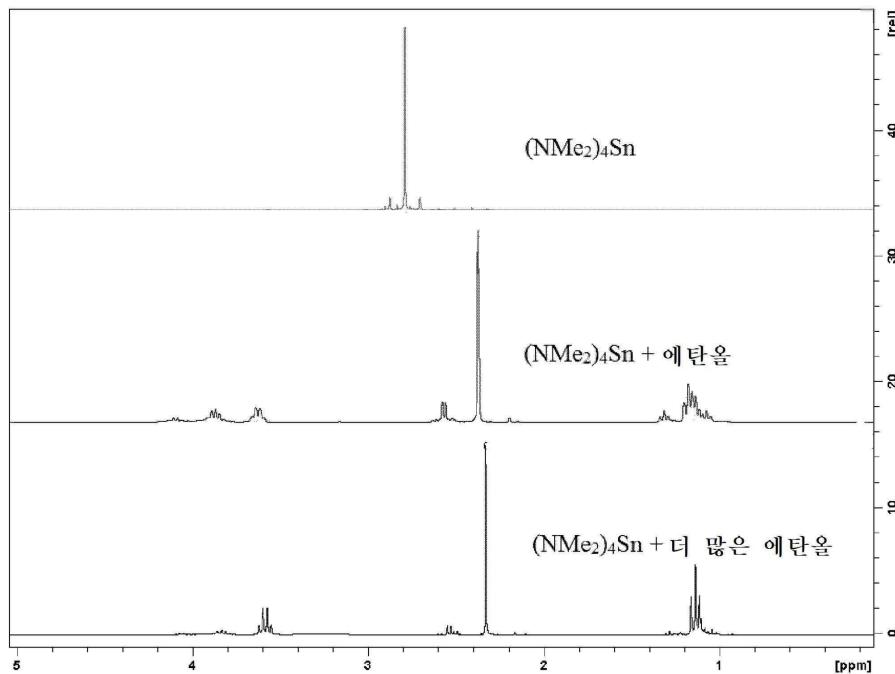


$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR

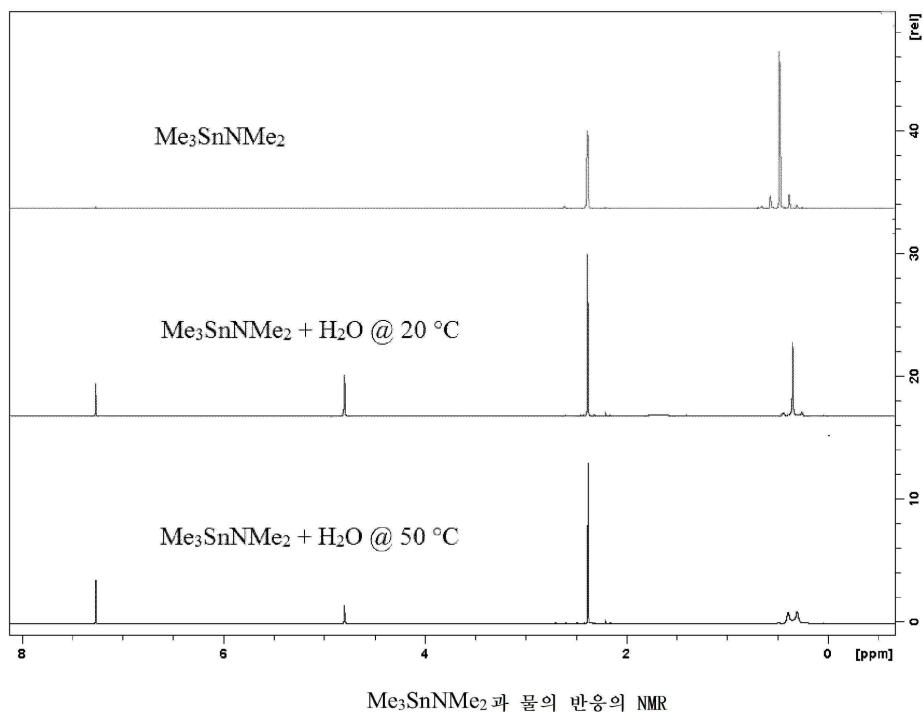
도면15

tBuSn(NMe₂)₃ 의 NMR

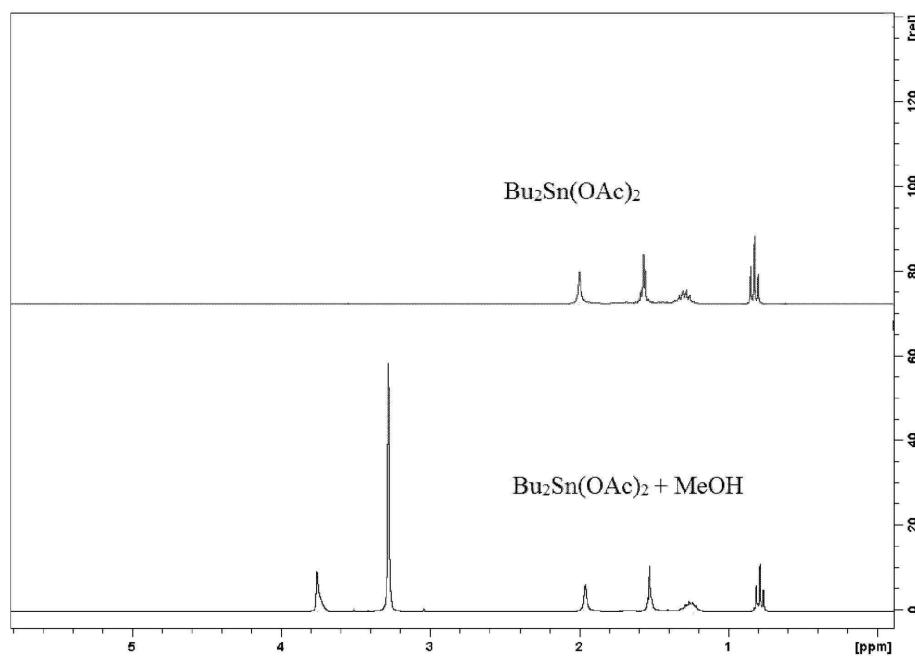
도면16

 $(\text{NMe}_2)_4\text{Sn}$ 과 에탄올의 반응의 NMR

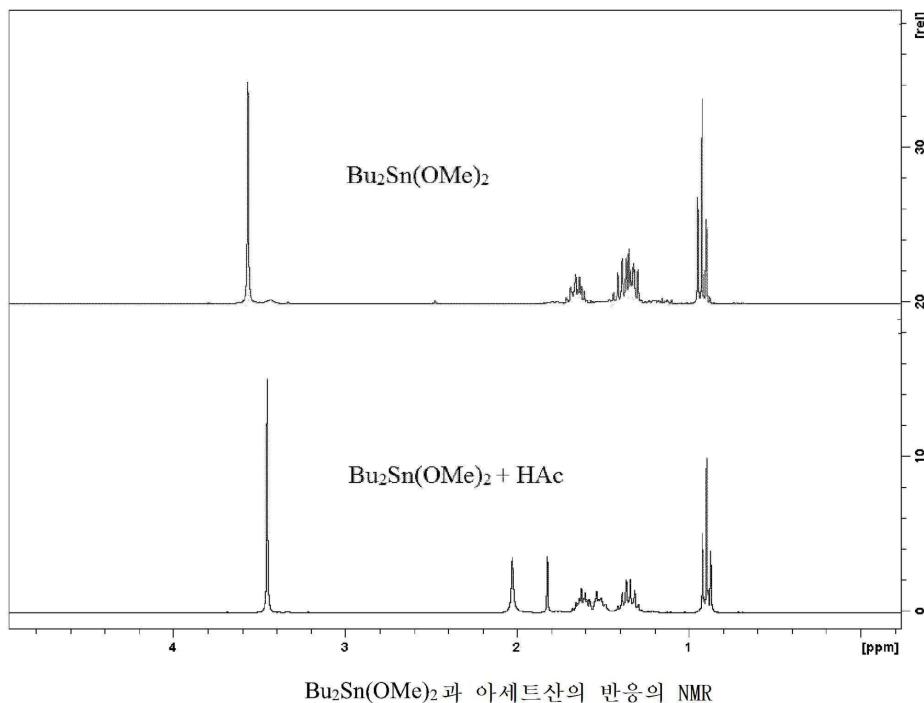
도면17

Me₃SnNMe₂ 과 물의 반응의 NMR

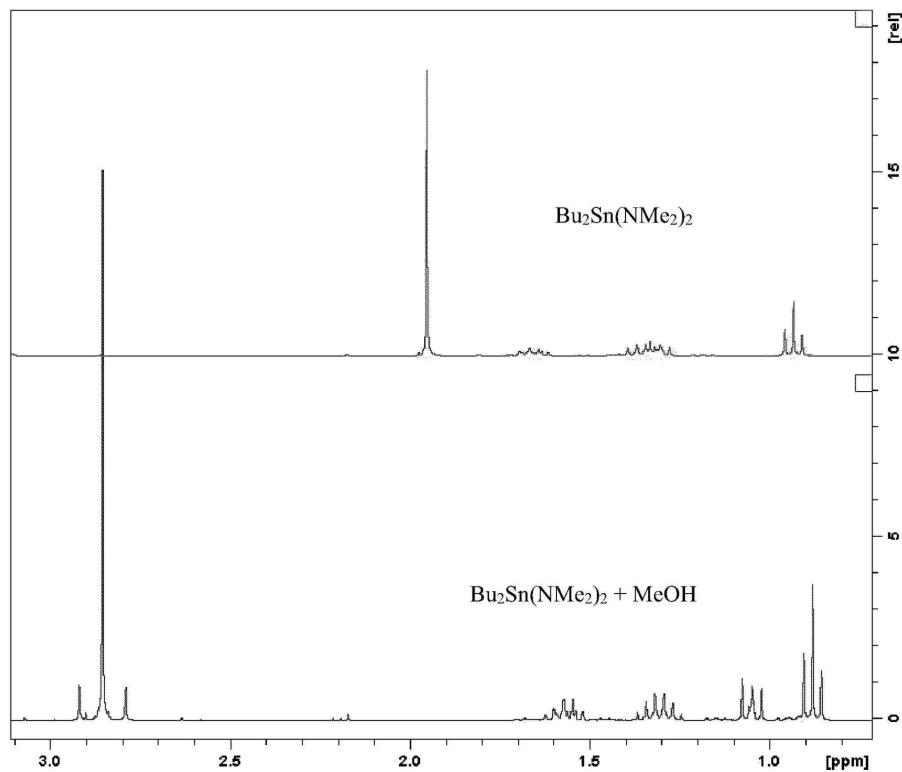
도면18

Bu₂Sn(OAc)₂ 과 메탄올의 반응의 NMR

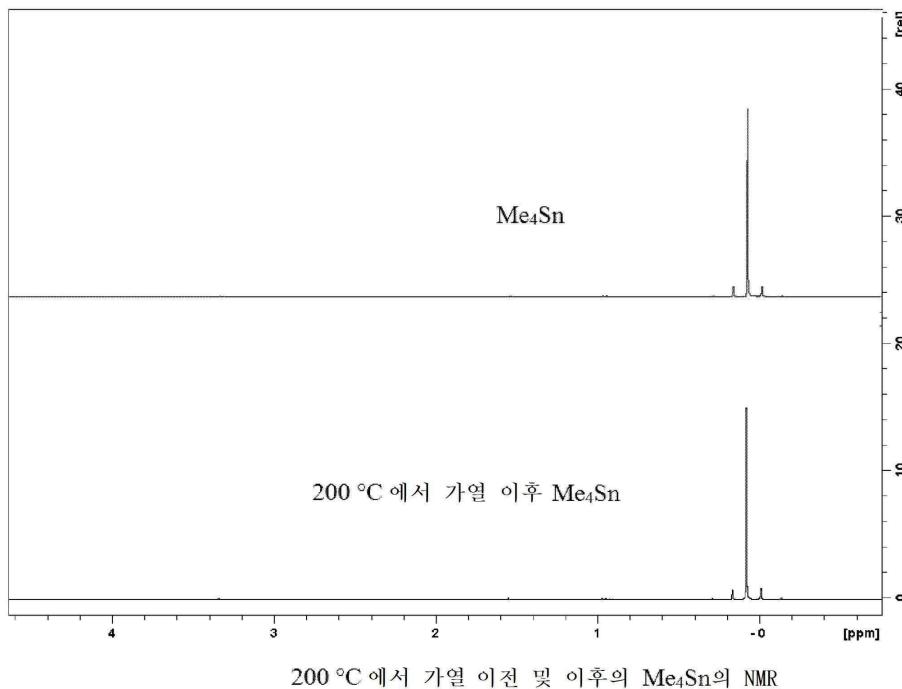
도면19

Bu₂Sn(OMe)₂ 과 아세트산의 반응의 NMR

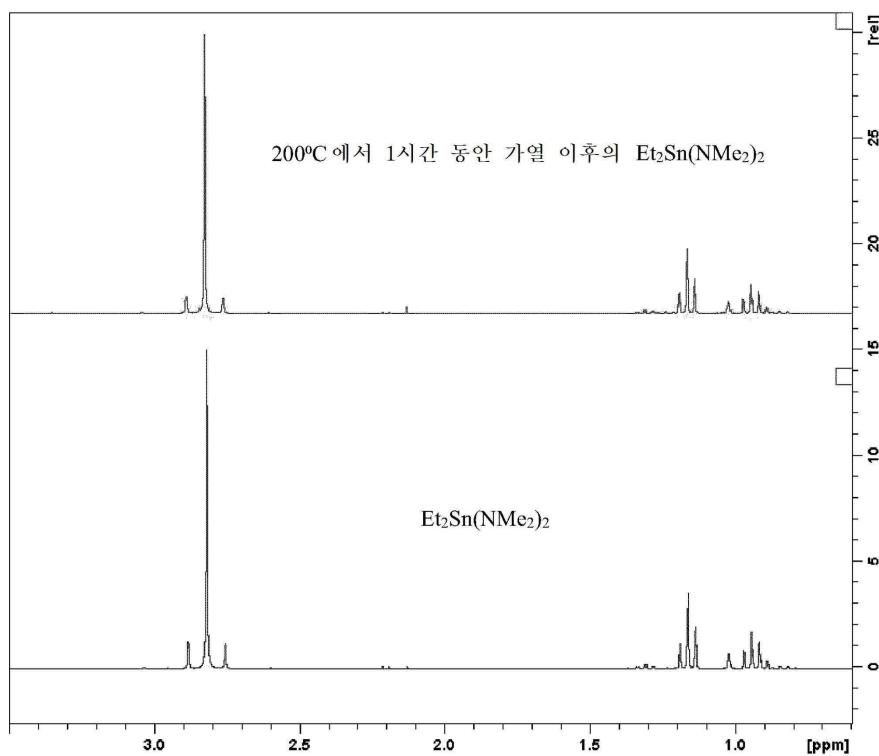
도면20

Bu₂Sn(NMe₂)₂ 과 메탄올의 반응의 NMR

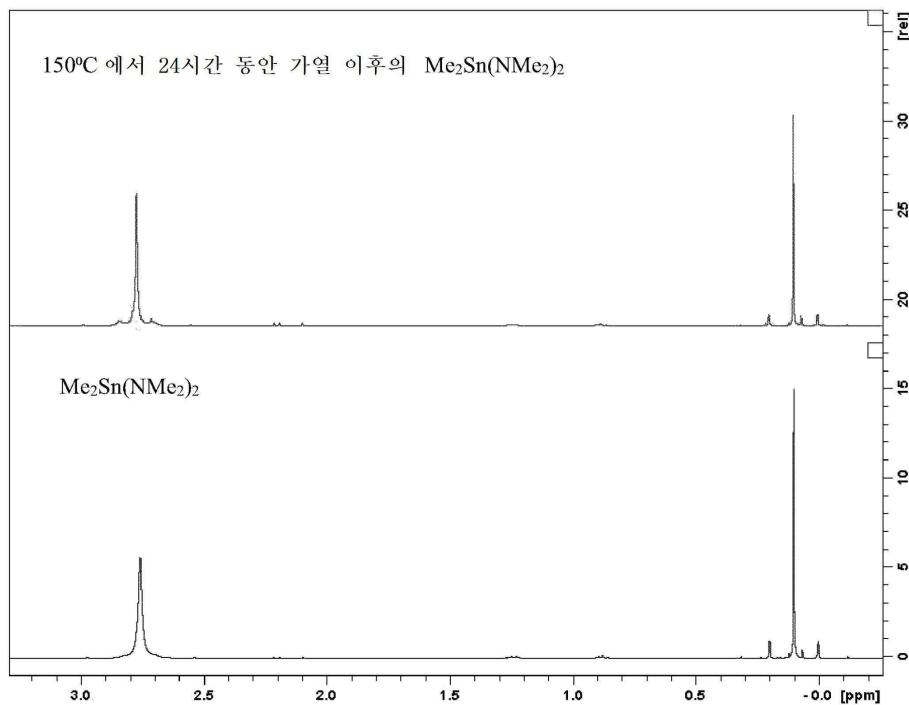
도면21

200 °C에서 가열 이전 및 이후의 Me_4Sn 의 NMR

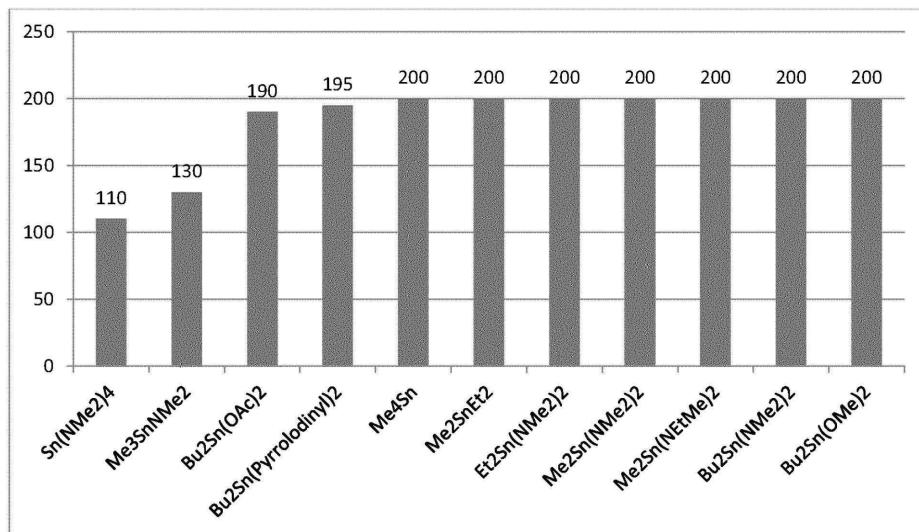
도면22

200 °C에서의 가열 이전 및 이후의 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR

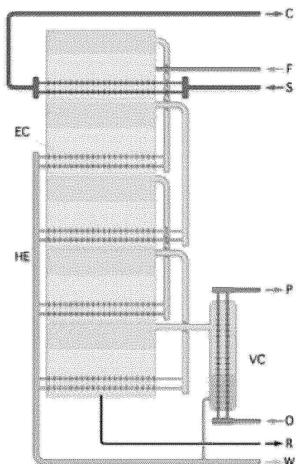
도면23

150 °C에서의 가열 이전 및 이후의 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ 의 NMR

도면24



예시적인 화학식 I의 화합물의 증착 온도

도면25

다중 실시 탈염 플랜트의 개략도. 제1 단계는 상부에 있다. 분홍색 부분은 증기이고, 더 짙은 청색 부분은 액체 공급 물질이다. 더 짙은 청록색은 응축물이다. 이는 공급 물질이 최초의 것 이외의 다른 단계로 유입되는 방식을 나타내지 않는다. F - 유입 공급물. S - 유입 가열 증기. C - 유출 가열 증기. W - 유출된 정제된 물질 (응축물). R - 유출 폐기물. O - 유입 냉각수. VC는 최종-단계 냉각기이다.

다단계 증류 실시 예

도면26

삭제

도면27

삭제

도면28

삭제

도면29

삭제